

機能性薄膜の高精度定量に向けた ERDA と PIXE の  
測定および解析手法の高度化

原山 勲

2017 年 2 月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士(工学)

機能性薄膜の高精度定量に向けた ERDA と PIXE の  
測定および解析手法の高度化

原山 勲

電子・物理工学専攻

## 要旨

高速イオンビーム分析法として、ラザフォード後方散乱分光法 (Rutherford backscattering spectrometry: RBS)、弾性反跳粒子検出法 (elastic recoil detection analysis: ERDA)、粒子誘起 X 線放出法 (particle-induced X-ray emission: PIXE) は試料マトリクスに依存することなく対象試料の組成評価を行うことが出来る。本研究では、複数の軽元素が存在する複数アニオン薄膜、複数の重元素を含む合金系、半導体・酸化膜界面の微量水素の高精度定量に向けた高速イオンビーム分析技術の開発を行った。

遷移金属酸窒化物  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  薄膜を組成評価するため、ガス電離箱と半導体検出器を組み合わせた  $\Delta E$ - $E$  ERDA の設計、開発を行った。性能評価として化学量論組成である  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  薄膜を測定し、その実験結果を考察した。また、ガス電離箱の陰極として用いたコの字型の最適な印加電圧条件や、陰極形状による定量性への影響も定量的に考察した。

原子番号が近い重元素を組成評価するため、PIXE のより高精度な較正方法の開発を行った。PIXE スペクトルにおいて、2 元素の収量比の補正因子である相対補正因子を用いることで定量誤差の低減を試みた。RBS で組成分析した  $\text{CuTi}$  薄膜の測定結果から、相対補正因子の定量誤差を評価した。また  $\text{Ti}$  から  $\text{Au}$  までの相対補正因子を導出し、相対補正因子の特性 X 線エネルギー依存性を評価した。

$\text{SiO}_2/\text{Si}$ 、 $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  中水素の観察に向け、高エネルギー分解能型 ERDA の開発、および水素の高感度化を行った。高エネルギー分解能型 ERDA の主要バックグラウンドノイズである、暗電流、迷い粒子の低減を行うことで、水素の検出限界向上を試みた。暗電流の低減には、荷電粒子が検出器に飛来した時のみ測定を行う検出器を開発し、その性能を水素化アモルファスカーボン薄膜、軽水素アニール処理した  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 、重水素アニール処理した  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  の実験結果から評価した。迷い粒子の低減には、エネルギー分析および検出位置分析が可能な検出器を開発し、その性能を水素化アモルファスカーボン薄膜の実験結果から評価した。また、水素測定時固有の迷い粒子成分の起源を明らかにするため、モンテカルロ計算を用い実験結果を考察した。これらの結果をもとに、試料中水素密度に依存する検出限界の測定時間依存性を評価した。

# 目次

## 第 I 部

第 1 章 重イオン ERDA および PIXE のより高精度な較正方法の開発にいたった研究背景 .....	5 -
1.1 はじめに .....	5 -
1.2 重イオン ERDA 開発の研究背景 .....	5 -
1.3 PIXE のより高精度な較正方法開発の研究背景 .....	8 -
1.4 参考文献 .....	10 -
第 2 章 イオンビーム分析の概要、測定原理 .....	12 -
2.1 イオンビーム分析の基礎 .....	12 -
2.1.1 キネマティック・ファクター .....	12 -
2.1.2 散乱断面積 .....	15 -
2.1.3 阻止能 .....	15 -
2.1.4 スクリーニング効果 .....	17 -
2.1.5 検出限界 .....	18 -
2.2 イオンビーム分析の測定原理 .....	19 -
2.2.1 ラザフォード後方散乱分光法(Rutherford Backscattering Spectrometry: RBS) .....	19 -
2.2.2 弾性反跳粒子検出法(Elastic Recoil Detection Analysis: ERDA) .....	21 -
2.2.2.1 $\Delta E$ - $E$ ERDA .....	23 -
2.2.2.2 高分解能 ERDA(high-resolution ERDA: HERDA) .....	25 -
2.2.3 粒子誘起 X 線放出法(Particle Induced X-ray Emittance: PIXE) .....	26 -
2.3 参考文献 .....	28 -
第 3 章 HIERDA を用いた SrTaO <sub>2</sub> N の定量分析 .....	29 -
3.1 実験装置 .....	29 -
3.1.1 ビームライン・測定系の概要 .....	29 -
3.1.2 開発したガス電離箱の概要 .....	31 -
3.2 遷移金属酸窒化物の定量分析結果 .....	33 -
3.2.1 SrTaO <sub>2</sub> N の HIERDA 測定 .....	33 -
3.2.2 SrTaO <sub>2</sub> N のビーム照射ダメージ評価 .....	36 -
3.2.3 その他の軽元素分析 .....	37 -
3.3 参考文献 .....	39 -
第 4 章 電離箱の陰極形状が定量性に与える影響 .....	40 -
4.1 コの字型陰極使用時の各印加電圧の最適化 .....	40 -

4.2 印加電圧、陰極形状による定量性への影響.....	- 45 -
4.3 まとめ .....	- 48 -
4.4 参考文献.....	- 48 -
第 5 章 複数重元素定量に向けた PIXE のより高精度な較正方法 .....	- 49 -
5.1 絶対補正因子 $H$ factor の概要 .....	- 49 -
5.2 相対補正因子 $h$ factor の概要 .....	- 51 -
5.3 PIXE ビームラインの概要 .....	- 52 -
5.4 吸収体の厚み評価 .....	- 54 -
5.5 $h_{Ti/Cu}$ factor の導出.....	- 56 -
5.6 参考文献.....	- 58 -
第 6 章 $h$ factor の傾向、誤差についての考察.....	- 59 -
6.1 Ti から Au までの $h_{el/Cu}$ value の傾向、誤差 .....	- 59 -
6.2 まとめ .....	- 61 -
6.3 参考文献.....	- 61 -
第 II 部	
第 1 章 水素観察に向けた高分解能 ERDA ビームラインの開発、および水素検出の高感度化に至った研究背景.....	- 62 -
1.1 研究背景.....	- 62 -
1.2 研究目的 .....	- 63 -
1.3 参考文献.....	- 63 -
第 2 章 従来型位置敏感検出器(MCP-PSD)を用いた HERDA の性能評価 .....	- 65 -
2.1 開発した HERDA ビームラインについて .....	- 65 -
2.1.1 ビームラインの概要 .....	- 65 -
2.1.2 検出器及び信号処理について .....	- 67 -
2.2 標準試料(水素化アモルファスカーボン)について .....	- 69 -
2.3 水素のエネルギー分解能 .....	- 71 -
2.4 従来型位置敏感検出器(MCP-PSD)を用いた HERDA による水素観察.....	- 79 -
2.4.1 水素化アモルファスカーボン中水素の HERDA 測定 .....	- 79 -

2.4.2 SiO <sub>2</sub> /Si 中水素の HERDA 測定 .....	- 82 -
2.5 まとめ .....	- 84 -
2.6 参考文献 .....	- 84 -
第 3 章 暗電流成分の低減を目的としたイオン・二次電子のコインシデンス検出が可能な MCP-PSD(coin-MCP)を用いた HERDA による水素検出の高感度化 .....	- 85 -
3.1 開発した coin-MCP の概要 .....	- 85 -
3.2 coin-MCP を用いた HERDA による水素観察 .....	- 89 -
3.2.1 水素化アモルファスカーボン中水素の HERDA 測定 .....	- 89 -
3.2.2 SiO <sub>2</sub> /Si 中水素の HERDA 測定 .....	- 91 -
3.3 まとめ .....	- 94 -
3.4 参考文献 .....	- 94 -
第 4 章 迷い粒子成分の低減を目的とした SSD-PSD を用いた HERDA による水素検出の高感度化 .....	- 95 -
4.1 SSD-PSD の概要 .....	- 95 -
4.2 SSD-PSD を用いた HERDA による水素観察 .....	- 101 -
4.3 反跳水素と同程度のエネルギーをもつ迷い水素の考察 .....	- 103 -
4.4 HERDA における水素の検出限界 .....	- 106 -
4.5 まとめ .....	- 109 -
4.6 参考文献 .....	- 109 -
第 5 章 結論 .....	- 110 -
5.1 第 I 部 重イオン ERDA および PIXE のより高精度な較正方法の開発 .....	- 110 -
5.1.1 総括 .....	- 110 -
5.1.2 今後の展望 .....	- 110 -
5.2 第 II 部 水素観察に向けた高分解能 ERDA ビームラインの開発、および水素検出の高感度化 .....	- 112 -
5.2.1 総括 .....	- 112 -
5.2.2 今後の展望 .....	- 112 -

謝辞

## 第I部

### 第1章 重イオン ERDA および PIXE のより高精度な較正方法の開発にいたった研究背景

#### 1.1 はじめに

高速イオンビーム分析では MeV 領域の荷電粒子を試料に照射した際に発生するイオン、原子、X 線、 $\gamma$ 線などを検出し、試料組成を評価することができる。また実験結果が試料マトリクスに依存せず、表面からバルク ( $\sim \mu\text{m}$  程度)まで組成分析ができ、阻止能や反応断面積など定量分析する上で必要となる物理定数が多くのグループによる実験値、計算値で裏付けられ、定量性に優れる。本論文で主に扱うラザフォード後方散乱分光法 (Rutherford backscattering spectrometry: RBS)、弾性反跳粒子検出法 (elastic recoil detection analysis: ERDA) および粒子誘起 X 線放出法 (particle-induced X-ray emission: PIXE) は様々な機能性材料の物性研究によく用いられる。それぞれ軽元素母体中の重元素計測、重元素母体中の軽元素計測、複数重元素の分離を得意分野とするが、原子番号の近い元素が混在する系では問題が多く、本論文ではその解決に重点をおく。第 I 部では複数の軽元素が存在する複数アニオン薄膜に最適化した  $\Delta E$ - $E$  ERDA の開発および、複数の重元素が存在する合金系における PIXE の解析手法の改良について述べる。第 II 部では先端的な半導体の酸化膜や界面の微量水素を計測すべく、高分解能 ERDA の高感度化について述べる。

#### 1.2 重イオン ERDA 開発の研究背景

透明導電膜[1,2]や強誘電体[3]、磁性半導体[4]の材料として、遷移金属酸化物の研究は盛んに行われている。遷移金属酸化物の物性を制御する際、従来はカチオンである金属元素を他の金属元素と置換する手法が主流であった。一方で、最近ではアニオンである酸素サイトの一部を窒素やフッ素で置換する試みが注目されている。これをアニオン置換と言う。アニオン同士の比であるアニオン比を変化させることで、材料の結晶構造[5]、光学特性[6,7]、電気特性[8,9]を制御することが出来る。これらの材料特性を理解する上で、アニオン比との関連付けは必要不可欠であり、正確に材料中のアニオン比を決定することが重要となる。

遷移金属酸窒化物(化学式:  $\text{ABO}_{3-x}\text{N}_x$ )の 1 種である  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  薄膜は、その新奇な強誘電性から近年注目を集めている[10]。 $\text{SrTaO}_2\text{N}$  薄膜の強誘電性は、 $\text{SrTiO}_3$  基板と薄膜との格子定数の差によって発生する面内圧縮ひずみが要因とされているが、その詳細なメカニズムは明らかではない。一方で、 $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$  薄膜の格子定数は、アニオン比を変化させることで 1%以上変化することが報告されている[11]。そのため、アニオン比を関数として格子定数を制御することで、面内圧縮ひずみおよび誘電性の制御が期待される。

薄膜試料の組成分析にはイオンビーム分析が有効である。中でも、重元素を含む試料中の軽元素分析には ERDA が有効とされる。ERDA ではプローブイオンによって反跳した試料中原子(反跳粒子)のエネルギーを分析することで、元素同定、深さ分析を行う。一方で、O と N といった原子番号が近い元素は反跳した際のエネルギーが近くなるため、互いに干渉し、それぞれの信号を分離、識別することが困難になる。コンベンショナルな ERDA では検出器前方にマイラー膜やアルミ膜などのストップフォイルを設置する。これによりノイズとなる試料中で散乱したプローブイオン(散乱粒子)が検出器に侵入することを防ぎ、反跳粒子のみを検出する[12]。これはストップフォイルで失うエネルギーが元素ごとに異なる特性を上手く利用している。O と N においてもストップフォイルで失うエネルギーは異なる。そこで、O と N のエネルギーの差を、ストップフォイルを通過させることでより大きくし、エネルギー的に分離、識別することを試みた。

図 I.1.2-1 は  $36 \text{ MeV } ^{35}\text{Cl}^{7+}$  を  $\text{TaON}/(\text{LaAlO}_3)_{0.3}\text{-(SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$  (LAST) sub. に照射した際に取得した ERDA スペクトルである。図 I.1.2-1 から薄膜中 O と N は多少重なっているが、区別できることが分かる。しかし、

O のピークは基板由来の信号と重なっており、薄膜中 O を評価することは出来ない。ストップファイルを用いて O と N を十分に分離するためには、ストップファイル中で O と N がエネルギー的に分離される必要があり、これには膜厚の大きなストップファイルが必要である。一方で、ストップファイルにおける損失エネルギーに応じて、O や N のエネルギーのばらつき(エネルギーストラグリング)は大きくなるため、エネルギー分解能は悪化する。このストップファイル通過時のエネルギーストラグリングによるエネルギー分解能の悪化は、コンベンショナルな ERDA を実施する上で不可避な問題であり、コンベンショナルな ERDA で原子番号の近い元素の定量分析が困難な要因となっている。

コンベンショナルな ERDA で分析が困難な試料の定量分析には、被分析元素を元素識別しながらエネルギー分析する手法が有効である。こうした手法を用いる ERDA の例として、ガス雰囲気中の阻止能の違いで元素識別する  $\Delta E$ -E ERDA[13]と、単位距離当たりの飛行時間で元素識別する Time of Flight (TOF)-E ERDA[14-17]がある。こうした ERDA は、ストップファイル方式と異なり、検出したイオンの元素同定とエネルギー分析を同時に行うため、散乱粒子のみならず、多種類の反跳粒子を同時に分析できる。複数種類の反跳粒子を効率よく識別、検出するためには原子番号の大きな重イオンのプローブで試料中元素を反跳し、高エネルギーで検出系に飛来させる必要がある。プローブイオンには Cl や I, Au といった重元素が用いられることが多く、これらの ERDA 測定はストップファイル方式とは区別し、重イオン ERDA (heavy-ion ERDA: HIERDA) と呼ばれる。

$\Delta E$ -E ERDA はガス電離箱と半導体検出器(solid state detector: SSD)を組み合わせたものがある。TOF-E ERDA では検出効率が検出系の状態に依存し、とりわけ軽元素の検出効率は悪化する[18,19]。一方で、 $\Delta E$ -E ERDA の検出効率は全元素に対して原理上 100%である。また $\Delta E$ -E ERDA は検出系が TOF-E ERDA に比べコンパクトであるため、試料に検出系を近づけやすく立体角の確保が容易となる。こうした理由をもとに本研究では、 $\Delta E$ -E ERDA を開発、性能評価を行い、 $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$  薄膜中の O と N を同時に定量分析することを目的とした。 $\Delta E$ -E ERDA の検出系であるガス電離箱は、加速器質量分析法(accelerator mass spectrometry: AMS)で用いられているものを参考にした[20]。陰極形状は通常用いられる平行平板型ではなくコの字型を採用し、ガス分子を反跳粒子が電離した際に発生する二次電子の検出効率向上を図った。陰極形状による定量性を確認するため、平行平板型およびコの字型陰極の定量結果を示し、ガス電離箱の定量性の変化について議論する。



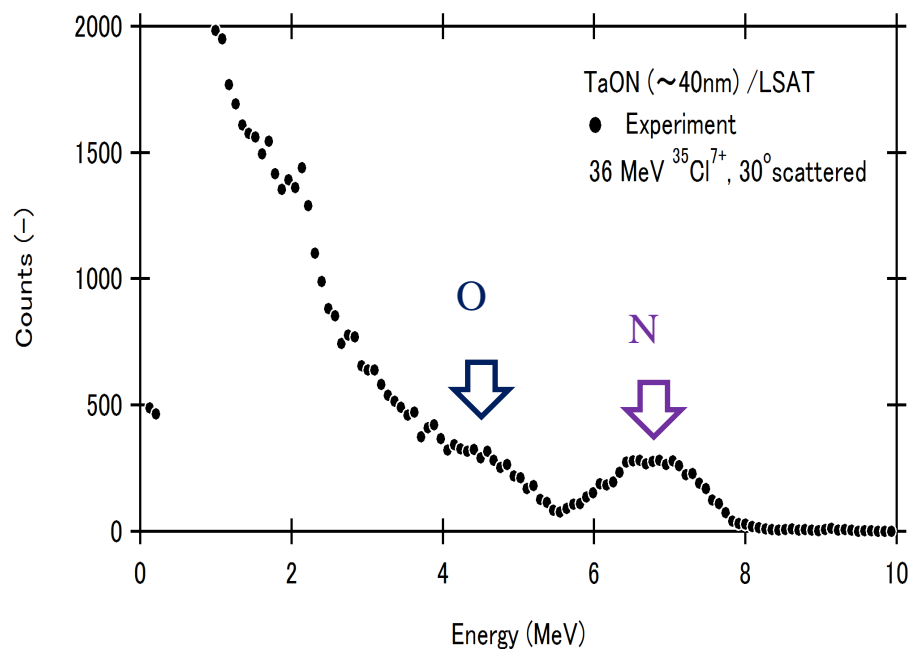


図 I.1.2-1. 36 MeV  $^{35}\text{Cl}^{7+}$  を TaON/LSAT に照射した際に取得したコンベンショナルな ERDA のエネルギースペクトル。

### 1.3 PIXE のより高精度な較正方法開発の研究背景

PIXE では、MeV 領域のプローブイオン(H または He 等)を試料に照射し、試料中原子の内殻電子が励起、緩和された際に生じる特性 X 線のエネルギーを分析することで、元素同定、組成評価を行う。イオンビーム分析の中で PIXE が有する利点は、元素識別能力に優れており、複数元素の同時定量が可能な点である[21,22]。そのため、PIXE は原子番号が近い重元素同士を複数定量分析する際に、きわめて有力な分析法となる。軽元素母体中の重元素計測には一般的に RBS が用いられる。RBS では、プローブイオンを試料に照射した際に試料中原子によって後方散乱した散乱粒子のエネルギーを測定し、元素同定、深さ分析を行う。そのため、ERDA 同様に検出するエネルギーが近くなる原子番号の近い重元素同士は、RBS スペクトル上で信号同士が干渉してしまい、信号を分離、識別できなくなる。図 I.1.3-1 は 1.5 MeV  $^4\text{He}^+$  を  $\text{CuInTe}_2(20 \text{ nm})/\text{SiO}_2(100 \text{ nm})/\text{Si sub.}$  に照射した際に散乱角 170 度で検出される散乱粒子を測定した際の RBS スペクトルである。O、Si、Cu のスペクトルは、検出されるエネルギーが大きく異なるため十分区別できるのに対し、In と Te は 1 つのピークとなり、それぞれを識別できない。RBS の場合、O などの軽元素同士より In や Te といった重元素同士の方が、より検出されるエネルギーの差が小さくなるため、とりわけ分離、識別することは困難になる。

一方で、PIXE では測定対象となる元素同士の原子番号が隣同士であっても、多くの場合それら元素の特性 X 線のエネルギー差は検出器のエネルギー分解能にくらべ大きい。図 I.1.3-2 は 1.5 MeV  $^1\text{H}^+$  を  $\text{CuInTe}_2(20 \text{ nm})/\text{SiO}_2(100 \text{ nm})/\text{Si sub.}$  に照射した際の PIXE スペクトルである。図 I.1.3-2 から、In と Te のそれぞれ  $K_{\alpha 1}$  と  $K_{\beta 1}$  はエネルギー的に十分分離、識別できており、各スペクトル収量から定量分析可能なことが分かる。このように PIXE では RBS では分析が困難な複数重元素の同時分析が可能となる。

PIXE では、特性 X 線の収量から対象元素の面密度を求める際、ビーム照射量、検出立体角、蛍光収率、イオン化微分断面積などの値が必要になる。イオン化微分断面積や蛍光収率は様々な研究グループによって実測、計算結果が報告されておりデータベースが確立している。一方で、そのばらつきは大きい。K 線及び L 線のイオン化微分断面積におけるばらつきは、1~3% 及び 5~15% であり、M 線はさらに大きくなる [23-25]。また、蛍光収率のばらつきも~5% である[26,27]。それに加え、ビーム照射量、検出立体角などの装置由来の誤差を踏まえると、PIXE の定量性は悪く、標準試料による較正が重要となる。補正因子  $H$  factor を用いた従来式の較正方法を用いた場合、その定量誤差は 5~10% とされる[28-30]。一方で、 $H$  factor を用いて実験結果を較正しても、測定毎に決定を必要とするビーム照射量の誤差は測定結果の定量誤差に伝播するため、実際の誤差は 5~10% よりも大きくなることが予測される。

Si 基板上の薄膜に対する RBS の定量精度は~1% である[31]。そのため、RBS では測定が困難な試料の定量分析を PIXE が補完するためには、PIXE にも同程度の定量精度が要求される。そこで、本研究では補正因子自体の誤差を 1% 程度にまで向上させ、ビーム照射量に測定結果が依存しない較正方法を開発することを目的とした。

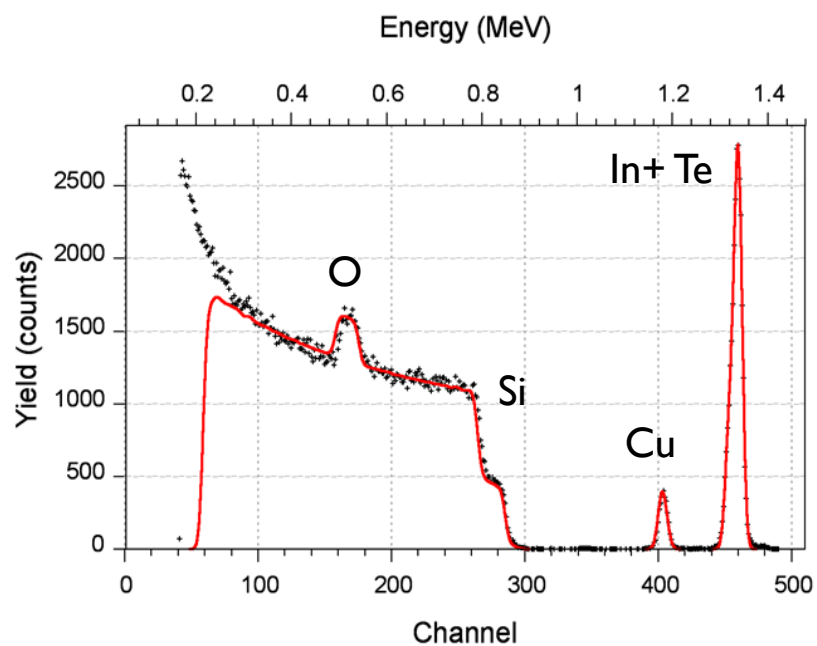


図 I.1.3-1. 1.5 MeV  $^4\text{He}^+$ を  $\text{CuInTe}_2(20\text{ nm})/\text{SiO}_2(100\text{ nm})/\text{Si sub.}$ に照射した際に散乱角 170 度で検出される散乱粒子を測定した際の RBS スペクトル。

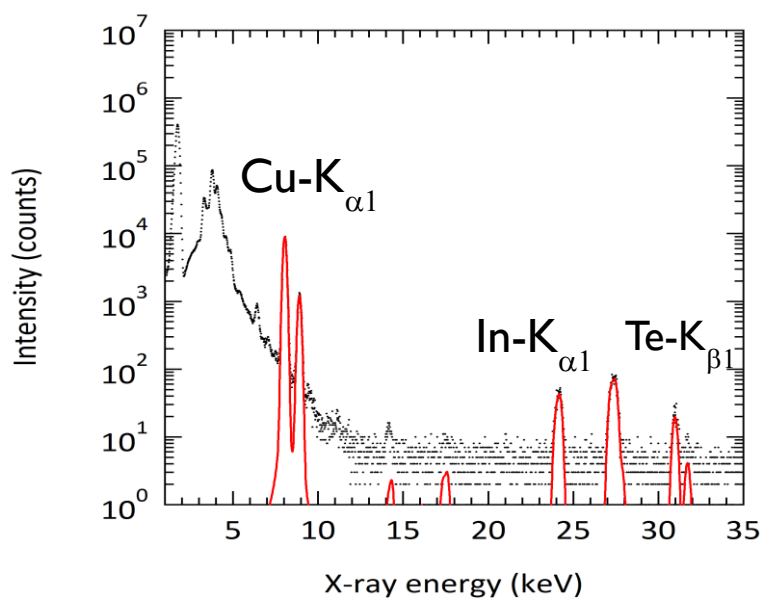


図 I.1.3-2 1.5 MeV  $^1\text{H}^+$ を  $\text{CuInTe}_2(20\text{ nm})/\text{SiO}_2(100\text{ nm})/\text{Si sub.}$ に照射した際の PIXE スペクトル。

#### 1.4 参考文献

- [1] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa. *Applied Physics Letters*, 86 (2005) 252101.
- [2] G. L. HARDING, *Thin Solid Films* 138 (1986) 279-287.
- [3] Young-II Kim, Patrick M. Woodward, Karim Z. Baba-Kishi, and Cheuk W. Tai, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1267-76.
- [4] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma, *Science* 291 (2001) 854.
- [5] C. B. Lopez, M. Allix, C. A. Bridges, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, *Chem. Mater.* 19 (2007) 1035.
- [6] A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, J. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, and K. Domen, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 6750.
- [7] Y. Shigesato, N. Shin, M. Kamei, P. K. Song and Itatu Yasui, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 6422.
- [8] V. Bhosle, A. Tiwari, J. Narayan, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 083539.
- [9] G. G. Untila, T. N. Kost, A. B. Chebotareva, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1345.
- [10] Y. I. Kim, P. M. Woodward, K. Z. Baba-Kishi, and C. W. Tai, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1267.
- [11] D. Oka, Y. Hirose, H. Kamisaka, T. Fukumura, K. Sasa, S. Ishii, H. Matsuzaki, Y. Sato, Y. Ikuhara and T. Hasegawa, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4987.
- [12] J. L'Ecuyer, C. Brassard, C. Cardinal, J. Chabbal, L. Deschenes and J. P. Labrie, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 381.
- [13] J. P. Stoquert, G. Guillaume, M. Hage-ali, J. J. Grob, C. Ganter and P. Siffert, *Nucl. Instr. Meth. B* 44 (1989) 184-194.
- [14] I. Marozau, A. Shkabko, M. Döbeli, T. Lippert, M. Mallepill, C.W. Schneider, A. Weidenkaff, A. Wokaun, *Acta Mater.* 59 (2011) 7145.
- [15] J. Jokinen, J. Keinonen, P. Tikkanen, A. Kuronen, T. Ahlgren, K. Nordlund, *Nucl. Instr. Meth. B* 119 (1996) 533.
- [16] C. Kottler, M. Döbeli, F. Glaus, M. Suter, *Nucl. Instr. Meth. B* 248 (2006) 155.
- [17] M. Laitinen, M. Rossi, J. Julin, T. Sajavaara, *Nucl. Instr. Meth. B* 337 (2014) 55.
- [18] Y. Zhang, H. J. Whitlow, T. W. Winzell, I.F. Bubb, T. Sajavaara, K. Arstila, J. Keinonen, *Nucl. Instr. Meth. B* 149 (1999) 477.
- [19] S. Giangrandi, T. Sajavaara, B. Brijs, K. Arstila, A. Vantomme, and W. Vandervorst, *Nucl. Instr. Meth. B* 266 (2008) 5144.
- [20] H. Matsuzaki, M. Tanikawa, K. Kobayashi, S. Hatori, *Nucl. Instr. Meth. B* 172 (2000) 218.
- [21] J. Meersschart, M. Käyhkö, H. P. Lenka, T. Witters, Q. Zhao, A. Vantomme and W. Vandervorst, *AIP Conf. Proc.* 1525 (2013) 190.
- [22] Particle-induced X-ray emission spectrometry (PIXE), in: S.A.E. Johansson, J. L. Campbell, K. G. Malmqvist (Eds.), *Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications*, vol. 133, John Wiley & Sons, NY, 1995.
- [23] H. Paul and J. Sacher, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 42 (1989) 105.

- [24] J. Miranda, G. Lapicki, At. Data Nucl. Data Tables 100 (2014) 651.
- [25] David D. Cohen, Jagoda Crawford, Rainer Siegele, Nucl. Instr. Meth. B 363 (2015) 7.
- [26] W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink H. U. Freund, H. mark C.D. Swift, R. E. Price, P. Venugopala Rao, reviews of modern physics 44 (1972) 726.
- [27] J. H. Hubbell, P. N. Trehan, Nirmal Singh, B. chand, D. Mehta, M. L. Garg, R. R. Garg, Surinder Singh, and S. Puri, J. Phys. Chem. Ref. Data. 23 (1994) 33.
- [28] W. Maenhaut, H. Raemdonck, Nucl. Instr. Meth. B 1 (1984) 123.
- [29] Asad Shariff, Karin Bülow, Mikael Elfman, Per Kristiansson, Klas Malmqvist, and Jan Pallon. Nucl. Instr. Meth. B 189 (2002) 131.
- [30] M. Roumie, B. Nsouli, K. Zahraman, A. Reslan, Nucl. Instr. Meth. B 219-220 (2004) 389.
- [31] C. Jeynes, N. P. Barradas, E. Szilagyi, Anal. Chem. 84 (2012) 6061.

## 第2章 イオンビーム分析の概要、測定原理

### 2.1 イオンビーム分析の基礎

#### 2.1.1 キネマティック・ファクター

固体試料中に MeV 領域のイオンをプローブとして照射すると、イオンは試料中原子と衝突し、原子核同士のクーロン力により強い斥力を受け散乱する。これをラザフォード散乱という。図 I.2.1.1-1 は実験室系における2体のラザフォード散乱の模式図である。プローブイオン及び標的原子の質量を  $M_1$ 、 $M_2$ 、散乱前のプローブイオンのエネルギーを  $E_0$ 、散乱後のプローブイオン及び反跳した試料中原子のエネルギーを  $E_1$ 、 $E_2$ 、散乱後のプローブイオンの角度を散乱角  $\theta$  とし、試料中原子の角度を反跳角  $\varphi$  とした。ラザフォード散乱は2体の弾性散乱として記述できる。そのため、ラザフォード散乱によって散乱されたプローブイオン(以後、散乱粒子)および反跳した試料中原子(以後、反跳粒子)のエネルギー、および運動量は保存される。散乱後における散乱粒子、反跳粒子のエネルギー  $E_1$ 、 $E_2$  は式 I.2.1.1-1 及び式 I.2.1.1-2 によって表すことが出来る。

$$E_1 = \left( \frac{M_1 \cos \theta \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2 E_0 = k_{scatter} E_0 \quad \text{式 I.2.1.1-1}$$

$$E_2 = \frac{4M_1 M_2 \cos^2 \varphi}{(M_1 + M_2)^2} E_0 = k_{recoil} E_0 \quad \text{式 I.2.1.1-2}$$

$k_{scatter}$ 、 $k_{recoil}$  はキネマティック・ファクター (kinematic factor:  $k$  factor) と呼ばれ、プローブイオン及び試料中原子の質量、散乱角、反跳角にのみ依存する。つまり、試料中原子によって  $k$  factor は異なり、検出される散乱粒子、反跳粒子のエネルギーは試料中原子の質量によって固有の値を示す。散乱粒子及び反跳粒子を検出対象とするRBS、ERDAでは、測定対象となる元素間の  $k$  factor の差が大きいほど元素間の識別は容易になる。図 I.2.1.1-2 は  $^4\text{He}$  をプローブイオンとした際の Al と Si における  $k$  factor の散乱角度依存性を表している。散乱角が大きいほど、Al と Si の差は大きくなり、識別が容易になることがわかる。そのため、RBS では散乱角が 90 度より大きく(後方散乱)なるように設置する場合がほとんどである。図 I.2.1.1-3 は  $^{35}\text{Cl}$  をプローブイオンとした際の N、O における  $k$  factor の反跳角度依存性を表している。反跳粒子は反跳角が小さいほど  $k$  factor の差が大きくなる。そのため、反跳角が 20~40 度となるようにエネルギー検出器を設置することが一般的である。

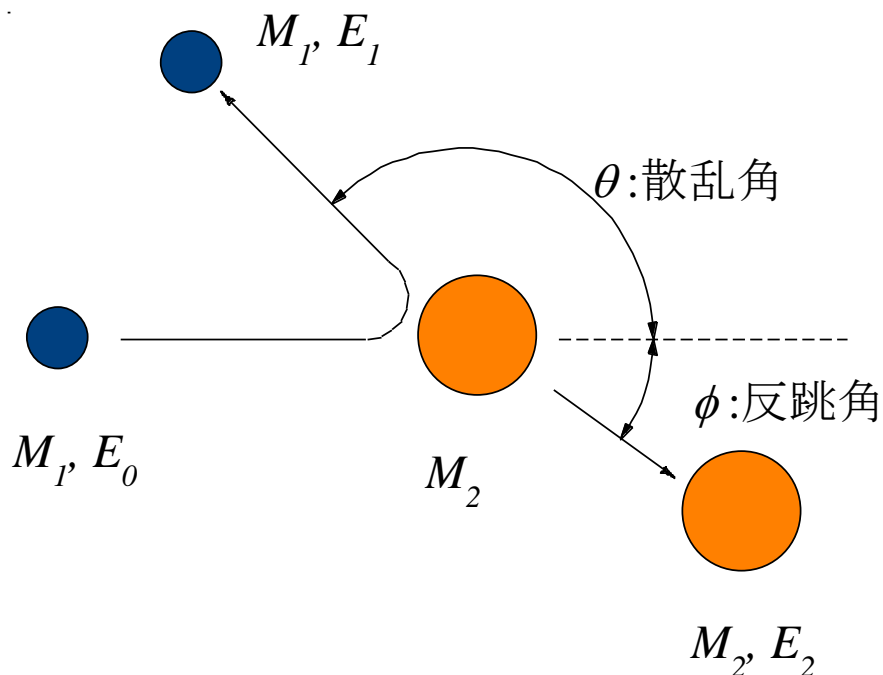


図 I.2.1.1-1. 実験室系における 2 体のラザフォード散乱の模式図。衝突によって散乱したプローバイオンを散乱粒子、反跳した試料中原子を反跳粒子と呼称する。衝突後のそれぞれの散乱角を、散乱粒子は散乱角、反跳粒子は反跳角と呼称する。

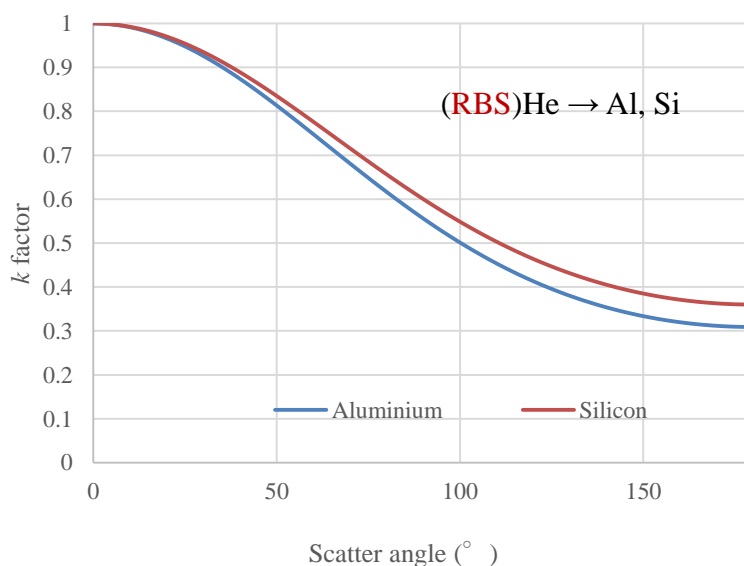


図 I.2.1.1-2.  $^4\text{He}$  をプローバイオンとした際の Al と Si における  $k$  factor の散乱角度依存。RBS の場合、散乱角が大きくなる(後方散乱)につれて、散乱エネルギーの差が大きくなり、識別しやすくなることが分かる。

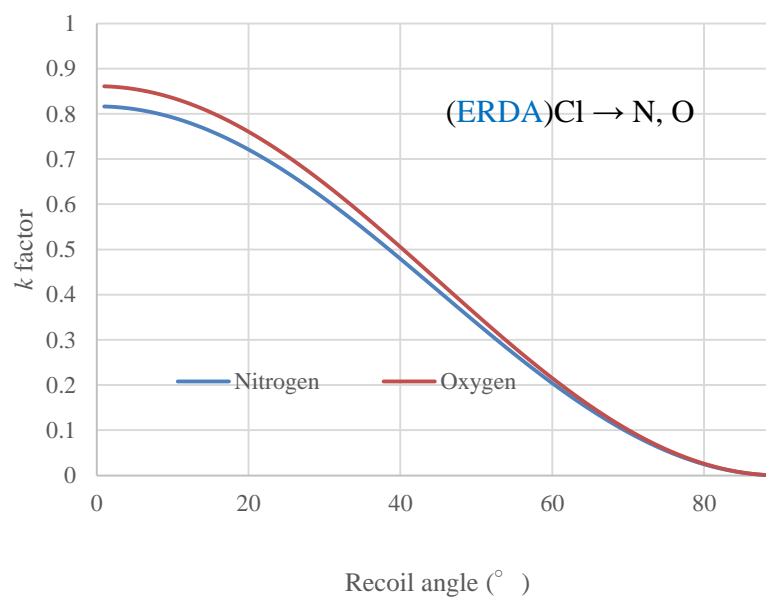


図 I.2.1.1-3.  $^{35}\text{Cl}$  をプローブイオンとした際の N、O における  $k$  factor の反跳角度依存。ERDA の場合、反跳角が小さいほど、各元素の反跳エネルギーの差が大きくなり、識別しやすくなる。



### 2.1.2 散乱断面積

単位ビーム照射量の粒子が試料に照射された際に、ある角度方向の単位立体角を通過する散乱原子の数を微分散乱断面積( $d\sigma/d\Omega$ )と言う。式 I.2.1.2-1、I.2.1.2-2 はそれぞれ RBS、ERDA における微分散乱断面積  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{scatter}$ 、微分反跳断面積  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{recoil}$  である。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{scatter} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 M_1 v^2}\right)^2 \frac{\left(\cos\theta + \sqrt{1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2\theta}\right)^2}{\sin^4\theta \sqrt{1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2\theta}} \quad \text{式 I.2.1.2-1}$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{recoil} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 M_1 v^2}\right)^2 \left(1 + \frac{M_1}{M_2}\right)^2 \frac{1}{\cos^3\varphi} \quad \text{式 I.2.1.2-2}$$

ここで、 $e$  は電子の電荷であり、 $e^2/4\pi\epsilon_0 = 14.4 \text{ eV}\cdot\text{\AA}$  である。また  $Z_1$ 、 $M_1$  はプローブイオンの原子番号と質量、 $Z_2$ 、 $M_2$  は試料中原子の原子番号と質量である。つまり微分散乱、反跳断面積は試料中原子の種類に依存するため、同組成の異なる元素同士を測定した際、信号収量は異なる。式 I.2.1.2-1、I.2.1.2-2 はラザフォード散乱を仮定して計算されているため、プローブイオンと試料中原子が衝突する際の最短距離が、原子の  $K$  殻電子における平均半径 ( $0.053/Z_2 \text{ nm}$ ) よりも小さく、かつ原子核半径 ( $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ nm}$ ) よりも大きい時によく近似できる。そのため、プローブイオンが低エネルギーの場合、内殻電子によって原子核のクーロンポテンシャルが遮蔽される（スクリーニング効果）ため、微分散乱断面積、微分反跳断面積は式 I.2.1.2-1、I.2.1.2-2 よりも小さくなる。またプローブイオンが原子核同士接触するほど高エネルギーの場合、核力による引力が効いてしまうため、微分散乱断面積、微分反跳断面積は式 I.2.1.2-1、I.2.1.2-2 より大きくなる。

### 2.1.3 阻止能

荷電粒子を物質中に入射させると、物質中原子との相互作用により荷電粒子はエネルギーを失う。荷電粒子の進行方向に沿って単位長さあたりに損失するエネルギーを阻止能 (stopping power) といい、 $(dE/dx)(\text{eV/m})$  として表される。阻止能はエネルギーを失う要因によって大別され、核的阻止能と電子的阻止能の 2 種類がある。核的阻止能は物質中原子核を直接反跳するなどして失うエネルギーを指し、電子的阻止能は物質中の電子を反跳、励起、電離することによって失うエネルギーを指す。核的、電子的阻止能は荷電粒子の速度に応じて、寄与する具合が異なり、MeV 領域の荷電粒子においては基本的に電子的阻止能が支配的となる。

阻止能は物質組成によって大きく異なり、密度に比例する。MeV 領域の高速イオンに対しては、化合物の阻止能は個々の原子の阻止能を加えたものになる（ブラッグ則: Bragg's role）。化合物  $A_l B_m C_n (l+m+n=1)$  の阻止能  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{ABC}$  は式 I.2.1.3-1 として記述できる。

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{ABC} = N(lS_A + mS_B + nS_C) \quad \text{式 I.2.1.3-1}$$

ここで、 $S_A$ 、 $S_B$ 、 $S_C$  は各元素の 1 原子あたりの阻止断面積 ( $\text{eV}\cdot\text{m}^2/\text{at.}$ ) を示し、 $N$  は化合物  $A_l B_m C_n$  の原子密度 ( $\text{at./m}^3$ ) を示す。

図 I.2.1.3-1 は  $^4\text{He}$  及び  $^{35}\text{Cl}$  を  $\text{Si}$  中に入射させた際の核的、電子的阻止能を阻止能計算ソフト SRIM[1] でもとめ、それぞれのエネルギー依存性を表したものである。荷電粒子のエネルギーに応じて阻止能が大きく変化

することや、同エネルギーにおいても $^4\text{He}$ と $^{35}\text{Cl}$ では阻止能が大きく異なることがわかる。つまり同物質においても物質中を進む荷電粒子の状態、種類によって阻止能の値は変化する。

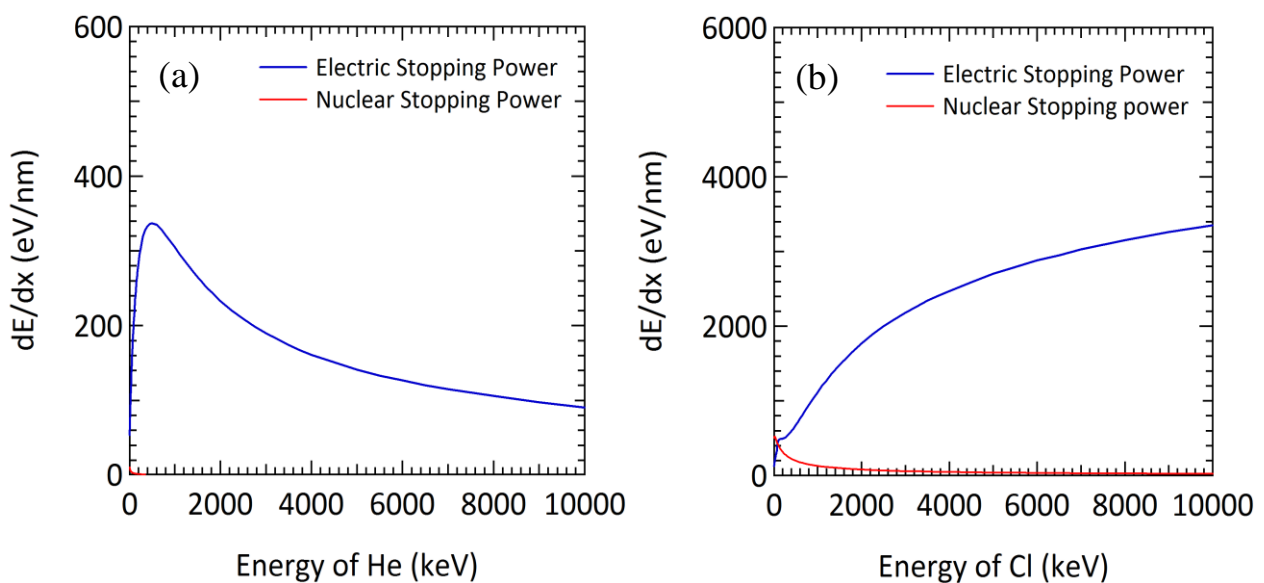


図 I. 2.1.3-1.  $^4\text{He}$ (a)及び $^{35}\text{Cl}$ (b)を Si 中に入射させた際の核的、電子的阻止能のエネルギー依存性。試料中を通過するイオンのエネルギーにつれて、阻止能は核的阻止能から電子的阻止能が支配的になる。一方で、RBS/ERDA のような MeV 領域のプローブイオンを用いる際の阻止能はほとんど電子的阻止能によって決まる。

## 2.1.4 スクリーニング効果

プローブイオンが低エネルギーの場合、内殻電子によって原子核のクーロンポテンシャルが遮蔽され、微分散乱断面積はラザフォード散乱による計算値よりも小さくなる。これをスクリーニング効果 (screening effect) と言う。スクリーニング効果を含んだ散乱断面積  $\sigma_{sc}(\theta)$  は式 I.2.1.4-1 にて表される[2]。

$$\sigma_{sc}(\theta) = \left( 1 - 0.049 \frac{Z_1 Z_2^{4/3}}{E_0} \right) \sigma_R(\theta) \quad \text{式 I.2.1.4-1}$$

ここで  $\sigma_R(\theta)$  はラザフォード散乱をもとに計算した散乱断面積 (ラザフォード散乱断面積) であり、散乱前のプローブイオンのエネルギー  $E_0$  の単位は keV となる。式 I.2.1.4-1 からプローブイオンより試料中原子が重元素の場合や、プローブイオンが低エネルギーの場合、ラザフォード散乱断面積と実際の散乱断面積の差がより大きくなるのがわかる。図 I.2.1.4-1 は  $^{35}\text{Cl}$  をプローブイオンとした際のスクリーニング効果の元素依存性を表している。図 I.2.1.4-1 中の縦軸 (correction factor) は、式 I.2.1.4-1 における括弧内の値を示し、ラザフォード散乱断面積と実際の散乱断面積の比を示す。 $^{35}\text{Cl}$  をプローブイオンとした場合、全元素についてラザフォード散乱断面積からのズレを 1% 未満にするためには 40 MeV 程度のエネルギーが必要であることがわかる。

