

粒子励起 X 線分析による石英ガラス膜中のチタンの定量

鈴木裕史[®], 米沢洋樹^{*}, 安 光保, 宮 哲雄^{**}, 重松俊男^{*}

(1991 年 6 月 18 日受理)

X 線の吸収に無視できない膜厚の分析試料について, 荷電粒子励起 X 線分析と同時に後方散乱スペクトルを測定し, スペクトルの幅から膜厚を求め, 添加元素や不純物を正確に定量する方法を石英ガラス膜中のチタンを例に検討した. 石英ガラスの実効膜厚を 4 MeV 陽子衝撃での酸素による後方散乱で評価した. 又, 陽子のエネルギーを 1.8 から 4 MeV まで変化させてチタンはくはく照射し, チタンの蛍光 X 線断面積の衝撃粒子エネルギー依存性を測定するとともに, X 線吸収係数の評価を行った. その結果, 蛍光 X 線断面積のエネルギー依存性は 2.5 から 4 MeV まで直線で近似できることが分かった. これらの結果を用いて, 石英ガラス膜中のチタンの定量において, 試料中の衝撃粒子のエネルギー減衰及び蛍光 X 線の自己吸収を補正する方法を開発した. 得られた定量値は荷電粒子放射化分析によって求めた値と一致しており, 後方散乱分析を併用することにより正確な PIXE 分析を可能にした.

1 はじめに

PIXE は微量元素を非破壊で定量できることから生物学試料¹⁾や環境試料²⁾に適用されている. 特に, 非常に薄い, あるいは極少量の試料に用いられることが多い. この場合, 試料中での入射粒子のエネルギー変化を考慮せずに済むのに加え, X 線の自己吸収を無視できる, 膜からの蛍光 X 線が少ないなどの利点がある. 一方, 入射粒子の飛程に比べて十分厚いバルク試料の分析も報告されている³⁾. この場合には, 入射粒子のエネルギーが変化するため, その変化に応じた測定対象元素の蛍光 X 線断面積の補正, 又, 試料による蛍光 X 線の自己吸収の補正, マトリックスから生じる X 線の妨害の除去などが必要になる.

ところで, 電子材料の分野では各種薄膜研究が盛んであり, 作製した薄膜のキャラクタリゼーションを進めるうえで組成決定, 添加元素及び微量不純物の分析は極めて重要である. 石英ガラス中のチタンは, ガラスの性質を左右する元素の一つであり, その濃度を正確に知ることが求められている.

入射粒子の飛程よりは薄く, ある程度の厚さのある膜中の元素濃度を PIXE によって正確に求めるためには, バルク試料での条件に加え, マトリックスの実効膜厚を正確に決定することが重要になる.

本報告では, シリコン基板上に形成された石英ガラス膜に添加されたチタンの定量を目的として, 4 MeV の陽子衝撃により発生するチタンの蛍光 X 線と後方散乱陽子を同時測定した. 後方散乱スペクトルからガラスの実効膜厚を決定するとともに, X 線の自己吸収の補正及び蛍光 X 線断面積の衝撃粒子エネルギー依存性を補正する方法について検討した.

2 実験方法

2.1 試料

分析試料は, Si 単結晶基板上に作製した 20×20 mm, 厚さ約 25 μm のチタン添加石英膜である. 比較標準試料として, 厚さ約 5 μm あるいは約 10 μm のチタンはく (フルウチ化学製, 純度 99.9%) を用いた.

2.2 測定方法

実験には, NTT 分析専用小型サイクロトロン⁴⁾で加速された 4.09 から 1.81 MeV の陽子を用いた. ビーム電流は 5 nA である. ビームサイズは 2 組のスリットとコリメーターを用いて 1 mm ϕ に調整した. ビームの発散角は 0.1 度である.

このビームを試料に衝撃し, Si(Li) 検出器 (ORTEC 製) で蛍光 X 線を, 又 SSB 検出器 (ORTEC 製) で後方散乱陽子をそれぞれ測定した.

