テーマ資料

(色材, 62 [2] 69-76, 1989)

イオンビーム利用の現状と今後の展望

永 井 士 郎*

1. はじめに

イオンビームの利用が、核物理・核化学の研究からいわゆる材料科学、生命科学の研究へ広がり、これに伴ってその技術的应用がまず半導体産業で実用化され、次に金属、セラミックス、高分子、生体物質等を対象とする産業へも広がろうとしている。このようにイオンビームの広範囲の産業への応用が期待されるのは、最近の科学技術の進歩により、非常に多種類のイオンが広範囲のエネルギー、電流のビームとして得られるようになったことによる。イオンの種類についていえば、ほとんどの元素の正イオン、負イオン、多価イオンのみでなく、塊状原子集団である種々のクラスターイオンの発生が可能になってきている。

ここではまず、イオンビームと物質との相互作用について基礎的な事項を述べた後、このような相互作用の結果として起こる現象のなかで、最近有機低分子や高分子等の絶縁体から新しく見出されている現象を紹介する。次に、イオンビーム利用の現状を簡単に述べた後、日本原子力研究所(原研)高崎研究所で進められているイオンビーム利用の研究計画を紹介しながら、イオンビーム利用の今後の展望を述べる。

2. イオンと物質との相互作用

まず、金属であれ、絶縁体であれ、ある固体の表面にイオンが入射した時、どのような現象が起こるかを考える(図-1)。入射イオンに注目すると、入射イオンは表面にとどまるか、表面で反射されるか、あるいは固体中に侵入するかのいずれかである。表面にとどまるのは、入射イオンのエネルギーが非常に低い場合であり、この現象

は薄膜形成に応用される。エネルギーが高くなるにつれて固体に侵入する割合が多くなり、主に数十 keV から数百 keV のイオンビームはイオン注入に用いられる。最近では数 MeV のイオンビームも注入に利用されている。エネルギーが高くなって、イオンの飛程が固体試料の厚さより大きくなるともちろんイオンは固体を突き抜ける。この現象は薄膜の多孔化などに利用される。

一方、イオン衝撃を受ける固体に注目すると、固体表面のスパッタリングが起こって中性粒子や2次イオン、また2次電子の放出、吸着分子の脱着などが起こり、これらに伴って表面構造の変化が起こる。この種の現象は主に、イオンをプローブする表面分析に利用される。イオン衝撃を受ける固体には入射イオンの運動エネルギーが注入されるから、固体表面や固体の中で種々の化学反

図-1 イオンと固体との相互作用

〔氏名〕 ながい しろう

〔現職〕 日本原子力研究所高崎研究所研究部副主任研究員

〔趣味〕 囲碁 〔経歴〕 昭和40年大阪大学理学部化学科卒業。42年から日本原子力研究所勤務、固体表面の現象の研究に従事。理学博士。

昭和 63.9.8 受理

Current Status and Future of Ion Beam Technology

Siro NAGAI

* 日本原子力研究所高崎研究所
高崎市綿貫町 1233 (〒370-12)

応が起こり、イオンのエネルギーが高い場合には核反応も起こることになる。化学反応は高分子のリソグラフィ等に、また核反応は放射性同位元素の製造や表面分析に利用される。

さて、固体中に侵入したイオンは、固体を形成する原子の核との弾性衝突、および固体中の電子との非弾性衝突によってエネルギーを失う。後者の非弾性衝突については、最近、この衝突に起因すると考えられる新しい現象が無機・有機の低分子、高分子、生体物質等から観測されている。これらの現象は、色材との関連において特に重要と考えられるので、以下その概要を述べる。

3. 絶縁体の表面現象

3.1 スパッタリング現象

スパッタリングとは、イオンや電子などの粒子の衝撃によって固体の表面が損耗する現象をいう。この現象は特に、核融合炉壁材の損耗の原因となることから活発な研究がなされており、また、すでに薄膜の合成や2次イオン質量分析などに広く応用されている。ここでは氷のスパッタリングについて述べる。

