

© 1987 ISIJ

粒子加速器を利用した金属中微量元素の分析



野崎 正*・宇田 応之*・八木 栄一*

Analysis of Impurities in Metals by Particle Accelerators

Tadashi NOZAKI, Masayuki UDA and Eiichi YAGI

1. 粒子加速器を用いる種々の微量元素分析法

サイクロトロン、リニアック、ヴァンデグラフ、コックロフト、などの名で呼ばれている種々の粒子加速器は、原子をガス状にイオン化し電界により高エネルギーに加速する装置で、はじめは核物理学のために開発された。現在これらの装置は、核医学診断用 RI の生産、癌の照射治療、元素分析、種々の対象における粒子照射効果の研究やイオン注入、など広い分野で利用されるようになった。ユーザーの立場からみた加速器とは、同一エネルギーで同一方向に進む同一イオンのビームを得る装置ということができる。このビームでは多くの場合、毎秒 $10^{10} \sim 10^{16}$ イオンが飛来し（陽子なら $1 \text{ nA} \sim 1 \text{ mA}$ ）、イオンのエネルギーは数百 keV $\sim 1 \text{ GeV}$ で、これは常温における気体原子の併進運動エネルギーの $10^7 \sim 10^{10}$ 倍にもなっている。

こんな高エネルギービームを物質に入射させると、冶金学者や化学者が幾世紀もの間親しんできた現象とは異種の諸現象がおこる。すなわち、核反応、原子核のクーロン励起、ラザフォード散乱、特性 X 線の発生などで、これらの多くは表 1 に示すように、ユニークな元素分析手段として有効に活用されている。この諸方法のうちには、散乱現象を用いる分析のように、入射粒子のエネルギーや進行方向がそろっているからこそ可能となるもの

が多い。これらの分析手段はすべて、近年の放射線測定器、とくに半導体検出器の発展に負っている場合が多い。検出器に入った 1 個の粒子や光子は、そのエネルギーに比例した 1 個の電気信号として記憶されることが多くなつた。これが放射化分析など RI が関与する分析が超高感度な理由である。入射してきたイオンの総数は、しかし、その運んできた電荷総量をビーム積分計で読み取つてその値から算出するのが普通である。

2. 荷電粒子放射化分析

2-1 特色、問題点

現在、放射化分析といえば原子炉中に試料を挿入し、熱中性子照射でおこる (n, γ) 反応の結果生成した核種の放出する放射能を測定する場合が多い。この方法は多元素にたいする高感度同時定量法としてたいへん有用であるが、H, B, C, N, O は熱中性子ではほとんど放射化されない。近年は、中性子放射化分析のほかに 2 次イオン質量分析法 (SIMS)、プラズマ発光分光分析など種々の高感度分析法が開発されてきた。そのなかで、荷電粒子放射化分析は高純度材質とくに半導体素材中の C, N, O といった軽元素の定量にもつとも信頼できる高感度分析法として威力を発揮している。この 3 元素は、どんな物質でも超高純度化した後に残存する主な不純物となつている場合が多い。また、その定量は試薬や雰囲気からの汚染が問題となるが、荷電粒子放射化分析はその影響を受けない。

荷電粒子放射化分析のその他の主な特長は、(1) 照射後表面をエッチして表面汚染の影響を除去することができる、(2) 中性子放射化分析の場合と同じく、化学分離するときには担体を加えてその回収率を測定するので定量的な分離は必要としない、(3) 照射の諸条件を適切に選定して、試料の表面付近だけを強く放射化することができる、(4) C, N, O にたいしてグラファイト, AlN, SiO₂ のような安定な物質を標準試料として相対測定をすればよく、この点からも他の高感度法よりも信頼できる定量値を与える。感度は C, N, O にたいし 1 $\sim$ 数 ppb wt である。

表 1 加速器を用いるいろいろな分析法

方 法	利用現象	検出対象	入 射 粒 子 (エネルギー/MeV ^{*1})
放射化分析	核 反 応	生 成 RI ^{*2}	p, ³ He, d (5 $\sim$ 20)
		即発粒子・ γ 線	各 種 粒 子 (0.3 $\sim$ 1/核子)
散 乱 分 析	Rutherford 散 乱	散 乱 粒 子	主に p, α (1 $\sim$ 5)
		反 跳 粒 子	主に 重 イ オ ン (0.5 $\sim$ 1.5/核子)
PIXE	軌道電子励起	特 性 X 線	主に 軽 イ オ ン (0.5 $\sim$ 5)

*1 よく用いられる範囲

*2 荷電粒子で直接放射化するほか、いつたん制動 γ 線や中性子を発生させ、それで放射化する方法もある

昭和61年6月3日受付 (Received June 3, 1986) (依頼解説)

* 理化学研究所 (The Institute of Physical and Chemical Research, 2-1 Hirosawa Wako 351-01)

表 2 炭素, 窒素, 酸素の放射化反応

元 素	C	N	O
放射化反応	$^{12}\text{C} (^3\text{He}, \alpha) ^{11}\text{C}$	$^{14}\text{N} (\text{p}, \alpha) ^{11}\text{C}$	$^{16}\text{O} (^3\text{He}, \text{p}) ^{18}\text{F}$
妨害反応*1	$^9\text{Be} (^3\text{He}, \text{n}) ^{11}\text{C}$ [発熱] $^{10}\text{B} (^3\text{He}, \text{d}) ^{11}\text{C}$ [発熱] $^{14}\text{N} (^3\text{He}, \alpha) ^{11}\text{C}$ [10.2] $^{18}\text{O} (^3\text{He}, 2\alpha) ^{11}\text{C}$ [6.3] $^{28}\text{Si} (^3\text{He}, ^{20}\text{Ne}) ^{11}\text{C}$ [11.3]*2	$^{11}\text{B} (\text{p}, \text{n}) ^{11}\text{C}$ [3.1] $^{12}\text{C} (\text{p}, \text{d}) ^{11}\text{C}$ [18.0]	$^{19}\text{F} (^3\text{He}, \alpha) ^{18}\text{F}$ [発熱] $^{20}\text{Ne} (^3\text{He}, \alpha\text{p}) ^{18}\text{F}$ [3.1] $^{23}\text{Na} (^3\text{He}, 2\alpha) ^{18}\text{F}$ [0.4] $^{27}\text{Al} (^3\text{He}, 3\alpha) ^{18}\text{F}$ [11.8] $^{30}\text{Si} (^3\text{He}, ^{16}\text{N}) ^{18}\text{F}$ [11.5]*2
適した入射エネルギー	15MeV	12MeV	15MeV
有用な他の放射化反応	$^{12}\text{C} (\text{d}, \text{n}) ^{13}\text{N}$		$^{16}\text{O} (\text{p}, \alpha) ^{13}\text{N}$ $^{18}\text{O} (\text{t}, \text{n}) ^{18}\text{F}$

*1 括弧内の数字は MeV 単位で示したしきい値

*2 けい素マトリックスの場合のみ

問題点としては、(1) 加速器が必要であり、また複数試料の同時照射が困難で、費用がかさむ、(2) 試料が耐熱性、耐放射線性の物質に限られ、形状にも制約があり、さらに照射中の冷却についても配慮せねばならない、(3) 中性子放射化に比べ、妨害反応が一般におこりやすく、また、化学分離が必要な場合が多いし、その他、経験がものをいう場面が少なくない。現在わが国で荷電粒子放射化分析に用いられる加速器は 5 台程度（理研、東北大、NTT 茨城通研など）で、全世界でも 30 台以下である。

2.2 放射化反応

表 2 に C, N, O にたいする放射化反応を示す¹⁾。この表はけい素マトリックスの場合であるが、他のマトリックスでも原則的には同一である。荷電粒子照射では複数の反応がおこる場合が多く、入射粒子エネルギーが増大するとより多種類の反応がおこる。18 MeV の ^3He 粒子で酸素を照射すると、 $^{16}\text{O} (^3\text{He}, \text{p}) ^{18}\text{F}$ 、 $^{16}\text{O} (^3\text{He}, \alpha) ^{15}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O} (^3\text{He}, 2\alpha) ^{11}\text{C}$ の諸反応により ^{18}F 、 ^{15}O 、 ^{11}C が生ずる。表 2 にもあるように、一つの元素の定量に複数の反応が使用できる場合もあるが、同時に妨害反応の多い理由もわかる。とくにマトリックス自身から定量に用いる核種が生成する反応は、その断面積がどんなに小

さくても、十分に注意せねばならぬ。図 1 の A に $^{16}\text{O} (^3\text{He}, \text{p}) ^{18}\text{F}$ 反応の励起関数（入射エネルギーと反応断面積との関係を示す曲線）を示す。一般に、入射エネルギーを必要以上に大きくしても、目的反応の総収率はあまり増加しないで妨害反応が多くおこる。図 1 の B には 23 MeV の ^3He 粒子でけい素試料を照射する場合、試料の深さと ^3He エネルギーおよび反応断面積の関係を示す。一般に、必要な試料の厚みは ^3He 照射では 100 mg/cm² 以下で、p や d 照射では 500 mg/cm² 程度まであつた方がよい場合もある。

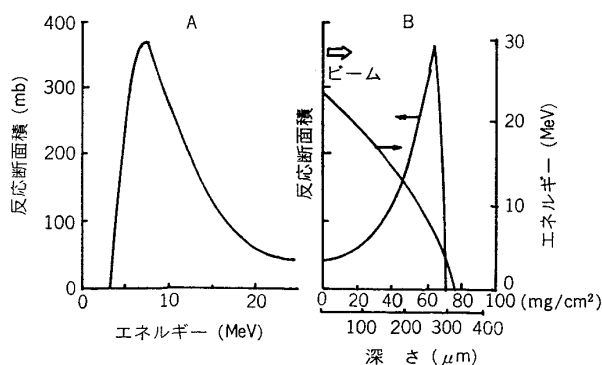
なお、 ^{11}C 、 ^{13}N 、 ^{18}F は半減期がおのおの 20 min, 10 min, 110 min の β^+ 放出体で特性 γ 線は放出しない。荷電粒子照射では一般に β^+ 放出体が多く生ずるので、上の 3 核種の測定には化学分離が必要な場合が多い。