X 線取り出し角は, ビームに対して 120 度であり, 検出系の開口角は 0.17 度である. Si(Li) 検出器の前には, Si からの X 線をカットする目的で, 12 μm の Al

* NTT 境界領域研究所: 319-11 茨城県那珂郡東海村 白方白根 162

** NTT 光エレクトロニクス研究所: 同上

はくと 50 μm のカプトン膜をフィルターとして挿入した。後方散乱陽子の散乱角は 169 度である。

なお、膜厚、チタン濃度の面内分布は、ビーム径が 1 mm であることを考慮し、試料の対角線方向に 1.5 mm 間隔で測定した。

3 結 果

3.1 定量法

PIXE において観測される X 線は、試料表面近傍から深部に至る各部分で発生した X 線の総和である。入射粒子は試料中で電離損失によりそのエネルギーを徐々に失い、それに伴って蛍光 X 線断面積も変化する。又、X 線の発生した深さにより、マトリックスによる吸収の程度が変化する。従って、正確な定量分析を行うためには、観測された X 線強度に対し蛍光 X 線断面積の衝撃粒子エネルギー依存性及びマトリックスによる X 線の吸収の補正を行うとともに、正確な膜厚を測定することが必要である。

チタンの蛍光 X 線断面積の衝撃粒子エネルギー依存性の補正及びマトリックスによる X 線の吸収補正は、以下のようにして行う。Fig. 1 に仮想的な多層石英ガラス膜における陽子の阻止能と X 線の発生・吸収の様子を示す。

チタンの蛍光 X 線断面積は衝撃粒子エネルギーに対して一次の依存性を持つと仮定する。そして、試料膜を蛍光 X 線断面積の変化がごく小さい程度の厚さ $\delta(\text{g}/\text{cm}^2)$ に分割して、各層でのエネルギー E_i を阻止能を用いて求め、そのエネルギーにおける蛍光 X 線断面積を算出する。

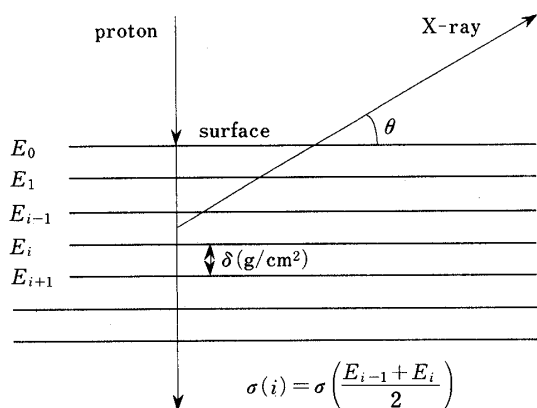


Fig. 1 Illustration of proton stopping, X-ray emission and absorption in a hypothetically sliced thick target

測定される全 X 線強度は i 番目の層からの X 線強度を I_i とすると、各層での X 線の吸収を考慮して足し合わせたものである。

全 X 線強度は、 i 番目の層での蛍光 X 線断面積を $\sigma(i)$ 、 i 番目の層からの X 線の受ける吸収率を $\text{Abs}(i)$ とすると次式のように表される。

$$\text{全 X 線強度} = \sum I_i \propto \sum \sigma(i) \text{Abs}(i) \quad (1)$$

ここで、 $\text{Abs}(i)$ と $\sigma(i)$ は μ : 吸収係数、 θ : X 線の取り出し角として式 (2)、(3) のとおりである。

$$\text{Abs}(i) = \exp \left\{ -\frac{\mu \delta (i - 0.5)}{\sin \theta} \right\} \quad (2)$$

$$\sigma(i) = \sigma \left(\frac{E_{i-1} + E_i}{2} \right) \quad (3)$$

以上のように計算された全 X 線強度をチタンはくを用いて校正し、測定された X 線強度と比較することにより定量を行う。

蛍光 X 線断面積のエネルギー依存性を決定するため、10 μm チタンはくはくはく 4.09 MeV から 1.81 MeV の陽子を衝撃し、蛍光 X 線強度を測定した。結果を Fig. 2 に示す。蛍光 X 線断面積のエネルギー依存性を適当な一次式で仮定し、式 (1) より理論強度を計算する。計算結果を測定値と比較し、一次近似が成り立つ範囲で傾き及び切片を求めた。得られた蛍光 X 線断面積を用いて計算された理論 X 線強度を Fig. 2 に実線で示す。図から明らかなように、蛍光 X 線断面積の一次近似は、約 2.5 MeV 以上で成り立つことが確認できた。

