The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research

講座

炉壁材料分析技術Ⅲ

4. 加速器を用いた非破壊分析

寺澤倫孝
(姫路工業大学高度産業科学技術研究所)

(1996年7月12日受理)

Non-Destructive Analysis Using Particle Accelerators

TERASAWA Mititaka
Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, Himeji Institute of Technology, Himeji 671-22, Japan

(Received 12 July 1996)

Abstract

Fundamentals of material analyses by using energetic ion beam from particle accelerators are described. Also reviewed and discussed are the recent topics of application studies in the ion beam analyses including Rutherford backscattering, nuclear reaction, elastic recoil detection, ion-excited X-ray analysis and secondary ion mass spectrometry.

Keywords:
ion beam analysis, Rutherford backscattering, nuclear reaction, elastic recoil detection, ion-excited X-ray analysis, secondary ion mass spectrometry, channeling

4.1 はじめに

加速器を用いる材料の分析あるいはキャラクタリゼーションといえば，従来より専ら加速したイオンビームを用いる方法であり，Ion Beam Analysis (IBA) と呼ばれる分析手法と同義と考えてよい．現在では非常に重要な手段であるというに留まらず，応用分野によっては不可欠な分析手段ともなっている．高エネルギーに加速されたイオンビームは透過性が高く，固体物質の奥深くまで侵入し，その通過する過程で，固体原子との弾性散乱，内殻電子励起，原子核反応などを起こすため，物質内部の構造や組成を探るプローブとして有益である．本稿ではこのイオンビームによる非破壊分析について原理を簡単に述べ，代表的な応用例，また最近の新しい研究のいくつかを紹介したい．

近年，高エネルギーの電子シンクロトロンから放射される，いわゆるシンクロトロン放射光（以下，放射光と略記）により，きわめて高感度の分析が可能になったほか，種々の材料評価が行われるようになった．非破壊分析は，プローブとして用いる高エネルギー粒子または光子の高い透過性のゆえに可能となった技術であり，X線（光子）はその最も代表的なものである．放射光はX線を主要成分として，広い波長範囲の光を含むため，非破壊分析のプローブとして着目されるのは当然であろう．しかし，本稿は紙面も限られているので，放射光については他に譲りたい．

中性子も透過性の良好な粒子として，特に水素など軽元素を含む物質や構造物の，中性子線回折あるいは非破壊分析などに用いられる．加速器を利用して中性子を出したり，あるいは中性子管と称するX線管を想起させるようなコンパクトな中性子源が一部で利用されている

NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research

が，なんといっても主役は原子炉であり，これも本稿のスコープを逸脱していると思われるので取扱わない．

4.2 イオンビーム分析の概要

高エネルギーに加速したイオンビームを利用する分析法 IBA としてはラザフォード後方散乱法，弾性反跳粒子検出法，イオン励起X線分析法，核反応分析法，二次イオン質量分析法などが一般的であるが，この他にもイオン衝撃光放射分析などがある．

IBA は一部の例外を除いて，多くは MeV 級の高エネルギーのイオンビームを用いる．イオン種は，陽子，ヘリウムのみならず各種の重い元素のイオンも，目的に応じて使われる．ビームのエネルギーは，連続的に，精密に可変であることが要求されることもある．このために，使用されるイオン加速器は，コッククロフト・ワルトン型加速器，バンデグラフ型加速器，タンデム型加速器，また，まれにサイクロトロンなどである．このエネルギー領域のイオンビームは真空中で加速されるため，分析試料も真空チェンバ内にセットされるのが通例であるが，高エネルギーイオンの場合は，イオンビームを大気中あるいはヘリウム雰囲気に取り出して，試料照射する場合もある．

IBA は高エネルギーイオンの物質との相互作用を利用し，相互作用の結果，放出される反応生成物を検出する．反応生成物は，散乱イオン，反跳イオン，特性 X 線，核反応生成粒子（陽子，中性子，アルファ粒子など）あるいはガンマ線，二次イオンなどであり，これらを検出し，エネルギー分析をする必要がある．

4.3 ラザフォード後方散乱法（Rutherford Backscattering Spectroscopy，RBS）

RBS は E. Rutherford の指導で，1911年に，H. Geiger と E. Marsden が ^{222}Rn からのアルファ線を金箔に照射する実験をしていて，アルファ粒子が，まれに高い角度に弾性散乱されることを発見したことにはじまる[1]．現在では加速器により加速された He^+ イオンあるいはその他のイオンを用い，材料に照射して，散乱されるイオンのエネルギーを半導体検出器により測定することにより，材料を構成している元素，あるいは不純物元素の種類，量および深さ分布を調べる分析手段として汎用されている．

RBS により，材料中の構成元素あるいは不純物元素の深さ分布，または薄膜の厚さ測定，多層膜の界面解析などを行うことを考えてみよう．質量 M_1，エネルギー E_0 のイオンが試料に入射し，試料表面に存在する質量 M_2 の原子により角度 θ（散乱角）の方向に散乱されて，エネルギーが E となったとすると，

$$E=K(M_1, M_2, \theta)\, E_0$$

で表される．ここで K は散乱定数で，次式で与えられる．

$$K=\left\{\frac{M_1\cos\theta}{M_1+M_2}+\left[\left(\frac{M_1\cos\theta}{M_1+M_2}\right)^2+\frac{M_1-M_2}{M_1+M_2}\right]^{1/2}\right\}^2$$

この K は，θ が180°に近い後方散乱では，

$$K\approx 1-2(1-\cos\theta)M_1M_2/(M_1+M_2)^2$$

となる．これからわかるように，K，したがって E は M_2 によって変化する．いま試料が A，B の 2 種の元素（A の原子番号が B より大きいとする）から成るとし，それぞれの質量を M_{2A}，M_{2B}，散乱イオンのエネルギーを E_A, E_B とすると，

$$\Delta E=E_A-E_B\simeq 2E_0M_1(1-\cos\theta)\Delta M_2/M_{2A}M_{2B}$$

となる．ただし，$\Delta M_2=M_{2A}-M_{2B}$ とし，また M_1/M_{2A} および M_1/M_{2B} は小さく，無視できるものとする．

ΔE はエネルギーの分離の程度を示し，この数値が大きいほど，A，B の質量判別能が良くなる．そのためには，（1）入射エネルギーを大きくする，（2）入射イオンの質量が大きい程良い，（3）θ は180°に近い程良いことになる．表面原子による散乱イオンのエネルギーをその原子の “edge” と呼ぶ．

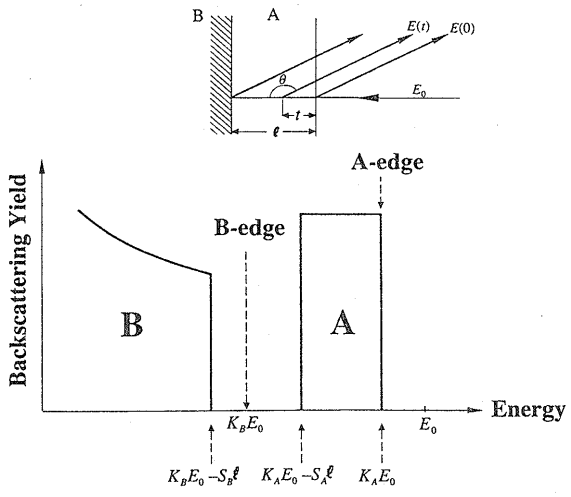

Fig. 1 Schematic diagram showing the principle of Rutherford backscattering spectroscopy (RBS).

NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research

さて，ここまでは簡単のため表面原子を対象としてきたが，次に表面より深いところにある原子について考えよう．いま，Fig. 1 に示すように，B の基板の上に厚さ l の A の膜を付けたとする．l はイオンの飛程より十分小さいとする．入射イオンの一部は表面で A 原子により散乱され，エネルギーは $E(0)=K_AE_0$ となる．一方，表面より深さ t ($t<l$) の位置にある A 原子によって散乱されたイオンのエネルギーは，$E(t)=K_AE_0-tS_A$ となる．ここで第 2 項は入射イオンの散乱の前および後におけるエネルギー損失を表し，S_A はイオンの電子的阻止能と次の関係がある．

$$S_A=K_A\left(\frac{dE}{dx}\right)_{A,E=E_0}+\frac{1}{|\cos\theta|}\left(\frac{dE}{dx}\right)_{A,E=K_AE_0}$$

ここで，$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{A,E}$ はエネルギー E のイオンに対する原子 A の電子的阻止能である．また入射イオンは試料表面に直角に入射し，θの角度に散乱されるものとする．深さ l に存在する A 原子から散乱されるイオンは K_AE_0 より S_Al だけ低いエネルギーを持つため，Fig. 1 に示すような，A 膜からの後方散乱イオンのエネルギースペクトルが得られる．一方，B 基板からの後方散乱は K_BE_0 より S_Bl（ただし S_B は上式の S_A の A，K_A を B，K_B で置換えたもの）だけ低いエネルギーから立ち上がるスペクトルを示す．いうまでもなく A 膜がない場合は K_BE_0 の edge が現れる．

また，後方散乱強度（収率）Y は原子濃度 N，ラザフォード散乱断面積 σ および電子的阻止能 S の逆数にそれぞれ比例する．すなわち，

$$Y\propto N\sigma/S$$

である．$\sigma\propto(Z_2/E)^2$ であり標的原子の原子番号 Z_2 が大きいほど断面積は大きい．また入射イオンのエネルギーが高い場合は，Bethe の式に従い，$S\propto Z_2\ln(2mv^2/I)$ であり，S は Z_2 にほぼ比例する．一方，低エネルギーでは，Lindhard の理論に従い，$S\propto Z_1Z_2/(Z_1^{2/3}+Z_2^{2/3})^{1/2}$ であり，Z_2 による変化は大きくはない．これらの関係から，Y は原子番号の大きい重元素ほど大きくなることがわかる．さらに重元素ほど散乱イオンのエネルギーが高くなるため，RBS は 重元素の分析に有利である．一方，軽元素に対しては，散乱エネルギーが小さくなり，試料の深部からの散乱スペクトルとも重なるため検出は一般に困難になる．

高速イオンが特定の結晶軸または結晶面の方向とほぼ平行に入射し，その方向（アライン方向と呼ぶ）に沿って進行する現象をチャネリング効果と呼ぶ．イオンが格子を形成する原子と小角散乱を繰り返しつつ，原子の隙間（チャネル）を通過する現象で，格子原子との衝突の確率が小さいため，一般の方向（ランダム方向と呼ぶ）に入射したイオンと比べ飛程が大きい．イオンがチャネ

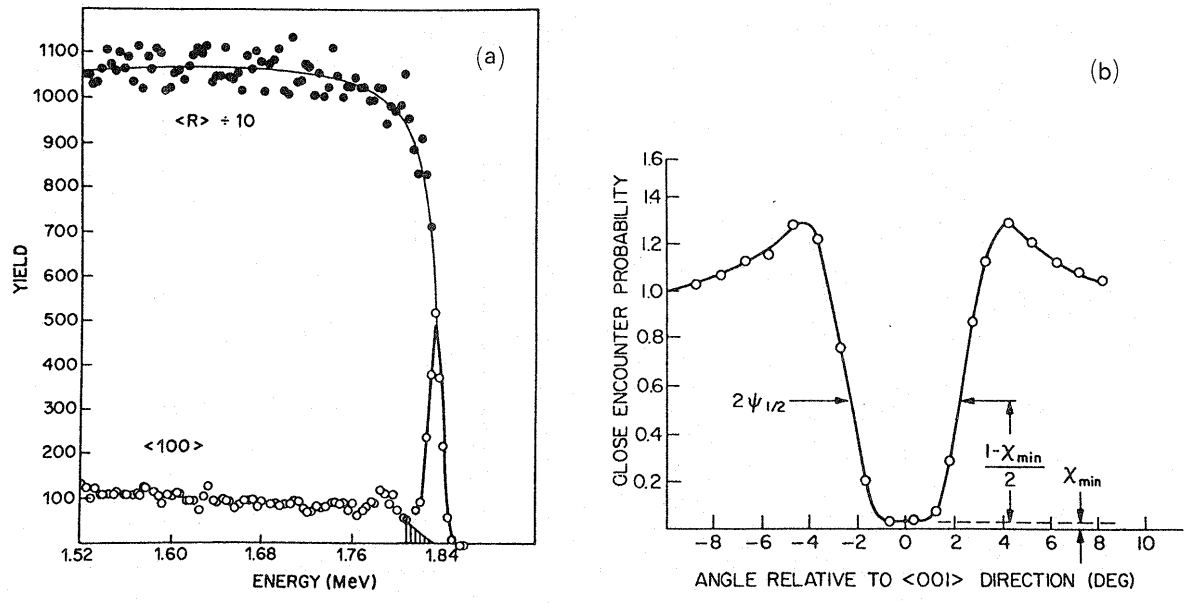

Fig. 2 (a) Typical RBS spectra for 2.0 MeV He incident on W (001) surface for the beam aligned with the ‹100› axis (○) and for the beam aligned away from any major crystallographic direction (●). (b) Schematic of the close-encounter probability as a function of the angle between the beam and symmetry direction of the crystal.

NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research

リングしているときは，格子原子に近づくことがないため，後方散乱はほとんど起きない．したがって Fig. 2 に示すようにランダム方向と比べ，きわめて特徴的なスペクトルが観測される．

なお Fig. 2 (a)のチャネリングスペクトルで edge に現れている小ピークは表面にある原子によって散乱されたものであり，表面ピークと呼ばれる．すなわちチャネリングでは表面原子による散乱を受けるのみで，内部の原子はその影になって見えないことに対応している．表面ピークは表面構造の解析に利用される．そこでイオンの入射方向のチャネル軸に対する角度 ϕ の関数として散乱強度（収率）をとると，Fig. 2 (b)のようにチャネル方向で収率の落ち込みができる．このときの最小収率は通常 χ_{min} と表わされる．また収率が1/2のときの角度幅の半分を臨界角と呼ぶ．

Fig. 3 はシリコン基板の(111)面上にエピタキシャル成長した $NiSi_2$ 膜から得られた，1.8MeV He^+ のラザフォード散乱スペクトルである[2]．ランダムスペクトルでは高エネルギー側に Ni-edge を持つ，$NiSi_2$ 中の Ni による幅の広いピークが見られる．Si-edge から低エネルギー側のやや強度の小さい部分は，$NiSi_2$ 中の Si によるもので，$NiSi_2$ の膜厚を示している．さらに低エネルギー側の強度の上昇は基板の Si からの寄与によるものである．シリコンの〈111〉軸に沿ったチャネリングスペクトルで $NiSi_2$ も後方散乱強度が少ないことは，$NiSi_2$ が Si (111) 面に良好なエピタキシャル成長していることを示している．$NiSi_2$ は結晶構造および格子間隔がともに Si とよく合っていることが知られている．

