

令和元年6月26日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04535

研究課題名(和文)パルス大電流印加が共有結合性半導体結晶のパイエルスポテンシャルに及ぼす影響

研究課題名(英文) Effects of pulse current on Peiels potential of covalent semiconductor crystal

研究代表者

森下 浩平 (Morishita, Kohei)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：00511875

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、「パルス大電流印加が共有結合性半導体結晶のパイエルスポテンシャルに及ぼす影響」を解明することを最終目的とし、室温で容易にへき開破壊するシリコン単結晶を対象とし、融点の20度以内での高温均熱場での変形よりもパルス電流印加時は容易に変形が可能となることを明らかにした。その変形機構は転位の運動を基本とする従来の高温塑性変形の考え方と同一であることが明らかとなった。一方で、その変形容易性を可能とする因子については明らかにするには至らなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

共有結合性結晶であるSiの塑性は知られていても、大変形が可能であるという「理解」は従来無く、パルス大電流印加を利用した圧縮成型低温化現象はこれまで知られていなかった。高温場による熱活性化過程に依らない、新たな変形機構の解明には至らなかったものの、パルス通電下において従来同様の機構で変形を議論できる意義は大きい。また、本研究の成果は、現在高コストが問題となっている赤外～テラヘルツ周波数帯用のSi、Geを用いた集光窓材の大量生産やレンズアレイの作製が、成型温度低温化により超鋼金型を用いたガラス成型装置設備を用いて可能となることを示唆しており、学術領域のみならず、産業面でも波及効果が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, in order to clarify “Effects of pulse current on Peiels potential of covalent semiconductor crystal”, deformation behaviors of silicon single crystal in which cleavage fracture easily occurs at room temperature has been investigated under the pulse current. It is clarified that the Si single crystal more easily deform under such pulse current than under the uniform high temperature field where the temperature is 20 degree C just below the melting point of Si. The mechanism of deformation was same with that of high temperature plastic deformation based on the movement of dislocations. On the other hand, the primary factor which makes it possible to deform much easier than high temperature field has not been clarified in this study.

研究分野：凝固・結晶成長

キーワード：パルス電流 共有結合性半導体結晶 パイエルスポテンシャル

様式 C-19, F-19-1, Z-19, CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

シリコン (Si) やゲルマニウム (Ge) といった共有結合性半導体結晶は金属結晶と異なり、パイエルスポテンシャル (転位がすべり運動する際に次の安定位置に移るのに必要な障壁) が大きく、わずかな弾性曲げ変形を加えただけでも、容易にへき開破壊してしまう。研究代表者はこれまで、融点直下における当該材料の塑性を積極的に利用し、Si 単結晶の高温圧縮成型加工による赤外透過レンズの開発を行ってきた。同研究において、バルク単結晶 Si のレンズ形状への圧縮成型が可能であることを実証したが、これらは融点 ( $T_M=1414^\circ\text{C}$ ) 近傍の極めて高い温度が必要であり、当初の狙いであった低コストなレンズ作製プロセスとはなり得なかった。そこで、より低温での成型法を模索した結果、放電プラズマ焼結装置 (SPS: Spark Plasma Sintering) のパルス通電機構を援用することで低温成型が可能であること、さらには変形容易性は環境・試料温度よりもパルス大電流の流れ方に依存していることを発見した。粉体へのパルス大電流の印加を基本とする SPS は、粉体の迅速・省電力かつ特性の良い焼結体が得られるプロセスとして近年注目されている。周囲の高温環境と、粉体間の放電プラズマによる粉体最接近部の熔融、加圧による接触・電磁的エネルギーによる拡散促進とが焼結の主なメカニズムであるとされるが、本プロセスの原型が開発されて半世紀経った現在もなお諸説存在し、そのメカニズムは不明とされている。また、バルク単結晶 Si においてはマクロな空隙は存在せず、同材料のパルス大電流下での変形容易性を従来の SPS の焼結メカニズムから説明することはできない。

これまでの研究代表者らの研究により、パルス大電流印加状態での圧縮成型では、1) 変形の容易化が生じ、2) 高温圧縮成型に比べ、成型後の転位密度が極めて小さく ( $<10^2\text{ cm}^{-2}$ )、3) 高温圧縮成型ではわずかな変形で 20% 程度にまで劣化する赤外透過率が、単結晶状態と同等の 60% 程度を維持し、4) パルス大電流印加により赤外発光とは異なる波長域での試料からの特異な発光を伴い、5) パルス電流量増加速度 (昇電流速度) を速くするほど発光開始温度および変形開始温度の低下が生じていることなどが明らかになっているものの、その詳細は不明である。

