

PNC-TJ9606 96-003

ヘリウム蓄積法による中性子照射量の 測定精度に関する研究（2）

（動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書）

1996年3月



九州大学大学院総合理工学研究科

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせください。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター システム開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-cho, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-ken, 311-13, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

ヘリウム蓄積法による中性子照射量の 測定精度に関する研究（2）

（動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書）

1996年3月

九州大学大学院総合理工学研究科

1996年3月

ヘリウム蓄積法による中性子照射量の 測定精度に関する研究(2)

神田 幸則*、鷹尾 良行*

要旨

本研究は、高速炉の新ドシメトリー手法として動力炉・核燃料開発事業団が開発中の、ヘリウム蓄積型中性子照射量モニタ(HAFM)の測定装置較正に使用するヘリウム打ち込み試料(He含有標準試料)を作製し、その精度評価を実施したものである。

He含有標準試料の作製は、九州大学のイオン注入装置を用いて行った。試料には、銅、アルミニウム、バナジウムの寸法 $4 \times 20 \times 0.5\text{mm}^3$ の板状試料を用いた。各試料には、表面研磨、アセトンバス中で 20 分間の超音波洗浄、 $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下の真空中で 1 時間の焼き出し処理を施した。焼き出し後に数個の試料のヘリウム含有量を測定し、初期ヘリウム含有量が最低 He イオン打ち込み量である $0.9 \times 10^{13}\text{ He atoms/sample}$ より十分小さな値であることを確認した。一部は測定時のバックグラウンド評価用ダミー試料として保存した。試料へのヘリウムイオン注入は、加速電圧 28.5 kV で行い、イオン注入量は、 $0.9 \times 10^{13} \sim 1.1 \times 10^{15}\text{ He atoms/sample}$ であった。

He 含有標準試料の一部を九州大学の微量 He 原子測定装置(HAMS)で測定し、He 含有標準試料へのヘリウム打ち込み量が目標値の ±5 % 以内であることを確認した。

本報告書は、九州大学大学院総合理工学研究科が動力炉・核燃料開発事業団との契約により実施した研究の成果である。

契約番号：070D0324

事業団担当部課室および担当者：大洗工学センター 実験炉部 技術課 青山 卓史

* 九州大学大学院 総合理工学研究科

ヘリウム蓄積法による中性子照射量の 測定精度に関する研究 (2)

目 次

第1章 序論	1
第2章 微量 He 原子測定装置.....	2
2.1 微量 He 原子測定装置の概要	2
(1) ガス放出部.....	3
(2) 質量分析部.....	6
2.2 微量 He 原子測定装置の較正	8
(1) 標準 He 作製装置	8
(2) 体積測定	8
(3) 標準 He ガスの作製手順	9
2.3 微量 He 原子測定装置による He 量測定手順	10
(1) 脱ガス処理	10
(2) トランプの活性化	11
(3) バックグラウンド	11
(4) 測定手順	11
第3章 He 含有標準試料の作製	13
3.1 He 含有標準試料	13
3.2 試料への He イオンの注入	14
(1) イオン注入装置	14
(2) イオン注入ユニット	14
(3) He 含有標準試料の作製	15
(4) He イオン注入の手順	16
第4章 He 含有標準試料の測定結果及び考察	17
第5章 まとめ	19
参考文献	19
表および図	20

第1章 序論

高速実験炉「常陽」の新ドシメトリー法として動力炉・核燃料開発事業団(以下、動燃)でヘリウム蓄積型中性子照射量モニタ(HAFM)の開発が進められている。本開発の完成、またその後の HAFM の運用のためには、HAFM 内に生成蓄積される He 量を常に正確に測定する手法を開発する必要がある。動燃では、HAFM 内に生成蓄積された He を測定する装置として HAFM 測定装置を開発しており、これまで九州大学の He 測定装置(微量 He 原子測定装置:HAMS)との相互比較により、測定装置の精度評価を行ってきた。本研究では、HAFM 測定装置の運用に於いて He 測定感度の決定、検証に必要な較正用ヘリウム打ち込み試料(He 含有標準試料)を作製し、その精度評価を実施した。HAFM 測定装置および HAMS において、通常これらの装置の He 測定感度は、装置の一部である標準 He 作製装置で定量することにより作製した標準 He ガスを用いて較正される。しかしながら、この標準 He ガスも常に正しい値で作製されているとは限らない。例えば、標準 He 作製装置の長期使用においては、絶対圧力計の測定感度の変動、真空バルブのシール不良などの不具合が発生すると考えられ、標準 He ガスは作製値と一致しなくなる。その結果、He の測定値は誤差を含むことになるが、この様な標準 He ガスに起因する誤差の検出は困難である。そこで、本研究で作製した He 含有標準試料の測定を定期的に行えば、測定装置の精度を標準 He 作製装置を含めて検証することができ、He 測定結果に一定の保証を与えることが可能となる。この点において He 含有標準試料は、極めて重要である。

He 含有標準試料には Al、Cu、V の板状材料を使用し、九州大学のイオン注入装置を用いて、これらの材料に He イオン注入を行った。各試料への He 注入量は、 0.9×10^{13} ~ 1.1×10^{15} (He atoms) であった。その後、HAMS を用いて作製した He 含有標準試料の一部を測定し、He 含有標準試料中の He 量を決定した。

本報告書は、5 章で構成される。第2章では、HAMS の装置構成および He 含有標準試料の測定方法について述べた。第3章では、He 含有標準試料の作製方法について述べた。第4章では、He 含有標準試料の測定結果を示し、考察することにより He 含有標準試料に含まれる He 量を決定した。第5章は、本報告書のまとめである。

第2章 微量 He 原子測定装置

微量 He 原子測定装置 (Helium Atoms Measurement System: HAMS) は、超高真空技術と微小電流測定技術に基づいて設計された装置である。本装置を用いて He 含有標準試料中の He 量を測定した。He 測定は、パソコンコンピュータ上のプログラムに従って実行される。プログラムは、多種の確認実験により決定された時間間隔等のパラメータを用いて作成されており、最適化された測定手順が実行される。測定結果は、測定質量数、測定日時、測定内容等の諸条件と一緒にパソコンコンピュータに保存される。微量 He 原子測定装置は、この様に He 測定の装置本体とコンピュータのプログラムすなわち制御コードおよびコード化された最適な測定手順を含む He 測定のためのシステムの総称である。さらに、HAMS を用いた測定では、バックグラウンド低減、評価および試料の含有 He が全て測定されたことを確認するために、試料測定の前後に幾つかの付随した測定を行う。多くの実験の経験を基に定着させてきた内容で、He 測定において重要なので合わせて記述する。

2.1 微量 He 原子測定装置の概要

微量 He 原子測定装置のブロック図を図2-1 に示す。装置は、ガス放出部 (Gas releaser)、質量分析部 (Mass spectrometer)、標準 He 作製装置 (Standard He supply) の3つの主要部分より構成される。各部は、独立したターボ分子ポンプにより 10^{-6} Pa 以下の超高真空に保持されている。装置各部の特徴的な機器として、ガス放出部に設置した試料導入器(Sample loader)と、ガス放出部及び質量分析部のトラップ(Trap)がある。

He の測定方法を概説すると、ガス放出部で測定試料を溶融蒸発させ、試料内部に蓄積されたガスを放出させる。ガスは質量分析部に導入され分析される。測定結果は、質量分析部のパソコンコンピュータに取り込まれ保存される。

試料導入器は、ガス放出部の電気炉(Furnace)内への試料導入を、真空を破ることなく実行することを可能にしており、バックグラウンド低減に大きく寄与している。トラップは、放出ガス中の He 測定のバックグラウンドとなる水素系ガスの排気を特に目的として使用しており、試料ガスを純化し質量分析部に導入する。

標準 He 作製装置は、標準 He ガスの作製に使用する。数種の標準 He ガスを作製し、それらのガスを定量することにより微量 He 原子測定装置の He に対する感度を較正する。

以下に各部の詳細、装置の較正方法及び He 量測定手順について述べる。

(1) ガス放出部

ガス放出部は、電気炉、試料導入器及びトラップより構成される。

1) 電気炉

電気炉の断面図を図2-2に示す。電気炉では、抵抗加熱により試料を溶融する。一対の電極の間に蒸発用ボート(Evaporating boat)を装着し、通電することにより加熱する。蒸発用ボート上に試料は装着され、溶融蒸発する。通電の上限値は、電気炉内への電流導入端子の最大定格 400A で制限される。なお、使用している電源の最大定格は直流出力で 66V, 450A である。電極の材質には、ステンレス304、タンタル又はモリブデンを使用するが、本測定では、ステンレス電極を使用した。蒸発用ボートとしては、Cu、Al の He 含有標準試料測定用にモリブデンボート、V の He 含有標準試料測定用にタングステンボートを使用した。試料とボート材質の組み合わせによって、ボートと材料が合金となり、ボートがその融点よりも低い温度で融解することがあるためである。各試料毎にボートの選択と通電電流の決定を行った。

ボート形状には、標準型とV字型を使用した。各々を図2-3に示す。V字形は、ボートからの輻射熱を有效地に利用するため、融点1500°C以上の試料に対して通常使用し、V 試料用のタングステンボートを本形状とした。

電気炉、炉壁および電流導入端子は、冷却水の循環により冷却されており、試料溶融時の高熱より保護されている。また更に、試料蒸気による炉壁の汚染防止及びボートからの輻射熱の反射による熱効率の改善を目的として、304 ステンレス鋼製のシールド(Stainless steel shield)を電気炉内に設置している。

電気炉内は試料溶融の際に 350°C 程度となり、蒸発用ボート、シールド及び電極等から多量のアウトガスが放出される。実際の測定においては、昇温時の電気炉内のバックグラウンドが試料測定のバックグラウンドを決定する。従って、電気炉では十分なガス出しを行う必要がある。この目的のために新しく装着した蒸発用ボートは、装着後電気炉内真空度が 5×10^{-5} Pa になった時点で、試料測定時と同じ通電電流で2分間加熱し焼き出しを行う。その後、真空度 5×10^{-5} Pa で、電気炉全体に対して焼き出しを実施する。電気炉外部には、フレキシブルヒーターを設置しており全体をアルミニウムホイルで覆った状態で加熱する。ステンレス鋼シールドは、シーズヒータで加熱する。焼き出し温度は、ステンレス鋼シールドで約 300°C、電気炉外部で約 120°C である。これらの値は、サーモカップル温度計で測定した。焼き出しに要する時間は、通常 12 時間である。また、バックグラウンドが下がりにくい場合には、例えば、焼き出し 6 時間、冷却 2 時間、焼き出し 4 時間等の間欠焼き出しが効果的である。焼き出し終了後、電気炉温度が常

温まで下がった時点で、試料測定と同様の手順で蒸発用ポートを加熱し、バックグラウンドの測定を行う。この時のバックグラウンドを、ポートバックグラウンドと呼んでいる。本研究では、 1×10^{13} He atoms の He 含有標準試料の測定においては、ポートバックグラウンドが、 5×10^{10} He atoms 以下であることを基準にして試料の測定を実施した。この値以上の場合には、再び焼き出しを行い、ポートバックグラウンドの低減を行う。また、電気炉の試料測定時の真空度は、 1×10^{-6} Pa 程度であった。

2) 試料導入器

試料導入器は、He 量測定において重要な役割を担っている。電気炉のポートバックグラウンドの低減のためには、前記の様な長い焼き出し時間を必要とする。その間、電気炉内は高温になるため、試料を装着した状態では試料から蓄積Heを放出させる可能性がある。従って、電気炉の焼き出し終了後、測定時のバックグラウンドに影響を与えることなく試料を蒸発用ポートの上に装着する工夫が必要である。試料導入器は、サンプルホルダー、ストレートバルブ、導入用ステンレス製ロッド(Stainless steel rod)、ロータリーポンプによる予備排気系から構成される(図 2-2)。本装置は、真空下で試料装着を行う装置で、試料装着時の電気炉内部への大気からの付着ガスを最小限にし、試料測定時のバックグラウンドの増加を抑えることが可能である。従って、試料の He 含有量測定における、バックグラウンドに起因する測定誤差の低減に寄与する。同時に、試料測定時のバックグラウンドの指標となるポートバックグラウンドの測定を可能としている。

試料装着は以下の手順で行う。サンプルホルダーの詳細図を図 2-4 に示す。まず、試料をサンプルホルダー内に装着し、試料格納容器(Sample presetting chamber)内に設置する。続いて、ロータリーポンプで試料格納容器を排気する。その後、サポート(support)部を排気しながら、ストレートバルブを開く。導入用ステンレスロッドを電気炉方向へ押し込み、サンプルホルダーを蒸発用ポートの位置まで導入する。サンプルホルダーは2段階の径を持つ円筒形で、図の様に途中に段差がある。導入用ステンレスロッドを電気炉内に導入していくと、まずサンプルホルダー先端部がシールドに開けられたサンプルホルダー導入孔を通る。サンプルホルダーの2段目がサンプルホルダー導入孔まで到達すると、サンプルホルダーのそれ以上のシールド内への導入は禁止され、一定位置に保たれる。その後、さらに導入用ステンレスロッドを電気炉内に押し込むことにより、サンプルホルダーと導入用ステンレスロッドを固定するスプリングが圧縮され、導入用ステンレスロッドがサンプルホルダー内を電気炉中心方向に移動する。その先端部が試料を蒸発用ポート上へ押し出す。試料導入後、サンプルホルダーを試料格納容器まで、引き抜き、ストレートバルブを閉じる。

