

高エネルギーイオンビーム加速器を用いた分析技術

—RBS ERDA PIXE—

高エネルギーイオンビームを発生させる加速器は、1930年代に原子核や素粒子の研究のために開発され、発展してきた。1970年代になって、イオンを物質に照射したときに発生するX線を検出することによって微量成分を感度よく分析できることが明らかにされ、分析への応用がはじまった。

以前は核物理実験の合間に分析に利用する程度であったが、その後、微量分析のほかに、表面や薄膜の解析にも高エネルギーイオンビームを用いた分析法の有効性が広く認識されるようになり、最近では、分析を目的として加速器が設置されるようになり、より小型の加速器が開発、市販されつつある。今後さらに高エネルギーイオンビーム分析技術が広まるものと期待される。

本稿では、加速器を用いた分析技術の代表的なものとして、ラザフォード後方散乱分析技術(RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry)、前方散乱分析技術(ERDA: Elastic Recoil Detection Analysis)およびイオン励起X線分析技術(PIXE: Particle Induced X-ray Emission)について紹介する。

ラザフォード後方散乱分析技術(RBS)

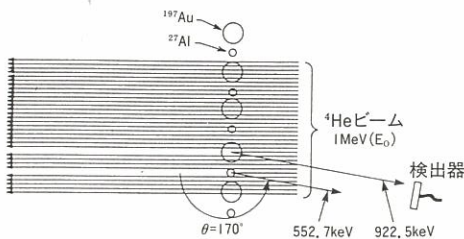
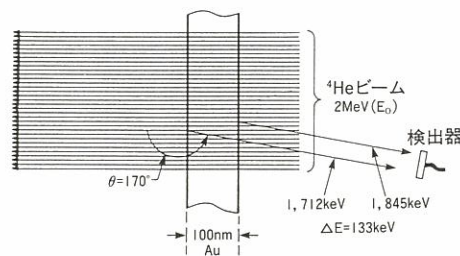
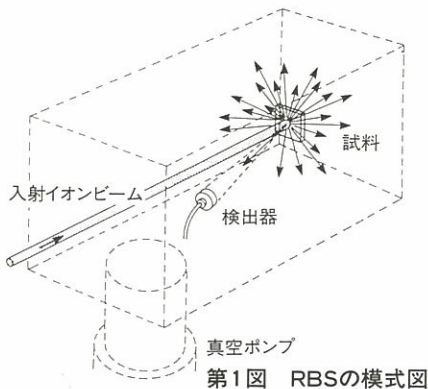
C-1

この技術は、水素、ヘリウムなどの軽いイオンを加速して高エネルギー(MeVオーダー)のイオンビームとして真空中で固体試料の表面に入射させた際に、その固体表面近傍の原子によって後方に跳ね返され(ラザフォード散乱: 原子核どうしのクーロン力による散乱)、固体表面から飛び出てきたイオンを測定するものである。そしてそのときのイオンのエネルギーと強度から、固体表面近傍の組成や薄膜の厚さを求めることができる。

測定系は第1図に示すように単純で、イオンビームの反射方向に検出器を配置して、散乱されたイオンのエネルギーを測定する。そのエネルギーの値は、相手原子の質量数と表面からの深さに

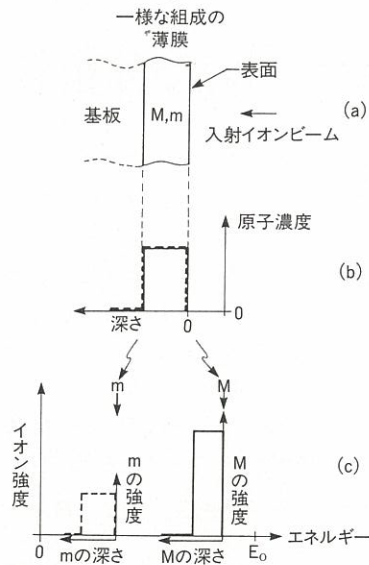
依存する。第2図¹⁾は、相手原子の質量数によってエネルギーが異なる様子を模式的に示したもので、測定されたエネルギーの値から相手原子の種類を推定することができる。なお E_0 は入射イオンのエネルギーである。第3図¹⁾は、相手原子が存在する深さによって、散乱されたイオンのエネルギーが異なる様子を模式的に示したもので、表面と裏面で散乱されたイオンのエネルギー差から膜厚を推定することができる。

