核反応法による炭素，窒素，酸素の分析*

雨宮 進**・後藤 大介**・金内 明宏**
釣田 幸雄**・加藤 敏郎**

(昭和59年12月13日 受理)

Quantitative Analysis of Carbon, Nitrogen and Oxygen
by means of Nuclear Reactions

Susumu AMEMIYA**, Daisuke GOTOH**, Akihiro KANEUCHI**
Yukio TSURITA** and Toshio KATOH**

(**Department of Nuclear Engineering, Nagoya University, Nagoya)

(Received December 13, 1984)

1. はじめに

超高真空を得るためには材料表面の清浄化が不可欠であり、その為の技術と表面分析法の確立が求められている。現在表面分析法としては、オージェ電子分光法(AES)、二次イオン質量分析法(SIMS)等が用いられている。これらの方法は、いずれも試料表面数原子層からの情報を得るのには、非常に優れた方法ではあるが深さ方向の分布測定を行なうためには、イオンエッチング法を併用して表面を削りとりながら分析を行なっていく必要がある。このため分析は破壊的となり表面の状態が分析中に初期のものと大きく変化してしまう恐れがあり多くの問題点を含んでいる¹⁾。

本研究では、非破壊分析が可能であり、定量性にも優れた MeV 領域の荷電粒子(陽子或いは重陽子)による核反応法(NRA)を用いて真空材料として多用されているステンレス鋼の表面及び表面近傍の炭素・窒素・酸素の分布測定を行なった。

2. 核反応分析法

低エネルギーの荷電粒子によって引き起される核反応はクーロン障壁の関係から軽元素に対して比較的大きな断面積を有するが、高原子番号の原子核との断面積は極

めて小さく、ほとんど核反応は誘起されない²⁾。又、～MeV 領域の荷電粒子の試料中での飛程は数 μm ～10 μm の範囲である³⁾。この為、金属材料表面及び表面下数 μm の範囲に存在する微量な軽元素の分析をマトリックスの影響をほとんど受けることなく、非破壊的に行なうことができる。中でも重陽子による核反応は(d, P)及び(d, α)両反応が利用出来、いずれも反応のQ値が高く多くの軽元素に対して大きな断面積を有している。

本研究で用いた各核反応を **Table 1** にまとめて示す。表中には、入射重陽子エネルギー $E_d = 1.0 \text{ MeV}$ 、検出角 135° に於ける核反応放出粒子のエネルギーをも合わせて示してある。

3. 実験

3.1 実験装置

分析は、名古屋大学3.75 MVヴァン・デ・グラフ加速

Table 1 Nuclear reactions used for Carbon, Nitrogen and Oxygen analyses.

	Q-value [MeV]	E_p or E_α [MeV] $E_d = 1.0 \text{ MeV}$
$^{12}\text{C}(\text{d}, \text{P}_0)^{13}\text{C}$	2.722	3.063
$^{14}\text{N}(\text{d}, \text{P}_1)^{15}\text{N}$	3.338	3.702
$^{14}(\text{d}, \alpha_1)^{12}\text{C}$	9.135	6.823
$^{16}\text{O}(\text{d}, \text{P}_1)^{17}\text{O}$	1.049	1.680
$^{16}\text{O}(\text{d}, \alpha_0)^{14}\text{N}$	3.110	2.719

* 昭和59年10月29日 第25回真空に関する連合講演会にて講演(30-Aa-1)

** 名古屋大学工学部原子核工学科(名古屋市千種区不老町)

器 L-3 コースに設置された分析用散乱槽中で行なった。**Fig. 1** に装置の概略を示す。ヴァン・デ・グラフ加速器からの重陽子 (d) ビーム ($E_d = 1.0$ MeV) を試料表面に垂直に入射させ、核反応によって放出される、陽子 (P) 或いは α 粒子を角度 135° 試料-検出器間距離 35 mm に配置されたシリコン表面障壁型半導体検出器 Si(SB) により検出し 1000 ch 波高分析器によりエネルギー分析を行なった。分析用散乱槽には Si (Li) 半導体 X 線検出器も設置されており粒子励起 X 線分析法 (PIXE) により試料の組成分析をも同時に行える様になっている。分析用散乱槽内の圧力は通常 10^{-6} Pa 程度であるが特に表面分析を行なう場合には差動排気を行なうことにより 5×10^{-7} Pa まで圧力を下げて分析出来る。

Fig. 1 Schematic drawing of the experimental set-up for NRA used in this study.

分析試料としては、陽極酸化法により Ta 板の表面を種々の厚さに酸化させた酸素分析用標準試料及び各種ステンレス鋼を用いた。

4. 実験結果及び考察

Fig. 2 にステンレス鋼表面を重陽子ビーム ($E_d = 1.0$ MeV) で照射し、放出荷電粒子の分析を行なって得られたエネルギースペクトルの一例を示す。このスペクトル中には試料中の炭素、窒素及び酸素と重陽子との各核反応によって放出された荷電粒子 (P 或いは α) がよく分離されて出現している。これらの各ピークの面積、形状を解析することによって、各元素の定量が可能である。

