

# 2024年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」

## 調査研究報告書(公開版)

### 【研究題目】

材料のサブナノメートルオーダーの構造改質・分析プラットフォーム構築調査

【整理番号】 24-筑波大7

【代表機関】 筑波大学

【調査研究代表者(氏名)】 上殿 明良

【TIA 内連携機関：連携機関代表者】

物質・材料研究機構

【TIA 外連携機関】

École Polytechnique de Paris, CEA-LETI (以上フランス)

【報告書作成者】 上殿 明良 【報告書作成年月日】 2025 年 2 月 25 日

【連携推進(具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等)】

非晶質シリカ中のサブナノメートルオーダーの欠陥の分析のニーズが産業界よりでてきている。筑波大でイオン加速器による照射、陽電子消滅法(PAS)と顕微 Raman 分光法を実施し、物質・材料研究機構で X 線回折を行った。得られたデータを総合的に解析を行った。

【調査研究内容(実験等中心に背景・課題と実行された課題解決の内容と結果)】

シリカガラスは緻密に見えるが、サブナノメートルオーダーの空隙が多いことが知られている。例えばシリカガラスの密度は  $2.2\text{g/cm}^3$  であるのに対して、同じ  $\text{SiO}_2$  の多形であるステショバイトは  $4.3\text{g/cm}^3$  である。つまり粗く見て、シリカガラスの半分は空隙である。また、ヘリウムガス透過係数もシリカガラスはパイレックスガラスに比べて室温で3桁大きく、ナノ孔を有する多孔体であるポーラスバイコールガラスとほぼ同等であることからわかる(Handbook of glass data, p.174 Elsevier, 1983)。言い換えれば、ヘリウムはシリカガラスを容易に貫通することを意味する。実際ヘリウムの精製用フィルターはシリカガラスの空隙を利用している。

シリカガラスは、 $\text{SiO}_4$ 四面体(4頂点に酸素原子、中心に1つのシリコン原子)を基本単位にリングを形成している。例えば6員環とは、シリコン原子6つ、酸素原子6つが交互につながったリングを意味する(図1)。そしてシリカガラスは6員環を中心に3~8員環を形成していることが知られている。3, 4員環の検出はラマン散乱分光法により可能で、 $D_1$ 帯( $487\text{cm}^{-1}$ )、 $D_2$ 帯( $608\text{cm}^{-1}$ )として検出され、それぞれ4員環、3員環に帰属されている。

X線回折・中性子回折に基づいた構造モデリングからは、違う側面からの中距離構造秩序が見えてくる。SiO<sub>4</sub>四面体のネットワークはリング構造を形成しつつ、図2に示すとおり、4Åの周期と10Åの相関長を持った規則構造（中距離構造）があることがわかっている。

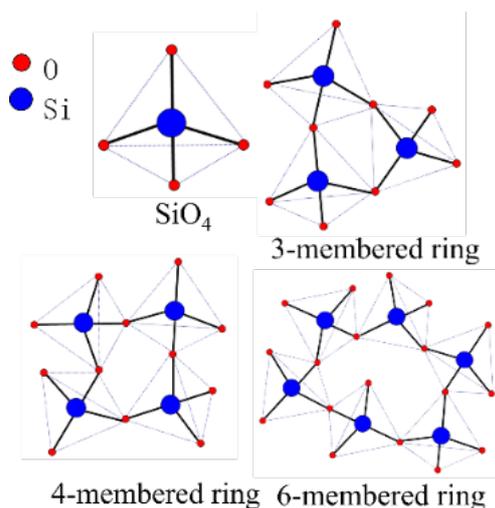


図1（左上）シリカガラスの基本単位は SiO<sub>4</sub> 四面体である。中心にシリコン原子、4頂点に酸素原子が位置している。酸素原子はそれぞれ隣のシリコン原子と結合している。（右上）3員環構造：シリコン原子3つと酸素原子3つが交互に結合して、3員環を形成している。（下図）4員環、6員環の構造。シミュレーションによるとこの他に5, 7, 8員環なども存在すると考えられている。