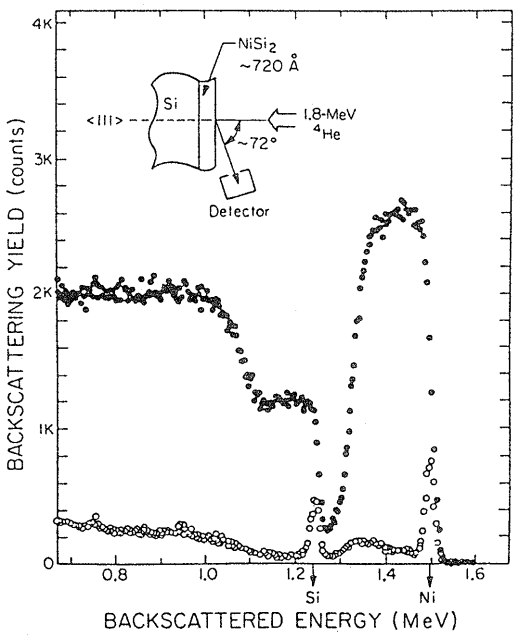

Fig. 3 Random and ‹111› channeling spectra for 72 nm $NiSi_2$ epitaxial film on a (111) Si substrate [2].

Fig. 4 は In をイオン注入した単結晶 Si からの 2MeV He^+ の散乱スペクトルを Si 〈111〉方位について調べた結果である[3]．未注入 Si が典型的なチャネリングスペクトルを示すのに対し，注入 In イオンのフルエンス増加とともに散乱収率がランダム収率に達し，非晶質化が表面から広がっていく様子がわかる．

Fig. 5 は0.3%の Sn を含む Al 結晶を1.0MeV He^+ で照射したときの〈100〉軸のチャネリングスペクトルである[4]．固溶原子である Sn ははじめは置換型格子位置にあるが，35K での He イオン照射では，若干の

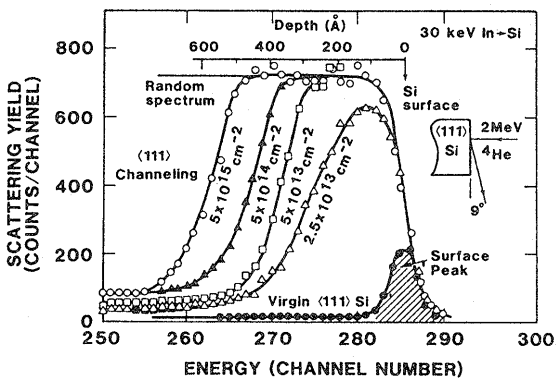

Fig. 4 Backscattering random and ‹111› channeling spectra for In implanted into Si at various fluences [3].

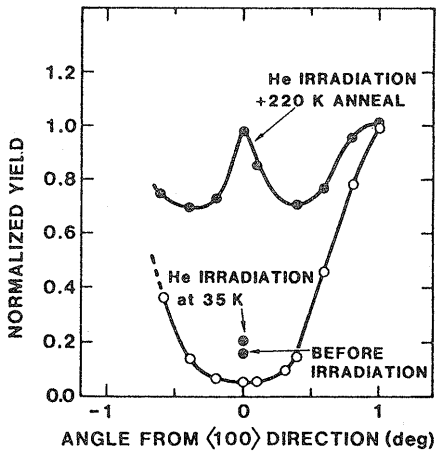

Fig. 5 Angular scan for the normalized backscattering yield of 1.0 MeV He incident near the ‹100› axis of Al containing 0.3 at. % Sn after 1.3×10^{15} He/cm^2 irradiated by 1.0 MeV He at 35K and subsequent annealing to 220K (○, Al; ●, Sn) [4].

NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research

χ_{min} の上昇が見られる程度である．しかし照射後，220K でアニールすると，Sn は四面体（T-）位置に移動していくことを示している．オーバーサイズ原子である Sn は空格子点が動きだす200K 以上で，Sn- 空格子クラスタを形成することによって移動することがわかる．

一般に RBS では散乱イオンのエネルギー分析に半導体検出器を用いるが，数10-数100keV のエネルギー領域の入射イオンを使う分析では，静電型分析器を用いる場合がある．高エネルギーの RBS と区別して中エネルギーイオン散乱（Medium Energy Ion Scattering, MEIS）と呼ばれる[5]．半導体検出器のエネルギー分解能は10-20keV 程度で，深さ分解能は10nm 前後であるのに対し，MEIS で用いる静電型分析器のエネルギー分解能は $\Delta E/E$ は 4×10^{-3} 程度になり，表面での深さ分解能は0.3nm にも達する．2-3原子層の分解能で濃度分布や構造解析が可能である．さらに低エネルギーの数100eV-数 keV 領域で，低エネルギーイオン散乱（LEIS）と呼ばれる表面解析法もあり，表面より最大十数原子層下の原子位置を調べる研究が行われている．

4.4 核反応分析法（Nuclear Reaction Analysis, NRA）

イオンビームは少し高エネルギーになると原子核反応を起こすようになるが，特定の核反応は比較的低エネルギーでも起こる．核反応で生成された粒子または γ 線を検出することによって，試料中の原子核，したがって原子を定量できる．RBS 法など他の方法では対象とし難い，水素，重水素，ほう素などの軽元素の分析には，きわめて有効な手段となっている．よく使われる核反応の例を Table 1 に示す．

核反応の多くは鋭い共鳴反応であり特定のエネルギー値および限定されたエネルギー幅で反応が起こるため，入射イオンの固体中のエネルギー損失の数値データを参照することにより，特定原子(核)の深さ分布を知ることができる．

いま，原子の濃度を N_i とすると，核反応により放出される粒子の強度は次式で与えられる．

$$I=\{I_0\sigma_\theta(E)N_i\Gamma\cos\theta_i/S\}\mathrm{d}\Omega$$

ただし，I_0：入射イオンビームのイオン数
$\sigma_\theta(E)$：角度 θ へ放出される微分断面積
Γ：共鳴エネルギー幅
S：入射イオンが共鳴エネルギーまで減速される間の平均阻止能
θ_i：入射角
$\mathrm{d}\Omega$：検出器の立体角

試料中の不純物原子の深さ分布を知るためには，共鳴エネルギー E_r より高いエネルギーをもつイオンビームを試料に入射し，核反応で生成される粒子の強度を入射イオンの関数として測定すればよい．その際には試料の厚さが十分厚く，試料中でのエネルギー損失が共鳴エネルギー幅よりも大きくなければならない．核反応のエネルギー幅がイオンの加速エネルギーの精度よりも小さい場合には，深さ分解能 Δx はイオンのエネルギー精度 ΔE に依存し，$\Delta x=\Delta E\cos\theta_i/S$ で表される．

核反応の共鳴エネルギー幅が大きい場合には，放出粒子のエネルギー損失を深さに変換することから，深さ分布を知ることができる．例えば D (^{3}He, α) ^{4}He 反応のような場合で，^{3}He はエネルギー645 keV でピークをもち，共鳴幅は350 keV である．

イオン注入した重水素の Pd 中における格子位置を決めるのに D (^{3}He, α) H 核反応を利用した例を Fig. 6 に示す．730 keV ^{3}He$^+$ をプローブとして用い，α収率の〈100〉軸近傍の角度変化を求めた．25K での D 注入時および 80K までのアニールでは，D は FCC の Pd 中で八面体（O-）位置にあり，80 K 以上にアニールすると D の大部分は四面体（T-）位置にトラップされるようになることが観測されている[6]．

Table 1 Typical nuclear reactions to be used for depth distribution analysis of various light elements in solid materials.

