

特別研究報告書

題 目 (日本語, 英語)

反跳水素検出法及び RBS 同時測定法の開発と応用
(Development of recoil hydrogen detection
and its application for RBS co - measurement)

指 導 教 員

綿森 道夫

報 告 者

学籍番号: 1055092

氏名: 野村 志穂

平成 15 年 1 月 27 日

高知工科大学 電子・光システム工学コ - ス

目次

第1章	はじめに	1
1 - 1	水素について	1
1 - 2	いろいろな水素測定法について	2
1 - 3	カプトン薄膜について	3
第2章	研究目的	5
第3章	原理と実験方法	6
3 - 1	RBS法の原理	6
3 - 1 - 1	スペクトルのエッジ位置と K-factor	6
3 - 1 - 2	後方散乱イオン収量と試料の散乱断面積	10
3 - 1 - 3	膜厚と阻止断面積	13
3 - 1 - 4	多数の元素を含む試料の散乱スペクトルと Bragg の式	20
3 - 2	共鳴散乱法の原理	25
3 - 3	ERDA法の原理	26
3 - 4	RUMPシミュレーションについて	34
3 - 5	実験装置	45
第4章	ERDAの最適化	47
4 - 1	反跳角依存性	47
4 - 2	入射角依存性	50
4 - 3	入射エネルギー依存性	53
4 - 4	深さ分解能	60
4 - 4 - 1	測れる深さ	60
4 - 4 - 2	立ち上がり位置からみた深さ分解能	63
4 - 4 - 3	スペクトル強度からみた深さ分解能	66
4 - 5	最適化した測定条件	68
第5章	ERDA - RBS同時測定	70
5 - 1	ERDA - RBS同時測定法	70
5 - 2	カプトンに対する同時測定スペクトル	70
5 - 2 - 1	カプトン H (標準カプトン)	70
5 - 2 - 2	カプトン EN (異種モノマー混合)	77

5 - 2 - 3	カプトン V (高寸法安定)	-----	79
5 - 3	共鳴散乱法を用いた酸素分析	-----	82
5 - 4	まとめ	-----	90
第 6 章	ERDA 法を用いたカプトン膜の測定	-----	91
6 - 1	カプトン薄膜の種類と構造	-----	91
6 - 2	カプトン H (標準カプトン) に対するイオンビーム照射の影響	-----	93
6 - 3	カプトン EN (異種モノマー混合) に対するイオンビーム照射の影響	-----	115
6 - 4	カプトン V (高寸法安定) に対するイオンビーム照射の影響	-----	119
6 - 5	カプトン CB (カーボンブラック添加) に対するイオンビーム照射の影響	-----	122
6 - 6	カプトン CR (コロナ放電) に対するイオンビーム照射の影響	-----	126
6 - 7	カプトン MT (アルミナ添加) に対するイオンビーム照射の影響	-----	130
6 - 8	膜の種類とビーム照射に対する考察	-----	185
第 7 章	結論	-----	140
参考文献		-----	141
謝辞		-----	142

第1章 はじめに

本研究では高速イオンビームを用いて試料中に存在する水素の含有量を測定する手法を開発することが目的であり、最初に水素分析の意義について概説する。

1 - 1 水素について

水素は、太陽系の中で最も存在量の大きい元素であり、地表では、酸素、ケイ素に次いで 3 番目に多い元素である。原子番号は 1、質量数は 1.008、常温 (25) 1 気圧でガス状である。単体 H_2 は、無色可燃性の気体で、すべての物質中で一番軽い。同位体には 1H (水素)、 2H (重水素)、 3H (三重水素) の 3 種類ある。それぞれの構造を図 1-1 で示す。原子核は 1H の場合は質量数が 1 なので陽子が 1 つのみからなり、 2H の場合は陽子が 1 つと中性子 1 つ (質量数 2)、 3H の場合は陽子 1 つと中性子 2 つ (質量数 3) から成る (図 1-1 に示す)。

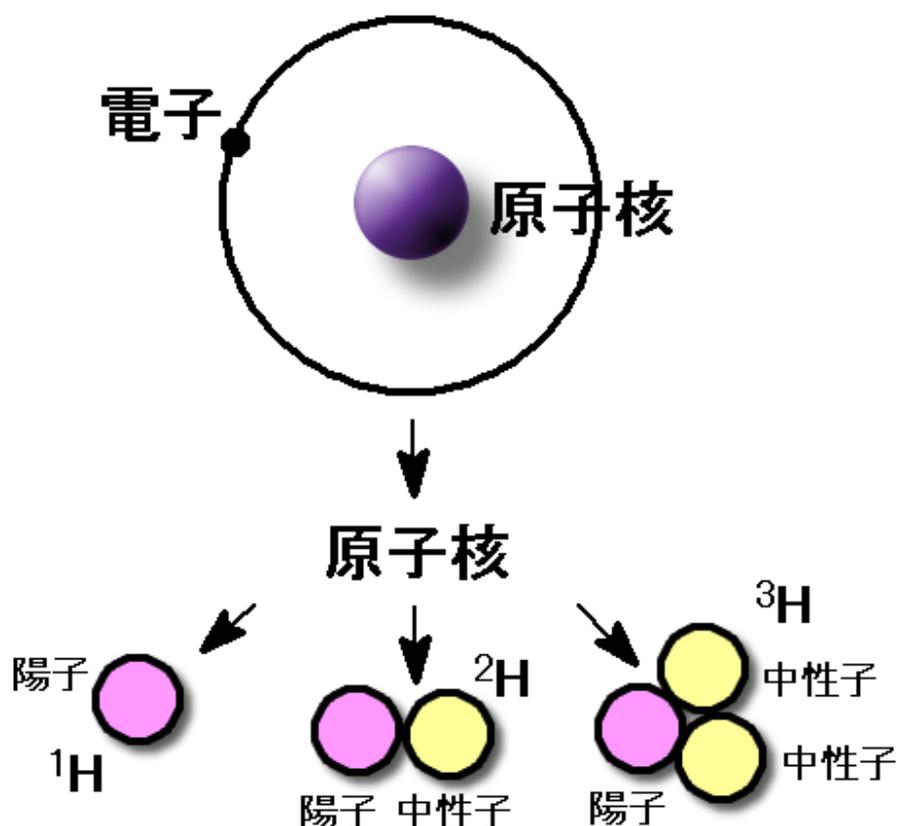


図 1-1 水素の構造

水素の構造は通常図 1-1 で示すように原子核の周りを 1 つの電子が回っており、これは原子番号が 1 であることから示される。水素イオン H^+ は水素原子から電子が 1 つ取れた構造を有するので陽子そのもので電子を持たない。2 個の水素原子が結合すると水素分子 H_2 ができ、 $H - H$ の結合エネルギーは単結合のものとしては非常に大きく、室温では単体は比較的安定である。水素は CVD 法、表面の水素終端化、サーファクタント効果など、半導体表面の様々なプロセスに大きな影響を及ぼす。CVD 法とは、気体原料から化学反応を経て薄膜や粒子などの固体材料を合成するプロセスであり、各種材料形成に用いられている実用技術である。一般に CVD においては水素を流しながら薄膜を作成する 경우가多々見られ、このことから薄膜中に存在する水素が薄膜に及ぼす影響を調べることは必要不可欠である。表面の水素終端化とは最近注目され始めた技術であり、本来酸素や炭素などの不純物原子に覆われて存在しているシリコン表面を清浄化する際、表面からはぎ取った酸素や炭素の代わりに水素を吸着させることによって表面を清浄なまま安定化させることである。表面に存在する水素の存在量に応じてシリコン表面の清浄度が決定されるために、表面に存在する水素の量を測定する手法が大切になってくる。サーファクタント効果とは、シリコン表面に金属薄膜を成長させると、水素がない場合と比べて成長様式が異なる現象のことである。この場合も水素の存在量を知ることが非常に重要になってくる。いずれの場合にしても水素含有量と材料の性質には大きな相関が見られ、水素を含んだ材料に関しては水素含有量を測定することによって材料の性質をある程度予測することが可能になる。このことから水素含有量を測定することは非常に重要である。

この様に身近にあり且つ重要な水素を、本研究ではイオンビームを用いて、弾性反跳散乱分光法（以後略して ERDA 法；第 3 章で説明）を構築し、定量分析を行うこととする。

1 - 2 いろいろな水素測定法について

鉱物試料などの水素含有量の分析には、代表的なものとして 2 次イオン質量分析（SIMS）、高周波誘導結合プラズマ発光分析法（ICP）などを用いる。2 次イオン質量分析 (SIMS) とは 10KeV 程度に加速したイオンを試料に照射し、イオンとの直接衝突などによりスパッタした粒子の一部をイオン化し、この 2 次イオンを質量分析計を用いて測定することにより定量分析を行う手法である。高感度であるが、含有量を測定するためには標準試料で校正する必要があり、しかも水素の含まれている材料の種類によって校正係数が異なるので、校正が

複雑であるという欠点がある。さらに水素の含有量を求める場合、高感度であることから水素信号がバックグラウンドで現れ、試料内部の水素の信号との分離が難しい。水素の分析に対して SIMS はそれ程適した手法とはいえない。この手法は試料を破壊してしまう破壊分析法である。高周波誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP) とはイオンバーナーで試料を燃焼させたときのスペクトルから組成分析を行う分析法である。吸収スペクトルには物質固有の値があるので、その出方や強さで物質の同定や量が測れる。しかし水素の量を測るためには、イオンバーナーで燃焼させる時に加える酸素と水素の量を正確に把握するのが難しいので信頼性が落ちる。加えて試料を破壊してしまう欠点がある。

これに対して高速イオンビームを用いる ERDA 法は非破壊分析法であり、しかも水素含有量の定量のためには標準試料で較正する必要があるものの、較正が簡単である。さらには水素化合物中の水素のように水素結合した水素も、試料中に単独で存在する水素も同じように定量できる特徴がある。これは化学結合していても単独で存在していても反跳の K-factor (第 3 章で解説) を求める式は同じであり、反跳する水素の持つ初期エネルギーは同じであることによる。正確に言えば、化学結合した水素が化学結合を断ち切るために初期エネルギーからわずかなエネルギー (20eV 程度) が必要であるが、反跳する水素が持つ初期エネルギーは数百 keV 程度あり、ほとんど無視できる程度である。このことが標準試料による較正を簡単にする主要因にもなる。以上のように ERDA 法は水素分析に対して非破壊分析法であり、較正が簡単で定量に深さ分析ができるという優れた特徴を有するものの、他の手法に比べて感度が悪く (最低限数%含まれていることが必要) しかも深さ分解能が悪い欠点がある (数百程度)。そこで本研究では、感度の向上は散乱断面積を大きくする方法がないのであきらめ (酸素に関しては共鳴散乱を用いれば散乱断面積が大きくなり、酸素検出の感度が上がる) 深さ分解能をよくする条件を探し (第 4 章) その条件で実験することとする。

1 - 3 カプトン薄膜について

本研究では、水素含有量を較正するための標準試料としてカプトン薄膜 $C_{22}H_{10}N_2O_5$ (東レ・デュポン社の商品名; 物質名ポリイミド) を用いる。本研究でカプトン薄膜を標準試料として選んだ理由は、カプトン薄膜中に存在している水素の量が比較的是っきりしていることと、カプトン薄膜を構成する他の元素が主として炭素、窒素、酸素といった比較的軽い元素から成り、ERDA スペクトルに対する影響が少ないことである。水素を決められた量だけイオン注

入によって注入した試料などでは、シリコンのように最初からある程度試料内に水素を未知量だけ含んでいるために水素含有量が不正確なものが多く、しかも比較的重い元素の中に含まれていることによって ERDA スペクトルに影響を及ぼす。結果としてなかなか都合のよい標準試料は存在しない（注入量を正確に制御できているとは言いがたい）。そこでカプトン薄膜を標準試料として選び絶対量測定の較正を行った（第 3 章）。カプトン薄膜を標準試料として用いる際の欠点は、イオンビームを照射中に水素含有量が変化することであり、イオンビームを照射するにつれて水素のスペクトルが減少することである（第 6 章）。このことによってイオンビームを当てれば当てるほど水素スペクトルの実験的なばらつきは減るものの、較正值が変化することとなり、長時間イオンビームを照射したスペクトルを用いて較正を行うことはできない。しかしながらこの欠点は、誤差がある程度小さくなる最小のビーム照射量を用いれば克服できるのでこの試料を標準試料とした。なお、本研究においてはイオンビームの照射に比較的強いカプトン薄膜が存在するのではないかと考え、各種のカプトン薄膜を入手し、比較実験を行った。カプトン薄膜の種類によってはイオンビームの照射に対する水素の減少量が異なり、興味ある結果を得ることができた。選んだカプトン薄膜の素性及び、カプトン薄膜間のイオンビーム照射に対する変化に対しては第 6 章に詳しく述べる。

第2章 研究目的

本研究ではまず ERDA 法を習得し、本学のイオンビーム加速器で ERDA 法を利用できる様に ERDA 法を構築すること及び、実際に ERDA 法を用いて水素の含有量を定量分析することを目的とする。卒論時には RBS 法を用いた測定を行ったが、ERDA 法を構築していなかったために水素分析を行うことができなかった。今回、ERDA 法の原理から出発して、ラザフォードの公式から外れる水素の反跳断面積をシミュレーターに導入する方法を導き、シミュレーションをフルに活用することによって最適な ERDA 配置の条件（入射エネルギー 1.522MeV、反跳角 15° 、入射角 80° 、Al の吸収膜の厚さ $5\mu\text{m}$ ）を求めた。これによって実際に ERDA 法を用いて水素含有量の深さ分析が行えるようになった。

またもう一つのテーマとして、ERDA - RBS 同時測定法の開発がある。水素を測定できる ERDA 法と水素以外の元素を測定できる RBS 法の双方を同時利用することにより、すべての元素の測定が可能になる。これを構築すればいろいろな材料の分析に便利であると考えたからである。実際、第6章でこの ERDA - RBS 同時測定法及び共鳴散乱 RBS 法の応用として、カプトン薄膜に対するイオンビーム照射損傷の分析を行うこととする。

第3章 原理と実験方法

3 - 1 RBS法の原理

3 - 1 - 1 スペクトルのエッジ位置と K-factor

RBS法とは、 He^+ をサンプルにあてたとき、跳ね返った He^+ のエネルギーを測定することにより、サンプル中に含まれる元素を調べる方法である。

跳ね返ってきた He^+ のエネルギーが高いということは、サンプル中に含まれる元素が重いということ、エネルギーが低いということは、含まれている元素が軽いということになる。このことを図 3-1 に示す。図 3-1 は入射イオンが試料に当たり、跳ね返ったイオンを SSD と呼ばれる半導体検出器で検出したあと、マルチチャンネルアナライザー (MCA) でスペクトルに表示できる形に変形するというを示している。SSD は跳ね返った He 粒子のエネルギーを分析できるので、図 3-1 の装置立てで RBS を測定することができる。

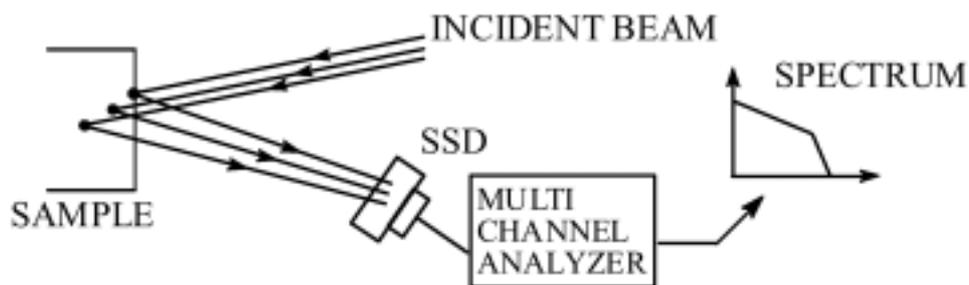


図 3-1 RBS 法の概略図

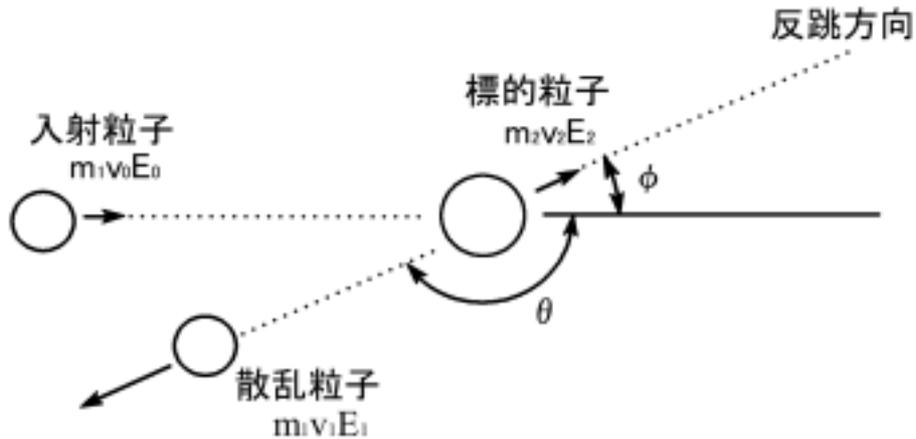


図 3-2 衝突モデル

次に K-factor の求め方について述べる。図 3-2 に示す様に、衝突前の入射粒子の質量を m_1 、速度を v_0 (この方向に x 軸を取る)、エネルギー - を E_0 とし、衝突後の速さを v_1 、散乱角を θ 、エネルギー - を E_1 とする。また標的原子の質量を m_2 、衝突前は静止していてエネルギー - は 0、衝突後の速さを v_2 、移動方向をとすると、エネルギー - 及び運動量の保存則は

$$\frac{1}{2} m_1 v_0^2 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \quad (\text{エネルギー保存則}) \quad (3-1)$$

$$m_1 v_0 = m_1 v_1 \cos \theta + m_2 v_2 \cos \phi \quad (\text{運動量保存則}) \quad (3-2)$$

$$0 = m_1 v_1 \sin \theta - m_2 v_2 \sin \phi \quad (\text{運動量保存則}) \quad (3-3)$$

で表わされる。

散乱前のエネルギー - E_0 と散乱後のエネルギー - E_1 の比を kinematic factor K といい

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad (3-4)$$

で表す。

ここで $E_0 = \frac{1}{2} m_1 v_0^2$, $E_1 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2$ である。

これを求めるためにまず v_2 を消す。

式 (3-2) を 2 乗する。

$$(m_2 v_2 \cos \phi)^2 = (m_1 v_0 - m_1 v_1 \cos \theta)^2 \quad (3-5)$$

$$(m_1 v_0 - m_1 v_1 \cos \theta)^2 = m_1^2 v_0^2 - 2m_1^2 v_0 v_1 \cos \theta + m_1^2 v_1^2 \cos^2 \theta$$

式 (3-3) を 2 乗する。

$$(m_2 v_2 \sin \phi)^2 = (m_1 v_1 \sin \theta)^2 \quad (3-6)$$

式 (3-5) + 式 (3-6) を計算する。

$$(m_2 v_2 \cos \phi)^2 + (m_2 v_2 \sin \phi)^2 = (m_1 v_0 - m_1 v_1 \cos \theta)^2 + (m_1 v_1 \sin \theta)^2$$

$$m_2^2 v_2^2 (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) = m_1^2 v_0^2 - 2m_1^2 v_0 v_1 \cos \theta + m_1^2 v_1^2 (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta)$$

$$m_2^2 v_2^2 = m_1^2 v_0^2 - 2m_1^2 v_0 v_1 \cos \theta + m_1^2 v_1^2 \quad (3-7)$$

式 (3-1) の両辺に $2m_2$ をかける。

$$m_1 m_2 v_0^2 = m_1 m_2 v_1^2 + m_2^2 v_2^2 \quad (3-8)$$

式 (3-8) に (3-7) を代入する。

$$m_1 m_2 v_0^2 = m_1 m_2 v_1^2 + m_1^2 v_0^2 - 2m_1^2 v_0 v_1 \cos \theta + m_1^2 v_1^2 \quad (3-9)$$

式 (3-9) の両辺を m_1 で割る。

$$m_2 v_0^2 = m_2 v_1^2 + m_1 v_0^2 - 2m_1 v_0 v_1 \cos \theta + m_1 v_1^2$$

$$(m_1 + m_2) v_1^2 - 2m_1 v_0 v_1 \cos \theta + (m_1 - m_2) v_0^2 = 0$$

$$ax^2 + 2bx + c = 0 \quad x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - ac}}{a}$$

$$v_1 = \frac{m_1 v_0 \cos \theta \pm \sqrt{m_1^2 v_0^2 \cos^2 \theta - (m_1 + m_2)(m_1 - m_2) v_0^2}}{(m_1 + m_2)}$$

$$= \frac{m_1 v_0 \cos \theta \pm v_0 \sqrt{m_1^2 \cos^2 \theta - (m_1 + m_2)(m_1 - m_2)}}{(m_1 + m_2)}$$

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{m_1 \cos \theta \pm \sqrt{m_1^2 \cos^2 \theta - (m_1^2 - m_2^2)}}{(m_1 + m_2)}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{m_1 \cos \theta \pm \sqrt{m_1^2 \cos^2 \theta - m_1^2 + m_2^2}}{(m_1 + m_2)} \\
&= \frac{m_1 \cos \theta \pm \sqrt{m_1^2 \cos^2 \theta - m_1^2 (\sin^2 \theta + \cos^2 \theta) + m_2^2}}{(m_1 + m_2)} \\
&= \frac{m_1 \cos \theta \pm \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{(m_1 + m_2)}
\end{aligned}$$

このとき

$$= \frac{m_1 \cos \theta - \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{(m_1 + m_2)}$$

だと解が負になる場合が出てくるので、

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{(m_1 + m_2)}$$

を解とする。

よって、

$$\begin{aligned}
K &= \frac{E_1}{E_0} = \frac{\frac{1}{2} m_1 v_1^2}{\frac{1}{2} m_1 v_0^2} = \frac{v_1^2}{v_0^2} = \left(\frac{v_1}{v_0} \right)^2 \\
&= \left\{ \frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{(m_1 + m_2)} \right\}^2 \quad (3-10)
\end{aligned}$$

と表される。

そしてRBSスペクトルにおける表面に相当する立ち上がりの位置は式(3-10)に一致する。

なお一般の元素は同位体を含んでいて、それぞれの質量数が異なるので、その含有量によってKの値が少しずつ異なり、散乱スペクトルのエネルギーも異なる。

例として、図3-3のスペクトルを見てみると、Si元素のように存在率によって階段状になればよいが、普通は識別できずになまってしまう。そこでKの値も存在率 p_i で平均して、

平均質量 $\bar{m} = \sum (p_i m_i)$ から $K_{\bar{m}}$ を算出、もしくは

平均エネルギー $\bar{K}_m E_0 = \sum p_i (K_{m_i} E_0)$ から \bar{K}_m を算出

のいずれかの方法を用いる。両者の値はあまり異ならないが、本論文においてはより正確な \bar{K}_m を用いる（シミュレーションソフト XRUMP においてはこの平均エネルギーを用いた \bar{K}_m が用いられている）。

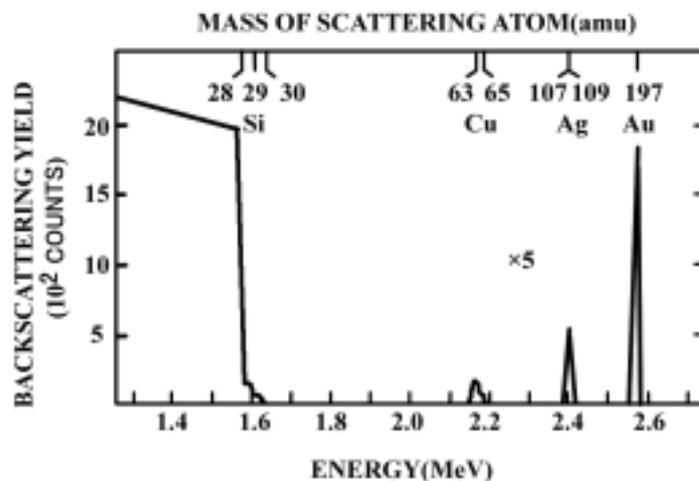


図 3-3 RBS スペクトル上での同位体分離の例

3 - 1 - 2 後方散乱イオン収量と試料の散乱断面積

RBS スペクトルにおいて、縦軸には散乱される入射イオンの数が表されるが、標的原子の存在量によって散乱される入射イオンの数も変わってくる。このことを量的に表したものが散乱断面積である。この散乱断面積を用いて RBS 法では定量測定を行う。以下に散乱断面積の概念について述べる。

入射粒子は標的に衝突してさまざまな方向に散乱されるが、これを半導体検出器で観測する。半導体検出器は有限の大きさをもっているが、散乱は入射粒子線を中心にして軸対称に起こるから、標的を中心にして極座標で表すと半径 1 cm の球内に半導体検出器の検出領域が写像される。このときの面積を cm² の単位で表した時の数値を（検出器の）立体角といい、sr（ステラジアン）で表す。これを図 3-4 に示す。

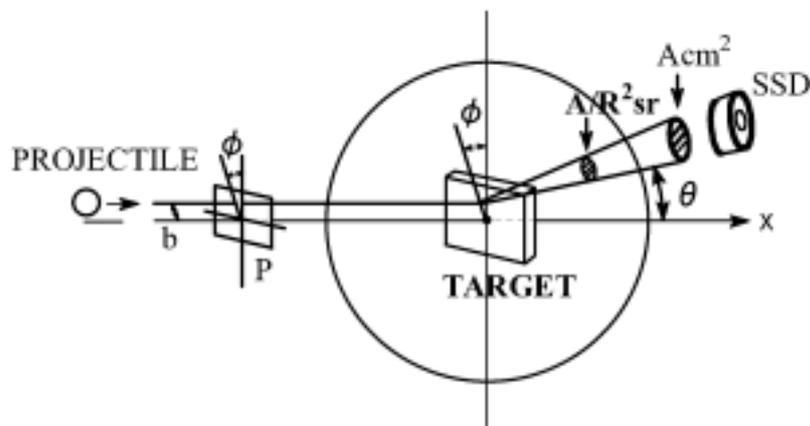


図 3-4 散乱断面積と立体角の考え方を示す模式図

半導体検出器が角 θ 、 ϕ で表される方向に立体角 $d\Omega$ で置かれているとする。入射粒子の打ち込む位置を変えてこの立体角 $d\Omega$ 内に命中させる。まず標的核が 1 個だけある場合を考える。標的核より手前に入射方向に垂直な面 P (図 3-4) を考え、この粒子がこの面のどこを通過するかを x 軸から測った距離 b と x 軸のまわりの角 ϕ とで表す。こうすると、入射速度は決まっているのであるから、 b 、 ϕ が狙いを定めるパラメータということになる。粒子は標的核からクーロン力もしくは遮蔽クーロン力つまり中心力を受けるから、軌道は必ず x 軸を含む平面内にある。角 ϕ で入射した粒子は散乱されても角 θ で出てくる。つまり狙いを本質的に決めるのは b であり、 b を決めれば散乱角 θ が決まる。 b を衝突パラメータという。 b を b だけ縮めた時に、 $d\Omega$ が $d\Omega$ だけ増すとする。検出器の立体角のもう一方の広がりが θ と $\theta + d\theta$ の間だとすると、立体角 $d\Omega$ は $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ で表される。

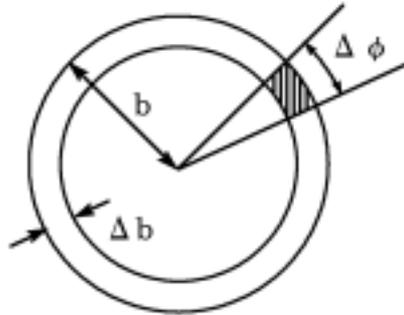


図 3-5 この小面積を通過した粒子が検出器に捕らえられる。

このとき、半導体検出器を狙うためには平面 P 上で衝突パラメータが b と $b + \Delta b$ の間にあり、軌道面の傾きが θ と $\theta + \Delta\theta$ の間にある小面積(図 3-5 の斜線部分)

$$= b \cdot \Delta b \cdot \sin\theta \cdot \Delta\theta \quad (3-11)$$

を粒子が通過する必要がある。これを立体角 $d\Omega$ への散乱断面積という。
これを $d\Omega$ で割って規格化すると

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \lim_{\Delta\Omega \rightarrow 0} \frac{\Delta\sigma}{\Delta\Omega} = \lim_{\Delta\Omega \rightarrow 0} \left| \frac{b \cdot \Delta b \cdot \Delta\phi}{\sin\theta \cdot \Delta\theta \cdot \Delta\phi} \right| = \frac{b}{\sin\theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right| \quad (3-12)$$

となり、これを微分散乱断面積という。

微分散乱断面積を求めるためには、 $db/d\theta$ の関係を両者に働く力を考えて力学的に求めてやればよい。両者に働く力は散乱角 θ が大きい場合($> 90^\circ$)には、クーロン力となり、このことからラザフォードの式が導かれた。入射粒子、標的原子の原子番号を Z_1 、 Z_2 、質量数を M_1 、 M_2 、入射粒子のエネルギーを E 、散乱角を θ とすると、ラザフォードの式は CGS 静電単位系で

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \sqrt{1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta} + \cos \theta \right\}^2}{\sqrt{1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta}} \quad (3-13)$$

となり、MKS 単位系では

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 q^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \sqrt{1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta} + \cos \theta \right\}^2}{\sqrt{1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta}} \quad (3-14)$$

となる。

微分散乱断面積を用いると、散乱角が θ で立体角が $d\Omega$ の領域内に散乱粒子を

集めるには、図 3-4 の平面 P において、図 3-5 のようなある領域でその面積が

$$\sigma = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_\theta \times \Omega \quad (3-15)$$

であるところを通過すればよい。これから微分散乱断面積は面積の次元をもつ。

フラックス密度 j_0 で多数の粒子を送り込むと、その内の j_0 個が単位時間内に σ を通過し、立体角 Ω の中に散乱される。このことから 1 個の標的核によって検出器の立体角 Ω 内に単位時間内に散乱される数 ν は

$$\nu = j_0 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_\theta \times \Omega \quad (3-16)$$

となる。実際の標的は μ の当たる面積 S 内に標的核をマクロな数含む。これを n 個とし、 μ の照射時間を t とすると、散乱された全収量 ν_0 は

$$\nu_0 = nj_0 t \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_\theta \times \Omega \quad (3-17)$$

となる。

さて、式 (3-17) から次のことが言える。 μ の当たる面積 S 内において原子密度 N で深さ τ 内にある原子は、単位面積当たり $N\tau$ 個の原子をもつ。このとき $N\tau$ は先ほどのマクロな数 n を用いて、

$$N\tau = \frac{n}{S} \quad (3-18)$$

で表され、入射粒子の総数を Q で表すと

$$Q = S j_0 t \quad (3-19)$$

である。これらを式 (3-17) に代入して

$$\nu_0 = N\tau \frac{d\sigma}{d\Omega} Q \Omega \quad (3-20)$$

となる。この式によって散乱収量すなわちスペクトルの高さを求めることができる。

3 - 1 - 3 膜厚と阻止断面積

入射粒子が標的中を進むにつれて、速さが小さくなりエネルギー E を失う。入射粒子が x 進む間に失うエネルギー ΔE は、入射粒子の種類、標的の密度や組成、入射粒子の速度に依存する。入射粒子のエネルギー E が E である時の単位長さ当たりのエネルギー損失は dE/dx と略して書かれ

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \frac{dE}{dx}(E) \quad (3-21)$$

で定義される。

初期エネルギー - E_0 の粒子が標的中へ侵入する場合、表面から x の深さにおける入射粒子のエネルギー - E は

$$E(x) = E_0 - \int_0^x \frac{dE}{dx} \cdot dx \quad (3-22)$$

で与えられる。ところが、 dE/dx は普通は E の関数として定義されるので

$$dx = \frac{dx}{dE}(E) \cdot dE \quad (3-23)$$

より、

$$x = \int_E^{E_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (3-24)$$

となる。実際問題として、エネルギー - 損失があまり大きくない場合、 dE/dx もほとんど変化せず、一定と見てよい。このとき、一定な dE/dx をどのエネルギー - に対する値を用いるかで次の二つの近似が存在する。

$$\text{表面近似} \quad \frac{dE}{dx} = \text{const} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \quad (3-25)$$

$$\text{平均エネルギー - 近似} \quad \frac{dE}{dx} = \text{const} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\frac{E_0+E}{2}} \quad (3-26)$$

普通は表面近似を用いて

$$x = (E_0 - E) \times \frac{1}{\left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0}} \quad (3-27)$$

$$E = E_0 - \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \times x \quad (3-28)$$

を解析に使用する。

次にエネルギー - 損失 (dE/dx) の求め方を示す。

(dE/dx) は実際に厚さ t の物質 (単元素物質でも化合物でも可) を用意し、入射エネルギー - E_0 を変えながら物質通過後のエネルギー - 損失値 E を測定し、(dE/dx) = E/t によって求めるか、もしくは理論計算によって求める。理

論計算で求める際は、より本質的な、 (dE/dx) をその物質の密度 N で割った $(1/N)(dE/dx)$ なる阻止断面積を用いることが多い。これは次の考え方による。

(dE/dx) は距離 x を通過する際に失うエネルギー - の割合を表し

$$\Delta E = \frac{dE}{dx} \times \Delta x \quad (3-29)$$

なる関係をもつ。このときエネルギーの減少分 E を決める因子は、正確には移動距離 x ではなく、衝突した原子または電子の数である。物質の密度を N とするとき、距離 x の中には単位面積当たり $N \cdot x$ 個の原子が存在する。入射イオンのエネルギー - が x 通過後 E 減少したとき、単位面積当たりに 1 個の原子が存在することによる減少分が (阻止断面積) となるので、阻止断面積は通過によって減少したエネルギー - E を単位面積当たりの個数 $N \cdot x$ で割って、 $\epsilon = E / (N \cdot x)$ となる。これから

$$\epsilon = \frac{\Delta E}{N \cdot \Delta x} = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (3-30)$$

なる関係が得られる。今 ϵ が分かっているとすれば、式 (3-30) から (dE/dx) に N を乗じることによって (dE/dx) を求めることができる。

さて ϵ の理論計算は、1913 年にボ - アによって求められ、一般のラザフォ - ド後方散乱法においては核外電子による損失が支配的で、それは古典論により以下のように記述され

$$\epsilon = \frac{4\pi Z_1^2 Z_2 e^4}{m_e v^2} \ln \frac{2M_e v^2}{I} \quad (I = 10Z_2) \quad (3-31)$$

と表された。ここで Z_1 、 Z_2 は入射イオン及び標的原子の原子番号、 m_e は電子の質量、 v は入射イオンの速度である。

現在における ϵ の計算は、実験式と理論式を組み合わせ、最小二乗法で多項式近似を行った半経験公式で求めることが多い。

化合物に対する阻止断面積の求め方は、導出時の考え方でも明らかなように、それぞれの阻止断面積に存在比を乗じて加えればよい (Bragg の法則)。

$$\epsilon^{AmBn} = m\epsilon^A + n\epsilon^B \quad (3-32)$$

こうして得られた阻止断面積の値に密度 N を乗じて阻止能を求める。

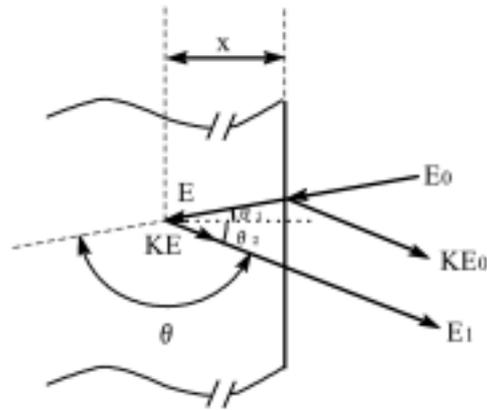


図 3-6 散乱エネルギー E_0 から深さを求める時の模式図

次に散乱イオンのエネルギー E_1 から散乱の起こった深さを求める方法について述べる。図 3-6 において入射粒子のエネルギーは E_0 であり、表面から深さ x の位置で散乱される直前のエネルギーを E 、 θ_1 の方向に散乱されて物質外に出たときのエネルギーを E_1 とする。また、 θ_1 、 θ_2 はそれぞれ入射粒子、散乱粒子が標的の方線方向となす角である。このとき入射粒子が散乱されるまでに物質中を進む距離は $x / \cos \theta_1$ であるから

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \times \frac{dE}{dx}(E_0) \quad (3-33)$$

となる。散乱直後の入射粒子のエネルギーは KE であり、散乱経路によって

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx}(KE) \approx KE - \frac{x}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx}(KE_0) \quad (3-34)$$

この二つの式から E を消去することによって

$$KE_0 - E_1 = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx}(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx}(KE_0) \right] \cdot x \quad (3-35)$$

となる。式 (3-35) において KE_0 は表面の原子によって散乱された入射粒子のもつエネルギーに相当する。ここで E を E_1 と KE_0 との差とすると、式 (3-35) は

$$\Delta E \equiv KE_0 - E_1 = [S_0]x \quad (3-36)$$

ここで $[S_0]$ はエネルギー - 損失因子又は S 因子と呼ばれ、

$$[S_0] \equiv \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx}(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx}(KE_0) \right] \quad (3-37)$$

である。阻止断面積 ε を用いると、式 (3-30) から

$$\Delta E = [\varepsilon_0] \cdot Nx \quad (3-38)$$

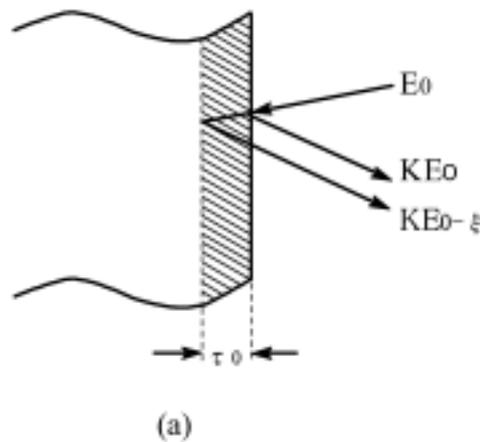
と表される。 $[\varepsilon_0]$ は阻止断面積因子 (stopping cross section factor) 又は 因子と呼ばれ

$$[\varepsilon_0] \equiv \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \varepsilon(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon(KE_0) \right] \quad (3-39)$$

である。

これまでに説明した散乱断面積の概念とエネルギー - 損失の概念を組み合わせ、密度 N なる物質のそれぞれの深さにおける散乱イオンの強度を求める。

今、MCA の 1 チャンネル当たりのエネルギー - 幅を ΔE_i とし、深さ x_i から $x_i + \Delta x_i$ の距離の間で散乱された粒子が i 番目のエネルギー - チャンネルのエネルギー - 幅 ΔE_i 内にストアされるとする。ここで x_i が既知であるとする、垂直入射ビームに対するチャンネル i での散乱粒子の総数 H_i は式 (3-20) より、 $H_i = (dN/dx)(E_i) \cdot QN \cdot \Delta x_i$ で与えられる。ここで、 E_i は深さ x_i における散乱直前のエネルギー - で、距離 x_i を通過する際にいくらかのエネルギー - 損失を受けている。また、 $dN/dx(E_i)$ はそのエネルギー - E_i に対する散乱断面積である。



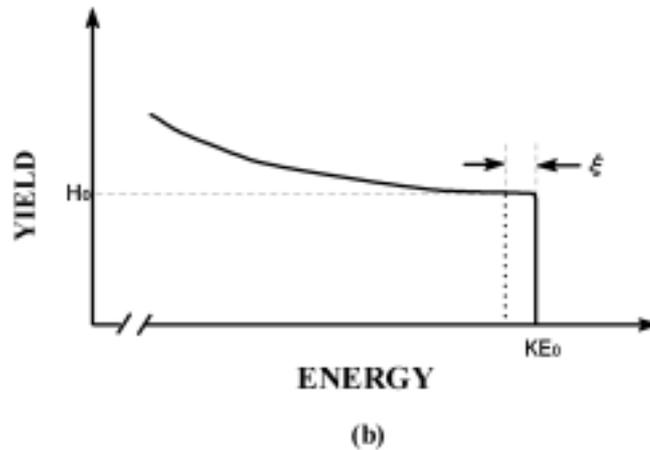


図 3-7 単一の元素からなる試料の表面領域における散乱収量
(a)散乱過程の模式図と(b)その RBS スペクトル

入射角が $\theta_1 > 0$ の場合、ビームが試料中の厚さ x_i の部分を横切る際に進む距離は、 $x_i / \cos \theta_1$ で与えられるので、 H_i は、

$$H_i = \frac{d\sigma}{d\Omega}(E_i) \cdot \frac{\Omega Q N \tau_i}{\cos \theta_1} \quad (3-40)$$

式 (3-40) を用いれば深さ x_i での散乱収量が求まるが、これには散乱直前のエネルギー - E_i 及び、MCA 1 チャンルに対応する幅 ΔE_i を求めてやる必要がある。そこで、これらの計算を行う前に、より単純な形として、表面領域での散乱によるスペクトルを考え、その強度を求め。図 3-7 にこの表面領域での散乱過程とスペクトルを示す。この領域では散乱直前のエネルギー - は E_0 で近似されるから、表面領域に対するスペクトルの高さ H_0 は、式 (3-40) より

$$H_0 = \frac{d\sigma}{d\Omega}(E_0) \cdot \frac{\Omega Q N \tau_0}{\cos \theta_1} \quad (3-41)$$

となる。

幅 ΔE_0 内にある原子から散乱された粒子のエネルギー - は KE_0 と $KE_0 - \Delta E_0$ の間にあり、式 (3-38) (3-39) より表面領域の厚さ Δx_0 は、

$$N \tau_0 = \frac{\xi}{[\Delta E_0]} \quad (3-42)$$

で表される。すなわち厚さ Δx_0 は 1 チャンル当たりのエネルギー - ΔE_0 より決定できる。式 (3-41) (3-42) より $N \tau_0$ を消去すると

$$H_0 = \frac{d\sigma}{d\Omega}(E_0) \cdot \frac{\Omega Q \xi}{[\varepsilon_0] \cos \theta_1} \quad (3-43)$$

を得る。

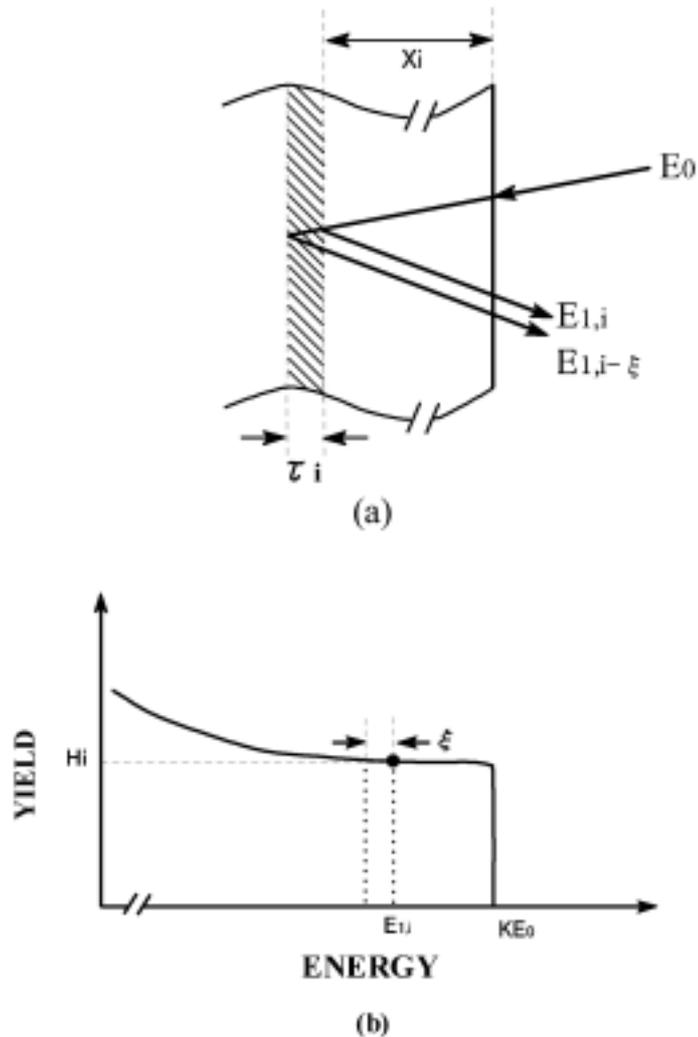


図 3-8 単一の元素からなる試料の深さ x_i における散乱収量
(a)散乱過程の模式図と(b)その RBS スペクトル

次に図 3-8 をもとに、深さ x_i からの散乱イオン強度について考える。この場合、深さ x_i によって N_i の項が式 (3-42) から変化して、近似的に

$$N\tau_i = \frac{\xi}{[\varepsilon_0(E_i)]} \frac{\varepsilon(KE_i)}{\varepsilon(E_{1,i})} \quad (3-44)$$

で表される。ここで E_i は深さ x_i における散乱直前のエネルギー、 $E_{1,i}$ は MCA により計測された出射時のイオンのエネルギー、 $\varepsilon(KE_i)$ 及び $\varepsilon(E_{1,i})$ はエネ

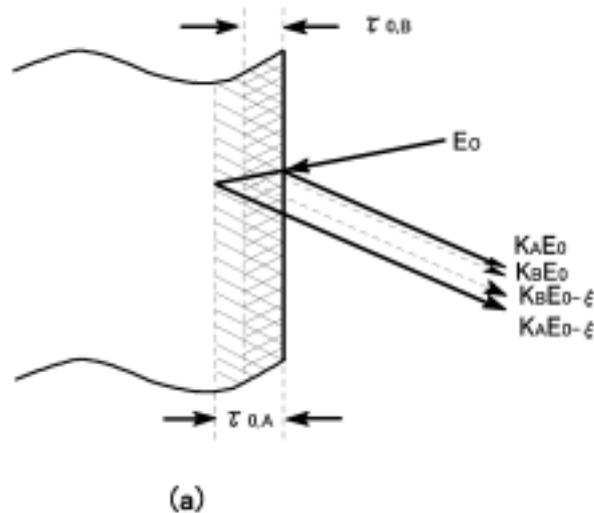
ルギ - がそれぞれ KE_i 及び $E_{1,i}$ のときの阻止断面積である。式(3-44)を式(3-42)に代入して、深さ x_i における散乱イオン強度 H_i は

$$H_i = \frac{d\sigma}{d\Omega}(E_i) \cdot \frac{\Omega Q \xi}{[\varepsilon_0(E_i)] \cdot \cos\theta_1} \frac{\varepsilon(KE_i)}{\varepsilon(E_{1,i})} \quad (3-45)$$