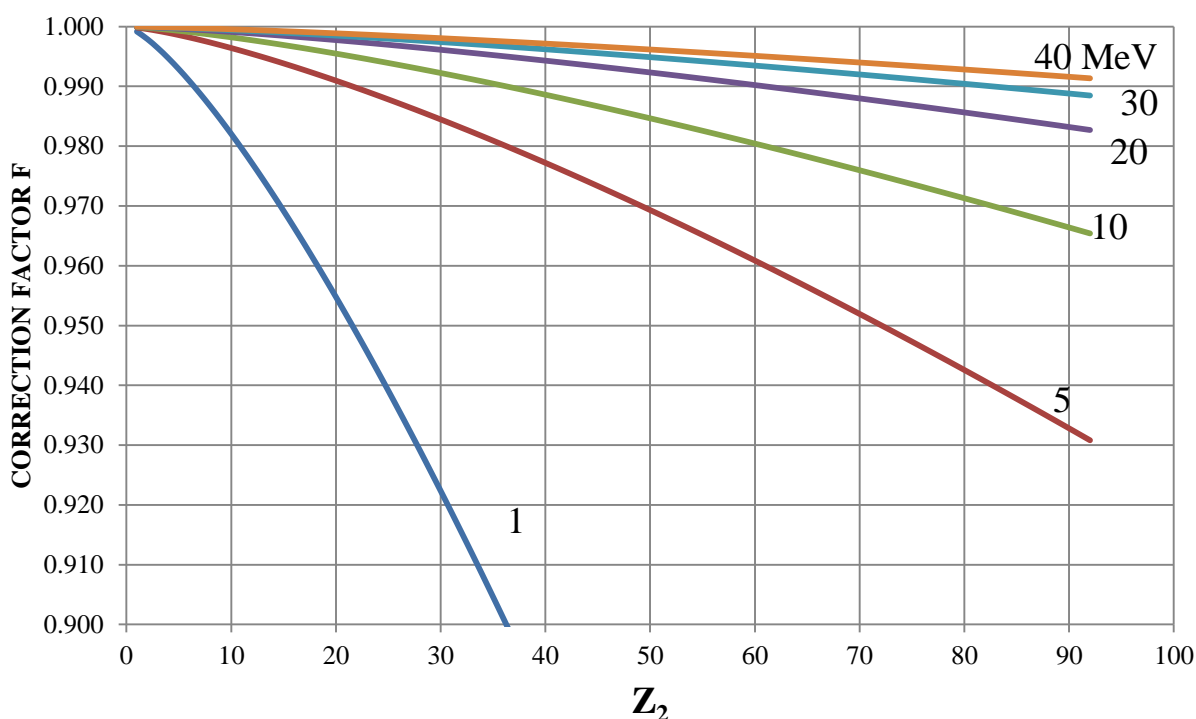


図 I.2.1.4-1.  $^{35}\text{Cl}$  をプローブイオンとした際のスクリーニング効果の元素依存性。図中には  $^{35}\text{Cl}$  を 1~40 MeV にした際の計算結果を示している。Correction factor が 1 に近づくほど、散乱断面積はよりラザフォード散乱による計算結果に近づく。 $^{35}\text{Cl}$  の場合、40 MeV 程度にすればほぼ全元素に対して散乱断面積のラザフォード散乱からのずれが 1% 未満となる。

### 2.1.5 検出限界

検出限界(limit of detection: LOD)とは特定の測定系にて検出できる最小値(最小密度)を意味する。検出限界 $x_D$ は式 I.2.1.5-1 で定義される[3-5]。

$$x_D = x_b + k\sigma_b \quad \text{式 I.2.1.5-1}$$

ここで、 $x_b$ はバックグラウンドの収量、 $k$ は信頼性の水準によって決定される定数、 $\sigma_b$ はバックグラウンドの標準偏差である。つまり、バックグラウンドと比較した際に有意に異なる信号の最小値がその測定系の検出限界と言える。有意に異なる信号の最低量は $k$ に依存するが、 $k$ を決める際、真の信号と偽信号を取得する確率を評価しなければならない。図 I.2.1.5-1 は真の信号の信号強度がバックグラウンドの偽信号の信号強度と極めて近い場合を想定した際の、信号頻度の分布を表したものである。 $X_B$ 、 $X_C$ 、 $X_D$ はそれぞれバックグラウンドの平均強度、判定臨界値、検出限界値を表している。判定臨界値とは測定系が信号を検出したかどうかを判断する最低値となっており、真の信号と偽信号の発生確率が同じになる信号強度と定義される。一方で、検出限界は判定臨界値より大きめにとることが多く、 $k$ を3とし、バックグラウンドから $3\sigma$ 分大きい値を検出限界とする $3\sigma$ 法がよく用いられる。 $k$ を3とした場合、判定臨界値以上の信号の内、偽信号の割合は7%となる。つまり、 $3\sigma$ 法で求めた検出限界を用いることは、93%の確率で真の信号を取得することを保証する。

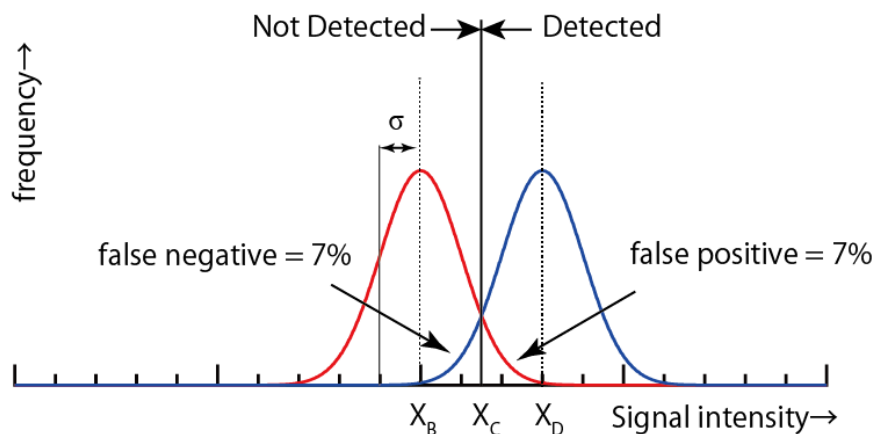


図 I.2.1.5-1. バックグラウンド(赤線)、及び真の信号(青線)の信号頻度の分布。図中における記号はそれぞれ、 $X_B$ :バックグラウンドの平均強度、 $X_C$ :判定臨界値、 $X_D$ :検出限界値、 $\sigma$ :信号の標準偏差、を示す。

## 2.2 イオンビーム分析の測定原理

### 2.2.1 ラザフォード後方散乱分光法(Rutherford backscattering spectrometry: RBS)

RBS では、MeV 領域のプローブイオンを試料に照射し、ラザフォード散乱によって生じた散乱粒子のエネルギー分析を行う。イオンビーム分析の中で RBS が有する利点は、軽元素母体中の重元素定量が高感度で行える点、深さ分析が可能な点である。以下、RBS の定量分析、深さ分析について記す。

コンベンショナルな RBS ではプローブイオン照射時に発生する散乱粒子のエネルギー、収量を SSD で測定する。図 I.2.2.1-1 は試料深さ  $x$  における散乱の模式図(上)および化学式  $X_mY_n$  の試料を RBS 測定した際の簡単なエネルギースペクトル(下)を表している。元素 X および Y の試料膜厚  $t$  に相当する信号量  $A_X$  および  $A_Y$  は式 I.2.2.1-1 にて表すことが出来る[6]。

$$A_X = \frac{Q\Omega N_X t \left( \frac{d\sigma_X(E, \theta)}{d\Omega} \right)_{scatter}}{\cos \theta_1} \quad \text{式 I.2.2.1-1}$$

ここで、 $N_X t$  は元素 X の体積密度  $N_X$  (at./cm<sup>3</sup>) と試料膜厚  $t$  の積になっており膜厚  $t$  当たりの面密度を示している。 $Q$  はプローブイオンの照射量(at.)である。式 I.2.2.1-1 より元素 X の信号量から面密度  $N_X t$  を絶対的に定量することが出来る。

一方で、元素 X、Y の組成は式 I.2.2.1-1 から各元素収量の比をとることで求められ、式 I.2.2.1-2 と表すことが出来る。

$$\frac{n}{m} = \frac{N_Y}{N_X} = \frac{A_Y \left( \frac{d\sigma_X(E, \theta)}{d\Omega} \right)}{A_X \left( \frac{d\sigma_Y(E, \theta)}{d\Omega} \right)} \quad \text{式 I.2.2.1-2}$$

式 I.2.2.1-2 から、元素 X、Y の組成は照射量や立体角とは独立していることがわかる。つまり、元素 X、Y の組成を求めることで、照射量や立体角の実験誤差を無視することが出来る。そのため、各元素の面密度比は、絶対値である各元素の面密度より高精度で評価することが出来る。

散乱粒子のエネルギーは散乱した試料中原子の質量や、散乱した際の試料中深さによって決まる。深さ  $x$  の地点で散乱したプローブイオンが試料から放出された際のエネルギー  $E_1$  は、式 I.2.2.1-3 にて表すことが出来る。

$$E_1 = k_{scatter} \left\{ E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \right\} - \frac{x}{\cos \theta_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{k_{scatter} E_0} \quad \text{式 I.2.2.1-3}$$

ここで、 $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0}$  及び  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{k_{scatter} E_0}$  はそれぞれプローブイオンのエネルギーが  $E_0$ 、 $k_{scatter} E_0$  のときの阻止能である。

$k_{scatter} E_0$  は試料表面でプローブイオンが散乱された際のエネルギーを示す。式 I.2.2.1-3 を試料深さ  $x$  に注目して式変形すると式 I.2.2.1-4 が得られる。

$$x = \frac{k_{scatter} E_0 - E_1}{\frac{k_{scatter}}{\cos \theta_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{k_{scatter} E_0}} \quad \text{式 I.2.2.1-4}$$

式 I.2.2.1-4 から散乱粒子のエネルギーを測定することで、試料深さ  $x$  が求めることが出来る。深さ分析は、単位チャネルあたりの散乱エネルギー差 ( $\Delta E$ ) 及び信号量から、単位試料厚み ( $\Delta x$ ) および面密度を求めることによって評価できる。そのため、検出器のエネルギー分解能が優れていれば、より細かい試料厚みあたりの定量分析

が可能となる。

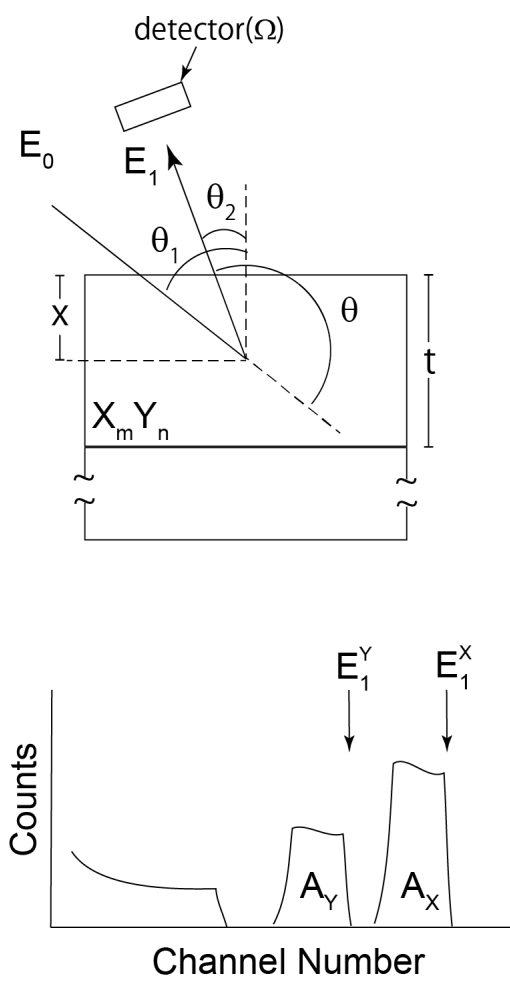


図 I.2.2.1-1. 試料深さ  $x$  における RBS 測定の模式図(上)および化学式  $X_m Y_n$  の試料を RBS 測定した際の簡単なエネルギースペクトル(下)。

### 2.2.2 弾性反跳粒子検出法(elastic recoil detection analysis: ERDA)

ERDA では、MeV 領域のプローブイオンを試料に照射し、ラザフォード散乱によって生じた反跳粒子のエネルギー分析を行う。イオンビーム分析の中で ERDA が有する利点は、重元素母体中の軽元素定量が高感度で行える点、水素定量が可能な点、深さ分析が可能な点である。以下、ERDA の定量分析、深さ分析について記す。

RBS で測定対象となる散乱粒子は散乱角 0~180 度(全方位)に散乱されるのに対し、反跳粒子は運動量保存則的に反跳角<90度しかとりえない。そのため、ERDA 測定用 SSD には反跳粒子のみならず散乱粒子も検出される。反跳粒子を高感度で評価するためには、散乱粒子由来の信号を識別、除去することが重要であるため、散乱粒子の識別方法によって様々な ERDA が存在する。コンベンショナルな ERDA は基本的に、フォイル中の飛程の違いを用いたストップフォイル方式を指す。この方式では、検出器の前方に反跳粒子だけ通過できるような厚みを最適化したストップフォイル(マイラー膜やアルミ膜)を設置し、散乱粒子の検出を防いでいる。本節ではまずコンベンショナルな ERDA を例に定量分析の原理について記述する。

コンベンショナルな ERDA では RBS 同様に、プローブイオン照射によって生じた反跳粒子のエネルギー及び収量を SSD で測定する。そのため、定量分析や深さ分析のプロセスは極めて似通っている。図 I.2.2.2-1 は試料深さ $x$ における反跳の模式図(上)および化学式  $X_mY_n$  を ERDA 測定した際の簡単なエネルギースペクトル(下)を表している。図 I.2.2.2-1 では散乱粒子はストップフォイルにて遮断され、X 及び Y の反跳粒子のみ検出されることを想定している。元素 X および Y の試料膜厚 $t$ に相当する信号量 $A_X$ および $A_Y$ は式 I.2.2.2-1 にて表すことができる[7]。

$$A_X = \frac{Q\Omega N_X t \left( \frac{d\sigma_X(E, \theta)}{d\Omega} \right)_{recoil}}{\cos \theta_1} \quad \text{式 I.2.2.2-1}$$

ここで、 $N_X t$ は X の体積密度 $N_X$  (at./cm<sup>3</sup>)と試料膜厚 $t$ の積になっており膜厚 $t$ 当たりの面密度を示している。 $Q$ はプローブイオンの照射量(at.)である。式 I.2.2.2-1 より X の信号量から面密度 $N_X t$ を絶対的に定量することが可能となる。

深さ $x$ の地点で反跳した試料中原子が試料から放出された際のエネルギー $E_2$ は式 I.2.2.2-2 にて表すことができる。

$$E_2 = k_{recoil} \left\{ E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0, probe} \right\} - \frac{x}{\cos \theta_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{k_{recoil} E_0, X} \quad \text{式 I.2.2.2-2}$$

ここで、 $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0, probe}$  及び  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{k_{recoil} E_0, X}$  はそれぞれエネルギーが $E_0$ であるプローブイオンの阻止能、エネルギーが $k_{recoil} E_0$ である反跳イオンの阻止能である。 $k_{recoil} E_0$ は試料表面で試料中原子が反跳した際のエネルギーを示す。式 I.2.2.2-3 は式 I.2.2.2-2 から試料深さ $x$ に注目した式になっている。

$$x = \frac{k_{recoil} E_0 - E_2}{\frac{k_{recoil}}{\cos \theta_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0, probe} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{k_{recoil} E_0, X}} \quad \text{式 I.2.2.2-3}$$

深さ分析は RBS 同様に、単位チャネルあたりの反跳エネルギー差( $\Delta E$ )及び信号量から、単位試料厚み( $\Delta x$ )および面密度を求めることによって評価できる。

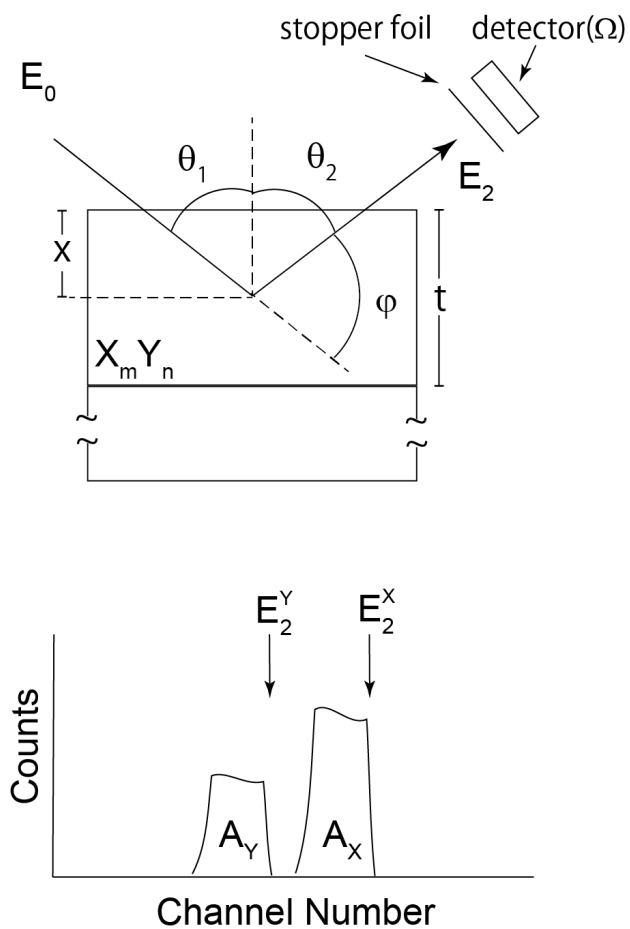


図 I.2.2.2-1. 試料深さ  $x$  における ERDA 測定の様式図(上)および化学式  $X_m Y_n$  を ERDA 測定した際の簡単なエネルギースペクトル(下)。コンベンショナルな ERDA 測定の場合、検出器の前方にマイラー膜、アルミ膜などのストップフォイルを設置し、散乱粒子の侵入を防いでいる。



### 2.2.2.1 $\Delta E$ - $E$ ERDA

ストップフォイルを用いたコンベンショナルな ERDA では、元素ごとのフォイル中での阻止能の違いを利用し、散乱粒子の検出を防いでいる。効率的に散乱粒子の検出を防ぐためには、反跳粒子は散乱粒子より飛程が十分に大きくなければならず、主に H や D の検出のみに限られる。散乱粒子を識別、除去する方法には、ストップフォイル方式以外にも、阻止能の違いで元素識別する  $\Delta E$ - $E$  方式と、単位距離当たりの飛行時間で元素識別する Time of Flight (TOF)- $E$  方式などがある。ストップフォイル方式と異なり  $\Delta E$ - $E$  方式や TOF- $E$  方式では、検出したイオンの元素同定とエネルギー分析を同時に行うため、散乱粒子のみならず、多種類の反跳粒子を同時に識別できる。そのため、複数元素の同時定量分析が可能である。複数種類の反跳粒子を効率よく識別、検出するためには原子番号の大きな重イオンのプローブで試料中元素を反跳し、高エネルギーで検出系に飛来させる必要がある。プローブイオンには Cl や I, Au といった重元素が用いられることが多く、これらの ERDA 測定はストップフォイル方式とは区別し、重イオン ERDA (Heavy-ion ERDA: HIERDA) と呼ばれる。

$\Delta E$ - $E$  ERDA はガス電離箱や貫通型 SSD を通過した際の反跳粒子の損失エネルギーを測定することで、反跳粒子の阻止能から元素識別することが可能となる。図 I. 2.2.2.1-1 はコンベンショナルな ERDA と  $\Delta E$ - $E$  ERDA における簡単な反跳模式図を示す。コンベンショナルな ERDA ではストップフォイルを SSD の前方に置き、散乱粒子の SSD への侵入を防いでいる。一方で、ガス電離箱を用いた  $\Delta E$ - $E$  ERDA では、ガス雰囲気中に電離箱と SSD を直列に設置し、散乱粒子及び反跳粒子をどちらも測定する。実験時において、散乱粒子や反跳粒子がガスを電離することによって失うエネルギー  $\Delta E$  を前方の電離箱で、残りのエネルギー  $E_{res}$  を後方の SSD でエネルギー測定する。ガス中における  $\Delta E$  は散乱粒子、反跳粒子のガス中における阻止能そのものであり、これは元素種ごとに固有の値を示す。結果、 $\Delta E$  を測定することで散乱粒子、反跳粒子の同定を行い、 $\Delta E$  と  $E_{res}$  の和から ERDA スペクトルを得ることが可能となる。

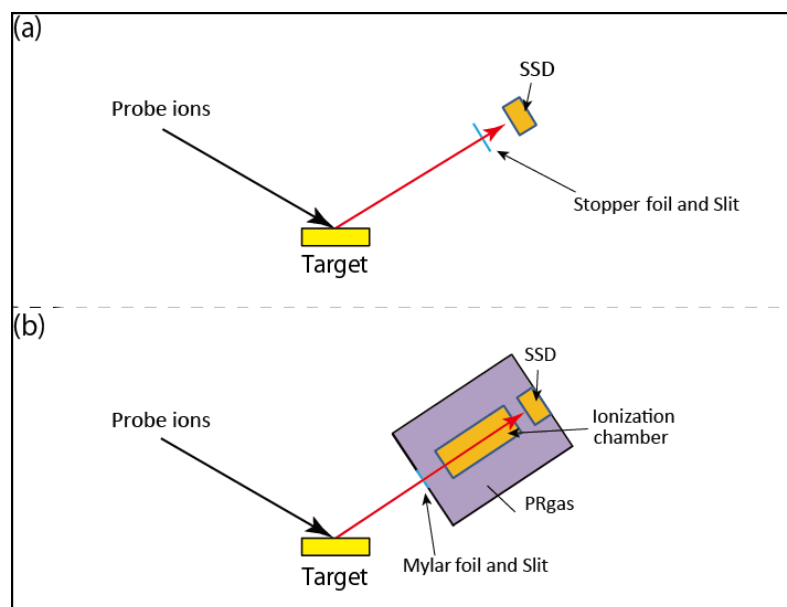


図 I. 2.2.2.1-1. コンベンショナルな ERDA(a)及び $\Delta E$ -E ERDA(b) における簡単な反跳模式図。コンベンショナルな ERDA ではストップフォイルで直接散乱粒子の侵入を防ぎ、反跳粒子の信号のみ取り出す。一方で、 $\Delta E$ -E ERDA では散乱粒子、反跳粒子をどちらもガス電離箱で測定し、阻止能の違いからソフトウェア的に反跳粒子の信号を分離、識別する。

#### 2.2.2.2 高分解能 ERDA(high-resolution ERDA: HERDA)

ERDA の深さ分解能は検出器のエネルギー分解能に依存する。コンベンショナルな ERDA で用いる SSD のエネルギー分解能は数 10 keV であり、これは  $\text{SiO}_2$  中でおおよそ数 10 nm の試料厚に相当する。一方で、磁場型エネルギー分析器をもちいた高エネルギー分解能型 ERDA(high-resolution ERDA: HERDA)では、反跳粒子をエネルギー分解能 数 100 eV で測定することができ、サブ nm の深さ分解能を有する[8-10]。なかでも Kimura *et al.*が開発した 90 度分析電磁石と位置敏感検出器を組み合わせた HERDA は、プローブイオンのエネルギーが小さく、小型加速器でも運用が可能である。図 I.2.2.2.2-1 に 90 度分析電磁石と位置敏感検出器を組み合わせた HERDA の模式図を示す。反跳粒子は 90 度分析電磁石内に生じる静磁場によってローレンツ力を受け、エネルギーに応じた曲率半径で曲がる。曲率半径は位置敏感検出器で検出される反跳粒子の検出位置から評価することができ、エネルギー分析することが出来る。一度にエネルギー分析できるエネルギー幅は、90 度分析電磁石の幾何学や位置敏感検出器の検出面積に依存するが、一般的には位置敏感検出器中心に飛来する反跳粒子が持つエネルギーの 10~30%程度である。

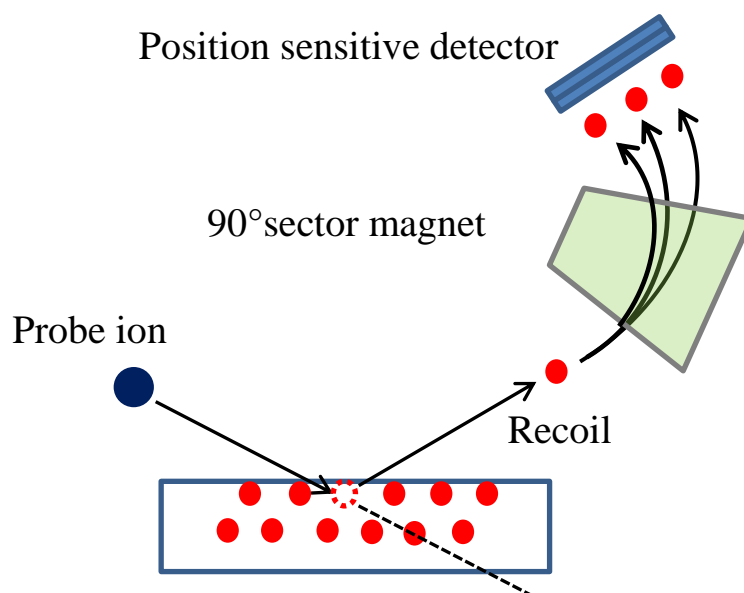


図 I. 2.2.2.2-1. 反跳粒子が試料から検出器に至るまでの HERDA の模式図。筑波大学で開発した HERDA は、90 度分析電磁石と位置敏感検出器からなっている。反跳粒子は 90 度分析電磁石内の静磁場によってエネルギー分析される。反跳粒子のエネルギーは静磁場内での曲率半径によって決まり、位置敏感検出器の検出位置から評価することが出来る。

### 2.2.3 粒子誘起 X 線放出法(particle induced X-ray emittance: PIXE)

PIXE では、プローブイオン照射によって生じた特性 X 線のエネルギー及び収量を高純度 Ge 検出器 (high-purity Ge detector: HPGe) 又は Si ドリフト検出器 (silicon drift detector: SDD) で測定する。特性 X 線は元素ごと固有の値を示すため、エネルギー測定することで元素同定が可能となる。図 I.2.2.3-1 は各元素の特性 X 線のエネルギーを示す[11]。HPGe 検出器のエネルギー分解能は 5.9 keV の X 線に対して 150 eV 程度、122 keV の X 線に対しても 550 eV 程度であるため、原子番号が隣同士であっても分離、識別することが可能である。

元素Zの特性 X 線の信号量 $I(Z)$ は式 I.2.2.3-1 にて表される[12]。

$$I(Z) = \frac{N_{av}\omega(Z)b(Z)t(d,Z)\varepsilon(Z)(\Omega/4\pi)}{M(Z)} N_p C(Z) \int_{E_0}^{E_f} \frac{\sigma(Z,E)T(Z,E)}{S_M(E)} dE \quad \text{式 I.2.2.3-1}$$

ここで、 $N_{av}$ はアボガドロ数、 $\omega(Z)$ は蛍光収率、 $b(Z)$ は分岐率 (例: 全K線の内、 $K_\alpha$ 線が生じる確率)、 $t(d,Z)$ は吸収体(厚み:  $d(\text{cm})$ )における X 線の透過率、 $\varepsilon(Z)$ は検出器の検出効率、 $\Omega$ は検出立体角、 $M(Z)$ は原子量、 $N_p$ はビーム照射量、 $C(Z)$ は試料中原子における元素Zの割合、 $E_0$ は試料に入射する前のプローブイオンのエネルギー、 $E_f$ は試料通過後のプローブイオンのエネルギー、 $\sigma(Z,E)$ はイオン化微分断面積、 $T(Z,E)$ は試料における X 線の透過率、 $S_M(E)$ は試料の阻止能( $\text{eV/g/cm}^2$ )、となっている。試料における X 線の透過率 $T(Z,E)$ は式 I.2.2.3-2 として記述される。

$$T(Z,E) = \exp \left[ - \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{Z,M} \frac{\cos \alpha}{\sin \theta} \int_{E_0}^E \frac{dE}{S_M(E)} \right] \quad \text{式 I.2.2.3-2}$$

ここで、 $\mu$ は試料の線減衰係数(photon attenuation coefficient)( $1/\text{cm}$ )、 $\rho$ は試料の質量密度( $\text{g/cm}^3$ )、 $\alpha$ はプローブイオンの入射角、 $\theta$ は X 線の出射角である。式 I.2.2.3-1 は物質中におけるプローブイオンのエネルギー変化が大きく生じるような、厚い試料を想定している。一方で、 $E_0$ と $E_f$ がほとんど変わらない薄膜試料の場合、 $\sigma(Z,E)$ 及び $S_M(E)$ のエネルギー依存性は無視できる。また、 $T(Z,E)=1$  となるため、式 I.2.2.3-1 は式 I.2.2.3-3 の通りに簡略化することが出来る。

$$I(Z) = \frac{N_p N_{av} \sigma(Z, E_0) \omega(Z) b(Z) t(d, Z) \varepsilon(Z) (\Omega/4\pi) C(Z) \rho t}{M(Z) \cos \alpha} \quad \text{式 I.2.2.3-3}$$

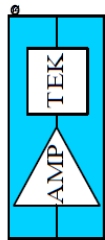
PIXE におけるスペクトル計算ソフト GUPIX 上では、さらに $I(Z)$ は簡略化されており、

$$I(Z) = Q \cdot \Omega \cdot \varepsilon(Z) \cdot t(d, Z) \cdot Y(Z) \cdot A(Z) \quad \text{式 I.2.2.3-4}$$

と表される[13]。ここで、 $Q$ はビーム照射量( $\mu\text{C}$ )、 $A(Z)$ は元素Zの面密度( $\text{ng/cm}^2$ )、 $Y(Z)$ は単位ビーム照射量、単位立体角、単位面密度あたりの X 線収量となっている。吸収体透過率 $t(d, Z)$ は吸収体の質量減衰係数、質量密度、厚みで決定され式 I.2.2.3-5 として記述される。

$$t(d, Z) = \frac{I}{I_0} = \exp \{ -\mu_M(\hbar\omega) \cdot \rho \cdot d \} \quad \text{式 I.2.2.3-5}$$

ここで、 $\mu_M(\hbar\omega)$ は吸収体の質量減衰係数(photon mass attenuation coefficient) ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )となり、線減衰係数 $\mu$ を質量密度 $\rho$ で割った値をとる。 $I$ および $I_0$ はそれぞれ単位ビーム照射量あたりの吸収体使用時、不使用時の特性 X 線の信号量である。質量減衰係数は XCOM データベース[14]から求めることができる。



## Amptek K and L Emission Line Lookup Chart

Group IA		Key to Energy Values in keV										Group VIII										Group VIIA	
IIA		IIIB										IIIB										IIIB	
H 1		III										III										III	
Li 3	0.052	IV										IV										IV	
Na 11	1.04 1.07	V										V										V	
K 19	3.31 3.59	VI										VI										VI	
Rb 37	13.39 14.96	VII										VII										VII	
Cs 55	30.97 34.98	VIII										VIII										VIII	
Fr 87	12.03 14.77	IX										IX										IX	
Lanthanides 57-71		X										X										X	
Actinides 89-103		XI										XI										XI	

図 I. 2.2.3-1. 各元素における特性 X 線エネルギーの一覧。一覧は[11]より抜粋した。

### 2.3 参考文献

- [1] SRIM (<<http://www.srim.org/>>).
- [2] H. H. Andersen, F. Besenbacher, P. Loftager, W. Möller, Phys. Rev. A 21 (1980) 1891.
- [3] H. Kaiser, Z. Anal. Chem. 209 (1965) 1.
- [4] L. A. Currie, Anal. Chem. 40 (1968) 586.
- [5] G. L. Long, J. D. Winefordner, Anal. Chem. 55 (1983) 712.
- [6] Handbook of modern Ion Beam Materials Analysis, Backscattering Spectrometry, J. A. Leavitt, L. C. McIntyre, Jr. M. R. Weller, Material Research Society.
- [7] Handbook of modern Ion Beam Materials Analysis, Elastic Recoil Detection :ERD, G. Dollinger, A. Bergmaier, Material Research Society.
- [8] G. Dollinger, C. M. Frey, A. Bergmaier, T. Faestermann, Europhys. Lett. 42 (1998) 25.
- [9] G. Dollinger, A. Bergmaier, L. Goergens, P. Neumaier, W. Vandervorst, S. Jakschik, Nucl. Instr. Meth. B 219-220 (2004) 333.
- [10] K. Kimura, K. Nakajima, H. Imura, Nucl. Instr. Meth. B 140 (1998) 397.
- [11] <http://www.amptek.com>
- [12] Handbook of modern Ion Beam Materials Analysis, Particle Induced X-ray Emission: PIXE, J. L. Campbell, Material Research Society.
- [13] Handbook of modern Ion Beam Materials Analysis, Backscattering Spectrometry, J. A. Leavitt, L. C. McIntyre, Jr. M. R. Weller, Material Research Society.
- [14] M. J. Berger, J. H. Hubbell, S. M. Seltzer, J. Chang, J. S. Coursey, R. Sukumar, D. S. Zucker, and K. Olsen. XCOM: photon cross section database (version 1.5). <http://physics.nist.gov/xcom>, 2010. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

### 第3章 HIERDA を用いた SrTaO<sub>2</sub>N の定量分析

$\Delta E$ - $E$  ERDA ではガス電離箱と半導体検出器を組み合わせた検出系を用いることで、反跳粒子の元素同定とエネルギー分析を同時に行える。これによりコンベンショナルな ERDA では困難であった原子番号が近い軽元素の同時分析が可能となる。本章では遷移金属酸窒化物を定量分析するために開発した HIERDA/RBS ビームラインについて記述する。実際に測定した SrTaO<sub>2</sub>N の定量分析をもとに、開発したビームラインの性能評価を行ったため、それについて記述する。

#### 3.1 実験装置

##### 3.1.1 ビームライン・測定系の概要

開発した $\Delta E$ - $E$  ERDA は遷移金属酸窒化膜中における O と N の定量分析が効率的に行えるよう設計した。一方で $\Delta E$ - $E$  ERDA 測定と同時に RBS 測定も行えるように、プローブイオンは遷移金属酸窒化膜のアニオン、カチオンのおよそ中間の質量を持つ Cl とした。図 I.3.1.1-1 は開発した HIERDA/RBS 散乱槽の模式図及び信号処理システムの概要である。試料角度は、入射角 75 度でプローブイオンが試料に入射するよう、回転導入器にて調節した。遷移金属酸窒化物におけるカチオン (Ti, Sr, In, Ta, etc) を散乱角 150 度の位置に設置した SSD (ORTEC U-012-050-100) で RBS 測定し、アニオン (N, O, F, etc) を反跳角 30 度の位置に設置したガス電離箱及び SSD (ORTEC 016-300-100) で HIERDA 測定した。重元素同士の散乱では、原子核のクーロン力が電子によって遮蔽され易く (スクリーニング効果)、実際の微分散乱断面積はラザフォード微分散乱断面積より小さくなる。これは重元素であるカチオンを検出する RBS 測定する時に顕著になる。そこで本ビームラインではプローブイオンを高エネルギー (40 MeV) とすることで、微分散乱断面積の変化率を 1% 以下にし、スクリーニング効果を抑えた。ガス電離箱で観測した  $\Delta E$  と、その後方に設置した SSD で測定した  $E_{res}$  の信号は、それぞれ ORTEC 142A, B preamplifier にて増幅、ORTEC 472A spectroscopy amplifier にて成形、ORTEC AD413A CAMAC Quad 8k ADC にて A/D 変換され PC に取り込まれる。実験では二つの信号のコインシデンスをとることで、 $\Delta E$  vs  $E_{res}$  の二次元ヒストグラムを取得した。SSD の信号を、ORTEC 551 Timing Single channel analyzer、ORTEC 416A Gate and Delay Generator に入力してゲートを作成することで、SSD をトリガーとしたコインシデンスイベントを取得した。SSD で検出した信号をトリガーとすることで、ガス中での阻止能が小さい荷電粒子による電離箱の数の落としを防止した。RBS の信号は、ORTEC 142A preamplifier と ORTEC 572A amplifier にて増幅され、Seiko EG & G ADC 1821 で A/D 変換され PC に取り込んだ。A/D 変換器 (analog to digital converter: ADC) および多重波高分析器 (micro-channel analyser: MCA) モジュールは CAMAC にて制御、信号処理した。

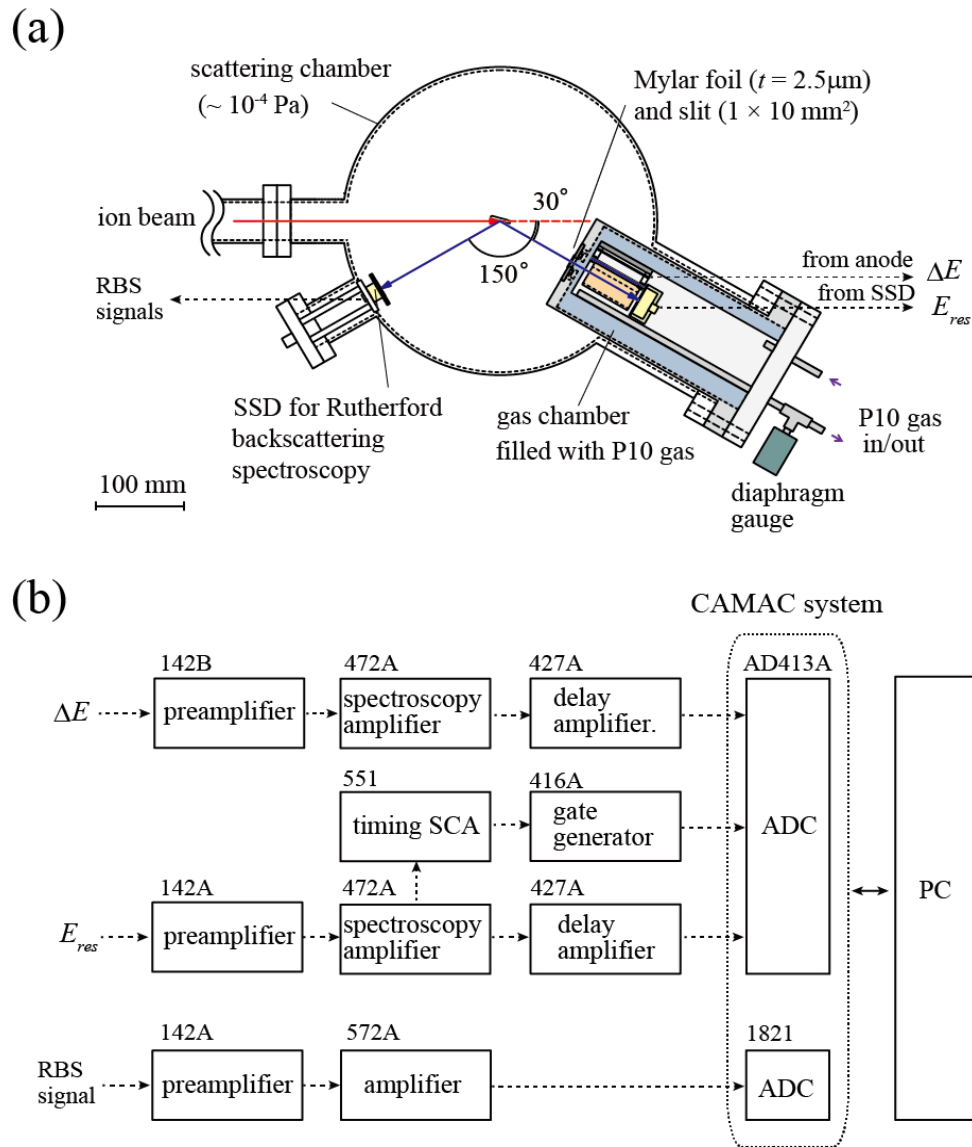


図 I. 3.1.1-1. 開発した HIERDA/RBS 散乱槽の模式図(a)及び信号処理システムの概要(b)。ガス電離箱( $6.0 \times 10^3$  Pa)と真空槽( $\sim 10^{-4}$  Pa)はマイラー膜(厚さ:  $2.5 \mu\text{m}$ )によって隔離されている。



### 3.1.2 開発したガス電離箱の概要

今回開発したガス電離箱は、AMS で用いられているガス電離箱を参考に設計した[1]。開発した電離箱は、 $\Delta E$ を計測するための電極群、 $E_{res}$ を計測するSSD(ORTEC U-016-300-100)、及びこれら検出器をガス雰囲気中で動作させるガス容器で構成されている。図 I.3.1.2-1 は、開発した電離箱の正面設計図(a)と、実際に作製した電離箱の写真(b)となっている。 $\Delta E$ を計測するための電極群は、陰極、フリッシュグリッド、陽極で構成されている。陰極と陽極の間にフリッシュグリッド[2]を設置することで、陽極の出力信号を電離電子の発生した位置に依存せず測定することが出来る。陰極と陽極の材質はステンレスであり、フリッシュグリッドは開口度が 90%の銅製のメッシュ(Buckbee-Mears, USA)を用いた。陰極の形状は、電子の収集効率を向上させるため、コの字型の形状をしている。コの字型形状による電離電子の収集効率の詳細については、第 4 章で記述する。陰極はビームから見て、後方の SSD と干渉しないようにするため、SSD の有効検出面に重ならないよう、SSD を取り囲むような形状とした。陽極とフリッシュグリッドの間は 10 mm で、フリッシュグリッドと陰極の底部までの間は 25 mm とした。HIERDA 測定する際、陰極、フリッシュグリッド、陽極にはそれぞれ earth、+30 V、+180 V を印加した。これは AMS で同ガス電離箱を運用している際と同じパラメータをそのまま採用している。

電極群のビーム軸に沿った長さ(電極長)は 40 MeV  $^{35}\text{Cl}$  によって反跳した O と N が十分に識別できる長さにする必要がある。ガス電離箱は反跳粒子がガス分子を電離することで失うエネルギー(損失エネルギー)を測定する。そのため、O と N の損失エネルギーが十分に分離するよう設計する必要がある。そこで、ガス電離箱のエネルギー分解能を 100 keV と仮定し、O と N の P10 ガス(90% Ar + 10%  $\text{CH}_4$  の混合ガス)中における損失エネルギーの差が 450 keV となるように、電極長 $l$ を決定した。40 MeV  $^{35}\text{Cl}$  ビームを照射した際、試料表面で反跳された O と N の反跳エネルギーは、それぞれ 25.84 MeV と 24.49 MeV となる。P10 ガス圧:  $6.0 \times 10^3$  Pa での P10 ガスの阻止能は、試料表面の O が 48.35 keV/mm、N は 39.25 keV/mm である[3]。そのため、P10 ガス中を通過する距離によらず阻止能が一定と仮定した場合、O と N のガス中における損失エネルギー差を 450 keV とするには、ガス中を 49.5 mm 程度飛行させる必要がある。そのため、ガス電離箱の電極長は 50 mm とした。

電極及び SSD はガス容器内に設置され、P10 ガス  $6.0 \times 10^3$  Pa 雰囲気下で動作する。ガス容器にはバリアブルリークバルブにて流量を調節された P10 ガスが供給され、ロータリーポンプで排気する。常に新鮮な P10 ガスをガス容器内にフローさせることで、清浄なガス雰囲気下でガス電離箱を動作させた。ガス圧は手動でその都度  $6.0 \times 10^3$  Pa になるよう調節し、圧力変化は 0.5% 以下に抑えている。ガス容器の圧力は、排気用パイプに取り付けたダイヤフラム真空計にて測定した。ガス容器の入射窓には、反跳角の拡がりによる反跳エネルギーの変化(キネマティックブロードニング)を抑えるため、 $1 \times 10$  mm<sup>2</sup>、厚さ 0.1 mm の SUS 製スリットが設置されており、HIERDA 検出系の立体角( $\sim 1.5$  msr)、反跳角  $30 \pm 0.35$  度を決定している。スリットには、ガス容器のガス圧を一定に保つためにマイラー膜(厚さ: 2.5  $\mu\text{m}$ )を設置し、ガス容器の外にガスが流出することを防いでいる。一連の検出系は、ICF 152 フランジ上に収まるコンパクトな設計になっている。

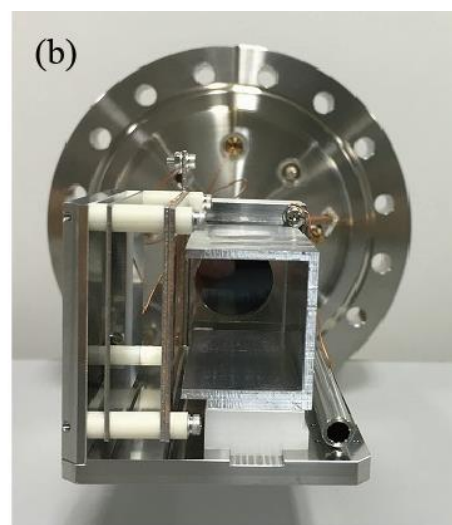
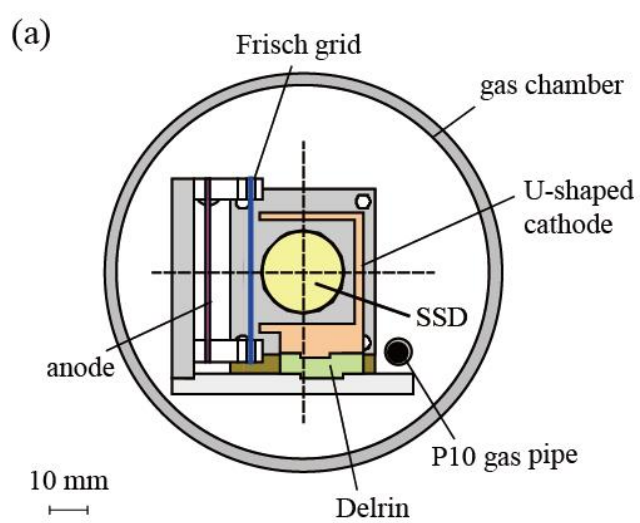