ターゲット	核反応	入射ビームエネルギー (MeV)	放出粒子エネルギー (MeV)
H	H(^{19}F, $\alpha\gamma$)^{16}O	16～18	6.1, 6.9 7.1γ
H	H(^{11}B, α)^{8}Be	1.6～2.3	1～4α
H	H(^{7}Li, γ)^{8}Be	2.7～7.0	14.7, 17.6γ
H	H(^{15}N, $\alpha\gamma$)^{12}C	>6.38	4.43γ
D	D(^{3}He, p)^{4}He	0.7～1.0	2～5α
D	D(d, p) T	0.2	0.5～1.0t or 2～3p
T	T(p, n)^{3}He	2.5	～1n
^{3}He	^{3}He(d, p)^{4}He	0.5	2～4α
^{3}He	^{3}He(d, p)^{4}He	0.4～3.0	12～14p
^{4}He	^{4}He(^{10}B, n)^{13}N	3.5～5.0	2～3.5n
^{6}Li	^{6}Li(d, α)^{4}He	0.7	9.25α
^{7}Li	^{7}Li(p, α)^{4}He	1.6	7.84α
^{11}B	^{11}B(p, α)^{8}Be	0.7	4.07α
^{12}C	^{12}C(d,p)^{13}C	1.0	3.01p
^{14}N	^{14}N(d, α)^{12}C*	1.30	6.76α
^{16}O	^{16}O(d, p)^{17}O*	0.83	1.52p
^{18}O	^{18}O(p, α)^{15}N	0.73	3.38α

NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research

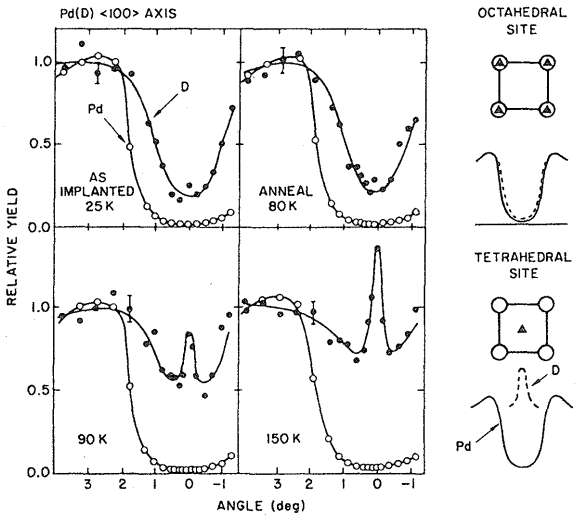

Fig. 6 Angular scans for the normalized ^{3}He channeling yields near the ‹100› axis of Pd implanted with 5×10^{15}/cm^2, 10 keV D after implantation at 25 K and annealing to the various temperatures [6].

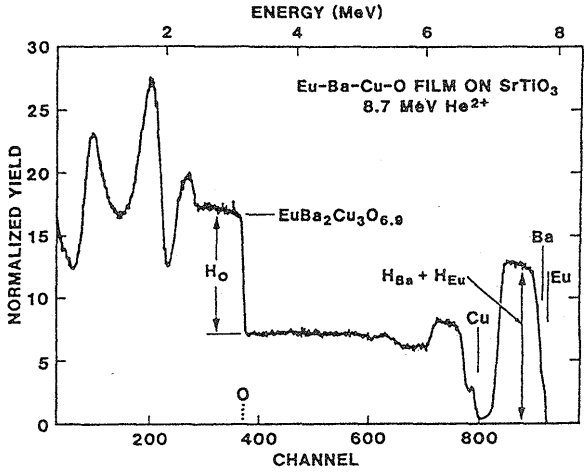

Fig. 7 A 8.7 MeV He backscattering spectrum from a 1.7 μm-thick $EuBa_2Cu_3O_{6.9}$ film showing the overlap of Ba and Eu signals. The O height was measured relative to the combined heights of the Ba and Eu signals [7].

RBS では酸素のような軽元素の分析は困難な場合が多いが，弾性散乱核反応と組み合わせることによって，感度をあげることができる．これは核反応による散乱断面積が，クーロン相互作用（RBS）によるものよりも大きくなるような十分高いエネルギーのプローブイオンを選ぶことによって達成される．軽元素による散乱からの信号は，この方法で，基板中の重い原子のラザフォード散乱（これは $1/E^2$ で減少する）よりかなり高くなる．Fig. 7 は8.7 MeV He^{2+} を酸化物超伝導体 $EuBa_2Cu_3O_{6.9}$（厚さ 1.7μm）の薄膜に照射して得られた後方散乱スペクトルである．8.4-8.8 MeV のエネルギーで ^{16}O (α, α) 散乱が大きな断面積を示すことに着目したもので，O からの散乱強度の顕著な増大が観察されている[7]．

B. L. Doyle らはタンデム加速器で加速した陽子ビームを真空中から取り出す装置を開発し，DT 核融合燃焼実験に使用した JET (Joint European Torus) のリミタタイル（グラファイト製）中のトリチウム分布を T(p,n) 反応で中性子を計測することにより調べた．また Si(Li) 検出器を設け，後述する PIXE 分析も行っている．Fig. 8 はその装置を示す[7,8]．真空の外部ではビーム電流の測定が困難であるが，ビーム取出し窓の Al（あるいはステンレス鋼）のフォイルに Au 膜を蒸着することにより Au の後方散乱イオンを計測して規格化している．

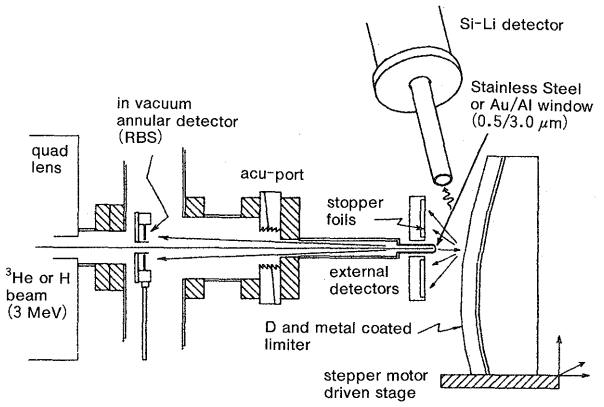

Fig. 8 Schematic and example use of external proton beam PIXE analysis [8].

