

平成21年 4月20日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560664

研究課題名 照射環境下における炭化ケイ素の非晶質化過程と化学的短範囲規則性

研究課題名（英文）Chemical short-range order in radiation-induced amorphous SiC

研究代表者

石丸 学（ISHIMARU MANABU）

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：00264086

研究成果の概要：照射誘起非晶質炭化ケイ素(SiC)の構造および構造緩和過程を先端的電子顕微鏡技術により調べた。非晶質 SiC は第1隣接において Si-C 異種原子対に加え、結晶には存在しない C-C、Si-Si 同種原子対を有することが明らかとなった。熱処理に伴い異種原子対は増加するのに対し同種原子対は減少し、構造緩和により化学的短範囲規則性が変化することが確認された。Si-Si 原子対は C-C 原子対よりも構造緩和により早く消失し、この同種原子対間の消滅速度の違いにより非晶質 SiC の体積は大きく変化することが示唆された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：解析・評価、アモルファス、透過電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

イオン注入に代表される材料改質は、半導体産業分野のみならず新規機能性材料の創製においても重要な役割を演じている。一方、照射場における材料の構造変化や損傷過程に関する知見は、原子炉材料の信頼性に必要不可欠な情報を与える。材料が電子線、イオン、中性子等のエネルギービームに曝されると原子レベルでの欠陥が導入され、ついには準安定相の形成や非晶質化が起きる。非晶質化に伴い、体積変化による割れの発生、ひいては機械的特性の著しい劣化が生じるため、

組織制御の観点から照射誘起構造変化に関する知見が求められている。また、欠陥回復や不純物ドーパンの活性化のために照射後熱処理が施されるが、それに伴う構造変化の知見も技術上重要である。

本研究では炭化ケイ素(SiC)に注目するが、本物質は2種類の元素から成るため幾何学的不規則性に加えて、化学的不規則性も考慮しなければならない。これらの短範囲規則構造に関する情報は動径分布関数から引き出すことが出来るが、炭素原子が軽元素であるため、通常のX線回折による動径分布解析で

は非晶質 SiC の構造情報を得ることは困難である。このため、非晶質 SiC の構造は多くの研究が成されているのも関わらず、未だ明らかでない。

2. 研究目的

電子線は物質との相互作用が X 線に比べ 10^4 倍程度大きいと、軽元素の情報でも容易に得ることが出来る。また、高い空間周波数領域 ($>200\text{nm}^{-1}$) までの散乱情報を短時間で得ることが出来、精度の高い動径分布関数を得ることが出来る。これらの特徴を生かし、我々のグループでは、様々な材料の照射誘起構造変化や照射後熱処理に伴う回復過程に注目して研究を進めている。本研究では、特に SiC 単結晶にイオン照射を施して得られた非晶質 SiC の熱処理に伴う構造緩和過程を、先端的電子顕微鏡技術により調べた。

3. 実験方法

イオン照射は、米国パシフィックノースウエスト国立研究所にて行った。4H-SiC(0001) 単結晶基板に室温にてエネルギー 10MeV、照射量 10^{15}cm^{-2} の条件で金イオンを照射した。モンテカルロシミュレーション (SRIM2000) より見積もった本照射条件での最大損傷量は 2.3dpa であり、SiC を非晶質化するのに必要な 0.5dpa よりも大きい。一方、金濃度は 0.03% 以下であり、構造解析の際に不純物原子の影響は無視できる。この試料を機械研磨およびイオンミリング法により透過電子顕微鏡 (TEM) 用試料に加工し、TEM 搭載の加熱ホルダーを用いて、熱処理に伴う構造変化を「その場」観察した。電子回折図形の記録には高感度かつ広いダイナミックレンジを有するイメージングプレートを用い、デジタルミノグラフィ FDL-5000 によりデータを読み取ることで回折強度の定量解析を行った。

4. 研究成果

図 1 は、熱処理に伴う構造変化を断面 TEM 法により観察した結果で、全ての像は試料の同じ領域から得られている。イオン照射により誘起された厚さ約 $2.7\mu\text{m}$ の非晶質層が基板表面に形成されている (図 1 (a))。基板表面にはナノ結晶が存在することが、高分解能 TEM 観察により確認された。熱処理に伴い非晶質層の厚さは減少し、結晶/非晶質界面から固相エピタキシーによる再結晶化が起こる (図 1 (b))。更なる熱処理により元々存在したナノ結晶を核として表面からも再結晶化が起こり、成長モードは層状成長からコラム状成長へと変化した。図 1 (c) では再結晶化が完全に終了し、再結晶層の中心部には 3C-SiC が形成されていた。

