

水素と他元素の同時分析法の構築とその応用 (マイクロ真空管の評価・分析のために)

綿森道夫

高知工科大学工学部

〒 782-8502 高知県香美郡土佐山田町宮ノ口 185

E-mail : watamori.michio@kochi-tech.ac.jp

要約：ハイテク・リサーチ・センタープロジェクトの一環として、電子・光システム工学科においてワイヤレス通信素子の研究を行っているが、綿森の担当は八田教授とともにマイクロ真空管の試作と評価を行うことである。八田教授がマイクロ真空管の試作を担当し、綿森が評価を担当している。本研究では、強誘電体薄膜の水素含有量を測定するために開発した手法を従来のラザフォード散乱法と組み合わせ、同時分析を可能としたのでこれを紹介し、その手法の適用例として大変興味深い結果であるカプトン薄膜に対するイオンビーム照射損傷の分析について述べる。

Abstract : The contribution to the High-tech research center project in our group is to analyze a prototype of a micro-tube which will be fabricated by Prof. Hatta's group. This year, we have combined two methods of hydrogen analysis called for ERDA and other elemental analysis called for RBS both using high-energy ion beam. The application to the analysis of ion beam irradiation to the Kapton films using the combined method is also demonstrated. The result is very interesting.

1. はじめに

ハイテク・リサーチ・センタープロジェクトの一環として、本学電子・光システム工学科の八田教授とマイクロ真空管の試作とその評価をテーマとしてあげ、研究を実施している。八田教授は長年ダイヤモンド薄膜の製膜に携わり、しかもプラズマ加工の権威であるので、マイクロ真空管の試作をお願いし、綿森は主として高速イオンビームを用いた評価を担当している。イオンビームは直径が通常で 1mm 程度で

あり、電界と磁界をかけて絞ることによってミクロン程度の直径までその径を細くすることができるが、現状では予算の関係上直径 1mm のビーム領域における平均的な情報しか得られない。しかしながら加工したマイクロ真空管全体の表面から内部における組成の情報が得られれば、それによって加工の精度が把握できるのみならず、加工における選択性といったような効率的な加工をサポートする知見が得られる可能性が生じる。プラズマ処理によって加工したマ

マイクロ真空管を電子顕微鏡でその形状を見るのみでなく、材料的な見地から試作したマイクロ真空管の電氣的な特徴との相関を見ることは、テラヘルツ波発振をめざす真空管の試作にとって重要であることは間違いない。プラズマ加工によって加工面の精度と強度を最も支配する元素を1つあげるとすると、それは水素元素であり、この元素を分析できる手法を開発することが、本研究遂行上必要不可欠である。そこで、本研究においては強誘電体の分析のために新たに構築した高速イオンビームを用いた水素分析法を、従来の水素とヘリウム以外の元素が測定可能なラザフォード散乱法（RBS法）と組み合わせ、同時分析が可能となるような手法を構築したので、これを紹介する。その上で、このERDA-RBS（水素分析法のことをERDA法という）同時分析法を用いて、カプトン薄膜にイオンビームを照射した際に引き起こされる損傷について、組成の変動から何が起きたかを明らかにしている。この研究について紹介する。これらの事実が積み重なって、より効率的なマイクロ真空管が生み出されると考えている。

2. ERDA-RBS 同時分析法の構築

本研究ではERDA-RBS同時分析法を構築することを目的とする。本紀要の別のところで水素分析法であるERDA法の構築を紹介したが、このERDA法では水素の分析しかできない。従来本学で行われていたRBS法では、水素以外の元素は測定できるが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測定とRBS測定を同時に行う必要がある。幸いにおいてERDA法とRBS法では、お互いの測定器の配置条件（幾何学的条件）が重ならず、それぞれの検出系を用意して1つの真空チェンバー内に導入できる。その結果、コンピュータを用いたデータ収集システムを変更すれば、2つのスペクトルが同時に収集でき、結果としてERDA-

RBS同時測定が可能となる。このようにして構築したERDA-RBS同時測定法の模式図を図1に示す。図1に示すように、試料の前方と後方の両方に粒子の検出器であるSSDを取り付けて測定を行う。図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。

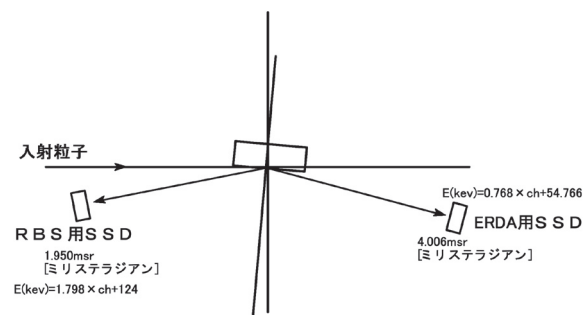


図1 ERDA-RBS同時測定法の模式図

ここで用いたカプトン膜は東レ・デュポン社より提供していただいた標準のカプトン膜である。これをカプトンHと呼ぶ。そのときの実験スペクトルとシミュレーションを図2、図3に示す。