岩田らはタングステン表面での水素の吸着を ^{1}H (^{15}N, $\alpha\gamma$) ^{12}C により調べた[9]．この核反応は水素の静止系で6.385 MeV の ^{15}N イオンに対して，1.8 keV の共鳴幅をもつ．このとき N イオンの W 中での阻止能は 4 keV/nm 程度である．したがって共鳴エネルギーのずれから水素の吸着深さが一原子層程度の精度で決定できることがわかる．共鳴幅の測定から水素の表面における振舞い，例えば H 原子のゼロ点振動エネルギー，振動方向の異方性などがわかる．W (110) 面と W (001) 面とで水素吸着が異なるという興味ある結果を報告している．

NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research

4.5 弾性反跳粒子検出法（Elastic Recoil Detection, ERD）

ERD 法は1979年に B. L. Doyle と P. S. Peercy が 2.4 MeV $^4He^+$ をプローブとして使い，固体表面の H（濃度0.1%）の深さ分布を0.6μm まで，深さ分解能 70nm で測定したことに始まる[10]．H，D などの軽元素の分析手段として注目されている．

Fig. 9 は反跳粒子測定の原理図である．エネルギー E_0，質量 M_1 のプローブイオンを試料表面に対して角度 θ で入射させ，反跳粒子（質量 M_2）を入射粒子方向に対して角度 ϕ の方向に置いた検出器で測定する．検出器の前には，試料で反射された入射粒子や反跳重粒子などの高エネルギー粒子から検出器を保護したり，高エネルギー粒子によるバックグラウンドを除くため，適当な厚さの吸収用薄膜がおかれることが多い．検出器で測定される反跳粒子のエネルギー E_{recoil} は以下のようにして求められる．

入射粒子および反跳粒子は物質中を通過する間に，その軌道に沿った原子との電子的相互作用によってそのエネルギーを失うものとする．入射粒子が標的原子と弾性衝突を起こすまでに失うエネルギー ΔE_1 は

$$\Delta E_1 = \int_0^{d/\sin\theta} S_e(E)\,dx$$

ここで $S_e(E)$ は粒子に対する物質の電子的阻止能である．入射粒子はエネルギーが E_1（$=E_0-\Delta E_1$）となって標的原子と弾性衝突する．このとき反跳粒子に移行されるエネルギー E_2 は，

$$E_2 = \frac{4M_1M_2\cos^2\phi}{(M_1+M_2)^2}E_1$$

反跳粒子は表面から跳び出すまでの物質中で，また検出器手前の薄膜中（厚さ Δt）でそれぞれ電子的相互作用によりエネルギー ΔE_2，ΔE_3 を失う．

$$\Delta E_2 = \int_0^{d/\sin(\phi-\theta)} S_e(E)\,dx$$

$$\Delta E_3 = S_e(E)\,\Delta t$$

したがって検出器に入射する反跳粒子のエネルギー E_{recoil} は，衝突により移行されたエネルギー E_2 からこれらを差し引いて

$$E_{recoil} = E_2 - (\Delta E_2 + \Delta E_3)$$

となる．

これらの関係式と電子的阻止能の数値をもとにして，反跳粒子のエネルギー分布スペクトルから，深さ方向分布を求めることができる．

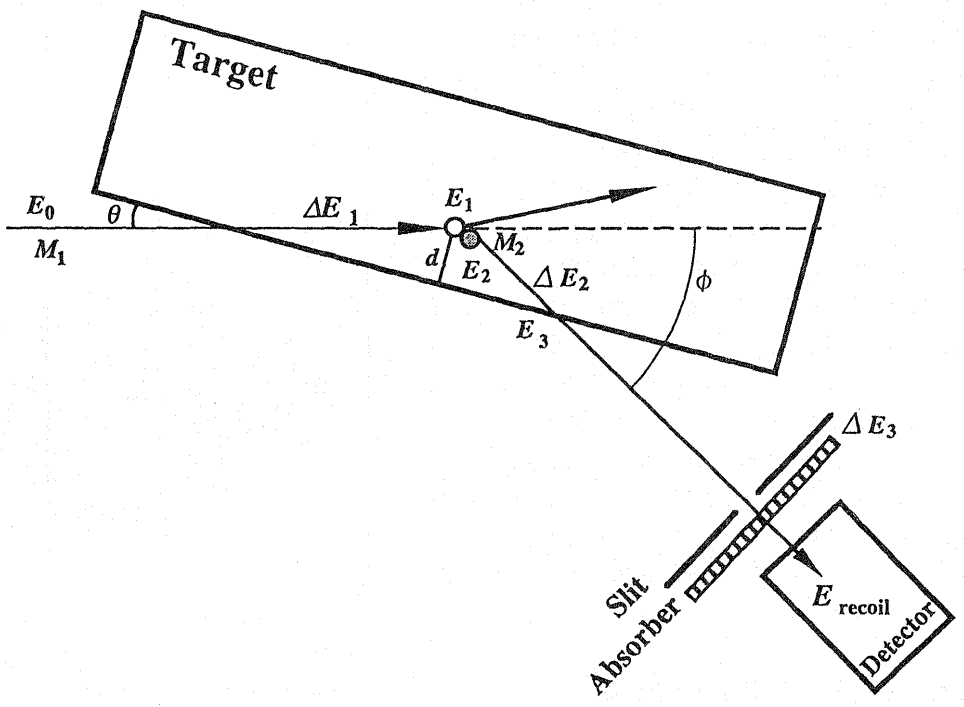

Fig. 9 Schematic diagram showing the principle of elastic recoil detection (ERD) analysis.

NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research

深さ d と $d+\Delta d$ の間の弾性衝突による反跳粒子の数 Y は

$$Y=QN\left(\frac{d\sigma_r}{d\Omega}\right)_L\Delta\Omega\Delta d$$

で与えられる．ここで Q は入射粒子の個数，N は検出される原子の固体中の濃度，$\Delta\Omega$ は試料に対し検出器のもつ立体角である．反跳の微分断面積はラザフォードの散乱公式によって導くことができ，実験室系では式

$$\left(\frac{d\sigma_r}{d\Omega}\right)_L=\left(\frac{Z_1Z_2e^2}{2E_0}\right)^2\left(\frac{M_1+M_2}{M_2}\right)^2\frac{1}{\cos^3\phi}$$

で与えられる．入射粒子として Z_1, M_1 の大きい粒子を用いることにより検出感度は高くなる．また ϕ の小さいところでは，ϕ の変化に対して反跳効率は急激に変化しない利点がある．ERD における深さ分解能の検討は B.L. Doyle と P.S. Peercy により与えられているがここでは省略する．

Fig.10は70keV $^3He^+$ を室温で照射した Ni に140 keV D_2^+ を注入した試料について，16 MeV $^{16}O^{5+}$ イオンをプローブとして，D の深さ分布を調べた結果である．図中の実線は He および D の照射により生じると予想される損傷欠陥の深さ分布を TRIM91 コードで計算した結果であり，深さ分布のプロファイルが良い一致を示し，注入した D がイオン照射により生じた欠陥にトラップされる傾向が認められる[11]．

B.L. Doyle らは，反跳原子のエネルギーおよび質量の分析を飛行時間法（Time of flight, TOF）で行う TOF-ERD 分析法を導入した[7]．この方法では，12 MeV Au イオンのような比較的低エネルギーの重イオンを入射イオンとして用いる．ERD の断面積が入射イオンの $(Z/E)^2$ でスケーリングできることを考慮すればわかるように，重イオンはきわめて高い反跳断面積をもち，高感度分析ができ，しかも阻止能も大きいため，深さ分解能も向上する．酸窒化シリコン薄膜中の N, O の深さ分布プロファイルが 1 nm 近い深さ分解能で測られている[12]．Fig.11は12 MeV Au イオンビームにより BC/Si ターゲットから放出されたそれぞれの反跳粒子の収量の，エネルギー，時間依存を示す[7]．3 MeV He イオンを 3μm の Al 薄膜を通して，大気圧ヘリウムガス中に取り出して，プラスチックなどの水素のルーチン分析にも適用されている．