図 1 (a) と 1 (b) の比較から、非晶質 SiC 自

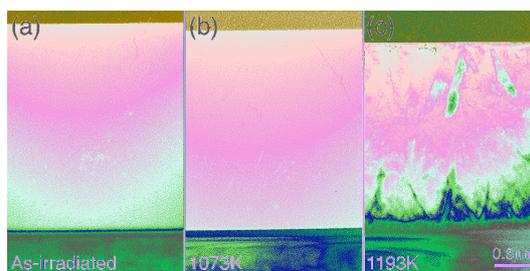


図 1. イオン照射 SiC の熱処理に伴う構造変化。(a)イオン照射試料、(b)1073K、(c)1193K 熱処理試料。

身の厚さが小さくなっており、非晶質の高密度化が起こっていることが分かる。実際、電子エネルギー損失スペクトル (EELS) のプラズモンロスピークは熱処理に伴い高エネルギー側に移動し、高密度化が起こっていることが確認された。図 2 は、EELS および断面 TEM 観察より求めたイオン照射試料に対する体積変化の割合を、熱処理温度に対してプロットしたものである。なお、後者における体積減少は非晶質および再結晶領域を含めて見積もった。熱処理試料はイオン照射試料よりも体積が減少し、熱処理温度が高くなるとともに高密度化が顕著になっている。この体積減少は約 1000K で飽和しており、非晶質 SiC が完全緩和していることを示唆している。更なる熱処理により再結晶化が起こり、著しい体積減少が確認された。

熱処理に伴う体積変化の起源を明らかにするため、電子線動径分布解析法により非晶質 SiC の構造解析を行った。図 3 (a) は、電子回折図形から得られた還元干渉関数の熱処理に伴う変化である。全ての電子回折図形は非晶質の同じ領域から得られている。 $Q=300\text{nm}^{-1}$ までの散乱ベクトルに渡って回折情報が得られている。熱処理温度が高くなると、特に $Q=120\text{nm}^{-1}$ 以内のピークが高くなっており、構造緩和が起こっていることが

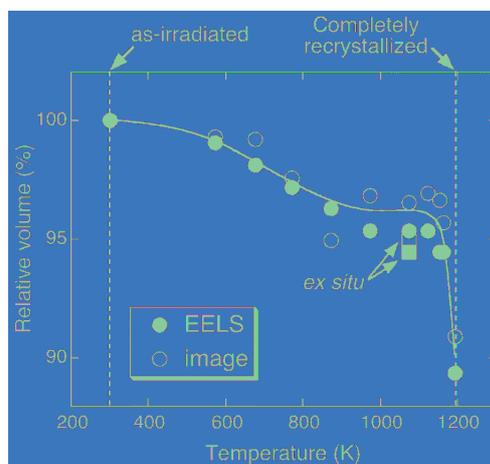


図 2. 熱処理に伴う体積変化。

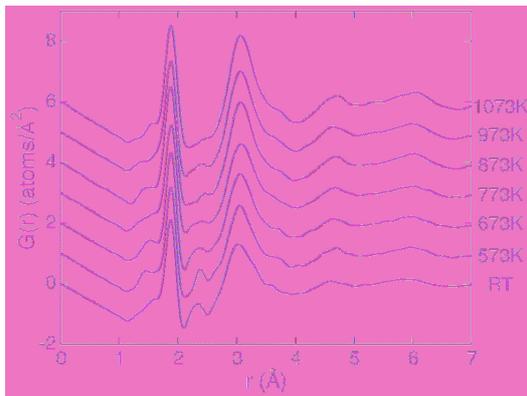
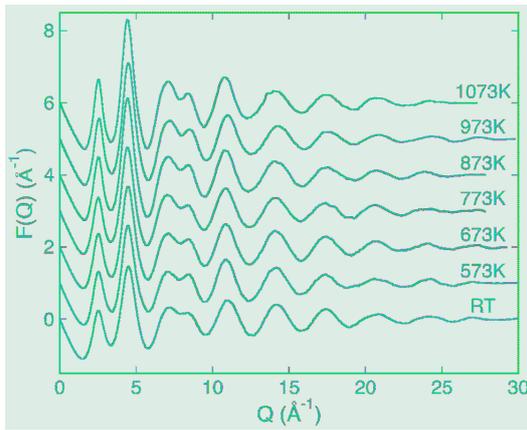