となる。これが深さ x_i における散乱イオン強度を求める式である。

3 - 1 - 4 多数の元素を含む試料の散乱スペクトルと Bragg の式

今までは単一の元素からなる試料に対して散乱イオン強度を求めたが、次に2種類の元素 A、B からなる試料(化学式 $A_m B_n$) について考え、その時の散乱イオン強度を求める。



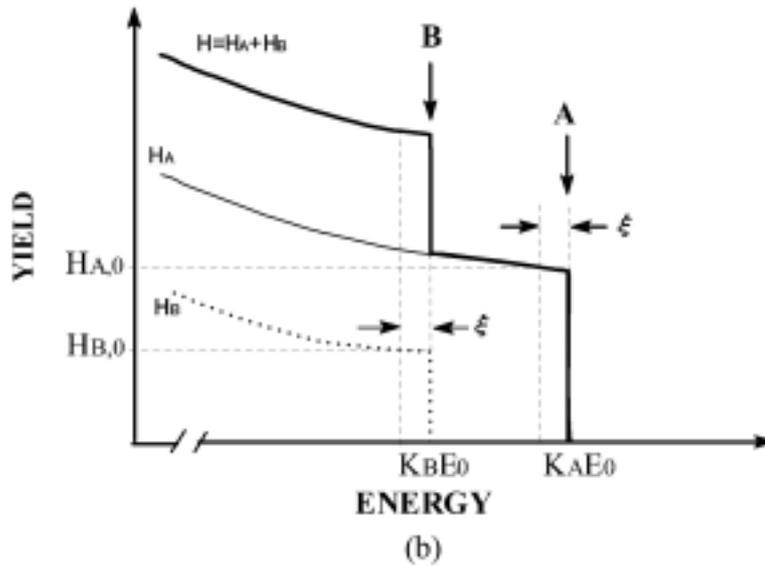


図 3-9 2 種類の元素からなる試料の表面領域における散乱収量
(a) 散乱過程の模式図と(b)その RBS スペクトル

今、この試料に粒子を入射させたときの様子が図 3-9(a)に、そしてその時得られる後方散乱スペクトルが図 3-9(b)に示されている。このスペクトルは元素 A および B によって発生した 2 つの信号の重なりで構成されている。それぞれの信号のエッジは、それぞれの元素の kinematic factor K によって決まる。元素 A 及び B で散乱されたエネルギー - E_i の粒子によって発生した信号の高さをそれぞれ $H_A(E)$ 、 $H_B(E)$ とすると、エネルギー - E におけるスペクトルの全体の高さは

$$H(E_i) = H_A(E_i) + H_B(E_i) \quad (3-46)$$

となる。

表面付近での後方散乱では、元素 A 及び B による散乱強度は式 (3-41) より

$$H_{A,0} = \sigma_A(E_0) \cdot \frac{\Omega Q N_A^{AB} \tau_{A,0}}{\cos \theta_1} \quad (3-47)$$

$$H_{B,0} = \sigma_B(E_0) \cdot \frac{\Omega Q N_B^{AB} \tau_{B,0}}{\cos \theta_1} \quad (3-48)$$

となる。この式で N_A^{AB} 、 N_B^{AB} は分子 $A_m B_n$ における単位体積当たりの原子 A と原子 B の数であり、 $\tau_{A,0}$ 、 $\tau_{B,0}$ は入射粒子が元素 A 及び B で散乱されて脱出する

までにエネルギーを失うのに要する試料の厚さである。ここで、A 原子と B 原子による微分散乱断面積を $\sigma_A(E_0)$ 、 $\sigma_B(E_0)$ と略記した。

$H_{A,0}$ 、 $H_{B,0}$ は式 (3-42) から

$$N^{AB} \tau_{A,0} = \frac{\xi}{[\varepsilon_0]_A^{AB}} \quad (3-49)$$

$$N^{AB} \tau_{B,0} = \frac{\xi}{[\varepsilon_0]_B^{AB}} \quad (3-50)$$

を満たす値であり、 N^{AB} は単位体積当たりの分子 A_mB_n 数の数、及び、 $[\varepsilon_0]_A^{AB}$ 、

$[\varepsilon_0]_B^{AB}$ はそれぞれ化合物 A_mB_n を $A_{,0}$ 、 $B_{,0}$ の距離だけ通過して A 原子又は B 原子によって散乱され、再び A_mB_n を通過して試料外に放出されたイオンに対する阻止断面積因子である(この求め方は後回しにする)。ここで $N_A^{AB} = mN^{AB}$ 、 $N_B^{AB} = nN^{AB}$ で表されるので、式 (3-47)、(3-48) は

$$H_{A,0} = \sigma_A(E_0) \cdot \frac{\Omega Q m \xi}{[\varepsilon_0]_A^{AB} \cos \theta_1} \quad (3-51)$$

$$H_{B,0} = \sigma_B(E_0) \cdot \frac{\Omega Q n \xi}{[\varepsilon_0]_B^{AB} \cos \theta_1} \quad (3-52)$$

と表すことができる。

これらの高さの比を取ると

$$\frac{H_{A,0}}{H_{B,0}} = \frac{\sigma_A(E_0)}{\sigma_B(E_0)} \cdot \frac{m}{n} \cdot \frac{[\varepsilon_0]_B^{AB}}{[\varepsilon_0]_A^{AB}} \quad (3-53)$$

となる。

今、 $\frac{[\varepsilon_0]_B^{AB}}{[\varepsilon_0]_A^{AB}} \approx 1$ とおいて表面領域における組成比

$$\frac{m}{n} = \frac{H_{A,0}/\sigma_A(E_0)}{H_{B,0}/\sigma_B(E_0)} \quad (3-54)$$

を求める。一般の場合においてはこの近似で十分精度よく組成比を求めることができるが、さらに精度よく組成比を求める場合、式 (3-54) を用いて得られた m/n の値から式 (3-64)、(3-65) を用いて $[\varepsilon_0]_A^{AB}$ 、 $[\varepsilon_0]_B^{AB}$ の値を計算し、式

(3-53) に従って誤差内に収まるまで組成比 m/n の計算をくり返せばよい。元素数が増えても全く同様の処理を行えばよい。

以上が表面領域における組成比の求め方であるが、任意の深さにおける組成比を求めるときは、式(3-47) (3-48) が式(3-40) に対応した式

$$H_{A,i} = \sigma_A(E_i) \cdot \frac{\Omega Q N_A^{AB} \tau_{A,i}}{\cos \theta_1} \quad (3-55)$$

$$H_{B,i} = \sigma_B(E_i) \cdot \frac{\Omega Q N_B^{AB} \tau_{B,i}}{\cos \theta_1} \quad (3-56)$$

になり、式(3-49) (3-50) が式(3-44) に対応した式

$$N^{AB} \tau_{A,i} = \frac{\xi}{[\varepsilon_0(E_i)]_A^{AB}} \cdot \frac{\varepsilon^{AB}(K_A E_i)}{\varepsilon^{AB}(E_{1A,i})} \quad (3-57)$$

$$N^{AB} \tau_{B,i} = \frac{\xi}{[\varepsilon_0(E_i)]_B^{AB}} \cdot \frac{\varepsilon^{AB}(K_B E_i)}{\varepsilon^{AB}(E_{1B,i})} \quad (3-58)$$

になるから、散乱強度は

$$H_{A,i} = \sigma_A(E_i) \cdot \frac{\Omega Q m \xi}{[\varepsilon_0(E_i)]_A^{AB} \cos \theta_1} \cdot \frac{\varepsilon^{AB}(K_A E_i)}{\varepsilon^{AB}(E_{1A,i})} \quad (3-59)$$

$$H_{B,i} = \sigma_B(E_i) \cdot \frac{\Omega Q n \xi}{[\varepsilon_0(E_i)]_B^{AB} \cos \theta_1} \cdot \frac{\varepsilon^{AB}(K_B E_i)}{\varepsilon^{AB}(E_{1B,i})} \quad (3-60)$$

で求められる。その際、出発点として、式(3-51)、(3-52)を用いて表面領域での組成比を求め、それから式(3-59)、(3-60)の諸量を計算する。

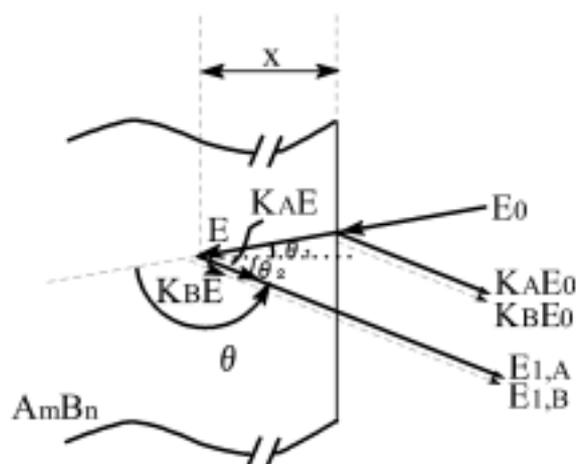


図 3-10 2 種類の元素からなる試料で散乱を行った深さを求める時の散乱図

最後に散乱イオン強度を求める際に必要な物理量である多元素物質における

阻止断面積因子 (式(3-49)、(3-50)の右辺の分母の値や式(3-57)、(3-58)の右辺の値など)の求め方を示す。

ここでも2種類の元素 A、B からなる試料 A_mB_n について、その阻止断面積を求める。

図 3-10 において $E_{1,A}$ 、 $E_{1,B}$ はそれぞれの元素 A 及び B から散乱された後に検出された粒子のエネルギーを表し、 N^{AB} は元素 A と B を存在比 m/n で含んでいる試料の阻止断面積を表すとする。今、入射粒子が深さ x まで侵入し、入射経路においてエネルギー E_{in} を損失したとすると

$$\Delta E_{in} = N^{AB} \varepsilon_{in}^{AB} \frac{x}{\cos \theta_1} \quad (3-61)$$

となり、 N^{AB} は分子 A_mB_n の体積密度である。脱出経路でのエネルギー損失 E_{out} は衝突する相手の kinematic factor によるので、表面と深さ x とで散乱された粒子のエネルギー差 E は、入射粒子が原子 A からあるいは原子 B から散乱されるかによって E_A と E_B の2つの値をとる。これらの値はエネルギー損失の概念から考えると、

$$\Delta E_A = [\varepsilon]_A^{AB} N^{AB} x \quad (3-62)$$

$$\Delta E_B = [\varepsilon]_B^{AB} N^{AB} x \quad (3-63)$$

となる。 $[\varepsilon]_A^{AB}$ 、 $[\varepsilon]_B^{AB}$ は A_mB_n 分子を通過して A 原子及び B 原子によって散乱されるとき阻止断面積因子であり、式(3-38)、(3-39)を参考にして考えると、

$$[\varepsilon]_A^{AB} = \frac{K_A}{\cos \theta_1} \varepsilon_{in}^{AB} + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{out,A}^{AB} \quad (3-64)$$

$$[\varepsilon]_B^{AB} = \frac{K_B}{\cos \theta_1} \varepsilon_{in}^{AB} + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{out,B}^{AB} \quad (3-65)$$

で与えられる。

阻止断面積因子における入射時の阻止断面積 ε_{in} の値を入射エネルギー E_0 のときの値で代用し、出射時の ε_{out} を入射エネルギー E_0 の粒子が原子 A もしくは原子 B で散乱されたとして $K_A E_0$ 及び $K_B E_0$ のときの値を用いる。このとき式(3-64)、(3-65)は

$$[\varepsilon_0]_A^{AB} = \frac{K_A}{\cos \theta_1} \varepsilon^{AB}(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon^{AB}(K_A E_0) \quad (3-66)$$

$$[\varepsilon_0]_B^{AB} = \frac{K_B}{\cos\theta_1} \varepsilon^{AB}(E_0) + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon^{AB}(K_B E_0) \quad (3-67)$$

となる。これらの式を式(3-62) (3-63)に代入してエネルギー - 損失と深さ x の関係を求める。

ここで2種類の元素からなる阻止断面積 ε^{AB} は、Bragg の加法則

$$\varepsilon^{AB} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B \quad (3-68)$$

で求める。このとき m/n の比が既知である必要がある。

深さ x が大きくなると、表面近似を用いて式(3-62) (3-63)によりエネルギー - 損失量を求める方法は、実際の値から“ずれ”が生じるようになる。この時は深さ x をいくつかの厚さ t に区切って、各厚さ t において表面近似を用い、入射時のエネルギー - 損失の式

$$\begin{aligned} E_{in} &= E_0 - \frac{t}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx}(E_0) \\ &= E_0 - \frac{t}{\cos\theta_1} N^{AB} \varepsilon^{AB}(E_0) \end{aligned} \quad (3-69)$$

から入射時のエネルギー - E_{in} を求め、式(3-66) (3-67)の E_0 の代わりに代入する。こうすることによって、あらゆる深さにおける阻止断面積因子を求めることができる。

3 - 2 共鳴散乱法の原理

入射イオンのエネルギー - が大きくなると、酸素や炭素等の軽元素に対する収量はラザフォ - ドの式から大きくはずれ、一般に原子核に近づきすぎたイオンはク - ロン力以外の力も受けるために特定のエネルギー - で共振してしまい、標的原子核の微分散乱断面積が大きく見える現象を共鳴散乱と言う。

軽元素に対して、共鳴散乱を利用すると検出感度を上げることができ、通常は Si 基板からの信号などに埋もれてしまい検出が容易でない元素を検出することができる。

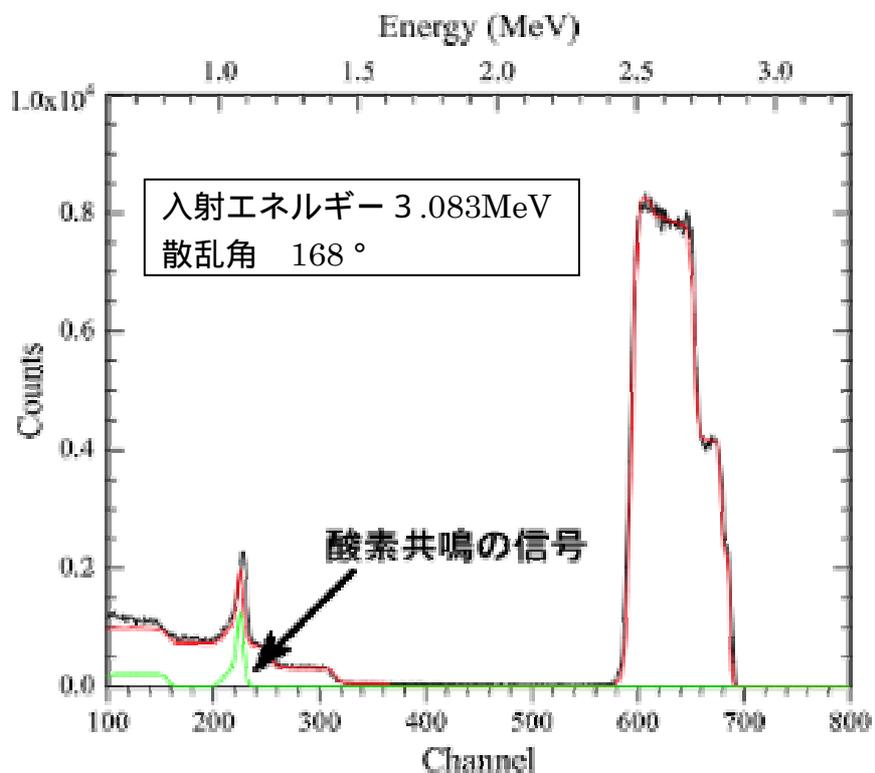


図 3-11 共鳴散乱を用いて測定した SBT 薄膜のスペクトル

図 3-11 に共鳴散乱を用いて測定した SBT 薄膜のスペクトルの例を示す。酸素元素に対しては入射ヘリウムイオンのエネルギーが 3.045MeV 、散乱角 $\theta=170^\circ$ 付近で共鳴が起こる。そこでこの付近のエネルギー、散乱角で実験を行うと酸素共鳴スペクトルを得ることができる。この例では入射エネルギーは 3.083MeV で散乱角 $\theta=168^\circ$ である。シミュレーション結果も合わせて表示する。図中に示した尖った三角の部分共鳴散乱によって検出された酸素の信号である。

含まれている量は微妙だが、信号が大きくなるので図 3-11 に見られるように酸素共鳴を用いることにより酸素が検出できる。

3 - 3 ERDA 法の原理

Elastic Recoil Detection Analysis (弾性反跳散乱分析法) とは、 He^+ をサンプルに照射し、サンプル内に含まれている水素を試料表面から前方に弾き飛ばすことにより、水素の含有量の定量分析を行う方法である。弾性反跳実験には、

透過型 ERDA 法と反射型 ERDA 法と呼ばれる 2 種類の方法がある。本研究では反射型 ERDA 法を採用した。ここでは反射型 ERDA 法を用いて弾性反跳実験の原理について説明する。

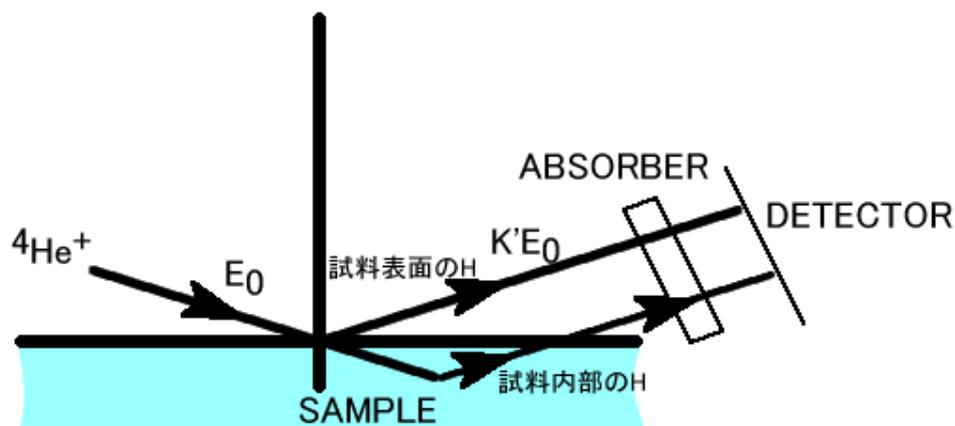


図 3-12 反射型 ERDA 法の模式図

反射型 ERDA 実験は図 3-12 に示すように、試料にすれすれでイオンを入射させ、表面からすれすれで出てきた反跳粒子を検出することからなる。試料内に存在する元素より重い入射イオンを用いて軽元素（本研究では水素）の深さ分布を調べるためには、検出器の前に吸収する膜を置き、散乱してきた重い入射イオンを止めなければならない（図 3-12 の吸収膜）。反跳した粒子のエネルギーは衝突によって入射イオンからエネルギーを与えられることによって決められ、反跳粒子の質量数に依存する。ERDA 法において重要な概念は反跳の k-factor と反跳の断面積である。最初に反跳の k-factor を導く。

衝突前の入射粒子の質量を m_1 、速度を v_0 （この方向に x 軸を取る）、エネルギーを E_0 とし、衝突後の速さを v_1 、散乱角を θ 、エネルギーを E_1 とする。また標的原子の質量を m_2 、衝突前は静止していてエネルギーは 0、衝突後の速さを v_2 、移動方向を ϕ （これを反跳角という）とすると、エネルギー及び運動量の保存則は

$$\frac{1}{2}m_1v_0^2 = \frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 \quad (\text{エネルギー保存則}) \quad (3-70)$$

$$m_1v_0 = m_1v_1\cos\theta + m_2v_2\cos\phi \quad (\text{運動量保存則}) \quad (3-71)$$

$$0 = m_1v_1\sin\theta - m_2v_2\sin\phi \quad (\text{運動量保存則}) \quad (3-72)$$

で表わされる。

ここで $E_0 = \frac{1}{2}m_1v_0^2$ 、 $E_1 = \frac{1}{2}m_1v_1^2$ 、 $E_2 = \frac{1}{2}m_2v_2^2$ である。

反跳前の入射粒子のエネルギー - E_0 と反跳後の反跳粒子のエネルギー - E_2 の比を反跳の kinematic factor K といい

$$K = \frac{E_2}{E_0} \quad (3-73)$$

で表す。

これを求めるためにまず θ を消す。

式 (3-71) を 2 乗すると、

$$\begin{aligned} (m_1v_1 \cos \theta)^2 &= (m_1v_0 - m_2v_2 \cos \phi)^2 & (3-73) \\ &= m_1^2v_0^2 - 2m_1m_2v_0v_2 \cos \phi + m_2^2v_2^2 \cos^2 \phi \end{aligned}$$

次に式 (3-72) を 2 乗する。

$$(m_1v_1 \sin \theta)^2 = m_2^2v_2^2 \sin^2 \phi \quad (3-74)$$

式 (3-73) + 式 (3-74) を計算すると、

$$\begin{aligned} (m_1v_1 \cos \theta)^2 + (m_1v_1 \sin \theta)^2 &= (m_1v_0 - m_2v_2 \cos \phi)^2 + (m_2v_2 \sin \phi)^2 \\ m_1^2v_1^2 (\sin^2 \theta + \cos^2 \theta) &= m_1^2v_0^2 - 2m_1m_2v_0v_2 \cos \phi + m_2^2v_2^2 (\sin^2 \phi + \cos^2 \phi) \\ m_1^2v_1^2 &= m_1^2v_0^2 - 2m_1m_2v_0v_2 \cos \phi + m_2^2v_2^2 & (3-75) \end{aligned}$$

式 (3-70) の両辺に $2m_1$ をかける。

$$m_1^2v_0^2 = m_1m_2v_2^2 + m_1^2v_1^2 \quad (3-76)$$

式 (3-76) に (3-75) を代入する。

$$\begin{aligned} m_1^2v_0^2 &= m_1m_2v_2^2 + m_1^2v_0^2 - 2m_1m_2v_0v_2 \cos \phi + m_2^2v_2^2 \\ m_1m_2v_2^2 + m_2^2v_2^2 - 2m_1m_2v_0v_2 \cos \phi &= 0 \\ m_2(m_1 + m_2)v_2^2 - 2m_1m_2v_0v_2 \cos \phi &= 0 & (3-77) \end{aligned}$$

式 (3-77) の両辺を m_2 で割る。

$$(m_1 + m_2)v_2^2 - 2m_1v_0v_2 \cos \phi = 0 \quad (3-78)$$

式 (3-78) の両辺を v_2 で割ることにより v_2 は求まり、

$$(m_1 + m_2)v_2 - 2m_1v_0 \cos \phi = 0 \quad (3-79)$$

$$v_2 = \frac{2m_1}{m_1 + m_2} v_0 \cos \phi$$

$$\frac{v_2}{v_0} = \frac{2m_1}{m_1 + m_2} \cos \phi$$

よって反跳の K-factor は

$$\begin{aligned} k' &= \frac{m_2 v_2^2}{m_1 v_0^2} = \frac{m_2}{m_1} \left(\frac{v_2}{v_0} \right)^2 = \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{4m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} \cos^2 \phi \\ &= \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cos^2 \phi \quad (3-80) \end{aligned}$$

と表される。

式 (3-80) において反跳角 ϕ と K-factor の関係をグラフで表すと図 3-13 のようになる。

尚、このグラフは入射粒子 He、標的粒子 H とした場合の反跳角 ϕ と反跳の K-factor の関係を示すグラフである。

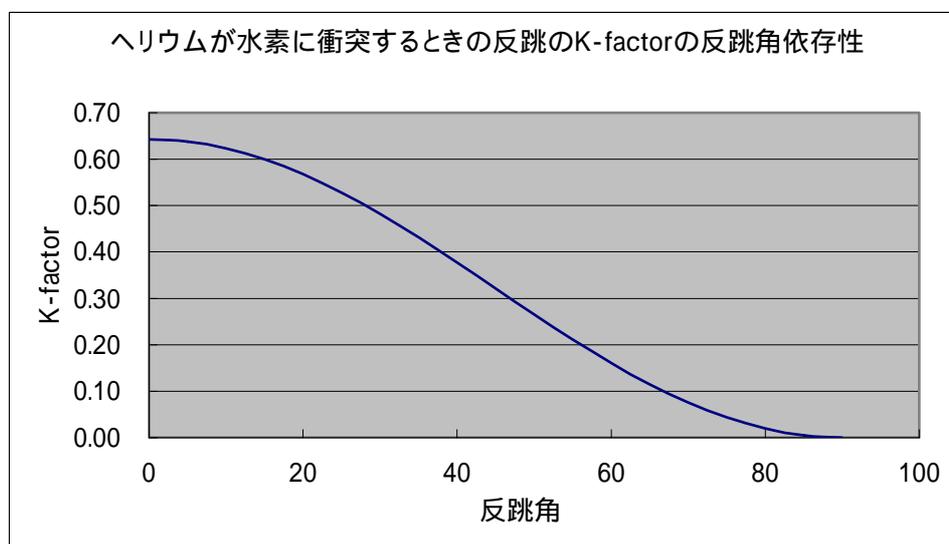


図 3-13 反跳角 ϕ と K-factor の関係

また、定量分析では、試料の中に存在する粒子の数を決定しなければならない。それは散乱現象の起こる確率によって特徴付けられた反跳断面積という概念を通じて求めることができる。

反跳断面積とは試料内原子の存在量と反跳される反跳イオンの数の関係を量

で示したものである。3 - 1 - 2 節で説明した RBS 法の散乱断面積に対応するものである。ERDA 法では RBS 法と同様に反跳断面積の考え方をを用いて定量測定を行う。

入射粒子によって標的粒子はさまざまな方向に反跳されるが、これを半導体検出器で観測する。半導体検出器は有限の大きさをもっているが、散乱は入射粒子線を中心にして軸対称に起こる。標的を中心にして極座標で表すと半径 1 cm の球内に半導体検出器の検出領域が写像される。このときの面積を cm^2 の単位で表した時の数値を (検出器の) 立体角といい、sr (ステラジアン) で表す。

反跳断面積を求める際は、まず質量中心系を使用して考え、その解を実験室系に変換する。散乱中心において等速度 V_0 で入射した粒子は、質量中心系で異なる角度 ξ に反跳する。散乱角度 ξ がインパクト・パラメーター (衝突パラメーター) に対して単調的に減少する関数であるので、 $\rho(\xi)$ から $\rho(\xi) + d\rho(\xi)$ の間のインパクト・パラメーターを持つ粒子だけが、 ξ から $\xi + d\xi$ の間の角度に反跳する。決められた時間 t の間に ξ から $\xi + d\xi$ の角度に反跳してくる粒子の数は $2 \rho(\xi) d\rho(\xi) N_0$ に等しい (ここで N_0 はビームの断面積の決められた面積を通じて通過してくる粒子の数である)。このことから質量中心系における反跳断面積は次の式で表わされることがわかる。

$$d\sigma_c = \left| \frac{\rho(\xi) d\rho(\xi)}{\sin \xi d\xi} \right| d\Omega \quad (3-81)$$

ここで、 $d\Omega$ は角度 ξ から $\xi + d\xi$ で表される円錐の立体角である。クーロンポテンシャル中で電荷をもった粒子の散乱に対しては、弾性衝突において最も古典的である。クーロンポテンシャル $V(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$ については

$$\rho^2(\xi) = \frac{\alpha^2 \cot^2(\xi/2)}{\mu^2 V_0^4} \quad (3-82)$$

で、角度 ξ の関数としてのインパクト・パラメーターを求めることができる。

ここで μ は還元質量である ($\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$)。

式 (3-81) と式 (3-82) から反跳断面積を計算すると、

$$\begin{aligned} \rho(\xi) \frac{d\rho(\xi)}{d\xi} &= \frac{1}{2} \frac{d\rho^2(\xi)}{d\xi} \\ &= \frac{1}{2} \frac{d}{d\xi} \frac{\alpha^2 \cot^2(\frac{\xi}{2})}{\mu^2 V_0^4} \\ &= \frac{\alpha^2}{2\mu^2 V_0^4} \frac{d}{d\xi} \cot^2(\frac{\xi}{2}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\alpha^2}{2\mu^2 V_0^4} \cdot 2 \cot\left(\frac{\xi}{2}\right) \times \frac{d}{d\xi} \cot\left(\frac{\xi}{2}\right) \\
&= \frac{\alpha^2}{\mu^2 V_0^4} \cot\left(\frac{\xi}{2}\right) \frac{d}{d\xi} \cot\left(\frac{\xi}{2}\right) \\
\frac{d}{d\xi} \cot\left(\frac{\xi}{2}\right) &= \frac{d}{d\xi} \frac{\cos\left(\frac{\xi}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\xi}{2}\right)} \\
&= \frac{-\sin^2\left(\frac{\xi}{2}\right) - \cos^2\left(\frac{\xi}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\xi}{2}\right)} \times \frac{1}{2} \\
&= -\frac{1}{2\sin^2\left(\frac{\xi}{2}\right)} \\
\frac{d\sigma_c}{d\Omega} &= \left| \frac{\rho(\xi)}{\sin \xi} \cdot \frac{d\rho(\xi)}{d\xi} \right| \\
&= \left| \frac{1}{\sin \xi} \left(\frac{\alpha^2}{\mu^2 V_0^4} \right) \cot\left(\frac{\xi}{2}\right) \left(-\frac{1}{2\sin^2\left(\frac{\xi}{2}\right)} \right) \right| \\
&= \left| \frac{1}{2\sin\left(\frac{\xi}{2}\right)\cos\left(\frac{\xi}{2}\right)} \left(\frac{\alpha^2}{\mu^2 V_0^4} \right) \frac{\cos\left(\frac{\xi}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\xi}{2}\right)} \left(-\frac{1}{2\sin^2\left(\frac{\xi}{2}\right)} \right) \right| \\
&= \left| -\frac{\alpha^2}{4\mu^2 V_0^4 \sin^4\left(\frac{\xi}{2}\right)} \right|
\end{aligned}$$

よって、反跳断面積 $d\sigma_c$ は式 (3-83) ように表すことができる。

$$d\sigma_c = \left(\frac{\alpha}{2\mu V_0^2 \sin^2\left(\frac{\xi}{2}\right)} \right)^2 d\Omega \quad (3-83)$$

クーロン反発作用ポテンシャル $=Z_1 Z_2 e^2$ について式 (3-83) は次のように書くことができる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_c = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_c \sin^2\left(\frac{\xi}{2}\right)}\right)^2 \quad (3-84)$$

ここで、 Z_1 は入射粒子の原子番号、 Z_2 は試料原子の原子番号である。また、 E_c は質量中心系での還元質量を持った入射粒子の散乱前のエネルギーであるので、

$$E_c = \frac{1}{2} \mu v_0^2$$

と表わされる。

クーロン散乱については、量子力学的計算も同じ結果になる。

式(3-84)を用いると、質量中心系における反跳断面積 $(d/d)_c$ を求めることができる。これを実験室系での反跳断面積の式 $(d/d)_L$ に変形するために、両者間の変形の関係を検討しなければならない。

立体角 $(d)_c$ の中に散乱した粒子の総数は、立体角 $(d)_L$ の中で測られた数と等しい。したがって反跳における保存関係は、

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_c \sin \xi d\xi = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_L \sin \varphi d\varphi \quad (3-85)$$

で表わされる。

反跳角の質量中心系と実験室系での角度間の変形 $(2 = -)$ を用いて、実験室系に対する反跳断面積 (d/d) を得ることができる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_\varphi = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_c 4 \cos \varphi \quad (3-86)$$

式(3-86)および質量中心系と実験室系間のエネルギー間の変形を行うと、次式によって実験室系での反跳断面積を求めることができる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_\varphi = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0}\right)^2 \left(\frac{M_1}{M_2} + 1\right)^2 \frac{1}{\cos^3 \varphi} \quad (3-87)$$

このとき、 E_0 は MeV の単位で表され、 $e^2 \approx 1.4398 \times 10^{-13} \text{MeV} \cdot \text{cm}$ および (d/d) は cm^2 の単位で表される。

式(3-87)によって求められる反跳角と反跳断面積の関係及び入射エネルギーと反跳断面積の関係の計算結果を下図(図3-14及び図3-15)に示す。

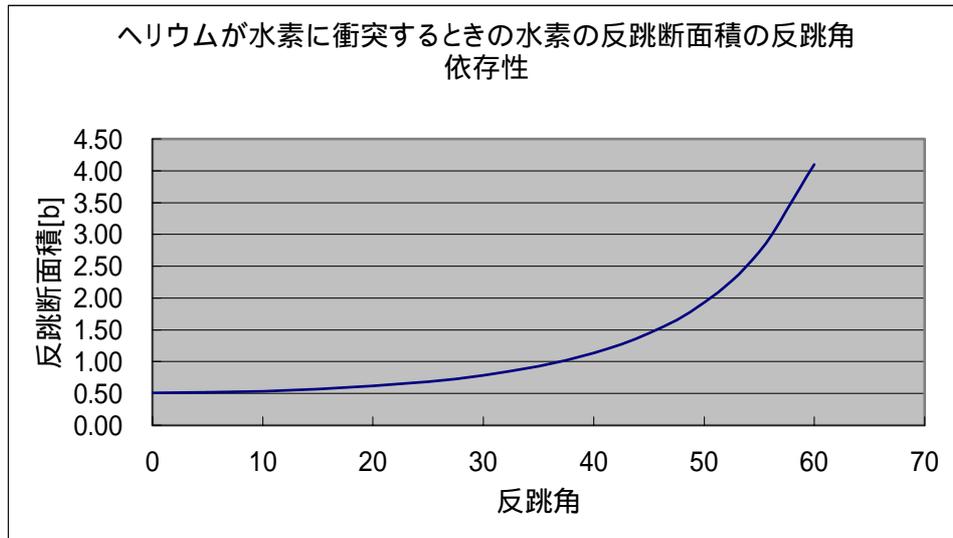


図 3-14 反跳角と反跳断面積の関係 (式 3-87 による計算結果)

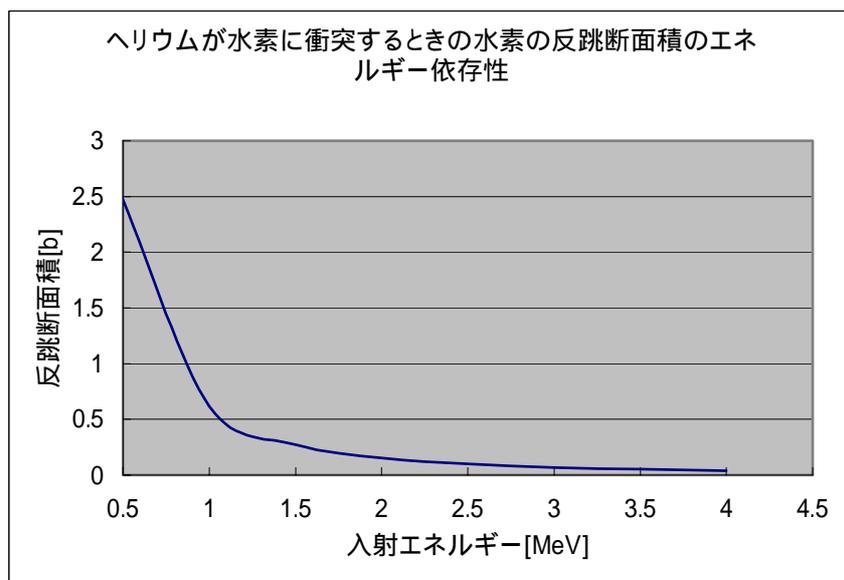


図 3-15 入射エネルギーと反跳断面積の関係 (式 3-87 による計算結果)

図 3-14 は、反跳角と反跳断面積の関係をグラフ化したものである。ここでは、入射エネルギー E_0 を 1MeV とし、反跳角 $0^\circ \sim 60^\circ$ の場合の反跳断面積を求めてグラフ化した。

また図 3-15 は、入射エネルギーと反跳断面積の関係をグラフ化したものである。ここでは反跳角 20° で固定し、入射エネルギー E_0 を 0.5MeV ~ 4 MeV と可変した場合の反跳断面積を求めてグラフ化した。

3 - 4 RUMP シミュレーションについて

実験データの解析には、汎用スペクトル解析プログラム(XRUMP)を用いた。解析の方法は次の通りである。まず初めにプログラムに実験データを入力し、画面上に下図 3-16 のようなスペクトルを表示させる。

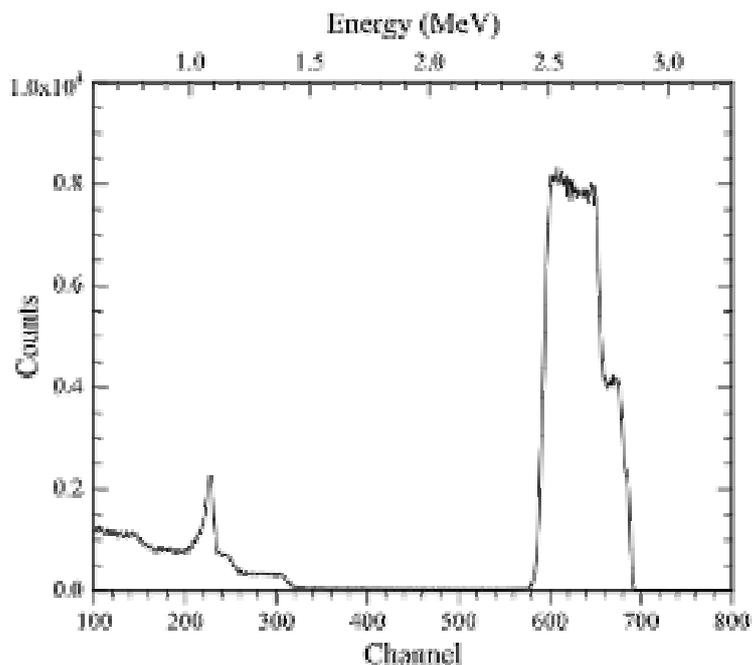


図 3-16 実験結果スペクトル

次に理論スペクトルの算出に必要な実験装置の特性・幾何配置、入射イオンビームの情報を入力する。そして、予想される試料の組成・膜厚などを入力する。これを表 3-1 に示す。

Beam:	3.063 MeV	4He+	10.00 uCoul	@	0.00 nA			
Geometry:	General	Theta:	5.60	Phi:	11.70	Psi:	10.46	
MCA:	Econv:	3.816	216.027	First chan:	0.0	NPT:	1024	
Detector:	FWHM:	15.0 keV	Tau:	0.5	Omega:	2.100		
Correction:	1.1600							
#	Thickness	Sublayers	Composition	...				
1	1800.00	SBT	auto	Sr	1.000	Bi	2.000	
				Ta	2.000	O	9.000	
2	275.00	nm	auto	O	0.200	Pt	1.000	
3	6100.00	SiO2	auto	O	2.000	Si	1.000	
4	100.00	um	auto	Si	1.000			

表 3-1 XRUMP に実験装置の特性・幾何配置、予測される試料の組織等を入力した例

この例では、入射エネルギー3.063MeV でビーム (^4He) を (表 3-1 で BEAM で表わされる) 立体角 2.100msr (表 3-1 で Omega で表わされる) 散乱角の補角 11.7° (表 3-1 で Phi で表わされる) 試料法線方向から出射角 10.46° (表 3-1 で Psi で表わされる) 試料法線方向から入射角 5.6° (表 3-1 で Theta で表わされる) で入射させ、0ch ~ 1024ch の間で測定するという条件であり (表 3-1 の NPT で表わされる) 幾何学的配置を図 3-17 に示す。また、表 3-1 の試料情報の模式図を図 3-18 に示す。

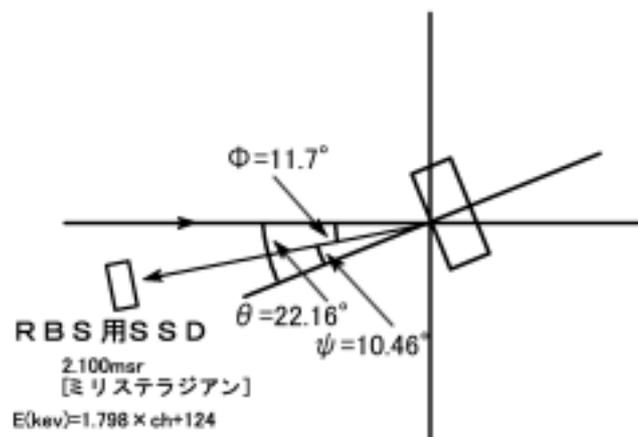


図 3-17 幾何学的配置

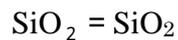
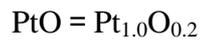
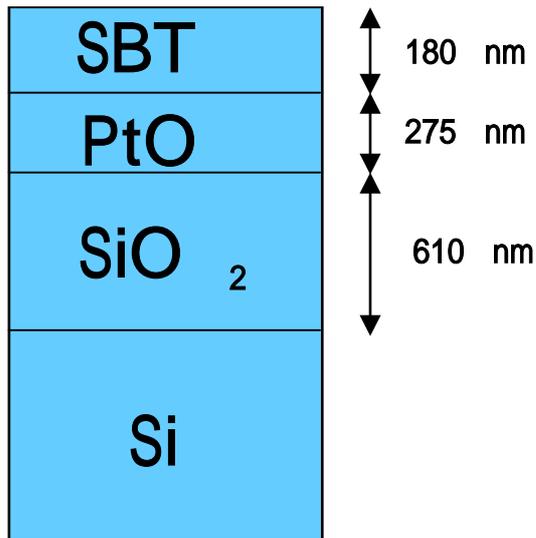


図 3-18 予測した試料の組成・膜厚の例

図 3-18 で示した試料の構造を XRUMP に入力したが、これは表 3-1 で 1 層目膜厚 1800SBT (SBT 単位は SBT において と同じ)、Sr1.0、Bi2.0、Ta2.0、O9.0、2 層目膜厚 275nm、O0.2、Pt1.0、3 層目膜厚 6100SiO₂、O2.0、Si1.0、4 層目膜厚 100nm、Si1.0 と書いてある部分であり、この構造を仮定してシミュレーションを行ったことを示している。

これらのデータを基にプログラムは理論値を計算し、実験スペクトルと同一画面上に図 3-19 のような理論スペクトルを表示する。

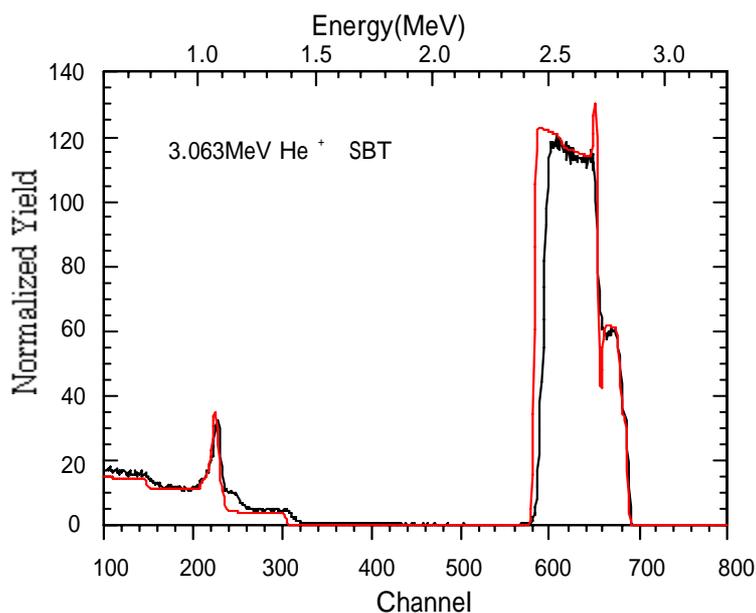


図 3-19 予測した組成でのシミュレーション

この結果、実験スペクトルと理論スペクトルとの間におおよそその一致が見られるならば想定された試料の組成・膜厚が真の値であるとみなすことができる。一致が見られない場合は、実験スペクトルと理論スペクトルとの間のグラフィック上の差異を確認し、この差が縮まるように試料の情報を入力し直すことにより、試料の組成・膜厚を真の値に近づける（表 3-2）。修正後のスペクトルは図 3-20 のようになる。

```

=====
RBS File: C:\cgss\3083.rbs
Identifier: ! C:\cgss\3083.txt
LTCT Text: ASCII file read
Date:
Beam: 3.063 MeV 4He+ 10.00 uCoul @ 0.00 nA
Geometry: General Theta: 5.60 Phi: 11.70 Psi: 10.46
MCA: Econv: 3.816 216.027 First chan: 0.0 NPT: 1024
Detector: FWHM: 15.0 keV Tau: 0.5 Omega: 2.100
Correction: 1.1600
# Thickness Sublayers Composition ...
1 1950.00 SBT auto Sr 0.071 Bi 0.145
Ta 0.150 O 0.500
C 0.255
2 100.00 SBT auto Sr 0.010 Bi 110.000
Ta 0.001 O 0.800
Pt 250.000
3 100.00 SBT auto Sr 1.000 Bi 0.500
Ta 0.010 O 8.100
Pt 3.900 Si 0.100
4 2100.00 SBT auto Pt 0.850 Si 0.150
with fuzzing of 200.00 in 10 steps
5 5600.00 SiO2 auto O 10.000 Si 6.000
with fuzzing of 600.00 in 3 steps
* 6 100.00 um auto Si 1.000
=====

```

表 3-2 XRUMP に修正後の組成・膜厚を入力した例

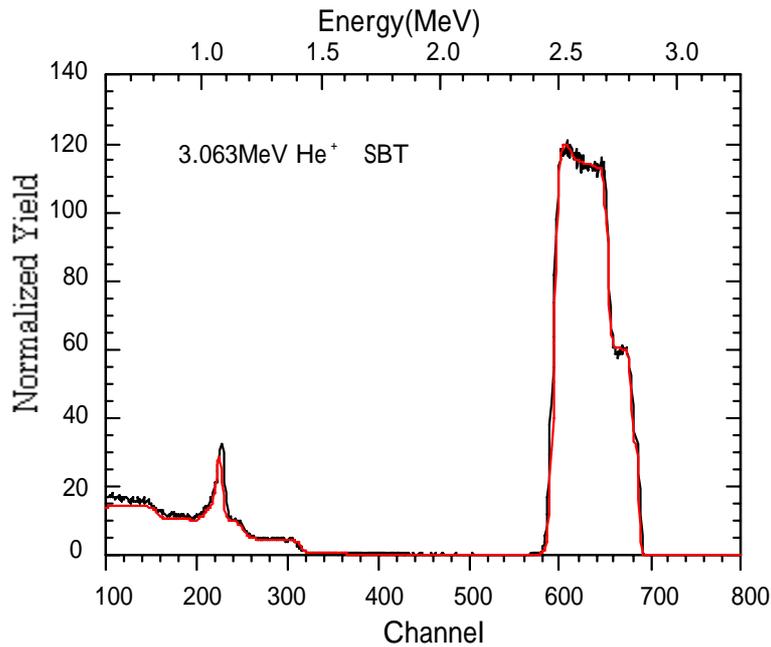


図 3-20 修正後のスペクトル

ERDAで反跳水素の検出を行う場合には、実際に実験を行うエネルギーが1MeVよりも高く、このため反跳断面積がラザフォードの式(3-87)からはずれるので、シミュレーションを行う際は注意が必要である。