吸収係数は文献値⁶⁾を用いたが、その妥当性を検討するために、同一衝撃エネルギーにおける膜厚の異なるチ

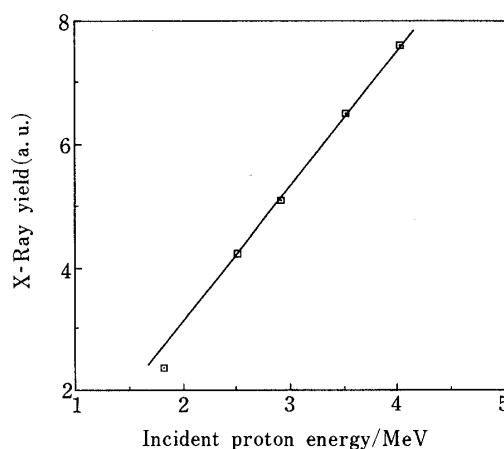


Fig. 2 Proton energy dependence of the Ti-K α yield
Close circle: experimental; Solid line: theoretical

Table 1 X-Ray yield of Ti foil (calculated and observed)

Thickness		Yield (counts/10 μC)	
(ind.) μm	(obs.) mg/cm^2	Calc.	Obs.
5	2.43	52600	52300
10	4.24	76200	75600
15	6.64	95100	95900
20	8.58	102500	108900

タンはく標準試料の蛍光 X 線強度を測定し, 理論強度と比較検討した. 理論強度は蛍光 X 線断面積の測定で求めた理論値と実測値の校正係数を用いて算出した.

衝撃粒子エネルギーを 4.09 MeV に固定し, チタンはくは膜厚を 5, 10, 15, 20 μm と変えて, 測定を行った. その結果を Table 1 に示す.

Table 1 から明らかなように, 実験結果と計算結果が各膜厚でよく一致しており, 用いた吸収係数の妥当性が確認できた.

3・2 後方散乱分析による膜厚測定

ガラス膜中の正確なチタン濃度を求めるためには, 比較標準試料及び分析試料の実効膜厚 (単位面積当たりの重量) を正確に知る必要がある. ここでは, チタンの蛍光 X 線と同時に測定された後方散乱陽子のエネルギースペクトルを測定し, 膜厚を求める方法について検討した. Fig. 3 に, 4.09 MeV 陽子でチタンはく及び石英ガラス膜試料を衝撃して得られた後方散乱スペクトルを示す. チタンはくは, ホルダーなどからの妨害を受けずに測定ができるようにシリコンウエハーに載せて測定を行った.

Fig. 3(a) ではチタンによる散乱スペクトルが 3.76 MeV から立ち上がり, 一方, Fig. 3(b) では酸素による散乱スペクトルが 3.19 MeV から, ケイ素による散乱スペクトルが 3.55 MeV から立ち上がっている. これら試料表面のチタン, 酸素及びケイ素による散乱された陽子のエネルギーは弾性散乱で予想されるエネルギーと一致しており, 弾性散乱であることが分かった. ところで, 陽子の弾性散乱として, ラザフォード散乱が考えられる. ラザフォード散乱であれば, 散乱スペクトルの形状は, エネルギーに対して緩やかな変化を示し, それぞれの元素の散乱断面積は, 原子番号の 2 乗に反比例する. Fig. 3 のスペクトルは, 幾つかのピークを持つこと, 表面で散乱されたスペクトルの立ち上がり強度の比