図 I.3.1.2-1. 開発した電離箱の正面設計図(a)と、実際に作製した電離箱の写真(b)。

## 3.2 遷移金属酸窒化物の定量分析結果

### 3.2.1 SrTaO<sub>2</sub>N の HIERDA 測定

開発した $\Delta E$ - $E$  ERDA 検出系の動作確認を行うため、SrTaO<sub>2</sub>N を HIERDA 測定した。測定した SrTaO<sub>2</sub>N 試料はプラズマ支援パルスレーザー堆積法(plasma-assisted pulsed laser deposition: NPA-PLD)にて SrTiO<sub>3</sub> 基板上に作成し、材料組成は RBS、核共鳴反応分析法(nuclear reaction analysis: NRA)および電荷中性条件にて決定した[4]。図 I.3.2.1-1(a)に SrTaO<sub>2</sub>N( $t=60$  nm)/SrTiO<sub>3</sub> sub.を 38.4 MeV <sup>35</sup>Cl<sup>7+</sup>にて HIERDA 測定した時の二次元ヒストグラムを示す。図 I.3.2.1-1(a)からアニオンである O と N が十分分離していることが分かる。また試料表面に付着したコンタミである炭化水素由来の炭素や、基板元素である Sr や Ti の反跳粒子も確認できる。図 I.3.2.1-1(b)は HIERDA の実験結果を、SIMNRA[5]を用いてシミュレートした際の二次元ヒストグラムである。基板から検出される Ti、Sr 等の反跳粒子や、薄膜中 Ta によって収量が増加する  $E_{res}=600$  ch 付近の前方散乱した Cl をよく再現していることがわかる。一方で、実験結果では Sr と O の反跳粒子が  $E_{res}=100$  ch 付近で交差しているのに対し、計算結果では Sr の方が O に比べて  $\Delta E$  が大きくスペクトルが交差していないなど、両者間で差異も見られる。この要因としては、ガス電離箱が出力するパルスの波高と反跳粒子が損失したエネルギーの関係に、元素種依存性が存在することが考えられる。数 MeV といった低エネルギー領域では、Sr といった重元素は電子的阻止能に比べ核的阻止能の寄与が無視できなくなる。そのため、重元素はガス分子のイオン化以外で損失するエネルギーが増加し、ガス電離箱の出力は実際のエネルギーに比べ小さくなる[6,7]。結果、計算結果では交差していない Sr と O のスペクトルは、Sr の出力波高低下により、実験結果ではスペクトルが交差したと考えられる。

図 I.3.2.1-1(c,d)はそれぞれ SrTaO<sub>2</sub>N( $t=100$  nm)/SrTiO<sub>3</sub> sub.を HIERDA 測定した際の O、N のラインプロファイルである一次元エネルギースペクトルを表している。各エネルギースペクトルは式 I.3.2.1-1、式 I.3.2.1-2 でフィッティングした。

$$f_O(E_{res}) = \frac{C_1}{2} \left( \tanh \frac{E_{res} - E_{interface}}{w_{interface}} - \tanh \frac{E_{res} - E_{surface}}{w_{surface}} \right) + \frac{C_2}{2} \left( 1 - \tanh \frac{E_{res} - E_{interface}}{w_{interface}} \right) \quad \text{式 I.3.2.1-1}$$

$$f_N(E_{res}) = \frac{C_3}{2} \left( \tanh \frac{E_{res} - E_{interface}}{w_{interface}} - \tanh \frac{E_{res} - E_{surface}}{w_{surface}} \right) \quad \text{式 I.3.2.1-2}$$

ここで、 $E_{res}$  は図 I.3.2.1-1(c,d)中横軸の変数、 $E_{surface}$  及び  $E_{interface}$  は薄膜表面、および界面で反跳した粒子のエネルギーに対応するチャンネル数、 $w_{surface}$  及び  $w_{interface}$  は表面、界面におけるスペクトルの急峻さを表すパラメータになっている。 $\tanh$  関数はガウス関数と矩形波の畳み込みに対してよく近似でき、その立ち上がり、立ち下りの半値幅は  $FWHM = w \times \ln 3$  と表すことが出来る[8]。 $C_1$ 、 $C_2$  および  $C_3$  は、それぞれ薄膜中 O、基板中 O および薄膜中 N のプラト領域における単位チャンネル当たりの収量を表す。図 I.3.2.1-1(c,d)における各青丸カーソルはそれぞれ式 I.3.2.1-1、式 I.3.2.1-2 の計算結果である。図 I.3.2.1-1(c)における破線及び一点鎖線は式 I.3.2.1-1 における薄膜中、基板中の各スペクトルの計算結果を表している。図 I.3.2.1-1(c,d)から、青丸カーソル及び破線、一点鎖線はよく実験値を再現していることが分かる。

図 I.3.2.1-1(c,d)のフィッティング結果から基板中及び薄膜中 O、薄膜中 N の組成評価を行う。式 I.2.2.1-1 及び  $C_{1\sim 3}$  から、各組成は式 I.3.2.1-3 にて求まる。

$$\begin{aligned}
N_{film}:O_{film}:O_{substrate} &= \frac{N_{N_{film}}}{N_{O_{substrate}}} : \frac{N_{O_{film}}}{N_{O_{substrate}}} : 1 \\
&= \frac{C_3}{C_2} \frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{O_{substrate}}}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{N_{film}}} \frac{\Delta t_{O_{substrate}}}{\Delta t_{N_{film}}} : \frac{C_1}{C_2} \frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{O_{substrate}}}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{O_{film}}} \frac{\Delta t_{O_{substrate}}}{\Delta t_{O_{film}}} : 1
\end{aligned}
\tag{式 I.3.2.1-3}$$

ここで、 $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{N_{film}}$ 、 $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{O_{film}}$  は薄膜表面で反跳した際の N、O の微分反跳断面積(938 mb、1017mb)であり、

$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{O_{substrate}}$  は基板で反跳した際の O の微分反跳断面積(1224 mb)である。単位チャネル当たりの収量から組成評価する場合、単位チャネルに相当する試料膜厚 $\Delta t$ を式 I.2.2.2-3 から見積もる必要がある。 $\Delta t_{N_{film}}$ 、 $\Delta t_{O_{film}}$ を求める際に必要となる薄膜 SrTaO<sub>2</sub>N の阻止能は、薄膜 SrTaO<sub>2</sub>N のペロブスカイト構造ユニットセル当たりの体積を 65.4 Å<sup>3</sup> とし、組成は化学式通りとして計算した。 $\Delta t_{O_{substrate}}$  も同様に、基板 SrTiO<sub>3</sub> での阻止能をもとに計算した。各 $\Delta t$ の比はそれぞれ、 $\Delta t_{N_{film}}/\Delta t_{O_{substrate}}=1.009$ 、 $\Delta t_{O_{film}}/\Delta t_{O_{substrate}}=0.914$  である。実験値より求めた各組成及び NRA 等で求めた組成をもとにした化学量論組成を表 I. 3.2.1-1 に示す。プローブビームによる照射ダメージを抑えるため、数分間しか測定時間をとらなかった結果統計誤差は大きい、誤差の範囲内で実験値は化学量論組成と一致することがわかる。しかし、薄膜中 O の組成比は化学量論組成より大きく、フィッティングによる誤差だけでは説明が出来ない。これは統計誤差が大きく O スペクトルの界面立ち上がりが十分明確ではないため、フィッティングした際に薄膜中 O のスペクトル収量に基板中 O のスペクトル収量がテールとして加わり、薄膜中 O のスペクトル収量が過大評価されてしまったことが要因として考えられる。実際に、薄膜中 N の組成比は化学量論組成をよく再現していることから、十分収量をため込み、O スペクトルの界面立ち上がりが明瞭になれば、薄膜中 O の組成も十分再現できると考える。

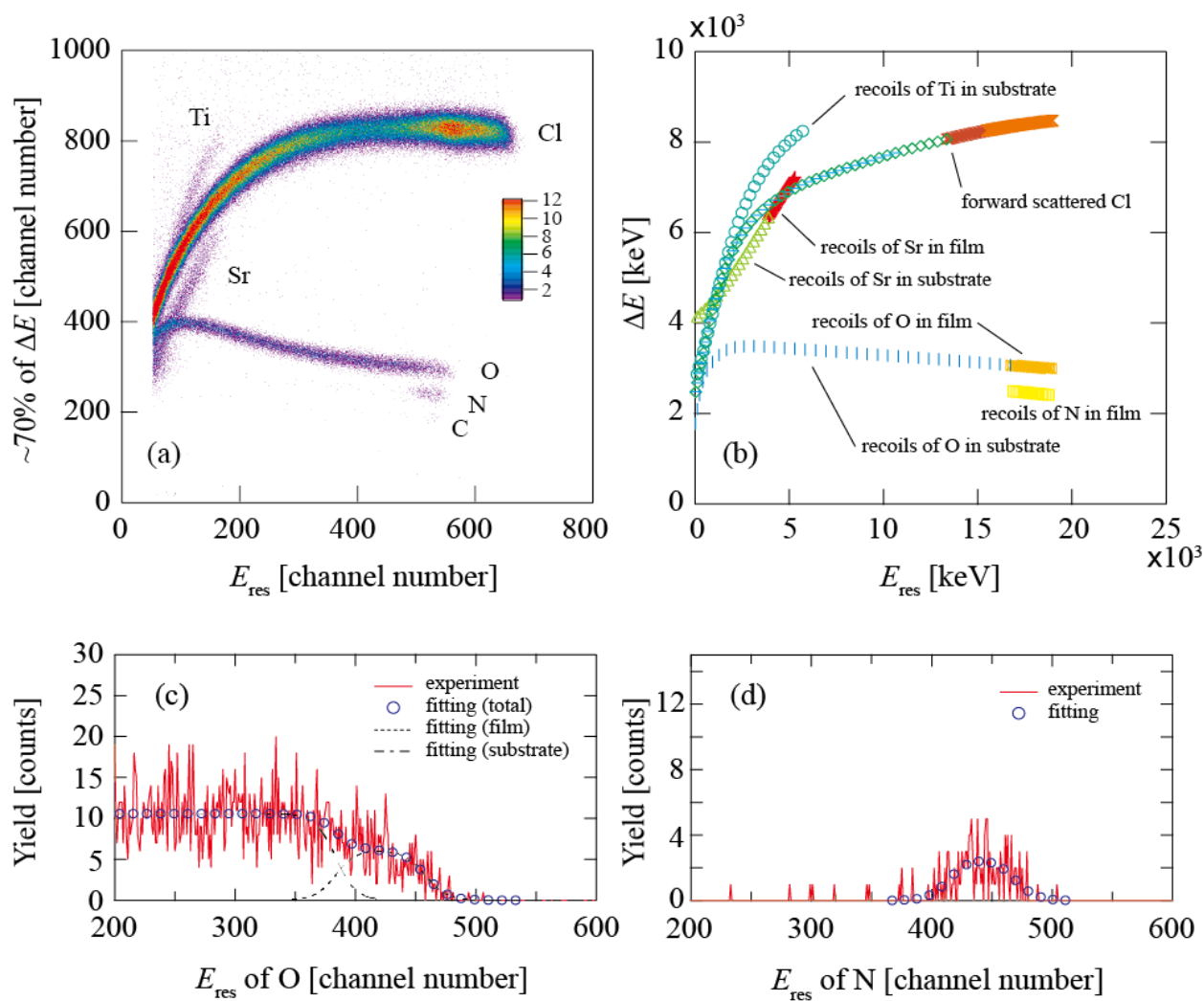


図 I. 3.2.1-1. 38.4 MeV  $^{35}\text{Cl}^{7+}$  をプローブイオンとして  $\text{SrTaO}_2\text{N}(t=60 \text{ nm})/\text{SrTiO}_3$  を HIERDA 測定した時の二次元ヒストグラム(a)。スペクトル計算ソフト SIMNRA を用いて(a)を計算した際の二次元スペクトル(b)。38.4 MeV  $^{35}\text{Cl}^{7+}$  をプローブイオンとして  $\text{SrTaO}_2\text{N}(t=100 \text{ nm})/\text{SrTiO}_3$  を HIERDA 測定した時の O(c)および N(d)の一次元エネルギースペクトル。

表 I. 3.2.1-1. 図 3.2.1-1(c,d)から求めた各組成及び化学量論組成。組成評価の誤差として、フィッティングによる誤差、統計誤差をそれぞれ示す。

	$\text{N}_{\text{film}}$	$\text{O}_{\text{film}}$	$\text{O}_{\text{sub.}}$
atomic ratio	0.31	0.75	1
uncertainty (fitting )	0.06	0.06	-
uncertainty (statistical )	0.2	0.4	-
atomic ratio (stoichiometry)	0.30	0.61	1

### 3.2.2 SrTaO<sub>2</sub>N のビーム照射ダメージ評価

重イオンをプローブイオンとして用いる際、スパッタリングなどの照射ダメージによって試料組成は変化しやすくなる[9-11]。図 I.3.2.2-1 は SrTaO<sub>2</sub>N/SrTiO<sub>3</sub> sub. を 38.4 MeV <sup>35</sup>Cl<sup>7+</sup> にて HIERDA 測定した際の O、N の薄膜中収量、RBS 測定した際の Sr、Ta の薄膜中収量のビーム照射量依存性を示したものである。試料に照射されたビーム照射量は、digital current integrator ORTEC 439 を用いて評価した。図 I.3.2.2-1 より、Sr、Ta、O、N の各収量は、250 μC(測定時間: 80 min)のビーム照射によって照射前の収量から 5±5%、-6±2%、-5±5%、-10±10% 変化することがわかった。ここで実測したビーム照射量はビーム照射時の二次電子の放出分も含まれるため、正味のビーム照射量より過大評価されている。一方で、ビーム電流が安定であることを踏まえると、ビーム照射量はおおむね測定時間に依存する。そのため、10 分間に一度照射位置を変えるなどして、ビーム照射ダメージを抑制した。

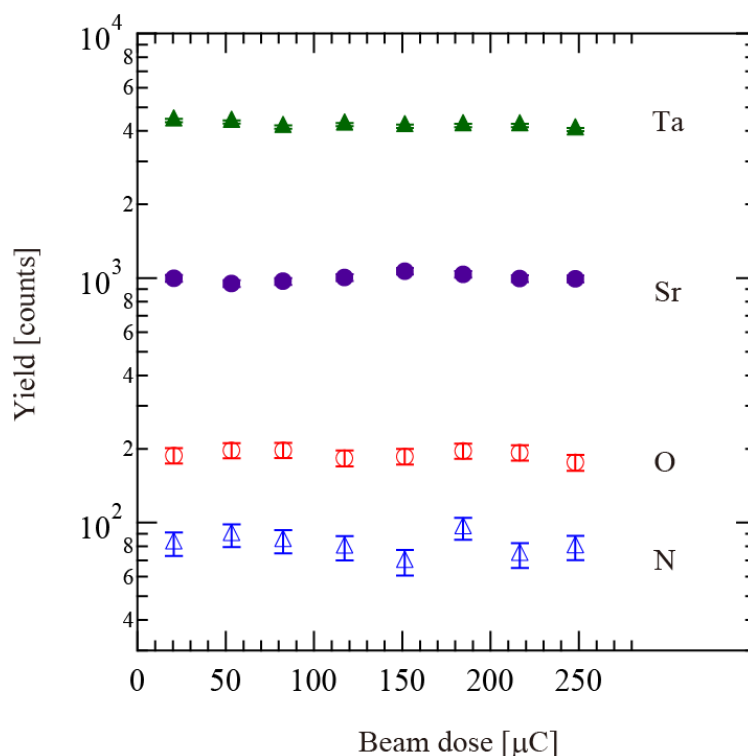


図 I. 3.2.2-1. SrTaO<sub>2</sub>N/SrTiO<sub>3</sub> を 38.4 MeV <sup>35</sup>Cl<sup>7+</sup> にて HIERDA 測定した際の O、N の薄膜中収量、及び RBS 測定した際の Sr、Ta の薄膜中収量のビーム照射量依存性。ビーム照射量は、測定時に試料に流れた電荷を測定し、規格化している。各プロットのエラーバーは統計誤差から見積もっている。

### 3.2.3 その他の軽元素分析

SrTaO<sub>2</sub>N 以外の遷移金属酸化物や酸化物の HIERDA 測定結果について記述する。図 I.3.2.3-1 は(a) InOF(*t*=125 nm)/ZrO<sub>2</sub>、(b) LiTaO<sub>3</sub>(only substrate)、(c) CoON(*t*=90 nm)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、(d) SiO<sub>2</sub>(*t*=47 nm)/Si の二次元ヒストグラムを示す。図 I.3.2.3-1(a-c)は、プローバイオン 38.4 MeV <sup>35</sup>Cl<sup>7+</sup>で測定したもので、(d)は 39.2 MeV <sup>35</sup>Cl<sup>7+</sup>で測定したものである。ガス電離箱のガス圧はいずれも  $6.0 \times 10^3$  Pa である。各信号に対応する元素記号を図中に記載した。(a)では O より原子番号が 1 つ大きい F の検出が確認できる。F は N 同様に遷移金属酸化物中 O のアニオン置換で用いられる。O と F が明確に識別できていることを踏まえると、酸フッ化物系材料の定量分析にも本 $\Delta E$ - $E$  ERDA 検出系が応用できることがわかる。(b)では軽元素である Li の検出が確認できる。Li の P10 ガス中での阻止能は小さく、 $\Delta E$  は 0 ch に近くなる。そのため、本実験条件では Li より軽元素である H は二次元ヒストグラムに表れない。Hを検出するためにはガス圧の増加、電極長の延長など、よりP10ガス中での損失エネルギーを大きくさせる必要がある[12,13]。(c)では基板中の元素である Al や Mg の反跳粒子が確認できる。O、N に比べ Al、Mg は阻止能の差が小さくなるため、ガス電離箱中での損失エネルギーの差が十分ではなく完全に分離しきれていない。そのため、Al と Mg を定量分析する際は、ガス圧の増加、電極長の延長など損失エネルギーの差を大きくする必要がある。(d)では、前方散乱した <sup>35</sup>Cl の  $E_{res}$  は(a-c)に比べ低エネルギー領域 (<200 ch)にしか分布しないことが分かる。これは(d)の試料がプローバイオン<sup>35</sup>Clより軽元素しか測定試料に含まないため、プローバイオンの最大散乱エネルギーが小さくなったためである。

以上の結果から、同一実験条件においても Al などの軽金属から Li まで検出できることを確認した。一方で、O、N よりも重元素である Al と Mg などの阻止能が近くなる系や阻止能が小さい H を組成評価するためには、ガス圧の増加など実験条件を最適化する必要がある。

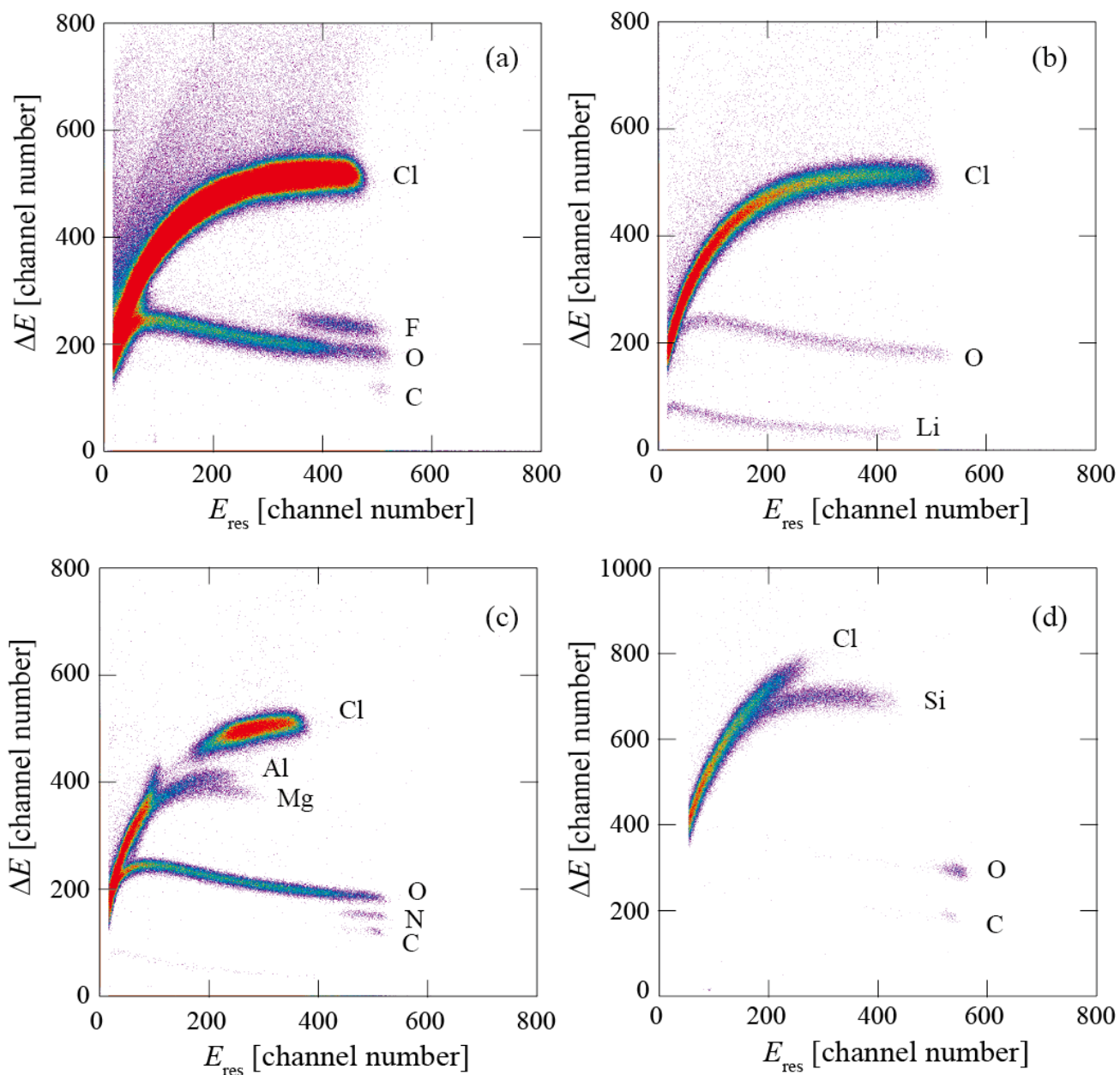


図 I. 3.2.3-1. (a) InOF( $t=125$  nm)/ZrO<sub>2</sub>、(b) LiTaO<sub>3</sub>(only substrate)、(c) CoON( $t=90$  nm)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、(d) SiO<sub>2</sub>( $t=47$  nm)/Si についての二次元ヒストグラム。同実験条件において、反跳粒子である Li~Si を確認することが出来る。



### 3.3 参考文献

- [1] H. Matsuzaki, M. Tanikawa, K. Kobayashi, S. Hatori, Nucl. Instr. Meth. B 172 (2000) 218.
- [2] Glenn F. Knoll, Radiation Detection and Measurement, John Wiley Sons, 2010.
- [3] SRIM (<<http://www.srim.org/>>).
- [4] D. Oka, Y. Hirose, H. Kamisaka, T. Fukumura, K. Sasa, S. Ishii, H. Matsuzaki, Y. Sato, Y. Ikuhara, T. Hasegawa, Sci. Rep. 4 (2014) 4987.
- [5] SIMNRA (<<http://home.rzg.mpg.de/~mam/>>).
- [6] T. D. M. Weijers, T. R. Ophel, H. Timmers, R. G. Elliman, Nucl. Instr. Meth. A 483 (2002) 676.
- [7] M. Dobeli, C. Kottler, M. Stocker, S. Weinmann, H. -A. Synal, M. Grajcar, M. Suter, Nucl. Instr. Meth. B 219-220 (2004) 415.
- [8] H. Yonemura, Y. Kitaoka, D. Sekiba, H. Matsuzaki, S. Ogura, M. Matsumoto, Y. Iwamura, T. Ito, T. Narusawa, K. Fukutani, Nucl. Instr. Meth. B 269 (2011) 632.
- [9] S. Sugden, C. J. Sofield, M. P. Murrell, Nucl. Instr. Meth. B 67 (1992) 569.
- [10] S. R. Walker, J. A. Davies, J. S. Forster, S. G. Wallace, A. C. Kockelkoren, Nucl. Instr. Meth. B 136 (1998) 707.
- [11] W. M. Arnoldbik, P. A. Zeijlmans van Emmichoven, F. H. P. M. Habraken, Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 245504.
- [12] D. Pantelica, A. Isbasescu, F. Negoita, H. Petrascu, M. Petrascu, P. Ionescu, N. Scintee, Nucl. Instr. Meth. B 249 (2006) 504.
- [13] A. M. Müller, M. Döbeli, M. Suter, H. A. Synal, Nucl. Instr. Meth. B 287 (2012) 94.

## 第4章 電離箱の陰極形状が定量性に与える影響

**HIERDA** 測定を行うため開発したガス電離箱は、通常用いられる平行平板型陰極ではなく、コの字型陰極を採用した。その主な狙いは、ガス電離箱内で散乱及び反跳粒子に電離された電離電子の収集効率の向上である。本章では、まずコの字型陰極を用いる際に最適な印加電圧を決定する。また、陰極形状の違いにより **HIERDA** 測定の定量性に影響がないかを考察し、コの字型陰極の有効性について議論する。

### 4.1 コの字型陰極使用時の各印加電圧の最適化

ガス封入検出器 (gas filled detector) は、検出器内の電界の強さに応じて、特性が大きく異なる。図 I.4.1-1 は、各動作電圧領域における検出モードと電極に吸収される電荷量の関係を示している。ガス封入検出器内の動作電界を大きくすると、検出モードは電離箱領域、比例計数管領域、ガイガーミュラー領域と推移する。今回開発したガス電離箱は、電離箱領域を用いている。電離箱領域は、ガス封入検出器の中では比較的小さい電界を検出器内に発生させる。これにより、放射線によって電離された陽イオンと電離電子が、再結合して中性ガス分子に戻ることを抑制している。電離箱領域では比例計数管のように電子なだれが生じるほどの高電界は設けないため、放射線が生成した初期電荷の収集を安定して行うことができる。

**HIERDA** 測定において反跳粒子を数え落とすことなく検出するためには、ガス電離箱を電離箱領域で動作させる必要がある。図 I.4.1-2 は電場シミュレーションソフト **SIMION**[1]にて、陰極形状が(a)コの字型、(b)平行平板型時としたときの電場勾配を等電位線で表した計算結果である。ガス雰囲気中の電子は電気力線に沿って移動する。そのため、図 I.4.1-2(a)のような電場勾配があれば、電離電子はフリッシュグリッド中央に誘導することが出来る。一方で、図 I.4.1-2(b)からコの字型の場合、電場が弱い領域(B 地点)や極端に強い領域(C 地点)が存在し、電場強度にムラがあることが分かる。B 地点などでは再結合が生じやすく、反跳粒子の数え落としが起こる可能性がある。そのため、ガス電離箱の出力(波高、収量)に対する印加電圧強度依存性を明らかにし、数え落としが生じない最適な印加電圧を決定する必要がある。

ガス電離箱の出力に対する印加電圧強度依存性を調査するため、38.4 MeV  $^{35}\text{Cl}$  を **STO** 基板(組成式:  $\text{SrTiO}_3$ )に照射し、試料表面で反跳された **O** におけるガス電離箱の出力波高を観察した。フリッシュグリッドに印加する電圧  $V_G$  は 5~100 V の範囲で変化させ、同時に陽極-フリッシュグリッド間の電位差( $V_A - V_G$ )も 100~300 V の間において 50 V 間隔で変化させた。配線の耐電圧特性の都合上、電位差の最大値は 300 V としている。図 I.4.1-3 は、ガス電離箱の出力波高に対するフリッシュグリッド印加電圧の依存性を表している。陽極-フリッシュグリッド間の電位差に関わらず、出力波高は 5~15 V の範囲で増加傾向を示した。これはイオン対の再結合が、電圧を印加することにより徐々に抑制され、陽極で回収される電子の量が増加したためである。フリッシュグリッド印加電圧を 20 V 以上にすると、パルス波高の推移は電位差ごと異なる挙動を示した。陽極-フリッシュグリッド間が 100 V の場合、出力波高は一定にならず、15 V を境に減少する。陽極-フリッシュグリッド間の電位差を 150 V 以上にすると、パルス波高は 20 V 程度のフリッシュグリッド印加電圧で一定になる。これは検出モードが電離箱領域になり、再結合が完全に抑制されたためである。一方で、どの電位差に関してもフリッシュグリッド印加電圧を大きくすると、パルス波高は減少傾向を示した。この傾向は、図 I.4.1-1 の印加電圧と吸収される電荷量の関係とは、異なる振る舞いを示している。

ガス電離箱の出力波高は、陽極にて検出される電離電子の数に比例する。そのため、陰極-フリッシュグリッド間で電離電子が失われると、出力波高は正味の電離電子の数に対応しなくなる。図 I.4.1-3 の結果から、一定量電離電子が生成されているにもかかわらず、印加電圧条件によっては電離電子が失われていることが分かる。

そこで、電離電子が失われる要因として、フリッシュグリッドに電離電子が回収される可能性に注目した。

フリッシュグリッドに電離電子が回収されるか否かは、フリッシュグリッドのワイヤー径とその間隔、及び陰極－フリッシュグリッド間の電場強度、フリッシュグリッド－陽極間の電場強度の兼ね合いで決定される。図 I.4.1-4 において、陰極を C、フリッシュグリッドを G、陽極を A とし、それぞれの電位を  $V_C$ 、 $V_G$ 、 $V_A$  で表し、陰極－フリッシュグリッド間、フリッシュグリッド－陽極間の電極の距離を  $a$ 、 $b$ 、グリッドのワイヤー半径を  $r$ 、中心線の間隔を  $d$  とし、補助的な量

$$l \equiv \frac{d}{2\pi} \left( \frac{1}{4} \rho^2 - \log \rho \right), \rho \equiv \frac{2\pi r}{d}$$

を導入すると、ワイヤーに電子が回収される条件式 Z factor は式 I.4.1-1 として表すことが出来る[2]。

$$Z \equiv \frac{E_{A-G}}{E_{C-G}} = \frac{a}{b} \frac{V_A - V_G}{V_G - V_C} \geq \frac{1 + \rho + 2 \left( \frac{l\rho}{b} \right)}{1 - \rho - 2 \left( \frac{l\rho}{b} \right)} \equiv Z_{min} \cong \frac{1 + \rho}{1 - \rho} \quad \text{式 I.4.1-1}$$

フリッシュグリッドは開放率 90% の銅のメッシュであり、ワイヤーの半径  $r$  は公称値で 9.25  $\mu\text{m}$ 、間隔  $d$  は、362.6  $\mu\text{m}$  である。そのため、 $Z_{min}$  は 1.38 となり、この条件を満たす陰極－フリッシュグリッド間電場強度  $E_{C-G}$  は、フリッシュグリッド－陽極間電場強度  $E_{A-G}$  が 15 V/mm (AMS で運用している電位差 150 V の場合) とすると、10.87 V/mm となる。つまり、 $E_{C-G}$  がしきい電場強度 10.87 V/mm を超えると、電子はグリッドに回収され始め、陽極に到達しなくなる。図 I.4.1-2(a) における C 地点のように局所的に強い電場が生じる領域では、 $E_{C-G}$  はしきい値電場強度に到達しやすくなる。式 I.4.1-1 より、グリッドの種類を変えなければ  $Z_{min}$  は 1.38 で定数であるため、 $E_{A-G}$  を大きくすれば、 $E_{C-G}$  はしきい値電場強度を超えにくくなる。ガス電離箱ではグリッドによる電離電子回収を予防するため、 $Z$  が  $Z_{min}$  の 2 倍以上になるよう、 $E_{C-G}$  および  $E_{A-G}$  を設定することが一般的である。

図 I.4.1-5 は、フリッシュグリッド中心から挿入図 Y 軸上における各電場強度の比  $E_{A-G}/E_{C-G}$  の分布を表したものである。各地点における電場強度は、SIMION を用いて求めた。陰極－フリッシュグリッド間で発生した電離電子が陽極に移動する際にフリッシュグリッドで回収されてしまう条件を  $Z_{min}$  の 2 倍の  $Z=2.76$  とした。各地点における  $E_{A-G}/E_{C-G}$  が  $Z=2.76$  に比べ大きいほど電離電子回収は生じにくくなる。図 I.4.1-5 中赤丸線は AMS で使用している印加電圧[3]を用いた際の  $E_{A-G}/E_{C-G}$  の計算結果である。フリッシュグリッド中心から 10 mm 以遠では電離電子回収が生じやすいことが分かる。これはフリッシュグリッドの有効検出面の内 2 割程度で電離電子回収が生じやすいことを意味する。一方で、青丸線は図 I.4.1-3 で出力波高が一定となり安定する印加電圧 ( $V_G: +25 \text{ V}$ ,  $V_A: +325 \text{ V}$ ) を用いた際の  $E_{A-G}/E_{C-G}$  の計算結果である。青丸線はフリッシュグリッドの有効検出面全域で  $Z=2.76$  より大きく、電離電子回収が生じにくいことが分かる。これは、図 I.4.1-3 における好印加電圧条件 ( $V_G: +25 \text{ V}$ ,  $V_A: +325 \text{ V}$ ) では悪印加電圧条件 ( $V_G: +30 \text{ V}$ ,  $V_A: +180 \text{ V}$ ) より 1 割程度の出力波高の大きい点からも明らかである。

電離電子がフリッシュグリッドに回収されないようにするためには、 $E_{A-G}$  を大きく、 $E_{C-G}$  を小さくすることが望まれる。一方で、 $E_{C-G}$  は電離電子－陽イオン対の再結合を防ぐために、最低 20 V 以上フリッシュグリッドに印加することが必要となる。以上のことを踏まえると、本ガス電離箱では陰極に 0 V、陽極は  $E_{A-G}$  を大きくするため +325 V、グリッドは出力波高がプラトーとなる領域の中心である 25 V をそれぞれ印加することが最適であると考えられる。

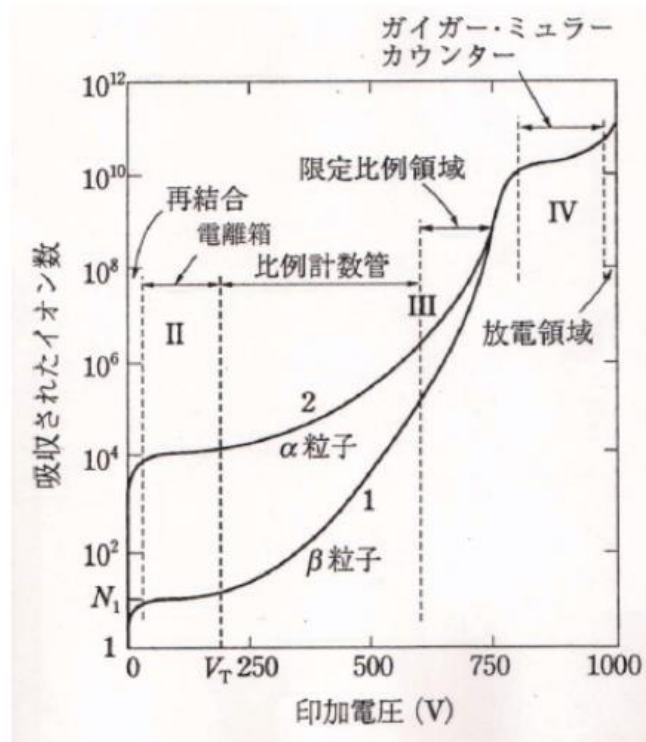


図 I.4.1-1. 各動作電圧領域における検出モードと電極に吸収される電荷量の関係。開発したガス電子箱は電離箱領域で動作させ、検出される電荷量は反跳粒子が電離したイオンの数と同等である。印加電圧をさらに大きくすると、電離電子が電子なだれを起し、検出される電荷量は多くなる。

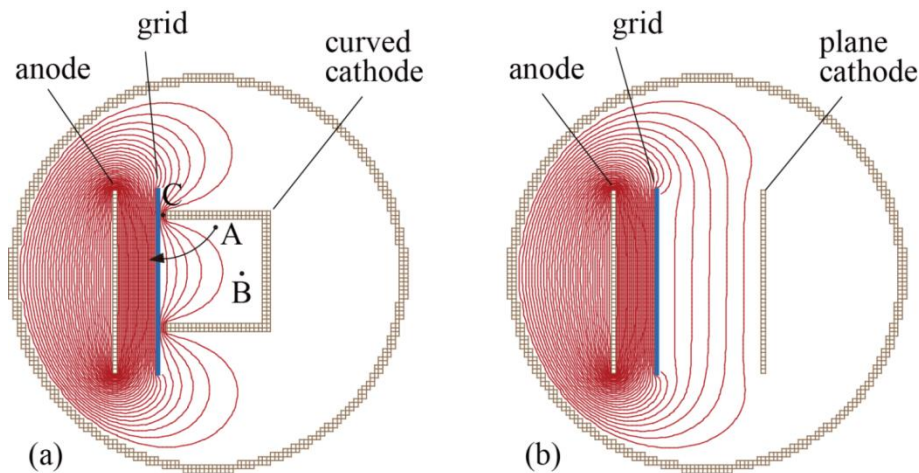


図 I.4.1-2. 電場シミュレーションソフト SIMION にて、陰極形状が(a)コの字型、(b)平行平板型時としたときの電場勾配を等電位線で表した計算結果。陰極、フリッシュグリッド、陽極にはそれぞれ 0 V、+30 V、+180 V を印加した際の計算結果となっている。図中赤線は等電位面を表しており、その間隔は 5 V である。陰極-フリッシュグリッド間の電場勾配に注目すると、(b)では一様な勾配が形成されているのに対し、(a)ではフリッシュグリッド中央に電離電子が誘導されるような電場勾配が形成されることが分かる。

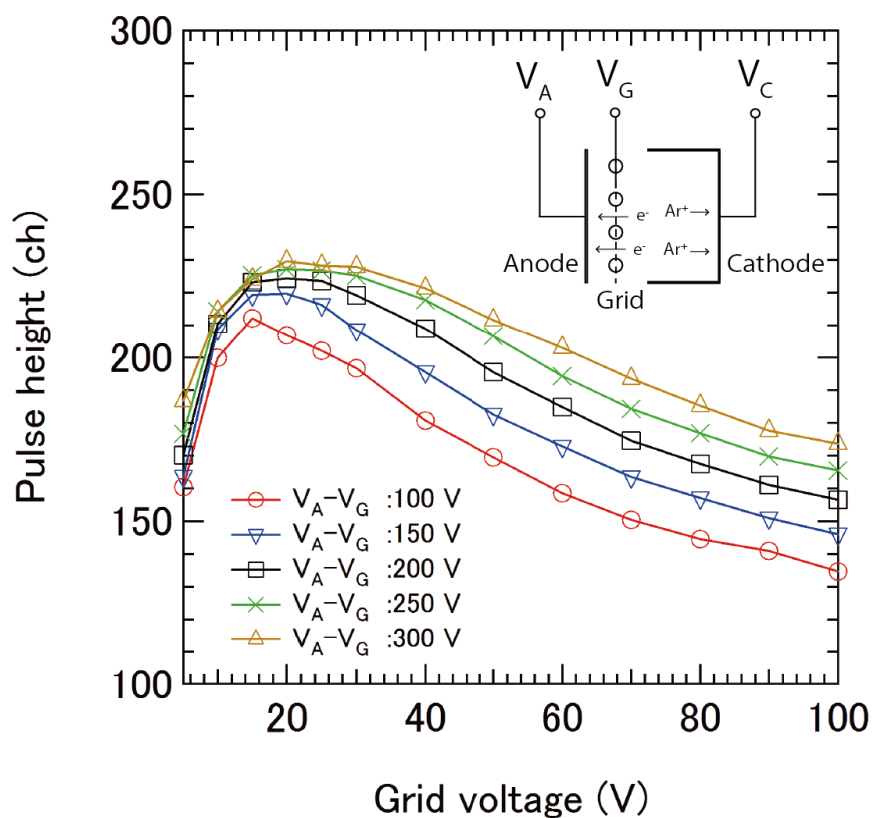


図 I. 4.1-3. ガス電離箱の出力波高に対するフリッシュグリッド印加電圧の依存性。図中には陽極-フリッシュグリッド間の電位差を 100~300 V 間で変化させた結果を示している。

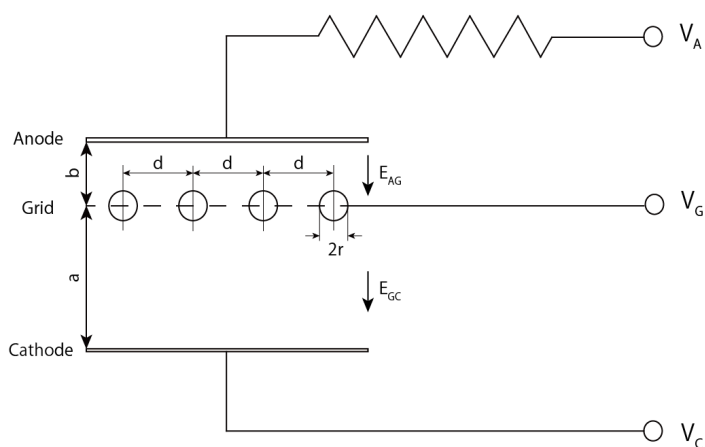


図 I. 4.1-4. フリッシュグリッド近傍に注目した時の電離箱の模式図。フリッシュグリッドに電離電子を回収されないようにするには、陽極-フリッシュグリッド間の電位差を陰極-フリッシュグリッド間の電位差より十分に大きくする必要がある。

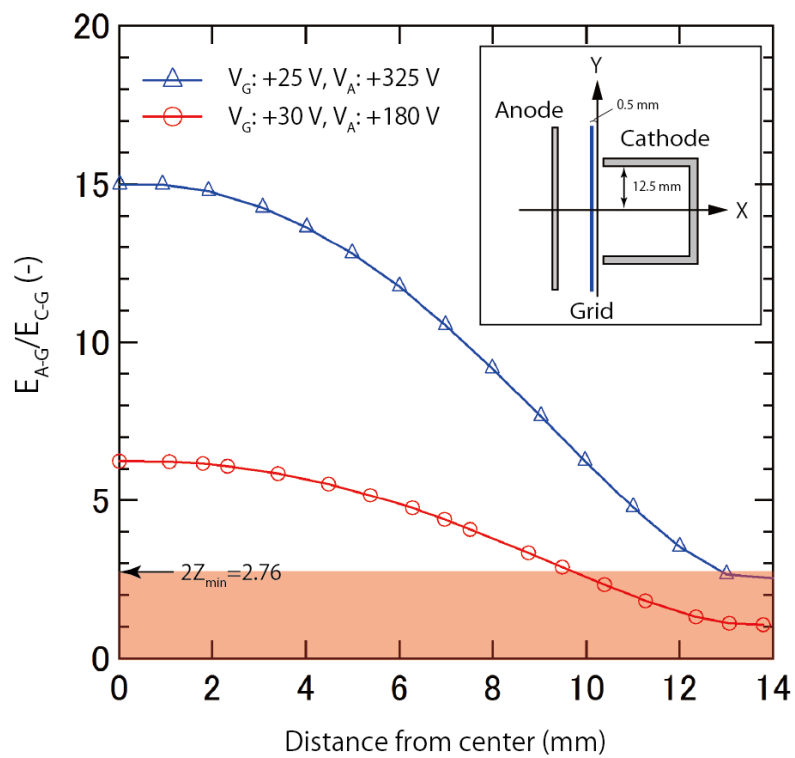


図 I. 4.1-5. フリッシュグリッド中心から挿入図 Y 軸上における各電場強度の比  $E_{A-G}/E_{C-G}$  の分布。フリッシュグリッド、陽極にそれぞれ最適な電圧値: +25 V, +325 V を印加した際の計算結果(青線)、従来用いていた電圧値: +30 V, +180 V を印加した際の計算結果(赤線)を示す。図中、 $E_{A-G}/E_{C-G} < 2.76$  の領域はフリッシュグリッドによる電子収集が生じる領域を示している。

## 4.2 印加電圧、陰極形状による定量性への影響

前節にて特定の印加電圧ではフリッシュグリッドで電離電子回収が生じ、これにより出力波高が増減することを示した。本節ではフリッシュグリッドでの電離電子回収により HIERDA 測定における数え落としが生じないか定量的に議論する。

コの字型陰極では印加電圧条件によってフリッシュグリッド上で電離電子回収が生じる。ガス電離箱は陽極に飛来した電離電子による電圧変化から出力信号を得るため、フリッシュグリッドで電離電子回収が生じると信号が得られず、反跳粒子を数え落とす可能性がある。そこで実際に数え落としが生じるかを定量的に評価するため、ガス電離箱の実験条件(印加電圧条件および電極形状)を変えた 3 種類の異なる条件で HIERDA 測定を行った。実験では 38.4 MeV  $^{35}\text{Cl}$  を STO 基板(組成式:  $\text{SrTiO}_3$ )に単位ビーム量照射し、その際に表面付近で反跳した O の収量を比較した。ガス電離箱の実験条件は、コの字型において 1)電離電子回収が生じる悪印加電圧条件( $V_G$ : +30 V,  $V_A$ : +180 V)、2)電離電子回収が生じにくい好印加電圧条件( $V_G$ : +25 V,  $V_A$ : +325 V)、及び 3)陰極形状を平行平板型にした 3 条件である。

