

TOF-ERDA による 軽元素分析法の開発

安田 啓 介*

1. はじめに

イオンビーム分析法は、運動エネルギーが数 MeV 程度のイオンビームを用いて元素分析や元素の深さ分布測定を行う手法で、ラザフォード後方散乱(RBS: Rutherford Backscattering Spectroscopy)法、反跳弾性粒子検出(ERDA: Elastic Recoil Detection Analysis)法、粒子励起 X 線分析(PIXE: Particle Induced X-ray Emission)法、核反応(NRA: Nuclear Reaction Analysis)法などが代表的なものである。イオンビーム分析法の特徴としては、

- 基礎となる物理量(断面積, 阻止能)が詳細に調べられているために、定量性に優れた測定が可能
- 測定結果がマトリックスの影響を受けない
- 非破壊で分析可能

といった点が挙げられる。測定は一般的には真空中で行うが、大気中で行うことも可能である。このような特徴からイオンビーム分析法の分析対象は幅広く、金属、半導体といった固体材料から生物・生体、考古学資料と非常に多岐にわたっている⁽¹⁾⁽²⁾。

近年、エネルギー・環境問題への関心の高まりから、水素吸蔵合金、リチウムイオン電池、燃料電池等の研究・開発が盛んになってきている。このような材料では水素を含む軽元素が重要な役割を果たす。加えて、ナノテクノロジーに代表される材料の微細化によって、表面・界面を対象とする研究がその重要性を増している。軽元素の表面分析が可能なイオンビーム分析法としては ERDA 法が代表的である。しかし、コンベンショナルな ERDA 法(ストッパーフォイル法)では通常、測定可能な元素が一種類に限定され、さらに、深さ分解能が 50 nm 程度であるため、表面の微細な測定は困

難である。多元素が同時に測定可能で、さらに深さ分解能に優れた測定法として飛行時間測定(TOF)-ERDA 法がある。TOF-ERDA 法では水素から酸素程度までの軽元素を同位体レベルで分離して、10 nm より優れた深さ分解能で測定することが可能である。本解説では、軽元素の表面分析、深さ分布測定に威力を発揮する TOF-ERDA 法の原理と測定方法について概説し、我々が開発している測定系について紹介する。

2. ERDA 法と TOF-ERDA 法

ERDA 法はイオンビーム分析法の一つで、イオンビームが試料内原子によって弾性散乱される際に反跳される粒子を検出する⁽³⁾⁽⁴⁾。軽元素の測定に適しており、特に水素の分析に幅広く用いられている。以下に ERDA 法の原理について簡単に説明する⁽¹⁾⁽²⁾。

入射イオンと試料内原子の弾性散乱において、反跳角を ϕ とすると反跳粒子は $\phi \leq 90^\circ$ に放出される。このため反跳粒子の検出はビーム軸に対して前方で行う必要がある。一般的な ERDA 分析では、試料に対して浅い角度でイオンビームを入射し、前方に反跳されて同じ試料面から出てくる粒子を検出する(図 1)。入射エネルギー E_0 、質量 M_p の粒子が質量

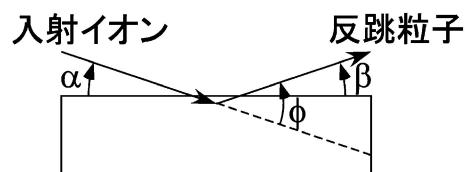


図 1 ERDA 法の説明図。 ϕ , α , β はそれぞれ反跳角, 入射角, 出射角を表す。

* 財団法人若狭湾エネルギー研究センター研究開発部エネルギー材料グループ; 主任研究員(〒914-0192 敦賀市長谷64-52-1)
Development of TOF-ERDA Method for Light Element Analysis; Keisuke Yasuda (Energy Material Group, Research and Development Department, The Wakasa Wan Energy Research Center, Tsuruga)
Keywords: time of flight elastic recoil detection analysis (TOF-ERDA), ion beam analysis, light elements, depth profiling, tandem accelerator
2013年1月10日受理[doi:10.2320/materia.52.382]

M_r の粒子と試料表面で弾性衝突した場合、反跳粒子のエネルギー E_r は以下の式で与えられる。

$$E_r = k_r E_0, \quad k_r = \left(\frac{4M_p M_r}{(M_p + M_r)^2} \cos^2 \phi \right) \quad (1)$$

ここで k_r は運動学的因子とよばれる。衝突が試料内部で起こった場合は、入射および反跳粒子が試料内を進む際にエネルギーを失うため、測定されるエネルギーは E_r よりも低くなる。表面からの深さ x において反跳された粒子が試料から出射する際のエネルギー $E_2(x)$ は

$$E_2(x) = k_r E_0 - x \left(k_r \frac{\langle S_p \rangle}{\sin \alpha} + \frac{\langle S_r \rangle}{\sin \beta} \right) \quad (2)$$

と表すことができる。ここで $\langle S_p \rangle$, $\langle S_r \rangle$ は入射および反跳粒子の阻止能の平均値、 α , β は入射角および出射角をそれぞれ表す。第2項が入射および反跳粒子の試料内でのエネルギー損失を表す。式(2)は測定される反跳粒子のエネルギーと測定深さの関係を示しており、これを用いてエネルギーを深さに変換することができる。元素濃度の深さ分布 $\rho(x)$ は

$$\rho(x) = \left(k_r \frac{\langle S_p \rangle}{\sin \alpha} + \frac{\langle S_r \rangle}{\sin \beta} \right) \frac{Y(E_2)}{\sigma_r N_b \Delta \Omega \epsilon} \quad (3)$$