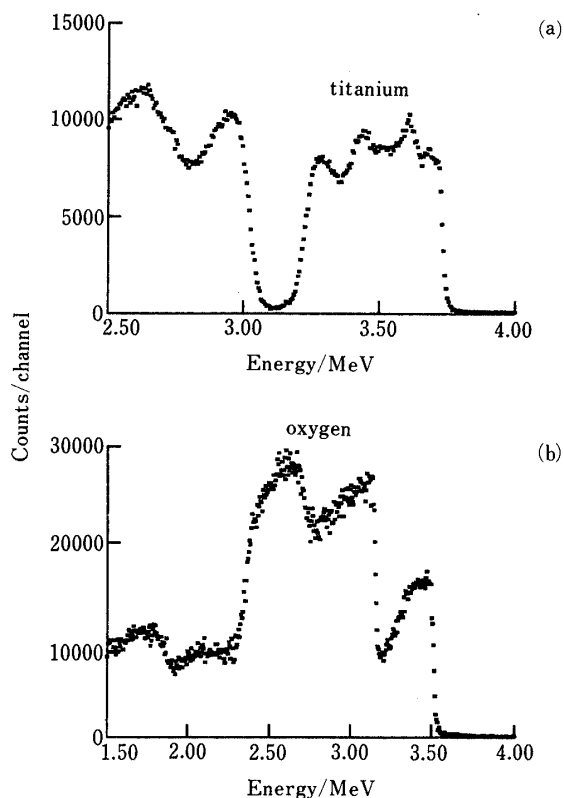


Fig. 3 Backscattering spectra produced by 4.09 MeV proton bombardment

(a): titanium foil (10 μm) on Si wafer; (b): silica glass on Si wafer

較だけでも, 酸素, ケイ素, チタンの順に小さくなっており, ラザフォード散乱から外れている. 酸素の散乱強度が相対的に増加していることから, 石英ガラス膜の正確な膜厚を酸素のスペクトルから評価することが可能である.

チタンはく及び石英ガラス膜の膜厚は, それぞれチタンと酸素のスペクトル幅, すなわち, 散乱スペクトルにおける膜の表面から裏面までのエネルギー差から阻止能⁵⁾を用いて算出した.

3・3 石英ガラス膜中のチタンの定量

4.09 MeV の陽子を衝撃粒子としてシリコン基板上の石英膜中に含まれるチタンの定量を行った. Fig. 4 に PIXE スペクトルを示す. 4.5 keV に Ti の K_{α} 線が, 4.9 keV には K_{β} 線によるピークが現れている. なお, 低エネルギー側の大きなピークは, 数え落とし補正用のレファレンスパルスである. この図から, S/N の良いスペクトルが得られていることが分かる. 石英ガラス膜

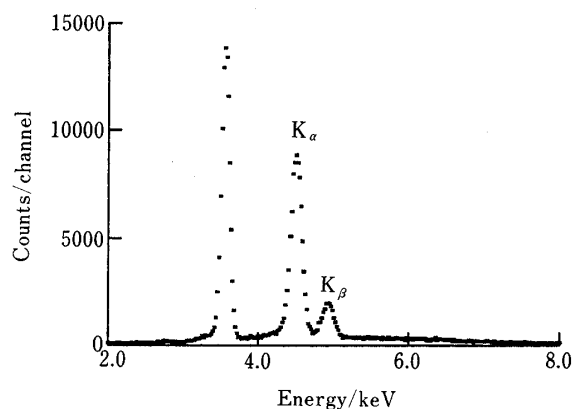


Fig. 4 PIXE spectrum of titanium doped silica glass

の膜厚は、Fig. 3 に示した酸素による後方散乱スペクトルの幅から評価した。求めた石英の実効膜厚は、面内 6 点の平均で $4.92 \pm 0.03 \text{ mg/cm}^2$ ($22.4 \pm 0.2 \text{ }\mu\text{m}$) であり、試料面内ではほぼ均一であった。

チタンの蛍光 X 線断面積のエネルギー依存性は、3・1 で確認したように、陽子のエネルギーが 2.5 MeV 以上で一次近似が成り立つ。一方、衝撃粒子である 4 MeV の陽子は 4.92 mg/cm^2 程度の厚さの石英中を通過する際には、約 1 割程度エネルギーを失い約 3.6 MeV で通り抜けてゆく。従って、今回測定した石英膜中の蛍光 X 線断面積のエネルギー依存性は十分一次近似が成り立つ範囲である。そこで、試料による自己吸収と蛍光 X 線断面積を 3・1 の方法で補正し、チタン濃度を求めた。結果をガラス膜の厚さ分布とともに、Table 2 に示す。チタンも面内で均一に分布している。なお、今回 PIXE を用いて得られた平均濃度 1.36% は、同一試料を 16 MeV 陽子の $^{48}\text{Ti}(p, n)^{48}\text{V}$ 核反応を用いる荷電粒子放射化分析法によって定量した値 (1.36%)⁷⁾ とほぼ一致した。

