重イオンによるマイクロ粒子励起 X 線 (PIXE) 分析法とその応用

杵野 由明*・堀野 裕治*

(受理2000年7月6日, 掲載決定2000年9月19日)

Micro PIXE (Particle Induced X-ray Emission) Analysis Using Heavy Ions
and its Applications

Yoshiaki MOKUNO* and Yuji HORINO*

(Osaka National Research Institute, AIST, 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577)

(Received July 6, 2000, Accepted September 19, 2000)

1. はじめに

粒子励起 X 線 (PIXE) 分析法^{1,2)}は, 高速のイオンを試料に照射し, 発生する特性 X 線の種類と強度から, 元素分析を行う方法である. 電子衝撃による X 線分析に比べ, 制動放射線によるバックグラウンドが極めて低くなるため, ppm 以下の感度で多元素同時分析が可能である. また, 試料はほぼそのままの状態でも分析でき, 薄膜窓などを用いてイオンビームを大気中に取り出すことにより, 液体試料など真空中に保持できない試料も分析可能になる. これらの特徴から, PIXE 分析法は生体試料から無機材料, 高価な美術品に至るまで, 幅広い分野の試料の分析に応用されている.

一方, Si(Li) 半導体検出器を用いた PIXE 分析法の開発とはほぼ同じ1970年台前半から始まったイオンマイクロビーム技術³⁾の開発により, 数ミクロン以下のビーム径をもつイオンマイクロビームが比較的容易に得られるようになった. その結果, PIXE 法は微小領域の高感度元素分布分析法としても利用できるようになった. このイオンマイクロビームを用いた PIXE 分析法のことを, ここではマイクロ PIXE 分析法と呼ぶ.

これまでに世界中で多数のイオンマイクロビーム形成

装置が構築されてきたが, マイクロ PIXE 分析法は, もっぱらプロトン (H^+) やヘリウムイオンなどの軽イオンを用いる技術として発展してきた. これに対して我々は, 重イオンのマイクロビームの形成とその応用技術の開発を目的として, 重イオンマイクロビーム形成装置を開発し, 重イオンマイクロビームを用いたマイクロ PIXE 分析法がいくつかの優れた特徴を持つことを明らかにしてきた. また, 最近では微小領域の高感度化学結合状態分析法として, 重イオンマイクロビームを用いた波長分散型 PIXE 分析技術の開発も行っている. 本稿では, この重イオンを用いたマイクロ PIXE 分析法の特徴とその応用について解説する.

2. イオンマイクロビームの形成

1972年, Cookson らは精密に調整した四連の磁気四極子レンズを用いて, ビーム径4ミクロン以下のプロトンマイクロビームを形成できることを初めて示した⁴⁾. ちなみに, その最初の実用例として, PIXE 法による元素分布マッピングが紹介されている. それ以来, 多数のイオンマイクロビーム形成装置が構築されたが, その基本的な構成は, 一部の装置を除きほぼ同様である.

図1に当所の重イオンマイクロビーム形成装置の構成を示す⁵⁾. 1.5 MV タンデム加速器によって発生・加速されたイオンビームは, 対物スリットを通過し, ここで数十から数百ミクロン程度の大きさの微小スポットが形成

* 工業技術院 大阪工業技術研究所 (〒563-8577 大阪府池田市緑丘 1-8-31)

図1 イオンマイクロビーム形成装置

される。対物スリットを通過したビームは、発散制限スリットによりその発散角が制限されたのち、試料の直前に設置された2個の磁気四極子レンズによって試料上へ水平方向で1/3.5、垂直方向で1/28.7の縮小比で集束される。本装置の場合、MeV程度のエネルギーを持つプロトンや種々の重イオンビームに対し、約3ミクロンの最小ビーム径が得られている。なお、この集束レンズには、2個以上の磁気四極子レンズの組み合わせで、様々な構成のものが用いられる。また、ビーム位置の制御を行いながら、複数の検出器から得られる大量のスペクトルデータを処理できるデータ収集システムが必要になる。最近では、磁気四極子レンズの性能の向上、イオン光学系の最適化、高いエネルギー安定性をもつ加速器の開発等により、プロトン (H^+) やHeイオンの軽イオンマイクロビームではサブミクロンのビーム径が実現されている⁶⁻⁸⁾。