本研究においては、Tirira等が提唱した反跳断面積を使う。この式は、

$$\ln \left[\frac{d\sigma^H(E_{He}, \phi)}{d\Omega} \right] = A_1 E_{He} + A_2 + A_3 E_{He}^{-1} + A_4 E_{He}^{-2} \quad (3-88)$$

で表わされ、それぞれの反跳角に対する係数 $A_1 \sim A_4$ が表になっている。この値を表(3-3)に示す。

(deg)	A_1	A_2	A_3	A_4
0	0.7651	1.7201	5.6116	-1.7011
5	0.7581	1.7321	5.6302	-1.7148
10	0.7366	1.7716	5.6797	-1.7527
15	0.6994	1.8492	5.7417	-1.8049
20	0.6449	1.9807	5.7890	-1.8568
25	0.5732	2.1840	5.7880	-1.8906
30	0.4779	2.4758	5.7117	-1.8897
35	0.3651	2.8682	5.5349	-1.8408
40	0.2349	3.3687	5.2445	-1.7350

表 3-3 それぞれの反跳角に対する係数

この式を用いて反跳角 $\theta = 20^\circ$ の時の反跳断面積を求めグラフに示す(図 3-21)。参考のためにラザフォードの反跳断面積の値も同時に示す。両者はかなり異なっていることがわかる。

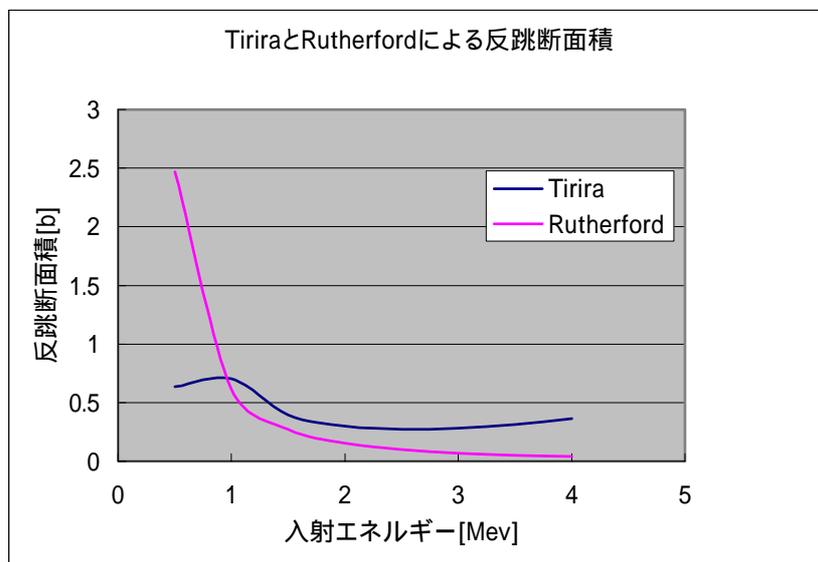


図 3-21 Tirira と Rutherford による反跳断面積

次にこの散乱断面積を XRUMP で使う方法について述べる。XRUMP では XSECT と E2COF の 2 つの値を用いて反跳断面積を入力することでラザフォードの式からずれた反跳断面積を取り扱うことができる。具体的には XRUMP では XSECT と E2COF の 2 つの値を用いて、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = XSECT + \frac{E2COF}{E^2}$$

で示される式に従って反跳断面積を計算する。その際、XRUMP では通常の b [バーン] 単位ではなく、b [バーン] を 0.1602 で割った単位 (XRUMP 内部単位) を使用する。そこで Tirira の反跳断面積から XRUMP で使用される XSECT と E2COF を求める方法について次に述べる。

まず、Tirira の反跳断面積をあるエネルギー範囲で計算する。(例えば、入射エネルギーが 2MeV の場合なら 1 ~ 2 MeV、入射エネルギーが 3 MeV なら 1.5 ~ 3MeV) 表 3-4 にその例を示す (この例では 0.80 ~ 1.52MeV までを計算している)。

エネルギー (MeV)	エネルギー (KeV)	反跳断面積 反跳角 15 °	反跳断面積 反跳角 20 °	反跳断面積 反跳角 30 °
0.80	800	0.867563536	0.926690836	1.147210646
0.82	820	0.845997033	0.904898317	1.12190687
0.84	840	0.823932237	0.882327579	1.095244164
0.86	860	0.801677313	0.859338672	1.067714735
0.88	880	0.779477206	0.836221741	1.039721747
0.90	900	0.75752388	0.813207694	1.011591761
0.92	920	0.735965301	0.790477734	0.983586161
0.94	940	0.714913191	0.76817171	0.955911374
0.96	960	0.694449649	0.746395327	0.928727873
0.98	980	0.674632727	0.72522631	0.902157978
1.00	1000	0.655501112	0.704719605	0.876292553
1.02	1020	0.637078011	0.684911754	0.851196696
1.04	1040	0.619374362	0.665824537	0.826914542
1.06	1060	0.602391483	0.647467996	0.803473299
1.08	1080	0.586123227	0.629842925	0.780886601
1.10	1100	0.570557744	0.612942921	0.759157305
1.12	1120	0.55567891	0.596756053	0.73827979
1.14	1140	0.541467478	0.581266224	0.718241863
1.16	1160	0.527901999	0.566454277	0.699026306
1.18	1180	0.514959564	0.552298883	0.680612149
1.20	1200	0.502616384	0.538777251	0.662975697
1.22	1220	0.490848254	0.525865701	0.646091367
1.24	1240	0.479630912	0.513540108	0.629932355
1.26	1260	0.468940312	0.50177626	0.61447117
1.28	1280	0.45875284	0.490550127	0.599680059
1.30	1300	0.449045465	0.479838073	0.585531337
1.32	1320	0.439795859	0.469617012	0.571997652
1.34	1340	0.430982471	0.459864527	0.559052175
1.36	1360	0.422584583	0.450558946	0.546668753
1.38	1380	0.414582339	0.441679403	0.534822015
1.40	1400	0.40695676	0.433205868	0.523487452
1.42	1420	0.399689744	0.425119168	0.512641463
1.44	1440	0.392764058	0.417400986	0.502261387
1.46	1460	0.386163319	0.410033859	0.492325517
1.48	1480	0.379871972	0.403001158	0.482813098
1.50	1500	0.373875264	0.396287076	0.473704322
1.52	1520	0.368159215	0.389876597	0.464980305

表 3-4 Tirira の反跳断面積を求めた例

エネルギーの -2 乗 ($\frac{1}{(\text{エネルギー})^2}$) と $\frac{\text{反跳断面積}}{0.1602}$ のグラフを求める。線形近

似の近似曲線を用いて XSECT と E2COF を求める(図 3-22、図 3-23、図 3-24)。

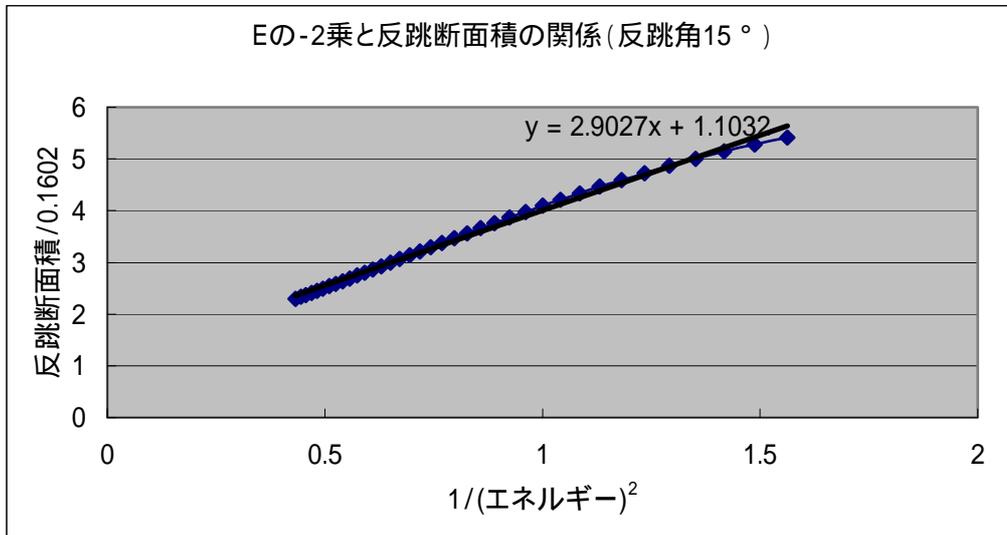


図 3-22 エネルギーの - 2 乗と反跳断面積の関係 (反跳角 15 ° の場合)

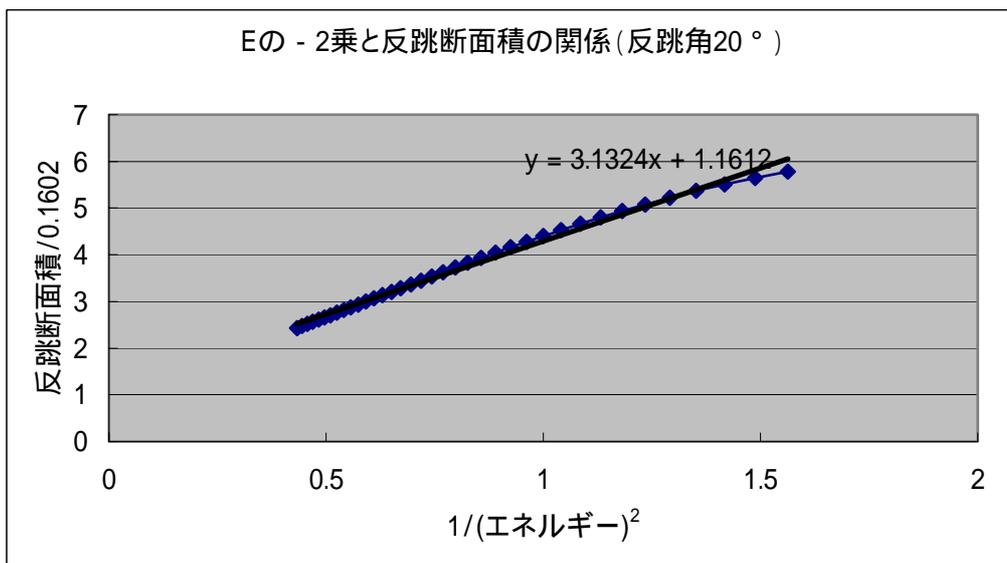


図 3-23 エネルギーの - 2 乗と反跳断面積の関係 (反跳角 20 ° の場合)

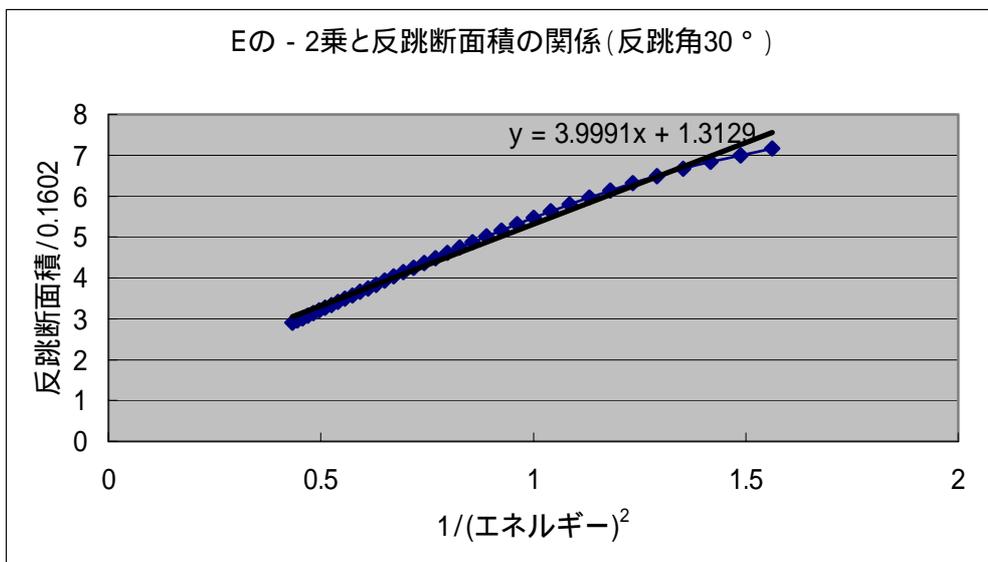


図 3-24 エネルギーの - 2 乗と反跳断面積の関係 (反跳角 30 ° の場合)

図 3-22、図 3-23、図 3-24 から、反跳角 15 ° の場合の XSECT は 1.1032、E2COF は 2.9027、反跳角 20 ° の場合の XSECT は 1.1612、E2COF は 3.1324、反跳角 30 ° の場合の XSECT は 1.3129、E2COF は 3.9991 が求められる。

求めた XSECT と E2COF を $XSECT + E2COF/E^2$ に代入し、エネルギーの関数として Tirira の値と XRUMP の値を再計算して求めグラフにする (図 3-25、図 3-26、図 3-27)。

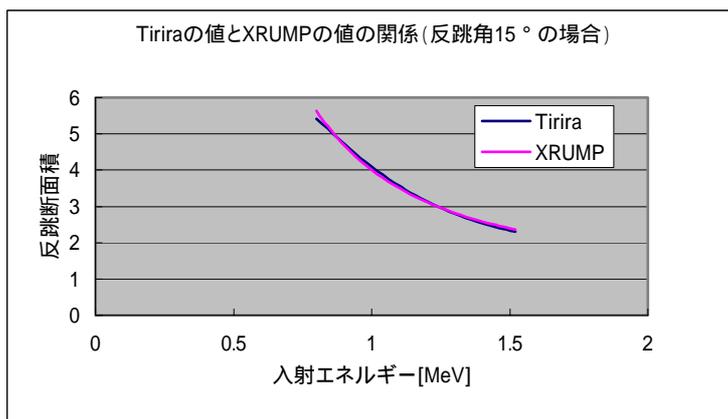


図 3-25 Tirira の値と XRUMP の値の関係 (反跳角 15 ° の場合)

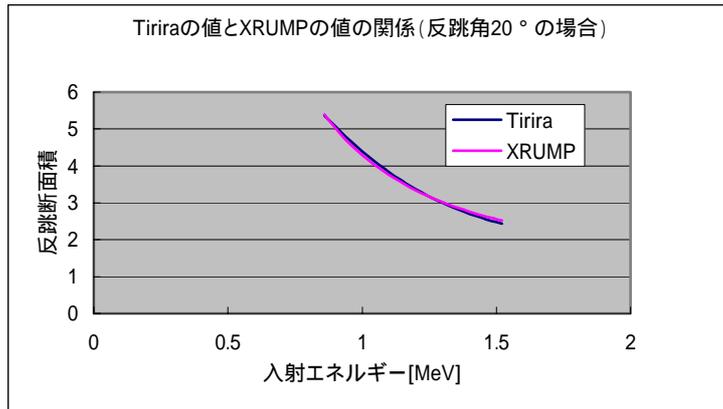


図 3-26 Tirira の値と XRUMP の値の関係 (反跳角 20 ° の場合)

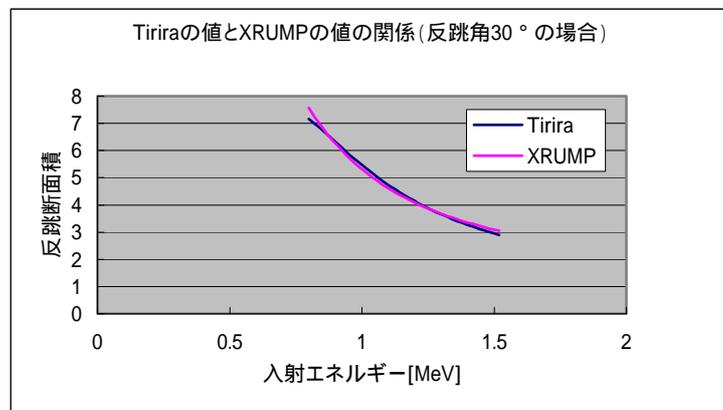
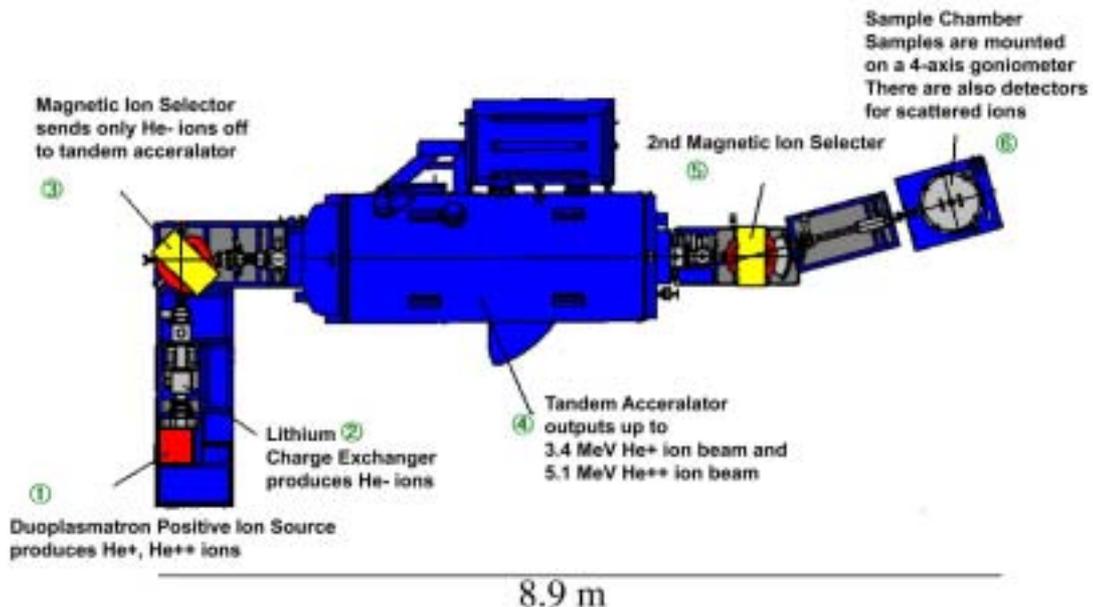


図 3-27 Tirira の値と XRUMP の値の関係 (反跳角 30 ° の場合)

Tirira の値は XRUMP で使われる 2 つの係数で十分表現できるので、以下の解析においてはこれらの値を用いた。

3 - 5 実験装置

KUT High Energy Ion Beam Line for RBS, ERDA, and PIXE



- 1 イオン源
- 2 Li カナル
- 3 イオン分析電磁石
- 4 タンデム加速器
- 5 イオン偏向電磁石
- 6 試料室（半導体検出器とゴニオメータを含む）

図 3-28 高知工科大学 (A154) の実験装置

本研究に使用した実験装置の概略を図 3-28 に示す。この装置は、おおまかにいって、イオン源とタンデム型加速器から構成されている。まず、He ガスはデュオプラズマトロン型イオン源(1)によって、電子を剥ぎ取られてイオン化され、Li カナル中(2)を通過する際に Li の蒸気によって電子を与えられ、He⁻に変換される。その後、イオン分析電磁石(3)によって、He⁻イオンのみタンデム型加速器(4)に送り込まれる。加速器内に入った He⁻イオンは、最初に正の高電圧で一旦加速された後、ストリッピングガスによって再び電子が剥ぎ取られ、

今度は負の高電圧で再び加速される。イオン偏向電磁石(5)によって、 He^+ と He^{2+} とに弁別され、コリメータスリットを通して試料室内(6)に導かれる。試料室内には、サンプルの取り付けられたゴニオメータと半導体検出器が置かれている。この半導体検出器によって、散乱イオンのエネルギーを測定することができる。

図 3-29 に試料室内の様子を示す。

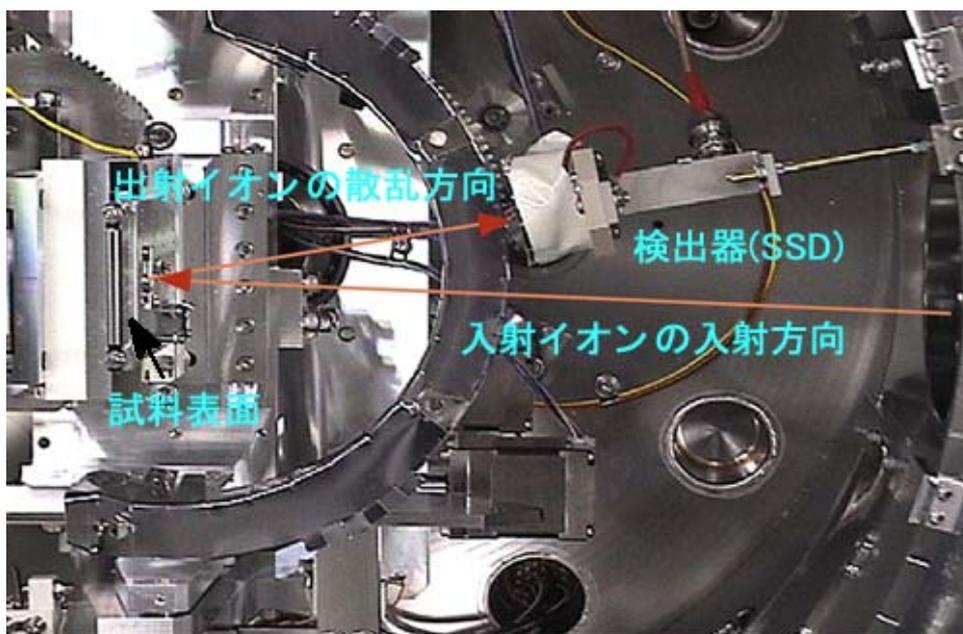


図 3-29 試料室内の様子

写真右のコリメータスリットから入射した He イオンビームは、写真左側のゴニオメータ上に取り付けられた試料で散乱され半導体検出器で検出される。

第4章 ERDA の最適化

4 - 1 反跳角依存性

反跳角の依存性を見るために入射エネルギーを一定 (1.522MeV)、入射角を一定 (80°)、反跳角を 25° ~ 40° と変えながら実験を行った。それらのスペクトルを図 4-1 に示す。

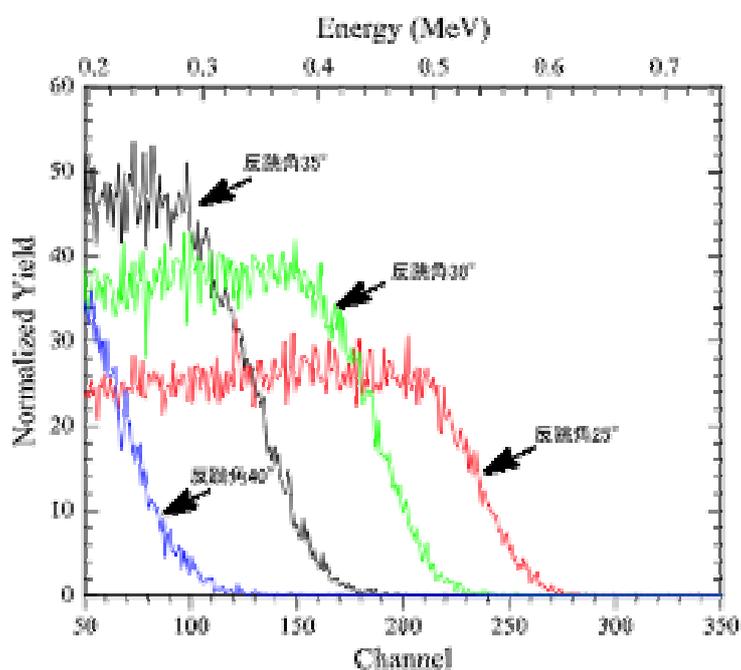


図 4-1 反跳角依存性

ここで試料は水素含有量がほぼ化学量論組成の $C_{22}H_{10}N_2O_5$ で一定であり、水素含有量の較正に用いることができる標準カプトン膜 (東レ・デュポン社の商品名; 物質名ポリイミド) を用いた。

反跳角依存性のグラフから、入射角が一定であると表面に存在する水素からの信号が現れるチャンネル (反跳エネルギー) が変化する。そして RBS 法や ERDA 法において横軸のチャンネルの位置は試料表面からの深さを表わしているため、1チャンネルあたりに相当する水素の存在する層の厚さが反跳角によって異なることを意味している。よって ERDA 法では、反跳角によって深さ分解能が変化する。

以上のことをふまえ、各反跳角依存性のグラフをシミュレーションと比較す

る (図 4-2 ~ 図 4-5)。

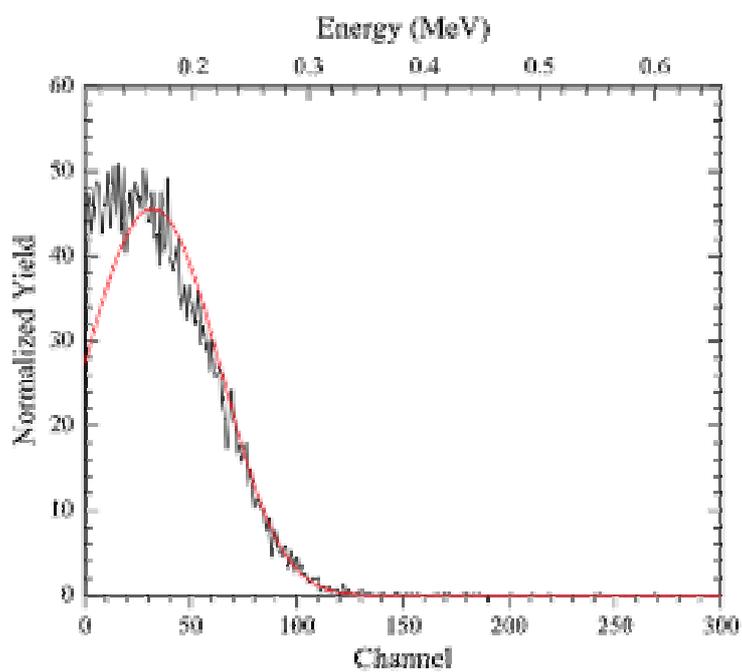


図 4-2 入射角 80° 反跳角 40° の場合

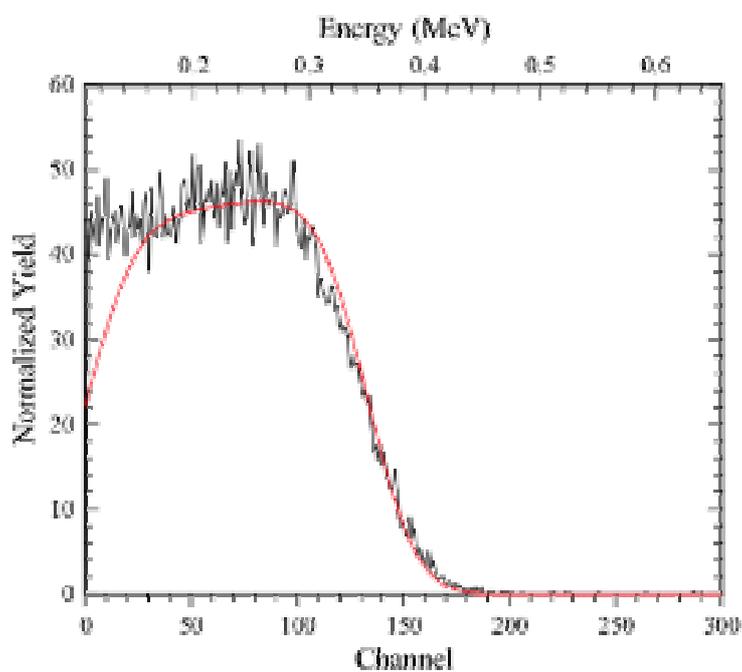


図 4-3 入射角 80° 反跳角 35° の場合

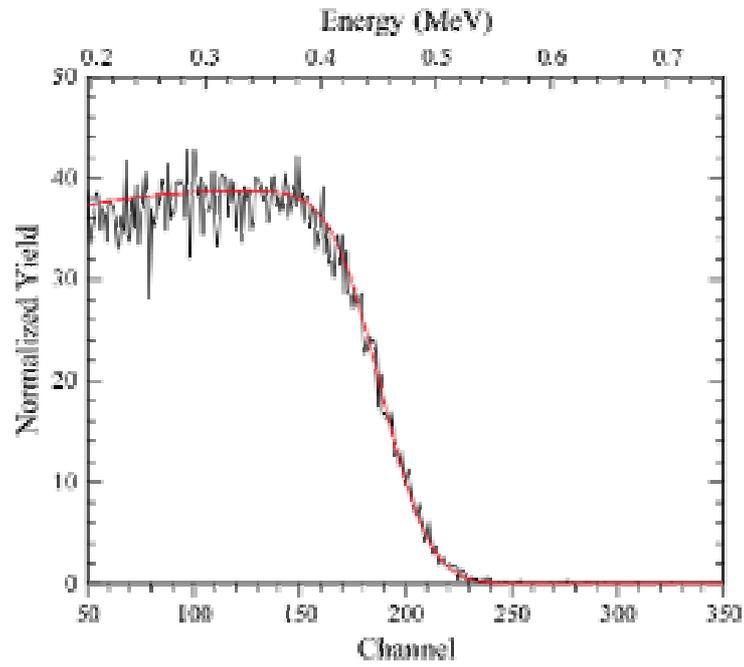


図 4-4 入射角 80° 反跳角 30° の場合

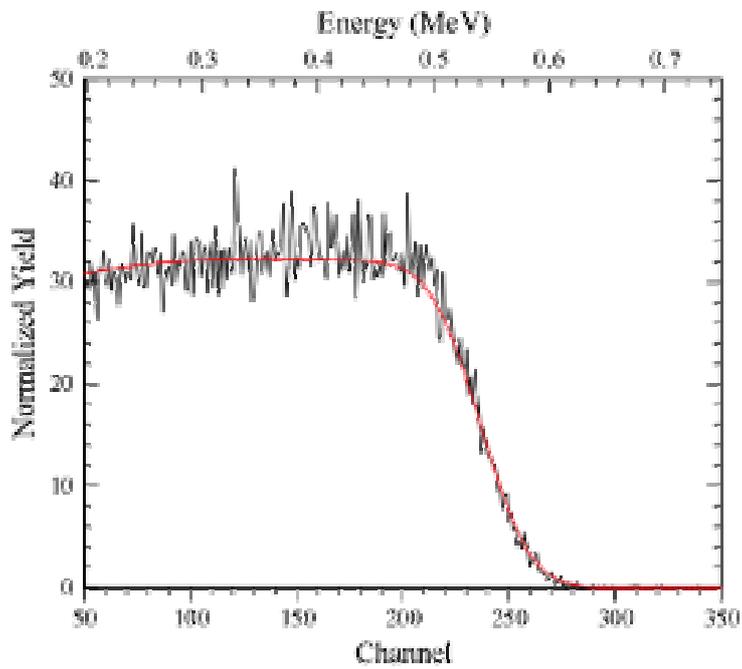


図 4-5 入射角 80° 反跳角 25° の場合

いずれもシミュレーションと一致していることがわかる。

4 - 2 入射角依存性

入射角の依存性を見るために入射エネルギー一定(1.522MeV)、入射角を70°~85°と変えながら、反跳角を一定(30°)として実験を行った。それらのスペクトルを図4-6に示す。

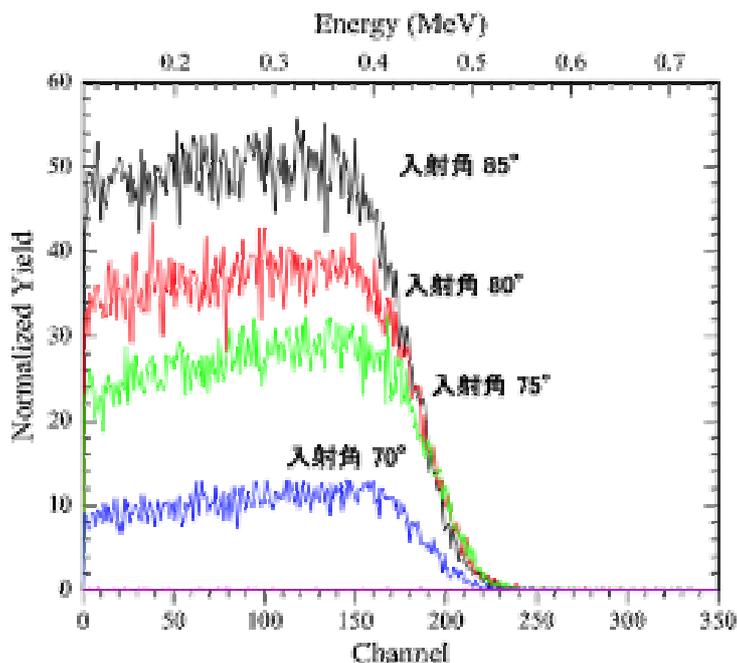


図 4-6 入射角依存性

試料は4 - 1節の反跳角依存性の時と同じ標準カプトン膜を用いた。入射角依存性のグラフから、反跳角が一定であるとカウント数(強度)が変わるのみで表面に存在する水素からの反跳エネルギー(立ち上がりチャンネル)が変化せず、入射角が変化するとスペクトル強度のみが変化することがわかった。ERDA法において水素含有量の深さ分解能は、4 - 4節で述べる様に表面に存在する水素からの信号が、それぞれの実験条件における深さ分解能のためにどれ程x軸方向にずれるかが主要因であって、y軸方向の信号強度は、深さ分解能が変化すると同じような割合で変化するので、x軸方向のずれ程重要ではない。4 - 4節では両方の場合に対して深さ分解能を調べているが、最終的に深さ分解能はx軸方向のずれから決定される。

これらのスペクトルに対してもシミュレーションと比較する(図4-7~図4-10)。

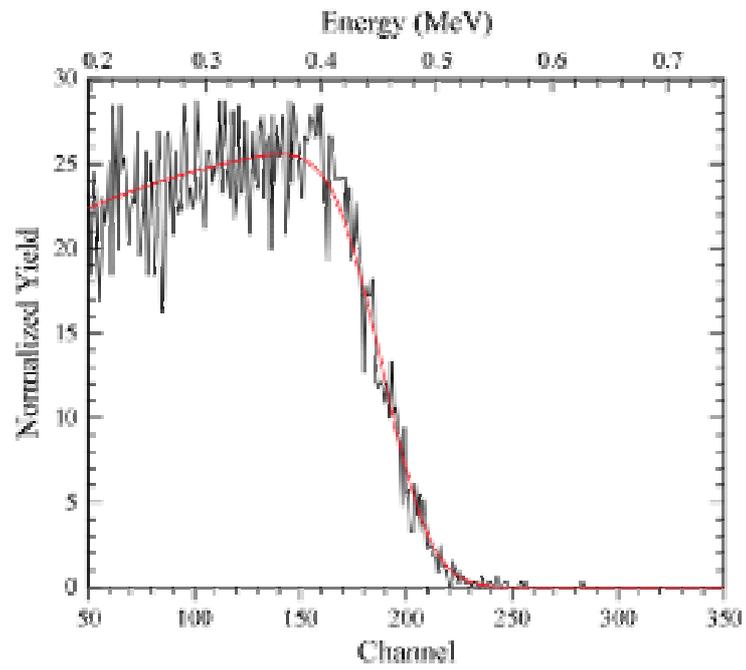


図 4-7 入射角 70° 反跳角 30° の場合

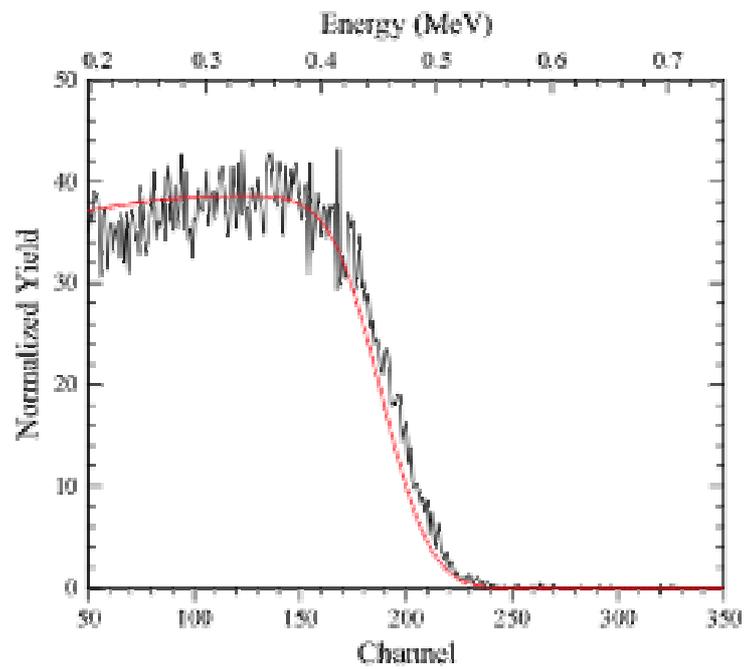


図 4-8 入射角 75° 反跳角 30° の場合

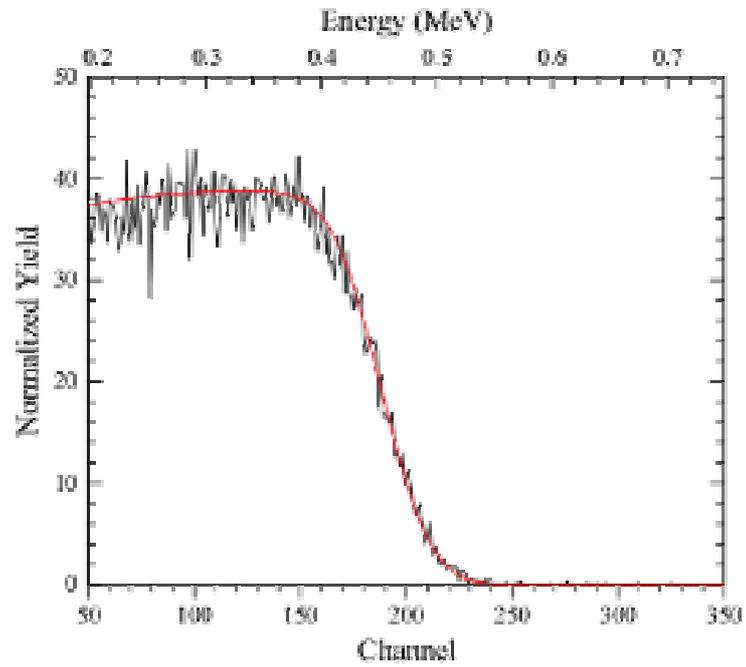


図 4-9 入射角 80° 反跳角 30° の場合

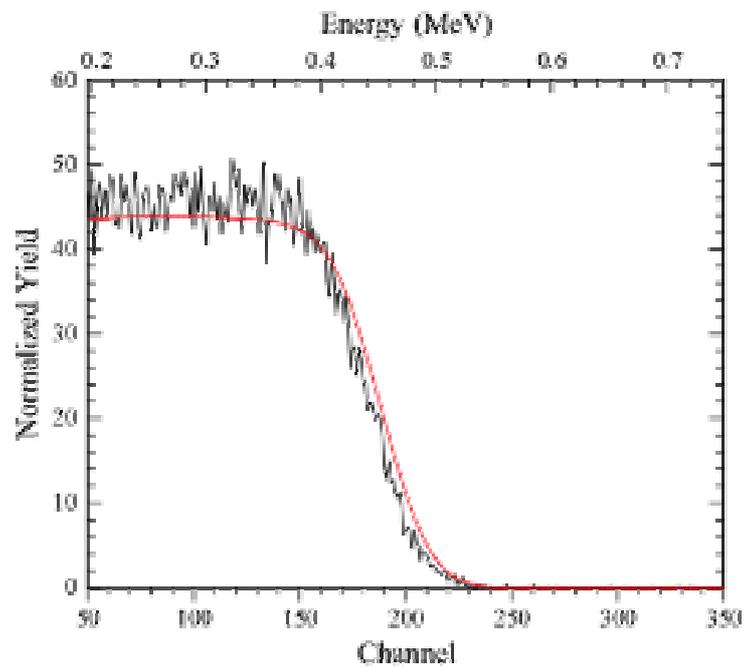


図 4-10 入射角 85° 反跳角 30° の場合

いずれもシミュレーションと一致していることがわかる。

4 - 3 入射エネルギー依存性

入射エネルギーの依存性を見るために、入射エネルギーを 1.522MeV ~ 2.500MeV と変えながら、入射角を一定 (80°)、反跳角を一定 (30°) の条件で実験を行った。それらのスペクトルを図 4-11 に示す。

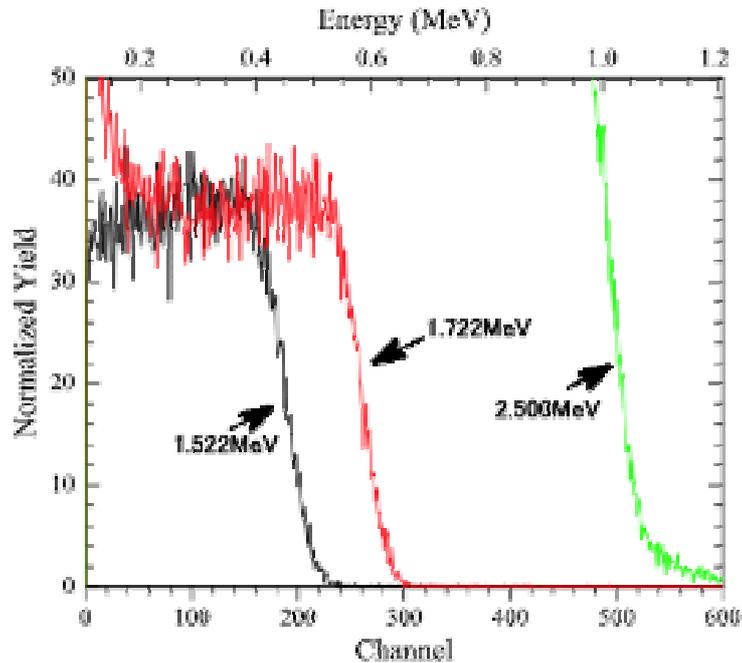


図 4-11 入射エネルギー依存性

試料は標準のカプトンである。入射エネルギーが 4 - 1 節、4 - 2 節で使用された 1.522MeV の時の典型的な水素のスペクトルに対して、入射エネルギーを 1.722MeV、2.522MeV と変化させるに従って大きく形が変わってくる。この原因をつきとめる為にシミュレーションと比較・検討した。

最初に入射エネルギーを 1.722MeV にした場合のシミュレーションと実験スペクトルの比較を図 4-12 に示す。ここでシミュレーションでは検出器前におかれる Al の吸収膜の厚さをメーカー公称値の 4.45 μm と設定した。

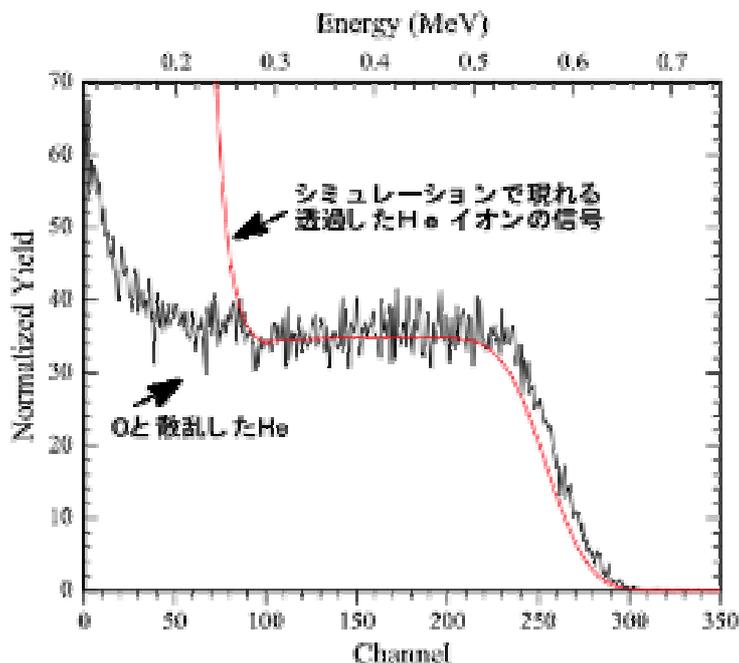


図 4-12 1.722MeV の場合

図 4-12 において実験スペクトル上で 0 ~ 50 チャンネルに現れる信号強度の増加は、検出器の直前においた Al の吸収膜を透過してきた He の散乱信号で、この場合はカプトンに含まれる最も重い元素、すなわち酸素からの散乱信号による。この He の散乱信号の出現位置は、Al の吸収膜の厚さに敏感に左右されるので、実験とシミュレーションを比較することによって Al の吸収膜の厚さを正確に決定することができる。図 4-12 においてシミュレーションでは Al の吸収膜の厚さをメーカー公称値の $4.45 \mu\text{m}$ に設定しているが、実験ではシミュレーションよりも低エネルギー側に He の散乱信号が現れている。このことから酸素によって散乱された He 粒子は Al の吸収膜によってシミュレーションよりも多くのエネルギーの減少を引き起こされることとなり、Al の吸収膜の膜厚はメーカー公称値 $4.45 \mu\text{m}$ よりも多少厚いかもしいことがわかる。

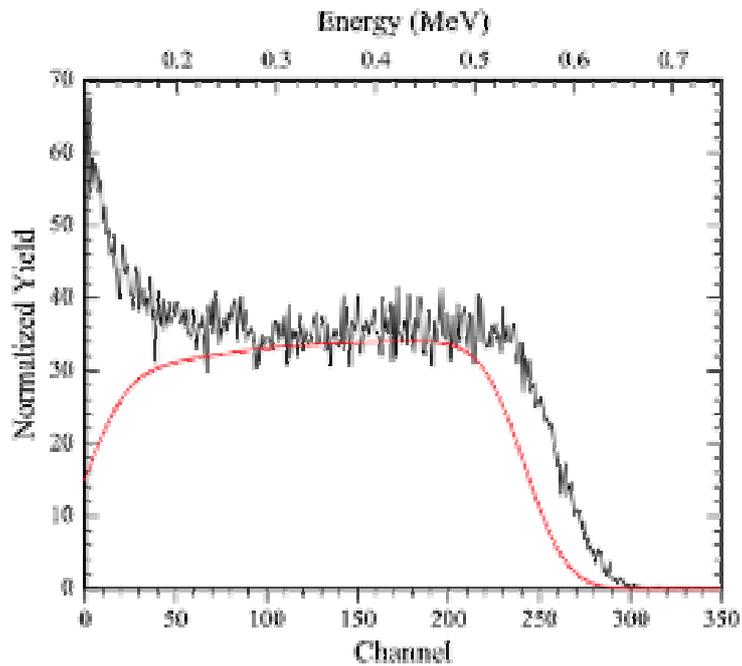


図 4-13 1.722MeV で膜厚 $4.8\ \mu\text{m}$ の場合

一方シミュレーションで Al の吸収膜の膜厚を $4.8\ \mu\text{m}$ にした時は、シミュレーション信号において透過した He の信号は現れないので実際の膜厚は例え厚くても $4.8\ \mu\text{m}$ 以内であり、ほぼメーカー公称値の範囲以内であることがわかった。このことを図 4-13 に示す。

