

## 荷電粒子（高崎）：イオンビームを用いる分析法と応用例

佐藤 隆博

### 1 はじめに

イオンビームはイオンを電場で加速した荷電粒子ビームの一種であり、電場や磁場によって容易にエネルギーや方向を制御することができる。ターゲットにイオンビームを入射すると、散乱、励起、スパッタリング、核反応等によって、イオン、電子、エックス線、ガンマ線等の二次放射線が放出される（図1）。イオンビームを用いた分析技術では、これらの二次放射線を検出することで、ターゲット内の元素組成等の情報を得ることができる。

元々、原子核の励起状態や不安定核の生成崩壊過程の研究を目的として国内外で多数導入された静電加速器等による MeV 級軽イオンビームが図1のように物質と様

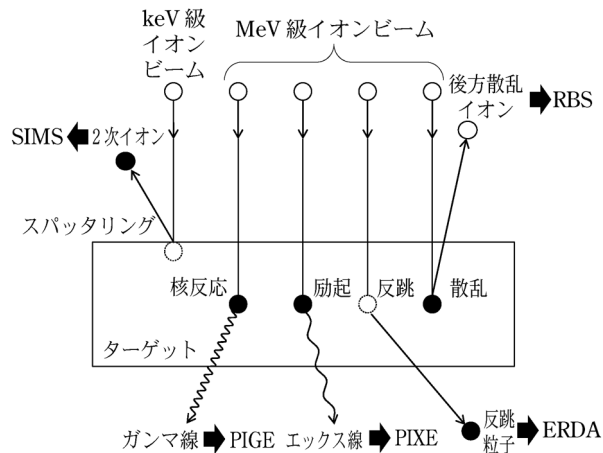


図1 イオンビームと物質の相互作用とイオンビーム分析技術

々な相互作用を行うという特徴を生かし、今日ではプローブとして元素分析等に活用されている。本稿では、イオンビーム分析のうち、ラザフォード後方散乱（Rutherford back-scattering, RBS）分析法、粒子励起エックス線放出（particle induced X-ray emission, PIXE）分析法、粒子励起ガンマ線放出（particle induced gamma-ray emission, PIGE）分析法について紹介する。

### 2 RBS 分析法

MeV 級のイオンビームがターゲット内の原子核と相互作用して後方に弾性散乱されることをラザフォード後方散乱と呼ぶ。RBS 分析法では、この散乱イオンのエネルギーを測定することで、ターゲット内の原子の質量と厚さを決定する。図2に単一元素で構成された薄いターゲットの RBS スペクトルの模式図を示す。この時、ターゲットの厚さ  $t$  は以下の式で表される。

$$t = (kE_0 - E_1) / \left\{ \frac{kS(E_0)}{\cos \theta_0} + \frac{S(E_1)}{\cos \theta_1} \right\}$$

ここで、 $E_0$  は入射イオンのエネルギー、 $S(E)$  はエネルギー  $E$  のイオンに対する阻止能である。また  $k$  は kinematic factor と呼ばれ以下の式で表される。

$$k = \left( \frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 (\sin \theta)^2}}{m_1 + m_2} \right)^2$$

ここで、 $m_1$  と  $m_2$  はそれぞれイオンの質量とターゲット原子の質量である。一般的に、ターゲットは複数元素

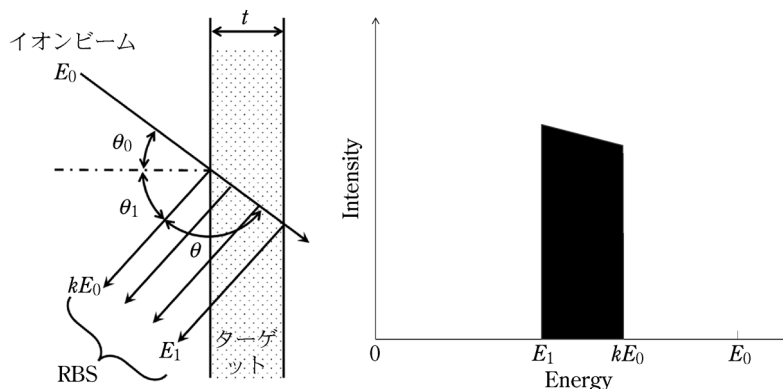


図2 単一元素で構成された薄いターゲットの RBS スペクトルの模式図

を含む複数の層で構成されている。このため多くの場合、得られる RBS スペクトルは複雑になるため、SIMNRA<sup>1)</sup>などのソフトウェアを用いてフィッティングを施すと、原子の種類や深さ方向の分布に関する情報が得られる。