### 2. 研究の目的

上記のような背景のもと、本研究では、「パルス大電流印加が共有結合性半導体結晶のパイエルスポテンシャルに及ぼす影響」を解明することを最終目的とし、以下の 3 点を本研究の主要課題として設定した。まず、(1) パルス大電流印加状態における共有結合性半導体結晶の活動すべり系を特定する。次いで、(2) 印加するパルス大電流の変化に対する分解せん断応力の応答性を把握し、(3) パルス大電流印加状態での容易変形性が、パイエルスポテンシャルを規定するどの因子に影響を及ぼした結果であるのかを明らかにする。これにより、高温場による熱活性化過程に依らない、新たな変形機構の解明を目指した。

### 3. 研究の方法

図 1 に高温均熱場での成型およびパルス通電成型の概念図を示す。図 1b に示す通常の SPS の方式においては、電流印加開始時の電流パスは室温で電気抵抗の高い Si を経由せず、「上側パンチ→スリーブ→下側パンチ」となる。スリーブは通電によるジュール加熱により温度が上がり、それにより試料温度が上がる一方で試料の電気抵抗が下がるため、主な電流パスは「上側パンチ→試料→下側パンチ」へと変化する。しかしながら依然としてスリーブにもある程度の電流が流れるため、さらなるジュール加熱がされることとなり、スリーブが試料を温め続けることになる。これは粉体焼結に用いる従来の SPS としては望ましい効果をもたらすが、本研究においては、高温場による熱活性化の効果 (図 1a) とパルス大電流印加の効果とを切り離し

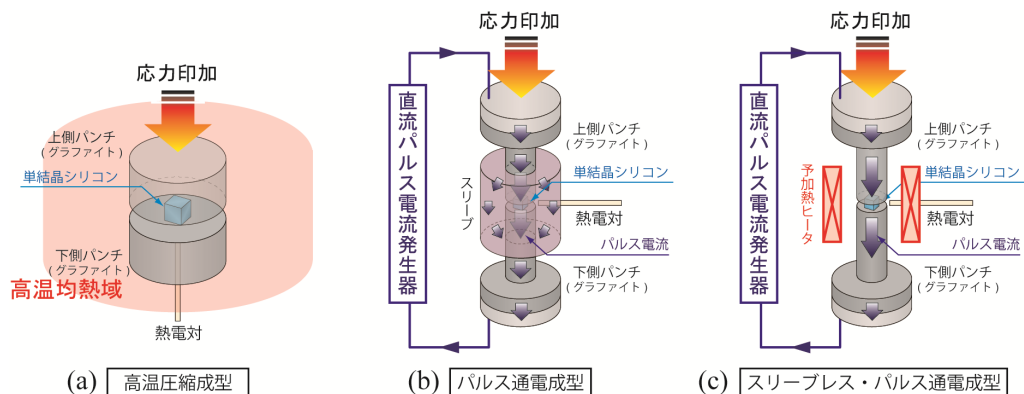


図 1. 共有結合性半導体結晶の成型法模式図。(a) 通常の高圧縮成型の模式図。高温均熱域での塑性変形を利用 (b) 放電プラズマ焼結を利用したパルス通電成型の模式図。粉体焼結という SPS の目的・構造上、スリーブがジュール加熱され、パルス電流と温度の効果を切り離して考えることが困難。(c) 予加熱ヒータを用いてシリコンの電気抵抗を下げた後、全投入電流が試料を通過できるようにしたスリーブレス・パルス通電成型の模式図。

て考える必要があるため、スリーブは解析を困難にする要素となる。そこで、図 2(c)に示すスリーブレス・パルス通電成型が可能な装置の開発を進めた。スリーブの無い状態では、室温で試料中に電流が流れず、迂回パスも存在しないため、通常は装置として通電を開始することができない。そのため、温度上昇とともに電気抵抗が下がる Si の特性を利用し、予加熱ヒータを導入することで予め試料温度を数百℃に加熱し、試料の電気抵抗を下げることでパルス大電流の印加を可能とした。通電開始後に予加熱ヒータはオフとすることで、パルス大電流は全て試料のみを通過することとなり、その効果の検証が可能となる。