となる。ここで $Y(E_2)$ はエネルギー E_2 の反跳粒子の数、 σ_r は反跳断面積、 N_b は入射イオン数、 $\Delta \Omega$ は検出器の立体角、 ϵ は検出効率を表す。式(2), (3)を用いることによって、ERDA 測定で得られた反跳粒子のエネルギースペクトルから元素濃度の深さ分布が得られる。

ERDA 測定では通常、静電加速器で加速された数 MeV のイオンビームを試料に照射し、反跳粒子を荷電粒子検出器で検出する。一般的な ERDA 測定装置の概略を図2に示す。検出器の方向には反跳粒子に加えて散乱粒子も飛来する。さらに、試料には一般的に複数の元素が含まれているため、複数種類の反跳粒子が検出器方向に飛来する。このため、特定の元素を分析するためには、測定の際に散乱粒子と反跳粒子、あるいは反跳粒子の種類を弁別することが必要となる。最も広く用いられているのは、検出器の前に目的元素のみが通過するようなフォイルを設置する方法で、ストッパーフォイル法と呼ばれる。通常 ERDA 法と言えばストッパーフォイル法を指すと考えてよい。この方法では測定元素より原子番号が大きいイオンを入射ビームとして用いる。測定する反跳粒子は散乱粒子よりも物質中での飛程が長いので、適当な厚さのフォイルを選ぶことによって散乱粒子をフォイル中で停止させ、反跳粒子のみを検出器に入射させることができ

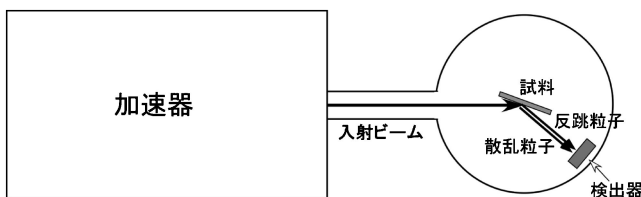


図2 一般的な ERDA 測定装置。

る。ストッパーフォイルには厚さが数 μm の高分子膜あるいは金属膜が用いられる。ストッパーフォイル法では反跳粒子のイオン種を弁別して測定することが困難であり、一般的には複数元素を同時に測定することができない。さらに、反跳粒子がストッパーフォイルを通過する際のエネルギーストラグリングによって深さ分解能が悪化するという問題もある。入射イオンビームにヘリウムを用いて水素を測定した場合の深さ分解能は 50 nm 程度である。

一方、TOF-ERDA 法では粒子のエネルギーと飛行時間(速度の逆数に比例)を同時に測定し、その相関から粒子弁別を行う。複数種類の元素を一度の測定で分析することができ、ストッパーフォイル法と比べて深さ分解能に優れた測定が可能である。TOF-ERDA 法の測定では、通常2台の透過型検出器と1台のエネルギー検出器の計3台の検出器で粒子検出を行う。TOF-ERDA 法の検出器系の概略図を図3に示す。2台の透過型検出器で飛行時間測定を、エネルギー検出器でエネルギー測定をそれぞれ行う。透過型検出器は、粒子がフォイルを通過する際に発生する二次電子を検出する⁽⁵⁾。二次電子検出にはマイクロチャンネルプレート(MCP)検出器が用いられる。フォイルには面密度(厚さ)が通常1~10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度の炭素薄膜を用いる。これはストッパーフォ

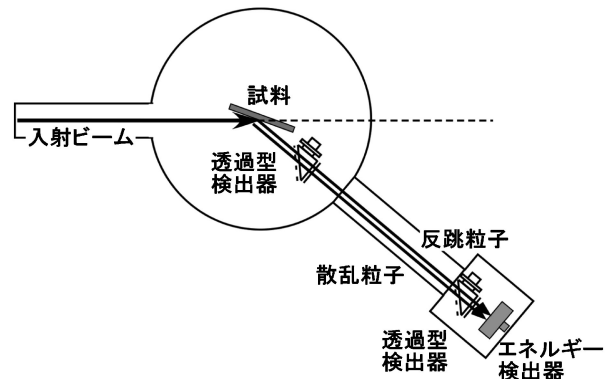


図3 TOF-ERDA 測定の検出器系。

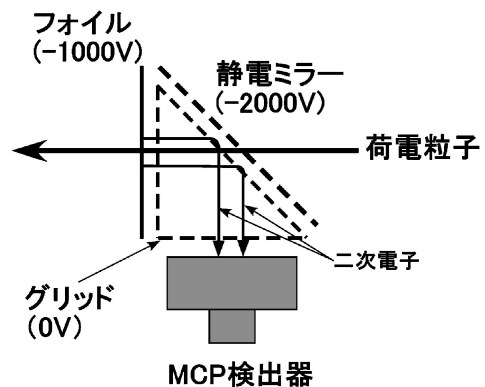


図4 透過型検出器。フォイルに -1000 V、静電ミラーに -2000 V 程度の電圧を印加し、荷電粒子がフォイルを通過する際に発生した二次電子を MCP 検出器で検出する。

イルの1/100~1/1000程度の厚さに相当する。図4に透過型検出器の概略図を示す。炭素薄膜の厚さが薄いため、粒子検出の際のエネルギーストラグリングの影響は小さく、深さ分解能に優れた測定が可能となる。エネルギー検出器には通常シリコン半導体検出器が用いられる。入射ビームにはアルゴン、クリプトン、ヨウ素といった測定対象となる軽元素より原子番号が大きい重イオンが用いられることが多いが⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾、ヘリウムのような軽イオンを用いることも可能である⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。次章以降では、TOF-ERDA測定装置および性能について紹介する。