4.6　イオン励起X線分析およびPIXE分析

高エネルギーに加速した陽子やイオンで固体材料を衝撃すると，固体中の原子の内殻電子が励起あるいは電離

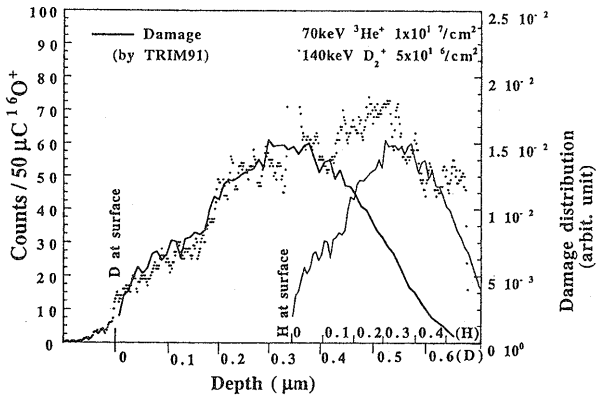

Fig. 10 Deuterium depth distribution spectra obtained from the Ni specimen implanted with 140 keV D_2^+ at 5×10^{16}/cm^2 with prior-irradiation of 70 keV $^3He^+$ to the fluence of 1.0×10^{17}/cm^2. The experimental data are compared with the ion-induced damage curve calculated using TRIM91 code [11].

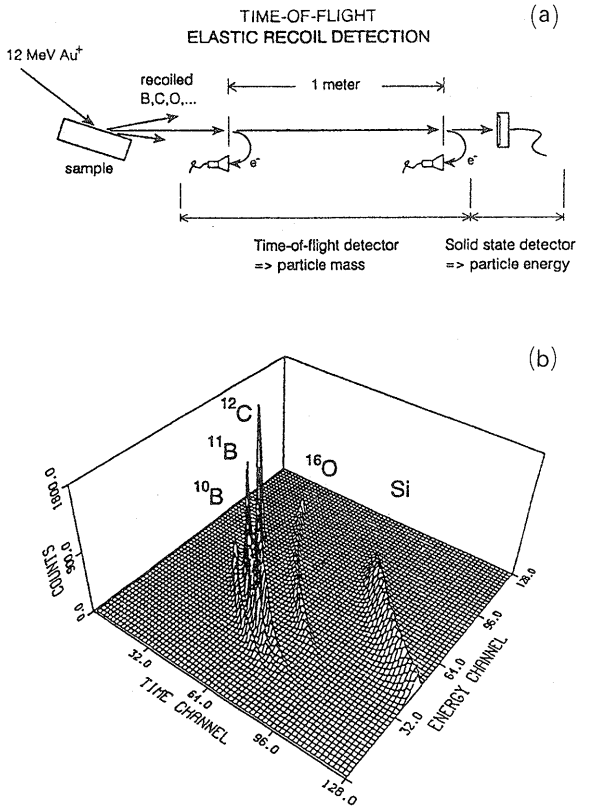

Fig. 11 (a) Schematic of a TOF-ERD experiment. (b) Yield vs energy and time of flight for particles recoiled from a BC/Si target with a 12 MeV Au beam. Each band represents yield from a single target mass, as indicated [7].

NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research

され，特性 X 線が発生する．発生する X 線の測定により元素分析をすることができる．この陽子やイオンをプローブとする X 線分析は1967年頃より日本分析化学会でイオン励起X線分析と名付けられて議論されている．200 keV 陽子を使って，発生 X 線を X 線波長分散方式で計測することによるベリリウム，ほう素，炭素などの定量分析の試みが，鎌田，寺澤らによって始められ，イオンビームによって X 線分析が高感度で実施できることが示された[13]．その後，半導体検出器が実用化され，Si (Li) 検出器を使用する非分散（エネルギー分散ともいう）方式によって分析がアルミニウムくらいから重い元素について行われるようになった．いわゆる PIXE (Proton Induced X-Ray Emission) である．イオン励起 X 線分析の名称は PIXE の出現以前から，国内で用いられるようになっており，PIXE の翻訳ではない．

いまイオンが90°の角度で固体試料の表面に入射し，発生 X 線を取出し角 q，立体角 Ω で測定する場合，X 線収量は

$$Y_{\Omega}(R)=\left(\frac{\Omega}{4\pi}\right)n\rho\int_0^R \mathrm{e}^{-\mu R\mathrm{cosec}\theta}\sigma_{\mathrm{X}}[E(R)]\mathrm{d}R$$

$$\sigma_{\mathrm{X}}(E)=\omega\sigma_{\mathrm{I}}(E)$$

で与えられる．ここで σ_{X} は特性 X 線励起断面積，σ_{I} は内殻電離断面積，ω は蛍光量子効率である．また R はイオンが試料表面より進入した距離で，薄い膜であればその膜の厚さになり，また厚い試料ではイオンの飛程になる．$\mathrm{e}^{-\mu R\mathrm{cosec}\theta}$ は発生 X 線の試料中での吸収を示す項である．n，ρ は試料物質 1 g あたりの原子数および密度（濃度）である．σ_{I} および ω については，多くの実験および理論研究が行われており，これらの数値データを利用して，分析対象元素の濃度の絶対値評価も可能である．

イオン衝撃による特性 X 線励起では，直接には制動放射による連続エネルギーの X 線を伴わないため，バックグラウンドが低く高感度の X 線定量分析が期待される．X 線の発生は前述のように，主として衝撃イオンとターゲット原子の内殻電子とのクーロン相互作用による内殻電離によって支配され，長波長領域の X 線に対しては 0.5 MeV/amu 以下の低エネルギーでも高い X 線発生強度が得られる．このため軽元素の分析に有利であり，重い元素でも L，M 線などにより分析ができる．重イオンを衝撃粒子とする場合は衝突過程で一時的にターゲット原子と準分子を形成し，分子軌道間の準位交差が内殻電子の電離を支配するので，両者の内殻準位が一致するか，あるいは近接するような組み合わせのとき X 線発生効率が高くなり，陽子に比べ10倍以上高い効率を示す場合もある．このため対象に応じてイオン種を選択することにより X 線の選択的励起ができ，分析測定につきものである妨害元素の影響を低減することができる．

クーロン相互作用が主要な X 線励起効果である陽子では，X 線発生断面積は一般に数 MeV までエネルギーとともに増大するので，衝撃エネルギーは高いほど高感度分析が期待される．ただし，この場合，陽子による制動放射線や 2 次電子の制動放射線が出るようになり，バックグラウンドが増大し，検出感度を制限する要因となるので注意を要する．低エネルギーイオンの場合は固体物質中での飛程が短く，X 線が表面近傍から発生するため固体試料中の共存元素によって発生 X 線が吸収される影響が少ない．このことはマトリックス効果についての複雑な補正計算を必要とせず，また多種の標準試料系列も必要としないことを意味し定量分析の能率化が可能になることを示している．

