

田中固体融合プロジェクトの研究成果

目次

1. セラミックスろう接素過程の TEM 内動的解析	2
2. 活性金属接合セラミックス界面の原子構造	4
3. Si 基セラミックス反応性濡れのダイナミックス	6
4. セラミックス/金属界面反応の高温 X 線その場観察	8
5. Si 界面における電位障壁ナノ構造の実測と制御	10
6. Si/金属複合ナノドットの生成機構	13
7. EXAFS で観た Si/Ti 界面の特異相	15
8. Si 界面ナノ領域の残留歪みによる電子状態の変化	17
9. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SUS}$ 界面近傍の残留応力と機械強度	19
10. Si_3N_4 界面微小域での残留応力分布と結晶方位の分光学的解析	21
11. 電子線照射による超微粒子の生成・融合制御とフラーレン・層間化合物	23
12. 電子線照射による金属超微粒子の生成と融合制御	27
13. 接合界面における不整合転位列の動力学	29
14. 界面で囲まれた領域における核生成・成長理論	31

1. セラミックスろう接素過程の TEM 内動的解析

反応を伴うろう付け濡れ過程を透過型電子顕微鏡内で直接その場観察し、反応素過程を動的に捉えた。

研究成果の概要

炭化ケイ素ろう接の反応素過程を明らかにするため、反応を伴うぬれのフロントにおける原子の挙動を、高分解能電子顕微鏡の高温ステージ上で直接その場観察した。この観察から、原子レベルでの化学反応は基板の溶融ろう材への分解、溶融相からの反応生成物の核生成・成長という 2 つの過程の繰り返しからなることがわかった。特に固気液 3 重点であるフロントでは、溶けつつある基板の原子構造が反応相の構造を規定し、原子レベルの鋳型のように振る舞うことが分かった。基板の構造に起因する分解の異方性、反応生成物の粒界の構造と界面の結晶学的関係、さらには反応相初期結晶の方位変位、界面における欠陥形成など、反応素過程の構造因子を動的に明らかにした。(図 1)

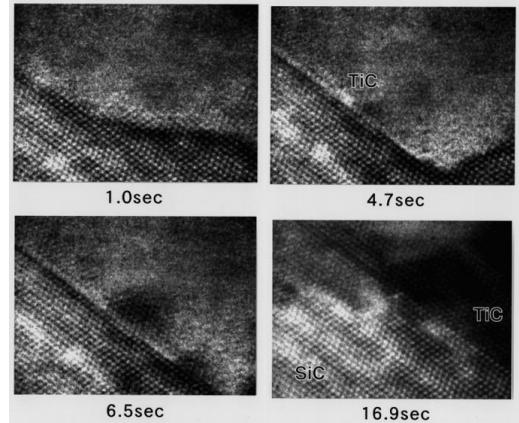


図 1：炭化ケイ素ろう接の動的素過程
炭化ケイ素の分解→液相からの炭化チタン
の核生成・成長

成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) セラミックス金属高強度接合体
- 2) 界面特性制御接合体

特許出願

- 1) 薄膜複合材料およびその製造方法
特願：平 8-161612(平成 8 年 6 月 21 日)
出願人：科学技術振興事業団、(株) 東芝

請求の概要：厚さ 20myu m 以下の薄膜状基体に微細凹部を設け、金属ろう材などの低融点物質をその部位面全般に溶融させて被覆した複合材とその製造方法。

- 2) 炭化ケイ素一金属複合体とその製造方法、および薄片状炭化チタンとその製造方法
特願：平 9-255291(平 9 年 9 月 19 日)
出願人：科学技術振興事業団、(株) 東芝
- 請求の概要：炭化ケイ素単結晶と活性金属含有金属層界面に sigma3 安定粒界を有する反応生成物、例えば炭化チタンを形成させた固体融合体とその製造方法。

報告書他

- 1) Iwamoto,C.;Tanaka,S.-I. In-situ Reactive Wetting on Silicide-Based Ceramics in HRTEM. Proc.Int.Conf.High Temperature Capillarity.1997,106-111
- 2) Iwamoto,C.;Tanaka,S.-I. Reactive Wetting of Ag-Cu-Ti on SiC in HRTEM. Acta Materialia.46(7),1998,2381-2386.
- 3) Iwamoto.C.;Tanaka,S.-I. Grain Boundary Character of Titanium Carbide Produced by the Reaction between Titanium-Containing Molten Alloy and Silicon Carbide. Phil. Mag. A78(4),1998,835-844.
- 4) Iwamoto.C.;Tanaka,S.-I. Direct Atomic Observation of Chemical Reaction between Silicon Carbide and Titanium-Containing Molten Alloy. Appl.Surf.Sci.130-132,1998,639-642
- 5) Iwamoto,C.;Ichinose,H.;Tanaka,S.-I. Atomic Observation at the Reactive Wetting Front on SiC. Phil. Mag. A79,1999,85-89
- 6) Iwamoto,C.;Tanaka,S.-I. Direct Observation of the Reaction between the {1012} Plane of SiC and Ti-containing Molten Alloy. to be published in J.Electron Microscopy.
- 7) Iwamoto,C.;Tanaka,S.-I. Direct Atomic Observation of Reactive Wetting Front on Silicon Carbide. Materials Science Forum.294-296,1999,589-592.

〔研究者名〕 岩本 知広

2. 活性金属接合セラミックス界面の原子構造

Ag-Cu-Ti/セラミックス融合界面構造の解析を行った。セラミックスとして窒化ケイ素、炭化ケイ素、アルミナを取り上げた。

研究成果の概要

活性金属法により形成されるセラミックス接合界面の構造解析を Si_3N_4 、 SiC 、 Al_2O_3 について行った。 Si_3N_4 では高強度を示唆する TiN と nm 程度のカギ型構造、 SiC では TiC との平坦な界面構造となる。この点は反応生成物と母格子とのエピタキシャル関係に起因することを示した。一方、 Al_2O_3 との界面には従来の常識に反し、Ti を含まない相が生成することを見出した。反応時の局所的な Ti、O 活量の不均一性が原因と考えられる。(図 1、図 2)

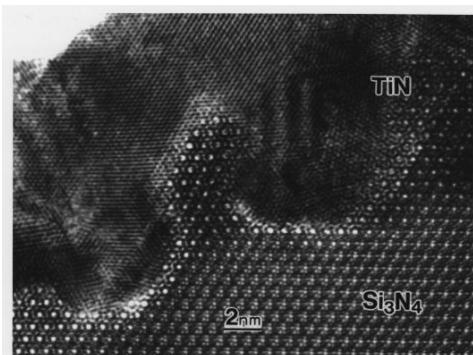


図 1 (左) : 窒化ケイ素および炭化ケイ素ろう付け界面のナノ構造

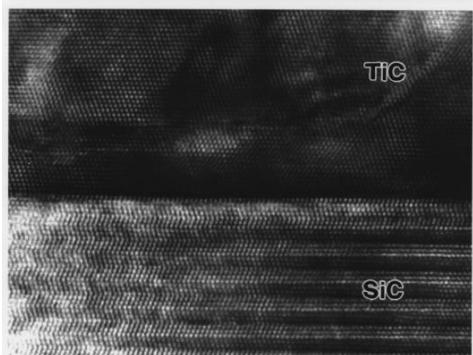
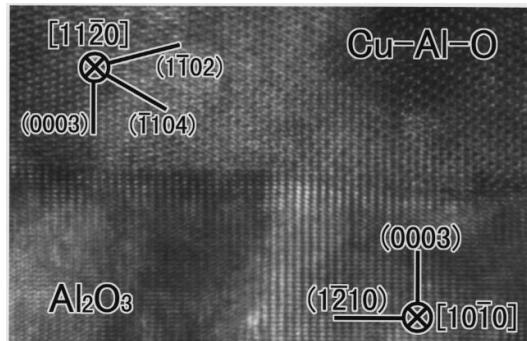


図 2 (下) : Tifeel 相/ Al_2O_3 界面の高分解能 TEM 像



成果の展開可能なシーザー、用途等

- 1) 電子部品用金属導電相、配線、回路
- 2) 延性、耐食性に優れた接合構造体

特許出願

- 1) 接合構造体

特　　願：平 10-187681(平 10 年 7 月 2 日)

出　　願　人：科学技術振興事業団、(株) 東芝

請求の概要： Al_2O_3 と銅およびチタンを含むろう部材の反応接合体において、界面に Cu-Al-O が Ti 化合物と共に生成することを特徴とする接合構造体

報告書他

- 1) Iwamoto,C.;Tanaka,S.-I. Interface Nanostructure of Brazed Silicon Nitride. Proc.of Ceramic Microstructure '96 Control at the Atomic Level.1998,415-420.
- 2) Iwamoto,C.;Tanaka,S.-I. Interface Nanostructure of Brazed Silicon-Based Ceramics. Interface Science and Materials Interconnection, Proc.of JIMIS-8,1996,311-314.
- 3) Iwamoto.C.;Tanaka,S.-I. Interface Nanostructure of Brazed Nitride. J. Amer. Ceram. Soc. 81(2),1998,363-368.
- 4) Ichimori,T.;Iwamoto,C.;Tanaka,S.-I. Nanoscopic Analysis of a Ag-Cu-Ti/Sapphire Interface. Materials Science Forum. 294-296,1999,337-340.