### 3 RBS 分析法の利用例

酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) は、白色の顔料として広く使用されているが、誘電材料、反射防止コーティング材、ガスセンサ、光触媒等に使用されている。特に光触媒として注目されており<sup>2)</sup>、有機金属化学気相成長法 (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) 等によって作製した薄膜結晶の組成や厚さを把握することは、高品質な光触媒材料を作製する上で重要である。

図 3 は、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) 基板の上に 500 nm の厚さのルチル型の TiO<sub>2</sub> (100) 膜を形成したターゲットに、2.0 MeV のヘリウムビームを照射して得た RBS スペクトルである。この RBS スペクトルでは、TiO<sub>2</sub> 膜と  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板に由来するピークを明確に分離して認識する

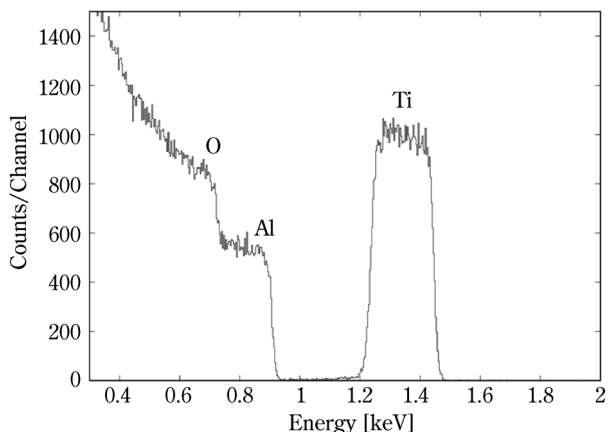


図 3  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の上に 500 nm の厚さの酸化チタンを成膜したターゲットに 2.0 MeV のヘリウムビームを照射して得た RBS スペクトル<sup>3)</sup>

ことができた。1.45 MeV と 0.9 MeV のピークは、TiO<sub>2</sub> 膜のチタンと  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板のアルミニウムに対応している。このピーク強度から、RBS の深さ方向の分解能 (10 nm) の範囲内では、高品質の TiO<sub>2</sub> 膜が  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板表面から成長し、界面においてはチタンとアルミニウムが混ざっていないことがわかった<sup>3)</sup>。

### 4 PIXE 分析法

PIXE 分析法は 1970 年に Johansson らによって世界で最初に試みられた<sup>4)</sup>。その後、10<sup>-12</sup> g のチタンとカルシウムの検出に成功し、世界各国で活発に研究が行われるようになり、1976 年に第 1 回「PIXE とその分析応用」に関する国際会議が開催された<sup>5)</sup>。日本では、森田らにより 1972 年頃から Si(Li) 半導体を用いた X 線検出器による PIXE 分析法の基礎研究と応用研究が本格的に開始された<sup>6)</sup>。

特性エックス線の発生モードを図 4 に示す。イオンビームとの相互作用により、ターゲット内の元素の K 殻、L 殻等の内殻電子が電離され、外殻の電子が内殻に遷移する。その際の転移エネルギーは、オージェ電子と呼ばれる内殻電子の放出や特性エックス線として放射される。PIXE 分析法では、元素ごとに固有のエネルギーを持っている特性エックス線を検出することで元素の同定及び定量を行う。内殻電離断面積は非常に大きく、例えば 3 MeV 陽子ビームによるアルミニウムの K 殻電離断面積は約 300 barn であることや、電子ビームをプローブとして用いる場合に比べてバックグラウンドとなる制動放射が格段に少ないことから、PIXE 分析法は ppb レベルの高感度定量分析が可能である<sup>7)</sup>。

