

高速増殖炉の照射環境計測ための 温度履歴記憶素子の開発研究

(共同研究報告)

2002年3月

東北大学 大学院工学研究科
核燃料サイクル開発機構

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184,
Japan

©核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
東北大学 大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tohoku
University)

2002

高速増殖炉の照射環境計測のための温度履歴記憶素子の開発研究

(共同研究報告)

阿部 勝憲¹、長谷川 晃¹、佐藤 学¹、飛田 公一²

要 旨

稀ガスイオンビームによる隆起あるいは剥離を制御した新しい表面加工技術を確立した。稀ガスイオンを固体に照射することにより特定の形状に表面を隆起あるいは剥離させる技術を応用し、温度履歴記憶素子の作製を試みた。温度履歴記憶素子の模擬材料として炭化ケイ素表面の直径 2 mm の範囲に約 1000 個の隆起部からなる温度モニタアレーを作製した。温度モニタ材として必要と考えられる基本的な挙動を明らかにし、また電子顕微鏡による隆起領域の微細組織観察を実施し加熱による形状変化の機構を考察した。測定温度範囲に対応し、注入したヘリウムガスの内圧による表面剥離を活用する方法と熱活性化過程で体積収縮により生じる内部応力による表面剥離を活用する方法の 2 つの機構での温度モニタの可能性が示された。

¹ 東北大学 大学院工学研究科

² 核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター 照射施設運転管理センター
照射管理課

Development of Temperature History Device for Measurement of FBR's Irradiation Environment

Katsunori Abe¹, Akira Hasegawa¹, Manabu Satou¹, Kouichi Tobita²

Abstract

New surface modification and machining process which control swelling and exfoliation using rare earth ion beam had been developed. An attempt to make a memory device for temperature history was carried out using the process. As a prototype of the memory, array of the temperature monitor consist of thousand of small bulges was made on the surface of silicon carbide substrate. Baseline properties, which would be needed for the temperature monitor materials were examined. Microstructure observation of the swelling region was carried out by transmission electron microscopy. Mechanism of the changing of the surface morphology due to heating was discussed. Depending on temperature region, it was proposed that two mechanisms could be utilized for the temperature memory device. First one was surface exfoliation due to internal pressure of the implanted gas and second was surface exfoliation due to internal stress which caused by volume shrinking with thermal recovery process.

¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University

² Irradiation and Administration Section, Irradiation Center, Oarai Engineering Center,
JNC

目 次

| | |
|---------------------------------------|----|
| 1. はじめに | 1 |
| 2. イオンビームを用いた新しい表面微細加工技術による素子製作 | 2 |
| 2.1 実験方法 | 2 |
| 2.2 実験結果 | 3 |
| 2.3 表面隆起部の微細構造とミクロ組織 | 6 |
| 3. 注入深さを考慮した素子の形状変化の定量化 | 14 |
| 3.1 実験方法 | 14 |
| 3.2 実験結果 | 16 |
| 3.3 平成 12 年度の結果のまとめ | 18 |
| 4. 加熱時の剥離挙動に及ぼす照射エネルギーの依存性とその機構 | 28 |
| 4.1 実験方法 | 28 |
| 4.2 実験結果 | 29 |
| 4.3 平成 13 年度の結果のまとめ | 33 |
| 5. 温度モニタとしての展望 | 40 |
| 謝 辞 | 42 |

1. はじめに

炉内構造材料の健全性をモニタし、プラントの長寿命化を推進することは、高速増殖炉の開発や核燃料サイクルの実現のためにも重要である。中性子照射下でのミクロ組織は、原子空孔や格子間原子の生成消滅により発達するといえるが、材料中に生じるこれら照射欠陥の挙動は、照射温度に依存している。したがって、照射中の温度変動によって一定温度条件の場合と異なったミクロ組織の発達が予想される。最近の材料照射研究における温度変動の影響に関する研究の成果から、平均温度条件だけではなく、温度履歴がミクロ組織発達を決める重要な因子のひとつとなっていることが明らかになりつつある。

材料の健全性は、ミクロ組織と相関があるので、材料挙動を予測あるいは把握するためには、温度変動による材料応答についての定量的な研究が必要であり、高速増殖炉の開発を進める上でも重要である。燃材料の照射中の温度履歴を知るためにには、同時計測照射を行う必要があり、試験片キャップセル内の温度や試験片の温度分布など、すべての部材についての温度履歴の情報を得ることは従来不可能であった。本研究では、照射後に素子の寸法変化を解析することにより、該当部材の温度履歴に関する情報を得ようとする温度履歴記憶素子を開発しようとするものである。原子炉内の照射環境下で、使用可能な温度履歴記憶素子の開発を行うために、本研究では以下の3点についての基礎的研究を行うことを目的とする。

- (1) イオンビームを用いた新しい表面微細加工技術による素子製作
- (2) アスペクト比、注入深さを考慮した素子の形状変化の定量化
- (3) 温度履歴推算方法の開発と高度化

2. イオンビームを用いた新しい表面微細加工技術による素子製作

2.1 実験方法

2.1.1 試 料

表面を加工するベースの材料として、本研究においてはバルク材の中性子照射特性のデータの豊富な SiC を選んだ。SiC としては化学気相堆積法 (Chemical Vapor Deposition : CVD) により作製された、三井造船株式会社製の多結晶 β -SiC を用いた。購入時の厚さは $500\mu\text{m}$ であり、表面は鏡面状に研磨されたものである。試料中の β -SiC 結晶粒は、ダイアモンド構造を有し、試料表面に垂直な方向に(111)面が強く配向している。結晶粒の形状は柱状であり、短径が約 $2\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ 、長さが $500\mu\text{m}$ である。試料中の不純物はいずれも ppb レベルであり、極めて高純度な材料である。

この試料を、スラリードリルにより直径 3mm の円盤状に切り出し、照射用試料とした。試料表面はダイアモンドペーストを用いて機械的に研磨した。研磨後の面粗さを走査型プローブ顕微鏡(SPM)により測定したところ約 $3\sim 5\text{nm}$ であった。

素子機能付与のための表面形状加工にはビームマスクを用いた。マスクとして、 $25\mu\text{m}$ 格子の銅製メッシュ (厚さ $10\mu\text{m}$)、 $50\mu\text{m}$ 格子の銅製メッシュ (厚さ $10\mu\text{m}$)、 $100\mu\text{m}$ 格子の銅製メッシュ(厚さ $10\mu\text{m}$)および $40\mu\text{m}$ 格子のオーステナイトステンレス鋼製メッシュ(厚さ $20\mu\text{m}$)を用いた。図 2.1-1 に本研究でマスクとして用いたマイクロメッシュの光学顕微鏡写真を示す。

2.1.2 ダイナミトロン加速器を用いた He^+ イオン照射実験

表面形状加工のための照射には、東北大学・工学部・ダイナミトロン加速器の He イオンビーム 45 度材料照射用ポートを用いた。照射中の試料温度をなるべく低く保つため、水冷式照射ステージを用いた。イオンビームにより発生する熱は、銅製の照射ステージへと伝わり、水冷却により除熱され、低温照射を実現している。さらに、インジウムとのぬれ性の良い金を試料裏面にコーティングし、インジウム半田を用いて試料ステージへ固定することにより、試料の冷却効率をより高めた。

図 2.1-2 に本実験における照射系の模式図を示す。イオンビーム電流の測定は、チャンバー全体をファラデーカップとすることにより行った。チャンバーの真空排気はロータリーポンプとターボ分子ポンプを用いて行い、照射中の真空度は $2\times 10^{-6}\sim 8\times 10^{-6}\text{Torr}$ であった。

照射には均一なビームを得るために、図 2.1-3 に示すようにスポットコリメータを用い、ビーム径を 10mm～15mm にし、さらにチャンバーの上流側にある 2mm のビームをコリメータに通し、直径 2mm の円形に成形して試料に照射した。

本研究では、低加速エネルギーのイオンビームを得るために、 $2.3\mu\text{m}$ 厚さの銅箔をエネル

ギーディグレーダ箔 (Energy degrader foil) を用いた。また、照射領域を微細化するためのマイクロメッシュも試料表面に固定した。図 2.1-3 に示すように、マイクロメッシュとエネルギーギーディグレーダ箔は、それらを試料表面に載せ、その上からワッシャおよびビスで機械的にステージに固定した。

イオン種としては、希ガスイオンである He⁺イオンを用いた。イオンの加速エネルギーは、1.5MeV、2.0MeV および 3.1MeV を用い、銅箔通過後の He イオンの照射エネルギーは、それぞれ 140keV、570keV、1.9MeV であった。各加速エネルギーの He⁺イオン照射による SiC 中での He イオン濃度と弾きだし損傷量の探さ方向分布は、TRIM コードを用いて計算した。図 2.1-4 に、フルエンスが 1×10^{21} ions/m² の場合の計算結果を示す。弾き出ししきいエネルギーを 45eV として計算した。この計算では照射材のモデルとして第 1 層に $2.3 \mu\text{m}$ 厚さの銅箔、第 2 層に SiC を設定して計算した。SiC 中の He イオンの飛程 / 飛程幅 の組合せは照射エネルギーの小さい方から順に $0.54 \mu\text{m} / 0.18 \mu\text{m}$ 、 $1.4 \mu\text{m} / 0.16 \mu\text{m}$ および $4.3 \mu\text{m} / 0.18 \mu\text{m}$ であった。飛程近傍における He 濃度と弾きだし損傷量の比は約 1.7×10^4 appm/dpa であった。

すべての照射においてビームフラックスは $1.2 \sim 6.6 \times 10^{18}$ ions/m²/s の範囲で行った。照射中のエネルギーギーディグレーダの銅箔の温度は、赤外線放射温度計により測定し、30~130°C であった。これより試料の温度は銅箔よりも低いと考えられることから、試料の照射温度は室温~130°C の範囲であったと考えられる。

2.2 実験結果

2.2.1 He⁺イオン照射後の SiC の表面形状変化

図 2.2-1 および図 2.2-2 は、1.9MeV He⁺イオンをそれぞれ 2.3×10^{21} ions/m² および 2.3×10^{22} ions/m² まで照射した試料表面の光学顕微鏡観察結果である。試料表面にマスク模様を反映した $40 \mu\text{m}$ 径の隆起が規則的に配列しており、マスクパターンがほぼ正確に転写されていることがわかる。フルエンスが増加するほど端部での隆起の促進が著しくなり、フルエンスが 2.3×10^{22} ions/m² の試料(以後、高フルエンス材と呼ぶ)では隆起の形状が端部で高く中央部で低い凹状になっていることが光学顕微鏡観察により明確に確認できる。

図 2.2-3 は隆起領域近傍のレーザー顕微鏡による観察結果である。レーザー顕微鏡により、表面隆起高さを定量的に評価した。それによるとフルエンスが 2.3×10^{21} ions/m² の試料(以後、中フルエンス材と呼ぶ)および高フルエンス材での隆起量はそれぞれ $0.4 \mu\text{m}$ および $1.0 \sim 1.6 \mu\text{m}$ である。高フルエンス材において端部での隆起の促進が明確に観察され、中フルエンス材においても若干の促進が観察された。

中フルエンス材におけるピーク He 濃度およびピーク弾きだし損傷量は、TRIM コード計算によるとそれぞれ約 4×10^4 appm および約 3dpa であり、高フルエンス材では約 30×10^4 appm と

約 30dpa である。本実験における照射温度は約 30~130°C であり、この照射温度では約 0.1~1dpa の損傷量で非晶質化が生じることがこれまで報告されていることから、中フルエンス材と高フルエンス材では非晶質化が生じていることが予想される。SiC は非晶質化により 15~30% のスエリングが生じることが知られていることから、本実験における表面隆起には非晶質化によるスエリングが寄与していると考えられる。1.9MeV の He の飛程は TRIM コード計算によると $4.3\mu\text{m}$ であり、表面から飛程近傍までの弾きだし損傷の導入領域全域で非晶質化による 20% のスエリングが生じたと仮定すると、隆起量は $0.9\mu\text{m}$ となる。この値は、高フルエンス材での隆起量よりも小さいことから、本研究で見られた表面隆起には非晶質化以外の因子も寄与していると考えられる。

He は材料中に固溶せず、材料に照射されると微細バブルを形成することによりスエリングを促進させ、高濃度照射された場合は微細バブルが横方向に結合し平面状のバブル（レンズ型バブル）を形成し、そのガス圧により表面を隆起、剥離させる。高フルエンス材ではピーク He 濃度が $30 \times 10^4 \text{ appm}$ と非常に高いことから、このような He バブルの隆起への寄与が生じていることが考えられる。

図 2.2-4 は 570keV He⁺イオンを $1.0 \times 10^{21} \text{ ions}/\text{m}^2$ まで照射した試料表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察結果である。SiC 中の 570keV He⁺イオンの飛程は $1.4\mu\text{m}$ である。この試料では (a) に示すような平滑な面の隆起が生じた領域と、(b) に示すような平滑な面の隆起の上にドーム状の隆起が生じた領域が観察された。平滑な面の隆起では照射エネルギーが 1.9MeV の試料と同様に端部での隆起が促進されていることが観察された。TRIM コード計算結果をもとに高フルエンス材でのピーク He 濃度を概算すると約 $30 \times 10^4 \text{ appm}$ となることから、図 2-4 (b) で観察される不規則な形状の隆起は He バブルの横方向の結合およびガス圧の負荷により生じた隆起、すなわちブリスターであると考えられる。He⁺イオンの飛程が浅くなると、ブリスターリングの前駆段階で形成されるレンズ型バブル周辺の応力分布は高くなり、ブリスター形成の臨界フルエンスは減少することから、570keV He⁺イオン照射の場合には、1.9MeV He⁺イオン照射の場合とは異なり、注入深さが浅かったために不規則な形状の隆起が観察されたと考えられる。また、570keV He⁺イオン照射の場合に表面形状変化挙動の異なる領域が観察された理由としては、照射中における試料内の温度分布が不均一であったこと、および高純度の材料中での不純物はその周辺にひずみ場を形成しキャビティの核形成場所となることが考えられることから、不純物が不均一に分布していたためであることが考えられる。

図 2.2-5 は隆起領域近傍のレーザー顕微鏡観察結果である。平滑な面の隆起の高さは約 $0.8\mu\text{m}$ であり、端部において隆起が促進されていることがこの試料においても観察される。不規則な形状の隆起は、高さ約 $1\mu\text{m}$ の平滑な隆起の上に、高さ $2.3\mu\text{m}$ のブリスターリングによると考えられるドーム状の隆起が生じている形となっている。このことから、ブリスターリングに

よる表面変形が生じることにより、照射欠陥の形成や微細バブルの形成によるスエリングに比べて高い隆起が生じることがわかる。

ステップハイト法での実験で従来報告してきた表面隆起量は数 10nm から 100nm 程度であるのに対して、本実験で生じた表面隆起量はそれらに比べて 1~2 倍大きい。表面の隆起は表面から飛程近傍の照射欠陥の導入領域のスエリングにより生じると考えられるので、本実験において比較的高い照射エネルギーを用いたことにより、従来の実験におけるものより飛程が長くなり、表面隆起に寄与する位置が深くなつたこと、および He^+ イオンを照射イオンとして用いたので He バブルの形成により隆起が促進されたことが、その理由として考えられる。

また、本実験での照射条件において、レーザー顕微鏡により十分認識可能な表面隆起が生ずることが確認された。

2.2.2 He^+ イオン照射による SiC 表面の隆起量の各照射パラメータ依存性

図 2.2-6 は、 He^+ イオン照射によって生じた隆起の高さのフルエンス依存性を示している。フルエンスとともに隆起高さが増加し、本実験条件では最大 1~2 μm 程度の隆起が生じることがわかった。これより、フルエンスを制御することにより、1~2 μm までの隆起高さを自在に加工することが可能であるものと考えられる。また、隆起高さのフルエンス依存性の傾きはフルエンスとともに増加しており、低フルエンスの場合と高フルエンスの場合で表面隆起の機構が異なっていることを示唆していると考えられる。

図 2.2-7 は隆起高さの照射エネルギー依存性を示している。照射エネルギーの増加により隆起高さは若干増加している傾向が見られるが、顕著な照射エネルギー依存性は観察されない。一般に照射エネルギーが増加すると飛程幅と損傷ピークの幅は増加する。本実験における表面隆起に非晶質化が寄与していると考えると、損傷ピークの幅が増加すると非晶質層の厚さが増加することにより表面隆起量は増加すると考えられる。しかしながら、本実験においては 140keV から 1.9MeV までの広い範囲の照射エネルギー依存性を検討しているにも関わらず、隆起高さの照射エネルギー依存性が明確には観察されなかった。この理由として、本実験ではエネルギーディグレーダを用いて照射イオンのエネルギーを減衰させて低エネルギービームを得たため、飛程幅の照射エネルギー依存性が小さかつたためであると考えられる。実際、TRIM コード計算結果によると、銅箔で減衰させて得た 1.9MeV, 570keV と 140keV の He^+ イオンの SiC 中での飛程幅はそれぞれ、0.36 μm 、0.32 μm および 0.32 μm でありほぼ同じ値である。