Fig.12は Si (Li) 検出器による非分散測定の例で濃縮した海水を分析した結果である[14]．海水中の金属元素成分をキレート化して活性炭に吸着させた後，濃硝酸で抽出，さらに硝酸を蒸発させた後，残った金属の塩を少量の蒸留水で溶解し，水溶液を薄いプラスチックス膜上に滴下して乾燥するという方法で，ppb から ppt のオーダーの極微量分析が実施された．

イオンビームによって単結晶材料の結晶完全性や格子欠陥の程度が評価できる．特定の結晶軸に沿ってイオン

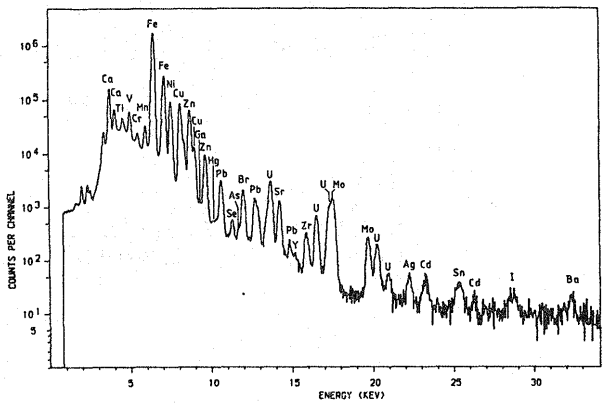

Fig. 12 PIXE spectrum of a sea-water sample. The trace metals were chelated by APDC, adsorbed on to activated carbon, extracted with nitric acid and spotted on to a thin plastic foil [14].

NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research

を照射し，イオンがチャネリングする様子はRBSにより調べられることは前述したが，同様な観測はイオン励起X線でもなされている．とくに複雑な合金系で，中に含まれる軽元素を調べる場合にはRBSに比べ有利である．Fig.13は単結晶のオーステナイト系ステンレス鋼SUS310を1.7 MeV He^+ で照射した後，〈110〉軸を中心に，合金元素（Si, Cr, Fe, Ni）および不純物元素（P, S）のKX線の収量を測定した結果である[15]．He^+ の照射は〈110〉軸から角度で2.2°だけ外して，最高3.6 $\times 10^{16}$ He/cm^2 (1.0 dpa) まで行った．主合金元素（Cr, Fe, Ni）が典型的なデイップカーブスペクトルを示すのに対し，Pのスペクトルは P 原子が FCC 母合金の中で，中心の八面体（O-）位置にあることを示唆している．PはCr, Fe, Niに比べアンダーサイズ原子であり，照射中に格子間原子をトラップし，混合亜鈴形成による移動が予想され，興味深い．Cr, Fe, Niの χ_{min} は照射中に上昇し，照射欠陥の生成が確認されたが，〈110〉軸上のPのX線強度の変化は少なかった．

イオンビームをマイクロビーム化し，2次元の面分析が近年一般化してきた．ビームサイズは1 μm 程度まで実現されていて，生物試料，生体組織，金属材料，電子部品材料，鉱物，考古学試料などを対象として微量成分元素，不純物元素までその分布状態が調べられている．

X線の波長分散方式による測定では，X線強度は犠牲になるが，高い波長分解能が得られるため，X線発光スペクトルの微細構造の研究，物質中の元素の化学結合状態の分析には欠かすことのできない手段である．とくにイオン励起X線分析ではバックグラウンドが低いという好条件があるため，強度は減少しても，時間をかけることができる場合は高分解能のメリットを活かすことができる．ただし，短時間に状態が変化する対象に対しては，迅速な処置をしなければならず適用は困難である．この点，非分散方式の同時計測性は大いに有利である．ただもう少し分解能が要求されることもある．この要望に応えるため，波長分散方式を位置敏感型検出器利用により実現する方法がある．波長分光結晶は固定しておいて，結晶面へのX線の入射角の差を反射X線の位置のずれとして検出する方法である．(Fig.14[16]) 検出器には比例計数管を用い，位置検出には遅延回路またはバックギャモン型電極を用いるもの，あるいはマイクロチャネルプレートMCPやCCDなどで直接X線を検知するものなどが使われる．

Fig.15は湾曲型結晶分光器に位置敏感型比例計数管を装備して，価電子状態の異なる各種のCrについて K_α 線の衛星線を測定した例であり，化学結合状態分析の強力な武器として期待は大きい[17]．

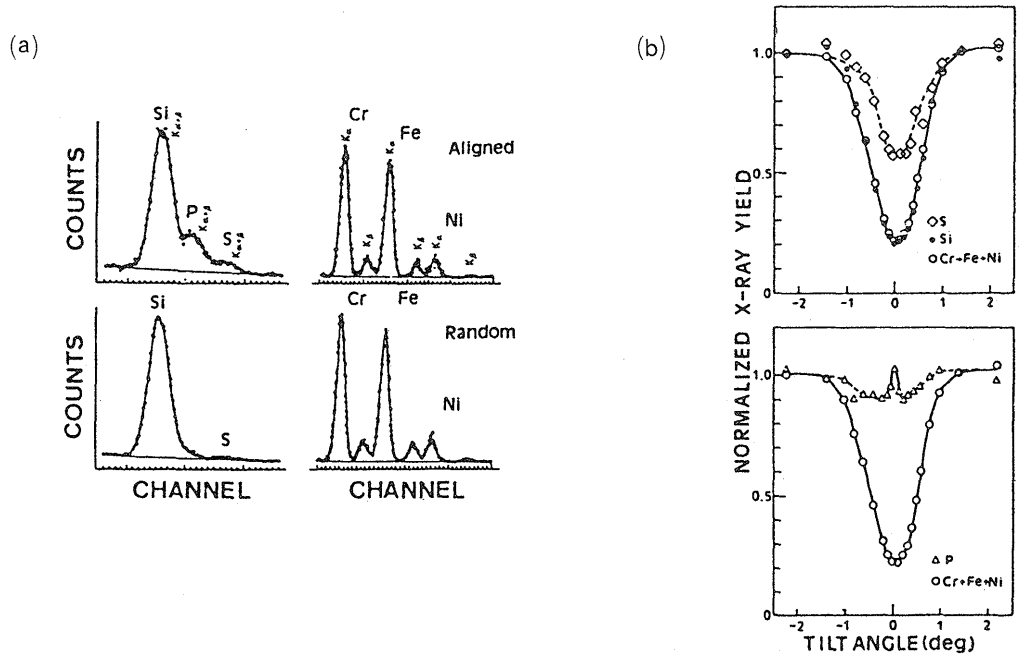

Fig. 13 (a) KX-ray energy spectra induced by 1.7 MeV He ions incident along ‹110› of crystalline SUS310S. (b) Angular scans of Si, S and P KX-ray yields across the ‹110› axis of SUS310S, compared with those of the host-alloy-element KX-ray yields [15].

NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research

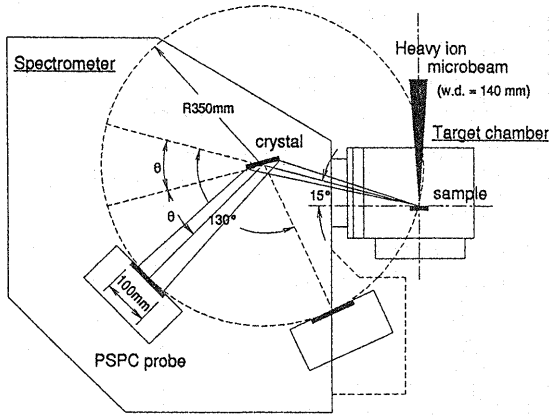

Fig. 14 A facility for high resolution ion-excited X-ray analysis accommodated with position sensitive propotional counter (PSPC), combined with heavy ion microbeam system [16].

