

共鳴核反応分析法による BCN 膜の水素量測定<sup>†</sup>

安井 治之\* 広瀬 幸雄\*\* 佐々木 敏彦\*\*  
粟津 薫\*\*\* 楢本 洋\*\*\*\*

## Measurement of Hydrogen in BCN Films by Nuclear Reaction Analysis

by

Haruyuki YASUI \*, Yukio HIROSE \*\*, Toshihiko SASAKI \*\*, Kaoru AWAZU \*\*\*  
and Hiroshi NARAMOTO \*\*\*\*

Hydrogen is a very common contaminant in carbon films. It can strongly influence on mechanical, physical and chemical properties of the films. The analysis of hydrogen is therefore a crucial problem produce the films with the properties required. Ion beam techniques using nuclear reactions are effective for the quantitative determination of hydrogen concentration. A specially designed spectrometer is employed for the detailed determination of hydrogen concentrations by detecting 4.43MeV  $\gamma$ rays from the resonant nuclear reactions  $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha)^{12}\text{C}$  at the 6.385MeV. In this study, the BCN films were formed on silicon substrate by ion beam assisted deposition (IBAD), in which boron and carbon were deposited by electron beam heating of  $\text{B}_4\text{C}$  solid and nitrogen was supplied by ion implantation simultaneously. The concentrations of hydrogen in BCN films were measured using RNRA. The mechanical properties of BCN films were evaluated using an ultra-micro-hardness tester. It was confirmed that the hardness of BCN films increased with increasing the concentration of hydrogen.

**Key words** : BCN film, IBAD, Hardness, RNRA, Hydrogen

## 1 緒 言

DLC (Diamond-like Carbon) 膜のコーティングによる材料の特性は、DLC 膜と基板材料との界面における化学的結合・接合状態に大きく依存する。アルミニウム合金等の非鉄系材料を基板とする場合、DLC 膜はその摩擦・摩耗特性の向上に有効であるが、基板等との密着性は必ずしも十分ではないため、工具や金型への利用は限定的なものであった。そのため、イオンビームミキシング法を利用した DLC 膜の密着性改善の研究を行ってきた。<sup>1),2)</sup>

一方、産業界で多く利用されている鉄系材料では、DLC 膜との界面の化学的接合性は優れているが、逆に DLC 膜をコーティングした摺動部品に用いた場合、摺動中の高温環境下で炭素の移着や拡散が容易になり、DLC 膜の耐用期間が短くなると言われている。<sup>3)</sup>

そこで我々は、鉄系材料との界面における化学的反応性が適当で、且つ摺動特性に優れていることが期待できる BCN (Boron Carbonitride) 膜に注目して、IBAD 法により BCN 膜を創製した。創製した BCN 膜は、高い密着性を持つとともに、DLC 膜よりも高硬度で、かつ摩擦係数が低いことを見出した。<sup>4)</sup>

ところで、DLC 膜や BCN 膜などの共有結合性の炭素系薄膜は、水素との結合により硬さ等の機械的性質によ

り大きく変化する。これは、水素が炭素原子間の結合の終端となるため、炭素原子間の  $\text{sp}^3$  結合が切れて、硬さが低下するためである。<sup>5)</sup> そのため、膜中に存在する水素の量を非破壊で定量的に測定することが必要になるが、水素原子が内殻電子を持たないため、通常の内殻励起後の放出 X 線を検出する表面分析法が適用できない。

これまで、我々は DLC 膜中の水素量を定量的に測定するため、高エネルギーイオンビームを利用した ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis: 弾性反跳検出) 法による検討を行ってきた。この方法では、低入射角度で入射させた He イオンと衝突した水素イオンを前方向に反跳させ、その反跳した水素粒子のエネルギー分析を行う方法であるが、斜入射・斜射出のため、測定試料面の均一性の問題や深さ分解能に対して難があった。

そこで、高エネルギーイオンビームを利用したもう一つの方法である RNRA (Resonant Nuclear Reaction Analysis: 共鳴核反応分析) 法<sup>6),7)</sup>を利用して、BCN 膜中の水素量の定量比較を検討した。また、測定した BCN 膜中の水素量と硬さとの関係についても言及した。

## 2 試 験 方 法

## 2・1 試験方法

使用したコーティング・イオン注入複合装置 (Fig. 1)

