中性子核反応による軽元素の深さ方向分析

米 沢 伸 四 郎

公益財団法人 日本国際問題研究所 軍縮・不拡散促進センター
〒100-0013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 8-1 虎の門三井ビル三階

(2012 年 1 月 17 日受付；2012 年 3 月 22 日掲載決定)

Depth Profiling of Light Elements using Neutron Induced Reactions

Chushiro YONEZAWA

Center for the Promotion of Disarmament and Non-Proliferation,
Japan Institute of International Affairs
3rd Floor Toranomon Mitsui Bldg., 3-8-1 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0013

(Received January 17, 2012 ; Accepted March 22, 2012)

Neutron depth profiling (NDP) is a non-destructive analytical technique used for the analysis of elemental depth distributions at the near surface of materials. Profiles are determined by measuring the energy loss of charged particles produced by (n, α) or (n, p) reactions. Technologically important light elements like B and Li are easily analyzed which are not often possible to accurately analyze by other methods. Since the use of cold neutron beams for NDP guided from nuclear reactors, the applications have expanded substantially including microelectronics. This paper reviews the fundamental principle and characteristics, analysis systems and method, as well as uses of NDP. As for applications of NDP, the paper focuses on modern applications reported since 1990s ; such as diamond, diamond like carbon (DLC) and cubic-boron nitride (c-BN), electrochromic devices, lithium ion batteries, nuclear fusion reactor materials, and high level radioactive-waste processing related materials. Finally, the author suggests starting an NDP research program using low energy guided neutrons at JRR-3M in Japan.

KEYWORDS : neutron depth profiling, light elements, boron, lithium, (n, α) or (n, p) reactions

1. は じ め に

(n, α) あるいは (n, p) 反応断面積が大きな、ホウ素 (B) およびリチウム (Li) 等の軽元素の中性子照射によって発生する荷電粒子のエネルギー損失から、これらの元素の深さ方向の濃度分布を求めることができる。この分析法は、中性子深さ方向分析 (NDP, Neutron Depth Profiling) と呼ばれ、1972 年 Ziegler らによって最初に報告された¹⁾。NDP はその後ハンガリー²⁾、ドイツ³⁾、チェコスロバキア⁴⁾、旧ソ連⁵⁾などでも研究された。その後、1984 年米国 NBS (NIST, National Institute Standards and Technology の前身) の研究炉 NBSR に NDP 専用の装置が設置され⁶⁾、研究が本格的に行われるように

なった。NBSR には、その後冷中性子ガイドビーム施設が設置され、NDP はさらに高感度になり、多方面の分野に応用されてきた^{7,8)}。NBSR での研究開始と同時期、我が国でも武蔵工業大学 (現在の東京都市大学) の研究炉を使用し、NDP によるシリコン中の B の拡散係数の測定が行われ、太陽電池の寿命に影響する基礎データが報告された⁹⁾。一方、ドイツの Biersack と Fink らは、Ziegler らの研究とほぼ同じ時期から、NDP と同様の手法による粒子のチャネリングおよびブロッキング効果の研究を行い¹⁰⁾、100 編以上の論文を発表している。しかし、これらの研究は NDP と目的が異なるので、本稿では取り上げない。

NDP は、同種のほかの方法では分析が困難な B, Li, N 等の軽元素の試料表面から数 μm までの非破壊深さ方向分析法として、各種半導体材料およびその素子、薄

Table 1. List of NDP applicable elements (Ref. 14)

Elem.	Reaction	Abund. (%)	Particle energy (keV)		Cross-section (barn)	DL** (atoms/cm ²)
He	³ He (n,p) ³ H	0.00014	572	191	5333	1.5×10^{12}
Li	⁶ Li (n, α) ³ H	7.5	2055	2727	940	9.0×10^{12}
B	¹⁰ B (n, α) ⁷ Li	19.9	1472	840	3837	2.1×10^{12}
N	¹⁴ N (n,p) ¹⁴ C	99.6	584	42	1.83	4.5×10^{15}
O	¹⁷ O (n, α) ¹⁴ C	0.038	1413	404	0.24	3.5×10^{16}
S	³³ S (n, α) ³⁰ Si	0.75	3081	411	0.19	6.0×10^{16}
Cl	³⁵ Cl (n,p) ³⁵ S	75.8	598	17	0.49	1.7×10^{16}
K*	⁴⁰ K (n,p) ⁴⁰ Ar	0.012	2231	56	4.4	1.9×10^{15}
Be*	⁷ Be (n,p) ⁷ Li		1438	207	48000	1.7×10^{11}
Na*	²² Na (n,p) ²² Ne		2247	103	31000	2.3×10^{11}
Ni*	⁵⁹ Ni (n, α) ⁵⁶ Fe		4757	340	12.3	7.0×10^{14}

* Radioactive nuclide ; ** Detection limit based on 0.1 counts per second, 0.1% detector solid angle and a neutron intensity of $6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$.

