

九州大学中央分析センター

43

センター
ニュース

平成6年1月

目 次

分析機器回折シリーズ(42)	2
二次イオン質量分析法	
トピックス	11
放射性廃棄物地層処分の安全性評価	

1 原理

固体表面にイオンビームが照射されると、大部分のイオンは表面層に入り込んで固体内の原子と衝突してエネルギー損失を受けるとともに運動方向が変わる。このような衝突を何回か繰り返すことによりイオンの運動エネルギーが完全に失われると、そのイオンは固体内にとどまってしまう。これがイオンの注入である。一方、固体を構成する原子もイオンとの衝突によって得られたエネルギーが格子エネルギーを越えていれば、その原子は格子点からはじき出される。これがノックオンといわれる現象である。格子点からはじき出された原子はさらに近くの原子と衝突を繰り返し、いわゆるカスケードを生成する。このカスケードが表面近傍に達し、そこに存在している原子の運動エネルギーが結合エネルギーを超えていれば、その原子は固体表面から放出される。これがスパッタリング現象である。この放出原子のうち、0.01 - 10%はイオン(いわゆる二次イオン)になっている。図1に以上の現象をまとめて模式的に示した。このようにして生成した二次イオンの質量分析を行うことにより、表面近傍にある元素の分析を行う手法がSIMS(Secondary Ion Mass

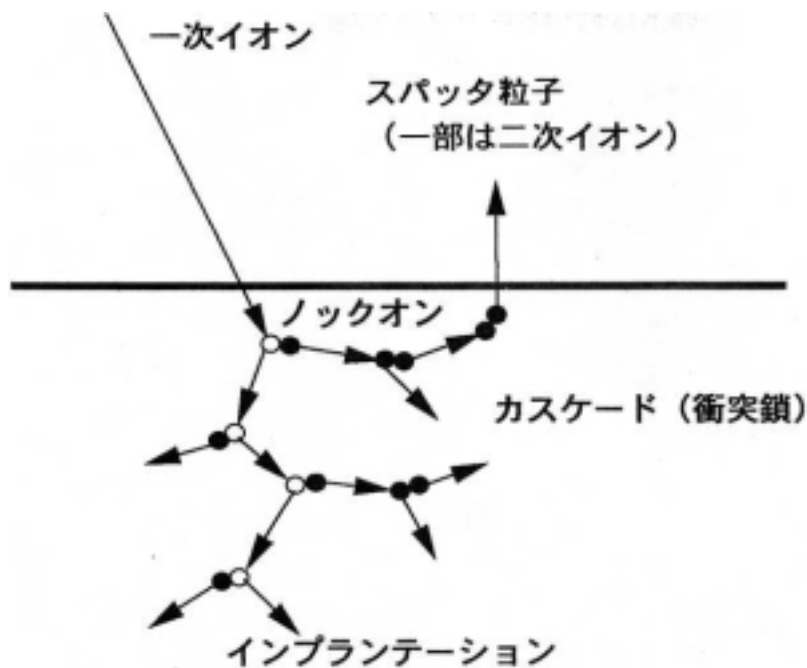
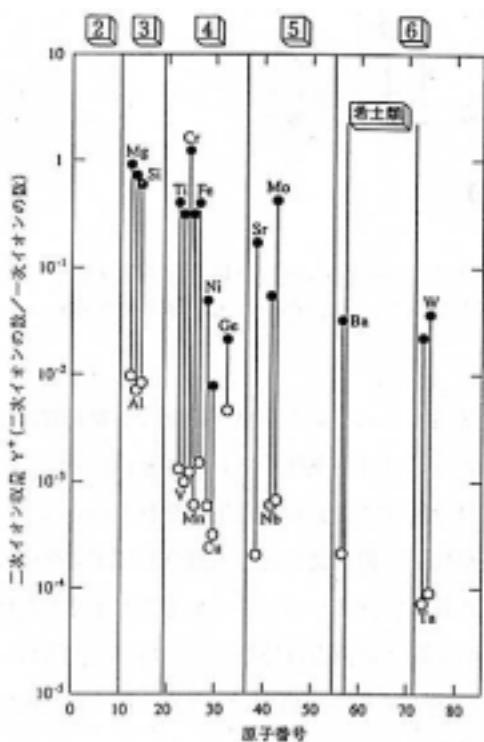