図 I.4.2-1 は同じ印加電圧条件( $V_G$ : +25 V,  $V_A$ : +325 V)において 陰極形状を(a)コの字型、及び(b)平行平板型とした際に、それぞれ STO 基板を HIERDA 測定した時に得られた二次元ヒストグラムである。図 I.4.2-1 (a), (b)から、コの字型に比べ平行平板型では O や Cl の損失エネルギー( $\Delta E$ )が見かけ上 2 割程度増加している。これは陰極を平行平板型にしたことにより局所的な弱、強電場が解消され、再結合の抑制、フリッシュグリッドによる電離電子回収がより改善されたことが要因と考えられる。図 I.4.2-2 は各ガス電離箱実験条件における O のエネルギースペクトルとなっている。各スペクトルは同時測定した RBS の信号収量で規格化した後のものを示している。図 I.4.2-2 における 500~600 ch 領域内の各収量は、表 I.4.2-1 の通りである。表 I.4.2-1 における誤差は、HIERDA 測定における O 収量の統計誤差および規格化する際に用いた RBS 収量の統計誤差から見積もった。コの字型の悪印加電圧条件は、他の条件に比べビーム照射量が 1/5 であるため、同程度の収量に関わらず統計誤差は大きく見積もられている。表 I.4.2-1 より、スペクトル立ち上がりにおける収量は統計誤差の範囲内で変わらない。よって、コの字型を用いても出力波高が小さくなるだけで、信号収量は有意に変化せず、信号の数え落しは無視できることが分かった。

フリッシュグリッドでの電離電子収集が生じているにもかかわらず、数え落としによる有意な信号収量の減少は確認されなかった。その主な理由として、フリッシュグリッド上において電離電子収集が生じる領域は陰極が近接する局所的な領域に限定されており、生成された電離電子はフリッシュグリッドに回収されながらも少なからず陽極に到達していたためだと考えられる。陰極ーフリッシュグリッド間で発生した電離電子が陽極に到達しない、または微量しか陽極に到達せず、波高が小さいために電気信号として検出できなければ、ガス電離箱は反跳粒子を検出することは出来ない。一方で、発生した電離電子の一部だけでも電気信号として陽極で検出できれば、HIERDA 測定の定量性は損なわれないと考えられる。実際に、本ガス電離箱と同様に陰極形状が平行平板型ではないガス電離箱の運用は報告されている[4,5]。そのため、今回陰極形状によって O 収量が有意に変化しないことを確認出来たことは、陰極形状が平行平板型でなくても HIERDA 測定の定量性は損なわれず、ガス電離箱自体の形状を自由に変えられることを示している。

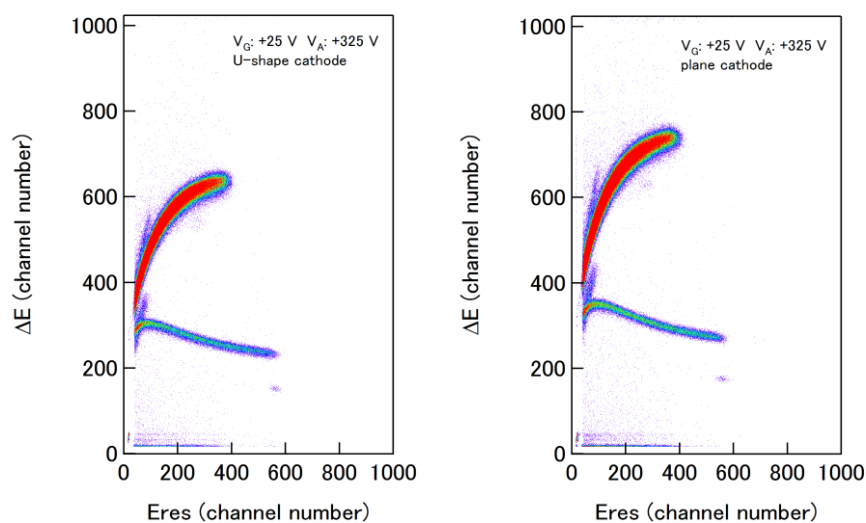


図 I.4.2-1. 印加電圧条件( $V_G$ : +25 V,  $V_A$ : +325 V)において 陰極形状を(a)コの字型、及び(b)平行平板型とした際に、それぞれ STO 基板を HIERDA 測定した時に得られた二次元ヒストグラム。コの字型に比べ平行平板型の方がガス電離箱( $\Delta E$ )のゲインが大きいことが分かる。

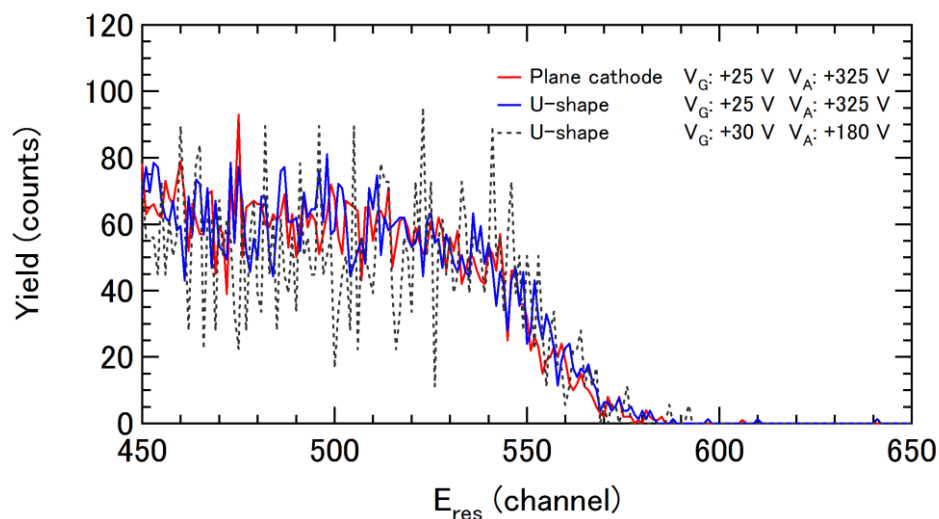


図 I.4.2-2. 各ガス電離箱実験条件における O のエネルギースペクトル。各収量は RBS スペクトル収量で規格化している。コの字型の悪印加電圧条件は、他の条件に比べビーム照射量が 1/5 であるため、統計誤差はによるばらつきが大きい。



表 I.4.2-1. 図 I.4.2-2 における 500~600 ch 領域内の各収量の一覧。コの字型の悪印加電圧条件は、他の条件に比べビーム照射量が 1/5 であるため、同程度の収量に関わらず統計誤差は大きく見積もられている。

陰極形状	$V_G(V)$	$V_A(V)$	収量(counts)	誤差(counts)
コの字型	30	180	3045	152
コの字型	25	325	3152	79
平行平板型	25	325	3058	55

#### 4.3 まとめ

原子番号の近い軽元素である O と N を定量分析するため、HIERDA の一つである  $\Delta E$ - $E$  ERDA を開発した。検出器であるガス電離箱は、AMS で運用されているものを参考にし、遷移金属酸窒化物  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  中の O と N を定量分析できるよう設計した。開発したガス電離箱を用いて  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  薄膜の HIERDA 測定を行ったところ、N と O を分離、識別でき、組成分析も統計誤差の範囲内で化学量論組成と一致することを確認した。開発したガス電離箱は電離電子の検出効率向上を図り、陰極形状をコの字型としている。しかし、各電極に対する印加電圧と出力波高依存性を観察したところ、コの字型陰極ではグリッドにより電離電子が回収されやすいことが判明した。電離電子がグリッドに回収されると反跳粒子の信号を数え落とす可能性がある。そこで、 $\text{SrTiO}_3$  基板中 O の定量結果から、コの字型陰極と平行平板型陰極の定量性について調査した。結果、印加電圧や電極形状により出力波高のゲインは大きく変化するが、定量性は統計誤差の範囲内で変化しないことが確認できた。

#### 4.4 参考文献

- [1] SIMION <<http://simion.com/>>.
- [2] 山崎文男 近角聡信 : 『実験物理学講座 26』 共立出版(1973).
- [3] H. Matsuzaki, M. Tanikawa, K. Kobayashi, S. Hatori, Nucl. Instr. Meth. B 172 (2000) 218.
- [4] A. M. Müller, A. Cassimi, M. Döbeli, M. Mallepell, I. Monnet, M. J. Simon, M. Suter, H.-A. Synal. Nucl. Instr. Meth. B 269 (2011) 3037.
- [5] M. M. Fowler, R. C. Jared, Nucl. Instr. Meth. 124 (1975) 341.

## 第5章 複数重元素定量に向けた PIXE のより高精度な較正方法

PIXE では、プローバイオンによって生成された内殻電子の空孔を外殻電子が埋める際に生じる特性 X 線をエネルギー分析する。特性 X 線のエネルギーは元素固有の値を示し、原子番号が隣同士の重元素間でもそのエネルギー差は多くの場合において検出器の分解能より大きい。また、発生した試料深さに X 線エネルギーは依存しない。そのため、RBS では困難であった原子番号が隣同士の重元素間でも同時分析が可能となる。本章では、より高精度な定量分析のために開発した相対補正因子  $h$  factor について記述する。

### 5.1 絶対補正因子 $H$ factor の概要

PIXE スペクトルのシミュレーションソフトとして GUPIX は広く用いられている[1]。GUPIX 上ではイオン化微分断面積 $\sigma(Z, E)$ 、蛍光収率 $\omega(Z)$ といった物理定数の誤差を緩和するため  $H$  factor を補正因子として設定できる。対象元素 $el$ に対する  $H$  factor は式 I.5.1-1 として定義される。

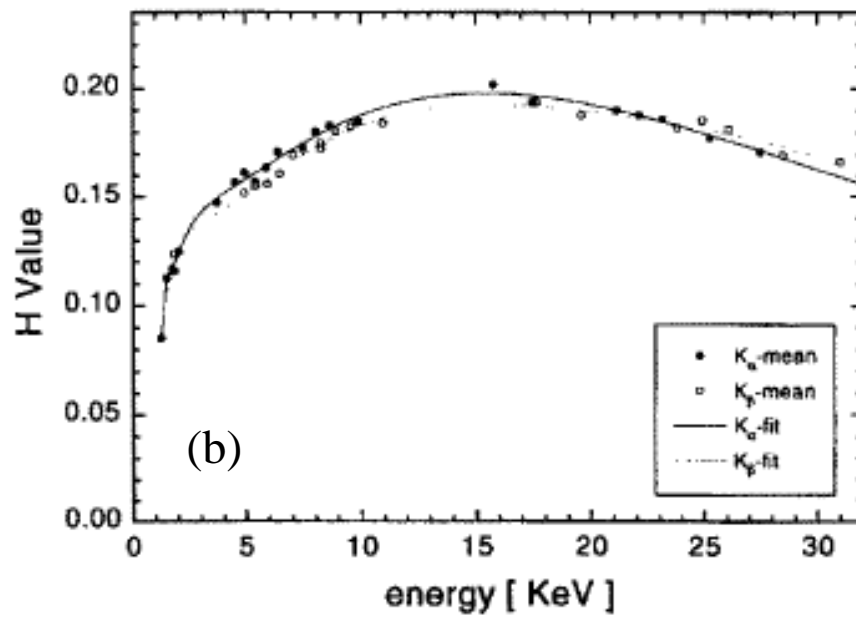
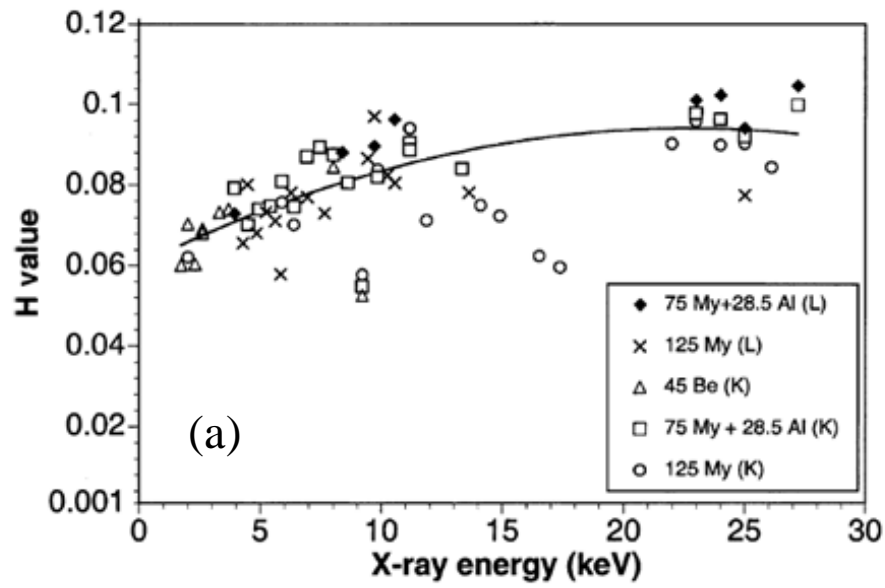
$$H_{el} = f_Q \cdot \Omega = \Omega \cdot \frac{A_{PIXE}(el)}{A(el)} \quad \text{式 I.5.1-1}$$

ここで、 $f_Q$  はビームドーズ量を実測値から真の値に変換するための補正項、 $A_{PIXE}(el)$  は GUPIX から求めた面密度、 $A(el)$  は標準試料における対象元素 $el$ の真の面密度である。そのため、GUPIX 上で特性 X 線の収量 $I$ は式 I.2.2.3-4 より式 I.5.1-2 と書き換えることができる。

$$I(el) = Q \cdot \varepsilon(el) \cdot t(d, el) \cdot Y(el) \cdot A(el) \cdot H_{el} \quad \text{式 I.5.1-2}$$

式 I.5.1-1 及び式 I.5.1-2 から、 $H_{el}$  は実験値であるビーム照射量 $Q$ 、吸収体透過率 $t(d, el)$ 、検出立体角 $\Omega$ に依存することが分かる。そのため、 $H_{el}$  を高精度で決定するためには、これら実験値を正確に評価する必要がある。吸収体透過率 $t(d, el)$ を評価する際は、式 I.2.2.3-5 より吸収体の厚みを正確に見積もることが重要となる。吸収体は通常マイラー膜が用いられ、特性 X 線のバックグラウンドとなる二次電子やプローバイオンによる制動輻射由来の連続 X 線の減衰を目的とし、検出器前方に設置される。吸収体の厚みは試料組成が既知の標準試料を測定することで正確に求めることが出来る。

図 I.5.1-1 は(a)A. Shariff *et al.* および(b)A. Walloanos *et al.* によって報告された  $H_{el}$  factor の値( $H_{el}$  value)を、X 線エネルギーの関数として示している[2,3]。図 I.5.1-1 から  $H_{el}$  value は X 線のエネルギーに依存し、実験装置によってもその傾向が異なることが分かる。 $H_{el}$  value は PIXE スペクトルが GUPIX 上で再現できていれば、 $f_Q=1$  となり  $H_{el}$  value は検出立体角 $\Omega$ と同じ値を示す。つまり、実験値ビーム照射量 $Q$ 、吸収体透過率 $t(d, el)$ 、検出立体角 $\Omega$ が正確に評価されていれば、一定の値となる。しかし、実際には実験値ビーム照射量 $Q$ 、吸収体透過率 $t(d, el)$ 、検出立体角 $\Omega$ の高精度な評価は難しく、測定ごとに大きな誤差を持つ。そのため、 $H_{el}$  value 自身の誤差も 5~10%と大きくなり、その値は一定にならない[2-4]。そのため、 $H_{el}$  value を用いて定量分析する際は、数多くの元素に対して  $H_{el}$  value を求め、その応答関数を実験系ごと評価する必要がある。



図I. 5.1-1. (a)A. Shariff *et al.*および(b)A. Walloanos *et al.*によって報告された $H_{el}$  factorの値( $H_{el}$  factor)に対するX線エネルギー依存性。

## 5.2 相対補正因子 $h$ factor の概要

PIXE 測定において、特性 X 線の収量から直接的(絶対的)に対象元素の密度を求めるためには、ビーム照射量、検出立体角といった実験値の正確な評価が必要となる。しかし、これら実験値の評価は難しく、絶対補正因子  $H_{el}$  factor を用いても PIXE の定量誤差は 5~10% と悪い。そこで、特性 X 線収量の絶対値ではなく、収量比である相対値から組成評価を行うことで、高精度な測定が困難な実験値を用いることなく定量分析が可能な解析法を考案した。

相対補正因子  $h$  factor は特性 X 線収量の絶対値ではなく、収量比である相対値から補正因子を求める。相対補正因子  $h$  factor を含む対象元素  $el$  と参考元素  $ref$  の収量比は式 I.5.2-1 で表される。

$$\begin{aligned} \frac{I(el)}{I(ref)} &= \frac{Q \cdot \Omega \cdot \varepsilon(el) \cdot t(d, el) \cdot Y(el) \cdot A(el)}{Q \cdot \Omega \cdot \varepsilon(ref) \cdot t(d, ref) \cdot Y(ref) \cdot A(ref)} h_{el/ref} \\ &= \frac{\varepsilon(el) \cdot t(d, el) \cdot Y(el) \cdot A(el)}{\varepsilon(ref) \cdot t(d, ref) \cdot Y(ref) \cdot A(ref)} h_{el/ref} \end{aligned} \quad \text{式 I.5.2-1}$$

式 I.5.2-1 から、同スペクトル上の対象元素  $el$  と参考元素  $ref$  の収量  $I$  の比は、ビーム照射量  $Q$  や検出立体角  $\Omega$  に依存しないことがわかる。そのため、 $h_{el/ref}$  factor の値( $h_{el/ref}$  value)にはこれら実験値の誤差は伝播せず、 $H_{el}$  value に比べ誤差を小さくすることが可能となる。本研究では、PIXE で測定する試料をあらかじめ RBS 測定を用いて定量分析することで、組成が既知な標準試料とした。そのため  $h_{el/ref}$  factor は、

$$h_{el/ref} = \frac{A_{PIXE}(el)}{A_{PIXE}(ref)} \cdot \frac{A_{RBS}(ref)}{A_{RBS}(el)} \quad \text{式 I.5.2-2}$$

と表される。GUPIX では、ビーム照射量、検出立体角などの実験条件や、測定対象となる元素を設定することで、実験値をシミュレートし、面密度を得ることができる。そのため、設定した実験条件が真の実験条件と同じであれば、GUPIX から求めた面密度比は RBS で求めたものと同じになり、 $h_{el/ref}$  value は 1 になる。これは PIXE での定量分析において、補正の必要がないことを意味する。

$h_{el/ref}$  value を求める際、対象元素  $el$  と参考元素  $ref$  の 2 種類の元素を含んだ標準試料が必要となる。一方で、標準試料中の 2 種類の元素は、RBS 測定で定量分析するため、この 2 種類の元素は原子番号が離れている必要がある。つまり、原子番号が近い対象元素  $el$  と参考元素  $ref$  は直接  $h_{el/ref}$  value を求めることが出来ない。このような場合には、式 I.5.2-3 のように複数の  $h_{el/ref}$  value を用いて、間接的に  $h_{el/ref}$  value を求めることが出来る。

$$\begin{aligned} h_{el/ref} &= h_{el/ref'} \cdot h_{ref'/ref} \\ &= \frac{A_{PIXE}(el)}{A_{PIXE}(ref')} \cdot \frac{A_{RBS}(ref')}{A_{RBS}(el)} \cdot \frac{A_{PIXE}(ref')}{A_{PIXE}(ref)} \cdot \frac{A_{RBS}(ref)}{A_{RBS}(ref')} \\ &= \frac{A_{PIXE}(el)}{A_{PIXE}(ref)} \cdot \frac{A_{RBS}(ref)}{A_{RBS}(el)} \end{aligned} \quad \text{式 I.5.2-3}$$

ここで参考元素  $ref'$  は、対象元素  $el$  と参考元素  $ref$  とも原子番号が離れており、どちらの元素とも RBS 測定した際に信号が重ならず、定量分析できる元素を選ぶ必要がある。実際に原子番号が近い元素を組成評価する際は、式 I.5.2-3 を用いて対象となる元素同士の  $h_{el/ref}$  value を求めた。

### 5.3 PIXE ビームラインの概要

PIXE 測定は K. U. Leuven における 5SDH-2 ペレトロン加速器にて行った。加速器及びビームラインの写真を図 I.5.3-1 に示す。プローブイオンは  $1.5 \text{ MeV H}^+$  を使い、実験時に試料に照射されるビーム強度は  $5\sim 30 \text{ nA}$  (ビーム径:  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ ) である。図 I.5.3-2 は試料を設置し、ビーム照射を行う測定用チェンバー内部の写真と概略俯瞰図である。実験では Canberra ULEGE detector(CUL0035)(以後 Ge 検出器)を用いて X 線のエネルギー分析を行った。使用した Ge 検出器特性の詳細を表 I.5.3-1 にまとめた。実験時には Ge 検出器を液化窒素で冷却し、 $+500 \text{ V}$  のバイアスを印加した。

Ge 検出器の前方には窒化ホウ素でできた筒(以後 BN チューブ)を置き、BN チューブと Ge 検出器の間にはマイラー膜を設置した。これにより試料で散乱した  $\text{H}^+$  がチェンバー内壁に当たった際に放出される X 線(チェンバー構成元素である Fe、Cr、Ni などの特性 X 線)や制動輻射による連続 X 線の強度を減衰させた。軽元素で構成された BN チューブを用いた理由として、試料から放出された X 線がチューブに照射されることによって副次的に放出される X 線のエネルギーを抑えることが挙げられる。低エネルギーの X 線は、BN チューブと Ge 検出器の間に設置されたマイラー膜で減衰しやすいため、ノイズとして検出器で検出されることを抑えることができる。

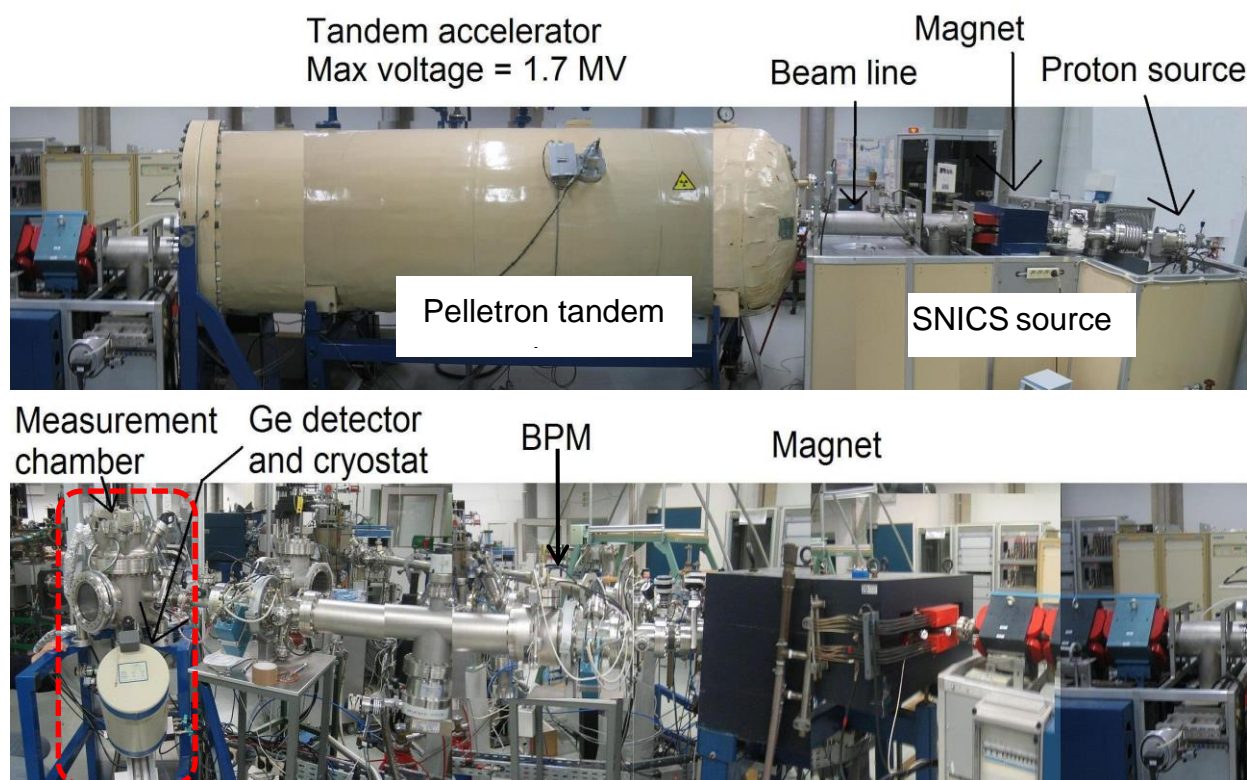


図 I. 5.3-1. K. U. Leuven における 5SDH-2 ペレトロン加速器及びビームラインの写真。

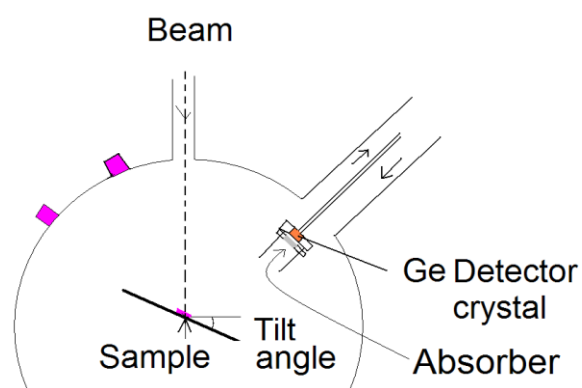
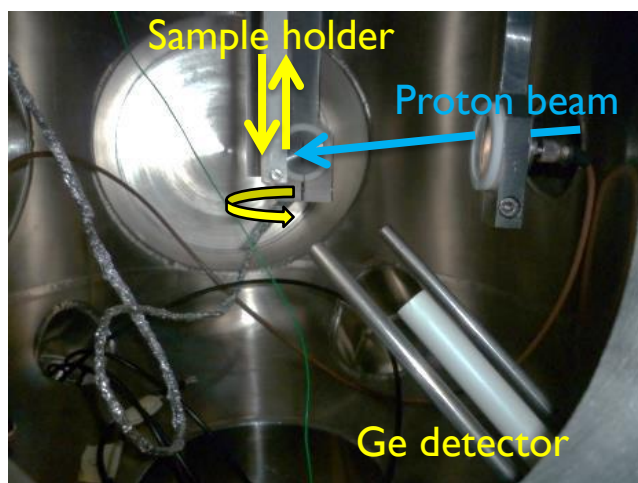


図 I.5.3-2. 測定用チェンバー内部の写真と概略俯瞰図。

表 I.5.3-1. 使用した Ge 検出器特性の詳細。

検出器特性	単位	値
有効面積	mm <sup>2</sup>	30
Ge 結晶の厚み	mm	5
窓-Ge結晶間の距離	mm	5
窓の構成元素	-	Be
窓の厚み	μm	25.4

#### 5.4 吸収体の厚み評価

高精度に  $h_{el/ref}$  value を決定するためには、吸収体の膜厚 $d$ を正確に評価し、各 $t(d, Z)$ を正確に見積もることが重要である。そこで、RBS測定で面密度を評価したCu(20 nm)/TiN(20 nm)/SiO<sub>2</sub>(100 nm)/Si sub.を用い、吸収体であるマイラーの膜厚を評価した。式 I.2.2.3-5 から直接的に吸収体の膜厚 $d$ を求めようとすると、試料に照射されたビーム照射量を正確に見積もる必要があり、高精度な膜厚 $d$ の評価は困難である。そこで、吸収体使用時、不使用時の PIXE スペクトルを取得し、各条件における Cu と Ti の透過率の比 $I_{Ti}^{x=d}/I_{Cu}^{x=d}$ 及び $I_{Ti}^{x=0}/I_{Cu}^{x=0}$ から吸収体の膜厚 $d$ を求めることで、ビーム照射量の誤差による膜厚への影響を無視した。 $I_{Ti}^{x=d}/I_{Cu}^{x=d}$ 及び $I_{Ti}^{x=0}/I_{Cu}^{x=0}$ から式 2.2.4-5 を参考に式変形すると、式 I.5.4-1 のように吸収体の膜厚 $d$ が求まる。

$$\begin{aligned} \frac{I_{Ti}^{x=d}}{I_{Cu}^{x=d}} / \frac{I_{Ti}^{x=0}}{I_{Cu}^{x=0}} &= \frac{I_{Ti}^{x=d}}{I_{Ti}^{x=0}} / \frac{I_{Cu}^{x=d}}{I_{Cu}^{x=0}} = \frac{t_{Ti}(\hbar\omega)}{t_{Cu}(\hbar\omega)} = \frac{\exp[-\mu_{Ti}(\hbar\omega) \cdot d_{Mylar}]}{\exp[-\mu_{Cu}(\hbar\omega) \cdot d_{Mylar}]} \\ &= \exp[(-\mu_{Ti} + \mu_{Cu}) \cdot \rho_{Mylar} \cdot d_{Mylar}] \\ \leftrightarrow d_{Mylar} &= \frac{1}{(-\mu_{Ti} + \mu_{Cu}) \cdot \rho_{Mylar}} \ln \frac{I_{Ti}^{x=d}}{I_{Cu}^{x=d}} / \frac{I_{Ti}^{x=0}}{I_{Cu}^{x=0}} \end{aligned} \quad \text{式 I.5.4-1}$$

ここで、 $\mu_{Ti}$ は Ti-K $\alpha$  ( $\hbar\omega=4.51$  keV)における質量減衰係数(cm<sup>2</sup>/g)、 $\mu_{Cu}$ は Cu-K $\alpha$  ( $\hbar\omega=8.05$  keV)における質量減衰係数(cm<sup>2</sup>/g)、 $\rho_{Mylar}$ は吸収体の質量密度(g/cm<sup>3</sup>)である。図 I.5.4-1 は吸収体不使用時、使用時の PIXE

スペクトルである。吸収体不使用時の Ti と Cu の信号量比 $\frac{I_{Ti}^{x=0}}{I_{Cu}^{x=0}} = 0.530$  に対し、吸収体使用時の信号比は $\frac{I_{Ti}^{x=d}}{I_{Cu}^{x=d}} =$

0.379 となり、エネルギーの低い Ti-K $\alpha$ の信号量が Cu-K $\alpha$ の信号量より、より減衰していることが分かる。計算の結果、測定したマイラー膜厚は75.4  $\mu\text{m}$  となり、統計誤差から見積もった膜厚の誤差は1.3  $\mu\text{m}$  であり、公称値 78  $\mu\text{m}$  より実際の膜厚は小さくなることが分かる。



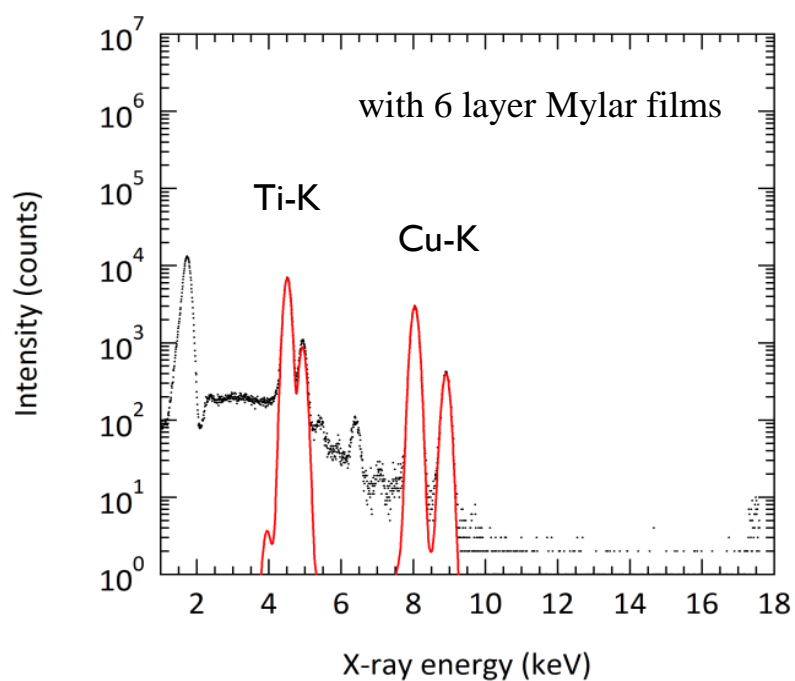
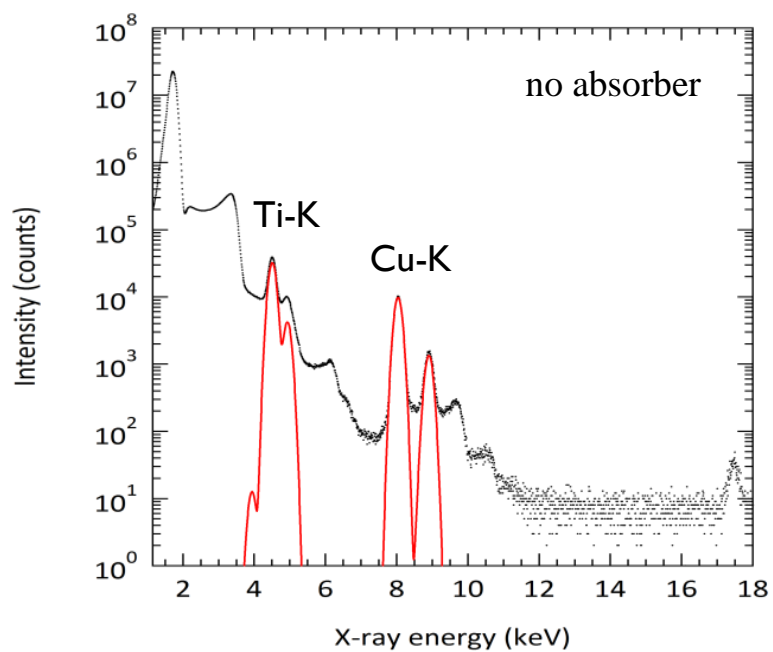


図 I. 5.4-1. 吸収体不使用時、使用時に 1.5 MeV  $H^+$  を用いて Cu(20 nm)/TiN(20 nm)/SiO<sub>2</sub>(100 nm)/Si sub.を測定した際の PIXE スペクトル。

### 5.5 $h_{Ti/Cu}$ factor の導出

ここでは実際に Ti と Cu について  $H_{el}$  factor 及び  $h_{el/ref}$  factor の値を見積もり、相対補正因子  $h_{el/ref}$  factor の誤差が絶対補正因子  $H_{el}$  factor に比べどれだけ改善されるか検証する。図 I.5.5-1 はそれぞれ RBS と PIXE で Cu(19 nm)/TiN(21 nm)/SiO<sub>2</sub>(100 nm)/Si sub.を測定した際の各スペクトルを示している。図 I.5.5-1(a)の RBS 測定で見積もられた各面密度および誤差は、 $A_{RBS}(Ti)=84.6 \pm (0.28 \text{ or } 2.0) (10^{15} \text{ at./cm}^2)$ 、 $A_{RBS}(Cu)=155.3 \pm (0.29 \text{ or } 3.4) (10^{15} \text{ at./cm}^2)$ となる。ここで括弧内の各誤差は、統計誤差のみで評価した誤差、および統計誤差+ビーム照射量の誤差から評価した誤差を表している。ビーム照射量の誤差は、面積比 $A_{RBS}(Ti)/A_{RBS}(Cu)$ をとると無視することが出来るため、 $h_{el/ref}$  factor 導出時には各面密度の誤差は統計誤差にのみ依存する。図 I.5.5-1(a) 及び図 I.5.5-1(b)から求めた各  $H_{el}$  factor 及び  $h_{el/ref}$  factor を表 I.5.5-1 に示す。 $h_{Ti/Cu}$  はほぼ 1 であるため各元素の収量比は GUPIX 上でよく再現できていることが分かる。一方で、各元素収量から直接的に求めた  $H_{Ti}$  および  $H_{Cu}$  は互いに約 30%ずれている。理想的には  $H_{el}$  factor は立体角と同値になるが、実際には  $H_{el}$  factor は定数にならないことが分かる。また  $H_{el}$  factor のそれぞれの誤差は 2%であるのに対し、 $h_{Ti/Cu}$  は 0.8%となり倍以上の向上が見られる。これは RBS および PIXE においてそれぞれ収量比をとることで、装置由来の誤差を無視できることに起因する。

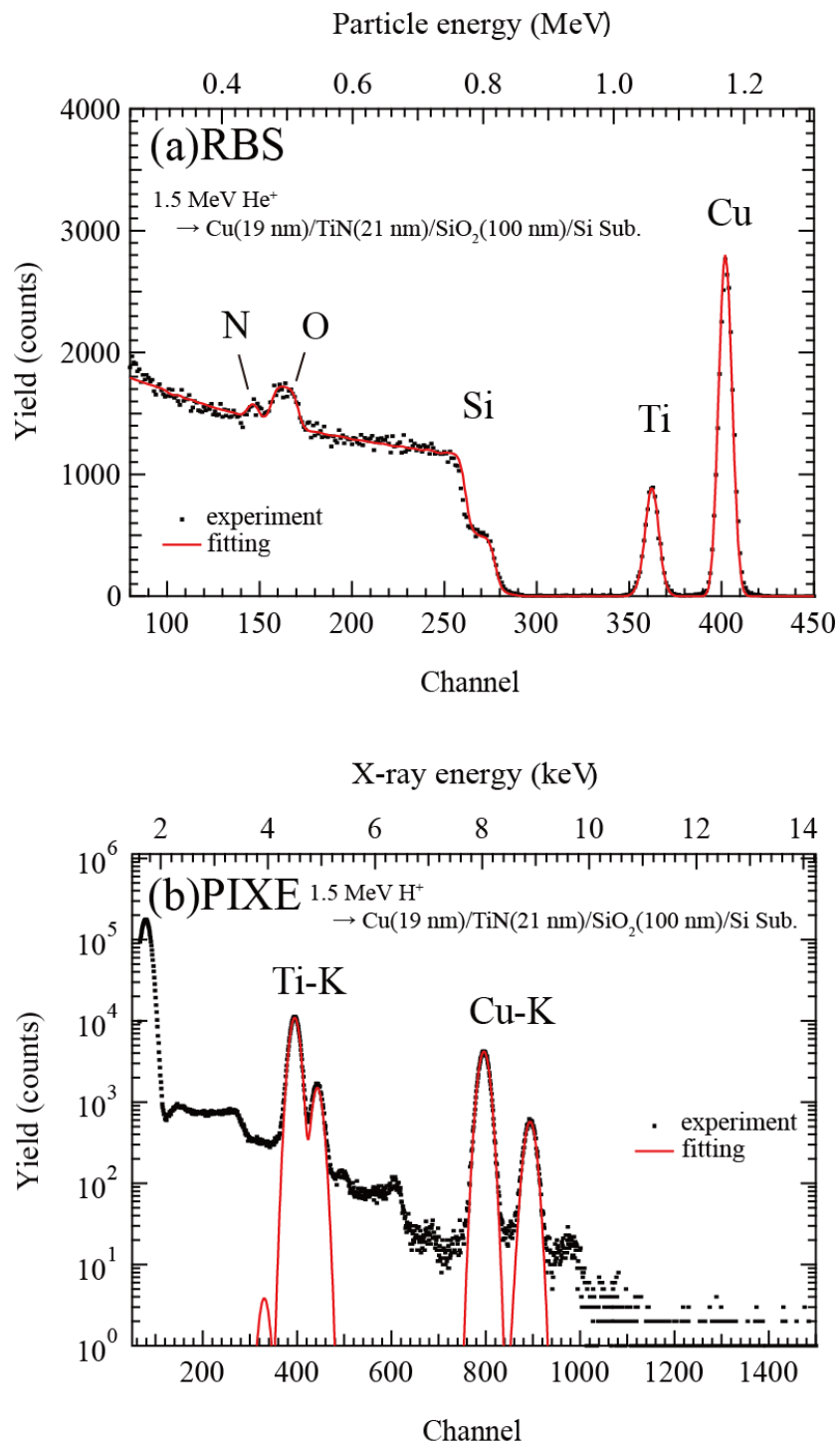


図 I. 5.5-1. RBS と PIXE で Cu(19 nm)/TiN(21 nm)/SiO<sub>2</sub>(100 nm)/Si sub.を測定した際の各スペクトル。

表 I. 5.5-1. 図 I.5.5-1(a)及び図 I.5.5-1(b)から求めた各  $H_{el}$  factor 及び  $h_{el/ref}$  factor の一覧。

$H_{Ti}$	$H_{Cu}$	$h_{Ti/Cu}$
$(4.9 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	$(5.1 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	$0.970 \pm 0.008$

## 5.6 参考文献

- [1] J. A. Maxwell, W. J. Teesdale and J. L. Campbell, Nucl. Instr. Meth. B 95 (1995) 407.
- [2] Asad Shariff, Karin Bülow, Mikael Elfman, Per Kristiansson, Klas Malmqvist, and Jan Pallon. Nucl. Instr. Meth. B 189 (2002) 131.
- [3] A. Wallianos, P. Arndt, M. Maetz, T. Schneider, K. Traxel, Nucl. Instr. Meth. B 130 (1997) 144.
- [4] M. Roumie, B. Nsouli, K. Zahraman, A. Reslan, Nucl. Instr. Meth. B 219-220 (2004) 389.

## 第6章 $h$ factor の傾向、誤差についての考察

$H_{el}$  factor の値は特性 X 線のエネルギー、測定元素に依存する。そのため、高精度な定量評価には特性 X 線のエネルギーに対する  $H_{el}$  factor の応答関数を評価する必要がある。一方で、 $h_{el/ref}$  factor はビームドーズ量、立体角といった実験誤差に依存しないため、元素間の違いは  $H_{el}$  factor に比べ小さいことが予測される。しかし、 $h_{el/ref}$  factor と特性 X 線のエネルギーの関係は未だに報告されていない。そこで、Ti から Au までの各  $h_{el/ref}$  factor を求め、対象元素や特性 X 線のエネルギーに対する  $h_{el/ref}$  factor の傾向、および誤差について考察した。

### 6.1 Ti から Au までの $h_{el/Cu}$ value の傾向、誤差

GUPIX 上における実験条件が真の実験条件をよく再現していれば  $h_{el/ref}$  factor は 1 となる。仮に全元素の  $h_{el/ref}$  factor が 1 であれば、PIXE 分析において 2 元素の収量比から定量分析する際は特に補正が必要ないことを意味する。これは補正因子を用いなければ定量性が確保できない PIXE 分析を、極めて簡便、かつ高精度な定量分析にすることができる。一方で、 $h_{el/ref}$  factor の参考元素を Pt とした場合、 $h_{el/ref}$  factor は 1 から 10% 程度はずれる[1]。これは PIXE で求めた対象元素、参考元素の面密度が、RBS で求めた面密度に対し、それぞれ過大評価、過小評価されたことに起因する問題である。PIXE で求めた面密度比は、検出器の検出効率、マイラー膜の透過率および X 線発生微分断面積に依存する。そのため、各パラメータの誤差は面密度比に伝播し、RBS で求めた面積比からずれる。実際に、Pt の面密度は L 線から求めており、L 線のイオン化微分断面積の誤差は既述の通り十分に大きい。そこで、 $h_{el/ref}$  value の傾向を調査する際は、K 線から参考元素の収量を求め、 $h_{el/ref}$  value の誤差を小さくする。Cu-K $\alpha_1$  のエネルギー 8.04 keV において、Ge 検出器の検出効率はよく調べられており、ほぼ 100% になる。また Cu は成膜が比較的容易で標準試料を作成しやすい。そのため、これらの理由を踏まえ Cu を参考元素とした。Cu と原子番号が近く、RBS で組成評価が行えない元素は、Ti などの他の元素を参考元素として一旦求め、式 I.5.2-3 を用い  $h_{el/Cu}$  value を評価した。

図 I.6.1-1 は Ti から Au までの  $h_{el/Cu}$  value に関して原子番号を関数としてプロットした実験結果を示す。Ru(Z=44)より重元素についてはイオン化微分断面積が小さくなり、統計誤差を抑えるために長時間の測定が必要となる。そのため、重元素に関しては K 線よりイオン化微分断面積が大きい L 線から収量を求めている。図 I.6.1-1 を概観すると、 $h_{el/Cu}$  value は特に元素によって応答性が大きく変わることなく、全域にわたって 1 に近くなることが分かる。図 I.6.1-2 は測定対象とした特性 X 線のエネルギーを関数とした結果である。図 I.6.1-2 から、 $H_{el}$  factor の傾向とは異なり、 $h_{el/Cu}$  value は特性 X 線のエネルギーに大きく依存せず 1 に近くなる。各  $h_{el/Cu}$  value の 1 からのずれは 6% であり、 $h_{el/Cu}$  value は 6% の誤差を有することが分かった。K 線のイオン化微分断面積の誤差(1~3%)、及び蛍光収率(~5%)の誤差を踏まえると、 $h_{el/Cu}$  value の誤差は主に GUPIX 上で収量計算する際に必要となる上記物理定数の誤差に支配されると考えられる。

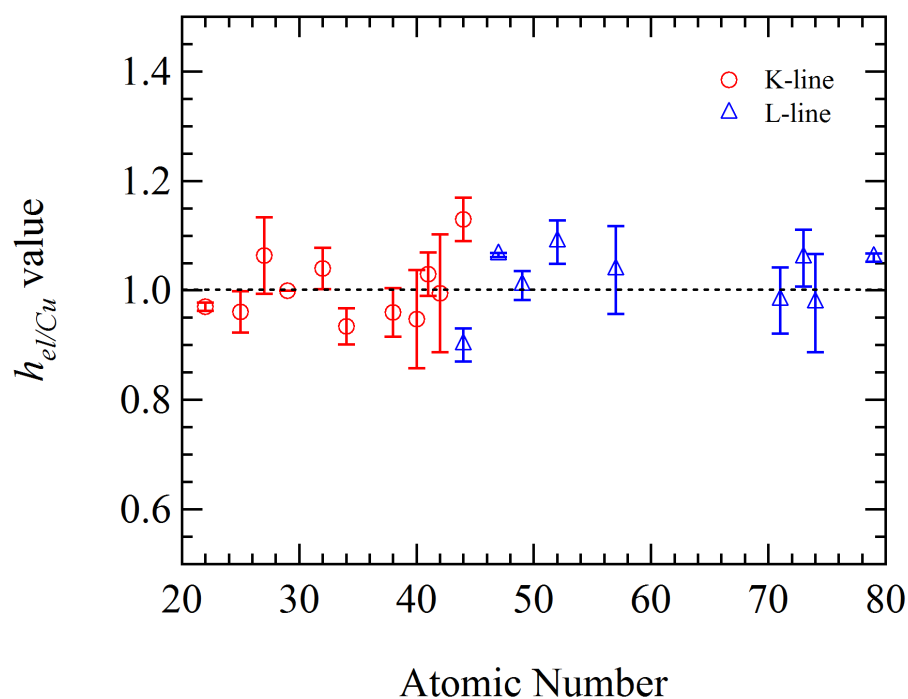


図 I. 6.1-1. Ti から Au の  $h_{el/Cu}$  value に関して原子番号を関数としてプロットした実験結果。K 線(赤)及び L 線(青)の収量から求めた結果をそれぞれ示す。

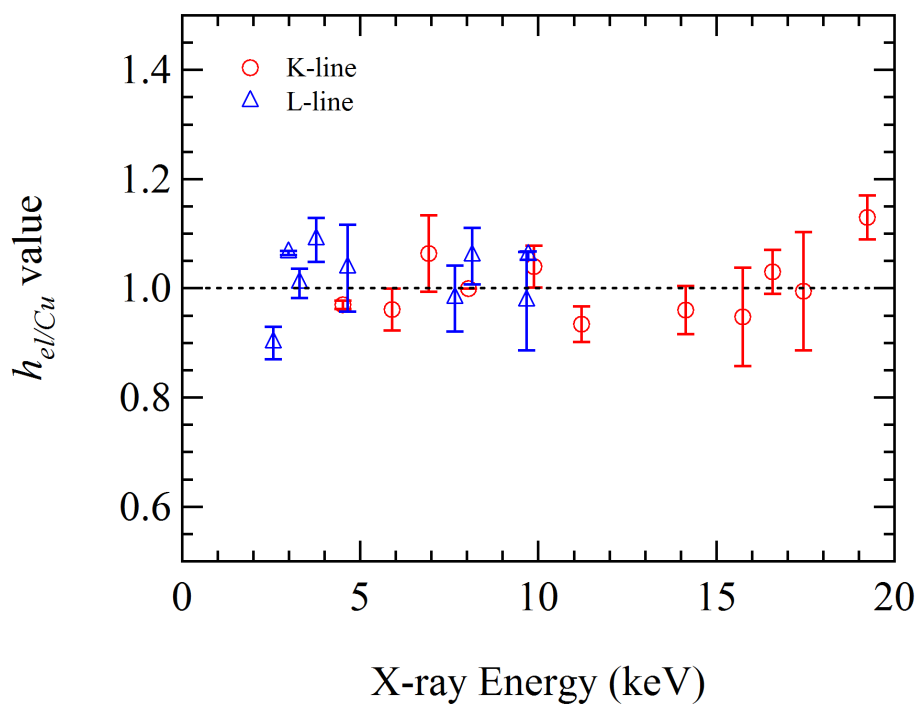


図 I. 6.1-2. Ti から Au の  $h_{el/Cu}$  value に関して特性 X 線エネルギーを関数としてプロットした実験結果。K 線(赤)及び L 線(青)の収量から求めた結果をそれぞれ示す。

## 6.2 まとめ

PIXE の定量精度は正確な値の決定が困難な装置由来の誤差により悪化する。定量精度を改善するために標準試料を用いた較正が不可欠であり、GUPIX 上では PIXE スペクトル収量の絶対値から求める絶対補正因子  $H_{el}$  factor の誤差が定量精度に強く影響する。一方で、 $H_{el}$  factor の精度は装置由来の誤差に依存し、また元素ごとに値は大きく異なる。そのため、測定対象元素全域にわたってその応答性を確認することが必要不可欠である。そこで、2 元素の PIXE スペクトル収量および RBS スペクトル収量の相対値から求める相対補正因子  $h_{el/ref}$  factor を開発した。 $h_{el/ref}$  factor を用いることで、補正因子自体の誤差を  $H_{el}$  factor にくらべ倍以上改善し、その応答性も誤差 6% の範囲で一定になることを示した。これは PIXE スペクトルの相対値から定量分析を行えば、補正なしでも定量誤差 6% で組成分析が可能なことを示す。

## 6.3 参考文献

- [1] J. Meersschant, J. Carbonel, M. Popovici , Q. Zhao, A. Vantomme, W. Vandervorst. Nucl. Instr. Meth. B 331 (2014) 65.
- [2] David D. Cohen, Jagoda Crawford, Rainer Siegele, Nucl. Instr. Meth. B 363 (2015) 7.