膜，多層膜，Li イオン電池，核融合炉材料，高レベル放射性廃棄物等幅広い分野に応用され，これまで 100 編を超える論文が発表されている。NDP の解説も数多くあるが，中でも NIST の Downing らによる解説^{11~14)}は最も参考になる。我が国における NDP の研究例が少ないため，日本語の解説はほとんど見当たらないが，文献 15) には一部取り上げられている。また，Downing が作成した NDP のホームページ¹⁶⁾には，NDP の原理や応用等とともに，2006 年までの論文リストも掲載されている。本稿では，NDP の原理および特徴，装置および分析法，そして 1990 年代以降の応用例を解説する。

2. 原理および特徴

2.1 NDP の原理

(n, α) および (n,p) 反応断面積が大きく，NDP が適用可能な元素の同位体とその核データを Table 1 に示す。この中で最も適用例が多い ¹⁰B を例に，NDP の原理を紹介する。天然に 19.9% 含まれる ¹⁰B に低エネルギー中性子を照射すると，次のように反応する。

¹⁰B の場合，94% が γ 線放出を伴った (1) 式の反応が，そして残り 6% は γ 線放出を伴わない (2) 式の反応が起こる。(1) と (2) 式の合計反応断面積は，3837 barn と非常に大きい。反応で生成する 4 種類の粒子は，Q 値から決まる固有のエネルギーを持ち，等方的に放出される。しかし，個々の反応で生成する ⁴He と ⁷Li はそれぞれ反対方向に放出される。⁴He と ⁷Li 粒子は，マトリックス原子の電子と相互作用をしてエネルギーを失っていくが，失うエネルギー量はそれらの粒子が通過する物質

Fig. 1. Charged particle spectra obtained from a surface deposit of B and from the B distribution in 740 nm of borosilicate glass.¹⁴⁾

(Reprinted with permission from ref. 14. Copyright 1995, IOP Publishing Ltd.)

の種類と距離に依存する。Fig. 1 には，表面に B を薄く蒸着した試料と，740 nm 厚のホウ珪酸ガラス試料に中性子照射し，試料面に対して 90° の角度で測定される粒子のエネルギースペクトルを示す。ここでは，空気による粒子の吸収を防ぐため，試料の中性子照射と測定は真空中で行われている。(1) および (2) 式で生成した 4 種類の ⁴He と ⁷Li 粒子は，試料厚に応じた広がりを持つピークとして観察される。

検出器で測定される粒子エネルギーと，その放出源の深さ x の関係は次式で表される。

$$x = \int_{E(x)}^{E_0} dE/S(E) \quad (3)$$

ここで， E_0 は粒子の初期エネルギー， $E(x)$ はある物質中の深さ x から放出されて検出される粒子エネルギー，そして $S(E)$ は粒子に対する物質の阻止能である。Fig. 2

にはシリコン中における 1472 keV ^4He 粒子の透過距離とそのエネルギーの関係を示す。図より、1472 keV ^4He によって約 4 μm の深さまでの濃度分布を測定できることが分かる。

2.2 NDP の特徴

(n, α) および (n, p) 反応断面積は、 $1/v$ 則によって中性子エネルギーの平方根に反比例して大きくなる。このため、低エネルギーの冷中性子 (約 5 meV) による分析感度は、熱中性子 (25 meV) に比べて 2 倍以上も高い。また、照射する中性子のエネルギーは meV と低く、反応率も小さいことから、試料の放射線損傷がなく、生成する放射能も無視することができる。このようなことから、NDP は完全な非破壊分析法で、一度測定した試料を加熱や化学処理等をしてから再測定することも、またほかの分析法で分析することもできる。

(n, α) および (n, p) 反応断面積が大きな同位体は限られ、使用する放射線検出器は粒子以外の放射線に対して感度が低いため、共存元素の妨害がほとんどない。また、核反応で生成する粒子エネルギーは keV オーダーと高いため、共存元素の化学的影響もない。さらに、標準試料との比較によって元素を簡単に定量することができる。このような理由により、NDP は同種の他の分析法よりも正確さが優れている。

競合する分析法の 2 次イオン質量分析 (SIMS) に比べ、NDP は深さ分解能が劣るが、正確さが優れている。また、原理が類似なラザフォード後方散乱 (RBS) とは良い相補関係にあり、NDP は RBS で分析が難しい軽元素に有効である。これまで、 ^3He , ^6Li , ^{10}B , ^{14}N , ^{17}O の NDP が報告されている。

Fig. 2. The relationship between measured energy and depth for the 1472 keV ^4He particles produced by ^{10}B (n, α) ^7Li reactions in silicon.¹⁴⁾ (Reprinted with permission from ref. 14. Copyright 1995, IOP Publishing Ltd.)

