

金材技研

科学技術庁

金属材料技術研究所

1997 No.7

ニュース

ナノメートルレベルの物質加工技術／

超高真空電界放射型分析電子顕微鏡の開発／

非結晶材料による半導体の耐放射線特性の向上／

同一方位をもつナノ結晶酒豪対の作製法／

電界放射型電子銃を用いたナノメートルレベルの物質加工技術

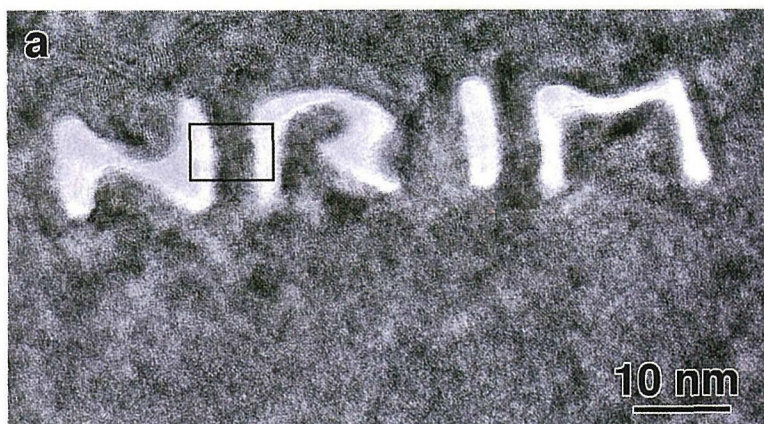
1～10nmという極微細な半導体構造では、トンネル現象、エネルギーレベルの離散化、電子の波動性などの量子力学的効果が現れる。このような量子効果を利用した新しい素子を作成するためには、これまでの加工可能サイズよりはるかに微細なnmオーダーの加工技術が不可欠である。ナノメートルレベルでの物質加工とその精度を評価する手法としては、走査型プローブ顕微鏡が有力な候補として考えられている。しかし、これらは表面観察が主体であるため、加工にともなう内部の原子配列の変化を評価することは極めてむずかしい。

当研究所では、電界放射型電子銃を搭載した超高真空透過型電子顕微鏡を用いて、表面の原子配列を制御した半導体薄膜をナノメートルレベルに集束した電子ビームで加工し、その構造をその場観察する研究を行っている。写真はGaAs(100)方位の薄膜に約1.5nmに細く絞った電子ビームを照射して描かれた“ナノ文字”の電子顕微鏡写真である。文字の太さはおよそ3nm、原子列にして10

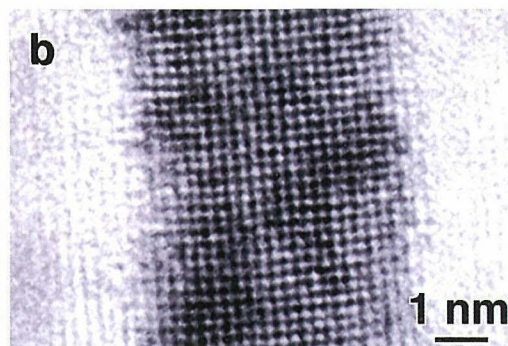
列程度となっている。文字描画時ビーム電流値を約2nAに保持し、約 10^5 A/cm²の高い電流密度が実現できたため、スパッタリングによりGaとAsの原子が試料からはじき飛ばされ、ナノメートルレベルの文字形の孔を開けることが可能になったものである。

写真bには、写真aの文字と文字の間の原子列を拡大して示した。文字間の原子列はおよそ20列になっており、nmオーダーの2次元構造が明瞭に観察されている。GaAsの原子配列は規則正しく観察され、ナノメートルレベルの加工を施しても、残った未加工部に構造的な乱れが起きていないことが明らかである。