以上述べたように、陽子衝撃により発生する X 線及び後方散乱陽子を同時に測定する方法で、石英ガラス膜中のチタンの定量を試みた。石英ガラスの実効膜厚を決定するとともに、チタンの蛍光 X 線断面積の衝撃粒子エネルギー依存性、及び X 線の吸収補正を考慮した。その際、チタンの蛍光 X 線断面積の衝撃粒子エネルギー依存性を陽子のエネルギーを変化させて確認した。

Table 2 Thickness of silica glass and titanium concentration

Position mm	Thickness		Concentration
	mg/cm ²	μm	wt%
-4.5	4.94	22.5	1.33
-3.0	4.88	22.2	1.36
-1.5	4.94	22.5	1.34
0.0	4.96	22.6	1.36
1.5	4.94	22.5	1.37
3.0	4.88	22.2	1.37
Av.	4.92	22.4	1.36

又、ガラス実効膜厚を後方散乱スペクトルから評価した。

その結果、得られた定量値は荷電粒子放射化分析によって得た値と一致し、チタン濃度、及び石英の膜厚ともに面内で均一であることを確認した。

本報告により、比較的厚い石英ガラス膜中のチタンの非破壊分析法としての本方法の有効性が確認され、比較的厚い石英膜の正確で迅速な非破壊分析が可能になった。

文 献

- 1) J. D. Macarthur, P. J. Harvey, D. J. Lamb, X-P. Ma, G. R. Palmer: *Nucl. Inst. Methods Phys. Res.*, **B49**, 402 (1990).
- 2) I. Borbely-Kiss, E. Koltay, G. Szabo: *Nucl. Inst. Methods Phys. Res.*, **B49**, 254 (1990).
- 3) J. L. Campbell, J. A. Cookson, H. Paul: *Nucl. Inst. Methods* **212**, 427 (1983). W. J. Teesdale, J. A. Maxwell, A. Perujo, J. L. Campbell, L. van der Zwan, T. E. Jackman: *Nucl. Instrum Methods Phys. Res.*, **B35**, 57 (1988).
- 4) H. Yonezawa, K. Shikano, T. Shigematsu, M. Katho: *Proc. 11th Int. Conf. on Cyclotron and their Applications*, 646 (1987).
- 5) H. H. Andersen, J. F. Ziegler: "*Hydrogen Stopping Powers and Range in All Elements*" (1977), (Pergamon Press Inc., New York).
- 6) W. H. McMaster, N. Kerr Del Grande, J. H. Mallett, J. H. Hubbell: "*UCRL-50174 Sec. II Rev. I*", (NBS, Washington, D. C.).
- 7) 鹿野弘二, 豊田 洋, 大録 正, 鈴木裕史, 米沢洋樹, 重松俊男: 第 34 回放射化学討論会講演予稿集, p. 76 (1990).



Determination of titanium in silica glass film by particle induced X-ray emission. Yushi SUZUKI, Hiroki YONEZAWA*, Mitsuho YASU*, Tetsuo MIYA** and Toshio SHIGEMATSU* (*NTT Interdisciplinary Research Laboratories; **NTT Opto-Electronics Laboratories, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-11)

We investigated a simultaneous PIXE measurement and backscattering analysis using a cyclotron to determine the concentration of titanium in silica glass film, the thickness of which could not be ignored. For the accurate quantitative analysis we must consider both the proton energy loss and the absorption of fluorescence X-rays in the sample, and also determine the film thickness exactly. The dependence of the fluorescence X-ray cross section on the energy of the proton beam was evaluated over the range from 1.8 to 4 MeV. This dependence can be approximated using the linear dependence from 2.5 to 4 MeV. The accuracy of the absorption coefficient was confirmed by measuring the X-ray yield of titanium foils with a thickness of 5~20 μm . The thickness of the film was estimated from the width of the backscattered oxygen spectrum. From these results we developed a method for the quantitative analysis of rather thick silica glass films. We determined the concentration of titanium in silica glass film, which agreed with the result of charged particle activation analysis.

(Received June 18, 1991)

Keyword phrases

particle induced X-ray emission; determination of titanium; silica glass film; X-ray fluorescence cross section; X-ray absorption coefficient; backscattering analysis.