3. 装置および分析方法

3.1 装置

NDP 装置は、中性子源、真空チェンバー、粒子線スペクトロメータ、そして中性子ビームストッパーから構成する。1990 年代以降も NDP 研究に利用されている装置を **Table 2** に示す。この中で、NIST の装置が最も高性能で、研究報告数も圧倒的に多い。

中性子源：研究炉の水平実験孔からの熱中性子ビーム、あるいは冷中性子等のガイドビームが中性子源に用いられる。NIST では、初め NBSR の水平実験孔に装置が設置された⁶⁾。その後、NBSR には冷中性子ガイドビーム施設が設置されたので、そのビームを使用する NDP 装置が設置された^{7, 8)}。NBSR の冷中性子ビームは、初め D_2O 氷の中性子源とサファイアフィルターを使用した直線ガイド管によるものであったが、その後液体軽水素の中性子源とスーパーミラー型曲線ガイド管に代わった。冷中性子ガイドビームは、NDP のノイズ源となる γ 線と高速中性子をほとんど含まない純度の高い低エネルギー中性子が得られるので、NDP に最も適している。NIST 以外の装置は、すべて水平実験孔のビームを使用している。放射性核種の中性子源は、中性子束が低いいため NDP への使用例はないが、 ^{252}Cf の中性子を低温の減速材で減速し、中性子レンズで集束したマイクロビームによる NDP が提案されている¹⁴⁾。

真空チェンバー：(n, α) および (n, p) 反応で生成する粒子を効率良く測定するため、試料の中性子照射と粒子線の検出は真空チェンバー内で行われる。NIST の真空チェンバーとその中に設置される試料と検出器の配置を **Fig. 3** に示す。真空チェンバーは、直径 60 cm の円筒形ステンレス容器で、中性子ビームの出入り口には薄いアルミニウム板が取り付けられ、粒子線測定におけるマイクロフォニック雑音を避けるため、振動の少ないターボ分子ポンプによって 10^{-2} Pa に減圧されている。試料はビームに対して 45° の角度で取り付けられ、放出され

Table 2. List of NDP facilities recently utilized

Institution	Location	Neutron flux ($\text{n}/\text{cm}^2 \text{ s}$)	Ref.
NIST	USA	2.5×10^9	7), 8)
Penn State Univ.	USA	3×10^7	17)
Univ. Texas, Austin	USA	1.24×10^8	18)
Texas A & M Univ.	USA	1.4×10^7	19)
Chalk River Nucl. Lab.	Canada	3×10^7	20)
Inst. Nucl. Phys.	Czech Rep.	1.39×10^8	21)
Delft Univ. Technol.	Netherlands	3×10^7	22)
Bhabha At. Res. Cent.	India	$\approx 10^6$	23)

Fig. 3. A top view of the sample chamber for the NIST NDP system.¹⁴⁾

(Reprinted with permission from ref. 14. Copyright 1995, IOP Publishing Ltd.)

る粒子は、試料面に対して垂直 ($\theta=0^\circ$) に固定した位置と角度 $\theta=0\sim90^\circ$ に変更可能な2台の表面障壁型シリコン検出器 (SSD) で測定される。後者の検出器は、深さ分解能を高めるため、試料の垂直面よりもさらに大きな角度での測定に使用される。検出器に異なる角度からの粒子線の入射を防ぐため、検出器前面には幅1mmのスリットが取り付けられている。中性子ビームの大きさは約 15 cm^2 で、試料位置における中性子束は $2.5 \times 10^9\text{ ncm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ (熱中性子相当)⁸⁾である。ビームの大きさは試料と分析目的によって変えられる。測定中の中性子ビーム強度は、チェンバーのビーム取り入れ口に設置されたフィッションチェンバー型中性子検出器によってモニターされる。試料および検出器などの固定と駆動用部品は、中性子による放射化量が少ないAl製で、最大直径30cmのシリコンウエハーを外部からの操作によって種々の位置で測定できるようになっている。

粒子線スペクトロメータ：粒子線の検出には、SSDが最も多く用いられる。検出器のエネルギー分解能を高めるためには、結晶厚と電極として表面に蒸着される金の厚さをできるだけ薄くしたものが良い。SSD以外には、PINフォトダイオードやマイクロチャンネルプレート (MCP) なども用いられることがある。粒子線スペクトル測定と中性子ビームモニタリングの電子回路は、通常の放射線計測に使用されるものと変わらないので、ここでは紹介しない。NISTのNDP測定システムの電子回路構成は文献12)を参考にされたい。