試料導入の際の電気炉内の真空度は、 1×10^{-3} Pa 以上である。通常の電気炉内真空

度が 10^{-6} Pa 程度であることから、一時的な真空度の悪化によるポートバックグラウンドの変化を調べる必要がある。確認実験を行った結果、試料導入後1時間で既にポートバックグラウンドが、試料導入前の値になることがわかった。そこで試料の測定は、試料導入後1時間又は、試料導入前の真空度への電気炉内真空度の復起のどちらか遅い方を基準として行った。

3) トランプ

試料溶融時には、試料内部より He を含むガスが放出される。また、質量分析部の He に対する感度を向上するために、試料測定は測定系からターボ分子ポンプによる排気系を切り離した状態で行うので、この放出ガスは質量数4のバックグラウンドの増加とともに質量分析計を飽和させる原因となる。そこで、He 以外の放出ガスを排気し、真空度を高め、質量数4のバックグラウンドを低減することによって測定限界を向上させるためにトランプを設置した。トランプには、液体窒素冷却形のチタンゲッターポンプを使用している。チタンゲッターポンプは、表面吸着を利用した化学ポンプの一種である。Ti コーティングされたフィラメントを電気的に加熱して Ti 蒸気を生成し、チタンゲッターポンプ容器の内壁にチタン蒸着膜を形成させる(フラッシング)。Ti 蒸着膜は、活性ガスを化学吸着し排気するが、不活性ガスである He に対しては、ほとんど排気速度を有していない。HAMS に使用したチタンゲッターポンプの容器内に生成されるチタン蒸着膜の面積は約 600 cm² であり、H₂ に対する固有速度は、約 3840 l/s である。トランプは、ガス放出部と質量分析部に設置しており、配管部のコンダクタンスを考慮に入れた有効排気速度は、11.5 l/s である。有効排気速度(S)は、固有排気速度(S₀)とポンプまでのコンダクタンス(C)より(2-1)式で与えられ、均一な Ti 蒸着膜が得られれば、S₀ は一定となり、有効排気速度は一定となる。

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} + \frac{1}{C} \quad (2-1)$$

また、実際の He 測定に要する時間は 12 分と長く、放出ガスの純化と同時に電気炉及び質量分析計容器の真空の保持のためにもトランプは重要である。質量分析部のトランプは特にこの真空の維持を目的としており、測定時の質量分析計感度の飽和を防止する。電気炉部に設置したトランプは、前述の放出 He の純化を主目的としている。試料溶融時には、電気炉と質量分析計は切り離されており、放出ガスは電気炉のトランプで4分間純化された後に質量分析計へ導入される。チタンゲッターポンプには次の2種類の動作モードがあり、測定試料の条件により使い分ける。

①スタティックモード

主排気装置(ターボ分子ポンプ)と接続した状態で、チタンフィラメントのフラッシングを数分間行い、Ti 蒸着膜を形成する。主排気装置を切り離した後には、フラッシングを行わず、1度形成した Ti 蒸着膜を測定終了まで使用するモード。

②ダイナミックモード

主排気装置を切り離した後もチタンフィラメントのフラッシングを行い、常に Ti 蒸着膜を形成しながら、排気を行うモード。

ダイナミックモードは、Ti ゲッタポンプの上述のような運転方法であるので、安定な排気速度が得られるという特長がある。しかしながら、Ti フィラメントをフラッシングすると質量数4のバックグラウンドが、 1×10^8 He atoms 程度上昇することが観察されており、 10^{10} He atoms 以下の特に微量な He を測定する場合にはスタティックモードを使用する。本研究では、トラップをスタティックモードで使用した。He 含有標準試料には、作製の前処理として脱ガス処理を施しており、試料寸法も小型であるので溶融時のガス放出量が少なく、スタティックモードで He の純化が十分行えたからである。

(2) 質量分析部

質量分析部は、四重極質量分析計(Quadrupole Mass Spectrometer: QMS)、デジタルエレクトロメータ、パーソナルコンピュータにより構成される。QMS はマス・フィルター型の質量分析計で、測定対象となる分子・原子をイオン化するイオン源、生成イオンの質量分離を行う四重極電極、および分離されたイオンを検出するためのイオンコレクターと二次電子増倍管の3部分より構成される。QMS に導入された被測定ガスはイオン化され、引き出し電圧によって加速される。その後フォーカス電極で収束され、細いイオンビームとなり四重極電極の中心軸に沿って入射する。四重極電極は、精度良く平行・対称に配置された 4 本の電極ロッドより構成され、相対向するロッドを一組としてそれぞれに直流電圧と重畠した交流電圧 ($\pm (U + V_{\text{cos}} \omega t)$) が印加されている。この交流電圧により電極内に四重極電場が形成される。四重極電場内に入射したイオンは各々複雑な振動運動をしながら入射方向へ進む。印加電圧、四重極電極間距離、周波数条件により、特定の質量電荷比 (m/e , m :質量, e :電荷) を持つイオンのみが四重極電極部を通過し、検出部へ達することになる。交流電圧は、RFジェネレータにより四重極電極に供給され、通過出来るイオンの質量電荷比は、この交流電圧の U/V 比を一定に保ち、 U 及び V の

絶対値を増減することにより変化する。本装置では、この交流電圧をパーソナルコンピュータを用いて制御しており、目的の質量電荷比のイオン測定を行っている。

四重極電極を通過したイオンはイオンコレクタに入射し、その表面から二次電子を放出させる。放出された電子は、二次電子増倍管(Secondary Electron Multiplier: SEM)で $10^4 \sim 10^6$ 倍に増幅される。その後、デジタルエレクトロメータで電流値として測定される。測定電流値は、デジタルエレクトロメータで A/D 変換された後、GP-IB インターフェースを通してパーソナルコンピュータに送られ、測定質量数等の測定条件とともにバイナリーデータとしてパーソナルコンピュータに保存される。QMS の制御系、およびデータ処理系のブロック図を図 2-5 に示す。また、同時に測定データは、パーソナルコンピュータのディスプレイ上に、数値データ及び質量スペクトルとして表示される。

本研究では、 1×10^{14} および 1×10^{15} He atoms の He 含有標準試料の測定においては、SEM を使用せずにイオンコレクタのみで電流測定を行った。 1×10^{14} He atoms 以上の He 量測定では、SEM を使用しなくてもデジタルエレクトロメータの測定限界(10 fA)に対して、十分な S/N 比を持つ信号が得られたからである。その結果、SEM の増倍率の変動による誤差を除外できるので、より再現性の良い測定結果を得ることが可能となった。 1×10^{13} He atoms の He 含有標準試料の測定においては、SEM を使用した。

2.2 微量 He 原子測定装置の較正

本節では、微量 He 原子測定装置の較正法について述べる。試料の溶融蒸発によって試料内から放出された He 原子の数は、QMSからの電流値で得られる。この値は相対的な意味を持つのみで、本測定値を実際の He 数とするためには、既知量の He ガスを測定することにより装置の測定感度を較正する必要がある。本研究では、装置の較正に標準ガス法を使用した。

(1) 標準 He 作製装置

標準 He 作製装置は、既知量の He ガス(標準 He ガス)を定量することにより作製する装置である。この標準 He ガスを測定することにより、微量 He 原子測定装置の He に対する感度較正を行う。標準 He 作製装置のブロック図を図 2-6 に示す。装置は、ガラス標準容器(Glass standard volume vessel:V1)、保存容器(Sub-standard vessel:V2)、導入容器(Inlet vessel:V3)、希釈容器(Dilution vessel:V4)及び 3 台の絶対圧力計で構成され、V5 は電気炉である。この装置は、ほぼ全てが金属製メタルシールバルブとステンレス製容器で構成されており、ガラス標準容器とそのコックのみがパイレックスガラス製である。容器の真空度は 1×10^{-5} Pa 以上である。パイレックスガラスには、約 1×10^{-10} cm²/sec の He 透過率が有るので、長時間の He 貯蔵は避けなければならない。更に、必要に応じて各容器をベーキングするためにも全部金属製とした。ガラス標準容器は V2～V5 の後述する体積測定のみにおいて使用し、体積測定の He ガス圧は、最小 1Pa(約 7×10^{15} He atoms)であるから、体積測定時間に必要な時間として 10 分間を考慮しても、透過する He 量(1.7×10^9 He atoms)は体積測定に影響を与えない。

(2) 体積測定

V2～V5 及び電気炉(V5)の容積は、ガラス標準容積(V1)を基準とした圧力変化測定により決定する。例えば、V2 の体積であれば、V1 を十分に排気し、V2 と切り離した後に、V2 に He ガスを導入し、絶対圧力計で圧力を測定する。V2 の He ガスを V1 に拡散し、平衡になるのを待つ(約 2 分)。その後再び、V1 と V2 を切り離し、V2 の圧力変化を測定する。以上の結果得られた 2 つの圧力値より、ボイルの法則を用いて V1 の体積から V2 の体積を決定する。ガラス標準容器の容積の誤差は、±0.005%以下である。3 台の絶対圧力計の測定レンジは、各々～1330Pa、～13.3Pa および 1.33×10^{-4} ～ 1.33 Pa であり、誤差は読み値に対して各々 0.3%、0.1%、2%である。これらの絶対圧力計のうち前記の 2 台はキャパシタンスマノメータで、測定精度が良く取り扱いが簡単である。最後の 1 台はスピニングローターゲージで、長期安定性に優れ、1 年間の測定値の変動は 1% 以

内である。本装置は、キャパシタンスマノメータの較正に使用する他、測定感度が高いので、微少量の標準 He ガス($<1 \times 10^{10}$)作製に使用する。5回の体積測定を行い、それらの平均値を容器の容積とした。

(3) 標準 He ガスの作製手順

標準 He ガスは V2～V5 容器を用いて、以下の手順で作製する。

- ① He ボンベより V2 へ He ガスを導入し圧力(一次導入圧力)及び温度を測定し、初期 He 量を決定する。その後、V2 内の He ガスを V3 へ拡散し、V2 と V3 を切り離す。
- ② V3 の He ガスを V4 に導入し体積 V3+V4 に拡散させた状態を希釈の初期状態とする。
- ③ V4 のガスを保存し V3 を排気する。
- ④ 再び V4 中の He ガスを V3+V4 に拡散させ、V3 のガスを保存し V4 のガスを排気する。
- ⑤ 次に V3 の He ガスを V3+V4 に拡散させ、これを 1 回の希釈とする。
- ⑥ 必要回数の希釈すなわち、③～⑤の操作を必要回数繰り返す。
- ⑦ 希釈が終了したら V3 を保存し V4 を排気する。

以上のことにより得られる He 原子数は、(2-2)式で与えられる。目的の He 数を得るために必要な一次導入圧力および希釈回数は、パソコンコンピュータにより計算され CRT 上に表示される。また希釈に要する時間は拡散時間 1 分、排気時間 3 分である。

$$N_{He} = \frac{V2 \cdot V3^{n+1} \cdot V4^n \cdot V5}{(V2 + V3) \cdot (V3 + V4)^{2n} \cdot (V3 + V5)} \frac{N_0 \cdot P_0}{R \cdot T} \quad (2-2)$$

N_{He}	: 電気炉における目的 He 数
N_0	: アボガドロ数
R	: 気体定数
T	: ガス温度
P_0	: 初期導入圧力
n	: 希釈回数
V2	: 保存容器体積
V3	: 導入容器体積
V4	: 希釈容器体積
V5	: 電気炉体積

標準 He 作製装置では $1 \times 10^9 \sim 5 \times 10^{15}$ He atoms の標準 He ガスの作製が可能である。標準 He ガスを各桁ごとに数点測定し、測定結果を最小二乗法で直線近似することにより較正曲線を得る。較正曲線により、測定電流値は He 量として換算される。本研究では、作製した試料が He 含有標準試料として使用されることを考慮し、He 測定時の周囲温度や QMS の測定感度の変化に起因する誤差を最小とするために、各試料の測定毎に注入 He 量と同程度の標準 He ガスの測定を行い、試料の He 含有量を決定した。