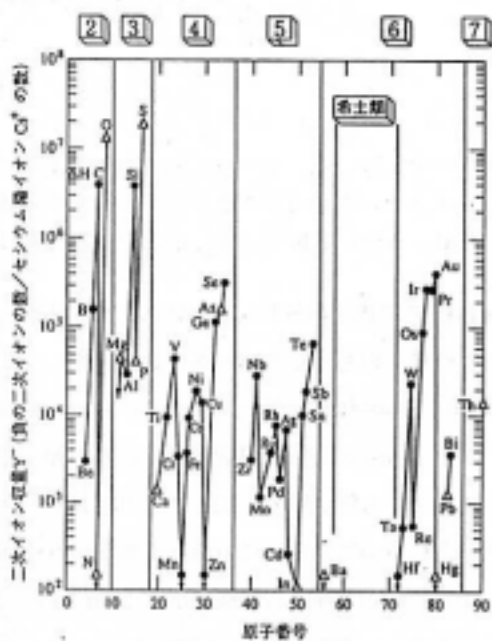
図1 試料表面の1次イオン照射によって引き起こされる諸現象

Spectrometry) である。SIMS は、XPS あるいは AES などの表面分析法に比べて検出感度が非常に高いという特徴を有し、10 億分の 1 までの検出感度が達成されている。

このような高感度の分析を行うためには、一次イオンビームとして二次イオン化の効率の高いイオン源を用いる必要がある。図 2 は、アルゴン、セシウム、酸素を一次イオンビームとした場合の各元素の二次イオン収量である。元素の種類による発生効率の違いが明かである。従って、目的とする検出元素に応じたイオン源の選択が必要である。



(a) Ar



(b) Ce

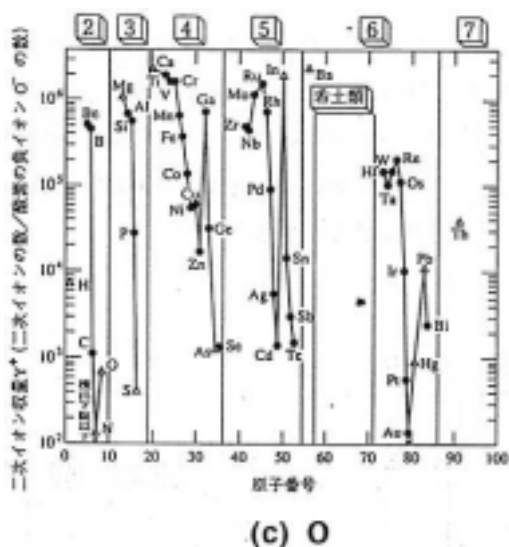


図2 アルゴン(a),セシウム(b),酸素(c)イオンを一次イオンビームとした場合の各元素の二次イオン化収率(アルゴン:アルバック真空ハンドブックより、セシウム、酸素:Storm et al., Anal. Chem., 49, 2033 (1977)より)

SIMSで高感度の分析を行うには1次イオンの電流密度を 1mAcm^{-2} 程度に高めて、短時間にできるだけ多くの原子がスパッタされるようにする。このような分析条件で行われるSIMSはdynamic SIMS(DSIMS)といわれている。DSIMSでは分析中に表面が掘り下げられて行くので、いわゆる3次元の分析が可能となる。DSIMSでは有機物の骨格構造などは大部分がほぼ完全に原子イオンまで分解される。従って、DSIMSでは元素の探さ方向のプロファイルを測定することになる。分析時の電流密度にも依存するが、SIMSにおける原子の放出は通常3-5原子層内で行われる。したがって深さ分解能はほぼ1nmといてよい。特に多相系材料では、スパッタリング速度が成分によって異なるため分解能は1-10nmの間を変動するといわれている。

一次イオンの電流密度を 10nAcm^{-2} 以下にすると、数時間ないしは数日かかってやっと一原子層が除去されるぐらいの遅いスパッタ速度になる。このような測定条件では測定中に起きる表面化学構造の変化は無視できる。この種のSIMSはstatic SIMS(SSIMS)と呼ばれる。SSIMSでは元素分析だけではなく、分子イオン、フラグメントイオンといった表面分子種の特徴を示す2次イオンの検出に有用である。これは一次イオンの電流密度が低いため試料表面がソフトに衝撃され、カスケードが表面に達したとき、分子内結合よりも分子間結合が優先的に切断されることによる。表面の分子種が解析可能であることからSSIMSは有機材料の表面分析手段として発展しつつある。