図 5 に PIXE 分析で得られるエックス線エネルギースペクトルの例を示す。これは、エネルギーが 3 MeV の陽子ビームをエアロゾル試料に照射して得られたスペクトルである。図 5 の個々のピークがエネルギーの異なる特性エックス線すなわち元素の種類を表し、ピーク

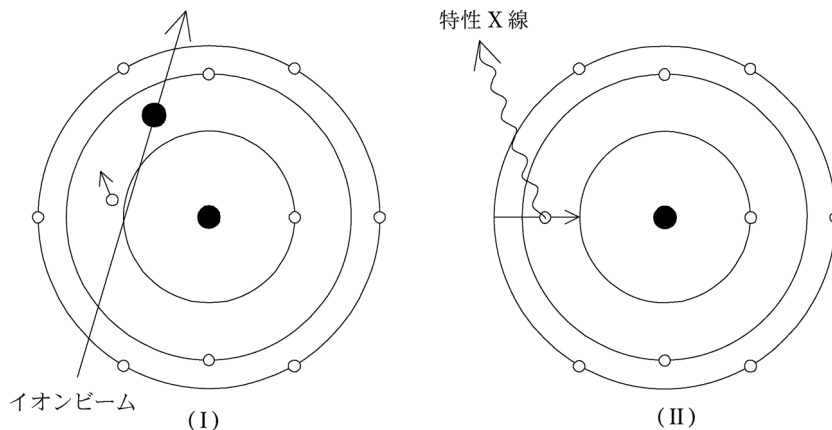


図 4 (I)陽子ビームの衝撃による内殻電離、(II)外殻の電子が内殻に遷移することによる特性 X 線の放射

面積がその元素の含有量に対応している。試料はニュークリポフィルタにエアロゾルをサンプリングしたもので、臭素 (Br) はフィルタに含まれている。また、有機膜を窓として用いてビームを大気中に取り出し試料に照射したので、大気中に約 1% 含まれるアルゴン (Ar) のピークが顕著に表れている。

通常、試料に照射するイオンビームの径は 2~3 mm なので、検出される微量元素が空間的に一様に分布しているのか、特定の部位に集中して分布しているのか区別できない。しかし、イオンビームを  $\mu\text{m}$  オーダにまで微細化することで、より局所的な情報が得られる。さら

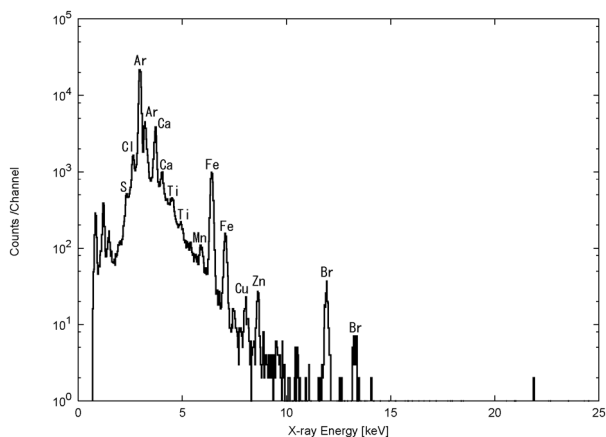


図 5 3 MeV の陽子ビームを照射して得られたエアロゾル試料の PIXE スペクトル  
大気中で分析を行ったので、大気中の Ar が顕著に表れている。

に、このマイクロビームを試料上で走査しながらエックス線スペクトルを収集すると、元素ごとの分布が得られる。このようなイオンマイクロビームを用いた PIXE 分析法をマイクロ PIXE と呼ぶ。1970 年代の初めに、イギリスの Harwell 研究所の Cookson らが 3 MV のペレットロン加速器からのプロトンビームを四重極電磁石を用いて集束させ初めてマイクロ PIXE を行った<sup>8)</sup>。その後、イギリスの Oxford 大学及びオーストラリアの Melbourne 大学をはじめ世界各国の研究グループによって空間分解能の向上や、データ収集・解析技術の開発、幅広い分野への利用研究が進められている<sup>9,10)</sup>。

