

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17937

研究課題名(和文)水素吸蔵によるシリコンの転位移動度向上と低侵襲性延性マイクロニードルの開発

研究課題名(英文) Increasing of the ductility on single crystal silicon and its application to microneedle

研究代表者

泉 隼人 (Izumi, Hayato)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90578337

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：水素と欠陥の積極的制御によりシリコン表面の塑性特性の向上を試みた。反応性イオンエッチングにより導入した欠陥に水素を捕捉させ、押し込み試験により塑性特性を評価した。同じ荷重下において欠陥と水素のどちらか一方では押し込み深さへの影響はなく、両者が存在する場合のみ、押し込み深さが増加する傾向が認められた。また押し込み深さを浅くすると欠陥と水素の影響が相対的に大きくなることから、表面近傍のみが塑性変形しやすく、無欠陥のシリコン結晶とは明らかに異なった機械的性質であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The aim of study is to evaluate plastic deformation behavior on silicon surface of both defect and hydrogen. Two groups of silicon sample with/without surface damage introduced by reactive ion etching (RIE) and exposure to hydrogen plasma to introduce hydrogen into crystal, thus four types of samples were prepared. Depth profile and trapping state of hydrogen atoms diffused into each samples were measured by thermal desorption spectroscopy (TDS) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS). Nanoindentation curve of each samples were compared under deep and shallow indentation depth. As a results, there found on change in indentation depth under same load level between two case with/without exposure to hydrogen plasma. In contrast to this, surface damage and hydrogen had significantly deeper indents than the other cases. These results suggested that plastic deformation of silicon is enhanced due to synergy effect of both defect and hydrogen even at room temperature.

研究分野：機械工学

キーワード：シリコン 水素 転位 塑性変形

1. 研究開始当初の背景

我が国では、2030年には65歳以上の高齢者が人口の3分の1を占める超高齢化社会になると予測されている。少子高齢化に配慮した安心・安全な21世紀社会を実現すべく、ライフ・イノベーションの促進による医療の質と医療産業の強化が国家的重要課題として推進されてきた。これら高齢社会に伴う医療市場の拡大と健康管理の意識の高まりにより、近年、MEMS (Microelectromechanical systems, 微小電気機械システム) 技術を援用したテーラード医療や在宅健康モニタを実現可能とするバイオインプラントデバイスの研究開発が活発に行われている。

MEMSの構造材料として最も多用されるシリコンは高硬度かつ生体に不活性であるが、典型的脆性材料であるため柔軟性に乏しい。そのため、人工網膜や神経電位計測用プローブ等の医療MEMSが既に開発されているものの、前者は太陽電池セルに繋ぐシリコン支持体を眼球の曲面に合わせるため曲げ応力の作用による破損、後者は生体組織への刺入や体内留置での折損といった壁開破壊を引き起こす可能性があり、その故障が人命に直結する医療MEMSには更なる安全と信頼性が求められている。

2. 研究の目的

従来、シリコンは内部で転位は動かない(ただし700°C以上では延性変形する)と考えられてきた。しかし、最近になって、シリコンの構造がサイズダウンすると延性-脆性遷移温度が低温域へ変化する、シリコンの結晶転位核生成の活性化エネルギーが圧縮応力によって大きく下がるなど、シリコンの転位が常温近傍でも容易に動くことを示唆する実験結果が相次ぎ報告されている。

近年、研究代表者らはシリコンの疲労破壊に水素環境が影響を及ぼすことが明らかにした。また水素によって疲労破壊した破面を透過型電子顕微鏡 (TEM, Transmission Electron Microscope) 観察し、本来、脆性的な破壊挙動を示すシリコンの破面に、金属疲労のストライエーションに似た模様や転位を確認した。このことから、シリコンの疲労破壊にはシリコンの欠陥と水素が関与しており、常温環境でも水素によってシリコンの塑性変の促進効果が示唆される。

そこで本研究課題では、シリコンの破壊様式を金属の延性変形に改善するため、シリコン結晶中に容易に侵入して転位の移動度に大きな影響を与えると考えられる水素に着目し、欠陥と水素との相互作用の積極的制御によってシリコンの転位移動度を増大させることで塑性変形特性を向上させる、すなわち脆性破壊に対する健全性が飛躍的に高められたシリコンの開発を世界に先駆けて試みた。