次に入射エネルギーを 2.500MeV にした場合の標準カプトンからの ERDA 実験スペクトルとシミュレーションを図 4-14 に示す。

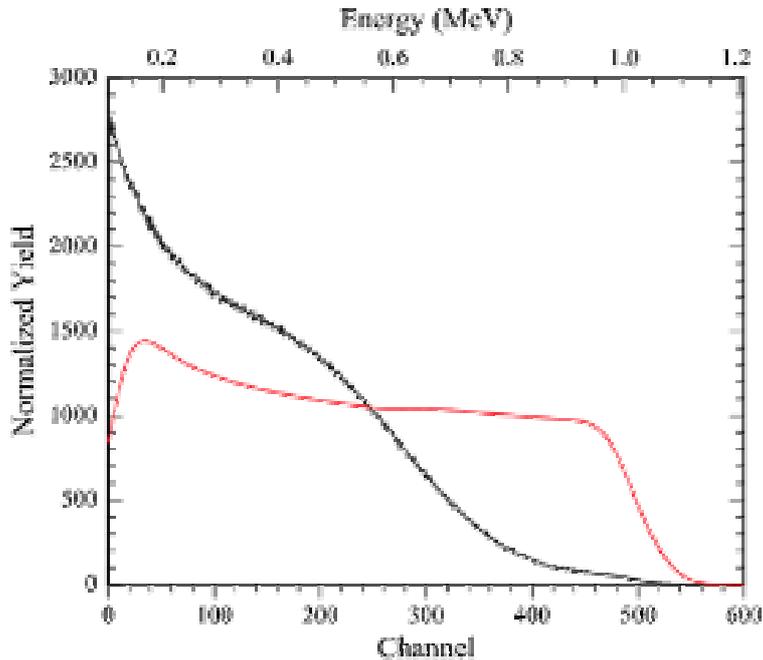


図 4-14 2.500MeV、膜厚 4.45 μm の場合

図 4-14 から、Al の吸収膜の膜厚をメーカー公称値の 4.45 μm にすると全然合わず、Al の吸収膜の膜厚に比べて入射エネルギーが高すぎる場合はシミュレーションでは全く実験結果を説明することができない。従って実験において何が起きているかを予測することは不可能であり、この場合は入射エネルギーをある程度下げてシミュレーションスペクトルに近くなるようにするか、Al 吸収膜の膜厚を厚いものにして実験を行わなければならないことがわかった。

念のために Al の吸収膜の膜厚をどの程度まで厚くすると、入射エネルギー 2.500MeV で ERDA の実験が可能であるのかシミュレーションから考察してみる。

図 4-15 に Al の吸収膜の膜厚を 7.3 μm にした場合のシミュレーション結果を示す。この時 He の入射エネルギーは 2.500MeV である。

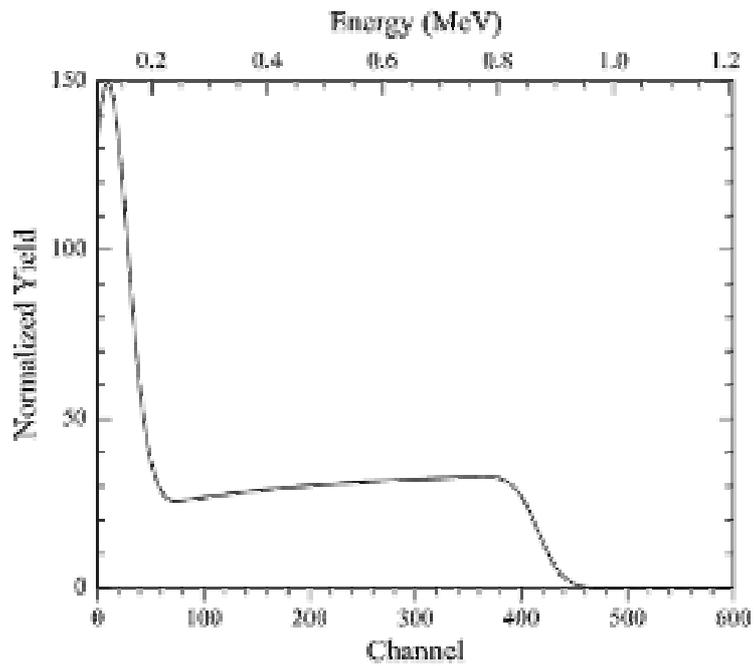


図 4-15 2.500MeV、膜厚 7.3 μm の場合

図 4-15 で示されるように、Al の吸収膜の膜厚を 7.3 μm にするとシミュレーションでわずかに He の散乱信号がでる。そこで Al の吸収膜の膜厚を 7.5 μm にしてシミュレーションを行う。この結果を図 4-16 に示す。

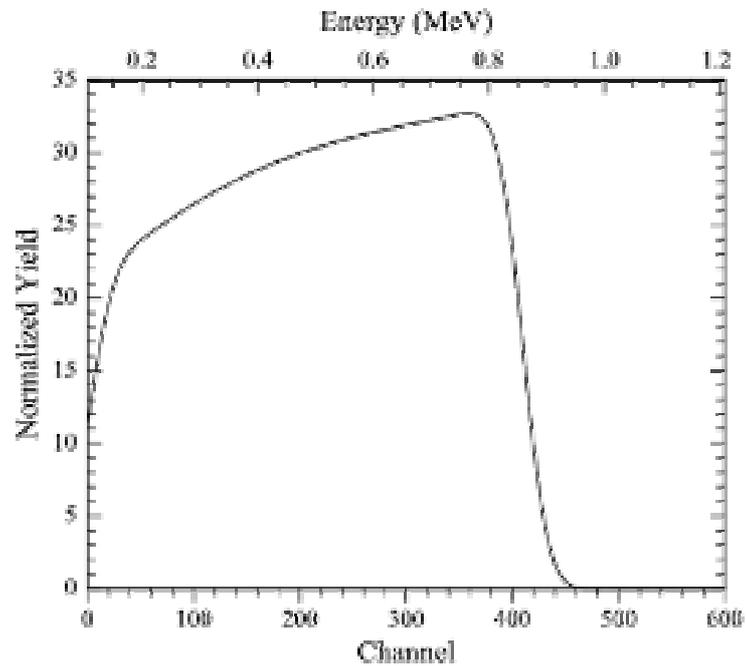


図 4-16 2.500MeV、膜厚 7.5 μm の場合

図 4-16 から、Al の吸収膜の膜厚を 7.5 μm にするとシミュレーションで He の信号がでないので、入射エネルギーを 2.500MeV にした時は少なくとも Al の吸収膜の膜厚を 7.5 μm 以上にしなければ水素分析はできない。

最後に入射エネルギー 1.522MeV の場合について、現在の Al の吸収膜の膜厚が 4.45 μm で最適であるかどうかを考察する。

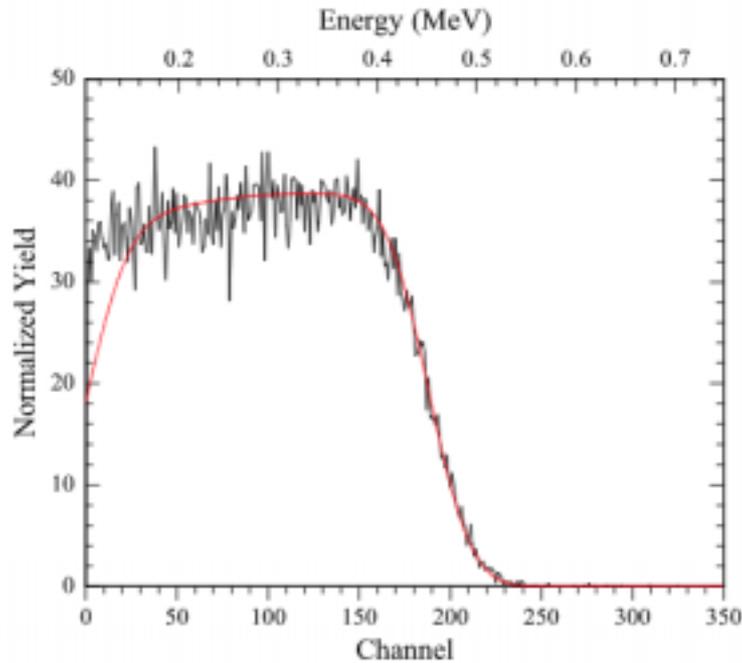


図 4-17 1.522MeV の場合

図 4-17 に入射エネルギー1.522MeV の場合の実験とシミュレーションの結果を示す。Al の吸収膜の膜厚を $4.45 \mu\text{m}$ としてシミュレーションを行ったもので、シミュレーションは実験スペクトルをよく再現している。又、図からわかる様に入射エネルギーが 1.522MeV の場合は、カプトンにおいて酸素と散乱した He 粒子は全て Al の吸収膜中で止まり、スペクトル上に現れていない。1.722MeV で酸素によって散乱された He イオンが $4.45 \mu\text{m}$ の Al の吸収膜を通過したので、1.522MeV の場合でも酸素より重い元素によって散乱された He は、K-factor が大きいことによって、出射エネルギーが大きくなり、Al 膜を通過する可能性がある。そこで重い元素を含んだ試料を仮定してシミュレーションを行い、Al の吸収膜の膜厚が $4.45 \mu\text{m}$ の時に入射エネルギーが 1.522MeV という条件でどの元素までなら散乱した He イオンの信号が現れないかを確認する。Pb (質量数 207.2) を含んだ試料 (シミュレーションにおいてカプトン膜にわずかに Pb の成分を加える) に対するシミュレーション結果を図 4-18 に示す。

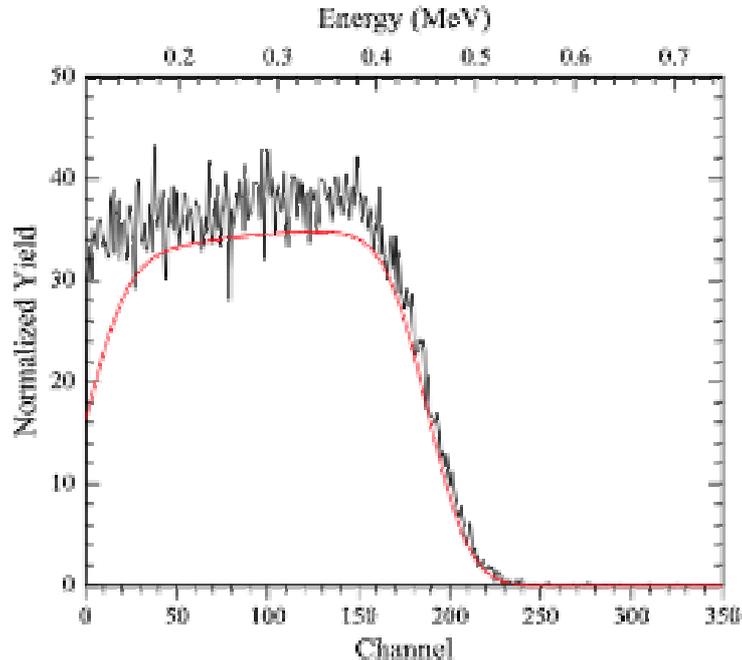


図 4-18 Pb を含んだ試料に対するシミュレーション結果

図 4-18 において、シミュレーションのスペクトルは Pb が含まれた分だけ相対的に水素の含有量が減って信号強度が減少するが、重い元素である Pb によって散乱された He の信号は現れず、実際問題として Al の吸収膜の膜厚 $4.45 \mu\text{m}$ 、入射エネルギー 1.522MeV において、散乱した He の信号が実際の ERDA スペクトルに現れる可能性はほとんどない。したがって、 1.522MeV の入射エネルギーに対して Al の吸収膜の膜厚は $4.45 \mu\text{m}$ ($\sim 5 \mu\text{m}$ 程度) が最適である。

4 - 4 深さ分解能

4 - 4 - 1 測れる深さ

図 4-6 において、水素の信号強度の大きくなる 80° 付近を選び、主として反跳角を変えた時にどの程度の深さまで測定することができるのかをシミュレーションで検討する。試料は標準のカプトン膜である。以下にどこまで測れるかを求める方法について概略を示す。

最初に XRUMP にカプトン膜に対して適当な膜厚を入力してシミュレーションを行う。この時得られたシミュレーションスペクトルが、0チャンネル付近まで信号が存在して、チャンネルの途中から信号が消失していなければ入力し

た膜厚は十分厚く、実験のスペクトルはそれよりも薄い情報しか表わしていないことになる。一方で入力した膜厚が小さければ、シミュレーションスペクトルはある深さ以上で膜がなくなることによって、途中のチャンネルで信号強度が消失する。このことを利用すれば、膜厚をいろいろ変えてシミュレーションを実行した時、丁度0チャンネルでシミュレーションスペクトルが終わる時が測れる深さの限界となる。具体的にはある膜厚でのシミュレーション結果と、その膜厚の値を少しずつ変えてシミュレーションしたものと比較する。共に0チャンネル付近でシミュレーションスペクトルが終わってどちらも変化しなくなる時の深さの値が測れる深さの限界となる。

実際に入射角 80° 反跳角 25° の場合を例に取り、どうやってどこまで測れるか決めたかを述べる。まず XRUMP に実験条件を入力しスペクトルを表示する(図 4-19)。このスペクトルは入射角 80° 、反跳角 25° で標準カプトンに対して ERDA 測定をしたものである。

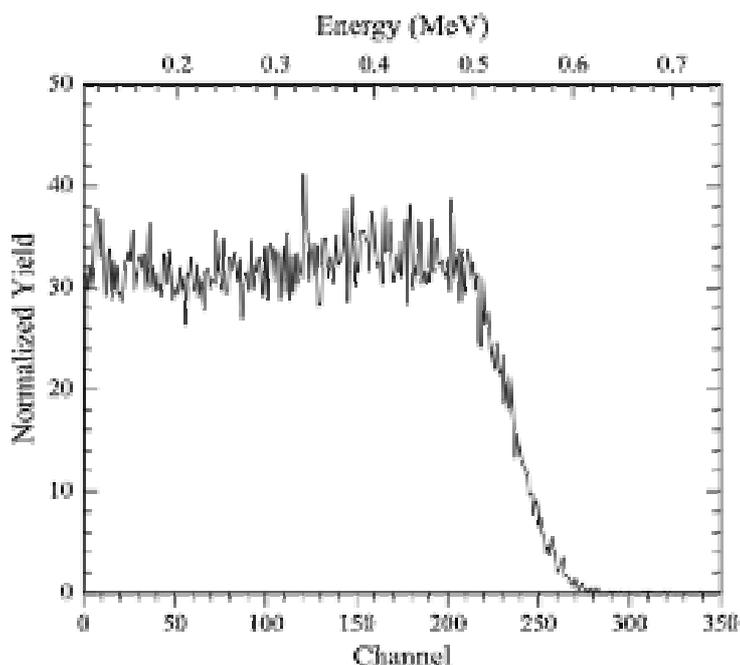


図 4-19 入射角 80° 、反跳角 25° の実験スペクトル

次に、表 4-2 のような組成を仮定してシミュレーションを実行し、実験スペクトルと比較する。

#	Thickness	Sublayers	Composition ...
1	4.45 um	auto	Al 1.000
* 2	3500.00 KAP	auto	C 22.000 H 10.000 N 2.000 O 5.000

表 4-2 試料の組成

表 4-2 において、 で表わされる列の下に試料の各層ごとの組成を記述し、試料の組成をシミュレーションに与える訳であるが、ERDA を用いて水素分析を行う際は、第 1 層目に Al の吸収層の膜厚を記述すると約束する。従って試料の標準のカプトンの組成及び膜厚は第 2 層目に記述する。標準のカプトンの場合、組成は $C_{22}H_{10}N_2O_5$ である。また、カプトン膜の厚さは、カプトンの密度を考慮して、KAP ユニットをあらかじめ XRUMP に入力し、3500KAP の場合は、内部の KAP ユニットを利用して、カプトン薄膜の厚さが 3500 になる様にシミュレーションを調整してくれる（第 6 章参照）。表 4-2 の試料状態（カプトン膜の厚さは 3500 ）からスタートしてカプトン膜の膜厚を変化させた時のシミュレーションスペクトルの変化の様子を図 4-20 に示す。

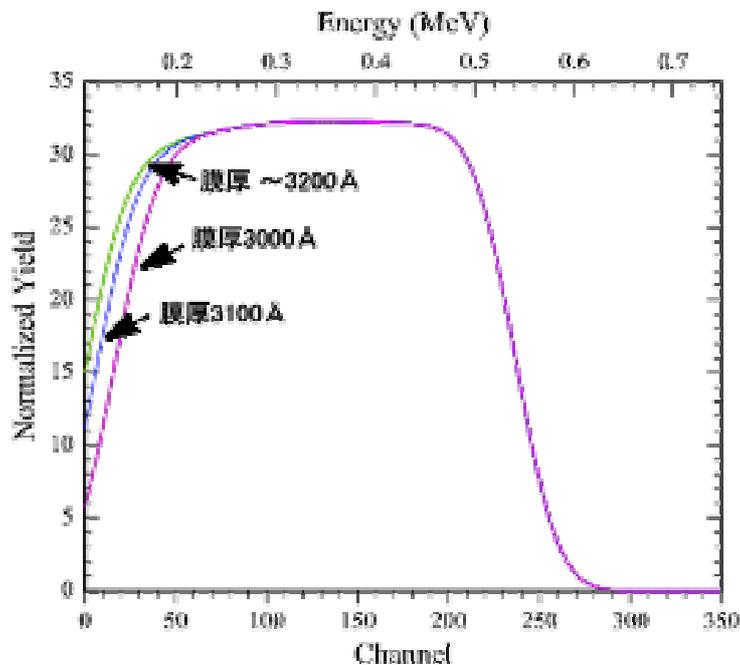


図 4-20 膜厚を変えてシミュレーションした例

図 4-20 から膜厚が 3200 よりも厚くなるとシミュレーションスペクトルは変化していないことがわかる。変化しなくなる直前の値までが測れる深さとなるので、入射角 80°、反跳角 25° の場合には測れる深さは 3200 となる。

入射エネルギー 1.522 MeV、Al の吸収膜の厚さが 4.45 μm の時に、入射角を 80° と 85° に変化させ、反跳角を 15° から 40° に変化させた場合の測れる深さの見積もりを、実験スペクトルとシミュレーションを比較することで行った。結果を表 4-3 に示す。

実験日	入射角[°]	反跳角[°]	測れる深さ[]
5月8日	80	25	3200
5月8日	80	30	2800
5月8日	80	35	2200
5月8日	80	40	1200
8月27日	80	20	3200
8月27日	80	30	2700
8月27日	85	15	2000

表 4-3 測れる深さの例

表 4-3 において、実験日が 2 回記載されているのは、同様の実験を別々の日に行ったためであり、5月8日に行った入射角 80°、反跳角 30° の実験では、測れる深さが 2800 と見積もられ、8月27日の同じ条件の実験では測れる深さが 2700 と見積もられている。このことから実験とシミュレーションは共に成功していることがわかる。

表 4-3 を見ると、同じ入射角であれば反跳角が小さい程より深くまで測ることができ、入射角をわずかに大きくしただけで測れる深さが大きく減少することがわかった。

4 - 4 - 2 立ち上がり位置からみた深さ分解能

ERDA 法を用いた表面水素の分析として深さ分解能を見積もる際に、最初に立ち上がり位置の変化に着目した方法について述べる。これは表面層に存在する水素が、どの程度の深さまで 0 であつたらスペクトルに違いが表れるかを立ち上がりの位置から調べることからなる。

入射角 80° 反跳角 25° の場合を例に取り、その方法を説明する。まず、XRUMP に実験条件を入力しスペクトルを表示する（図 4-19 参照）。この時用

いた試料の組成を表わす条件は前出の表 4-2 と同じものである。次に試料である標準カプトンの組成を 2 つの領域に分け、表面側のカプトン膜の組成において水素含有量を 0 とし、内部のカプトン膜の組成を標準の組成のままとし、表面側の水素が存在しないカプトン膜の膜厚を調整してシミュレーションを行う。この時用いた試料の構造を定義するファイルを表 4-4 に示す。

```

=====
#           Thickness           Sublayers           Composition ...
1           4.45   um           auto           Al  1.000
2           150.00  KAP         auto           C  22.000       N  2.000
              O  5.000
* 3         3500.00  KAP         auto           C  22.000       N  2.000
              O  5.000       H  10.000
=====

```

表 4-4 試料の組成

表 4-4 において の下の列の 2 番目の行が表面側の水素の存在しないカプトン膜の組成と膜厚を表わしている（1 番目の行は前述した様に Al の吸収膜を記述している）。この表 4-4 及び表面側のカプトン膜の膜厚を変えてシミュレーションした結果を、実験スペクトルと共に図 4-21 に示す。

図 4-21 から、表面側のカプトン膜の膜厚を変えてシミュレーションを行うと、実験結果のスペクトルとシミュレーションしたスペクトルの立ち上がり位置に違いが表れるが、実験のスペクトルから明確にずれていると判断できる厚さ、今回の場合は 100 が明らかに分解できる深さであり、これが立ち上がり位置から見た深さ分解能として定義できる（立ち上がり位置から見た深さ分解能は、仮に表面から 0 ~ 50 程度水素の存在しない層が存在しても、実験のスペクトルが誤差を含んで幅を持っているのでスペクトル的には区別できないが、100 も存在しない層があれば明らかに区別できることをいう）。

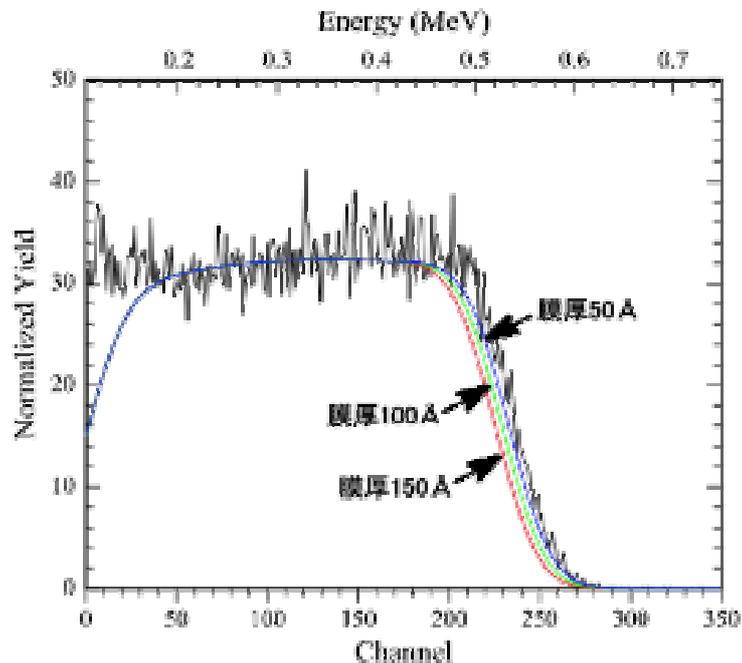


図 4-21 膜厚を変えてシミュレーションした例

入射エネルギー1.522MeV、Al の吸収膜の膜厚が 4.45 μm の時に、主として反跳角を変化させた時の立ち上がり位置から見た深さ分解能を同様にして求め、表 4-5 に示す。

実験日	入射角[$^{\circ}$]	反跳角[$^{\circ}$]	立ち上がり位置から見た深さ分解能[]
5月8日	80	25	100
5月8日	80	30	100
5月8日	80	35	120
8月27日	80	20	140
8月27日	80	30	100
8月27日	85	15	80

表 4-5 立ち上がり位置から見た深さ分解能

表 4-5 から立ち上がり位置から見た深さ分解能は反跳角が 20 $^{\circ}$ 、30 $^{\circ}$ 、35 $^{\circ}$ と変化してもそれ程変わらず、入射角が 85 $^{\circ}$ 、反跳角 15 $^{\circ}$ の時に多少よくなることがわかった（深さ分解能 80 ）。

4 - 4 - 3 スペクトル強度からみた深さ分解能

次にスペクトルの強度から深さ分解能を見積もる方法について述べる。この方法ではスペクトルの平坦な部分に対して、水素の含有量が0の層を考えるとから始める。そしてその水素の含有量が0の層の厚さがどの程度薄ければ実験スペクトルとの区別がつかないかをシミュレーションと比較し、明らかに実験スペクトルと区別がつく水素の含有量が0の層の厚さを求めて深さ分解能とするのである。具体的に入射角 80° 反跳角 25° の場合を例に取り、その方法を説明する。まず、XRUMP に実験条件を入力してスペクトルを表示する（前出の図 4-19）。次に、表 4-6 のような組成を仮定してシミュレーションを行う。ここで表 4-6 において、 の下の第 1 層目は Al の吸収膜を表わし、2 行目は立ち上がり位置から平坦な位置までの部分のスペクトルを形成するカプトン膜の領域を表わしており、標準のカプトンの組成である。3 行目が水素の含有量を 0 としたカプトン膜であり、ここの層の厚さがスペクトルの信号強度に与える影響というものが注目する部分である。

#	Thickness	Sublayers	Composition ...
1	4.45 um	auto	Al 1.000
2	1500.00 KAP	auto	C 22.000 H 10.000 N 2.000 O 5.000
3	40.00 KAP	auto	C 22.000 N 2.000 O 5.000
* 4	2000.00 KAP	auto	C 22.000 H 10.000 N 2.000 O 5.000

表 4-6 試料の組成

図 4-22 に挟んだ水素の含有量が 0 の膜の膜厚を少しずつ変えた時のシミュレーションスペクトルの変化を実験スペクトルと共に示す。この図から実験結果のスペクトルとシミュレーションから得られたスペクトル強度に明らかな違いが表れる水素含有量が 0 の層の膜厚、今回の場合は 40 がスペクトル強度からみた深さ分解能である。

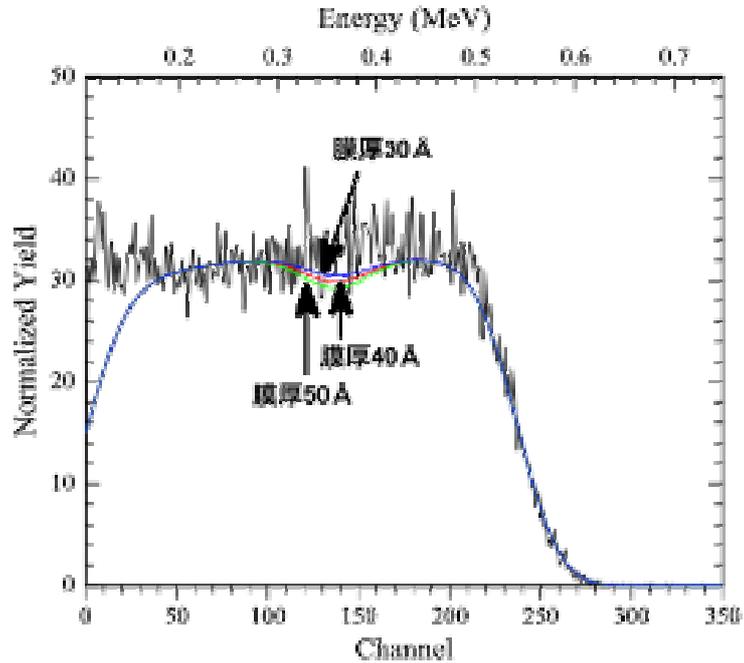


図 4-22 膜厚を変えてシミュレーションした例

入射エネルギー1.522MeV、Al の吸収膜の膜厚が 4.45 μm の時に、主として反跳角を変化させた時のスペクトル強度から見た深さ分解能を同様にして求め、表 4-7 に示す。

実験日	入射角[°]	反跳角[°]	スペクトル強度から見た深さ分解能[]
5月8日	80	25	40
5月8日	80	30	100
5月8日	80	35	250
8月27日	80	20	60
8月27日	80	30	80
8月27日	85	15	30

表 4-7 スペクトル強度からみた深さ分解能

表 4-7 から、スペクトル強度から見た深さ分解能は反跳角が小さくなる程小さく良くなり、反跳角 15° において最小の 30 を達成した。

4 - 5 最適化した測定条件

4 - 4 節においていくつかのスペクトルに対して 1) どこまで深くはかれるか、2) 信号の立ち上がり位置から見た深さ分解能はどの程度か、3) スペクトル強度から見た深さ分解能はどの程度か、を検討してきた。その結果、1) より深く内部の情報を得たい時は入射角を 80° にして反跳角をできるだけ小さくすればよいことが、2) 信号の立ち上がり位置から深さ分解能を見積もっても、スペクトル強度から深さ分解能を見積もっても、両方で値の大きさは異なるものの深さ分解能の大きさの傾向は同じであることが、3) 深さ分解能は反跳角のみならず入射角にも依存し、反跳角が小さい程、そして入射角が大きい程よくなることがわかった。まとめると、より深い内部の情報を得たい時は入射角 80° 、反跳角 20° での測定がよく(約 3200 まで測定可能) よりよい深さ分解能で測定を行いたい時は入射角 85° 、反跳角 15° での測定がよい(立ち上がり位置から見て約 80 程度の深さ分解能)。本研究においてはよりよい深さ分解能で表面から内部に存在する水素を精度よく測定したいので、

ERDA 測定条件	
入射エネルギー	1.522MeV
Al の吸収膜の膜厚	5 μ m
入射角	85°
反跳角	15°
出射角	80°

という条件で実験を行った。参考までに XRUMP へ入力する条件ファイルを表 4-8 に示し、この条件における試料と入射ビーム、検出器の幾何配置を図 4-23 に示す。

```

=====
Beam:      1.522 MeV  4He+      3.00 uCoul @ 2.00 nA
Geometry:  General  Theta:  85.00  Phi: 165.00  Psi:  80.00
MCA:      Econv:  0.768  54.766  First chan: 0.0  NPT: 1024
Detector:  FWHM:   85.0 keV  Tau:  5.0  Omega: 3.500
Correction: 1.0000
#          Thickness      Sublayers  Composition ...
1          5.00    um      auto       Al  1.000
* 2        2000.00  KAP      auto       C  22.000      H  10.000
                                         N  2.000      O  5.000
=====

```

表 4-8 総合的に判断した最適測定条件

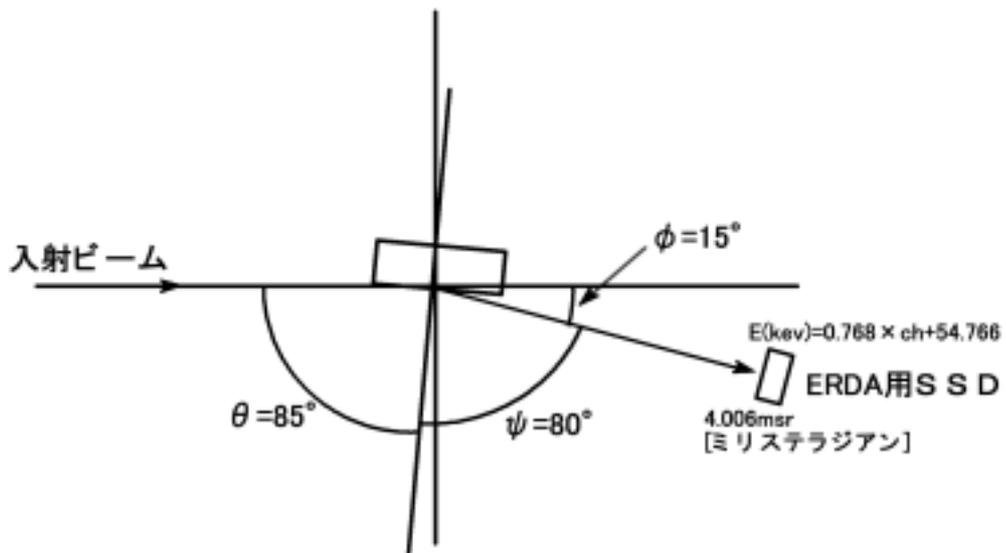


図 4-23 ERDA法の幾何学配置

第5章 ERDA - RBS 同時測定

5 - 1 ERDA - RBS 同時測定法

本研究では ERDA - RBS 同時測定法を行うことも目的とする。今回の場合 ERDA 法では、水素の測定のみであり、その結果水素の分析しかできない。RBS 法では、水素以外の元素は測定できるが水素の測定ができずその結果水素の分析ができない。したがって、水素とその他の元素を同時に分析しようと思えば、ERDA 法と RBS 法を同時に行う必要がある。ERDA - RBS 同時測定法は、図 5-1 のように前方と後方の両方に SSD を取り付けて測定を行う。図 5-1 の右側の SSD を ERDA 用の SSD とし、測定を行った時に前方（右側）に反跳してきた水素を検出する。左側の SSD を RBS 用の SSD とし、測定を行った時に後方（左側）に散乱した水素以外の元素を検出する。以下にこの ERDA - RBS 同時測定法を構築する際のポイントについて、カプトン膜を利用して考察する。

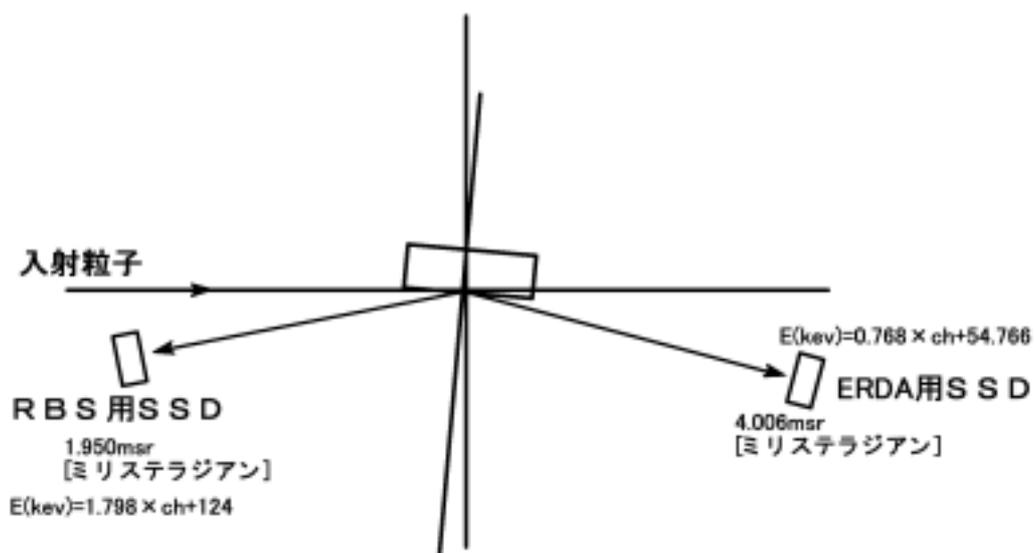


図 5-1 ERDA - RBS 同時測定法の模式図

5 - 2 カプトンに対する同時測定スペクトル

5 - 2 - 1 カプトン H (標準カプトン)

5 - 1 節で説明した ERDA - RBS 同時測定法を用いて試料カプトン H(標準

タイプのカプトン)の測定を行った。そのときの実験スペクトルとシミュレーションを図 5-2、図 5-3 に示す。

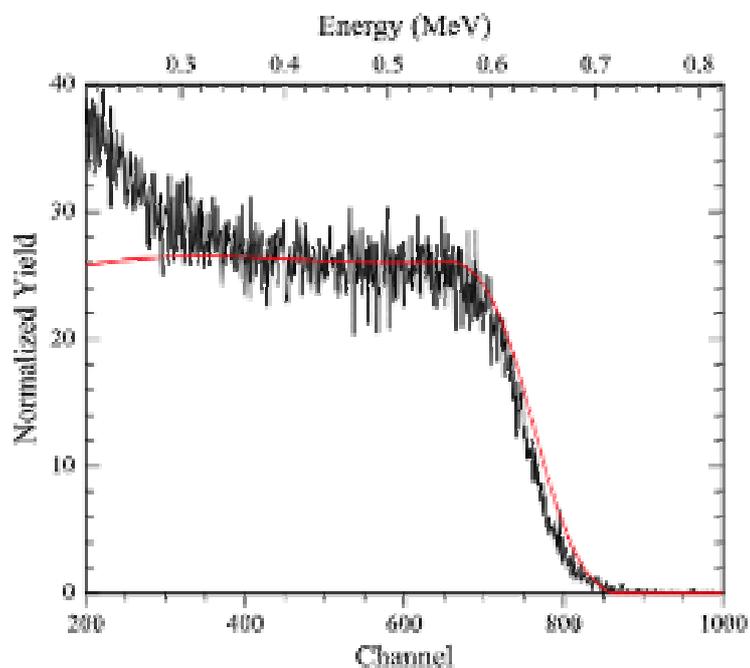


図 5-2 カプトンHに対する ERDA - RBS 同時測定時のスペクトル (ERDA)

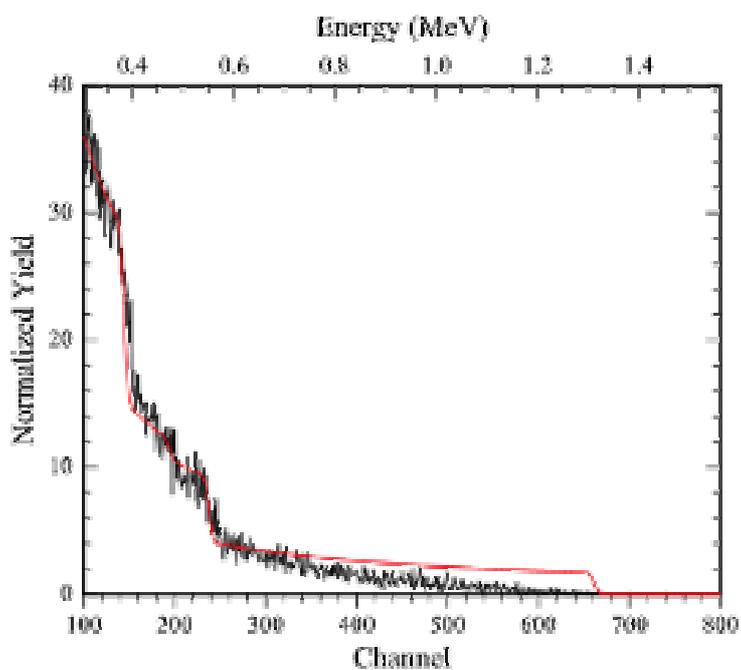


図 5-3 カプトンHに対する ERDA - RBS 同時測定時のスペクトル (RBS)

```

=====
Beam:      1.522 MeV  4He+      3.00 uCoul @ 2.00 nA
Geometry:  General  Theta:  85.00  Phi: 165.00  Psi:  80.00
MCA:      Econv:   0.768  54.766  First chan: 0.0  NPT: 1024
Detector:  FWHM: 85.0 keV  Tau:  5.0   Omega: 3.500
Correction: 1.0000
#          Thickness          Sublayers      Composition ...
  1         5.00   um         auto          Al  1.000
*  2        2000.00  KAP         auto          C  22.000      H  10.000
                                   N   2.000      O   5.000
=====

```

表 5-1 カプトンHに対する ERDA - RBS 同時測定時の試料構造ファイル (ERDA)

```

=====
Beam:      1.522 MeV  4He+      3.00 uCoul @ 2.00 nA
Geometry:  General  Theta:  85.00  Phi:  11.00  Psi:  74.00
MCA:      Econv:   1.798 124.000  First chan: 0.0  NPT: 1024
Detector:  FWHM: 15.0 keV  Tau:  5.0   Omega: 1.700
Correction: 1.0000
#          Thickness          Sublayers      Composition ...
*  1        3200.00  KAP         auto          C  22.000      H  10.000
                                   N   2.000      O   5.000
                                   Ag   0.070
=====

```

表 5-2 カプトンHに対する ERDA - RBS 同時測定時の試料構造ファイル (RBS)

表 5-1、表 5-2 にカプトン H に対する ERDA - RBS の同時測定時の試料構造ファイルを ERDA と RBS のそれぞれについて示す。同時 ERDA 法の場合、第 4 章で説明したように吸着層をおくので、1 層目が Al になっているが、RBS の場合は吸着層がない。また RBS の方が測れる深さが深いため、イオンビームが膜を通過してしまわないように膜厚を ERDA の場合に比べ厚く設定してある。RBS のスペクトルには、不純物の信号が出ているが、これは不純物が何かを判別できないため仮に Ag を入れてある。しかし、双方の場合において同じ組成ということがわかり、2 つの組成を再現できることがわかった。ERDA のスペク

トルについては第4章で詳しく調べているのでここではRBSのスペクトルについて考察する。まずC(炭素)の存在量を変えた場合の識別について考察する。C(炭素)のスペクトルは標準組成では図5-4に示されるように表わされており、標準の組成から ± 7 以上存在量が変わると識別できることが図5-5からわかった。

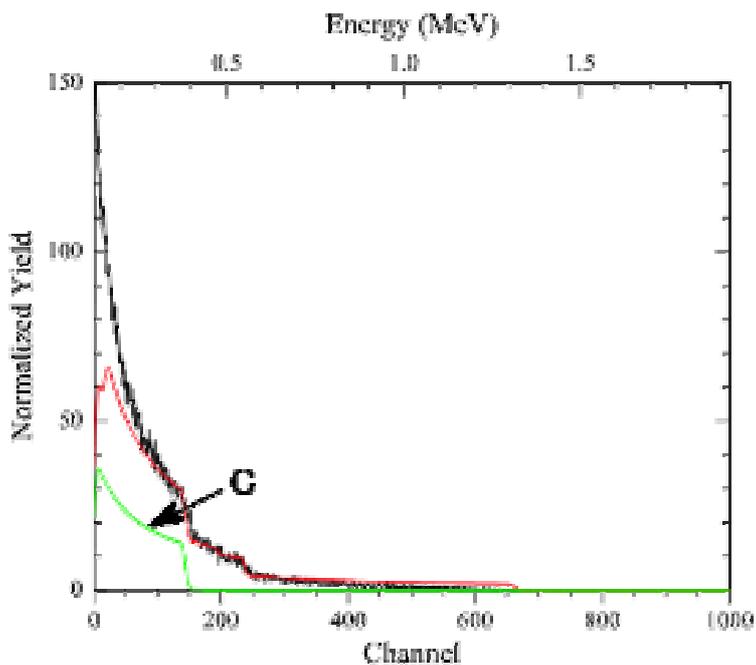


図 5-4 標準組成時におけるスペクトルに及ぼす炭素成分の寄与

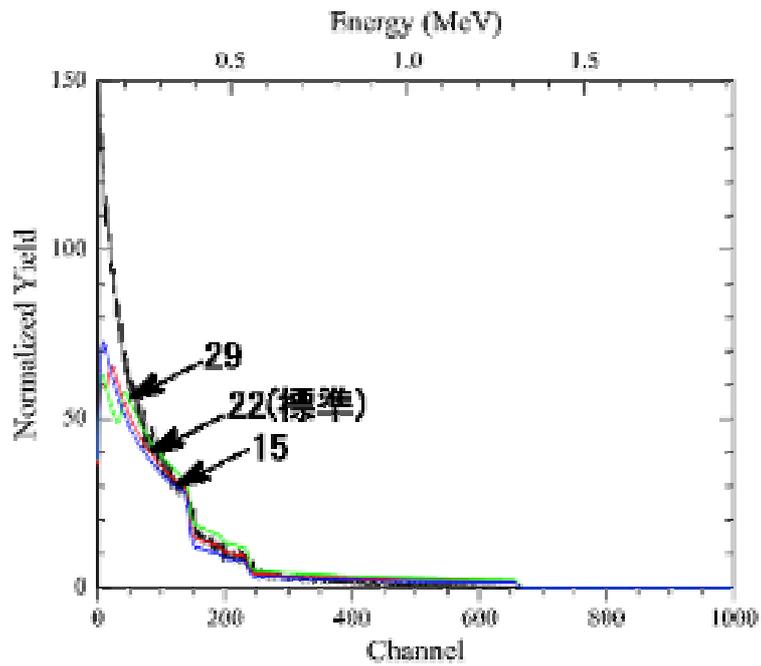


図 5-5 炭素の存在量変化に対するスペクトルの変化

次に N (窒素) に対して存在量を変えた場合の識別について考察する。N (窒素) のスペクトルは標準組成では図 5-6 に示されるように表わされており、標準の組成から -2 の場合では識別できないが、+5 以上存在量が変化すると識別できることが図 5-7 からわかった。