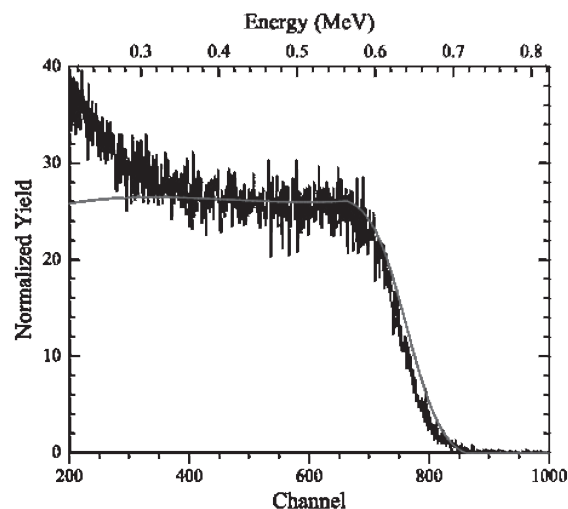


図2 カプトンHに対するERDA-RBS同時測定時のスペクトル (ERDA)

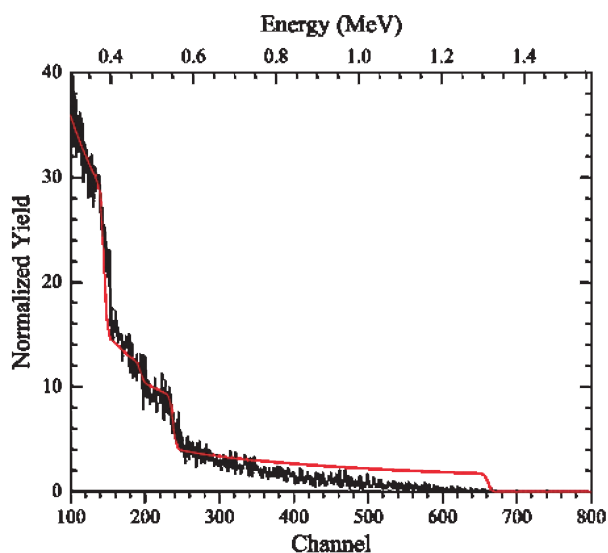


図3 カプトンHに対するERDA
ーRBS同時測定時のスペクトル (RBS)

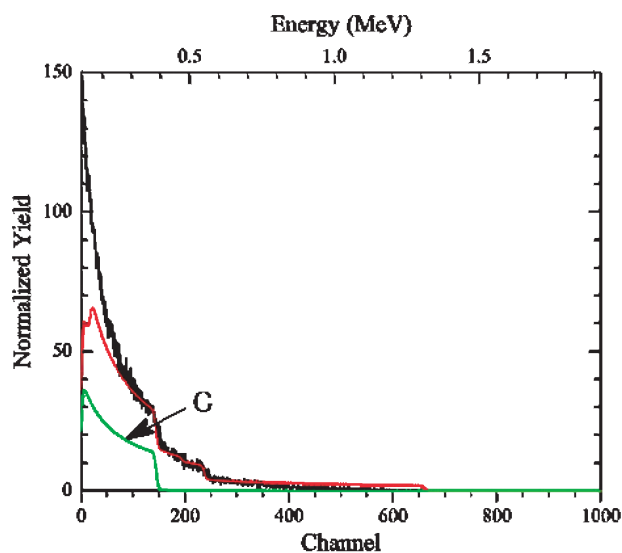


図4 標準組成時におけるスペクトルに及ぼす
炭素成分の寄与

ここで用いたシミュレーションではERDA、RBSとも同じ組成を仮定しており、両者でスペクトルとシミュレーションが一致しており、同時分析が実際にスペクトルが得られることで測定可能であるのみならず、シミュレーションまで含めて機能していることがわかる。次にERDA、RBSのスペクトルからどの程度の精度が得られるかを調べるわけであるが、ERDAのスペクトルについては別の記述を参考にしていただくことにして、本稿ではRBSのスペクトルについてのみ考察することとする。まずC(炭素)の存在量を変えた場合の識別能力について考察する。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からわかった。

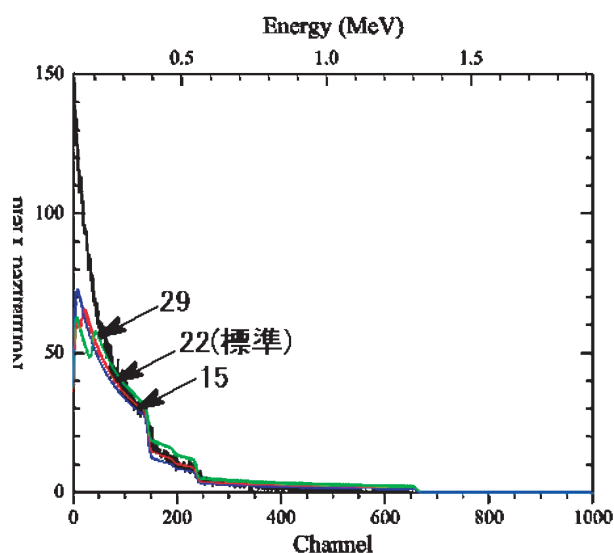


図5 炭素の存在量変化に対するスペクトルの変化

次にN(窒素)に対して存在量を変えた場合の識別能力について考察する。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、 $+5$ 以上存在量が変わると識別できることが図7からわかった。