3. 研究の方法

シリコンの塑性変形挙動に対する欠陥と水素の役割を把握することが、本研究課題を実現するための要となる。そこで、シリコンへの欠陥の導入方法には、MEMSプロセスで頻りに使用される反応性イオンエッチング (RIE, Reactive Ion Etching) を採用した。また欠陥を導入した試料を水素プラズマに暴露することで水素を欠陥に捕捉させ、ナノインデンテーションを用いて欠陥と水素がシリコン表面の変形特性に及ぼす影響の評価した。

先に述べた水素と欠陥に対するシリコンの塑性変形の影響を評価するため、表1に示すように4種類の異なる試験片を準備した。試験片は、抵抗率1~10Ω・cm、(001)面の3インチの片面鏡面研磨のp型単結晶シリコンウェハを用意し、ダイサー(Disco DAD 323)を用いて[110]方向に寸法4.0×8.0×0.38(mm)に平行垂直に切り出した。

処理方法は水素プラズマ(H plasma)とRIEの2種類あり、ONは処理を施す、OFFは処理を施さないことを意味する。試験片Aはウェハから切り出したままの状態のもの、試験片Bは試験片Aに水素プラズマを施したもの、試験片Cは試験片AにRIE処理で表面に欠陥を導入したもの、試験片Dは試験片Cに水素プラズマを施したものである。

試験片Aと試験片Bを比較して水素の有無による機械的性質の変化を評価し、試験片A、Cを比較して欠陥の有無による機械的性質の変化を評価し、さらに試験片C、Dを比較して欠陥が存在する試験片に対して水素の有無による機械的性質の変化を評価した。

表1 試験片の処理条件

RIE \ H plasma	OFF	ON
OFF	A	B
ON	C	D

RIEの処理時間はナノインデンテーション試験を行う際の試験片の表面粗さの影響を考慮して10sとした。水素プラズマはマイクロ波プラズマCVD装置(新日本無線株式会社製)を用いた。水素ガス40 Torrの雰囲気、400Wのプラズマ処理を1時間施した。プラズマ処理後、水素雰囲気中で30分間の冷却処理を行った。

水素の状態分析と押し込み試験を系統的に調査するため、水素の存在状態と深さ方向の分布を昇温脱離分析法(TDS, Thermal Desorption Spectrometry)と飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS, Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)により分析した。

4. 研究成果

試験片全体の水素の含有状態，水素の脱離が起こる温度，欠陥に捕捉された水素の存在を TDS (ESCO 社製 EMD-WA1000) により分析した．昇温速度は $60^\circ\text{C}/\text{min}$ に設定した．図 1 に TDS 分析結果を示す．縦軸はイオン強度，横軸は温度を表す．

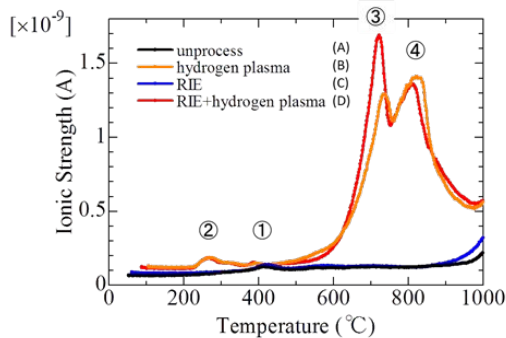


図 1 試験片に含有する水素の昇温脱離分析

試験片 A と C の比較より，水素プラズマを施さない場合，RIE 処理による欠陥導入の有無に関わらず試験片 A とほぼ同じ TDS スペクトルを示す．水素プラズマ処理を施した試験片 B, D では異なる温度で複数の TDS ピークが検出された．図 1 のピーク ①, ② は表面に終端化した水素が脱離を表すピーク⁽³⁾であり， 600°C から 1000°C の間に表れるピーク ③, ④ はバルクに含有した異なる存在状態の水素が脱離したピークと考えられる．また試験片 B はピーク ① より のイオン強度が大きく，試験片 D はピーク ② より のイオン強度が大きい．シリコンの欠陥は約 500°C でアニールアウトされることから，試験片 D の欠陥に捕捉されていた水素はピーク ② のトラップサイトに移動し， 700°C 付近でバルクに含まれる水素として脱離したものと考えられる．