2.3 実験法

加速器としては小型のサイクロトロンが適している。試料は板状とし、大きさは 2 cm × 2 cm（もつと小さくても分析可能）とし、水冷ターゲットホルダーに取り付ける。粉や粒状の試料はアルミニウムはくなどで包む。これを真空またはヘリウム気流中で荷電粒子ビームで照射し、その運んできた電荷を電流積分計で読み取る。ビーム強度は試料の耐熱性により定めるが、1~10 μA がふつうで、照射時間は目的生成核柱の半減期ならびに経済性を考慮してきめる。照射した試料の取り外しには被曝防止に配慮する必要がある。

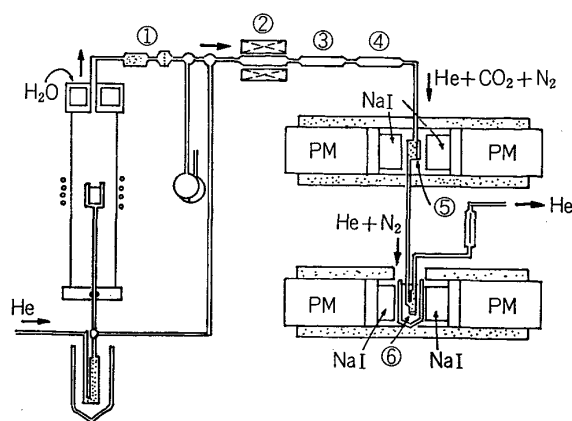
照射後、表面汚染除去のためエッチングをする。軽元素分析ではとくにこれが重要で、5 mg/cm² 程度を正確に均一に除去する必要がある。適切な試薬の選定と十分な経験が要求される。それから化学分離をする場合が多く、担体を加えて逆希釈分析をするのが普通である。

酸素から生じた ^{18}F の分離には KB^{18}F_4 としての沈殿法が最適と思われる²⁾。 KB^{18}F_4 （テトラフルオールほう酸カリウム）はテトラフルオールほう酸塩中でもつとも難溶性の部類に属し、 F^- イオンを含む強酸性溶液に H_3BO_3 と K^+ とを加えれば沈殿として生ずる。熱水には可溶で、水や酸から再結晶により除染することができ、その



試料：けい素 入射エネルギー：23 MeV

図 1 A $^{16}\text{O} (^3\text{He}, \text{p}) ^{18}\text{F}$ 反応の励起関数と B 試料の深さと ^3He エネルギーおよび反応断面積との関係⁶⁾



①: ガラスフィルター, 石英ウール ②: 加熱した Cu と CuO
③: MnO₂ ④: I₂O₅ ⑤: アスカライト ⑥: モレキュラシーブ 5A PM: 光電増倍管 NaI: NaI シンチレーター

図 2 高周波融解を用いる ¹¹C と ¹³N の分離・測定装置³⁾

途中で熱溶液のとき Zn(OH)₂ や AgBr を沈殿させてスカベンジをおこなうこともできる。この分離法を使用し、ほとんどのマトリックス中の 1 ppb wt までの酸素が定量できるようになった。

¹¹C の分離には酸化炭素としての気化が用いられ、炭酸塩として固定される。試料の分解には、アルカリ性溶液中に酸化溶解する方法、密封系中で酸化剤を含む酸に溶解する方法、酸化性融剤 (Pb₂O₃-B₂O₃) を作用させて融解する方法、などがある。図 2 に融解による方法を示す³⁾。この融解のさい、¹³N も ¹³N₂ または ¹³NO_x として気化してくる。これは ¹¹CO や ¹¹CO₂ とともにヘリウム気流で運ばれ、加熱還元鋼により ¹³NO_x は ¹³N₂ に還元され、¹¹CO は CuO や I₂O₅-H₂SO₄ により ¹¹CO₂ に酸化される。¹¹CO₂ はアスカライト (有効成分は NaOH) に捕集され、¹³N₂ は液体窒素で冷却したモレキュラシーブ 5A に捕集される。図 2 には、このほかにハロゲンや飛散してくる微粒子などの除去用カラムが入っている。融剤としては他の物質を用いた方がよいこともある。この分離では担体を加えず、定量的分離捕集を前提としている。¹³N の分離にはケルダール法も用いられるが、とくに卑金属の分析にはこの方法が有用と思われる。アルミニウム中の ¹³N の分離には、NH₄Cl 担体を含む塩酸に試料を溶解し、溶液をアルカリ性にして、発生してくる ¹³NH₃ をテトラフェニルボロンの塩として沈殿させて捕集する。

つぎの操作は放射能測定であるが、β⁺ の消滅放射 (一直線上の逆方向へむかう一対の 0.51 MeV の光子) を測定する場合が多い。化学分離が完全であれば、低バックグラウンド化した井戸型 NaI シンチレーション検出器と単チャンネル波高分析器を用いるのがよい。微弱 β⁺ 放出体の測定に優れているのは、図 2 にもあるように向い合わせて置いた NaI シンチレーターと光電増倍管 (PM) とからなる一対のシンチレーション検出器に

よる消滅放射の同時測定である。この方法では、β⁺ 放出体以外は共存してもほとんど計数されない。われわれの使用している 2'×2' の BGO (Bismuth Germanium Oxide) のシンチレーター対の場合、計数効率が 20% あまりで自然計数が約 1.2 cpm である。非破壊測定や化学分離が不完全の場合は、ゲルマニウム半導体検出器が好都合ことが多い。いずれの場合も、崩壊曲線を求めて目的核種の純度を確認すべきである。

放射化標準試料としては、前述の物質を、分析試料表面が照射後のエッチングで除かれる厚みと等価の厚みのアルミニウムはくでおおい、低ビーム電流で短時間照射する (積算照射電流 0.5~5 μC 程度)。測定結果から目的元素含量を算出するさい、分析試料と標準試料中における入射粒子の飛程の比をハンドブックなどから求め、これを用いて補正する必要がある。

2.4 半導体けい素中の炭素、窒素、酸素の研究

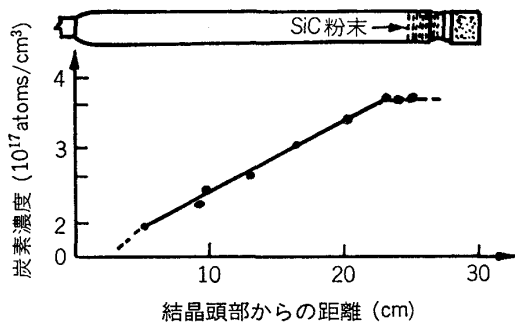
前述のように荷電粒子放射化分析の機会が限定されていることと、金属よりも半導体材質の方に不純物がより鋭敏に影響を及ぼすので、今までは後者の方が主に分析されてきた。ことに半導体けい素は現在の電子機器の心臓部材質であり、その C, N, O 含量と製造法や電気物性との関連を調べるのはたいへん重要であつた。筆者らの研究を例として示すことにする¹⁾。さいわい、けい素の陽子照射では ³⁰P (β⁺, 2.5 m) しか放射性核種は生ぜず、³He 照射でも ³⁰P と ³¹Si (β⁻, 2.6 h, γ 線は強度微弱) しか生じない。酸素の定量では、³He 照射後 30 min 以上経過してから、前記の半導体検出器や一対のシンチレーション検出器による非破壊計数により、10 ppb wt までが容易に定量できる。これは酸素が半導体けい素の主要不純物だからである。より微量の酸素から生じた ¹⁸F は、試料を KF を含む KOH 溶液に溶解し、Li¹⁸F を沈殿分離し、これを KB¹⁸F₄ の化学形として ¹⁸F を純粋に得る。炭素や窒素から生じた ¹¹C の分離には⁴⁾、試料を Na₂CO₃ 担体を含む濃厚 KOH 溶液に溶解し、溶液に KMnO₄ を加え、これを電子レンジで内容物が薄赤く光るまで加熱する。冷却後、硫酸を作用させて発生した ¹¹CO₂ を LiOH のメタノール溶液に導いて、Li₂¹¹CO₂ の沈殿とする。定量下限は、C では 1 ppb wt, N と O では 0.5 ppb wt 程度である。

半導体けい素の工業的製法は、原料の粗けい素を SiHCl₃ または SiH₄ として分留精製し、これを熱分解して多結晶高純度けい素を得、これを引き上げ法 (CZ, Czochralski の略) か帯融解法 (FZ, Float Zone-melting の略) によつて単結晶化する。種々の試料を分析した結果を表 3 に示す¹⁾。この値は 1970 年頃の製品のもので、現在では炭素がほとんどの場合 0.3×10¹⁷ at/cm³ 以下となつてはいるが、酸素は変化ないか多少増加している。いずれの場合も、単結晶の C と O の含量は、化学精製法に依存するのではなく、単結晶化の条件で定ま

表 3 市販半導体けい素の炭素、酸素含量 (1970 年頃)

	炭 素 含 量 (10^{17} at/cm ³)	酸 素 含 量 (10^{17} at/cm ³)
多結晶	0.20-0.50 [0.82]*	0.83-3.0 [0.04]*
単結晶		
アルゴン中 FZ	0.08-0.35	0.05-0.20
真空中 FZ	0.03-0.40	0.01-0.03
アルゴン中 CZ	0.3-3.0	2.0-10
無転位 FZ	0.4, 0.13, 0.016, 0.30	0.013, 0.019, 0.026, 0.10