1) W.K.Chu et al.: Backscattering Spectrometry, (1978), Academic Press

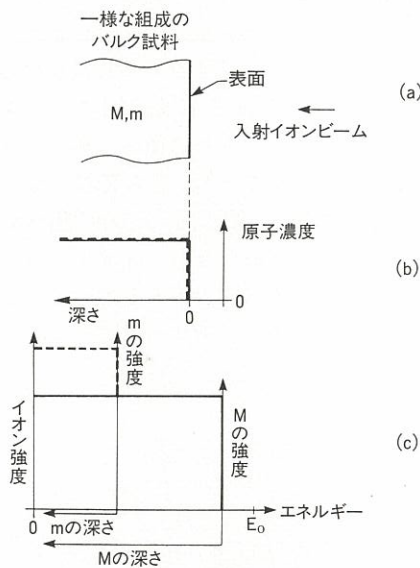


2成分(M,m)からなる薄膜の試料を対象として測定した場合の散乱イオンのエネルギーと強度の関係(スペクトル)を模式的に第4図¹⁾に示す。第4図の(a)と(b)のような一様な組成をもつ薄膜にイオンを照射した場合を考える。このとき、2つの成分元素の質量が十分離れていれば($M \gg m$)、第4図(c)のように、成分ごとに組成(スペクトル強度)、膜厚(スペクトル幅)を反映した2本のスペクトルがえられる。

バルク試料のスペクトルは、薄膜のスペクトルで膜厚を厚くした場合と同じになると考えればよい。すなわち第4図(c)のスペクトルを低エネルギー方向に引き延ばしたようになる。第5図¹⁾にバルク試料からえられるスペクトルの模式図を示



第4図 一様な組成の薄膜からえられるRBSスペクトルの模式図



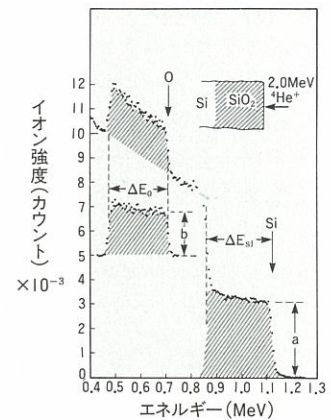
第5図 一様な組成のバルク試料からえられるRBSスペクトルの模式図

す。原子番号の小さい元素(m)から生じるシグナルは、原子番号の大きい元素(M)から生じるシグナルと重なる。感度は原子番号のほぼ2乗に比例するので、バルク試料中の軽元素を分析する場合にはそれより重い元素からのシグナルに重なるためにS/Nが悪くなり、検出下限が高くなる。

薄膜の組成分析

酸化シリコンの組成を調べた例を紹介する。試料はシリコンウエハの上に約500nmの熱酸化膜を形成させたもので、えられたスペクトルを第6図²⁾に示す。シリコン原子によるスペクトルに認められる段差は、その部分が膜と基板の境界であることを示している。酸素原子によるスペクトルは基板からのスペクトルに重なっている。段差a