3. 重イオン PIXE 法の特徴と分析例

PIXE法では一般にエネルギーが2~3 MeV程度のプロトン (H^+) が用いられる。この場合、イオン衝撃に伴う入射イオンと試料構成原子の内核電子との間のクーロン相互作用により内核電子の電離が起これ、X線が発生する。そのため、同じエネルギーの入射イオンに対して内核電子の電離する確率は、内核電子の結合エネルギーが大きくなるに従い、すなわち原子番号が大きくなると、低下していく。ところが、エネルギーが同程度、あるいはそれ以下の重イオンを用いると、イオンの速度が遅く、衝撃時に試料構成原子と一時的に分子軌道を形成するようになる。このとき、入射イオンと試料構成元素の内核電子のエネルギー準位が同じ、あるいは近接している場合に、分子軌道に沿った内核電子のエネルギー上昇により、電子が高いエネルギー準位に励起される場合がある。この結果、クーロン相互作用で期待されるよりも高い確率で内核電子の電離が起き、X線の発生確率が増大する。すなわち、入射イオンの種類を選ぶことにより、選択励起が可能になる。また、重イオンは固体

図2 SiにFeを注入した試料の重イオン (5.2 MeV Ni^{3+}) とプロトン (2 MeV) によるPIXEスペクトル

内でのエネルギー損失が大きく、同じエネルギーのプロトンに比べ進入深さが極めて浅いため、表面組成に敏感な分析も可能になる。以下いくつかの分析例を取り上げ、重イオンによるマイクロPIXE分析の特徴を示す。

3.1 シリコン表層の微量元素分析^{9,10)}

図2にSi表層にFeをエネルギー343 keV、ドーズ量 1×10^{15} ions/cm² で注入した試料をPIXE分析した結果を示す。細線は通常PIXE分析に用いられる2 MeVプロトン、太線は重イオン (5.2 MeV Ni^{3+}) による分析結果である。分析は同一の分析条件、同一の照射量 (0.4 particle·μC) で行った。PIXEスペクトルは基板からの強力なSiKα線と注入されたFeからのFeKα線、および連続X線のバックグラウンドからなる。2 MeVプロトンビームの場合、原子制動輻射によるバックグラウンドがFeKα線のエネルギー付近でも強く、これが検出限界を決定している。これに対し、Niビームを用いた場合、5 keV以上のバックグラウンドが極めて低くなることがわかる。これに加え、プロトン比で約4倍のFeKα線収量が得られ、その結果、Feの検出限界が大幅に向上することがわかる。クーロン電離から予測される5.2 MeV NiイオンのFeに対する電離断面積は2 MeVプロトンの約25分の1程度であるにもかかわらず、このように高い収量が得られるのは、NiとFeの内殻電子のエネルギー準位が近接しているため、分子軌道効果によりFeのK殻電離断面積が増大するためと考えられる。入射ビームを斜め入射にするなど検出系のジオメトリを工夫することで、さらに高感度の分析が可能になると考えられる。

3.2 多層構造試料のマイクロPIXE分析¹¹⁾

重イオンの飛程は同じエネルギーを持つプロトンに比

図3 模擬的な多層構造試料の構造

較して極めて浅い。例えばSi中の2 MeV プロトンの飛程は約48ミクロンであるが、同じエネルギーのPイオンはわずか1.9ミクロンである。従って、重イオンPIXEでは実効的な分析深さを極めて浅くすることができ、試料表層の元素組成を抽出して評価することができる。また、選択励起の特徴を生かすことにより、特定元素に対する表面感度を高くすることが可能になると考えられる。

そこで、図3に示すような厚さ1ミクロン程度の構造をもつ模擬的な多層構造試料を使って、重イオンとプロトンによるマイクロPIXE分析による構造の評価を行い、結果を比較した。この試料は二層のAl配線からなる多層配線試料で、層間絶縁膜と表面保護膜には窒化珪素膜(SiN)が使われている。