## 第II部

### 第1章 水素観察に向けた高分解能 ERDA ビームラインの開発、および水素検出の高感度化に至った研究背景

#### 1.1 研究背景

ERDA はイオンビーム分析の中でも数少ない水素の深さ分析が可能な分析法である。コンベンショナルな ERDA では比較的短時間で水素の組成評価を行うことができ、その深さ分解能は一般的に 10~20 nm である。ERDA の深さ分解能は試料中におけるプローブイオン、反跳粒子の阻止能に依存するが、大部分は半導体検出器のエネルギー分解能によって決まる[1]。そのため、膜厚 10 nm 以下の深さ分析は困難である。一方で、水素の深さ分布をサブ nm スケールで観察する需要は、半導体分野、燃料電池分野を中心に増加傾向にある。

半導体分野では、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  や  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  を用いた電界効果コンデンサの一種である MOSFET (metal oxide semiconductor field effect transistor)の性能に水素が大きく影響を及ぼす[2,3]。 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面には格子定数の違いから未結合手(ダングリングボンド)が多数存在し、界面特性を悪化(界面準位密度を増大)させる。界面特性は MOSFET におけるキャリア移動度、高速動作などの性能に大きく影響する。界面特性の改善には、界面ダングリングボンドを水素原子で終端し、電氣的に中性化する処理が広く用いられている。こうした中、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  を用いた MOSFET は高速化のためにゲート酸化膜の薄膜化が至上命題であり、現在では膜厚 1 nm[4]を下回るものが報告されるなど、薄膜化の進歩は著しい。一方で、薄膜化によってリーク電流の増大や信頼性の問題が生じ、これらの原因の一つとして界面水素結合の切断、欠陥化が考えられている[5]。また、 $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  界面においても、水素はダングリングボンドを終端し、界面特性の向上が期待される[6,7]。一方で、水素添加により負の固定電荷である炭酸イオンが界面に生じる計算結果が報告されている[8]。このように酸化膜中の水素は MOSFET の性能を良くも悪くもするため、その挙動を観察し各問題と関連づけることが、MOSFET 性能の向上のために重要である。

サブ nm スケールの水素観察には、二次イオン質量分析法(secondary ion mass spectrometry: SIMS)、高エネルギー分解能型 ERDA(high-resolution ERDA: HERDA)[9]が有効である。SIMS は、装置系がコンパクトでかつ安価で済むため、広く材料研究に用いられている。また、バルク中水素に対する検出限界が  $10^{18}\sim 10^{19}$  at./ $\text{cm}^3$ [10,11]と、界面欠陥密度と同程度であり直接水素密度と欠陥密度の関係を観察することが出来る。一方で、SIMS ではプローブイオンが低エネルギーイオンであることから、二次イオン検出効率が試料組成に影響され、定量化する際には標準試料が不可欠であるなど、定量性は優れない。また、試料構造が大きく変化する界面などでは二次イオン検出効率は著しく変化するため、絶対定量はまず困難である[12]。こうした試料組成、構造に測定結果が依存することをマトリクス効果といい、SIMS などスパッタリングを用いる定量分析では定量精度の悪化という観点から常に問題になる。

一方で、高エネルギーのプローブイオンを用いる HERDA では実験結果はマトリクス効果を受けない。そのため、SIMS では困難なマトリクスが著しく変化する表面、界面においても高い精度で定量分析することが可能である。しかし、HERDA において水素に関する検出限界は $\sim 10^{20}$  at./ $\text{cm}^3$ [13]と、酸化膜界面の水素密度( $\sim 10^{19}$  at./ $\text{cm}^3$ )を観察するには不十分である。そのため、検出限界向上が強く望まれている。



## 1.2 研究目的

HERDA は深さ分解能、定量性に極めて優れているが、酸化膜界面における水素観察には検出限界は不十分であり、さらなる向上が必要とされている。そこで本研究では、HERDA における主要バックグラウンドノイズとされる、1)位置敏感検出器(position sensitive detector: PSD)が作り出す暗電流によるノイズ、2)90 度分析電磁石でエネルギー分析されずに PSD に飛来する粒子(迷い粒子)によるノイズ、を低減することで水素の検出限界向上を目的とする。

暗電流は、PSD を構成している光電子増倍管(micro-channel plate: MCP)内外で発生した熱電子が MCP により増幅され検出されることに起因する。暗電流の収量はビーム照射、非照射時に関わらず測定時間にのみ依存して増加する。そのため、ビーム照射時のみ PSD から信号を取得することで、反跳水素の信号を取得しつつ、暗電流収量を低減することが可能となる。Hashimoto *et al.*は、反跳粒子が飛来した時のみ MCP-PSD を動作させることが可能な検出系(以後 coin-MCP と呼称する)を開発し、暗電流の収量を 1/20 にまで低減、ホウ素の検出限界を  $4 \times 10^{19}$  at./cm<sup>3</sup> (測定時間: 2000 sec) [14]まで向上させている。そのため水素観察においても、coin-MCP による暗電流低減により検出限界向上が期待できる。そこで、同システムを有する検出器を開発し、水素検出に対する性能を評価、検出限界向上を試みた。coin-MCP の開発、水素の検出限界の評価については第 3 章にて記述する。

迷い粒子は、プローブイオン照射によって生じた反跳粒子、もしくは散乱粒子が 90 度分析電磁石の内壁で散乱され、エネルギー分析されずに PSD で検出される粒子を指す。迷い粒子は散乱しながら PSD に飛来するため、迷い粒子のエネルギーはエネルギー分析された同元素の粒子に比べ小さくなる。そのため、PSD の前方に適当なマイラー膜を設置することで迷い粒子の侵入を防ぐことが可能である[14-16]。一方、迷い粒子を効率的に低減するためには試料ごとに迷い粒子の元素構成やエネルギーなどを調べる必要がある。本研究ではより効率的に迷い粒子を除去するため、エネルギー分析が可能な PSD の開発、性能評価を行った。詳細については第 4 章にて記述する。

## 1.3 参考文献

- [1] W. M. Arnoldbik, F. H. P. M. Habraken, Rep. Progr. Phys. 56 (1993) 859.
- [2] M. Schulz, Surface Sci. 132 (1983) 422.
- [3] E. H. Poindexter, Z. Naturforsch. 50a (1995) 653.
- [4] R. Chau, J. Kavalieros, B. Roberds, R. Schenker, D. Lionberger, D. Barlage, B. Doyle, R. Arghavani, A. Murthy, G. Dewey, IEEE international Electron Devices Meeting Technical Digest. (2000) 45-48.
- [5] K. Kato, Phys. Rev. B. 85 (2012) 085307.
- [6] T. Ohnuma, M. Iwasawa, H. Tsuchida, Materials Science Research Laboratory Rep.No.Q05016.
- [7] K. Fukuda, M. Kato, K. Kojima, J. Senzaki, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 2088.
- [8] Y. Ebihara, K. Chokawa, S. Kato, K. Kamiya, and K. Shiraishi, J. Appl. Phys. 100 (2012) 212110.
- [9] K. Kimura, K. Nakajima, H. Imura, Nucl. Instr. Meth. B 140 (1998) 397.
- [10] C. W. Magee and E. M. Botnick, J. Vac. Sci. Technol. 19 (1981) 47.
- [11] Z. Zhu, V. Shutthanandan and M. Engelhard, Surf. Interface Anal. 44 (2012) 232.
- [12] W. Vandervorst, F. R. Shepherd, Appl. Surf. Sci. 21 (1985) 230.

- [13] K. Kimura, K. Nakajima, S. Yamanaka, M. Hasegawa, and H. Okushi, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 1679.
- [14] H. Hashimoto, S. Fujita, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Sasakawa, K. Kimura, *Nucl. Instr. Meth. B* 273 (2012) 241.
- [15] H. Hashimoto, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Sasakawa, and K. Kimura, *Rev. Sci. Instr.* 82 (2011) 063301.
- [16] M. Nikko, K. Nakajima, K. Kimura, *Nucl. Instr. Meth. B* 354 (2015) 240.

## 第2章 従来型位置敏感検出器(MCP-PSD)を用いた HERDA の性能評価

ERDA による水素分析をより詳細に行うために、90 度分析電磁石と PSD を組み合わせた HERDA を開発した。本章では開発した HERDA ビームラインの概要、及び HERDA 測定結果を元に本ビームラインの性能評価について議論する。

### 2.1 開発した HERDA ビームラインについて

#### 2.1.1 ビームラインの概要

HERDA ビームラインは筑波大学研究基盤総合センター応用加速器部門 1MV タンデトロン加速器 D コースに構築した。図 II.2.1.1-1 はビームラインの模式図を示す。ビームラインはコンベンショナルな RBS/ERDA 用チェンバー、HERDA 用チェンバーを前後に連結した形となっている。HERDA 測定時に用いるプローブイオンは 500 keV  $^{16}\text{O}^+$ であり、反跳角 30 度で反跳した水素を分析できるよう、90 度分析電磁石と PSD を設置した。プローブイオンは 2 か所の 4 象限スリットで  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  に成形し、試料に対し入射角 75 度になるように照射した。試料に照射したプローブイオンのビーム照射量は、HERDA 用チェンバーの直前にあるチョッパーにて測定した。チョッパーは、直径 0.5 mm 程度の銅ワイヤー及びワイヤーを回転させるモーターで構成されており、プローブイオンに対し垂直に設置されている。実験時には、1 回転で 2 回プローブビームを遮るように回転させ、回転数は約 3 回転/sec とした。チョッパーに流れる電荷量は HERDA 用チェンバー後方のファラデーカップ(Faraday cup: FC)にて実験ごとに校正した。チョッパーの測定誤差はプローブイオンの種類やエネルギーによって異なるが、500 keV  $^{16}\text{O}^+$ の場合約 2%である。90 度分析電磁石の前方には 4 つの円筒状電極で構成された四重極レンズ(quadrupole lens: Q-lens)を設置し、キネマティックブロードニングによるビーム拡がりを抑制した。HERDA のエネルギー分解能はキネマティックブロードニングによるビーム拡がりに強く依存するため、その抑制が高エネルギー分解能化のために重要となる。Q-lens の詳細については、2.3 節で説明する。

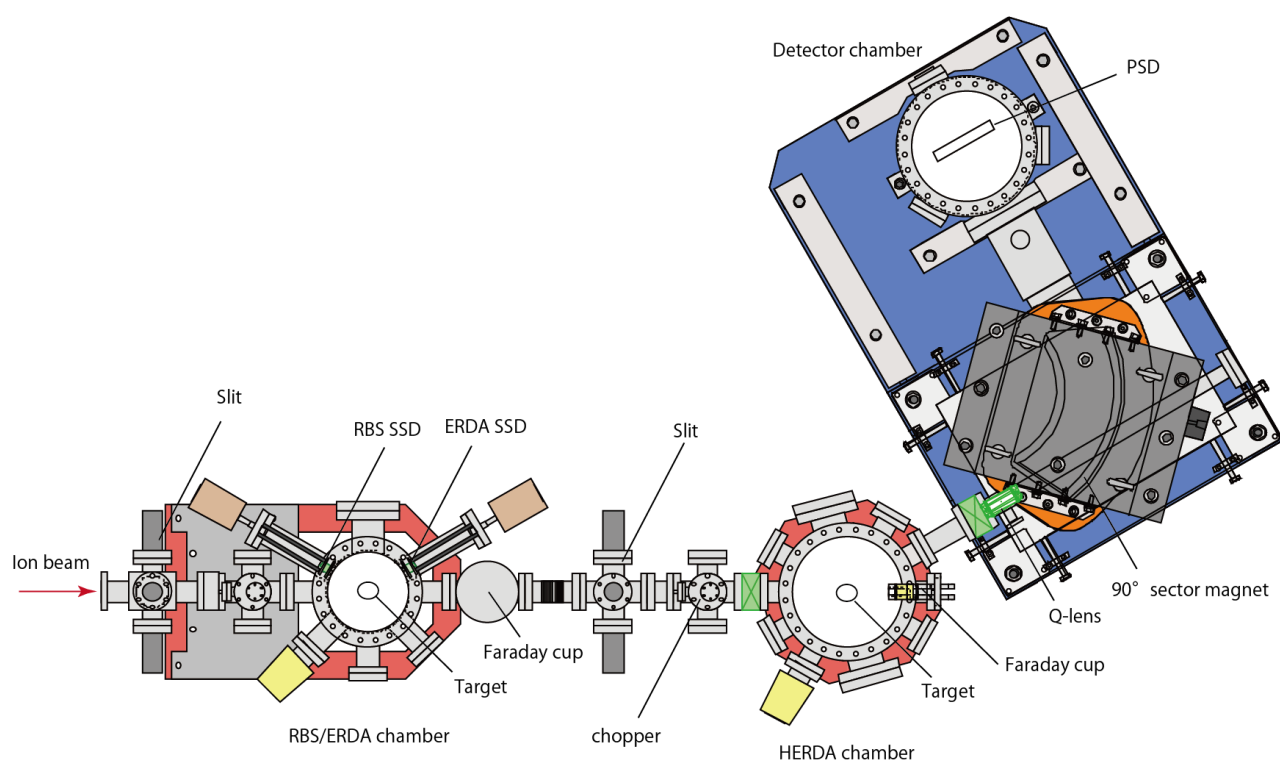


図 II. 2.1.1-1. 筑波大学 研究基盤総合センター 応用加速器部門 1MV タンデトロン加速器 D コースに構築した HERDA ビームラインの模式図。

### 2.1.2 検出器及び信号処理について

従来型 PSD は MCP と抵抗分割器で構成されており、荷電粒子が飛来した際、その飛来箇所を一次元位置分析できる。図 II.2.1.2-1 は従来型 PSD の正面写真及び MCP の模式図である。MCP は無数の穴が開いたセラミック製の板で、荷電粒子が穴の内壁に衝突すると複数の二次電子を放出する。内壁から放出された二次電子は、MCP 内部に形成された電場(MCP 両端の電位差: 約 2 kV)によって内壁との衝突、増幅を繰り返しながら、後方の抵抗分割器に誘導される。このようにネズミ算的に二次電子を増幅することで、素電荷である荷電粒子を検出することが可能となる。MCP の検出効率は、MCP の総面積における穴が占める面積の割合で決まり、約 60%とされる。

抵抗分割器は電荷が生成された際に両極端子に流れる電荷量から、電荷が生成された位置を分析する。ここで、図 II.2.1.2-2 中において、荷電粒子が飛来した際に抵抗分割器の両極端子に  $I_1$ 、 $I_2$  がそれぞれ流れたとする。 $I_1$ 、 $I_2$  は荷電粒子の検出位置からそれぞれの端子の距離  $x_1$ 、 $x_2$  および両極端子に流れた電荷量の和  $I_0$  ( $I_0 = I_1 + I_2$ ) から、以下の式 II.2.1.2-1, II.2.1.2-2 として表すことが出来る。

$$I_1 = \frac{x_2}{x_1 + x_2} I_0 \quad \text{式 II.2.1.2-1}$$

$$I_2 = \frac{x_1}{x_1 + x_2} I_0 \quad \text{式 II.2.1.2-2}$$

ここで  $x_1 + x_2 = \text{const.}$  であるため、 $I_1/I_0$  または  $I_2/I_0$  を観測することで、荷電粒子の検出位置を特定できる。抵抗分割器の両極端子から得られる出力信号は ORTEC 114 preamplifier にて増幅し、ORTEC 472A Spectroscopy Amplifier で成形した。片方の出力信号を ORTEC 551 Timing Single channel analyzer、ORTEC 416A Gate and Delay Generator に送ることで、コインシデンスイベントを取得する際のゲートとした。成形後の出力信号は ORTEC AD413A CAMAC Quad 8k ADC にて A/D 変換され PC に取り込まれる。ADC および MCA モジュールは CAMAC にて制御、信号処理した。

従来型 PSD の前方には、厚さ 0.5  $\mu\text{m}$  のマイラー膜を設置し、低エネルギーである迷い粒子の検出を抑えた。実際に、プローブイオンを 500 keV  $\text{C}^+$  とした際、H の HERDA スペクトルにおいて、9 keV 程度の C がバックグラウンドを増加させ、H の検出を困難にすることが報告されている[1]。そのため、プローブイオンが 500 keV  $\text{O}^+$  である場合も同様に、低エネルギーの迷い粒子が H 検出を困難にする可能性がある。

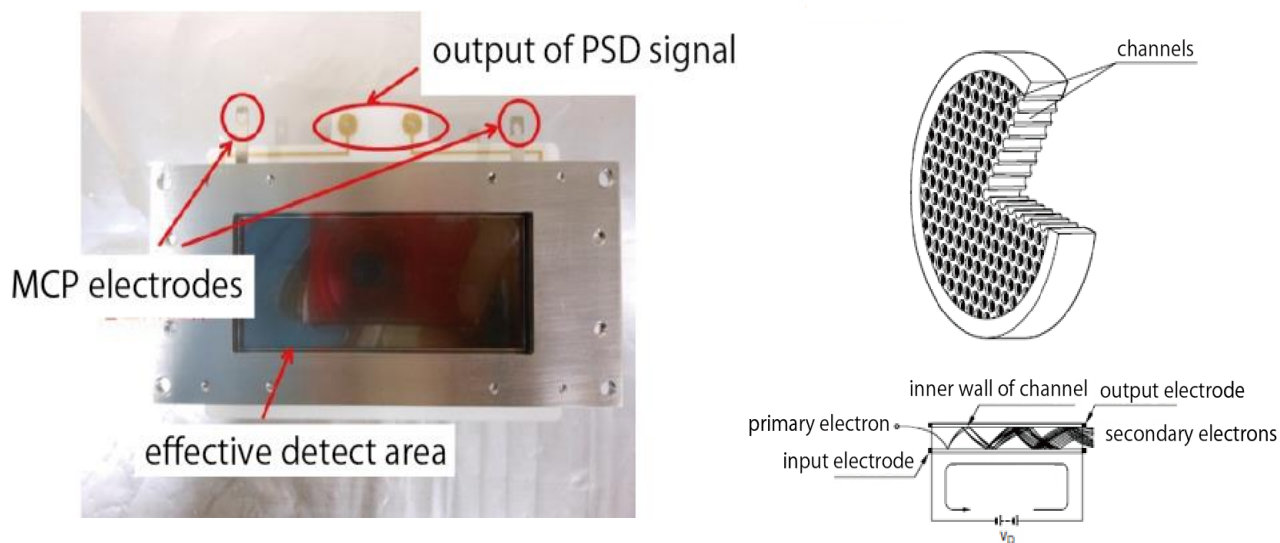


図 II. 2.1.2-1. 従来型 PSD の正面写真及び MCP の模式図。

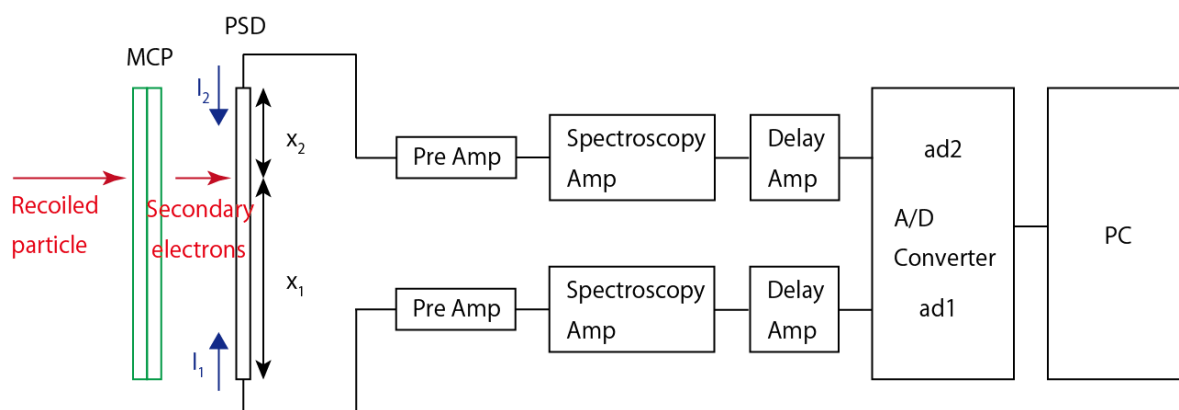


図 II. 2.1.2-2. 従来型 PSD の信号処理系の模式図。

## 2.2 標準試料(水素化アモルファスカーボン)について

水素の標準試料として、マイラー膜、カプトン膜(ポリイミド)が通常よく用いられる。一方で、これら絶縁膜はチャージアップしやすいため、安定して HERDA スペクトルを取得することが出来ない。そこで本実験では、水素化アモルファスカーボン(hydrogenated amorphous carbon: a-C:H)薄膜を RBS/ERDA 測定し、組成評価を行うことで標準試料として用いた。使用した a-C:H 薄膜は化学的気相法(chemical vapor deposition: CVD)であるプラズマ CVD 法で Si 基板上に成膜した。a-C:H 薄膜の組成は成膜時のメタン(CH<sub>4</sub> または CD<sub>4</sub>)、重水素の流量比によって決めることができ、軽水素のみならず重水素も混入できる。試料の提供先は茨城大学工学部機械工学科尾関研究室である。

試料の組成評価は筑波大学研究基盤総合センター応用加速器部門 1MV タンデトロン加速器 D コースにて行った。図 II.2.2-1 は RBS/ERDA 測定時の検出器配置など測定系を表している。RBS/ERDA 測定ではプローブイオンとして 2.5 MeV <sup>4</sup>He<sup>2+</sup>を用い、試料に対し入射角 75 度となるように照射した[2,3]。ビーム電流は 5~10 nA 程度である。図 II.2.2-2 は成膜条件である流量比 CH<sub>4</sub> 100%で作成した a-C:H(*t*=200 nm)薄膜の RBS/ERDA 測定結果である。図中青線はスペクトル計算ソフト SIMNRA[4]でフィットした計算結果を示す。SIMNRA でのフィッティングは以下の順序で行った。

1. 密度が既知である RBS スペクトル中基板 Si シグナル(250~500 ch)をフィット。入射ビーム照射量と RBS の検出立体角の積である Particle × sr を決定する。
2. カプトン膜やマイラー膜を測定して見積もった RBS/ERDA の立体角比 $\Omega_{ERDA}/\Omega_{RBS}=0.169$  から、入射ビーム照射量と ERDA の検出立体角の積である Particle × sr を決定する。
3. SIMNRA 上で RBS 及び ERDA 測定結果のスペクトルと計算結果が合うように layer composition & thickness をフィットする。RBS 及び ERDA 測定結果から化学組成と試料面密度を見積もる。

計算時に必要となる水素の微分反跳断面積は J. E. E. Bagline 及び V. Quillet のものを用い、計算結果の平均値から組成、面密度は見積もった。

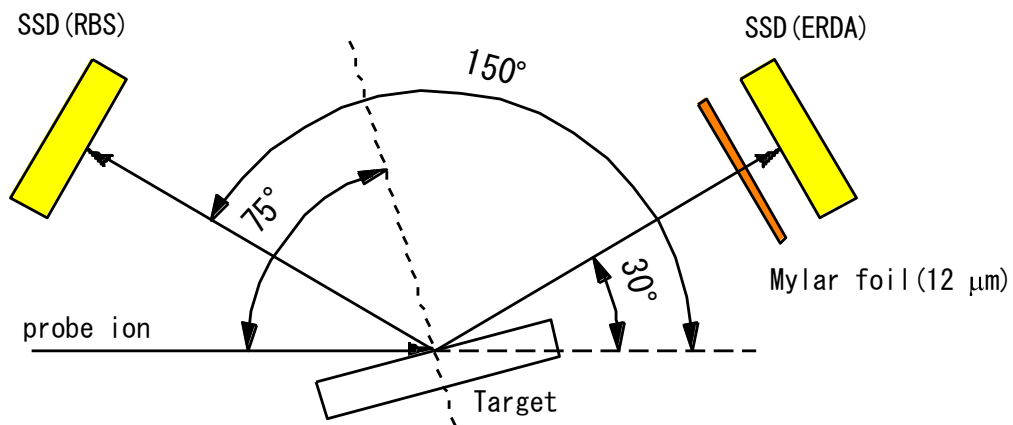


図 II. 2.2-1. RBS/ERDA 測定時の検出器配置。実験ではプローブイオンとして  $2.5 \text{ MeV } ^4\text{He}^{2+}$  を用い、試料に対し入射角  $75^\circ$  となるように照射した。

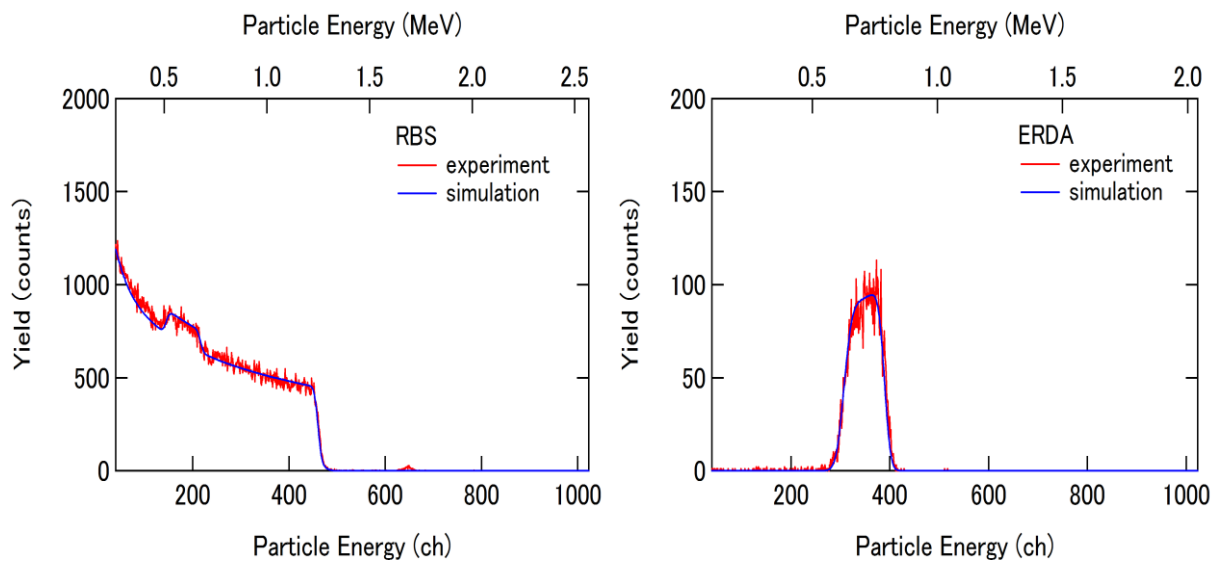


図 II. 2.2-2. 成膜条件である流量比  $\text{CH}_4$  100%で作成した  $\text{a-C:H}(t=200 \text{ nm})$  薄膜の RBS/ERDA 測定結果。それぞれ実験結果(赤線)、SIMNRA による計算結果(青線)を示す。



### 2.3 水素のエネルギー分解能

開発した HERDA の水素測定時におけるエネルギー分解能について本節で触れる前に、HERDA におけるエネルギー較正方法について記述する。HERDA では、反跳粒子は 90 度分析電磁石が形成する磁場でローレンツ力を受け、90 度近く曲げられた後に PSD(有効検出領域: 80 mm)にて検出される。PSD での反跳粒子の検出位置は、ローレンツ力を受け曲げられた際の反跳粒子の曲率半径に依存する。図 II.2.3-1 は幾何学的に計算した曲率半径と検出位置の関係を表している[5]。図 II.2.3-1 より、曲率半径 $r$ と検出位置 $x$ の関係は式 II.2.3-1 で表される 2 次関数で良く再現される。

$$r(x) = 190.87 + 0.2084x + (5.103 \times 10^{-4})x^2 \quad \text{式 II.2.3-1}$$

ここで $r(x)$ の単位は mm で、検出位置を表す $x$ は PSD の低曲率半径側端点からの距離(mm)を表している。ここでローレンツ力と遠心力のつり合いから、1 度の測定で PSD が取得できるエネルギー幅 $\Delta E_{total}$ を式 II.2.3-2 から導かれる式 II.2.3-3 で表すことが出来る。

$$m \frac{v^2}{r(x)} = qvB \leftrightarrow v = \frac{qB}{m} r(x) = \sqrt{\frac{2E(x)}{m}} \leftrightarrow E(x) = \frac{q^2 B^2}{2m} r(x)^2 \quad \text{式 II.2.3-2}$$

$$\Delta E_{total} = E(80) - E(0) = \frac{q^2 v^2}{2m} \{r(80)^2 - r(0)^2\} \quad \text{式 II.2.3-3}$$

ここでは質量 $m$ 、速度 $v$ 、電荷 $q$ 、エネルギー $E(x)$ を持つ荷電粒子が磁場強度 $B$ 中でのローレンツ力により分析されていることを想定している。式 II.2.3-3 を $E(x)$ で割ると、

$$\frac{\Delta E_{total}}{E(x)} = \frac{\frac{q^2 B^2}{2m} \{r(80)^2 - r(0)^2\}}{E(x)} = \frac{\{r(80)^2 - r(0)^2\}}{r(x)^2} \quad \text{式 II.2.3-4}$$

と表すことが出来る。ここで PSD の中心に飛来する荷電粒子のエネルギーを $E(40)$ とすると、 $\frac{\Delta E_{total}}{E(40)}=0.201$ となる。

これは、PSD が 1 度の測定で PSD 中心に検出される荷電粒子のエネルギー $\pm 10\%$ のエネルギー分のスペクトルを観察できることを意味する。本実験条件である、500 keV  $^{16}\text{O}^+$ 照射時に試料表面において反跳角 30 度で反跳される水素は反跳エネルギーが 83.6 keV になる。そのため、1 度の測定で  $83.6 \pm 8.4$  keV のエネルギースペクトルが得られることになる。PSD の有効検出面は 80 mm であるため、83.6 keV の反跳水素が PSD 中に飛来する条件では 1 mm あたりおよそ 0.21 keV のエネルギー幅に相当することがわかる。

ERDA では反跳角のズレによって反跳エネルギーが大きく変わる(キネマティックブロードニング)ため、広く反跳角をとるとエネルギー分解能が悪化する。そのため、検出器の前にスリットを置くなど、反跳角を絞る工夫が必要である。HERDA でも同様にキネマティックブロードニングがエネルギー分解能を決めるため、これを抑える必要がある。一方で、HERDA の場合エネルギー分解能がコンベンショナルな ERDA より優れるため、単位チャンネルあたりの収量は小さくなる。そのため、測定時間を短くするためには、立体角を確保しながらキネマティックブロードニングを抑制する必要がある。そこで、Q-lens を 90 度分析電磁石の前方に置き、キネマティックブロードニングによる PSD 上でのビーム拡がりを抑制した。Q-lens は向き合う  $x$ 、 $y$  軸方向の電極が一对になっており、 $x$  軸の電極群には正の電圧を、 $y$  軸の電極群は負の電圧を印加する。これにより反跳粒子を  $x$  軸方向に収束させ、PSD 上でのビーム拡がりを抑制した。図 II.2.3-2 は導入した Q-lens の正面断面図、および写真となっている。

図 II.2.3-3 は 500 keV  $^{16}\text{O}^+$ を a-C:H 薄膜に照射した際に得られる、薄膜表面近傍の H の HERDA スペクトル

である。各スペクトルはQ-lensの印加電圧を50 Vずつ変化させたもので、印加電圧によるスペクトルの立ち上がり形状の変化を観察した。印加電圧を0 Vから徐々に大きくしていくと、Hスペクトルの立ち上がりも電圧に応じて急峻になることが分かる。図II.2.3-4は式II.2.3-5を用いて図II.2.3-3中各スペクトルをフィッティングし、表面立ち上がりの半値幅の印加電圧依存性を表したものである。

$$f(E) = \frac{C}{2} \left( 1 - \tanh \frac{E - E_{surface}}{w_{surface}} \right) \quad \text{式 II.2.3-5}$$

ここで、 $E$ は反跳水素のエネルギーを表す変数で、 $C$ はHスペクトルの単位チャンネル当たりの収量、 $E_{surface}$ は立ち上がりのチャンネル、 $w_{surface}$ は立ち上がりの半値幅に関連するパラメータとなっている。図II.2.3-4から印加電圧250 V付近が最もスペクトル立ち上がりの半値幅は小さくなり、キネマティックブロードニングによるPSD上でのビーム拡がりを効率的に抑制できていることが分かる。この条件における試料表面Hのエネルギー分解能は0.42 keVである。

図II.2.3-5は500 keV  $^{16}\text{O}^+$ をa-C:H薄膜に照射した際に得られる、薄膜表面近傍のDのHERDAスペクトルである。各スペクトルはQ-lensの印加電圧を100 Vずつ変化させたもので、印加電圧によるDのスペクトルの立ち上がりの変化を観察した。Dの場合、Hの時とは異なり、印加電圧を変化させてもスペクトル立ち上がりが明瞭に変化することはなかった。図II.2.3-6は式II.2.3-5を用いて図II.2.3-5中各スペクトルをフィッティングし、Dにおける表面立ち上がりの半値幅の印加電圧依存性を表したものである。Hに比べDでは、印加電圧による半値幅の変化が明確ではなく、一概に最適な印加電圧を決定することが出来ない。また、比較的ビーム拡がりが抑制されている印加電圧450 V付近において、スペクトル立ち上がりの半値幅は2.1 keVに相当し、Hに比べて悪い。この要因として、試料表面に堆積する炭化水素などのコンタミによるビームストラグリングの結果、分解能が悪化したことや、信号収量が少ないため、フィッティングの誤差が大きいことが考えられる。

H及びD測定時のQ-lensへの最適な印加電圧を数学的に評価するため、ビーム輸送行列を用いて試料から放出された反跳水素がPSDに飛来するまでの軌道計算を行った。任意区間の輸送行列及び荷電粒子の始状態(中心光軸からの距離、中心光軸となす角)から、終状態を評価することが出来る。図II.2.3-7は試料からPSDまでの簡単な反跳粒子の軌跡を示している[5]。図II.2.3-7中の一点鎖線は反跳水素の中心光軸を示している。試料からQ-lensまでの距離を $l_1$ 、Q-lensから90度分析電磁石までの距離を $l_2$ 、90度分析電磁石からPSDまでの距離を $l_3$ とおくと、直進成分の輸送行列 $T_{1\sim3}$ は式II.2.3-6のように表すことができる[6]。

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x'_1 \\ \Delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & l_{1\sim3} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ x'_0 \\ \Delta \end{pmatrix} = T_{1\sim3} \begin{pmatrix} x_0 \\ x'_0 \\ \Delta \end{pmatrix} \quad \text{式 II.2.3-6}$$

ここで、 $x_0$ 及び $x'_0$ は光軸からの距離及び光軸となす角の始状態を示す。 $x_1$ 及び $x'_1$ は荷電粒子が距離 $l_1$ を通過し終わった時の光軸からの距離及び光軸となす角を示す(終状態)。 $\Delta$ は磁気剛性であり、式II.2.3-7で表される。

$$\rho = \rho_0(1 + \Delta) \quad \text{式 II.2.3-7}$$

ここで、 $\rho_0$ は90度分析電磁石内における光軸上での曲率半径で、 $\rho$ は実際に荷電粒子が持つ曲率半径となっている。

Q-lensの輸送行列は式II.2.3-8で表すことが出来る。

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x'_1 \\ \Delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos kl & \frac{1}{k} \sin kl & 0 \\ -k \sin kl & \cos kl & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ x'_0 \\ \Delta \end{pmatrix} = T_{Qx} \begin{pmatrix} x_0 \\ x'_0 \\ \Delta \end{pmatrix} \quad \text{式 II.2.3-8}$$

ここで、 $k^2 = \frac{qV_e}{a^2E}$ であり、 $q$ は荷電粒子の電荷、 $V_e$ は電極への印加電圧、 $a$ は図II.2.3-2における光軸から電極ま

での距離、 $E$ は荷電粒子のエネルギー、 $l$ は電極の長さである。Q-lens 入り口には反跳角拡がりを抑えるため、直径 10 mm のアパーチャーを設置した。

90 度分析電磁石の輸送行列は式 II.2.3-9 で表すことができる。

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x'_1 \\ \Delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\cos(\varnothing_0 - \varepsilon')}{\cos \varepsilon'} & \rho_0 \sin \varnothing_0 & \rho_0(1 - \cos \varnothing_0) \\ -\frac{\sin(\varnothing_0 - \varepsilon' - \varepsilon'')}{\rho_0 \cos \varepsilon' \cos \varepsilon''} & \frac{\cos(\varnothing_0 - \varepsilon'')}{\cos \varepsilon''} & \tan \varepsilon'' + \frac{\sin(\varnothing_0 - \varepsilon'')}{\cos \varepsilon''} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ x'_0 \\ \Delta \end{pmatrix} \quad \text{式 II.2.3-9}$$

$$= T_M \begin{pmatrix} x_0 \\ x'_0 \\ \Delta \end{pmatrix}$$

ここで、 $\varnothing_0$ は光軸上における荷電粒子が磁場によって曲げられた角度を示す。また、 $\varepsilon'$ 及び $\varepsilon''$ は、90 度分析電磁石が形成する磁場と図 II.2.3-7 中における入射時、及び出射時の  $x$  軸とのなす角である。式 II.2.3-7~9 をまとめると、試料から PSD までの荷電粒子の軌道は、式 II.2.3-10 で表すことができる。

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x'_1 \\ \Delta \end{pmatrix} = T_3 T_M T_2 T_{Qx} T_1 \begin{pmatrix} x_0 \\ x'_0 \\ \Delta \end{pmatrix} \quad \text{式 II.2.3-10}$$

式 II.2.3-10 を用いる際に必要となる本実験装置(図 II.2.3-7)の各パラメータの値を表 II.2.3-1 に示す。

式 II.2.3-10 及び表 II.2.3-1 を用いて、まず H のキネマティックブロードニング補正に最適な Q-lens の印加電圧を計算する。500 keV  $^{16}\text{O}^+$ 照射時に試料表面から反跳角 30 度で放出される反跳水素のエネルギーは 83.6 keV である。反跳角拡がりには Q-lens 入り口のアパーチャーで決まり、 $30 \pm 0.96$  度となる。そのため、試料表面から放出される反跳水素の反跳エネルギーは 81.99(反跳角: 30.96 度)~85.22(反跳角: 29.04 度) keV のエネルギー拡がりを持つ。反跳角 30.96 度、29.04 度で放出された反跳水素は光軸となす角  $x'$  が 0.96 度であり、磁気剛性  $\Delta$  はそれぞれ  $-9.81 \times 10^{-3}$ 、 $9.53 \times 10^{-3}$  となる。これらの反跳水素が PSD の中心(光軸上)で検出されるとき、キネマティックブロードニングによるビーム拡がりは効率的に抑制される。図 II.2.3-8 は輸送行列から計算した、反跳角 30.96 度、29.04 度で放出された反跳水素が PSD 上で検出される位置に対する Q-lens の印加電圧依存性を示している。各反跳水素は印加電圧 265 V の時に PSD 中心で検出される。実験的に求めた最適な印加電圧が 250 V であるため、計算で求めた最適な印加電圧とおおよそ一致することが確認できる。

次に D のキネマティックブロードニングによるビーム拡がり抑制のために最適な Q-lens の印加電圧を計算する。500 keV  $^{16}\text{O}^+$ 照射時に試料表面から反跳角 30 度で放出される反跳重水素のエネルギーは 149.0 keV である。反跳エネルギー拡がりには 146.0(反跳角: 30.96 度)~151.8(反跳角: 29.04 度) keV のエネルギー拡がりを持つ。反跳角 30.96 度、29.04 度で放出された反跳重水素は光軸となす角  $x'$  が 0.96 度であり、磁気剛性  $\Delta$  はそれぞれ  $-9.81 \times 10^{-3}$ 、 $9.53 \times 10^{-3}$  となる。以上の条件を元に各反跳角で放出された反跳重水素が、PSD 上で検出される位置に対する Q-lens の印加電圧依存性は図 II.2.3-9 となる。各反跳重水素は印加電圧 445 V の時に PSD 中心で検出される。そのため、実験的に求めた最適な印加電圧 450 V とおおよそ一致することが分かった。