と段差bから、酸化膜の組成を求めることができる。このスペクトルの解析から、SiとOの原子数の比は1:2であると計算された。

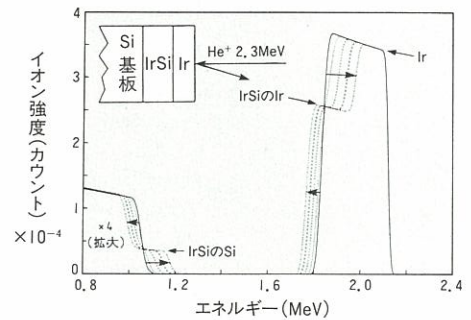


第6図 Si基板上にSi熱酸化膜を形成させた試料からえられるRBSスペクトル

さらにこのスペクトルから膜厚も求めることができる。RBSのスペクトルを解析することによってえられる厚さは、物理的な厚さではなく、単位面積あたりの原子数(分子数)である。これを密度で割ると物理的な厚さが算出できる。第6図のスペクトルの例では、膜厚は500nm(密度は2.3g/cm³と仮定)と計算された。

組成の深さ方向分布の測定

Si基板にIr(イリジウム)を蒸着した後、熱処理するとSiとIrの界面にIrSiが生成する。熱処理時間を変えた試料について測定されたRBSスペクトルを重ねたものを第7図³⁾に示す。熱処理時間とともにIrSi層の厚さが増していく様子がわかる。



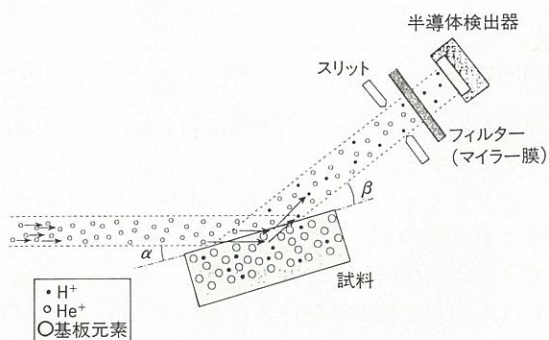
第7図 Si基板上にIr薄膜をつけた試料からえられるRBSスペクトルの熱処理時間による変化

このように、RBSスペクトルから、組成とその深さ方向分布の両方の情報を同時に与えることができる。しかも、試料を非破壊で、すなわちイオンスパッタやエッチングなどの処理をすることなく、深さ方向の分布状態を知ることができる。さらに、定量するにあたって、標準試料を必要としないことも特筆すべき特徴である。

- 2) 日本化学会編：第4版 実験化学講座、表面・界面、(1993)、丸善
- 3) F.Watt et al.: Principles and Applications of High-energy Ion Microbeams, (1987), Adam Hilger, Bristol

前方散乱分析法(ERDA)

MeVオーダーのヘリウムイオンを照射した場合、ヘリウム原子より大きな質量の原子と正面衝突したときには入射イオンは跳ね返されるが、水素原子と正面衝突した場合には、入射イオンは跳ね返されることなく、RBSでは分析できない。しかし、この場合には、前方にたたき出された水素原子を検出するという方法がある。



第8図 ERDAの模式図

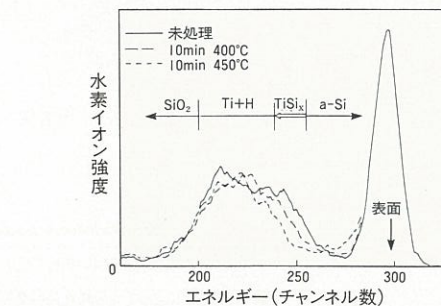
ヘリウムイオンを照射してたたき出された水素原子を検出する方法の模式図を第8図に示す。半導体検出器はRBSの場合とは逆に、入射イオンの進行方向におかれる。検出器の方向には、たたき出された水素原子だけでなく、照射したヘリウムイオンも飛んでくるため、水素だけ透過させるように選んだフィルターを検出器の前におく。このようにして、水素のみを検出することが可能になる。RBSのスペクトルが組成と深さの情報をもっていたのと同様、ERDAのスペクトルも、組成と深さの情報をもっている。

Ti中の水素の分析

SiO₂膜上にTiとアモルファスSiをスパッタ成膜した試料について水素分析した例を第9図⁴⁾に示す。水素は主としてTi中に存在することがわかる。熱処理するとTiとSiの界面にTiSi₂が成長することが別途測定したRBSスペクトルからわかっており、その結果と第9図の対比から、TiSi₂の生成とともに水素は残ったTi膜の方に押しやられるこ