† 原稿受理 平成 12 年 10 月 10 日 Received Oct. 10, 2000

\* 正 会 員 金沢大学大学院 (石川県工業試験場) 〒920-1192 金沢市角間町, Graduate Student, Kanazawa Univ., Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192

\*\* 正 会 員 金沢大学自然科学研究科 〒920-1192 金沢市角間町, Dept. of Mat. Sci. & Eng., Kanazawa Univ., Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192

\*\*\* 石川県工業試験場 〒920-0223 金沢市戸水町, Industrial Res. Inst. of Ishikawa., Tomizu-machi, Kanazawa, 920-0223

\*\*\*\* 日本原子力研究所 〒370-1292 高崎市綿貫町, Advanced Sci. Res. Center, Japan Atomic Energy Res. Inst., Watanuki-machi, Takasaki, 370-1292

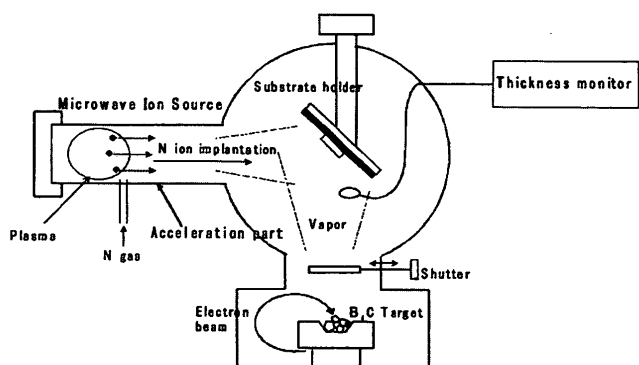


Fig. 1. Schematic illustration of the IBA system, which consists of the ion-beam implanter and the electron beam evaporator.

は、マイクロ波イオン源を備えたイオン注入部と電子ビームによるコーティング部からなり、IBAD (Ion Beam Assisted Deposition: イオンビームアシスト蒸着) 法として利用した。下方から電子ビーム加熱により蒸着材料(B<sub>4</sub>C)を気化させて基板表面に付着させると同時に、マイクロ波イオン源を用いてイオン化した窒素(N)ガスイオンを試料表面に照射する方法によりBCN膜の成膜を行った。電子ビームによる蒸着条件およびNイオンの照射条件をTable Iに示す。

## 2・2 BCN膜の創製

蒸着材料として、炭化ホウ素(B<sub>4</sub>C)のバルク材(10mmφ×5mm)を用い、電子ビーム加熱により気化させることにより、BとCの二元を供給し、マイクロ波イオン源によりイオン化したNイオンを照射することにより、BCN三元膜をSi基板上に創製した。BCN膜の膜厚は、非破壊で測定が可能である走査型レーザー顕微鏡(Lasertec 1LM21W)を用いて、Si基板とBCN膜との境界部に生じる段差を測定した。その結果、0.3～0.4μmの範囲の膜厚であった。

## 2・3 BCN膜への水素イオン注入

創製したBCN膜への水素イオン注入は、先のFig. 1の装置の基板ホルダーをイオン源と直角とし、BCN膜試料を固定した。マイクロ波イオン源でイオン化させた水

素(H)イオンを20kVに加速してBCN膜試料に注入した。水素イオンの注入条件をTable IIに示す。Hイオンの注入量は、 $8 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $5 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>とした。なお、マイクロ波イオン源で生成されるHイオンは、投入するマイクロ波の電力により多少変化するが、500W程度では、H<sup>+</sup>とH<sub>2</sub><sup>+</sup>の生成割合は、同程度(50%)と言われている。

## 2・4 RNRA法による水素量の測定

RNRA測定は、3MVタンデム加速器(日本原子力研究所高崎研究所TIARA施設)を用いた。BCN膜の各試料とともに、位置決め用のサファイヤ発光体を試料台に並べて固定し、超高真空中に半日以上置いた後、試験に供した。6.385MeVに加速した<sup>15</sup>NビームをBCN膜試料に照射し、<sup>1</sup>H(<sup>15</sup>N, α)<sup>12</sup>Cの核反応に伴って放出されるγ線の内、4.43MeVのエネルギーを持つγ線について、照射数(20000個, 2μC)当たりのγ線収量を測定した。RNRA法では、特定のエネルギーだけで誘起される(Er)共鳴核反応を利用して、Erから徐々にエネルギーを増加させ、試料表面から内部へと測定を進める。試料中に存在する水素と核反応により誘起されるγ線の量は比例するので、Erを起点として入射<sup>15</sup>Nイオンのエネルギーを増加させながらγ線収量の変化を測定する。なお、γ線収量は、標準試料を用いることにより、水素量へと変換が可能である。このような測定方法を用い、膜中の水素原子の深さ分布を求めた。加速された<sup>15</sup>Nイオンのエネルギーを6.4MeVから6.8MeVまで10keV毎に変化させ、それぞれのエネルギーに対応する位置(深さ)でのγ線収量を評価した。検出器は、NaIシンチレーターで、真空チャンバーの外側に設置し、試料から2cm離れたところで測定した。測定装置の概略をFig. 2に示す。