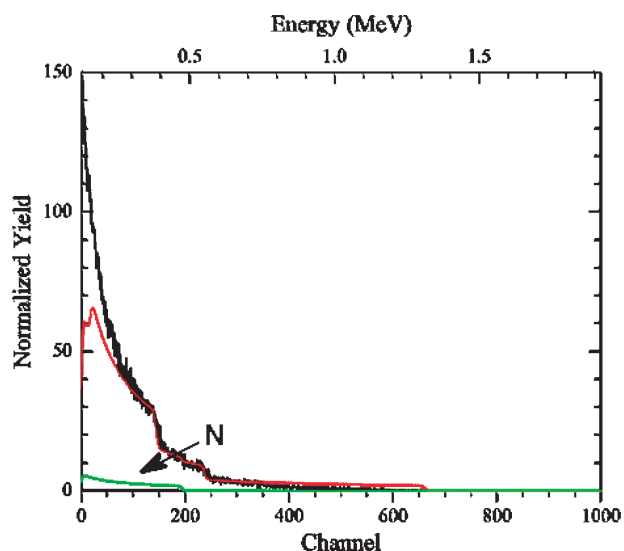


図6 標準組成時における
スペクトルに及ぼす窒素成分の寄与

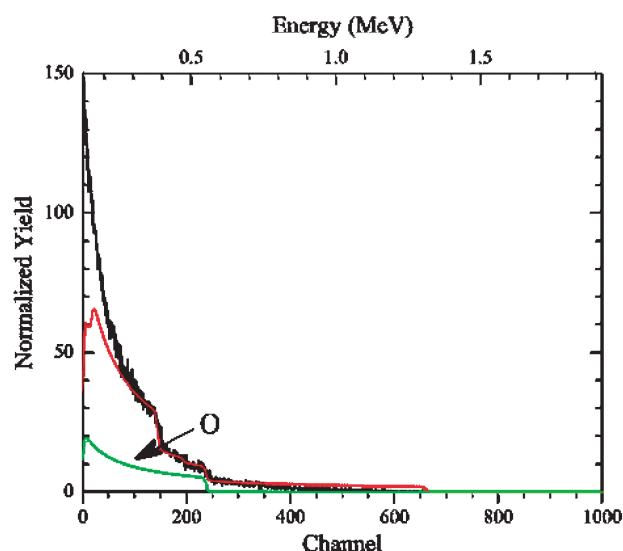


図8 標準組成時における
スペクトルに及ぼす酸素成分の寄与

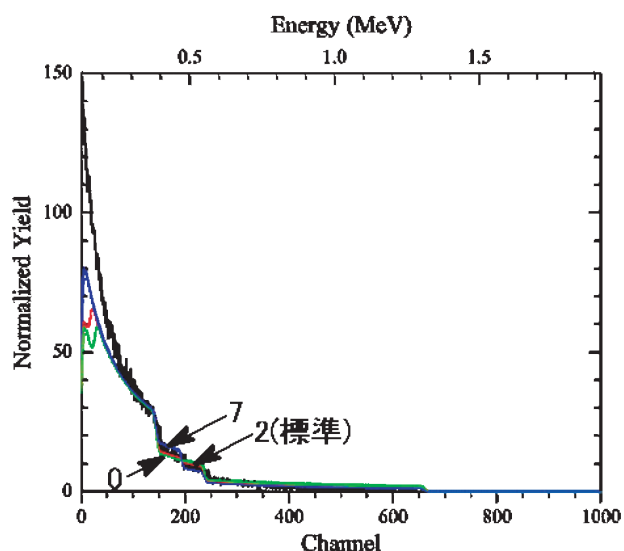


図7 窒素の存在量変化に対するスペクトルの変化

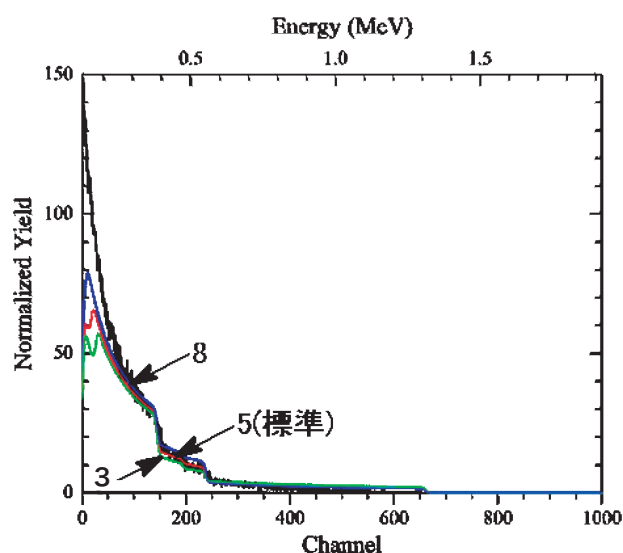


図9 酸素の存在量変化に対するスペクトルの変化

次にO（酸素）に対して存在量を変えた場合の識別能力について考察する。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以上存在量が増減すると識別できることが図9からわかった。