2.2.3 素子パターン転写のための表面形状制御の精度

マスク模様の転写の巨視的な精度を評価することを目的として、マスクのメッシュ寸法 (x) と隆起の幅 (y) の対応度を調べた。図 2.2-8 はフルエンスが 1.5×10^{21} から 2.3×10^{22} ions/ m^2 、

照射エネルギーが 140keV から 1.9MeV の場合におけるマスクのメッシュ寸法 (x) と隆起領域の幅 (y) の対応を示している。マスクのメッシュ寸法 (x) と隆起領域の幅 (y) は図 2.2-9 に示すように光学顕微鏡像から求めた。10 μm から 100 μm のメッシュ寸法で精度良く、マスク模様が転写されていることがわかる。

マスクパターンの転写の精度に問題があった試料に装着していたマスクの SEM 写真を図 2.2-10 に示す。高フルエンス材に装着した銅マスクは中央部で湾曲しており、試料とマスクとの密着性が悪いことが原因と推察される。マスクの断面を拡大すると、1~5 μm の空洞がマスクの母材内に形成されていることが観察され、高濃度の He イオン照射によるスエリングでマスクが湾曲したと考えられる。これより、マスクの耐照射損傷特性は加工精度を支配する重要な因子であると考えられ、マスクの材質として耐スエリング特性に優れた材料を用いることや、もっと厚く、剛性のある単孔メッシュを押さえに使うなど、密着性を高めることがマスクパターンの転写精度向上には重要であると考えられる。

2.3 表面隆起部の微細構造とミクロ組織

1.9MeV He⁺イオンを 2.3×10^{20} 、 2.3×10^{21} および 2.3×10^{22} ions/ m^2 照射した SiC の断面光学顕微鏡観察結果を図 2.3-1 に示す。すべての試料で照射領域に光学特性の変化が観察された。低フルエンス材 (2.3×10^{20} ions/ m^2) では領域 A (深さ約 4.3 μm の領域) に明るいコントラストの領域が観察される。TRIM コード計算によると 1.9MeV He の SiC 中での飛程は 4.3 μm であり、明るいコントラストの領域は弾きだし損傷ピークにおいて格子欠陥が蓄積されることにより可視光の反射率が増加したため生じたと考えられる。低フルエンス材でのピーク損傷量は約 0.1dpa であることから、SiC における光学特性変化は約 0.1dpa 程度の損傷量から生じると考えられる。

中フルエンス材 (2.3×10^{21} ions/ m^2) では照射領域全体に明るいコントラストが観察される。領域 C (深さ約 2~4 μm の領域) では表面近傍よりもコントラストが明るくなっている。TRIM コード計算によると、この照射量では損傷ピークでの損傷量は約 2dpa、He⁺イオンの通過領域では約 0.2dpa であり、損傷ピーク近傍では非晶質化が生じていると考えられることから、コントラストの明るい領域 C は非晶質化層を示していると考えられる。

高フルエンス材 (2.3×10^{22} ions/ m^2) では約 2 μm の照射面の隆起が明確に観察される。隆起領域の端部では弾性変形限界を超えていると考えられる大きな変形が生じている。飛程領域であると考えられる深さ約 4.3 μm 近傍の領域 E に暗いコントラストが観察される。領域 E の幅と照射面の隆起量が一致していることから、主に領域 E のスエリングにより表面隆起が生じていると考えられる。飛程領域には約 30×10^4 appm の He が注入されていることから、飛程近傍には高濃度の He バブルが形成され、スエリングを起こしていることが考えられる。非晶質

化や点欠陥の形成によるスエリングは 20% 程度であり、照射面を $2\mu\text{m}$ 隆起させる程大きなスエリングは生じないことから、領域 E におけるスエリングは主に He バブルの形成により生じていると考えられる。領域 D では領域 C と同じ明るさのコントラストを持った領域が観察される。この領域では約 1dpa の弾きだし損傷が生じており、領域 C と同様に非晶質化が生じていると考えられる。領域 F はマスクの陰になっており He⁺イオンは照射されていないと考えられるにもかかわらず、非晶質層を示すと考えられる明るいコントラストが観察される。ビームの横方向のストラグリングは $0.37\mu\text{m}$ であり、これより広く広がっている。シリコンなどの共有結合性結晶にビックアース圧子を打ち込むと、高い応力場の形成される圧痕の先端近傍に非晶質層が形成されることが報告されている。領域 F の非晶質層は表面変形に伴う高い応力場により生じたと考えられる。

平成 11 年度の研究により、He イオン照射によって形状パラメータを変えた様々な大きさの照射領域を SiC 表面に作ることが可能であることがわかった。また、これらの形状変化がレーザー顕微鏡を用いて容易に定量化することも可能であることが確かめられた。

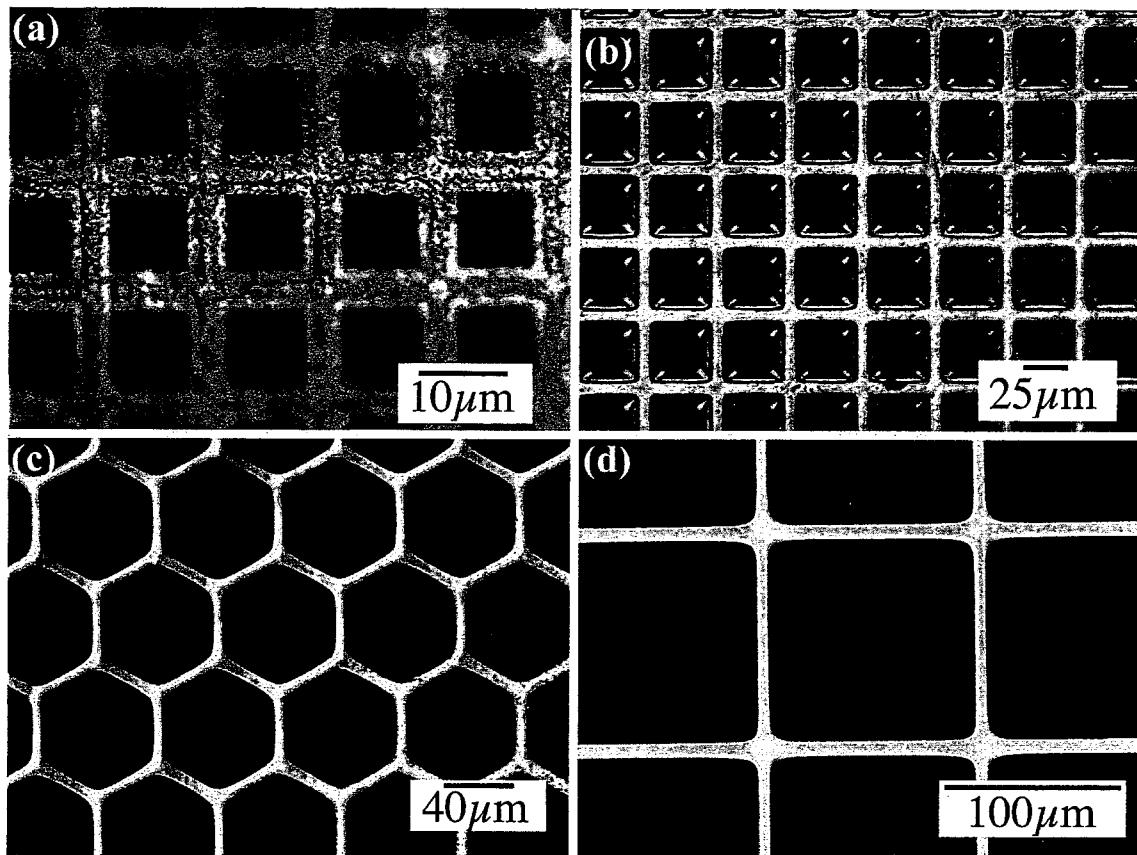


図 2.1-1 本実験で用いたマスクの光学顕微鏡写真、(a) 10μm 格子メッシュ(銅製)、(b) 25μm 格子メッシュ(銅製)、(c) 40μm 格子メッシュ(オーステナイト系ステンレス銅製)、(d) 100μm 格子メッシュ(銅製)

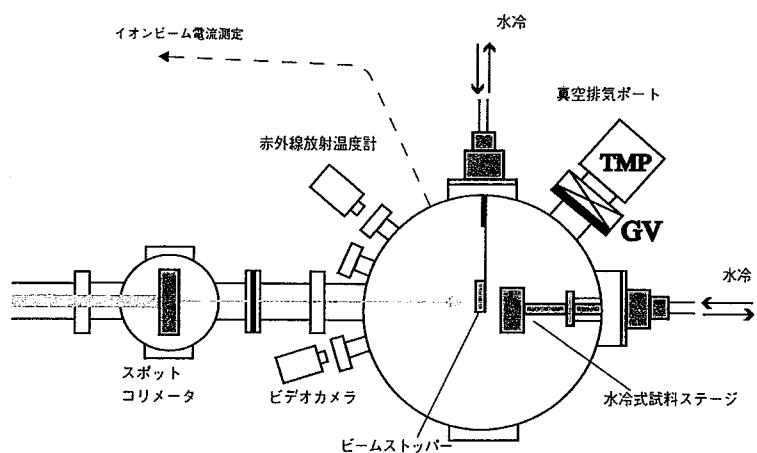


図 2.1-2 45 度ポート材料照射チャンバーにおける照射系の模式図

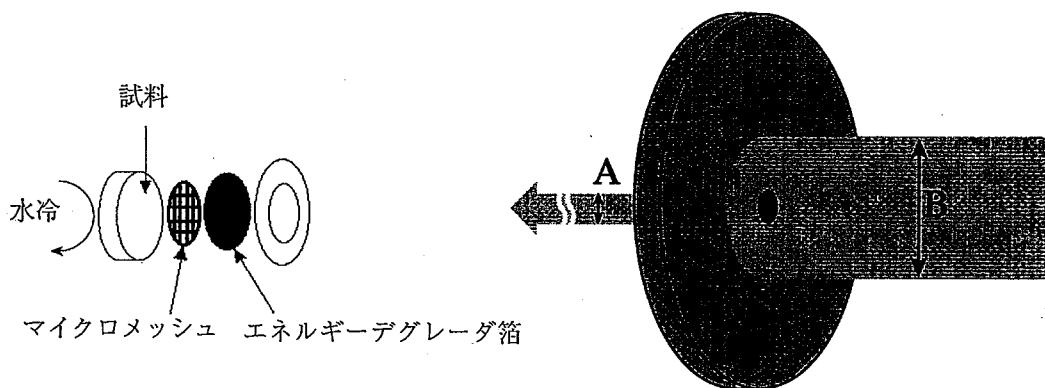


図 2.1-3 He イオン照射体系の模式図

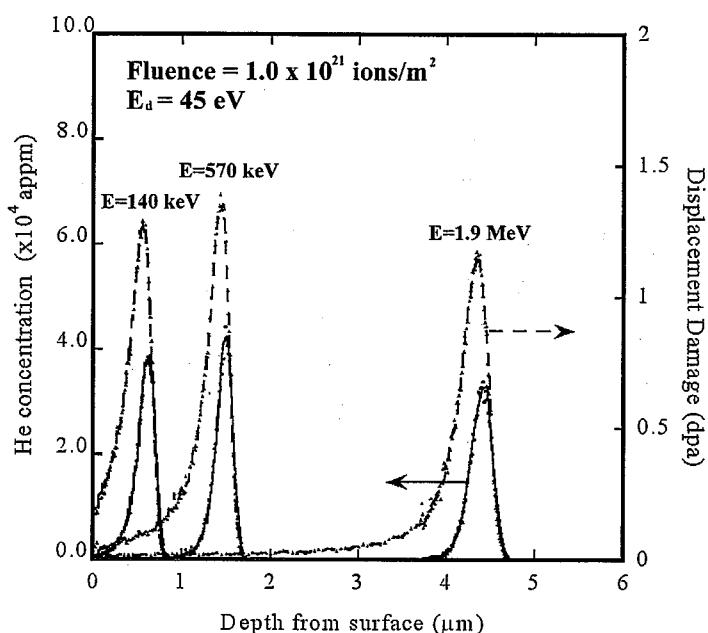


図 2.1-4 TRIM コード計算により求めた照射量が 1.0×10^{21} ions/m² の場合の SiC 中における He イオン濃度とはじき出し損傷量の深さ方向分布

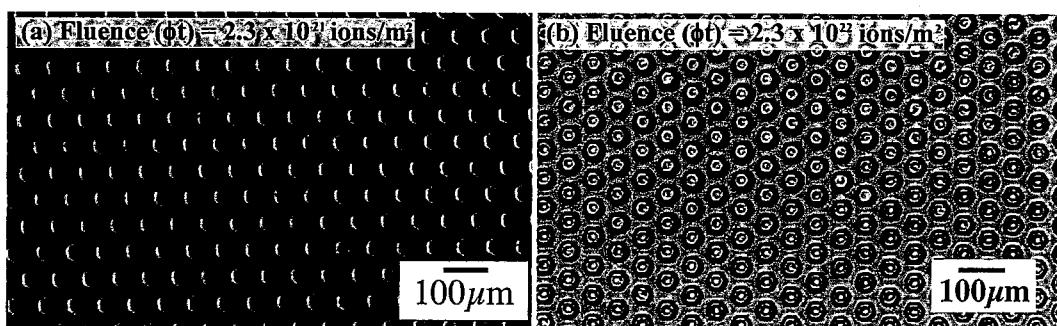


図 2.2-1 各フルエンスにおける He イオン照射後の SiC 表面の光学顕微鏡写真
(イオンビームの加速エネルギー: 1.9 MeV, 飛程: 4.3 μm)

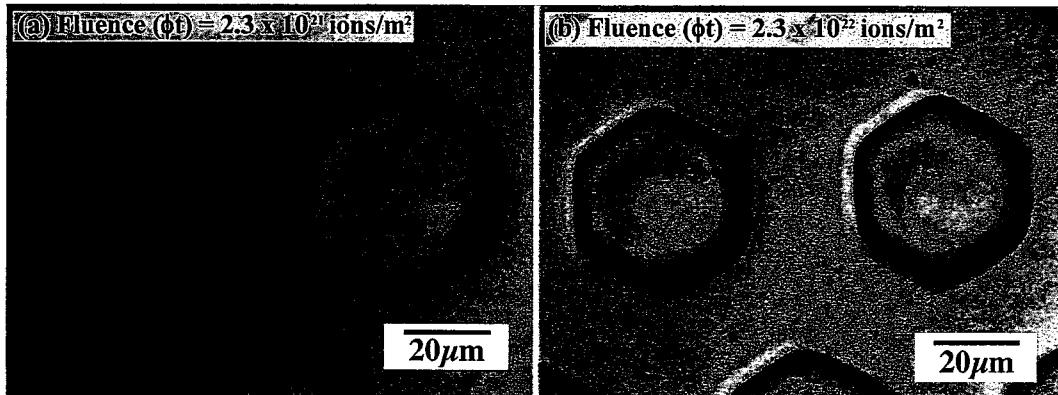


図 2.2-2 各フルエンスにおける He イオン照射後の SiC 表面の高倍率の光学顕微鏡写真 (イオンビームの加速エネルギー: 1.9 MeV, 飛程: 4.3 μm)

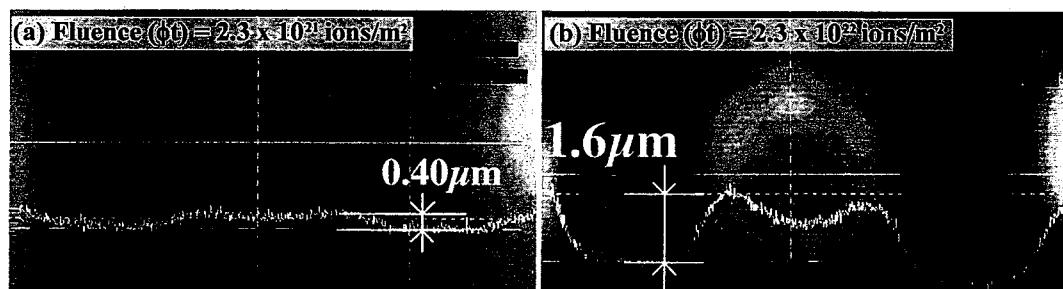


図 2.2-3 各フルエンスにおける He イオン照射後の SiC 表面隆起領域近傍のレーザー顕微鏡写真 (イオンビームの加速エネルギー: 570 keV, 飛程: 4.3 μm)