3.2 分析方法

粒子線スペクトロメータのエネルギー校正： ^{241}Am の α 線源、および ^{10}B を薄く蒸着した試料に中性子照射して得られる粒子線を使用して校正する。

NDP測定：試料を真空チェンバーにセットし、減圧

Fig. 4. Comparison of B depth profiles obtained from the ^4He and ^7Li charged particle spectra.³⁰⁾

(Reprinted with permission from ref. 30. Copyright 1998, Elsevier Science)

下で中性子ビームを照射しながら粒子のエネルギースペクトルを測定する。測定時間は、NISTの装置で通常30~60分間程度であるが、低濃度の試料や実験目的によっては数日間の場合もある。

データ解析：得られた粒子のエネルギースペクトルの注目する粒子ピークのエネルギー値を(3)式によって深さ値に変換し、元素の濃度分布曲線を作成する。測定された粒子のエネルギースペクトルには、スペクトロメータ固有のエネルギー分解能の広がりが含まれる。このため、予め測定されたスペクトロメータのエネルギー分解能関数によってスペクトルをデコンボリューションして分解能を補正する²⁴⁾。マトリックスに対する測定する粒子の阻止能は、文献25, 26)から得られる。試料が化合物や混合物の場合、粒子に対する各元素の阻止能をBraggの法則に従って計算²⁷⁾して求めることができる。しかし、粒子の阻止能データは限られているため、実際はTRIM²⁸⁾と呼ばれるモンテ・カルロ計算プログラムによって求められている。

標準物質：測定された濃度分布曲線の正確さの確認に有用な標準物質がNISTで作製されている²⁹⁾。この試料(NIST SRM2137)は、SIMSの校正用としてシリコンに ^{10}B をインプラントして調製された。試料中の ^{10}B 濃度分布はSIMSにより、 ^{10}B 量はNDPによって正確に分析され、認証値としてつけられている。

深さ分解能：測定する粒子と検出器の角度を変えることによって、深さ分解能を改善することができる。通常、 ^{10}B の分析には1472 keVの ^4He が使われるが、物質中の阻止能がそれより大きな840 keV ^7Li 粒子を使用すると深さ分解能がさらに良くなる³⁰⁾。Fig. 4には、 ^{10}B をドーピングしたダイヤモンド状非晶質炭素薄膜とドーピングしない膜を重ねた多層膜の ^4He と ^7Li によって測定された ^{10}B の深さ方向分布曲線を示す³⁰⁾。 ^4He では分離する

Fig. 5. Comparison of depth resolution for the B profile in silica measured at an angle normal (upper curve) to the sample and at an angle much larger than normal (lower curve).³¹⁾ (Reprinted with permission from ref. 31. Copyright 1985, American Vacuum Society)

ことができない膜間の濃度差を ^7Li によってはっきり分離することができる。

粒子の測定角度 (θ) は、これを大きくすることによって粒子の透過距離が大きくなり、単位深さ当りのエネルギー損失量が $1/\cos \theta$ 倍で大きくなるため分解能が良くなる。**Fig. 5** には、 ^{10}B をドーブしたシリコンを 1000°C でアニーリングした試料を、 $\theta=0^\circ$ と $\theta=75^\circ$ で測定した ^{10}B の分布曲線を示す³¹⁾。角度を大きくとることにより、アニーリングで生成した表面の酸化被膜層中の ^{10}B 分布がさらに明確になった。このような測定は、ダイヤモンド状多層膜にも適用された^{32, 33)}。以上のように、物質中の阻止能の大きな粒子を大きな θ で測定することにより、深さ分解能が良くなる。

同時計数法：(n, α) および (n, p) 反応では、2種類の粒子が同時に反対方向に放出される。それらの粒子の同時計数および飛行時間測定によって深さ分解能を向上させる試みもある。同時計数法では、深さ分解能の改善は大きくなく、試料を二つの粒子が透過できる厚さにしなければならないという制約もあるが、バックグラウンド計数が低下し、計数率が増加するため感度が大幅に改善される³⁴⁾。

飛行時間測定法：飛行時間 (TOF) 法は、粒子の飛行時間からより、精密なエネルギースペクトルを測定しようとするものである。この方法では、荷電粒子が試料表面から現れる際多量に放出される電子を検出し、これをスタート信号として粒子の飛行時間を測定しようとするものである³⁵⁻³⁷⁾。現在、時間特性が優れたマイクロチャンネルプレート (MCP) を粒子と電子の検出に用いて実験が行われているが、電子線の検出効率が低く、満