3. TOF-ERDA 測定装置

ここではTOF-ERDA測定装置の例として我々が若狭湾エネルギー研究センターにおいて開発した測定系を紹介する。TOF-ERDA測定系は若狭湾エネルギー研究センター放射線研究棟の照射室2に設置されたイオン分析コースに構築された⁽¹¹⁾。測定では最大ターミナル電圧が5MVのタンデム加速器で加速されたイオンビームを入射ビームとして用いる。ビームサイズはおよそ1×1mm²である。TOF測定用のダクトは散乱槽の40°方向のポートに取り付けられている。すなわち反跳粒子の測定角度はビーム軸に対して40°である。散乱槽とダクトはターボ分子ポンプで排気されており、測定中の真空度はおよそ5×10⁻⁵Paに保持されている。測定試料は5軸のゴニオメーターに取り付けられる。測定系の写真を図5に示す。検出器系は2台の透過型検出器とシリコン半導体検出器(SSD)で構成される。透過型検出器1台は散乱槽内のターンテーブルに設置し(前方透過型検出器)、もう1台の透過型検出器(後方透過型検出器)とSSDはTOFダクト末端の小型チェンバー内に設置した。2台の透過型検出器で測定粒子の飛行時間を、SSDでエネルギーをそれぞれ測定する。透過型検出器はフォイル、静電ミラー、MCP検出器で構成される(図4)。イオンがフォイルを通過した際に発生する二次電子をMCP検出器で検出する。透過

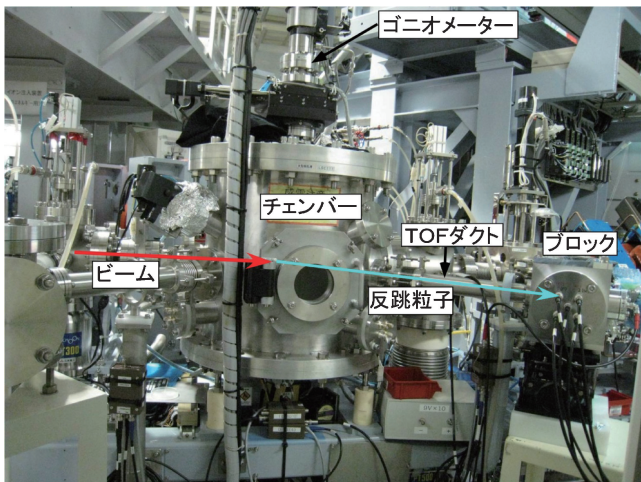


図5 TOF-ERDA 測定装置の外観。

型検出器の有感領域はフォイルの大きさで決定され、前方が2mmφ、後方が10mmφである。検出器系の立体角は後方で決定され、その値は0.13msrである。2台の透過型検出器の距離、すなわちTOF測定の飛行距離は611mmである。

図6に信号処理系の回路図を示す。データ収集系のトリガー信号にはSSDからの出力信号を用いた。データ収集系では2台の透過型検出器における粒子の到達時間差とSSDで測定された波高をリストモードで記録する。時間差測定では後方透過型検出器からの信号を時間電圧変換モジュール(TAC: time-to-amplitude convertor)のスタートに入力し、前方透過型検出器の信号を遅延させたものをTACのストップに入力した。これは、前方透過型検出器の計数率が後方透過型検出器よりも10倍程度高く、これがTACの不感時間を増加させてしまうことを防ぐためである。

4. 性能評価

(1) 透過型検出器の検出効率

TOF-ERDA測定で定量的な分析を行うには、検出器系の検出効率を正確に求めることが重要である。エネルギー検出器に用いるSSDの荷電粒子に対する検出効率は100%とみなしてよい。これに対して透過型検出器の検出効率は100%より小さく、イオン種およびエネルギーによって変化することが知られている⁽¹²⁾。ここでは、透過型検出器の検出効率を実験的に求めた。

測定は前方透過型検出器とSSDを用いて行われた。タンデム加速器で加速した水素、ヘリウム、炭素イオンを金標的(厚さ:0.2mm)に照射し、散乱されたイオンを測定した。透過型検出器の二次電子放出用フォイルには(a)面密度3μg/cm²の炭素フォイル、(b)面密度10μg/cm²の炭素フォイル、(c)面密度10μg/cm²の炭素フォイルにCaF₂(面密度:16μg/cm²)を蒸着したものの3種類を用いてそれぞれ測定を行った。透過型検出器の検出効率は、以下の式で求めた。

$$\text{検出効率} = \frac{\text{透過型検出器とSSDで同時計数された数}}{\text{SSDのカウント数}} \quad (4)$$

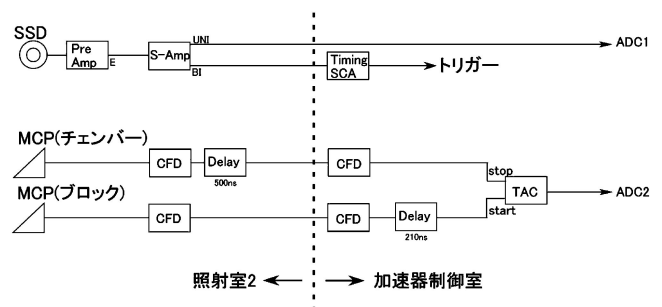


図6 測定系の回路図。CFDはディスクリミネーター、SCAはシングルチャンネルアナライザー、TACは時間電圧変換モジュールをそれぞれ表す。

図7に測定で得られた透過型検出器の検出効率を示す。エネルギーが同じ場合、測定粒子の原子番号が大きくなるほど検出効率が高くなるのがわかる。これはフォイルでの二次電子放出量は粒子のフォイル中での阻止能と正の相関があるためである。エネルギーが同じ場合、粒子の原子番号が大きくなるほど阻止能が大きくなるため放出される二次電子の数が多くなり、MCP 検出器で検出される確率、すなわち検出効率が高くなる⁽¹²⁾。二次電子放出用フォイルに面密度が3