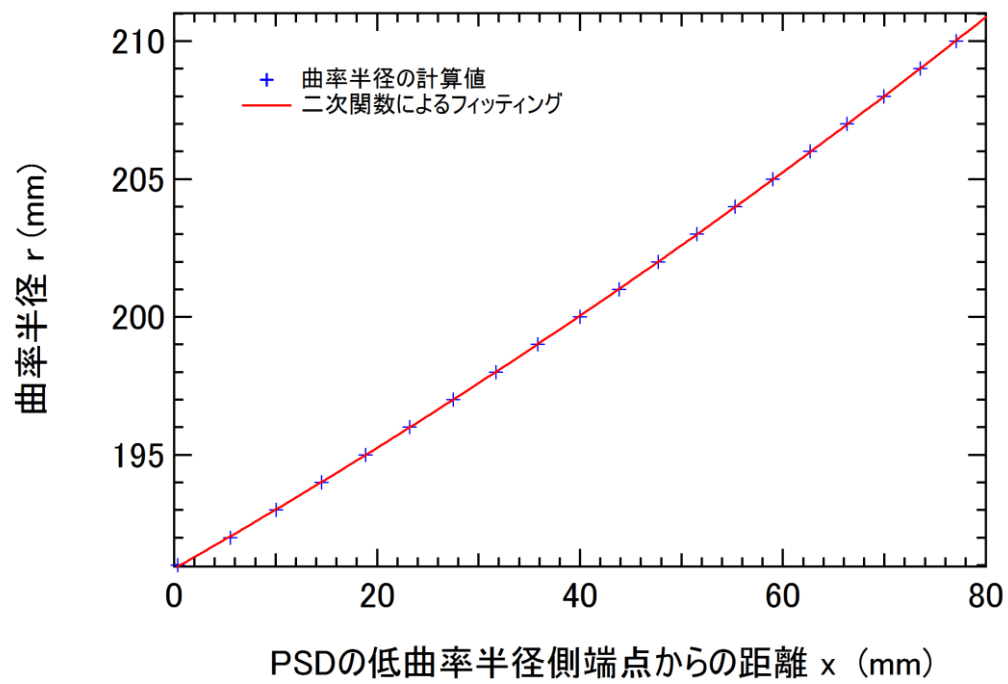


図 II. 2.3-1. 幾何学的に計算した曲率半径と PSD 上での検出位置の関係。

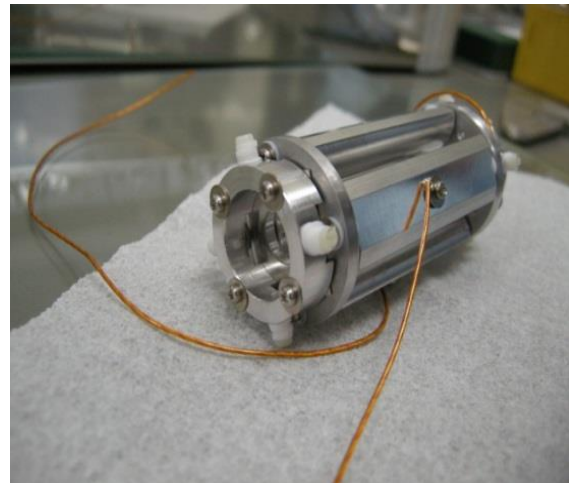
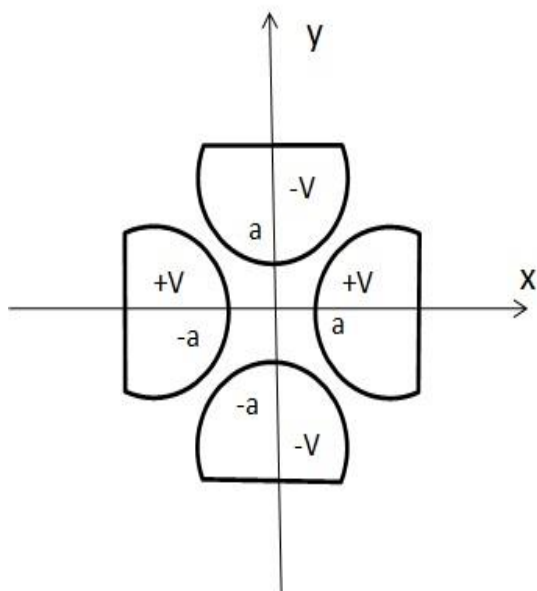


図 II. 2.3-2. 導入した四重極レンズの正面断面図、および写真。

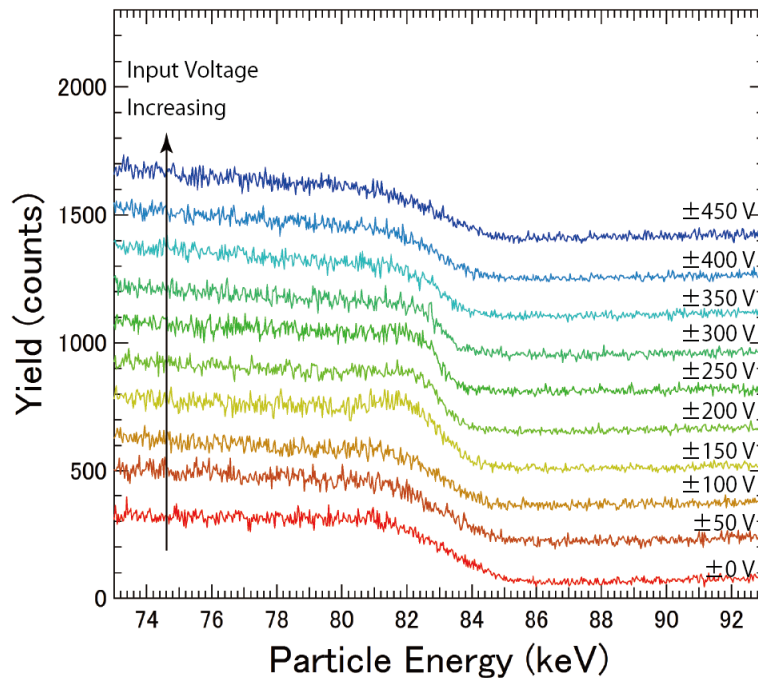


図 II. 2.3-3. 500 keV  $^{16}\text{O}^+$ を a-C:H 薄膜に照射した際に得られる、薄膜表面近傍の H の HERDA スペクトル。各スペクトルは四重極レンズの印加電圧を 50 V ずつ変化させたもので、印加電圧により各スペクトルの立ち上がりが増大していることが分かる。

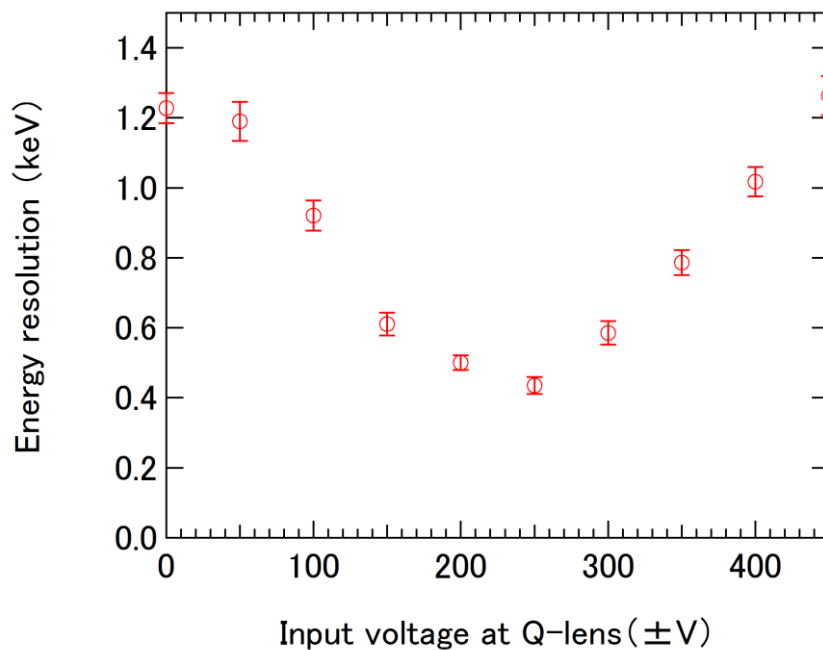


図 II. 2.3-4. H における表面立ち上がりの半値幅の印加電圧依存性。

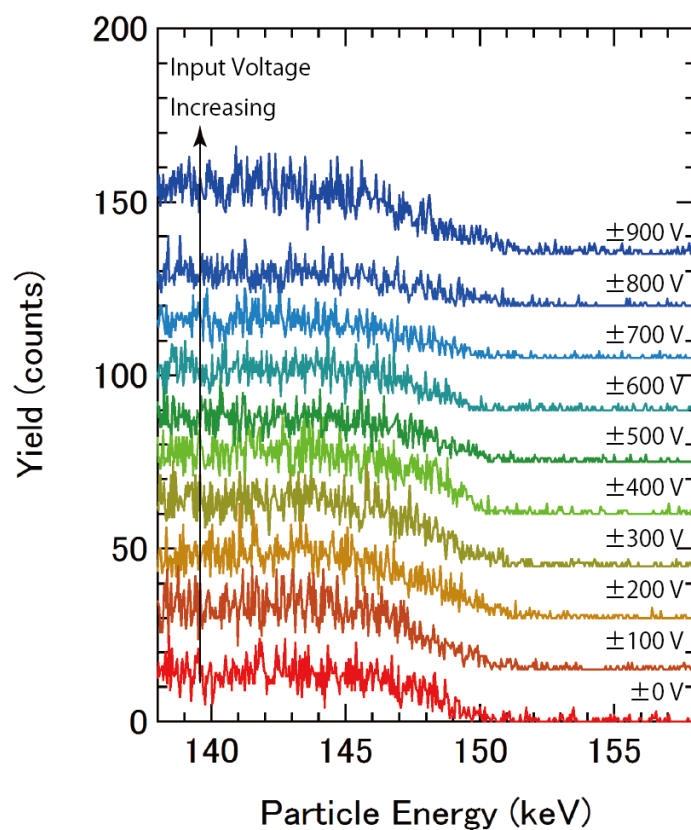


図 II. 2.3-5. 500 keV  $^{16}\text{O}^+$ を a-C:H 薄膜に照射した際に得られる、薄膜表面近傍の D の HERDA スペクトル。各スペクトルは四重極レンズの印加電圧を 100 V ずつ変化させたもので、印加電圧による D のスペクトルの立ち上がりの変化を示す。

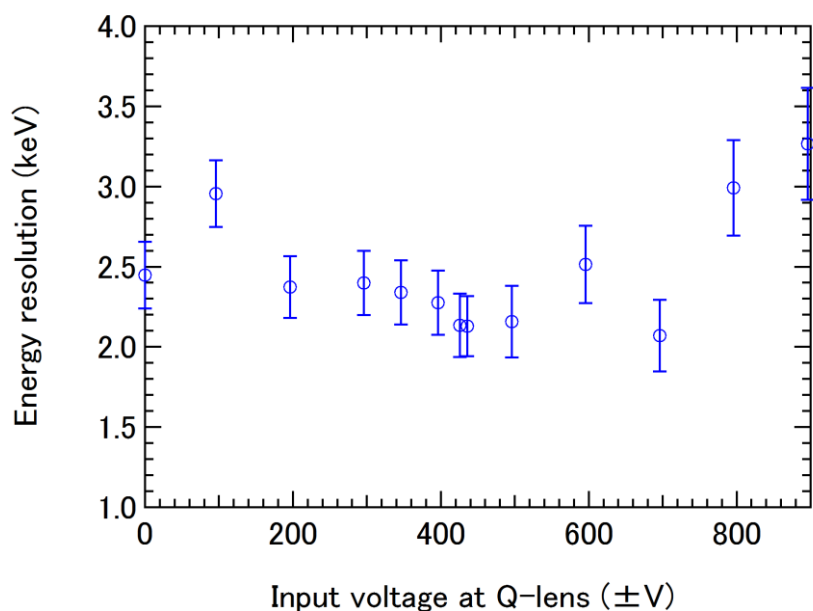


図 II. 2.3-6. D における表面立ち上がりの半値幅の印加電圧依存性。

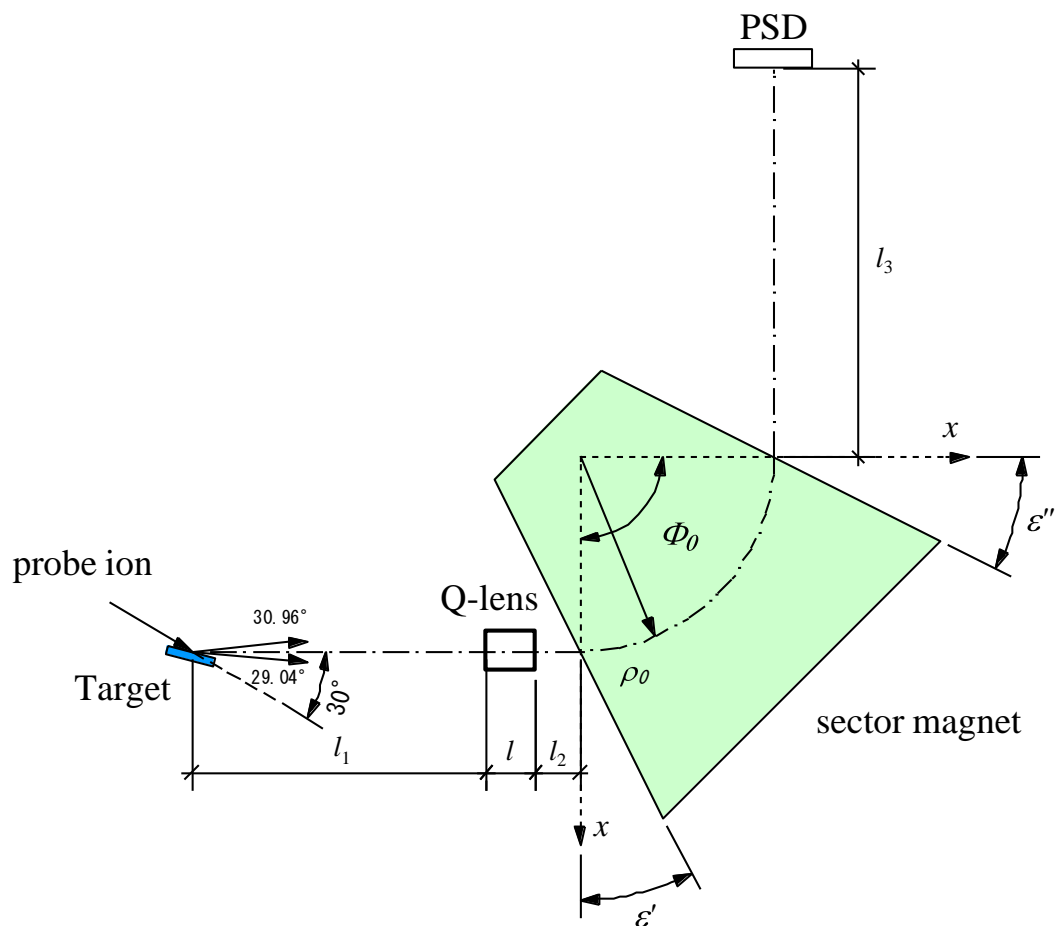


図 II. 2.3-7. 試料から PSD までの反跳粒子の軌跡。

表 II. 2.3-1. 本実験装置(図 II.2.3-7)の各パラメータの値。

パラメータ	単位	値
$l_1$	mm	303.7
$l_2$	mm	46.3
$l_3$	mm	400
$l$	mm	50
$a$	mm	6
$\rho_0$	mm	200
$\Phi_0$	°	90
$\varepsilon'$	°	26.6
$\varepsilon''$	°	26.6

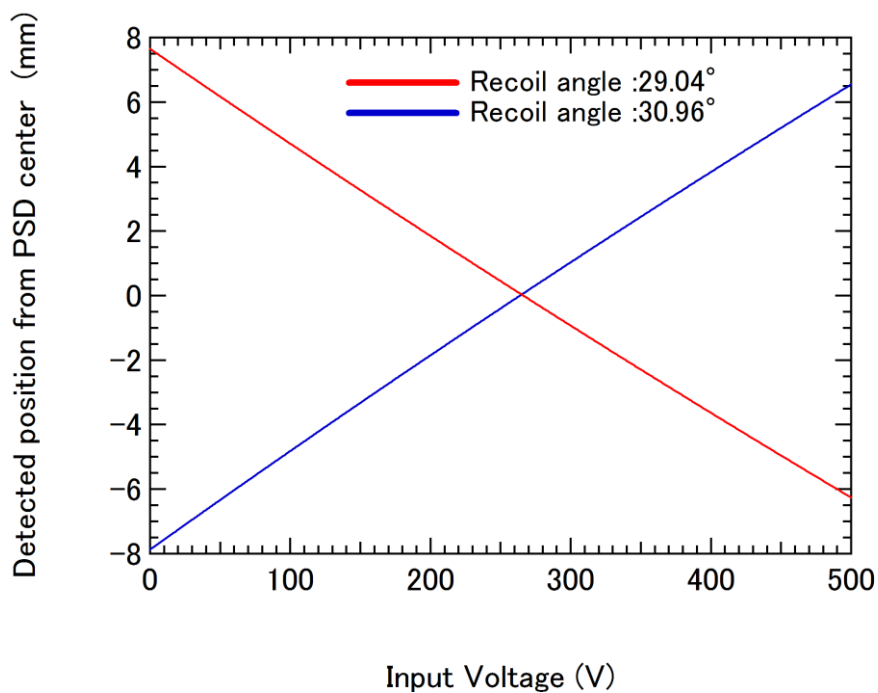


図 II. 2.3-8. 輸送行列から計算した、反跳角 30.96 度、29.04 度で放出された反跳軽水素が PSD 上で検出される位置に対する Q-lens の印加電圧依存性。各反跳軽水素は印加電圧 265 V の時に PSD 中心で検出され、最もエネルギー分解能が向上する。

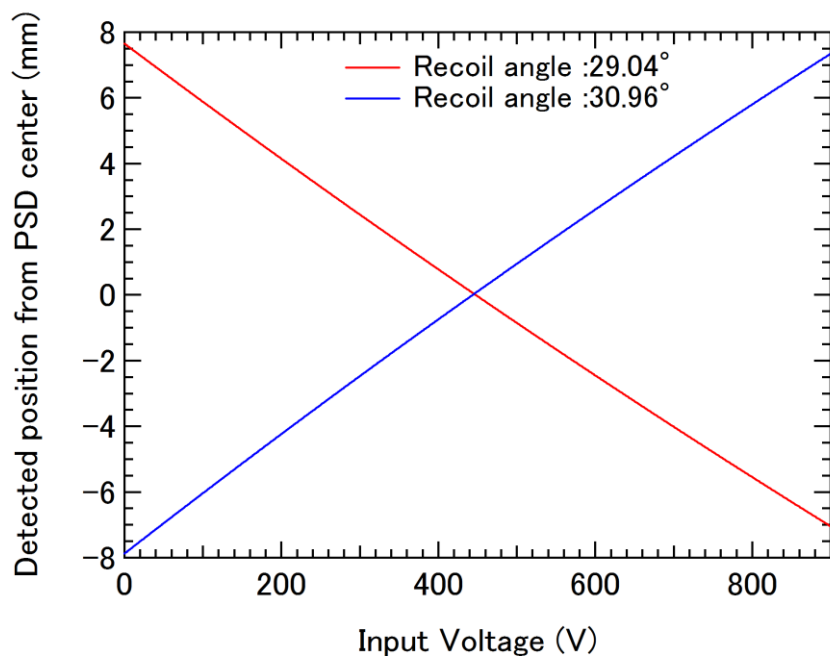


図 II. 2.3-9. 輸送行列から計算した、反跳角 30.96 度、29.04 度で放出された反跳重水素が PSD 上で検出される位置に対する Q-lens の印加電圧依存性。各反跳重水素は印加電圧 455 V の時に PSD 中心で検出され、最もエネルギー分解能が向上する。



## 2.4 従来型位置敏感検出器 (MCP-PSD) を用いた HERDA による水素観察

本節では従来型 MCP-PSD を用いた HERDA 測定の水素に対する検出限界について記述する。水素の検出限界は、標準試料 a-C:H 薄膜測定時における水素スペクトルから評価した。また、予備実験として SiO<sub>2</sub>/Si 中水素を HERDA 測定し、界面における水素ピーク検出の是非を調べた。以下詳細を記す。

### 2.4.1 水素化アモルファスカーボン中水素の HERDA 測定

500 keV <sup>16</sup>O<sup>+</sup> を a-C:H 薄膜に照射した際に検出された水素の HERDA スペクトルを図 II.2.4.1-1 に示す。縦軸は線形スケール及び低収量のシグナルに注目するため対数スケールとしている。測定した a-C:H 薄膜は RBS/ERDA にて組成評価を行っており、組成比は C : H : D = 0.55 : 0.33 : 0.12、水素密度は  $7.1 \times 10^{22}$  at./cm<sup>3</sup> である。図 II.2.4.1-1 を取得した際の測定時間は 308 sec で、ビーム照射量は 2.2 μC である。図中青線はビーム照射無でスペクトル取得を行ったもので、PSD が独自に生成する暗電流由来のシグナル分布を示す。図 II.2.4.1-1 から反跳エネルギー 82~83 keV 付近にピークが見られる。これは試料表面に付着した水分や炭化水素由来である。反跳水素はキネマティックブロードニングを考慮しても、幾何学的に最大で 85 keV 程度しか持たない。そのため、85 keV 以上の領域で発生する信号は HERDA のバックグラウンドノイズによる信号となる。

HERDA のバックグラウンドノイズは大きく 2 つある。1) 光電子増倍方式を用いた PSD 上で発生する暗電流、および 2) 分析管内壁で散乱され 90 度分析電磁石でエネルギー分析されずに PSD で検出される粒子 (迷い粒子)、である。従来型 PSD の暗電流は 0.2 counts/cm<sup>2</sup>/sec である。図 II.2.4.1-1 から 85 keV 以上の領域で発生する信号収量は暗電流収量より 1 桁程度大きい。これは、迷い粒子由来の信号により、バックグラウンドノイズが増大しているためである。

図 II.2.4.1-1 から a-C:H 薄膜測定時の検出限界を求める。検出限界導出には 3σ 法 (式 I.2.1.5-1 参照) を用いた。式 I.2.1.5-1 における  $\sigma_b$  はバックグラウンド収量の統計誤差とした。結果、図 II.2.4.1-1 から求まる水素の検出限界は  $1.0 \times 10^{22}$  at./cm<sup>3</sup> (測定時間: 308 sec) となる。この検出限界は Kimura *et al.* が報告する  $9 \times 10^{19}$  at./cm<sup>3</sup> に比べて極めて悪い [7,8]。この主な要因としては図 II.2.4.1-1 のスペクトル取得時間が極めて短いことが挙げられる。

a-C:H 薄膜における表面付近の水素密度は、ビーム照射によって減少する [9]。図 II.2.4.1-2 は試料に 2.2 μC、13 μC、22 μC 照射したのちに HERDA 測定した際の H のスペクトルとなっている。各スペクトルはチョッパーにてビーム照射量を測定し、規格化している。図 II.2.4.1-2 からビーム照射量に応じて、表面 H ピーク及び薄膜中の水素収量が減少していることが分かる。図 II.2.4.1-3 は a-C:H 薄膜表面近傍の水素密度変化をビーム照射量の関数として表している。図 II.2.4.1-3 から、a-C:H 薄膜表面近傍の水素密度はビーム照射し始めから急激に減少する。そのため、長時間同じ箇所を測定し続ける場合は、水素密度低下による反跳水素の収量低下を考慮しなければならない。

ビーム照射による水素密度の減少量は、反跳によって失われる水素量よりはるかに多く、ビーム照射によって試料表面から脱離する水素が多く存在することを意味している。一方で、図 II.2.4.1-2 から、85 keV 以上のバックグラウンドノイズ収量もビーム照射量に応じて減少していることが分かる。これは、支配的なバックグラウンドノイズである迷い粒子成分の中に、試料中水素密度に依存する迷い粒子成分が存在することを示唆する。

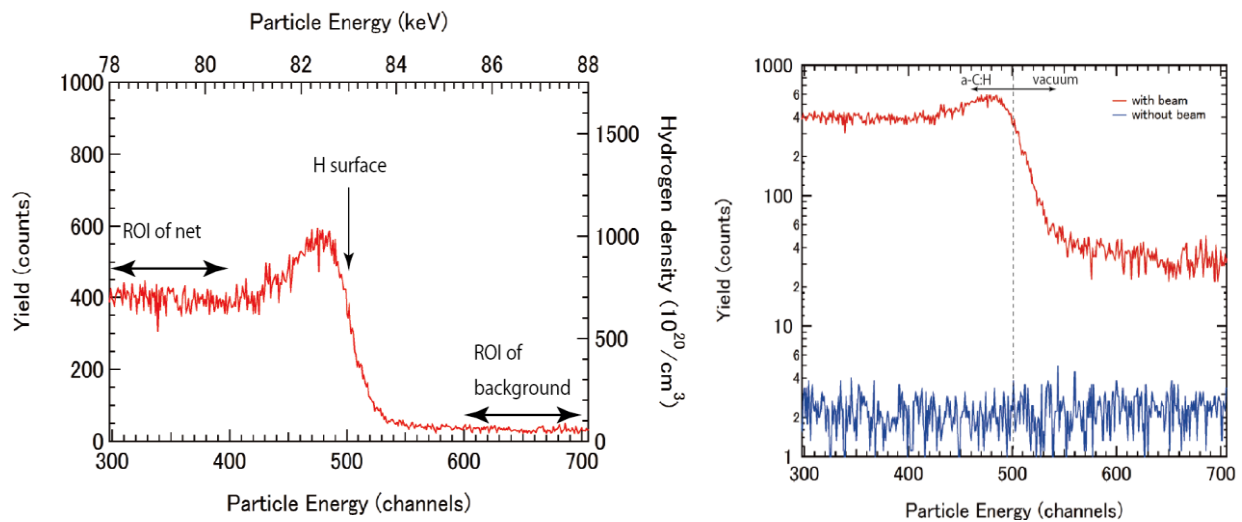


図 II. 2.4.1-1. 500 keV  $^{16}\text{O}^+$  を a-C:H 薄膜に照射した際に検出された水素の HERDA スペクトル。縦軸は線形スケール及び低収量のシグナルに注目するため対数スケールとしている。

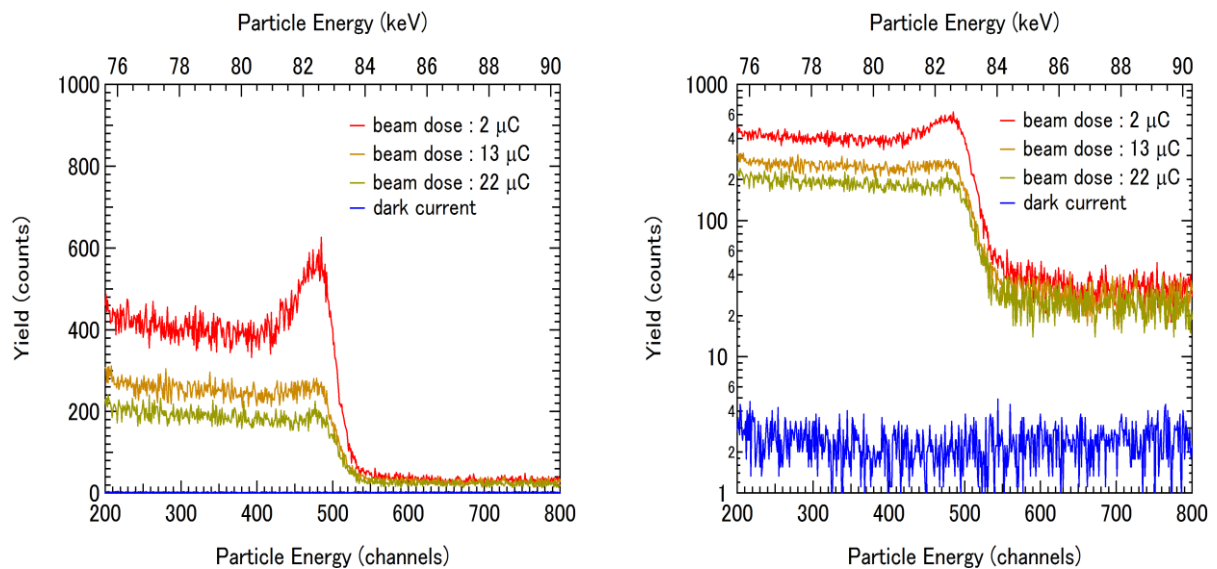


図 II. 2.4.1-2. 試料に 2.2  $\mu\text{C}$ 、13  $\mu\text{C}$ 、22  $\mu\text{C}$  照射したのちに HERDA 測定した際の H のスペクトル。ビーム照射量に応じて、試料中の水素収量、および 85 keV 以上のバックグラウンドが減少していることが分かる。

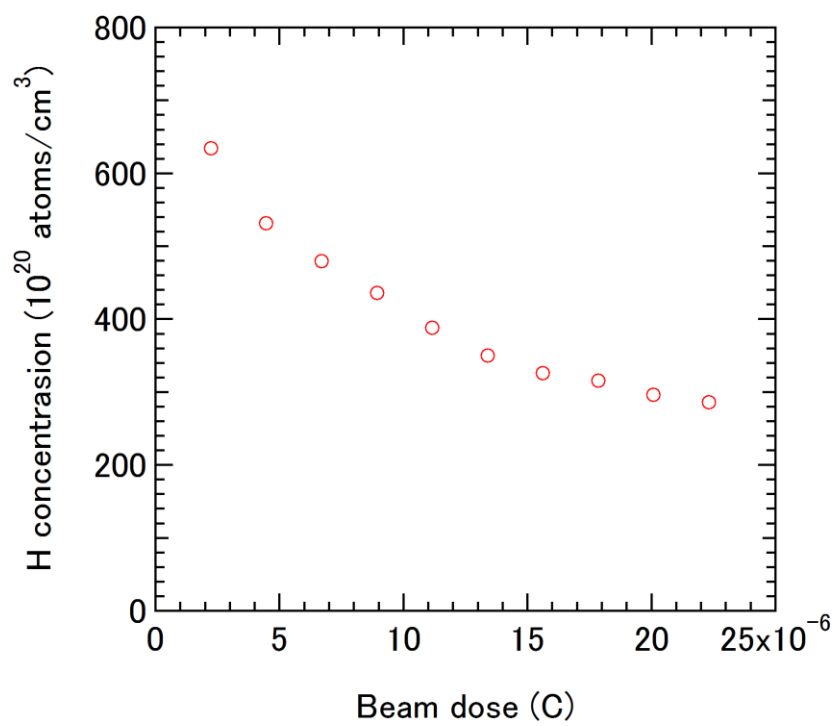


図 II. 2.4.1-3. a-C:H 薄膜表面近傍水素密度のビーム照射量依存性。

#### 2.4.2 SiO<sub>2</sub>/Si 中水素の HERDA 測定

従来型 PSD にて酸化膜中の水素が検出できるか予備実験を行った。測定した SiO<sub>2</sub>/Si は、ドライ酸化にて Si 基板上に熱酸化膜を 5 nm 成長させた。水素アニール処理の有無による酸化膜中水素の密度増加を確認するため、常圧の水素 100% 下、400 度で 30 分間水素アニールを施した試料を準備した。試料は独立行政法人産業技術総合研究所 スーパークリーンルーム 横型拡散装置にて依頼作成した。図 II.2.4.2-1 は水素アニール非処理(青線)、処理(赤線)した SiO<sub>2</sub>/Si を HERDA 測定した際の H のスペクトルである。図 II.2.4.2-1 中 78~83 keV 付近が酸化膜中の水素分布を示す。図を概観すると、水素アニール処理した酸化膜中水素の信号量が非処理のそれに比べ若干有意であることが分かる。一方で、SIMS 測定で多数報告されている酸化膜・基板界面に分布する水素ピークは、水素アニール処理した試料においても確認できない。図 II.2.4.2-1 中 78 keV 以下の領域における信号収量を同スペクトルのバックグラウンドとすると、式 I.2.1.5-1 から検出限界は  $2.1 \times 10^{21}$  at./cm<sup>3</sup>(測定時間: 283 sec)となる。つまり、酸化膜・基板界面に分布する水素ピークは検出限界である  $2.1 \times 10^{21}$  at./cm<sup>3</sup> 以下の密度であることが示唆される。

a-C:H 薄膜観察時に比べ SiO<sub>2</sub>/Si 観察時の検出限界は 1/5 に向上している。その主因は、SiO<sub>2</sub>/Si 観察時のバックグラウンドレベルが a-C:H 薄膜観察時に比べ低減されていることが挙げられる。図 II.2.4.2-2 は水素アニール処理した SiO<sub>2</sub>/Si 中 H の HERDA スペクトルと、同測定時間ビーム照射無で測定した暗電流のスペクトルである。a-C:H 薄膜測定時はビーム照射時のバックグラウンドと暗電流の収量が 1 桁異なっており、迷い粒子成分がバックグラウンドノイズを支配していた。一方で、SiO<sub>2</sub>/Si 中 H の測定時は暗電流の収量とビーム照射時のバックグラウンドレベルが同程度である。これは迷い粒子が試料中水素密度に強く依存し、材料によってバックグラウンド収量が大きく変化することを示す。

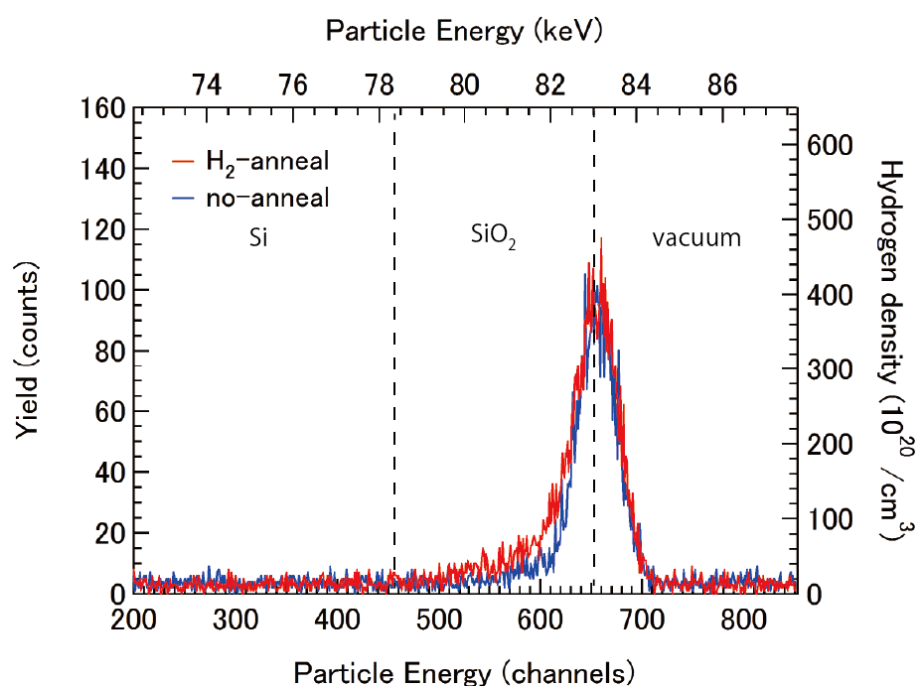


図 II. 2.4.2-1. 水素アニール非処理(青線)、処理(赤線)した SiO<sub>2</sub>(5 nm)/Si を HERDA 測定した際の H のスペクトル。水素アニール処理時の酸化膜中の信号量が非処理に比べ有意であることが分かる。

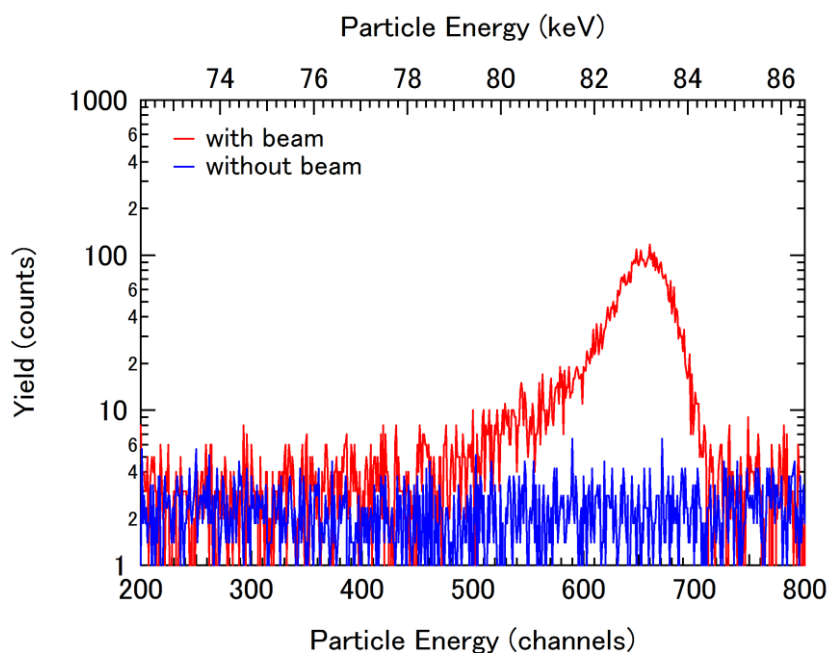


図 II. 2.4.2-2. 水素アニール処理した SiO<sub>2</sub>/Si 中 H の HERDA スペクトルと、同測定時間ビーム照射無で測定した暗電流のスペクトル。86 keV 付近の測定時におけるバックグラウンド収量と暗電流の収量が同程度であることが分かる。

## 2.5 まとめ

酸化膜中の水素分布をサブ nm の深さ分解能で分析するため、HERDA ビームラインを構築した。キネマティックブロードニングを Q-lens にて補正したところ、水素に対するエネルギー分解能は 0.42 keV となった。これは酸化膜中の水素を深さ分解能 0.46 nm で分析できることを意味する。標準試料である a-C:H 薄膜観察時の検出限界を  $3\sigma$  法から求めたところ、 $1.0 \times 10^{22}$  at./cm<sup>3</sup>(測定時間: 308 sec)であった。一方で、水素含有量が少ない SiO<sub>2</sub>/Si 観察時では  $2.1 \times 10^{21}$  at./cm<sup>3</sup>(測定時間: 283 sec)となり、同程度の測定時間に関わらず 1 桁近く検出限界が異なることを確認した。このことから、迷い粒子の中には試料中水素密度に依存する迷い粒子が存在することが予測される。検出限界の向上にはその起源の究明、低減が重要であることを明らかにした。

## 2.6 参考文献

- [1] K. Kimura, K. Nakajima, H. Imura, Nucl. Instr. Meth. B 140 (1998) 397.
- [2] D. Sekiba, N. Takemoto, M. Okada, S. Ishii, T. Sakurai, K. Akimoto, Diamond Relat. Mater. 27-28 (2012) 60.
- [3] D. Sekiba, M. Horikoshi, S. Abe, S. Ishii, J. Appl. Phys. 106 (2009) 114912.
- [4] SIMNRA (<<http://home.rzg.mpg.de/~mam/>>).
- [5] K. Chito, Master thesis, university of Tsukuba, 2014.
- [6] H. Wollnik. Optics of Charge Particle ACADEMIC PRESS, INC.(1987).
- [7] K. Kimura, K. Nakajima, S. Yamanaka, M. Hasegawa, and H. Okushi, Appl. Phys. Lett., 78 (2001) 1679.
- [8] K. Kimura, K. Nakajima, S. Yamanaka, M. Hasegawa, and H. Okushi, Nucl. Instr. Meth. B 190 (2002) 689.
- [9] F. Fujimoto, M. Tanaka, Y. Iwata, A. Ootuka, K. Komaki, M. Haba, and K. Kobayashi, Nucl. Instr. Meth. B 33 (1988) 792.

### 第3章 暗電流成分の低減を目的としたイオン・二次電子のコインシデンス検出が可能な MCP-PSD(coin-MCP)を用いた HERDA による水素検出の高感度化

水素の含有量が少ない試料の場合、暗電流成分の低減が HERDA の検出限界向上に有効である。Hashimoto *et al.*は、反跳粒子が飛来した時のみ MCP-PSD を動作させることが可能な検出系 coin-MCP を開発し、暗電流の収量を 1/20 にまで低減した[1]。これによりホウ素の検出限界を  $4 \times 10^{19}$  at./cm<sup>3</sup> (測定時間: 2000 sec) まで向上させている。一方で、coin-MCP の検出効率は、測定対象イオンがマイラー膜を通過する際に放出される二次電子の放出効率に依存する[1,2]。そのため、マイラー膜中の阻止能が小さく二次電子の放出量が少ない水素の検出には有効かどうかは未知数であった。そこで、水素観察時においても同検出系による暗電流低減が有効かどうか、またそれにより検出限界が向上しうるかどうかを調査した。

#### 3.1 開発した coin-MCP の概要

Hashimoto *et al.*が開発した coin-MCP を参考に、筑波大学にて開発した coin-MCP の写真及び簡略図を図 II.3.1-1、II.3.1-2 に示す[3]。coin-MCP は 2 台の MCP-PSD から構成されている。イオンが MCP-PSD①の前方に設置した Al 蒸着マイラー膜(膜厚: Al(20 nm)/Mylar film(500 nm))を通過した際に二次電子が生じる。この二次電子を複数電極板で形成された静電場で MCP-PSD②に誘導する。MCP-PSD②で二次電子を検出した時のみ、MCP-PSD①で信号取得させることにより、MCP-PSD①はイオンの信号だけ取得できる。つまり、2 つの MCP-PSD のコインシデンス測定を行うことで、MCP-PSD①に生じる暗電流収量を抑制することができる。

図 II.3.1-2 中の各電極に記載された数字は、実験時に印加した電圧である。マイラー膜から放出された二次電子が MCP-PSD②に正確に誘導されるかを確認するため、電場シミュレーションソフト SIMION[4]を用いて、二次電子の軌道計算を行った。図 II.3.1-3 中緑色の格子線は静電場のポテンシャルを表しており、z 軸方向が小さくなるにつれて正の静電ポテンシャルとなる。マイラー膜後方の全角度方向(180 度)に二次電子を放出させた際の軌道を図中青線で示す。マイラー膜から放出された二次電子は数 eV のエネルギーを持ち大きな角度分布を持って放出されるが、マイラー膜－グリッド電極間には 1 kV の引き出し電圧が印加されているため、図 II.3.1-3 で確認できるように、二次電子は概ね後方垂直に引き出される。二次電子は MCP-PSD②で検出される際およそ 10 mm 程度の拡がりを持つが、MCP-PSD②の有効検出面は 30 mm あるためすべて検出することが出来る。

図 II.3.1-4 は coin-MCP の信号処理系の概略図を示している。MCP-PSD①では、従来型 PSD を用いた HERDA 測定時同様に反跳粒子の位置検出を行う。そのため、抵抗分割器の両極端子からの信号を各 amplifier にて増幅、成形し、ADC にそれぞれ unipolar 信号を入力した。MCP-PSD①及び MCP-PSD②の各 bipolar 信号はゲート信号に変換した後に合算し、ORTEC 418A Universal coincidence に入力した。ORTEC 418A Universal coincidence の検出下限値は 2 V であるが、MCP-PSD①及び MCP-PSD②は 2 V 以下の出力信号を多数生成する。これら検出下限値以下の信号もコインシデンス測定できるよう、MCP-PSD①及び MCP-PSD②の出力信号は ORTEC 551 Timing single channel analyzer に一旦入力し、ORTEC 418A Gate and delay generator にて出力波高 5 V のゲート信号を生成させ、これを ORTEC 418A Universal coincidence に入力した。これにより、MCP-PSD①及び MCP-PSD②からの 2 V 以下の bipolar 信号の数え落としを防止した。ORTEC 418A Universal coincidence は 1  $\mu$ sec 間に複数信号が来た時のみゲート信号を出力する。そのため、開発した

coin-MCP では 1  $\mu$ sec 間に MCP-PSD①及び MCP-PSD②の各端子から信号が出力された際に、コインシデンスイベントとして信号を取得する。ADCとして ORTEC AD413A CAMAC Quad 8k ADC を用い、CAMAC にてモジュールとの通信、測定プログラムの制御、ヒストグラムの作成を行った。



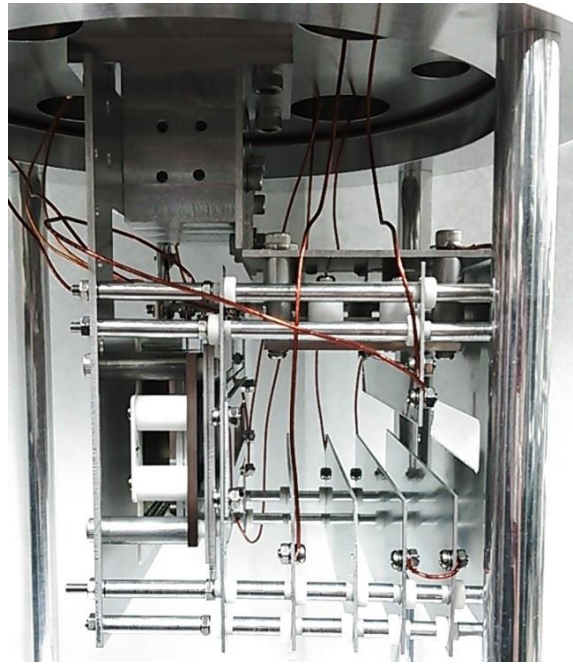


図 II. 3.1-1. 筑波大学にて開発した coin-MCP の側面から撮影した写真。

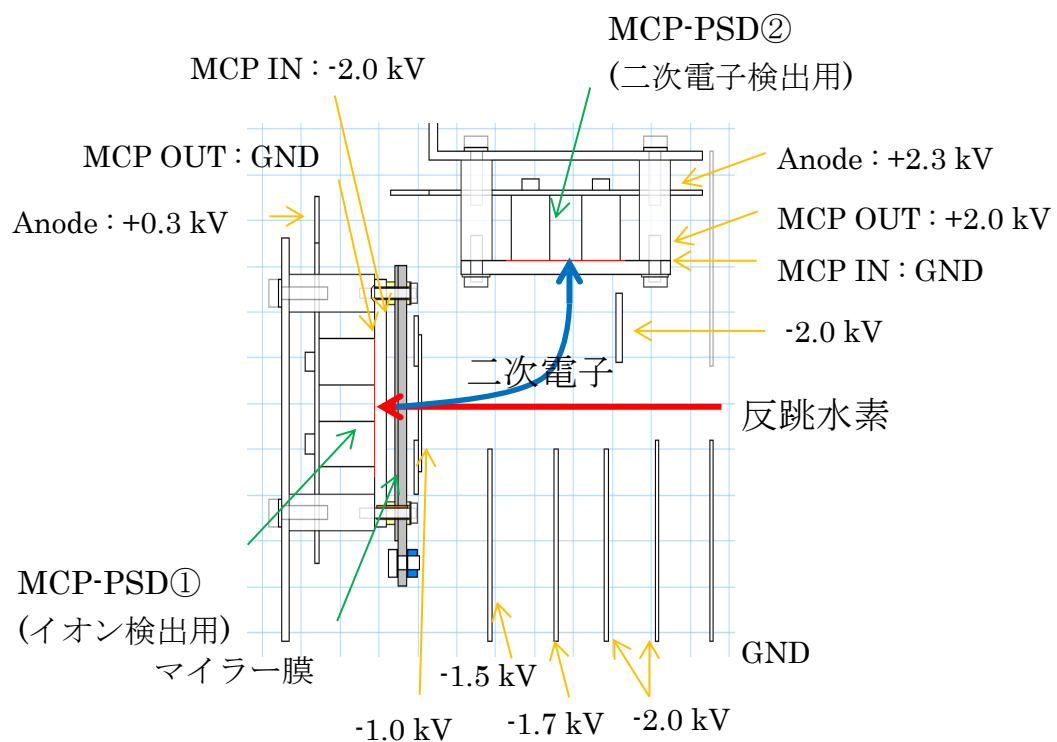


図 II. 3.1-2. 筑波大学にて開発した coin-MCP の簡略図。図中には測定時に各電極に印加した電圧値を示している。

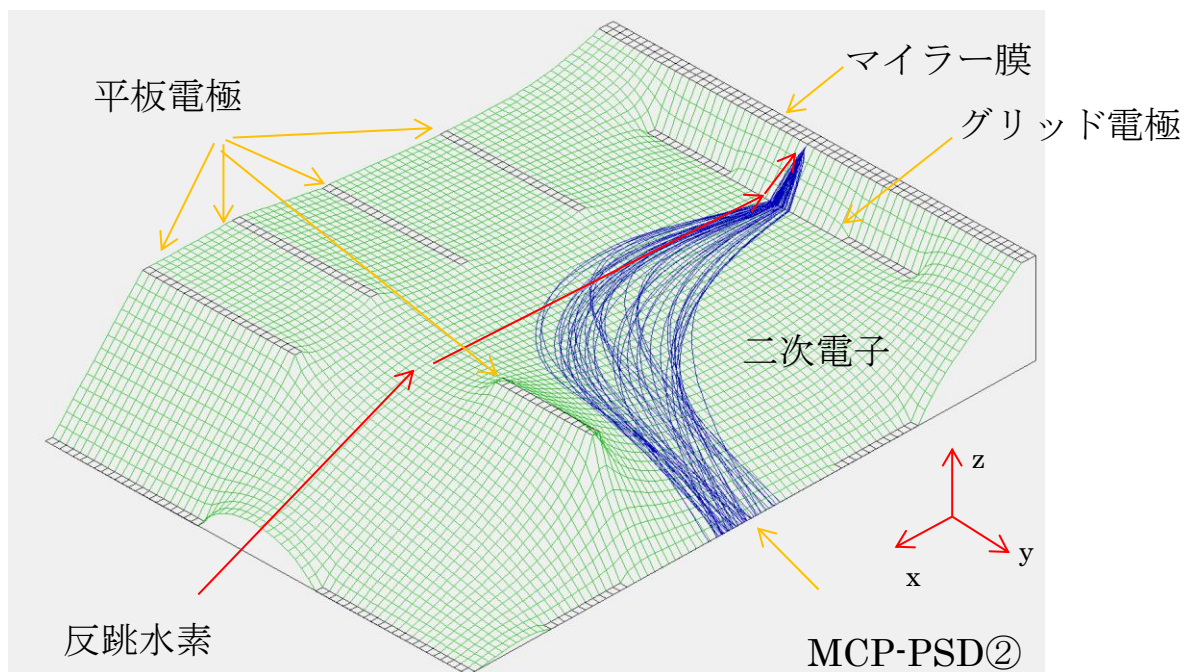


図 II. 3.1-3. coin-MCP 内の静電場ポテンシャルを、電場シミュレーションソフト SIMION を用いて計算した際の結果。青線がマイラー膜から放出された二次電子の軌跡を示す。z 軸が小さくなるにつれて正の静電ポテンシャルとなる。

