報 文

イオン注入した窒素の共鳴核反応法による深さ分析

(I) 自動測定装置

種村 誠太*, 宮川 佳子®*, 宮川 草児*

Depth profiling of implanted nitrogen using narrow nuclear resonances

I. Automatic data acquisition

Seita TANEMURA, Yoshiko MIYAGAWA and Soji MIYAGAWA*

*National Industrial Research Institute of Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi 462

(Received 17 January 1996, Accepted 12 March 1996)

A simple energy scanning and data acquisition system for nuclear resonance analysis with a narrow resonance is presented. Ion beam energy was scanned by supplying a bias of $-30\text{ kV} \sim +30\text{ kV}$ on a target holder. Since the proton energy is controlled by the bias voltage without changing the terminal voltage of the accelerator, scattering of data in a γ -ray excitation curve is very small. Details of the energy scanning and the data acquisition are described. Some examples for the depth profiling of nitrogen implanted into metals using the nuclear reaction $^{15}\text{N}(\text{p}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ at 429 keV are shown and compared with the calculated results by a Monte Carlo simulation.

Keywords : NRA; resonance nuclear reaction analysis; nitrogen analysis; depth profiling.

1 はじめに

共鳴核反応法 (NRA 法) は, 表層における軽い元素の深さ方向分布を調べる有力な手段として用いられている^{1)~4)}. 鋭い共鳴幅の核反応により材料中で発生するガンマ線の励起曲線を得るためには入射イオンビームのエネルギーを一定の注入量ごとに小さなステップで変化させる必要がある. Amsel ら²⁾は, 分析スリットの前に置いた減速板の電場を変化させて自動的にエネルギーを走査している. Schulte ら⁴⁾は, イオン加速電圧と分析マグネットの電流とを同時にコンピュータ制御した 400 kV 加速器による精度の高い自動 NRA 分析装置を報告している.

高濃度イオン注入法は材料表層に準安定合金あるいは

化合物を生成する方法として重要であり, なかでも窒素イオンの高濃度注入により表面の機械的性質や耐腐食性等が改良される. しかし, 現象の詳細な機構はいまだ不明なところも多く, その解明には材料中での窒素の挙動の詳細な調査が不可欠である. 注入した窒素の深さ分布の測定には $^{15}\text{N}(\text{p}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ の共鳴核反応を用いた分析法が有力である.

本報告では, 入射イオンのエネルギー走査とガンマ線のデータ取り込みとをパソコンで制御した自動共鳴核反応分析装置について述べる. 試料表面に入射するイオンのエネルギーは試料ホルダーに印加したバイアス電圧を -30 kV から $+30\text{ kV}$ の範囲で 0.5 kV あるいは 1 kV 刻みで変化させることで走査した. 加速電圧を一定に保ったままなので分析マグネットの電流を変える必要がなく, 測定誤差の少ないなめらかな励起曲線が得られる. これを用いてチタンに注入した窒素の深さ分布を

* 工業技術院名古屋工業技術研究所融合材料部: 462 愛知県名古屋市中区北平手町 1-1

Fig. 1 Block diagram of the experimental set up for NRA measurement

$^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ の共鳴核反応を用いて分析した結果を応用例として示す。

2 測定装置

装置の概念図を Fig. 1 に示した。名古屋工業技術研究所の 1.7 MV タンデム型ペレトロン加速器からの一定のエネルギーのイオンを試料に照射する。アース電位から絶縁された試料ホルダーに直接バイアス電圧を印加し、 -30 kV から $+30\text{ kV}$ の範囲で 0.1 kV 以上の刻みで変化させることにより、試料に入射するイオンのエネルギーを制御した。このバイアス電圧の制御は、パソコンで GPIB インターフェースを介して行った。イオン電流は試料の前に置いた回転ビームチョッパーで測定し、2 次電子の発生を抑えるためにその周りに -200 V の電圧をかけた電極を置いた。試料ホルダーは 3 軸ゴニオメーターに取り付け、放電を防ぐため、NaI ガンマ線検出器から約 10 mm 離れた。イオンビームの直径は入射エネルギーが 450 keV の場合バイアス電圧によらず約 1.7 mm であった。試料ホルダーに印加したバイアス電圧ごとに一定のイオン照射量で発生するガンマ線強度を測定することで励起曲線が得られるが、それを制御するパソコンプログラムを次節で述べる。励起曲線の測定に要する時間はイオン電流強度に依存するがおよそ 10 から 20 分である。