次に試験片の深さ方向に対する水素の存在状態を TOF-SIMS (ULVAC-PHI 社製，PHI TRIFT V nano TOF) により分析した．測定元素はシリコンと水素として，一次イオンビームは Bi^{3++} ， $100\mu\text{m}^2$ の測定領域で分析し，セシウムイオンガンを用いて $1000\mu\text{m}^2$ の領域をスパッタした．水素は RIE 処理で導入した表層の欠陥 に捕捉されると考え，スパッタレート 0.05nm/s (SiO_2 換算) で 10s ごとに 1 回計測し 0.5nm ごとに 11nm までを測定深さとした．

TOF-SIMS の分析結果を図 2 に示す．縦軸に水素のカウントをシリコンと水素のトータルカウントで正規化したもの，横軸に深さを示す．

水素プラズマ処理を施さない試験片 A, C は深さ方向に対する水素のカウントは低く，欠陥の導入による水素の深さ方向分布に変化は見られない．一方で，水素プラズマ処理を施した試験片 B, D はそれぞれ異なる深さでカウントにピークが表れた．試験片 B は表層

から 1nm の深さから上昇し 4.5nm でピークを迎え 11nm まで低下した．試験片 D は表層から 0.5nm の深さから上昇し 2.5nm でピークに達し，表層から 5nm で試験片 C のカウントとほぼ同じカウントに到達した．表層に欠陥が存在する試験片 D は試験片 B の分布よりも浅い領域にピークが表れており，これは RIE 処理で導入した表層の欠陥に水素が捕捉されたためと考えられる．

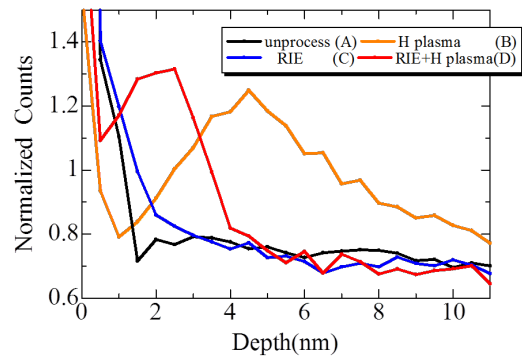
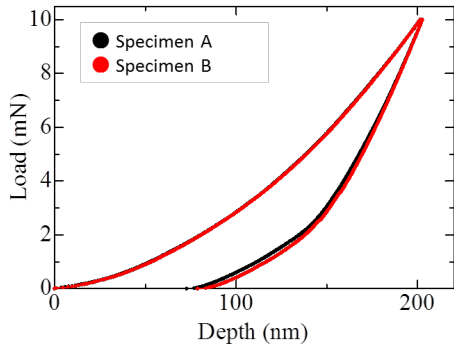


図 2 水素の深さ方向分析結果

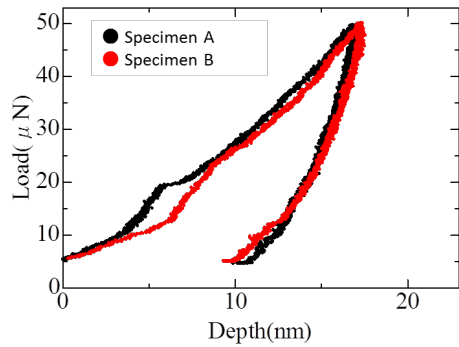
これら水素分析の結果を踏まえて，ナノインデンテーション試験 (Hysitron 社製 PI85 Nanoindenter) により試料の塑性変形挙動を評価した．試験片 A, B の比較により水素の有無に対する塑性変形，試験片 A, C の比較により欠陥の有無に対する塑性変形，試験片 C, D の比較により試料の欠陥の水素の有無に対する塑性変形をそれぞれ評価した．さらに深く押込む高荷重 (10mN , 15 点) と浅く押し込む低荷重 ($50\mu\text{N}$) の 2 つの押し込み荷重の深さを変えた試験を行い，RIE で導入された表面に存在する層状の欠陥の塑性変形挙動についても評価した．