4.1 表面酸化層の測定

陽極酸化法によって作製した種々の厚さの酸化タングスタムの標準試料を ^{16}O (d, α) ^{14}N 反応によって放出される α 粒子測定によって分析し、酸化層の厚さと α 粒子の収率との関係を求めた。結果を **Fig. 3** に示す。酸化層の厚さは、陽極電圧 1 V 当り得られる酸化層の厚さが 16 Å となる、として求めた。その結果 $\sim 100 \text{ \AA} \sim 1000 \text{ \AA}$ の範囲で極めて良い直線性が得られた。又、この直線が原点を通らないのは Ta 板上に陽極酸化を行なう以前から存在していた酸化層の影響によるものと思われる。この直線を外挿して初期酸化層の厚さを求めることができ、118 Å となった。試料表面の酸素分析にはこの直線を検量線として使用することができる。本分析法では測定に放出 α 粒子を用いる為、 α 粒子の試料中でのエネルギー損失は陽子に比べて大きいので α 粒子のスペクトルのピーク幅が広がりを持つ。このピーク幅の広がりから深さ方向の濃度分布測定を非破壊で行なう事が出来る。この際、得られる深さ分解能としては 300 Å 程度となる。酸素分析は ^{16}O (d, P) ^{17}O 反応を利用して可能である。この

Fig. 2 Typical spectrum of charged particles emitted from deuteron induced nuclear reactions.

Fig. 3 Calibration curve for oxygen analysis, α particle countings versus thickness of oxide (Ta_2O_5) layer.

場合は反応断面積が (d, α) 反応に比べて数倍大きいので検出感度の向上が期待されるが放出プロトンのエネルギーが 1.68 MeV と低くなるため散乱粒子のバックグラウンドの影響を受けやすく分析精度が低下する。

4.2 ステンレス鋼中の窒素の分析

ステンレス鋼中に含まれる微量の N 成分が、窒化物形成に利用出来、ステンレス鋼表面にコーティングされた Ti 膜を加熱することにより、金色の TiN 層が生成される事が北大工学部の山科俊郎教授らの研究グループで確認されている⁴⁾が、著者らは、SUS-304、YUS-304N 及び YUS-170 夫々の N 含有量の異なる三種類のステンレス鋼の表面に Ti 膜を 2×10^{-4} Pa の圧力下で約 1000 Å の厚さに蒸着を行なった後、蒸着時とほぼ同一の圧力下で、880°C まで加熱を行なった。加熱開始後約 10 分で表面は美しい金色を呈した。こうして得られた各試料の表面を 1.0 MeV の重陽子ビームによる NRA-PIXE 同時分析を行なった。Fig. 4 a) に受け入れたままの SUS-304 ステンレス鋼、b) には Ti 蒸着・加熱処理後の表面の NRA スペクトルを示す。受け入れたままのステンレス鋼中の窒素スペクトルは P 及び α のピーク共に幅が広く低い計数値を示しているのに対し Ti を蒸着し加熱した後は、いずれのピークも鋭いピークとなり計数値が増加している。これは加熱前、試料中の広い範囲にわたって分布していた窒素が、Ti を蒸着し、加熱することにより、試料表面へと拡散し Ti 膜と反応し、TiN 層を形

Fig. 4 NRA spectra from bombardment of stainless steel samples with 1.0 MeV deuterons. a) as received and b) titanium evaporated ($\sim 1000\text{\AA}$), and heated up to 880°C.

Table 2 Experimental results obtained from NRA study of nitrogen in stainless steel.

	YUS170	YUS304N	SUS304
Chemical composition [N atom%]	1.334	0.732	0.130
N [$\times 10^{17}$ atoms/cm ²]	2.9	2.5	1.9
Ti [$\times 10^{17}$ atoms/cm ²]	7.9	6.9	8.4
Ti: N	1: 0.37	1: 0.37	1: 0.23

成したものと思われる。NRA と PIXE の同時測定の結果から Ti と N の原子比を求めた結果を Table 2 に示す。YUS-170 及び YUS-304N のいずれも N を多く含有する試料では Ti と N の比はおおよそ 3 : 1 となっており SUS-304 では 4 : 1 であった。

5. ま と め

低エネルギー重陽子核反応を利用してステンレス鋼等

真空材料表面の軽元素分析が非破壊で行える。核反応法は定量性に優れており、PIXE 分析を併用することにより軽元素から重元素まで広範囲な元素分析に利用出来ることが解った。核反応法で得られる炭素、酸素、窒素の検出感度は、夫々、 10^{15} atoms/cm², 5×10^{15} atoms/cm², 10^{16} atoms/cm² であった。また、深さ分解能は炭素の場合 2000 Å, 酸素の場合は α 粒子測定が出来るため 300 Å, 窒素については 400 Å であった。

核反応法による分析は、非破壊分析が可能であると同時に、マトリックスの影響を受けることなく定量性に優れており、真空材料表面分析への利用が期待される。

最後に、本研究を行うに当たり種々有意義な議論をして

頂いた、北大工学部山科俊郎教授をはじめ研究室の各位に感謝致します。

〔文 献〕

- 1) 染野 檀, 安盛岩雄編; 表面分析, 講談社サイエンティフィク
- 2) G. Deconninck: *Introduction to Radioanalytical Physics*, Elsevier Scientific Publishing Company (1978).
- 3) U. Litmark and J. F. Ziegler: *Handbook of Range Distributions for Energetic Ions in All Elements*, Pergamon Press Inc. (1980).
- 4) 山科俊郎, 川本 治; 工業材料 **32** (1984) 101.