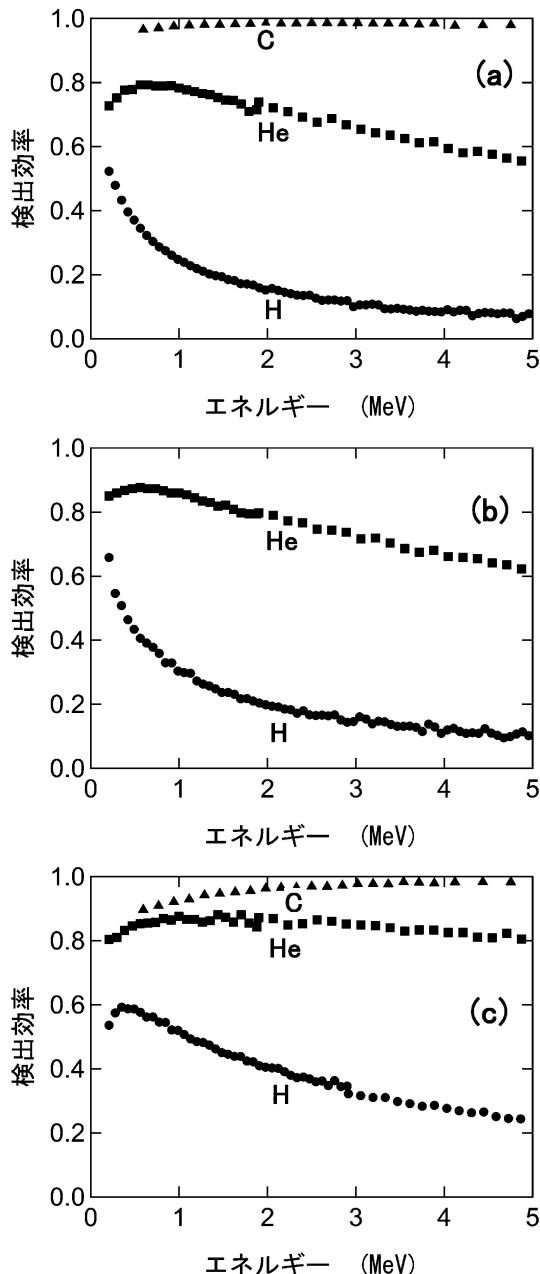


図7 透過型検出器の検出効率。●が水素、■がヘリウム、▲が炭素に対する検出効率をそれぞれ示す。二次電子放出用フォイルには(a)面密度 $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の炭素フォイル、(b)面密度 $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の炭素フォイル、(c)面密度 $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の炭素フォイルに CaF_2 (面密度: $16 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) を蒸着したものの3種類を用いた。(b)では炭素に対する検出効率は測定していない。

$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の炭素フォイルを用いた場合、炭素に対しては96%以上の検出効率を得られている。これに対してヘリウムでは60~80%、水素に対しては55%以下である。面密度が $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の炭素フォイルを用いると、水素、ヘリウムに対する検出効率は10%程度向上する。さらにこれに CaF_2 を蒸着したフォイルを用いると、特にエネルギーが高い側での検出効率が向上し、ヘリウムや水素の測定には CaF_2 を蒸着したフォイルを用いることが有効であることがわかる。一方、炭素の測定では面密度が $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の炭素フォイルの使用で十分高い検出効率を得られている。

前述のように透過型検出器の検出効率はイオンのフォイル中での阻止能と正の相関があり、阻止能の関数として表すことができる。阻止能はイオンの原子番号とともに増加するため、炭素より原子番号が大きい元素については、十分高い(96%以上)検出効率で検出可能であることがわかる。原子番号がヘリウムと炭素の間の元素については、ヘリウムと炭素の測定結果から内挿によって検出効率が求められる。

(2) 時間分解能とエネルギー分解能

TOF 測定の時間分解能は TOF-ERDA 測定の質量分解能、深さ分解能に大きく影響する重要な性能指標である。ここでは、金薄膜によって散乱されたヘリウムイオンの測定から時間分解能の評価を行った。ヘリウムイオンビームのエネルギーは 5.7 MeV で、試料にはシリコンウェハの上に金をコートしたもの(面密度: $2.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)を用いた。図8に測定で得られた TOF とエネルギーの二次元プロットを示す。

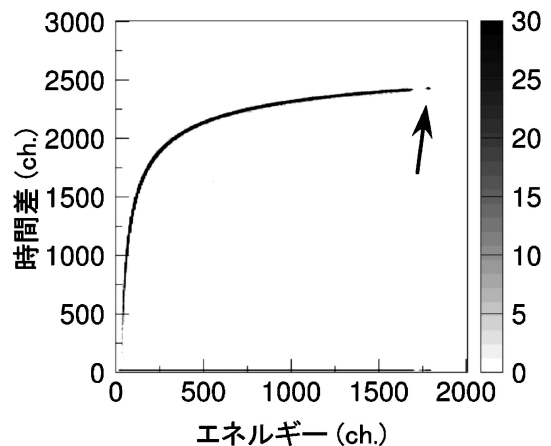


図8 シリコンウェハに金(面密度: $2.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)をコートした試料を用いて、5.7 MeV のヘリウムビームの弾性散乱測定によって得られた、TOF 測定による時間差と SSD で測定された運動エネルギーの2次元プロット。シリコンウェハ中で散乱されたイオンは散乱点の深さによってシリコン中でエネルギーを失うため、連続的なエネルギー分布となる。ここで、エネルギーおよび時間差の値は ADC (Analog to Digital Converter) の出力値で、単位は通例に従ってチャンネル(ch.)とした。図右側のスケールバーは収量を濃淡で表しており、単位はカウントである。矢印で示した部分が金によって散乱されたイベントである。