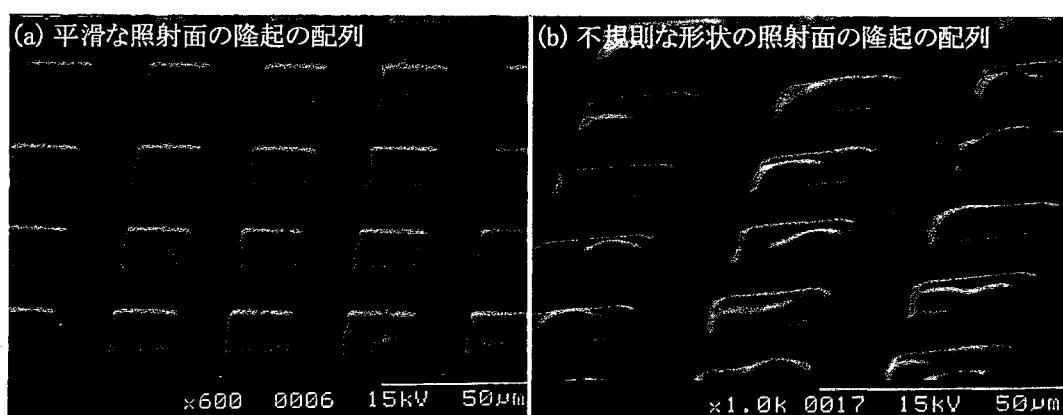


図 2.2-4 He イオン照射後の SiC 表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真
(フルエンス: 1.0×10^{21} ions/ m^2 , イオンビームの加速エネルギー: 570 keV, 飛程: 1.4 μm)

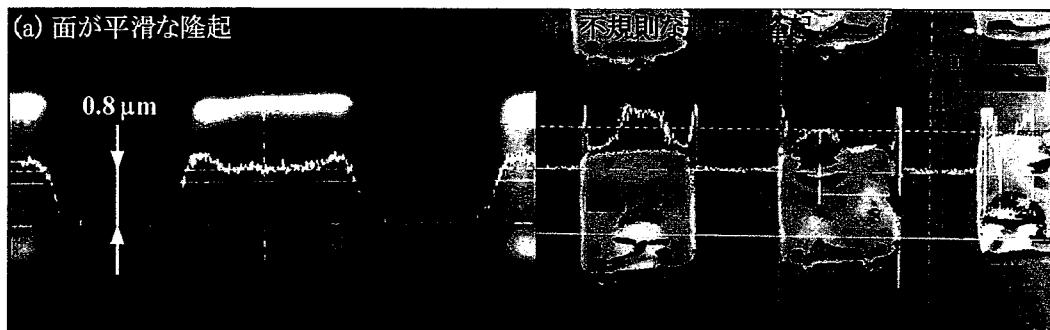


図 2.2-5 He イオン照射後の SiC 表面隆起領域近傍のレーザー顕微鏡写真
(フルエンス: 2.0×10^{22} ions/m², イオンビームの加速エネルギー: 570 keV,
飛程: 1.4 μm)

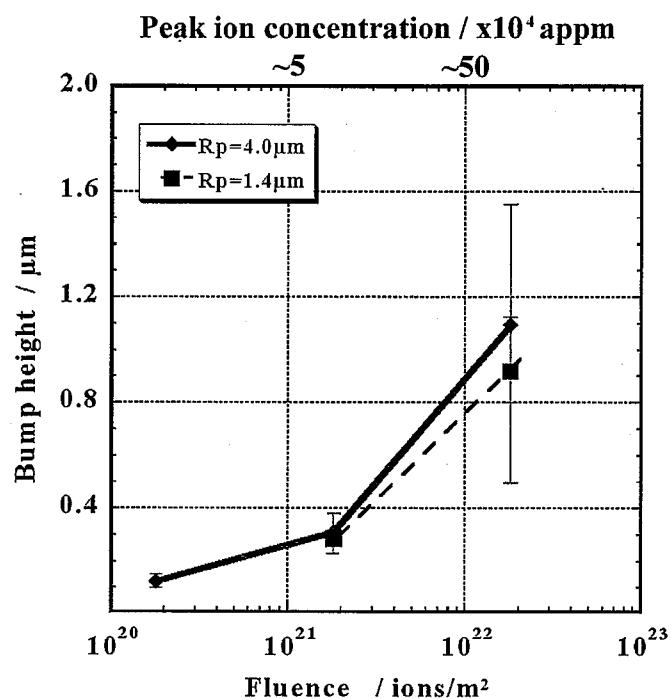


図 2.2-6 He イオン照射による隆起高さのフルエンス依存性

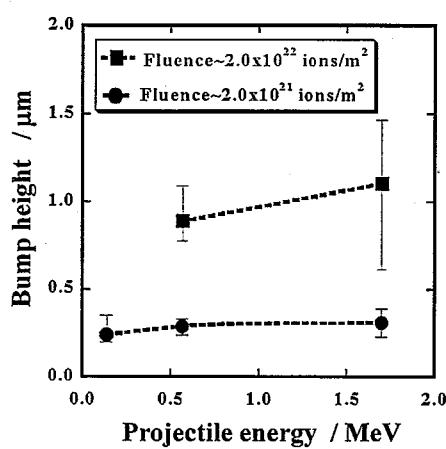


図 2.2-7 He イオン照射による
隆起高さの照射エネルギー
依存性

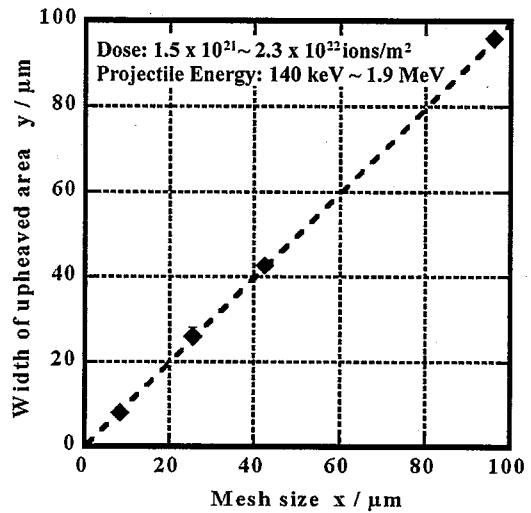


図 2.2-8 SiC への He イオン照射の場合
におけるメッシュ寸法と隆起領域の幅の対応

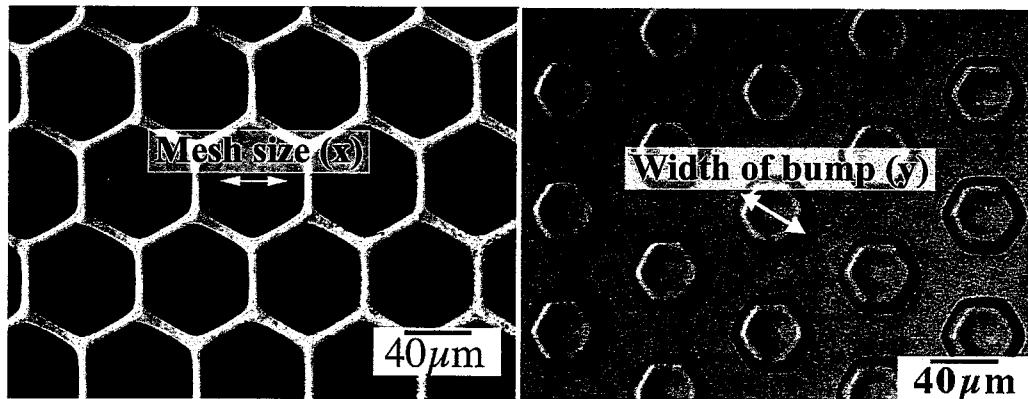


図 2.2-9 メッシュ寸法 (x) と隆起領域の幅 (y) の定義

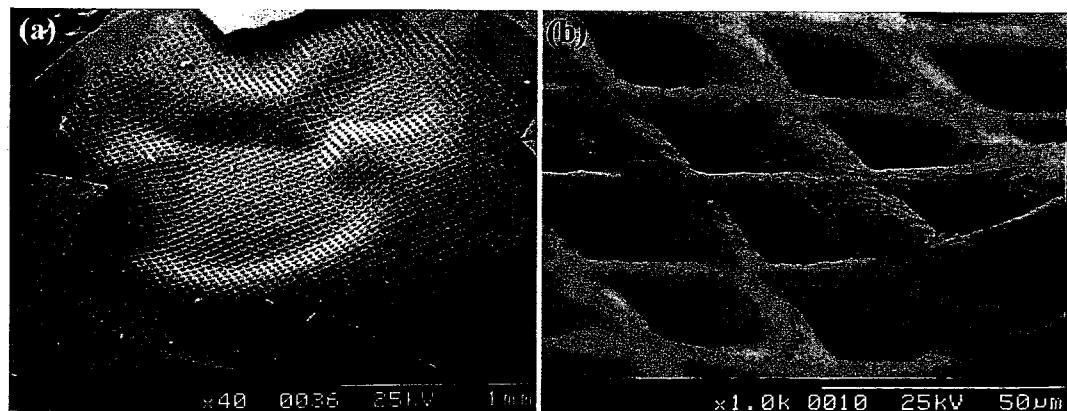


図 2.2-10 1.5×10^{22} ions/m²まで He イオンを照射した 25 μm 格子の銅製メッシュの SEM 写真

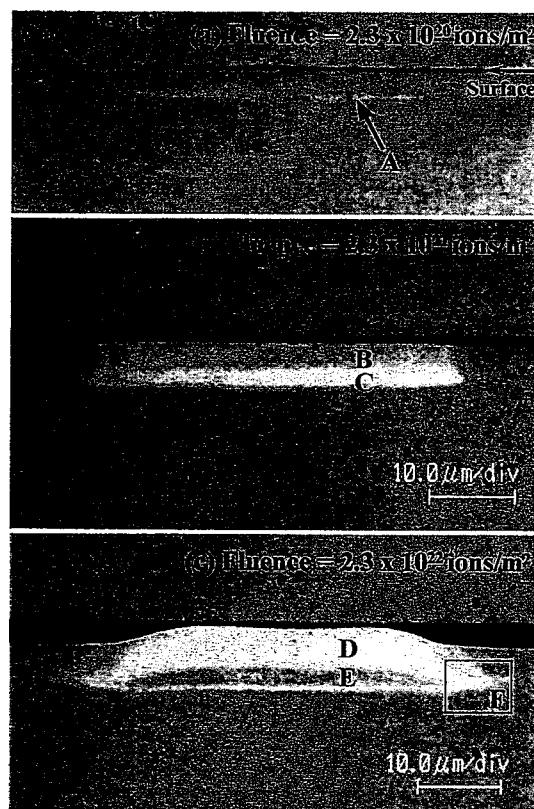


図 2.3-1 He イオン照射後の SiC 断面の光学顕微鏡観察結果 (イオンビームの加速エネルギー: 1.9 MeV, 飛程: 4.3 μm)

3. 注入深さを考慮した素子の形状変化の定量化

3.1 実験方法

3.1.1 試 料

表面を加工するベースの材料として、本研究においてはバルク材の中性子照射特性のデータの豊富な SiC を選んだ。SiC としては化学気相堆積法 (Chemical Vapor Deposition : CVD) により作製された、三井造船株式会社製の多結晶 β -SiC を用いた。購入時の厚さは $500\ \mu\text{m}$ であり、表面は鏡面状に研磨されたものである。試料中の β -SiC 結晶粒は、ダイアモンド構造を有し、試料表面に垂直な方向に(111)面が強く配向している。結晶粒の形状は柱状であり、短径が約 $2\ \mu\text{m}$ から $10\ \mu\text{m}$ 、長さが $500\ \mu\text{m}$ である。試料中の不純物はいずれも ppb レベルであり、極めて高純度な材料である。

この試料を、スラリードリルにより直径 3mm の円盤状に切り出し、照射用試料とした。試料表面はダイアモンドペーストを用いて機械的に研磨した。研磨後の面粗さを走査型プローブ顕微鏡(SPM)により測定したところ約 3~5nm であった。

素子機能付与のための表面形状加工にはビームマスクを用いた。マスクとして、 $25\ \mu\text{m}$ 格子の銅製メッシュ (厚さ $10\ \mu\text{m}$)、 $50\ \mu\text{m}$ 格子の銅製メッシュ (厚さ $10\ \mu\text{m}$)、 $100\ \mu\text{m}$ 格子の銅製メッシュ(厚さ $10\ \mu\text{m}$) および $40\ \mu\text{m}$ 格子のオーステナイトステンレス鋼製メッシュ (厚さ $20\ \mu\text{m}$) を用いた。

3.1.2 ダイナミトロン加速器を用いたHe⁺イオン照射実験

表面形状加工のための照射には、東北大学・工学部・ダイナミトロン加速器のHeイオンビームを用いた。照射は45度材料照射用ポートで行った。照射温度をなるべく低く保つため、本照射実験では水冷式照射ステージを用いた。照射は約 $2\times 10^{-6}\sim 8\times 10^{-6}$ Torrの真空度において行った。

照射には均一なビームを得るためにスポットコリメータを用い、ビーム径を10mm~15mmにしてから、チャンバーの上流側にある2mmのビームをコリメータに通し、直径2mmの円形に成形して試料に照射した。

本研究では、低加速エネルギーのイオンビームを得るために、 $2.3\ \mu\text{m}$ 厚さの銅箔をエネルギーディグレーダ箔 (Energy degrader foil) を用いた。また、照射領域を微細化するためのマイクロメッシュも試料表面に固定した。図3.1-1に示すように、マイクロメッシュとエネルギーディグレーダ箔は、それらを試料表面に載せ、その上からワッシャおよびビスで機械的にステージに固定した。

イオン種としては、希ガスイオンであるHe+イオンを用いた。イオンの加速エネルギーは、1.5MeV、2.0MeVおよび3.1MeVを用い、銅箔通過後のHeイオンの照射エネルギーは、それぞれ

140keV、570keV、1.9MeVであった。各加速エネルギーのHe+イオン照射によるSiC中でのHeイオン濃度と弾き出し損傷量の深さ方向分布はTRIMコードを用いて計算した。図3.1-2に、フルエンスが 1×10^{21} ions/m²の場合の計算結果を示す。弾き出ししきいエネルギーを45eVとして計算した。この計算では照射材のモデルとして第1層に $2.3\text{ }\mu\text{m}$ 厚さの銅箔、第2層にSiCを設定して計算した。SiC中のHeイオンの飛程 / 飛程幅 の組合せは照射エネルギーの小さい方から順に $0.54\text{ }\mu\text{m} / 0.18\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1.4\text{ }\mu\text{m} / 0.16\text{ }\mu\text{m}$ および $4.3\text{ }\mu\text{m} / 0.18\text{ }\mu\text{m}$ であった。飛程近傍におけるHe濃度と弾き出し損傷量の比は約 1.7×10^4 appm/dpaであった。

すべての照射においてビームフラックスは $1.2 \sim 6.6 \times 10^{18}$ ions/m²/sの範囲で行った。照射中の銅箔(エネルギーディグレーダー)の温度測定は赤外線放射温度計により行い、その指示値がおよそ100°C以下となるよう照射を行った。これより試料の温度は銅箔よりも低いと考えられることから、試料の照射温度は室温～100°Cの範囲であったと考えられる。

3.1.3 照射後隆起量測定

照射後の隆起量測定には、その隆起量に応じてレーザー顕微鏡、サーフェイスプロファイラを用いて行った。それぞれの装置の測定可能範囲は使用するレンズ・倍率で異なるが、レーザー顕微鏡が100nm～300μm(精度約40nm)、サーフェイスプロファイラが10nm～300μm(精度0.05nm～1nm)であった。サーフェイスプロファイラは試料の表面を測定端子を滑らせる測定法のため、隆起高さの一次元分布が精度良く求まるのに対し、レーザー顕微鏡は測定精度が劣るもの、隆起高さの2次元分布が測定でき、非接触で測定するため加熱装置の外から昇温時のその場測定が可能である。本研究ではそれを状況に応じて使い分けた。同一試料を用いてそれぞれの装置で測定した表面隆起量についてはほぼ一致していた。

3.1.4 照射後加熱実験

照射後試料の加熱にはレーザー顕微鏡につけた赤外線加熱装置を用いた。レーザー顕微鏡のシステムを図3.1-3に示す。加熱部分はロータリーポンプで 10^{-2} Torrまで真空に引いた後、アルゴンガス(99.98%)で置換し、さらにこの真空引き・ガス置換を2回繰り返した後、アルゴンガスを流しながら加熱を行った。昇温は最高1300°Cまで行った。

加熱による剥離や隆起の回復挙動を調べるために、レーザー顕微鏡を用いて5°C/分の加熱速度で昇温しながら表面形状の変化などを観察し、ビデオテープに記録した。これにより形状変化の温度依存性の全体像を調べた。