このような微細加工部分では、電子のエネルギー状態の離散化など量子効果の発現が期待される。本手法ではさらに加工領域の組成分析と電子状態分析が可能であり、これらを総合すると従来の物質表面のみのナノメートル加工では見いだされなかった量子現象の発現が期待できる。



a) GaAs(100)に描かれたナノメートル文字



b) 文字間の原子列

写真

超高真空電界放射型分析電子顕微鏡の開発

— 物質表面の改質と原子構造観察・組成分析の新手法 —

物質表面の原子レベルでの改質は各種の蒸着法やイオン注入法、走査型プローブ顕微鏡法を組み合わせで行われている。しかし改質過程での原子レベルの組成変化を同時に測定することはむずかしい。また表面での組成・構造変動は材料内部での変化と強い相関を持つため、両者を同時に分析・評価する必要がある。このため当研究所では、原子レベルでの材料改質と同時に表面と内部の原子構造観察・組成分析を行い得る超高真空電界放射型電子顕微鏡の開発に取り組み、このほど完成を見た。

電界放射型電子銃は、従来のフィラメント型電子銃に比べ輝度が高く、表面改質を行いながらの原子構造観察や極微小領域の分析、電子線解析に適用することができる。写真1に超高真空電界放射型電子顕微鏡の概観を示す。電子銃はZrO/Wショットキー型であり、最高加速電圧は200kVである。原子構造像を得るシェルツァー条件での点分解能は0.21nm、格子像の分解能は0.1nmである。8台のイオンポンプによる差動排気と、120℃以上のベーキングにより、試料周りの真空度を 2×10^{-8} Pa以下に保つことができる。このため清浄な物質表面の構造を観察することが可能である。また表面上での物質吸着や析出、薄膜成長を調べるため、電子顕微鏡観察下で稼働できる蒸着装置を装着している。さらにエネルギー分散型X線分析装置(EDS)とパラレル電子エネルギー損失分光装

置(PEELS)が装備されており、nmオーダープローブの特徴を活かして極微小領域の分析を行うことができる。

顕微鏡内での金属粒子の蒸着と分析を行った例を写真2に示す。(111)方位のSiにMoを蒸着すると、ナノクラスターが形成され、その大きさは約3nmであった(写真2a)。これらは多重双晶粒子(MTP)と呼ばれるナノクラスター特有の構造を成している。1個のMTPにビームを集束してEDS分析すると、写真2cに示すようにMoが検出されたが、その量は少なかった。これらの粒子に約 10^5 A/cm²の電流密度の電子ビームを300秒間照射した後の粒子形状の変化を写真2bに示す。MTPとは異なった格子間隔の粒子に変化しており、EDSの分析結果(写真2d)では、Moの濃度が著しく増大していることがわかる。これは電子ビームにより蒸着したMoが凝集し、基板のSi等と反応したものと考えられた。この粒子の詳しい組成と構造は現在解析中であるが、本実験結果は超高真空電界放射型電子顕微鏡が物質表面と内部の原子構造・ミクロ組成分析だけでなく、その場蒸着装置と高輝度の電子ビームを用いたナノメートルオーダーの材料改質に威力を発揮することを示している。当研究所では、この電子顕微鏡を用いて、表面原子構造制御による新たなナノ構造物質の創製に関する研究を進めている。