〔研究者名〕 一森 高示、岩本 知広

3. Si 基セラミックス反応性濡れのダイナミックス

Si 基セラミックス上の Ag-Cu-Ti の反応を伴う濡れ三重点で、サブミクロンで先行する 2 層の反応生成物が生成することを初めて示した。

研究成果の概要

反応界面の生成素過程をみなおすため反応を伴う濡れ三重点の構造を Ag-Cu-Ti/Si₃N₄ および Ag-Cu-Ti/SiC 系で観察した。いずれの系においても Ag-Cu-Ti 合金に先行する数十 nm 厚さの 2 層の反応生成物が見られ、Si₃N₄ 系では TiN と Ti₅Si₃、SiC 系では TiC と Ti₅Si₃ が生成された。Si₃N₄ 系では濡れ時間の増加により最先端の先行化合物相が変化するのに対し、SiC 系では変化が見られなかった。この系は濡れの進行に伴う Ti 活量変化で安定相が変化することを熱力学的取扱で説明した。

(図 1、図 2、図 3、図 4)

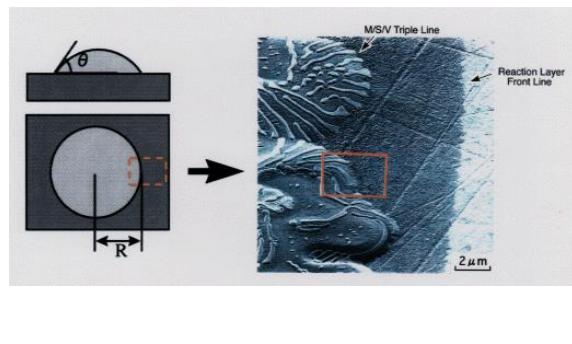


図 1：濡れ三重点の模式図と走査型イオン顕微鏡像

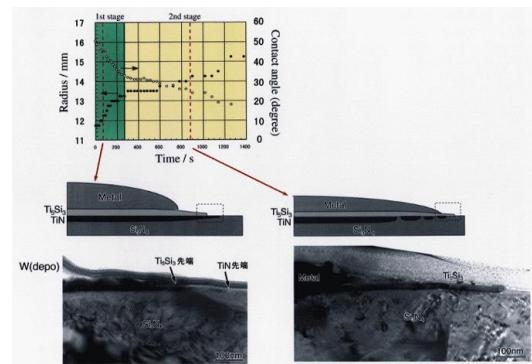


図 2：濡れ進行に伴う接触角変化と断面 TEM 像

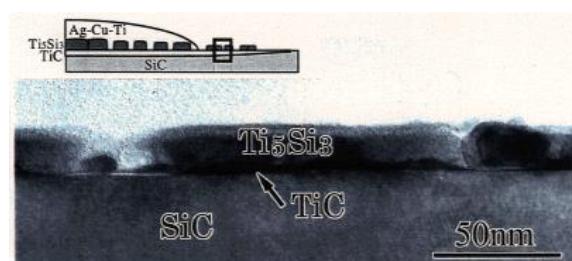


図 3：Ag-Cu-Ti/SiC 系の反応生成層

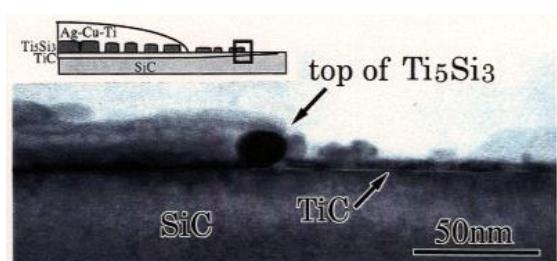


図 4：Ag-Cu-Ti/SiC 系の反応生成物先端近傍の構造

成果の展開可能なシーズ、用途等

1) 配線層、回路網などのメタライズ構造体

特許出願

1) ろう付け用構造体およびメタライズ構造体
特願：平 9-255290(平成 9 年 9 月 19 日)

出願人：科学技術振興事業団、(株)東芝

請求の概要：窒化ケイ素焼結体とメタライズ層の界面に、窒化ケイ素焼結体の構成元素と活性金属とを含む化合物層がメタライズ層の外周部より先行して存在することを特徴とするメタライズ構造体。

《外国出願》

1) ろう付け用構造体およびメタライズ構造体

PCT 出願:PCT/JP98/04213

請求の概要:平9-255290 と同じ

報告書他

- 1) Nomura,M.;Iwamoto,C.;Tanaka,S.-I. Spreading Kinetics of Molten Reactive Metal on Ceramics in Terms of Interface Nanostruture. Proc. Int. Conf. High Temperature Capillarity. 1997, 23-26.
- 2) Nomura,M.;Ichimori,T.;Iwamoto,C.;Tanaka,S.-I. Structutre of Triple Line in Reactive Ag-Cu-Ti/SiC Wetting System. Proc.9th Int. Conf. Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (iib'98), Materials Science Forum.294-296,1999,415-418.
- 3) Nomura,M.;Iwamoto,C.;Tanaka.S.-I. Nanostructure of Wetting Triple Line in a Ag-Cu-Ti/Si₃N₄Reactive System. Acta Materialia. 47(2),1999,407-413.
- 4) Nomura,M.;Ichimori,T.;Iwamoto,C.;Tanaka,S.-I. Structure of Wetting Front in the Ag-Cu-Ti/SiC Reactive Systems. submitted in Acta Materialia.

〔研究者名〕野村 正裕

4. セラミックス/金属界面反応の高温X線その場観察

高い時間分解能を持つ高温 X 線回折法によりセラミックス/金属界面反応をその場観察し、高温での反応過程を解析した。

研究成果の概要

セラミックス/金属界面近傍の反応を高温で動的に定量解析することを目的とした。イメージングプレートを用いることにより高い時間分解能(2sec)を持つ高温X線回折装置を構築し、 Al_2O_3 -Ni,Cu,Fe、SiC/Ni,Co系各種界面反応のその場観察を行った。また、温度一時間状態図の作成および界面成長過程の活性化エネルギーの値を算出し、その反応の律速過程を推定した。(図1、図2、図3、図4)

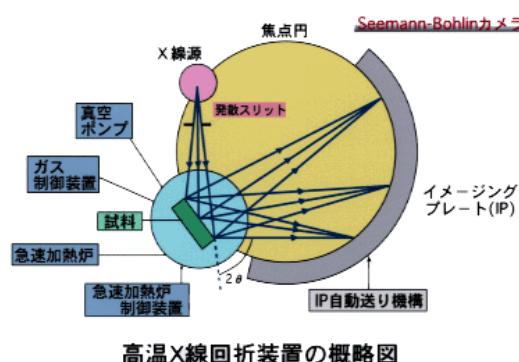


図 1：高温 X 線回折装置の概略図

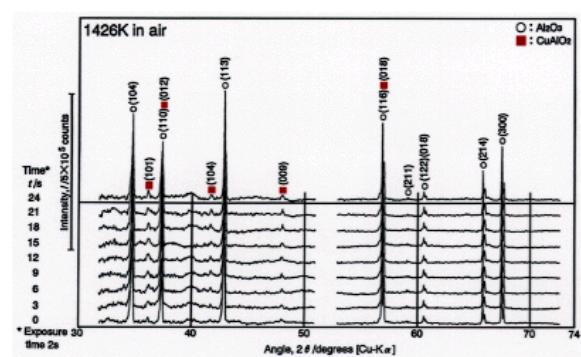


図 2 : Cu/Al₂O₃ を大気中 1426K で保持した場合の X 線回折図形

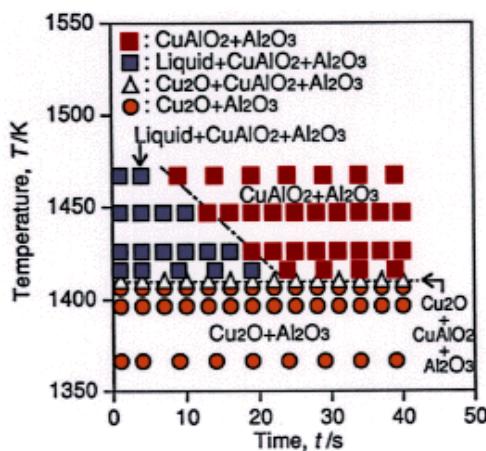


図3: Cu/Al₂O₃の大気中での温度一時間状態図

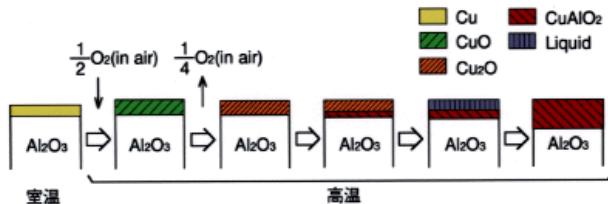


図4: Cu/Al₂O₃の大気中での反応モデル

成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) セラミックス/金属接合界面反応の定量解析
 - 2) セラミックス/金属接合界面の設計・制御

特許出願

なし

報告書他

- 1) Fujimura,T.;Tanaka,S.-I. In-situ High Temperature X-ray Diffraction Study of Ni/Al₂O₃ Interface Reactions. *Acta Materialia*.45(12),1997,4917-4921.
- 2) Fujimura,T.;Tanaka,S.-I. In-situ High Temperature X-ray Diffraction Study of Cu/Al₂O₃ Interface Reactions. *Acta Materialia*.46(9),1998,3057-3061.
- 3) Fujimura,T.;Tanaka,S.-I. In-situ High Temperature X-ray Diffraction Study of Ni/SiC Interface Reactions. *J.Mater.Sci*.34,1999,235-239.
- 4) Fujimura,T.;Tanaka,S.-I. In-situ High Temperature X-ray Diffraction Study of Fe/Al₂O₃ Interface. *J.Mater.Sci*.34,1999,425-429.
- 5) Fujinmra,T.;Tanaka,S.-I. In-situ High Temperature X-Ray Diffraction Study of Co/SiC Interface Reactions. submitted in *J.Mater.Sci*.