一方、基本的挙動を調べるのに必要な隆起量の精密測定には、200°Cから100°Cごとに1300°Cまでの加熱時間1時間の等時焼鈍を行い、各温度で焼鈍後に試料を加熱装置から取り出してサーフェイスプロファイラで隆起量を測定した。

加熱時の昇温速度は約100°C/分で行った。冷却は自然放熱冷却であり、冷却速度は約100°C/分であった。試験片の温度は試験片を入れる白金ルツボに溶接したPt-Pt/13%Rhの熱電対を使って測定した。

3.1.5 微細組織観察

微細組織観察は200kVの透過型電子顕微鏡を用いて行った。試験片は深さ方向の損傷分布を調べるために入射方向と同じ方向から精密カッターを用いて切断を行い、機械研磨により厚さ約100ミクロンの薄片とし、その後イオンミリングにより電子顕微鏡用観察試料を作製した。作製条件はArイオン4keVで行った。組織観察には東北大学ベンチャービジネスラボのHF-2000を用いて、加速電圧200kVで行った。

3.2 実験結果

3.2.1 形状測定

$25\text{ }\mu\text{m}$ のメッシュを用いてHeイオンを照射した後の試験片表面の形状変化と典型的な隆起の形状を図3.2-1に示す。照射には1.7MeVのHeイオンを用い、 1.4×10^{21} 、 5×10^{21} 、 $1.4 \times 10^{22}\text{ ions/m}^2$ の照射を行った。照射量の増加とともに隆起が明瞭になり、 1.4×10^{22} の照射材においては、中央が盛り上がるドーム状になる。イオン照射後の剥離は $1.4 \times 10^{22}\text{ ions/m}^2$ の照射量まで見られないことも明らかとなった。また、この剥離は照射領域の $25\text{ }\mu\text{m}$ 四方の中の一部でブリスターが起こるのではなく、 $25\text{ }\mu\text{m}$ の隆起全体が剥離する形態であった。同じメッシュサイズで照射エネルギーが0.14MeVの場合では、 $7 \times 10^{21}\text{ ions/m}^2$ から剥離が発生していた。

本研究においては、この剥離がイオン照射の後の熱処理でどのように剥離をするのかを調べることにより熱履歴を求める目的としているので、この剥離が起きるかどうかの臨界照射量の加速エネルギーおよびメッシュサイズとの関係は重要なパラメータである。

3.2.2 隆起量の照射エネルギー依存性

隆起領域の高さの照射量依存性におよぼす照射エネルギーとメッシュサイズを求めたのが図2-2と2-3である。 $25\text{ }\mu\text{m}$ のメッシュを使った場合では、隆起量の照射量依存性は $7 \times 10^{21}\text{ ions/m}^2$ 以下の照射量では加速エネルギーによらずほぼ同じ傾向を示した。これは、図3.1-2や後述する微細組織観察からも分かるように、この照射量の範囲では飛程全体にわたる影響による隆起よりも、飛程近傍の粒子分布の幅（ストラグリング）内におけるはじき出しに起因していると考えられる。 $7 \times 10^{21}\text{ ions/m}^2$ 以上の線量とともに急激に隆起が増加する場合は、データが十分ではないのでその傾向が明らかではない。

メッシュサイズの依存性は高線量の領域で顕著であった。これは使用した1.7MeVの照射工

エネルギーでのブリスターの臨界直径が約 $56\text{ }\mu\text{m}$ であり、この大きさより十分に小さい $25\text{ }\mu\text{m}$ 四方の照射領域では、周辺の非照射領域の拘束により発生する周辺の圧縮応力が照射領域の隆起を促進したのではないかと考えられる。

3.2.3 加熱による形状変化

図3.2-4は照射後の等時焼鈍による照射領域の隆起の変化を典型的な一つの隆起で測ったもので、図3.2-5は5つの隆起領域で測定した隆起量の平均値の変化をまとめた結果を示す。図3.2-5は1.7MeVの照射エネルギーでメッシュサイズ $100\text{ }\mu\text{m}$ を使った場合である。焼鈍前から隆起の端部が中央部よりも盛り上がった形状をしていることが分かる。これはメッシュでマスクされた非照射領域の拘束により発生する圧縮応力による影響によるものと考えられる。焼鈍温度の上昇に伴って隆起量が全体的に低くなっていくことが分かる。これは隆起の原因となっている格子欠陥の回復によるものと考えられる。

図3.2-6は $100\text{ }\mu\text{m}$ のメッシュを用いて0.57MeVと1.7MeVでそれぞれ $1.4 \times 10^{21}\text{ ions/m}^2$ の照射を行った試料の隆起量の変化と、 $25\text{ }\mu\text{m}$ メッシュでそれぞれの加速エネルギーで500nm程度の隆起量を持つ試料を焼鈍した時の隆起量の変化を示したものである。この結果から、焼鈍時の一般的な挙動として、900°Cまでの隆起のはば一様な減少と、900°C以上の温度ではほとんど隆起高さの減少がおきていないことが分かる。これは隆起を起す原因が900°Cまでとそれ以上の温度では異なっていることを示唆している。

3.2.4 加熱による剥離の挙動

図3.2-6はレーザー顕微鏡で5°C/分で昇温した時に観察された隆起領域の剥離の様子である。照射条件は1.7MeVの加速エネルギーで、照射量は $5 \times 10^{21}\text{ ions/m}^2$ である。この試料では焼鈍前に剥離は起きていない。図はビデオ撮影によりその場観察を記録したもので、図3.2-6-aに示すように室温から975°Cまでは剥離が見られないが、この後図3.2-6-bに示すようにいくつかの隆起領域で剥離が起こり、1002°Cで剥離が終わった。この後1200°Cまで加熱を続けたが新たな剥離は起こらなかった。図3.2-6-cは1002°Cまでに剥離したものを1200°Cまで昇温し、その後冷却した後で撮影したものである。

さらに照射量の多い $1.4 \times 10^{22}\text{ ions/m}^2$ の場合の結果を図3.2-7に示す。この試料の場合、焼鈍前すでに剥離がいくつか起こっている。この試料でも同じ昇温速度で加熱を行い、剥離の挙動をビデオ観察で調べた。その結果、剥離は338°Cから起こり始め、1000°Cまで剥離が続いた。その後、1200°Cまで加熱したが、約1000°C以上では新たな剥離は起こらなかった。

これらの剥離率を50°Cおきにまとめたものを図3.2-8に示す。剥離率は、280個の微小隆起部分を含む14行×20列の隆起の領域において、剥離した隆起部分の割合を示す。 5×10^{21}

ions/m^2 の照射材においては、950°C から 1000°C の温度領域でのみ剥離が生じている。実際の剥離温度の範囲は前述のように 975°C から 1002°C の約 20°C の温度範囲であった。一方、照射量の多い $1.4 \times 10^{22}/\text{m}^2$ の試料においては、338°C から 断続的に剥離が発生し、900°C 前後において最も多くの剥離が観察された。いずれの照射量の場合でも、1000°C 以上では剥離はほとんど起らなかった。

3.2.5 微細組織観察

透過型電子顕微鏡による隆起領域の断面の微細組織を観察した結果を図 3.2-9 および図 3.2-10 に示す。これらは、1.9MeV の He イオンを $2.3 \times 10^{20} \text{ ions}/\text{m}^2$ および $2.3 \times 10^{21} \text{ ions}/\text{m}^2$ 照射した試料の焼鈍前の組織である。1.9MeV の He イオンの飛程は $4.3 \mu\text{m}$ である。図 3.2-9 の試料の隆起量は約 200nm であり、図 3.2-10 では約 300nm の隆起が起こっている。写真的飛程領域のみにその前後の SiC とは異なった、内部組織が明瞭でない帯状の部分が観察された。電子線回折の結果、この領域はアモルファス化していることが分かった。

3.3 平成 12 年度の結果のまとめ

本年度の研究によって SiC への He イオン照射によって生ずる微小隆起の基本的な挙動が明らかになった。隆起の原因は、注入イオンの飛程近傍のはじき出し損傷の結果生ずるアモルファス化による体積増加によるものであり、等時焼鈍により欠陥が回復する結果その隆起も低くなっていくことが明らかとなった。900°C 以上において隆起量の低下が見られないのは、900°C までにこれらの欠陥が回復してしまったためと考えられる。900°C 以上の焼鈍でも回復しない隆起は、注入した He とはじき出しによる空格子点が集まった He バブルの形成によるものと考えられる。

本研究で作った隆起が剥離するのは、基本的には注入した He と空格子点の集合体であるバブル内のガス圧が高くなり、この圧力により周辺領域が破壊するいわゆるブリスタリングと同じメカニズムで起こると考えられる。しかし本研究の照射条件では

- (1) He の注入領域の周囲には非照射で損傷を受けていない領域が存在することから、この領域が拘束となっていること、
- (2) 注入エネルギー（飛程）で決まるブリスタリングの臨界直径よりも小さなところにのみ照射されているため、注入領域の端部で発生する応力が破壊応力に比べ低い、などの理由により、ある特定の条件（メッシュの形状の微妙な差や表面の傷など）を満たした隆起のみが 1000°C までに剥離してしまい、残りの隆起の中では He バブルの形成が盛んになっている 1000°C 以上でも剥離が発生しなかったものと考えられる。

本年度の研究の結果、図 2-8 で示したようにメッシュの形状や注入量などを最適化すること

で 20℃程度の比較的狭い温度範囲で一斉に剥離が起こるような素子が作れる可能性があると期待される。

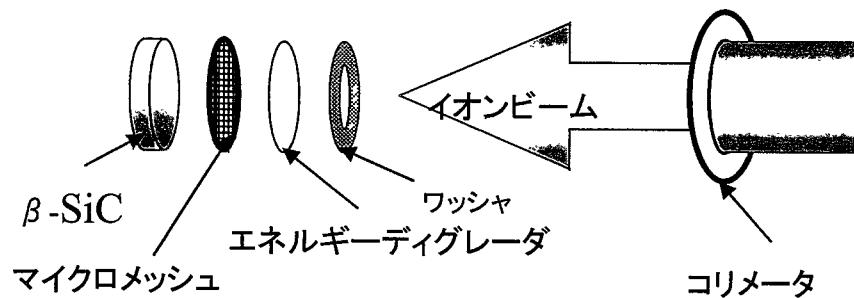


図 3.1-1 He イオン照射体系の模式図

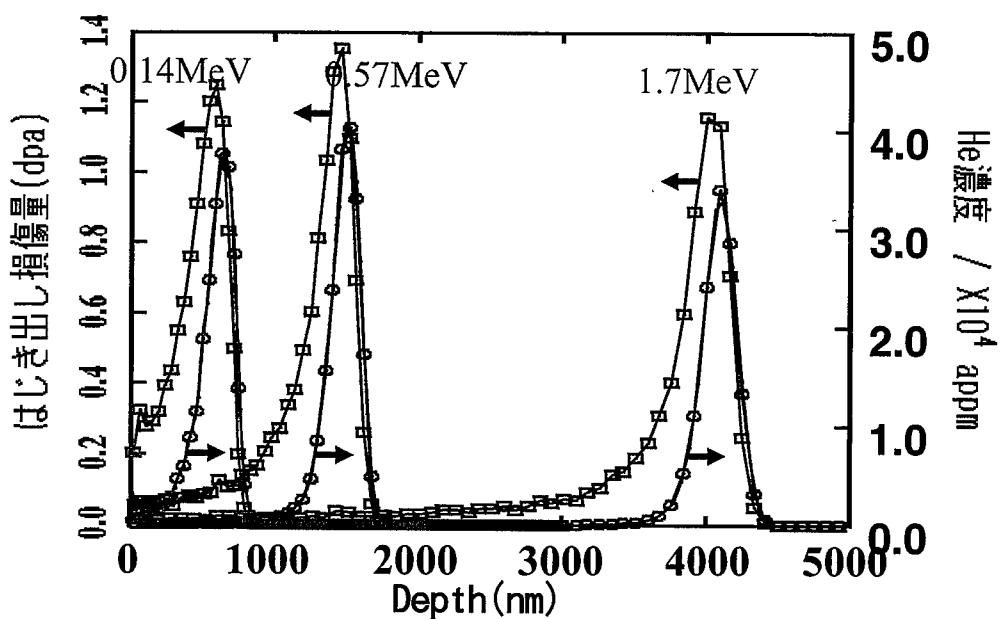
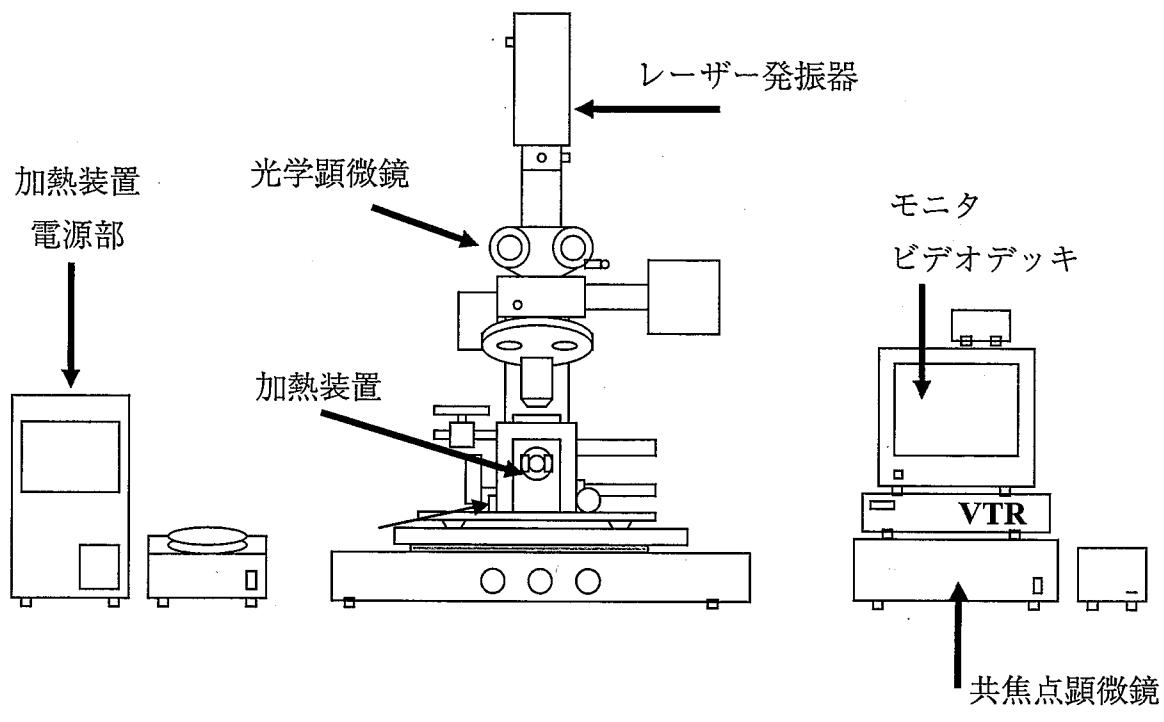
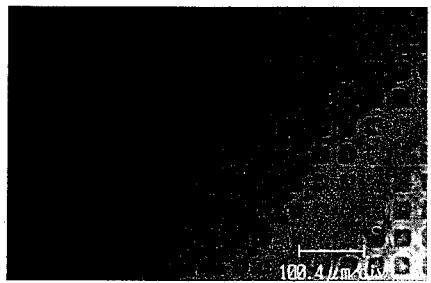


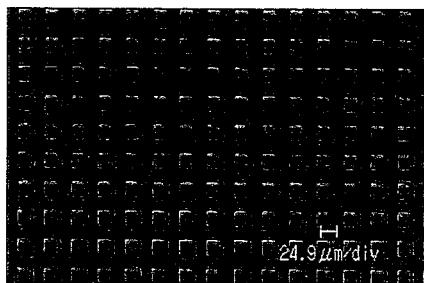
図 3.1-2 TRIM コード計算により求めた照射量が $1.0 \times 10^{21} \text{ ions/m}^2$ の場合の
SiC 中における He イオン濃度とはじき出し損傷量の深さ方向分布



$1.4 \times 10^{21} / \text{m}^2 \text{ ions/m}^2$



$5.0 \times 10^{21} / \text{m}^2 \text{ ions/m}^2$



$1.4 \times 10^{22} / \text{m}^2 \text{ ions/m}^2$

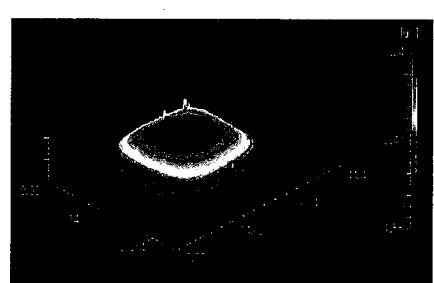
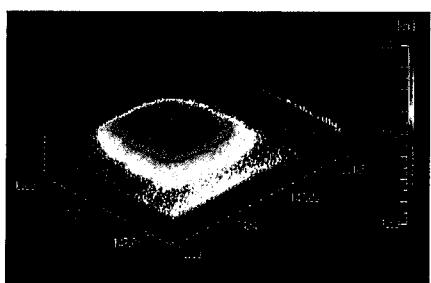
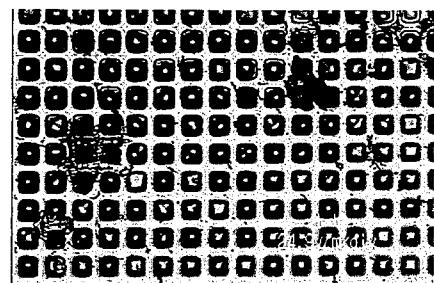