矢印で示した部分が金によって散乱されたイベントである。このイベントを用いて作成した TOF スペクトルを図 9 に示す。これからピークの幅は 390 ps (FWHM) と求められた。ピークの幅 (Δt) は以下の式で表わすことができる。

$$\Delta t = \sqrt{\Delta t_{\text{int}}^2 + \frac{m l^2}{8E} \Delta E^2 + \frac{m}{2E} \Delta l^2} \quad (5)$$

ここで、 Δt_{int} は測定系の時間分解能、 m 、 E はヘリウムイオンの質量およびエネルギー、 ΔE は測定系に入射するヘリウムイオンのエネルギー広がり、 l 、 Δl は飛行距離およびその変化を表す。ここで、式(5)の第2項、第3項の寄与は 10 ps 以下であり、TOF スペクトルのピークの幅は測定系の時間分解能によるものとみなしてよい。以上から、TOF 測定系の時間分解能は 390 ps と求められた。前方、後方それぞれの透過型検出器の時間分解能は等しいと仮定すると、透過型検出器の時間分解能は 280 ps となる。

TOF 測定でのエネルギー分解能は次式で求められる。

$$\Delta E = \sqrt{\frac{8E^3}{m l^2} \Delta t} \quad (6)$$

炭素イオンに対する TOF 測定およびシリコン半導体検出器 (SSD) を用いたエネルギー測定でのエネルギー分解能を図 10 に示す。SSD のエネルギー分解能の値は O'Connor らの式を用いて求めた⁽¹³⁾。図 10 から炭素のエネルギーがおよそ 5 MeV 以下では TOF 測定で得られるエネルギー分解能が SSD を用いた場合よりも優れることがわかる⁽⁸⁾。エネルギー分解能は深さ分解能に大きな影響を及ぼす。計算によると、TOF 測定での深さ分解能の値は SSD 測定時に対して、入射エネルギーが 3.5 MeV のときは 66%、入射エネルギーが 2 MeV のときは 50% になる。このため、TOF 測定において優れたエネルギー分解能が得られることは、深さ分布の高分解能測定において大きな利点となる。

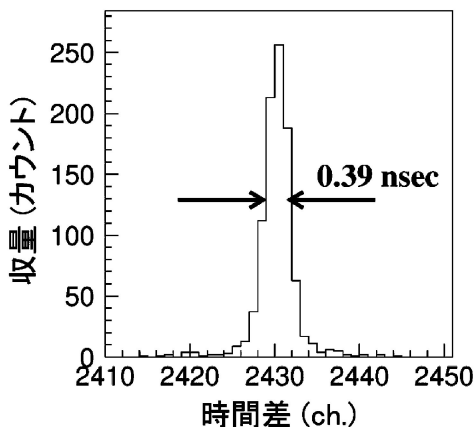


図 9 5.7 MeV のヘリウムビームの金(面密度: 2.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)による弾性散乱イベントの時間差スペクトル。時間差の値は ADC (Analog to Digital Converter) の出力値で、単位は通例に従ってチャンネル(ch.)とした。時間差(nsec)とチャンネル(ch.)の関係は、時間差(nsec) = $-0.1181 \times$ チャンネル(ch.) + 326.3 である。ピークの幅は 390 ps (FWHM) と求められた。

(3) 質量分解能と測定可能元素

複数元素を同時に分析する場合、測定の際にそれぞれの元素を分離することが必要である。分析の基礎となる反跳断面積や阻止能の値は元素毎に異なるため、元素分離は定量分析には必須である。このため、元素分離できる範囲が元素の測定可能範囲と言っても差し支えない。そこで、開発した測定系の元素分離性能、すなわち質量分解能を高分子フィルム試料の TOF-ERDA 測定を行うことによって実験的に求めた。測定試料には厚さが 100 μm の PET (Polyethylene terephthalate, $\text{H}_8\text{C}_{10}\text{O}_4$) フィルムを用い、これに 5.7 MeV のヘリウムビームを照射して反跳粒子(H, C, O)および散乱ヘリウムを測定した。図 11(a) に測定で得られたエネルギーと時間差の二次元プロットを示す。水素、ヘリウム、炭素、酸素の 4 元素がきれいに分離して測定できていることがわかる。検出された粒子の質量は、以下の式で求められる。

$$M = a \cdot (t - b)^2 \cdot (E + c) \quad (7)$$

ここで、 t 、 E は時間差とエネルギーの測定値で、 a 、 b 、 c は定数である。図 11(a) の点線内のイベントから式(7)を用いて作成した質量スペクトルを図 11(b) に示す。質量分解能はそれぞれの質量のピークの幅から求めた。得られた質量分解能を図 12 に示す。質量分解能は質量が大きくなると悪化する傾向がみられる。今回の測定で質量が最も大きい酸素(質量数 16)に対しても質量分解能は 1 未満であり、少なくとも酸素より軽い元素に対しては同位体分離して測定が可能であることがわかった。さらにこの結果を二次式を用いて外挿すると質量数 22 までは質量分解能が 1 未満であると推測された。

TOF-ERDA 測定での質量分解能は以下の式で表わすことができる。

$$\Delta m = m \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta t}{t}\right)^2} \quad (8)$$

ここで、 Δm 、 ΔE 、 Δt はそれぞれ質量分解能、エネルギー分解能、時間分解能である。式(8)からわかるように、質量分解能の値は質量に比例する。さらに、検出される粒子の原子番号が大きくなるほど SSD のエネルギー分解能が悪化する

