第 63 回放射線研究会<エキゾチックビームシリーズ(15)>聴講記

標記研究会は平成29年7月21日(金)午後1時半から5時まで住友クラブにおいて、西川宏之氏(芝 浦工業大学)、佐藤隆博氏(量子科学技術研究開発機構)、安田和弘氏(九州大学)、木村正雄氏(高 エネルギー加速器研究機構)の4名の講師をお招きして開催した。座長は前半2件を、岩瀬彰宏大阪府 立大学教授が、後半2件を山本孝夫大阪大学教授が務めた。なお、講演会終了後、講師の先生を囲んで 技術交流会が行われた。

1. プロトンビームライティングによる多種多様な材料の微細加工・改質と応用

芝浦工業大学 工学部 西川宏之

プロトンビームライティング(PBW)は、電子ビームと 比較してマイクロ、ナノサイズの集束性と物質中での高 い直線性を持つという、プロトンビームの優位性を利用 した物質加工法である。西川講師は、量子科学技術研究 開発機構 TIARA や芝浦工大 SIT 総合研究所に設置された 装置を利用した PBW 技術開発の第一人者である。今回は、 PBW の基礎から応用まで、幅広く解説いただいた。

講演では、まず PBW の歴史について紹介があった。PBW 技術は、1997 年に国立シンガポール大学 (NUS)のイオン ビーム応用センター (CIBA)において提案された。CIBA では、最近、第2世代の PBW ビームラインや専用イオン 源を開発し、10nm 級のビーム形成を報告しているという ことである。つぎに、SIT 総合研究所に設置された講師自 身の所有する PBW 装置に関する説明があった。外観を図 1に示す。本装置の特徴は、他の多目的装置に比べて、 コンパクトなこと、いろいろな分析機能が付属し、モノ づくりと材料分析が同時にできることである。

装置の説明の後、PBW に適用可能な材料として、既に EB・UV 露光で利用されている PMMA, SU-8 に加え、TiO₂、 Si、GaAs、TADEP などの材料が挙げられた(表1)。



図1 講演中の西川講師。





ON	S	A -	 z —	\prec
\sim \perp \cdot	~ _			

Materials	Туре	Sensitivity (nC/mm ²)	Smallest feature		
РММА	Positive	80-150	20-30 nm		
SU-8	Negative	30	60 nm		
HSQ	Negative	30	22 nm		
TiO ₂	Negative	8000	5 µm		
Si	Negative	80,000	15 nm tip		
GaAs	Negative	100,000	12 µm		
Forturan	Positive	1	3 µm		
TADEP	Negative	-	280 nm(12 μm		
			thick)		
その他 PMGI, WL-7154, Dia Plate 133, ADEPR, PADC(CR-39), ma-N440					

表1 PBW の適用が確認されている材料の例。

これらの材料を利用した以下のような適用事例の説明があった。テフロン(PTFE)は化学エッチング が困難な材料であるが、PBW によるマスクレス法とその後の熱処理により、高アスペクト比、長深度加 工が可能であることが示された(図3)。ポリ乳酸(PLLA)は生体適合性などで注目される材料であるが、 PBW による良い加工性が示され、圧電性発現による MEMS 応用を検討しているとのことである。一方、金 属や半導体などの無機材料は、一般にプロトンビームに対する反応性に乏しく、PBW による直接加工は 困難である。しかし、樹脂に金属や酸化物といった無機材料ナノ粒子を加えた複合材料の微細加工は、 PBW で可能であることが示された。





図3 テフロン(PTFE)のPBW によるエッチング表面の(a)SEM 像と(b)照射後(3.0 µC/mm²)と(c)熱処理 後(200 ℃、30 min、5.0×10⁻⁴ Pa)のSEM像。

最後に、PBW 法のより具体的な応用例が示された。例えば、誘電泳動デバイスの試作やフォトニクス への応用などである。フォトニクスへの応用では、光導波回路の形成や微小な光学素子形成などがある。 PDMS のアナログレジストとしての特性を利用して、マイクロレンズを、ガラス基板上に形成したり(図 4a)、Ni 電鋳による写し取り(図4b)、プラスチック表面への転写などによって形成すること(図4c) が可能であることが説明された。 $ONSA = \exists - Z$