足のいく粒子スペクトルが得られていない。さらに電子の捕集効率を改善するため、磁場と電場の改良が検討されている。

4. 応 用

NDP は、p 型シリコン半導体のドーパントとして重要な B に最も高感度であることから、開発当初から B のインプラント研究や半導体材料開発に応用された。近年は、さらにマイクロ電子素子やエレクトロクロミック素子、そして Li イオン電池などの最先端電子素子等に応用が拡大されている。本稿では、1990 年代以降に報告された応用研究を紹介する。

ダイヤモンド、ダイヤモンド状炭素 (DLC) および立方晶窒化ホウ素 (c-BN)：B をドーブしたダイヤモンドは半導体となり、高温でも使用可能な高電流の電界効果トランジスタ (FET) への利用が期待されている。NDP は、 B_2H_6 を原料ガスに混合する化学蒸着法 (CVD) によって B をドーブした人工ダイヤモンド膜の合成研究に使われた^{38, 39)}。1100° でアニーリングしても ^{10}B 濃度分布に変化が少ないことから、B はダイヤモンド結晶の格子間よりもむしろ格子に配置されていると推定された¹⁴⁾。

一方 DLC は、電子素子材料としての将来性、そしてその硬さと優れた潤滑性から各種材料のコーティング材としても注目されている。このことから、NDP は質量分離したイオンビーム蒸着法によって調製し、B および N をドーピングした DLC 膜の分析に適用された⁴⁰⁾。さらに、B をドーブした DLC 膜とドーブしない DLC 膜を交互に重ねた多層膜試料による、 ^{10}B 分布曲線の分離法の研究も行われた^{32, 33)}。

c-BN も DLC と同様にその硬さと潤滑性から半導体素子や、耐摩耗性、低摩擦コーティング材として注目されている。c-BN 膜中の B/N 比が膜の安定性に影響することから、シリコン基板上に物理的気相成長 (PVD) 法で調製された薄膜の B/N 比の測定が行われた^{41, 42)}。c-BN 膜の粒子エネルギースペクトルを **Fig. 6** に示す。 ^{10}B の分析には $1472 \text{ keV } ^4\text{He}$ が、そして N の分析には $^{14}\text{N} (n, p) ^{14}\text{C}$ 反応で生成する $584 \text{ keV } ^1\text{H}$ が使われる。しかし、 ^1H ピークには ^{10}B の $840 \text{ keV } ^7\text{Li}$ ピークの影響が大きい。このため、 ^4He と ^1H を吸収しないで ^7Li 粒子のみを吸収する、 $1.5 \mu\text{m}$ 厚ポリエステル膜を試料表面に被せて測定が行われた。図より、ポリエステル膜を被せることによって ^7Li 粒子は吸収され、 ^4He と ^1H のピークだけが観察された。NDP による B/N 比が 1.0 付近の試料では、赤外線吸収スペクトルの 1050 cm^{-1} の波数に大きな c-BN の吸収が観察され、NDP による精密な組成

Fig. 6. Comparison of charged particle spectra from a c-BN film with and without the sample covered by a thin polyester film.⁴¹⁾
(Reprinted with permission from ref. 41. Copyright 1994, Elsevier Sequoia)

分析と赤外線吸収による構造解析との相関の詳細検討が可能になった。さらに、シリコン基板上にイオンビーム支援マグネトロン (IBAM) スパッタリングによって蒸着した c-BN と類似な特性の非晶質窒化炭素 (β -C₃N₄) 膜中の N の分析も報告されている⁴³⁾。

エレクトロクロミック素子：電氣的に引き起こす可逆的な酸化還元反応によって色を変えるエレクトロクロミック素子は、記憶材料やディスプレイ材料として応用が研究されている。素子は TC2, CE, IC, WO₃ そして、TC1 と呼ばれる層によって構成し、合計厚さは 1 μ m と非常に薄い。素子の色の変化は EC 電極と対電極間の Li イオンの移動によって起こるとされている。Lamaze ら⁴⁴⁾ は、エレクトロクロミック素子に電圧を印加し、素子の作動状態における Li イオン挙動を NDP で in-situ 測定した (Fig. 7)。消色時 Li イオンは主に CE 層に存在するが、発色時には IC と WO₃ 層に移動することが観測された。発色時と消色時の Li イオン濃度差から、IC 層を通過する Li イオン量も求められた。さらに、種々の印加電圧下における光の透過率と、Li イオン濃度分布変化も調べられた。別のエレクトロクロミック素子も分析され、Si₃N₄ キャップの N も測定された⁴⁵⁾。Li を電気化学的に拡散させた WO₃ 膜中の Li の測定は、オランダのグループも行っている²²⁾。