図3.2-1 各照射量における表面形状画像（照射エネルギー1.7MeV）照射領域の隆起量の照射量依存性に及ぼす照射エネルギー依存性（ $25 \mu \text{m}$ メッシュ）

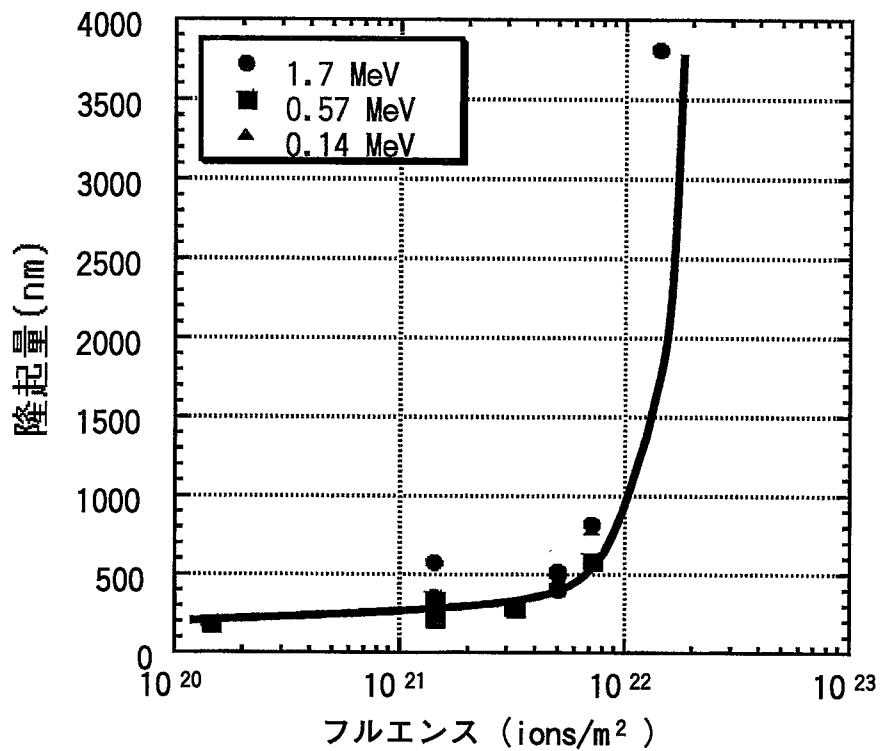


図3.2-2 照射領域の隆起量の照射量依存性に及ぼす照射エネルギー依存性
($25 \mu\text{m}$ メッシュ)

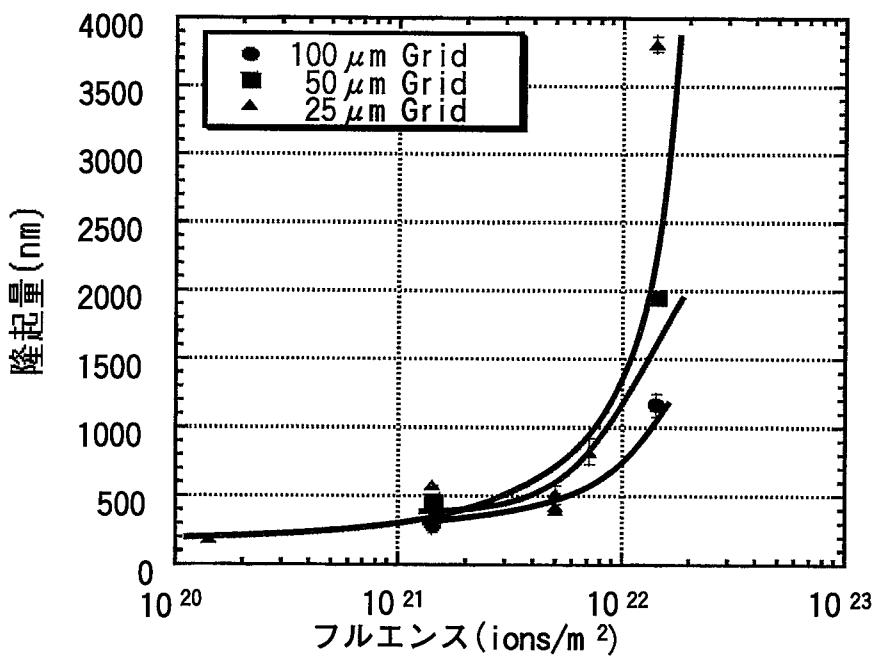


図3.2-3 照射領域の隆起量の照射量依存性に及ぼすメッシュサイズ依存性
(照射エネルギー1.7MeV)

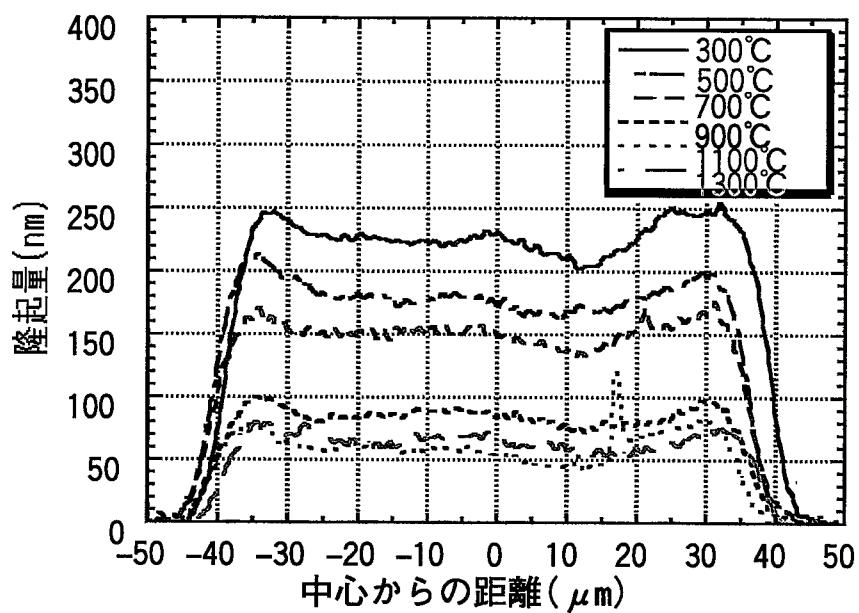


図 3.2-4 照射後の等時焼鈍による隆起領域の高さ変化
(照射エネルギー 1.7MeV、 $100\mu\text{m}$ メッシュ)

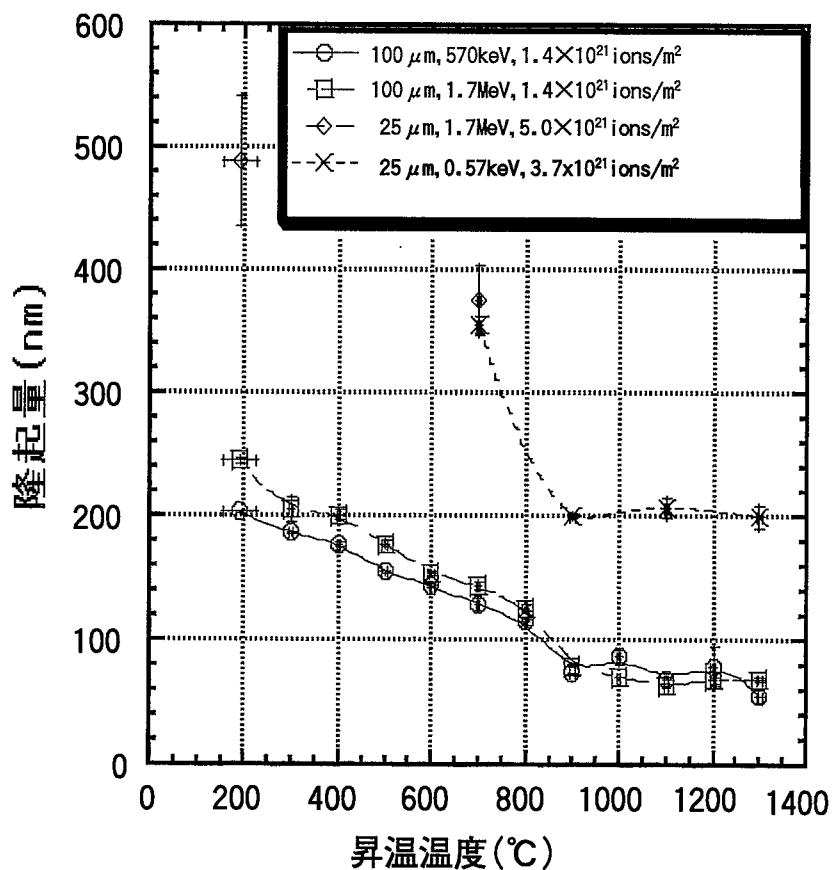


図 3.2-5 等時焼鈍による隆起領域の高さの焼鈍温度による変化
に及ぼすメッシュサイズと照射エネルギーの影響

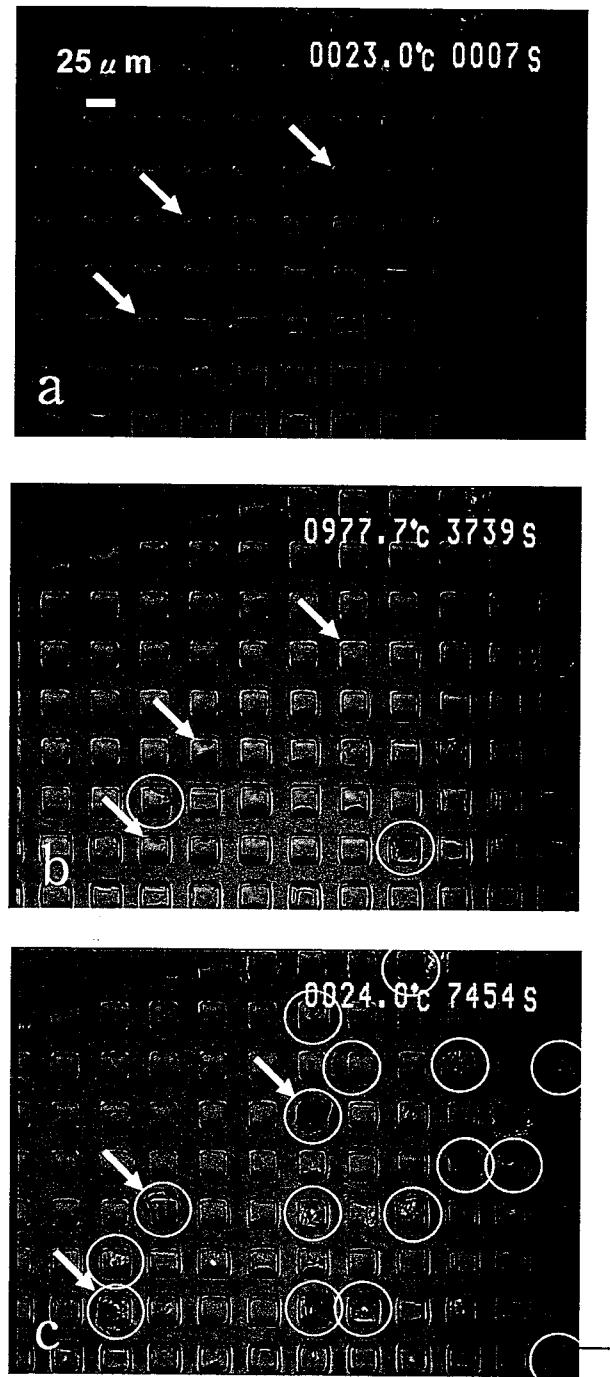


図 3.2-6 昇温時の隆起領域の剥離の挙動

a: 室温 (昇温前)、b: 977°C、c: 1200°Cまで昇温後室温まで冷却後の状態
○は剥離した隆起、a,b,c 中の 3 つの矢印は同一の隆起を示す

1.7MeV:He, 5×10^{21} ions/m²,

25 μm 格子メッシュ使用 (隆起一つの大きさは 25 μm × 25 μm)

昇温速度 5°C/分

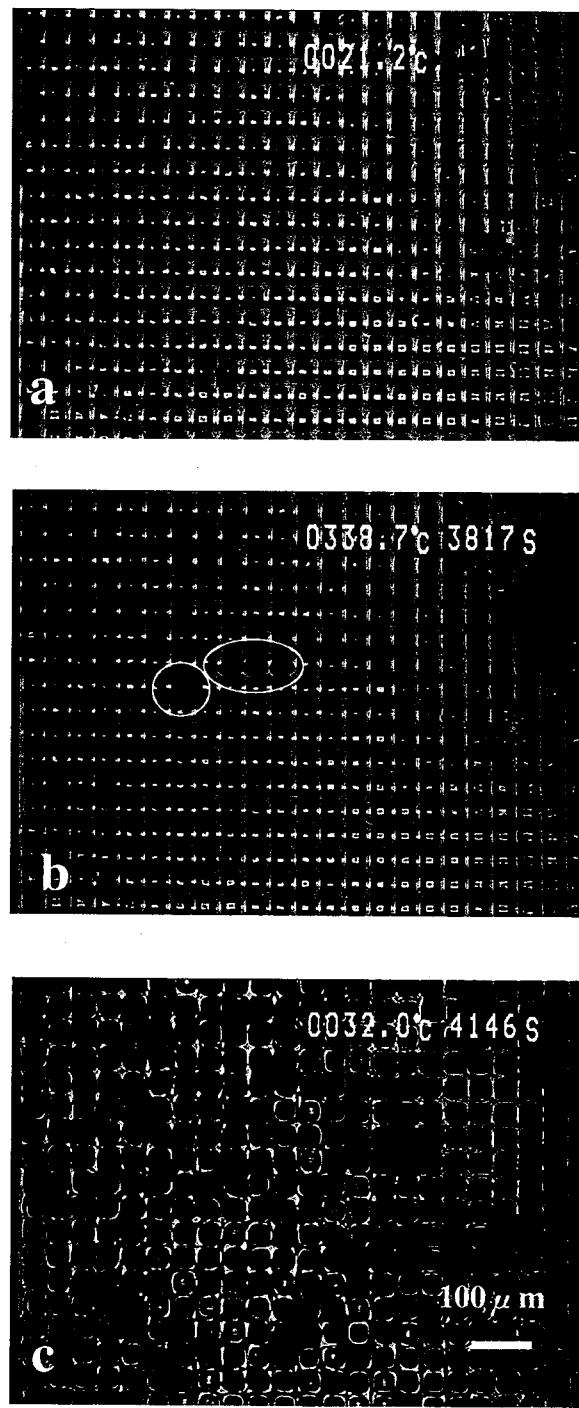


図 3.2-7 昇温時の隆起領域の剥離の挙動

a : 室温 (昇温前)、b : 338°C、c:1200°Cまで昇温後室温まで冷却後の状態
○は剥離した隆起、

1.7MeV:He, 1.4×10^{22} ions/m²,

25 μm 格子メッシュ使用 (隆起1つの大きさは 25 μm × 25 μm)