Vol. 27-2





(a) PDMS 母型

(b) Ni 雷鋳

(c) 転写構造(PAK-01)

図4 PBW 技術の応用、マイクロレンズアレイの(a)母型、(b)Ni 電鋳による金型の形成と(c)光イン プリントによる転写構造。

講演後、装置のイオン源が何かという質問があり、PIG だということであったが、PIG だとHイオン よりもむしろH₂分子イオンのほうがはるかに多くえられるので、エネルギーがHイオンの半分になると いうデメリットはあるものの、電流密度が大幅に向上することによる加工速度の増加というメリットも あるということであった。

今後、sub-10 nm レベルまでの加工技術を追及することにより、PBW の更なる応用が見込まれる。この技術のこれからの発展への期待が大いに高まる講演であった。

(岩瀬彰宏記)

2. イオンマイクロビームの応用

量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所 佐藤隆博

佐藤講師の属する高崎量子応用研究所は、昨年度 より量子科学技術研究開発機構所属となったこと もあり、講演では、まず高崎研の歴史や、イオンマ イクロビーム形成装置が設置されたイオン照射研 究施設(TIARA)の全体的な紹介があった。TIARA はAVFサイクロトロン加速器、タンデム加速器、シ ングルエンド加速器、及びイオン注入器の4台の加 速器を有する施設である。TIARAの加速器とビーム ライン配置を図2に示す。図で、HX(サイクロトロ ン)、TB(タンデム)、SB(シングルエンド)と表記さ れたビームランでイオンマイクロビーム利用が可 能となっている。

講演では、各ビームラインにおけるマイクロビー ムの仕様が説明された後、それらを使った応用例が いくつか示された。その1つがマイクロ PIXE であ る。PIXE は、イオンビーム照射によって発生する特 性 X 線のエネルギースペクトルから、物質に含まれ る元素の同定、定量解析を行う手法である。通常の PIXE 法では、用いるイオンビームの径は 2-3 mm 程度なので、それ以下の空間分解能での分析はできない。



図1 講演中の佐藤講師。



図 2 TIARA における加速器とそのビームラインの配置図。HX、TB 及びSB と表記された部分が集 東イオンマイクロビームライン。

一方、イオンマイクロビームを用いたPIXE法では、元素ごとの2次元分布をµmの分解能で得られる。 その一例を図3に示す。図は、肺がん患者のうち、アスベスト吸引歴のある人と、そうでない人の肺組 織をマイクロPIXE分析した結果を示す。吸引歴のある患者の場合、Siが針状に分布し、Mg、Feなどの金 属も多量に存在していることも分かった。これらはアスベストに含まれる元素である。次に、試料を回 転しながらマイクロPIXE分析を行うことによる非破壊的3次元元素分布測定(PIXEトモグラフィ)の例 が紹介された。現在の応用例としては、抽出クロマトグラフィに用いられる多孔質シリカ吸着材内部に 分布した元素の分析がある。抽出クロマトグラフィによるイオンの分離は、マイナーアクチノイド(MA) を高レベル放射性廃液から選択除去する技術として有望視されているが、MA模擬材としてNdを用いた試 料でマイクロPIXE分析を行った結果、従来の切断法での分析は困難であった吸着材内部のNdの3次元的 分布の状態が明らかとなった。

このように、イオンマイクロビームは、材料の分析法として有用であるが、一方、高分子系材料のマ イクロメーターサイズでの微細加工にも応用できる。高分子材料は、プロトンビーム照射によって共有 結合が切断され、架橋や分子崩壊が生ずる。照射後エッチングにより、イオンビームによって変化を受 けた部分は除去されたり、残存したりするので、マイクロビーム照射により様々な形状のマイクロメー ターサイズの造形が可能となる。その1例を図4に示す。PMMAをマイクロビームで照射し、その後のエ ッチングによって、高いアスペクト比を有したマイクロメーターサイズの加工が可能であることが示さ れている。 $ONSA = \exists - Z$



20µm

図3 アスベスト吸引歴のある肺ガン患者と吸引歴の無い肺ガン患者の肺組織のマイクロPIXE 分析結果。アスベストを吸引した肺では、Si が針状に分布しているとともに、Mgが検出された。