〔研究者名〕 藤村 亨

5. Si 界面における電位障壁ナノ構造の実測と制御

金属一半導体、金属一絶縁物一半導体界面のナノ構造と電子物性の変調と制御を弾道電子放射顕微鏡を用いて検証。

研究成果の概要

界面の電子物性を探る新しい手法である弾道電子放射顕微鏡 (BEEM; Banllistic Electron Emission Microscopy)を用いて、試料作製から BEEM 測定までの全てを超高真空中で行う技術の開発と、それを用いた半導体ヘテロ界面の電位障壁ナノ構造の実測/制御を行った。特に、金(Au)/フッ化カルシウム(CaF₂)/シリコン(Si)構造において、CaF₂層を制御することにより、界面電子物性の異なる 2 種類の領域をナノメートルのレベルで形成できることを見出し、CaF₂層の構造と界面電子物性の関係を明らかにすることができた。

(図 1、図 2、図 3、図 4、図 5、図 6)

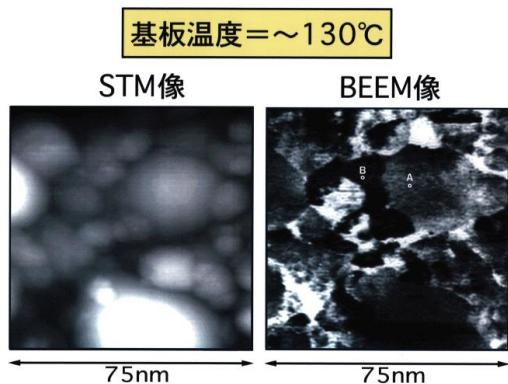


図 1: 加熱基板で製膜した Au/Si 系の STM 像と BEEM 像
Au 膜厚 3nm、探針電圧 -2V、トンネル電流 1nA

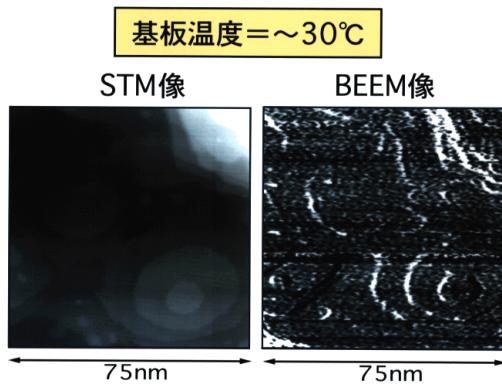


図 2: 室温基板で製膜した Au/Si 系の STM 像と BEEM 像
Au 膜厚 7 nm、探針電圧-2V、トンネル電流 1 nA

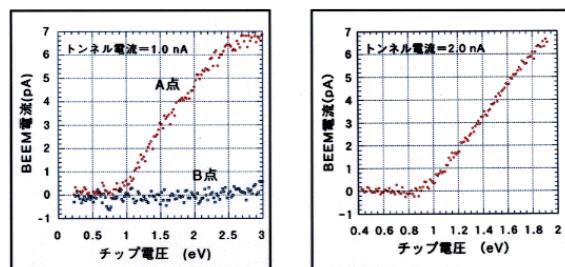


図 3: 加熱基板で製膜した Au/Si 系の BEEM スペクトル(左)
室温基板で製膜した Au/Si 系の BEEM スペクトル(右)

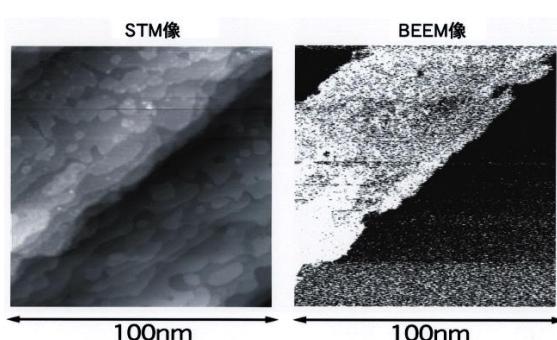


図 4: 50MLAu/2MLCaF₂(700DEG C)/Si(111)系の STM 像と BEEM 像
探針電圧-2V、トンネル電流 1 nA

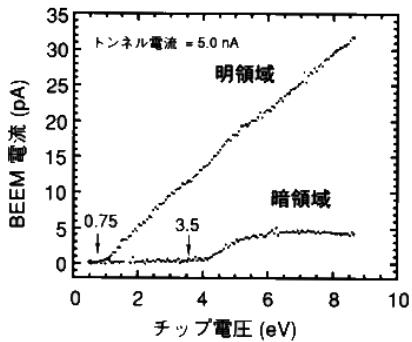


図 5：50MLAu/2MLCaF₂(700DEG C)/Si(111)系の
BEEM スペクトル

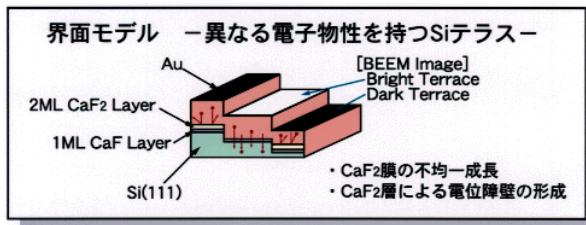


図 6：界面モデルー異なる電子物性を持つ Si テラス -

成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) 金属/極薄絶縁膜/半導体界面電子構造の解析
- 2) SiC など新材料と金属界面研究への適用
- 3) ナノスケール電子素子の創製

特許出願

1) 膜状複合構造体

特願 : 平 8-33746(平成 8 年 12 月 3 日)

出願人 : 科学技術振興事業団、(株) 東芝

請求の概要 : 半導体基板上に金属層を有し、金属層が基板と直接接する第 1 の領域と、基板との間に絶縁体、前記金属層とは異なる金属または前記半導体層とは異なる半導体からなる中間層が介在し、第 1 の領域とは異なるショットキー障壁を有する第 2 の領域を有することを特徴とする膜状複合構造体。

2) 電子素子構造体およびその製造方法

特願 : 平 9-270111(平成 9 年 10 月 2 日)

出願人 : 科学技術振興事業団、(株) 東芝

請求の概要 : 微傾斜角を有する Si(111)基板上で、第 1 のテラス上では CaF と CaF₂ を介して金属一絶縁体一半導体接合を形成し、第 2 のテラス上では CaF を介して金属一半導体接合を形成する電子素子構造体とその製造方法。

3) BEEM 測定装置

特願 : 平 9-357554(平成 9 年 12 月 25 日)

出願人 : 科学技術振興事業団、(株) 東芝

請求の概要 : 試料作製から測定まで超高真空中で一貫して行う弾道電子放射顕微鏡(BEEM)システムにおいて、BEEM 測定用の電極を板バネを用いて真空中で試料に接続できることを特徴とする BEEM 測定装置。

«外国出願»

1) Au/Si BEEM

PCT 出願 : PCT/JP/97/04417

請求の概要 : 平 8-33746 に同じ

報告書他

- 1) Sumiya,T.;Miura,T.;Fujinuma,H.;Tanaka,S.-I. Schottky-Barrier Inhomogeneity at Au/Si (111) Interfaces Investigated by Ultrahigh-Vacuum Ballistic Electron Emission Microscopy. Proc. 2nd Int. Control of Semiconductor Interfaces, Appl. Surf. Sci. 117/118, 1997, 329-333.
- 2) Sumiya,T.;Fujinuma,H.;Miura,T.;Tanaka, S.-I. Ballistic Electron Emission Microscopy Studies of the Inhomogeneity in Au/CaF₂/n-Si (111) Interfaces. Jpn. J. Appl. Phys. 36(8A), 1997, L996-L999.
- 3) Sumiya,T.;Fujinuma,H.;Miura,T.;Tanaka,S.-I. Ballistic Electron Emission Microscopy Studies of Au/CaF₂/n-Si (111) Interfaces. Proc. 4th Int. Symp. Atomically Controlled Surface and Interface, Appl. Surf. Sci. 130-132, 1998, 36-40.
- 4) Sumiya,T.;Miura,T.;Tanaka,S.-I. Ballistic Electron Emission Microscopy Studies on Au/CaF₂/n-Si (111) Heterostructures. J. Vac. Sci. Technol. A16(4), 1998, 2653-2662.
- 5) Sumiya,T.;Miura,T.;Tanaka,S.-I. Hot-electron Transport through Au/CaF₂/Si (111) Structure Studied by Ballistic Electron Emission Spectroscopy. J. Appl. Phys. 85(2), 1999, 941-946.