試験片 A, B の高荷重と低荷重に対するインデンテーションカーブを図 3(a), 図 3(b) にそれぞれ示す．縦軸は押し込み荷重，横軸は押し込み深さである．測定データ数は高荷重 15 点，低荷重 3 点，各図のインデンテーションカーブは平均化したものを表す．高荷重では試験片 A, B の押し込み深さに対する差はなく，低荷重では試験片 B の方が少し深くなる傾向が見られたが，いずれも押し込み深さに関係なく試験片 A, B の差は 1% 以下であった．

次に試験片 A, C の高荷重と低荷重に対するインデンテーションカーブを図 4 (a), 図 4(b) に示す．高荷重では試験片 A, C の押し込み深さに差は見られず，低荷重では試験片 A, C の押し込み深さを比較すると試験片 C の方が 2% 深くなる傾向が表れた．最後に試験片 C, D の高荷重と低荷重に対するインデンテーションカーブを図 5(a), 図 5(b) にそれぞれ示す．高荷重では試験片 D は試験片 C よりも 3% 以上押し込み深さ深くなる結果が得られた．また低荷重においては，試験片 D は試験片 C よりも 15% 以上押し込み深さ深くなる結果が得られた．

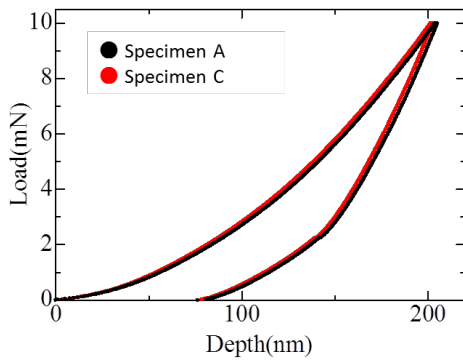


(a) 深い押し込み

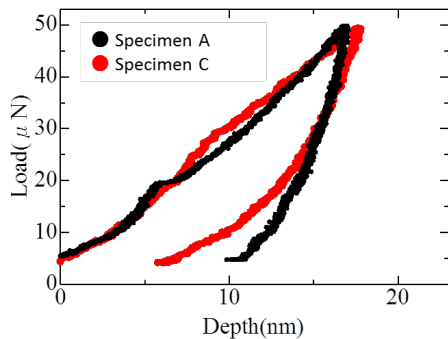


(b) 浅い押し込み

図3 試験片 A, B の荷重-変位曲線の比較

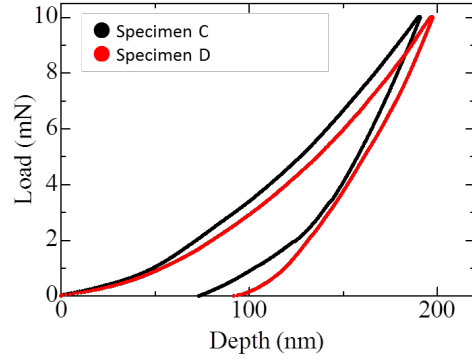


(a) 深い押し込み

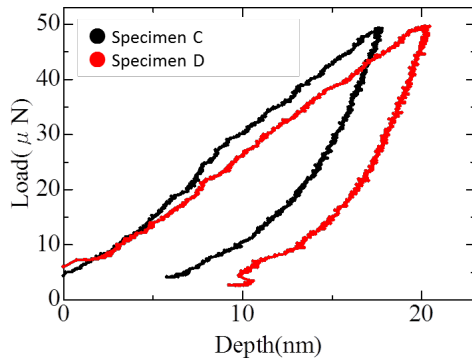


(b) 浅い押し込み

図4 試験片 A, C の荷重-変位曲線の比較



(a) 深い押し込み



(b) 浅い押し込み

図5 試験片 C, D の荷重-変位曲線の比較

これらの結果から欠陥のみの状態でもわずかに塑性変形しやすくなる傾向があるが、水素と欠陥が同時に存在すると欠陥のみの時よりも大きく塑性変形しやすくなることがわかった。これは水素作用による欠陥移動の促進と関係したものと考えられる。また高荷重に比べて低荷重の試験片 C, D の差が大きくなった原因は押し込み深さが浅くなったことで表層の欠陥と水素の影響が相対的に大きくなったと考えられる。