図-2 には、6 keV から 1.8 MeV の領域のエネルギーの水素イオンを低温 (77~80 K) の氷に衝撃することによって観測されたスパッタリング収率を示す¹⁾。実測値は水素イオンのエネルギーが 100 keV 付近で最大値をもつことを示しており、このエネルギーは破線で示したように、水素イオンの非弾性衝突に起因する電子阻止能が最大値になるエネルギーに対応する。さらに図-2 から分るように、スパッタリング収率のエネルギー依存性は、この電子阻止能のエネルギー依存性と類似している。一方、図中の鎖線は、スパッタリングが弾性衝突のカスケードによって生ずるとする Sigmund の理論による計算値であり、実測値を全く予測できないことを示している。よく知られているように²⁾、金属や半導体のス

図-2 水素イオン衝撃による氷のスパッタリング収率

パッタリングは Sigmund の理論でよく説明できるが、この理論は氷のスパッタリングについては全く無力であり、氷のスパッタリングが電子阻止能と関連があることは注目すべき事実である。類似の結果は、He イオン衝撃の場合にも観測されており¹⁾、これらスパッタリング収率を衝撃イオンの電子阻止能に対してプロットしたのが次の図-3 である¹⁾。スパッタリング収率は電子阻止能の自乗に比例することを示している。

氷以外に、Xe^{3,4)}、Ar⁵⁾ や CO₂⁴⁾ 等の固体についても、軽イオン衝撃によるスパッタリング収率が電子衝撃に対応することが見出されており、これらの結果は、金属や半導体には見られない絶縁体特異の現象であることを意味している。この現象の説明として用いられているのは、イオンエキスプロージョンモデル⁶⁾ と熱スパイクモデル⁴⁾ である。これらモデルの詳細はここでは述べないが、いずれのモデルによってもスパッタリングが電子阻止能の自乗に比例するという実験事実が説明できる。

3.2 分子の脱着

イオン衝撃による原子や分子の固体表面からの脱着現象は、イオン衝撃脱離と呼ばれているが、この分野の研究は測定対象により表-1 に示したように3つに大別できる。第一に、固体表面に吸着した気体を対象とする場合の衝撃イオンとしては、低エネルギーの希ガスイオン

図-3 氷のスパッタリング収率とイオンの電子阻止能との関係

表-1 イオン衝撃脱離に用いられるイオン, 対象と応用

衝撃イオン (エネルギー)	タ ー ゲ ッ ト	応 用
希ガスイオン, 酸素イオン 水素イオン (0.1~10 keV)	気 体 (H ₂ , CO 等)	触 媒 化 学 プラズマ/壁相相互作用
希ガスイオン, 希ガス原子 (1~20 keV)	有機低分子	SIMS, FAB
²⁵² Cf, 重イオン (~100 MeV)	生 体 物 質 (アミノ酸, 核酸, ペ プチド, ビタミン等)	²⁵² Cf-PDMS, HIID

注) SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry, FAB: Fast Atom Bombardment, ²⁵²Cf-PDMS: Californium 252 Plasma Desorption Mass Spectrometry, HIID: Heavy Ion Induced Desorption

図-4 クロロフィル a の ²⁵²Cf-PDMS スペクトル (a) 正イオン, (b) 負イオン

や水素イオン, 酸素イオン等が用いられる。このうち希ガスイオンや酸素イオンを用いる場合の研究からは, 固体表面における分子の吸着状態など触媒化学に関する知見が得られる⁷⁾。低エネルギーの希ガスイオンや水素イオンを用いた研究からは, 核融合におけるプラズマ/壁相相互作用の基礎データが得られる⁸⁾。第二に, 有機低分子化合物のイオン衝撃は, 質量分析のための吸着分子の脱着とイオン化の手段として用いられている。このイオン衝撃脱離については, 2次イオン質量分析法 (SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry) あるいは FAB (Fast Atom Bombardment) 法としてこれまでに膨大な研究がなされている⁹⁾。第三に, 高分子や生体物質を対象とする研究は, 最近とくに画期的な進展の見られる分野であ

り, 高エネルギー重イオンを衝撃イオンとして用いて, 難揮発性物質や熱的不安定物質の研究が活発に行われている。イオンには ²⁵²Cf の核分裂片やイオン加速器からの重イオンが用いられ, それぞれ ²⁵²Cf-PDMS, HIID と呼ばれている。現在では, 分子量が 10,000 を越す物質の質量分析が可能になっている¹⁰⁾。