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 Åであることもわかった。

次に、酸素の検出感度を上げる為に、カプトンHに対して共鳴散乱法を用いてスペクトルを測定した。共鳴散乱法は酸素を感度よく測定する方法で、本学においては綿森がイオンビーム加速器に適用することに成功し、現在高感度酸素分析が行える環境にある。

図 10 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り一致が見られこの構造が適していることがわかる。

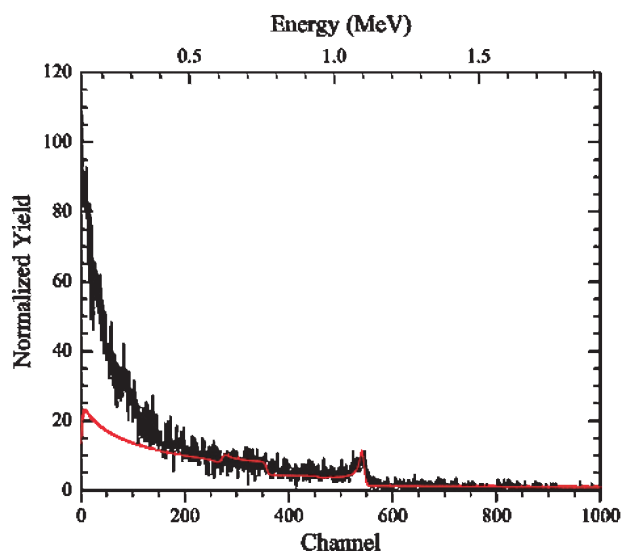


図 10 入射エネルギー 3.041MeV の場合の共鳴散乱 RBS スペクトル

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（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 7～8keV 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 $\pm 1\text{keV}$ 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 11 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 12 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。

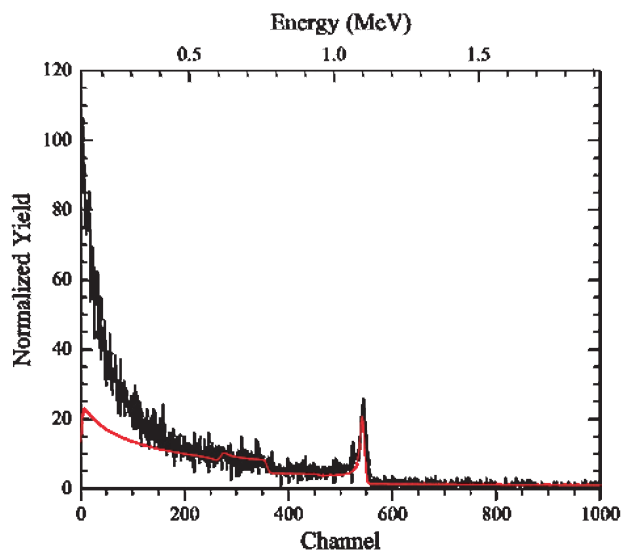


図 11 入射エネルギー 3.050MeV の場合の共鳴散乱 RBS スペクトル

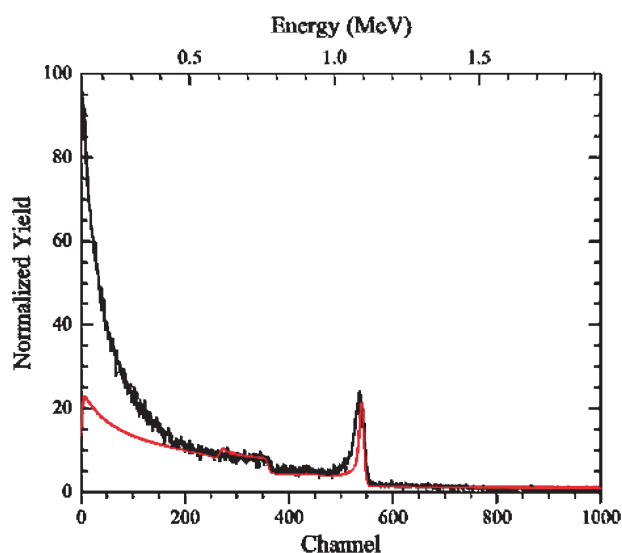


図 12 入射エネルギー 3.060MeV の場合の共鳴散乱 RBS スペクトル

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している。

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。酸素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 13 の矢印で表わされる部分で表わされ、標準の組成から -1 、 $+1.5$ 以上存在量が増加すると識別可能であることが図 14 からわかった。