Li イオン電池：パソコンや電気自動車の電源として開発競争が激しい、Li イオン電池の分析にも NDP が使われている。NDP は、Li イオン電池の正極に使われる、Lithium phosphorous oxynitride (LiPON) とコバルト酸 Li (LiCoO₂) 膜 (厚さ約 1 μ m) の調製法の研究に利用された⁴⁶⁾。イオンビーム支援蒸着法 (IBAD) 法によってガラス基板上に合成された LiPON 膜中の Li と N は NDP で分析し、LiCoO₂ 膜は NDP と機器中性子放射化分析

Fig. 7. Depth profile of Li in an electrochromic device measured under fully colored and fully bleached states.⁴⁴⁾
(Reprinted with permission from ref. 44. Copyright 1999, John Wiley & Sons, Ltd.)

(INAA) で Li と Co が分析された。本分析により、IBAD 法による正極用 LiPON と LiCoO₂ 膜の製造条件が明らかにされた。さらに、既成の電池を使用し、Li イオン電池の経年劣化メカニズムを調べる研究も行われた^{47, 48)}。実際の使用条件に近い充電と放電を繰り返した正極と負極中の Li の NDP 測定の結果、経年劣化によって黒鉛製負極表面には Li イオンが蓄積され、lithium iron phosphate (LiFePO₄) の正極中ではインターカレーション効率の減少が観察された⁴⁷⁾。Li イオン電池の NDP 測定は、NIST と Texas 大学 Austin 校で行われているが、両方の分析結果の比較も行われた⁴⁹⁾。

核融合炉材料開発および高レベル放射性廃棄物処理：核融合炉では、核反応によって生成する 14 MeV 中性子がプラズマを閉じ込める反応容器材料との (n, α) 反応によって、材料中に多量の ⁴He が生成する。この ⁴He によって材料中に気泡が生成し、表面が剥離するなどしてプラズマ中に不純物が混入する問題が生じる。このような問題を解決するため、³He をタングステン^{50, 51)}等の各種核融合候補材料⁵²⁻⁵⁵⁾にインプラントーションし、加熱によるアニーリング効果等が調べられている。さらに、核融合燃料の ³H を原子炉で中性子照射して製造するため、Li セラミック中の ⁶Li の拡散定数の測定も行われた¹⁹⁾。また、放射性廃棄物処理では、核反応によって長寿命の α 放射体を短寿命核種に核変換する研究で、関連する各種物質中の ³He⁵⁶⁻⁵⁸⁾ と ⁶Li^{59, 60)} の分析に使われている。

その他、光通信材料や高分子膜等への応用もあるが紙面の制約によって割愛した。

5. お わ り に

これまで、NDP は電子工業製品開発に有用な分析法であることを紹介した。電子工業は、我が国が最も得意とする基幹産業の一つで、我が国が今後も世界をリードしていくためには新製品の開発は欠かせない。エレクトロクロミック素子の分析で紹介したように、NDP は単なる材料の深さ方向分析というだけでなく、電子素子の動作状態における元素挙動の in-situ 観察も可能である。このように、NDP は最先端電子素子開発に必須の分析法であるので、我が国での NDP 研究の必要性を痛感する。幸い、我が国には NIST にも劣らぬ良質な低エネルギー中性子ビームが得られる JRR-3M が茨城県東海村の日本原子力研究開発機構（原子力機構）にある。筆者らは、JRR-3M の即発 γ 線分析装置に Al 製箱型真空チェンバー（ $20 \times 20 \times 30$ cm）を設置し、NDP の予備測定を行った⁶¹⁾。標準物質（NIST SRM2137）を分析した結果、半値幅は少し大きい、ピーク位置は認証値とほぼ一致した。原子力機構にはパルス中性子ビームが得られる J-PARK もあり、この利用によってパルス特性を利用した NDP の新たな展開も期待される。原子力機構での NDP 研究は筆者の退職によって中断しているが、今後本研究を継続してくれる人が現れることを期待する。

数多くの情報と図の原図を提供していただき、さらに英文校閲もしていただいた NIST の Downing 博士、そして文献調査に協力していただいた原子力機構の松江秀明博士をはじめとする同機構の図書館員に感謝する。