〔研究者名〕 角谷 透、三浦 忠男

6. Si/金属複合ナノドットの生成機構

Si表面上にヘテロ複合ナノドットを作製し、その生成機構を明らかにした。

研究成果の概要

清浄な Si(111)基板上に Au が Si 上に積層した nm の大きさの突起状金属半導体複合ナノドットを形成させることに成功した。半導体基板と基板上の金属超微粒子の共晶反応及び相分離に表面拡散を組み合わせた従来にない反応機構で、ナノスケールの半導体/金属ヘテロ接合体を作製した。清浄な Si(111)基板上に金超微粒子を形成し、超高真空中で SiAu の共晶点より十分高い 800DEG C で加熱処理を行い冷却することにより形成された。これは、Si 基板が清浄で基板上を Si 原子が拡散して液滴合金粒子を形成することによる。また、Ag/Si の組み合わせにおいても複合ナノドットが形成された。(図 1、図 2、図 3)

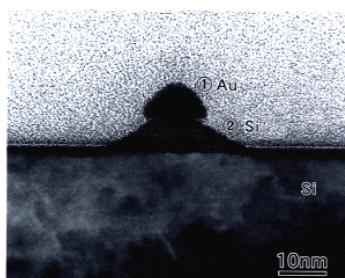


図 1 : AuSi 複合ナノドット

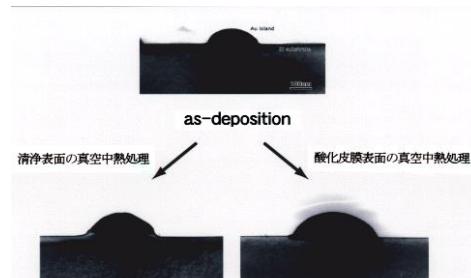


図 2 : 断面 TEM 像

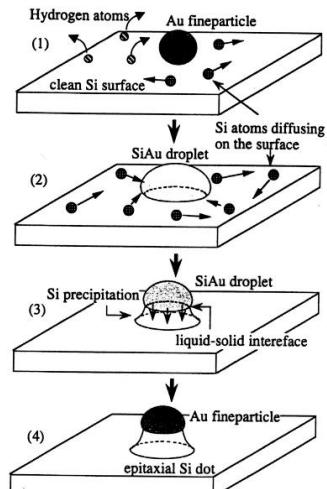


図 3 : 複合ナノドットの形成機構

成果の展開可能なシーザー、用途等

- 1) 量子サイズ効果素子
- 2) ナノスケールパターンング技術、ナノ電極形成技術

特許出願

- 1) 超微細突起状構造体およびその製造方法
特願 : 平 9-153651(平成 9 年 6 月 11 日)
出願人 : 科学技術振興事業団、(株)東芝
請求の概要 : 半導体基板表面の任意の位置に、基板に対しエピタキシャル関係をもった半導体ナノドットがあり、その上に金属層が選択的に配置されている半導体金属複合ナノドットとその製造方法。
- 2) 微細突起構造体およびその製造方法
特願 : 平 9-326821(平成 9 年 11 月 27 日)
出願人 : 科学技術振興事業団、(株)東芝
請求の概要 : 半導体基板上に金属超微粒子を形成した後、一度大気に曝すことにより、加熱冷却処理で半導体と金属との固溶体からなるナノドットを有する半導体ナノドットとその製造方法

3) 半導体微粒子集合体の製造方法およびそれを適用した半導体微粒子集合体

特願：平 10-323832(平成 10 年 11 月 13 日)

出願人：科学技術振興事業団、(株) 東芝

請求の概要：非晶質半導体薄膜を結晶化温度以上に加熱して得られる、均一で高密度の半導体微粒子集合体とその製造方法

4) 微細半導体素子用構造体

特願：平 11-001014(平成 11 年 1 月 6 日)

出願人：科学技術振興事業団、(株) 東芝

請求の概要：基板上の所望パターンに応じた位置でエピタキシャル関係を持つ半導体突起部とその上に連続的に成長した金属層を有する微細半導体素子用構造体

《外国出願》

1) Fine Projection Structure and Fabrication Method Thereof

米国出願：09/094,031

EPC 登録：0884768A2

請求の範囲：平 9-153651 に同じ

2) 微細突起構造体およびその製造方法

PCT 出願：PCT/JP98/05333

請求の範囲：平 9-326821 に同じ

報告書他

- 1) Wakayama,Y.;Tanaka,S.-1. Self-Assembled Nanocomposite Structure of Si-Au System Formed by Liquid Phase Epitaxy. *J. of Cryst. Growth.* 181,1997,304-307.
- 2) Wakayama,Y.;Tanaka,S.-1. Nanometer-Scale Si/Au Bilayer Dots Fabricated by Self-Assembly Process through Liquid Phase Epitaxy. *Nanostructured Materials.* 8,1999,1033-1039.
- 3) Wakayama,Y.;Tanaka,S.-1. Surface Droplet Epitaxy for Fabrication of Metal/Semiconductor Bilayer Dots on Nanometer Scale. *Proc.3rd Int. Symp. Advanced Physics Field, J. Surf. Analysis.* 4,1998,238-241.
- 4) Wakayama,Y.;Fujinuma,H.;Tanaka,S.-1. Nanoscale Liquid Phase Epitaxy between Si and Au Nanoparticles. *J. Mater. Res.* 13(6), 1998, 1492-1496.
- 5) Wakayama,Y.;Tanaka,S.-1. Kinetics of Surface Droplet Epitaxy and its Application for Fabrication of Mushroom-shaped Metal/Si Heterostructure on Nanometer Scale. *Surf. Sci.* 420, 1999, 190-199.
- 6) Wakayama,Y.;Tanaka,S.-1. Fabrication of Nanoscale Heterojunction of Si/Au and Si/Ag by Surface Droplet Epitaxy. to be published in Proc. 4th Int. Conf. Nanostructured Materials, NANO'98, Nanostructured Materials.

〔研究者名〕若山 裕

7. EXAFS で観た Si/Ti 界面の特異相

ラボラトリ軽元素 EXAFS 測定装置を開発し、Si/Ti 界面の特異相の解析を行った。

研究成果の概要

半導体やセラミックスと金属の界面形成過程を明らかにするべく、軽元素対応の実験室設置型 X 線吸収微細構造測定装置(EXAFS)を新規構築した。強力 X 線発生室から試料室までが高真空に保たれ、反射法又は透過法で界面原子の EXAFS 振動が実測できる。この装置を用いて Ti/Si 界面の特異相の解析を行った。Ti 膜厚が 20nm 以下と薄い場合は、多結晶準安定 C49-TiSi₂ の先駆相として C49-TiSi₂ のエピタキシャル層が形成され、720DEG C 10min の加熱でも安定相である C54-TiSi₂ に相変化しないこと、一方、Ti 膜厚が 30nm 以上の時には安定相への相変化前に現れる準安定 C49-TiSi₂ の結晶構造が従来知られていたものと異なり新相であることを同定した。(図 1、図 2)

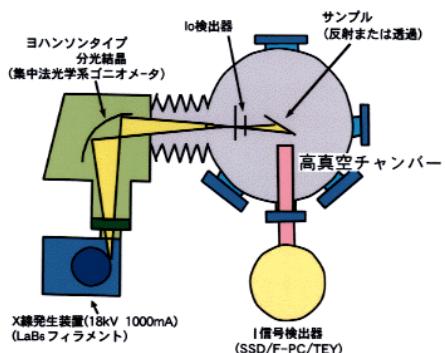


図 1：ラボラトリ軽元素 EXAFS 測定装置

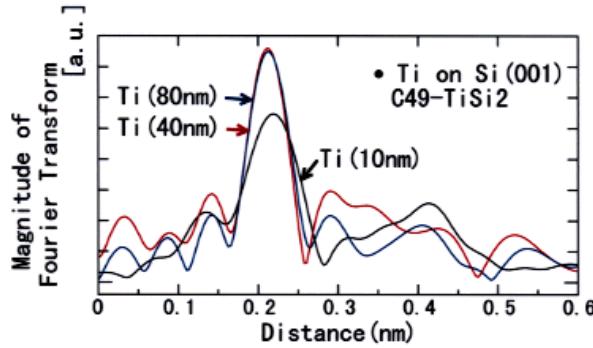


図 2：界面 TiSi₂ 相の TiEXAFS 測定結果

成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) 界面生成相の解析
- 2) 半導体素子界面解析

特許出願

- 1) 高真空 XAFS 測定装置
特 願：平 9-255820(平成 9 年 9 月 19 日)
出 願人：科学技術振興事業団、(株)東芝、理学電機株式会社
請求の概要：X 線発生装置、分光結晶、検出器、試料ステージが高真空に保持された XAFS 測定装置で、入力 X 線の I0 検出器に二次電子増倍管を用いたことを特徴とする XAFS 測定装置。
- 2) 試料高温加熱型高真空 XAFS 測定装置
特 願：平 9-255821(平成 9 年 9 月 19 日)

出願人：科学技術振興事業団、(株)東芝、理学電機株式会社

請求の概要：X線発生装置、分光結晶、検出器、試料ステージからなる XAFS 測定装置で、試料ステージに真空中逐次加熱・急冷処理ができる炉を設置したことを特徴とする XAFS 測定装置。

《外国出願》

- 1) 高真空 XAFS 測定装置

PCT 出願：PCT/JP98/04212

請求の範囲：X線発生装置、分光結晶、検出器、試料ステージが高真空に保持された XAFS 測定装置で、入力 X 線の I0 検出器に二次電子増倍管を用いるとともに、試料ステージに真空中逐次加熱・急冷処理ができる炉を設置したことを特徴とする XAFS 測定装置。

報告書他

- 1) 宗川 繁;高橋由美子;田中俊一郎. ラボラトリ軽元素 EXAFS 測定装置とその界面研究への応用.X 線分析の進歩.投稿中

〔研究者名〕 宗川 繁、高橋 由美子

8. Si 界面ナノ領域の残留歪みによる電子状態の変化

シリコン/シリサイド界面近傍の格子歪みと電子状態の相関を電子線ナノプローブで解析した。

研究成果の概要

シリコン/シリサイド界面近傍の格子歪みと電子物性の相関を、実験と理論の両面から調べた。直径 25nm の電子線ナノプローブを用い、収束電子線回折法(CBED 法)により界面近傍の歪みを実測した。また、1nm 径のプローブを用いて Si 側に生ずる 0.5%程度の圧縮歪みが電子構造を大きく変化させることを電子エネルギー損失分光法(EELS 法)で初めて実測した。さらに、密度汎関数法による計算結果と会わせ、歪みとエネルギー準位の間に相関があることを定性的に示した。

(図 1、図 2、図 3、図 4)