試料の同一の配線交差部分に対して、重イオンマイクロビーム、2 MeV プロトンマイクロビームの順で測定を行った結果を図4に示す。重イオンにはAlやSiを選択的に励起できる2 MeV P⁺を用いた。その結果、測定に要した照射量はほぼ同じである。

重イオンの2 MeV P⁺マイクロビームによるAlマッピングでは、浅い第1層のAl配線からのX線が支配的で、表面組成に敏感な分析が可能になっていることがわかる。またSiマッピングは、Al配線によるSiKX線の吸収を示しているが、X線の発生領域が浅いことから像が比較的シャープになっていることがわかる。特徴的なのは、図中Aで示す円形の部分でマッピング強度が大きく変化していることである。Al, Siマッピング像から、表面のSiが減少し、Alが第1層のAlより表面に近づいていると考えられ、表面保護膜の剥離であることが確認された。

これに対して、2 MeV プロトンビームによるAlマッピングでは、第1層、第2層の両方のAl配線が観測される。しかし、Siマッピングは、検出器の検出角度の影響で見かけ上像がぼけ、配線の交点が左下方向に移動しているように見えることがわかる。また、重イオンで

図4 多層構造試料のマイクロPIXE分析結果

見えていた表面保護膜の剥離は発見できなかった。これは、プロトンの飛程が多層膜の構造に比べて極めて長いいため、表面感度が低下するとともに、基板から発生する大量のSiKX線がマッピング像のバックグラウンドを押し上げるためである。

プロトンで表面敏感なマイクロPIXE分析を行うためには、ビームのエネルギーを下げる必要があるが、エネルギーを下げるとX線収量も急激に減少する。従ってこの場合、重イオンマイクロビームを用いたマイクロPIXE分析が有効であることがわかる。重イオンマイクロPIXEの持つこのような表面敏感性は、基板からのX線の吸収を利用した薄膜の厚さ測定の高精度化や、PIXE法による深さ方向の元素分布分析の高分解能化等にも応用することができると考えられる。

3.3 生体試料のマイクロPIXE分析¹²⁾

重イオンによるマイクロPIXE分析法は生体試料にも応用できる。ここでは、生体中に取り込まれるAlの局在部位を明らかにすることを目的として、重イオンによるマイクロPIXE分析法によりAlの高感度元素マッピングを試みた例を示す。

体重約500 gの雄のラットに乳酸アルミニウムを体重1 kgあたり20 mg皮下注射した。注射から10日後に肝臓を取り出し、厚さ5ミクロンの薄片を作成した。Alの細胞内での分布を観察するため、原子番号がAlに近接し、Alを高感度で分析できる5 MeV Si³⁺イオンによりマイクロPIXE分析を行った。

図5にマイクロPIXE分析結果を示す。Alマッピン

図5 Alを故意に注入したラットの肝臓薄片の5 MeV Si^{3+} イオンによるマイクロPIXE分析結果

グから、図中矢印で示す2カ所の直径約10ミクロンの円形状の領域にAlが蓄積していることが明瞭に観察された。また、Pマッピングから、この部分がP濃度の高い部分と一致していることがわかる。大きさや形状などから、これらは細胞核であると考えられ、Alを与えたラットの肝臓では細胞核にAlが蓄積すると判断された。

以上のほか、重イオンPIXEの特徴を生かした応用例として、入射イオンから発生するX線を利用したマイクロPIXE分析¹³⁾などがある。

4. 波長分散型検出器を用いた化学結合状態分析

通常PIXE分析で用いられるSi(Li)半導体検出器にかえて、波長分散型検出器などエネルギー分解能が高い検出器を用いることにより、PIXEスペクトルに現れる化学結合効果を分析することができる。特に、励起に重イオンを用いた場合、多数のサテライト線が発生し、それらの強度比が試料の化学結合状態によって大きく変化するなど、化学結合効果が顕著に現れることが知られている²⁾。このことを利用すれば、マイクロPIXE分析により、局所的な化学結合状態を高感度で分析できる可能性がある。そこで我々は、波長分散型のX線検出器を重イオンマイクロビーム形成装置に結合した波長分散型マイクロPIXE分析装置を構築¹⁴⁾し、マイクロPIXE分析法による化学結合状態分析の可能性を検討している¹⁵⁻¹⁷⁾。