さらに欠陥と水素の相互作用について検証するため、水素と欠陥が同時に存在する試験片 D から約 500 μm^2 で真空加熱処理を施し、欠陥をアニールアウトさせた試験片 E、真空加熱処理後に再度水素プラズマを施した試験片 F を準備した。これら試験片を TOF-SIMS 測定し、図 2 の結果と併せたものを図 6 に示す。試験片 E は試験片 B の分布に近いしており、これは欠陥のアニールアウトにより捕捉されていた水素が別のトラップサイトに移動したためと考えられる。試験片 F も試験片 B と類似した分布が得られていることから、アニールによって欠陥のトラップサイトが消失していたことが示唆される。

次に試験片 E に対して、低荷重のナノインデントーション試験を実施した。図 7(a) に試験片 B, E を浅く押し込んだ結果を示す。欠陥に水素が捕捉されている時の結果、図 7(b) と比較すると、欠陥から水素が離れたことで、水素のみ存在する試験片 B の塑性変形挙動に

近づくことがわかる。これらの検証結果から欠陥に水素が捕捉された状態にない場合は塑性変形挙動に影響しないことが検証できた。

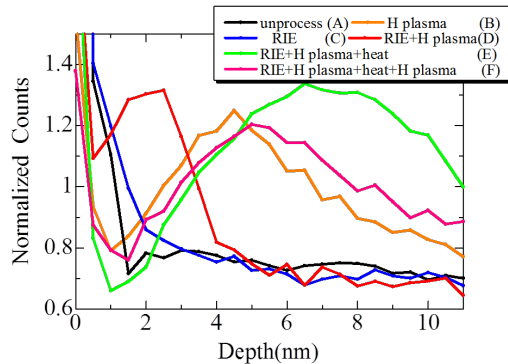
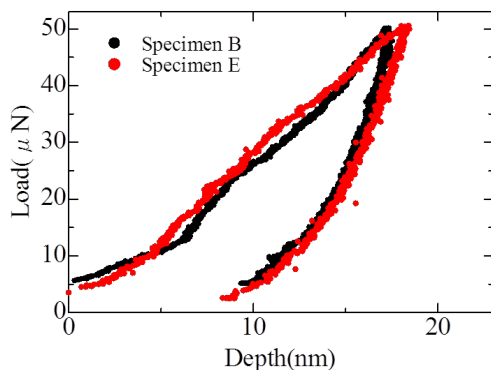
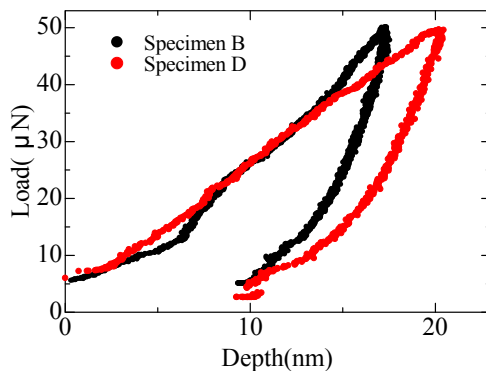


図6 水素の深さ方向分析. 欠陥のアニールアウト(試験片 E), 再水素プラズマ(試験片 F)



(a) 欠陥のアニールアウト



(a) 欠陥と水素の相互作用

図7 試験片 B, D, E の荷重-変位曲線の比較

以上より、結晶欠陥に水素が捕捉されることでシリコンが塑性変形しやすくなることが実験的に示された。また欠陥に水素が捕捉されることで常温においてもその移動障壁エネルギーが低下し、本来脆性破壊挙動を示すと考えられていたシリコンで塑性変形が起きる、あるいは繰返し負荷により欠陥が蓄積して疲労破壊が起きる、といった可能性があることを確認した。このことは、今後様々な環境下で使用される MEMS の信頼性

を考える上で、極めて重要な新規知見であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

[1] S. Kamiya, A. Udhayakumar, H. Izumi, and K. Koiwa, Shear Stress Enhanced Fatigue Damage Accumulation in Single Crystalline Silicon Under Cyclic Mechanical Loading, Sensors and Actuators A: Physical, 244 (2016), 314-323.