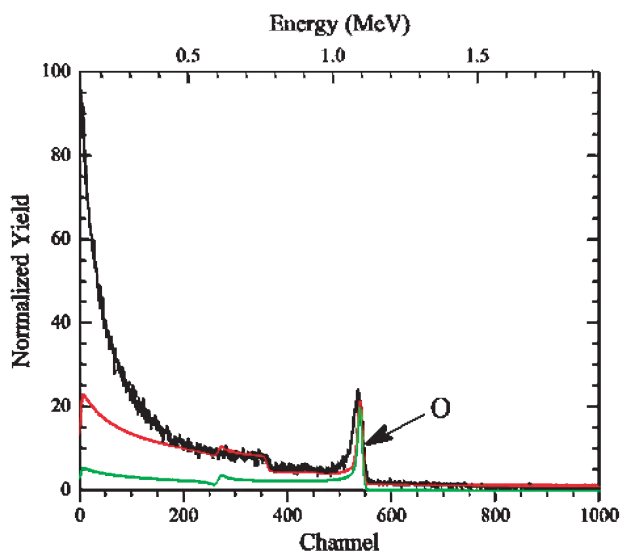


図 13 標準組成時における酸素成分が共鳴散乱スペクトルに及ぼす寄与

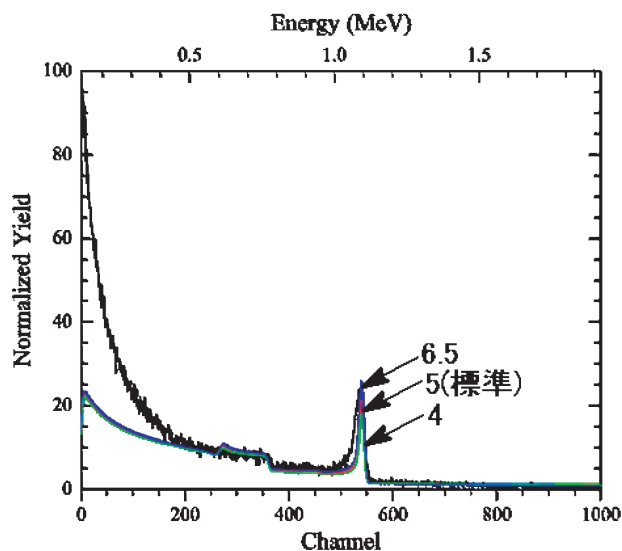


図 14 酸素の存在量が増加した時のシミュレーションスペクトルの変化

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 法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、O(酸素)によって決定され 5700 Å でまで測れることがわかった。

この節では 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。

3. 炭素化合物薄膜へのイオンビーム照射損傷の評価

本研究では炭素化合物膜としてベンゼン環を形成するグラファイトの変形であり、酸素と窒素を含むカプトン薄膜を選んだ。この膜の構造は、PMDA (pyromellitic acid dianhydride) と ODA (4,4'-oxydianiline) の合成物 PMDA -

ODA の構造になるので図 15 のような構造になる。

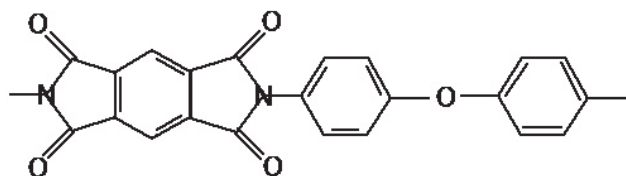


図 15 PMDA – ODA (カプトン) の構造

図 15 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。

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ネルギーは十分小さく、試料内の局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 16、図 17 に、共鳴散乱 RBS 法のスペクトルを図 18 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から、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。

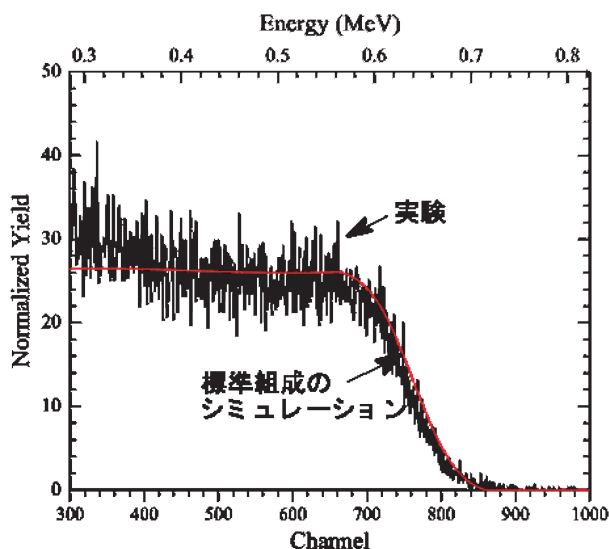


図 16 1 μC 照射時の ERDA – RBS 同時測定のスเปクトル (ERDA)