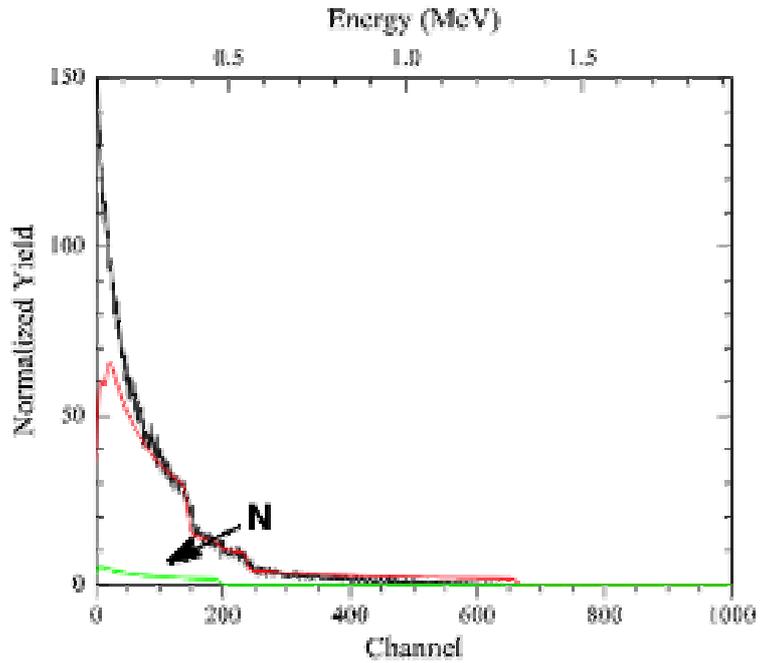


図 5-6 標準組成時におけるスペクトルに及ぼす窒素成分の寄与

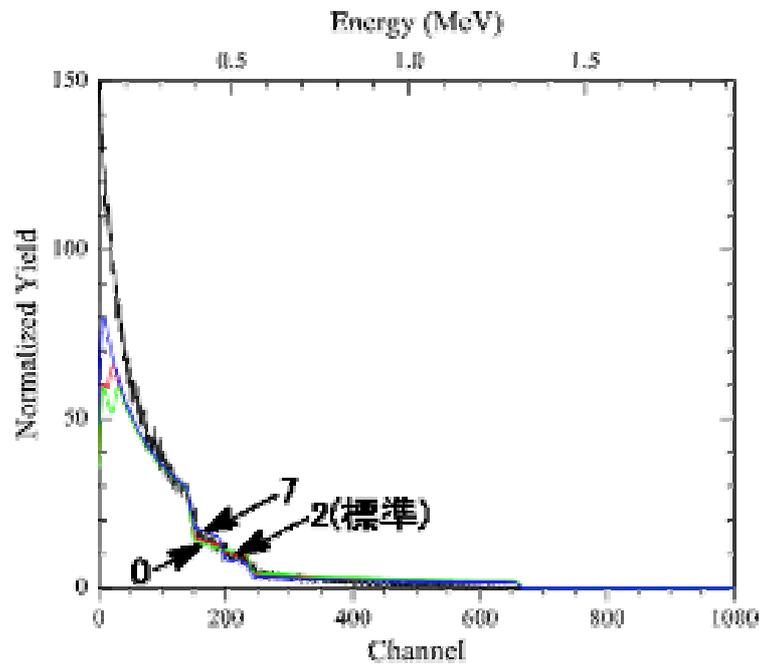


図 5-7 窒素の存在量変化に対するスペクトルの変化

次に O (酸素) に対して存在量を変えた場合の識別について考察する。O (酸素) のスペクトルは標準組成では図 5-8 に示されるように表わされており、標

準の組成から - 2 、 + 3 以上存在量が変化すると識別できることが図 5-9 からわかった。

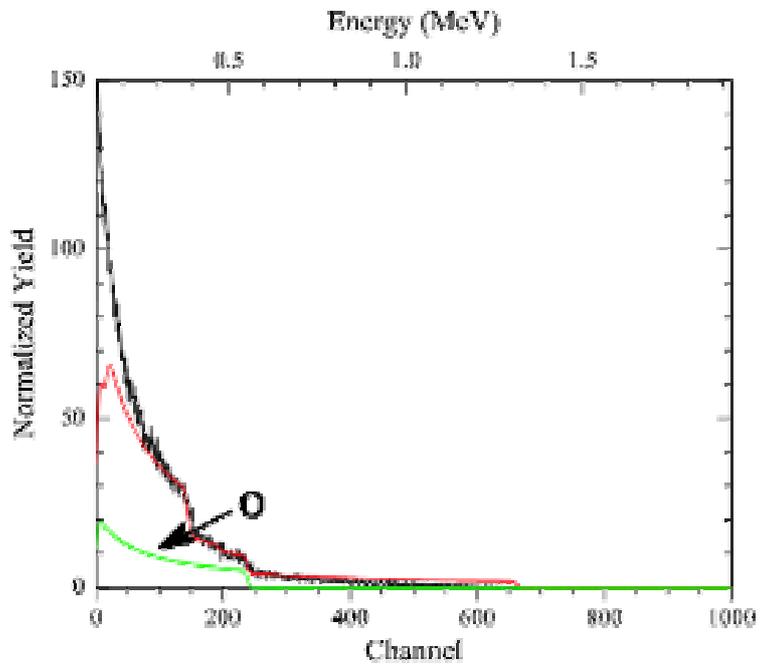


図 5-8 標準組成時におけるスペクトルに及ぼす酸素成分の寄与

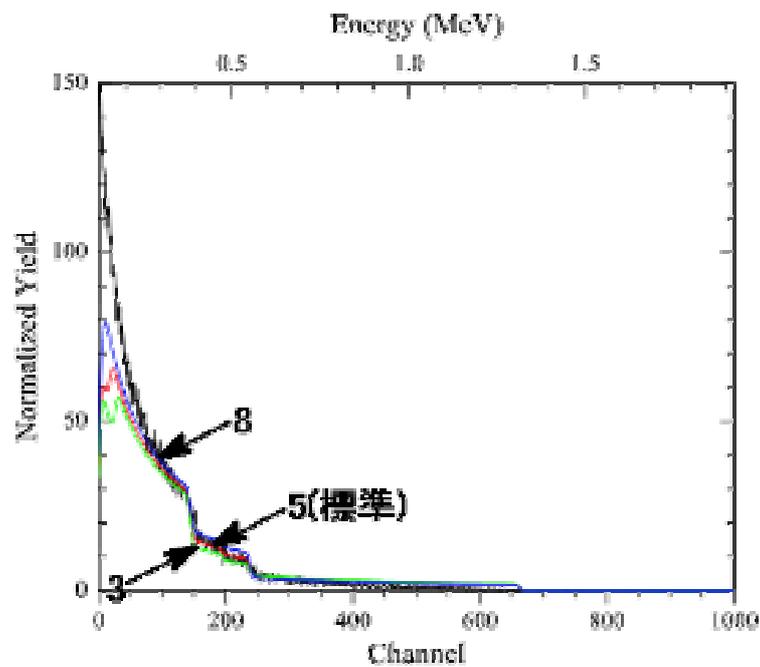


図 5-9 酸素の存在量変化に対するスペクトルの変化

尚この条件でカプトン膜に対して測れる深さは O (酸素) という元素で決められ、2200 であることがわかった。

5 - 2 - 2 カプトン EN (モノマー混合)

カプトン H と同様に、ERDA - RBS 同時測定法を用いて試料カプトン EN (モノマー混合タイプ) の測定を行った。そのときの実験スペクトルとシミュレーションを図 5-10、図 5-11 に示す。

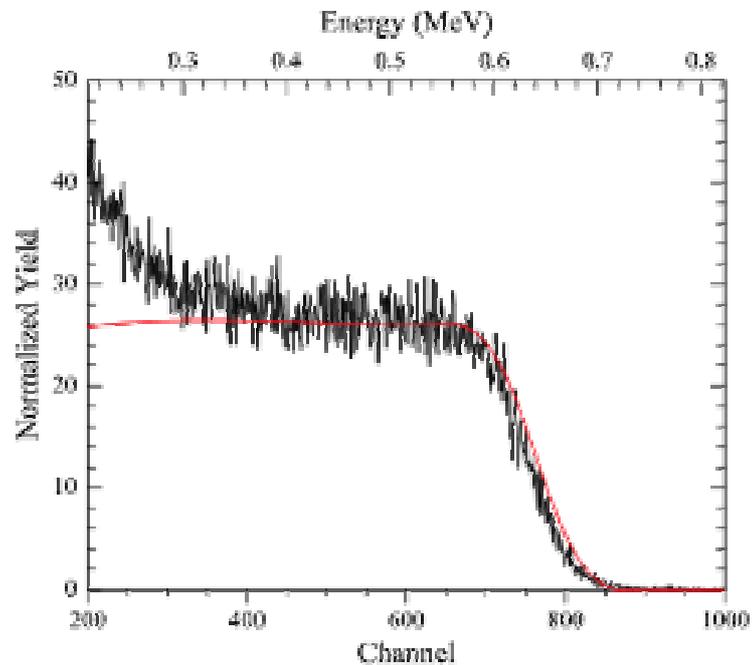


図 5-10 カプトン EN に対する ERDA - RBS 同時測定時のスペクトル (ERDA)

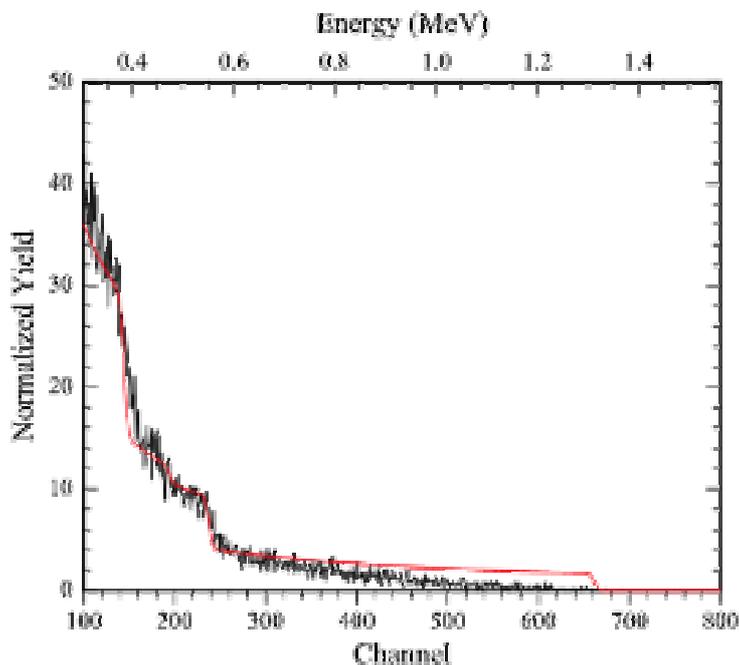


図 5-11 カプトン EN に対する ERDA - RBS 同時測定時のスペクトル(RBS)

```

=====
Beam:      1.522 MeV  4He+      3.00 uCoul @ 2.00 nA
Geometry:  General Theta: 85.00 Phi: 165.00 Psi: 80.00
MCA:      Econv: 0.768 54.766 First chan: 0.0 NPT: 1024
Detector:  FWHM: 85.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.500
Correction: 1.0000
#          Thickness      Sublayers      Composition ...
1          5.00    um      auto           Al 1.000
* 2        2000.00  KAP      auto           C 22.000      H 10.000
                                           N 2.000      O 5.000
=====

```

表 5-3 カプトン EN に対する ERDA - RBS 同時測定時の試料構造ファイル (ERDA)

```

=====
Beam:      1.522 MeV  4He+      3.00 uCoul @ 2.00 nA
Geometry:  General  Theta:  85.00  Phi:  11.00  Psi:  74.00
MCA:      Econv:   1.798 124.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
Detector:  FWHM: 15.0 keV Tau:  5.0   Omega: 1.700
Correction: 1.0000
#          Thickness      Sublayers      Composition ...
* 1        3200.00  KAP  auto          C 22.000      H 10.000
                                   N  2.000      O  5.000
                                   Ag  0.070
=====

```

表 5-4 カプトン EN に対する ERDA - RBS 同時測定時の試料構造ファイル (RBS)

表 5-3、表 5-4 にカプトン EN 同時測定時の試料構造ファイルを ERDA と RBS に対して示す。この構造で実験スペクトルとシミュレーションスペクトルとが合うので、カプトン H と同じ組成であることがわかった。

5 - 2 - 3 カプトン V (高寸法安定タイプ)

カプトン H と同様に、ERDA - RBS 同時測定法を用いて試料カプトン V (高寸法安定タイプ) の測定を行った。そのときの実験スペクトルとシミュレーションを図 5-12、図 5-13 に示す。

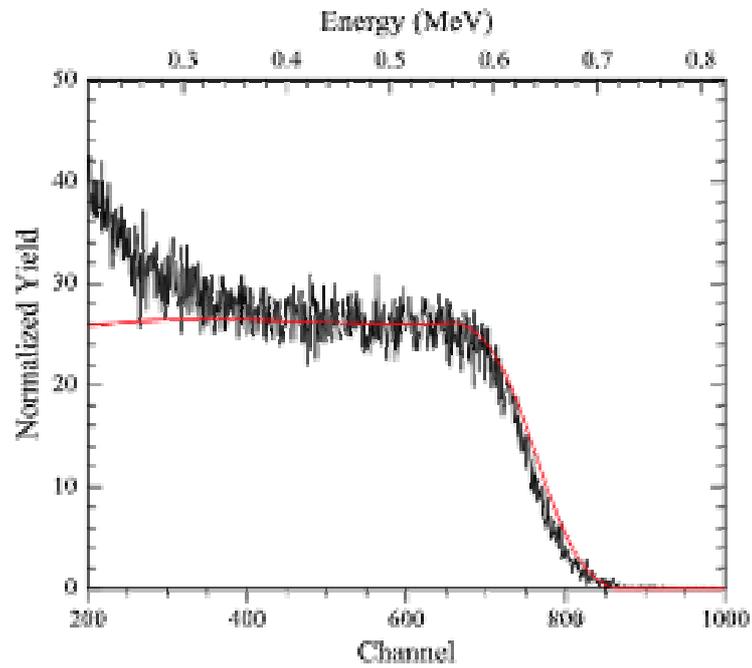


図 5-12 カプトン V に対する ERDA - RBS 同時測定時のスペクトル (ERDA)

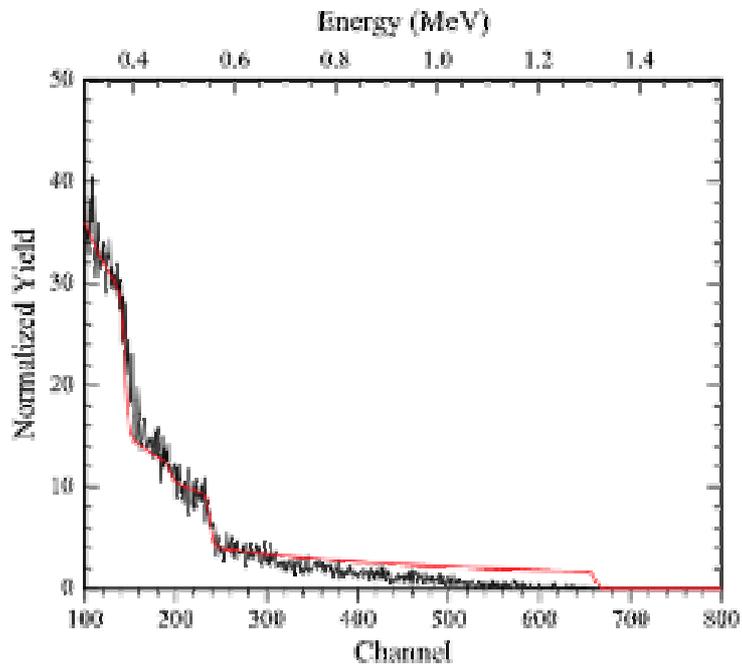


図 5-13 カプトン V に対する ERDA - RBS 同時測定時のスペクトル (RBS)

```

=====
Beam:      1.522 MeV  4He+      3.00 uCoul @ 2.00 nA
Geometry:  General  Theta:  85.00  Phi: 165.00  Psi:  80.00
MCA:      Econv:   0.768  54.766  First chan: 0.0  NPT: 1024
Detector:  FWHM: 85.0 keV  Tau:  5.0   Omega: 3.500
Correction: 1.0000
#          Thickness          Sublayers      Composition ...
  1          5.00    um      auto          Al  1.000
*  2          2000.00  KAP      auto          C  22.000      H  10.000
                                   N  2.000      O  5.000
=====

```

表 5-5 カプトン V に対する ERDA - RBS 同時測定時の試料構造ファイル (ERDA)

```

=====
Beam:      1.522 MeV  4He+      3.00 uCoul @ 2.00 nA
Geometry:  General  Theta:  85.00  Phi:  11.00  Psi:  74.00
MCA:      Econv:   1.798 124.000  First chan: 0.0  NPT: 1024
Detector:  FWHM: 15.0 keV  Tau:  5.0   Omega: 1.700
Correction: 1.0000
#          Thickness          Sublayers      Composition ...
*  1          3200.00  KAP      auto          C  22.000      H  10.000
                                   N  2.000      O  5.000
                                   Ag  0.070
=====

```

表 5-6 カプトン V に対する ERDA - RBS 同時測定時の試料構造ファイル (RBS)

表 5-5、表 5-6 にカプトン V に対して ERDA - RBS 同時測定時の試料構造ファイルを ERDA と RBS に対して示す。この構造で実験スペクトルとシミュレーションスペクトルとが合うので、カプトン H と同じ組成であることがわかった。

5 - 3 共鳴散乱法を用いた酸素分析

酸素の検出感度を上げる為に、カプトン H、カプトン EN、カプトン V に対して共鳴散乱法を用いてスペクトルを測定した。最初にカプトン H の場合について示す。

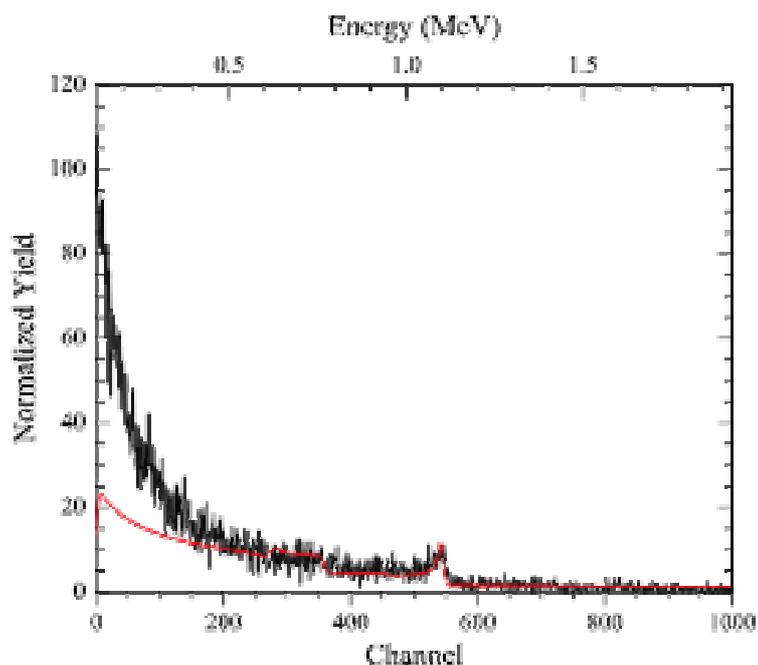


図 5-14 入射エネルギー3.041MeV の場合の共鳴散乱 RBS スペクトル

図 5-14 に入射エネルギー3.041MeV の場合の共鳴散乱 RBS スペクトルを示す。標準組成を仮定した時のシミュレーション結果も合わせて示す。実験とシミュレーションによい一致が見られ、この構造が適していることがわかる。試料構造ファイルは同時 RBS 法の場合と全く同じもので、参考までにこの時用いた試料構造ファイルを表 5-7 に示す。

```

=====
Beam:      3.041 MeV  4He+      1.00 uCoul @ 3.20 nA
Geometry:  General  Theta:  85.00  Phi:  11.00  Psi:  74.00
MCA:      Econv:   1.798 124.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
Detector:  FWHM: 15.0 keV Tau: 5.0 Omega: 0.900
Correction: 1.0000
#          Thickness      Sublayers      Composition ...
* 1        9000.00  KAP      auto          C 22.000      H 10.000
                                         N  2.000      O  5.000
                                         Ag  0.100
=====

```

表 5-7 入射エネルギー3.041MeV の場合の試料構造ファイル

入射エネルギーとして 3.041MeV を選んだ理由は、共鳴エネルギー3.045MeV よりわずかに低いエネルギーで、共鳴し始める条件でシミュレーションと実験が一致するかどうかを調べるためで（共鳴は 3.045MeV で突然起こる訳ではなく、共鳴エネルギーの前後 7~8MeV から徐々に酸素の散乱断面積が増加し始める）本実験においては一致していることがわかった。一般に共鳴エネルギー付近において、入射エネルギーが低い程表面側に存在する酸素に対する感度が良くなるので、入射エネルギー3.041MeV という条件は極表面に存在する酸素に対して、その組成を調べることになる（入射エネルギーの精度は共鳴散乱の場合、他の実験から ±1KeV の精度で決定できることがわかっている）。

次に入射エネルギーをわずかに変化させた場合の結果について示す。図 5-15 に入射エネルギー3.050MeV の時の実験スペクトルとシミュレーションスペクトルを、図 5-16 に入射エネルギー3.060MeV の時の実験スペクトルとシミュレーションスペクトルを示す。

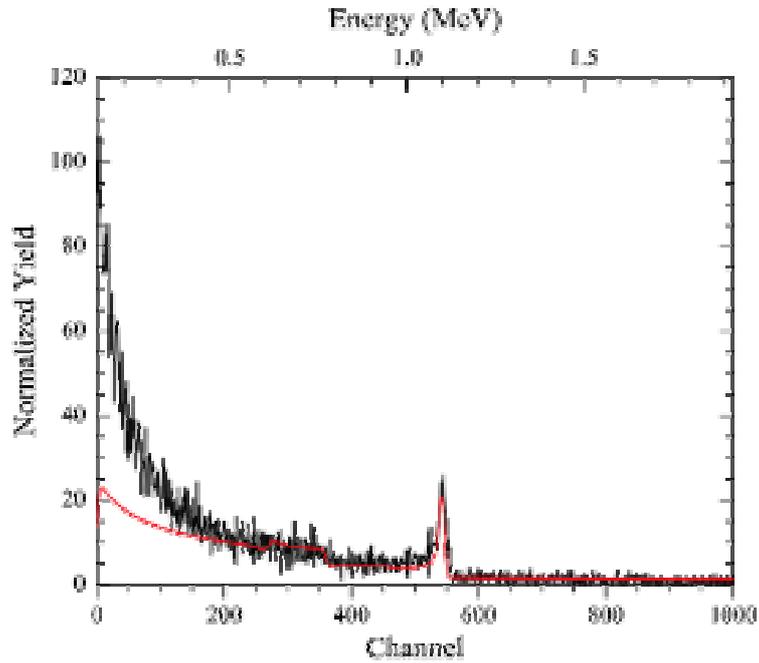


図 5-15 入射エネルギー3.050MeV の場合の共鳴散乱 RBS スペクトル

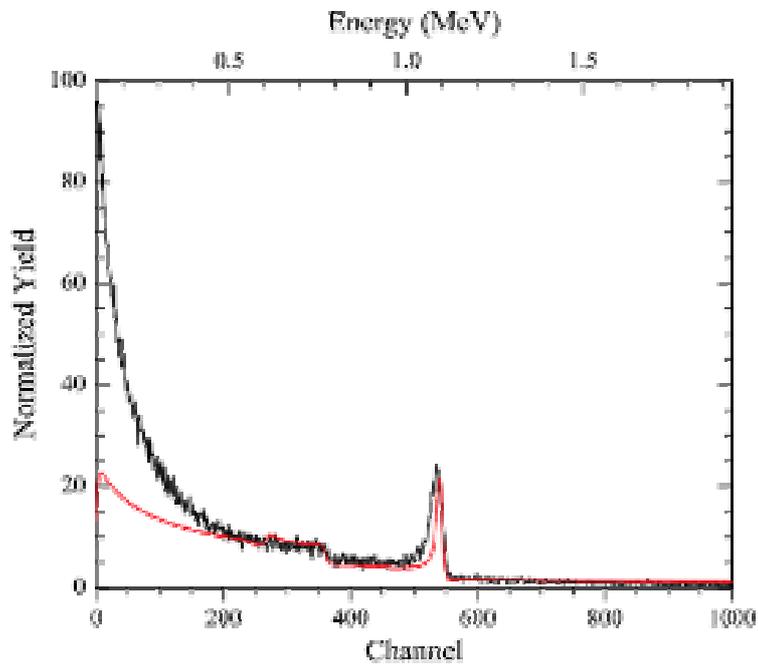


図 5-16 入射エネルギー3.060MeV の場合の共鳴散乱 RBS スペクトル

共によく一致していることがわかる。共鳴散乱が起こるのは、3.045MeV 以上の入射エネルギーの場合であるので、3.041MeV の入射エネルギーは今回の研究

では低すぎ、3.050MeV も共鳴エネルギーに近く十分な信号が得られないため、本研究では 3.060MeV を用いることとし、以後はそのエネルギーで解析を行うこととする。入射エネルギーを 3.060MeV に設定すれば、極表面というよりも表面からわずかに内に入った領域を検出している訳であるが、共鳴散乱 RBS 法にとってその領域の信号が一番安定である。

入射エネルギー3.060MeV でカプトン EN、カプトン V でも解析を行い、その結果を図 5-17 と図 5-18 に示す。この時シミュレーションに使用した試料構造ファイルは標準カプトンの場合と同じ標準組成のものであり、これは 5 - 2 節で述べた ERDA - RBS 同時測定法で設定した RBS 法の試料構造ファイル（共に標準組成のまま）表 5-4、表 5-6 に対応するものである。

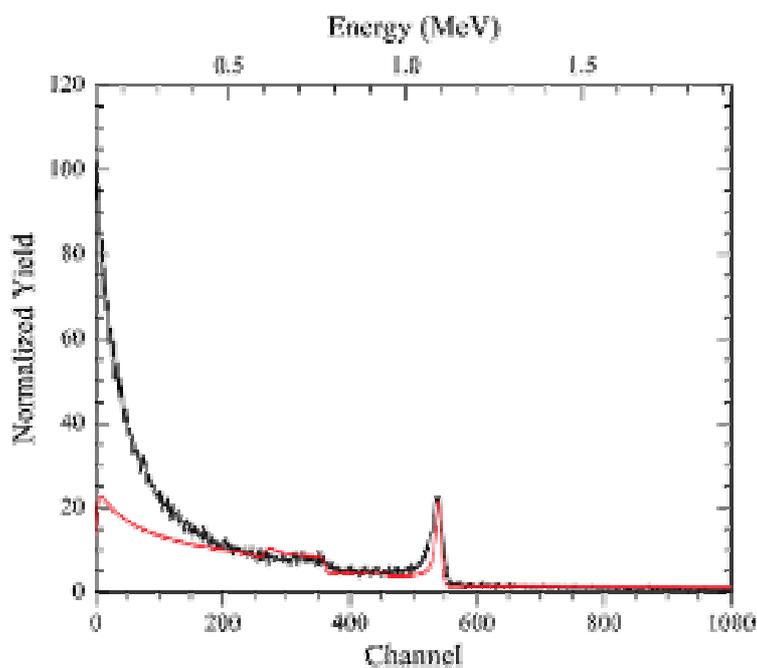


図 5-17 カプトン EN の場合の共鳴散乱 RBS スペクトル

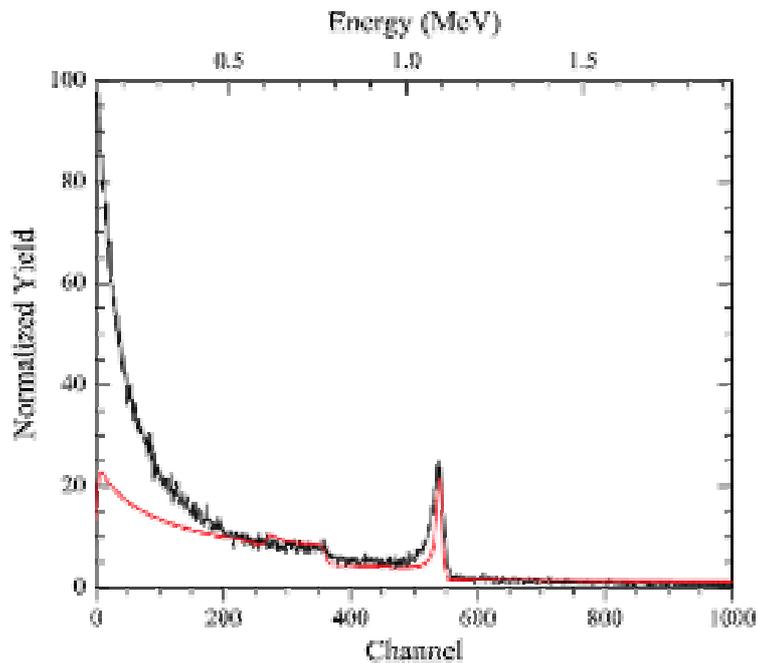


図 5-18 カプトン V の場合の共鳴散乱 RBS スペクトル

図 5-17 と図 5-18 から両方とも標準の組成であっていることがわかる。

次にカプトン H に対してどの程度組成を変化させるとスペクトルに変化が表れるかについて調べる。まず C (炭素) に対して存在量を変えた場合の識別能力について考察する。C の元素が共鳴散乱 RBS スペクトルに及ぼす寄与は標準組成の時には図 5-19 の矢印で示される部分で表わされ、標準の組成から - 7、+ 10 以上存在量が変わるとシミュレーションスペクトルに変化が表われ識別できることがわかった。このことを図 5-20 に示す。

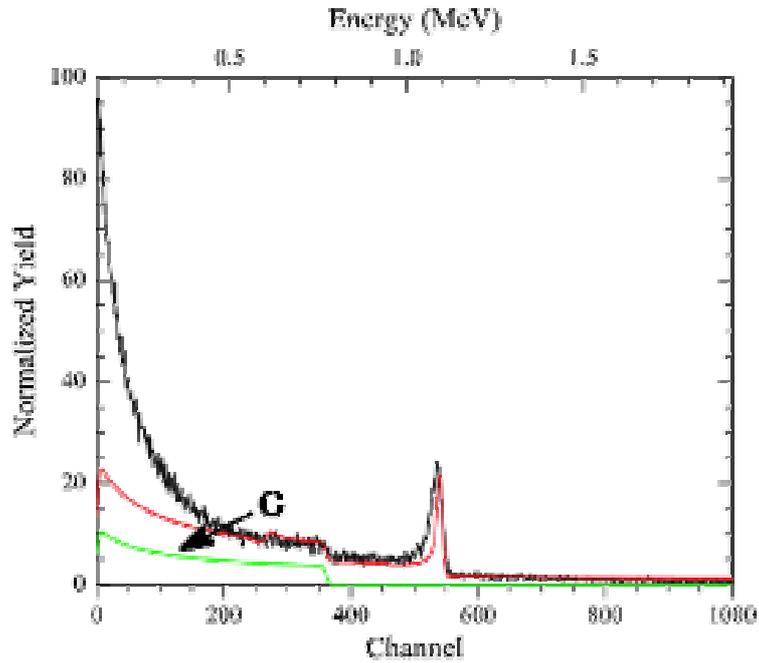


図 5-19 標準組成時における炭素成分が共鳴散乱スペクトルに及ぼす寄与

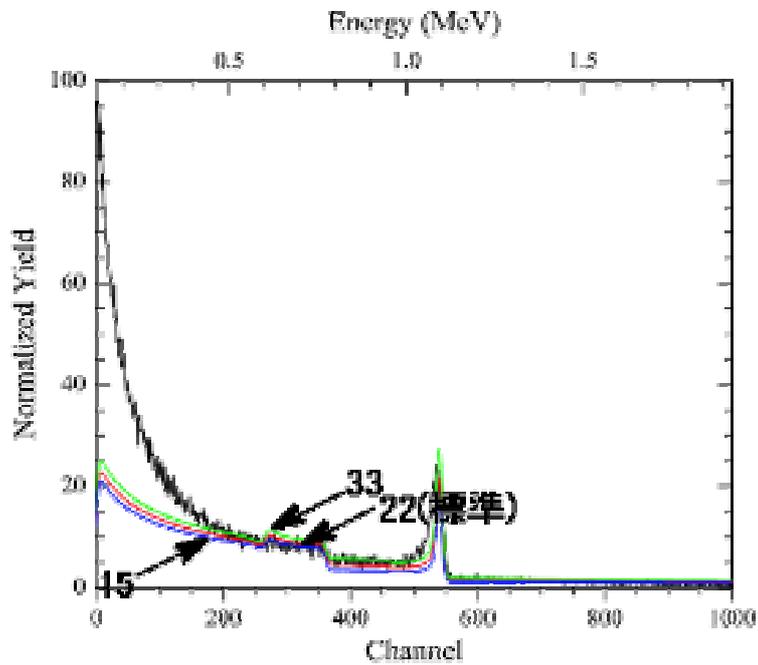


図 5-20 炭素の存在量が変化した時のシミュレーションスペクトルの変化

次に N (窒素) に対して存在量を変えた場合の識別能力について考察する。N 元素が共鳴散乱 RBS スペクトルに及ぼす寄与は標準組成の時には図 5-21 の矢

印で示される部分で表わされ、標準の組成から -2 (つまり窒素含有量 0) の場合では識別できないが、+8 以上存在量が変化すると識別可能であることが図 5-22 からわかった。

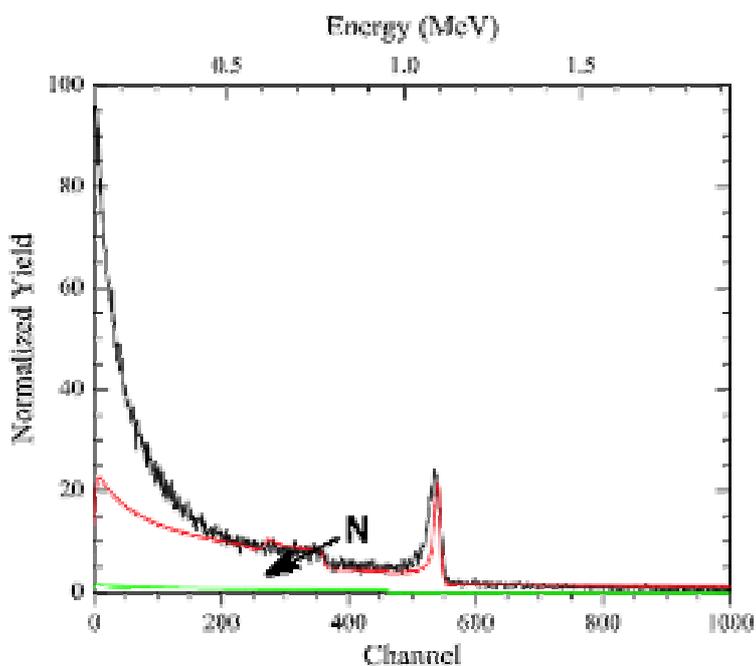


図 5-21 標準組成時における窒素成分が共鳴散乱スペクトルに及ぼす寄与

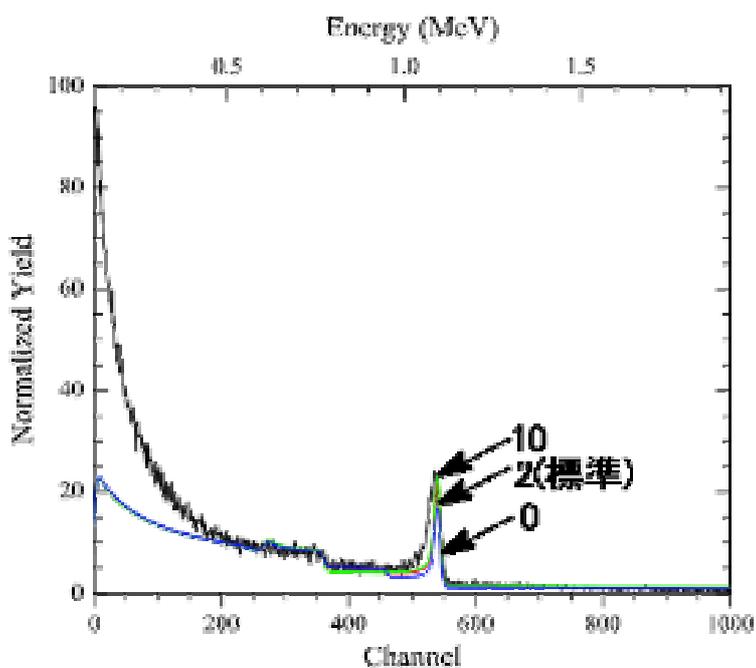


図 5-22 窒素の存在量が変わった時のシミュレーションスペクトルの変化

最後に O(酸素) に対して存在量を変えた場合の識別能力について考察する。O 元素が共鳴散乱スペクトルに及ぼす寄与は標準組成の時には図 5-23 の矢印で表わされる部分で表わされ、標準の組成から -1、+1.5 以上存在量が変化すると識別可能であることが図 5-24 からわかった。

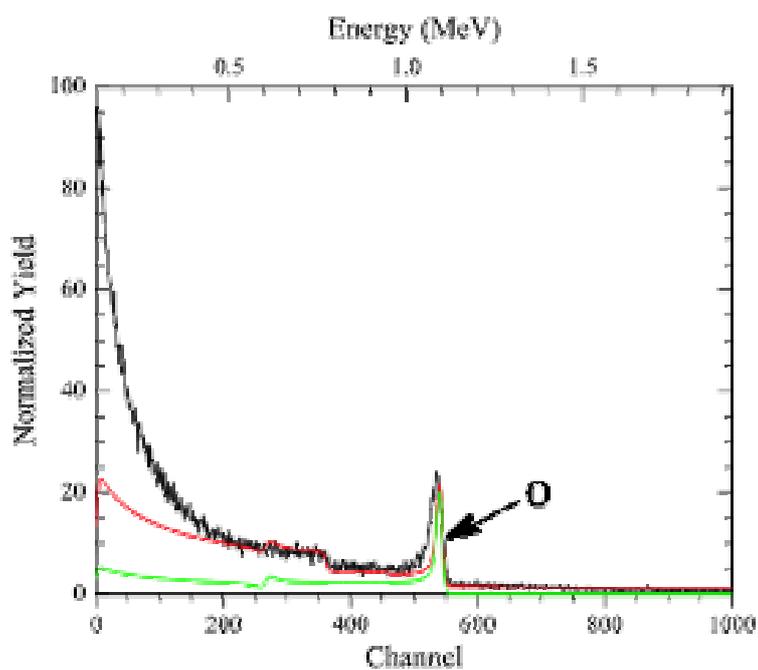


図 5-23 標準組成時における酸素成分が共鳴散乱スペクトルに及ぼす寄与

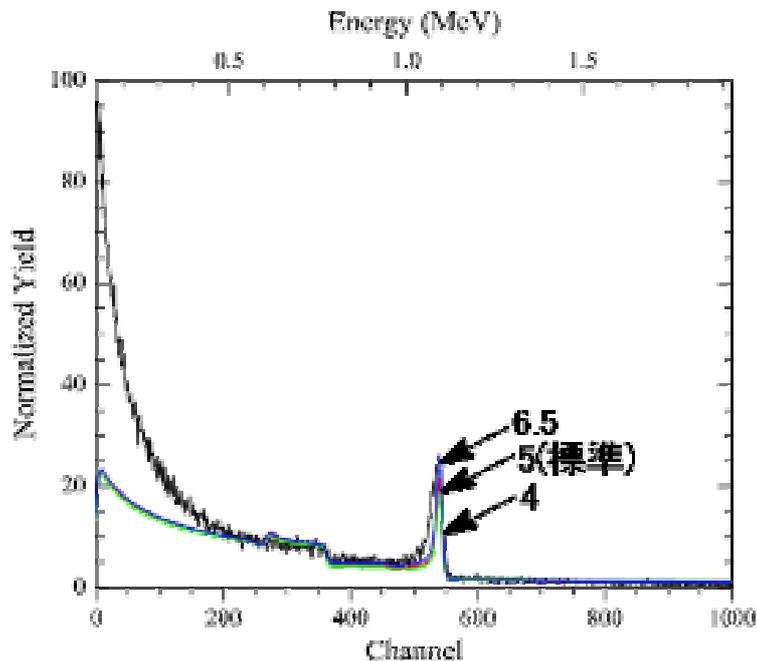


図 5-24 酸素の存在量が増加した時のシミュレーションスペクトルの変化

これらのことより、共鳴散乱の場合は酸素に関しては存在量で - 1、 + 1.5 の変化が識別できるので、 - 2、 + 3 変化しなければ識別できない同時 RBS よりも高感度であり共鳴散乱 RBS 法の方が有効であるが、他の元素に関しては感度にそれ程違いがなく十分 RBS 測定が可能であることがわかった。参考までに共鳴散乱 RBS 法でどこまで測れるかを調べると、 α (酸素) によって決定され 5700 でまで測れることがわかった。

5 - 4 まとめ

本章では ERDA - RBS 同時測定と共鳴散乱を行った。その結果、酸素に関しては共鳴散乱の方が高感度であるが、その他の元素に関してはそれ程の違いがなく同時測定法でも RBS 測定が有効であり、水素を含む全ての元素の分析が可能であることがわかった。

第6章 ERDA法を用いたカプトン膜の測定

6-1 カプトン薄膜の種類と構造

本研究ではH(標準タイプ)、EN(異種モノマー混合)、V(高寸法安定タイプ)、CR(コロナ放電)、MT(アルミナ添加)、CB(カーボンブラック添加)の6種類のカプトン薄膜についてERDA法による水素測定を行った。標準タイプの構造は、PMDA(pyromellitic acid dianhydride)(図6-1に構造を示す)とODA(4,4'-oxydianiline)(図6-2に構造を示す)の合成物PMDA-ODAの構造になるので図6-3のような構造になる。

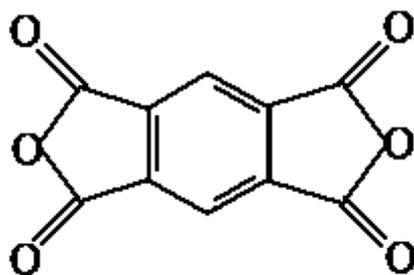


図6-1 PMDAの構造

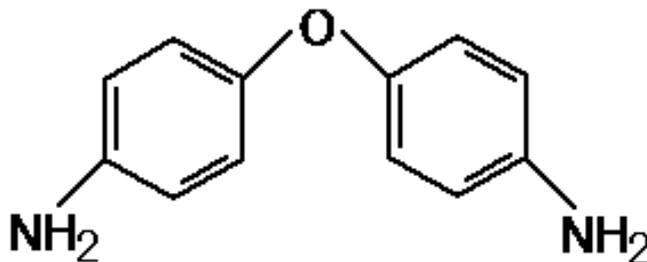


図6-2 ODAの構造

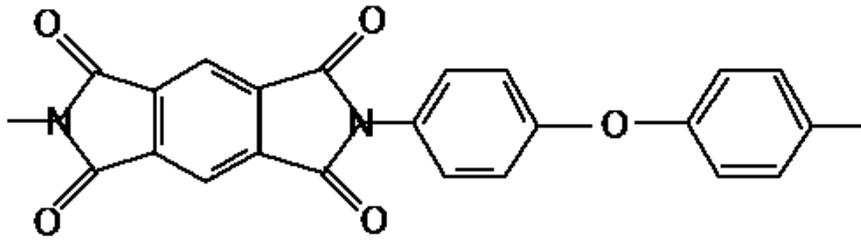


図 6-3 PMDA - ODA (カプトン) の構造

化学式で有機物を表す時の約束から、図では炭素と水素が省略されているので、PMDA と ODA の構造を省略せずと書くと図 6-4、図 6-5 で示すようになり、PMDA - ODA は図 6-6 のように示される。

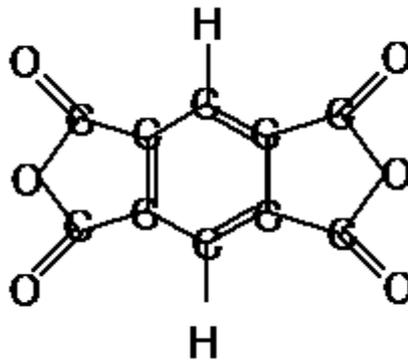


図 6-4 PMDA の構造

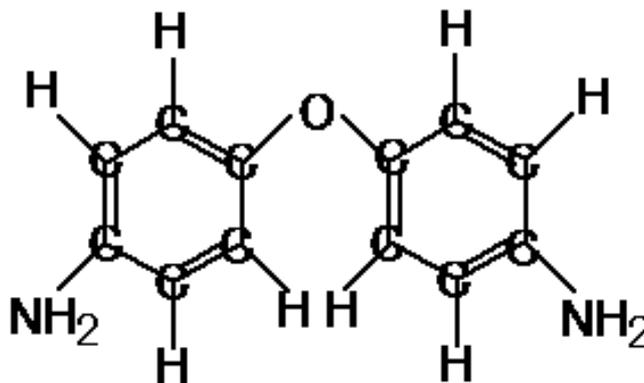


図 6-5 ODA の構造

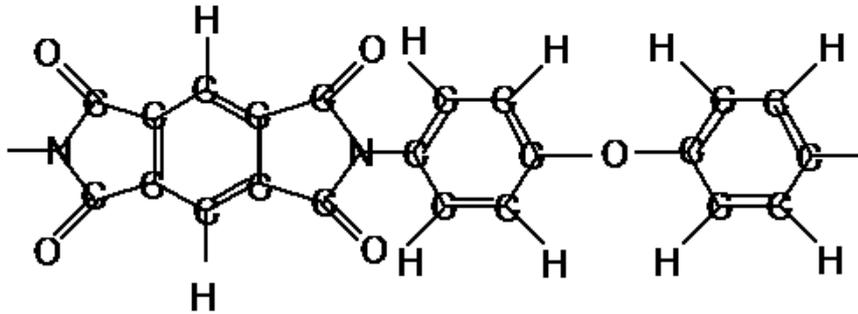


図 6-6 PMDA - ODA (カプトン) の構造

図 6-6 から炭素、水素、窒素、酸素の数を数えると炭素 22 個、水素 10 個、窒素 2 個、酸素 5 個になるので、カプトン薄膜の組成は $C_{22}H_{10}N_2O_5$ となる。カプトン $C_{22}H_{10}N_2O_5$ は、分子量が 382.1、密度が 1.42 g/cm^3 と東レ・デュポン社から公表されている。

次に XRUMP で用いる KAP 単位に変換するプロセスについて説明する。KAP 単位は 1 cm^3 当たり何個の原子が存在するかを 10^{23} 個の単位で表わしたものであり、382.1 g のカプトンが 1 mol すなわち $6.023 \times 10^{23} \text{ atoms}$ となるので、 1 cm^3 のカプトンは 1.42 g であることから、

$$1.42[\text{g}] \times \frac{6.023 \times 10^{23}[\text{atoms}]}{382.1[\text{g}]} = 2.238 \times 10^{21}[\text{atoms}]$$

より 1 cm^3 当たりカプトン分子は 2.238×10^{21} 個存在する。

1 つのカプトン分子には C22 個、H10 個、N2 個、O5 個の計 39 個の原子が含まれているので 1 cm^3 当たりに含まれている総原子数は

$$2.238 \times 10^{21}[\text{atoms}] \times 39[\text{個}] = 8.7282 \times 10^{22}[\text{atoms}]$$

となる。

これからカプトンの原子数密度は $10^{23} \text{ atoms/cm}^3$ の単位で 0.8728 と表わされる。これが KAP 単位であり、KAP 0.8728 を XRUMP 中に入力しなければならない。

6 - 2 カプトン H に対するイオンビーム照射の影響

カプトン薄膜に高速のイオンビームを少しでも照射すると、ビームの当たった領域において薄膜の色が黒色に変化し、イオンビーム照射による損傷が認められる。高速イオンビームを試料に照射した時、散乱断面積が極めて小さいので必然的に試料中の元素との衝突確率が小さく、この為非破壊分析と言われて来た。その上高速のイオンビームが試料内を走行中に原子核や電子に与えるエ

エネルギーは十分小さく、試料内の極所的な温度もほとんど上昇しない。このことから高速のイオンビーム照射におけるカプトン薄膜の照射損傷は未だにそのメカニズムが不明であり、興味を持たれて来ている。高速のイオンビーム照射による損傷は主として水素の脱離に寄与すると言われているが、ERDA 法でこのことを確かめる。