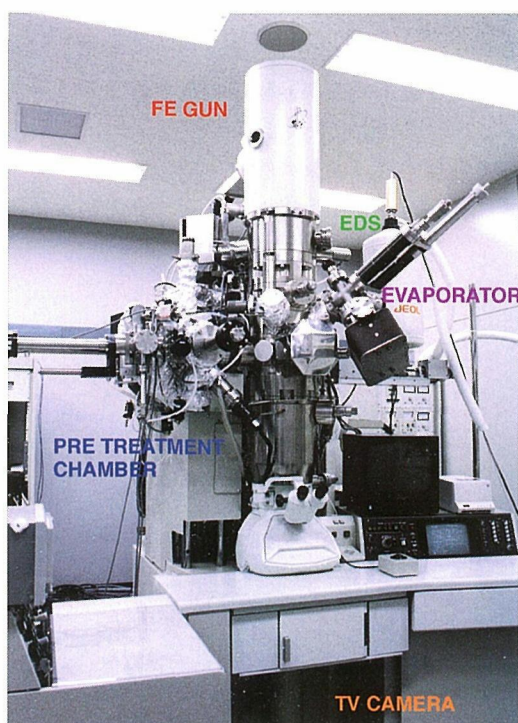


図1 超高真空電界放射型電子顕微鏡の外観

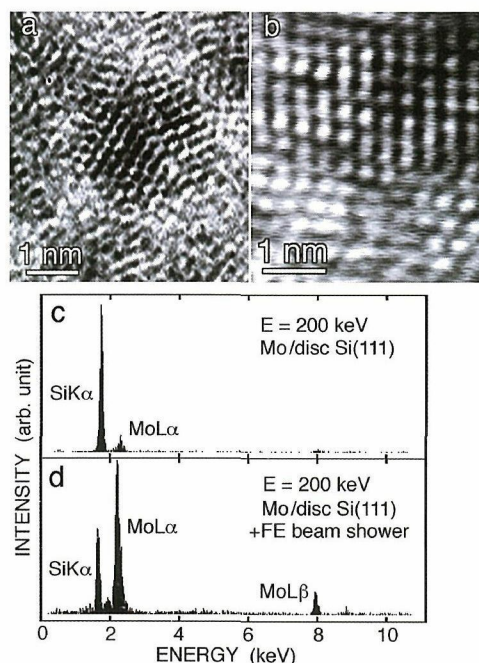


図2 a) Si(111)上のMo多重双晶粒子
b) 電子ビーム照射により改質したMo粒子
c) とd) Mo粒子の電子ビーム照射前後のEDSスペクトル

非晶質材料による半導体の光学・電気的性質の耐放射線特性の向上

— 無秩序で柔軟な原子構造がもたらす融通性 —

宇宙船、核融合炉、巨大加速器等で使用される先端材料及び素子は高エネルギー放射線にさらされるという極限環境下におかれる。すなわち、宇宙空間で使われる太陽電池、ロケット搭載の電子機器、核融合炉のプラズマ計測用半導体素子等は、高エネルギーの荷電粒子線や中性子線の照射により、大きな電離作用やはじき出し損傷を受け、素子としての光学的、電気的機能が著しく低下する。主要な素子材料の一つ、結晶シリコンでは、照射による欠陥の電子状態、機能劣化等について、古くから精力的に研究が行われ、その機構は概ね明らかになってきている。しかしその一方で、耐放射線特性はほとんど改善されていない。従って、耐放射線特性の優れた材料の開発や高エネルギー放射線照射下での寿命予測の研究が今後の重要課題となる。

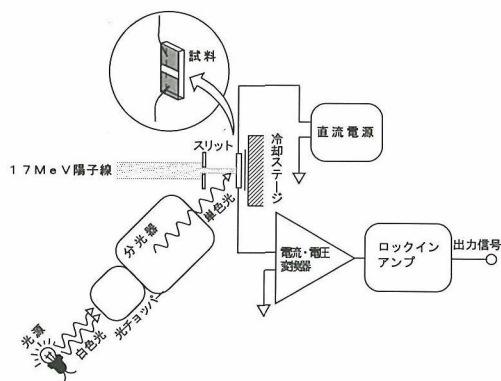


図1. 陽子線照射下の光伝導その場計測技術の模式図

当研究所では、照射損傷の動的変化の過程を解明するために放射線照射下でのその場計測技術の開発を行った（図1・写真1参照）。これは、照射によって生じる光学・電気的性質の変化、すなわち照射による材料の変遷過程を経時的に計測評価する方法である。その