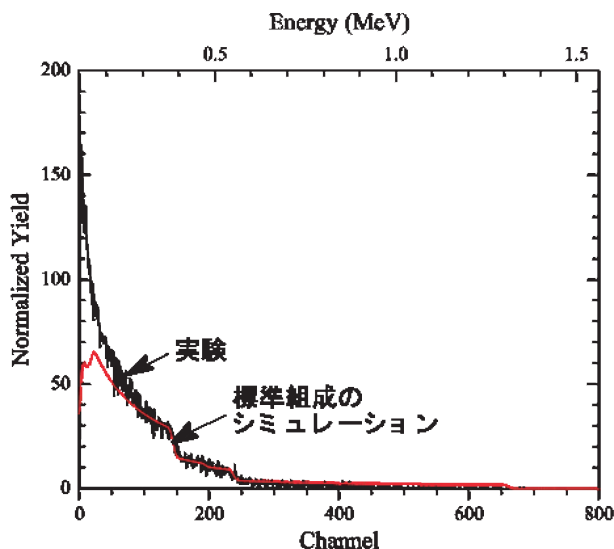


図 17 1 μC 照射時の ERDA – RBS 同時測定のスเปクトル (RBS)

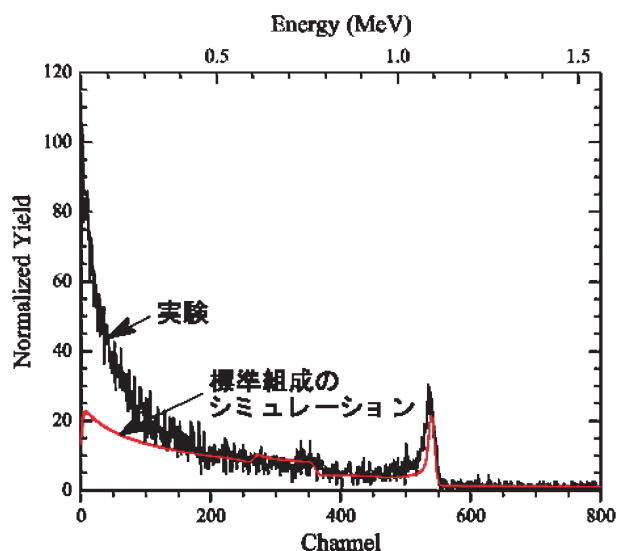


図 18 1 μC 照射時の共鳴散乱 RBS 測定のスเปクトル

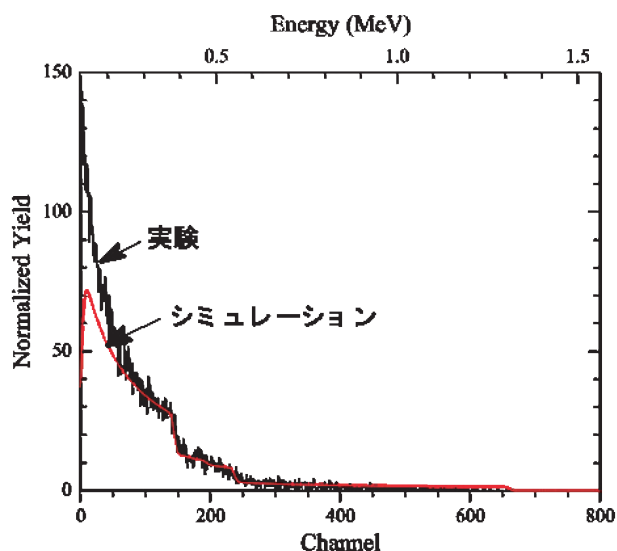


図 20 5 μC 照射時の ERDA - RBS 同時測定のスเปクトル (RBS)

次にイオンビームの照射量を増やした時のスเปクトルの変化について調べる。5 μC 照射時の ERDA - RBS 同時測定法のスเปクトルを図 19、図 20 に、共鳴散乱 RBS 法のスเปクトルを図 21 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เปクトルが同時に一致することが確かめられた。

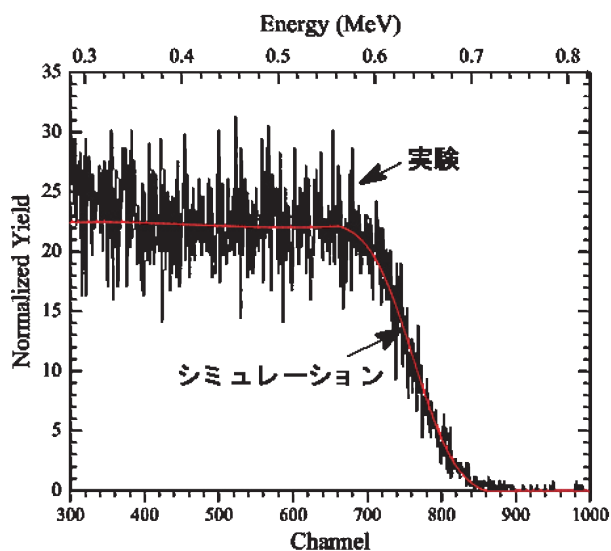


図 19 5 μC 照射時の ERDA - RBS 同時測定のスเปクトル (ERDA)