図4 PBW によるPMMA(左)とSU-8(右)の微細加工例。

講演の最後には、講師が最近取り組んでいる、燃料電池内のリチウムイオン分布を、マイクロビーム 照射時に発生するガンマ線の測定(PIGE)により高分解能で可視化する研究も紹介された。1つ前の西 川講師の講演とも合わせて、今回の講演から、今後、イオンマイクロビームを用いた材料分析、材料改 質への応用は、様々な分野において、更に広がっていくものと期待される。

(岩瀬彰宏記)

Vol. 27-2

3. 酸化物中のイオントラック構造と微細組織発達

九州大学 大学院工学研究院 安田和弘

軽水炉燃料であるUO2の良い例があるように、蛍石型構造 を持つ酸化物セラミックスは優れた耐放射線照射損傷性を 持っている。この材料が炉内で被る照射損傷は主に核分裂 生成物イオンによる高密度な電子的阻止(20 keV/nmにも至 る)によるものである。この過程では極短時間にイオント ラック(半径10nm、長さ10 µ m程)に沿った非常に狭い領域 で原子配列が著しく乱される。高燃焼度に至るまでの長い 期間の間には、結晶を構成する各原子は10⁴回以上もこの過 程を経験すると評価されながら、UO2核燃料には非晶質化は 起こらず結晶性を保つ。しかしながら、微細結晶化やリム 組織といった微細構造変化が観察されることが古くから知 られている。

これらの現象の単位であるイオントラックそのものの理 解は不十分で、これが多数重畳した際の挙動や発生する転 位やバブルとの相互作用から生まれると考えられる上記構 造変化も説明されてはいない。これらの解明に向けて講師 らの研究グループでは、U02と同じく蛍石型構造を持ちその 他の物性も似ているCe02を高速重イオンで重照射し、走査型

透過電子顕微鏡(STEM)と透過型電子顕微鏡(TEM) を用いて詳細に観察し、イオントラックの構造とそ の蓄積過程を研究している。講演ではこれらの成果 が、スピネル構造を持つMgAl₂0₄結晶試料での実験結 果との比較も含めながら紹介された。

CeO₂試料は多結晶(粒度~5 μ m)、MgA1₂O₄試料は単結晶で、日本原子力研究開発機構タンデム加速器からの 200 MeV Xe¹⁴⁺により1 x 10¹⁵ から 2 x 10¹⁸ ions/m²まで照射された。電顕観察では、TEMでの明視野・暗視野観察に加えSTEMでのHAADFとABF観察が駆使された。

これらによると、イオントラックはフレネルコン トラストとして観察され、その中心領域でも非晶質 とはならず結晶構造を保っているが原子密度は低下 し、その周辺では格子が歪んでいることが判った。



図1 講演中の安田講師。



図 2 3.0X10¹²/cm²まで 200 MeV Xe イオン照射した CeO₂中のイオントラックの HAADF STEM 像。

これを示すHAADF STEMの像を図2に示す。白い点列がCe格子である。またその原因として、中心領域で は酸素イオン副格子の損傷がCe副格子よりも優先的に起こっていて、周辺領域で格子間原子が生成して いることが示唆された。

更に、イオントラックがTEMで観察される密度の照射量依存性は、低照射量領域では比例関係だが高 照射量領域では飽和することが観察された。この飽和レベルは阻止能が高まると低下することが見出さ れた(図3参照)。 $ONSA = \exists - Z$

Vol. 27-2

この挙動は、イオントラックの照射量に 比例した生成と、回復の平衡というシンプ ルなモデルを当てはめることで記述できる ことが見出された。この回復は、イオント ラックの周辺のある領域内に(そこは上記 の格子間原子に富んでいる)次のイオンが 入射すると先住トラックが消える、という ものである。

このように、電顕で見えるトラックの外 側には電顕でも見えない照射影響部(直径 にしてトラックの半桁程は大きいようであ る)が存在する二重構造を仮定することで 講師は、高照射領域で結晶構造の微細化と リム組織に至ることを説明した。つまり電 顕で見えるトラックは生成と回復を繰り返 すが、その周辺領域内の格子間原子は蓄積 して行き、組織変化の原因となる転位網目 構造を発達させて行くというわけである。 長年の緻密な実験と精密な観察結果をシン プルなモデルで明快に説明する優れた研究 であると感じた。