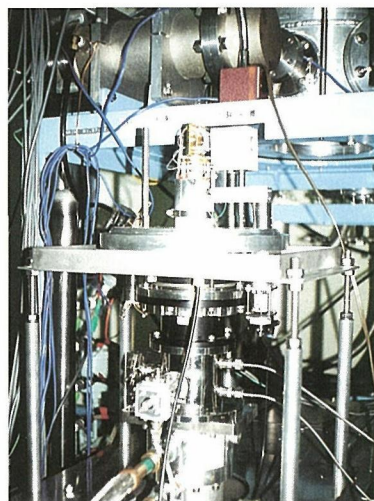


写真1. 光伝導測定装置の外観

計測評価の成果として、半導体において非晶質材料が光と電気伝導の結合作用である光伝導の耐放射線特性の改善に、極めて有効であることを見出した。

結晶シリコンの光学・電気的性質は 10^{-8} dpa（注1）程度の非常に低い線量の照射で、致命的な劣化に到る。これはごくわずかな照射欠陥が、自由電子や光励起キャリアを捕獲するためである。従って、この電子の捕獲過程を抑制することができれば、半導体の耐放射線特性の改善は可能であると考えられる。また、金属材料では耐放射線特性向上のために、非晶材料を利用する試みが古くから行われていた。そこで、グロー放電法によって作製した非晶質シリコン（a-Si:H）に着目し、200Kから室温の温度範囲で17MeVの陽子線（照射損傷速度 6×10^{-10} dpa/s）を照射し、その光伝導および粒子線誘起伝導の照射線量依存性を調べた。図2に基礎吸収法によって測定した光伝導度および暗伝導度の照射線量依存性を示す。結晶シリコンの場合、 10^{-8} dpa程度の照射線量によって、光伝導度、暗伝導度共に著しく低下する。一方、非晶質シリコンでは、光伝導度、暗伝導度共に照射線量が 5×10^{-7} dpaまでほとんど変化を示さない。すなわち、非晶質化によりシリコンの光伝導の耐放射線特性は約 10^3 倍も改善されたことになる。これは非晶質の持つ構造柔軟性がはじき出し原子変位を緩和し、電子・正孔の捕獲中心の生成を抑制することに起因していると考えられる。また、非晶質シリコンでは、遅い時定数の粒子線照射励起伝導の存在、わずかな照射で生じる永続的電気伝導等、非平衡相に特徴的な現象も見出されている。

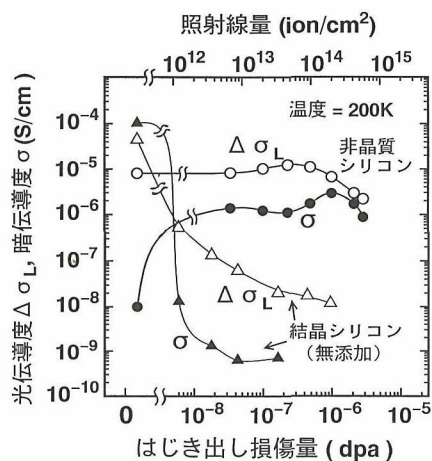


図2. 非晶質シリコン及び結晶シリコンにおける光伝導度 $\Delta\sigma_L$ と暗伝導度 σ の照射線量依存性

* 注1 * dpa (displacement per atom) : 1 dpaは1個の原子が1回はじき出される照射量

同一方位をもつナノ結晶集合体の作製法

— 非晶質の結晶化過程を利用 —

数10ナノメートル（1ナノメートル（nm）=10⁻⁹m）のレベルにまで結晶粒の大きさを小さくすると、通常の結晶では観察されない種々の興味ある特性が現れる。その一つは、結晶の強度をいちじるしく高めることができることである。ところが、そのような大きさまで結晶粒を小さくするのは容易なことではない。従来の鉄鋼材料などで使われている方法では、相変態などをたくみに利用したものでも最小約0.2 μ m（200nm）の大きさのものしか得られていない。