3 自動データ取り込み用制御プログラム

DOS-basic で書かれた制御プログラムのフローチャートを Fig. 2 に示した。Fig. 2(a) がメインプログラム、

Fig. 2(b) がサブルーチン *RAN と *EMERGENT である。まず最初にビームの加速エネルギー E_0 、バイアス電圧の走査範囲 $V_{\min}$, $V_{\max}$ とステップ ΔV 、一定エネルギーに保つ電流強度 $I_{\max}$ 、等の測定条件を設定する。次に、イオン電流を計測するスケーラー @1 を I_0 カウントのプリセットモードに、ガンマ線強度を計測するスケーラー @2 をスレイベモードに、バイアス電圧を制御する DAC @3 を $V_{\min}$ に設定する。サブルーチン *RAN でバイアス電圧をイオン電流が I_0 カウントごとに ΔV 刻みで $V_{\max}$ まで上げながらガンマ線強度を測定する。 $V_{\max}$ になったら今度は $-\Delta V$ 刻みで $V_{\min}$ まで下げていく。測定は励起曲線をコンソールに描きながら行い、測定中でも必要なら $V_{\max}$, ΔV , I_0 等の設定条件を変えたり、測定を中止したり、繰り返し測定を行ったりする。測定を終えたら結果をフロッピーディスク等に書き込む。

4 標準試料と分析例

この分析システムの深さ分解能を見積もるために、共鳴エネルギーが 992 keV で共鳴幅が 100 eV の核反応 $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ を用いて測定した厚いアルミニウム試料の励起曲線を Fig. 3 に示した。この励起曲線からエネルギー分解能 (半値幅) は 992 keV でおよそ 370 eV と見積もられる。この値は、共鳴幅である 100 eV のほかに入射プロトンのビームエネルギーの分布、試料ホルダーにかけたバイアス電圧のゆらぎ、プロトン電流の測定誤差、試料表面の荒さ、原子の熱振動に起因するドップラー効果による広がり ($\sim 100\text{ eV}$) を含んでいる。これから共鳴エネルギーが 429 keV の $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ の核反応を用いた場合の深さ分解能はアルミニウムの表面で約 $36\text{ \AA}$ と見積もられる。

$^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ の共鳴核反応を用いた分析には 50 keV ^{15}N を $6 \times 10^{16}\text{ ions/cm}^2$ 注入したアルミニウム試料を標準試料として用いた。窒素注入及び試料の作製方法の詳細については既に報告した⁵⁾。この標準試料から得られた励起曲線を Fig. 4 に、それから得られた窒素濃度の深さ分布を Fig. 5 に示した。Fig. 4 から分かるように測定誤差の少ないため励起曲線が得られる。Fig. 5 で横軸は単位面積当たりの原子の数で表してあるが、これは窒素注入によってアルミニウムの密度が変化せず 2.7 g/cm^3 のままであると仮定すれば $0.603 \times 10^{15}\text{ atoms/cm}^2$ が $1\text{ \AA}$ である。励起曲線から濃度の深さ分布への変換については文献⁶⁾で報告した。Fig. 5 には SASAMAL コード⁷⁾によるモンテカルロシミュレーションの結果も示したが、これと共鳴核反応法による測定結

Fig. 2 (a) Flow of the main program of the automatic NRA measurement, (b) Flow of the *RUN sub-program and the *EMERGENT sub-program

Fig. 3 Excitation curve of the thick aluminium target for the $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ nuclear reaction at 992 keV resonance

Fig. 4 Excitation curve of the $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ reaction obtained from Al sample implanted with 50 keV ^{15}N ions at $6 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$

果とはよく一致している。ここで、深さ分布の測定結果は全窒素濃度がシミュレーションの結果と一致するようにガンマ線の検出効率を決めている。アルミニウムに 50 keV で注入した窒素は $6 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ の注入量の

場合 99% が試料内にとどまることが知られており⁸⁾, この試料をガンマ線の検出効率を求めるための標準試料として使うことができる。

分析の例として Ti に 50 keV で注入した ^{15}N の励起

Fig. 5 Comparison of the nitrogen depth profile calculated from the excitation curve shown in Fig. 4 with the profile obtained by the simulation using the dynamic SASAMAL code

Fig. 7 Comparison of experimental and calculated depth profiles of ^{15}N implanted in Ti with different fluences at 50 keV

Fig. 6 Excitation curves of the $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$ reaction obtained from Ti samples implanted with 50 keV ^{15}N ions at different fluences