図3. 熱処理に伴う構造緩和過程。(a)還元干渉関数および(b)還元動径分布関数。

示唆される。還元干渉関数をフーリエ変換することにより得られた還元動径分布関数を、図3(b)に示す。結晶SiCの第1隣接、第2隣接原子間距離に相当する0.19nm(Si-C結合)および0.31nm(Si-C-Si、C-Si-C)付近に顕著なピークが存在している。これに加えて、結晶SiCには存在しない結合が0.15および0.24nm付近に見られる。これらのピークは、それぞれC-CおよびSi-Siの結合によるもので、非晶質SiCには第1隣接において異種原子対に加え、同種原子対が存在することが明らかとなった。熱処理により構造緩和が起こり、中範囲規則構造が発達するとともに、短範囲規則領域では異種原子対と同種原子対の比が変化した。すなわち、異種原子対(0.19nm)によるピークは大きくなり、同種原子対(0.15nm、0.24nm)の結合数は減少した。ここで、Si-Si原子対はC-Cよりも熱処理の影響を受けやすく、早く消失していることが分かる。これはSi-Siの結合エネルギーがC-Cよりも小さいことに起因すると考えられる。構造緩和に伴い長いボン드가少なくなるため平均ボンダ長は短くなり、これにより図1および図2で見られた非晶質SiCの体積減少が起こるものと推察される。なお、同種原子間での不釣り合いな消滅速度の存在は、分子動力学シミュレーションにおいても確認さ

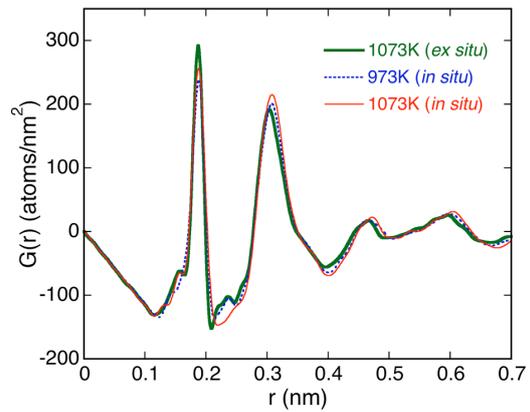


図4. バルク試料(緑線)および薄膜試料(青線、赤線)から得られた還元動径分布関数。

れた。

TEM観察には薄膜試料を用いるため、バルク試料とは異なる現象を見ている可能性がある。試料薄片化の構造緩和過程に及ぼす影響を明らかにするため、バルク状態で熱処理後、薄片化した試料の電子線動径分布解析を行った。図4の緑線は、バルク状態で1173Kの熱処理した試料から得られた還元動径分布関数である。なお、電子回折図形は室温で記録している。これを同じ温度で熱処理した「その場」観察の結果(赤線)と比較すると、Si-Siボンダによるピークの高さが大きく異なる。すなわち、「その場」観察した試料の方がSi-Siボンダが早く消失しており、構造緩和の程度がより顕著である。一方、緑のプロファイルは973Kで「その場」観察した試料の結果(青線)と良く一致している。このことは、構造緩和の速度は異なるものの、今回行った「その場」観察の結果は非晶質SiCの熱処理時の回復過程を定性的に再現していることを示しており、本研究の妥当性を支持している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7件)

- ① M. Ishimaru, A. Hirata, M. Naito, I.-T. Bae, Y. Zhang, and W. J. Weber, "Direct observations of thermally induced structural changes in amorphous silicon carbide", *J. Appl. Phys.* 104, 033503-1-033503-5 (2008) (refereed).
- ② M. Ishimaru, A. Hirata, M. Naito, I.-T. Bae, Y. Zhang, and W. J. Weber, "Structural relaxation in amorphous SiC studied by in situ transmission electron microscopy", *Proc. 9th Asia-Pacific Microscopy Conf.* 708-709 (2008) (refereed).
- ③ M. Naito, M. Ishimaru, J. A. Valdez, and K. E. Sickafus, "Electron irradiation-induced phase transformation in α -FeSi₂", *J. Appl. Phys.* 104, 073524-1-073524-6 (2008)

- (refereed).
- ④ I.-T. Bae, Y. Zhang, W. J. Weber, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and M. Higuchi, "Ionization-induced effects in amorphous apatite at elevated temperatures", *J. Mater. Res.* 23, 962-967 (2008) (refereed).
- ⑤ I.-T. Bae, Y. Zhang, W. J. Weber, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and M. Higuchi, "Temperature dependence of electron-beam induced effects in amorphous apatite", *Nucl. Instrum. Meth. B* 266, 3037-3042 (2008) (refereed).
- ⑥ I.-T. Bae, W. J. Weber, M. Ishimaru, and Y. Hirotsu, "Effect of ionization rates on dynamic recovery processes during electron-beam irradiation of 6H-SiC", *Appl. Phys. Lett.* 90, 121910-1-121910-3 (2007) (refereed).
- ⑦ M. Naito, A. Hirata, M. Ishimaru, and Y. Hirotsu, "Post-annealing recrystallization and damage recovery process in Fe ion implanted Si", *Nucl. Instrum. Meth. B* 257, 340-343 (2007) (refereed).