この装置を用い、昇電流速度を主要パラメータとし、最終電流量、印加応力、変形速度、試料導電率(室温)、圧縮軸方位をパラメータとした試験を行い、パルス大電流印加状態における圧縮変形について詳細に検討した。用いる試料は浮遊帯熔融法(FZ法)により作製されたノンドープ単結晶 Si とした。試験条件を変化させた試料に対し、フーリエ変換型赤外分光法(FT-IR)による赤外透過率の評価から、変形試料のマクロな欠陥量を評価すると同時に、エッチピット法を用いて導入転位を顕在化させることにより、転位が変形にともないどのようにマクロ的に分布していくのかを精査し、変形過程を把握した。パルス大電流印加状態における変形の特徴である転位密度の低さが、変形初期から生じているのか、あるいは変形の進行とともに回復していくのかを検討した。さらに、各変形過程ごとの試料の電子線後方散乱法(SEM-EBSP)による結晶方位解析を行うことで、変形に伴う微妙な方位の変化について検討した。

#### 4. 研究成果

作製した装置の試料近傍部を図 2 に示す。セラミックヒーターで半導体結晶である Si を加熱し、電気抵抗を下げた後、パルス電流を流すことが可能な仕様となっている。グラファイト製スリーブへの電流の流れを排し、試料のみにパルス通電することで、その効果を顕在化させることが可能となった。

パルス通電変形中の試料の外観を図 3 に示す。予加熱状態では試料の発光は検知できないが、パルス電流を印加した直後から試料の自発光が確認された。熱電対挿入用の穴を開けた試料のパルス通電変形中の試料内部温度の測定によれば、100A のパルス通電で 819℃、200A では 912℃であり、放射温度計を用いての表面温度測定結果(100A ; 803℃) とほぼ同様であった。一方で図 3 から明らかなように、他の領域よりも白く見られる高温領域が局在しており、パルス通電における電流の流れ方には分布が存在することが示唆された。

昇電流速度を主要パラメータとし、最終電流量、印加応力、変形速度、圧縮軸方位をパラメータとした試験を行い、パルス大電流印加状態における圧縮変形の基礎データを取得した。

図 4 に 100, 150, 200A のパルス通電印加時の 0.5mm/min での変形速度における公称応力の変化を示す。弾性変形状の応力挙動を示した後、降伏する。降伏直後急激に応力が下がるが、そこから回復したのち、緩やかに下がっていく。その後急激に応力が増加していき、印加荷重が目標値(1kN)に到達した時点で圧縮を終了する。ここでパルス電流最大値と降伏点の関係を見ると、パルス電流最大値の上昇とともに、降伏点は低下することが明らかとなった。パルス電流最大値が 200 A においては、高温均熱場での圧縮変形において試験された 1200, 1300 および 1400℃のいずれの降伏応力よりも低い結果となった。Si の融点は 1414℃であり、1400℃での試験は極めて融点に近い状況で行われている。今回のパルス電流最大値が 200 A での変形においては、パルス通電下で圧縮することで融点に極めて近い温度場で圧縮変形しているのと等しい、あるいはそれ以上の効果があることが示唆された。

マクロな変形過程とその際の結晶方位分布を電子線後方散乱法による結晶方位解析を行うことで、変形に伴う微妙な方位の変化を明らかにした(図 5)。その結果、変形は圧縮軸方位に応じた異方性を示す一方、局所方位分布差から、多量の欠陥が導入されていることが明らかとなった。これは試料周りのスリーブの有無(温度場・磁場)が、変形機構に影響することを示唆している。