## 2・5 硬さ測定

創製したBCN膜の硬さは、超微小硬度計(Shimadzu DUH-50)を用い、試験荷重を9.8mNとし、ピッカーズ圧子を $4.8 \times 10^{-2}$  mN/secの負荷速度で押し込み、荷重保持後の圧子の最大押し込み深さから硬さを求めた。また、BCN膜が薄いため、基板に対する圧子押し込み深さの影響を考慮に入れた薄膜本来の硬さ定数 $a_f$ を求めて、膜厚と基板硬さの影響を除く方法からも検討した。<sup>8)</sup>

Table I. Conditions of IBA deposition.

### Electron beam evaporated deposition

Target : B<sub>4</sub>C

Vacuum pressure during process :  $5.0 \times 10^{-3}$  Pa

Emission current : 50mA

### Ion implantation

Ion species : nitrogen

Acceleration voltage : 20kV

Ion beam current : approximately 21μA/cm<sup>2</sup>

Ion incident angle : 45°

Table II. Conditions of hydrogen ion implantation.

Ion species : hydrogen

Vacuum pressure during process :  $4.5 \times 10^{-3}$  Pa

Acceleration voltage : 20kV

Ion beam current : approximately 21μA/cm<sup>2</sup>

Ion incident angle : 90°

Ion doses :  $8 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>

$2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>

$5 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>

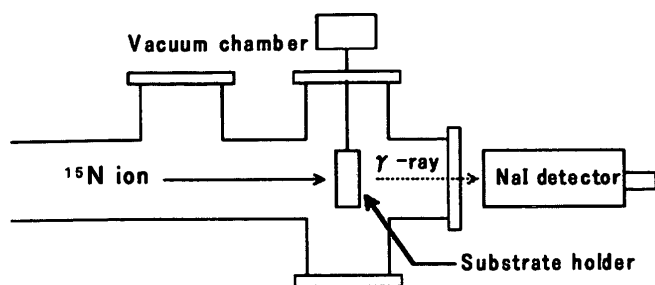


Fig. 2. Schematic representation of the chamber used at TIARA for resonant nuclear reaction analysis.

### 3 結果と考察

#### 3.1 RNRA 法による水素量測定

Fig. 3 は、創製した BCN 膜および水素イオンを注入した BCN 膜試料について RNRA 測定を行った結果である。横軸は  $^{15}\text{N}$  イオンの入射エネルギーであり、試料内部（深さ方向）に対応し、縦軸は、 $^1\text{H}$  と共鳴核反応して放出される  $\gamma$  線の収量を示す。(a) BCN 膜では、6.47 MeV 付近に水素のピークが観察される。この位置は、超高真空中を通過した  $^{15}\text{N}$  イオンが最初に水素と核反応するところであり、BCN 膜表面に吸着した水分子の水素によるものである。水素イオンを注入した BCN 膜試料(b)～(d)でも、同じエネルギー位置にピークが検出される。水素イオンを注入した BCN 膜試料では、入射  $^{15}\text{N}$  イオンのエネルギーの増加に伴い、6.5MeV と 6.6MeV の 2 カ所に新たなピークが現れている。この内、6.5MeV 付近のピークは、水素イオンの注入量が (b)  $8 \times 10^{16}\text{H ions/cm}^2$  では、表面の吸着水素の  $\gamma$  線収量に比べて低い (600Counts/2 $\mu\text{C}$ ) が、(c)  $2 \times 10^{17}\text{H ions/cm}^2$  では、ほぼ等しく (1200Counts/2 $\mu\text{C}$ ) なり、さらに (d)  $5 \times 10^{17}\text{H ions/cm}^2$  になると、吸着水素の  $\gamma$  線収量よりも高く (1600Counts/2 $\mu\text{C}$ ) なっている。また、6.6MeV 付近のピークは、水素イオンの注入量の増加とともに 300 Counts/2 $\mu\text{C}$ 、600Counts/2 $\mu\text{C}$ 、1200Counts/2 $\mu\text{C}$  に変化しており、水素イオンの注入量の増加とともに、6.5MeV と 6.6MeV のピーク強度が同じ割合で増加している。