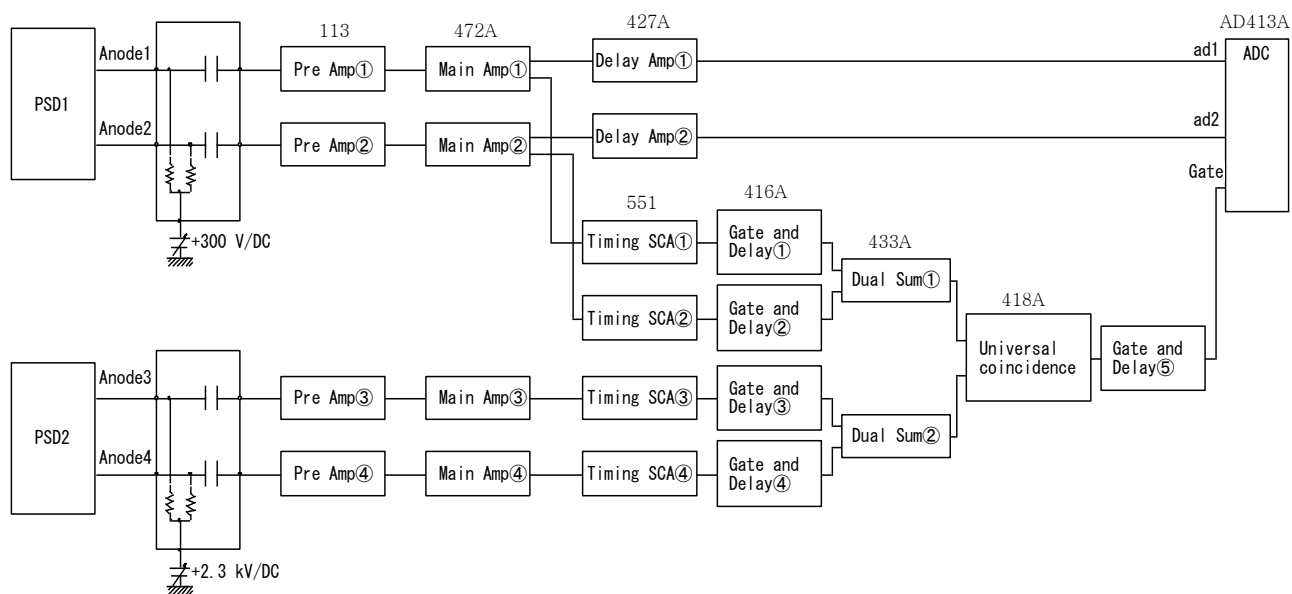


図 II. 3.1-4. coin-MCP の信号処理系の概略図。

## 3.2 coin-MCP を用いた HERDA による水素観察

### 3.2.1 水素化アモルファスカーボン中水素の HERDA 測定

開発した coin-MCP で a-C:H 薄膜(水素密度:  $3.7 \times 10^{22}$  at./cm<sup>3</sup>)を HERDA 測定した。図 II.3.2.1-1 は MCP-PSD①及び MCP-PSD②でコインシデンス測定を行った際の HERDA スペクトル(赤丸線)および測定時間で規格化した暗電流成分(赤破線)のスペクトルを示す。また、コインシデンス測定を行わず MCP-PSD①だけを稼働させて測定した HERDA スペクトル(青丸線)及び暗電流成分のスペクトル(青破線)も参考に示す。プローブイオンは 500 keV <sup>16</sup>O<sup>+</sup>を用い、ビーム照射量は 1.3 μC である。暗電流成分に注目すると、コインシデンス測定により暗電流成分は 16 counts/ch から 0.2 counts/ch まで減少し、80 倍近く改善されることが分かる。一方で、コインシデンス測定、非測定時の HERDA スペクトル収量を比較したところ、コインシデンス測定を行うことで、960 counts/ch から 720 counts/ch まで収量が減少する。つまり、コインシデンス測定時の検出効率はおおよそ非コインシデンス測定時の 75%と言える。MCP-PSD 本来の検出効率は約 60%と言われているため、1 つの反跳水素から 1 つの二次電子しか放出しなければ、検出効率は約 60%のままである。実際の検出効率が 60%より高い値を示したのは、1 つの反跳水素から複数個の二次電子が放出されるためである。TOF でも反跳水素飛来時に炭素薄膜から放出された二次電子を MCP によって検出するが、その検出効率はおおよそ 70%と言われている[5,6]。そのため、開発した coin-MCP の検出効率 75%はおおむね妥当であり、大きな数え落としなど無く正常にコインシデンス測定が行えていると考えられる。

図 II.3.2-1 中 87 keV 以上の領域における信号収量は HERDA スペクトルのバックグラウンド収量を示す。非コインシデンス時では、HERDA のバックグラウンド収量は暗電流成分とほぼ同等になる。これはバックグラウンド収量が迷い粒子によって支配されていた、従来型 PSD との結果とは異なる。この要因についてははっきりわかってはいない。一方で、従来型 PSD および coin-MCP の前方には双方ともに厚さ 0.5 μm のマイラー膜が設置されており、低エネルギーの迷い粒子は検出されない。そのため、従来型 PSD での測定時と coin-MCP での測定時におけるバックグラウンド収量の変化には、マイラー膜を貫通しうる高エネルギーの迷い粒子が関与していると考えられる。迷い粒子は分析管内壁を散乱しながら検出器に飛来するために、90 度分析電磁石でエネルギー分析された反跳粒子に比べ、地面から垂直方向(Y 軸方向)にある程度拡がりを持つことが予測される。coin-MCP の場合、MCP-PSD①の前方に平板電極が多数設置されているため、Y 軸方向に拡がる迷い粒子は除去される。その結果、従来型 PSD に比べ coin-MCP の非コインシデンス測定時におけるバックグラウンド収量は減少したと考えている。

コインシデンス測定時のバックグラウンド収量(87 keV 以上の信号収量)は非コインシデンス時のものに比べ約 40%にまで減少する。これは暗電流成分の減少によりバックグラウンド収量が改善された結果と言える。実際に 87~88 keV の信号収量から検出限界を求めたところ、コインシデンス時の検出限界は  $3.9 \times 10^{20}$  at./cm<sup>3</sup>であるのに対し、非コインシデンス時の検出限界は  $4.7 \times 10^{20}$  at./cm<sup>3</sup>であった。つまり、コインシデンスを行うことで検出限界は 19%向上することが分かった。一方で、コインシデンス測定時のバックグラウンド収量は暗電流収量に比べ 1 桁以上大きく、一致しないことが分かる。このコインシデンス測定時のバックグラウンド収量と暗電流収量の差が、マイラー膜を貫通しうる高エネルギーの迷い粒子成分に相当する。つまり、コインシデンス測定により暗電流収量を低減したことによって、検出限界が向上し、非コインシデンス測定時では観察できなかった迷い粒子の収量が確認できたと言える。

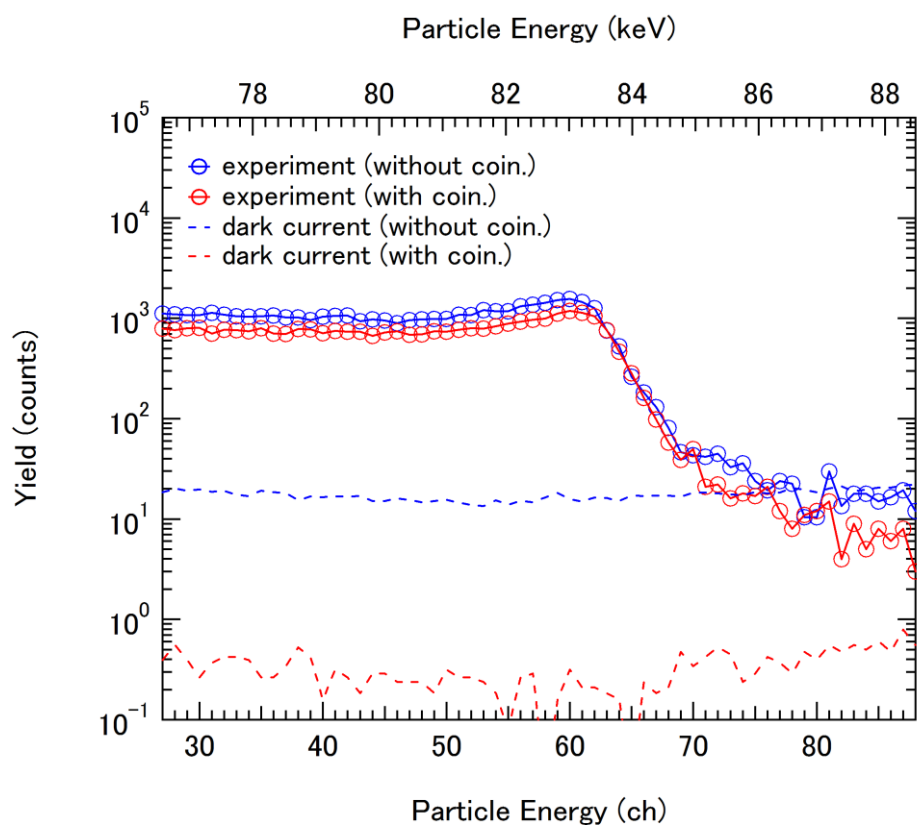


図 II. 3.2.1-1. coin-MCP で a-C:H 薄膜(水素密度:  $3.7 \times 10^{22}$  at./cm<sup>3</sup>)を HERDA 測定した際の H のエネルギースペクトル図。MCP-PSD①及び MCP-PSD②でコインシデンス測定を行った際の HERDA スペクトル(赤丸線)および暗電流(赤破線)のスペクトル、また、コインシデンス測定を行わず MCP-PSD①のみを稼働させて測定した HERDA スペクトル(青丸線)及び暗電流成分のスペクトル(青破線)を示す。

### 3.2.2 SiO<sub>2</sub>/Si 中水素の HERDA 測定

coin-MCP を用いることで暗電流収量を 1/80 まで低減できる。そこで、coin-MCP で SiO<sub>2</sub>/Si 中 H を再度観察し、酸化膜基板界面ピークが観察できるか検証する。試料には 2.4.2 項で記述した熱酸化により作成した SiO<sub>2</sub>/Si を用い、水素アニール処理、非処理のものを HERDA 測定した。また、表面コンタミに由来する表面水素ピークの影響を除去するため、重水素アニール処理を施した SiO<sub>2</sub>/Si も測定した。以下詳細を記述する。

水素アニール処理、非処理の SiO<sub>2</sub>/Si 中 H を coin-MCP を用いて HERDA 測定した際のエネルギースペクトル、及び低収量領域を拡大した図を図 II.3.2.2-1 に示す。プローブイオンは 500 keV <sup>16</sup>O<sup>+</sup>を用い、測定時間は 130 sec、ビーム照射量は 1.7 μC で規格化した。従来型 PSD で観測した際と同様に、水素アニール処理によって酸化膜中の信号収量が増加することが分かる。一方で、水素アニール処理した SiO<sub>2</sub>/Si 中では、Si 基板中にも信号収量が非処理のものに比べ有意であることが確認できる。これは従来型 PSD では確認できておらず、coin-MCP による検出限界の向上が起因する。実際、図 II.3.2.2-1 中のバックグラウンド収量を示す 85 keV 以上の領域の信号収量から、coin-MCP の SiO<sub>2</sub>/Si 観察時の検出限界は  $2.5 \times 10^{20}$  at./cm<sup>3</sup>(測定時間: 130 sec)となり、1 桁程度改善している。一方で、基板中水素は SIMS の検出限界である  $10^{19}$  at./cm<sup>3</sup> 以下とされ、HERDA の検出限界で基板中水素を確認できることは懐疑的である。また、基板中密度より大きいとされる界面水素ピークは、coin-MCP を用いても確認できていない。従って、基板中の信号は表面水素ピークもしくは酸化膜中水素のストラグリングによるテールであることが予測される。この真偽を確認するため、表面ピークの影響を受けない SiO<sub>2</sub>/Si 中 D の分布を確認することを試みた。

重水素は自然界に 0.015% 程度しか存在しないため、表面コンタミとして高密度の水素が試料表面に付着していても、重水素としてはごく微量になる。そのため、重水素観察によって図 II.3.2.2-1 中の表面ピークやそれに付随するテールを低減でき、より詳細に酸化膜基板界面の水素分布を観察できると考えた。重水素アニール処理は軽水素アニール処理時と同様に、400 度、100% 重水素常圧雰囲気下で 30 min 行った。図 II.3.2.2-2 は熱酸化により成膜した SiO<sub>2</sub>/Si を重水素アニール処理したもの(赤線)と、重水素アニール処理を施していない試料(青線)中 D を HERDA 測定したものである。重水素アニール処理によって、酸化膜中重水素密度が増加していることが確認できる。また、界面付近の重水素密度( $6.8 \times 10^{20}$  at./cm<sup>3</sup>)は酸化膜表面( $4.3 \times 10^{20}$  at./cm<sup>3</sup>)と比べて大きい。これは重水素アニール処理によって、界面準位を終端した重水素による界面重水素密度の上昇が確認できたと考えられる。一方、基板中の重水素収量は重水素アニール処理、非処理間で大きな差は見られない。実際に、重水素アニール非処理中の Si 基板の信号領域に相当する 134~138 keV の範囲の平均収量をバックグラウンドレベルとすると、検出限界は  $5.6 \times 10^{20}$  at./cm<sup>3</sup> となる。重水素アニール処理した試料の Si 基板中の信号量はこの検出限界以下であり、信号として確認できない。

重水素アニール処理によって増加した界面付近の重水素密度は  $6.8 \times 10^{20}$  at./cm<sup>3</sup> であった。仮に軽水素アニール処理した場合にも同程度の量だけ界面に分布していると仮定すると、coin-MCP の検出限界  $2.5 \times 10^{20}$  at./cm<sup>3</sup>(測定時間: 130 sec)で十分観察できる量である。軽水素観察時には界面ピークが確認できない要因として、試料表面に堆積する高密度の水素ピークのテールが界面付近のバックグラウンドレベルを増加することが挙げられる。重水素観察時に基板中重水素密度の上昇が確認できなかったことから、このテールはアーティファクトである。検出限界向上のためには、このテールの要因の究明、除去が極めて重要である。

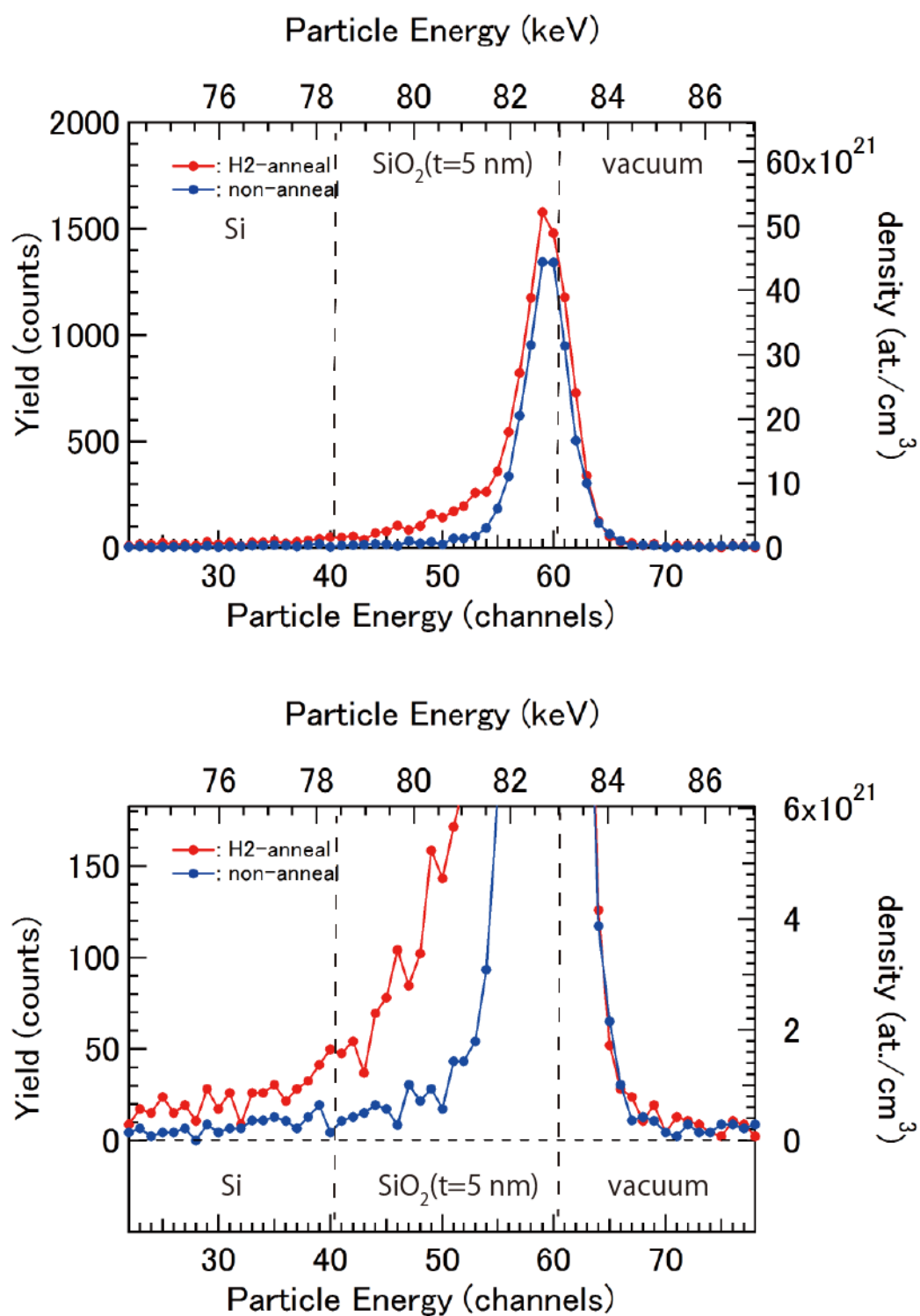


図 II. 3.2.2-1. 水素アニール処理(赤線)、非処理(青線)の  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  中 H を coin-MCP を用いて HERDA 測定した際のエネルギースペクトル、及び低収量領域を拡大した図。

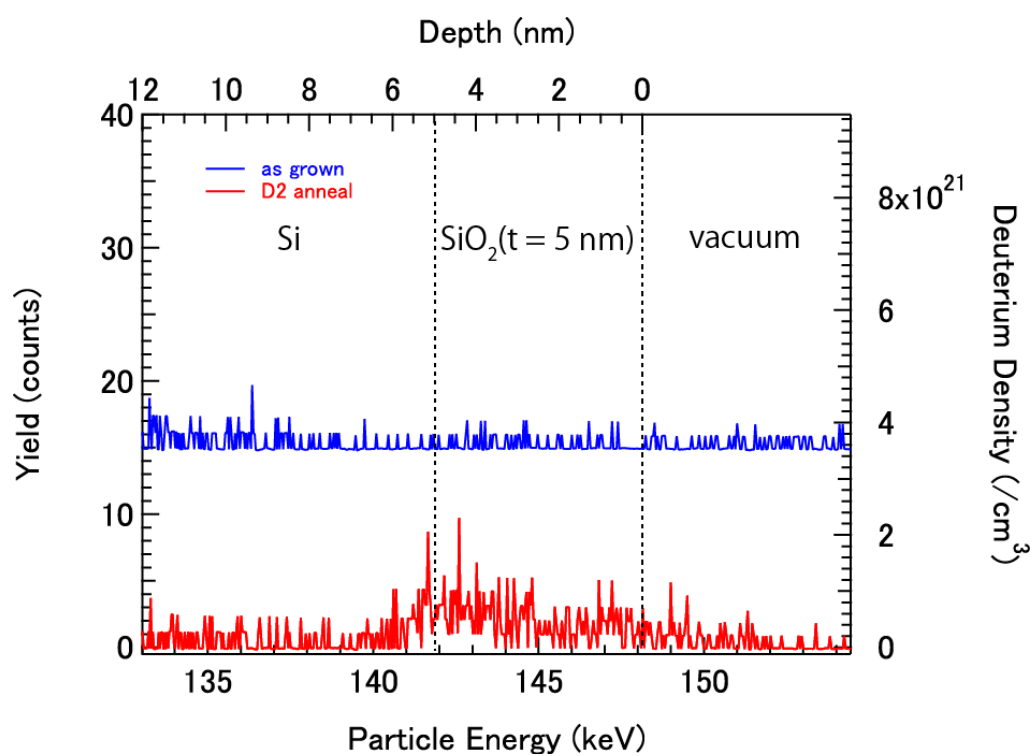


図 II. 3.2.2-2. 熱酸化により成膜した  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  を重水素アニール処理したもの(赤線)と、重水素アニール処理を施していない試料(青線)中 D を HERDA 測定した際の D スペクトル。重水素アニール処理によって界面付近の重水素密度が上昇していることが分かる。

### 3.3 まとめ

暗電流は検出器である MCP-PSD が独自に生成するノイズであり、測定時間に依存してその収量は増加する。そのため、迷い粒子成分のノイズが小さく水素の含有量が少ない試料測定時において、暗電流がバックグラウンドノイズを支配することになる。暗電流成分を低減するためにイオン・二次電子のコインシデンス検出が可能な coin-MCP を開発、HERDA の検出限界向上を試みた。開発した coin-MCP を用いることで暗電流成分は 1/80 まで改善し、検出限界は非コインシデンス時に比べ 20% 向上する。一方で、軽水素アニール処理を施した試料を観察したところ、暗電流成分を改善したにもかかわらず、界面ピークは確認できなかった。これは表面ピークのテールが、界面付近のバックグラウンドレベルを支配し、界面軽水素の観察を困難にしていると考えられる。実際に、表面ピークの影響を受けない重水素を観察したところ、界面付近に重水素による収量増加を確認した。つまり、表面近傍の高感度水素検出には表面コンタミの除去が不可欠であり、これの対策として、注目する水素を重水素に置換し、重水素を観察することが極めて有効であることを示した。

### 3.4 参考文献

- [1] H. Hashimoto, S. Fujita, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Sasakawa, K. Kimura, Nucl. Instr. Meth. B 273 (2012) 241.
- [2] H. Hashimoto, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Sasakawa, and K. Kimura, Rev. Sci. Instr. 82 (2011) 063301.
- [3] T. Tamura, bachelor thesis, university of Tsukuba, (2015).
- [4] SIMION <<http://simion.com/>>.
- [5] Y. Zhang, H. J. Whitlow, T. Winzell, I. F. Bubb, T. Sajavaara, K. Arsilla, J. Keinonen. Nucl. Instr. Meth. B 149 (1999) 477.
- [6] S. Giangrandi, T. Sajavaara, B. Brijs, K. Arstila, A. Vantomme, W. Vandervorst, Nucl. Instr. Meth. B 266 (2008) 5144.



## 第4章 迷い粒子成分の低減を目的とした SSD-PSD を用いた HERDA による水素検出の高感度化

水素観察時には試料水素密度に依存する迷い粒子がバックグラウンドを増加する一因となる。このバックグラウンドは試料中で反跳された水素が、分析管内壁で散乱され迷い粒子(以後、迷い水素)として PSD に飛来する成分に由来すると考えられる。迷い水素も迷い粒子同様に、分析管内壁で散乱しながら PSD に飛来するため、そのエネルギーは 90 度分析電磁石で分析された反跳水素に比べて低くなる。そのため、エネルギー分析された反跳水素と迷い水素はエネルギーの観点から識別でき、迷い水素の収量だけ除去することが可能となると考えた。これを実現するため、SSD と直線導入器を組み合わせ、エネルギー分析と位置検出の両方が可能な検出器(SSD-PSD)を開発した。

### 4.1 SSD-PSD の概要

SSD-PSD は迷い水素をエネルギー的に識別できるかを検証するために開発した。開発は筑波大学 研究基盤総合センター 応用加速器部門 タンデトロン D コース HERDA ビームラインにて行った。図 II.4.1-1 は HERDA 検出系に SSD-PSD を組み込んだ際の模式図となっている。SSD-PSD は SSD(ORTEC A-014-050-1000)と 100 mm ストロークの直線導入器からなっている。図 II.4.1-2 に SSD-PSD の写真を示す。SSD の前方には  $1 \times 10 \text{ mm}^2$  のスリットを設置し、90 度分析電磁石でエネルギー分析された反跳水素のエネルギーブロードニングを抑えた。測定時は、SSD でエネルギースペクトルを取得→SSD を 2 mm 移動→エネルギースペクトルを取得→...を 45 回繰り返す、PSD に換算すると 90 mm 分の有効検出領域を確保した。90 度分析電磁石によってエネルギー分析された反跳水素は、磁場中での曲率半径から検出器に飛来した際のエネルギーと検出位置をあらかじめ計算することが出来る。そのため、エネルギー分析後の反跳水素を再度 SSD-PSD でエネルギー分析および位置検出することで、検出位置に対応するエネルギーを持たない粒子を迷い粒子としてソフトウェア上で除去することが可能となる。SSD の出力信号はコンベンショナルな RBS/ERDA と同様に ORTEC 142A preamplifier にて増幅し、ORTEC 472A spectroscopy amplifier にて成形したのちに ADC、MCA で波高を評価、ヒストグラムを取得した。

図 II.4.1-3 は a-C:H 薄膜中 H を SSD-PSD にて HERDA 測定した際の、各検出位置での SSD のエネルギースペクトルを示す。図中 detection position は検出位置を表すパラメータとなっており、high に近いほど、より曲率半径の大きな(分析時のエネルギーが大きな)反跳水素を観察した際のスペクトルを示す。図 II.4.1-3 から、曲率半径が大きくなるにつれて、70~90 keV 付近に分布するエネルギー分析された反跳水素由来のピークは、高エネルギー側にシフトしていることが確認できる。70 keV 以下や 90 keV 以上で点在している信号は迷い粒子や SSD の暗電流によるものである。

図 II.4.1-4 は図 II.4.1-3 中の各スペクトルをすべて足し合わせた実験値と、SSD の暗電流(dark current)を示したものである。図中 SSD の暗電流はビーム照射無でスペクトルを取得したもので、測定時間で規格化している。図 II.4.1-4 から 100 keV 以上の領域では実験値と暗電流の収量、傾向がほぼ一致していることが分かる。これは SSD のエネルギースペクトルにおいて 100 keV 以上の領域に出現する信号は、ほぼ暗電流によるノイズであることを示す。一方で、60 keV 以下の領域では実験値の収量は暗電流よりも 1 桁近く多くなることが確認できる。この収量増加の要因として、1) 90 度分析電磁石でエネルギー分析された多価の O、C、2) 迷い粒子の信号が予測できる。まず 1) について考察する。80 keV 程度の H の観察に必要な磁場で、60 keV 程度のエネルギーで SSD に飛来しうる粒子は ~80 keV  $^{16}\text{O}^{4+}$ 、~60 keV  $^{12}\text{C}^{3+}$  である(天然存在比が小さい各同位体については無視する)。一方で、60 keV 程度の低エネルギー帯において、3+、4+ といった多価が占める割合は小さいため詳細には評

価されておらず、 $^{16}\text{O}^{4+}$ 、 $^{12}\text{C}^{3+}$ の場合は多くともそれぞれ 0.01%以下である[1]。そのため、 $^{16}\text{O}^{4+}$ 、 $^{12}\text{C}^{3+}$ の影響はほとんど無視でき、60 keV 以下の領域における収量増加は主に迷い粒子に起因している。a-C:H 薄膜測定時には、試料中 H もしくは C、前方散乱したプローブイオンの O が迷い粒子になりうる。しかし、100 keV 以上の領域ではほとんど迷い粒子の信号が確認できないことや、反跳水素ピークのエネルギーより低エネルギー側から急激に迷い粒子の収量が増えていることから、60 keV 以下の領域におけるバックグラウンド増加は迷い粒子の中でも主に迷い水素の寄与が大きいと考えた。

図 II.4.1-3 中の各スペクトルから反跳水素のみの収量を抽出し、各検出位置におけるエネルギーごとに反跳水素の収量をプロットしたものが SSD-PSD の HERDA スペクトルとなる。反跳水素の収量を計算する際、ピーク中心からどのエネルギー範囲まで収量を積分するかで HERDA スペクトルは大きく変化する。図 II.4.1-5 は反跳水素の収量を計算する際の積分範囲を変えた各 HERDA スペクトルを示す。積分範囲は反跳水素の FWHM を関数にその定数倍ずつ変化させた。図 II.4.1-5 から積分区間を大きくするとスペクトル収量も大きくなり、FWHM の 2.5 倍以上で大きな変化を示さなくなる。図 II.4.1-5 中の各スペクトルから検出限界を見積もり、どのスペクトルがもっとも検出限界がよくなるかを評価した。検出限界は式 2.1.5-1 を参考に導いた式 II.4.1-1 用いて求めた。

$$LOD = 3\sigma_b \cdot \frac{N_H}{Y_{net}} \quad \text{式 II.4.1-1}$$

ここで、 $\sigma_b$  はバックグラウンド(85~86 keV の収量平均)の統計誤差、 $N_H$  は測定試料中水素の密度(at./cm<sup>3</sup>)、 $Y_{net}$  は測定試料中水素の正味の信号量(81~82 keV の収量平均)である。図 II.4.1-6 は各スペクトルから見積もった検出限界の積分区間依存性を示している。図 II.4.1-6 から、積分区間を FWHM の 2.5 倍程度にすると最も検出限界が優れたスペクトルが得られることが分かる。

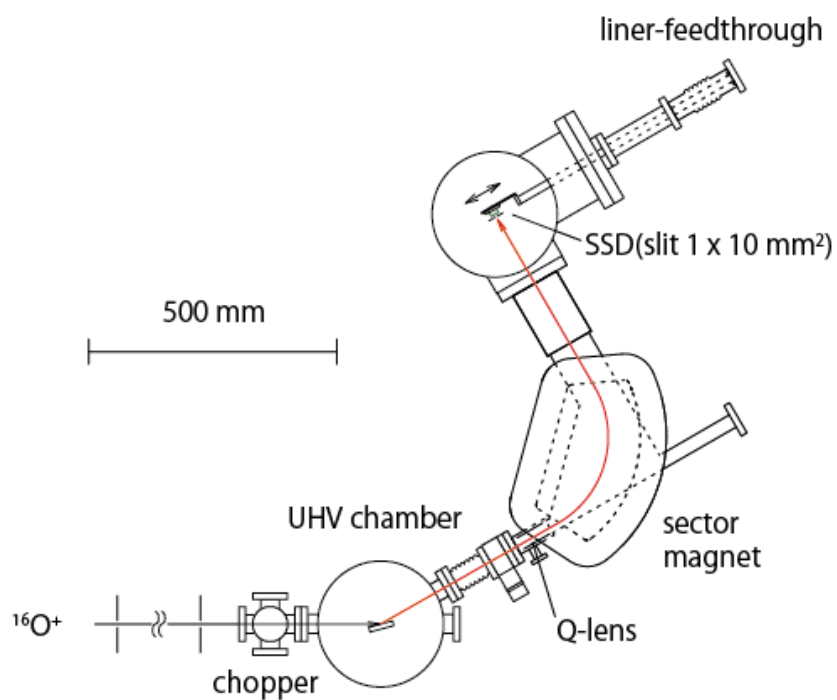


図 II. 4.1-1. SSD-PSD を組み込んだ際の HERDA 検出系の模式図。

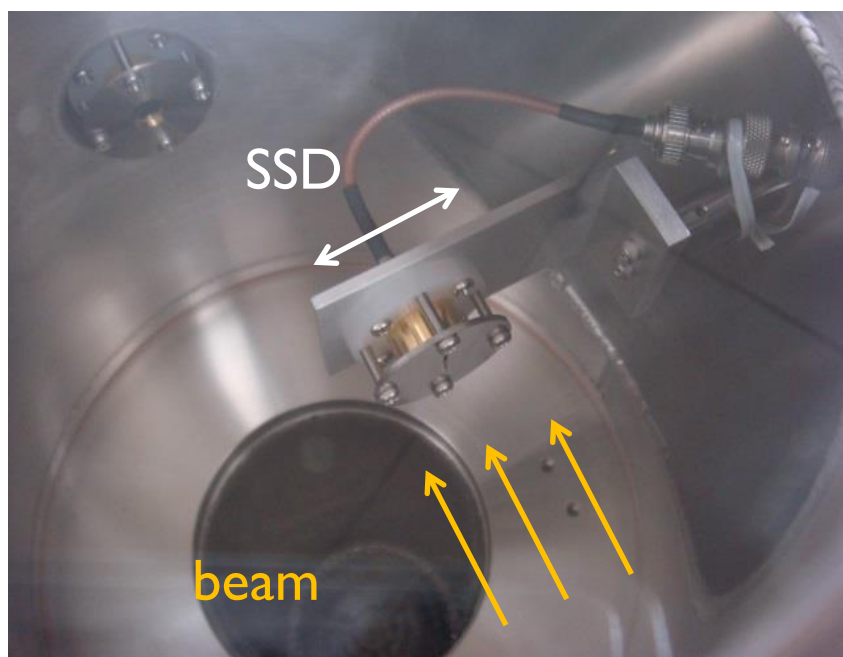


図 II. 4.1-2. SSD-PSD を上から撮影した際の写真。

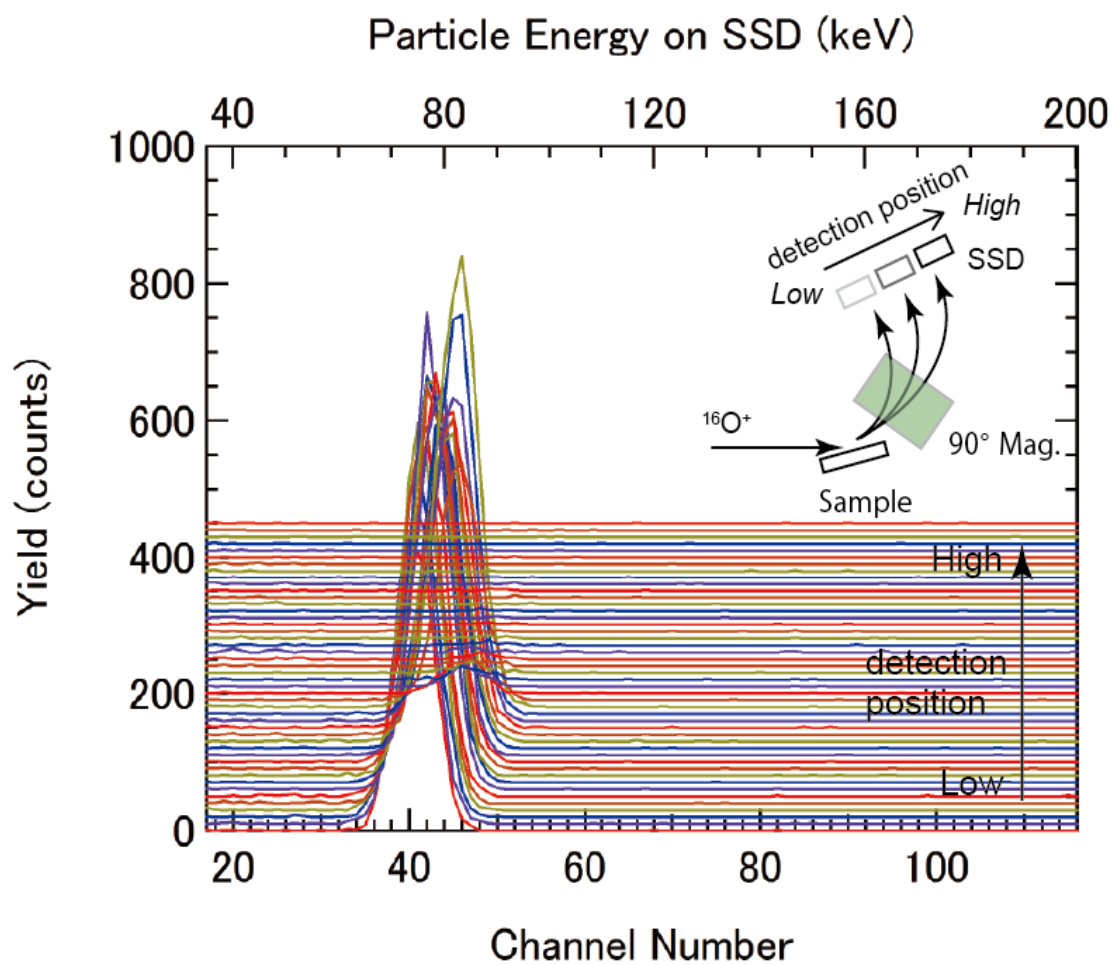


図 II. 4.1-3. a-C:H 薄膜中 H を SSD-PSD にて HERDA 測定した際の、各検出位置での SSD のエネルギースペクトル。図中 detection position は検出位置を表すパラメータとなっており、low から high に行くにつれて、より曲率半径の大きな(分析時のエネルギーが大きな)反跳水素を測定した際のエネルギースペクトルを示す。

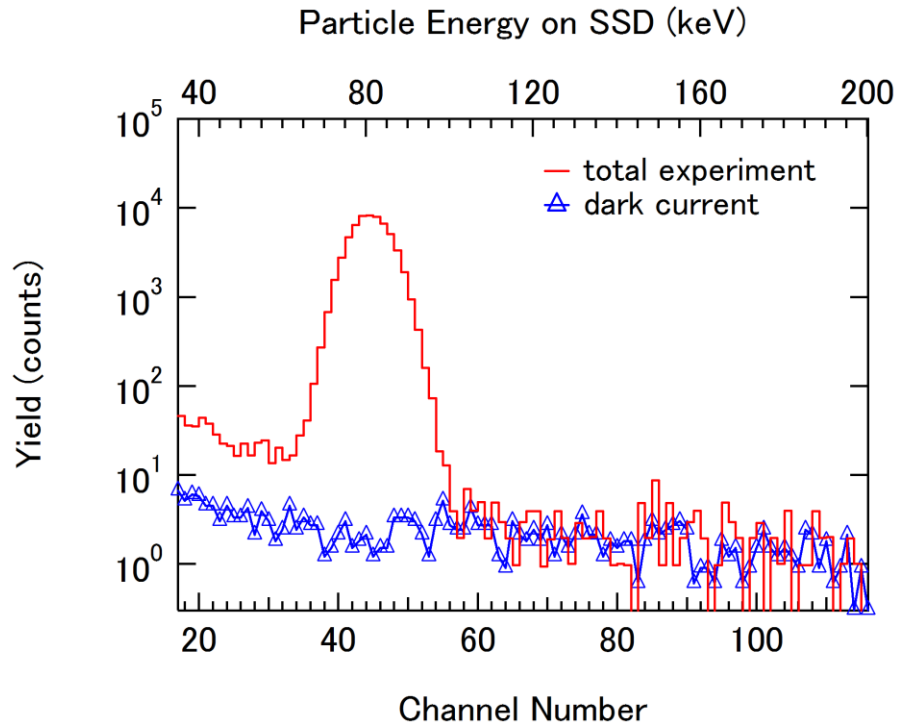


図 II. 4.1-4. 図 4.1-3 中の各スペクトルをすべて足し合わせた実験値と、SSD の暗電流(dark current)のスペクトル。100 keV 以上の領域では実験値と暗電流収量が一致していることが分かる。

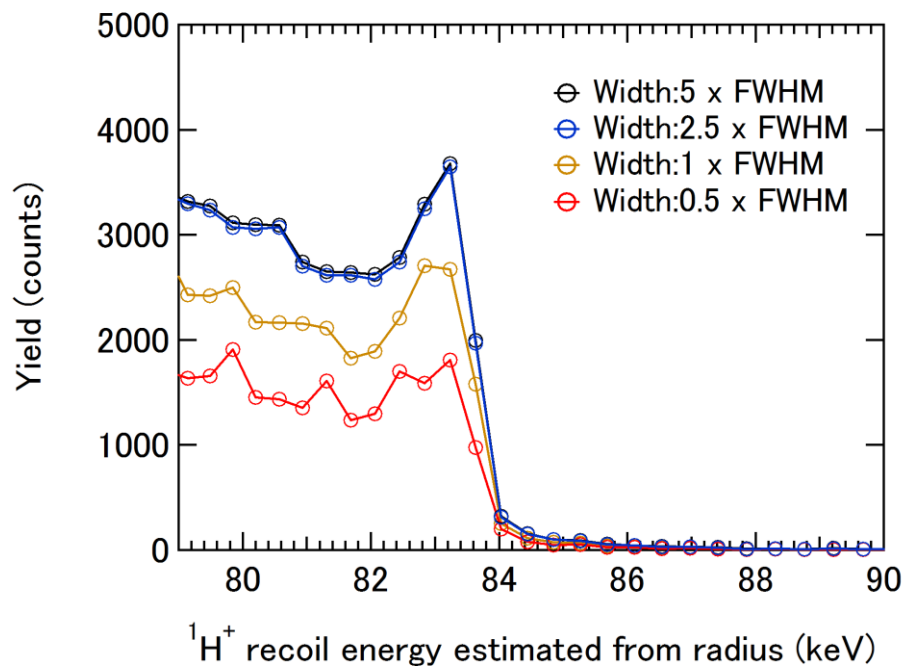


図 II. 4.1-5. 積分範囲を変えて反跳水素の収量を計算した際の各 HERDA スペクトル。積分範囲が FWHM の 2.5 倍以上では大きな変化は見られない。

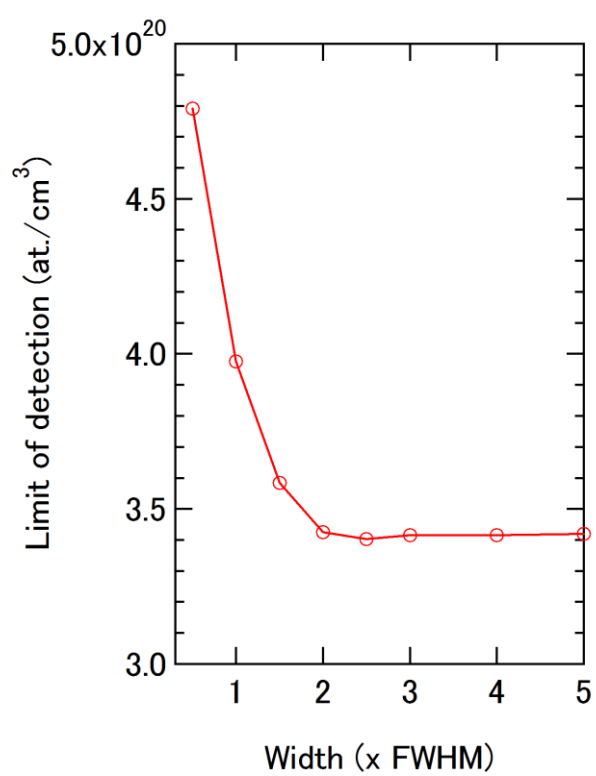


図 II.4.1-6. 図 II.4.1-5 における各スペクトルから見積もった検出限界の積分区間依存性。

#### 4.2 SSD-PSD を用いた HERDA による水素観察

図 II.4.2-1 は a-C:H 薄膜(水素密度:  $3.7 \times 10^{22}$  at./cm<sup>3</sup>)を SSD-PSD を用いて HERDA 測定した際のエネルギースペクトルを示す。プローブイオンは 500 keV <sup>16</sup>O<sup>+</sup>を用い、ビーム照射量は 1.2 μC で測定時間は 224 sec である。参考として同試料を coin-MCP を用いて測定した際の HERDA スペクトルも示す。図 II.4.2-1 から、SSD-PSD から得られたスペクトルは表面立ち上がりの急峻さ、表面コンタミのピークなど coin-MCP のスペクトルをよく再現していることが分かる。一方で、バックグラウンドを示す 85 keV 以上の領域を比較すると、SSD-PSD の方が coin-MCP より信号収量が低減できていることが分かる。各スペクトルから検出限界を求めると、SSD-PSD は  $3.4 \times 10^{20}$  at./cm<sup>3</sup>、coin-MCP は  $8.2 \times 10^{20}$  at./cm<sup>3</sup> となる。よって SSD-PSD を用いることで、検出限界を coin-MCP に比べ 1/2 程度に改善できることが分かった。