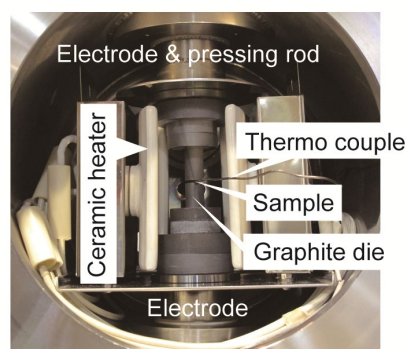


図 2. スリーブレス・パルス通電成型試験装置概観図。

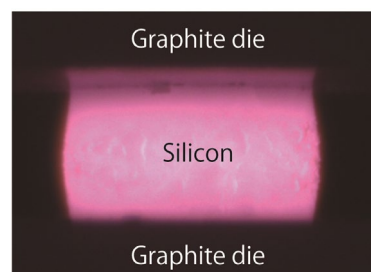


図 3. パルス通電変形中の試料概観図。

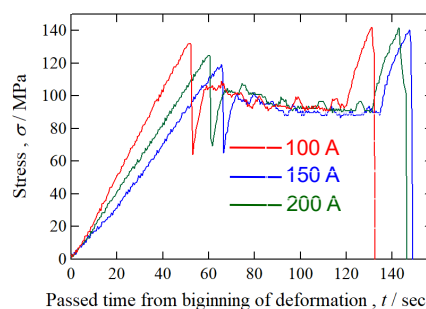


図 4. パルス通電変形時の公称応力の時間変化。



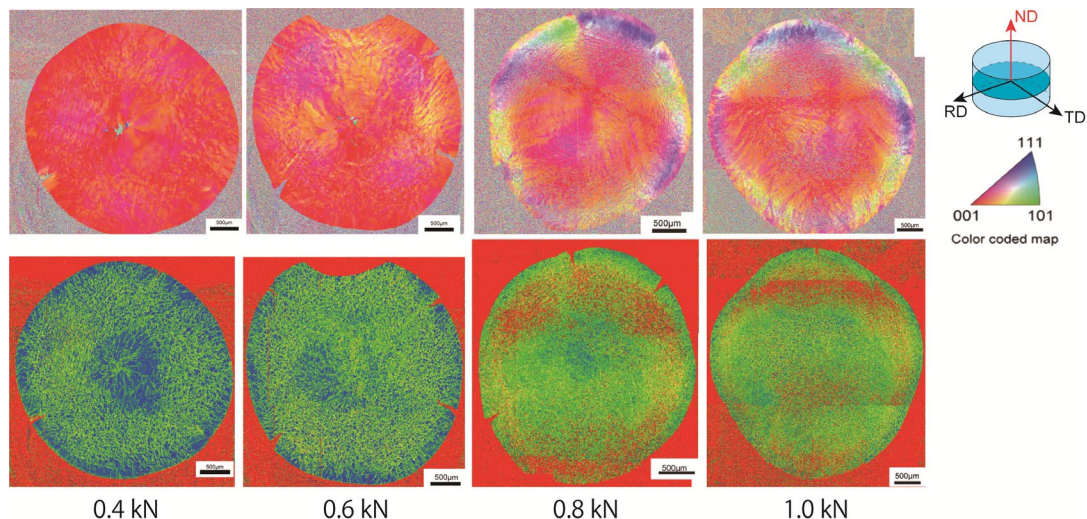


図5. パルス電流 200A における圧縮変形に伴う結晶方位および欠陥分布の変化。

より詳細な変形挙動の解析のために、パルス大電流の印加が可能な小型圧縮・引張試験機を新たに作製した。パルス大電流印加状態での圧縮・引張変形による変形挙動、分解せん断応力とパルス大電流との相関を検討した。種々の圧縮・引張軸方位がとれるように切り出した角柱試料の全面をフッ硝酸エッチングすることで鏡面試験片を準備した。方位指定の試料ではあるが、背面反射ラウエ法により結晶方位を確認した後、圧縮試験を行うことですべり線解析を行い、活動すべり系を特定した結果、通常の高温度塑性変形と同一であることが特定できた。一方で、パルス大電流印加状態における格子面間隔のその場評価については、実施に至らず、現状ではパルス通電の効果を熱活性化過程以外の因子と結びつけることはできていない。

室温で容易にへき開破壊するシリコンにおいて、パルス通電によって容易に変形が可能となることは確かであるが、ジュール加熱による熱活性化過程以外の効果によるものであることを明確に示すには至らなかった。すなわち、変形が起こりながらも欠陥密度の低い先行研究とは異なり、パルス電流を試料にのみ流した本研究では、変形後の試料に多量の欠陥が認められた。結晶の塑性変形を転位論で考えれば、転位の生成と運動なくして変形形状を達成し得ない。したがって本研究の結果は結晶の変形という観点では妥当なものであり、パルス電流が試料に流れることにより圧縮変形過程において動的回復が促進され、定常な高温場で圧縮変形させたときと比べて欠陥を低減するような効果を及ぼすことはないという結論に至る。一方でスリーブ通電とスリーブレス通電の違いとして以下のことが考えられる。本研究では印加荷重が目標値に到達した時点で軸移動および通電が終了するような実験を行った。通電終了により、試料の自己発熱が無くなり、また周囲にも発熱体がないために試料は急激に冷却される。これに伴い、試料内部と表面温度の温度差に起因する急激な熱応力が試料に作用し、パルス通電停止後の状態で応力を受けることにより多量の欠陥を生み出した可能性が考えられる。一方、スリーブ通電において試料はその周囲をグラファイト製スリーブに囲まれている。通電中はスリーブにもパルス電流が流れており、ジュール加熱されている。通電終了後もスリーブは熱容量が大きいために赤熱状態のままであり、試料を周囲から加熱することで試料の冷却が緩やかとなるため、結果として生じる熱応力が小さくなると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計0件)

〔学会発表〕 (計0件)

〔図書〕 (計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

## 6. 研究組織

(1) 研究分担者

無し

(2) 研究協力者

無し

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。