[学会発表] (計 14 件)

- ① M. Ishimaru, "Thermally induced structural changes of amorphous SiC", 16th Int'l Conf. Microscopy of Semiconducting Materials, Oxford, UK, 2009.3.17-20.
- ② M. Ishimaru, A. Hirata, M. Naito, I.-T. Bae, Y. Zhang, W. J. Weber, "Structural relaxation in amorphous SiC studied by in situ transmission electron microscopy", 9th Asia-Pacific Microscopy Conf., Jeju, Korea, 2008.11.2-7.
- ③ M. Naito and M. Ishimaru, "Structural characterization of metastable iron silicides formed in the Fe ion implanted Si", 9th Asia-Pacific Microscopy Conf., Jeju, Korea, 2008.11.2-7.
- ④ M. Naito and M. Ishimaru, "Local structure analysis of metastable iron silicides formed in the Fe ion implanted Si", 7th Polish-Japan Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, Warsaw, Poland, 2008.9.7-10.
- ⑤ M. Naito and M. Ishimaru, "Formation of metastable iron silicides in the Fe implanted Si", 16th Int'l Conf. Ion Beam Modification of Materials, Dresden, Germany, 2008.8.31-9.5.
- ⑥ M. Ishimaru, A. Hirata, M. Naito, I.-T. Bae, Y. Zhang, and W. J. Weber, "Structural changes of amorphous SiC during post-implantation thermal annealing (**invited**)", 16th Int'l Conf. Ion Beam Modification of Materials, Dresden, Germany, 2008.8.31-9.5.

- ⑦ 石丸 学、平田秋彦、内藤宗幸、弘津禎彦、「透過電子顕微鏡「その場」観察による非晶質 SiC における構造緩和過程の解析」、日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会、京都、2008.5.21-23
- ⑧ 石丸 学、「照射誘起構造変化の透過電子顕微鏡法による解析 (**受賞講演**)」、日本金属学会平成 20 年度春期大会、世田谷、2008.3.26-28
- ⑨ 石丸 学、平田秋彦、弘津禎彦、「非晶質 SiC における構造緩和過程の透過電子顕微鏡「その場」観察」、日本金属学会平成 20 年度春期大会、世田谷、2008.3.26-28
- ⑩ 石丸 学、元 鍾漢、内藤宗幸、弘津禎彦、「Si 単結晶基板上への鉄シリサイド形成過程の透過電子顕微鏡観察 (**招待**)」、日本顕微鏡学会第 51 回シンポジウムー顕微鏡学の今とこれからー、徳島、2007.10.19-20
- ⑪ M. Ishimaru, "Structural characterization of ion-beam-induced amorphous silicon carbide by advanced electron microscopy (**invited**)", 15th Int'l Conf. Surface Modification of Materials by Ion Beams, Mumbai, India, 2007.9.30 - 10.5.
- ⑫ 内藤宗幸、石丸 学、弘津禎彦、「Fe イオン注 Si に形成された Fe-Si 準安定相の局所構造解析」、第 68 回応用物理学会学術講演会、札幌、2007.9.4-8
- ⑬ I.-T. Bae, Y. Zhang, W. J. Weber, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and M. Higuchi, "Temperature dependence of electron-beam-induced effects in amorphous apatite", 14th Int'l Conf. Radiation Effects in Insulators, Caen, France, 2007.8.28-9.1.
- ⑭ 内藤宗幸、平田秋彦、石丸 学、弘津禎彦、「Fe イオン注入 Si に形成された非晶質 Fe-Si の再結晶化過程」、日本電子顕微鏡学会第 63 回学術講演会、新潟、2007.5.20-22

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石丸 学 (ISHIMARU MANABU)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：00264086

(2) 研究分担者

平田 秋彦 (HIRATA AKIHIKO)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：90350488

内藤 宗幸 (NAITO MUNUYUKI)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：10397721