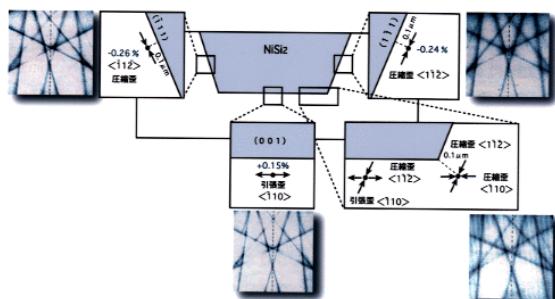


図 1 NiSi₂周辺における歪み分布

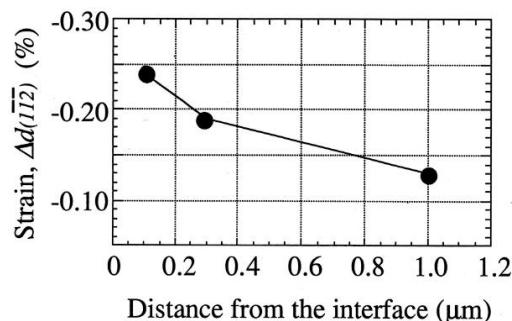


図 2 NiSi₂側面における歪分布

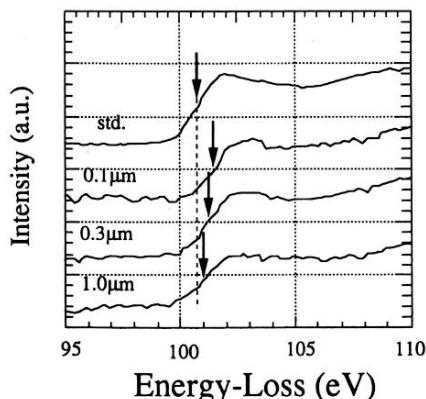


図 3 シリコンの EELS スペクトル

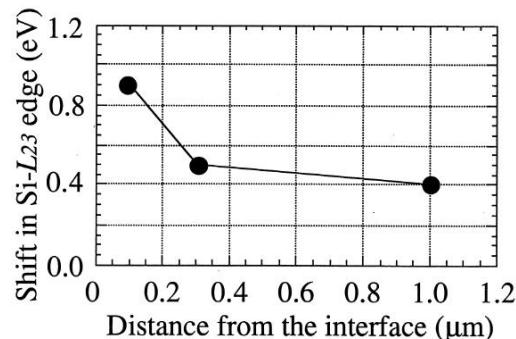


図 4 エネルギー損失値のシフト

成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) 実装半導体のデバイス特性への影響因子を把握
- 2) 歪場により電子物性を制御した新規電子素子

特許出願

なし

報告書他

- 1) Wakayama, Y.; Tanaka, S. -I. Strain Distribution around Si/Metal Interface Measured by CBED. Interface Science and Materials Interconnection, Proc. JIMIS-8, 1996, 291-294.
- 2) Wakayama, Y.; Tanaka, S. -I. Strain Distribution near Si/NiSi₂ Interface Measured by Convergent Beam Diffraction. Jpn. J. Appl. Phys. 35(12B), 1996, L1662-L1665.
- 3) Wakayama, Y.; Tanaka, S. -I. Strain Distribution around NiSi₂/Si Interface Measured by CBED. Proc. 2nd Int. Symp. Control of Semiconductor Interfaces, Appl. Surf. Sci. 117/118, 1997, 285-288.
- 4) Wakayama, Y.; Takahashi, Y.; Tanaka, S. -I. Convergent Beam Electron Diffraction Measurement for Local Strain Distribution in Si around NiSi₂ island. Jpn. J. Appl. Phys. 36(8), 1997, 5072-5078.
- 5) Wakayama, Y.; Tanaka, S. -I. Strain Effect on Electronic States of Si near a Si/NiSi₂ Interface Measured by Electron Nanoprobe Techniques. Jpn. J. Appl. Phys. 37(2), 1998, 408-413.

〔研究者名〕若山裕

9. Si_3N_4 /SUS 界面近傍の残留応力と機械強度

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}/\text{Steel}$ 系接合体界面近傍の微小領域における残留応力分布を X 線 2theta-sin²phi 法により実測し、機械強度との相関を求めた。

研究成果の概要

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}/\text{Steel}(\text{S}45\text{C}, \text{SUS}304)$ 接合体の界面近傍の微小領域における残留応力分布を X 線 2theta-sin²phi 法により測定し、界面に沿った残留応力分布及び残留応力の最大値の Cu 緩衝材厚さ依存性は鉄鋼種により異なる傾向にあること、接合界面の応力分布は応力緩和層内の研削異物により圧縮側にシフトすることを明らかにした。また、接合体の機械強度は残留応力と応力集中因子の兼ね合いにより決定されるというモデルを検証した。

(図 1、図 2、図 3、図 4)

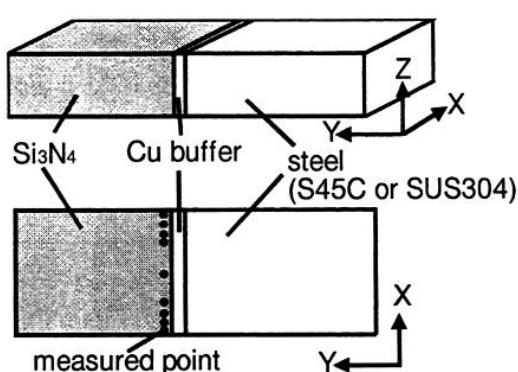


図 1 試料の模式図

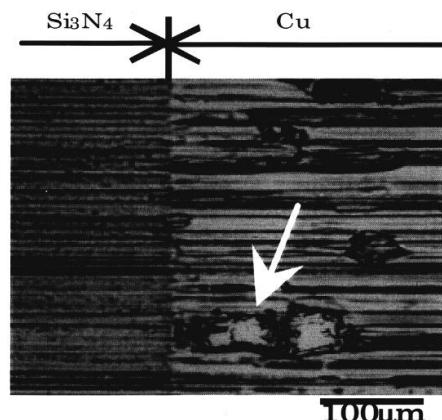


図 2 圧縮残留応力点付近の超音波顕微鏡像

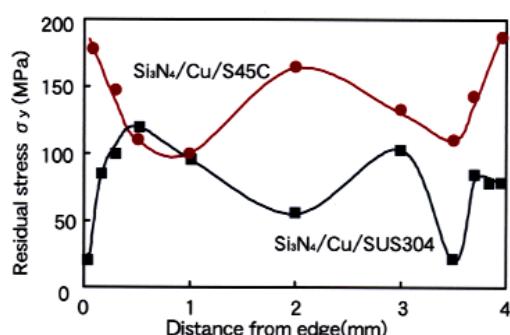


図 3 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}/\text{Steel}$ 接合体の残留応力分布

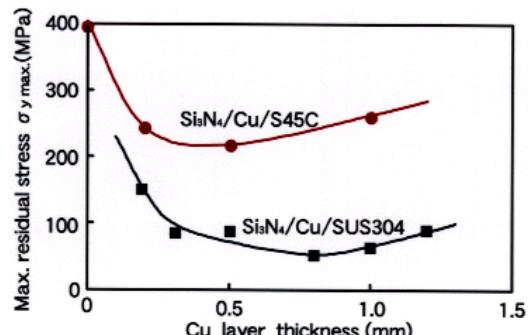


図 4 最大残留応力値の Cu 緩衝材厚さ依存性

成果の展開可能なシーザー、用途等

- 1) 残留応力制御法の確立
- 2) 高強度構造材料

特許出願

1) セラミックスー金属接合体

特 願: 平 10-355157(平成 10 年 12 月 14 日)

出 願 人: 科学技術振興事業団、(株) 東芝、川崎製鉄株式会社

請求の概要: セラミックスと金属の接合体において、中間層の延性金属にそれより硬度の高い粒子を埋め込むことにより、引張り残留応力を低減または圧縮化し、強度を向上させた接合体。

2) セラミックスー金属接合体

特 願: 平 10-355158(平成 10 年 12 月 14 日)

出 願 人: 科学技術振興事業団、(株) 東芝、川崎製鉄株式会社

請求の概要: 延性金属を介して接合されたセラミックスと金属の接合体で、延性金属層断面に圧痕を打ち込むことにより、引張り残留応力を圧縮応力に変化させ開放した接合体。

報告書他

1) 田中俊一郎; 山田敏雄. Si_3N_4 接合強度と残留応力に関する一考察. 日本非破壊検査協会第 29 回応力歪み測定と強度評価シンポジウム.P.168.