文 献

- 1) J.F. Ziegler, G.W. Cole and J.E.E. Baglin : J. Appl. Phys. **43**, 3809 (1972).
- 2) G. Mezey, Z. Szökefalvi-Nagy and C.S. Badinka : Thin Solid Films **19**, 173 (1973).
- 3) K. Müller, R. Henkelmann and H. Boroffka : Nucl. Instrum. Methods **129**, 557 (1975).
- 4) J. Kvítek, V. Hnatowicz and P. Kotas : Radiochem. Radioanal. Lett. **24**, 205 (1976).
- 5) A.Z. Nagy, J. Bogancs, J. Gyulai, A. Csoke, V. Nazarov, Z. Seres, A. Szabo and Y. Yazvitsky : J. Radioanal. Chem. **38**, 19 (1977).
- 6) R.G. Downing, R.F. Fleming, J.K. Langland and D.H. Vincent : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **218**, 47 (1983).
- 7) G.P. Lamaze, R.G. Downing, J.K. Langland and S.T. Hwang : J. Radioanal. Nucl. Chem. **160**, 315 (1992).
- 8) G.P. Lamaze, H. Chen-Mayer, J.K. Langland and R.G. Downing : Surf. Interface Anal. **25**, 217 (1997).
- 9) H. Matsumura, K. Sakai, M. Maeda, S. Furukawa and K. Horiuchi : J. Appl. Phys. **54**, 3106 (1983).
- 10) D. Fink : HMI-B539 (1996).
- 11) R.G. Downing, J.T. Maki and R.F. Fleming : J. Radioanal. Nucl. Chem. **112**, 33 (1987).
- 12) R.G. Downing, G.P. Lamaze, J.K. Langland and S.T. Hwang : J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. **98**, 109 (1993).
- 13) R.G. Downing and G.P. Lamaze : Neutron News **4**, 15 (1993).
- 14) R.G. Downing and G.P. Lamaze : Semicond. Sci. Technol. **10**, 1423 (1995).
- 15) 山本博之, 江坂文孝, 松江秀明, 笹瀬雅人 : ぶんせき **2009**, 612.
- 16) <http://sites.google.com/site/nistndp/>
- 17) S.M. Çetiner, K. Ünlü and R.G. Downing : J. Radioanal. Nucl. Chem. **271**, 275 (2007).
- 18) S.M. Whitney, R.G. Downing, S. Biegalski and D.S. O'Kelly : J. Radioanal. Nucl. Chem. **276**, 257 (2008).
- 19) H.G. McWhinney, W.D. James, E.A. Schweikert, J.R. Williams, G. Hollenberg, J. Welsh and W. Sereatan : J. Nucl. Mater. **203**, 43 (1993).
- 20) W.N. Lennard, H. Geissel, T.K. Alexander, R. Hill, D.P. Jackson, M.A. Lone and D. Phillips : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. **B 10/11**, 592 (1985).
- 21) P. Kotas, J. Obrušnik, J. Kvítek and V. Hnatowicz : J. Radioanal. Chem. **30**, 475 (1976).
- 22) L.H.M. Krings, Y. Tamminga, J. van Berkum, F. Labohm, A. van Veen and W.M. Arnoldbik : J. Vac. Sci. Technol. **A 17**, 198 (1999).
- 23) P.A. Dokhale, V.N. Bhoraskar and P.R. Vijayaraghavan : Mater. Sci. Eng. **B 57**, 1 (1998).
- 24) J.T. Maki, R.F. Fleming and D.H. Vincent : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. **B 17**, 147 (1986).
- 25) J.F. Ziegler : "Helium, Stopping powers and ranges in all elemental matter", (Pergamon Press, New York, 1977).
- 26) J.F. Janni : Atom. Data Nucl. Data Tables **27**, 147 (1982).
- 27) D.I. Thwaites : Radiat. Res. **95**, 495 (1983).
- 28) J.F. Ziegler : "Transport of Ions in Matters (TRIM) Program", (Yorktown, New York, IBM Corporation Research), (1994).
- 29) D.S. Simons, R.G. Downing, G.P. Lamaze, R.M. Lindstrom, R.R. Greenberg, R.L. Paul, S.B. Schiller and W.F. Guthrie : J. Vac. Sci. Technol. **B 25**, 1365 (2007).
- 30) H.H. Chen-Mayer and G.P. Lamaze : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. **B 135**, 407 (1998).
- 31) W. Vandervorst, F.R. Shepherd and R.G. Downing : J. Vac. Sci. Technol. **A 3**, 1318 (1985).
- 32) K.J. Coakley, R.G. Downing, G.P. Lamaze, H.C. Hofsäuss, J. Biegel and C. Ronning : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. **A 366**, 137 (1995) ; **A 515**, 892 (2003).
- 33) M.S. Levenson and K.J. Coakley : Meas. Sci. Technol. **11**, 278 (2000).
- 34) N.R. Parikh, E.C. Frey, H.C. Hofsäuss, M.L. Swanson, R.G. Downing, T.Z. Hossain and W.K. Chu : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. **B 45**, 70 (1990).
- 35) S.M. Çetiner and K. Ünlü : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. **A 579**, 148 (2007).
- 36) S.M. Çetiner, K. Ünlü and R.G. Downing : J. Radioanal.