2.3 微量 He 原子測定装置による He 注入試料の He 含有量測定

大気には約 5ppm の He が含まれており、He 量に換算してみると常温1気圧 1cm³ 中に約 10¹⁴He atoms の He が含まれていることが分かる。この大気中の He のために、He 測定に必要な時間の大部分が真空の調整のために費やされる。高い真空度で、かつ、He 測定におけるバックグラウンドが低い質の良い真空が微量の He 測定には必要であり、脱ガス処理がそのための主な手段となる。そこで、本節では脱ガス処理も含めて He 含有量の測定手順を説明する。また、測定手順の説明に必要な用語として、測定値を評価するために行うバックグラウンド測定、およびトラップの活性化について先に述べる。バックグラウンド測定には、単純に電気炉内の真空度を評価するためのポートバックグラウンド測定と試料測定時の測定値のバックグラウンド評価を行うための試料バックグラウンド測定がある。

(1) 脱ガス処理

電気炉内の蒸発用ポートの交換は大気圧下で行う。装置内への湿気導入をできるだけ少なくするために、乾燥窒素を電気炉内に導入するが、それでも電気炉内壁やシールドには多くの大気成分ガスが吸着される。また、蒸発用ポートには、既に製造、保管の過程において大気成分のガスが含有、吸着されていると考えられる。これらのガスは試料溶融の高温下においてアウトガスとして放出され、バックグラウンド上昇の原因となる。特に問題となるのは、水素系ガスと He そのものである。従って、試料測定の前にアウトガスの放出を最小とするために、装置の各部に対して、脱ガス処理を行った。各部に対する脱ガス処理は、

- ①蒸発用ポート…蒸発用ポートに対する予備加熱(2.1 (1) 1)参照)。
- ②電気炉内各部…電気炉内壁及び保護用シールドのベーキング(2.1 (1) 1)参照)。
- ③QMS…装置の保守(フィラメント、SEM の交換等)やその他、特別な理由で真空排気装置を停止したときに行う。内部が複雑であるので脱ガスに 72 時間程度が必要である。質量分析計ハウジングは、フレキシブルヒーターを用いて 120°C 程度に加熱し、内部の分析管には、電気炉内のシールド同様にシーズヒータを設置しており脱ガス温度は、300°C 程度であると考えられる。また、脱ガス処理によりQMSの感度は、若干変化するので再較正が必要となる。
- ④標準 He 作製装置…特別な理由で真空排気装置を停止した場合に行う。脱ガス温度 120°C で、24 時間程度実施する。

(2) トラップの活性化

2.1(1) 3)にて、トラップのスタティック、ダイナミックの 2 つの動作モードについて説明した。これらのモードでの使用とは別に、長期間トラップを使用しなかった場合または電気炉の脱ガス処理等によりトラップ内の真圧度が悪くなつた場合には、トラップ部の排気速度の安定化と脱ガスのために、トラップを液体窒素で冷却しながら 20 分間の間欠フラッシング(30 秒通電、60 秒休止)を行う。通常、電気炉の脱ガス処理後に実施する。

(3) バックグラウンド

必要な情報を得るために以下の 2 種類のバックグラウンド測定を行う。

①ボートバックグラウンド(2.1 (1) 1)参照)

電気炉に試料導入を行わない状態で、通常の He 測定と同じ手順で電気炉昇温から He 測定までを行う。得られた信号は、実際に試料測定を行う場合の電気炉内壁等からの放出バックグラウンドガスの量を示しており、He 測定を行うための指標となる。

②試料バックグラウンド

ダミー試料を電気炉内に導入し、含有 He 量測定を行う。複数のダミー試料の測定を行い、これを実際の測定試料のバックグラウンドとし、測定値の決定に用いる。

(4) 測定手順

既に述べたとおり、試料の He 含有量測定に要する時間の大部分が、脱ガス処理に費やされる。以下に、脱ガス処理も含めて、He 量の測定手順を記す。

- ①電気炉に蒸発用ボートを取り付け、電気炉内を真圧排気する。
- ②蒸発用ボートを試料溶融と同じ条件で 2 分間昇温し脱ガスを行う。
- ③電気炉の脱ガスを行う(120°C、12 時間)。
- ④装置温度が室温程度まで下がつてからトラップの間欠フラッシングを 20 分間行い、トラップを活性化させる。
- ⑤ボートバックグラウンドを測定する。バックグラウンドが十分に低ければ、試料を試料導入器を用いて電気炉内に挿入する(バックグラウンドが高い場合には、再び電気炉の脱ガス処理を開始する)。
- ⑥電気炉を排気系から切り離し、電気炉内の試料を溶融蒸発させる。電気炉のトラップで放出ガスを 4 分間純化した後に、同様に排気系から切り離された質量分析計に被

測定ガスを導入する。

- ⑦質量分析計でガス分析を行い、測定結果をパーソナルコンピュータに保存する。
- ⑧電気炉、質量分析計を再び排気する。

以上で、一連の試料測定が終了する。Cu、Alなどの融点の低い金属では、蒸発用ポートを数回使用することが可能であるので、⑤～⑧までの処理を繰り返すことにより複数の試料測定を真空を破ることなく行うことが出来る。V の測定においては、蒸発用ポートが試料と一部合金化するので、ポートの複数回使用は難しく 1 試料毎に蒸発用ポートの交換が必要であり、1 試料の測定に 24 時間を必要とした。

第3章 He 含有標準試料の作製

3.1 He 含有標準試料

He 含有標準試料とは、イオン注入装置を用いて既知量の He イオンを金属試料中に打ち込んだ試料で、He 照射量は電気的に測定する。本試料を用いて微量 He 原子測定装置の較正を行う方法を He 含有標準試料法と呼んでいる。He 含有標準試料を被測定試料と同材料とすることにより、試料測定の際の加熱条件およびトラップ時間(試料からの放出ガスを純化するのに必要な時間)等のパラメータ決定を行うことが可能である。この特長から例えば、同種の微量 He 原子測定装置があれば、同一条件で作製された He 含有標準試料を両装置で測定し、装置の相互較正に利用できる。また、定期的に He 含有標準試料の測定を行うことによって、標準 He 作製装置を含めた微量 He 原子測定装置の精度を確認することが可能である。本節では、イオン注入装置及びその周辺装置とイオン注入手順について説明する。He 含有標準試料には、Al、Cu、V を使用した。Al、V は、将来の中性子ドシメータとしての使用を考慮して選択されたもので、各々ドシメータ材料、ドシメータを納めるカプセルとして使用される予定である。これらの He 含有標準試料の測定は He ガスの放出条件を調べる上でも重要である。また、Cu は材料の調整が行いやすく融点も比較的低いので、装置の定期的な精度評価試験用試料として作製した。

3.2 試料への He イオンの注入

(1) イオン注入装置

本研究で使用したイオン注入装置の概念図を図3-1に示す。イオン注入装置は、イオンチャンバー、質量分析磁石、ターゲットチャンバーおよび真空排気系より構成される。イオンチャンバーは、イオン源、引き出し電極(Extraction electrode)、静電レンズ(Electrostatic lens)よりなり、イオン源には熱陰極ホローカソード型イオン源を使用している。イオン源で生成された He^+ は、イオン源と引き出し電極の電位差により 28.5keV に加速され、静電レンズで絞り込まれる。その後、質量分析磁石によって約 10° 偏向され、他のイオンと分離後、ターゲットチャンバー内に設置されたイオン注入ユニット(Ion implantation unit)内の試料へ照射される。イオンチャンバーおよびターゲットチャンバーは、それぞれターボ分子ポンプにより排気されており、真圧度は、イオンチャンバーで 6×10^{-5} Pa、ターゲットチャンバーで 8×10^{-5} Pa 以上である。また、He イオン注入時は、He ガスの流入により、それぞれ 3×10^{-3} Pa、 4×10^{-4} Pa 程度であった。

(2) イオン注入ユニット

イオン注入ユニットを側面から見た構成図を図 3-2 に示す。イオン注入ユニットは、シャッター、スリット 1,2、偏向板、ファラデーカップより構成されており、照射イオンビームの整形、注入量の制御、He と He イオンの分離、イオン照射によって試料及びスリット等の周辺部から放出される 2 次電子がイオンビーム照射量の測定値に与える影響を除去する。シャッターは、空芯のソレノイドが励磁により磁性体をソレノイド内部に引き込むことを利用したもので、間隔を置いて設置した 2 個のコイルに磁性体の棒を渡し、交互に励磁することにより棒に設置したステンレス製のシャッター板を平行移動させ、イオンビームの試料への照射を制御する。スリット 1,2 の穴径は、それぞれ 3mm ϕ 、1mm ϕ で、入射イオンの試料上でのビームスポットは、約 1mm ϕ であった。ファラデーカップは、試料ホルダーのほぼ 4π 方向を取り囲むように設計されており、その内部にはイオンコレクタが設置されている。イオン照射により試料から 2 次電子が放出されると、測定電流値が実際の照射量よりも大きくなり、最終的な He 注入量はイオン電流の積分値よりも小さくなるので、試料へのビーム照射時にはファラデーカップに -300V を印加し、試料から放出された 2 次電子を再び試料へ戻す。イオン照射による 2 次イオン(イオン照射によって放出された試料の構成元素の陽イオン)の放出は 2 次電子の場合と逆になり、注入量をイオン電流の積分値より大きくする事になるので、試料ホルダーと電気的に接続さ

れたファラデーカップ内部のイオンコレクターで、イオン照射により試料表面から放出される2次イオンを収集する。スリット2の後方に設置した磁石は、スリット2から試料へ入射する2次電子の除去を目的として設置した。シャッター、スリット1,2はGNDに接続されている。試料ホルダーおよびイオンコレクタからの電流信号は、カレントインテグレータで積分され、この値よりHeイオンの照射量が算出される。試料ホルダーは、X、Y、Z移動および回転可能な高精度マニピュレーター(最小移動量X、Y、Z:0.05mm、回転0.5度)上に設置されており、これを利用することによりイオン注入装置のファラデーカップ内で照射試料の交換を行い、試料へのHeの連続注入が可能となっている。

試料ホルダーの概略図を図3-3に示す。試料ホルダーには5個の試料を取り付けることが可能であり、その最上部には、Heイオンの照射位置を確認するためのダミー試料を設置した。ダミー試料にはガラスセラミクスを接着しており、イオン照射によりガラスセラミクスが発光するので、ビームスポットの形状および位置を確認することが出来る。残りの4カ所には試料を設置し、図3-2に示すようにCuの覆いを設置しており、この覆いとイオンコレクタ、ファラデーカップにより2次電子、2次イオンによるHeイオン電流の測定への影響を除去する効果を得ている。ファラデーカップ及びイオンコレクタの形状からこれらの2次粒子が放出されるのは、Heイオンの入射孔のみと考えられる。試料から臨んだ入射孔の立体角は、全立体角の約0.6%である。試料ホルダーの試料取り付け面の裏面には、イオンビーム電流値の調整に使用するCuターゲットを設置した。Cuターゲットには、ガラスセラミクスの小片を接着しておりビーム形状の整形および照射位置の確認に使用する。

(3) He含有標準試料の作製

イオン注入に使用したAl、V、Cu材料は表3-1の通り。

試料には、He注入面に対して1500番のエメリー紙および金属研磨剤による表面研磨を施し、その後 $4 \times 20 \times 0.5\text{mm}^3$ に切り出し、アセトン浴にて20分間超音波洗浄し、真空中(約 $6 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下)で1時間の加熱による脱ガス処理を行った。各試料の脱ガス加熱条件を表3-1に示す。

試料の調整を行った後、Heイオン注入を実施した。Heイオン注入手順は次項に記す。Heイオン加速電圧は28.5kV、イオン電流は、0.1~0.4mAであった。Al、V、Cuについて72個のHe含有標準試料を今後の装置較正用として作製し、さらに注入量の決定のために22個の試料を作製した。

照射後、試料表面を顕微鏡観察し、ブリストリング及びフレーキングがないことを確認した。

(4) He イオン注入の手順

試料へのイオン注入は、以下の手順で行った。

- ①偏圧板に-500Vを印加する。
- ②イオン源から引き出した He イオンビームがイオン注入ユニット内へ入射する様に質量分析磁石を調整する。
- ③試料ホルダーの Cu ターゲットに He イオンビームを照射し、ガラスセラミクス上のビームスポットを観察し、位置、形状と均一性を確認、調整する。
- ④ Cu ターゲットの Cu 部分でビーム電流を測定し、電流値を設定する(0.1~0.4mA)。
- ⑤試料ホルダーを回転させ試料ホルダの最上部のダミー試料に He イオンを照射し、ダミー試料の上下、左右の両方向に対してほぼ中央にイオンビームが照射されるようにマニュピュレーターで試料位置を調整し、その時の試料高さ(マニュピュレータZ方向指示値)を記録する。その後に、シャッターを閉じる。
- ⑥マニュピュレータをZ方向に5mm上昇させ、シャッターを開け、試料へ He イオンを照射する(試料ホルダーには、試料が上下5mm間隔で取り付けられている)。必要量のイオン注入が終わったらシャッターを閉じる。
- ⑦全ての試料に対してイオン照射を行う(⑥を繰り返す)。

