

## 静電加速器を用いた RBS/ERDA 法による 水素定量分析のための標準試料の開発

### DEVELOPMENT OF STANDARD SAMPLE FOR QUANTITATIVE ANALYSIS OF HYDROGEN BY RBS/ERDA METHOD WITH ELECTROSTATIC ACCELERATOR

隈元大輝<sup>#, A)</sup>, 久保彩佳<sup>A)</sup>, 志田暁雄<sup>B)</sup>, 片桐一夫<sup>B)</sup>, 鈴木常生<sup>A), B)</sup>

Daiki Kumamoto<sup>#, A)</sup>, Ayaka Kubo<sup>A)</sup>, Akio Shida<sup>B)</sup>, Kazuo Katagiri<sup>B)</sup>, Tsuneo Suzuki<sup>A), B)</sup>

<sup>A)</sup> Department of Nuclear System Safety Engineering, Nagaoka University of Technology

<sup>B)</sup> Extreme Energy-Density Research Institute, Nagaoka University of Technology

#### Abstract

Determination of hydrogen content is an important evaluation for materials such as DLC and Amorphous carbon film, as their properties change with hydrogen concentration. Rutherford Back-scattering Spectroscopy (RBS) and Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) are effective methods of analyzing thin film samples, since they do not require standard samples. However, for improving the accuracy of analysis, standard samples with known H concentrations are eagerly anticipated but the analysis error mostly depends with the equipment condition and experience of the analyst. The objective of the study is to develop a thin film applicable as a standard sample for RBS/ERDA. As a material, vanadium oxide phthalocyanine (VO-Pc) having a known hydrogen amount and excellent chemical stability was selected. The thin film prepared inside the vacuum and material was evaporated on the Si substrate to form a thin film with VO-Pc powder. This film sample was evaluated for crystal structure by XRD, formed thin film was confirmed VO-Pc. Measurement accuracy for the RBS/ERDA was checked using the developed standard sample and it was founded to be  $28 \pm 1$  % of H concentration. This is consistent with inherent stoichiometric composition of VO-Pc(27.6 %-H). From this it was found that RBS/ERDA measurement currently is highly accurate.

#### 1. はじめに

##### 1.1 水素定量に用いられる手法

水素の含有量によって特性が変化する材料(ダイヤモンドライクカーボンやアモルファス炭素膜など)を取り扱う場合、水素の定量分析は重要な評価項目である。しかし、水素には特性 X 線が存在しないため、エネルギー分散型 X 線分析(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy : EDS)や X 線光電子分光分析(X-ray Photoelectron

Spectroscopy : XPS)による水素量の定量分析はできない。測定試料が薄膜である場合は、静電加速器を使用したラザフォード後方散乱分光法(Rutherford Backscattering Spectrometry : RBS)、弾性反跳検出分析法(Elastic Recoil Detection Analysis : ERDA)が唯一の手法である。

##### 1.2 水素定量分析の問題点

RBS や ERDA では絶対定量が可能であるため、水素量分析では標準試料が不要であると言われているが、実際には加速器を使用していることから装置のコンディションによる誤差や分析の熟練度による人的誤差が分析値に大きな影響を及ぼしてしまう。したがって、高精度な測定結果を得るためには水素含有量が既知の標準試料が必要である。本研究では、水素量の高精度な定量分析のために標準試料を開発することを目的としている。なお、RBS、ERDA の測定では Fig. 1 に示す長岡技術科学大学極限エネルギー密度工学研究センターに設置されている日新ハイボルテージ製の 1.7MV タンデム加速器 NT-1700HS を使用した。

##### 1.3 試料選定の条件と選定した試料

水素量を分析する際の RBS/ERDA 用標準試料には下記の項目が要求される。

- ① 水素量が既知である。
- ② 深さ方向の組成が変化しない。
- ③ 高精度な膜厚決定のために微量の重元素を含む。



Figure 1: 1.7 MV Tandem Electrostatic Accelerator.