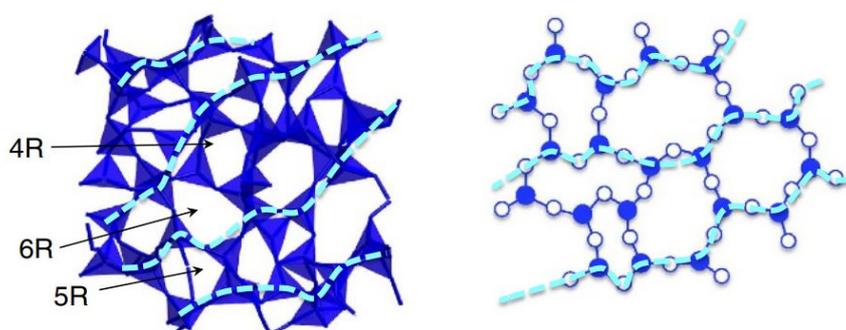


図2 X線・中性子回折に基づいた構造モデリングより得られたシリカガラスのネットワーク：4Å、10Åの周期構造（水色破線）が見える。4R, 5R, 6Rはそれぞれ4, 5, 6員環。S. Kohara et al., Nat. Commun., 5, 5892 (2014).

図3は陽電子消滅法で観察されるサブナノメートルオーダーの空隙の模式図である。4.5Å程度の空隙が存在すると言われている。このように、分析方法により同じサブナノメートルオーダーの中距離構造秩序を見ている部分が異なるので、それぞれ相互補完的に用いることで、より正確性を高めることが目的である。

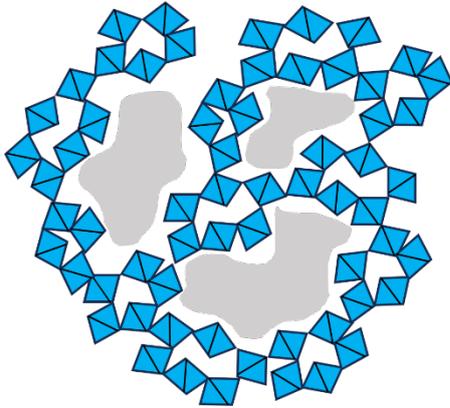


図 3 陽電子消滅法で観測されるシリカガラス中のサブナノメートルオーダーの空隙。SiO<sub>4</sub>四面体(水色)によりシリカガラス骨格が形成されているが、灰色で示すところに空隙がある。この空隙をPASで検出し、サイズを導出することが可能である。

図 4 は計算による非晶質シリカガラス中での各種イオンビームの電子阻止能(赤)、核的阻止能(青)の深さ方向分布である。左図は 80MeV I<sup>13+</sup>、右図は 30MeV Au<sup>7+</sup>の結果である。どちらの図も横軸 0 Å が最表面で、右に行くに従って深部となる。左の 80MeV I<sup>13+</sup>の場合圧倒的に電子阻止能が大きいのにに対して右の 30MeV Au<sup>7+</sup>の場合、5-6 ミクロン領域で核的阻止能の強度が電子阻止能よりも上回っている領域がある。このとき引き起こされる物理現象、特にサブナノメートルオーダーの構造変化の違いを測定した。

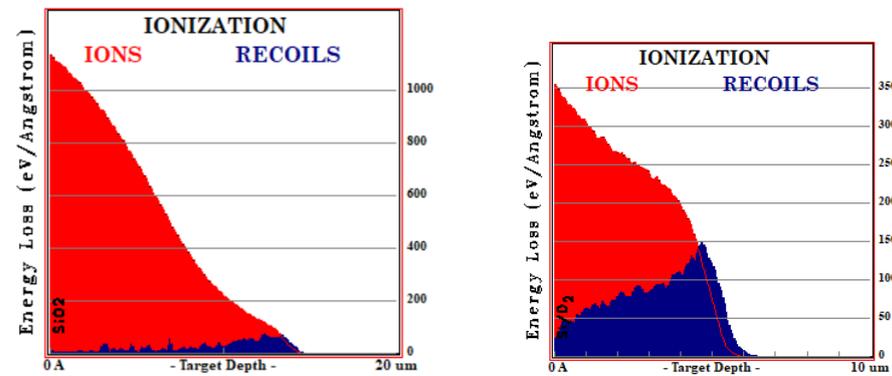


図 4 計算による非晶質シリカガラス中での各種イオンビームの電子阻止能(赤)、核的阻止能(青)の深さ方向分布。左図:80MeV I<sup>13+</sup>、右図 30MeV Au<sup>7+</sup>。