イオン励起X線分析法(PIXE)

高エネルギーイオンビームを固体表面に照射したときに、上に示した前方散乱や後方散乱のように弾性散乱されるだけでなく、固体中の原子の軌道電子をたたき出すこともある。この場合には電子が飛び出してできた空の軌道に上位の軌道から電子が移るが、その際にX線が生じる。それを第

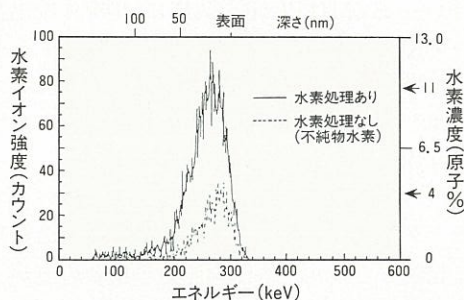


第9図 SiO₂上にスパッタ成膜したTi/Si 2層膜からえられるERDAスペクトルの熱処理による変化

とがわかる。なお、表面近傍の水素は試料表面に吸着した炭化水素に由来している。

アモルファスカーボン中の水素の分析

磁気ディスクの表面保護のために用いられているカーボンコーティング膜(50nm)中の水素を分析した結果を第10図に示す。水素処理によって最大約4原子%から11原子%まで濃度が高くなっていることがわかる。さらに、表面から70nm程度の深さまでの濃度分布もわかる。



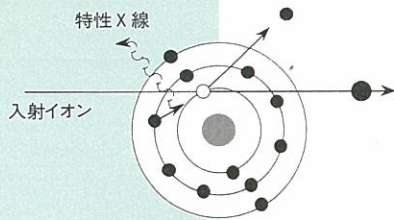
第10図 アモルファスカーボン膜中の水素の定量分析結果

固体試料の表面近傍の水素を分析する手法としては、2次イオン質量分析法(SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry)があり、ERDAより感度が高く、局所分析(面分析)もできるが、定量するためにはイオン注入などにより標準試料を準備する必要がある。また、SIMSはERDAとは違って試料の表面を削りながらの分析となる。

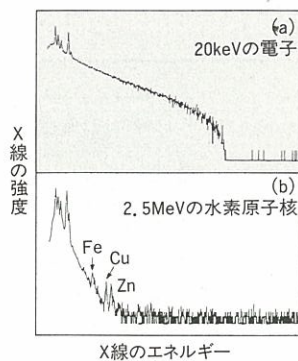
11図に模式的に示す。こうして発生したX線は特性X線といわれ、その原子に固有のエネルギー(波長)をもつ。PIXE法ではこの特性X線のエネルギーと強度を、半導体検出器を用いて測定する。

イオンビームのかわりに電子線を照射したときに生じる特性X線を分析する手法を用いた機器

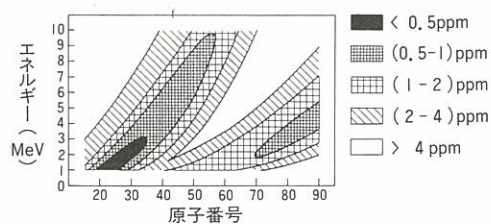
4) M.F.C.Willemsen et al.: Proceedings of High Energy and Heavy Ion Beams in Materials Analysis Workshop, (1989), p.114, Albuquerque, New Mexico



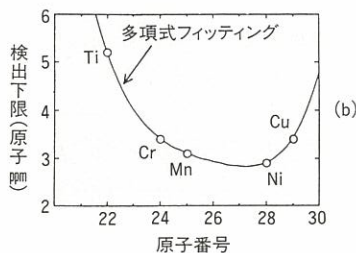
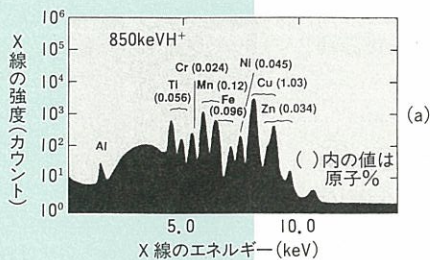
第11図 イオンビームを照射した際に特性X線が生じる様子を示す模式図