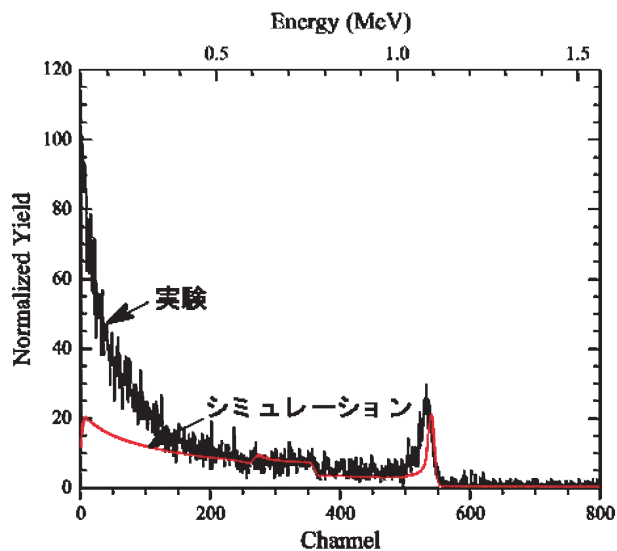


図 21 5 μC 照射時の共鳴散乱 RBS 測定のスเปクトル

5 μC 照射時と 1 μC 照射時で組成を比べると、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เปクトルに与える影響は他元素に比べて小さいので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この後に詳しく

述べる。

イオンビーム照射量を徐々に増やした結果をまとめると、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 $1\ \mu\text{C}$ から $20\ \mu\text{C}$ まで $1\ \mu\text{C}$ ごとに増加させた時の組成の変化を表 1 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	$\text{C}_{21.4}\text{H}_{7.6}\text{N}_{1.45}\text{O}_4$
7	$\text{C}_{21.3}\text{H}_{7.2}\text{N}_{1.4}\text{O}_4$
8	$\text{C}_{21.2}\text{H}_{6.8}\text{N}_{1.3}\text{O}_4$
9	$\text{C}_{21.1}\text{H}_{6.2}\text{N}_{1.2}\text{O}_4$
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	$\text{C}_{20.5}\text{H}_{4.4}\text{N}_{0.5}\text{O}_4$
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	$\text{C}_{20.2}\text{H}_{3.6}\text{N}_{0.5}\text{O}_4$
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 1 イオンビーム照射による組成比の変化
(カプトン炭素化合物薄膜)

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

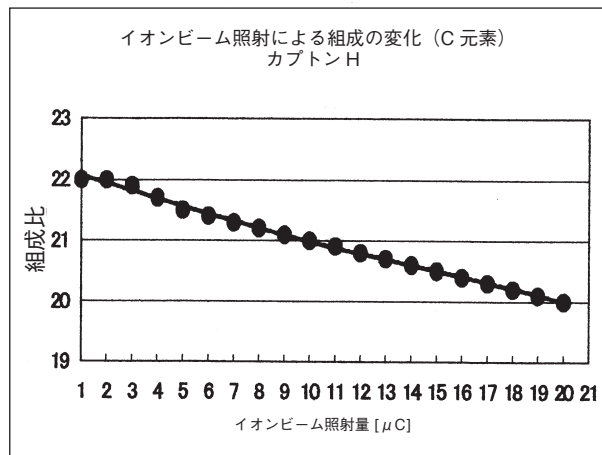


図 22 イオンビーム照射による組成の変化
(C 元素)

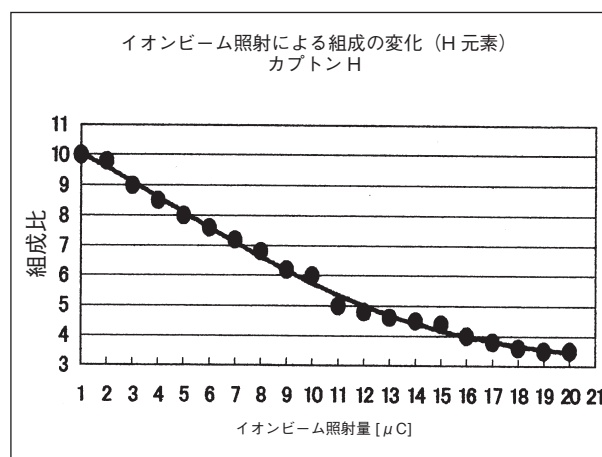


図 23 イオンビーム照射による組成の変化
(H 元素)

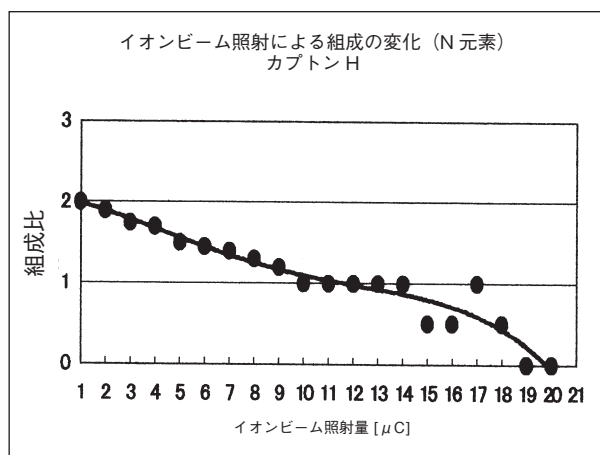


図 24 イオンビーム照射による組成の変化
(N 元素)