* 括弧内の値は例外的なもの。

図 3 炭素を塗付したけい素棒を帯融解した後の炭素分布¹⁾

ることがわかる。窒素含量はつねに数 ppb wt 以下である。なお、けい素中の 1 ppm wt は、C, N, O にたいしおのおの 1.172×10^{17} , 1.004×10^{17} , 0.879×10^{17} at/cm³ である。

つぎに、C-Si 系において C の極微量領域の状態図を求めた実験を記述する¹⁾。FZ 法で作製したけい素棒に微粉炭素の懸濁物 (商品名アクアダグ) を均一に塗付し、これを真空中で帯融解し、スライスして各部分の炭素濃度を放射化分析により求めた。結果を図 3 に示す。帯融解の進行につれて C 含量は増加していくが、やがて一定値 (3 ppm wt) になる。その部分には SiC と思われる微細粉が存在していた。炭素微粉の塗付量を増せば、の微細粉は早期から生成するが、そこでの C 含量に変化はない。これは、この一定値 3 ppm が融点における固体けい素中の炭素の溶解度となる。

表 4 けい素の融点における溶解度 (10^{17} at/cm³) と平衡分配係数

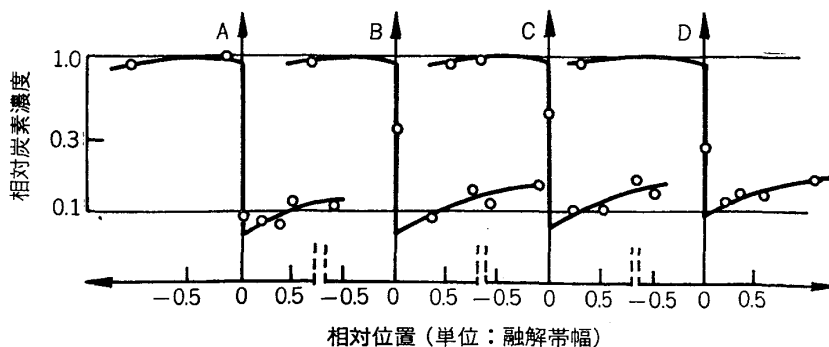
元 素	C	N	O
溶解度 { 固体けい素 液体けい素	3 40	0.045 60	31 22
平衡分配係数	0.07 ± 0.01	7×10^{-4}	1.4 ± 0.3

つぎに、このようなけい素棒の SiC が析出していない部分に、種々の速度で帯融解をほどこし、その結果生じた C 分布を試料をスライスして放射化分析により求めた。結果を図 4 に示す。これから、各固化速度にたいするけい素中の C の実効分配係数が求められ、これらの値を図 5 のように速度ゼロに外挿すると平衡分配係数が求められる。このように求めた二つの値から、図 6 のように状態図が得られる。

N と O の場合は揮発性が大きいため C の場合よりは苦労をしたが、帯融解試料や急冷試料を分析することにより状態図を得ることができた⁵⁾。表 4 に C, N, O のけい素融点における固体けい素と液体けい素中への溶解度と平衡分配係数を示す。

つぎは、深さ方向における均一放射化技術を用いて、固体けい素中の酸素の溶解度と拡散定数を求めた実験を記す⁶⁾。酸素を均一に含む試料を ³He 照射すると、¹⁸F が図 1B で示すような深さ分布をもつて生成する。入射 ³He エネルギーを周期的に適当に変動させることにより、多くの場合、試料のある深さまでは均一に放射化することができる。このような入射エネルギー変動のためには、適当な厚みと幅を有するアルミニウムはくの設定を入射ビーム進路で回転させればよい。²³ MeV の入射 ³He を用い、けい素中では約 300 μ m の深さまでの O が同じ確率で ¹⁸F へと放射化される。より大きな入射エネルギーにするとけい素自身から ¹⁸F が生成する。

この方法と逐次エッチングの技法とを組み合わせれば O の深さ分布を測定することができる。種々の O 含量のけい素を O₂ 雰囲気中で加熱してから、O 分布を測定した結果を図 7 に示す。表面に外挿したときの O 濃度は、はじめの O 含量によらず一定となるが、これは明白にこの温度におけるけい素中への酸素の溶解度である。ま



融解体移動速度:
A; 0.4 mm/min B; 0.8 mm/min
C; 1.2 mm/min D; 1.6 mm/min

図 4 種々の速度でけい素を帯融解した後の炭素分布⁷⁾

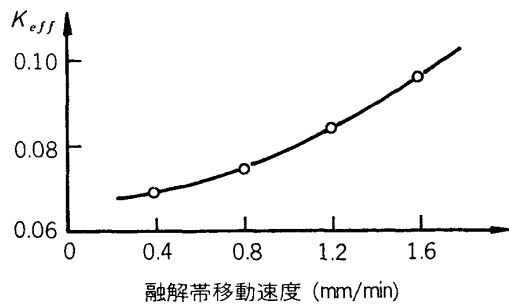


図 5 炭素の実効分配係数 (K_{eff}) の固化速度依存性¹⁾

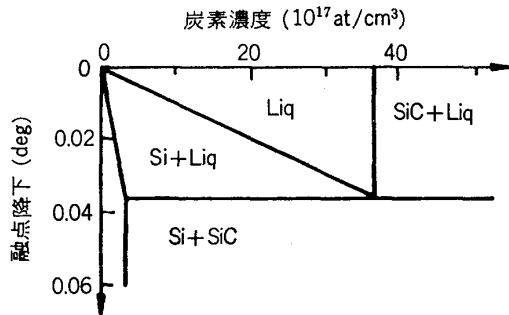
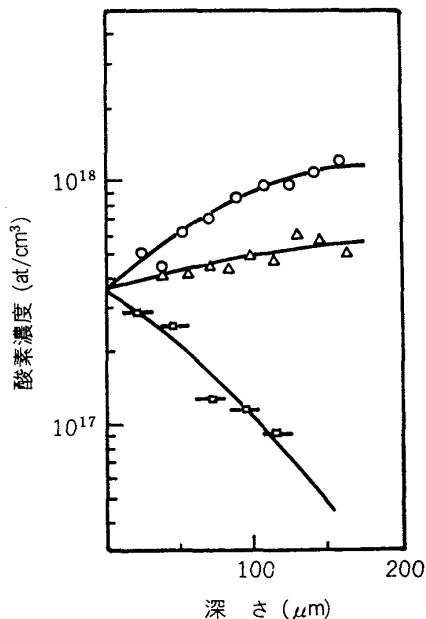


図 6 炭素の極低濃度領域における C-Si 系の状態図¹⁾

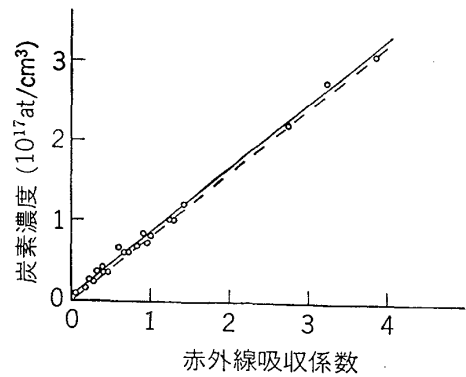


雰囲気：酸素 温度：1100°C 時間：114h 初酸素濃度：○； 10×10^{17} △； 6×10^{17} □； 0.05×10^{17} (at/cm³)

図 7 初酸素濃度の異なるけい素を熱処理した後の酸素分布⁶⁾

た、これらの測定結果から O の拡散定数も求められる。同様な方法は $^{15}\text{N}(\alpha, n)^{18}\text{F}$ 反応を用い ^{15}N をアクチバブルトレーサとした N の研究にも用いられる。

けい素中の C, N, O には、感度は劣るが赤外吸収分析も適用できる。荷電粒子放射化分析の高信頼度定量性



実線：赤外吸収分析用比較試料中の炭素 (4.3×10^{15} at/cm³) に対する補正前 点線：補正後⁴⁾

図 8 けい素中の炭素にたいする赤外吸収分析用検量線

は、赤外分析の検量線作成にも活用されている。図 8 は、多くの機関で赤外吸収を持ち回り測定した試料を放射化分析して求めた C にたいする検量曲線である⁴⁾。

2.5 その他の応用

半導体化合物ガリウム (GaAs) 中の O, N, C, B の分析は重要で、とくに C は電氣的に活性な不純物で分析の感度や精度のいつそうの向上が要求されている。GaAs は耐熱性が低く (As が昇華する)、自身からも強い放射能が生ずる点も困難さを増す。多くの GaAs は C より高濃度の B を含むので、 $^{12}\text{C}(^3\text{He}, \alpha)^{11}\text{C}$ 反応による C の定量はできず、 $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$ 反応と図 2 にあるような装置を用いる。このさい、 $^{10}\text{B}(d, n)^{11}\text{C}$ 反応を利用して B も同時に定量できる。

他の種々の半導体材質や高純度金属中の軽元素も分析されている。しかし、系統的にこれら軽元素含量と製法や物性との関係を調べたり、溶解度や拡散定数といった物理定数の決定に用いた例は少ない。今後の金属における利用が期待される。

一方、非破壊中性子放射化分析のように、陽子照射を用いる多元素同時定量の試みもある⁷⁾。個々の元素にたいする感度はあまり期待できない場合が多いが、Cd, Mo, Ti, Zr などの定量に比較的有效で、環境試料、地球化学試料、灰化した生体試料などに適用される。

