イオンビームによるナノサイズ固体表面修飾

研究代表者名 京都工芸繊維大学・工芸科学・高廣克己

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・永田晋二、土屋文、京都工芸繊維大学・工芸科学・水口友貴、森本圭一

1. はじめに

固体表面に対して 10~80°傾けた方向(低角度)から数~数 100 keV 程度のイオンを照射すると、スパッタ リング(スパッタ浸食)と構成原子の表面拡散により、ナノメートル周期のリップル(ナノリップル)が形成 されることが知られている。

2001 年米国 IBM のグループ[IBM Watson group, *Nature* **411**, 56 (2001), IBM Almaden group, *Science* **292**, 2299 (2001)]は, 液晶の基板であるダイヤモンドライクカーボン (DLC) に低エネルギーアルゴンイオンを低角度で 照射し, 液晶の配向を制御することに成功した。これは実用上極めて重要な研究成果ではあるが, 未だその機構の解明には至っていない。平成 20 年度では, 低エネルギーイオン照射による DLC 表面のナノリップル形成 に着目し, その観点から液晶配向機構を議論することを目標とした。

2. 研究経過

平成18年度は、12月にワークショップを開催し、2日間で20件の発表があった。また、ワークショップ開催とともに、四竈研究室所有の低エネルギーイオンビーム装置を用いて、炭素(高配向性熱分解黒鉛 HOPG およびダイヤモンド)基板上に形成された周期的ナノリップル構造に関する研究を行い、リップル構造の炭素 同素体効果を見出した。平成19年度は、炭素表面のリップル形成機構を解明する目的で、HOPG とダイヤモンドに対して、広いエネルギー範囲でイオン照射を行い、表面形態変化と構造について、両試料間の相違性・類似性を明らかにした。平成20年度は、DLC表面上のナノリップル形成を調査した。

3. 研究成果

試料は、単結晶 Si 上に作製された膜厚約 300 nm の DLC 薄膜である。試料の法線に対して 50°~75°の方向から、1 kV Ar⁺イオンビームを照射量 1.5×10¹⁵~2.0×10¹⁷ Ar⁺/ cm²で照射 した。ここで、入射角 50°~75°は、大きなプレチルト角の発 現が報告されている角度である。イオン照射後、コンタクト モード・原子間力顕微鏡(AFM)を用いて薄膜の表面形態を 観察した。

Fig.1 に,未照射試料(a)と,ビーム入射角75°,照射量2.0×10¹⁶ Ar⁺/ cm² で照射した試料(b)のAFM像を示す。(a)では,規則的な配向性は確認できないが,(b)においては,粒状組織がイオンビーム照射方向(図中の矢印)と平行方向に整列しているのが確認できる。本実験の条件範囲では,高角度で照射するほど,表面の粒状組織がイオンビーム照射方向



Fig.1 DLC薄膜の表面形態のAFM画像
(a) 未照射試料
(b) 照射後試料 (照射量2.0×10¹⁶ ions/cm²)

に対してより規則的に配向することを確認した。また、これまでに明確なマイクログルーブが生じないと報告 されている照射条件(照射量と照射角度)においても、規則的なパターン形成が観察された。これらは、イオ ンビーム配向法において、DLC 薄膜表面に規則的なパターンが生じ、それが液晶の配向に寄与する可能性を 示唆する結果である。

4. まとめ

前年度まで結果を踏まえて、炭素材料の一つであるダイヤモンドライクカーボン (DLC) の低エネルギー イオン照射誘起表面形態変化を調査し、規則的なパターンが形成されることを確認した。この表面形態変化は、 これまでに報告例のない新規なものであり、液晶配向機構を解明する上で重要な成果となる。 放射性有機ヨウ素廃棄物を分解するための二酸化ルテニウム触媒超臨界水法の開発

研究代表者名 近畿大学 原子力研究所 杉山 亘 研究分担者名 東北大学 金属材料研究所 山村 朝雄

1. はじめに

原子力発電所等の放射性物質を扱う施設からは、極微量の放射性物質が付着した難燃シート等の低レベル放 射性廃棄物を多量に排出する。この低レベル放射性廃棄物は、青森県六ヶ所村の低レベル放射性廃棄物埋設セ ンターで永久的に保管されることになっているが、発生量が膨大であることからこのセンターだけでは保管し きれないことが大きな懸念となっている。低レベル放射性廃棄物埋設センターの寿命延長のため、のみならず 原子力発電への国民からのコンセンサスを得るためには、低レベル放射性廃棄物の減容は極めて重要な課題で ある。我々は超臨界水を用いた過酷条件下で化学結合を切断する方法を開発し、この問題に対処することを検 討している。

2. 研究経過

これまでの研究で、酸化ルテニウム(IV)を用いた超臨界水触媒法により種々のプラスチックを減容処理 したところ、プラスチックは完全に分解し、発生する気体には人体に有害な成分は含まれないことがわかった。 この手法を原子力発電所で使用されている難燃物の分解に適用したところ、極めて有効であることが確認でき た。多種多彩な難燃物を分解処理した結果から、この手法による処理の最適条件は、反応温度 450℃、反応時 間 30 分と判明した。実験は全てこの条件で行うことにした。