図-4 は, ²⁵²Cf-PDMS 法の発明者である Macfarlane によるクロロフィル a からの正イオン (a) および負イオン (b) の質量スペクトルである¹¹⁾。分子量 893 をもつ親イオンと共に, 側鎖のフィチル基の脱離したイオン (616) や多くのフラグメントイオンが見られる。質量分析の目的からはもちろん, 親イオンも観測できることが重要である。ではなぜ, このような大きな分子がこわれ

図-5 高エネルギーイオン（下図）と低エネルギーイオン（上図）による分子の脱着の比較

ずにイオンとして表面から脱離するかについては明らかではないが、電子励起に起因するとして一応の説明がなされている。次の図-5 は、Macfarlane による高エネルギーイオン衝撃による脱着のモデルを低エネルギーイオン衝撃の場合と比較して示したものである¹²⁾。クロフィル a を低エネルギーの Xe^+ イオンで衝撃すると、衝突カスケードによって、表面からまず、エネルギーの高い原子イオンが、次に、エネルギーの低いフラグメントイオンが放出される。一方、高エネルギーイオンの場合には、重イオンの通過により高密度のトラックが形成され、そこでは正イオンと電子のイオンペアが生成する。このようなイオンペアが再結合する時に放出されるエネルギーが表面に達して吸着分子を脱離させる。

3.3 2次イオンの放出

すでに述べたように、固体表面をイオン衝撃するとスパッタリングが起こり、表面からは中性分子、原子と共に2次イオンが放出される。このうち2次イオンが全放出粒子に占める割合は、金属、半導体の場合、たかだか数%である。絶縁体についてはまだ報告例が少ないが、これまでのデータによると、金属の場合と同程度である¹³⁾。さてこの2次イオン放出に関する絶縁体特異の現象として、高分子量の正負のクラスターイオンの放出現象がある。クラスターイオン生成の一例として、図-6 に固体 NO を He^+ と Ar^+ イオンで衝撃して観測された2次イオン質量スペクトルを示す¹⁴⁾。 He^+ イオンの衝撃では NO^+ 、 N^+ および O^+ のみが観測されるのに対し、 Ar^+ イオン衝撃からは高分子量のクラスターイオンが生成する。表-2 には、種々の凍結固体を keV 領域の

図-6 固体 NO の He^+ イオン (a) および Ar^+ イオン (b) の衝撃による2次イオン質量スペクトル

表-2 凍結固体のイオン照射から生成するクラスターイオンの構造

固 体	ク ラ ス タ ー イ オ ン
Ar	Ar_n^+
Kr	Kr_n^+
Xe	Xe_n^+
N_2	$[\text{N}_2(\text{N}_2)_n]^+$, $[\text{N}(\text{N}_2)_n]^+$
CO	$[\text{C}(\text{CO})_n]^+$, $[\text{C}_2(\text{CO})_n]^+$, $(\text{CO})_n^+$
CO_2	$[\text{O}_2(\text{CO}_2)_n]^+$, $[\text{CO}_3(\text{CO}_2)_n]^+$
O_2	$[\text{O}_2(\text{O}_3)_n]^+$
N_2O	$[\text{NO}(\text{N}_2\text{O}_3)_n(\text{N}_2\text{O}_4)_m]^+$
NO	$[\text{NO}(\text{N}_2\text{O}_3)_n]^+$
N_2O_3	$[\text{NO}(\text{N}_2\text{O}_3)_n(\text{N}_2\text{O}_4)_m]^+$
N_2O_4	$[\text{NO}(\text{N}_2\text{O}_3)_n(\text{N}_2\text{O}_4)_m]^+$, $[\text{NO}_3(\text{N}_2\text{O}_4)_n]^+$
$\text{N}_2\text{-Ne}$	$(\text{N}_2\text{Ne}_n)^+$
$\text{N}_2\text{-Ar}$	$[\text{ArN}_2\text{Ar}_n]^+$

イオンで衝撃することにより観測されたクラスターイオンの構造式を示した¹³⁾。表-2 から分るように、たとえば上述の NO や、 O_2 からのクラスターイオンのように、クラスターイオンの組成が必ずしもイオン衝撃を受けた固体の組成を反映しないものもある。このことは、クラスターイオンの放出が単に物理的な作用のみでなく、化学反応が大きな役割をもつことを意味している。