荷電粒子放射化分析は、また、表面や薄層の分析にも特色を発揮することができる。分析しようとする面を内側にして 2 枚の試料板を重ね合わせ、この面で目的反応の断面積が極大になるように入射エネルギーを選定して照射する。それから、目的の薄い層部を機械的または化学的に取ってきて放射能を測定する。試料面を平滑にしておけば、その間に存在する気体はたいへん微量となるので、この方法により任意の雰囲気中における表面を分析することができる。核反応で生成した原子は運動量保存則のため前方へ反跳される機会が多い。そこで、もし上のような重ね合わせ照射をしなければ、ビームの上流から放射性核種が飛来して試料面を汚染させてしまう、

一般に化学処理したばかりの表面でも、 $5 \sim 200 \text{ ng/cm}^2$ 程度の O が検出される。基板上の薄層の分析に、層の厚みを種々変化させた試料を用意し、上の重ね合わせ照射後、両方の試料を別々に測定すれば、層中の目的物質の総量と同時に、その存在位置（層の表面か内部か基板との界面か）についての知見も得られる。これは、上記の反跳現象を利用したもので、けい素基板上に生成させた窒化けい素膜中の O の分析に適用された⁸⁾。

2.6 荷電粒子放射化分析の今後

荷電粒子放射化分析は、現在まだ方法として研究すべき部分も残つてはいるが、すでに有効な適用対象を考えるべき段階であり、分析の機会を増加させることと依頼分析制度の拡充が急務と思われる。さいわい、わが国で開発され主として核医学利用のため量産されている超小型サイクロトロンは、放射化分析にも有用である。また、依頼分析も日本分析センターが理化学研究所のサイクロトロンを用いて行うようになった。今後、高純度金属材料においてもさらに高度な性質が要求されてくるにつれ、微量軽元素の分析はますます重要となり、荷電粒子放射化分析への要求も高度化する一方、一般化もされていくであろう。

3. 散乱法および核反応のオンライン測定を用いた分析

3.1 後方散乱法 (RBS, Rutherford Backscattering Spectroscopy)

高速イオンビームを試料にあて、試料の構成原子との弾性衝突（ラザフォード散乱）で後方に散乱された入射イオンのエネルギーおよびその数を半導体検出器で測定する（図 9）。通常 $1 \sim 3 \text{ MeV He}^+$ 等の比較的軽いイオンが用いられる。エネルギー E_0 、質量 M_1 のイオンが試料表面の質量 M_2 の原子により角度 θ （実験室系）の方向に散乱された時、そのエネルギー E' は

$$E' = K^2(M_1, M_2, \theta) E_0$$

$$= \left\{ \frac{M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} + \left[\left(\frac{M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right)^2 + \frac{M_2 - M_1}{M_1 + M_2} \right]^{1/2} \right\}^2 E_0$$

..... (1)

で与えられる。従つて E_0 、 M_1 が既知の時、散乱角 θ の方向に検出器をおいて E' を測定すれば、 M_2 従つて試料表面にある原子の同定ができる。後方 ($\theta = 180^\circ$ に近い方向) に検出器をおいて測定する場合は $\sin^2 \theta \simeq 0$ で

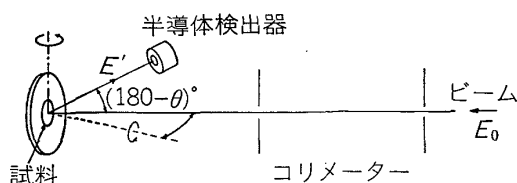


図 9 後方散乱測定のための配置図

あるから E' は

$$E' \simeq \left\{ 1 - \frac{2(1 - \cos \theta) M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \right\} E_0 \quad \text{..... (2)}$$

となる。いま表面に 2 種の原子 M_{2a} 、 M_{2b} があつた時、この両者により散乱された入射イオンのエネルギーの差 ΔE は、 $M_1 \ll M_{2a}$ 、 M_{2b} の近似を用いると

$$\Delta E = E'_a - E'_b \simeq 2E_0 M_1 (1 - \cos \theta) (M_{2a} - M_{2b}) / M_{2a} M_{2b} \quad \text{..... (3)}$$

となる。(2)、(3) 式から次のことがわかる。

(1) M_2 が大きいほど、 E' は大きくなる。

(2) $\theta = 180^\circ$ に近いほど、入射粒子の質量が大きいほど、入射粒子のエネルギーが高いほど、 ΔE が大、すなわち 2 種の原子 M_{2a} 、 M_{2b} の分離がよくなる。

後方で測定するという利点は、通常後方散乱に用いられるエネルギー範囲では、このように大きな角度の散乱は入射イオンと試料原子との 1 回の散乱で生じたものと考えてよいという点にある（エネルギーが低くなると必ずしも一回散乱だけとはいえなくなる）。入射イオンが、 θ 方向の立体角 $d\omega$ 内に散乱される微分散乱断面積 $d\sigma/d\omega$ は

$$d\sigma/d\omega \propto Z_1^2 Z_2^2 (M_1 + M_2)^2 / M_2^2 E_1^2 \sin^4 \left(\frac{\theta}{2} \right)$$

..... (4)

で与えられる。ここで Z_1 、 Z_2 はそれぞれ入射イオン、試料原子 M_2 の原子番号である。この θ は本来重心系での角度であるが $M_1 \ll M_2$ の場合は実験室系の値で近似してよい。従つてこの微分散断面積が知られていれば散乱イオンの収量から M_2 原子の個数を求めることができる。上記 (2) で入射エネルギーが高いほど M_{2a} 、 M_{2b} の分離がよくなると述べたが (4) 式からわかるように散乱断面積は逆にエネルギーが高くなると減少するため散乱イオンの計数率が減少し測定に時間を要するようになり、エネルギーが高いほどよいとはいえない。また、エネルギーが高くなると核反応も起こるようになって好ましくない場合が多い。これが通常 $1 \sim 3 \text{ MeV}$ 程度の He^+ 等が用いられる理由の一つである。

今までは試料表面にある原子について述べたが、試料

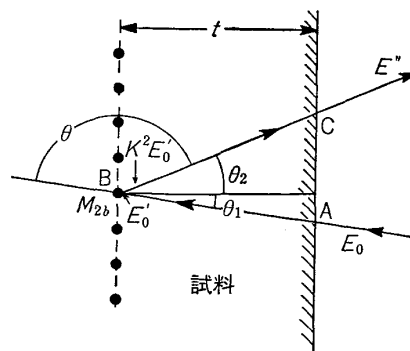


図 10 エネルギーを厚さに変換するためのパラメーター

内部にある不純物を調べられる場合には、入射イオンが試料内を進む時のエネルギー損失を考慮しなければならない。通常この実験がなされるエネルギー範囲では、エネルギー損失の大部分は電子励起による。図 10 のように試料表面から深さ t のところに不純物 M_{2b} があると、入射イオンが物質中を dx 進む間のエネルギー減少率を dE/dx (阻止能, エネルギーの関数) とすると、ビームが A 点で試料に入り、B 点でエネルギーが E'_0 に低下し、そこで M_{2b} により θ 方向に後方散乱されて $K^2 E'_0$ のエネルギーとなり、さらに C 点まで進む間にエネルギーが減少して E'' となつて外にでる。 E'' は

$$E'' = K^2(M_1, M_{2b}, \theta) \left\{ E_0 - \int_0^{t/\cos\theta_1} (dE/dx) dx \right\} - \int_0^{t/\cos\theta_2} (dE/dx) dx \dots\dots\dots (5)$$

で与えられる。 (dE/dx) が E の関数として知られていて (He^+ イオン等の、種々の物質中での (dE/dx) の値は表で与えられている), また M_{2b} も既知の場合は、 E'' の測定から M_{2b} の深さ分布を求め得る。この深さ分布の精度は (dE/dx) の精度、固体中での入射イオンのエネルギーの広がり、他、検出器のエネルギー分解能で決まることになる。後者による精度は入射粒子の種類、エネルギー、試料物質の組合せにより異なるが数百オングストローム程度である。入射ビームとしてよく用いられる H^+ と He^+ とを比較すると (dE/dx) は H^+ の方が He^+ より小さいので深さ分解能では劣るが深いところまで測定できる。一つの測定例として、 Sn^+ を 150 keV で $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ イオン注入した Al 試料につき、 1 MeV He^+ で得た後方散乱 ($\theta = 155^\circ$) スペクトルを示す (図 11)⁹⁾。横軸のチャンネル数はエネルギーに

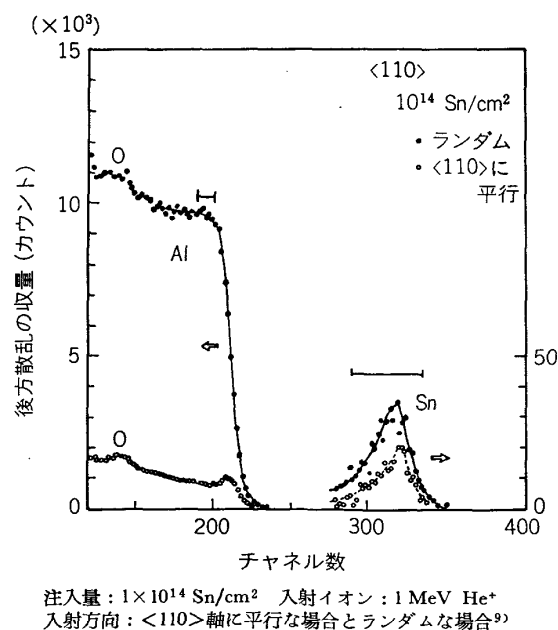


図11 すずをイオン注入したアルミニウムからの後方散乱スペクトル

比例する量と考えてよい。重い Sn による散乱が高エネルギー側に、軽い Al が低エネルギー側にでている。Sn による散乱のエネルギーがある狭い幅をもっているのは、注入された Sn が狭い深さ領域に分布していることに対応している。すなわち Sn のスペクトルは Al 中の Sn の深さ分布を表しているものと考えられる。なお、低エネルギー側に O による散乱が見られるが、これは Al の表面にある O によるもので、O が Al より軽いいため Al による散乱ペクトルに重なっている。このように後方散乱法では、試料の母体原子より軽い原子を測定するのは特別の場合を除いて有効ではない。そこで軽元素の分析には次に述べるような方法がよく用いられる。