昇温速度 5°C/分

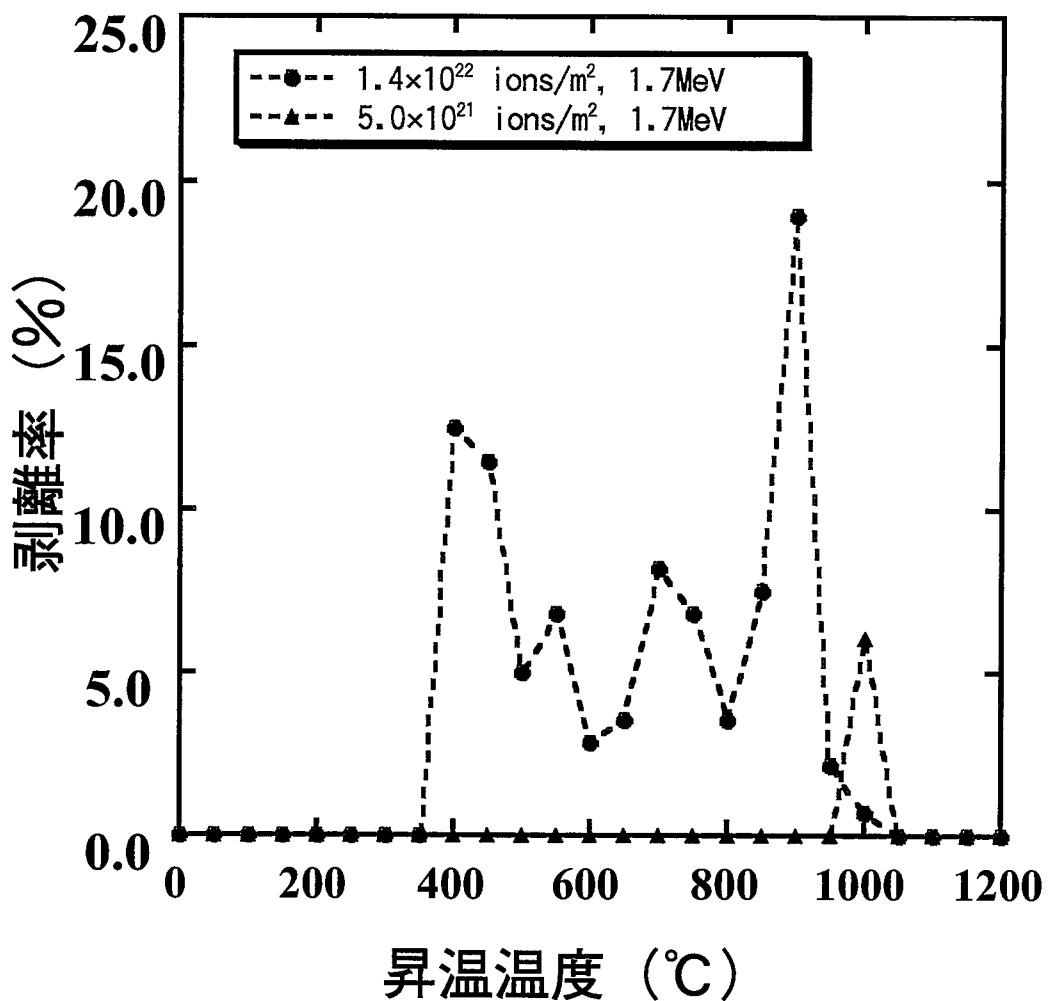


図 3.2-8 昇温温度における隆起領域の剥離率

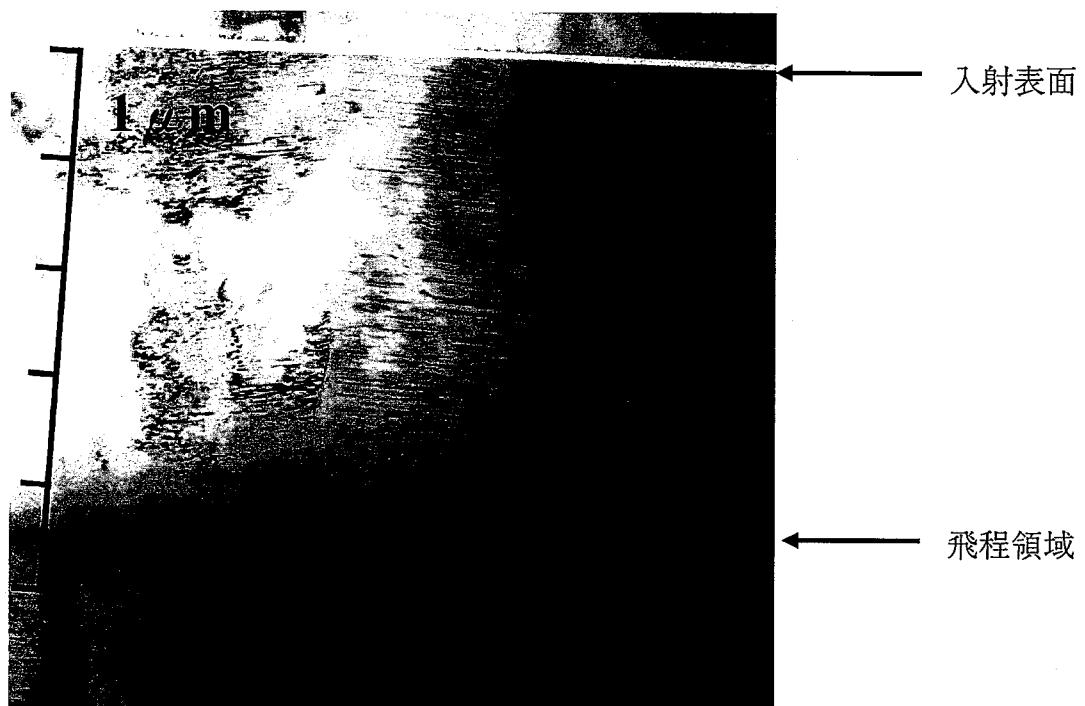


図 3.2-9 1.9MeV の He イオンを 2.3×10^{20} ions/m² 照射した試料の
焼鈍前の断面組織観察結果

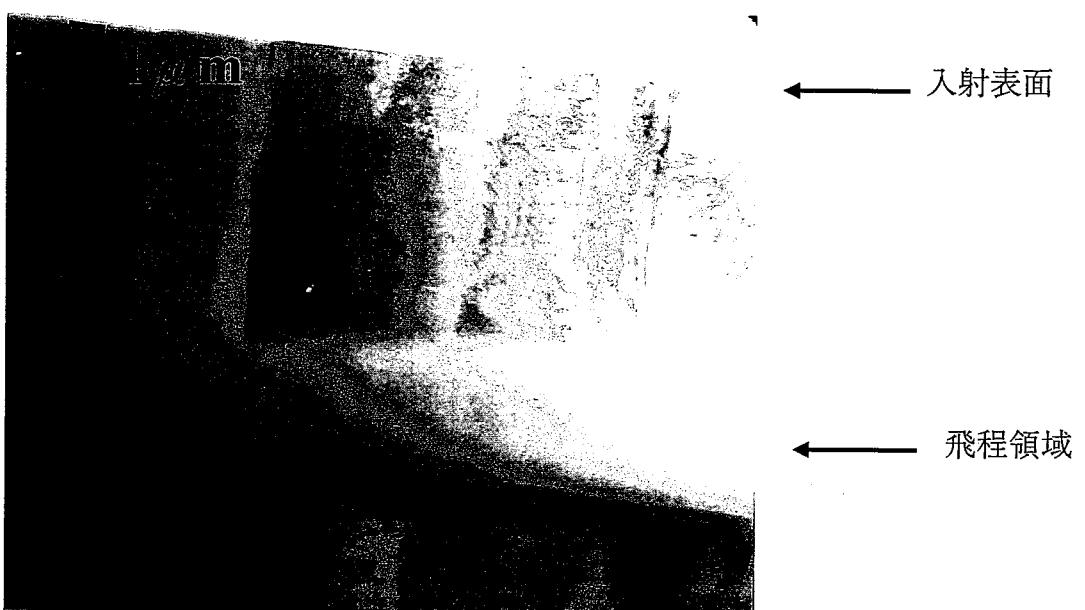


図 3.2-10 1.9MeV の He イオンを 2.3×10^{21} ions/m² 照射した試料の
焼鈍前の断面組織観察結果

4. 加熱時の剥離挙動に及ぼす照射エネルギーの依存性とその機構

4.1 実験方法

4.1.2 試 料

表面を加工するベースの材料として、本研究においてはバルク材の中性子照射特性のデータが豊富なSiCを選んだ。SiCとしては化学気相堆積法 (Chemical Vapor Deposition : CVD)により作製された、三井造船株式会社製の多結晶 β -SiCを用いた。購入時の厚さは $500\mu\text{m}$ であり、表面は鏡面状に研磨されたものである。試料中の β -SiC結晶粒は、ダイアモンド構造を有し、試料表面に垂直な方向に(111)面が強く配向している。結晶粒の形状は柱状であり、短径が約 $2\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ 、長さが $500\mu\text{m}$ である。試料中の不純物はいずれもppbレベルであり、極めて高純度な材料である。

この試料を、スラリードリルにより直径3mmの円盤状に切り出し、照射用試料とした。試料表面はダイアモンドペーストを用いて機械的に研磨した。研磨後の面粗さを走査型プローブ顕微鏡 (SPM) により測定したところ約3~5nmであった。

素子機能付与のための表面形状加工にはビームマスクを用いた。マスクとして、 $25\mu\text{m}$ 格子の銅製メッシュ (厚さ $10\mu\text{m}$)、 $50\mu\text{m}$ 格子の銅製メッシュ (厚さ $10\mu\text{m}$)、 $100\mu\text{m}$ 格子の銅製メッシュ (厚さ $10\mu\text{m}$) および $40\mu\text{m}$ 格子のオーステナイト系ステンレス鋼製メッシュ (厚さ $20\mu\text{m}$) を用いた。

4.1.2 ダイナミトロン加速器を用いたHe⁺イオン照射実験

表面形状加工のための照射には、東北大学工学部・ダイナミトロン加速器のHeイオンビームを用いた。照射は45度材料照射用ポートで行った。照射温度をなるべく低く保つため、本照射実験では水冷式照射ステージを用いた。照射は約 $2\times 10^{-6}\sim 8\times 10^{-6}$ Torrの真空中において行った。

照射には均一なビームを得るためにスポットコリメータを用い、ビーム径を10mm~15mmにしてから、チャンバーの上流側にある2mmのビームをコリメータに通し、直径2mmの円形に成形して試料に照射した。

本研究では、低加速エネルギーのイオンビームを得るために、 $2.3\mu\text{m}$ 厚さの銅箔をエネルギーディグレーダー箔 (Energy degrader foil) として用いた。また、照射領域を微細化するためのマイクロメッシュも試料表面に固定した。マイクロメッシュとエネルギーディグレーダー箔は、順に試料表面に載せ、上からワッシャーおよびビスで機械的にステージに固定した。

イオン種としては、希ガスイオンであるHe⁺イオンを用いた。イオンの加速エネルギーは、1.5MeV、2.0MeVおよび3.1MeVを用い、銅箔通過後のHeイオン照射エネルギーは、それぞれ

140keV、570keV、1.9MeVであった。各加速エネルギーの照射によるSiC中におけるHeイオン濃度と弾き出し損傷量の探さ方向分布はTRIMコードを用いて計算した。フルエンスが 1×10^{21} ions/m²、弾き出ししきいエネルギーを45eVとし、照射材のモデルとして第1層に $2.3\mu\text{m}$ 厚さの銅箔、第2層にSiCを設定して計算した結果、SiC中のHeイオンの飛程 / 飛程幅 の組合せは照射エネルギーの小さい方から順に $0.54\mu\text{m} / 0.18\mu\text{m}$ 、 $1.4\mu\text{m} / 0.16\mu\text{m}$ および $4.3\mu\text{m} / 0.18\mu\text{m}$ であった。飛程近傍におけるHe濃度と弾き出し損傷量の比は約 1.7×10^4 appm/dpaであった。

すべての照射においてビームフラックスは $1.2 \sim 6.6 \times 10^{18}$ ions/m²/sの範囲で行った。照射中の銅箔(エネルギーディグレーダー)の温度測定は赤外線放射温度計により行い、その指示値がおよそ100°C以下となるよう照射を行った。これより試料の温度は銅箔よりも低いと考えられることから、試料の照射温度は室温～100°Cの範囲であったと考えられる。

4.1.3 表面剥離挙動の観察方法

照射後の隆起領域について、焼鈍による表面剥離挙動をその場観察するために昇温装置付レーザー顕微鏡を用いて焼鈍を行った。焼鈍温度は室温から1500°Cまでとし、昇温速度は5、80、250、500°C/minでそれぞれ行った。また、昇温中は試料表面の様子をその場観察するとともにVTRにて録画し、剥離率や剥離開始温度を求めた。なお、観察には照射エネルギー570keVおよび1.7MeV、フルエンス $1.4 \times 10^{21} \sim 1.4 \times 10^{22}$ ions/m²、マイクロメッシュ25、50、 $100\mu\text{m}$ の試料を用いた。

本研究では剥離挙動の焼鈍温度依存性を調べるために、VTRで録画した焼鈍試験のその場観察から25°Cごとに剥離した隆起領域数(N_T)を求め、各温度における全体の隆起領域数(N_0)に対する剥離箇所の割合を剥離率(N_T / N_0)を定義し検討を行った。

4.1.4 剥離挙動の再現性実験

表面微細隆起を温度計測モニタ材として適応する場合、剥離挙動の再現性が重要であると考えられるので、同条件で照射した試料について同じ条件下での実験を3回行い、再現性の評価を行った。

4.2 実験結果

4.2.1 光学顕微鏡による観察

図4.2-1に室温(照射まま材)、700°C焼鈍後、1100°C焼鈍後における1つの表面微細隆起の中心から隆起の端部までの断面組織の光学顕微鏡観察結果を示す。Heイオン照射後のSiC断面組織には3つの領域で内部組織の変化に対応すると考えられる反射光の変化が観察された。具体的には図2-1中に示す隆起表面から約 $4\mu\text{m}$ の厚さの(a)層、(a)層底部から約 $0.5\mu\text{m}$ の

厚さの (b) 層、(b) 層底部から約 $0.5\mu\text{m}$ の厚さの (c) 層の各領域である。これまでの研究結果から、(a) 層は He イオンによる照射欠陥が蓄積された損傷組織、(b) 層ははじき出し損傷による dpa のピーク領域と対応していることからアモルファス化している組織、(c) 層は He イオンの飛程付近であることから He が高濃度に存在する損傷組織と考えられる。この結果は照射エネルギーを 1.7MeV とした時の TRIM コードによるはじき出し損傷量 (dpa) と He 濃度分布の計算結果とほぼ一致した。また、このことからフルエンス $5.0 \times 10^{21} \text{ ions}/\text{m}^2$ では隆起表面まではアモルファス化していないと考えられる。しかし、照射量 (フルエンス) が増加することによりアモルファス化が進行する可能性を考えると、本研究での照射条件 $1.4 \times 10^{22} \text{ ions}/\text{m}^2$ の試料では隆起表面近傍までアモルファス化していることも考えられる。一方で、マイクロメッシュでマスキングされている部分との境界部分では He イオンの横方向への広がり (ストラグリング) によるマスク下部へのまわりこみと考えられる変化が観察された。TRIM コード計算からおおよそ横方向への広がりは約 $1\mu\text{m}$ 程度であり、このために (c) 層の先端部はひし形状になっていることが考えられる。また、隆起の端部においては明瞭なステップ状の表面形状を観察することができ、 $1.4 \times 10^{22} \text{ ions}/\text{m}^2$ He の照射まま材で隆起高さは約 $0.6\mu\text{m}$ であった。

焼鈍による断面組織変化としては 700°C 焼鈍において (b) 層で照射まま材と比べ厚さが減少した。(c) 層では組織の変化は見られなかったが、層の端部から表面にかけてクラックが発生した。このクラックは (c) 層先端部に応力が集中したことによるもので、欠陥組織回復に伴う引張、あるいは圧縮応力によって破壊が進行したものと考えられる。隆起高さは $0.2\mu\text{m}$ 減少して約 $0.4\mu\text{m}$ となった。従って、He イオン照射により形成された損傷組織 (欠陥の蓄積、アモルファス組織) は 700°C 以上の焼鈍で回復し、隆起高さを減少させることができた。欠陥の回復とアモルファス化領域の再結晶化を比較した場合、アモルファス層の幅の減少量と、隆起高さ減少量がほぼ等しいことから、隆起高さ発生メカニズムには組織のアモルファス化による体積膨張が影響していると推定される。

4.2.2 レーザー顕微鏡による剥離挙動その場観察

図 4.2-2 にレーザー顕微鏡による微細隆起の昇温中における剥離の様子を示す。温度が 435.4°C から 435.6°C に上昇した際、白丸で囲んだ隆起が剥離し、さらに昇温を続けると黄色丸で囲んだ隆起の剥離が連続的に観察された。

$25\mu\text{m}$ マイクロメッシュを用い、照射エネルギーを 140keV 、 570keV 、 1.7MeV の 3 条件、フルエンスを $6.0 \times 10^{21} \text{ ions}/\text{m}^2$ 、 $7.0 \times 10^{21} \text{ ions}/\text{m}^2$ 、 $8.0 \times 10^{21} \text{ ions}/\text{m}^2$ 、 $1.0 \times 10^{22} \text{ ions}/\text{m}^2$ 、 $1.2 \times 10^{22} \text{ ions}/\text{m}^2$ の 5 条件と変化させて He イオンを照射した β -SiC 試料において室温から 1100°C までにおける表面微細隆起の剥離挙動観察結果を表 2-1 に示す。剥離挙動は照射と焼鈍のパラメータに大きく依存した。例えば、 1.7MeV 、 $1.4 \times 10^{22} \text{ ions}/\text{m}^2$ と 140keV 、 $7.0 \times 10^{21} \text{ ions}/\text{m}^2$ で

