● 技術報告

弾性反跳検出分析(ERDA)法による炭素材料の水素濃度定量

柿内宏憲*, 小林知洋**, 寺井隆幸*

(平成13年3月14日受理, 平成13年5月16日採択)

Hydrogen Concentration Determination of Carbon Materials
by Elastic Recoil Detection Analysis

Hironori Kakiuchi*, Tomohiro Kobayashi** and Takayuki Terai*

Elastic recoil detection analysis (ERDA) is a useful, non-destructive method to determine the hydrogen concentration in several materials. By means of the method, we measured the hydrogen concentration of a diamond-like carbon (DLC) thin film prepared by RF magnetron sputtering method and successfully determined its depth distribution by the comparison of the ERDA spectrum and the DEPTH code calculation. The hydrogen concentration was about 35 at. % and less near the surface region of the DLC thin film, which is in the appropriate concentration range for DLC previously reported. As a result, we confirmed that ERDA is an effective method for measuring hydrogen concentration without destruction.

KEYWORDS : Elastic recoil detection analysis (ERDA), Hydrogen concentration, Diamond-like carbon (DLC), DEPTH code

1. 緒 言

材料中に含まれる元素やその存在割合を同定する手法としては, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy : X線光電子分光) やRBS (Rutherford backscattering spectroscopy : ラザフォード後方散乱分光), EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy : エネルギー分散X線分光) などの手法が用いられているが, これらの手法において材料中の水素原子に関する情報を得ることは非常に困難である。しかし一方, 材料の各種特性に関する水素濃度の影響が大きい場合も多い。例えばダイヤモンドライクカーボン (DLC) は, 試料中の水素濃度とその機械的・電氣的・光学的特性が密接な関連があることが知られており¹⁾, 水素濃度の定量が非常に重要な炭素材料である。

従来の水素濃度の定量手法としては, イオンビームにより表面元素をスパッタし, それにより放出される二次イオンを質量分析するSIMS (Secondary ion mass spectroscopy) が用いられることが多い。しかしSIMSでは表面をスパッタしながら測定するため, 非破壊分析ではないという欠点がある。これに対して加速器を用いた非破壊の水素濃度定量手法である弾性反跳測定分析ERDA (Elastic recoil detection analysis) 法が近年注目されている。ERDA (ERDやPRD (Proton recoil detec-

tion) とも呼ばれる) はRBSの応用手法であり, RBSの測定系を利用することにより測定を行うことが可能である²⁾。本手法は, 炭素という軽い元素が主な構成成分である炭素材料に対して極めて有効な手法であると考えられるが, 本手法を炭素材料に適用した例はこれまでにほとんど報告されていない。そこで本研究では, ダイヤモンドライクカーボン (DLC) に本手法を適用し, DLC中の水素濃度の定量を試みた。

2. ERDAの測定原理

ERDAの測定体系をFig.1に示す。RBSが, 試料にほぼ垂直にHeイオンを照射し, 試料中の原子に衝突・反跳してくるHeのエネルギーを測定するのに対し, ERDAは, Fig.1に示すように, 試料に対し浅い角度でHeイオンを入射することにより試料中の水素原子をはじき出させ, はじき出された水素原子の入射数とエネルギーをマルチチャンネルアナライザーで測定し, 水素濃度を同定する手法である。

測定の際に得られるスペクトルはFig.2のようになるが, これは, 試料表面付近からはじき出された水素原子が高エネルギー側で測定されるのに対し, 表面から深い位置に存在する水素原子では, 衝突するHeイオンおよびはじき出される水素原子が試料中を通過する時にエネルギーを失い, その結果低

* 東京大学大学院工学系研究科 : 〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

* Graduate School of Engineering, The University of Tokyo : 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku Tokyo 113-8656, Japan

** 理化学研究所 : 〒351-0198 埼玉県和光市広沢2-1

** The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN) : 2-1 Hirosawa, Wako-shi, Saitama 351-0198, Japan

Fig.1 System of ERDA method.

Fig.2 Evaluation of ERDA spectrum.