この後方散乱法の金属学の分野での応用としては、表面での合金層の形成過程 (シリサイドの形成等) の研究、イオン注入された不純物の分布の測定、酸化の研究、分布測定を利用した拡散係数の測定¹⁰⁾、さらにチャネリング法と組み合わせて不純物の格子位置、格子欠陥の研究等がある。後方散乱法の測定は、(4)式からわかるように重不純物ほどよいが、 $(0.5 \sim 1) \times 10^3 \text{ at ppm}$ 程度である。

3.2 反跳粒子測定法 (ERD, Elastic Recoil Detection 法)

重イオンを入射してそれにより反跳を受け試料外にでてきた軽元素のエネルギーを測定する方法で、厚い試料で軽元素を試料のビーム入射面から飛びださせる反射法と¹¹⁾、薄い試料の場合に入射面と反対側から飛び出させる透過法¹²⁾とがある。

反射法の場合 (図 12)、質量 M_1 、エネルギー E_1 のイオンにより質量 $M_2 (< M_1)$ の原子が入射方向に対して θ_r の方向に反跳を受けた時、その反跳エネルギー E_r は

$$E_r = 4M_1 M_2 E_1 \cos^2 \theta_r / (M_1 + M_2)^2 =$$

$$K(\theta_r) E_1 \dots\dots\dots (6)$$

で与えられる。従つて θ_r の方向に検出器をおいて E_r を測定すればこれから M_2 、従つて軽元素の種類を同定できる。散乱された入射イオンも検出器に入ってくるので、軽元素のみを分離して測定するには適当な厚さのプラスチック等の膜を吸収膜として検出器の前におき、散

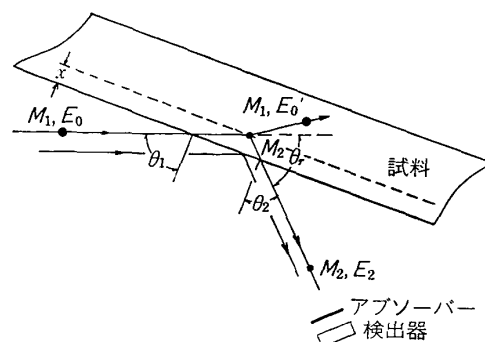


図12 ERD 法による深さ分布測定実験の配置図

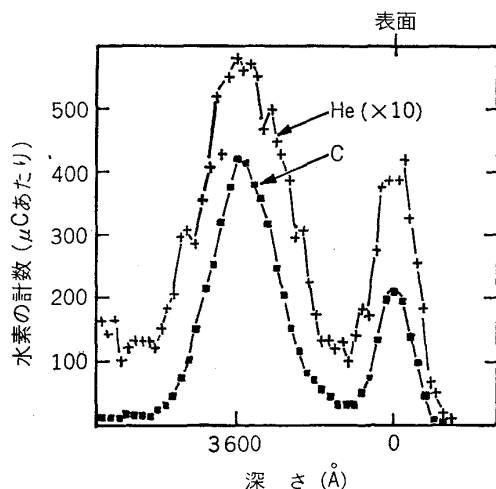
乱された入射イオンは通さず、反跳軽原子だけがこれを通って検出器に入るようにする。散乱された入射イオンは重いので反跳軽原子に比して (dE/dx) が大きく、従って吸収膜で分離できることになる。この反跳が試料の内部で起こった時、入射粒子のエネルギー E_0 と、深さ x で反跳を受けて試料からでてきた反跳軽原子のエネルギー E_2 との間には

$$E_2 = K(\theta_r) [E_0 - (dE/dx)_{M_1} x / \cos \theta_1] - (dE/dx)_{M_2} x / \cos \theta_2 \quad (7)$$

の関係がある。ここでは反跳が試料表面から浅いところで起こった場合を考え、入射粒子に対する阻止能 $(dE/dx)_{M_1}$ 、および反跳粒子に対する阻止能 $(dE/dx)_{M_2}$ は一定であると仮定してある。(7)式より、 (dE/dx) の値が既知の時 E_2 の測定から試料中の軽元素の深さ分布を求め得る。実際には検出器の前に吸収膜があるので測定されるエネルギーは E_2 より低くなり、また反跳粒子が試料中、および吸収膜を通ることによるエネルギーの広がり分布の精度に影響を与える。この方法が軽元素分析に適用できるためには、測定したいと思う反跳軽原子の飛程が、散乱された入射粒子、反跳された母体原子の飛程に比して十分大きくなるように検出角を選ばなければならない。深さ分解能をよくするには図の A, B 間のエネルギー差をなるべく大きくする。そのためにはビームを試料表面になるべく小さい角度で入射した方がよい。重イオンを用いると (dE/dx) が大きいために深さ分解能がよくなり、また散乱断面積が大きくなるためバックグラウンドの影響が小さくなり測定感度が上がるという利点がある(図 13)。

透過法も反射法と同様であるが(図 14)、散乱、反跳エネルギーはそれぞれ(1)、(6)のような式で与えられる他図 14 の θ_1 , θ_2 の間には

$$\sin \theta_2 = (M_1/M_2) (E_1/E_2) \sin \theta_1 \quad (8)$$



入射粒子: $21 \text{ MeV } ^{12}\text{C}$ および $2.4 \text{ MeV } ^4\text{He}$

図13 ERD法で求めたけい素中にイオン注入された水素の深さ分布¹³⁾

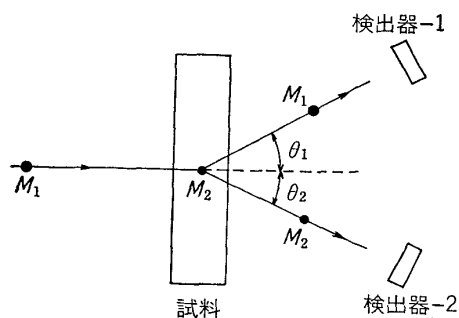


図14 ERD法と散乱同時計数法実験の配置図

$$\tan \theta_1 = \sin 2\theta_2 [(M_1/M_2) - \cos 2\theta_2]^{-1} \quad (9)$$

の関係があり、 M_1 , θ_2 を決めておくと θ_1 は M_2 のみで決まることになる。これを利用して、この関係を満たす位置に2個の検出器をおき両者の間で同時計測をすると測定したい軽元素のみを選びだせてバックグラウンドが小さくなり検出感度が上がる。この方法では質量の分解能は $M_1 = M_2$ の時一番大きくなる。測定感度は反射法で 10 at ppm 程度、透過法で 1 at ppm 程度である。

3.3 核反応法 (NRA, Nuclear Reaction Analysis)

10 MeV 以下の比較的低いエネルギーのイオンでも軽元素との間には種々の核反応があり、これを利用して軽元素分析が可能である。放射化分析と異なり、この方法はビームを当てながら、核反応で生じた γ 線や粒子線を測定するものである。このエネルギー範囲では軽元素を含んでいる試料の母体元素との間には核反応が起こらない場合が多く、従って軽元素だけを分離して測定できる。核反応には、入射イオンのエネルギーがある狭い領域にあるときだけ反応断面積が大きくなる共鳴型の反応と、非共鳴型とがある。前者は特に軽元素の深さ分布の測定に有効である。水素の分析を例にとると、これに利用される核反応としては、 $^1\text{H}(^7\text{Li}, \gamma)^8\text{Be}$, $^1\text{H}(^{11}\text{B}, \alpha)^8\text{Be}$, $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$, $^1\text{H}(^{19}\text{F}, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$ 等があり、これらはいずれも共鳴型で、 $^1\text{H}(^{11}\text{B}, \alpha)^8\text{Be}$ を除いては放出 γ 線を測定して水素分析がなされている。この中で、深さ分布の測定に最もよいとされる ^{15}N ビームを用いる $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ は共鳴エネルギー E_R が 6.38 MeV で、共鳴幅が非常に狭く約 6 keV (Si 中で約 40 Å に相当する) で、反応の結果 $E_\gamma = 4.43 \text{ MeV}$ の γ 線を発生する¹⁴⁾。入射イオンがエネルギーを失って深さ x のところで共鳴エネルギー E_R になつたとすると γ 線の強度は $\sigma(E_R) \rho \Delta E / S(E_R)$ に比例する。 $\sigma(E_R)$ は共鳴エネルギーでの反応断面積、 ρ は水素の密度、 ΔE は深さ x のところでの入射粒子のエネルギー損失、 $S(E_R)$ は阻止能である。従って測定系で、標準試料を用いて γ 線強度と水素濃度の関係を求めておけば、未知の試料の水素の濃度を求め得る。水素濃度の深さ分布を測定するには、入射 ^{15}N イオンのエネルギーを E_R より高い範囲でわずかなづつ変える。すると共鳴エネルギーに達する