は照射のみで一部の隆起に剥離が観察された。また、フルエンスが小さい試料では 1200°Cまで焼鈍を行っても剥離は生じなかった。逆に、フルエンスの大きい試料では 350°C付近で剥離が生じた。

図 4.2-3 に剥離開始温度のフルエンス依存性を示す。照射エネルギーが 1.7MeV ではフルエンスが $5.0 \times 10^{21} \sim 1.4 \times 10^{22}$ ions/m² の範囲で剥離が生じ、 8.0×10^{21} ions/m² 以上でフルエンスの増加に伴って剥離開始温度が約 1000°Cから 300°Cに徐々に遷移する傾向が見られた。また、照射エネルギー 570keV の場合でも同様の剥離開始温度の遷移が観察されたが、その遷移がおこるフルエンスはエネルギー 1.7MeV の場合よりも少ない 7.0×10^{21} ions/m² から生じた。従って、剥離開始温度の遷移は照射エネルギーに依存し、照射エネルギーの低下に伴い低フルエンス側にシフトする可能性が考えられる。

4.2.3 剥離率と剥離パターンの分類

図 4.2-4、4.2-5 にそれぞれ照射エネルギー 1.7MeV と 570keV の場合の各フルエンスにおける剥離率と累積剥離率を示す。剥離率は、各温度域において剥離した割合を示す微分剥離率を示し、その微分剥離率を累積することによって、ある焼鈍温度での全体に対する剥離の割合を累積剥離率として示した。従って、剥離率は剥離挙動の焼鈍温度依存性を表し、累積剥離率は剥離挙動のフルエンス依存性を表す指標となると考えられる。以下にそれぞれの照射エネルギーでの結果を示す。

(1) 照射エネルギー 1.7MeV (図 4.2-4)

a 微分剥離率

剥離が起こる温度域は (A) 325~450°C、(B) 450~850°C、(C) 850~1000°C、(D) 1000~1200°C の 4 つの領域に分類できた。各温度域においては (A) と (C) の温度域で多数の剥離が起こり、特に 900°C付近で急激な剥離が起こった。(B) での剥離はわずかであり、領域 (D) では全く剥離が起こらなかった。

b 累積剥離率

剥離の傾向はフルエンスに応じて以下の 3 つに分類できた。また、フルエンス増加によって最終的な剥離数が多くなる傾向となった。

- (I) 900°C以上で剥離が起こり、最終的な剥離数が全体の 20%以下となるもの
- (II) 900°C以上で剥離が起こり、最終的な剥離数が全体の 50~70%以下となるもの
- (III) 500°C付近から徐々に剥離し始め、850~950°Cで急激に剥離し、剥離数が全体の 70%以上となるもの

(2) 照射エネルギー570keV (図 4.2-5)

a 微分剥離率

剥離が起こる温度域は (B) 525~825°C、(C) 825~1000°C、(D) 1000~1200°Cの 3 つの領域に分類できた。各温度域において剥離の傾向は照射エネルギーが 1.7MeV の場合と同様となったが、全体的に剥離する数は 570keV の方が多くなつた。

b 累積剥離率

剥離の傾向はフルエンスに応じて以下の 3 つに分類できた。

(I) 900°C以上で剥離が起り、全体の剥離数が少ないもの

(II) 900°C以上で剥離が起り、剥離数が多いもの

(III) 500°C付近から剥離が起り、850~950°Cで顕著となり、累積の剥離数が非常に高いもの(90~100%)

以上の結果から剥離挙動は焼鈍温度領域によって図 4.2-6 に模式的に表した様な 3 つの領域に分類可能であることが分った。それぞれの領域の分類は剥離のメカニズムによって以下の様に考えられる。

領域(A)：注入 He が十分多いために飛程領域が膨張する事によるブリスター形成に伴う剥離が生じる領域、

領域(B)：格子欠陥やアモルファス領域の回復による照射領域収縮に伴う剥離が生じる領域

領域(C)：He のクラスタリングによる飛程領域膨張に伴う剥離が生じる領域

さらに、代表的な剥離挙動のフルエンス依存性を模式的に表すと図 4.2-7 のようになり、図中の 3 つの温度領域はそれぞれ図 4.2-6 の 3 領域に対応している。分類された特定の温度領域で生じていると考えられる剥離挙動を模式的に表すと図 4.2-8 の様になり、剥離挙動はフルエンスに依存して以下の様に特定の温度域でおこる剥離の組合せであることが考えられる。

低フルエンス材(i) : (C)

中フルエンス材(ii) : (B) + (C)

高フルエンス材(iii) : (A) + (B) + (C)

4.2.4 温度モニタ材としての特性

ある特定の温度に到達したときにのみ剥離現象を起こすようにするには、剥離開始がある温度で明確に起こるようにしなければならない。そのためには、イオンビーム注入領域周辺の応力分布を変える必要がある。現在の四角形の形状では、辺の中央と頂点の部分で応力状

態が異なる。そこで隆起を円状にすることで隆起周辺の応力分布を同心円状にすることなどが考えられる。

4.3 平成 13 年度の結果のまとめ

本年度の研究では室温で He イオン照射することによって SiC 表面に作製した微細隆起について照射後焼鈍を行い、隆起の剥離挙動と温度モニタとしての可能性について以下の知見が得られた。

剥離開始温度のフルエンス依存性

- ・ 照射エネルギー 1.7 MeV ではフルエンスが $5.0 \times 10^{21} \sim 1.4 \times 10^{22}$ ions/m² の範囲で剥離が起こり、その時の剥離開始温度は約 300~1000°C の範囲であった。また、剥離開始温度の遷移領域が存在し、この遷移領域は照射エネルギーの減少で低フルエンス側に移行する傾向が見られた。

剥離挙動の焼鈍温度依存性

- ・ 特定の温度領域で剥離現象が起こった。それらは照射によって生じたアモルファス領域や照射欠陥の回復挙動と、注入した He の拡散挙動に大きく起因していると考えられる。

剥離挙動のフルエンス依存性

- ・ 剥離挙動は照射フルエンスと温度に応じて 3 つのパターンに分類できた。

剥離のメカニズムとモニタとしての可能性

- ・ 400~800°C の温度範囲では、アモルファス化領域あるいは損傷の回復による体積収縮で発生する応力により亀裂が発生し、剥離につながると考えられる。従って、照射エネルギーとフルエンス、隆起形状を制御することにより、広い温度範囲に対応したモニタとして利用が可能であると考えられる。
- ・ 900~1000°C の温度範囲では注入した He がトラッピングサイトから脱離することや再結晶化が進むことにより剥離が発生すると考えられる。従って、更なる He のトラッピングサイトを導入したり照射フルエンスを制御することにより、狭い温度範囲(900~1000°C)を高精度に測定可能なモニタとして利用できると考えられる。

表4.2-1 各照射条件における表面隆起剥離挙動

| Irradiated Energy | | | | | |
|-----------------------------------|---------------|-----------------------------------|---------------|-----------------------------------|---------------|
| 1.7MeV | | 570keV | | 140keV | |
| Fluence (ions/m ²) | Temp. (°C) | Fluence (ions/m ²) | Temp. (°C) | Fluence (ions/m ²) | Temp. (°C) |
| 1.4×10^{21} | × | 1.4×10^{21} | × | 1.4×10^{21} | × |
| | | 3.2×10^{21} | × | | |
| 5.0×10^{21} | ○ 975.0 | | | | |
| 6.0×10^{21} | ○ 957.1 | 6.0×10^{21} | ○ 958.7 | | |
| 7.0×10^{21} | ○ 947.9 | 7.0×10^{21} | ○ 932.6 | 7.0×10^{21} | △ 363.5 |
| 7.3×10^{21} | ○ 940.4 | | | | |
| | | 7.5×10^{21} | ○ 862.0 | | |
| 8.0×10^{21} | ○ 923.3 | 8.0×10^{21} | ○ 751.6 | | |
| 9.0×10^{21} | ○ 632.3 | 9.0×10^{21} | ○ 545.6 | | |
| 1.0×10^{22} | ○ 486.5 | | | | |
| 1.1×10^{22} | ○ 411.2 | | | | |
| 1.2×10^{22} | ○ 350.6 | | | | |
| 1.4×10^{22} | △ 338.7 | | | | |