第4章 He 含有標準試料の測定結果及び考察

He 含有標準試料を 2.3 (4)で述べた手順で測定した。

表4-1及び図4-1(a)～3(a)に各 He 含有標準試料の測定結果を示す。表および図に示した通り各測定値は良い線形性を示している。He 照射量(He イオン電流の積分値)に対して、Al では、ほぼ良い一致が得られ、V では 2%、Cu では 5%程度低い測定結果となった。表4-1、図4-1(b)～3(b)に He 含有標準試料の測定値を He 照射量で除した値を示す。He 測定値/He 照射量の値の平均値及び標準偏差は、Al において 1.01 ± 0.02 、V において 0.98 ± 0.02 、Cu において 0.95 ± 0.01 であった。図4-4, 5に比較のため、全測定結果および全測定 He 数/注入 He 量の値をまとめた。また、Al、V、Cu の各試料のダミー試料の測定を行った。ダミー試料の He 含有量は $< 0.9 \times 10^{11}$ He atoms であった。以下に He 含有標準試料の測定及び He 含有標準試料作製における誤差を列記し、各測定値が含む全ての誤差を示す。

He 含有標準試料の測定における誤差要因および誤差は以下の通り。ここで、試料溶融時の He 放出率は 100%とした。

①微量 He 原子測定装置較正における誤差 (較正曲線の誤差)	$\pm 2.4\%$
②QMSの測定効率変動による誤差	$\pm 1.5\%$
③バックグラウンドの変動による誤差	$< \pm 1\%$

従って、HAMSによる He 含有標準試料測定の全体誤差は、3.0%である。

He 含有標準試料作製における誤差は、

①カレントインテグレータの測定誤差	$\pm 1\%$
②2次電子、2次イオンの補償における誤差	$\pm 1\%$
③イオン照射時の電気的ノイズによるイオン電流の測定誤差	$< \pm 2\%$

従って、He 含有標準試料作製における全体の誤差は、 $\pm 2.4\%$ である。

以上より He 含有標準試料の測定値の含む誤差は $\pm 3.8\%$ である。

Al、V、Cu の He 含有標準試料間の He 測定値/He 照射量の値の差について考察する。試料の作製および測定がどの試料も同様の条件で行われたことを考慮すると、各測定結果には系統的な誤差が同様に含まれていると考えられる。従って、各試料の He 測定値/He 照射量の値は、統計誤差のみを考慮し比較する必要がある。統計誤差としては、He 含有標準試料測定において、①には絶対圧力計の変動による誤差があり、

②③項は、統計誤差である。He 含有標準試料作製に於いては、カレントインテグレータの測定感度の変動が考えられる。これらをまとめると統計誤差は、±2.1%となる。この統計誤差を考慮した場合、それぞれの He 測定値/He 照射量の値の平均値間の差、すなわち、Al-V 間において 3%、Al-Cu 間で 6% の差は、Al-V 間では誤差の範囲で一致するが、Al-Cu 間では統計的変動以外に有意な値を含んでいると考えられる。この He 測定値/He 照射量の値の平均値の差は、反射 He に起因すると考えられる。本研究では、28.5keV の He イオンを金属材料に照射し、その全 He イオン照射量を試料およびイオンコレクタに流れた電流値の積分値で決定している。He イオンが試料に照射されると、入射 He イオンと試料との相互作用により2次電子や2次イオンが放出され、また照射 He の一部は試料表面近傍の原子と弾性散乱して反射されるものもある(反射 He)。He 照射量を正確に測定するには、入射 He イオンとこれらの荷電粒子の持つ電荷を全て測定する必要がある。本研究では、前述の如くイオン注入ユニットを用いることにより、この He 照射量測定を達成している。従って、試料に注入される He 量は、He 照射量より反射 He を差し引いたものとなる。He 注入量 < He 照射量という関係になり、試料の He 測定値/He 照射量の値は 1 より小さくなる。この反射 He の量については参考文献 1,2 に測定例が示されている。参考文献 1 では、多くの実験データをまとめたもので、試料材料表面での照射イオンの反射率が試料の構成元素の原子番号の減小とともに小さくなると述べている。本研究の結果も同様の傾向を示している。参考文献 2 は、Al の照射 He イオンの収集効率の照射 He イオンのエネルギーに対する変化を示しており、30keV の He イオン照射に於いて収集効率は、1 に極めて近い値となっている。また、参考文献 1 には、He イオンを Cu 試料に照射した際の反射率が示されている。どちらの測定例も数値データとして与えられていないが、本研究で得られた Al, Cu 測定結果の差が反射 He によるものであるという事を支持していると考えられる。V 試料における He イオンの反射率については、比較できる実験データがなかったが、先に述べた試料構成元素の原子番号と照射イオンの反射率の関係は、Al と V の測定結果(誤差の範囲で一致しているが)の関係を説明していると考えられる。

以上より Al, V, Cu における測定値の差は、入射 He イオンの試料表面での反射によるものであると考えられる。さらに、Al の He 含有標準試料の測定結果が He イオン照射量と良く一致していること、及びイオンの反射率は試料の表面が良く調整されていれば再現性が良いと考えられることから、He 照射量に補正係数を乗じることにより He 注入量を決定して良いと考えられる。この補正係数には He 測定値/He 照射量の値の平均値が妥当である。Al 試料では He 照射量に 1.01、V では 0.98、Cu では 0.95 を掛け He 含有標準試料の He 含有量とした。各 He 含有標準試料には、±3.8% の誤差が見込まれる。

第5章 まとめ

- 1) Al, V, Cu の $0.9 \times 10^{13} \sim 1.1 \times 10^{15}$ He atoms の He 含有標準試料を作製した。
- 2) Al,V,Cu の He 含有標準試料における He 照射量に対する He 注入量の差は、He イオンの試料表面での反射によるものであると考えられる。
- 3) He 含有標準試料の He 含有量は、He 照射量に Al 試料では 1.01、V 試料では 0.98、Cu 試料では 0.95 を各々乗じた値とした。He 含有標準試料の He 含有量の誤差は ±3.8% である。
- 4) Al,V,Cu のダミー試料を作製した。ダミー試料の He 含有量は $< 0.9 \times 10^{11}$ He atoms であった。

参考文献

- (1) MASHKOVA,E.S.: Invited Review Article Particle and Energy Reflection from Solid Surfaces, *Rad. Eff.*, 54, 1(1981).
- (2) FILLEUX,C., MORGELI,M., STETTLER,W., EBERHARDT,P., GEISS,J.: Trapping of Low-Energy Helium Ions in Polycrystalline Al and Pt and in BeO and Anodic Al₂O₃ Films at Room Temperature, *Rad. Eff.*, 46, 1(1980).

表3-1 試料及び溶融条件

試料	寸法 (mm)	純度 (%)	融点 (°C)	脱ガス加熱条件	加熱条件	加熱用ポート(形状)
Al	4×20×0.5	99.6	660.4	530°C, 1hr	230A, 40S	厚さ0.2mm Mo(標準型)
V	4×20×0.5	99.8	1890	1000°C, 1hr	200A, 40S	厚さ0.1mm W(V字型)
Cu	4×20×0.5	99.96	1084.5	800°C, 1hr	240A, 40S	厚さ0.2mm Mo(標準型)

表4-1 He含有標準試料測定結果

Al He含有標準試料			V He含有標準試料			Cu He含有標準試料		
He照射量 (atoms):A	He測定値 (atoms):B	B/A	He照射量 (atoms):A	He測定値 (atoms):B	B/A	He照射量 (atoms):A	He測定値 (atoms):B	B/A
1.01E+13	1.04E+13	1.03	9.99E+12	9.99E+12	1.00	9.92E+12	9.46E+12	0.95
1.01E+13	1.02E+13	1.02	9.99E+12	1.00E+13	1.01	9.99E+12	9.37E+12	0.94
1.00E+14	1.02E+14	1.02	1.19E+14	1.15E+14	0.97	9.97E+13	9.52E+13	0.95
1.00E+14	1.00E+14	1.00	1.00E+14	9.65E+13	0.96	1.00E+14	9.54E+13	0.95
1.00E+15	9.77E+14	0.98	1.00E+15	9.76E+14	0.98	1.00E+15	9.44E+14	0.94
1.00E+15	1.02E+15	1.02	1.00E+15	9.69E+14	0.97	1.00E+15	9.36E+14	0.94
平均値		1.01	平均値		0.98	平均値		0.95
標準偏差		0.02	標準偏差		0.02	標準偏差		0.01