- Nucl. Chem. **276**, 623 (2008).
- 37) E.A. Schweikert and J.F. Welsh, Jr. : J. Radioanal. Nucl. Chem. **215**, 23 (1997).
- 38) G.P. Lamaze, R.G. Downing, L. Pilione, A. Badzian and T. Badzian : Appl. Surf. Sci. **65/66**, 587 (1993).
- 39) S. Gupta, M. Muralikiran, J. Farmer, L.R. Cao and R.G. Downing : J. Mater. Res. **24**, 1498 (2009).
- 40) C. Ronning, U. Greismeier, M. Gross, H.C. Hofsäss, R.G. Downing and G.P. Lamaze : Diamond Relat. Mater. **4**, 666 (1995).
- 41) G.P. Lamaze, R.G. Downing, L.B. Hackenberger, L.J. Pilione and R. Messier : Diamond Relat. Mater. **3**, 728 (1994).
- 42) L.B. Hackenberger, L.J. Pilione, R. Messier and G.P. Lamaze : J. Vac. Sci. Technol. **A 12**, 1569 (1994).
- 43) F. Rossi, B. Andre, A. van Veen, P.E. Mijnders, H. Schut, F. Labohm, M.P. Delplancke, H. Dunlop and E. Anger : Thin Solid Films **253**, 85 (1994).
- 44) G.P. Lamaze, H.H. Chen-Mayer, M. Badding and L. Laby : Surf. Interface Anal. **27**, 644 (1999).
- 45) G.P. Lamaze, H.H. Chen-Mayer, A. Gerouki and R.B. Goldner : Surf. Interface Anal. **29**, 638 (2000).
- 46) G.P. Lamaze, H.H. Chen-Mayer, D.A. Becker, F. Vereda, R.B. Goldner, T. Haas and P. Zerigian : J. Power Sources **119-121**, 680 (2003).
- 47) S.C. Nagpure, R.G. Downing, B. Bhushan, S.S. Babu and L. Cao : Electrochim. Acta **56**, 4735 (2011).
- 48) S. Whitney, S.R. Biegalski, Y.H. Huang and J.B. Goodenough : J. Electrochem. Soc. **156**, A 886 (2009).
- 49) S.M. Whitney, S.R.F. Biegalski and R.G. Downing : J. Radioanal. Nucl. Chem. **282**, 173 (2009).
- 50) S.B. Gilliam, S.M. Gidcumb, D. Forsythe, N.R. Parikh, J.D. Hunn, L.L. Snead and G.P. Lamaze : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. **B 241**, 491 (2005).
- 51) S.B. Gilliam, S.M. Gidcumb, N.R. Parikh, D.G. Forsythe, B.K. Patnaik, J.D. Hunn, L.L. Snead and G.P. Lamaze : J. Nucl. Mater. **347**, 289 (2005).
- 52) K. Ünü and D.H. Vincent : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. **A 299**, 606 (1990).
- 53) H. Eleveld, A. van Veen, F. Labohm and M.W. de Moor : J. Nucl. Mater. **212-215**, 971 (1994).
- 54) K. Ünü and D.H. Vincent : Nucl. Sci. Eng. **110**, 386 (1992).
- 55) K. Ünü, M. Saglam and B.W. Wehring : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. **A 422**, 885 (1999).
- 56) E.A.C. Neef, R.P.C. Schram, A. van Veen, F. Labohm and A.V. Fedorov : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. **B 166/167**, 238 (2000).
- 57) P.M.G. Damen, H. Matzke, C. Ronchi, J.-P. Hiernaut, T. Wiss, R. Fromknecht, A. van Veen and F. Labohm : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. **B 191**, 571 (2002).
- 58) P.M.G. Damen, A. van Veen, F. Labohm, H. Schut and M.A. van Huis : J. Nucl. Mater. **319**, 65 (2003).
- 59) J. Vacík, V. Hnatowicz, J. Červená, V. Peřina, R. Mach and I. Peka : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. **B 139**, 264 (1998).
- 60) J. Vacík, H. Naramoto, J. Cervena, V. Hnatowicz, I. Peka and D. Fink : J. Nucl. Mater. **289**, 308 (2001).
- 61) 米沢伸四郎, 松江秀明 : 第 61 回分析化学討論会講演要旨集, 1E08 (2000).