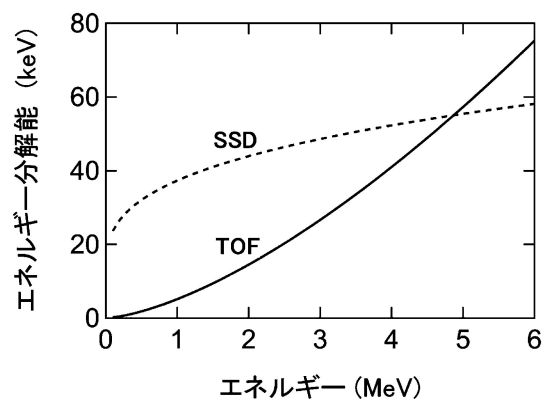


図 10 炭素イオンに対する TOF 測定(実線)およびシリコン半導体検出器(SSD)を用いたエネルギー測定(点線)でのエネルギー分解能。

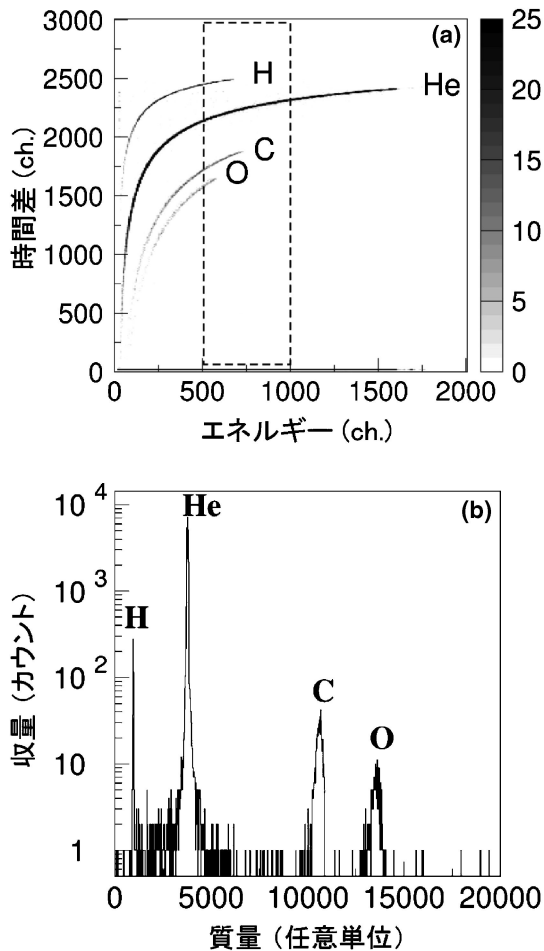


図11 (a) PET フィルムの TOF-ERDA 測定で得られたエネルギーと時間差の二次元スペクトル。ここで、エネルギーおよび時間差の値は ADC (Analog to Digital Converter) の出力値で、単位は通例に従ってチャンネル (ch.) とした。図右側のスケールバーは収量を濃淡で表しており、単位はカウントである。(b) (a) の点線内のイベントで作成した質量スペクトル。

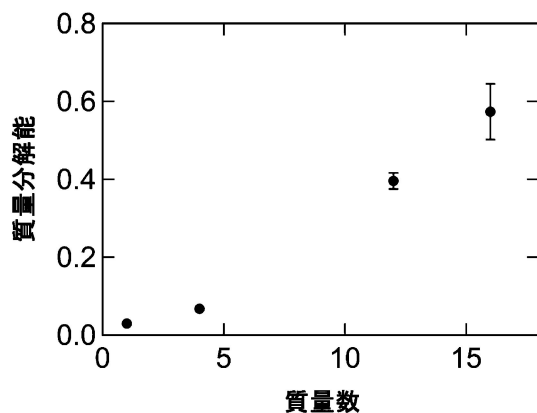


図12 5.7 MeV ヘリウムビームを用いた PET フィルム試料の測定で得られた質量分解能。質量分解能が 1 以下であれば隣り合う質量の元素、あるいは同位体を分離できるため、炭素、窒素、酸素を分離して測定すること可能である。

るため、重イオンほど質量分解能が悪化する。Kottler らは重イオンに対するエネルギー分解能を向上させるために、厚さが 50 nm の窒化シリコン薄膜窓をもつガスイオンチェンバーをエネルギー検出器として用いた TOF-ERDA 検出系を開発した。これによってカルシウム (質量数 40) 程度の元素まで 1 より良い質量分解能での測定が可能であると報告している⁽⁸⁾。

以上の結果から、エネルギー検出器として SSD を用いた場合には、水素からネオン程度までの元素を同位体レベルで分離して測定できることがわかった。さらにエネルギー検出器としてガスイオンチェンバーを用いることによって分離可能範囲が水素からカルシウム程度まで広がる⁽⁸⁾。この範囲であれば試料にどのような元素が含まれていても測定が可能である。さらに重元素が含まれている試料でも、その元素の質量数が質量分解能以上に離れている場合は測定が可能である。実際、エネルギー検出器として SSD を用いた TOF-ERDA 測定によって Al_2O_3 -Ti 多層膜を分析した例もある⁽¹⁴⁾。

(4) 深さ分解能

TOF-ERDA 法の特徴の一つとして元素の深さ分布測定が可能なのが挙げられる。これは特に薄膜の分析に威力を発揮する。ここでは深さ方向分析の際の重要な指標である深さ分解能を実験的に調べた。