2 装置

図3はSIMS装置の分析郭の構成である。SIMSはイオン銃、質量分析装置、帯電防止用の電子銃、分析室、試料予備排気室、データ処理装置より構成される。イオン銃は目的に応じて種々のものが用いられる。表1にSIMSに用いられるイオン銃とその特徴をまとめた。一般的には酸素のデュオプラズマトロン銃あるいはセシウムイオン銃が用いられる。イオン加速電圧としては1 - 20keVが用いられる。これらのイオン銃ではイオンビームの径を5 μm 以下に絞ることが可能であり、2次元的なイオンのマッピングが可能である。特に液体ガリウムイオン銃を用いた場合には100nm程度の2次元分解能も実現できる。一方、質量分析計としては、四重極質量分析計、セクター型の質量分析計、あるいは飛行時間型(TOF)の質量分析計が用いられている。一般のSIMSには四重極質量分析計が高速の測定が可能であり、イオンの入射角も種々変化させやすいために用いられている。高分子のような絶縁材料の場合、1次イオンとして正イオンを照射すると試料表面に正電荷によりチャージアップが起こり、試料表面から放出される二次イオンのエネルギーが大きくなる。従って、ある一定幅のエネルギーしか取り込めない検出器には二次イオンが到達することができない。そこで電子シャワーによる表面電荷の中和が試みられる。飛行時間型の質量分析計は広い質量範囲の測定が可能であることから、高分子材料のSSIMSの測定に威力を発揮する。ただしイオン源としては数ns程度にパルス化され一次イオンを生成する液体金属ガリウムイオン銃などを用いる必要がある。

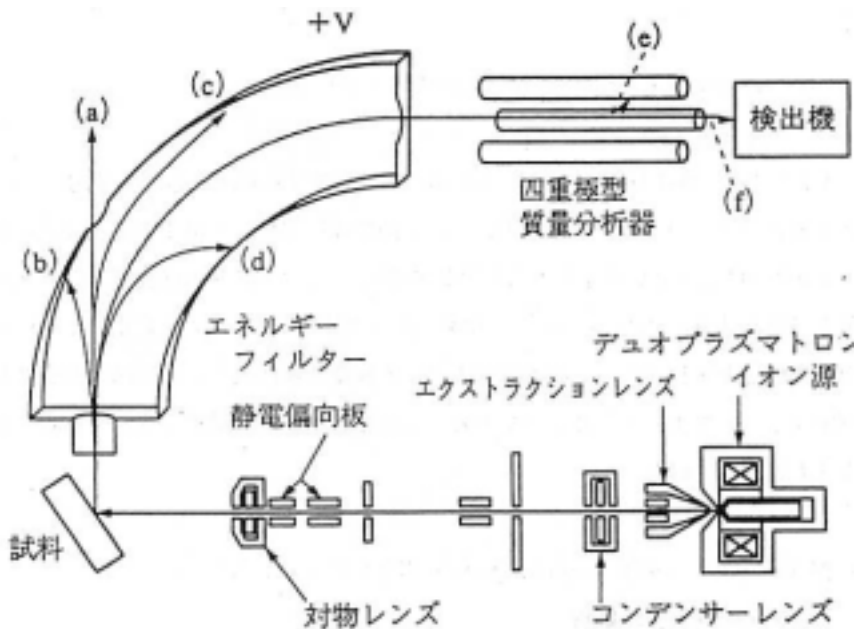


図3 四重極型SIMS装置の構成

表1 SIMS 用イオン銃の特徴

	アルゴンイオン銃	デュオプラズマトロン銃	セシウムイオン銃	液体ガリウム銃
イオン種	Ar ⁺	O ₂ ⁺	Ce ⁺	Ga ⁺
酸素吹付	可能	不要	不要	可能
深さ方向エッチング速度	劣る	非常によい	優れている	優れている
深さ方向分解能	劣る	優れている	優れている	優れている
最小ビーム径	250 μm	1 μm	1 μm	100nm
価格	安価	高価	高価	非常に高価
感度 B in Si				
As in Si				
P in Si	x			x

3 定量法

SIMS の定量法には検量線法、熱力学的取扱いによるモデル計算 (LTE 法)、多価イオンや分子イオンを利用する方法の原理的に異なる三つの方法が知られている。ここでは検量線法について解説する。