エネルギー側のスペクトルに対応するようになるためである。このようにスペクトルの形状を評価することにより深さ方向の水素濃度の定量も可能となる。

また、試料にHeイオンを入射することによりはじき出される原子には、当然水素原子だけではなく、入射したHeイオンや試料のその他の構成元素も含まれる。そこで試料と測定器の間に適当な厚さのストッパーを設置することにより、質量が最も軽いストッパー中で最も飛程の長い水素原子のみを測定器で検出できるようにしている。

3. 実験および評価

3.1 DLC薄膜の作製

本研究では、測定用試料としてDLC薄膜を用いたが、これはRFマグネトロンスパッタリング装置により作製した。基板に石英ガラス(8×8×0.5mm)を、ターゲットにはグラファイト(60mmφ, 99.999%)を用いた。また、雰囲気ガスにはAr+10%CH₄の混合ガスを用い、全圧1Pa(背圧は約1×10⁻⁴Pa)に

て成膜を行った。プラズマは13.56MHzの高周波を用いて発生させているが、高周波の入力電力は100Wである。ターゲット-基板間距離は4cm、作製時間は6時間、基板温度は制御しなかったが、成膜終了時には約50℃であった。上記の条件でDLC薄膜の作製を行ったところ、得られた薄膜の膜厚は約2.3μm、密度は約2.2g/cm³であった。

3.2 ERDA測定

ERDA測定は、東京大学原子力研究総合センター別館にある加速器RAPIDに設置されているRBSチャンバーを用いて行った。測定条件は以下のとおりである。

- ・入射イオン 4 MeV He²⁺
- ・イオンビーム径 1.5mmφ
- ・入射電流値 6mA
- ・入射・測定角度 α=20°
θ=40° (β=20°)
- ・ストッパーとして用いたAl箔の膜厚 15μm
- Al箔の不均質性 (inhomogeneity) 約1μm
(マイクロメータによる実測値)
- ・検出器の測定面積 8mmφ
- ・試料-検出器間距離 140mm

以下にストッパーとして用いた15μmのAl箔の厚さが適当かどうかについて検証する。

原子同士が弾性衝突する際、衝突した後の入射イオンのエネルギーE₁およびターゲット原子のエネルギーE₂はそれぞれ以下の式で表される。

$$E_1 = \left\{ \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2 \theta \right\} E_0 \dots\dots\dots (1)$$

$$E_2 = \left\{ \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta \right\} E_0 \dots\dots\dots (2)$$

ここで、

E₀ : 入射イオンのエネルギー

M₁ : 入射イオンの質量

M₂ : ターゲット原子の質量

θ : 反射角 (Fig.1参照)

式(1)および式(2)に本実験のパラメータを当てはめると、はじき出される水素原子のエネルギー最大値=1.50MeV、前方散乱したHeイオンのエネルギー最大値=1.65MeVとなる。

1.5MeV水素原子のAl中の飛程は、TRIM-codeを用いた計算³⁾によると26.5μmとなり、Al箔を十分通過するのに対し、1.65MeVのHeイオンの飛程は5.5μmとなり15μmのAl箔を用いれば遮蔽することが可能である。またその他の元素は、質量がHeよりも重いため飛程がHeよりも短くなる結果、十分遮蔽することが可能となる。

これより、測定器には水素原子のみが到達していると結論できる。

3.3 測定結果およびその評価

3.3.1 polyimide による校正

得られたスペクトルを評価するための計算コードとして、

Fig.3 Spectra of polyimide ERDA and DEPTH code calculation before adjusting.

今回はDEPTH codeと呼ばれる計算コードを用いた^{4),5)}。この計算コードは、He イオンが材料中の水素原子と弾性衝突する際のエネルギーと角度の拡がりや、はじき出された水素原子の空間分布なども考慮に入れることにより、実際のスペクトル形状に近い計算結果を与えるコードであり、測定試料に関しても、均一な組成の試料だけでなく、最大十層まで組成や密度の違う層に関して計算することが可能である。

DLC 薄膜のERDA スペクトルとDEPTH codeから得られたスペクトルを比較検討するときには、水素濃度がすでにわかっている試料のERDA スペクトルを用いて、DEPTH code中のパラメータの微調整を予め行っておくことが高精度の結果を得るためには重要である。今回は校正試料として、耐放射線性が高いポリイミド ($(C_{22}H_{10}N_2O_5)_n$, 密度 1.43g/cm^3) フィルムを用いた。

DEPTH codeに3.2節に記述した測定パラメータを導入し、計算した場合の結果と実測スペクトルの比較をFig.3に示すが、この比較からはスペクトル形状やピーク強度は類似しているものの、ピークが一致しているとまではいえず、特に試料表面の情報を反映している高エネルギー側のスペクトルの不

Fig.4 Parameter modifying effects of DEPTH code.