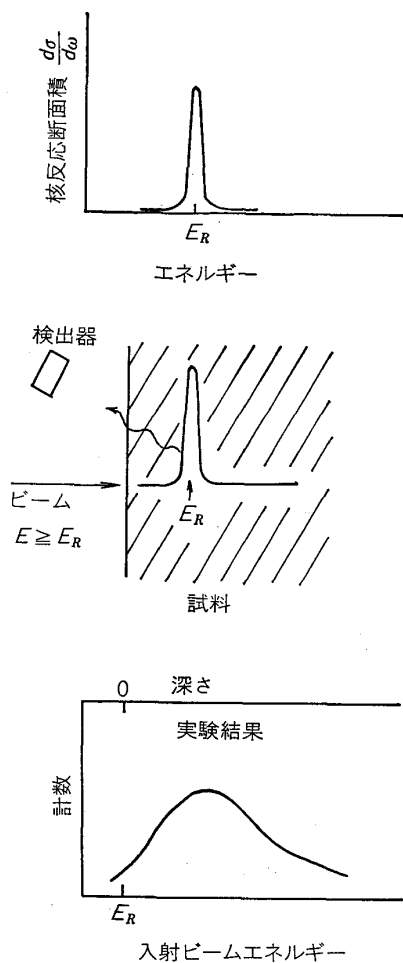


図15 共鳴核反応を用いる深さ分布測定法の説明図

深さが変わり、共鳴幅が狭いので入射エネルギーに対応して、それぞれの深さの領域での元素のみを測定できて分布を求め得る(図15)。この場合 γ 線を測定するが、 γ 線は試料内その他でのエネルギー損失が無視し得るので、このような分布測定には都合がよい。

非共鳴型の場合、あるいは共鳴幅が非常に広い場合(例えば $^3\text{He}(d, \alpha)^1\text{H}$)試料のいろいろな深さのところで核反応が起こるので、放出粒子のエネルギーを分析して、逆にどの深さで起こった核反応によるものであるかを判定して深さ分布を求めることになる¹⁵⁾。この場合、入射イオンより高いエネルギーの放出粒子が分析に用いられる。これらの方法での測定感度は核反応により異なるが $1\sim 10^3$ at ppmである。核反応法は、散乱を利用する方法に比して反応断面積が小さいので長時間かかるのが難点である。軽元素分析に利用し得る核反応の断面積等はハンドブックに与えられている¹⁶⁾。

以上が、散乱、核反応法による分析法の概略である。測定の感度については、実際にはそれぞれの実験条件(利用できるビーム、エネルギー、ビーム強度、加速器利用のマシントイム等)で制限を受けるであろう。紙数の都合で不十分なところが多々あるが、さらに詳しくはい

くつかの解説を参考にしていただきたい^{17)~20)}。

ここでは不純物の同定、濃度、その深さ分布についてのみ記したが、これらの方法とチャネリング法を組み合わせることにより、濃度分布にとどまらず、不純物の格子位置を決めることができる。特に核反応法で、 $\text{H}^{21)}$ 、 $\text{D}^{22)~24)}$ 、 $\text{He}^{25)}$ 等軽元素の金属中での格子位置が調べられ物性として興味ある結果が得られている。その他、イオンビームと他の分光法とを組み合わせるなど種々の応用もあるが、これらはいずれも本解説の範囲外であるので割愛する。

なおイオンビームを用いて固体中の不純物の分析を行う場合入射イオンによる放射線損傷の影響を常に念頭におく必要がある。

4. PIXE (イオン励起X線分光)

4.1 特色・問題点

1970年にPIXE法²⁶⁾が初めて微量分析に応用された時には、Particle Induced X-ray Emissionと呼ばれた。しかし、その後加速イオンがプロトンのみならず、Heを初め多くの他の重イオンにまで拡張されるようになり、この名前はParticle Induced X-ray Emissionと改められた。直訳すると、粒子励起X線放出となるが、これでは意味がわかりにくいので、ここではイオン励起X線分光と訳すことにする。

この方法の特徴は、 $1\sim 25$ keVの特性X線(K線に対しては $\text{Na}\sim\text{Sn}$ ($Z=11\sim 50$), L線に対しては $Z=30$ のZn以上の全元素, M線に対しては $Z=66$ のDy以上の全元素)を高感度($\sim\text{ppm}$)で、しかも試料中に存在する全元素を一回の計測で、短時間(3~30 min)に測定でき、その上、使う試料の量が $10^{-9}\sim 10^{-16}$ gという少量ですむ。このような優れた特徴に加えて、この分析法は非破壊的であると共に、真空中で測定できるのはいうに及ばず、大気中や任意のガス雰囲気中でも使用可能という利点がある。そのため、近年PIXE法は、薄膜や生体試料中の微量元素の分析や、水を含めた種々の溶液中の微量成分や、水中あるいは大気中の浮遊粒子の分析に応用されている。

加速イオンは、しかし、物質中を通過する時、その運動のエネルギーを失うと共に、放出された特性X線もその強度を減ずる。加速イオンがエネルギーを失うと、その程度に応じて標的元素のイオン化断面積が変わる。換言すると、X線の放出量が変わる。このような条件は、バルク試料の分析に都合が悪い。しかし、最近イオンが物質中を通過する時、物質の種類によりどの程度、その運動のエネルギーを失い、その結果、どれだけのX線を発生するか計算できるようになってきた。試料表面からどれだけの深さで、どれだけの強さのX線が発生するかが見積もれば、X線の試料中での吸収(自己吸収)は従来のX線分光法で、その見積もり方が確立しているの

で、バルク試料の定量分析も可能となる。

中速のイオン ($1\sim 5\text{ MeV/amu}$) を使った PIXE 法の特徴の一つは、軽元素のマトリックスの中に微量の重元素が含まれている場合に、最も検出感度が良いことにある。金属や合金の場合には、この条件から外れる。このような場合には、加速イオンのエネルギーを下げ、重元素の検出感度を下げ、軽元素のそれを上げることにより、重元素マトリックス中の微量軽元素の分析が可能となる。

4.2 他分析法との比較

一般論は既に述べたので、PIXE 法に近い二つの方法と具体的に比較してみよう。一つは SEM (Scanning Electron Microscope) に併用されている、電子で励起した特性X線を Si(Li) で検出する方法であり、他は EMP (Electron Microprobe) に併用されている、電子励起特性X線を、分光結晶で分光後、ガスフローカウンタで検出する方法である²⁷⁾。

測定条件は、1) PIXE では、プロトンのエネルギー： 2.5 MeV 、ビームの大きさ： $150\times 150\text{ }\mu\text{m}^2$ 、ビーム

電流： 20 nA 、測定時間： 60 s 2) SEM では、電子のエネルギー： 30 keV 、ビームの大きさ： $1\times 1\text{ }\mu\text{m}^2$ 、ビーム電流： 1 mA 、測定時間： 60 s 3) EMP では、電子のエネルギー： 30 keV 、ビームの大きさ： $20\text{ }\mu\text{m}^2$ 、測定時間：一元素につき各 20 s 試料は各方法共通で、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を主成分とするガラスに、 $\sim 3\text{ wt}\%$ のランタナイド元素を添加したもの。

各方法での検出下限を図 16 に示す。PIXE の検出限界が最も低く、EMP の約 $1/6$ である。また、感度 (試料の単位重量当たりの放出X線のカウント数) を図 17 に示す。ここでも、PIXE の検出感度が最も高く、SEM の約 10 倍である。EMP の検出限界は SEM のそれより約 1 桁低い。これは、結晶分光器の分解能 (10 eV 以下) が Si(Li) のそれ ($\sim 160\text{ eV}$) より十分低いため、 $S-N$ 比が向上したからである。この原理を PIXE にも応用すれば、更に PIXE の検出限界を約 1 桁下げることができる。

4.3 薄膜や固体表面への応用

核融合炉壁は $\text{keV}\sim\text{MeV}$ 程度のエネルギーを持つた水素やヘリウムの照射を受け、炉壁中からプラズマ中へ不純物原子を放出し、プラズマの温度を下げる。したがって炉壁から、重金属をプラズマ中に、いかに混入させないかが重要な課題である。ここでは、ステンレス炉壁からどんな元素が放出されたかをモニターするため、グラファイトのコレクターを炉壁近傍に挿入し、その上に蒸着してきた薄膜を PIXE 法で分析した一例²⁸⁾を紹介する。図 18 からわかるように、合金成分の Cr, Fe, Mn, Ni がスパッタした薄膜中にも含まれている。ただし、その組成は、バルクのそれとは異なり、Cr が極端に膜中に濃縮している。

高純度 Si 上に、 $400\text{ }\text{\AA}$ の厚さに SiO_2 をスパッタ法で作成した時のスペクトルを図 19 に示す²⁹⁾。ここで検出された SiO_2 中の不純物は Cl ($2.0\times 10^{15}\text{ at/cm}^2$)、 Fe ($2.5\times 10^{15}\text{ at/cm}^2$)、 Cu ($3.6\times 10^{15}\text{ at/cm}^2$) で、この程度の不純物は通常容易に混入する。高純度 Si 上に、