測定試料には、シリコンウェハに炭素をコーティングしたものを用いた。炭素の厚さはおよそ 100 nm である。この試料にエネルギーが 3.5 MeV のヘリウムビームを照射して TOF-ERDA 測定を行い、炭素の TOF スペクトルから試料表面での深さ分解能を評価した。深さ分解能は入射角、出射角 (図 1 参照) に依存するため、(入射角, 出射角) = (20°, 20°), (30°, 10°) の 2 つの条件で測定を行った。図 13 に (入射角, 出射角) = (30°, 10°) の測定で得られたエネルギーと時間差の 2 次元プロット、および炭素の TOF スペクトルを示す。TOF スペクトル (図 13 (b)) において表面付近を誤差関数でフィットすることによって、時間差の広がりをもとめ、この値から式 (6) を用いてエネルギー広がりをもとめた。深さ分解能はエネルギー広がり (δE) から以下の式で計算される⁽¹⁾。

$$\delta x = \frac{\delta E}{[S]_{p,r}} \quad (9)$$

$$[S]_{p,r} = k_r \frac{S_p(E_0)}{\sin \alpha} + \frac{S_r(E_2)}{\sin \beta} \quad (10)$$

ここで、 S_p , S_r は入射および反跳粒子の炭素中での阻止能、 E_0 , E_2 は入射および反跳粒子のエネルギー、 α , β は入射角および反射角を表す。 k_r は運動学的因子である。測定で得られたエネルギー広がり、および深さ分解能を表 1 に示す。

(入射角, 出射角) = (30°, 10°) の測定において炭素に対して 6.4 nm という深さ分解能が得られた。(入射角, 出射角) = (30°, 10°) の深さ分解能が (20°, 20°) よりも良くなるのは、同じ深さを測定した場合、前者のほうが (入射ヘリウムより

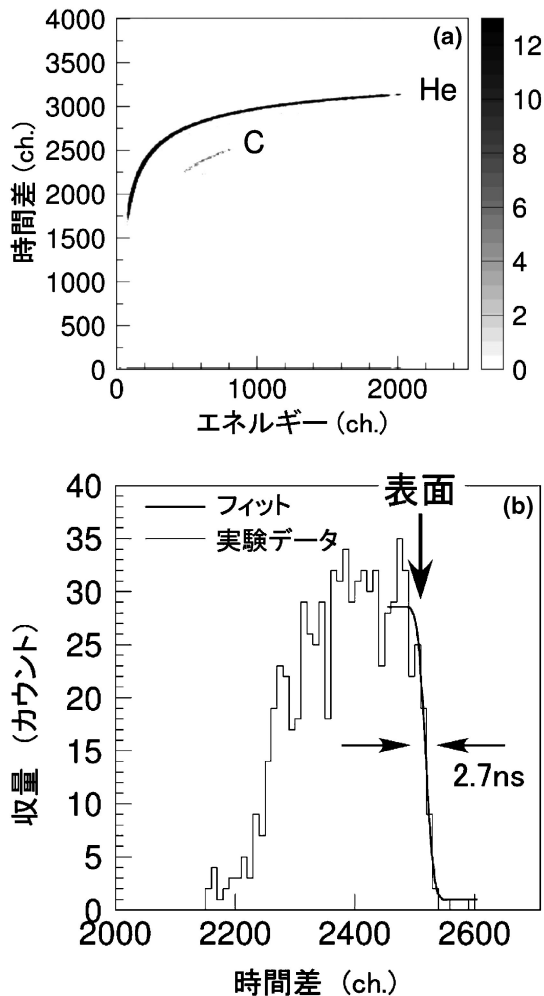


図13 シリコンウェハーに炭素をコーティングした試料のTOF-ERDA測定結果。(a) エネルギーと時間差の2次元プロット。エネルギーおよび時間差の値はADC (Analog to Digital Converter) の出力値で、単位は通例に従ってチャンネル(ch.)とした。図右側のスケールバーは収量を濃淡で表しており、単位はカウントである。(b) 炭素の時間差スペクトル。表面付近を誤差関数でフィットすることによって、時間差の広がり(2.7 ns (FWHM))と求められた。

表1 3.5 MeVのヘリウムビームを用いたTOF-ERDAによる炭素測定における試料表面でのエネルギー広がり、および深さ分解能。

入射, 出射角	エネルギー広がり (keV)	$[S]_{p,r}$ (keV/ μm)	深さ分解能 (nm)
30°, 10°	54	8527	6.4
20°, 20°	38	4524	8.4

も試料中での阻止能が大きい)反跳炭素が試料中を進む距離が長くなるためである。これは式(9)の $[S]_{p,r}$ に現れる。一方、エネルギー広がり、測定系の時間分解能と立体角が有限であることに起因する運動学的広がりによるものであり、

試料の表面が理想的に平坦であれば入射角、出射角の値には依存しない。しかし、本測定でのエネルギー広がり、(入射角, 出射角) = (30°, 10°)のほうが(20°, 20°)よりも大きくなっている。これは試料表面が nm レベルでは平坦ではなく、深さ分解能に優れている(入射角, 出射角) = (30°, 10°)の測定では表面の粗さが見えてしまっている可能性を示唆している。

上記の結果は測定対象が炭素単体の場合のものである。測定対象が化合物や混合物の場合には深さ分解能は変わってくる。これについて簡単に考察する。測定対象が炭素を含む化合物や混合物の場合、式(10)の S_p, S_r が炭素単体の値とは変わってくる。一方、式(9)の δE は変化しない。このため深さ分解能は炭素単体の場合とは異なる値となる。化合物または混合物に重元素を含む場合、一般的には S_p, S_r の値は炭素単体より大きくなるので、深さ分解能は向上する(値が小さくなる)ことが予想される。さらに、測定対象が炭素以外の元素の場合は、 S_p, S_r の値に加えて $k_r, \delta E$ の値も変わる。一般的には、測定元素の原子番号が大きくなるほど δE が小さくなり S_r が大きくなるため、深さ分解能が向上すると考えられる。