〔学会発表〕(計 13 件)

[1] H. Izumi, M. Nakamura, S. Kamiya, Increasing the Ductility of Single Crystalline Silicon Treated by Hydrogen Plasma, The 16th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE2018), 17-21 September, 2018, in Garmisch-Partenkirchen, Germany.

[2] H. Izumi, M. Nakamura, S. Kamiya, Plastic Deformation Enhanced Silicon Surface by Synergistic Effect between Defect and Hydrogen, The 9th Asia-Pacific Conference of Transducers and Micro-Nano Technology (APCOT2018), 24-27 June, 2018, Hong Kong.

[3] 中村克, 泉隼人, 神谷庄司, 反応性イオンエッチングを施した単結晶シリコン表面の機械的性質に及ぼす水素の影響, 日本機械学会 M&M2017 材料力学カンファレンス, OS1506, 10.7-9, 2017, 札幌.

[4] 神谷庄司, 金剛英, 杉山祐子, 泉隼人, 単結晶シリコンの疲労過程における結晶すべり変形の電子線誘起電流観察, 日本機械学会 2017 年度年次大会, J2210101, 9.3-6, 2017, 埼玉.

[5] 泉隼人, 喜多俊文, 荒井重勇, 佐々木勝寛, 神谷庄司, 透過型電子顕微鏡を用いた単結晶シリコンの疲労破壊起点の観察, 日本機械学会 2017 年度年次大会, J2210102, 9.3-6, 2017, 埼玉.

[6] S. Kamiya, A. Kongo, H. Sugiyama, and H. Izumi, World-First Electronic Imaging of Subcritical Slip Growth in Single Crystal Silicon under Fatigue Loading, The 19th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers'2017), M3P.107, June 18-22, 2017, Kaohsiung, Taiwan.

[7] M. Nakamura, H. Izumi, and S. Kamiya, Existential states and effect of hydrogen on surface defects in silicon, International Symposium on Micro-Nano Science and Technology 2016, SaP-5, December. 16-18, 2016, Tokyo.

[8] M. Nakamura, T. Kim, H. Izumi, and S. Kamiya, Effect of Hydrogen on the Mobility of Surface Defects Induced in Plasma Etching Process for Silicon, The 15th International

Conference on Plasma Surface Engineering (PSE2016), PO1084, September 12-16, 2016, Garmisch-Partenkirchen, Germany.

[9] キムテフン, 中村克, 泉隼人, 神谷庄司, シリコンへの水素注入とその機械的特性に及ぼす水素の影響, 日本機械学会東海支部第65期総会・講演会, 105, 3.17-18, 2016, 豊田.

[10] 単結晶シリコンの疲労損傷集積に対する圧縮応力と引張応力の効果, 三輪祐己, 泉隼人, Vu Le Huy, 神谷庄司, 日本機械学会東海支部第65期総会・講演会, 104, 3.17-18, 2016, 豊田.

[11] 中村克, キムテフン, 泉隼人, 神谷庄司, Si 結晶中の水素が機械的性質に及ぼす影響, 日本機械学会 M&M2015 材料力学カンファレンス, OS1425-449, 11.21-23, 2015, 横浜.

[12] E. R. Shrinathan, 臼井亮介, 泉隼人, 神谷庄司, 単結晶シリコンの疲労寿命に及ぼす湿度と液体水環境の効果, 日本機械学会 2015年度年次大会, J2210306, 9.13-16, 2015, 札幌.

[13] S. Kamiya, A. Udhayakumar, H. Izumi and K. Koiwa, Shear Stress with Hydrogen, not Oxygen, Matters to the Fatigue Lifetime Of Silicon, The 18th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers'2015), M3P.107, June. 18-22, 2017, Kaohsiung.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

泉 隼人 (IZUMI Hayato)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：90578337

(2) 研究協力者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：