これらのピークのエネルギー位置やピーク強度の関係を考察するために、TRIM97 による BCN 膜中への水素イオン注入のシミュレーション計算を行った。その結果を Fig. 4 に示す。シミュレーション条件は、膜厚 0.3  $\mu\text{m}$ 、BCN 膜の密度を 2.27g/cm<sup>3</sup> とし、マイクロ波イオン源で生成された水素プラズマのフラグメントイオン ( $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}^+$ ) は、1:1 の割合で注入されるものとした。その結果、深さ 0.12 $\mu\text{m}$  と 0.2 $\mu\text{m}$  の位置にピークが現れる。BCN 膜の厚さは、0.3 $\mu\text{m}$  以上あり、注入した水素イオンが基板界面までは達していない、界面の影響はないものと考えられる。

一方、マイクロ波でプラズマ化した場合、投入電力 400W 程度では、原子と分子イオンの比は 1:1 になり<sup>9)</sup>、これと Fig. 3 の RNRA データを比較すると、6.5MeV 付

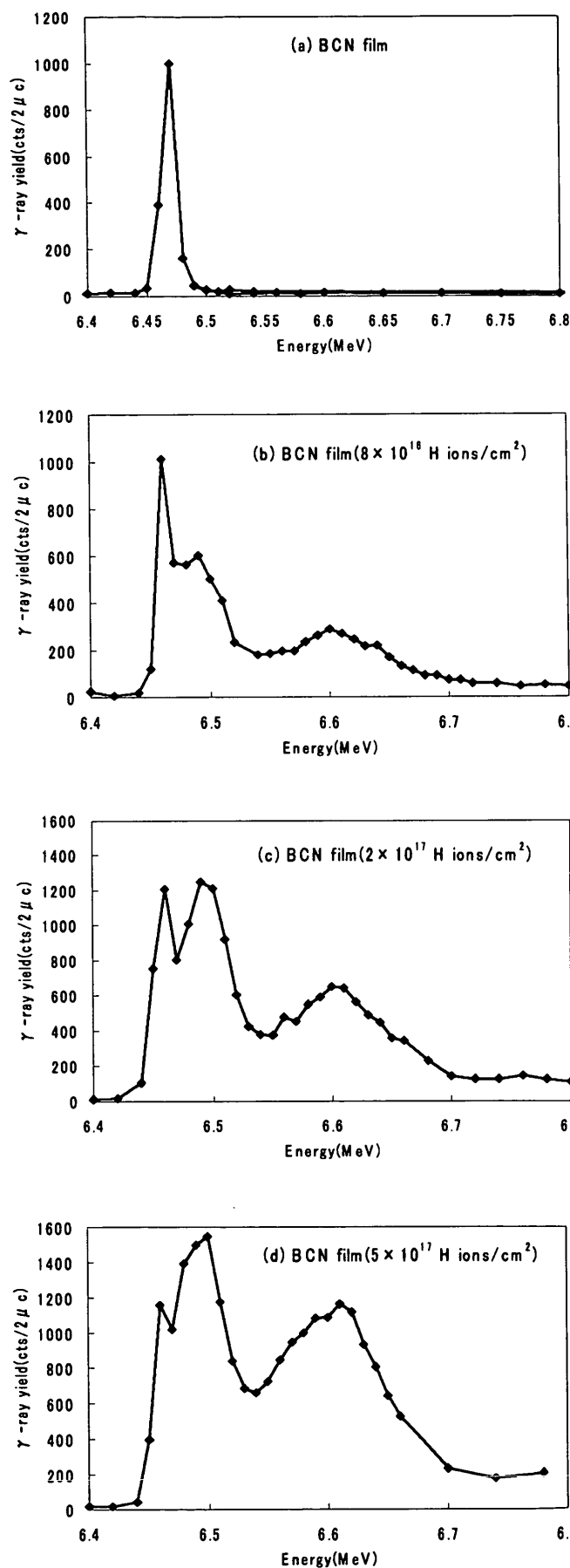


Fig. 3. Gamma-ray excitation curve by RNRA : (a) BCN film, (b) BCN film ( $8 \times 10^{16}\text{H ions/cm}^2$ ), (c) BCN film ( $2 \times 10^{17}\text{H ions/cm}^2$ ), (d) BCN film ( $5 \times 10^{17}\text{H ions/cm}^2$ ).