<sup>#</sup> d\_kumamoto@stn.nagaokaut.ac.jp

そこで、上記①～③に示す条件を満たす試料として酸化バナジウムフタロシアニン  $C_{32}H_{16}N_8VO$  (VO-Pc: C-27.6%H-13.8%N-1.7%V-1.7%O)を選定した。Figure 2にVO-Pcの構造を示す。

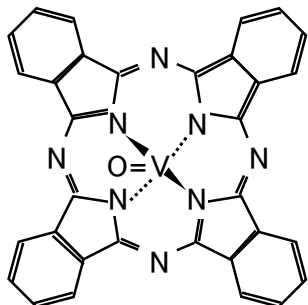


Figure 2: Structure of the VO-Pc.

#### 1.4 RBS/ERDA

入射粒子を試料に照射することにより、入射粒子が弾性散乱を起こす。弾性散乱した入射粒子の散乱エネルギーの違いからRBSスペクトルを取得することができる。これに対して、反跳した試料をストップングフォイルで水素以外の元素をフィルターし、水素のエネルギーの違いによりERDAスペクトルを得ることができる。RBSとERDAを同時に測定することにより、膜厚情報や組成、水素量を同時に得ることができるため、より精度を高めた分析が可能となるのがRBS/ERDAの特徴である。Figure 3にRBS/ERDAの測定原理を示す。

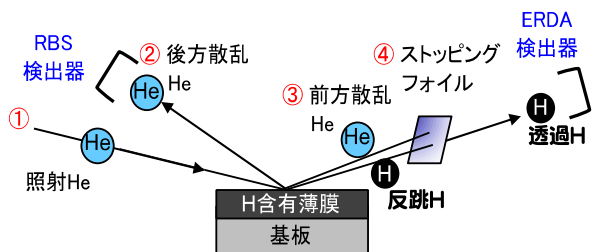


Figure 3: Principle of RBS/ERDA<sup>[1]</sup>.

## 2. 実験方法

薄膜試料作製には、真空蒸着法を利用した。また、チャンバー内の排気には油汚染を防ぐためにドライポンプを利用した。試料はSi単結晶基板の上にVO-Pc粉末を500°Cで加熱し1時間で昇華させて成膜をした。なお、粉末を0.03gセットしたホルダ(るつぼ)とSi単結晶基板の間の距離を10mmとした。さらに、VO-Pcの結晶相をX線回折(X-ray Diffraction: XRD)により同定するために、加熱時間19時間で成膜試料を作製し、XRDによるVO-Pcの結晶相を同定した。次に、加熱時間1時間で作製した試料を、RBS/ERDA法により水素の定量分析精度を検証した。

## 3. 実験結果

VO-Pc粉末とVO-Pc薄膜のXRDパターンをFig. 4に示す。(a)と(b)を比較すると、7deg.と15deg.付近にそれぞれVO-Pc起因のピークが確認できる。VO-Pcは有機系の単分子であるため、結晶構造が崩れている場合は、全く異なる回折パターンを示すことが知られている。したがって、Fig. 4のXRDパターンから、VO-Pcの組成C-27.6%H-13.8%N-1.7%V-1.7%Oの組成の薄膜であることが言える。したがって、水素量が既知である標準試料の作製に成功したことになる。

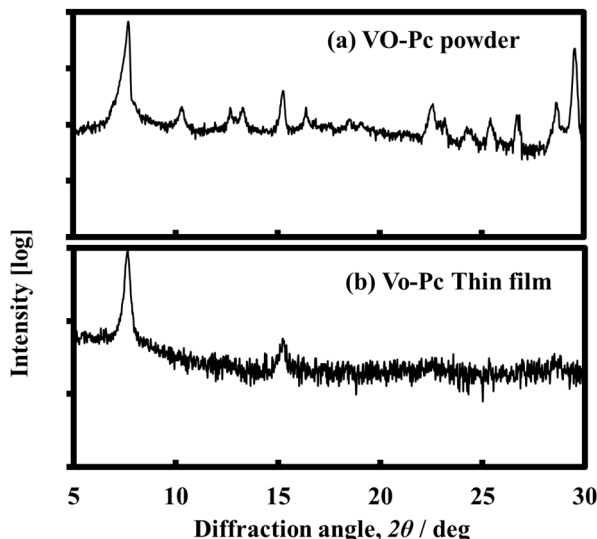


Figure 4: XRD pattern of VO-Pc. Peeled powder by formed thin film, (b) Thin film.