日本でもマイクロ PIXE の開発が 1980 年代から行われた<sup>11)</sup>。細胞レベルの微小試料の分析を可能とする空間分解能を得るためのマイクロビーム装置の開発にはイオン源、加速器まで含めた技術開発が求められる。日本原子力研究所高崎研究所（現：量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所）は東北大学と協力し、 $0.25 \mu\text{m}$  という当時世界最高の空間分解能を有する軽イオンマイクロビーム装置を用い、生物医学試料を大気圧中で分析できる大気マイクロ PIXE 分析システムを開発した<sup>12)</sup>。

### 5 マイクロ PIXE の利用例 (アスベストの分析)

アスベストは天然に産出される鉱物で、蛇紋石及び角閃石に属する繊維状の無機ケイ酸塩である。熱や薬品に強く丈夫で安価であることから、建物の天井や壁への吹き付けや自動車のブレーキパッドや空調機のパッキンな

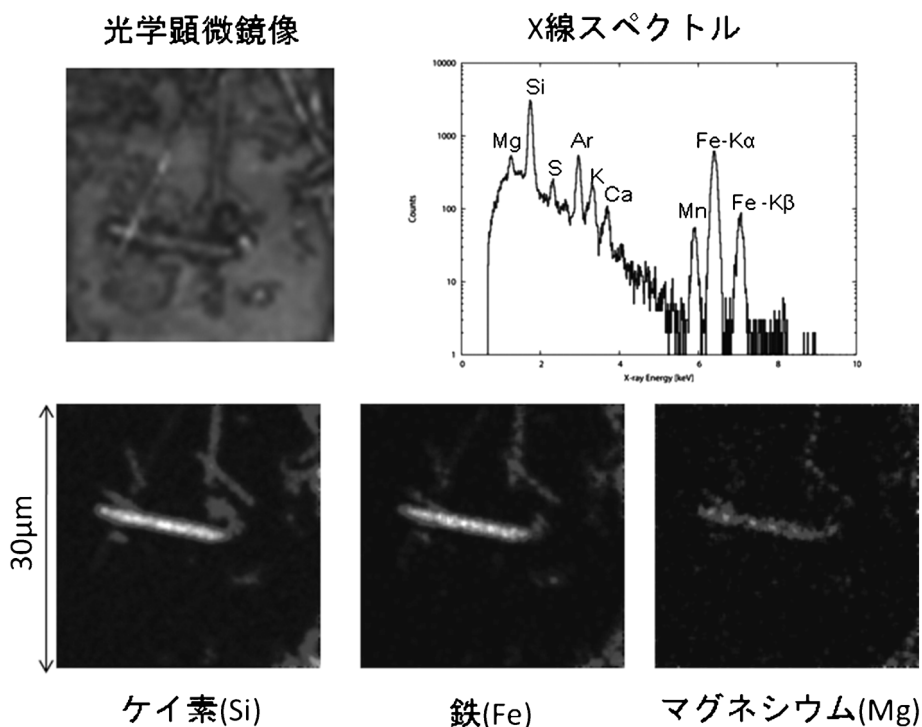


図 6 アスベスト試料のマイクロ PIXE 分析  
マグネシウム (Mg) が検出された。

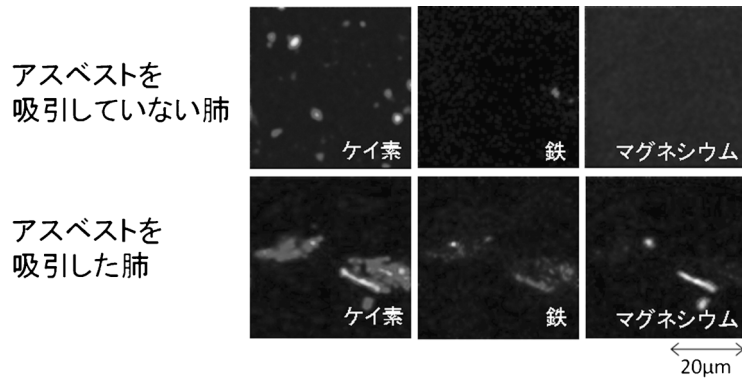


図7 肺ガン患者の肺組織のマイクロPIXE分析  
 上段 アスベスト吸引歴無し、下段 吸引歴あり。アスベストを吸引した肺では、ケイ素が針状に分布し、マグネシウムが検出された<sup>13)</sup>。