一致が問題である。なお、今回実際に測定したERDAスペクトルにおいて、入射エネルギーが約130keV以下の部分ではシグナルが得られていないが、これは今回用いた測定体系が元々RBS用に用意されたものであり、RBS測定においては低エネルギー側のピークが非常に大きくなるため、検出器がオーバーロードとならないように低エネルギー側のシグナルをカットするようにしているためである。

そこで各パラメータを微調整した際の計算結果の変化について以下に述べる。

・ストッパーのAl箔

Al箔の膜厚を13-19 μm まで変化させた場合の計算結果の違いをFig.4(a)に示す。この結果から、膜厚が大きくなるに従い高エネルギー側の立ち上がりエネルギーが小さくなっていることがわかる。これは試料中からはじき出された水素原子がAl箔中で失われるエネルギーが、膜厚が大きくなるに従い大きくなるためと考えられる。

また、Al箔の不均質性を0～5 μm まで変化させた場合の違いをFig.4(b)に示す。この結果から、不均質性が大きくなるに従い、ピーク形状全体がブロードになっていることがわかる。

・入射角と測定角

入射角 α を18～22°の範囲で変化($\beta=20^\circ$ 一定)させた場合をFig.4(c)に、測定角 β を18～22°の範囲で変化($\alpha=20^\circ$ 一定)させた場合をFig.4(d)に示す。この結果から、どちらの角度も小さくなった場合には、ピーク位置が高エネルギー側にシフトしていることがわかる。この結果は、式(2)において $\theta(=\alpha+\beta)$ が小さくなると、ターゲット原子が弾性衝突で得るエネルギーが大きくなることから、妥当な計算結果であると考えられる。

今回は下記のようにパラメータを変化させ、Fig.5で示すよ

Fig.5 Spectra of polyimide ERDA and DEPTH code calculation after adjusting.

うに一致させた。

・Al箔 膜厚=17 μm , 不均質性=3.5 μm

・入射角 $\alpha=20.5^\circ$

この内Al箔の変化の大きさに関しては、今回の測定においてはAl箔の設置を厳密に行わなかったため、Al箔の体系に対する傾きや、Al箔のしわなどが大きく影響しているものと考えられる。ERDA測定の際には、この点に対する注意が必要であると思われる。

またFig.5で示すように、高エネルギー側の立ち上がり部分に絞ってピーク校正を行ったが、これはDEPTH codeではFig.4に示すように実測よりも低エネルギー側のピークの減衰が大きくなる傾向にあるということを考慮し、今回は表面近傍の水素濃度定量に絞り校正を行ったほうが良いと考えたからである。

3.3.2 DLC 薄膜の水素濃度定量

前節のように調整したパラメータを用いてDLC薄膜のスペクトル評価を行ったところ、DLC薄膜が均質であると仮定した場合では、Fig.6に示すようにスペクトルが高エネルギー側の立ち上がりで一致しなかった。これは表面近傍において

Fig.6 Spectra of DLC ERDA and DEPTH code calculation about several kinds of C-H compounds.

Fig.7 Schematic drawing of layered DLC model.

Fig.8 Spectra of DLC ERDA and DEPTH code calculation (Fig.7).

水素濃度の少ない領域が存在しているためと考えられる。そこで、Fig.7に示すような異なった化学組成の層構造を持つDLCを設定し、DEPTH code計算を行ったところ、Fig.8のように高エネルギー側全体ではほぼ一致する結果が得られた。このことから、今回作製したDLC薄膜は、表面近傍に約200nm

の水素濃度が低い部分を持ち、それより深い位置では約35 at.%の水素濃度を持つ薄膜であると評価することができる。

これまでのDLCに関する研究では、DLC中の水素濃度は約15-60 at.%の範囲である⁶⁾といわれているが、本結果はこの点から考えても妥当なものであると考えられる。また今回はFig.7のように三層の構造を仮定して評価を行ったが、実際はより連続的な組成変化をしている可能性も考えられる。

4. 結 論

ERDA法を用いることによって、特殊な測定機器を用いなくとも、水素濃度定量が可能であることが確認された。今後は非破壊であるというSIMSにはない特徴を生かして、さまざまな試料に応用されていくことが期待される。

文 献

- 1) J. Robertson, *Pure & Appl. Chem.* **66** (1994) 1789.
- 2) A. Turos and O. Meyer, *Nucl. Instr. Meth.* **B4** (1984) 92.
- 3) J. P. Biersack and W. Eckstein, *Appl. Phys.* **A34** (1984) 73.
- 4) E. Szilágyi, F. Pászti and G. Amsel, *Nucl. Instr. Meth.* **B100** (1995) 103.
- 5) E. Szilágyi, L. S. Wielunski and F. Pászti, *Nucl. Instr. Meth.* **B136-138** (1998) 701.
- 6) J. C. Angus and F. Jansen, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** (1988) 1778.