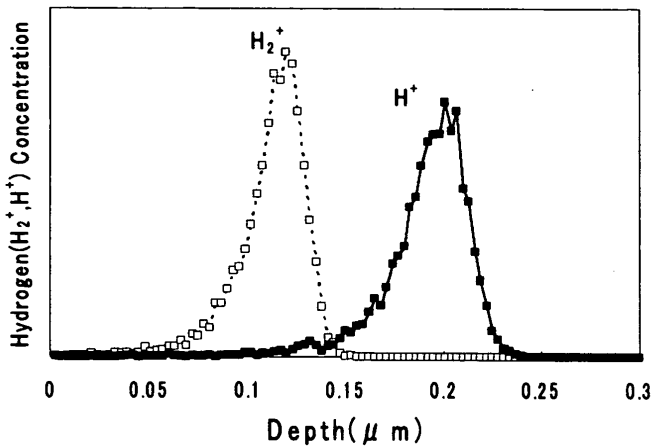


Fig. 4. Depth profile of hydrogen implanted in BCN films calculated by TRIM code.

近のピークが  $H_2^+$  に, 6.6MeV 付近のピークが  $H^+$  に起因するものと考えられる。

BCN 試料と水素イオンを注入した BCN 膜試料に対する  $\gamma$ 線収量と入射  $^{15}N$  イオンのエネルギーとの関係を Fig. 5 に示す。表面の吸着水素量は, 1000 ~ 1200 カウントで一定であるが,  $H_2^+$  と  $H^+$  のピークのカウント数は, 水素イオンの注入量の増加とともに変化している。 $H_2^+$  と  $H^+$  のピーク強度の比で比較すると,  $8 \times 10^{16}$  H ions/cm<sup>2</sup> と  $2 \times 10^{17}$  H ions/cm<sup>2</sup> では  $H_2^+ : H^+ = 2 : 1$  であるが,  $5 \times 10^{17}$  H ions/cm<sup>2</sup> では,  $H_2^+ : H^+ = 3 : 2$  となっている。TRIM では, フラグメントイオンが等量生成され注入された場合の  $H_2^+$  と  $H^+$  のピーク値は, ほぼ同じで  $H^+$  の方が若干低い程度であるから,  $5 \times 10^{17}$  H ions/cm<sup>2</sup> の場合, 長時間のマイクロ波の投入により,  $H_2^+$  が  $H^+$  に解離することにより, プラズマフラグメントの生成割合が変化したものと考えられる。

### 3・2 硬さ測定

Fig. 6 に Si ウェハ上へ創製した各種 BCN 膜の硬さ値を示す。図中の数値は各試料について 10 点測定の実平均値を示し, エラーバーは最大と最小を示している。しかし, これらの値は, 基板の材質や膜厚の影響を受けて

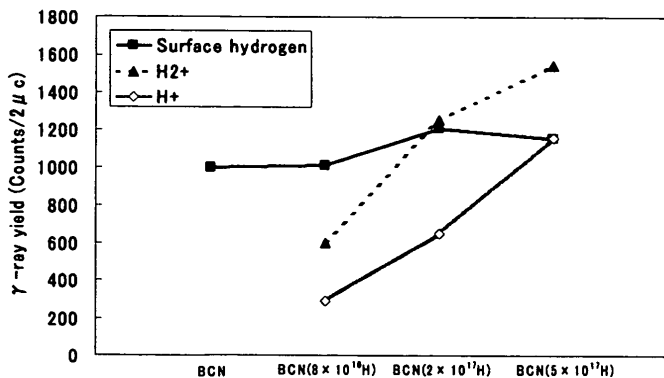


Fig. 5. Gamma-ray yield as a function of incident  $^{15}N$  ion energy for pure BCN and BCN implanted with hydrogen ions.