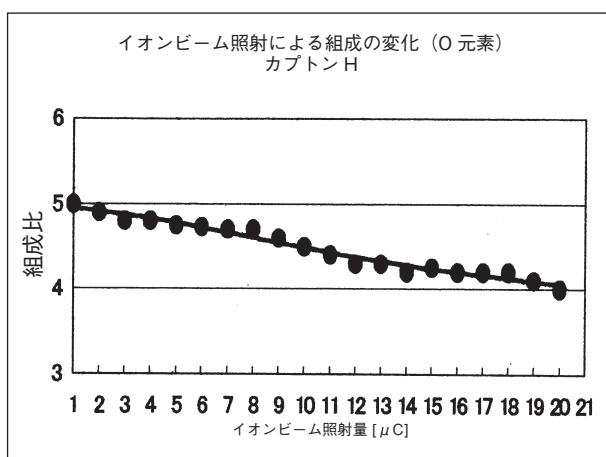


図 25 イオンビーム照射による組成の変化 (O 元素)

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26に示す。

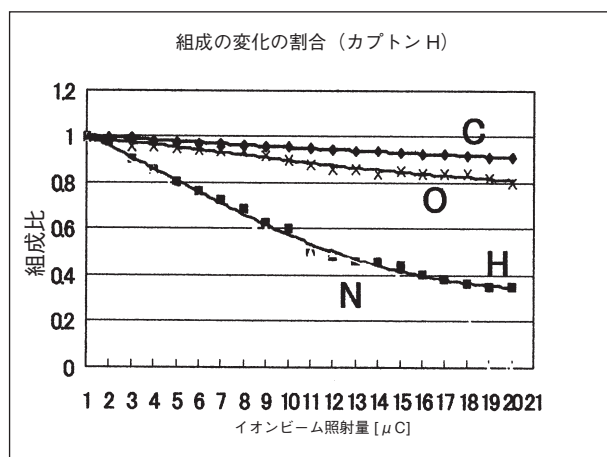


図 26 組成の変化の割合 (カプトンH)

図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。

以上のことをまとめると、炭素はカプトン薄膜の種類によらずに様でそれほどイオンビーム照射によって含有量が減少しないことが言える。

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、カプトン薄膜の種類によらずほぼ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 μC ~ 12 μCの照射でほぼ半分に、20 μC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、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。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、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)、いろいろな種類のカプトン薄膜で比較的多くの酸素原子が脱離しており、20 μC 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。何故、高速のイオンビームがカプトン薄膜に照射されると水分子が脱離していくのか、これはこの薄膜特有の現象であり更なる原因解明の研究が望まれる。

4. おわりに

本稿では、ERDA 法と RBS 法を同時に測定できる環境を構築し、それを紹介した。同時分析に当たっては検出器とそれを支えるプリアンプ、メインアンプ、バイアス回路、A/D コンバーター、そしてマルチチャンネルアナライザーが 2 組必要となり、それまでの別々に測定を行っていた環境からすると、かなりな出費となった。しかも 2 つの計測系に同時にスタートパルスとストップパルスを送らなければならないので、制御用コンピュータのソフトも一部変更せざるを得なかった。3 組同時となると気が狂いそうであり、ほとんどここまでで限界である。しかしながら、ERDA-RBS 同時測定法の構築で本当に苦労したのは装置系の問題ではなく、組み合わせたときの精度がどこまで正確に押さえられるかつかむことにあった。事実、最近の新しい RBS システムでは余裕を持って最初から 2 組同時に測定可能な仕様になっている。余った一組を積極的に用いて ERDA を構築するとなると、かなり敷居が高いが我々が可能としたようにやれないことではない。そこで構築したシステムがどの程度の精度を持っているのかを詳しく説明することとした。また、4 節でカプトン薄膜に対する照射損傷の分析について述べている

が、この話題は本当に興味深く、いったい何が起きているのか、いまだに誰も知らない謎のままである。こちらの話題に関しては、今後全力をあげてもう少しはっきりした脱離のメカニズムを紹介したいと考えている。

5. 謝辞

この実験を遂行するにあたり、綿森の指導のもとで一緒に頑張って下さいましたかつての博士課程の金子君と修士課程の学生（共に現在社会人）野村志穂さんに感謝いたします。2 人の頑張りのおかげで綿森ゼミでの水素分析が長足の進歩をしたと言わざるを得ません。

文献

- (1) W.K.Chu, J.W.Mayer and M.A.Nicolet, "Backscattering Spectrometry", Academic Press, New York, 1978.
- (2) "Ion Beam Handbook for Material Analysis" edited by J.W.Mayer, E.Rimini, Academic Press, New York, 1977.
- (3) J.Tirira, Y.Serruys and P.Trocellier, "Forward Recoil Spectrometry - Application to Hydrogen Determination in Solids", Plenum Press, New York, 1996.
- (4) M.B.H.Breese, D.N.Jamieson, P.J.C.King, "Materials Analysis using A Nuclear Microprobe", A Wiley-Interscience Publication, 1996.
- (5) 東レ・デュポン株式会社, 私信