当研究所では、最近、きわめて簡単な熱処理法でこのようなナノ結晶を作製することに成功した。しかも、生成されたナノ結晶が数千個から数万個にわたってまったく同じ結晶方位をもっているという驚くべき特徴を持った結晶を創製することができた。実際にこのような結晶を作ることができたのは、形状記憶合金として有名なTi-Ni合金のスパッタリング法によって作製した合金薄膜である。Ti-Ni合金薄膜をスパッタリング法によって作製すると非晶状態の膜ができる。これを比較的低温の、結晶化温度より50Kほど低い温度で焼鈍すると20~40nmの大きさのナノ結晶ができる。写真1は、そのようなナノ結晶の電子顕微鏡写真である。写真で20~40nm径の球状に見えるものがナノ結晶で、左上側のコントラストのない部分はまだ結晶化していない非晶質部分である。この写

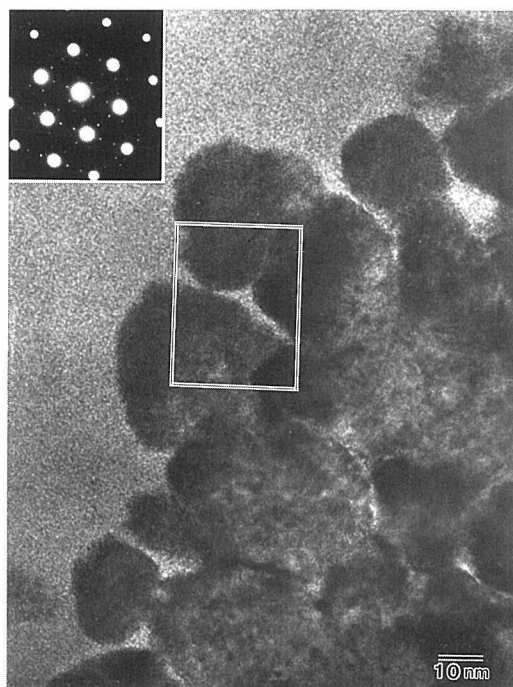


写真1. Ti-48.2at%Ni合金薄膜の電子顕微鏡写真

真は、非晶質から生成したばかりの半径約0.5 μ mの球状結晶の一部分を示したもので、非晶質部分との境目の領域の写真である。これからわかるように、この結晶は、20~40nmの大きさのナノ結晶の集合体であり、それを構成しているナノ結晶の数は1万数千個にもおよぶ。しかも、それらはすべて同じ結晶方位をもっていることが、写真1に示したこの結晶の電子回折像および写真2に示した構造像から証明される。写真2は写真1の白枠の部分の拡大図であり、体心立方格子の{110}格子面および<111>原子列が明瞭にみえており、これらの格子面が写真中のA,B,C,Dのナノ結晶中で全く平衡であることがわかる。隣接ナノ結晶の境界には、この写真ではみえないが、軸比のきわめて大きい、幅数nmの体心正方格子が存在している。このようなナノ結晶集合体が生じる条件は、合金組成がTi過剰であることと熱処理前の状態が非晶質であることである。この例では、スパッタリング薄膜試料であったが、バルク試料でも非晶質状にすることができれば同様なナノ結晶の創製が可能である。また、この方法はTi-Niと類似な状態図を有するTi-Ai、Fe-Alなどの合金系にも適用できるものと考えられる。