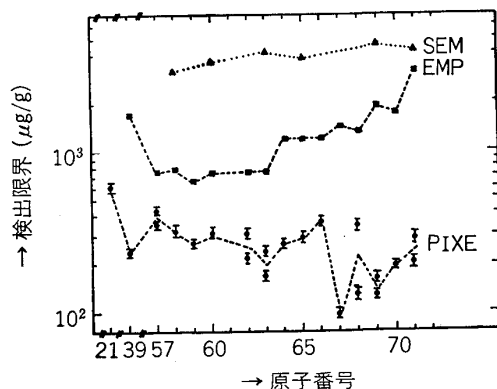


図16 PIXE, EMP, SEM による不純物原子の検出限界²⁷⁾

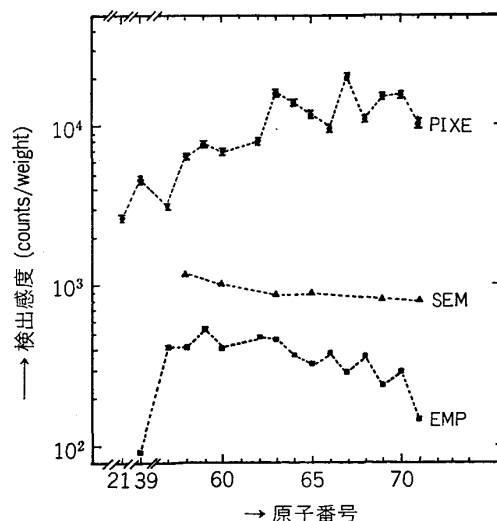


図17 単位重量当たりの特性X線の検出感度²⁷⁾

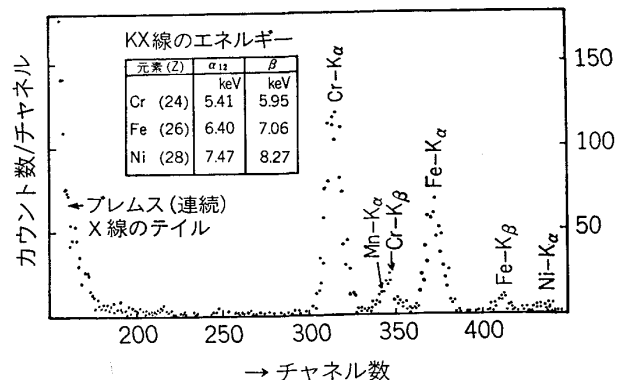


図18 ステンレス鋼からスパッタした薄膜の PIXE による組成分析²⁸⁾

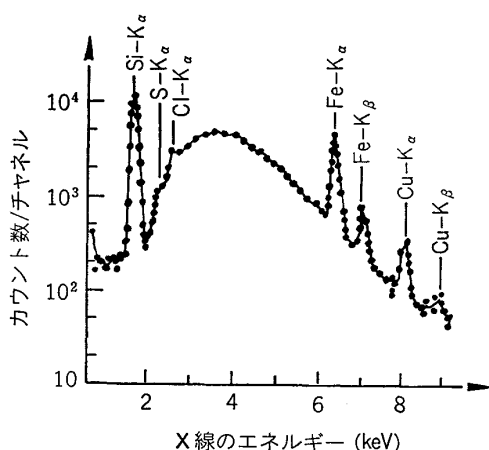
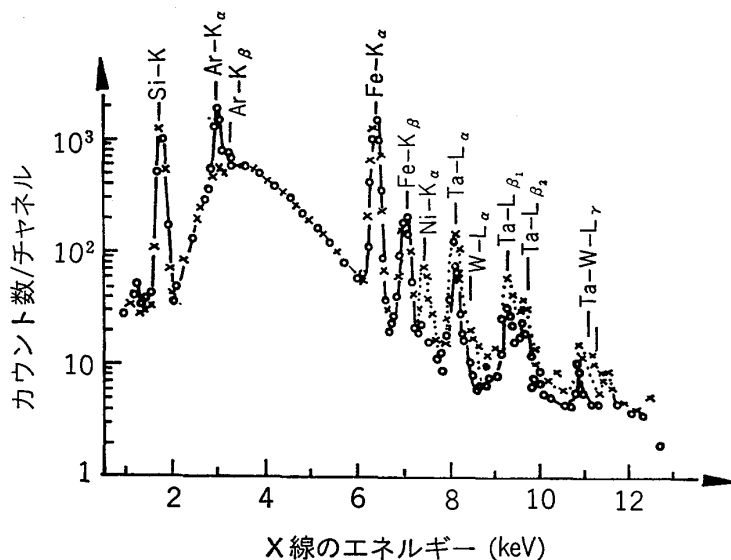


図19 Si上にスパッタ法でつけた $400 \text{ \AA}$ SiO_2 中の不純物の検出, プロトンのエネルギー $1.1 \text{ MeV}^{29)}$

スパッタ法で更に Si を $0.7 \mu\text{m}$ だけ蒸着した例を紹介しよう. スパッタは 5 keV に加速した Ar イオンを他の Si 源にぶつけて行う. この際下地 Si の温度は 720°C と 900°C に保った. 図 20 からわかるように, 基板温度が 720°C の場合には, 多量 ($8.2 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$) の Ar が膜中に混入する. 一方 900°C の場合には $0.5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ まで減少した. 他の不純物としては, 720°C の場合には Fe ($7.8 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$), Ta ($0.9 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$), W ($0.09 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$) が, また 900°C の場合には Fe ($7.8 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$), Ta ($1.5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$), W ($0.14 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$) と Ni ($0.5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$) が観測された. これらの金属元素は, 基板温度が高いほど一般に混入量が多く, 蒸発源やその容器あるいは周辺の囲いから由来している. この程度の不純物は PIXE 法で容易に検出できる.

腐食・疲労破壊した合金破面の分析にも PIXE 法は



下地温度○: 720°C ×: 900°C
入射プロトンのエネルギー: 0.992 MeV
図20 5 keV Ar でスパッタした Si 上の Si (厚さ $0.7 \mu\text{m}$)²⁹⁾

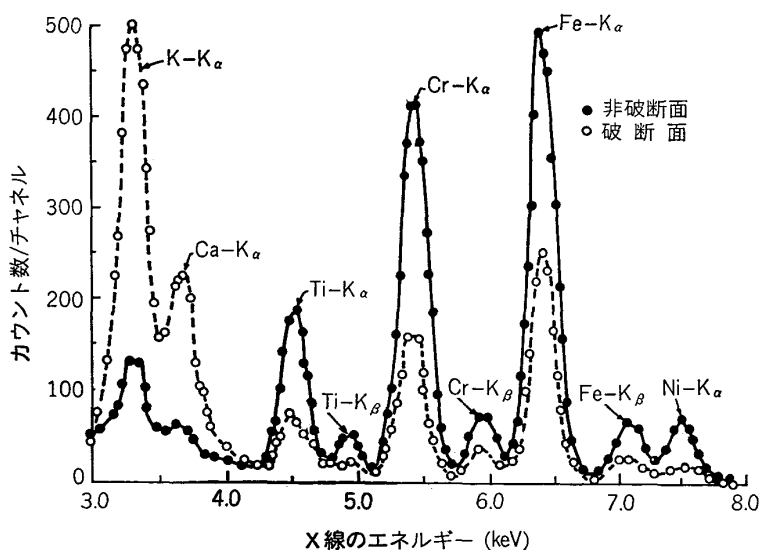
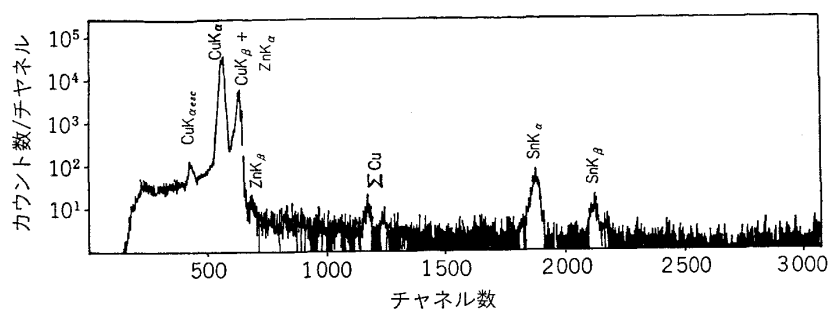


図21 A-286 合金製タービンホイールの非破壊面 (●) と破壊面 (○) の PIXE スペクトル³⁰⁾



入射 α 粒子のエネルギー : 31.6 MeV
(=0.79 MeV/amu)

図22 ドイツ硬貨 (2 ペニヒ) の PIXE スペクトル³¹⁾

表 5 A-286 合金製タービンホイール第一列 Hand-book of metals の標準値, 第二列非破壊部, 第三列破断面, 第四列非破壊部と破壊部間の差³⁰⁾

元素	A-286 (at%)	非破壊部 (at%)	破壊部 (at%)	差 (%)
Ni	25.1	21.5	12.2	-43
Cr	16.3	16.5	13.1	-21
Ti	2.4	2.7	2.3	-15
Fe	54.0	56.7	56.3	0
Ca	0.0	0.27	1.9	+700
K	0.0	0.32	2.5	+780

利用し得る³⁰⁾. 高温 (1100°F) で使用されたタービンホイール (鉄基合金 A-286) の破面と非破面の分析データを図 21 に示す. このスペクトルから見積もられた各元素の原子濃度を表 5 に示した. 破面では Ti, Cr, Ni の減少と K, Ca の増加が認められる. 後者の増加は, この発電所が海岸に立地していたことから, 海水組成の一部が腐食生成物中に混入してきたものと理解される.

4.4 厚い試料への応用

単一組成のマトリックス中に, 微量の不純物を含む試料では, 試料が例え厚くても, 組成の見積りはそれほど困難ではない. しかし, 主成分に近い元素が 3 種類以上含まれている厚い試料では, 計算に少し工夫を要する.

観測された X 線強度を I_i , 原子番号 Z_i , 原子重量 A_i とすると,

$$I_i \propto \frac{P_i L \varepsilon_i^{eff}}{A_i} \int_0^{x_{max}} \sigma_i^{prod}(E_p(x)) e^{-\mu_i x \cot \theta} dx \quad \dots \dots \dots (1)$$

と書ける. ここで, P_i は i 元素の重量%, L はアボガドロ数, ε_i^{eff} は i 原子から発光する特性 X 線の検出効率, x_{max} は試料中のイオンの飛程, σ_i^{prod} は深さ x のところでの特性 X 線の発生断面積, μ_i は試料中各元素による X 線の吸収係数, θ は試料に立てた法線とイオンビームのなす角である. この式と測定値から, 各元素濃度の初期値を決め, 初期値から二回目の濃度を定める. これら操作をくり返し, 計算値と測定値が一致するまで計算を続ける. これらの方法を使つた, ドイツの 2 ペニヒ硬貨の分析結果を図 22 に示す³¹⁾. 予定の組成にたいして分析値は Cu (95%~92.17±0.24), Sn (4%~3.92±0.23), Zn (1%~0.91±0.07) となつた.