A 元素についての 2 次イオン強度 I_{AS} は次の式で表される。

$$I_{AS} = I_P \cdot S \cdot \sigma_A \cdot C_A \cdot i_{SA}$$

ここで I_P は 1 次イオン強度 (ion s⁻¹)、 S はスパッタ収率 (atoms/primary ion)、 σ_A はスパッタされた A 元素についてのイオン化の確率、 i_{SA} は同位体存在比、 σ_A は生成した 2 次イオンのうち検出されるイオンの割合 (2 次イオンの引き出し効率)、 C_A は元素 A の濃度である。式から計算される検出限界の理論値は、0.01ng g⁻¹ - 10 μg g⁻¹ の間に存在する。定量化のためには通常組成が分析試料に近い標準試料を行い、標準試料を用いて検量線を作成し、分析試料を標準試料と同一の条件で測定することにより行うことができる。しかしながら標準試料は高価であるため SIMS の定量化はあまり行われていない。

4 測定例 (全てのデータは Atomika 4000 で測定したものである。)

4-1 深さ方向の元素分布解析

SIMS では表面薄層が一次イオンによって次々に取り除かれながら分析されるので、同種の二次イオン強度をいろいろな時刻に測定することにより、エッチング深さと元素濃度の関係(デプスプ

ロファイル)を求めることができる。図4はシリコンウェハー中に注入したBの二次イオン強度のエッチング時間依存性である。注入したBの量はわずかであるが、高い感度で検出された。またダイナミックレンジは5.5以上と極めて広い。エッチング深さを正確に求めるためには、エッチング量を微分干渉顕微鏡で測定したり、断面を走査型電子顕微鏡で観察し測定する必要がある。特に多相系高分子の場合は、化学組成によってエッチング速度が異なることに注意しなければならない。

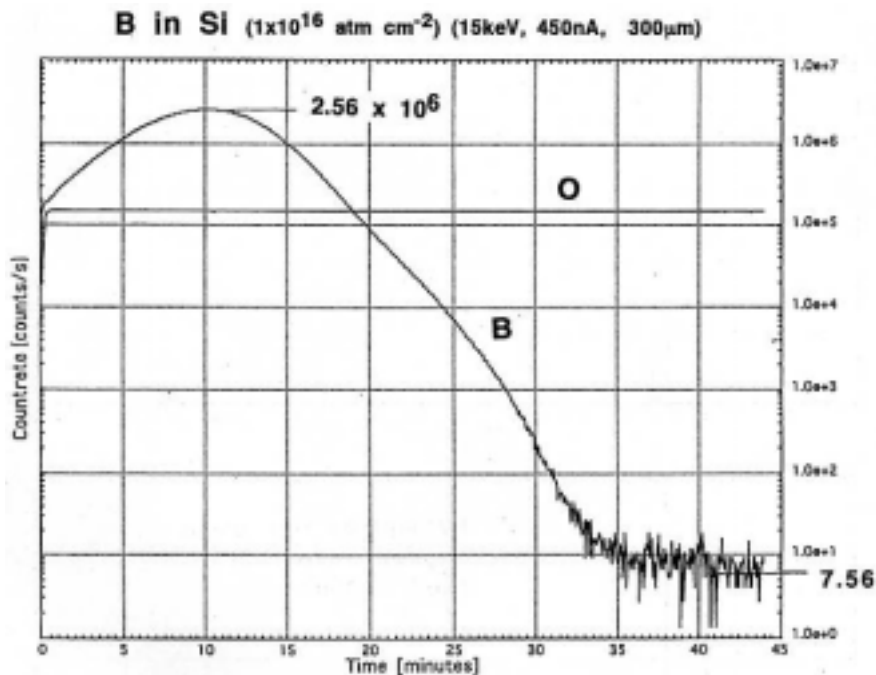


図4 シリコン中のホウ素および酸素のデプスプロファイル

4-2 表面からの質量スペクトル

図5はポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)およびPVDF/ポリ(メタクリル酸メチル)(PMMA)(1:1)ブレンド物表面からの負イオンの質量スペクトルである。これはstaticに近い低加速電圧条件で測定されたものである。検出される負イオンの大部分は原子イオンとモノマーユニット以下のフラグメントイオンである。PVDFの場合、 F^- および C^- が高い強度で観測され、PVDF/PMMAブレンドの場合、PVDFのスペクトルに加えて、PMMAの O^- および C_2^- のスペクトルが観測された。この場合、低い表面自由エネルギー成分のPVDFが空気側表面に選択的に濃縮されていることが明かである。