アルカリハライドについても重イオン衝撃によりクラスターイオンが生成することが報告されている。図-7 はヨウ化セシウムを Xe^+ イオンで衝撃して観測されたクラスターイオンのスペクトルである¹⁵⁾。この研究では、 $[\text{Cs}(\text{CsI})_n]^+$ の n が 70 までのクラスターイオンが観

図-7 Xe^+ イオン衝撃によるヨウ化セシウムの2次イオン質量スペクトル

測されており、クラスターイオンの強度はそのサイズと共にほぼ単調に減少するが、特徴的なことは、いくつかの n の値 (magic number) でイオン強度の異常が見られることである。たとえば、 n が13のクラスターイオンの強度は、より n の小さい3つのクラスターイオンの強度より大きく、逆に n が14のクラスターイオンの強度は非常に低い。このようなクラスターイオンの生成分布の異常は、生成イオンの安定性に起因すると考えられ

ている。たとえば n が13のクラスターイオンは cubic 構造をもっており、この構造が安定であることが理論から知られている。このような cubic 構造の他に、ヨウ化セシウムについては hexagonal 構造をもつクラスターイオンも安定であることが知られており¹⁶⁾、2次イオン質量スペクトルの観測結果と一致している。問題は、このようなクラスターイオンがどのような機構で生成し、放出されるかであるが、この点についてはまだ明らかでない。

4. イオンビーム利用の現状

イオンビームが材料科学全般にわたって、また生命科学にも利用されるようになったのは、始めに述べたように、多種類のイオンがエネルギーと電流の広い範囲にわたって得られるようになったことによる。図-8に、種々の利用分野におけるイオンビームのエネルギーと電流の範囲を示した。この図に見られるように、エネルギー、電流ともに 10^{10} の範囲にわたっている。図に示した利用分野のうち、薄膜形成、イオン注入および表面分析についてはそれぞれの各論で詳述される。物質の窮極構造の解明を目的とした核・素粒子物理の分野では、 10^9 eV (1 GeV) 以上のエネルギーのプロトンビームと電子ビームを発生しうる加速器が次々に建設され、その利用により数多くの素粒子が発見されつつある。米国や西欧では次期装置として 10^{13} eV (10 TeV) を越える超大型の加速器の建設が計画されている。医学分野では、イオンビームはがんの治療と診断に利用されている。治療には He^+ 、 C^+ 、 Ne^+ 、 Si^+ 等のイオンが用いられているが、現在は試験の段階である。生物に対するイオ

図-8 イオンビームのエネルギー・電流の範囲と利用分野

図-9 原研・高崎研のイオンビーム利用施設概念図

表-3 原研・高崎研に設置されるイオン照射装置

装 置	性 能			特 徴
	加速粒子	加速エネルギー (MeV)	最大電流 (μA)	
AVF サイクロトロン	陽 子	5~ 90	40	<ul style="list-style-type: none"> ・ ECR イオン源 (重イオン発生) ・ 拡大照射野 ・ パルスビーム ・ 垂直ビーム照射 ・ 中性子ビーム発生 ・ 他の加速器との複合利用
	重 陽 子	5~ 55	40	
	He	10~110	30	
	C	30~330	5	
	Ne	50~550	5	
	Ar	100~700	5	
	Kr	200~630	1	
	Xe	310~620	0.1	
タンデム (3 MV)	陽 子	0.8~ 6.0	5	<ul style="list-style-type: none"> ・ マイクロビーム ・ 他の加速器との複合利用
	C	0.8~15.0	5	
	Ni	0.8~15.0	5	
	Au	0.8~ 9.0	10	
ヴァンデグラフ型 (3 MV)	陽 子	0.4~ 3.0	200	<ul style="list-style-type: none"> ・ マイクロビーム ・ 電子加速 ・ 他の加速器との複合利用
	重 陽 子	0.4~ 3.0	150	
	He	0.4~ 3.0	300	
	電 子	0.4~ 3.0	100	
イオン注入装置 (400 keV)	He	0.025~ 0.4	50	<ul style="list-style-type: none"> ・ 各種イオンビーム発生 ・ 他の加速器との複合利用
	Ni	0.025~ 0.4	30	
	Au	0.025~ 0.4	30	