× : 照射のみで剥離なし、 焼鈍で剥離なし
 ○ : 照射のみで剥離なし、 焼鈍で剥離あり
 △ : 照射のみで一部剥離あり、焼鈍で剥離あり

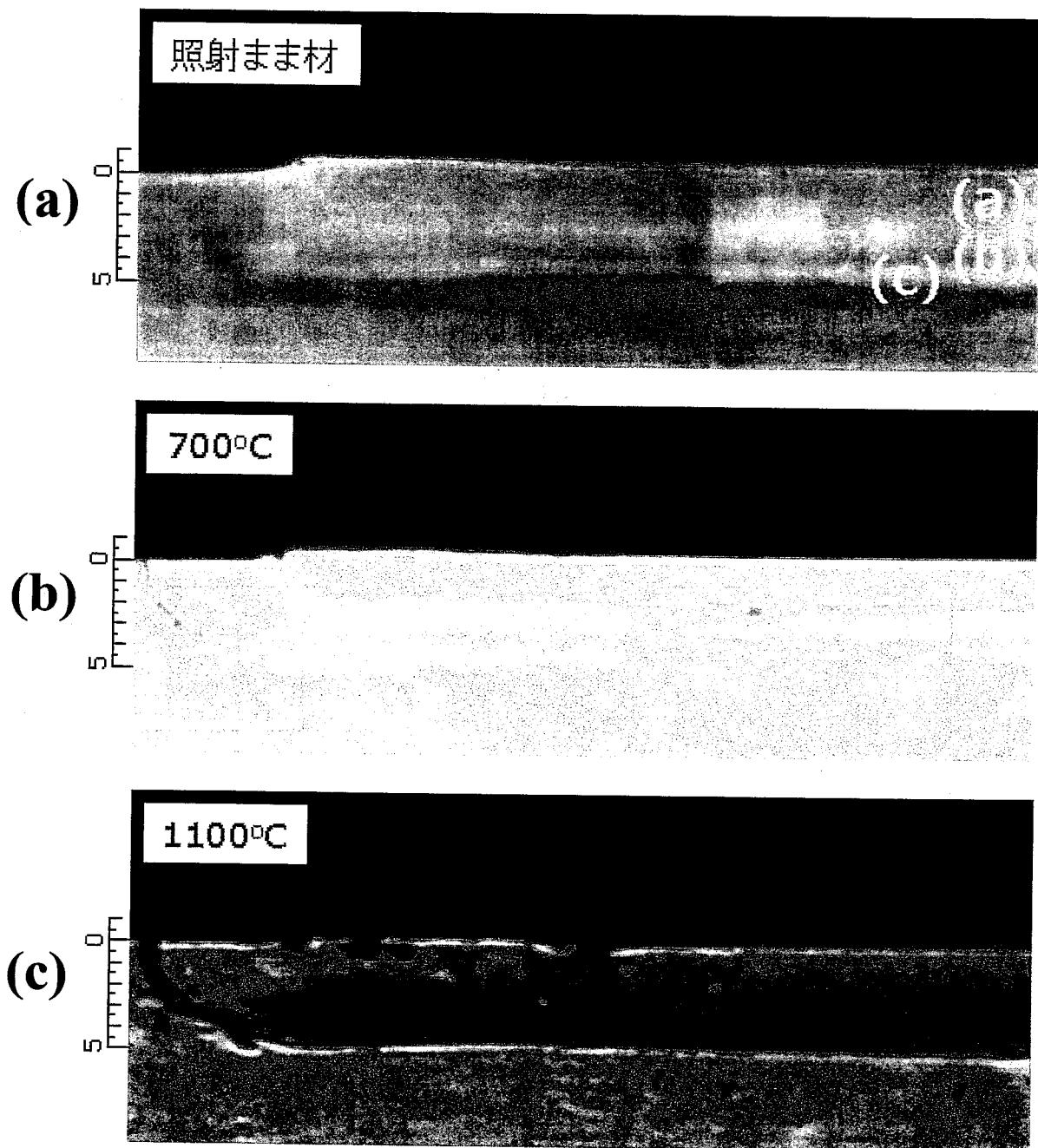


図 4.2-1 焼鈍後における隆起パターンの断面組織観察

(a) 照射まま材、(b) 700°C焼鈍材、(c) 1100°C焼鈍材

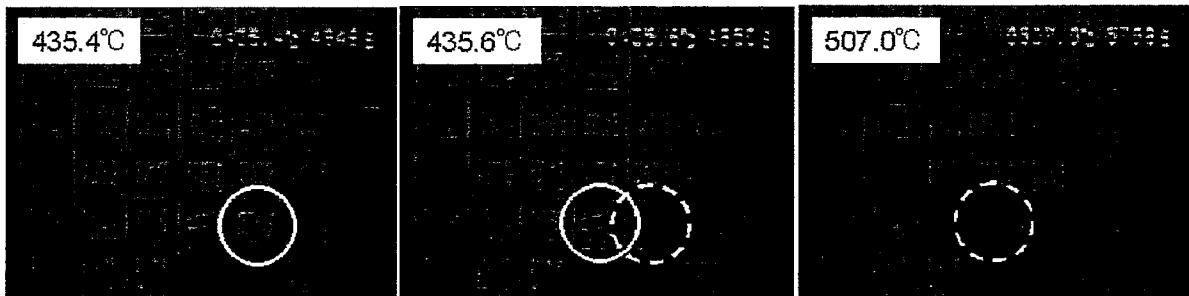


図 4.2-2 レーザー顕微鏡による微細隆起剥離のその場観察

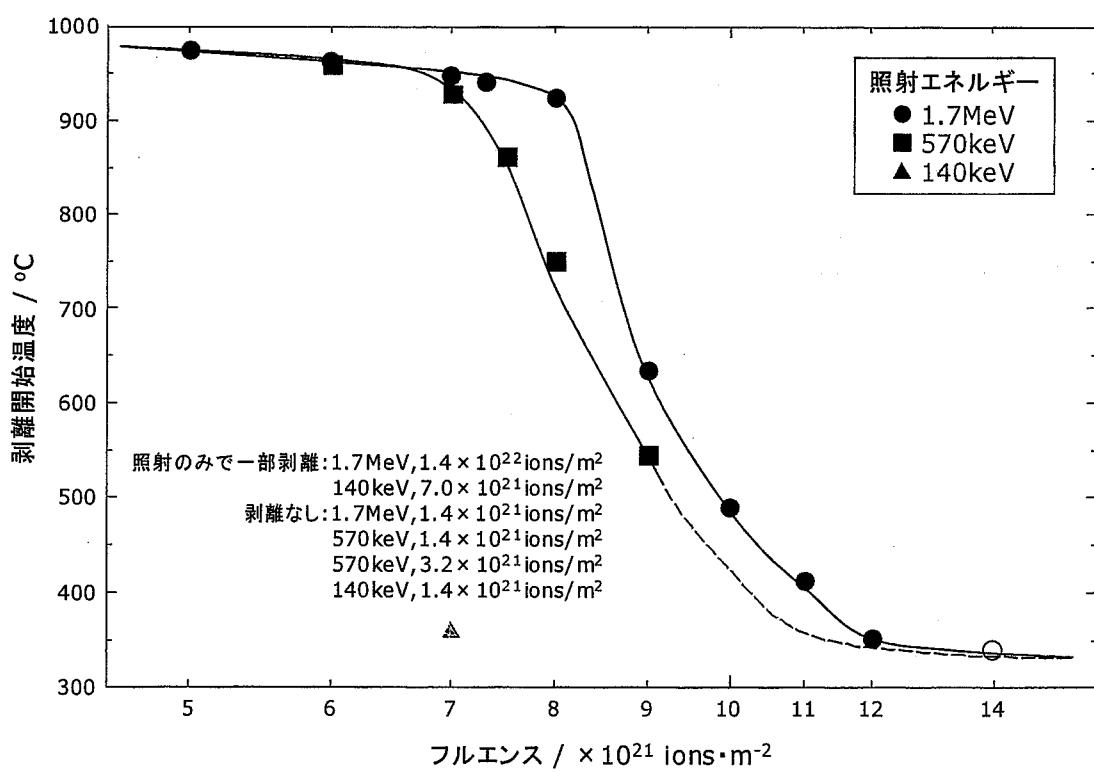


図 4.2-3 剥離開始温度のフルエンス依存性

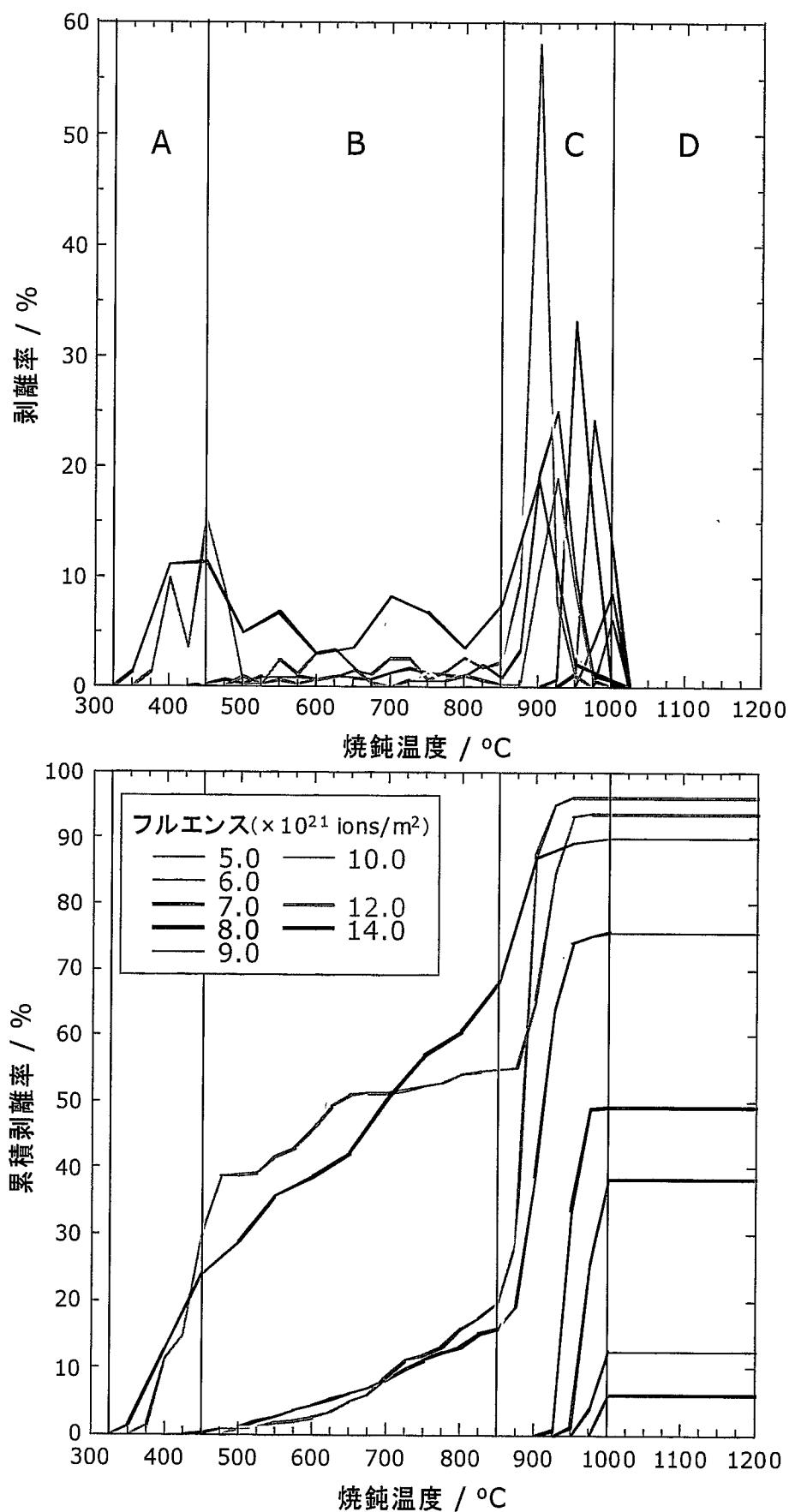


図 4.2-4 照射エネルギー 1.7MeV における剥離挙動のフルエンス依存性

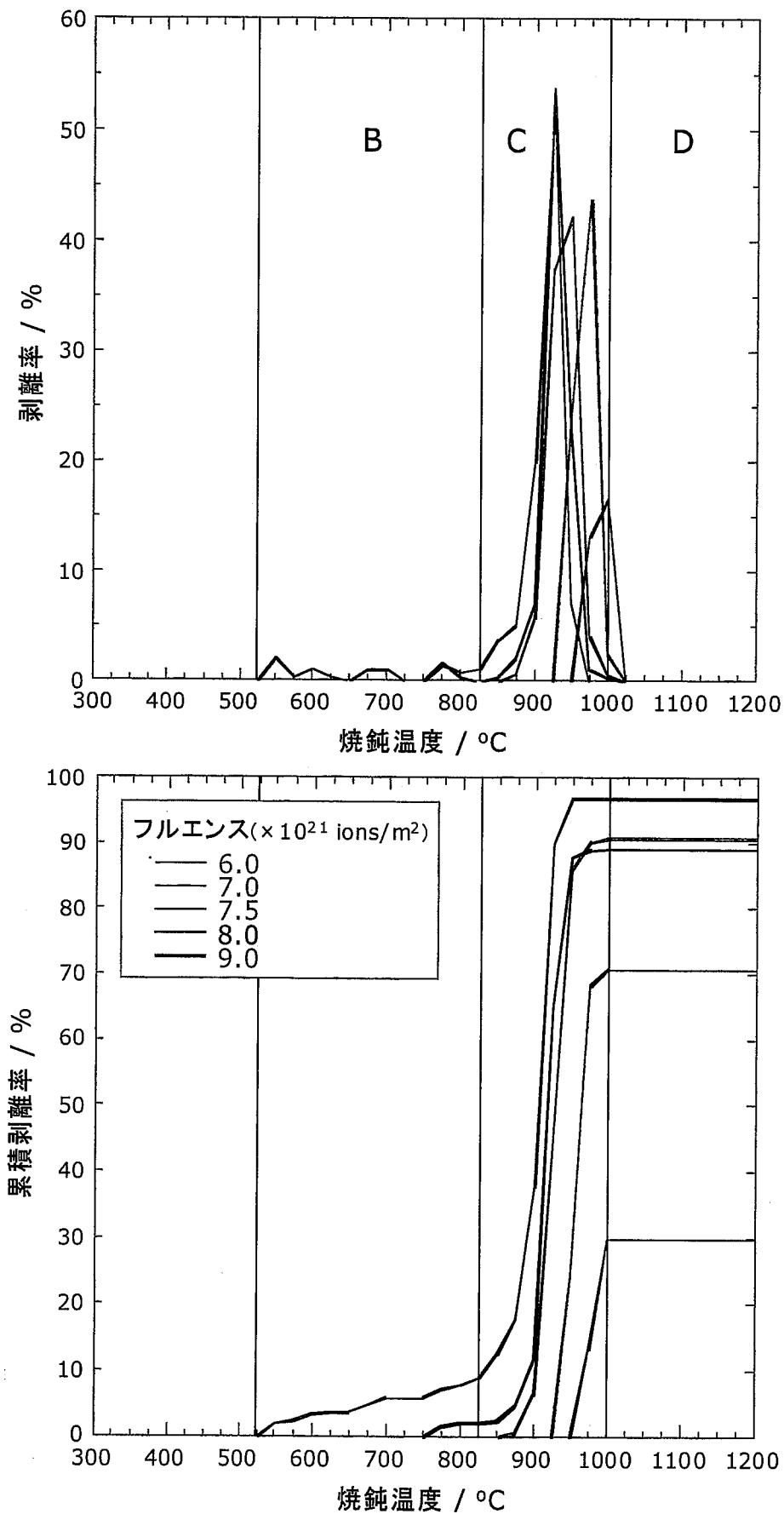


図 4.2-5 照射エネルギー570keVにおける剥離挙動のフルエンス依存性

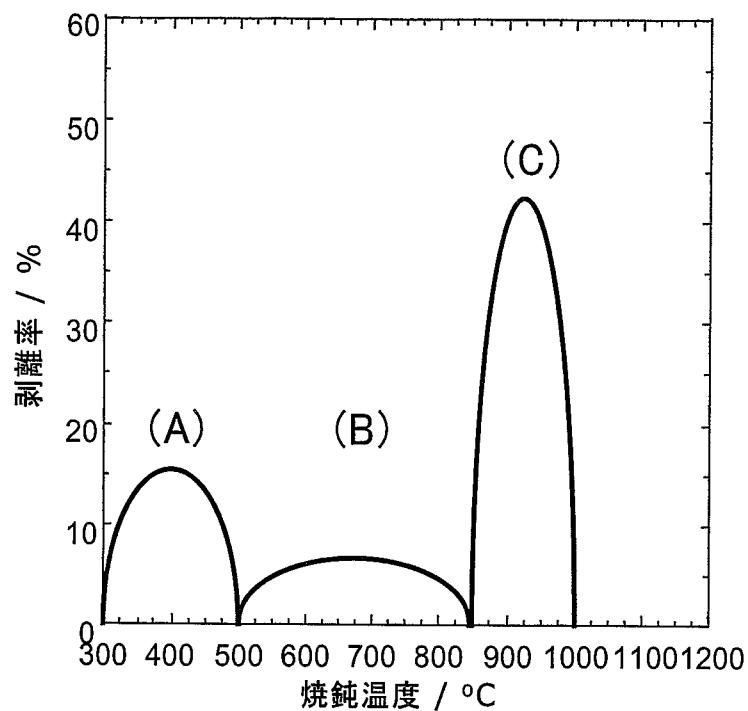


図 4.2-6 剥離挙動の焼鈍温度依存性模式図

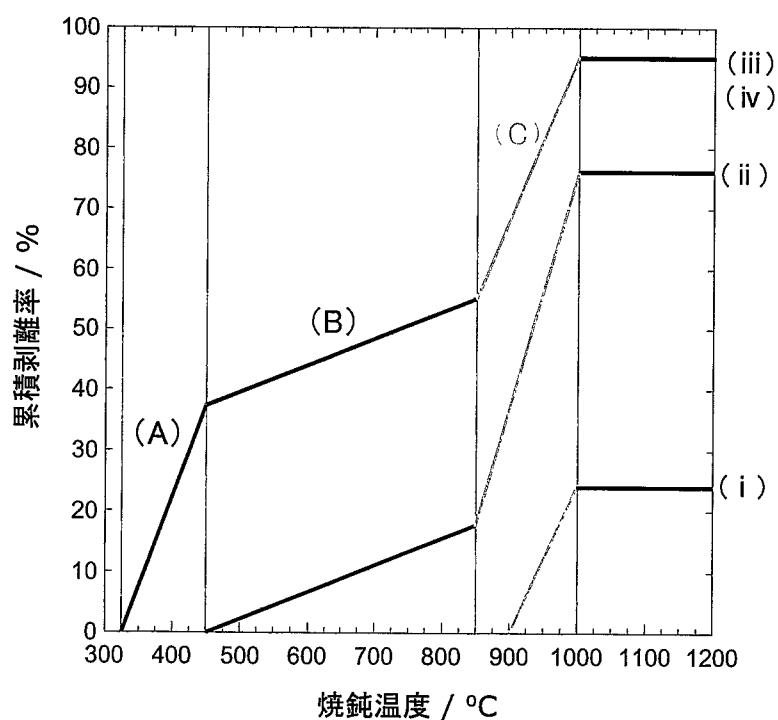


図 4.2-7 代表的な焼鈍温度のフルエンス依存性模式

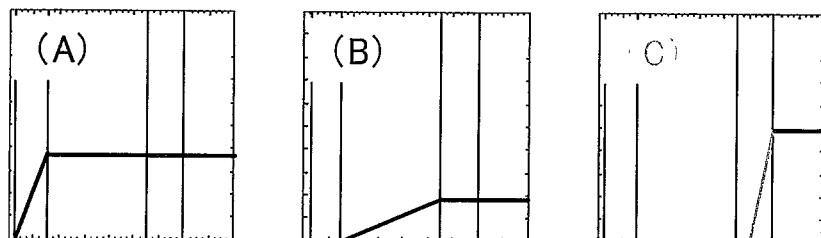


図 4.2-8 特定の温度領域における剥離挙動模式図

5. 温度モニタとしての展望

稀ガスイオンビームによる隆起あるいは剥離を制御した新しい表面加工技術を確立した。稀ガスイオンを固体に照射することにより特定の形状に表面を隆起、あるいは剥離させる技術を応用し、温度履歴記憶素子の作製を試みた。温度履歴記憶素子の模擬材料として、炭化ケイ素表面の直径 2mm の範囲に約 1000 個の隆起部からなる温度モニタアレーを作製した。測定温度範囲に対応し、注入したヘリウムガスの内圧による表面剥離を活用する方法と、熱活性化過程で体積収縮により生じる内部応力による表面剥離を活用する方法の 2 つの機構での温度モニタの可能性が示された。

第一の方法すなわち注入したヘリウムガスの内圧による表面剥離を活用する方法は、450℃以下の温度範囲で有効であると考える。約 1×10^{22} ions/m² のヘリウムイオンを炭化ケイ素表面に注入することにより、マイクロアレー内部のイオン飛程部分にレンズ状バブルを形成させることができる。レンズ状バブルの内圧は、温度上昇とともに増大する。その内圧により生ずる応力集中が、炭化ケイ素の破壊応力に達した時にマイクロアレーは破裂し剥離する。したがって、マイクロアレー形状やイオン飛程深さ及びヘリウム注入量を制御することにより剥離する温度を選択できる。

第二の方法すなわち熱活性化過程で体積収縮により生じる内部応力による表面剥離を活用する方法は、450℃から 800℃の温度範囲で有効である。約 1×10^{21} ions/m² のヘリウムイオンを炭化ケイ素表面に注入することによりマイクロアレー内部にアモルファス化と格子欠陥集積による体積膨張（スエリング）を生じさせることができる。この体積膨張は照射下クリープ現象を伴っていると考えられ応力は緩和している。図に示すように、その後の熱処理により再結晶化あるいは格子欠陥が回復し体積収縮が起こる。体積収縮の割合は温度が上昇とともに単調に増加する。この体積収縮により引張応力が内部に生じこれによる応力集中が破壊応力に達した時にマイクロアレーは剥離する。したがってこの体積膨張・収縮を制御することにより剥離する温度を選択できる。

いずれの方法でも対象となる温度範囲で表面剥離する複数の条件のマイクロアレーをあらかじめ作製することが必要である。測定環境においていた後、剥離の有無を視覚的に調べることにより最高温度情報を得ることができる。

マイクロアレーの均質度の向上と表面剥離挙動の統計的な処理を行うことにより評価精度の向上がはかれる。また温度分解能を向上するためにはヘリウム濃度を細かく制御するととも

に表面剥離が生じる際の隆起周辺での微小領域の力学的条件を均一にすることも必要であると考える。本研究で作製した模擬材では正方形のメッシュを用いたが、隆起部周辺の応力分布の均一化をはかるためには、円形のマイクロアレーを作ることも有効であると考える。また形状の均一化、基板材料の結晶学的均一化すなわち等軸微細粒化や単結晶化も有効であると考える。

「常陽」で実績のある従来の温度モニタとしては TED モニタ、SiC モニタ、テンプラグがある。キャップセル内に封入するナトリウムの熱膨張によるキャップセルの塑性変形を利用する TED モニタは、比較的精度がよく $\pm 20^{\circ}\text{C}$ とされ 400 から 750°C の範囲で最高温度情報を得ることができる。しかしながら高価であること、寸法が大きいこと、照射後の測定に手間がかかることなどの課題がある。照射中膨張した SiC が等時焼鈍により収縮する特性を利用する SiC モニタは、250 から 900°C の範囲で末期温度の情報が得られ放射化も少ないが、精度は $\pm 50^{\circ}\text{C}$ と劣り照射後の手間もかかる。テンプラグはマルテンサイト炭素鋼の高温軟化特性を利用する方法で精度や照射後の手間がかかる点は同様に不十分である。メルトワイヤー法は融点の異なる複数の合金セットを用い、融解したか否かをもって最高温度を評価するものである。照射後の手間が比較的少ないと十分な種類のセットを設置することは、寸法の制限から難しくワイヤが微小になると融解の判別も困難になるという課題がある。

したがって、新しい温度モニタは測定が簡便であること、精度が十分であること、低コストであることが望まれる。本研究で開発を試みたモニタは、これらすべてを解決しうるものと考えられる。照射後あるいは測定後マイクロアレーが剥離したか否かを視覚的に調べるだけで、温度情報が得られるので測定方法が簡便である。炭化ケイ素は誘導放射能が低いため、照射後でも観察は比較的容易である。剥離条件の詳細な設定によって測定精度の向上は可能である。数 100keV のイオン注入装置を活用することにより、大量生産が可能と考えられコスト削減の見通しは十分あると考えられる。

謝 辞

本研究では、東北大学中性子実験室のダイナミotron加速器での照射実験の実施にあたり、同実験室の坂本隆司技官、藤沢政則技官のご協力を得た。実験全体の遂行にあたり大学院生の大塚智史（現 核燃料サイクル開発機構）、野上修平、村上俊、石坂直久の各氏、報告書のとりまとめにあたり藤原充啓助手のご協力を得た。ここに謝意を表する。