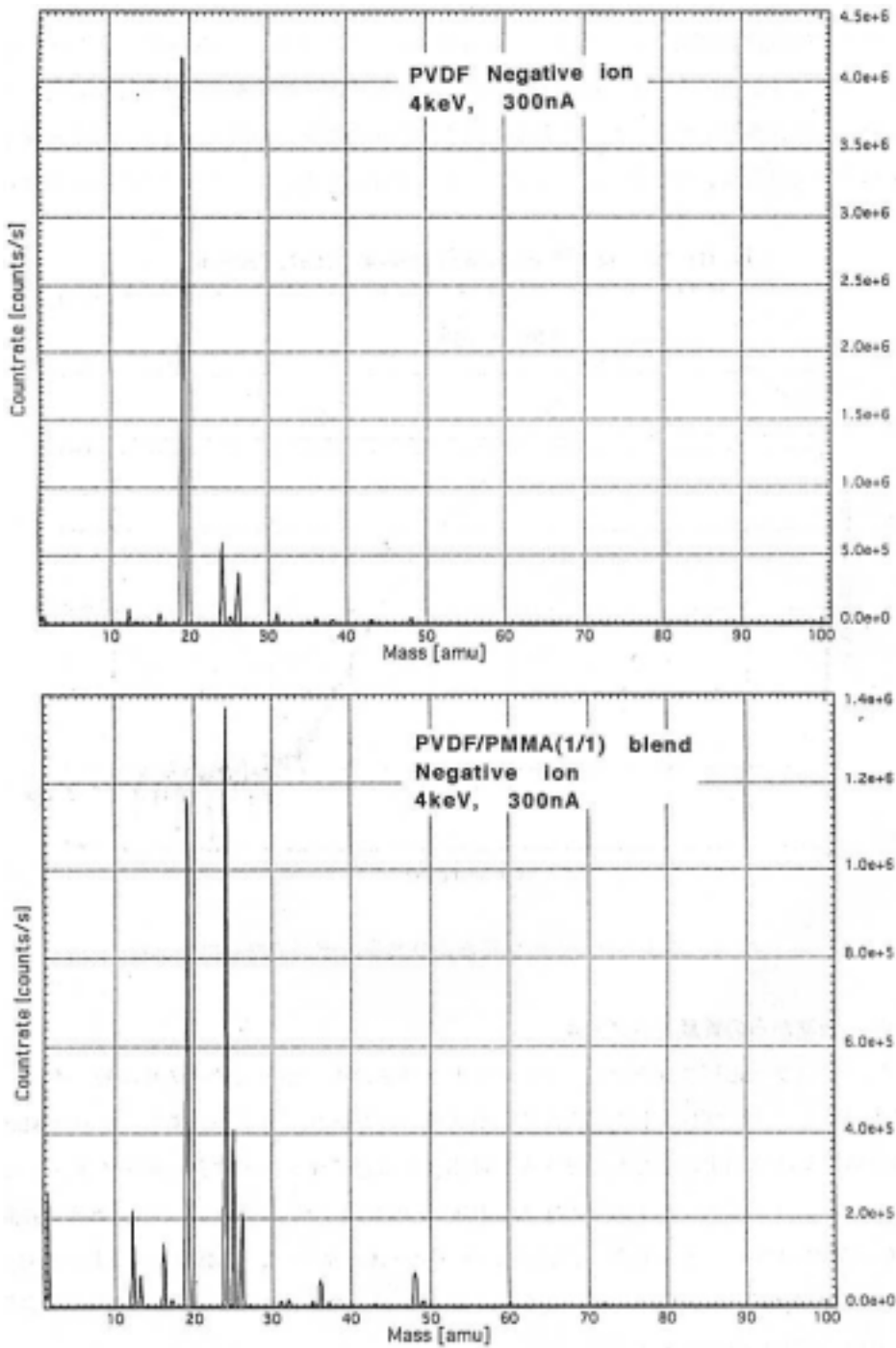


図5 ポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)およびPVDF / ポリ(メタクリル酸メチル)(PMMA)ブレンド物表面からの負イオンの質量スペクトル

4-3 イメージングSIMS

SIMS はイオンビームをアパーチャーで絞り走査すれば、着目する二次イオン像を観察することができる。図6シリコンウェハー上のアルミニウムのパターンの、Al 二次イオンの像である。またAl のラインプロファイルを併せて示した。10 μm のアパーチャーを用いた場合の分解能はラインプロファイルより0.6 μm と評価された。ただし、アパーチャーモイオンビームによりスパッタされ広がり長時間使用すると分解能は低下していくので注意が必要である。