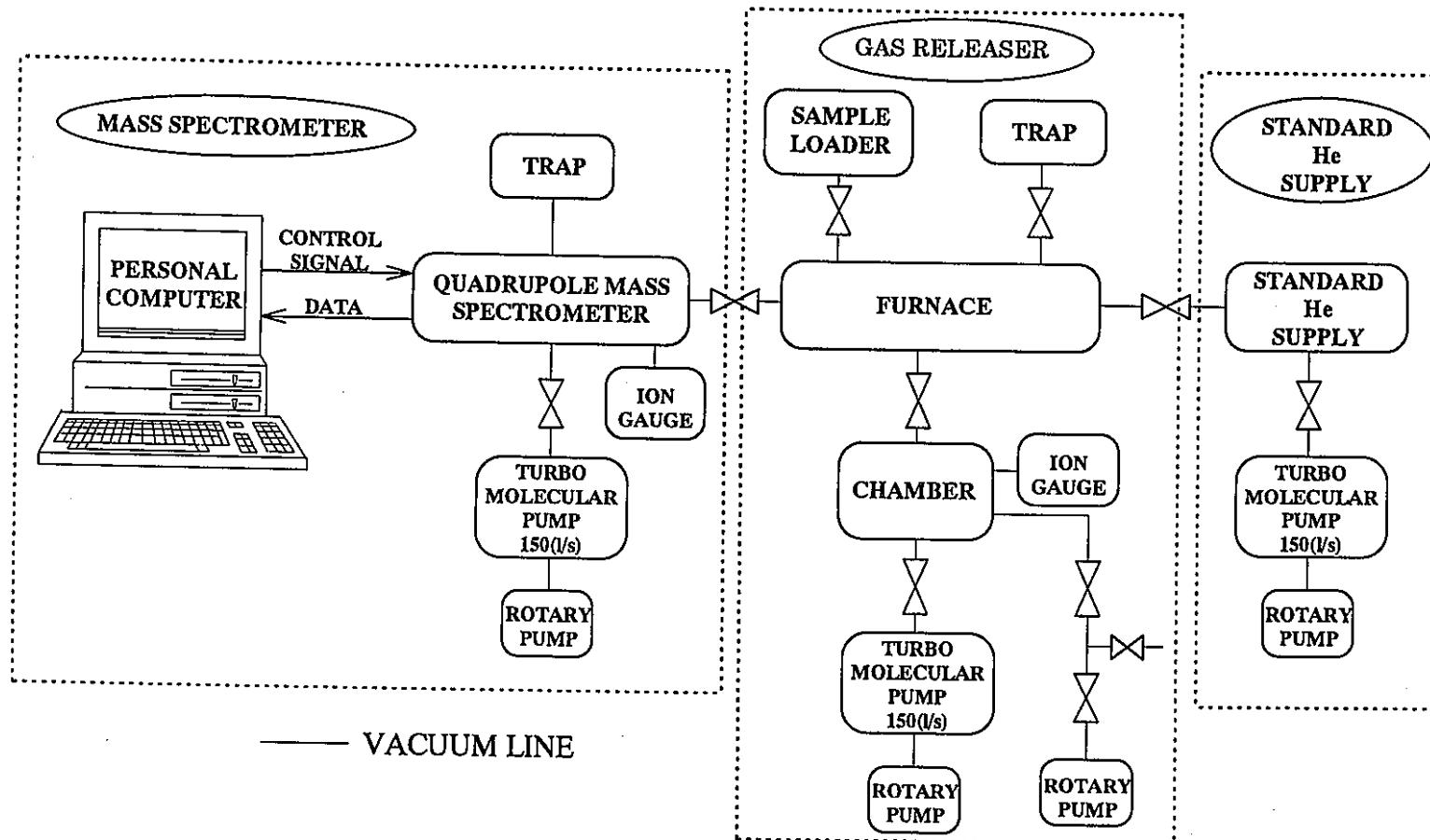


図2-1 微量He原子測定装置（HAMS）ブロック図

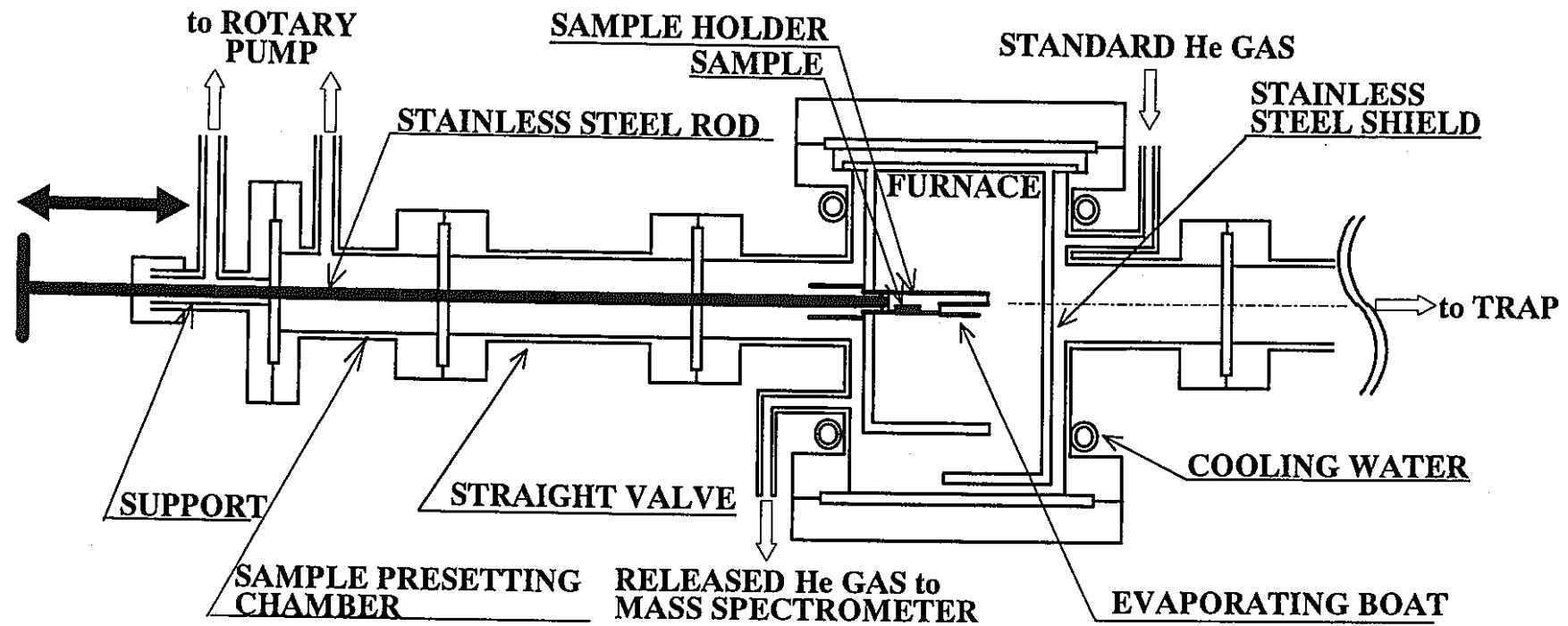


図 2 - 2 電気炉及び試料導入器

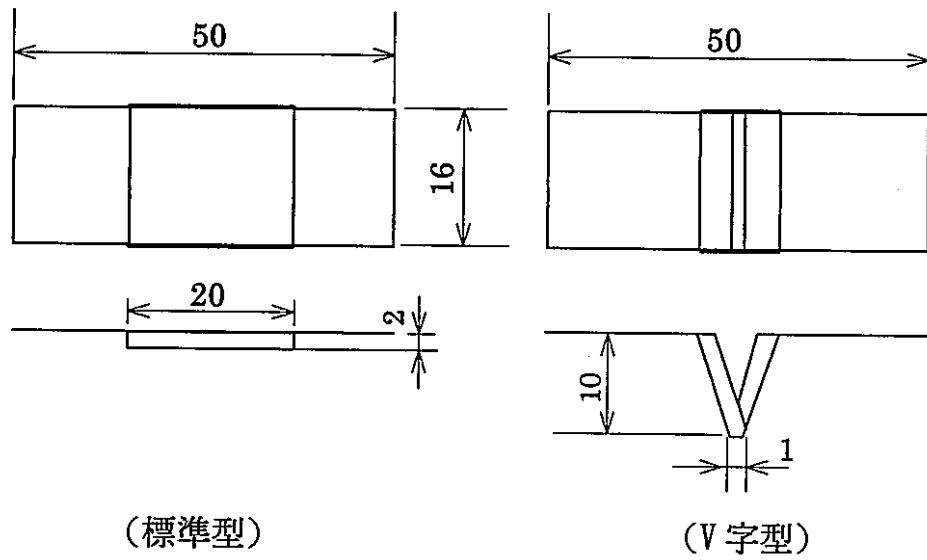


図 2-3 標準型蒸発用ボートとV字型蒸発用ボート

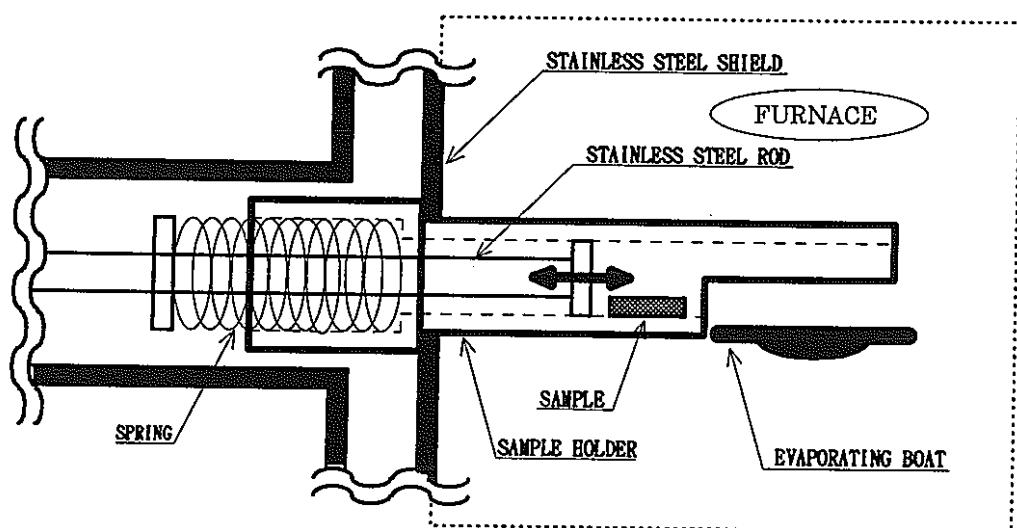


図 2-4 試料導入用サンプルホールダー詳細図

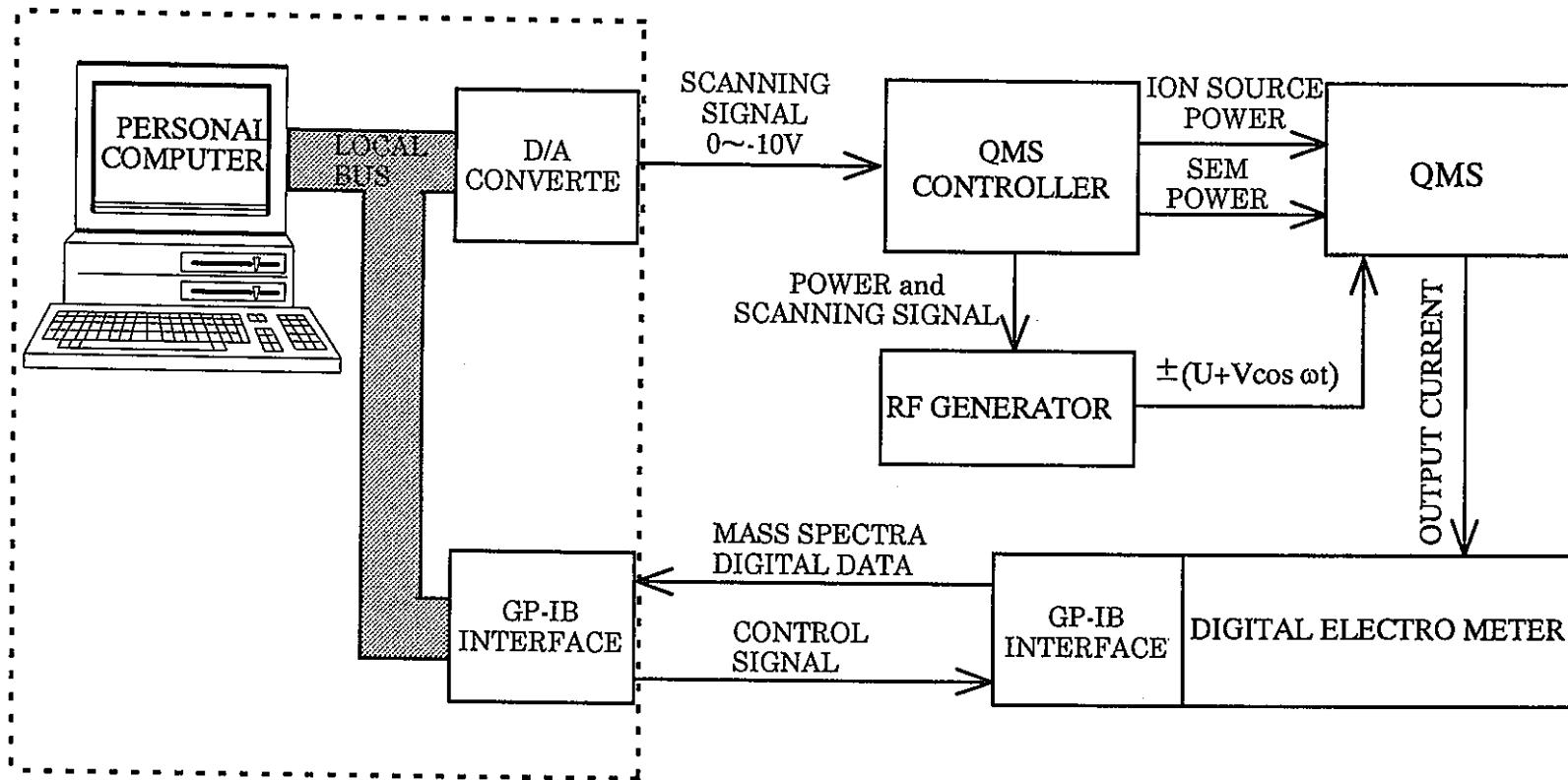