実験方法：非晶シリカとして、Corning 8655 を用意した。これは、ArF エキシマレーザー用フォトマスクして開発された最も不純物や欠陥が少ないと思われる非晶質シリカである。このガラスに筑波大で 6MV タンデム型イオン加速器を用いて 80MeV I<sup>13+</sup>、30MeV Au<sup>7+</sup>の 2 種類のビームを用いて照射試験を行なった。ビーム電流値は、上流と下流のファラデーカップを用いて時間に 1 回程度計測した。また、ビームを 12mm 角に均一になるようにスキャナーを用いてビームを振った。振幅は x, y 方向でうなりが生

じないように素数の周波数（例えば, 7Hz, 11Hz 等）を用いて、ディスプレイ上目視で最も均一にみられる条件で行った。

顕微ラマン分光測定は Thermo Fisher Scientific 社製 DXR-Raman Microscope で行った。励起光は 532nm、波長分解能  $3\text{cm}^{-1}$ 、平面分解能 1 ミクロン $\Phi$ 、深さ方法空間分解能 2 ミクロンで 2 ミクロンずつ深さ方向のスペクトルを測定した。走査型電子顕微鏡観察は、エリオニクス社製 ERA-9200 型 3 次元電界放出形走査電子顕微鏡を用いた。照射後の試料をエッチングしてイオンの飛程 (latent track) を顕在化 (etched track) させることが可能である。SEM 画像に見られる孔の数をカウントすることで正確な照射量を計算することが可能である。また、光学顕微鏡観察はキーエンス社製 VHX-6000 デジタルマイクロスコープを用いた。

実験結果：

図 5 は 80MeV  $\text{I}^{13+}$  を  $4 \times 10^9/\text{cm}^2$  照射した後フッ酸でエッチングを行い、SEM 観察を行ったものである。直径 60nm の孔が形成されていることがわかった。また断面 TEM 画像から深さは 1 ミクロン以上の深い孔であることもわかった。照射量の均質性を評価するために、1cm 角の試料 30 か所の SEM 画像を測定して、孔の数を数えた。その結果  $4 \times 10^9/\text{cm}^2 \pm 5 \times 10^8/\text{cm}^2$  の照射量であることが見積もれた。

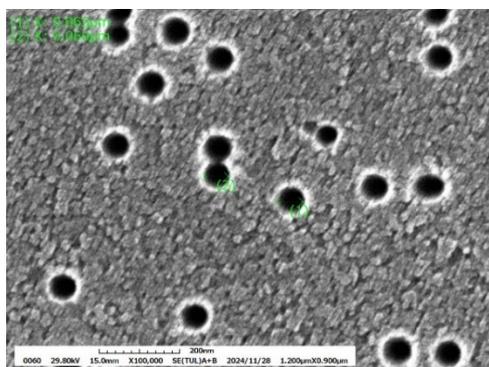


図5: 80MeV  $\text{I}^{13+}$  を  $4 \times 10^9/\text{cm}^2$  照射した後、フッ酸にてエッチングを行い、表面を SEM 観察を行った。イオンの飛程一つにつき、一つの直径トラックが観察された。直径は 60-65 ミクロンとほぼ揃っている。



図6: 80MeV  $\text{I}^{13+}$  を  $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2$  照射した非晶質シリカの光学顕微鏡像。応力により全面にクラックが入っている。

次に、デジタルマイクロスコープを用いて観察したのが図 6 である。ガラス表面にクラックが発生していることがわかる。

これはイオン照射を受けたガラス表面から 10 ミクロン程度の領域で緻密化する一方、それより深部では応力が発生しない結果と考えられる。

ラマン散乱の結果からは、3, 4員環に帰属されるピークの増大がみられた一方で、6員環より大きな構造体の割合は減少することがわかった。詳細は、論文に投稿する。

#### 【今後の活動予定】

まとめ：非晶質シリカの緻密化のめどは立った。フランス CEA-LETI からの半導体後工程用の非晶質シリカ膜の提供に関する web meeting が 3 月中に開催予定である。合意ができれば、非晶質シリカ膜の提供を受けて、膜の緻密化試験を行う。

応募中予算として科研費挑戦的研究（開拓）（2025-2027 年度）、JSPS SAKURA プログラム、つくば産学連携強化プロジェクトがある。またガラス製造企業との資金提供型共同研究を目指して現在調整中である。