最初に標準のカプトン薄膜（カプトン H）に対して、イオンビーム照射時のスペクトルの変化を ERDA 法及び RBS 法で調べた。1 μC 照射時の ERDA - RBS 同時測定法のスペクトルを図 6-7、図 6-8 に、共鳴散乱 RBS 法のスペクトルを図 6-9 に示す。1 μC の照射に対しては照射損傷の影響はそれ程大きくないことによって、標準組成を仮定したシミュレーションで 3 つのスペクトルともすべて一致した。

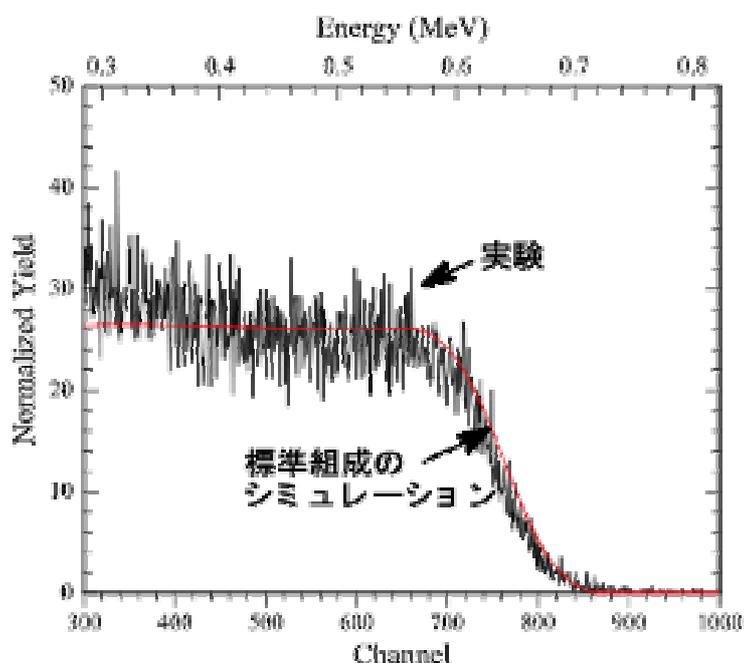


図 6-7 1 μC 照射時のカプトン H に対する ERDA - RBS 同時測定のスเปクトル (ERDA)

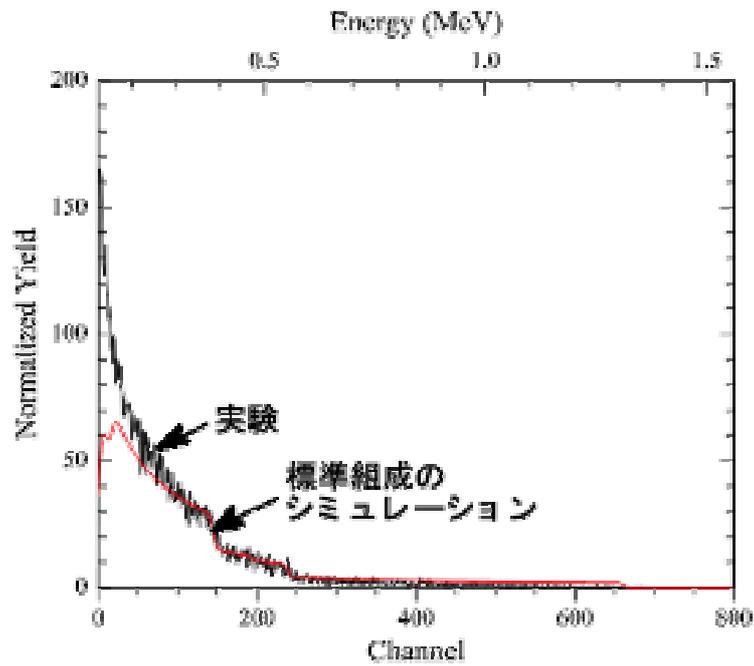


図 6-8 1 μ C 照射時のカプトンH に対する ERDA - RBS 同時測定のスเปクトル (RBS)

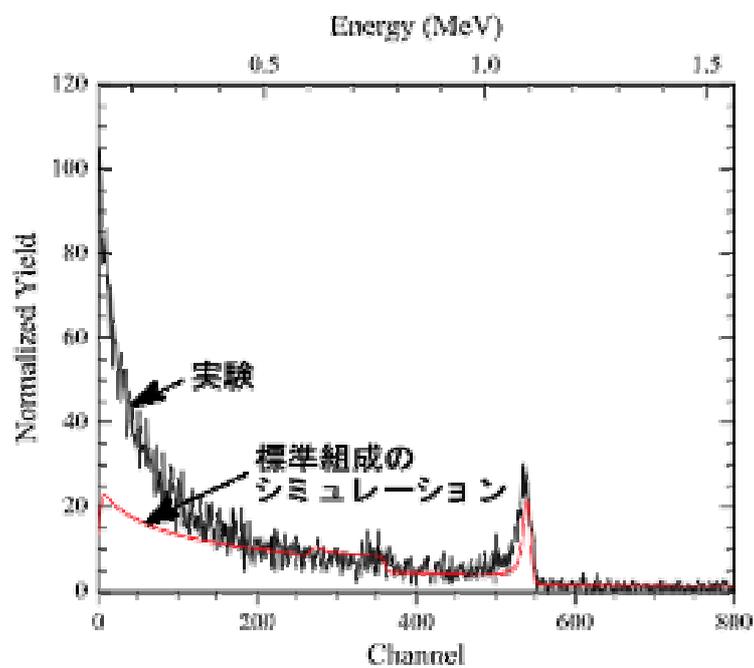


図 6-9 1 μ C 照射時のカプトンH に対する共鳴散乱 RBS 測定のスเปクトル

この時の試料構造ファイルを表 6-1、表 6-2、表 6-3 に示す。

```

=====
RBS File: C:\cgsh85_15_01m'.rbs
Identifier: !C:\cgsh85_15_01m'.txt
LTCT Text: ASCII file read
Date:
Beam: 1.522 MeV 4He+ 1.00 uCoul @ 2.00 nA
Geometry: General Theta: 85.00 Phi: 165.00 Psi: 80.00
MCA: Econv: 0.768 54.766 First chan: 0.0 NPT: 1024
Detector: FWHM: 85.0 keV Tau: 5.0 Omega: 4.100
Correction: 1.0000
# Thickness Sublayers Composition ...
1 5.00 um auto Al 1.000
* 2 2000.00 KAP auto C 22.000 H 10.000
N 2.000 O 5.000
=====

```

表 6-1 1 μ C 照射時のカプトンHに対する ERDA - RBS 同時測定時の
試料構造ファイル (ERDA) 標準組成条件を適用

```

=====
RBS File: C:\cgsh85_15_01f'.rbs
Identifier: !C:\cgsh85_15_01f'.txt
LTCT Text: ASCII file read
Date:
Beam: 1.522 MeV 4He+ 1.00 uCoul @ 2.00 nA
Geometry: General Theta: 85.00 Phi: 11.00 Psi: 74.00
MCA: Econv: 1.798 124.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
Detector: FWHM: 15.0 keV Tau: 5.0 Omega: 1.700
Correction: 1.0000
# Thickness Sublayers Composition ...
* 1 3200.00 KAP auto C 22.000 H 10.000
N 2.000 O 5.000
Ag 0.070
=====

```

表 6-2 1 μ C 照射時のカプトンHに対する ERDA - RBS 同時測定時の
試料構造ファイル (RBS) 標準組成条件を適用

```

=====
RBS File: C:\cgs\h3086_01f.rbs
Identifier: !C:\cgs\h3086_01f.txt
LTCT Text: ASCII file read
Date:
Beam: 3.060 MeV 4He+ 1.00 uCoul @ 3.50 nA
Geometry: General Theta: 85.00 Phi: 11.00 Psi: 74.00
MCA: Econv: 1.798 124.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
Detector: FWHM: 15.0 keV Tau: 5.0 Omega: 0.900
Correction: 1.0000
# Thickness Sublayers Composition ...
* 1 9000.00 KAP auto C 22.000 H 10.000
N 2.000 O 5.000
Ag 0.100
=====

```

表 6-3 1 μ C 照射時のカプトンHに対する共鳴散乱 RBS 測定時の
試料構造ファイル 標準組成条件を適用

ERDA - RBS 同時測定法において ERDA 法で用いる試料構造ファイルは、4 章で説明したように吸着層をおくので 1 層目が Al になっているが、RBS 法の場合は吸着層がない。また RBS 法の方が測れる深さが深いため、イオンビームが膜を通過してしまわないように膜厚を ERDA 法の場合に比べて厚く設定してある。RBS 法のスペクトルには不純物の信号が出ているが、これは不純物が何かを判別できないために仮に Ag を入れてシミュレーションを行った。しかし、双方の場合において同じ組成ということがわかり、2 つの組成を再現できることがわかった。また、共鳴散乱 RBS 法のスペクトルの場合も標準組成で実験と一致することがわかった。この時、ERDA - RBS 同時測定法のスペクトルに比べて酸素の感度が良くなっている。

次にイオンビームの照射量を増やした時のスペクトルの変化について調べる。5 μ C 照射時の ERDA - RBS 同時測定法のスペクトルを図 6-10、図 6-11 に、共鳴散乱 RBS 法のスペクトルを図 6-12 に示す。この時は、標準組成から組成が異なるものの、その組成に対しては 3 つのスペクトルが同時に一致することが確かめられた。

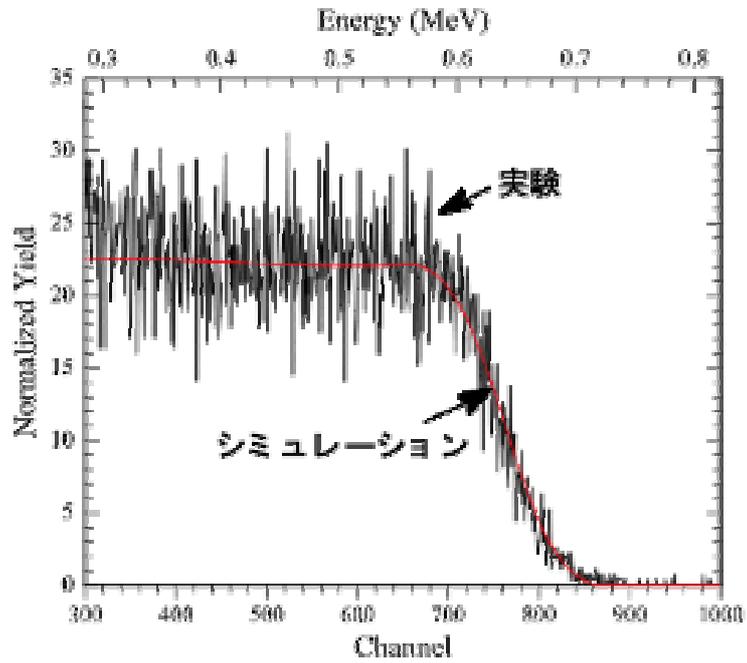


図 6-10 5 μ C 照射時のカプトン H に対する ERDA - RBS 同時測定のスเปクトル (ERDA)

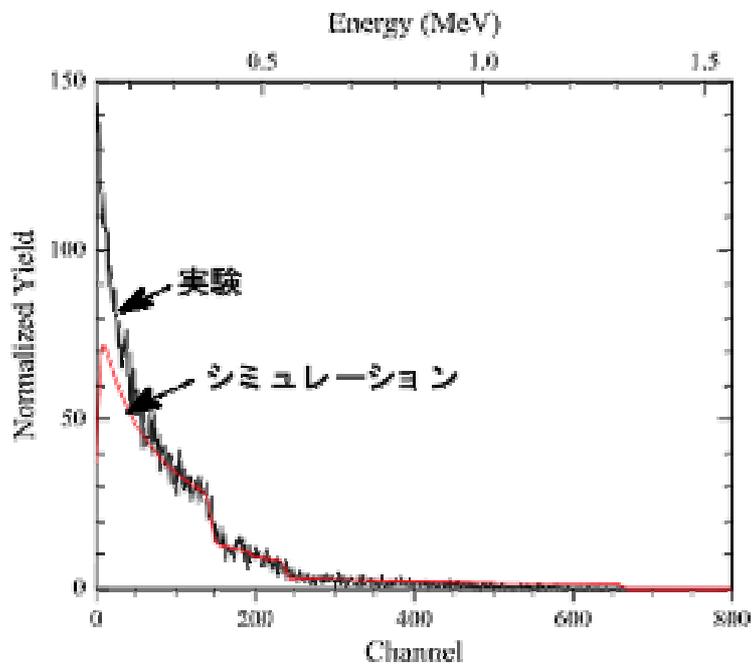


図 6-11 5 μ C 照射時のカプトン H に対する ERDA - RBS 同時測定のスเปクトル (RBS)

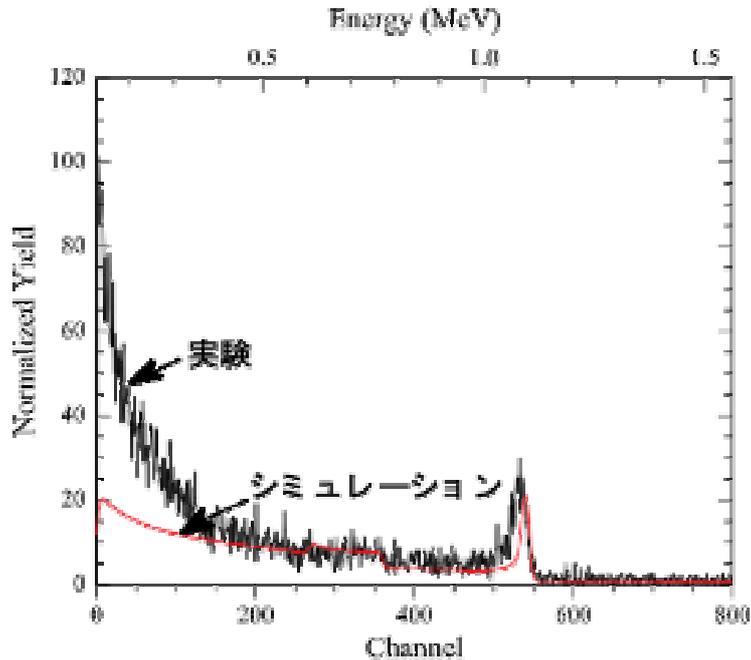


図 6-12 5 μ C 照射時のカプトンHに対する共鳴散乱 RBS 測定のスเปクトル

```

=====
RBS File:  C:\cgsh85_15_05m'.rbs
Identifier: !C:\cgsh85_15_05m'.txt
LTCT Text:  ASCII file read
Date:
Beam:      1.522 MeV  4He+      1.00 uCoul @ 2.00 nA
Geometry:  General Theta: 85.00 Phi: 165.00 Psi: 80.00
MCA:      Econv: 0.768 54.766 First chan: 0.0 NPT: 1024
Detector:  FWHM: 85.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.500
Correction: 1.0000
#          Thickness      Sublayers      Composition ...
  1         5.00    um      auto           Al  1.000
*  2       2000.00  KAP      auto           C  21.500      H  8.000
                                   N  1.500      O  4.750
=====

```

表 6-4 5 μ C 照射時のカプトンHに対する ERDA - RBS 同時測定
の試料構造ファイル (ERDA)

```

=====
RBS File: C:\cgsh85_15_05f.rbs
Identifier: !C:\cgsh85_15_05f.txt
LTCT Text: ASCII file read
Date:
Beam: 1.522 MeV 4He+ 1.00 uCoul @ 2.00 nA
Geometry: General Theta: 85.00 Phi: 11.00 Psi: 74.00
MCA: Econv: 1.798 124.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
Detector: FWHM: 15.0 keV Tau: 5.0 Omega: 1.700
Correction: 1.0000
# Thickness Sublayers Composition ...
* 1 3200.00 KAP auto C 21.500 H 8.000
N 1.500 O 4.750
Ag 0.050
=====

```

表 6-5 5 μ C 照射時のカプトンHに対する ERDA - RBS 同時測定
の試料構造ファイル (RBS)

```

=====
RBS File: C:\cgsh3086_05f.rbs
Identifier: !C:\cgsh3086_05f.txt
LTCT Text: ASCII file read
Date:
Beam: 3.060 MeV 4He+ 1.00 uCoul @ 3.50 nA
Geometry: General Theta: 85.00 Phi: 11.00 Psi: 74.00
MCA: Econv: 1.798 124.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
Detector: FWHM: 15.0 keV Tau: 5.0 Omega: 0.900
Correction: 1.0000
# Thickness Sublayers Composition ...
* 1 9000.00 KAP auto C 21.500 H 8.000
N 1.500 O 4.750
Ag 0.050
=====

```

表 6-6 5 μ C 照射時のカプトンHに対する共鳴散乱 RBS 測定
の試料構造ファイル

表 6-4、表 6-5 に $5 \mu\text{C}$ 照射時の ERDA - RBS 同時測定法の、表 6-6 に $5 \mu\text{C}$ 照射時の共鳴散乱 RBS 法の試料構造ファイルを示す。3 つの試料構造ファイルとも同じ組成を与えている。この試料構造ファイルと $1 \mu\text{C}$ 照射時の試料構造ファイルを比べると、それぞれの元素の含有量が減少していることがわかる。具体的には標準組成で $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$ であったものが $\text{C}_{21.5}\text{H}_8\text{N}_{1.5}\text{O}_{4.75}$ と、炭素元素 (C) で 98%、水素元素 (H) で 80%、窒素元素 (N) で 75%、酸素元素 (O) で 95% となっており、水素元素と窒素元素での減少割合が大きい。窒素元素のスペクトルに与える影響は他元素に比べて小さいので (第 5 章参照) 今回の減少分が正確かどうかはわからないが、水素元素に関しては大きく減少している。照射損傷に関する検討は後 (6 - 8 節) で詳しく述べる。

次にイオンビームの照射量を $10 \mu\text{C}$ にした時の ERDA - RBS 同時測定法のスペクトルを図 6-13、図 6-14 に、共鳴散乱 RBS 法のスペクトルを図 6-15 に示す。3 つのスペクトルのいずれも満たす 1 つの組成状態を表わす試料構造ファイルを表 6-8、表 6-9、表 6-10 に示す。

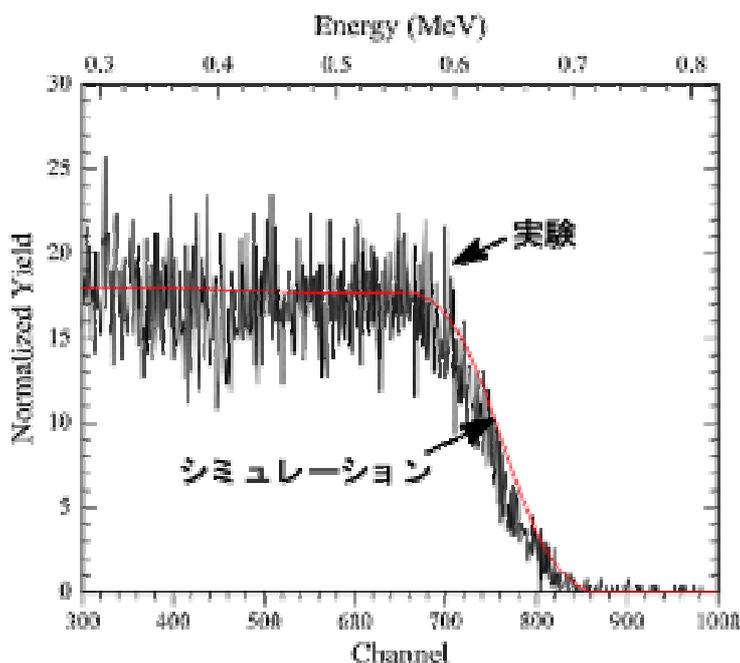


図 6-13 $10 \mu\text{C}$ 照射時のカプトン H に対する ERDA - RBS 同時測定のスเปクトル (ERDA)

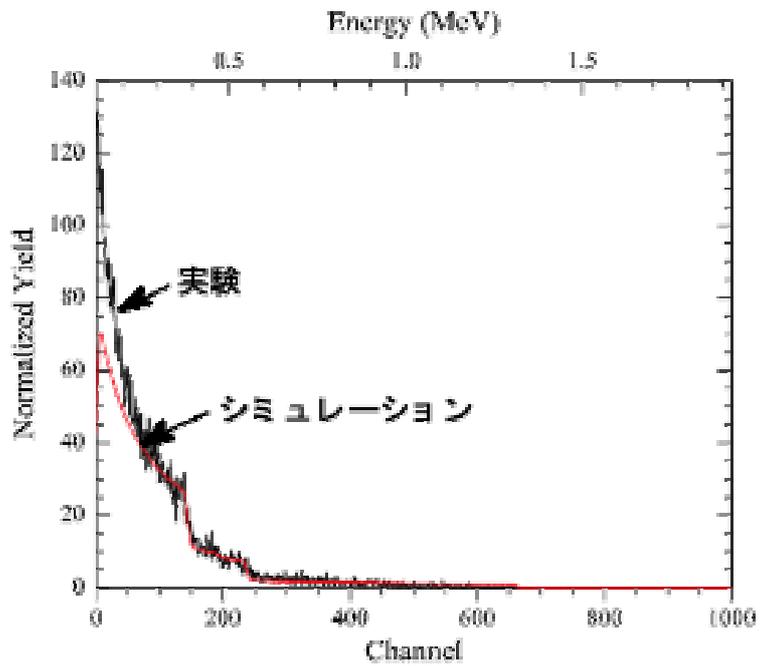


図 6-14 10 μ C 照射時のカプトンH に対する ERDA - RBS 同時測定のスเปクトル (RBS)

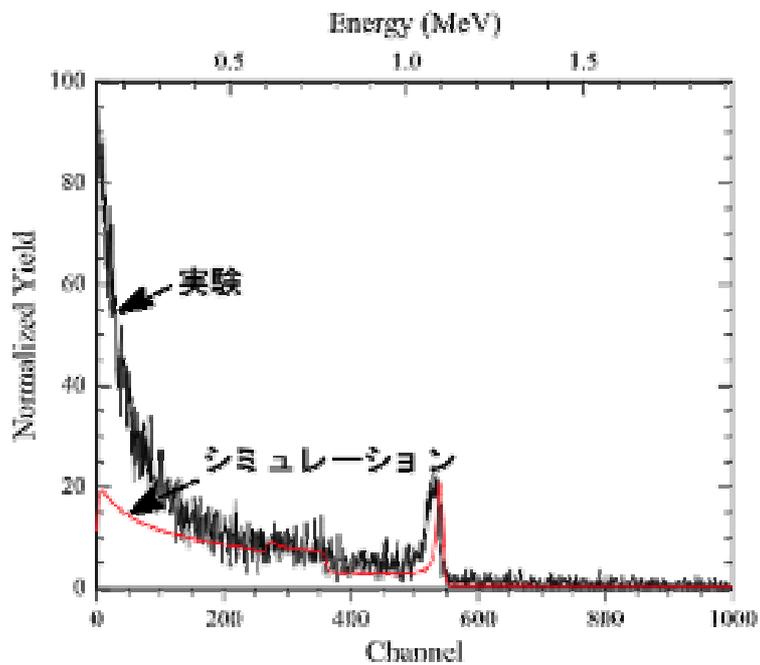


図 6-15 10 μ C 照射時のカプトンH に対する共鳴散乱 RBS 測定のスเปクトル

```

=====
RBS File: C:\cgsh85_15_10m'.rbs
Identifier: !C:\cgsh85_15_10m'.txt
LTCT Text: ASCII file read
Date:
Beam: 1.522 MeV 4He+ 1.00 uCoul @ 2.00 nA
Geometry: General Theta: 85.00 Phi: 165.00 Psi: 80.00
MCA: Econv: 0.768 54.766 First chan: 0.0 NPT: 1024
Detector: FWHM: 85.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.500
Correction: 1.0000
# Thickness Sublayers Composition ...
1 5.00 um auto Al 1.000
* 2 2000.00 KAP auto C 21.000 H 6.000
N 1.000 O 4.500
=====

```

表 6-7 10 μC 照射時のカプトンHに対する ERDA - RBS 同時測定
の試料構造ファイル (ERDA)

```

=====
RBS File: C:\cgsh85_15_10f'.rbs
Identifier: !C:\cgsh85_15_10f'.txt
LTCT Text: ASCII file read
Date:
Beam: 1.522 MeV 4He+ 1.00 uCoul @ 2.00 nA
Geometry: General Theta: 85.00 Phi: 11.00 Psi: 74.00
MCA: Econv: 1.798 124.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
Detector: FWHM: 15.0 keV Tau: 5.0 Omega: 1.700
Correction: 1.0000
# Thickness Sublayers Composition ...
* 1 3200.00 KAP auto C 21.000 H 6.000
N 1.000 O 4.500
Ag 0.030
=====

```

表 6-8 10 μC 照射時のカプトンHに対する ERDA - RBS 同時測定
の試料構造ファイル (RBS)

```

=====
RBS File: C:\cgsh3086_10f.rbs
Identifier: !C:\cgsh3086_10f.txt
LTCT Text: ASCII file read
Date:
Beam: 3.060 MeV 4He+ 1.00 uCoul @ 3.50 nA
Geometry: General Theta: 85.00 Phi: 11.00 Psi: 74.00
MCA: Econv: 1.798 124.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
Detector: FWHM: 15.0 keV Tau: 5.0 Omega: 0.900
Correction: 1.0000
# Thickness Sublayers Composition ...
* 1 9000.00 KAP auto C 21.000 H 6.000
N 1.000 O 4.500
Ag 0.030
=====

```

表 6-9 10 μC 照射時のカプトンHに対する共鳴散乱 RBS 測定の
試料構造ファイル

表 6-7 は 10 μC 照射時の ERDA - RBS 同時測定法における ERDA 法の試料構造ファイル、表 6-8 は ERDA - RBS 同時測定法における RBS 法の試料構造ファイル、表 6-9 は 10 μC 照射時の共鳴散乱 RBS 法の試料構造ファイルである。3 つの試料構造ファイルは同じ組成を表わしており、この組成で 3 つの実験スペクトルとシミュレーションスペクトルが一致する。この試料構造ファイルと 1 μC 照射時の試料構造ファイル、5 μC 照射時の試料構造ファイルを比べると、イオンビーム照射によってそれぞれの元素の含有量はその照射量に応じて徐々に減少していることがわかる。10 μC 照射時のカプトンの組成は C₂₁H₆N₁O_{4.5} である。

次にイオンビームの照射量を 15 μC にした時の ERDA - RBS 同時測定法のスペクトルを図 6-16、図 6-17、共鳴散乱 RBS 法のスペクトルを図 6-18 に示す。3 つのスペクトルのいずれも満たす 1 つの組成状態を表わす試料構造ファイルを表 6-10、表 6-11、表 6-12 に示す。

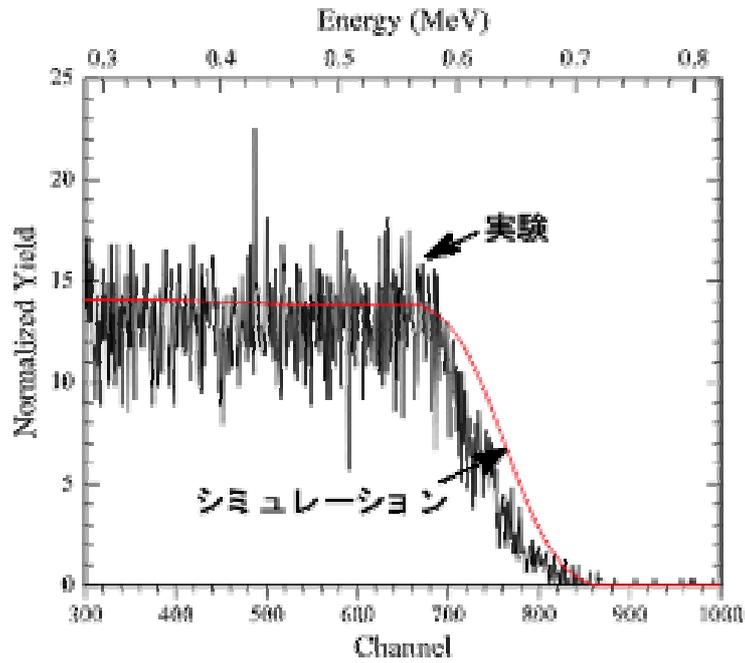


図 6-16 15 μ C 照射時のカプトンH に対する ERDA - RBS 同時測定のスเปクトル (ERDA)

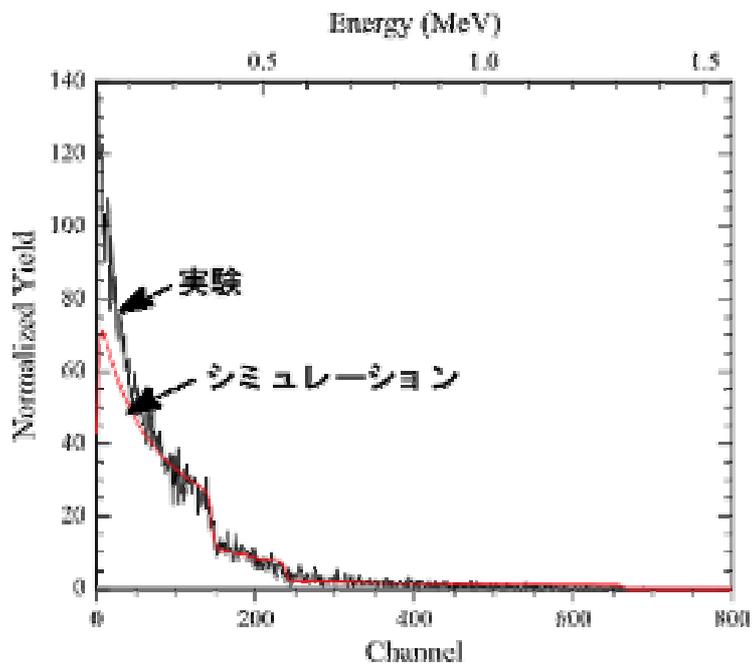


図 6-17 15 μ C 照射時のカプトンH に対する ERDA - RBS 同時測定のスเปクトル (RBS)

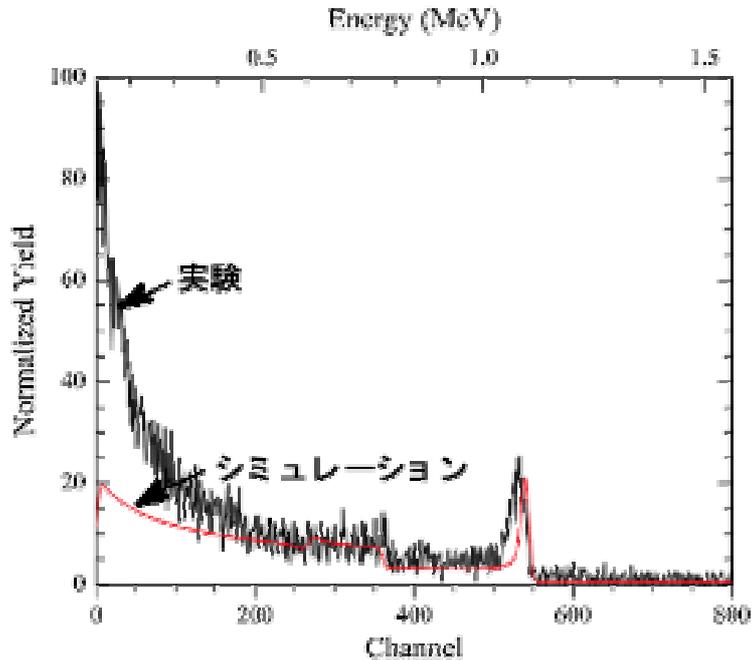


図 6-18 15 μ C 照射時のカプトンH に対する酸素共鳴 RBS 測定のスเปクトル

```

=====
RBS File:  C:\cgsh85_15_15m'.rbs
Identifier: !C:\cgsh85_15_15m'.txt
LTCT Text:  ASCII file read
Date:
Beam:      1.522 MeV  4He+      1.00 uCoul @ 2.00 nA
Geometry:  General Theta: 85.00 Phi: 165.00 Psi: 80.00
MCA:      Econv: 0.768 54.766 First chan: 0.0 NPT: 1024
Detector:  FWHM: 85.0 keV Tau: 5.0 Omega: 4.100
Correction: 1.0000

```

#	Thickness	Sublayers	Composition	...
1	5.00 um	auto	Al	1.000
* 2	2000.00 KAP	auto	C	20.500 H 4.400
			N	0.500 O 4.250

表 6-10 15 μ C 照射時のカプトンH に対する ERDA - RBS 同時測定のスเปクトル
試料構造ファイル (ERDA)

```

=====
RBS File: C:\cgsh85_15_15f.rbs
Identifier: !C:\cgsh85_15_15f.txt
LTCT Text: ASCII file read
Date:
Beam: 1.522 MeV 4He+ 1.00 uCoul @ 2.00 nA
Geometry: General Theta: 85.00 Phi: 11.00 Psi: 74.00
MCA: Econv: 1.798 124.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
Detector: FWHM: 15.0 keV Tau: 5.0 Omega: 1.700
Correction: 1.0000
# Thickness Sublayers Composition ...
* 1 3200.00 KAP auto C 20.500 H 4.400
N 0.500 O 4.250
Ag 0.030
=====

```

表 6-11 15 μ C 照射時のカプトンH に対する ERDA - RBS 同時測定
の試料構造ファイル (RBS)

```

=====
RBS File: C:\cgsh3086_15f.rbs
Identifier: !C:\cgsh3086_15f.txt
LTCT Text: ASCII file read
Date:
Beam: 3.060 MeV 4He+ 1.00 uCoul @ 3.50 nA
Geometry: General Theta: 85.00 Phi: 11.00 Psi: 74.00
MCA: Econv: 1.798 124.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
Detector: FWHM: 15.0 keV Tau: 5.0 Omega: 0.900
Correction: 1.0000
# Thickness Sublayers Composition ...
* 1 9000.00 KAP auto C 20.500 H 4.400
N 0.500 O 4.250
Ag 0.030
=====

```

表 6-12 15 μ C 照射時のカプトンH に対する共鳴散乱 RBS 測定
の試料構造ファイル

表 6-10 は 15 μC 照射時の ERDA - RBS 同時測定法における ERDA 法の試料構造ファイル、表 6-11 は ERDA - RBS 同時測定法における RBS 法の試料構造ファイル、表 6-12 は 15 μC 照射時の共鳴散乱 RBS 法の試料構造ファイルである。3 つの試料構造ファイルは同じ組成を表わしており、この組成で 3 つの実験スペクトルとシミュレーションスペクトルが一致する。この試料構造ファイルと 1 μC 照射時の試料構造ファイル、5 μC 照射時の試料構造ファイル、10 μC 照射時の試料構造ファイルを比べると、イオンビーム照射によってそれぞれの元素の含有量はその照射量に応じて徐々に減少していることがわかる。15 μC 照射時のカプトンの組成は $\text{C}_{20.5}\text{H}_{4.4}\text{N}_{0.5}\text{O}_{4.25}$ である。

次にイオンビームの照射量を 20 μC にした時の ERDA - RBS 同時測定法のスペクトルを図 6-19、図 6-20 に、共鳴散乱 RBS 法のスペクトルを図 6-21 に示す。3 つのスペクトルのいずれも満たす 1 つの組成状態を表わす試料構造ファイルを表 6-13、表 6-14、表 6-15 に示す。

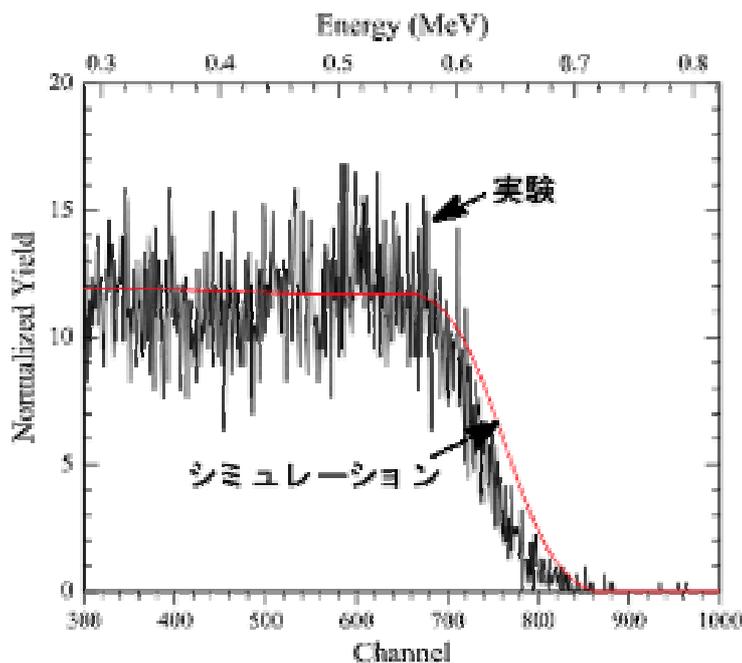


図 6-19 20 μC 照射時のカプトン H に対する ERDA - RBS 同時測定のスเปクトル (ERDA)

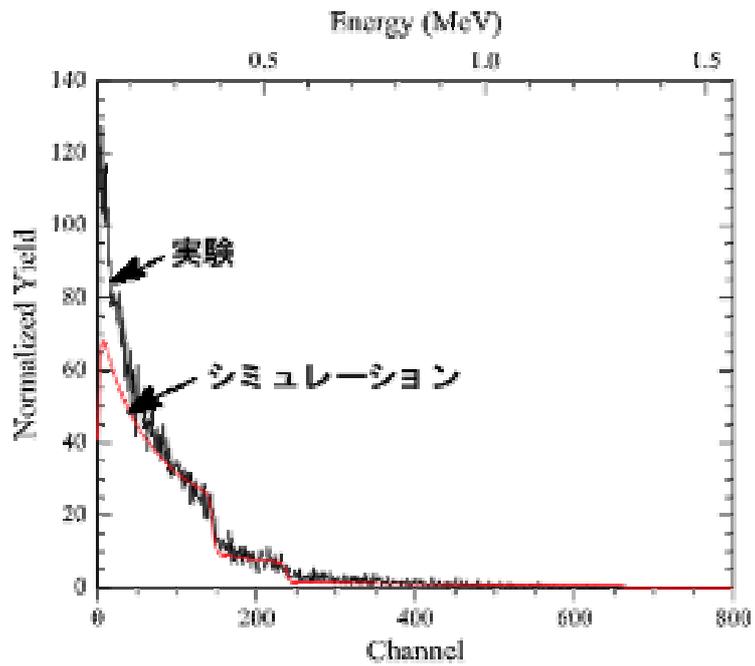


図 6-20 20 μ C 照射時のカプトンH に対する ERDA - RBS 同時測定のスเปクトル (RBS)

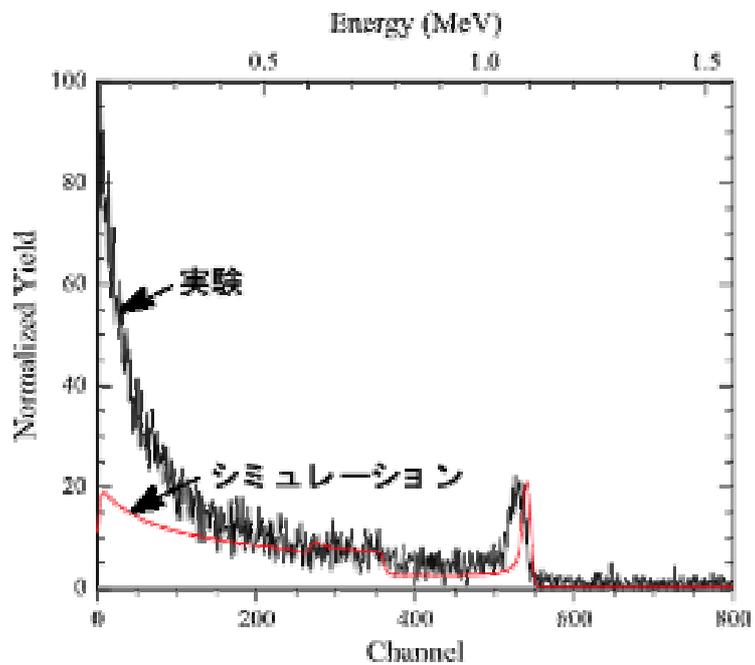


図 6-21 20 μ C 照射時のカプトンH に対する共鳴散乱 RBS 測定のスเปクトル

```

=====
RBS File: C:\cgsh85_15_20m'.rbs
Identifier: !C:\cgsh85_15_20m'.txt
LTCT Text: ASCII file read
Date:
Beam: 1.522 MeV 4He+ 1.00 uCoul @ 2.00 nA
Geometry: General Theta: 85.00 Phi: 165.00 Psi: 80.00
MCA: Econv: 0.768 54.766 First chan: 0.0 NPT: 1024
Detector: FWHM: 85.0 keV Tau: 5.0 Omega: 4.100
Correction: 1.0000
# Thickness Sublayers Composition ...
1 5.00 um auto Al 1.000
* 2 2000.00 KAP auto C 20.000 H
3.500
O 4.000
=====

```

表 6-13 20 μC 照射時のカプトンHに対する ERDA - RBS 同時測定
の試料構造ファイル (ERDA)

```

=====
RBS File: C:\cgsh85_15_20f'.rbs
Identifier: !C:\cgsh85_15_20f'.txt
LTCT Text: ASCII file read
Date:
Beam: 1.522 MeV 4He+ 1.00 uCoul @ 2.00 nA
Geometry: General Theta: 85.00 Phi: 11.00 Psi: 74.00
MCA: Econv: 1.798 124.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
Detector: FWHM: 15.0 keV Tau: 5.0 Omega: 1.700
Correction: 1.0000
# Thickness Sublayers Composition ...
* 1 3200.00 KAP auto C 20.000 H 3.500
O 4.000 Ag 0.020
=====

```

表 6-14 20 μC 照射時のカプトンHに対する ERDA - RBS 同時測定
の試料構造ファイル (RBS)

```

=====
RBS File: C:\cgsh3086_20f.rbs
Identifier: !C:\cgsh3086_20f.txt
LTCT Text: ASCII file read
Date:
Beam: 3.060 MeV 4He+ 1.00 uCoul @ 3.50 nA
Geometry: General Theta: 85.00 Phi: 11.00 Psi: 74.00
MCA: Econv: 1.798 124.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
Detector: FWHM: 15.0 keV Tau: 5.0 Omega: 0.900
Correction: 1.0000
# Thickness Sublayers Composition ...
* 1 9000.00 KAP auto C 20.000 H 3.500
O 4.000 Ag 0.020
=====

```

表 6-15 20 μ C 照射時のカプトンHに対する共鳴散乱 RBS 測定の
試料構造ファイル

表 6-13 は 20 μ C 照射時の ERDA - RBS 同時測定法における ERDA 法の試料構造ファイル、表 6-14 は ERDA - RBS 同時測定法における RBS 法の試料構造ファイル、表 6-15 は 20 μ C 照射時の共鳴散乱 RBS 法の試料構造ファイルである。3 つの試料構造ファイルは同じ組成を表わしており、この組成で 3 つの実験スペクトルとシミュレーションスペクトルが一致する。この試料構造ファイルと 1 μ C 照射時の試料構造ファイル、5 μ C 照射時の試料構造ファイル、10 μ C 照射時の試料構造ファイル、15 μ C 照射時の試料構造ファイルを比べると、イオンビーム照射によってそれぞれの元素の含有量はその照射量に応じて徐々に減少していることがわかる。20 μ C 照射時のカプトンの組成は $C_{20}H_{3.5}O_4$ である。この時窒素元素 (N) は完全に消失して含まれていないことになった。

以上からイオンビーム照射量が増加するとそれぞれの元素の存在量が減少することがわかる。ERDA - RBS 同時測定法及び共鳴散乱 RBS 法から求めたイオンビーム照射量を 1 μ C から 20 μ C まで 1 μ C ごとに増加させた時の組成の変化を表 6-16 に示す。この表において酸素の組成は主として共鳴散乱 RBS スペクトルから測定されたものである。

イオンビーム照射量 (μC)	組成
1	$\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$
2	$\text{C}_{22}\text{H}_{9.8}\text{N}_{1.9}\text{O}_{4.9}$
3	$\text{C}_{21.9}\text{H}_9\text{N}_{1.75}\text{O}_{4.8}$
4	$\text{C}_{21.7}\text{H}_{8.5}\text{N}_{1.7}\text{O}_{4.8}$
5	$\text{C}_{21.5}\text{H}_8\text{N}_{1.5}\text{O}_{4.75}$
6	$\text{C}_{21.4}\text{H}_{7.6}\text{N}_{1.45}\text{O}_{4.73}$
7	$\text{C}_{21.3}\text{H}_{7.2}\text{N}_{1.4}\text{O}_{4.7}$
8	$\text{C}_{21.2}\text{H}_{6.8}\text{N}_{1.3}\text{O}_{4.7}$
9	$\text{C}_{21.1}\text{H}_{6.2}\text{N}_{1.2}\text{O}_{4.6}$
10	$\text{C}_{21}\text{H}_6\text{N}_1\text{O}_{4.5}$
11	$\text{C}_{20.9}\text{H}_5\text{N}_1\text{O}_{4.4}$
12	$\text{C}_{20.8}\text{H}_{4.8}\text{N}_1\text{O}_{4.3}$
13	$\text{C}_{20.7}\text{H}_{4.6}\text{N}_1\text{O}_{4.3}$
14	$\text{C}_{20.6}\text{H}_{4.5}\text{N}_1\text{O}_{4.2}$
15	$\text{C}_{20.5}\text{H}_{4.4}\text{N}_{0.5}\text{O}_{4.25}$
16	$\text{C}_{20.4}\text{H}_4\text{N}_{0.5}\text{O}_{4.2}$
17	$\text{C}_{20.3}\text{H}_{3.8}\text{N}_1\text{O}_{4.2}$
18	$\text{C}_{20.2}\text{H}_{3.6}\text{N}_{0.5}\text{O}_{4.2}$
19	$\text{C}_{20.1}\text{H}_{3.5}\text{O}_{4.1}$
20	$\text{C}_{20}\text{H}_{3.5}\text{O}_4$

表 6-16 イオンビーム照射による組成比の変化 (カプトン H)