SSD-PSD は 90 度分析電磁石でエネルギー分析後の反跳水素を再度エネルギー分析することで、エネルギーの異なる迷い水素を除去することが出来る。そのため、理想的には SSD-PSD のバックグラウンドは SSD の暗電流成分による収量と同程度になると考えられる。一方で、図 II.4.2-1 から実験時のバックグラウンドとされる 85 keV 以上の収量は、SSD の暗電流成分による収量に比べ 1 桁近く多いことが分かる。これは SSD-PSD でも除去できない反跳水素と同程度のエネルギーをもつ迷い水素が多数存在することを意味する。

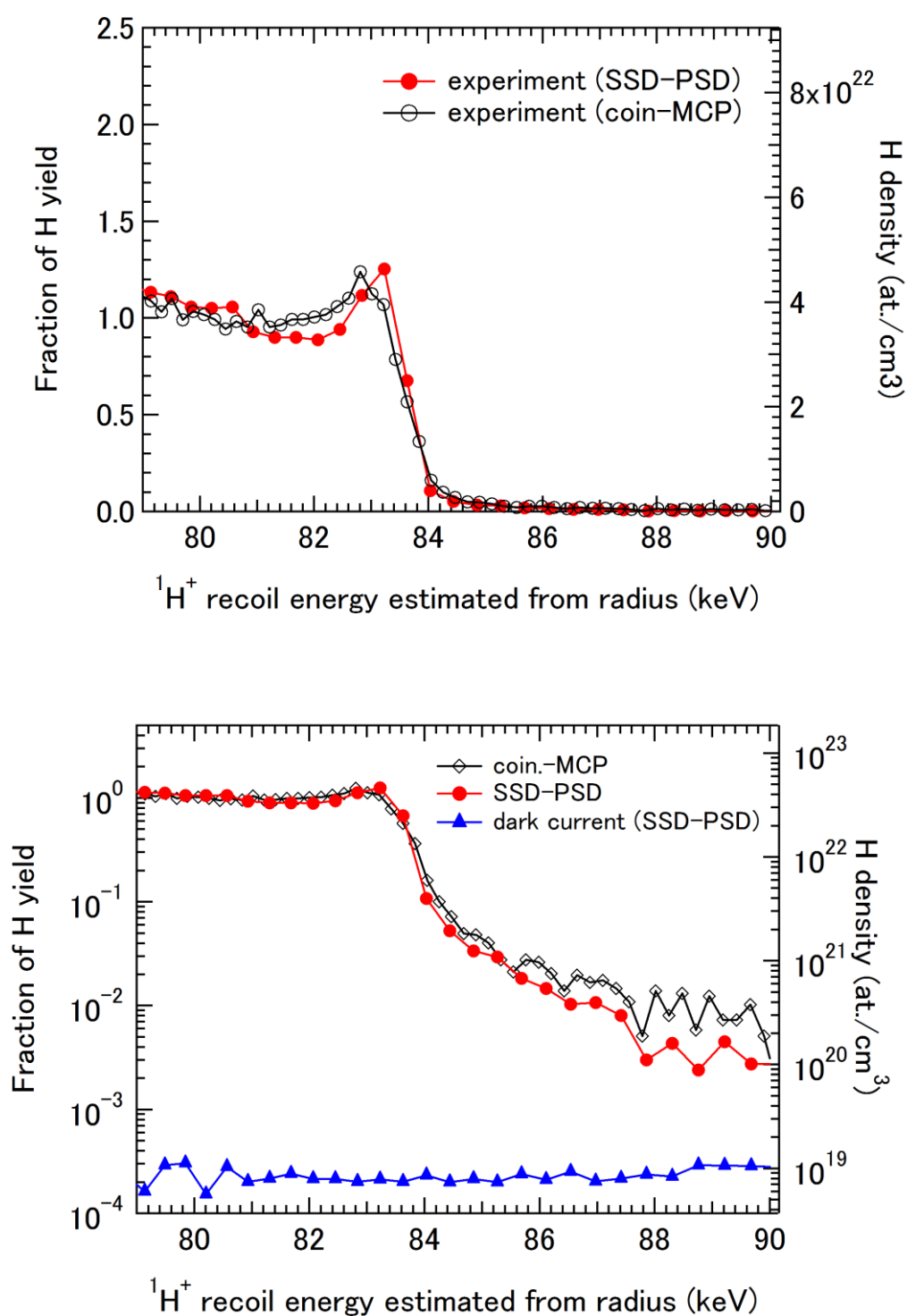


図 II. 4.2-1. 水素密度  $3.7 \times 10^{22}$  at./cm<sup>3</sup> の a-C:H 薄膜を SSD-PSD を用いて HERDA 測定した際のエネルギースペクトル。縦軸は線形スケール及び低収量のシグナルに注目するため対数スケールのものをそれぞれ表している。



#### 4.3 反跳水素と同程度のエネルギーをもつ迷い水素の考察

SSD-PSD のバックグラウンドを低減するため、反跳水素と同程度のエネルギーをもつ迷い粒子の起源を調査した。図 II.4.3-1 は図 II.4.1-3 の各スペクトルを元に、SSD で検出したエネルギー値及び 90 度分析電磁石から見積もった反跳水素のエネルギー値を、それぞれ横軸、縦軸にとった際の二次元ヒストグラムを示す。反跳水素の信号は、各軸のエネルギー値が一致する R2 の領域に表れる。R1、R3 はそれぞれ R2 より横軸において低エネルギー、高エネルギー側の領域を示す。図 II.4.1-4 の結果から、R1 の領域内信号の主要因は迷い水素によるもので、R3 の領域内信号は暗電流によるものと考えられる。R2 に注目すると、反跳水素は表面エネルギー (83.6 keV) より高エネルギー側にテールを持つことが分かる。92 keV 以上では R1 中の信号密度と同程度になるが、92 keV 付近まではテールの収量は、R1、R3 のバックグラウンド収量に比べ有意である。一方で、一回散乱した反跳水素は表面エネルギーより高いエネルギーを持たない。そこで、このテールの起源は多重散乱した反跳水素が検出されていることが要因であるといった仮説を立てた。

多重散乱(multiple scattering, plural scattering)は複数回プローブイオンまたは反跳粒子が散乱を繰り返すことを指し、微分散乱、反跳断面積が大きくなる低エネルギー、重イオンのプローブイオンを用いた際により顕著に発生する[2-5]。multiple scattering は小角での散乱を複数回繰り返すことを表し、plural scattering は比較的大きな角度で散乱を繰り返すことを指すが、ここでは特に区別しないで多重散乱と呼称する。多重散乱によって散乱、反跳した粒子は、様々な角度で散乱、反跳を繰り返し検出器に飛来しうるため、一回散乱で検出器に飛来した粒子とはエネルギーが異なる。多重散乱によって散乱、反跳した粒子は、散乱、反跳した角度によって一回散乱した粒子に比べ高エネルギーにも低エネルギーにもなる。ここでは比較的浅い角度での散乱、反跳を繰り返し、高エネルギーで検出器に飛来した多重散乱による反跳水素について考察する。

モンテカルロ計算ソフトは多重散乱の効果を含む RBS/ERDA スペクトルを計算することができ、多重散乱の効果を含む実験結果を再現することができる。イオンビーム分析用のモンテカルロ計算ソフトは複数存在するが、比較的ユーザーインターフェースが簡単な CORTEO[6]を用い、HERDA スペクトルの計算を行った。図 II.4.3-2 は多重散乱の効果を含む CORTEO による計算結果、及び多重散乱の効果を含まない CORTEO の計算結果を示す。図 II.4.3-2 に示した実験値は図 II.4.3-1 中 R2 から見積もった HERDA スペクトルである。参考に測定時間で規格化した SSD-PSD の暗電流スペクトルも示す。実験値において、表面エネルギー 83.6 keV から 92 keV までのスペクトルが、図 II.4.3-1 中 R2 内で確認できた高エネルギーテールに対応する。92 keV 以上の領域においてもまだ暗電流の収量よりテールの収量が大きいが、これは迷い水素による収量増加に由来する。CORTEO を用いて計算する際、Q-lens によるキネマティックブロードニングの抑制効果を計算結果に含ませるため、計算上ではアパーチャーを限界( $0.1 \times 0.1 \text{ mm}^2$ )まで絞り、キネマティックブロードニングを小さくしている。図 II.4.3-2 から、多重散乱の効果を含まない CORTEO の計算結果は表面エネルギー 83.6 keV で立ち下がるのに対し、多重散乱の効果を含む計算結果は実験値同様、高エネルギー側まで信号が存在し、その量もおおよそ実験値を再現している。多重散乱による反跳粒子の信号量は、その原子の試料中水素密度に依存する[2,3]。つまり、高エネルギーのテールが多重散乱による反跳水素に起因するものであれば、試料中水素密度が小さい試料では、この高エネルギーのテール収量は小さくなる。実際に、従来型 PSD、coin-MCP において、a-C:H 薄膜観察時より試料中水素密度が小さい SiO<sub>2</sub>/Si 観察時の方が、85 keV 付近の領域の信号量が少なくなることを確認している。これらの結果から、反跳水素の高エネルギー側に表れるテールは多重散乱による反跳水素であると結論づけた。

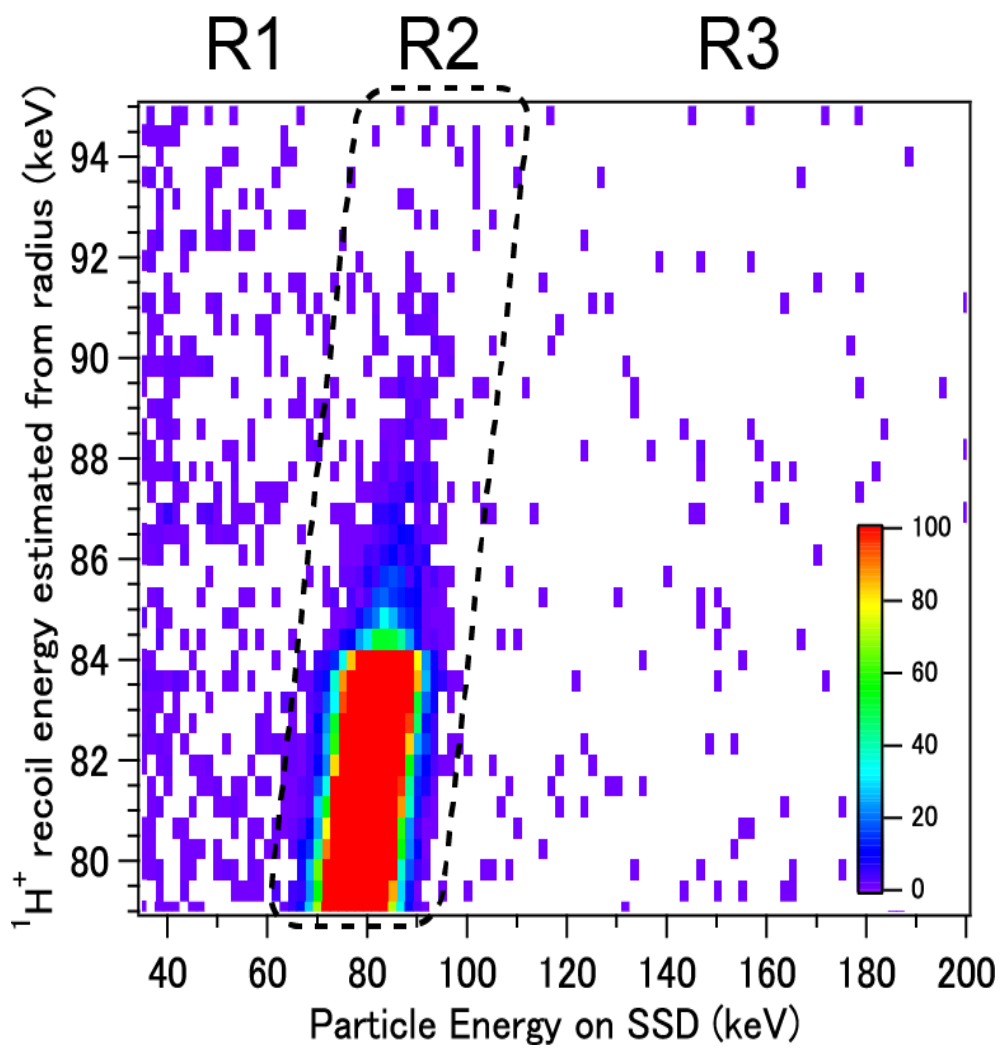


図 II. 4.3-1. 図 4.1-3 の各スペクトルを元に、SSD で検出したエネルギー値及び 90 度分析電磁石から見積もった反跳水素のエネルギー値を軸にとった際の二次元ヒストグラム。R1、R3 はそれぞれ横軸において R2 より低エネルギー、高エネルギー側の領域を示す。

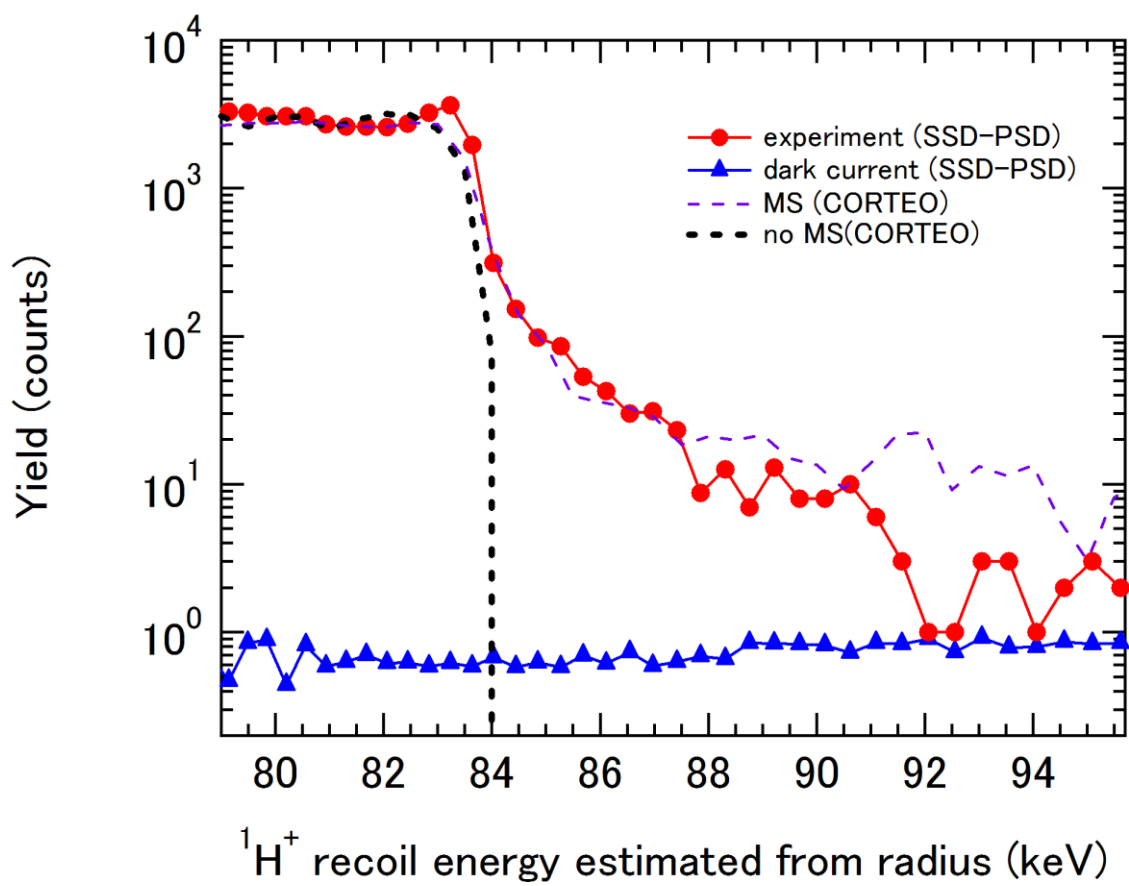


図 II. 4.3-2. 図 4.3-1 中 R2 から見積もった HERDA スペクトル、及び多重散乱の効果を含む CORTEO による計算結果、及び多重散乱の効果を含まない CORTEO の計算結果。青線は SSD-PSD の暗電流スペクトルを示す。

#### 4.4 HERDA における水素の検出限界

図 II.4.3-2 中の 85 keV 付近の領域では、多重散乱による反跳水素の収量(60 counts/ch)は、92 keV 付近の迷い水素由来の収量(2.4 counts/ch)に比べ 1 桁以上大きい。つまり、バックグラウンド収量と考えていた 85 keV 付近の領域では、多重散乱による反跳水素のバックグラウンド成分が主要因となる。多重散乱による反跳水素のバックグラウンド成分は試料中水素密度に依存するため、検出限界は試料中水素密度に応じて変化する。そこで、試料中水素密度を関数とした検出限界の測定時間依存性を考察する。

水素観察時における主なバックグラウンド成分は、暗電流、迷い水素、多重散乱による反跳水素である。ここでバックグラウンド成分の内、迷い水素と多重散乱による反跳水素の収量が試料中水素密度と比例関係であると仮定すると、バックグラウンドの収量 $N_{bg}(\text{counts})$ は式 II.4.4-1 にて表すことが出来る。

$$N_{bg} = \beta T + \gamma CIT + \delta CIT \quad \text{式 II.4.4-1}$$

ここで、 $C$ は試料中水素密度(at./cm<sup>3</sup>)、 $I$ は測定時におけるビーム電流値(A)、 $T$ は測定時間(sec)、 $\beta$ は単位時間当たりの暗電流の収量(counts/sec)、 $\gamma$ は単位水素密度、単位ビーム照射量あたりの多重散乱による反跳水素の収量(counts/A/sec)、 $\delta$ は単位水素密度、単位ビーム照射量あたりの迷い水素の収量(counts/A/sec)である。また、一回散乱した反跳水素の収量 $N_{net}(\text{counts})$ は式 II.4.4-2 にて表すことが出来る。

$$N_{net} = \alpha CIT \quad \text{式 II.4.4-2}$$

ここで $\alpha$ は単位水素密度、単位ビーム照射量あたりの一回散乱した反跳水素の収量を表す。

式 I.2.1.5-1 からバックグラウンド収量を基準にすると、検出限界 $N_{LOD}(\text{counts})$ は式 II.4.4-3 で表すことが出来る。

$$N_{LOD} = 3\sigma_b = 3\sqrt{\beta T + \gamma CIT + \delta CIT} \quad \text{式 II.4.4-3}$$

ここで、検出限界 $N_{LOD}$ の単位を信号量(counts)から密度(at./cm<sup>3</sup>)に変化すると、式 II.4.4-3 は式 II.4.4-4 で表される。

$$N_{LOD} = 3\sqrt{\beta T + \gamma CIT + \delta CIT} \times \frac{1}{\alpha IT} \quad \text{式 II.4.4-4}$$

図 II.4.4-1 をもとに $N_{net}$ 及び各バックグラウンド成分の収量を決め、各パラメータ $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ を評価した。暗電流はビーム非照射時の信号収量、迷い水素は 92 keV 以上の領域の収量から暗電流収量を引いた信号収量、多重散乱による反跳水素は 85~86 keV の収量から迷い水素及び暗電流収量を引いた信号収量とした。

図 II.4.4-2 は式 II.4.4-4 から、各試料中の水素密度を  $1 \times 10^{19} \sim 10^{22}$  at./cm<sup>3</sup> 及び 0 at./cm<sup>3</sup>(バックグラウンドが暗電流のみ)とした際に求めた検出限界となっている。図 II.4.4-2 から、水素密度を小さくするとそれに応じて、時間当たりの検出限界も向上することが分かる。これは試料中水素密度減少に伴い、多重散乱による反跳粒子や迷い水素のバックグラウンド収量が減少したためである。一方で、試料中水素密度が  $1 \times 10^{19}$  at./cm<sup>3</sup> の検出限界は水素密度 0 at./cm<sup>3</sup> の時のものとほぼ同等である。これは試料中水素密度が  $1 \times 10^{19}$  at./cm<sup>3</sup> ではバックグラウンド収量はほぼ暗電流のみで決まることを意味する。図 II.4.4-2 から検出限界  $1 \times 10^{19}$  at./cm<sup>3</sup> に要する時間は、試料中水素密度  $3.7 \times 10^{22}$  at./cm<sup>3</sup> 測定時のバックグラウンドで見積もると、約 200000sec  $\cong$  2.3 days となる。一方で、試料中水素密度  $1 \times 10^{19}$  at./cm<sup>3</sup> では約 3000 sec で到達する計算結果となった。これは試料表面にコンタミなど無く、多重散乱による反跳水素、及び迷い水素が試料中水素密度に比例応答する場合、試料中水素密度が小さければ、1 時間弱という現実的な測定時間内で検出限界  $1 \times 10^{19}$  at./cm<sup>3</sup> を実現できることを示す。

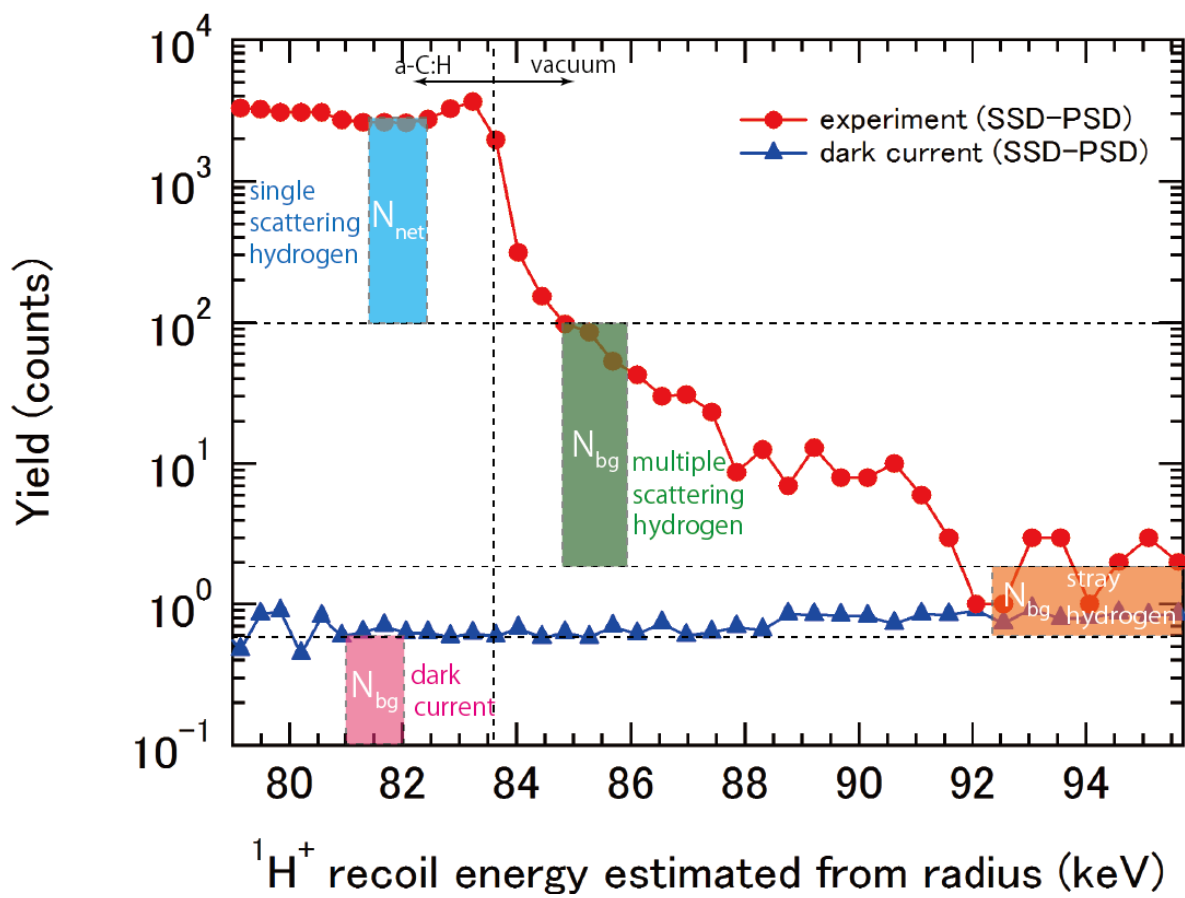


図 II. 4.4-1. SSD-PSD で取得した HERDA スペクトルのバックグラウンド成分:多重散乱による反跳水素、迷い水素、暗電流収量の内訳を示す。

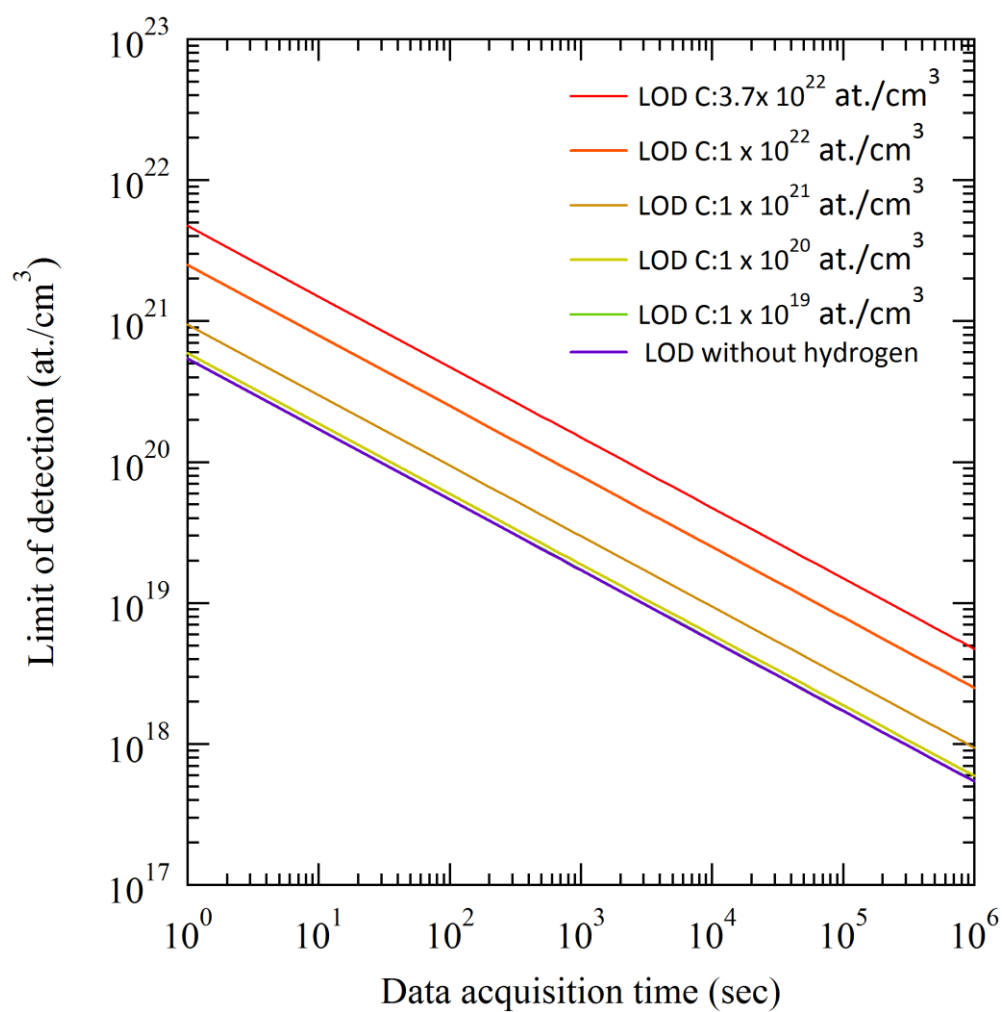


図 II. 4.4-2. 各試料中の水素密度を  $1 \times 10^{19} \sim 10^{22}$  at./cm<sup>3</sup> 及び 0 at./cm<sup>3</sup> (バックグラウンドが暗電流のみ) とした際に求めた検出限界の測定時間依存性。

#### 4.5 まとめ

迷い粒子は真空管内壁で散乱され、90度分析電磁石で分析されずに PSD に飛来するバックグラウンドノイズである。迷い粒子は PSD で検出される際、反跳水素とは異なるエネルギーを持つため、エネルギー的に区別することが可能である。そこで SSD-PSD を開発し、迷い粒子の低減を試みた。SSD-PSD で a-C:H 薄膜を HERDA 測定したところ、反跳水素より低エネルギーの迷い水素が PSD に飛来することを確認した。これらの信号を除去した結果、coin-MCP に比べ検出限界は 1/2 に改善する。試料中水素密度に依存する迷い粒子の起源を調査したところ、多重散乱による反跳水素が主要因であることが判明した。試料中水素密度に依存するバックグラウンド成分を考慮した上で、検出限界を評価したところ、試料中水素密度が小さければ、1 時間弱という現実的な測定時間内で検出限界  $1 \times 10^{19}$  at./cm<sup>3</sup> を実現できることを示した。

#### 4.6 参考文献

- [1] K. Shima, T. Mikumo, H. Tawara, Atomic Data and Nuclear Tables, 34 (1986) 357.
- [2] L. S. Wielunski, Nucl. Instr. Meth. B 118 (1996) 256.
- [3] L. S. Wielunski, E. Szilagyi, G. L. Harding, Nucl. Instr. Meth. B 136 (1998) 713.
- [4] K. Arstila, T. Sajavaara, J. Keinonen, Nucl. Instr. Meth. B 174 (2001) 163.
- [5] M. Dobeli, C. Kottler, F. Gaus, M. Suter, Nucl. Instr. Meth. B 241 (2005) 428.
- [6] F. Schiettekatte, Nucl. Instr. Meth. B 266 (2008) 1880.

## 第5章 結論

### 5.1 第 I 部 重イオン ERDA および PIXE のより高精度な較正方法の開発

#### 5.1.1 総括

コンベンショナルな RBS/ERDA では分析が困難な原子番号が近い元素を複数含む試料を定量分析するため、重イオン ERDA の開発、および PIXE における較正方法の改善を行った。

原子番号が近い軽元素を複数含む試料として、 $\text{SrTaO}_2\text{N}$  中の O と N の同時分析を目的とし、 $\Delta E$ -E ERDA を設計、導入した。開発した  $\Delta E$ -E ERDA はガス電離箱と SSD を組み合わせたものである。ガス電離箱は、 $\Delta E$ -E ERDA/RBS 測定時において  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  中の O と N が十分に分離、識別できるよう設計した。開発したガス電離箱を用いて NRA、RBS で組成評価を行った  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  を測定したところ、統計誤差の範囲内で一致した。またアニオン置換で用いられる F や、他の軽元素(Li~Si)も同実験条件で測定できることを確認した。ガス電離箱の陰極形状は AMS を参考にコの字型にしている。これは電離電子をより効率的に検出することを狙っている。実際に、コの字型陰極が効率的に電離電子を検出しているかを、出力波高と印加電圧の関係から考察した。STO 基板測定時の O の出力波高を観察したところ、電離電子はフリッシュグリッドに回収されていることが分かった。一方で、電離電子の数え落としが  $\Delta E$ -E ERDA 測定の定量性に与える影響を確認したところ、コの字型は平行平板型にくらべ出力波高のゲインは劣化する一方で、統計誤差の範囲内で定量性は問題ないことが分かった。このことから、HIERDA 測定の定量性を損なうことなく、ガス電離箱自体の形状を自由に変更可能なことを示した。

RBS では分析困難な原子番号が近い重元素同士を同時測定する方法として PIXE が有効である。PIXE は特性 X 線のエネルギー、収量から元素同定、及び定量分析をすることができる。一方で、特性 X 線の強度は高精度での決定が困難な複数の物理定数によって定義されるため、その高精度な定量分析は困難である。そのため、事前に標準試料を測定し、装置の応答関数を評価しておくことが不可欠となる。PIXE スペクトルの計算ソフトとして GUPIX が広く用いられている。GUPIX では補正因子として  $H_{el}$  factor を設定することができ、これにより定量性は 5~10%になる。しかし、RBS の定量性が 1%であることを踏まえると、RBS では測定出来ない試料を PIXE が補完するためには定量誤差の改善が必要である。そこで、PIXE スペクトルの絶対値ではなく、相対値から求めた補正因子  $h_{el/ref}$  factorを開発した。 $h_{el/ref}$  factorを用いることで、その定量誤差は 1%にまで向上した。また、 $^{22}\text{Ti}$  から  $^{79}\text{Au}$  までの  $h_{el/Cu}$  value の傾向を観察したところ、誤差 6%の範囲で 1 になり、相対値であれば PIXE スペクトルが GUPIX 上で良く再現できることが分かった。

#### 5.1.2 今後の展望

遷移金属酸窒化物中の O と N の定量はガス電離箱を用いた  $\Delta E$ -E ERDA で十分に行うことができる。一方で、そのエネルギー分解能はよくなく、実際に薄膜中 O と基板中 O を十分に区別するためには統計誤差を相応に小さくする必要がある。 $\Delta E$ -E ERDA のエネルギー分解能は真空槽とガス電離箱を隔離しているマイラー膜 ( $t=2.5\text{ }\mu\text{m}$ )の寄与が大きい。これは、 $25\text{ MeV }^{16}\text{O}$  はマイラー膜で  $4\text{ MeV}$  近くエネルギーを損失するため、これに起因するエネルギーストラグリングの効果が無視できないことに起因する。そこでより膜厚の小さい SiN 薄膜 ( $t=100\text{ nm}$ )に代替し、エネルギーストラグリングを抑えることが望まれる。

本研究において O と N の同時分析にのみ注目していたが、近年、ガラス材料において Si と Al の同時分析や、アニオン置換で用いられる H の定量にも注目が集まっている。Si と Al は、O と N より阻止能の差が小さいため、同時分析するためにはガス電離箱のガス圧を現実実験条件である  $6.0 \times 10^3\text{ Pa}$  より大きくする必要がある。このように様々な元素に対して定量分析が行えるよう、ガス電離箱の実験条件の最適化が望まれる。



PIXE スペクトルの収量比から求める補正因子  $h$  factor を用いることで、定量精度を 1% まで向上できる。また  $h$  factor は  $^{22}\text{Ti}$  から  $^{79}\text{Au}$  にわたって誤差 6% の範囲で 1 になる。これは  $h$  factor を使用しなくても、誤差 6% で組成評価が可能であることを示す。この誤差はイオン化微分断面積や蛍光収率による誤差と同程度であるため、誤差 6% は両者の誤差に起因するところが多い。そのため、さらなる誤差の向上には、これら物理定数の高精度化が望まれる。

本研究において、 $h$  factor は  $^{44}\text{Ru}$  より軽元素では K 線から評価し、重元素の場合は L 線から求めた。この理由としては、 $^{44}\text{Ru}$  以上の重元素の K 線におけるイオン化微分断面積が小さく長時間の測定時間が必要になることと  $^{44}\text{Ru}$  以上では、 $h$  factor のずれが 1 から大きくなることが挙げられる。 $^{44}\text{Ru}$  以上の重元素の K 線が GUPIX 上で上手くモデル化できない理由については未だ分かっていない。今後、装置由来の誤差を小さくするために吸収体が無い状態で測定するなど、重元素における  $h$  factor の再測定および、その原因究明が望まれる。

## 5.2 第 II 部 水素観察に向けた高分解能 ERDA ビームラインの開発、および水素検出の高感度化

### 5.2.1 総括

$\text{SiO}_2/\text{Si}$  中水素分布の観察を行うため、HERDA の水素に対する検出限界を $\sim 10^{19}$  at./ $\text{cm}^3$ とすることを目的とした。HERDA での主なバックグラウンドノイズとされる 1)PSD が作り出す暗電流によるノイズ、2)90 度分析電磁石でエネルギー分析されずに PSD に飛来する粒子(迷い粒子)によるノイズである。これらノイズ成分を低減するために新検出器を開発、導入し、検出限界の向上を試みた。HERDA ビームラインは筑波大学 研究基盤総合センター 応用加速器部門タンデトロン加速器 D コースに構築した。Q-lens でキネマティックブロードニングを抑制した結果、軽水素に対して 0.42 keV であり、酸化膜中の水素分布観察に十分な能力を有していることを確認した。従来型 PSD を用い、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  測定時における検出限界を  $3\sigma$  法から求めたところ、 $2.1 \times 10^{21}$  at./ $\text{cm}^3$ (測定時間: 283 sec)であり、本ビームラインで  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  中水素分布の観察を行うためには、さらなる検出限界向上が必要であることを確認した。

暗電流を低減するために、反跳粒子が飛来した時のみ MCP-PSD を動作させることが可能な検出系 coin-MCP を開発した。開発した coin-MCP は暗電流成分を 1/80 まで低減することができ、検出限界は非コインシデンス時に比べ 20% 向上する。そのため、水素観察に関しても十分検出限界を向上することができることを確認した。coin-MCP を用いて重水素アニール処理を施した  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  の重水素観察を行ったところ、界面付近に  $6.8 \times 10^{20}$  at./ $\text{cm}^3$  の重水素ピークを観察した。一方で、軽水素アニール処理を施した  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  では十分な検出限界 ( $2.5 \times 10^{20}$  at./ $\text{cm}^3$ (測定時間: 130 sec))があるにもかかわらず、界面において軽水素ピークは確認できない。この要因として、表面コンタミによる界面付近のバックグラウンド増加が高感度での水素観察時に問題となることを明らかにした。

迷い粒子を低減するためには PSD 前方にストップフォイルを設置することが有効である。一方で、効率的な迷い粒子低減のためには、迷い粒子の構成元素、エネルギーを把握することが重要となる。実際、水素観察時には試料中水素密度に依存する迷い粒子が多数飛来しているなど、迷い粒子の収量を低減できていない。そこで、エネルギー的に迷い粒子を識別、低減するため、位置検出及びエネルギー測定が可能な SSD-PSD を開発した。SSD-PSD で a-C:H 薄膜を測定したところ、迷い粒子を識別、除去することで検出限界をおよそ coin-MCP の 1/2 である  $3.4 \times 10^{20}$  at./ $\text{cm}^3$  まで向上した。そのため、SSD-PSD が水素の高感度測定に極めて有効であることが示せた。

SSD-PSD を用いて迷い粒子を観察したところ、多重散乱による反跳水素が検出器に多数飛来し、バックグラウンド収量を増加していることが、モンテカルロ計算の結果判明した。SSD-PSD での水素観察を行うことで HERDA のバックグラウンドである、多重散乱による反跳水素、迷い水素、暗電流の収量を見積もることが出来る。ここで、多重散乱による反跳水素、迷い水素は試料中水素密度に依存する。そこで、a-C:H 薄膜から水素密度が小さい試料における検出限界を評価するために、試料中水素密度を考慮した検出限界の時間推移を考察した。その結果、目的としていた試料水素密度  $1 \times 10^{19}$  at./ $\text{cm}^3$  の測定時には、1 時間弱という現実的な測定時間で検出限界  $1 \times 10^{19}$  at./ $\text{cm}^3$  を実現しうることを明らかにした。

### 5.2.2 今後の展望

$\text{SiO}_2/\text{Si}$  中の軽水素観察時において、表面コンタミのテールによるバックグラウンド上昇により界面における高感度水素観察は困難である。この問題を解決するためには、重水素の観察、表面コンタミの除去が必要となる。重水素観察の有効性はすでに実証しているが、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  などでは主に軽水素で処理を行うために、ライン汚染の

問題などから重水素による処理は容易ではない。そのため、重水素を用いた材料研究は現状現実的ではない。表面コンタミの除去については、Ar イオンによるスパッタで直接除去する方法、表面コンタミの低エネルギー側に表れるテールによるバックグラウンド増加を実験条件的に抑制する方法が挙げられる。表面コンタミの低エネルギー側に表れるテールはおそらく多重散乱によるエネルギーストラグリングに起因するもので、その収量はプローブビームの条件(エネルギー、元素種)、試料角度に依存する。そのため、上記実験条件を関数に表面コンタミの形状変化を観察し、より高感度水素検出に向けた実験条件の最適化が望まれる。

SSD-PSD は、検出器前方にストップフォイルを設置する必要なく、迷い粒子、または対象元素と同じ軌道で飛来する他種元素を識別、除去することが出来る。そのため、ストップフォイルの最適な膜厚計算や、それに必要な上記対象元素以外の元素の構成、エネルギーを調べる必要がなくなる。一方で、現在 SSD-PSD は単チャンネル SSD を 45 回動かして 1 スペクトルを取得するため、ビーム照射ダメージを避けるためには、それに応じた試料数が必要であり、また実験も半日がかかりである。この問題を解決するために、ストリップ上の半導体検出器を複数並べた、多チャンネル SSD の実装が望まれる。多チャンネル SSD はすでに既製品として出回っており、HERDA 以外の研究グループではその運用が報告されている。多チャンネル SSD を用いることで、SSD-PSD が要していた半日の測定時間や、多量の試料数を 1/45 に低減することが出来る。また、チャンネル数の分、計数率が増加するため、ビームカレントをより大きくすることができ、より短時間で測定を行うことが出来る。これは測定時間に依存する暗電流収量を低減する意味でも有効であり、さらなる検出限界向上が期待できる。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、様々な方のご協力を頂きました。この場を借りて心から深くお礼申し上げたいと思います。

関場大一郎先生には本研究を進めるに当たり、全面的にご指導、ご協力頂きました。研究室に入った当初、右も左もわからなかった私に対し、図面のひき方や計算ソフトの扱いなど親身に教えて頂いたことを今でも鮮明に覚えております。研究外の相談事でも、いつも真剣に対応して下さい、一年近く海外で研究をしていた間も様々な形で御支援いただきました。重ねて感謝申し上げます。

佐々木正洋教授には指導教官として、また本論文の主査として多くのご助力、ご指導を頂きました。また、修士のときに研究室異動した際は、大変親身になって相談に乗って頂きました。深く感謝致します。山田洋一講師には、他分野でありながらも定例報告会等では熱心に話を聞いてくださり、的確なご指摘を頂いたりしました。東京大学理化学研の廣瀬靖准教授には、電離箱を開発する上で実験方針、解析方法など相談に乗って頂き、また測定する試料の提供もして頂きました。茨城大学工学部機械工学科 尾関和秀准教授、及び研究室メンバーには高品質の標準試料を幾度となく提供して下さいました。ベルギーIMECでの研究活動において、Dr. Johan Meersschaut には受け入れ研究室の指導教官として、英語に不自由していた私に対し、親身に研究活動、海外生活の支援をして頂きました。またPIXE実験において、K. U. Leuven Dr. Qiang Zhaoには加速器、実験装置の取り扱いなどを丁寧に教えて頂きました。深く感謝いたします。

電離箱の実験を行う上で、松崎浩之教授、中野忠一郎氏をはじめMALT のスタッフの方々には常に良い実験環境を提供して頂きました。重ねて感謝申し上げます。

研究生を送っていく上で研究基盤総合センター応用加速器部門のスタッフの方々には様々な面においてご協力いただきました。檜本洋氏、工藤博氏には幾度となく専門的な質問に答えて頂き、その都度本研究を行う上で貴重なアドバイスを頂きました。大島弘行氏には電離箱の原理や回路に関する詳細なアドバイスや、予備実験で用いた線源の使用方法など気さくに教えて頂きました。田島義一氏は工作室で私が工作していると、よく気にかけて下さり工作に関する的確なアドバイスを頂きました。石井聡氏には加速器や様々な工作機の取扱いなど幅広く研究を行う上で重要なアドバイスを頂きました。高橋努氏にはイオン源の作成方法や、研究に用いる薬品について様々なアドバイスを頂きました。大和良広氏には研究室のPC、解析ソフトにトラブルがある度に相談し解決して頂きました。重ねて感謝申し上げます。

関場研究室のメンバーは私が研究を行う上で、最も身近にいてくれる心強い相談相手でした。中でも関場研究室OBである栗田圭輔氏、千東謙太氏には、研究生のみならず私生活においても大変お世話になりました。研究室異動した際にお二方をはじめとした心温かい受入があったからこそ、時間をかけることなく関場研究室の一員として研究をスタートできたと思います。現メンバーの中で先輩である綿引悠美氏には普段から本研究に精力的に御助力いただきました。また、実験補助や、事務的な作業に至るまで大変お世話になりました。後輩である田村貴洋氏、野口恵莉氏には、深夜遅くまでの実験や、よき相談相手として本研究を支えて頂きました。辻田耕希氏、蛭田直香氏には度重なるビームラインの改造やアライメントなど、何度もお世話になりました。菊田純市氏、杉澤悠紀氏には多くの実験補助をお願いいたしました。重ねて感謝申し上げます。

本研究の一部は、つくばナノテク拠点産学独連携人材育成プログラムの援助を受けて行われました。上記プログラムにおける連携コーディネーターとして、村上浩一氏、堀池靖浩氏、荒井和雄氏には、本研究を進める上で貴重なご指摘、アドバイスを頂きました。また、NIMSの深田直樹准教授には、お忙しい中にもかかわらず、試

料準備の際には直接指導してくださるなど、大変お世話になりました。深く感謝致します。

最後に大学生活9年間で支援してくれた家族、友人を含めお世話になった方々に感謝の意を表して、これを謝辞とさせていただきます。