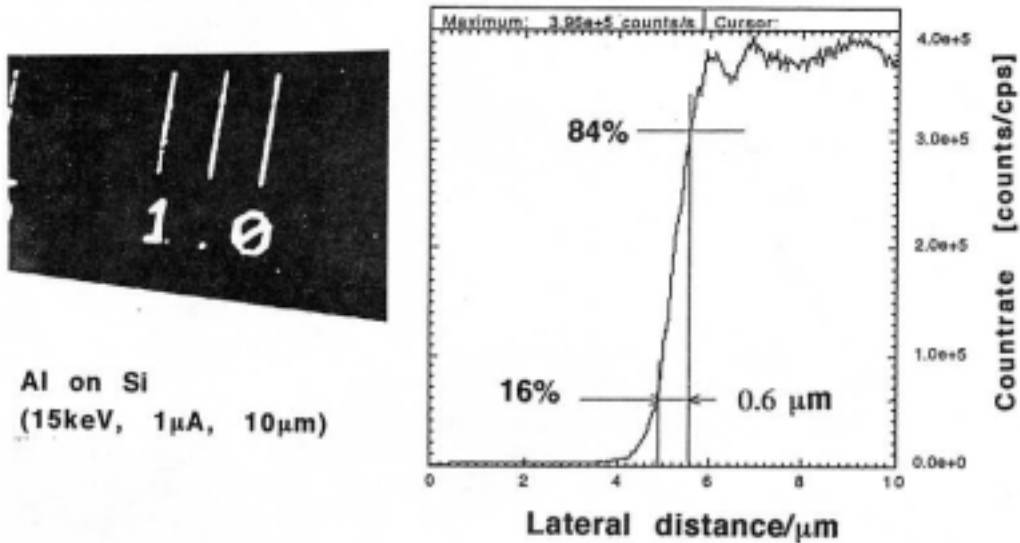


図6 シリコン上のアルミニウムのパターンの二次イオン像とアルミニウム二次イオン強度のラインプロファイル

5 おわりに

SIMS の原理とその応用について概説した。SIMS は比較的歴史の古い表面分析法であるが、ルーチンの分析として使われているのは半導体分野ぐらいで、特に絶縁物に関する分析の歴史は浅く、分析手法に関するノウハウもまた知られていない。また金属についても SIMS は未だ半定量分析の域を越えていない。しかしながら、SIMS の高い分析感度とその3次元分解能は、機能デバイスの高集積化あるいは高機能化と関連して、これからますます要求が多くなることはいうまでもない。

6 参考文献 (一般的な参考書を示す。)

- 1) 黒崎和夫、「高分子表面の基礎と応用(上)」(筏義人編) 第6章、化学同人(1986)
- 2) 清水隆一、丸勢進編「マイクロビームアナリシス - 現状と展望」、日本学術振興会(1992)
- 3) D. Briggs and M. P. Seah, "Practical Surface Analysis - Vol.2 - Ion and Neutral"

Spectroscopy ”, John Wiley (1992) .

4) 日本表面科学会編「表面科学の基礎と応用」p271 NTS (1991) .

5) 小宮宗治、田中彰博、大岩 烈、「ナノテクノロジー・表面分析の科学」講談社 (1992)

放射性廃棄物地層処分の安全性評価
- 実験的研究における ICP - MS の役割 -

工学部 稲垣 八穂広

1 放射性廃棄物地層処分の概要

放射性物質（核燃料物質も含む）は、エネルギー供給源としての原子力発電を始め、医療、科学、工業等の多くの分野で利用されており、その特性は各分野において欠かせないものの一つとなっている。どのような物質も、使用すれば何等かの廃棄物が発生する様に、放射性物質の使用では放射性の廃棄物が発生する。この放射性廃棄物の管理に関する問題は、今日我々が直面している最も緊急な課題の一つである。