4.7 二次イオン質量分析

数10eV 以上のエネルギーのイオンビームを固体物質に照射するとき，固体内の標的原子は入射イオンとの弾性散乱の結果，十分な運動量をもらうことができれば，格子点からはじき出され，さらに他の格子原子をはじき出していわゆる衝突カスケードが発達する．このカスケードが固体表面に達したとき，スパッタリングが起き，標的原子は真空中に放出される．放出原子の大部分は中性であるが，一部はイオン化しており二次イオンと呼ばれる．このスパッタイオンの分析が二次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) であり，通常，数 keV～20 keV の Cs^+, O^- などのイオンがプローブとして使われる．歴史的には SIMS は1962年頃，Castaing らにより提案され，研究されたが，現在すでに完成度の高い分析装置が市販されている．

SIMS は，(1)水素からウランまでの全元素の高感度分析，(2)深さ方向を含めた三次元元素濃度分布測定，(3)微小領域 (0.1mm) の微量分析 (0.1 ppb)，(4)同位体分析，などの特長を持っている．半導体，金属材料をはじめとし，各種材料分野で広く利用されている．詳細で，より具体的な記述が，ハンドブックや市販製品の説明書などにも，与えられているので，ここでは省略する．

4.8 おわりに

加速器で高エネルギーに加速したイオンビームを利用する非破壊分析について，その代表的方法である，ラザフォード後方散乱法，弾性反跳粒子検出法，イオン励起 X 線分析法，核反応分析法，二次イオン質量分析の概要を述べた．

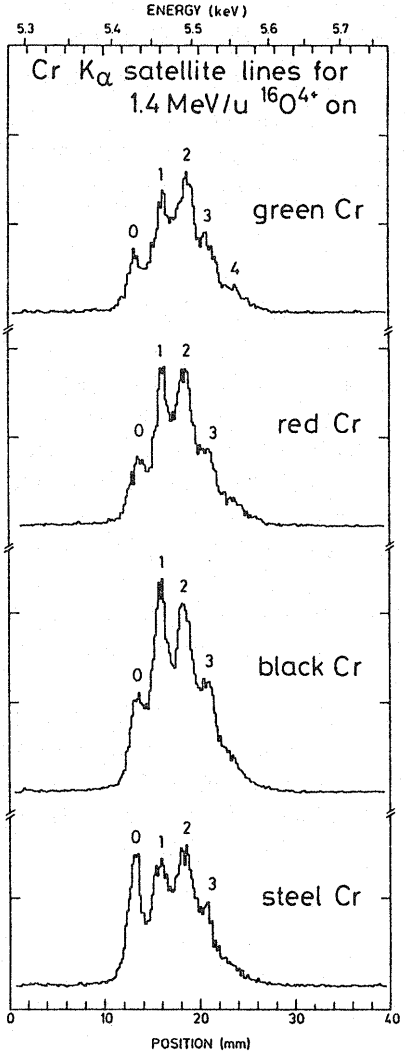

Fig. 15 Position spectra for 1.4 MeV/u $^{16}O^{4+}$ on four Cr targets where the red and black have valency 6 of Cr. Note the differences, e.g. the high intensity of the n=0 peak for the steel sample [17].

イオンは極言すれば水素からウランまできわめて多種であり，利用も多様性に富んでいる．また荷電粒子であるがゆえに，エネルギーだけでなくビームサイズも容易に変えられる．これは2次元の面と深さを意のままに制御する3次元分析を可能にすることを意味し，ナノテクノロジーにはなくてはならない技術である．イオンビーム利用の多様性はますます広がるであろう．

核融合装置の真空容器壁材料は，高温高密度プラズマに絶えず曝され，プラズマ燃料である D, T や He をはじめ，不純物金属イオンあるいは核融合中性子の照射を高温下で受けるため，材料の諸特性の変化を予め解明しておくことの重要性は論を待たない．本稿で述べたイオ

NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research

ンビーム分析の各方法はそれぞれ固有の特長があり，利用の多様性とともに，たがいに補完的な面ももっているので，核融合材料の総合的な評価に有効に適用されることが期待される．なおはじめにも述べたように，シンクロトロン放射光が今後もうひとつの加速器利用の分析手段として大きな役割を果たすようになることは必定であろう．

参考文献

[1] H. Geiger and E. Marsden, Phil. Mag. **25**, 607 (1923).

[2] K. C. R. Chiu, J. M. Poate, L. C. Feldman and C. J. Doherty, Appl. Phys. Lett. **36**, 544 (1980).

[3] D. A. Thompson, A. Golanski, H. K. Haugen, D. V. Stevenovic, G. Carter and A. F. Christodoulides, Radiat. Effects **52**, 69 (1980).

[4] M. L. Swanson, L. M. Howe and A. F. Quenneville, Phys. Rev. **B22**, 2213 (1980).

[5] 越川孝範，安江常夫：応用物理　**64**, 427 (1995).

[6] J. P. Bugeat and E. Ligeon, Phys. Lett. **71A**, 93 (1994).

[7] B. L. Doyle, J. A. Knapp, J. C. Banks, J. C. Barbour and D. S. Walsh, *Material Processing by Non-Traditional Techniques*, ed. by M. Terasawa, M. Hasegawa and K. Masuda (Center for Academic Societies Japan, Osaka, 1994) pp. 16-28.

[8] B. L. Doyle, D. S. Walsh and S. R. Lee, Nucl. Instr. Meth. **B54**, 244 (1991).

[9] Y. Iwata, F. Fujimoto, E. Vilalta, A. Ootuka, K. Komaki, K. Kobayashi, H. Yamashita and Y. Murata, Nucl. Instr. Meth. **B33**, 574 (1988).

[10] B. L. Doyle and P. S. Peercy, Appl. Phys. Lett. 34, 811 (1979).

[11] T. Mitamura, M. Terasawa, K, Arashi, Li Liu, S. Yamamoto, P. Goppelt-Langer, H. Takeshita, Y. Aoki and H. Naramoto, J. Nucl. Mater., in press.

[12] J. A. Knapp, J. C. Barbour and B. L. Doyle, JVST-A10 (1992) 2685.

[13] H. Kamada, R. Inoue, M. Terasawa, Y. Gohshi, H. Kamei and I. Fujii, Anal. Chim. Acta **46**, 107 (1969); and M. Terasawa, Thesis (University of Tokyo, 1974).

[14] T. B. Johansson and S. A. E. Johansson, Nucl. Instr. Meth. **B3**, 154 (1984).

[15] T. Mitamura, M. Terasawa, K. Koterazawa, H. Iwasaki, K. Kawatsura and Y. Nakai, Nucl. Instr. Meth. **B48**, 470 (1990).

[16] Y. Mokuno, Y. Horino, A. Chayahara, A. Kinomura, N. Tsubouchi, K. Fujii, T. Sekioka, T. Mitamura and M. Terasawa, to be published

[17] F. Folkmann, Nucl. Instr. Meth. **B75**, 9 (1993).

NII-Electronic Library Service