〔研究者名〕 山田 敏雄、田中俊一郎

10. Si_3N_4 界面微小域での残留応力分布と結晶方位の分光学的解析

顕微ラマン分光法および顕微赤外分光法を用いて Si_3N_4 と金属の接合界面の残留応力分布を測定した。

研究成果の概要

主に構造材料として知られる Si_3N_4 セラミックスの微小域での応力分布測定に、顕微ラマン分光法および顕微赤外分光法を適用した。この物質の格子振動数の応力依存性を求め、これをもとに Si_3N_4 セラミックスと金属を接合した際に発生する特異点近傍での残留応力分布測定を行った。顕微ラマンでは直径 3myu m、赤外分光では 20x20myu m の空間分解能を利用した。応力測定に使用できる散乱線を特定し、応力係数を実験的に決定した。また、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Steel}$ 接合界面特異点近傍に適用し、有限要素法による理想的な解析とは異なる応力分布を測定した。

(図 1、図 2、図 3)

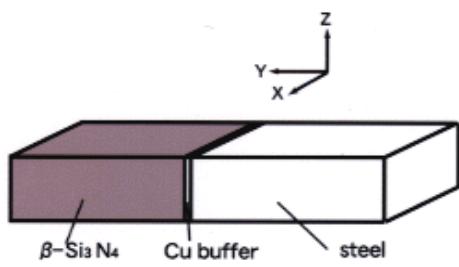


図 1 試料の模式図

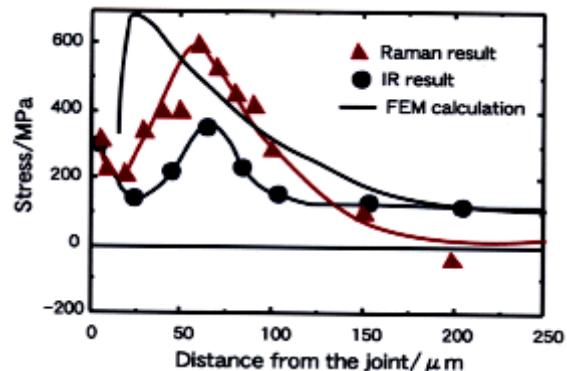


図 2 顕微ラマンと顕微赤外による接合体の残留応力分布

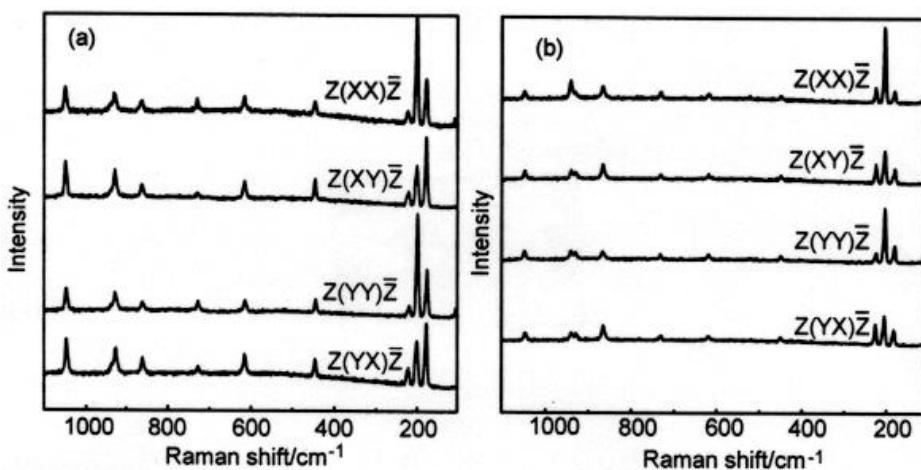


図 3 配光と光学配置によるラマンスペクトルの変化

成果の展開可能なシーザ、用途等

- 1) 微小域物性測定によるマクロスコピックな物性の検証

特許出願

なし

報告書他

- 1) Honda,K.;Tanaka,S.-I. Microscopic Stress Distribution around Anomaly Points in Ceramic/Metal Joint by Micro-Raman Scattering. Proc.Int.Conf.Residual Stresses,ICRS-5.1997,326-330.
- 2) Honda,K.;Yokoyama,S.;Tanaka,S.-I. Stress Dependence of Infrared Active Mode of the beta -Si₃N₄ Ceramic Appearing at 1020 cm⁻¹ Measured by MicroFTIR Spectroscopy. Appl.Spect.55(10),1998,1274-1277.
- 3) Honda,K.;Yokoyama,S.;Tanaka,S.-I. Assignment of the Raman Active Vibration Modes of beta-Si₃N₄ using Micro-Raman Scattering. to be published in J.Appl.Phys.

〔研究者名〕 本多 克也

11. 電子線照射による超微粒子の生成・融合制御とフラーレン・層間化合物

金属酸化物微粒子への電子線照射により Al などの金属超微粒子が生成・移動・融合し、さらに下地炭素膜からフラーレンを誘起、層間化合物多核フラーレンが生成することを示した。

研究成果の概要

電子線、イオンビームなどの高エネルギービームを金属酸化物微粒子に照射することにより、Au、Pt、Al、Nb などの表面酸化物のない金属超微粒子を生成できた。また、透過型電子顕微鏡内で電子線を照射することによりこれらの超微粒子が回転・移動・融合することを見出した。さらに、超微粒子を支持する下地の非晶質炭素薄膜が、玉ねぎ状のフラーレンや層間化合物などの非平衡相へ変態する特異な現象をその場観察で明らかにした。これは、電子線照射効果と超微粒子の触媒効果であると考えられる。これらの多彩な結果から、電子線による超微粒子の配列操作と融合制御の道を開いた。本法は、界面設計制御の可能性を示している。

(図 1、図 2、図 3、図 4、図 5)

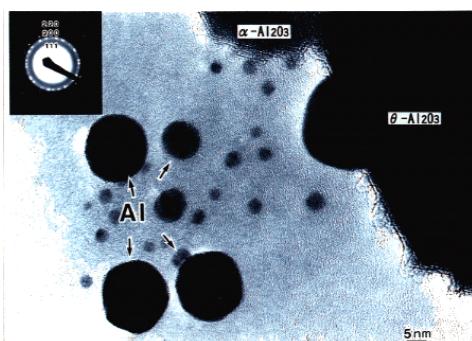


図 1 電子線照射による Al 超微粒子の生成

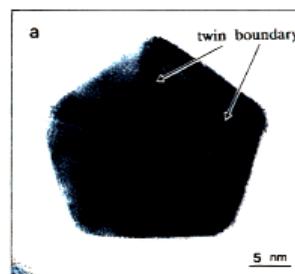


図 2 Al 五角十面体超微粒子と電子線回折像

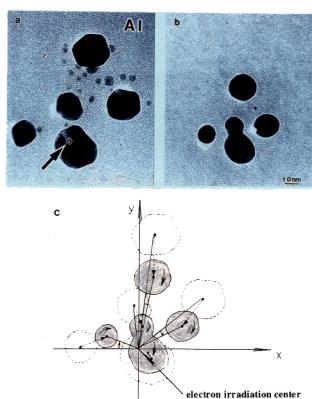


図 3 Al 超微粒子の自公転・移動

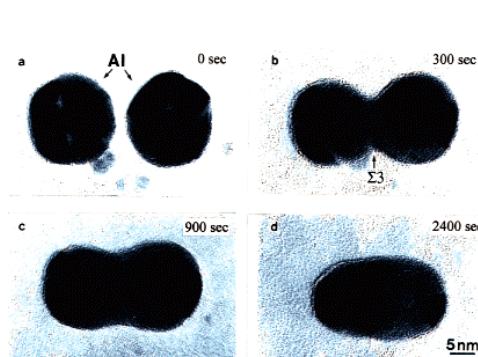


図 4 Al 超微粒子の融合

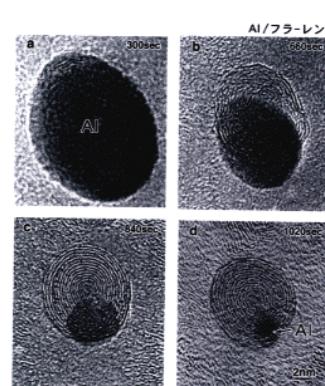


図 5 たまねぎ状フラーレンの形成過程

成果の展開可能なサイズ、用途等

- 1) 電子線照射により設計制御された新素材創製
- 2) 物質貯蔵材、マイクロカプセル

特許出願

- 1) 超微粒子とその製造方法および超微粒子配向成長体とその製造方法
特願：平 07-21715(平成 7 年 2 月 9 日)
出願人：科学技術振興事業団、(株) 東芝
請求の概要：準安定金属酸化物へ真空中で電子線を照射することにより、安定な金属酸化物超微粒子および酸化物を構成する金属からなる超微粒子を作製する方法とその超微粒子
- 2) 超微粒子融合体およびその製造方法
特願：平 07-21716(平成 7 年 2 月 9 日)
出願人：科学技術振興事業団、(株) 東芝
請求の概要：電子線照射により生成された金属超微粒子へさらに電子線を照射することにより、金属超微粒子同士が融合して得られる超微粒子融合体とその製造方法
- 3) 超微粒子内包フラーレンおよびその製造方法
特願：平 07-21718(平成 7 年 2 月 9 日)
出願人：科学技術振興事業団、(株) 東芝
請求の概要：電子線照射により中空部を持つ巨大フラーレンを作製し、その中空部にやはり電子線照射により金属超微粒子を誘導・設置して得られる超微粒子内包フラーレンとその製造方法
- 4) グラファイト層間化合物およびその製造方法
特願：平 07-77682(平成 7 年 4 月 3 日)
出願人：科学技術振興事業団、(株) 東芝
請求の概要：たまねぎ状グラファイトなどの巨大フラーレンの層状空間に、電子線照射により A1 原子を挿入させて形成したグラファイト層間化合物とその製造方法
- 5) 超微粒子内包巨大フラーレンおよびその製造方法
特願：平 08-122641(平成 8 年 5 月 22 日)
出願人：科学技術振興事業団、(株) 東芝
請求の概要：非晶質炭素上の超微粒子とその周辺へ電子線照射することにより、超微粒子を核として生成される超微粒子内包巨大フラーレンとその製造方法
- 6) 超微粒子およびその製造方法
特願：平 08-122642(平成 8 年 5 月 22 日)
出願人：科学技術振興事業団、(株) 東芝
請求の概要：細孔を有するターゲット材に高エネルギービームを斜めに照射し、ターゲット材から離脱して形成されるターゲット材構成元素からなる超微粒子で、その位置が細孔によって決められている超微粒子とその製造方法
- 7) A1 超微粒子とその製造方法
特願：平 08-131681(平成 8 年 5 月 27 日)

出願人：科学技術振興事業団、(株)東芝

請求の概要：{111}面で囲まれた五角十面体の A1 多重双晶粒子とその製造方法

8) 超微細構造体およびその製造方法

特願：平 08-254150(平成 8 年 5 月 27 日)