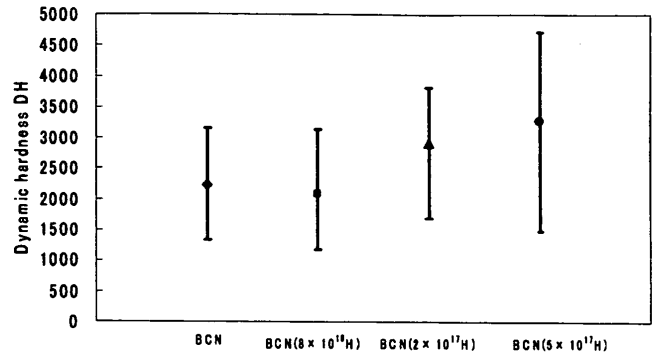


Fig. 6. Hardness of the BCN films formed on the Si substrate by IBAD. Every hardness is the average of values measured at ten points.

いると考えられるので, その影響について検討した。薄膜の硬さ測定では, 測定荷重を低くしただけでは基板硬さの影響を除外することはできないと考えられる。そこで, 基板硬さの影響を考慮した硬さ評価法が必要となる。Fig. 7 は, 基板の影響を除いた薄膜本来の硬さ定数  $a_f$  に換算したときの硬さ値を示す。この硬さ評価法は, 既知の金蒸着膜厚の測定から求めた基板硬さの影響度曲線を用いている。本硬さ測定における圧子押し込み深さは, 0.1 ~ 0.2  $\mu m$  であるため, TRIM データ結果から, 硬さ測定部分は  $H_2^+$  と  $H^+$  の水素フラグメントイオンのピークが存在する場所であることが分かる。なお, エラーバーの範囲が大きい, これは BCN 膜内部に, 硬い結晶部とやわらかいアモルファス部が混在しているためと考えられる。

これらの結果より, 水素イオンの注入量を増やせば, 硬さ値が上昇することが分かった。しかし, この原因については, RNRA データの深さ分解能補正とともに今後の課題である。

### 4 結 言

IBAD 法により創製した BCN 膜にマイクロ波イオン源で生成した水素イオン注入した。そして, RNRA 法により BCN 膜中の水素量の定量測定を検討するとともに膜特性を検討した結果, 以下のことが明らかになった。

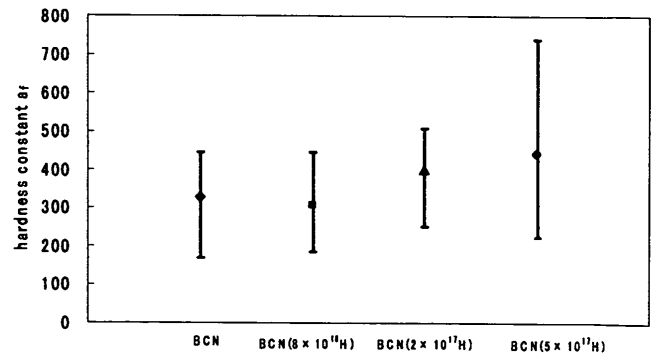


Fig. 7. Hardness constant  $a_f$  of the BCN films formed on the substrates by IBAD, calculated by considering the relationship between the indentation depth and the film thickness.

(1) RNRA 測定より, BCN 膜中に存在する水素の定量分析が可能である.

(2) 超微小硬度計による硬さ測定結果より, BCN 膜に水素イオンを注入すると, 硬さ値が若干上昇する.

(3) TRIM データと RNRA データを比較することにより, プラズマ中のフラグメントイオン ( $H_2^+$ ,  $H^+$ ) の定量分析が可能になる.

#### 参 考 文 献

- 1) K. Awazu, H. Yoshida, H. Watanabe, M. Iwaki and L. Guzman, Surf. Coat. Technol., **51**, 509 (1992).
- 2) Y. Funada, K. Awazu, K. Shimamura, H. Watanabe and M. Iwaki, Surf. Coat. Technol. **66**, 514 (1994).
- 3) 津田 統, 一木隆範, 吉田豊信, まてりあ, **33**, 1169 (1994).
- 4) H. Yasui, Y. Hirose, K. Awazu and M. Iwaki, Colloids and Surfaces B, **19**, 291 (2000).
- 5) 山本和弘, NEW DIAMOND, **16-2**, 38 (2000).
- 6) 福谷克之, 村田好正, RADIOISOTOPES, **44**, 486 (1995).
- 7) W. A. Lanford, Nucl. Instr. and Meth., **B66**, 65 (1992).
- 8) 舟田義則, 栗津 薫, 杉田忠彰, 西 誠, 加藤 昌, 精密工学会誌, **61**, 1290 (1995).
- 9) 作道訓之, IONICS, **11**, 47 (1992).