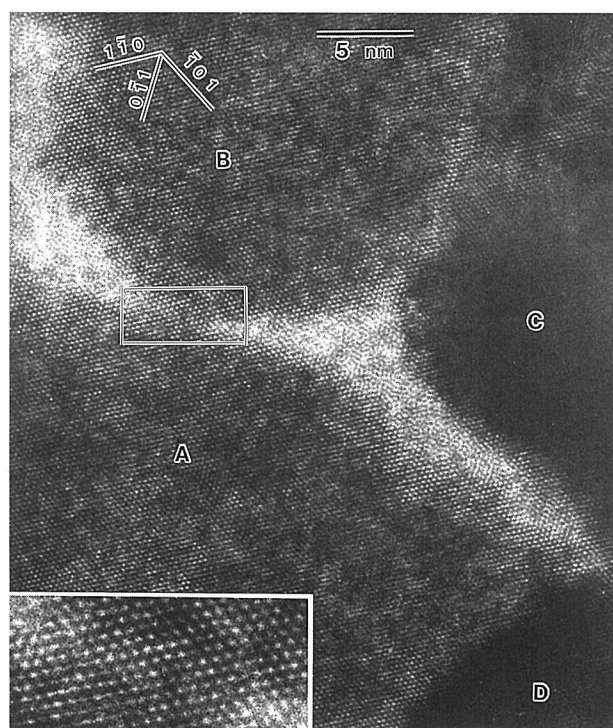


写真2. 写真1の白枠の部分の拡大写真。0.25nmの間隔で<111>原子列が並んでいるのが明瞭にみえている。挿入写真は、AとBのナノ結晶の境目の原子配列を示す。

研究発表（8月）

会 議 名（開催場所）	開 催 期 間	発 表 題 目	発 表 者（所属）
（国内）			
6th International conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (姫路)	8.4 ~ 8.8	1. Spring-8ビームライン39XV用斜入射X線解析装置の開発	櫻井健次、後藤俊治 (JASRI)
International Conference on High Pressure Science and Technology (同志社大学)	8.25 ~ 8.29	1. 高圧下での強相関f電子系のド・ハースファン・アルフェン効果	高下雅弘、青木晴善、C.J.Haworth,寺嶋太一、宇治進也、寺倉千恵子、松本武彦、上沢彰（東北大学）、鈴木孝（東北大学）、摂待力生（大阪大学）、大貫惇睦（大阪大学）、佐藤憲昭（東北大学）、國井暁（東北大学）
高圧討論会 第38回	8.25 ~ 8.29	1. Y-1xCaxTiO3の金属-絶縁体転移の圧力効果	名嘉節、松本武彦、伊賀文俊（広島大学）、西原美一（茨城大学）
（海外）			
工業材料と構造物の長時間クリープと破壊に関する第7回国際会議 (アメリカ：アーバイン)	8.10 ~ 8.15	1. Long-Term Creep and Rupture Properties and Microstructural Changes of Heat Resisting Steels 2. Inherent Creep Strength and a New Approach to the Evaluation of Long Term Creep Strength Properties	八木晃一、阿部富士雄 木村一弘、九島秀昭、阿部富士雄、八木晃一
8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems (アメリカ：フロリダ)	8.10 ~ 8.14	1. Effect of Temperature on Corrosion Fatigue Behavior of Low Alloy Pressure Vessel Steels in High Temperature	片田康行、佐藤俊司
11th International Conference on the Strength of Materials (ICSMA-11) (チェコ：プラハ)	8.25 ~ 8.29	1. Evolution of Microstructure and Acceleration of Creep of Rate in Tempered Martensitic 9Ce-W Steels 2. The tensile Creep Behavior of Superplastic Tetragonal Zirconia Doped with Small Amounts of SiO2 3. The Effect of Carbide Distributions on Long-term Rupture Strength of SUS321H and SUS347H Stainless Steels 4. Creep Damage of Welded Joints in a Ni-base Heat-resistant alloy Hastelloy XR 5. Inherent Creep Strength and the Long Term Creep Strength Properties of the Ferritic Steels	阿部富士雄 平賀啓二郎、安田弘行、目義雄 田中秀雄、村田正治、阿部富士雄、八木晃一 田辺龍彦、倉田有司（原研）、武藤功、辻宏和（原研）、平賀啓二郎、進藤雅美（原研） 木村一弘、九島秀昭、阿部富士雄、八木晃一

◆短 信◆

●人事異動

平成9年5月16日

併 解 管理部庶務課長 高山進一
(管理部長)配 置 換 管理部庶務課長 渋谷文義
(科学技術庁)