ン, 特に重イオンの照射効果については未知の点が多く, この生物効果の解明が実用化のための大きな課題である。生物学の分野では, イオン照射によって突然変異が起こりやすいことが知られており, この現象を積極的に応用することにより, 微生物や植物などの品種改良を行うことが期待できる。核融合の分野では, 後述の炉材料研究用以外に, プラズマの中性粒子加熱に用いられる。ここでは, 高出力の負イオン源の開発が課題である。

5. 原研高崎研におけるイオンビーム利用の研究

日本原子力研究所(原研)高崎研究所では, 昭和62年度からイオンビーム利用の研究計画がスタートし, 現在, 照射施設建屋の建設が進められている。施設概念図を図-9に, また設置予定のイオン照射装置を表-3に示す¹⁷⁾。照射装置の90 MeV サイクロトロン, 3 MV のタンデム型およびヴァンデグラフ型加速器, および400 keV のイオン注入装置は平成4年度までにすべて設置される予定である。これらを用いて宇宙環境材料, 核融合炉材料, バイオ技術および新機能材料の研究開発が推進されることになっている。以下, これらの研究計画の概要を紹介する。

5.1 宇宙環境材料の研究開発

宇宙空間には, 電子, 陽子, 原子状酸素や重イオンが存在し, 人工衛星に用いられている半導体素子や有機複合材料はこれらの照射を受けて劣化する。本研究では, これらの素子, 材料についてイオン加速器を用いて宇宙環境を模擬した条件における劣化の機構, さらに耐放射線性材料の開発の研究が行われる。

5.2 核融合炉材料の研究開発

核融合炉に用いられる構造材料, トリチウム増殖材料や特殊用途材料の研究開発を効率的に進めるためには, これら材料に対する中性子照射効果を解明することが重要である。わが国には現在, 高エネルギー中性子を大量に照射できる装置はなく, したがって本研究では, 表-3に示した2台の3 MV 加速器とイオン注入装置を同時に利用することにより中性子照射を模擬した照射を行い, 機械的・電気的特性等の変化や損傷の解析を行って劣化機構の解明を図る。また, 超電導磁石に用いられる絶縁材料の研究開発も重要な課題である。絶縁材料としては有機複合材料が有望と考えられており, したがって本研究では種々の有機複合材料に対する極低温でのプロトンビーム照射による劣化の研究, さらに新材料の研究開発が進められる。

5.3 バイオ技術の研究

イオンビームによる生物効果の研究は現在, がん治療を中心にして進められており, これまでの研究から, イオンビームは細胞の致死効果および突然変異率が大いことが知られている。このうち細胞致死効果はすでにがん治療に応用され, 一方, 突然変異効果は今後, 微生物や植物の品種改良への応用が期待されるものであるが, これらの効果がどのように起こるかについてはまだよく分っていない。さらに, イオンビームがマイクロビーム化できれば, ミクロな細胞加工が可能になる。このような観点から本研究では, イオンビームによる細胞損傷に関する基礎的な研究から, 新遺伝子資源を得ることを目的とした突然変異機構の研究や細胞加工に至る幅広い研究が展開されようとしている。

5.4 新機能材料の研究

この分野ではすでに, 各研究機関や企業等で活発な研究がなされており, イオンビームは物質・材料の生成過程を原子・分子レベルで制御しうる手段として注目されている。しかしながら, 物質・材料生成の過渡現象や機能発現の機構については不明な点が多く, 本研究ではこれらを重点とした研究を進めると共に, イオンビーム, 特に高エネルギーのイオンビームを利用した新しい分析技術の研究開発が行われる。

以上のほか, 薄膜形成にとって重要な極低エネルギー(100 eV 以下)イオンビームの発生・制御とその利用研究, マイクロイオンビームやパルスイオンビームの発生技術の開発も計画されている。このように原研高崎研では, 多種多様なイオンビームと物質を対象としたイオンビームの利用に関する広範な研究が開始されようとしている。この計画の最大の特徴は, 材料科学と生命科学を指向したものであることであり, 損傷・物性・機能に関する基礎研究に重点をおいた研究が進められるはずである。研究分野の多様性から必然的に, 広い分野の研究者の協力が必要であり, 国内外からできるだけ多くの研究者の参加が得られるよう体制づくりが推進されている。