これを元素ごとにグラフ化して図 6-22、図 6-23、図 6-24、図 6-25 に示す。

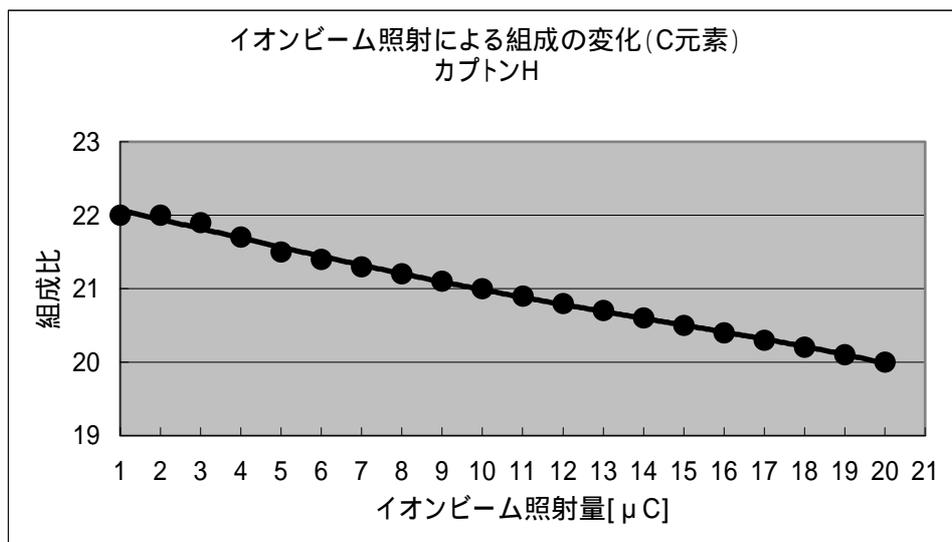


図 6-22 イオンビーム照射による組成の変化 (C 元素)

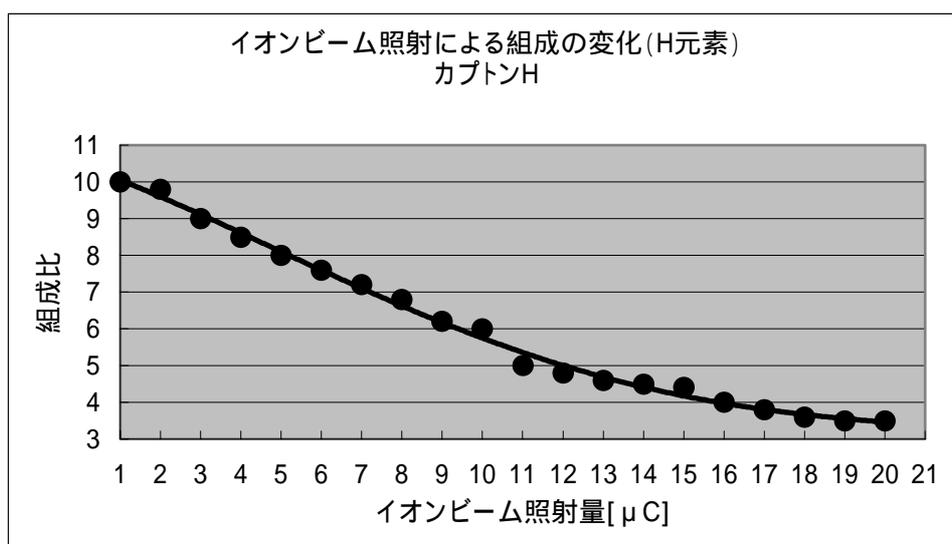


図 6-23 イオンビーム照射による組成の変化 (H 元素)

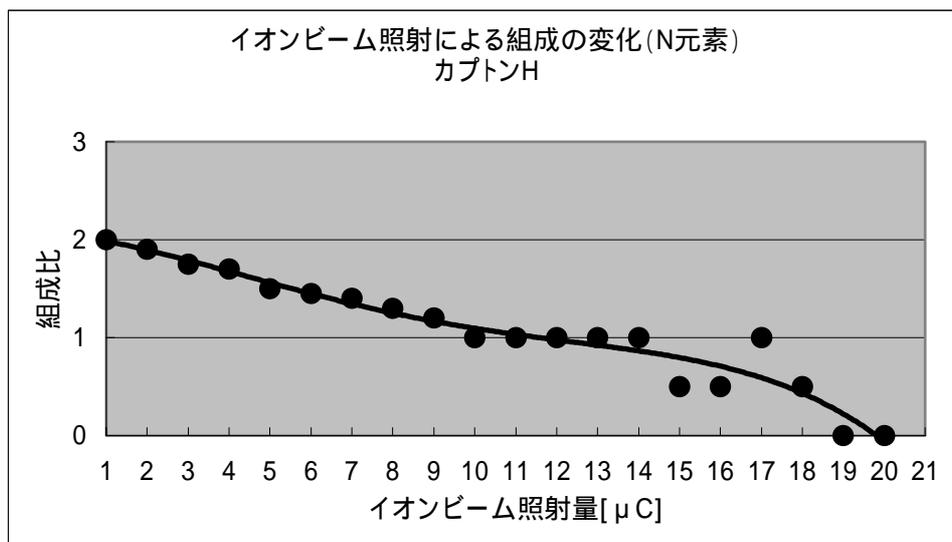


図 6-24 イオンビーム照射による組成の変化 (N 元素)

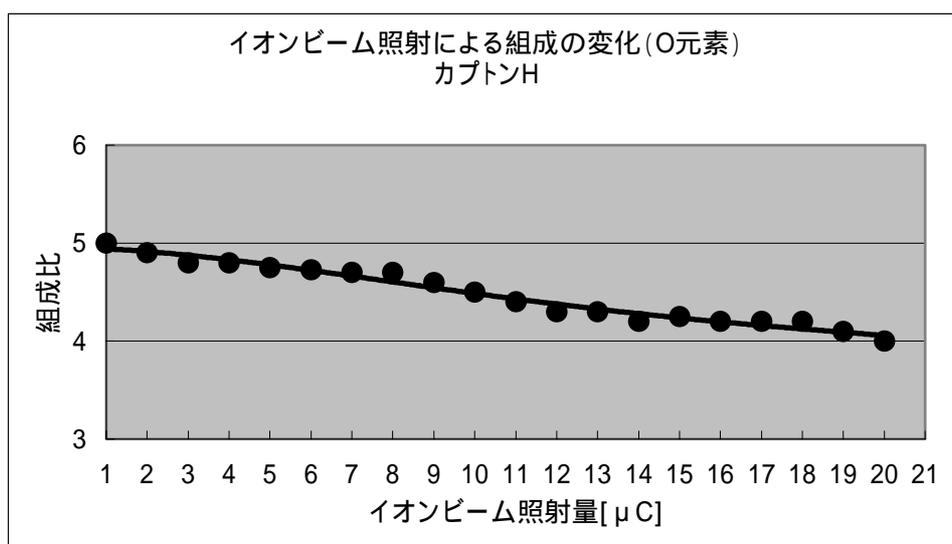


図 6-25 イオンビーム照射による組成の変化 (O 元素)

いずれの元素もイオンビーム照射に伴ってその含有量が減少していくが、炭素の含有量の減少に比べると他の元素の減少分が大きい様に感じられる。そこで C (炭素) N (窒素) H (水素) O (酸素) の減衰する割合を求めるために、最初の値で規格化して 1 枚のグラフにして図 6-26 に示す。

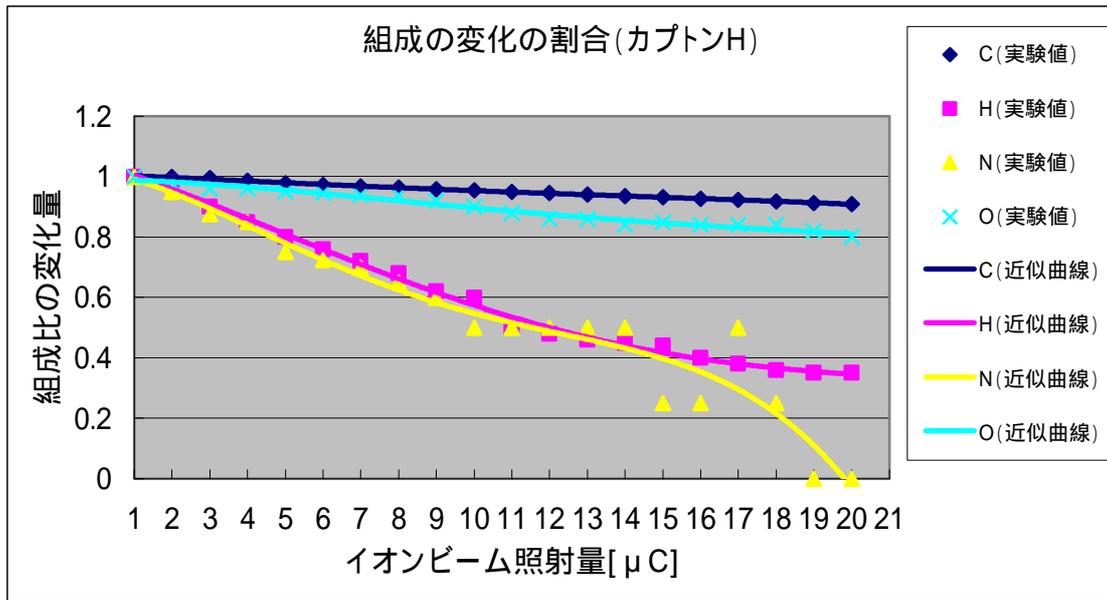


図 6-26 組成の変化の割合 (カプトン H)

図 6-26 より C (炭素) と O (酸素) の組成の減少は緩やかだが、H (水素) の組成の減少は急であることがわかった。また N (窒素) は、存在量が元々少なく RBS スペクトルに対する感度が低いためにはっきりとはわからない。

以上からカプトン H (標準カプトン) においては、イオンビームの照射量の増加によってどの元素の含有量も徐々に減少することがいえるが、主として水素の含有量が大きく減少していることがいえる。結果として更にイオンビームを照射し続けると炭素と酸素のみの化合物になってしまうと考えられる。

6 - 3 カプトン EN に対するイオンビーム照射の影響

カプトン EN (異種モノマー混合) に対してカプトン H (標準カプトン) と同様の実験を行う。イオンビームの照射量を $1\mu\text{C}$ から $10\mu\text{C}$ まで $1\mu\text{C}$ ごとに増加させた時の組成の変化について、その結果を表 6-17 に示す。各イオンビーム照射量に対する組成は、ERDA - RBS 同時測定法及び共鳴散乱 RBS 法を用いて実験とシミュレーションを比較することで求めた。

イオンビーム照射量(μC)	組成
1	C ₂₂ H ₁₀ N ₂ O ₅
2	C ₂₂ H _{8.5} N ₁ O ₅
3	C _{21.5} H _{7.5} N ₁ O _{4.9}
4	C _{21.5} H ₇ N ₁ O _{4.9}
5	C ₂₁ H _{6.5} N ₁ O _{4.8}
6	C ₂₁ H _{6.2} N ₁ O _{4.8}
7	C ₂₀ H _{5.9} N ₁ O _{4.7}
8	C ₂₀ H _{5.6} N ₁ O _{4.6}
9	C ₁₉ H _{5.3} N ₁ O _{4.6}
10	C ₁₉ H ₅ N ₁ O _{4.5}

表 6-17 イオンビーム照射による組成比の変化 (カプトン EN)

カプトン EN の組成はイオンビーム照射量が 1 μC の時は標準組成と同じであることがわかる。これからカプトン EN は異種モノマー混合と記載されているが (東レ・デュポン社は各種カプトン薄膜を提供してくれたが、内部組成等の情報については一切教えてくれなかった) 組成的に見る限り、標準組成のままであり異種モノマーがどのようなものでどのように結合しているかはわからなかった。イオンビーム照射に対する組成の変化を元素ごとにグラフ化して図 6-27、図 6-28、図 6-29、図 6-30 に示す。

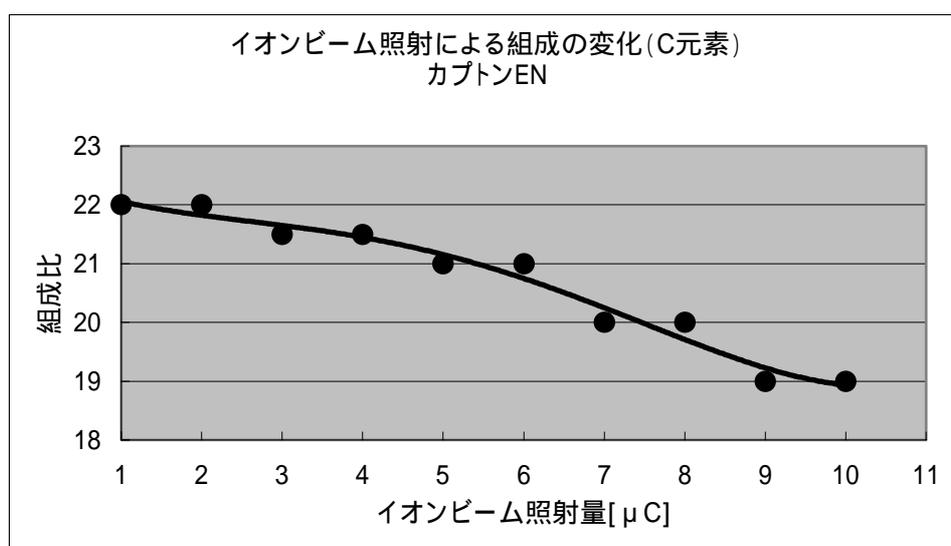


図 6-27 イオンビーム照射による組成の変化 (C 元素)

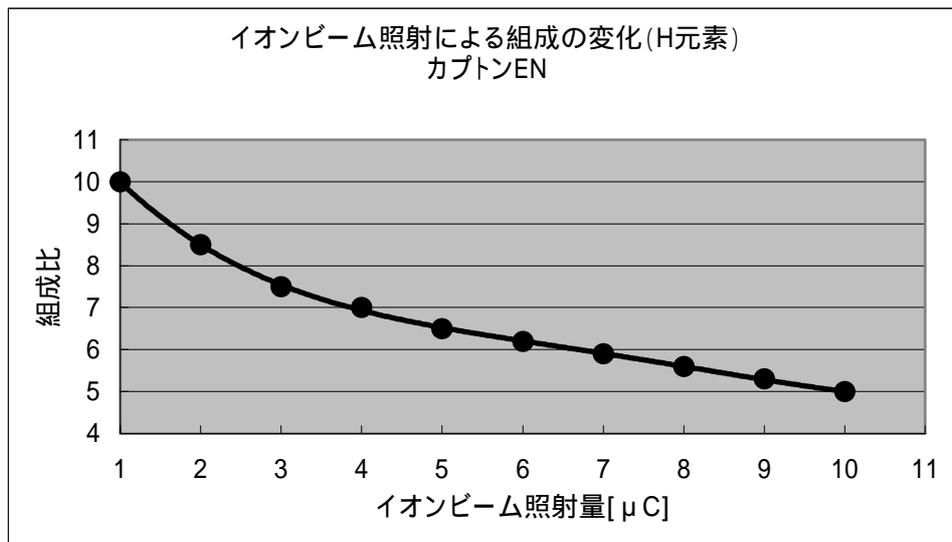


図 6-28 イオンビーム照射による組成の変化 (H 元素)

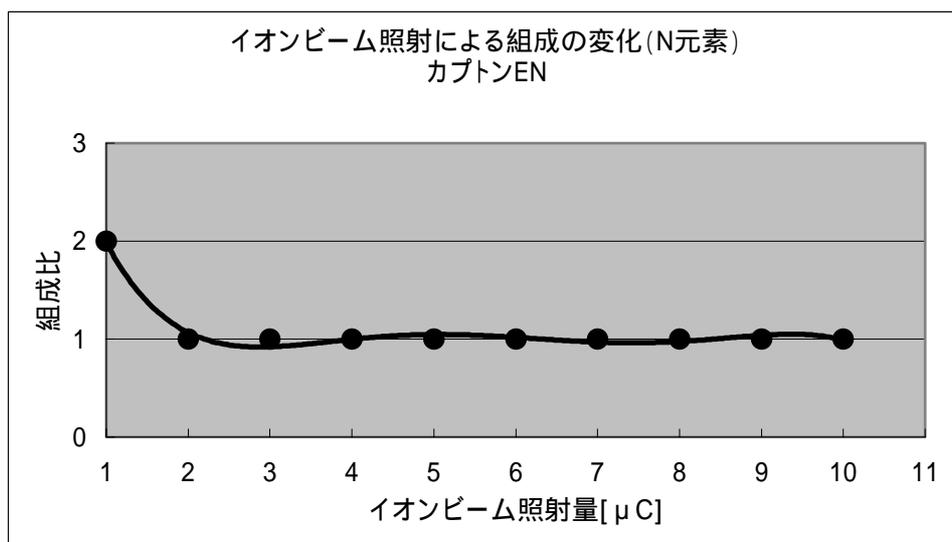


図 6-29 イオンビーム照射による組成の変化 (N 元素)

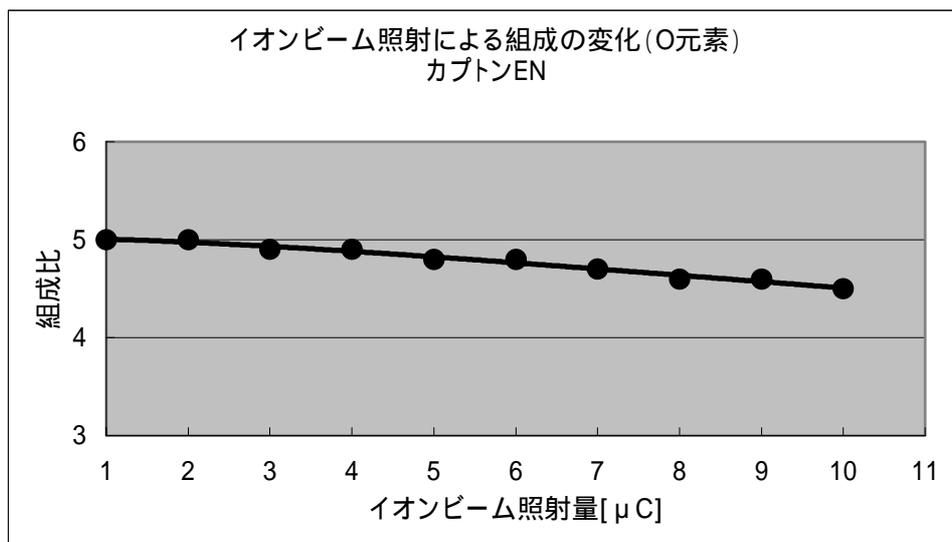


図 6-30 イオンビーム照射による組成の変化 (O 元素)

標準のカプトン H の場合と同様に、C (炭素)、N (窒素)、H (水素)、O (酸素) の組成の減衰する割合を求めるために、最初の値で規格化して 1 枚のグラフにして図 6-31 に示す。

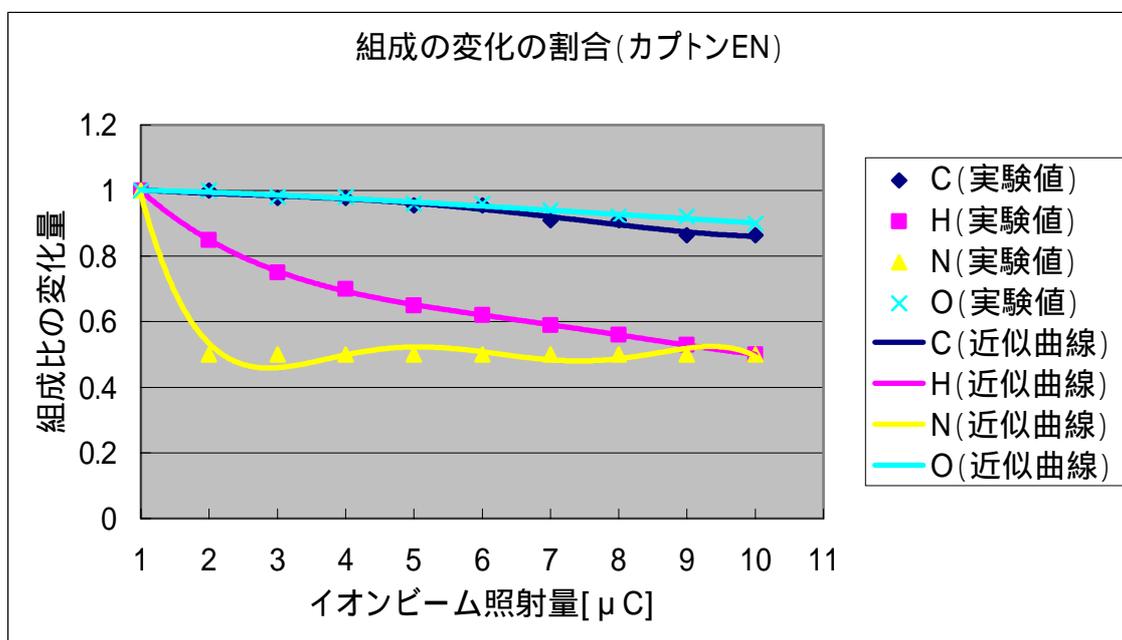


図 6-31 組成の変化の割合 (カプトン EN)

図 6-31 より C (炭素) と O (酸素) の組成の減少は緩やかだが、H (水素) の組成の減少は急であることがわかった。また N (窒素) に関しては、存在量が

元々少ないためはっきりとはわからない。この傾向は標準のカプトン H の場合（図 6-26 参照）とほとんど同じである。

以上からカプトン EN（異種モノマー混合）においては、イオンビームの照射量の増加によってどの元素の含有量も徐々に減少しており、特に水素の含有量の減少が著しいことがわかった。

6 - 4 カプトン V に対するイオンビーム照射の影響

カプトン V（高寸法安定）に対してカプトン H（標準カプトン）と同様の実験を行う。イオンビームの照射量を $1\mu\text{C}$ から $10\mu\text{C}$ まで $1\mu\text{C}$ ごとに増加させた時の組成の変化について、その結果を表 6-18 に示す。各イオンビーム照射量に対する組成は、ERDA - RBS 同時測定法及び共鳴散乱 RBS 法を用いて実験とシミュレーションを比較することで求めた。

イオンビーム照射量(μC)	組成
1	$\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$
2	$\text{C}_{21.8}\text{H}_{8.2}\text{N}_1\text{O}_5$
3	$\text{C}_{21.7}\text{H}_7\text{N}_1\text{O}_{4.9}$
4	$\text{C}_{21.6}\text{H}_{6.5}\text{N}_1\text{O}_{4.9}$
5	$\text{C}_{21.5}\text{H}_6\text{N}_{1.5}\text{O}_{4.8}$
6	$\text{C}_{21.4}\text{H}_{5.8}\text{N}_1\text{O}_{4.8}$
7	$\text{C}_{21.3}\text{H}_{5.5}\text{N}_1\text{O}_{4.7}$
8	$\text{C}_{21.2}\text{H}_{5.3}\text{N}_1\text{O}_{4.7}$
9	$\text{C}_{21.1}\text{H}_5\text{N}_1\text{O}_{4.6}$
10	$\text{C}_{21}\text{H}_{4.7}\text{N}_1\text{O}_{4.5}$

表 6-18 イオンビーム照射による組成比の変化（カプトン V）

カプトン V の組成も、イオンビーム照射量が $1\mu\text{C}$ の時は標準組成と同じであることがわかった。カプトン V には“高寸法安定”という名称がついているが、組成的に見ると標準組成であり、どの様に“高寸法安定”を行ったのかはわからなかった。イオンビーム照射に対する組成の変化を元素ごとにグラフ化して図 6-32、図 6-33、図 6-34、図 6-35 に示す。

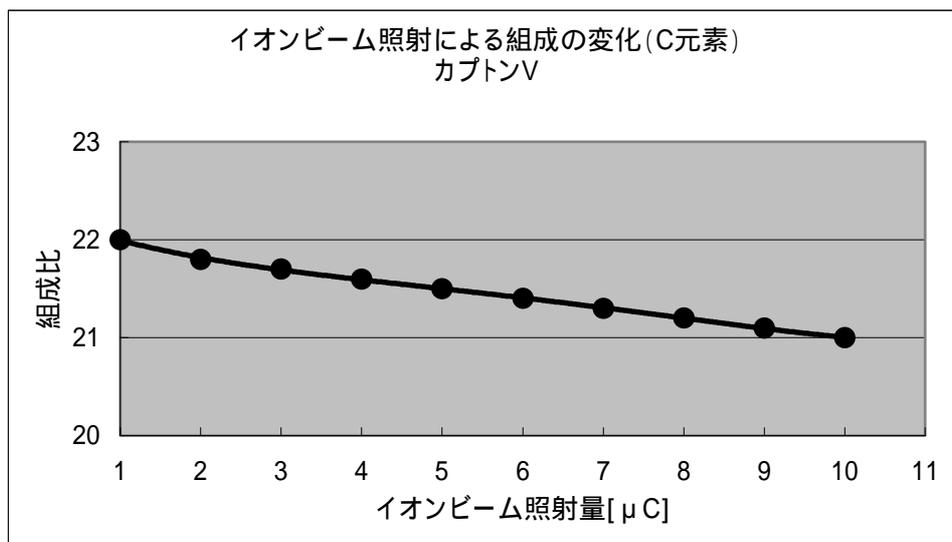


図 6-32 イオンビーム照射による組成の変化 (C 元素)

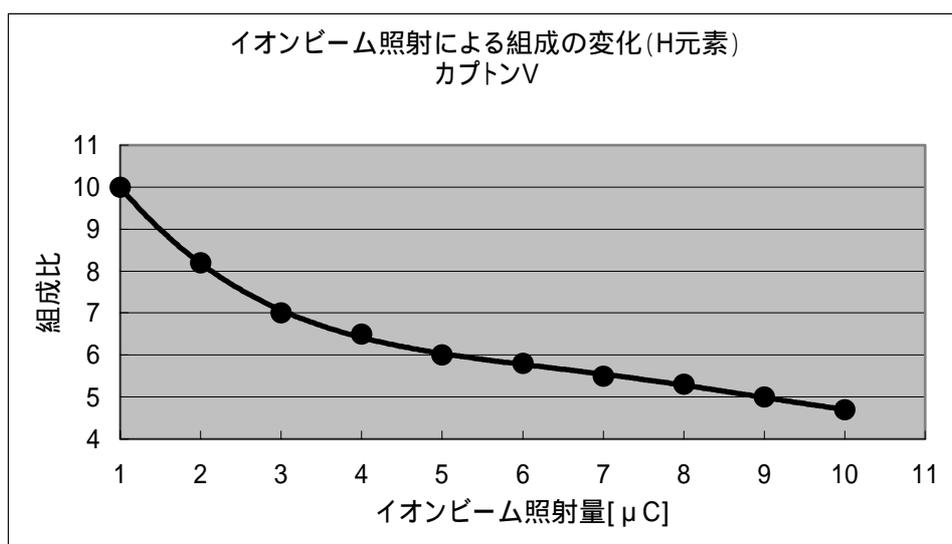


図 6-33 イオンビーム照射による組成の変化 (H 元素)

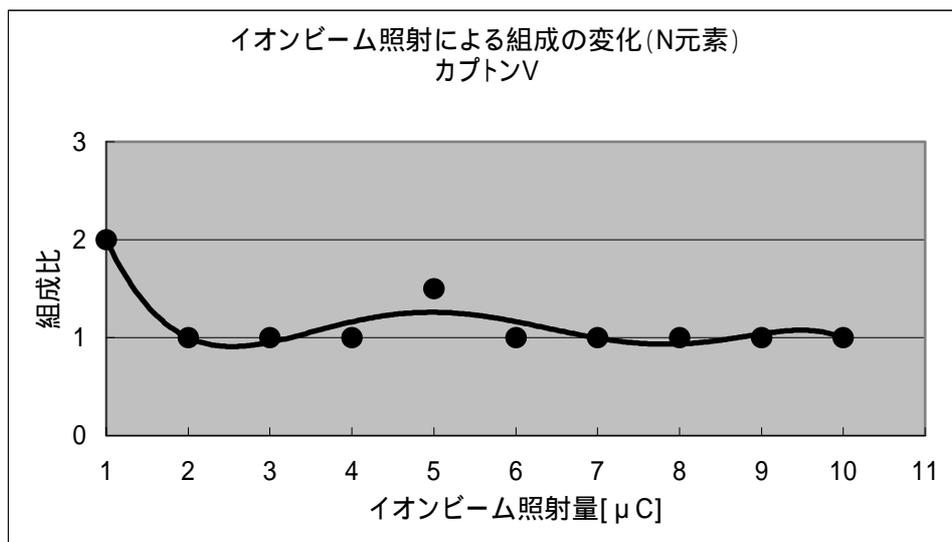


図 6-34 イオンビーム照射による組成の変化 (N 元素)

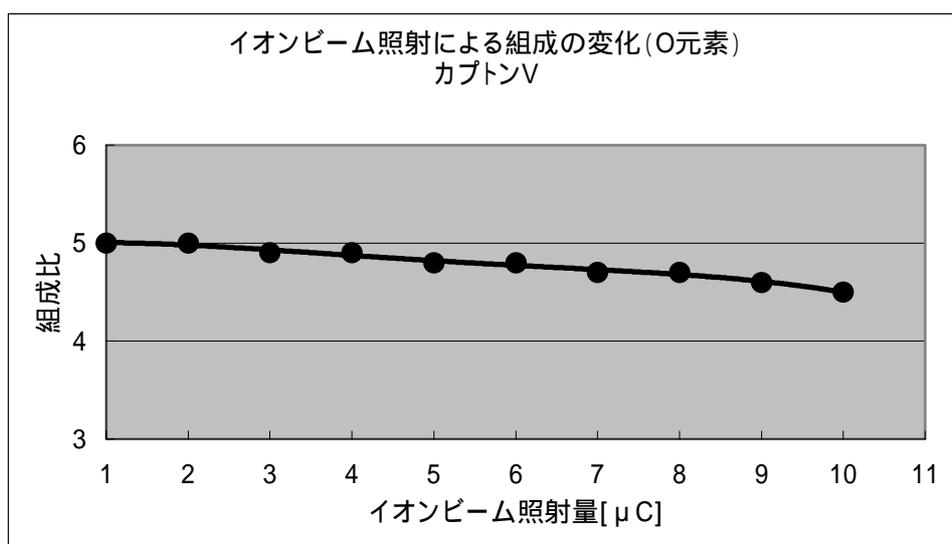


図 6-35 イオンビーム照射による組成の変化 (O 元素)

標準のカプトン H の場合と同様に、C (炭素)、N (窒素)、H (水素)、O (酸素) の組成の減衰する割合を求めるために、最初の値で規格化して 1 枚のグラフにして図 6-36 に示す。

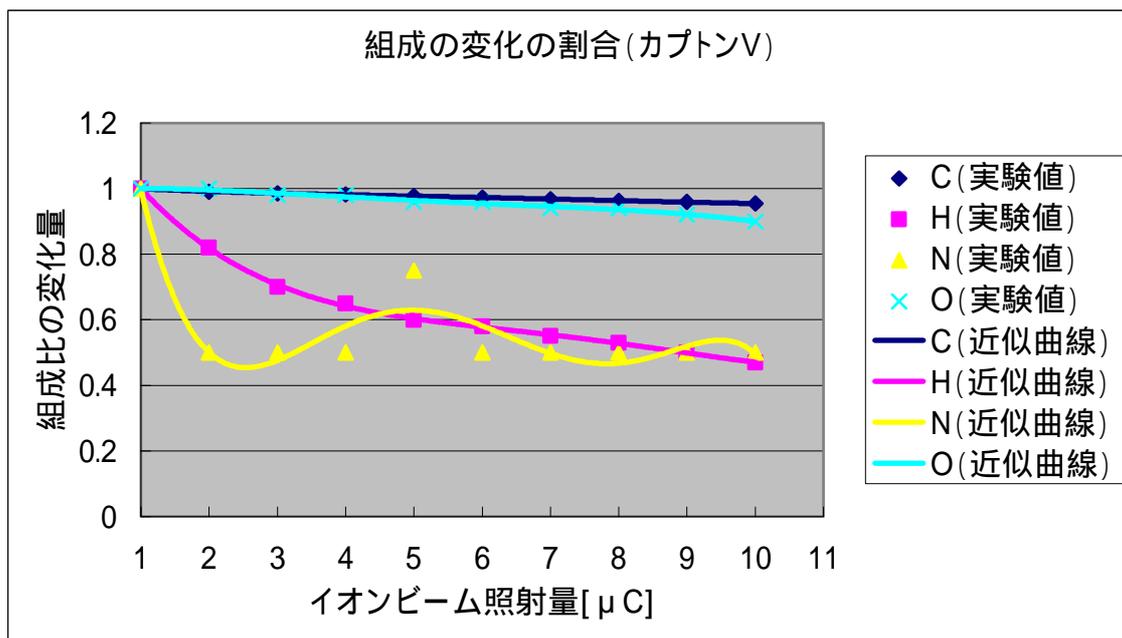


図 6-36 組成の変化の割合 (カプトン V)

図 6-36 より C (炭素) と O (酸素) の組成の減少は緩やかだが、H (水素) の組成の減少は急であることがわかった。また N (窒素) に関しては、存在量が元々少ないためはっきりとはわからない。

以上からカプトン V (高寸法安定タイプ) においては、イオンビームの照射量の増加によってどの元素の含有量も徐々に減少し、その減少の割合は標準のカプトンとほとんど同じであることがわかった。

6 - 5 カプトン CB に対するイオンビーム照射の影響

カプトン CB (カーボンブラック添加) に対してカプトン H (標準カプトン) と同様の実験を行う。イオンビームの照射量を $1\mu\text{C}$ から $12\mu\text{C}$ まで $1\mu\text{C}$ ごとに増加させた時の組成の変化について、その結果を表 6-19 に示す。各イオンビーム照射量に対する組成は、ERDA - RBS 同時測定法及び共鳴散乱 RBS 法を用いて実験とシミュレーションを比較することで求めた。

イオンビーム照射量(μC)	組成
1	$C_{22}H_9N_2O_{6.5}$
2	$C_{22}H_{8.5}N_2O_{6.3}$
3	$C_{22}H_8N_2O_{6.1}$
4	$C_{21.5}H_{7.5}N_2O_{5.9}$
5	$C_{21.5}H_{6.8}N_{1.5}O_{5.7}$
6	$C_{21.4}H_{6.4}N_{1.5}O_{5.6}$
7	$C_{21.4}H_{6.2}N_{1.5}O_{5.5}$
8	$C_{21.3}H_6N_{1.5}O_{5.4}$
9	$C_{21.2}H_{5.8}N_{1.5}O_{5.3}$
10	$C_{21.1}H_{5.3}N_1O_{5.2}$
11	$C_{21.1}H_{5.2}N_1O_{5.1}$
12	$C_{21}H_5N_1O_5$

表 6-19 イオンビーム照射による組成比の変化(カプトン CB)

カプトン CB においては、その組成はイオンビーム照射量が 1 μC の時の結果が標準組成と異なり、H (水素) が 1 で、O (酸素) が 6.5 となった。これから CB (カーボンブラック添加) という名称で、C (炭素) の含有量が増えるというよりもむしろ O (酸素) の含有量が増え、わずかに H (水素) の含有量が減ったように思われる。イオンビーム照射に対する組成の変化を元素ごとにグラフ化して図 6-37、図 6-38、図 6-39、図 6-40 に示す。

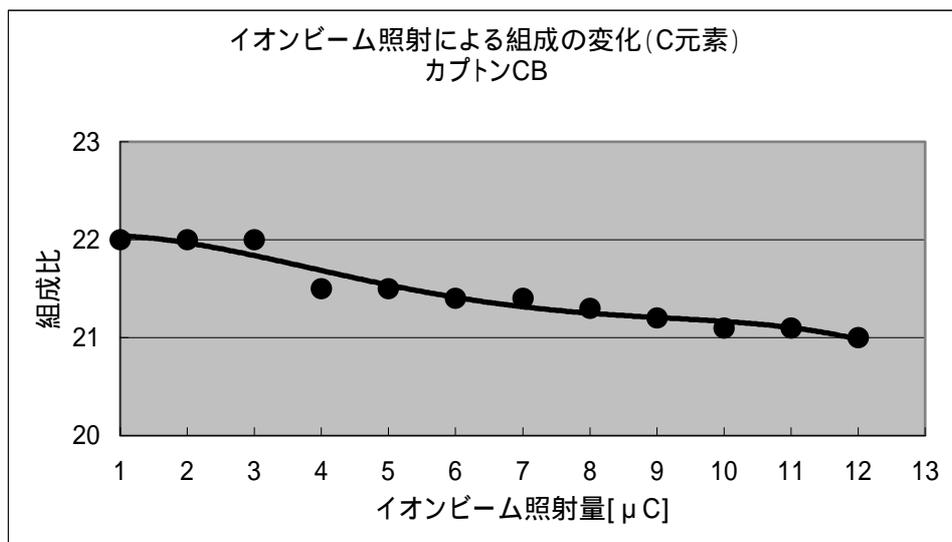


図 6-37 イオンビーム照射による組成の変化 (C 元素)

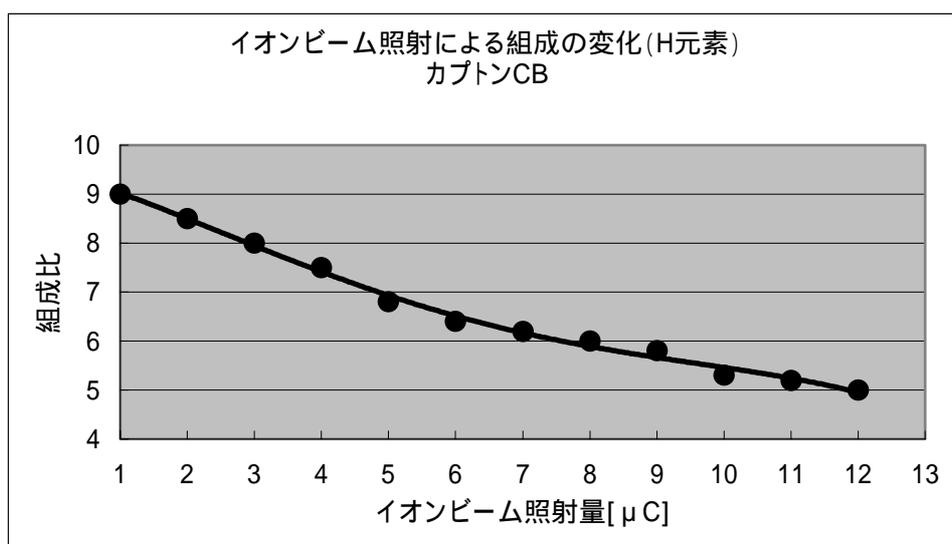


図 6-38 イオンビーム照射による組成の変化 (H 元素)

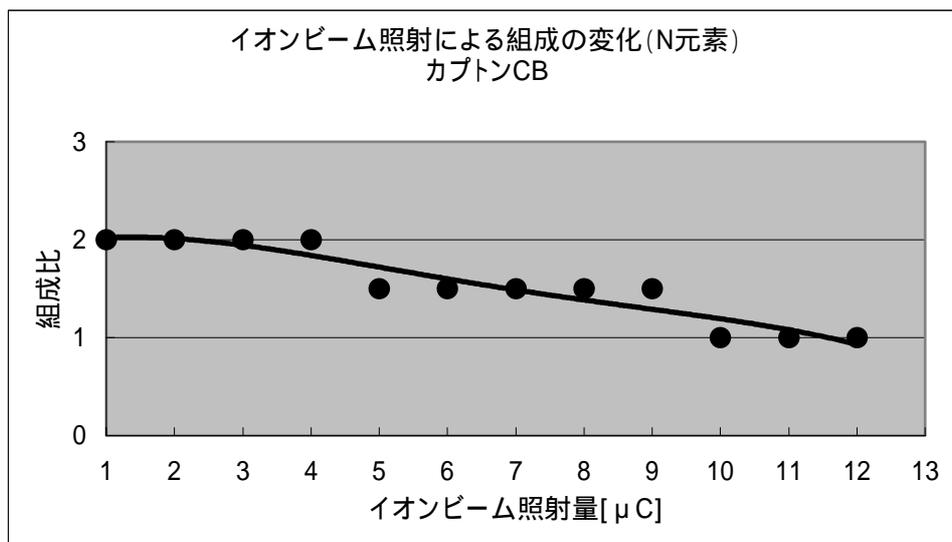


図 6-39 イオンビーム照射による組成の変化 (N 元素)

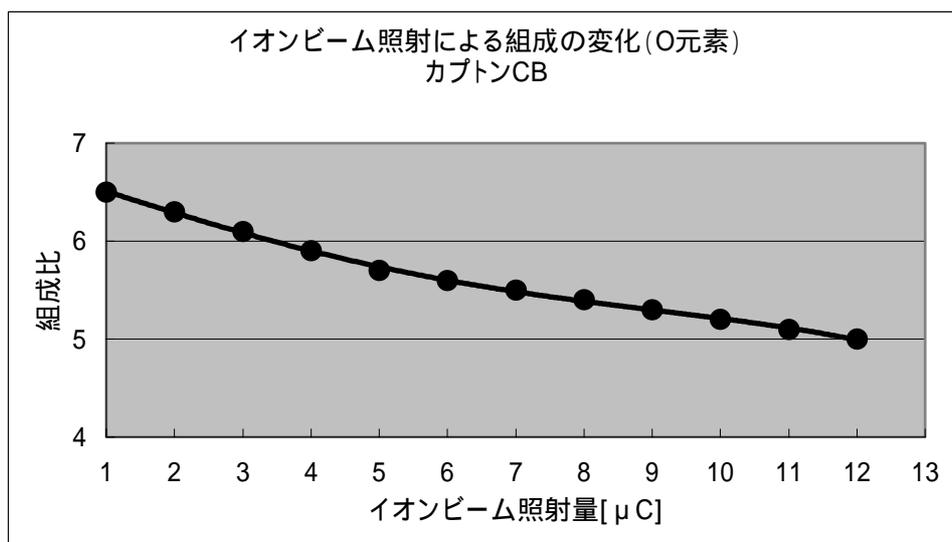


図 6-40 イオンビーム照射による組成の変化 (O 元素)

標準のカプトン H の場合と同様に、C (炭素)、N (窒素)、H (水素)、O (酸素) の組成の減衰する割合を求めるために、最初の値で規格化して 1 枚のグラフにして図 6-41 に示す。

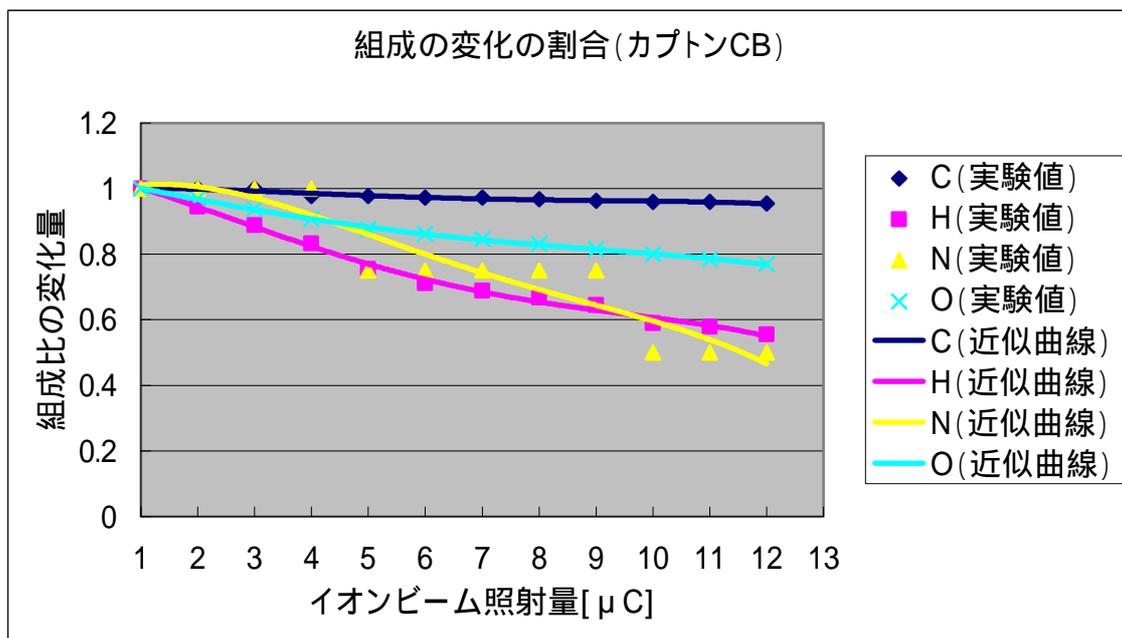


図 6-41 組成の変化の割合 (カプトン CB)

図 6-41 より C (炭素) の組成の減少は緩やかだが、標準カプトン H、カプトン EN、カプトン V に比べて O (酸素) の組成の減少は大きく、H (水素) の組成の減少も急であることがわかった。また N (窒素) に関しては、存在量が元々少ないためはっきりとはわからない。カプトン CB は標準組成と異なった組成を持ち、しかもイオンビーム照射に対して他のカプトン薄膜よりも O (酸素) の含有量の減少が著しいことが特徴である。

以上からカプトン CB (カーボンブラック添加) においては、イオンビームの照射量の増加によってどの元素の含有量も徐々に減少することがいえる。

6 - 6 カプトン CR に対するイオンビーム照射の影響

カプトン CR (コロナ放電) に対してカプトン H (標準カプトン) と同様の実験を行う。イオンビームの照射量を 1 μC から 20 μC まで 1 μC ごとに増加させた時の組成の変化について、その結果を表 6-20 に示す。各イオンビーム照射量に対する組成は、ERDA - RBS 同時測定法及び共鳴散乱 RBS 法を用いて実験とシミュレーションを比較することで求めた。

イオンビーム照射量(μC)	組成
1	$C_{22}H_{10.5}N_2O_{10}$
2	$C_{22}H_{9.9}N_2O_{10}$
3	$C_{22}H_{9.2}N_2O_{9.9}$
4	$C_{22}H_8N_1O_{9.9}$
5	$C_{21.5}H_{7.8}N_1O_{9.8}$
6	$C_{21.5}H_{7.2}N_1O_{9.8}$
7	$C_{21.5}H_{6.9}N_1O_{9.7}$
8	$C_{21.5}H_{6.5}N_1O_{9.6}$
9	$C_{21}H_{6.3}N_1O_{9.6}$
10	$C_{21}H_6N_1O_{9.5}$
11	$C_{21}H_{5.8}N_1O_{9.5}$
12	$C_{20.8}H_{5.6}N_1O_{8.8}$
13	$C_{20.8}H_{5.4}N_1O_8$
14	$C_{20.5}H_5N_1O_{8.5}$
15	$C_{20.5}H_{4.9}N_1O_{8.5}$
16	$C_{20.4}H_{4.7}N_1O_{9.3}$
17	$C_{20.4}H_{4.6}O_{9.3}$
18	$C_{20.2}H_{4.5}O_{9.2}$
19	$C_{20.2}H_{4.3}O_9$
20	$C_{20}H_4O_9$