原子力発電では、使用済み核燃料の再処理時に極めて高い放射能強度を有する高レベル放射性廃液が生じる。その放射能の大部分は¹³⁷Cs(半減期 30.2 年)、⁹⁰Sr(半減期 28.1 年)等の半減期が短い核分裂生成核種から発生するもので、比較的短期間の管理でその放射能は減衰する。しかし、高レベル放射性廃液中にはU、Np、Pu、Am、Cm等の半減期が非常に長い(例えば²³⁹Puの半減期は 2.41×10^4 年)アクチノイド(actinoid)も含まれるため、数万年という長期間にわたって生物圏から安全に隔離することが必要となる。その方法として現在検討されているのが地層処分である⁽¹⁾。これは高レベル放射性廃液をガラスで固化し、崩壊熱を無視できる段階まで数十年間地上で貯蔵した後、地下数百mの安定な深地層中に処分する方法である。地層処分の概念図を図1に示す。この地層処分では、ガラス固化体、それを封入する金属キャニスタ及びそれを取り囲むオーバーパック、緩衝材等の人工バリアと、この人工バリアを取り囲む岩盤等の天然バリアを組み合わせた多重バリアの概念に基づいて、放射性核種の生物圏への漏出を防御する効果が期待されている。

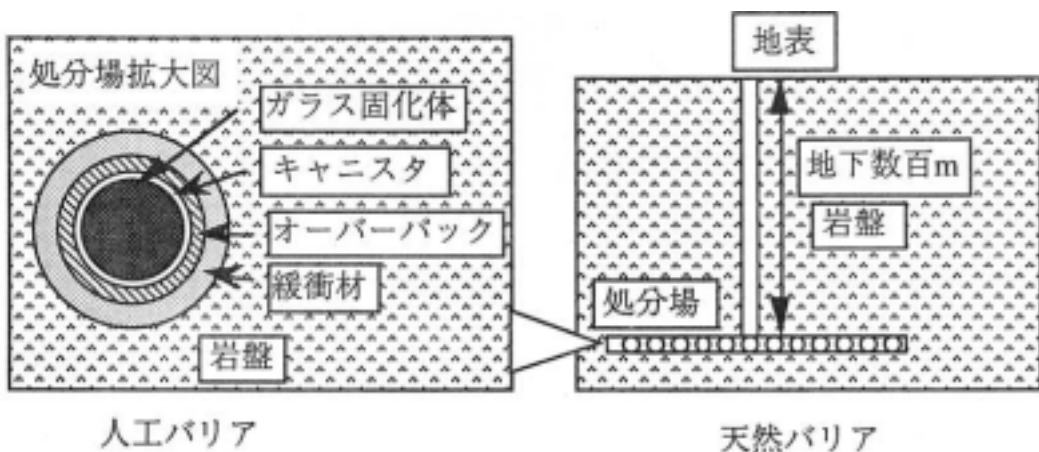


図1 地層処分の概念図

2 地点処分の安全性評価

この地層処分の数万年という長期の安全性を評価、検討するために、現在、多くの国で活発な研究が行われている。この地層処分体系では、ガラス固化体に到達し、相互作用する可能性のある唯一の流体は地下水である。また、問題となる核種は主に半減期の長いアクチノイドである。それゆえ、地層処分の安全性評価では、アクチノイドと地下水の相互作用、及び図1に示す各バリアとの相互作用を明かにすることが重要な評価項目となる。これらの評価においては、まず第一に、実験的研究が大きな役割をもつ。また、実験結果を基に、モデルシミュレーション、地質学的事象との比較等を用いて、現象を総合的に評価検証することが最終的な課題となる。

アクチノイドの挙動を実験的に調べる場合にはいくつかの問題が生じる。その中で最も大きな問題は定量分析の困難さである。アクチノイドは、放射性物質であるための取り扱いの複雑さに加え、水に対する溶解度が極めて低いこと、また、その化学形や反応が極めて複雑であることなどが定量を困難にする。例えば、アクチノイドの中でも比較的多くの研究が報告されているウラン(U)について、その溶解度、化学形をまとめたものを図2に示す⁽²⁾。