図6に試作した装置の模式図を示す。イオンマイクロビームの照射により試料から発生するX線のうち、ブラッグの回折条件(図中 $\theta_1 \sim \theta_2$)を満たすものがX線分光結晶により分光される。そして、位置敏感型比例計数管(PSPC)によりこれらのX線の入射位置(エネルギー)と強度が検出される。これにより、一定エネルギー範囲のX線スペクトルを一度に得ることができる。

図6 波長分散型マイクロPIXE分析装置

この方式¹⁸⁾は、結晶の角度を逐次走査していくタイプの分光器に比べ、ビーム電流の変動などの外乱に影響されない安定なスペクトルの取得が可能になるため、スペクトル形状変化の比較を正確に行うことができる。また、X線スポットが微小なほどエネルギー分解能が上がるため、マイクロビームの利用に適している。なお、本システムでは、特にエネルギー1 keV以下の軟X線を検出するため、分光器内部を 10^{-4} Pa台の真空中に保持している。表1にこれまで得られた本装置の性能を示す。

図7に本装置を用いて測定したSiとその化合物(Si , SiO_2 , SiC)の高分解能PIXEスペクトルを示す。左側の2 MeVプロトン励起の場合、 $K\beta$ 線の低エネルギー側に現れる $K\beta'$ 線のケミカルシフトから、化学結合状態を推定できることがわかる¹⁹⁾が $K\beta$ 線強度は非常に弱い。これに対して、重イオン(5 MeV Si^{3+})励起の場合、多重励起により、主線と同程度の強度を持つ多数のサテライト線(図中 KL^n)が発生し、かつそれらの相対強度がSiの結合状態に応じて変化することがわかる。

今後、本手法を化学結合状態分析法として実用化するためには、このようなスペクトル形状変化のデータの蓄積が必要になると考えられる。また、本装置では、上記のスペクトルを現実的な時間で取得できるイオンビーム径は100ミクロン程度にとどまっており、本来マイクロビームが持つ高い空間分解能を生かしきれていない。そこで現在、湾曲分光結晶を利用した極めて高い検出効率をもつX線分光器の開発を行っている。これにより、マイクロPIXE法の応用範囲がさらに広がることが期待される。

5. まとめ

重イオンを用いたマイクロPIXE分析法の特徴と応用例、波長分散型検出器を用いた化学結合状態分析法への

表1 波長分散型マイクロPIXE分析装置の性能

特性X線	エネルギー (keV)	試料	分解能		収量 (counts/ μC)	分光結晶
			(eV)	($\Delta E/E$)		
C K α	0.277	C	14	5.1×10^{-2}	72,000	multilayer
O K α	0.525	Fe ₂ O ₃	20	3.8×10^{-2}	12,000	multilayer
Fe L α	0.705	Fe	4.4	6.2×10^{-3}	1,900	TIAP
Cu L α	0.930	Cu	4.9	5.3×10^{-3}	7,300	TIAP
Si K $\alpha_{1,2}$	1.739	Si	<1.6	$<9.2 \times 10^{-4}$	45,000	PET
Ti K α_1	4.510	Ti	3.9	8.6×10^{-4}	5,300	LiF
Fe K α_1	6.403	SUS	5.9	9.2×10^{-4}	830	LiF

図7 Si, SiO₂, SiC の高分解能 PIXE スペクトル

展開について述べた。プロトンマイクロビームによるマイクロPIXE分析法は幅広い分野の試料の元素分布を高感度でイメージングできる方法としてその地位を確立しつつあるが、重イオンによるマイクロPIXE分析技術は開発段階で、応用例も少なく、課題も多い。実用化のための課題としては、分析の定量化、照射損傷についての知見の蓄積などが挙げられる。また波長分散型検出器を用いた化学状態分析は、多数の分析例の蓄積と、マイクロオーダーの局所的な化学結合状態分析を可能にする高効率・高分解能のX線検出器の開発が待たれる。