どで大量に使用されてきた。しかしながら、アスベストの吸引が肺がん等を引き起すことが明らかとなり、現在ではアスベストの使用は法律で禁止されている。アスベストによる肺がんの潜伏期間は数10年と長く、「静かな時限爆弾」とまで言われている。

マイクロPIXE分析法を用いれば、少量の肺組織を採取するだけで、その中に含まれる微小なアスベスト繊維についての元素分布や成分比の分析が可能である。分析結果から、患者が実際に吸引した量、アスベストの種類や吸引場所など、診断に有用な情報が得られる。図6に、アスベストのマイクロPIXE分析例を示す。工業的に広く利用されてきたアスベストは、クリソタイル（白石綿）、アモサイト（茶石綿）、クロシドライト（青石綿）の3種類であり、クリソタイルとアモサイトはマグネシウム（Mg）を含む。また、クロシドライトが最も毒性が強いとされている。図6の分析例ではマグネシウムが検出されたことから、このアスベストは毒性の強いクロシドライトではないと推定できる。

さらに、肺ガンを発症した患者の肺組織のマイクロPIXE分析例を図7に示す。アスベストの吸入歴のない肺では、ケイ素が一様に分散している。一方、アスベストの吸入歴がある肺では、ケイ素はアスベストの形状を反映し針状に分布している。また、その位置にはマグネシウムや鉄などの金属が多量に存在している。これらの結果から、アスベストが原因の肺ガン患者をマイクロPIXE分析によって容易に識別可能であることがわかる。また、検出されたアスベストは、マグネシウムを含んでいることから、クリソタイルもしくはアモサイトであると推定できた<sup>13)</sup>。

## 6 PIGE分析法

イオンビームとターゲット原子の相互作用による即発ガンマ線を検出するPIGE分析法では、ガンマ線のエネルギーがターゲット中の同位体の種類を表し、ガンマ線の強度が同位体の濃度の指標となる。PIGEはPIXEと

表1 PIGE分析法で用いられる主な核反応

元素	ガンマ線のエネルギー [keV]	核反応	備考
Li	429	${}^7\text{Li}(p, n\gamma){}^7\text{Be}$	$E_p > 3$ [MeV]
	478	${}^7\text{Li}(p, p'\gamma){}^7\text{Li}$	
Be	3562	${}^9\text{Be}(p, \alpha\gamma){}^6\text{Li}$	$E_p > 3.5$ [MeV]
	429	${}^{10}\text{B}(p, \alpha\gamma){}^7\text{Be}$	
B	718	${}^{10}\text{B}(p, p'\gamma){}^{10}\text{B}$	$E_p > 7.5$ [MeV]
	2125	${}^{11}\text{B}(p, p'\gamma){}^{11}\text{B}$	
	3089	${}^{13}\text{C}(p, p'\gamma){}^{13}\text{C}$	
C	4439	${}^{12}\text{C}(p, p'\gamma){}^{12}\text{C}$	$E_p > 5.4$ [MeV]
	2321	${}^{14}\text{N}(p, p'\gamma){}^{14}\text{N}$	
N	4439	${}^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$	$E_p > 7.5$ [MeV]
	495	${}^{16}\text{O}(p, \gamma){}^{17}\text{F}$	
O	871	${}^{17}\text{O}(p, p'\gamma){}^{17}\text{O}$	$E_p > 7.5$ [MeV]
	1982	${}^{18}\text{O}(p, p'\gamma){}^{18}\text{O}$	
	6129	${}^{16}\text{O}(p, p'\gamma){}^{16}\text{O}$	
	110	${}^{19}\text{F}(p, p'\gamma){}^{19}\text{F}$	
	197	${}^{19}\text{F}(p, p'\gamma){}^{19}\text{F}$	
F	6129	${}^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma){}^{16}\text{O}$	$E_p > 7.5$ [MeV]