3. 研究成果

今回、超臨界水により低レベル放射性廃棄物を処理することの実機適応性を検討する研究を実施した。 超臨界水処理の反応容器の材料として、原子力発電所の圧力容器に使用されている鉄基合金の SUS304、 SUS316L 並びに沸騰水型原子力発電所の制御棒案内管(スタグチューブ)に使用されているニッケル基 合金のハステロイ C-22、ハステロイ C-276、インコネル-600、インコネル-625 を超臨界水条件に暴露し た後の靱性について評価した。

実験方法は、内容積 10 mlのハステロイ C-22 製バッチ式超臨界水反応容器に試験片を投入後、3 ml の水溶液を添加し密封した。試験片の大きさは、引張部幅 1.2 mm、引張部厚 0.5 mm である。反応温度 を 450℃とし、この温度において、難燃性有機物が十分に分解するとされる 30 分を反応時間とした。な お、水溶液については、難燃性有機物が分解するプロセスを簡単に模擬するため、水、炭酸水とエタノ ールの混合水溶液の 2 種類を用いた。超臨界水反応後の試験片について、引張試験機を用い 0.2 mm/min の条件で引張試験を実施し、それぞれの応力-歪み曲線から、これら材料の特性を評価した。

その結果、非処理と 450℃-水の条件での全伸びを比較すると、SUS304 では約 13%低下、SUS316L では約 15%低下、ハステロイ C・22 では約 15%低下、ハステロイ C・276 では約 4%低下、インコネル-600 では約 13%低下、インコネル-625 では約 16%低下することがわかった。また、非処理と 450℃-炭酸水 とエタノール混合水溶液の条件での全伸びを比較すると、SUS304 では約 30%低下、SUS316L では約 45%低下、ハステロイ C・22 では約 38%低下、ハステロイ C・276 では約 41%低下、インコネル-600 では 約 7%低下、インコネル-625 では約 31%低下することがわかった。インコネル-625 の応力-歪み曲線から 得られた全伸び、ヤング率、引張強さを下表に示す。

| 表 インコネル-625の全伸び、ヤング率、引張強さ | | | | | | | |
|---------------------------|---------|-----------|-----------|--|--|--|--|
| 条件 | 全伸び /mm | ヤング率 /TPa | 引張強さ /GPa | | | | |
| 非処理 | 0.394 | 4.07 | 153.9 | | | | |
| 450°C-水 | 0.380 | 3.86 | 143.4 | | | | |
| 450℃-水+EtOH | 0.257 | 3.66 | 138.1 | | | | |

以上の結果から、450℃-炭酸水とエタノール混合水溶液の条件がもっとも材料が腐食する環境にある と判断できる。

4. まとめ

本手法により、低レベル放射性廃棄物を処理した場合、反応容器が腐食する可能性を示唆する結果を得ることができた。

今後、低レベル放射性廃棄物処理を本手法により実用化するため、反応容器として最適な材料を見いだした いと考える。

謝辞

実験に際し、終始助言をいただいた佐藤伊佐務准教授には感謝の念に堪えません。アルファ放射体実験室の 白崎謙次氏においては実験実施に際し多々の支援を賜りましたこと厚く御礼申しあげます。

照射誘起構造変化の先端的電子顕微鏡技術による解析

研究代表者名 大阪大学·産業科学研究所·石 丸 学

研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·佐 藤 和 久、今 野 豊 彦

1. はじめに

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と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。

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、特に炭化ケイ素(SiC)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。

2. 研究経過

4H-SiC(0001)単結晶基板に高エネルギーイオン照射を施し、非晶質 SiC を作製した。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。この試料を透過電子顕微鏡(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。

3. 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2.7µm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(図1(b))、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(c))、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(d))。図1(e)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。

| (a) | (b) | (C) | (d) | (e) |
|---------------|------|-------|-------|------------------------|
| par. | | | | Eliphan |
| As-irradiated | 773K | 1073K | 1153K | 1193K ^{0.5µm} |

図1. 熱処理に伴う非晶質 SiC の構造変化過程の「その場」TEM 観察。(a)金イオン照射試料(照射条件:エネルギー10MeV、照射量 10¹⁵cm⁻²、照射温度:室温)、(b-e)熱処理試料。(b)773K、(c)1073K、(d)1153K、(e)1193K。

図1(a)と1(b)の比較から、非晶質SiC自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。この原因を探るため、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2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*=300nm⁻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*=120nm⁻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 伴い長いボンドが少なくなるため平均ボンド長は短くなり、これにより図1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。



4. まとめ

イオン照射誘起非晶質 SiC の熱処理に伴う回復過程を「その場」TEM 観察により調べた。その結果、熱処 理温度が高くなるとともに非晶質 SiC の高密度が顕著になった。電子線動径分布解析により、非晶質 SiC の 第1隣接においては異種原子対(Si-C)に加え、結晶には存在しない同種原子対(C-C、Si-Si)が存在することが 確認された。異種原子対は構造緩和により増大するが、同種原子対は減少する。ここで、Si-Si 原子対は C-C よりも早く消失し、この同種原子対間の消失速度の違いが、構造緩和における体積減少に重要な役割を演 じていると考えられる。今回は回復過程について記したが、照射に伴う損傷過程においては、損傷量の 増加とともに Si-Si 原子対が C-C 原子対よりも速く増大することが確認されている[1]。今回の「その場」 観察の結果は、SiC の損傷過程、回復過程における同種原子対間の不釣り合いな生成・消滅速度の存在 を支持するものである。

[1] M. Ishimaru, I.-T. Bae, A. Hirata, Y. Hirotsu, J. A. Valdez, and K. E. Sickafus, Phys. Rev. B 72, 024116 (2005).