おわりに、波長分散型検出器を用いた化学結合状態分析の研究は、姫路工業大学 寺澤倫孝教授のグループとの共同研究、生体試料中のAlの分析は元東京大学 湯

本昌博士との共同研究であることを付記します。

〔文 献〕

- 1) S. A. E. Johansson and J. L. Campbell: PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis, (John Wiley & Sons, 1988)
鍛冶東海: エネルギー分散型X線分析, 合志陽一, 佐藤公隆編, (学会出版センター, 東京, 1989) 131
など
- 2) 寺澤倫孝: イオン励起のスペクトロスコピーとその応用, 合志陽一, 前田浩五郎, 佐藤公隆編, (学会出版センター, 東京, 1987) 125.
- 3) M. B. H. Breese, D. N. Jamieson and P. J. C. King: Materials analysis using a nuclear microprobe, (John

Wiley, 1996)

高井幹夫：応用物理，**60** (1991) 652

堀野裕治，埜野由明，木野村淳，茶谷原昭義，坪内信輝，藤井兼栄：応用物理，**64** (1995) 438
など

- 4) J. A. Cookson, A. T. G. Ferguson and F. D. Pilling: J. Radioanal. Chem., **12** (1972) 39.
- 5) Y. Horino, A. Chayahara, M. Kiuchi, K. Fujii, M. Satou and F. Fujimoto: Jpn. J. Appl. Phys., **29** (1990) 1230.
- 6) G. W. Grime and F. Watt: Nucl. Instr. & Meth B, **75** (1993) 495.
- 7) G. J. F. Legge, J. S. Laird, L. M. Mason, A. Saint, M. Cholewa and D. N. Jamieson: Nucl. Instr. & Meth. B, **77** (1993) 153.
- 8) T. Kamiya, T. Suda and R. Tanaka: Nucl. Instr. & Meth B, **104** (1995) 43.
- 9) Y. Horino, Y. Mokuno, A. Kinomura, A. Chayahara and K. Fujii: Nucl. Instr. & Meth. B, **100** (1995) 122.
- 10) Y. Mokuno, Y. Horino, A. Kinomura, A. Chayahara, N. Tsubouchi and K. Fujii: Nucl. Instr. & Meth. B, **109/110** (1996) 573.
- 11) Y. Mokuno, Y. Horino, A. Kinomura, A. Chayahara, M. Kiuchi and K. Fujii: Nucl. Instr. & Meth. B, **85** (1994) 741.
- 12) Y. Horino, Y. Mokuno, K. Fujii and M. Yumoto: Scanning Microscopy, **7** (1993) 1215.
- 13) Y. Mokuno, Y. Horino, A. Kinomura, A. Chayahara and K. Fujii: International Journal of PIXE, **3** (1993) 307.
- 14) Y. Mokuno, Y. Horino, A. Chayahara, A. Kinomura, N. Tsubouchi, K. Fujii, M. Terasawa, T. Sekioka and T. Mitamura: Nucl. Instr. & Meth. B, **130** (1997) 243.
- 15) Y. Mokuno, Y. Horino, T. Tadic, M. Terasawa, T. Sekioka, A. Chayahara, A. Kinomura, N. Tsubouchi and K. Fujii: Nucl. Instr. & Meth. B, **136-138** (1998) 368.
- 16) Y. Mokuno, Y. Horino, T. Tadic, M. Terasawa, A. Kinomura, A. Chayahara and N. Tsubouchi: Nucl. Instr. & Meth. B, **150** (1999) 109.
- 17) Y. Mokuno, Y. Horino, M. Terasawa, T. Sekioka, A. Kinomura and A. Chayahara: International Journal of PIXE, **9** (1999) 103.
- 18) B. L. Doyle, R. D. Willis, R. L. Walter and S. M. Shafroth: Nucl. Instr. & Meth., **142** (1977) 317.
- 19) K. Maeda, K. Hasegawa, H. Hamanaka and M. Maeda: Nucl. Instr. & Meth. B, **136-138** (1998) 994.