図2-5 QMS制御系及びデータ処理系ブロック図

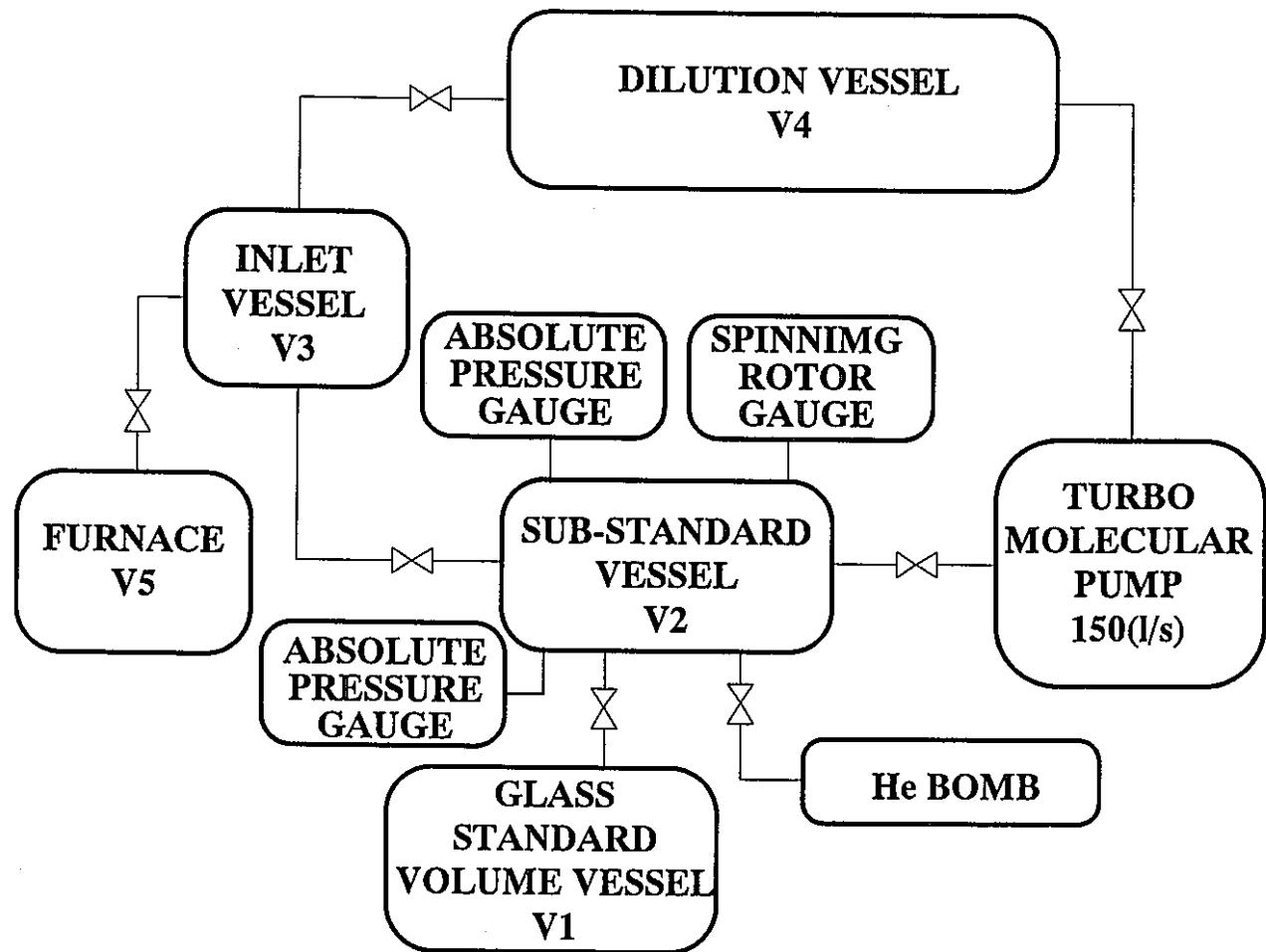


図 2 - 6 標準 He 作製装置ブロック図

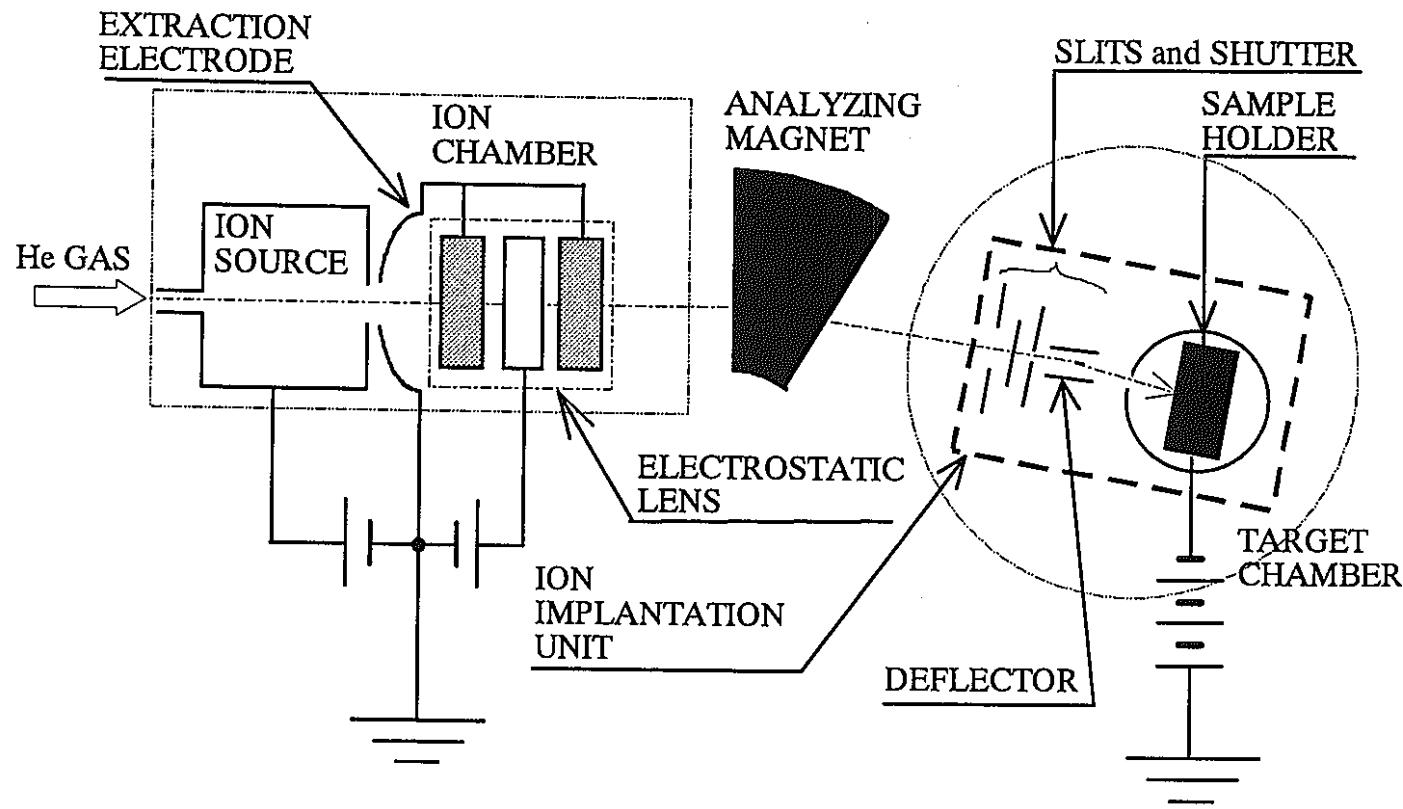


図3-1 イオン注入装置概念図

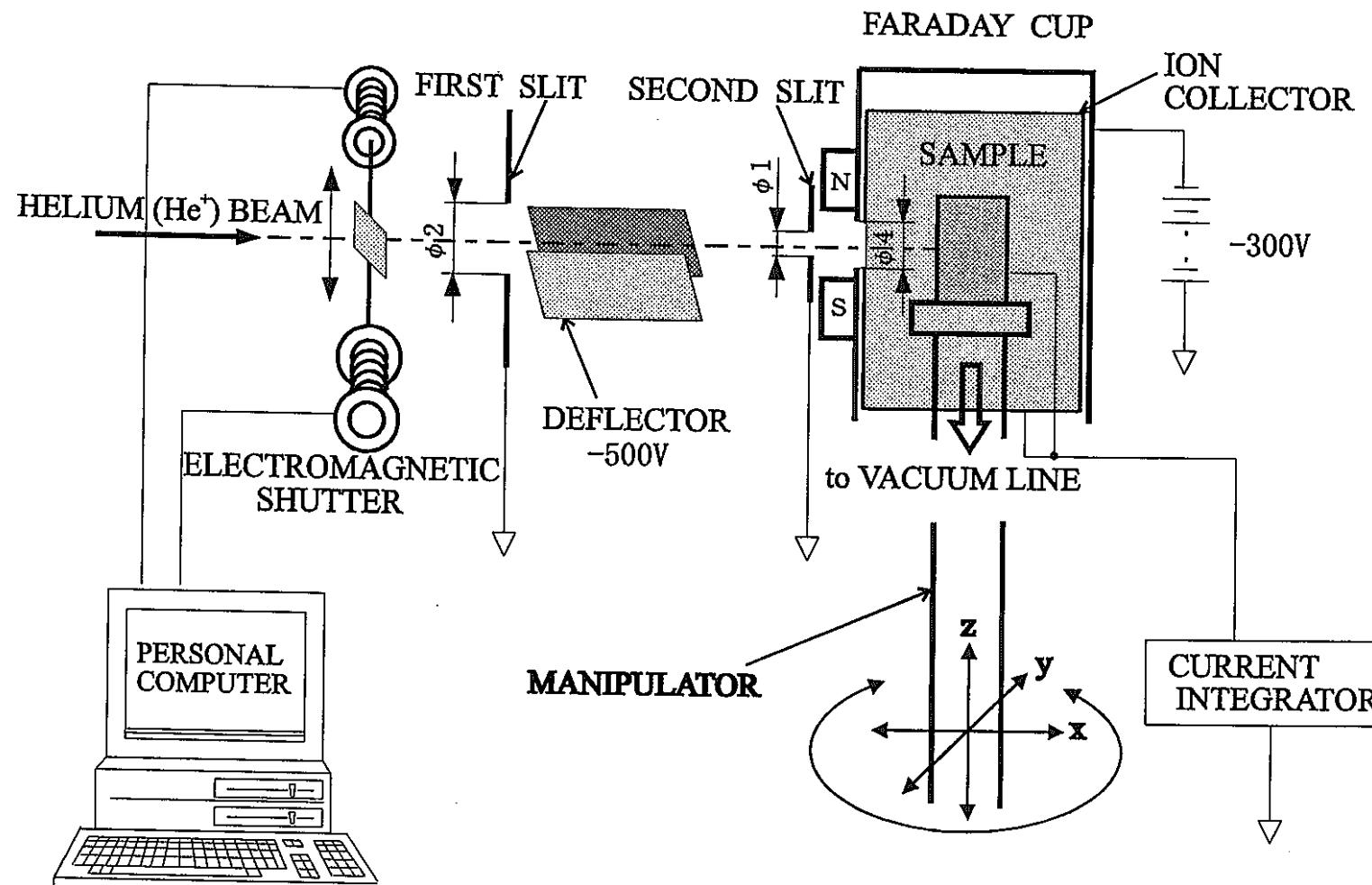


図3-2 イオン注入ユニット及び各部の接続

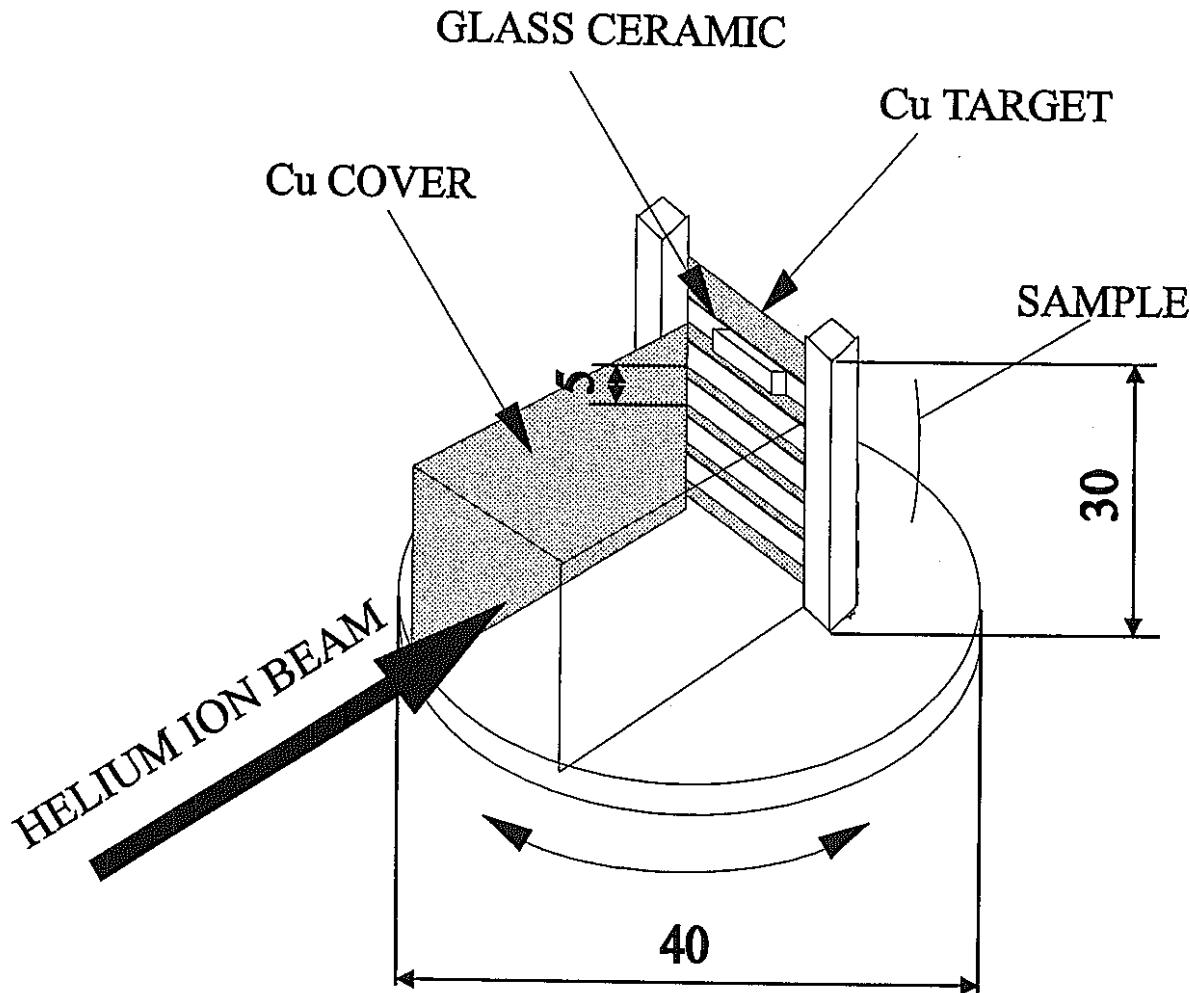