出願人：科学技術振興事業団、(株)東芝

請求の概要：スリットを有するターゲット材に高エネルギービームを斜めに照射し、ターゲット材から離脱して得られるターゲット材構成元素からなる超微粒子列とその製造方法

9) フラーレン含有構造体およびその製造方法

特願：平 09-069426(平成 9 年 3 月 24 日)

出願人：科学技術振興事業団、(株)東芝

請求の概要：積層された非晶質炭素膜の間に超微粒子を置き、電子線照射によりフラーレン又は超微粒子内包巨大フラーレンを相互に連結するように形成したフラーレン構造体とその製造方法

10) 層間化合物およびその製造方法

特願：平 10-372859(平成 10 年 12 月 28 日)

出願人：科学技術振興事業団、(株)東芝

請求の概要：層間に異種の 2 種以上の金属原子が挿入されたグラファイト系化合物およびその電子線照射による製造方法

«外国出願»

1) Ultrafine Particles and Production Method Thereof

米国出願:USP5,772,754、EPC 出願:96300919.6

請求の概要:平 07-21715 に同じ

2) Ultrafine Particle Enclosing Fullerene and Production Method Thereof

米国出願: 08/598,051、EPC 出願:96300918.8

請求の概要:平 07-21718 に同じ

3) Intercalation Compound and Production Method Thereof

米国出願:USP5,762,898、EPC 出願:96302397.3、韓国出願:175997

請求の概要:平 07-77682 に同じ

4) Ultrafine Particle and Production Method Thereof, Production Method of Ultrafine Particle Bonded Body, and Fullerene and Production Method Thereof

米国出願:08/861,019、EPC 出願:97303487.9

請求の概要:平 08-122642 に同じ

5) An Ultrafine A1 Particle and Production Method Thereof

米国出願:08/861,821、EPC 出願:97303596.7

請求の概要:平 08-131681 に同じ

6) Ultrafine Particle Structure and Production Method Thereof

米国出願:08/936,511、EPC出願:97307559.1

請求の概要:平08-254150に同じ

7) フラーレン含有構造体およびその製造方法

PCT出願:PCT/JP98/01206

請求の概要:平09-069426に同じ

報告書他

- 1) Xu, B.; Tanaka, S. -I. Phase Transformation and Bonding of Ceramic Nanoparticles in TEM. Proc. 2nd Int. Conf. Nanostructured Materials, NanoStructured Materials. 6, 1995, 727-730.
- 2) Xu, B.; Tanaka, S. -I. Control of Nanoscale Interphase Boundaries by an Electron Beam. Proc. 7th Int. Conf. Intergranular and Interphas Boundaries in Materials (iib95), Materials Science Forum. 207-209, 1996, 137-140.
- 3) Tanaka, S. -I.; Xu, B. Electron Beam Control of A1 Nanoparticle Bonding and Derivative Phenomena. Interface Science and Materials Interconnection, Proc. JIMIS-8, 1996, 391-394.
- 4) Xu, B.; Iwamoto, C.; Tanaka, S. -I. Bonding Behavior of Platinum Nanoparticles under Electron Beam Irradiation in a High Resolution Transmission Electron Microscope. Interface Science and Materials Interconnection, Proc. JIMIS-8, 1996, 395-398.
- 5) Xu, B.; Tanaka, S. -I. Formation of a New-Electric Material: Fullerene/Metal Polycrystal Film. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 472, 1997, 179-184.
- 6) Xu, B.; Tanaka, S. -I. Multiply Twinned Aluminum Nanoparticle. Proc. 4th Int. Union Mater. Res. Soc. -Int. Conf. in Asia, NanoStructured Materials. 8, 1997, 1131-1137.
- 7) Xu, B.; Tanaka, S. -I. Formation of Giant Onion-like Fullerenes under A1 Nanoparticles by Electron Irradiation. Acta Materialia. 46(15), 1998, 5249-5257.
- 8) Xu, B.; Tanaka, S. -I. Embedding of A1 Nanoparticle in Al₂O₃ Matrix by Electron Beam. Supramolecular Science. 5, 1998, 227-228.
- 9) Xu, B.; Tanaka, S. -I. Formation and Bonding of Platinum Nanoparticles Controlled by High Energy Beam Irradiation. to be published in NanoStructured Materials.
- 10) Xu, B.; Tanaka, S. -I. Behavior and Bonding Mechanism of Aluminum Nanoparticles by Electron Beam Irradiation. to be published in NanoStructured Materials.

〔研究者名〕許並社

12. 電子線照射による金属超微粒子の生成と融合制御

透過型電子顕微鏡内で金属酸化物微粒子に電子線を照射することにより、W、Alなどの金属超微粒子が生成し、超微粒子同士が移動して融合することを見出した。

研究成果の概要

電子線、イオンビームなどの高エネルギービームを金属酸化物微粒子に照射することにより、Au、Pt、Al、Nb、W、などの表面酸化物のない金属微粒子を生成できた。また、生成した超微粒子に引き続き電子線照射を行うことにより、超微粒子同士が移動し、互いに接触した粒子は結合、粒成長しながら結晶化していく融合過程が観察された。高真空の電子顕微鏡内で生成した金属超微粒子は超微粒子本来の活性な表面状態を保っており、電子線照射により原子の易動度が増大して、電子線照射誘起による超微粒子の融合が生じたものと考えられる。さらに照射していくと A1 同様下地の非晶質炭素膜からフラーレンが生成し、W を内包する。

(図 1、図 2、図 3、図 4)

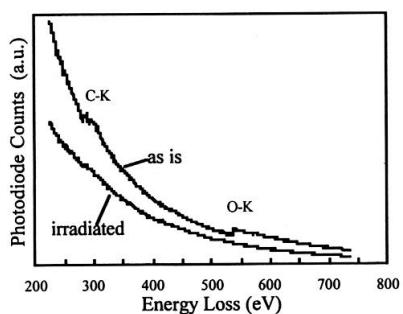


図 1 電子線照射前後の WO_3 微粒子の EELS スペクトル

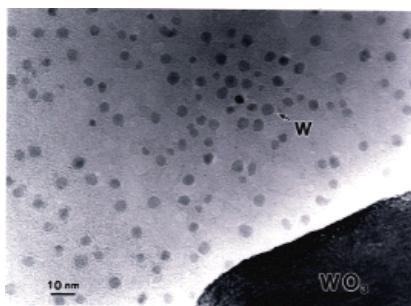


図 2 WO_3 粒子への電子線照射で生成した W 超微粒子

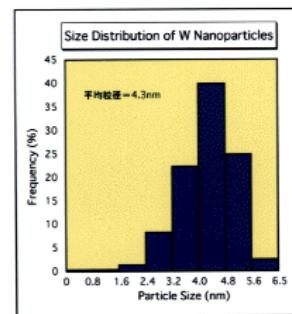


図 3 生成した W 超微粒子の粒度分布

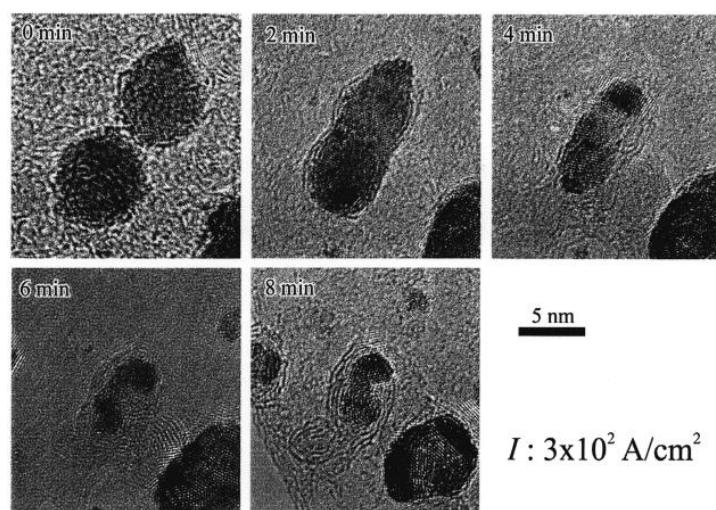


図 4 電子線照射による 2 個の W 超微粒子の融合過程

成果の展開可能なシーザ、用途等

- 1) 電子ビームによるナノ構造材料の設計制御、加工技術

特許出願

- 1) W 超微粒子およびその製造方法

特 願 : 平 10-077799(平成 10 年 3 月 25 日)

出 願 人 : 科学技術振興事業団、(株) 東芝

請求の概要 : 高真空中で $10^{23} \sim 10^{24} e/cm^2 \cdot sec$ の範囲の強度の電子線を W 酸化物粒子に照射して得られる W 超微粒子とその製造方法

«外国出願»

- 1) W 超微粒子およびその製造方法

PCT 出願:出願中

請求の概要:平 10-077799 に同じ

報告書他

- 1) Tamou, Y.; Tanaka, S. -I. Formation and Coalescence of Tungsten Nanoparticles under Electron Beam Irradiation. to be published in Proc. 4th Int. Conf. Nanostructured Materials, NANO '98, NanoStructured Materials.