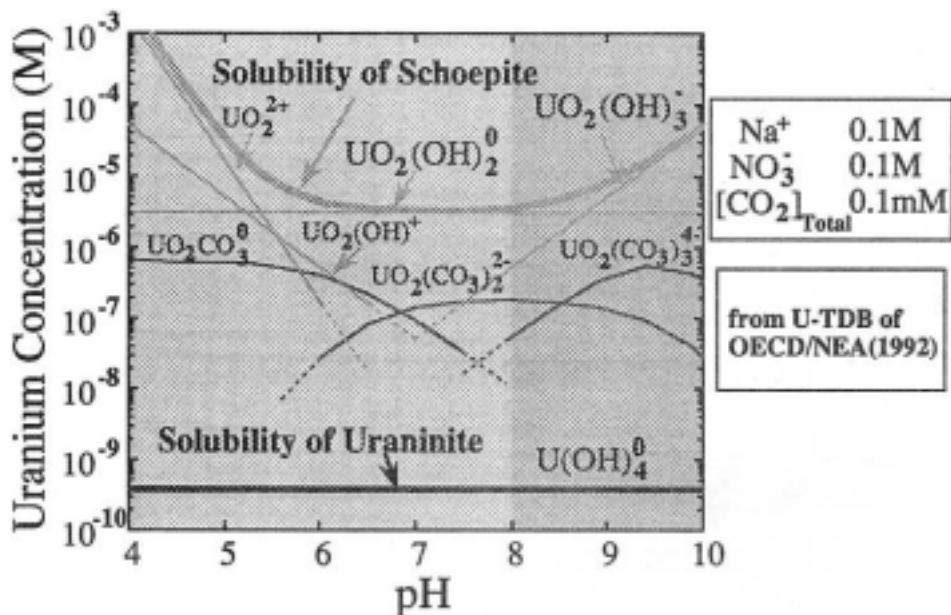


図2 Uの溶解度と化学形

図2より、6価のUは深地層環境で想定されるpH8~10において $UO_2(OH)_3^-$ 、 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 等の化学形が支配的となり、その溶解度は $10^{-6} \sim 10^{-4}$ M、重量分率に換算すると数百ppb~数十ppmとなる。この程度の濃度であれば通常のけい光分析、誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)によって測定可能であることから、6価のUについては、地層処分時の挙動に関する研究も数多く報告

されている。しかし、実際の深地層環境は環元性雰囲気であると予想され、この場合、Uは4価になると考えられる。図2より、4価のUである(U(OH)₄)⁰の溶解度は10⁻¹⁰~10⁻⁹ M、重量分率に換算すると数十 ppt ~ 数百 ppt となる。このような極めて低い濃度の測定は通常の分析では不可能であることから、4価のUについては、地層処分時の挙動に関する研究、特に実験的研究はほとんど進んでいない。このような極めて低濃度の溶液の分析には、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)が有効となる。ICP-MSは誘導結合プラズマを用いて元素をイオン化し、それを質量分析計に導いて元素分析を行うものであり、従来のICP-AESに見られるスペクトル干渉がほとんど無く、高感度の分析が可能となる。ICP-MSによる溶液中のU濃度の測定結果の一例を図3に示す。pptのオーダーの濃度測定とともに、同位体の測定も可能となることがわかる。

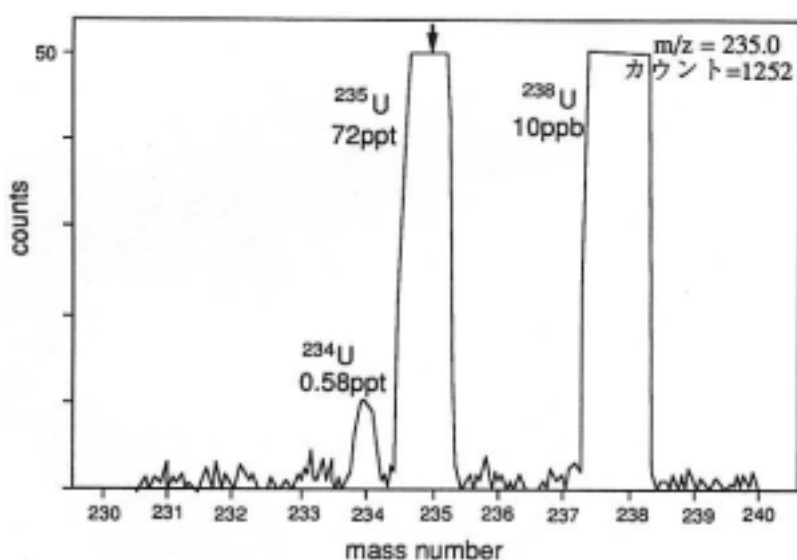


図3 ICP-MSによるUの定量分析

ICP-MSを用いてアクチノイド等の極微量の定量分析が簡便に行えるようになれば、今後、地層処分の安全性評価に関する実験的研究もますます進展することが期待される。

- (1) D.G.Brookjns, "Geochemical Aspects of Radioactive Waste Disposal", (Springer-Verlag, New York, 1984)
- (2) I.Grenthe, et al., "Chemical Thermodynamics vol.1, Chemical Thermodynamics of Uranium", (North-Holland, Amsterdam, 1992)