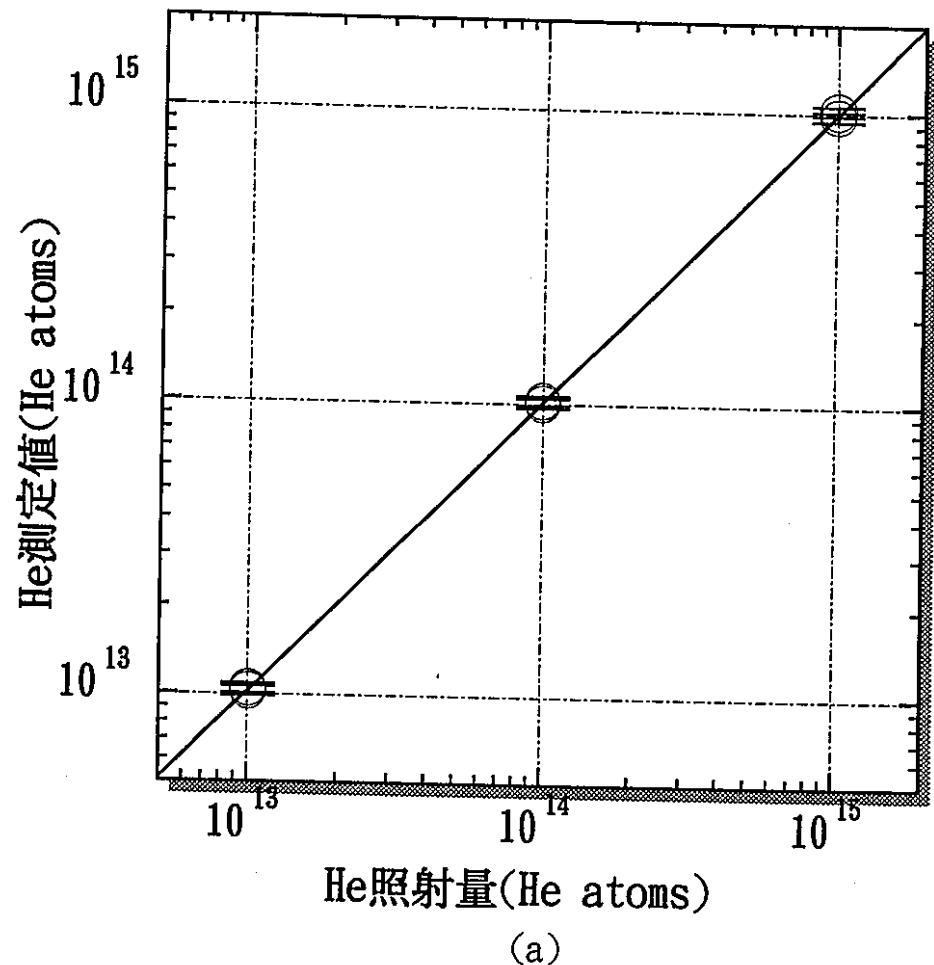
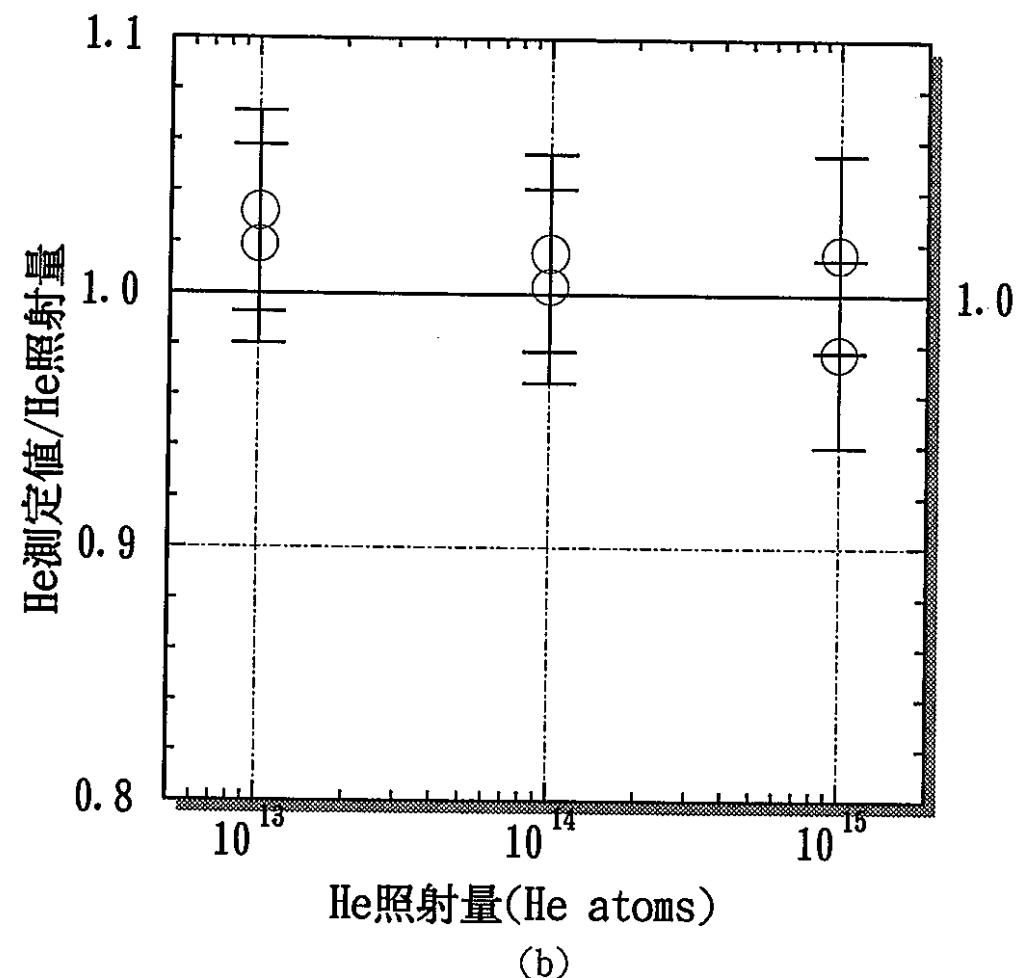


図3-3 試料ホルダー概略図



(a)



(b)

図 4-1 He 含有標準試料の測定結果 (A1)

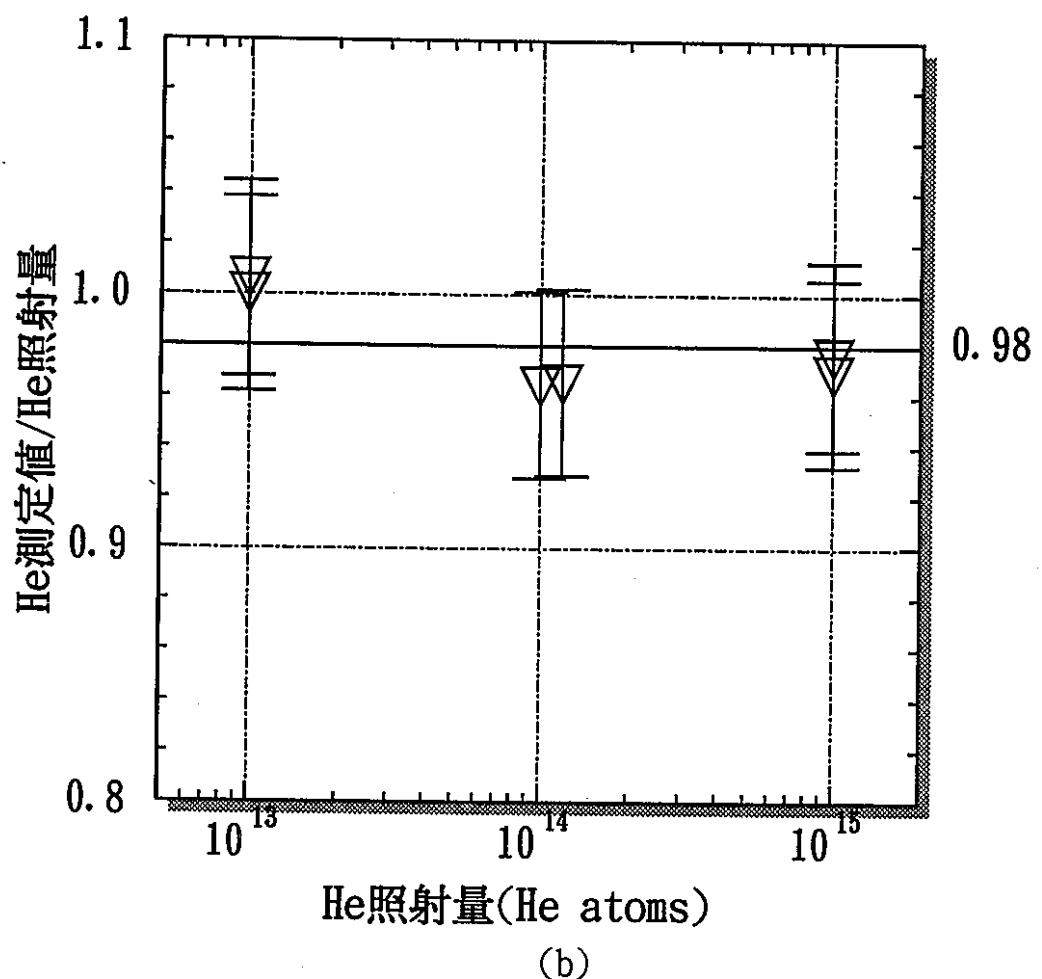
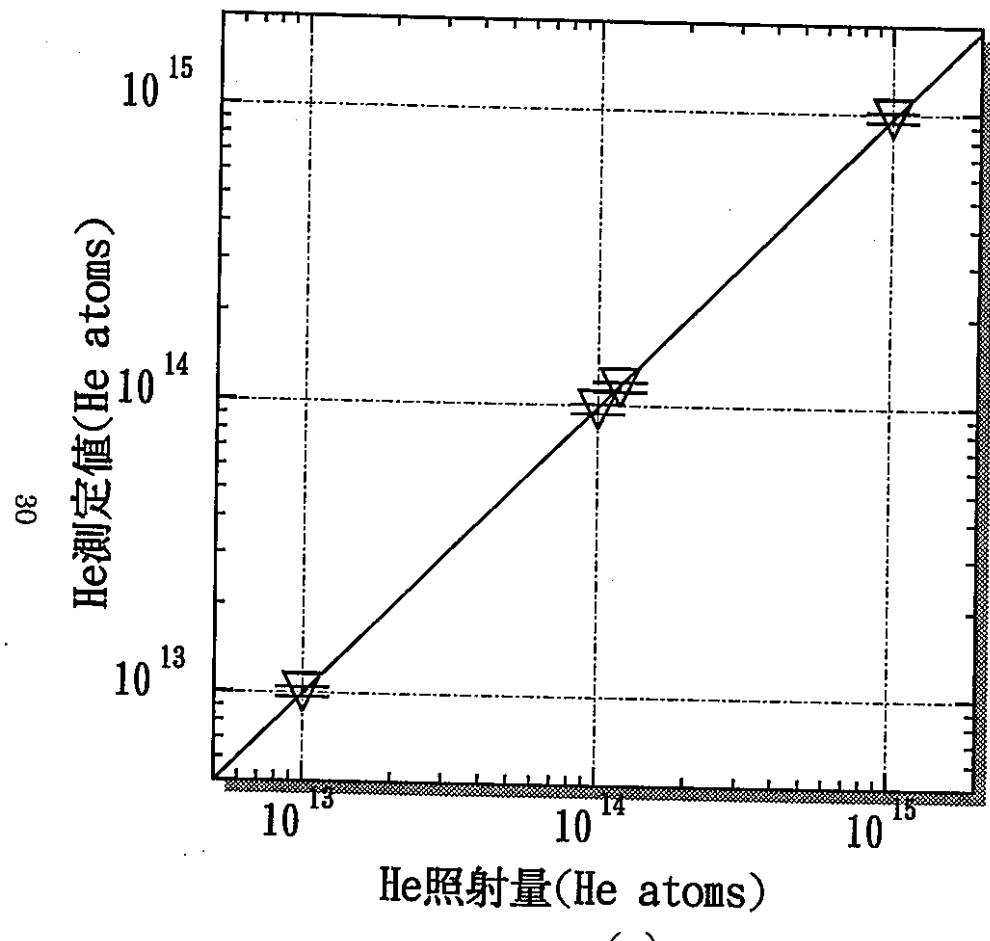
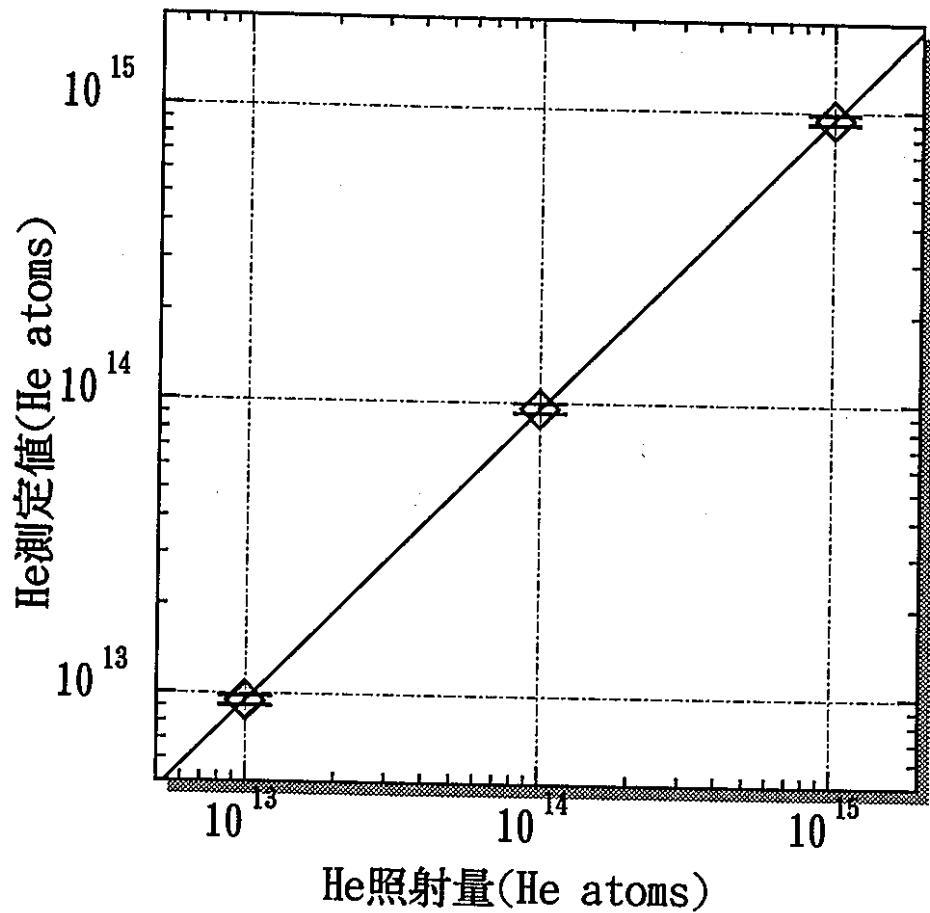
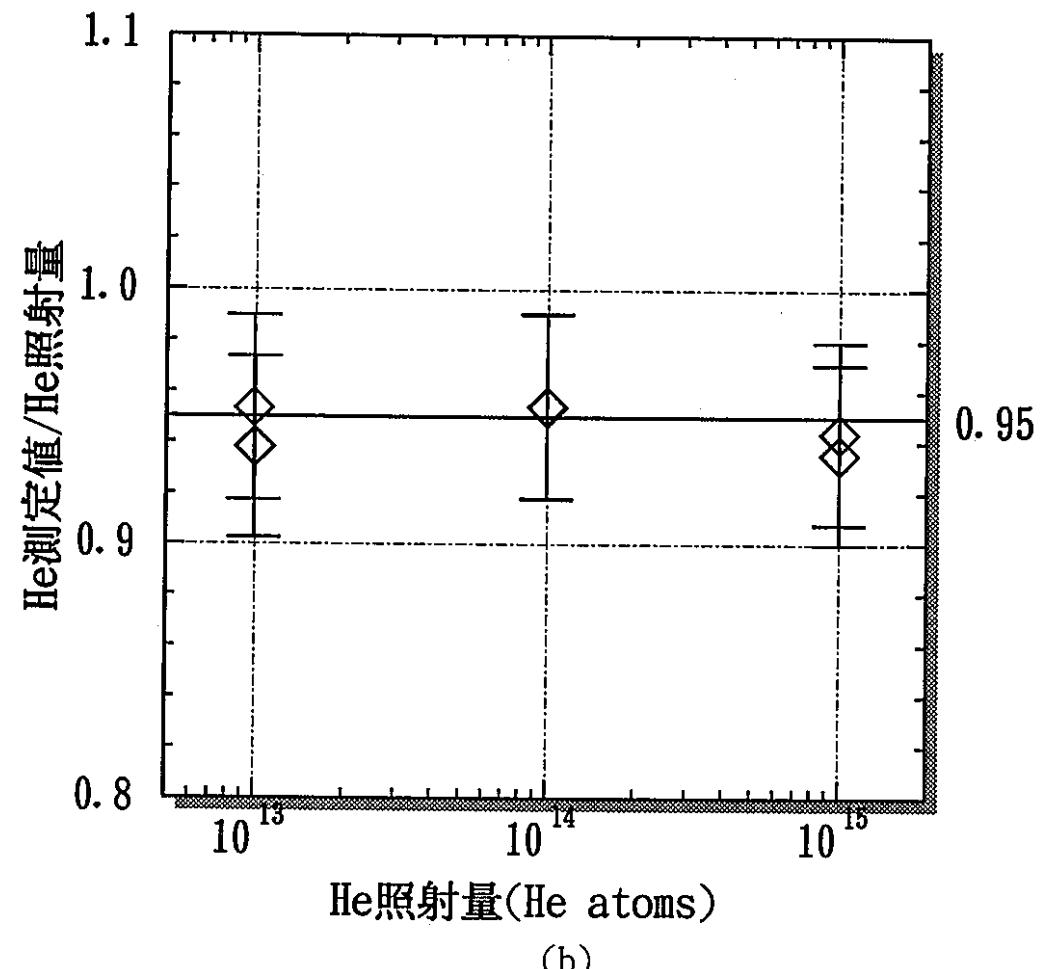