※ $E_p$ ：陽子ビームのエネルギー

同様に、原理的にはあらゆる元素の分析に使用できる。実際の分析では対象元素に応じてPIXE分析法とPIGE分析法とが使い分けられている。特性X線のエネルギーが低く通常のX線検出器では検出が困難なりチウム、ホウ素、フッ素はPIXE分析法に適しておらず、PIGE分析法が利用されることが多い。

表1にPIGE分析法で主に利用される核反応を示す。PIGE分析法の感度はそれぞれの核反応断面積に依存し同位体ごとに大きく異なる。PIGE分析法でもマイクロPIXEと同様にイオンマイクロビームを用いることにより元素ごとの空間分布を得ることが可能である。この手法はマイクロPIGEと呼ばれる。さらに、イオンビームのエネルギーを変化させ共鳴核反応を利用することで、深さ方向の濃度分布を測定することもできる<sup>14)</sup>。

## 7 マイクロ PIGE の利用例 (リチウムイオン電池内のリチウム分析)

リチウムイオン電池 (LIB) は、充電過程ではリチウムを含む化合物である正極から負極側にリチウムイオンが電解質を移動して負極に取り込まれ、放電過程では負極にたまったリチウムイオンが電解質中を正極側に移動する。LIB は 500 回以上の充電が可能で、小型軽量かつメモリー効果 (電池に充電された電力を使い切らないうちに何度も浅い充電を繰り返すことで最大容量が小さくなる現象) がないなど、他の二次電池にない優れた特性を持っているため、昨今では、あらゆる電子機器にとって重要な部品となっている。LIB の開発に尽力した吉野ら 3 人に 2019 年のノーベル化学賞が授与されたことは記憶に新しい。

一般に LIB の負極にはグラファイトが用いられ、正極には  $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiFePO}_4$  といったリチウム化合物の  $0.01\sim 5\ \mu\text{m}$  の結晶粒子 (1 次粒子) が集合した  $1\sim 100\ \mu\text{m}$  の粒子 (2 次粒子) を導電性バインダで結合したものが用いられている。そのため、充放電時の正極におけるリチウムの挙動を  $\mu\text{m}$  の空間分解能で把握することは、LIB 開発上の重要な知見を与える。正極に  $\text{LiFePO}_4$  を用いた LIB の充電にともなうリチウム分布の変化をマイクロ PIGE によって測定した結果を図 8 に示す。20  $\mu\text{A}$  の定電流で充電し、50 分後、100 分後及び 150 分後のリチウム分布を測定したところ、充電の進行に伴って正極内のリチウムが減少していく様子の可視化に成功した<sup>15)</sup>。

## 8 イオン照射研究施設

高エネルギーイオンビームの生成には一般的に加速器を用いる。国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所のイオン照射研究施設 (Takasaki ion accelerators for advanced radiation application, TIARA) は、材料科学や生命科学の研究に最適なイオンビームを安定的に提供する世界でも唯一の施設である。図 9 に TIARA の鳥瞰図を示す。TIARA には、

K110 AVF サイクロトロン、3 MV タンデム加速器、3 MV シングルエンド加速器及び 400 kV イオン注入装置の四つの加速器があり、耐放射線材料、耐宇宙放射線性半導体デバイス材料、核融合炉材料、新機能性材料、新規分析技術、突然変異育種など多岐にわたる研究テーマに対応するために、水素からビスマスまでの幅広いイオン種と、20 keV から 620 MeV までの広いエネルギー領域をカバーしている。TIARA にある加速器がカバーするイオン種とそのエネルギー範囲を図 10 に示す。また、TIARA ではマイクロビーム、大面積均一ビーム、パルスビームなど、ニーズに合わせた様々な照射技術開