第12図 電子線照射によってえられたスペクトル(a)とイオンビーム照射によってえられたスペクトル(b)の比較



第13図 PIXEの検出下限の原子番号および入射イオンエネルギー依存性



第14図 アルミニウム合金のPIXEスペクトル例(a)とアルミニウム中の微量元素の検出下限(b)

に、EDS-SEM(マイクロ分析機能付き走査電子顕微鏡)やEPMA(X線マイクロアナライザー)がある。EDS-SEMはPIXEと同様に、半導体検出器を用いてX線を検出している。20keVの電子線を照射した場合に半導体検出器で測定されたX線スペクトルと、2.5MeVの水素イオンを照射した場合に半導体検出器で測定されたX線スペクトルを第12図⁵⁾に示す。いずれのスペクトルにおいても、バックグラウンドは、主として荷電粒子の制動放射に起因しており、電子線照射の場合の方が、より高いエネルギーまで連続X線を発生していることがわかる。このため、高エネルギー側でのS/NはPIXEの方が優れており、検出下限は低くなる。

PIXEの検出下限の例を第13図⁵⁾に示す。分析試料としては、有機薄膜を想定している。試料に1MeVの水素イオンを照射した場合には、原子番号15から70の範囲の元素の検出下限は4 ppm以下であることがわかる。イオンのエネルギーを2MeVまで上げれば、90番目までの元素の検出下限が4 ppm以下になる。

材料分析分野への応用

アルミニウム合金のPIXEスペクトルの例を第14図に示す。主成分であるアルミニウムからの特性X線の強度を抑えるために、X線検出器の前に吸収材を設置している。このスペクトルから見積られた検出下限を第14図(b)に示す。図に示した範

囲の元素については検出下限は約5 ppm以下であることがわかる。

以上のようにPIXEはEDS-SEMより2桁以上感度が高いので、B,C,N,Oなどの軽元素が分析できれば、材料分析分野において、もっと広く使われるようになると期待される。

いっぽう、RBSとERDAを使えば全ての元素を検出することが可能であるが、分析したい元素の原子番号が高くなるにしたがって元素の識別が困難になる。とくに、多層膜のように元素がどの深さに存在するかわからないような試料では、RBSスペクトルだけでは元素の種類がわからない場合がある。したがって、このようなときにPIXE分析を併用すれば、RBSスペクトルの解析が容易になり、さらに、RBSでは検出できない微量成分も検出可能となる場合がある。

高エネルギーイオンビームを用いた分析手法として、RBSやERDAおよびPIXEの3つについて簡単に紹介した。RBSでは薄膜の組成と厚さの分析、ERDAでは水素の分析、PIXEでは微量分析が可能であることを示した。

紙面の都合でここでは紹介できなかったが、RBSでは結晶軸方向にイオンビームを照射した場合に、イオンの散乱強度が減少するチャネリング現象を利用した結晶性の評価が可能であり、またイオンビームを収束させてRBSやERDA、PIXEのマッピングを行うこともできる。今後の応用分野のさらなる拡大が期待される。

なお、神戸製鋼所では、ここで述べた高エネルギーイオンビーム分析装置(mikro-i)を開発⁶⁾、市販している。この装置はここで紹介したRBS、ERDAおよびPIXEの分析機能に加えて、チャネリング測定やビームを1 μm程度まで絞ったRBSやPIXE分析も可能であり、当社では、現在このmikro-iを活用して研究支援のための分析・解析業務を行っている。

〔西神事業所 表面解析室 笹川 薫〕

5) S.A.E.Johansson et al.: PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis, (1988), Wiley

6) K.Inoue et al.: Nucl. Instr. and Meth., B54, (1991), p.518