次に、作製したVO-Pc薄膜を使用し、RBS/ERDA測定の実験精度を検証した。Figure 5に示すRBSスペクトルでは、VO-Pcに含まれるそれぞれの元素ピークを確認できた。さらに、1000 ch付近ではSi基板から独立したVのピークが確認できた。このピーク幅から膜厚を高精度に決定することができ、 $70 \pm 5$  nmであることが確認された。

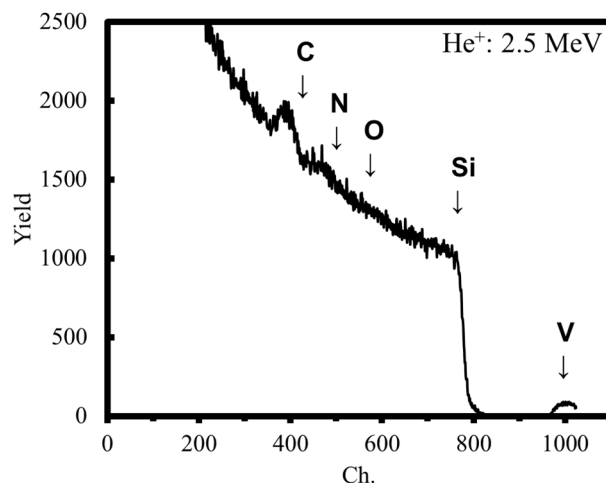


Figure 5: RBS spectra of VO-Pc thin film.

Figure 5 で求められた膜厚の情報を使用して、Fig. 6 に示す ERDA スペクトルから水素量を求めるシミュレーションを実行した結果、 $28 \pm 1\%$ であることが確認された。この結果は、VO-Pc の水素量 27.6%と近い値を示した。したがって、静電加速器を利用したRBS/ERDAによる水素量分析が十分な高精度定量性を持つことが確認できた。

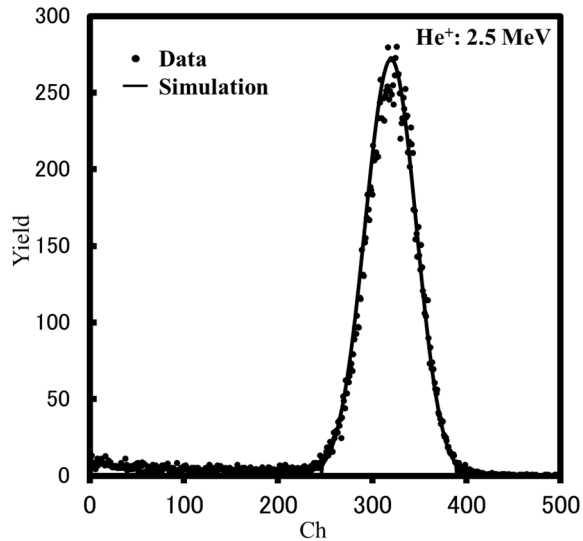


Figure 6: ERDA spectra of VO-Pc thin film.

#### 4. 結論

真空蒸着法により水素含有量が既知の VO-Pc 薄膜の作製に成功した。XRD の結果、VO-Pc 粉末と VO-Pc 薄膜は同じ構造であった。RBS/ERDA の分析精度の検証結果より、VO-Pc 薄膜の膜厚は 70nm であった。また、ERDA のスペクトルとシミュレーション結果から成膜した VO-Pc 薄膜の水素含有量が本来の水素量と一致した。本研究で作製した VO-Pc 薄膜は RBS/ERDA の標準試料になり得ることが分かった。

#### 参考文献

- [1] L.C. Feldman, J.W. Mayer, Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, Elsevier Science Publishing, 1986, chapter2.