4.5 重元素マトリックス中の軽元素分析

プロトンの加速を 1 MeV 以下にすると, $Z > 30$ 以上

の元素の K 殻イオン化断面積は非常に小さくなる. また, 連続 X 線に起因するバックグラウンドは, この条件下では低エネルギー側にシフトする. これら二つの理由から, 重元素マトリックス中の軽元素の検出限界が下がり, 例えば, $Z=12(\text{Mg}) \sim Z=26(\text{Fe})$ の不純物は, 350 keV プロトン励起では 100 ppm 以下でも検出可能となる. 一方, 低加速エネルギーによる入射イオンの飛程の減少と低エネルギー X 線の物質による吸収が大きいことから, この方法は表層部分の分析感度の上昇につながる.

高純度 An (99.999%) 薄膜中の Fe 不純物の検出を図 23 の上部に示した³²⁾. また, この Au 膜を In と接触させながら, CO 雰囲気中でステンレス鋼と Cu の容器中で加熱後, HCl 溶液に焼入れると図 8 の下図のように不純物で汚染される. 不純物濃度は Ca (2%), Cr (100 ppm), Mn (150 ppm), Fe (0.4%), Cu (0.5%) であつた.

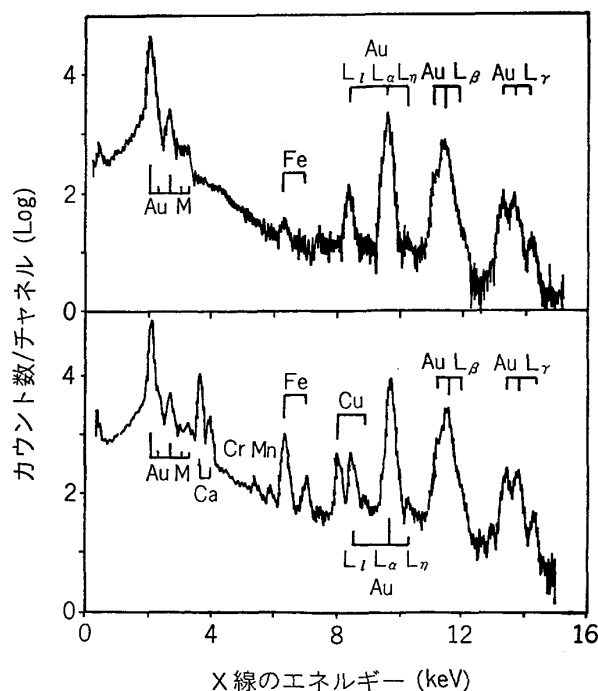


図23 金 (99.999%) 膜中あるいは膜上の不純物 (上) とステンレスと銅でできた容器中で加熱後 HCl 中に焼入れ (下) した Au 上の不純物, プロトンのエネルギー : 350 keV³²⁾

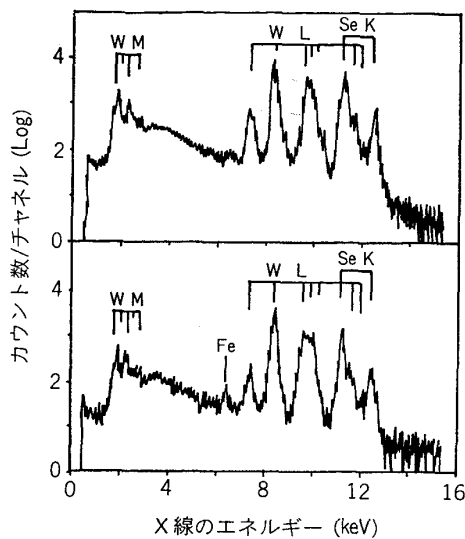


図24 Se 蒸気に触れた W 膜表面 (上) とバルク状 WSe_2 からの PIXE スペクトル, プロトンのエネルギー: 350 keV

表面層検出の一例を図 24 に示す. この図は, W 薄膜を Se 蒸気にさらし, 表面だけを変質させたものを上に, また WSe_2 のバルクからのスペクトルを下に示した. この図から明らかなように, W の表面 100 Å 程度は少なくとも WSe_2 で覆われている.

紙数の関係で, PIXE の利用法のうち, 金属に関係しそうなデータの一部を紹介したに過ぎない. この方法は加速器を利用するため, まだ市販の分析装置になるまでには完成していないが, 近い将来, 金属を含めた材料研究に広く応用されている日がくることを確信している. また, 放出 X 線を単結晶を使つて分光すれば, 試料中の原子の化学結合状態の情報も得られるため, 用途は更に格段に広がる.

5. おわりに

大型加速器を用いる SOR の応用や, また, 分析機器中で荷電粒子照射をスパターに用いる場合などにはつれなかつた. 加速器を用いる分析は, 原理もでそい手法もほぼ確立され, 優れた利用面でのアイデアが待たれる段階である. もつとも, マイクロビームによる走査分析には, 現在装置面や技術面で研究開発に努力がはらわれている.

文 献

- 1) T. NOZAKI, Y. YATSURUGI, N. AKIYAMA, Y. ENDO and Y. MAKIDE: J. Radioanal. Chem., 19 (1974), p. 109
- 2) T. NOZAKI: J. Radioanal. Chem., 70 (1982), p. 329
- 3) Ch. ENGELMANN, J. GOSSET, M. LOEUILLET, A. MARSSCHAL, P. OSSART and M. BOISSIER: Modern Trends in Activation Analysis (Symposium Proceeding), p. 825 (1969) [NBS

- Special Publ. 312]
- 4) H. FUKUSHIMA, T. KIMURA, H. HAMAGUCHI, T. NOZAKI, Y. ITOH and Y. OHKUBO: J. Radioanal. Chem., In Press.
- 5) Y. YATSURUGI, N. AKIYAMA, Y. ENDO and T. NOZAKI: J. Electrochem. Soc., 120 (1973), p. 975
- 6) Y. ITOH and T. NOZAKI, Jpn. J. Appl. Phys., 24 (1985), p. 279
- 7) N. SUZUKI and K. MASAMOTO: 東北大 CYRIC Annual Rep. (1980), p. 199
- 8) T. NOZAKI, M. IWAMOTO, K. USAMI, K. MUKAI and A. HIRAIWA: J. Radioanal. Chem., 52 (1979), p. 449
- 9) E. YAGI, A. KOYAMA, S. NAKAMURA, H. SAKAIRI and R. R. HASIGUTI: Jpn. J. Appl. Phys., 24 (1984), p. 137
- 10) S. M. MYERS, S. T. PICRAUX and T. S. PREVENDER: Phys. Rev., 9 (1974), p. 3953
- 11) B. TERREAULT, J. G. MARTEL, R. G. ST-JACQUES and J. L'ECUYER: J. Vac. Sci. Technol., 14 (1977), p. 492
- 12) B. L. COHEN, C. L. FINK and J. H. DEGNAN: J. Appl. Phys., 43 (1972), p. 19
- 13) B. L. DOYLE and P. S. PEERCY: Appl. Phys. Lett., 34 (1979), p. 811
- 14) W. A. LANFORD: Nucl. Instr. Meth., 149 (1978), p. 1
- 15) A. TUROS, L. WIELUNSKI and A. BARCZ: Nucl. Instr. Meth., 111 (1973), p. 605
- 16) Ion Beam Handbook for Materials Analysis, ed. by J. W. MAYER and E. RIMINI (1977) [Academic Press]
- 17) W.-K. CHU, J. W. MAYER and Marc-A. NICOLET: Backscattering Spectroscopy (1978) [Academic Press]
- 18) J. BØTTINGER: J. Nucl. Mater., 78 (1978), p. 161
- 19) 藤本文範: 真空, 26 (1983), p. 120
- 20) 小沢国夫: Radioisotopes, 34 (1985), p. 697
- 21) E. YAGI, T. KOBAYASHI, S. NAKAMURA, Y. FUKAI and K. WATANABE: Phys. Rev., 31B (1985), p. 1640
- 22) E. YAGI, T. KOBAYASHI, S. NAKAMURA, F. KANO, K. WATANABE, Y. FUKAI and S. KOIKE: Phys. Rev., 33B (1986), p. 5121
- 23) S. T. PICRAUX: Treatise on Materials Science and Technology-Ion Implantation-, ed. by J. K. HIRVONEN, 18 (1980), p. 135 [Academic Press]
- 24) F. BESENBACHER, J. BØTTINGER and S. M. MYERS: J. Appl. Phys., 53 (1982), 3536
- 25) E. LIGEON, R. DANIELOU, J. FONTENILLE and R. EYMERY: J. Appl. Phys., 59 (1986), p. 108
- 26) S. T. PICRAUX and F. L. VOOK: Application of Ion Beam to Metals, ed. by S. T. PICRAUX, E. P. EERNISSE and F. L. VOOK (1974), p. 407 [Plenum Press]
- 27) T. B. JOHANSSON, R. AKSELSSON and S. A. E. JOHANSSON: Nucl. Instr. Meth., 84 (1970), p. 141
- 28) R. P. H. GARTEN, K. O. GROENEVELD, K. H.

-
- KÖNIG and J. SCHADER: IEEE, 75C (1979), p. 1381
- 28) 富田道男, 生地 望, 高木康夫, 入江孝年, 向坂正勝: 日本原子力学会誌, 23 (1981), p. 674
- 29) R. MANN, C. BAUER, P. GIPPNER and W. RUDOLPH: J. Radioanal. Chem., 50 (1979), p. 217
- 30) B. D. STARTWELL and P. B. NEEDHAM Jr.: Adv. X-ray Anal., 19 (1976), p. 293
- 31) K. G. BAUER, Q. FAZLY, T. MAYER-KUCKUK, H. MOMMSEN: and P. SCHÜRKE: Nucl. Instr. Meth., 148 (1978), p. 407
- 32) G. LINDNER: Nucl. Instr. Meth., 3B (1984), p. 130
-