曲線を Fig. 6 に、深さ分布をシミュレーションの結果と比較して Fig. 7 に示した。Fig. 7 でも横軸は単位面積当たりの原子の数で表してあるが、これは窒素注入によってチタンの密度が変化せず $4.5/\text{g cm}^3$ のままであると仮定すれば $0.566 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ が $1 \text{ \AA}$ である。しかし、 $10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 以上の高濃度注入では室温注入でも TiN ができることから密度は保たれていない。この分析において、ガンマ線の検出効率の値としてアルミニウムの標準試料を用いて得られた値を使用している。この例においても励起曲線は測定誤差が少なくなめらかで、それから得られた窒素濃度の深さ分布は 6×10^{16} , 3×10^{17} , $4.2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ のすべての注入量でシミュ

レーションの結果とよく一致している。

共鳴核反応分析法においては一定のイオン電流ごとにイオンエネルギーを $0.5 \sim 1 \text{ keV}$ 刻みで変化させ、その都度ガンマ線強度を測定することにより励起曲線を得るが、加速電圧を変えるとそれに伴い分析マグネットの電流を変える必要が生じるため、その制御にはかなりの困難さが伴う。これに対し、本報告で述べたように加速電圧を一定にしたまま、試料ホルダーにかけたバイアス電圧を変化させることにより試料に入射するイオンエネルギーを変化させる方法は簡単で、なめらかな励起曲線を得ることができる。

当所で開発した自動共鳴核反応分析装置について述べた。本装置では入射イオンのエネルギー走査とガンマ線のデータ取り込みとをパソコンで制御している。試料表面に入射するイオンのエネルギーは試料ホルダーに印加したバイアス電圧を -30 kV から $+30 \text{ kV}$ の範囲で 0.5 kV あるいは 1 kV 刻みで変化させることで走査した。加速電圧を一定に保ったままなので分析マグネット電流を変える必要がなく測定誤差の少ないなめらかな励起曲線が得られる。 $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ の共鳴核反応を用いて測定したアルミニウムの励起曲線から、イオンエネルギー 992 keV で分解能 370 eV の値が得られた。 $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$ の共鳴核反応を用いて測定したチタン中に注入した窒素の深さ分析の結果はモンテカルロシミュレーションによる計算結果とよく一致した。

文 献

- 1) A. Anttila, M. Bister, A. Fontell, K.B. Winterbon: *Radiat. Eff.*, **33**, 13 (1977).
- 2) G. Amsel, E. d'Artemare, E. Girard: *Nucl. Instr. Meth.*, **205**, 5 (1983).
- 3) G. Terwagne, M. Piette, F. Bodart: *Nucl. Instr. Meth.*, **B19/20**, 145 (1987).
- 4) W. H. Schulte, H. Ebbing, S. Wustenbecker, H. W. Becker, M. Berheide, M. Buschmann, C. Rolfs, G. E. Mitchell, J. S. Schweitzer: *Nucl. Instr. Meth.*, **B71**, 291 (1992).
- 5) S. Miyagawa, M. Ikeyama, K. Saitoh, S. Nakao, Y. Sakai, Y. Miyagawa: *Nucl. Instr. Meth.*, **B80/81**, 480 (1993).
- 6) 種村 誠太, 宮川 佳子, 宮川 草児: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 759 (1996).
- 7) Y. Miyagawa, I. Ikeyama, K. Saitoh, G. Massouras, S. Miyagawa: *J. Appl. Phys.*, **70**, 7289 (1991).
- 8) Y. Miyagawa, K. Saitoh, I. Ikeyama, S. Nakao, S. Miyagawa: *Nucl. Instr. Meth.*, **B106**, 170 (1995).

要 旨

鋭い共鳴幅の核反応を利用した共鳴核反応法は表層における軽元素の深さ分析に特に優れた分析法である。この方法では、分析に用いるプロトンやヘリウムなどのエネルギーを一定の照射量ごとに細かなエネルギーステップで変化させ、発生するガンマ線や粒子線を測定し、励起曲線を得る。本報告ではこの励起曲線を自動的に得るためのエネルギー走査型データ取り込みシステムについて述べた。プロトンエネルギーは加速電圧を一定に保ったまま、試料ホルダーに印加したバイアス電圧を -30 kV から $+30\text{ kV}$ の範囲で一定のビーム電流ごとに $\sim 0.5\text{ kV}$ 刻みで変化させることで走査した。これにより、測定誤差の少ないめらかな励起曲線を得ることができた。