●受 賞

科学技術庁長官賞（業績表彰）

野田哲二

極限的な環境における材料研究において低誘導放射化材料を開発するとともに金属同位体制御材料開発の技術開発に成功し先駆的な材料開発に貢献した。

松岡三郎

金属材料のインテリジェント化の研究において疲労損傷制御を初めて実証するとともにナノスコピック計測技術を開発し機能材料の発展に貢献した。

平岡和雄

混合ガスアークプラズマの研究において新たな解析手法を開発してプラズマプロセス技術の発展に貢献した。

小林敏治

高強度ニッケル基超合金の開発研究において高品質単結晶を安定して得られる凝固技術を開発し新合金の設計開発に貢献した。

以上4名は平成9年5月19日、上記の賞を受けた。

金属学会功績賞

原田幸明

金属に関する学理、ならびに技術の進歩に対する功績が認められ、平成9年3月27日、上記の賞を受けた。

◆特許速報◆

●出 願

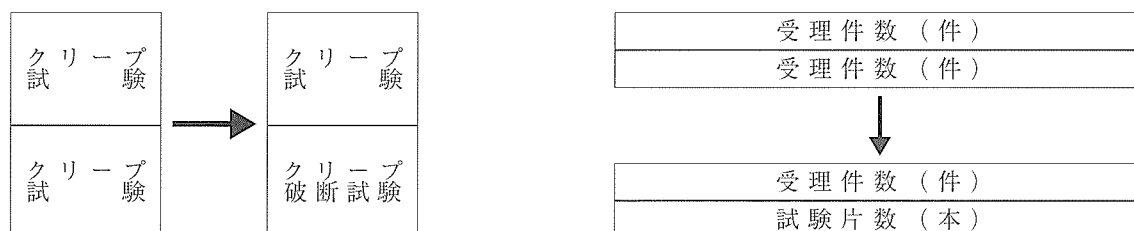
発 明 の 名 称	出 願 日	出願番号	発 明 者 氏 名
超流動ヘリウム発生装置	9. 5.14	09-122554	佐藤明男、永井秀雄 (株式会社神戸製鋼所との共同出願)
形状記憶材料の製造方法	9. 5.19	09-128488	海江田義也

●登 録

発 明 の 名 称	登 録 日	登録番号	発 明 者 氏 名
磁気記録媒体及びその製造方法	9. 4. 4	2621133	前田弘 (日立金属株式会社、新技術事業団との共有特許権)
拡散合成法によるTiAl基金属間化合物の製造方法	9. 4.25	2636114	辻本得藏、渋谷和久
超伝導セラミックス積層体およびその製造法	9. 5.16	2649242	福富勝夫 (三井金属鉱業株式会社との共有特許権)
マイクロプローブによる微小部品・微小構造物の作製方法	9. 5.23	2653424	今野武志、江頭満、新谷紀雄
溶融試料の切り放し方法とその装置	9. 5.30	2655825	木村秀夫、沼澤健則、佐藤充典
高温超伝導酸化物薄膜の改質方法	9. 6.20	2662609	斉藤一男、貝瀬正次
六フッ化二ケイ素の合成法	9. 6.20	2664048	野田哲二、鈴木裕、荒木弘
Bi系酸化物複合超電導線材	9. 6.27	2667972	ジャスティーン シュワルツ、関根久、 ダニエル ロバート デイトリック、浅野稔久、 井上廉、前田弘

お詫び

1997 No.6 金材技研ニュースに掲載された「クリープ受託試験の現況」について原稿の間違ひが見つかりましたので次のように訂正します。



発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL (0298)59-2045(企画室直通)
FAX (0298)59-2049

通巻 第464号
編集兼発行人
問 合 せ 先
印 刷 所

平成9年7月発行
細 川 洋 治
企画室普及係
前 田 印 刷 株式会社
茨城県つくば市東新井14-3