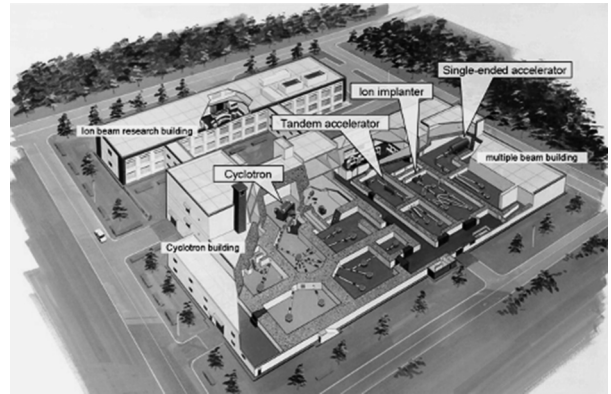


図 9 TIARA 内の加速器とビームラインの配置

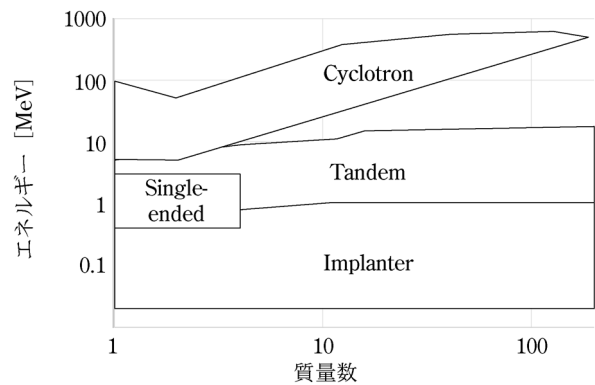


図 10 TIARA の 4 台の加速器で利用可能なビームのイオン種とエネルギー

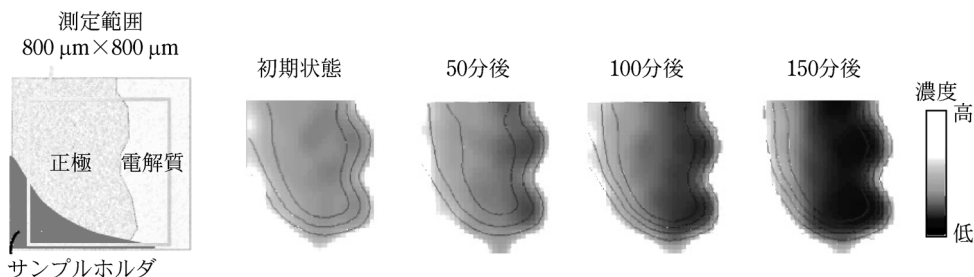


図 8 マイクロ PIGE で測定した充電に伴うリチウムの分布の変化

$\text{Li}(p,p'\gamma)$  による 478 keV のガンマ線の強度分布を、鉄の特性エックス線の強度分布で規格化した<sup>15)</sup>。

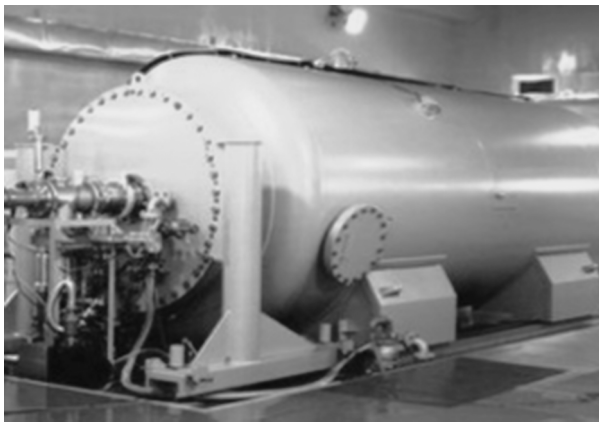


図 11 3 MV シングルエンド加速器の外観

発を継続している。

RBS 分析法, マイクロ PIXE, マイクロ PIGE には, 数 MeV 程度の軽イオンビームが適しており, TIARA では, 3 MV シングルエンド加速器 (NC3000B) (図 11) が使用されている。この加速器はマイクロビーム形成のために  $\pm 1 \times 10^{-5}$  という極めて高い電圧安定度を有しており, 0.4 MeV から 3 MeV のエネルギー範囲で,  $H^+$ ,  $D^+$ ,  $He^+$ ,  $e^-$  のビームの供給が可能である。