(5) 測定感度

TOF-ERDA 測定での測定感度を決定する要因として以下の事柄が挙げられる⁽¹⁾。

- 測定対象となる元素のカウント数
- バックグラウンドレベル
- 照射損傷による測定元素のロスのためのビーム照射量の制限

これらについては測定対象元素の種類、試料の組成、形態(金属、絶縁体、有機物等)によって変わるため、一般的な測定感度の値を求めることは困難であるが、おおざっぱには0.1%~1%のオーダーと考えられる。

5. おわりに

TOF-ERDA 法は軽元素の元素分析および深さ分布測定を非破壊で行える分析手法である。本解説ではTOF-ERDA法の原理と測定方法を説明し、測定装置、および性能について紹介した。コンベンショナルなERDA法であるストップパーフォイル法は特に水素分析のツールとして、静電加速器を有している多くの施設で行われている。これに対してTOF-ERDA測定を行っている施設は多くない。TOF-ERDAではアルゴンやヨウ素といった重イオンビームを用いた測定が主流であるが、軽イオンであるヘリウムビームを用いた測定も可能である。ヘリウムビームを用いたTOF-ERDAであれば、RBSやストップパーフォイルERDAといったコンベンショナルなイオンビーム分析を行っている加速器施設で実施可能であり、今後は多くの加速器施設でTOF-ERDA測定が実施されることを期待している。

TOF-ERDAによる元素濃度の定量分析には反跳断面積の

値が必要である(式(3)). TOF-ERDAによる軽元素分析では、重イオンビームを用いた場合、あるいはエネルギーが低いヘリウムビームを用いた場合には、反跳断面積はラザフォード断面積で記述できる。しかし、ヘリウムビームのエネルギーが高くなると(標的が炭素や窒素の場合はおおよそ2 MeV以上)、核力の影響によって反跳断面積がラザフォード断面積からずれることが知られている。このため、元素濃度の定量的な測定を行うには反跳断面積を求める必要がある。我々はヘリウムビームを窒素等の軽元素に入射したときの反跳断面積の測定を行っている⁽¹⁵⁾。この結果を用いることによってヘリウムビームを用いた場合でもTOF-ERDA測定で軽元素濃度の定量分析が可能になる。

本研究は豊田中央研究所の日比章五研究員と共同で行ったものである。加速器を用いた測定には若狭湾エネルギー研究センター加速器グループの協力を得た。また、本研究の一部は科学研究費補助金・基盤研究(C)19760621, 22560835の助成を受けた。ここに謝意を表す。

文 献

(1) Y. Wang and M. Nastasi: Handbook of Model Ion Beam Materials Analysis, MRS, Warredale, (2009).
 (2) 藤本文範, 小牧研一郎: イオンビームによる物質分析・物質改質, 内田老鶴圃, (2000).
 (3) J. L'Ecuyer, C. Brassard, C. Cardinal, J. Chabbal, L. Deschênes, J. P. Labrie, B. Terreault, J. G. Martel and R. St-Jacques: J. Appl. Phys., **47**(1976), 381-382.
 (4) B. L. Doyle and P. S. Peercy: App. Phys. Lett., **34**(1979), 811-

813.
 (5) F. Busch, W. Pfeffer, B. Kohlmeier, D. Schull and F. Puhlhofer: Nucl. Instr. and Meth., **171**(1980), 71-74.
 (6) W. Wong, S. Hayakawa, K. Maeda, S. Fukuda, M. Yanokura, M. Aratani, K. Kimura, Y. Gohshi and I. Tanihata: Nucl. Instr. and Meth. B, **124**(1997), 95-99.
 (7) W. Bohne, J. Rohrich and G. Roschert: Nucl. Instr. and Meth. B, **139**(1998), 219-224.
 (8) C. Kottler, M. Dobeli, F. Glaus and M. Suter: Nucl. Instr. and Meth. B, **248**(2006), 155-162.
 (9) K. Yasuda, C. Batchuluun, R. Ishigami and S. Hibi: Nucl. Instr. and Meth. B, **268**(2010), 2023-2027.
 (10) K. Yasuda, C. Batchuluun, R. Ishigami and S. Hibi: Nucl. Instr. and Meth. B, **269**(2011), 1019-1022.
 (11) S. Hatori *et al.*: Nucl. Instr. and Meth. B, **241**(2005), 862-869.
 (12) Y. Zhang, H. J. Whitlow, T. Winzell, I. F. Bubb, T. Sajavaara, K. Arstila and J. Keinonen: Nucl. Instr. and Meth. B, **149**(1999), 477-489.
 (13) D. J. O'Connor and T. Chunyu: Nucl. Instr. and Meth. B, **36**(1989), 178-188.
 (14) M. Msimanga, D. Wamwangi, C. M. Comrie, C. A. Pineda-Vargas, M. Nkosi and T. Hlatshwayo: Nucl. Instr. and Meth. B, **296**(2013), 54-60.
 (15) 安田啓介, 土田秀次, 間嶋拓也: 財団法人若狭湾エネルギー研究センター平成23年度年報, 34-35.



安田啓介

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1997年4月 京都大学大学院理学研究科博士課程単位取得退学
 1997年5月 大阪大学核物理研究センター教務補佐員
 1999年6月 大阪大学核物理研究センターCOE研究員
 1999年6月 博士(理学)
 1999年11月 若狭湾エネルギー研究センター現在に至る
 専門分野: イオンビーム応用
 ◎イオンビームを用いた分析装置開発と材料分析に従事。最近はX線を用いた装置開発も行っている。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★