〔研究者名〕 玉生 良孝

13. 接合界面における不整合転位列の動力学

界面の不整合転位列に極低温で発生する集団振動励起に関する理論を構築した。

研究成果の概要

界面の格子不整合転位には極低温で集団振動が励起されることを理論的に示した。転位芯応力場により働く長距離力を考慮すると、従来の局所的な相互作用のみを考慮した枠組みとは異なり、デバイ周波数より低い周波数の集団振動が励起される。これはバルクの小傾角粒界にも薄膜基板界面にも当てはまる。特に、薄膜の場合には転位列の弾性的振る舞いが格子不整合のみならず膜厚にも依存する。薄膜には表面が存在するため、鏡像力が発生し、その遮蔽効果で転位列間の相互作用が弱められ、力定数の低下により周波数が減少することを導いた。

(図1、図2、図3、図4)

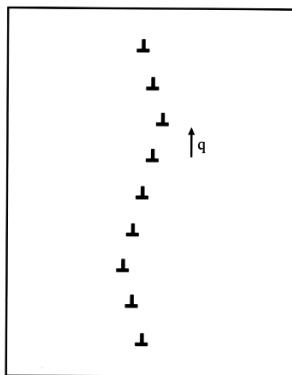


図1 不整合転位列に働く集団振動

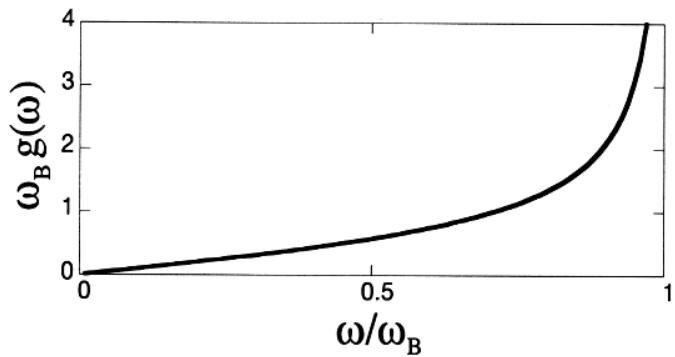


図2 一次元転位列の振動状態密度

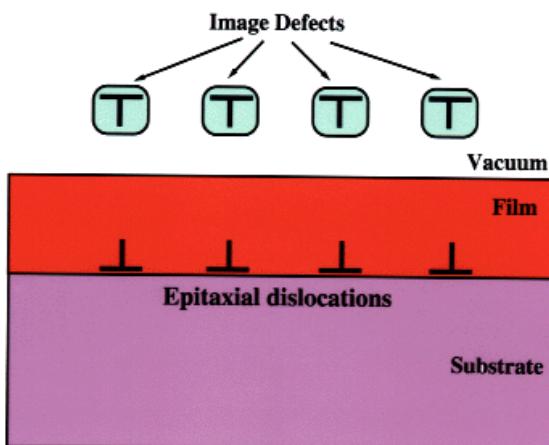


図3 鏡像力による不整合転位間相互作用の遮蔽効果

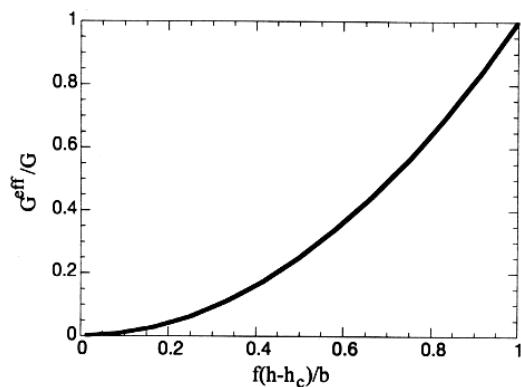


図4 不整合転位列の硬さの膜厚依存性

成果の展開可能なサイズ、用途等

1) 界面ナノ制御法の原理提唱

特許出願

なし

報告書他

- 1) Hovakimian, L. B.; Tanaka, S. -I. Elementary Excitations of Burger's Model for a Junction between Grains. Proc. 7th Int. Conf. Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (iib95), Materials Science Forum. 207-209, 1996, 805-808.
- 2) Hovakimian, L. B.; Tanaka, S. -I. Dislocation Theory of Vibrational Excitations in Small-Angle Grain Boundaries. Phys. Rev. B54(21), 1996, 15125-15135.
- 3) Hovakimian, L. B.; Tanaka, S. -I. Collective Modes of Misfit Dislocations in Lattice-Mismatched Thin Films. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 472, 1997, 143-148.
- 4) Hovakimian, L. B.; Tanaka, S. -I. Role of Pierls Energy in Stabilization of a Screw Dislocation Wall. Scripta Materialia. 38(11), 1998, 1615-1630.
- 5) Hovakimian. L. B.; Tanaka. S. -I. Involvement of Image Forces in Dynamics of Epitaxial Dislocation Arrays. to be published in Proc. 12th Int. Conf. Cryst. Growth, J. Cryst. Growth.

〔研究者名〕 レヴォン ホヴァキミアン

14. 界面で囲まれた領域における核生成・成長理論

バルクでの核生成・成長理論における仮想結晶の概念を修正し、界面で囲まれた領域における核生成成長挙動及び結晶成長特異性を正しく記述する理論を構築した。

研究成果の概要

界面で囲まれたナノ領域では、結晶成長が一定粒径で停止することが知られている。本研究では、確立・統計論を用いてこの結晶化の時間的進行を正しく表す理論を構築した。核生成はランダムに起こると仮定するが、従来の結晶成長モデルをそのまま用いると、ランダム核生成の仮定で生ずる“仮想結晶”が重複分だけ結晶化領域からはみ出すため、結晶化率が過大に算出される。そこで、仮想結晶の大きさを適正化し、確率・統計論から結晶化率を正しく算出できる理論を構築した。さらに SiO_2 で囲まれた領域での Si、Ge ナノ結晶成長の特異性について実験的検証を行った。

(図 1、図 2、図 3)

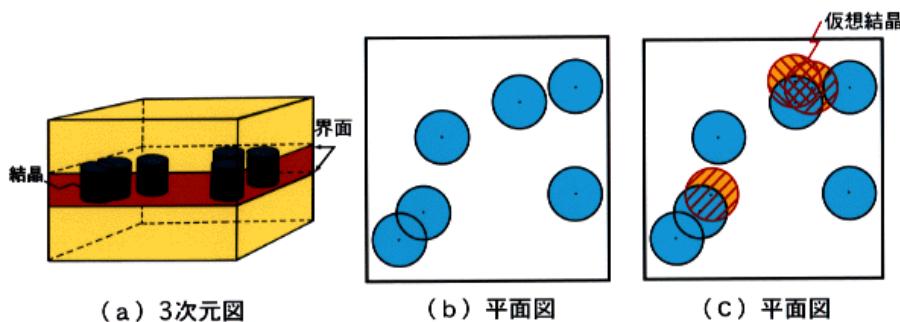


図 1 界面に挟まれた結晶成長

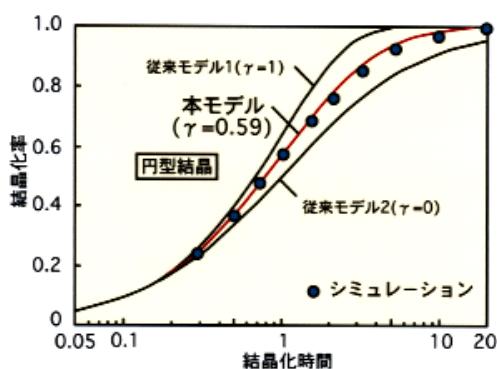


図 2 結晶化率の解析とシミュレーション

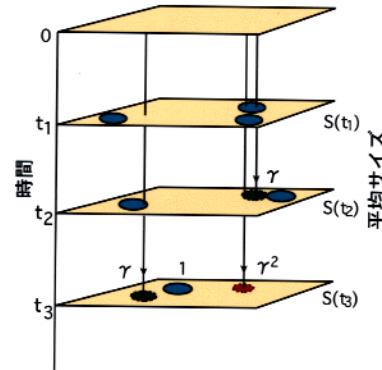


図 3 本モデルでの結晶分布(時間一空間分布)

成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) 発光材料としてのシリコン超微粒子の結晶化過程解析
- 2) 超薄膜半導体素子

特許出願

- 1) 半導体微粒子集合体の製造方法およびそれを適用した半導体微粒子集合体
特 願 : 平 10-323832(平成 10 年 11 月 13 日)
出 願 人 : 科学技術振興事業団、(株) 東芝
請求の概要 : 非晶質基板上に形成した Si、Ge、Se、SiC などの非晶質薄膜を結晶化温度以上に加熱して得られる、均一で高密度の半導体微粒子集合体とその製造方法

報告書他

- 1) Tagami, T.; Tanaka, S. -I. New Extended Volume Treatment of Nucleation and Growth in a Thin Layer between Two Interfaces. *Phil. Mag.* A74(4), 1996, 965-982.
- 2) Tagami, T.; Tanaka, S. -I. New Model of Nucleation and Growth in a Thin Layer between Two Interfaces. *Proc. 2nd Int. Symp. Control of Semiconductor Interfaces, Appl. Surf. Sci.* 117/118, 1997, 147-150.
- 3) Tagami, T.; Wakayama, Y.; Tanaka, S. -I. Influence of Interfaces on Crystal Growth of Si in SiO₂/a-Si/SiO₂ Layered Structures. *Jpn. J. Appl. Phys.* 36(6B), 1997, L734-L736.
- 4) Tagami, T.; Tanaka, S. -I. Stochastic Modeling of Nucleation and Growth in a Thin Layer between Two Interfaces. *Acta Materialia.* 45(8), 1997, 3341-3347.
- 5) Tagami, T.; Tanaka, S. -I. Statistical Treatment of Nucleation and Growth in a Thin Layer between Two Interfaces. *Acta Materialia.* 46(3), 1998, 1055-1061.
- 6) Tagami, T.; Tanaka, S. -I. Kinetics of Nucleation and Halt-in-Growth Process in a Thin Layer. to be published in *J. Mater. Sci.*
- 7) Wakayama, Y.; Tagami, T.; Tanaka, S. -I. Formation of Si Islands from Amorphous Thin Film upon Thermal Annealing. submitted in *J. Appl. Phys.*

〔研究者名〕 田上 高志、若山裕