6. おわりに

イオンビームは今や, 非常に広範な分野で利用され, 原研高崎研ではイオンビーム利用の総合的な研究が始められようとしている。材料科学への利用についてみれば, これまで, 材料の放射線損傷や改質, 新材料創製の研究が活発になされ, 多くの成果が得られてきた。しかしながら, これまでの研究で用いられたイオンビームは, イオンの種類もエネルギー範囲も限られたものであり, たとえばある材料の改質が数百 keV のイオン注入

で有効であったとしても、そのイオンとエネルギーが果たして、改質に対して最善であるかどうかは明らかでない。今後は、ある目的に対して多くの種類のイオンを用い、広いエネルギー範囲にわたって研究を行うことが可能であり、そのような研究によってはじめてイオンビームが材料科学の進展に果たす役割を明確にすることができると思われる。生命科学についても事情は同じである。

すでに 3. で述べたように、イオンビーム照射の対象が半導体、金属から無機・有機の低分子、高分子、生体関連物質へと広がると共に、半導体や金属では見られなかった新しい現象が見出されている。これら現象の解明は、イオンビーム利用の将来にとってきわめて重要と思われる。解明の障害となっているのは、物質にエネルギーを運びこむイオンのエネルギー損失についてはよく分っているが、エネルギーを受けとる物質が、エネルギーを受けとった後どのような応答をするかがほとんど分っていないことである。このような知見を得るためには、イオンの通り道を細かく分けて、そのようなミクロな領域での原子・分子の応答を知ることが必要である。この方向の研究はマイクロシメトリーと呼ばれており、イオンビームと物質との相互作用の本質にせまる重要な基礎研究である。

最後に、イオンビームの利用は現状では応用が先行しているが、上に述べたマイクロシメトリーの研究や、新しい分析技術の開発、構造と機能との関連に関する研究等基礎的課題が豊富である。これら基礎研究がより活発に行われることを期待したい。

参考文献

- 1) W. L. Brown, W. M. Augustyniak, E. Brody, B. Cooper, L. J. Lanzerotti, A. Ramirez, R. Evatt and R. E. Johnson : *Nucl. Instr. Meth.*, **170**, 321 (1980)
- 2) 志水隆一, 山村泰道, 松波紀明, 森田健治, 西堂雅博, 伊藤憲昭 : 応用物理, **50** [5], 470 (1981)
- 3) D. V. Stevanovic, D. A. Thompson and J. A. Davies : *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B 1**, 315 (1984)
- 4) J. Böttiger, J. A. Davies, J. L'ecuyer, N. Matsunami and R. Ollerhead : *Radiat. Eff.*, **49**, 119 (1980)
- 5) F. Besenbacher, J. Böttiger, O. Graversen and J. L. Hansen : *Nucl. Instr. Meth.*, **191**, 221 (1982)
- 6) R. L. Fleischer, P. B. Price and R. M. Walker : *J. Appl. Phys.*, **36**, 3645 (1965)
- 7) A. Benninghoven : *Surf. Sci.*, **53**, 596 (1975).
- 8) T. Oshiyama, S. Nagai and K. Ozawa : JAERI-M 88-146 (1988)
- 9) M. Barber, J. C. Vickerman and J. Wolstenholme : *J. Chem. Soc. Faraday I*, **76**, 549 (1980)
- 10) 関 節子 : 質量分析, **34** [1], 1 (1986)
- 11) R. D. Macfarlane : *Nucl. Instr. Meth.*, **198**, 75 (1982)
- 12) R. D. Macfarlane : *Acc. Chem. Res.*, **15**, 268 (1982)
- 13) D. E. David, T. F. Magnera, R. Tian and J. Michl : *Radiat. Eff.*, **92**, 247 (1986)
- 14) R. D. Orth, H. T. Jonkman and J. Michl : *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 1834 (1982)
- 15) T. M. Barlak, J. R. Wyatt, R. J. Colton, J. J. DeCorpo and J. E. Campana : *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 1212 (1982)
- 16) T. P. Martin : *J. Chem. Phys.*, **72**, 3506 (1980)
- 17) 日本原子力研究所 : “放射線利用のために”(1987)