図3 100 MeV Kr, 200 MeV Xe および340 MeVAu イオン を照射したCeO₂ 中のイオントラック面密度の照射量 依存性。図中のフィッティング曲線は $n = c\sigma$ {1-exp(- $\sigma \phi t$)} による。ここでnはイオントラック数密度、 ϕ は入射イオンフラックス、 σ は回復影響領域の断面 積、cはイオントラック形成効率である。

(山本孝夫記)

4. 放射光による反応観察を活かした材料開発

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 木村正雄

講師は2013年に現職に就く前には放射光を使った実験 のユーザー(前職は新日鐵住金(株)の先端技術研究所・ 上席主幹研究員)として研究を推進してきた。その経験も 活かして、現所属であるPF (Photon Factory) での放射光を 利用した測定システムと利用環境の整備状況、更には最近 の研究事例の紹介がなされた。紹介された研究のポイント は、材料開発に向けた反応のその場(in situ)観察であ り、材料創製の反応だけでなく材料の利用環境での反応や 応答の進行状況を、時間分解・空間分解も含めてその場観 察する"operando観察"について紹介された。これは次の 認識に立脚している。これからの材料、特に実用材料の開 発には、structure, process, property, performanceの 4要素を観察対象とし、評価の視点には地球環境や経済性 も考慮に入れる必要性がある。紹介された事例は、①耐候 性の耐大気腐食メカニズムの解明、②排ガス浄化触媒の酸 化還元反応観察、③鉄鉱石の高温液相焼結反応観察、④X



図1 講演中の木村講師。

線顕微法への期待、と盛り沢山だったが、ここでは①と④を以下に紹介する。

① 現代社会では鉄鋼材料の腐食への対応にGNPの3-4%も費やしながら、インドの文化財(デリーの鉄柱)は1500年以上も野外放置されながらも現存するという事例があり、腐食や耐食は古くからの研究対象である。経験的にCu, Crを1 mass%添加すると鋼の耐候性が向上するが、ex-situ観察によりこれは緻密なさび層が生成し地鉄を守ることは判っていた。しかしその本当の理由である生成反応の詳細は謎であった。講師らは、湿潤環境を再現するセル内で放射光を用いたXAFS法とX線異常散乱法による測定を行った。その観察結果から、鉄水酸化物の生成、オキシ酸化物化、コロイド化、微結晶化、等のステップとそれらへの添加元素や環境(pH、湿潤乾燥)の影響を知り、電気化学的・コロイド科学的な知識に立脚したメカニズムを解明した。



図2 湿潤環境反応セルを用いたin situ 観察の例。



図3 候性鋼中の添加元素による大気腐食メカニズムの違い。

この成果はNi高耐候性鋼、寿命予測技術、保守/管理技術などの低環境負荷に貢献する社会インフラ 総合的な技術に貢献している。図2に放射光を用いた湿潤環境を再現する反応セルを、図3にそれを用い た *in situ* 観察の例を示す。

④ 今放射光を用いた観察法で最もホットな分野としてのX線顕微法は、放射光X線による元素選択性、 高い透過性と輝度、CT技術、放射線測定技術、高速多量情報処理技術などを統合して、10 μm³の空間内 で数十nmの分解能での元素ごとの空間分布をマッピングするもので、更に時間分解しての観察も可能に するというものである。講師らが参画する国プロ・SIP「革新的構造材料」の一環として2016年度に高 エネルギー加速器研究機構に導入された。これは電子顕微鏡や光学顕微鏡などが従来提供してきた、 観察可能領域や分解能や試料厚さなどのシリーズから抜けていた "死の谷"を埋めるものであり、なお かつ真空、薄膜といった制約から解放され、実材料の観察が可能な手法でもある。研究開発のニーズも 活動も活発な燃料電池やリチウム電池の電極材や電解質内でのイオンの移動や物質相の構造・組織の変 化・劣化の観察に強力なツールとなることが期待されている。この説明を図4に示す。



図4 エネルギー分解型 XAFS-CT、化学状態 3D マッピング。

(山本孝夫記)