TIARA には施設共用制度があり, 研究開発を目的とした有償利用が可能である。もちろん, マイクロ PIXE, マイクロ PIGE, RBS 分析法も利用できる。利用申請から実際の実験までをサポートする相談窓口 (<https://www.qst.go.jp/site/qubs/1955.html>) があるので, 興味のある方はお気軽にご相談いただきたい。

## 9 おわりに

本稿では, イオンビームを用いた分析技術のうち, RBS, マイクロ PIXE 及びマイクロ PIGE について紹介した。高エネルギーイオンビームをプローブとする分析の技術開発の利用は LIB 電極材料の分析等の新たな分野にも広がっている。MeV 級の加速器やビームラインを要するため, イオンビームを用いる研究を実施できる場所は今のところ限られている。しかしながら, 最近, イオンマイクロビームと RBS 分析法を組み合わせたマイクロ RBS が受託分析会社である榊東レリサーチセンターに整備されるなど<sup>16)</sup>, 民間企業においてもイオンビーム分析の活用が広がってきている。今後も様々な分野においてイオンビームの活用が期待される。

## 文 献

- 1) M. Mayer : *AIP Conf. Proc.*, **475**, 541 (1999).
- 2) A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates : *Chem. Rev.*, **95**, 735 (1995).
- 3) S. Yamamoto, T. Sumita, Sugiharuto, A. Miyashita, H. Naramoto : *Thin Solid Films*, **401**, 88 (2001).
- 4) S. A. E. Johansson, J. L. Campbell : “*PIXE : a novel technique for elemental analysis*” (1988), (Wiley, New York).
- 5) S. A. E. Johansson : *Nucl. Instrum. Methods*, **142** (1977).
- 6) 石井慶造 : *Radioisotopes*, **49**, 411 (2000).
- 7) K. Ishii : *Quantum Beam Sci.*, **3**, 12 (2019).
- 8) F. Watt, G. W. Grime, J. A. Cookson : “*Principles and applications of high-energy ion microbeams*” (1987), (Adam Hilger, Bristol).
- 9) K. Traxel : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, **50**, 177 (1990).
- 10) B. E. Fischer : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, **30**, 284 (1988).
- 11) H. Koyama-Ito, S. Sun, I. Nishio, T. Tanaka, L. Grodzins : *Nucl. Instrum. Methods*, **181**, 149 (1981).
- 12) K. Ishii, A. Sugimoto, A. Tanaka, T. Satoh, S. Matsuyama, H. Yamazaki, C. Akama, T. Amartivan, H. Endoh, Y. Oishi, H. Yuki, S. Sugihara, M. Satoh, T. Kamiya, T. Sakai, K. Arakawa, M. Saidoh, S. Oikawa : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, **181**, 448 (2001).
- 13) Y. Shimizu, K. Dobashi, T. Kusakabe, T. Nagamine, M. Oikawa, T. Satoh, J. Haga, Y. Ishii, T. Ohkubo, T. Kamiya, K. Arakawa, T. Sano, S. Tanaka, K. Shimizu, S. Matsuzaki, M. Utsugi, M. Mori : *Int. J. Immunopathol. Pharmacol.*, **21**, 567 (2008).
- 14) L. Beck, J. N. Barrandon : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, **61**, 100 (1991).
- 15) A. Yamazaki, Y. Orikasa, K. Chen, Y. Uchimoto, T. Kamiya, M. Koka, T. Satoh, K. Mima, Y. Kato, K. Fujita : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, **371**, 298 (2016).
- 16) M. Saito, Y. Hayashi, S. Kosaka, J. Yahiro, M. Miwa, S. Toyama, S. Matsuyama : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, **492**, 23 (2021).



佐藤隆博 (Takahiro SATOH)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学部門 高崎量子応用研究所 (〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233)。東北大学大学院工学研究科。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》イオンマイクロビーム技術の開発と応用。《主な著書》“Lithium-Ion Batteries: Overview, Simulation, and Diagnostics”, chapters 4 & 5, (Jenny Stanford Publishing) (2019)。《趣味》サッカー。

E-mail : satoh.takahiro@qst.go.jp