表 6-20 イオンビーム照射による組成比の変化(カプトン CR)

カプトン CR においては、その組成はイオンビーム照射量が 1 μC の時の結果が標準組成と異なり、H(水素)が 0.5 で、O(酸素)が 10 となった。イオンビーム照射に対する組成の変化を元素ごとにグラフ化して図 6-42、図 6-43、図 6-44、図 6-45 に示す。

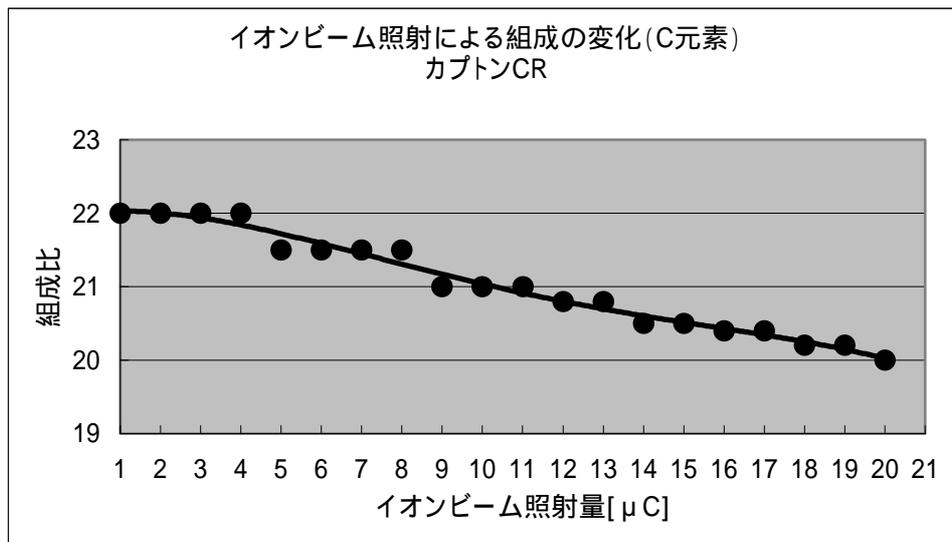


図 6-42 イオンビーム照射による組成の変化 (C 元素)

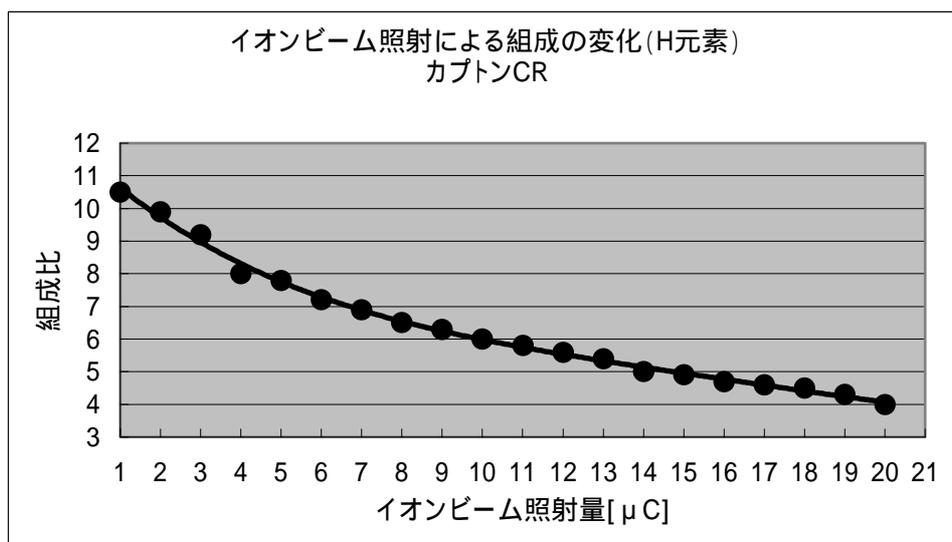


図 6-43 イオンビーム照射による組成の変化 (H 元素)

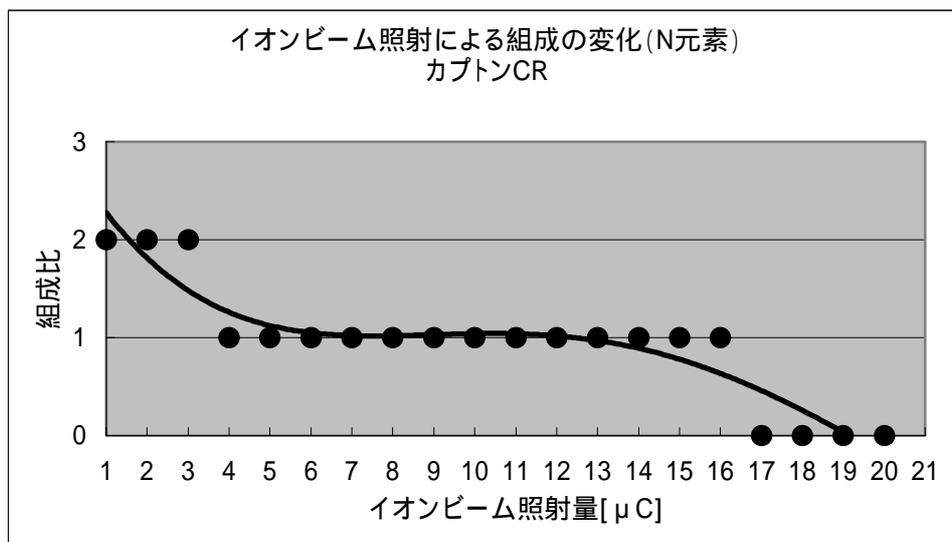


図 6-44 イオンビーム照射による組成の変化 (N 元素)

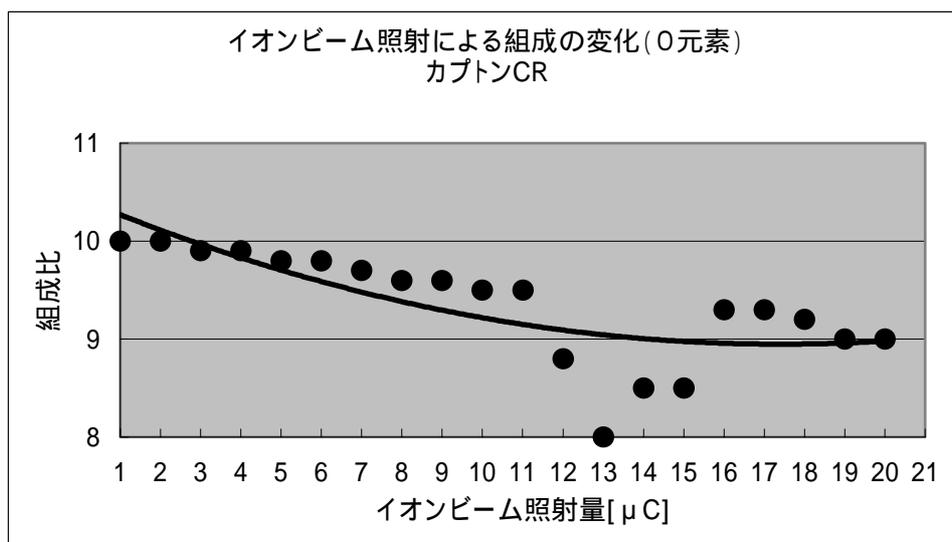


図 6-45 イオンビーム照射による組成の変化 (O 元素)

標準カプトン H の場合と同様に、C (炭素)、N (窒素)、H (水素)、O (酸素) の組成の減衰する割合を求めるために、最初の値で規格化して 1 枚のグラフにして図 6-46 示す。

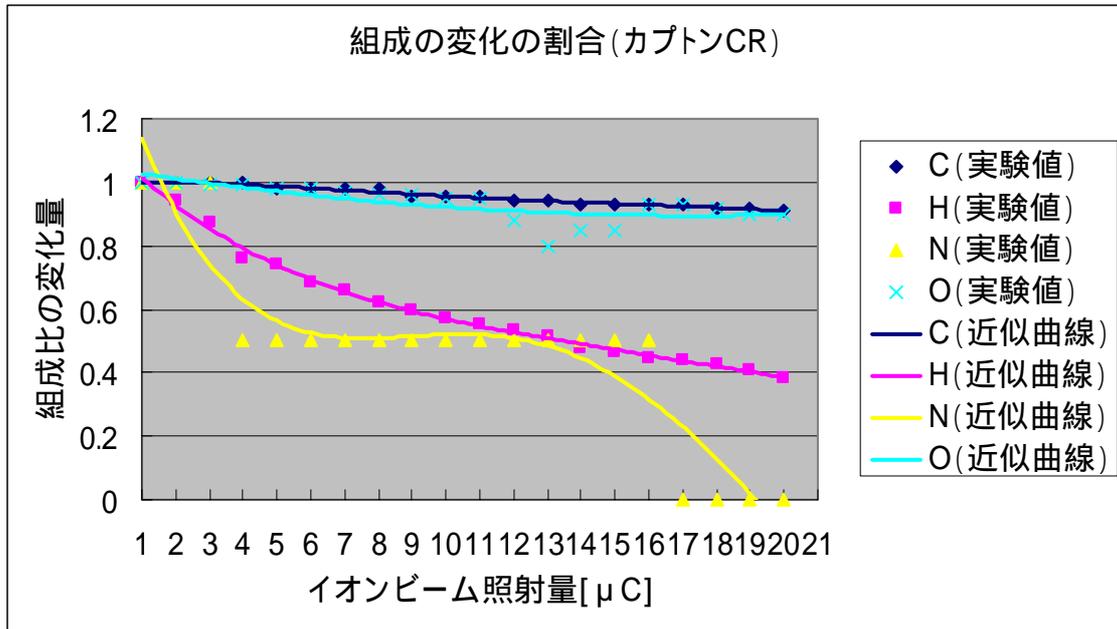


図 6-46 組成の変化の割合 (カプトン CR)

図 6-46 より C (炭素) と O (酸素) の組成の減少は緩やかだが、H (水素) の組成の減少は急であることがわかった。また N (窒素) に関しては、存在量が元々少ないためはっきりとはわからない。この傾向は標準カプトンの場合及びカプトン EN の場合とほとんど同じである。

以上からカプトン CR (コロナ放電) においては、イオンビームの照射量の増加によってどの元素の含有量も徐々に減少することがいえる。

6 - 7 カプトン MT に対するイオンビーム照射の影響

カプトン MT (アルミナ添加) に対してカプトン H (標準カプトン) と同様の実験を行う。このとき、C の組成が他の膜と同様の 22 だとシミュレーションとあわないので (図 6-47 参照) 合うように組成を調整した結果 12 になった (図 6-48 参照)。その際カプトン MT がアルミナ添加と記載されているので Al (アルミ) や酸素の組成を増やしてシミュレーションを行う等の試行錯誤を行う。Al や酸素の調整ではどうしても実験結果を再現することができなかったので、シミュレーションが一番実験を再現した組成 $C_{12}H_6N_2O_6$ (この時の実験とシミュレーションのスペクトルを図 6-48 に示す) からのイオンビーム照射に対する組成の変化を求めることにした。イオンビームの照射量を $1\mu C$ から $20\mu C$ まで $1\mu C$ ごとに増加させた時の組成の変化について、その結果を表 6-21 に示す。

各イオンビーム照射量に対する組成は、ERDA - RBS 同時測定法及び共鳴散乱 RBS 法を用いて実験とシミュレーションを比較することで求めた。

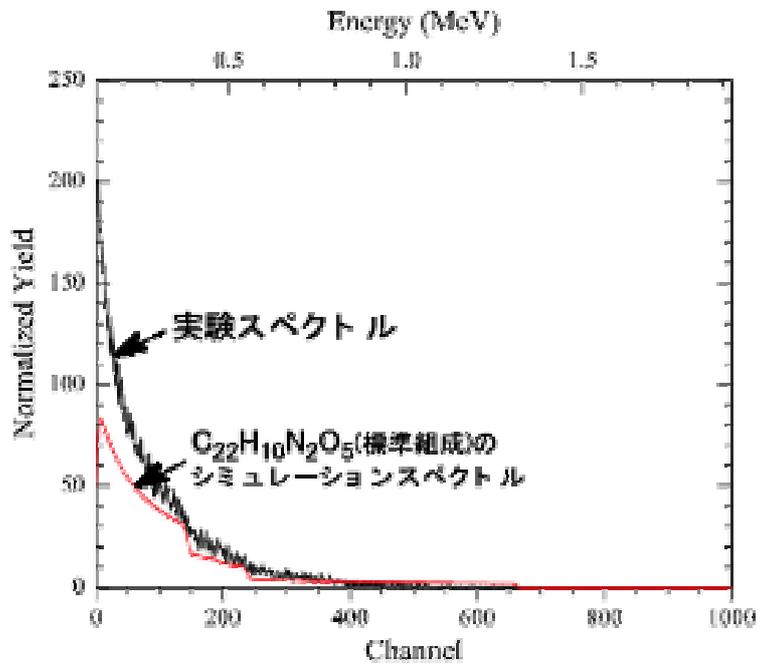


図 6-47 C の存在量を 22 にした時のスペクトル

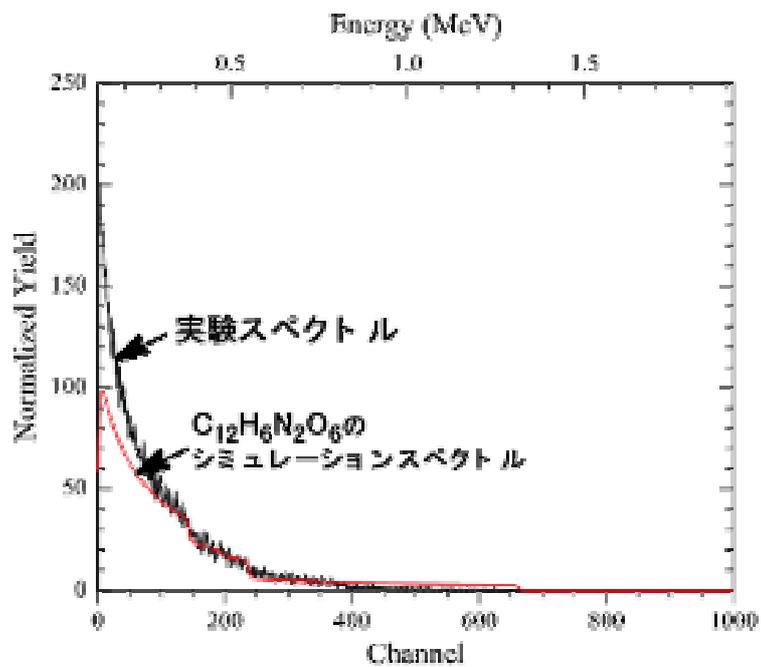


図 6-48 C の存在量を 12 にした時のスペクトル

イオンビーム照射量(μC)	組成
1	C ₁₂ H ₆ N ₂ O ₆
2	C ₁₂ H _{5.5} N ₂ O ₆
3	C ₁₂ H ₅ N ₂ O ₆
4	C ₁₂ H _{4.5} N ₂ O ₆
5	C _{11.5} H ₄ N ₁ O _{5.5}
6	C _{11.5} H _{3.6} N ₁ O _{5.5}
7	C _{11.5} H _{3.5} N ₁ O _{5.5}
8	C _{11.5} H _{3.4} N ₁ O _{5.5}
9	C ₁₁ H ₃ N ₁ O _{5.5}
10	C ₁₁ H ₃ N ₁ O ₅
11	C ₁₁ H _{2.8} N ₁ O ₅
12	C ₁₁ H _{2.6} N ₁ O ₅
13	C _{10.5} H _{2.4} N ₁ O _{4.5}
14	C _{10.5} H _{2.4} N ₁ O _{4.5}
15	C _{10.5} H _{2.3} N ₁ O _{4.5}
16	C _{10.5} H _{2.1} N ₁ O _{4.4}
17	C ₁₀ H ₂ O _{4.3}
18	C ₁₀ H _{1.9} O _{4.2}
19	C ₁₀ H _{1.8} O _{4.1}
20	C ₁₀ H _{1.8} O ₄

表 6-21 イオンビーム照射による組成比の変化(カプトン MT)

カプトン MT においては、その組成はイオンビーム照射量が 1 μC の時の結果が標準組成と異なり、C(炭素)が 12 で、H(水素)が 6、O(酸素)が 6 であることがわかった。イオンビーム照射に対する組成の変化を元素ごとにグラフ化して図 6-49、図 6-50、図 6-51、図 6-52 に示す。

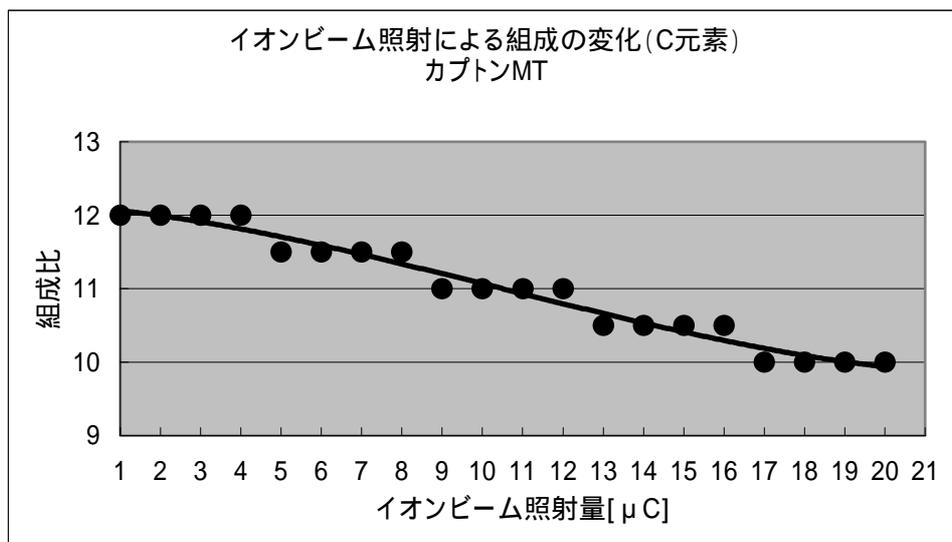


図 6-49 イオンビーム照射による組成の変化 (C 元素)

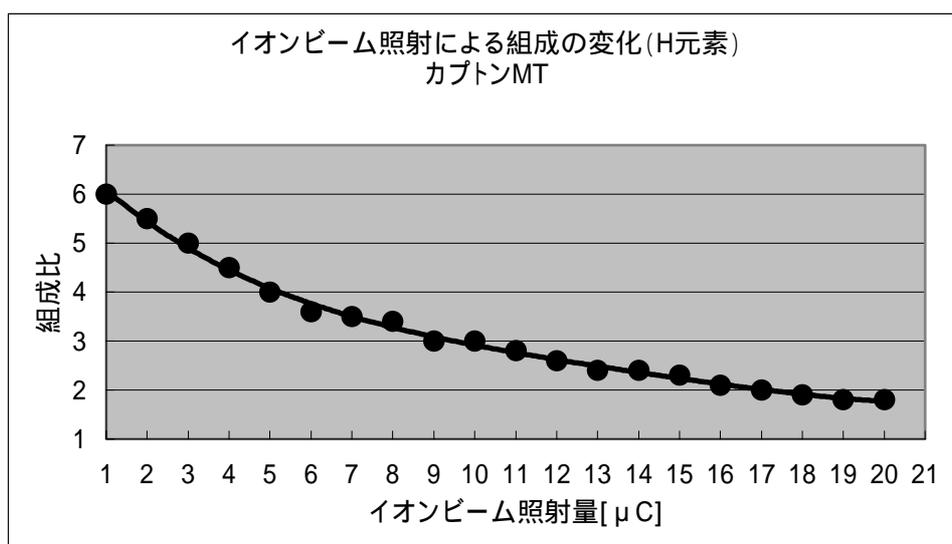


図 6-50 イオンビーム照射による組成の変化 (H 元素)

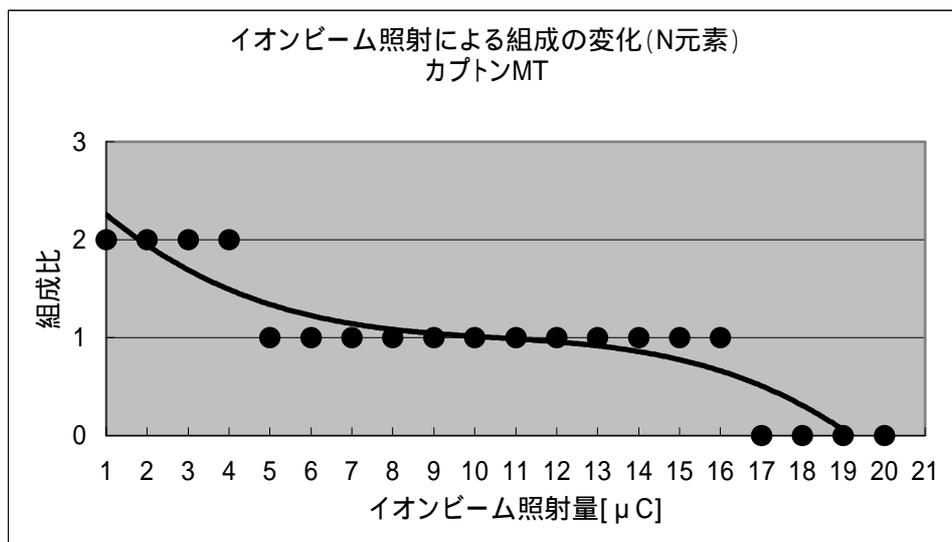


図 6-51 イオンビーム照射による組成の変化 (N 元素)

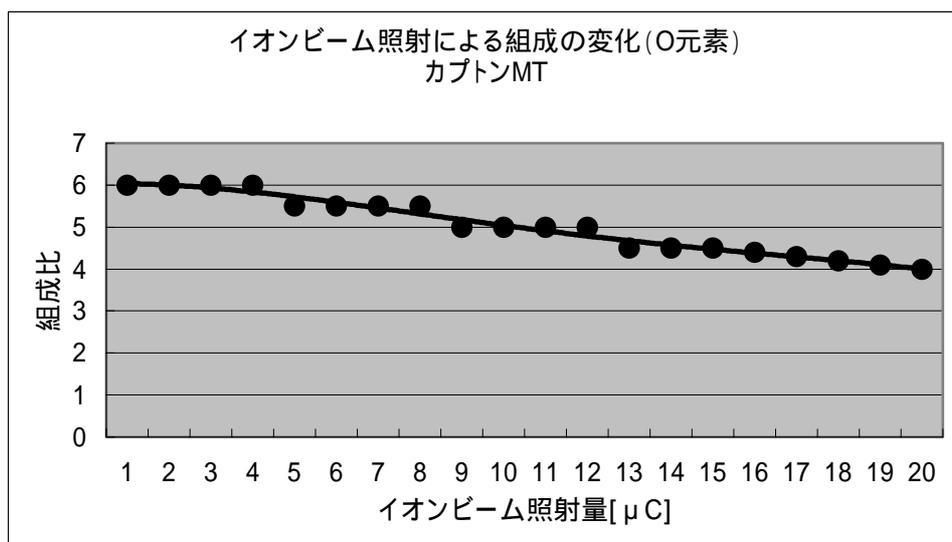


図 6-52 イオンビーム照射による組成の変化 (O 元素)

標準のカプトンの場合と同様に、C (炭素)、N (窒素)、H (水素)、O (酸素) の組成の減衰する割合を求めるために、最初の値で規格化して 1 枚のグラフにして図 6-53 に示す。

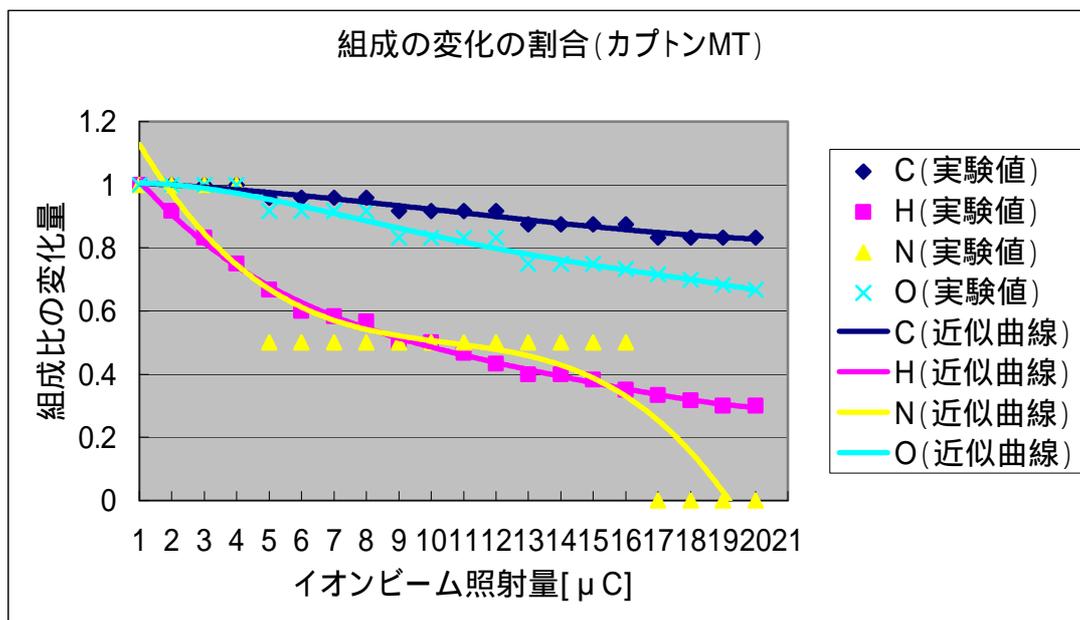


図 6-53 組成の変化の割合 (カプトン MT)

図 6-53 より元々少ない C (炭素) の含有量の減少も他のカプトン薄膜に比べて激しく、O (酸素) や H (水素) の組成の減少も急である。N (窒素) に関しては、存在量が元々少ないためはっきりとはわからない。カプトン MT は他のカプトン薄膜に比べてイオンビーム照射に弱く、その組成を大きく変えていくことが特徴である。

以上からカプトン MT (アルミナ添加) においては、イオンビームの照射量の増加によってどの元素の含有量も比較的急激に減少し、他のカプトン薄膜よりも早く炭素化することがわかった。

6 - 8 膜の種類とビーム照射に対する考察

6 - 2 節から 6 - 7 節まで 6 種類のカプトン薄膜に対してそれぞれイオンビーム照射量に対する膜の組成の変化を調べて来た。ここではイオンビーム照射に対するカプトン薄膜間の違いについて比較・検討する。

図 6-54、図 6-55、図 6-56、図 6-57 に C (炭素)、H (水素)、N (窒素)、O (酸素) の各元素別に、カプトン H、カプトン EN、カプトン V、カプトン CB、カプトン CR、カプトン MT のそれぞれの膜に対するイオンビーム照射時の組成への影響を示す。図 6-54 が C (炭素) 元素に対するもの、図 6-55 が H (水素) 元素に対するもの、図 6-56 が N (窒素) 元素に対するもの、図 6-57 が O (酸

素) 元素に対するものである。

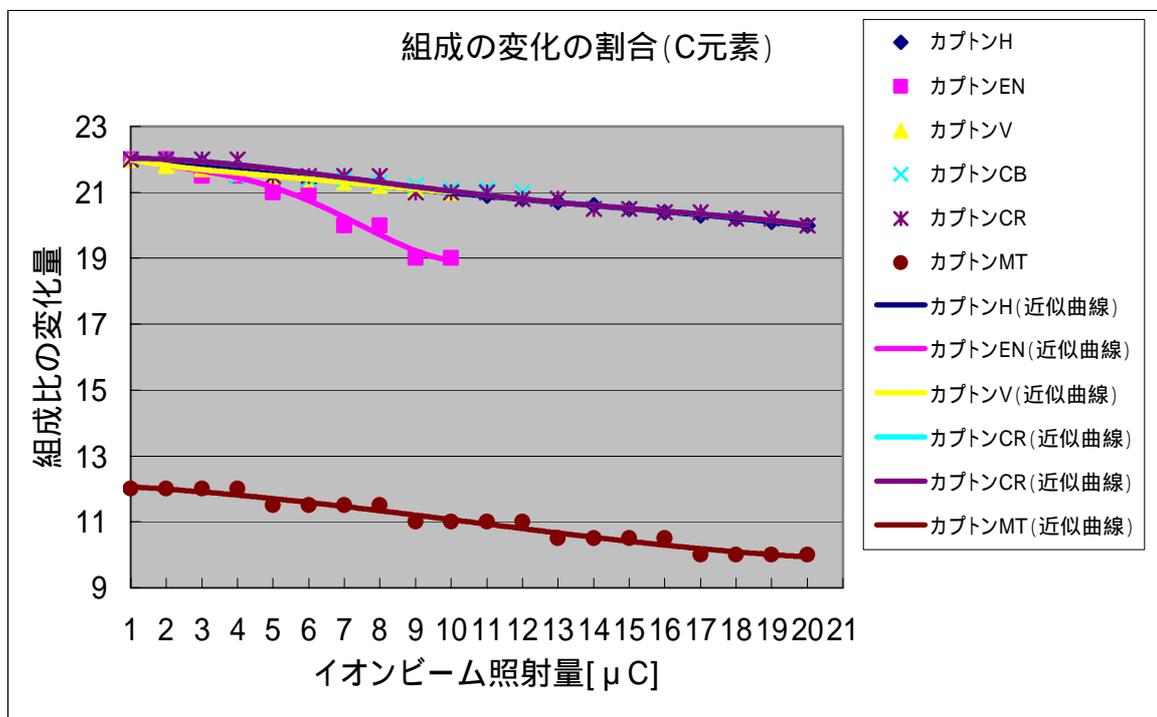


図 6-54 組成の変化の割合 (C 元素)

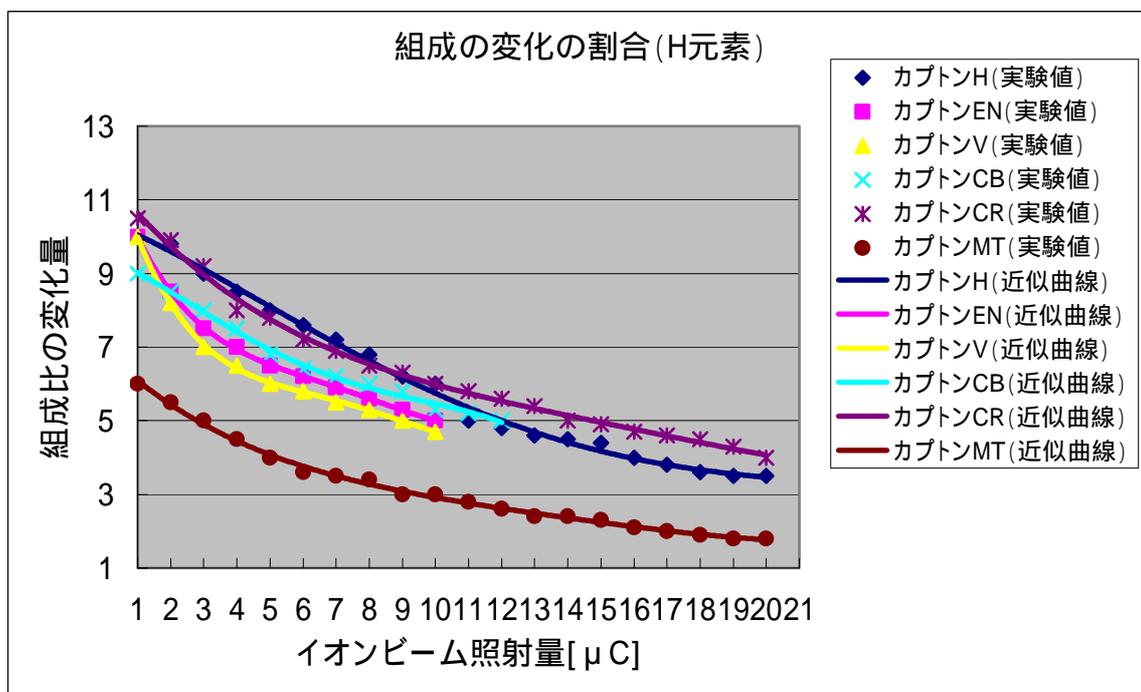


図 6-55 組成の変化の割合 (H 元素)

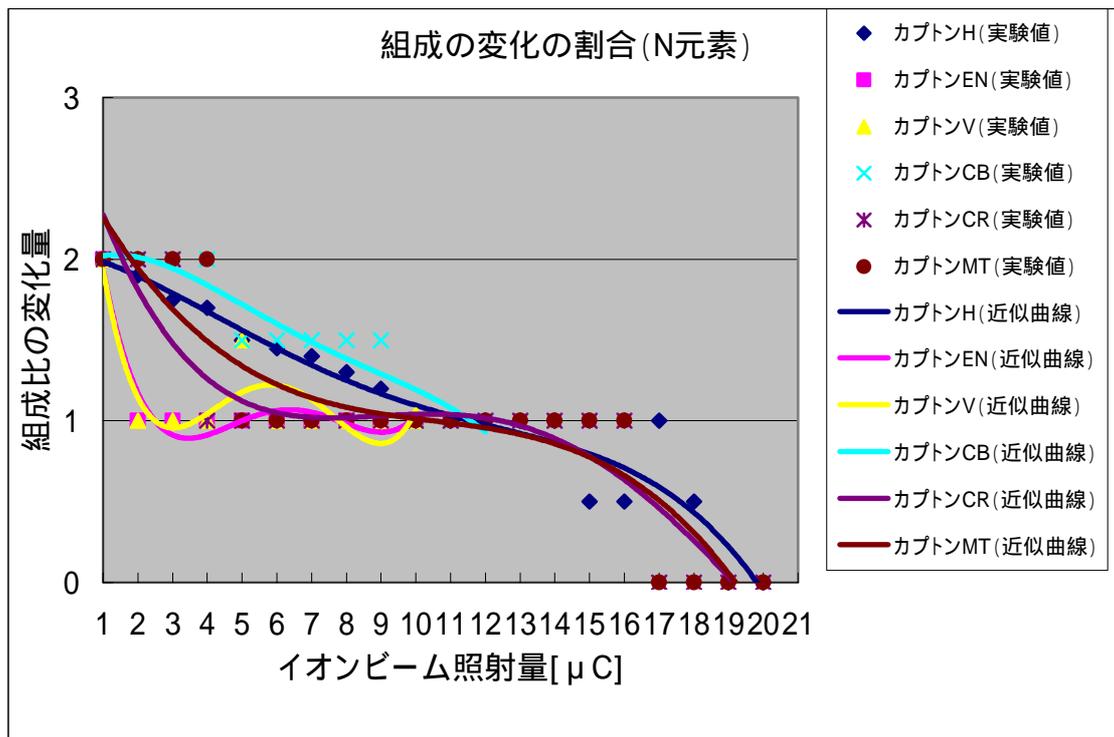


図 6-56 組成の変化の割合 (N 元素)

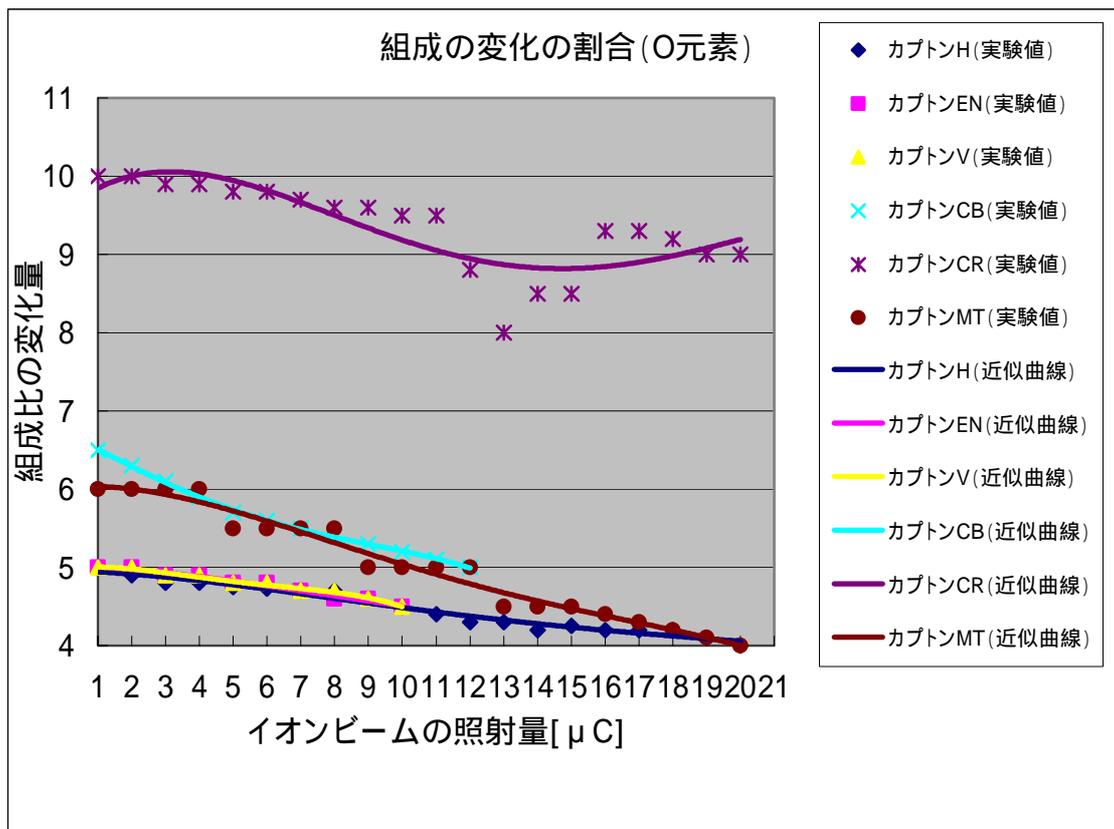


図 6-57 組成の変化の割合 (O 元素)

図 6-54 からイオンビーム照射に対する炭素元素の存在量の変化は、カプトン EN を除きほぼ同じ様に減少していることがわかる。カプトン MT において最初に薄膜に含まれていた炭素の量が少ないことは不思議であるが、RBS のスペクトルから標準組成の炭素量では実験を再現しないことは既に 6 - 7 節で述べた通りである。いずれにしてもカプトン MT まで含めてイオンビーム照射に対する炭素元素の存在量の変化は、カプトン EN を除きほぼ同様であることから、炭素はカプトン薄膜の種類（これは主として作製法の違いに起因すると思われる）によらずに同様であることが言え、イオンビーム照射が薄膜に及ぼす効果が明確にはわからないものの、一種の熱的なものであるとすると炭素と他の元素の結合の形態はそれ程違いがないのかも知れない（炭素は有機化合物では構造の骨格をなすので、それ程イオンビーム照射に関して違いが現れないのかも知れない）。それに対してカプトン EN は異種モノマー混合と記載されているが、炭素元素の結合の仕方が他の種類のカプトン薄膜とは異なっているのかも知れず、その結果がイオンビーム照射に対して“もろい”という結果を与えたのかも知れない。

次にイオンビーム照射に対する水素元素の存在量の変化についてであるが、

これは図 6-55 を見ればわかる通り、カプトン薄膜の種類によらずほぼ一様な組成減少を引き起こしており、いずれの場合においても $10\mu\text{C} \sim 12\mu\text{C}$ の照射でほぼ半分に、 $20\mu\text{C}$ の照射ではほぼ 40% になっていることがわかる。先程の炭素の存在量の変化に比べると、水素の場合は含有量が大きく減少しており、このままイオンビームを照射し続けると、水素が一方向的に脱離していくことが考えられる。この時の酸素の挙動に関しては後で説明する。

続いてイオンビーム照射に対する窒素元素の存在量の変化についてであるが、これは一応図 6-56 に示してあるが、今回の実験においてははっきりわからないのがこの元素の挙動である。今回用いた RBS 法というものは簡単に組成の深さ分析ができる特徴があるものの、いくつかの元素に関してはあまり感度が良いとは言えず、今回の実験においては窒素元素に対する感度不足という結果になった（第 5 章参照）。従って窒素元素に関しては、イオンビームの照射と共に多分存在量が減少しているであろうとしかいえない。カプトン薄膜間の違いに関しても明確なことはわからなかった。窒素元素に対しては窒素の共鳴散乱という手法で感度を向上させることができるが、これは今後の課題とする。

最後にイオンビーム照射に対する酸素元素の存在量の変化についてであるが、この結果を図 6-57 に示す。酸素元素の存在量に関しては、共鳴散乱 RBS 法を用いることによって他の元素よりも高感度で、恐らく最も感度良く分析できており（感度は次が水素元素で、炭素元素、窒素元素と続く）、結果もカプトン CR における $11\mu\text{C} \sim 15\mu\text{C}$ のイオンビーム照射に対するバラつきは完全には説明できないものの、この実験がイオンビームを照射することによって始めてデータを得ることができ、しかもそのイオンビームの照射の影響を調べるといふ種類のものであるため、実験スペクトルを得るために照射しているビーム量が最小限であることに起因するかも知れない。いずれにしても元々酸素含有量の多いカプトン CR ではイオンビーム照射によってそれ程酸素含有量が減少しないものの、他の種類のカプトン薄膜は比較的多くの酸素原子が脱離しており、 $20\mu\text{C}$ のイオンビーム照射で酸素含有量は約 70% 程度になっている。このことから酸素は水素に次いでその含有量が減少し、脱離の過程で一部分は H_2O （水分子）の形になっていると推測される。そして元々の構造において H_2O （水分子）のユニットに近い部分が存在すればする程、水素や酸素の脱離が著しいのではないかと想像している。

以上のことから、ERDA 法を較正するための水素に関する標準試料という観点で見れば、1) 水素の組成又は含有量が明確に分かっていること及び、2) イオンビーム照射に対して含有量の変化が少なく照射に強いことの 2 点が必要条件となり、これを満たす一番適当な試料としては標準のカプトン H 又はカプトン V であるといえる。

第 7 章 結論

本研究ではまず ERDA 法を習得することから始め、本学のイオンビーム加速器で ERDA 法を利用できる様に ERDA 法を構築した。その上で実際に ERDA 法を用いて水素の含有量の定量分析を行った。修士論文はこの一連の実験の流れに沿って記述してある。まず第 3 章で ERDA 法の原理を学び、ラザフォードの公式から外れる水素の反跳断面積をシミュレーターに導入した。第 4 章ではシミュレーションをフルに活用することによって、最適な ERDA 配置の条件(入射エネルギー 1.522MeV、反跳角 15°、入射角 80°、Al の吸収膜の厚さ 5 μm)を求めた。これによって実際に ERDA 法を用いて水素含有量の深さ分析が行えるようになった。

もう一つのテーマとして、第 5 章で ERDA - RBS 同時測定法の開発を行った。また第 6 章でこの ERDA - RBS 同時分析法及び共鳴散乱 RBS 法の応用として、カプトン薄膜 6 種類に対するイオンビーム照射損傷の分析を行った。それぞれのカプトン薄膜に対する照射損傷の効果を考察し、6 - 8 節にまとめたが自分なりにとても興味深いものであった。

以上の実験を通して、水素元素の分析を含めた高速イオンビームを用いた材料の組成分析というテーマは一通り実施できたと考えている。

参考文献

- 1) Wei-Kan Chu, James W. Mayer, Marc-A. Nicolet 『Backscattering Spectrometry』 (Academic Press, New York, 1978)
 - ・・・内容は英語で書かれているが、RBS法の標準テキストであり、RBS法全般について詳しく書かれている。本論文では主に第3章にてRBS法の原理等を学ぶために用いた。
- 2) Jorge Tirira, Yves Serruys and Patrick Trocellier 『Forward Recoil Spectrometry』 (Plenum Press, New York, 1996)
 - ・・・内容は英語で書かれているが、ERDA法について詳しく書かれている。本論文では主に第3章にてERDA法の原理等を学ぶために用いると共に、ラザフォードの式から外れた反跳断面積を求める時に用いた Tirira の値もこの本から引用した。一部分を日本語に訳したが、訳に大変手間取った。
- 3) 綿森道夫 『大阪大学工学部博士論文』 (1990)
 - ・・・RBS法について書かれている。内容が日本語で書かれているのでRBS法の取り掛かりの勉強に用いた。中でも付録にRBS法の原理について詳しく書かれており、本論文では主に第3章にてRBS法の原理(散乱断面積等を含む)を学ぶために用いた。
- 4) 寺崎順子 『大阪大学卒業論文』 (1998)
 - ・・・RBS法について書かれている。中でも共鳴散乱の説明がわかりやすく、本論文では主に第3章にて共鳴散乱法を学ぶために使用した。
- 5) 庄野利之, 脇田久伸編著 『入門機器分析化学』 (三共出版 1990)
 - ・・・いろいろな分析法について書かれてある。本論文では主に第1章にて他の水素分析の手法を調べるため用いた。
- 6) 寺崎順子和訳 『Rump/Genplot マニュアル』 (CGS社発行)
 - ・・・本論文で使用しているシミュレーションソフトの使い方の和訳(原本は英語)。シミュレーションソフトを使用する際に頻繁に参考にした。
- 7) Web&HP 研究会編著 『Fireworks3 Web 画像作成スーパーテクニック』 (ソーテック社 2000)
 - ・・・本論文中の図(グラフを除く)を作成する際に使用した Fireworks の使い方について書かれている。Fireworks を使用する際に参考にした。

謝辞

今回の研究と論文の作成にあたり、終始丁寧なご指導とご教示を賜りました高知工科大学大学院電子・光エレクトロニクスコース綿森道夫助教授に深い感謝の意を表します。本論文は綿森道夫助教授のおかげで完成したといっても過言ではありません。

高知工科大学大学院電子・光エレクトロニクスコース在学中にご指導を賜った原央コース長に心から感謝致します。

また高知工科大学大学院電子・光エレクトロニクスコース在学中、本研究の実験遂行、各過程で終始ご厚意、ご協力を頂きました高知工科大学大学院電子・光エレクトロニクスコース、河津哲教授・成沢忠教授・河東田隆教授・神戸宏教授・矢野政顕教授・畠中兼司教授・平木昭夫教授・平尾孝教授・山本哲也教授、八田章光助教授・野中弘二助教授・橘昌良助教授・高村禎二助教授、武田光由実験講師、西田謙助手の方々には重ねて感謝の意を述べさせていただきます。特に河津哲教授には折にふれいろいろな助言を頂きました。

そして本研究を遂行するにあたり細部にわたり実験にご協力いただいた、高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻電子・光エレクトロニクスコース金子哲弥氏に感謝いたします。

最後になりましたが、第 6 章でカプトン薄膜を分析するにあたり、カプトン薄膜を提供して頂きました東レ・デュポン社の三宅隼氏にも重ねて感謝致します。