図 4－2 He 含有標準試料の測定結果(V)



(a)



(b)

図 4 - 3 He 含有標準試料の測定結果 (Cu)

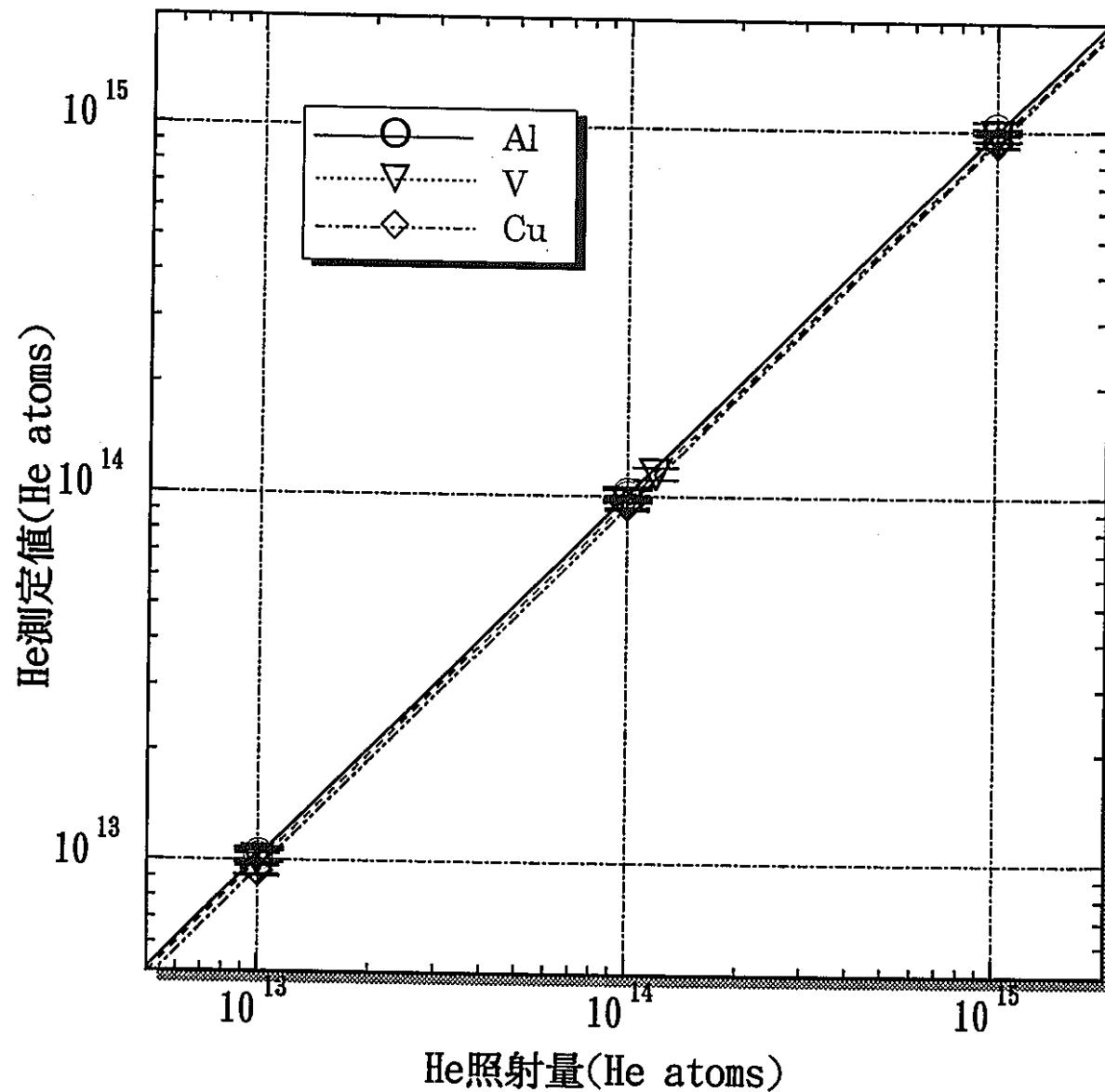


図 4 - 4 He 含有標準試料の測定結果の比較

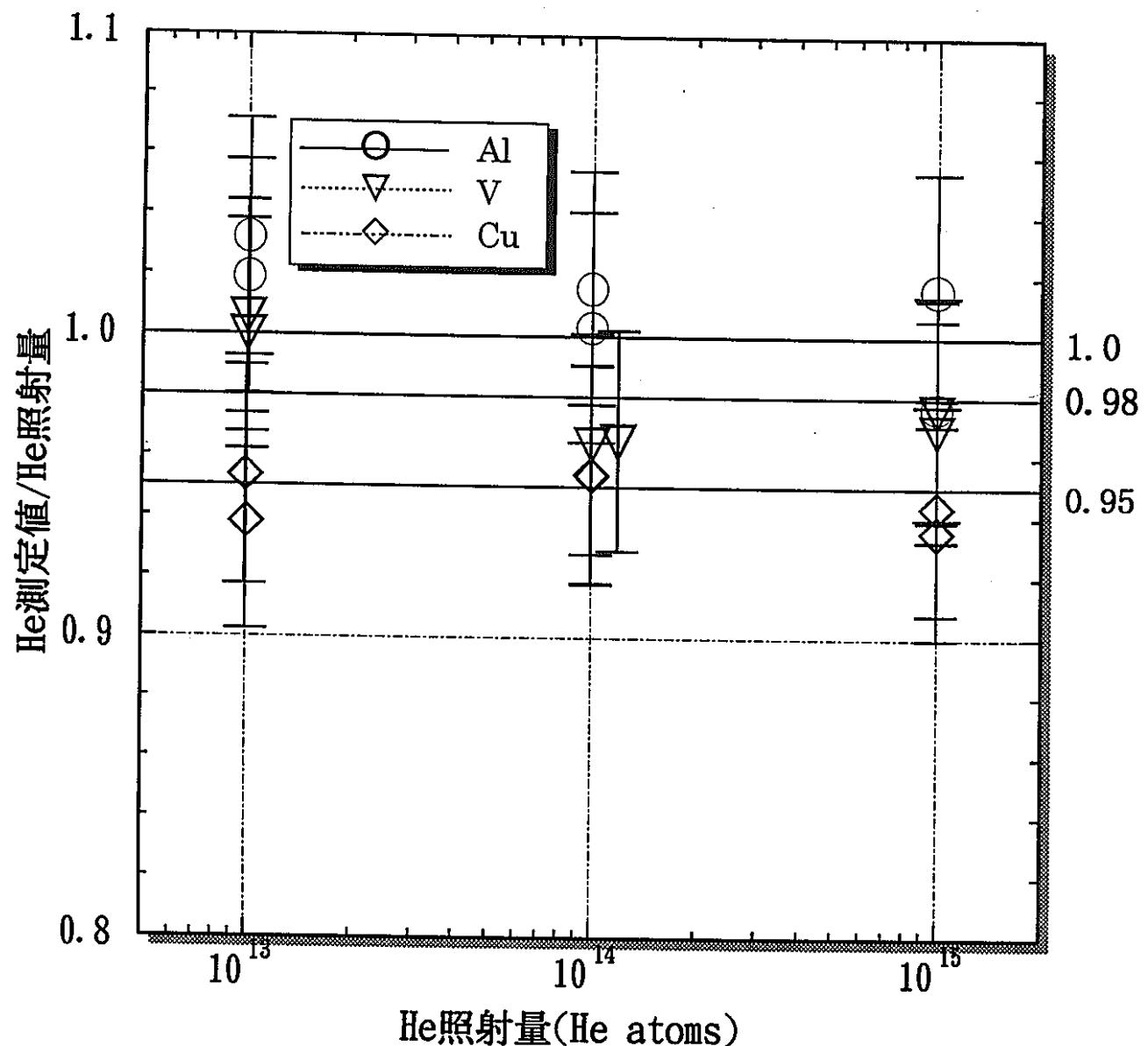


図 4 - 5 He 含有標準試料の測定結果の比較