

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686106

研究課題名(和文)共有結合性半導体バルク単結晶における一次再結晶過程の解明

研究課題名(英文)Primary recrystallization of covalent single-crystal semiconducting materials

研究代表者

森下 浩平 (MORISHITA, Kohei)

京都大学・エネルギー科学研究科・特定助教

研究者番号：00511875

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,200,000円、(間接経費) 5,460,000円

研究成果の概要(和文)：シリコンに代表される共有結合性の半導体単結晶は、簡単に割れてしまう為に大きく変形させることができないとされてきた。したがって、金属材料では常識となっている、強加工後の熱処理による「一次再結晶」も調べられては来なかった。本研究では、シリコンが融ける温度の近傍温度でプレス成型可能なことを実証し、それにより高密度に導入された転位の解消を駆動力とした一次再結晶について詳細に調べた。

研究成果の概要(英文)：Single crystal semiconducting materials like silicon, which is brittle in nature owing to its covalent character, easily crack at a small load. Therefore, almost researchers "believe" it is impossible to deform them largely. As the results, primary recrystallization of silicon has not been studied although primary recrystallization by heat-treatment after large deformation is common knowledge in metal materials field. In the present study, large deformation of single-crystal silicon bulk at the temperature just below the silicon melting point was demonstrated, and the primary recrystallization of them were studied.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：半導体結晶 高温塑性変形 一次再結晶 シリコン

1. 研究開始当初の背景

"一次再結晶"とは、強い塑性変形を受けた欠陥(転位)密度の高い結晶において、転位の歪エネルギーを解消することを駆動力として、格子欠陥を含まず熱力学的に安定な結晶粒が新たに形成し、周囲の領域を蚕食しながら成長する現象であり、金属材料においては常識となっている現象である。一方、共有結合性の半導体材料であるSi結晶の"再結晶"は、基板と非晶質Siの異層界面の格子不整合を駆動力としたものに関する報告例はあるものの、バルク結晶体での、ましてや一次再結晶の報告例はほとんど無い。その主な原因は、これらの材料においては、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の転位の自己エネルギー)が大きく、強い塑性変形であるプレス変形のみならず、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という認識が、結晶工学や材料科学に従事する多くの研究者のコンセンサスとなっており、かつ高転位密度状態のバルク結晶を得る手法が存在しなかったためである。近年、研究代表者らのグループでは、薄板のSiやGe結晶ウエハを任意の三次元形状に曲げ成型できる高温加圧加工法を開発(Nakajima et al. Nature Materials 4 (2005))し、必要最低限の転位を導入しながら結晶格子面に曲率を付与することにより、X線点集光モノクロメータ等の光学素子を開発した。一方で、これらの研究過程において、条件を選べばSi結晶表面の微細転写加工(局所変形)の可能性や、曲げ加工でも曲率半径が小さな半球状に加工する際、一部が極めて薄く加工されている事実が明らかとなりだした。これらの知見から、Si結晶のプレス成型加工の可能性を着想・探索した結果、Si単結晶で、図1に示すように $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ の立方体に対して、板厚が元の厚さの40%に迫るようなプレス成型加工が融点の極く近傍温度で可能であることを見出した。また、直径3 mm、高さ2 mmの円柱Si単結晶を、下側が平面状、上側が球面状(曲率半径7.5 mm)のグラファイト製金型(ダイ)を用いて高温プレス成型し、プレス前、プレス後および加工温度にて15時間熱処理した試料

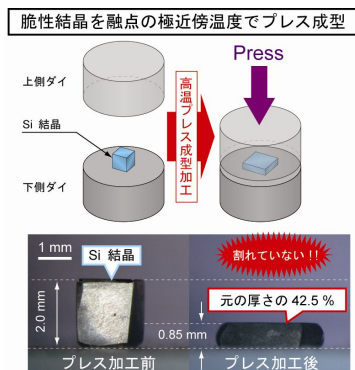


図1. 融点極近傍温度での高温プレス成型加工によるシリコン結晶の板厚変化。

の断面エッチピット像(転位分布)および結晶方位解析像を評価した結果、プレス前には転位の無い単結晶であった結晶が、形状化プレスにより、方位の揺らぎを伴いながら高転位密度のサブグレイン構造を形成し、熱処理によって一次再結晶が起こることを発見した。この発見により初めて、共有結合性半導体結晶における一次再結晶に関する研究への道が拓かれた。

2. 研究の目的

上記のような背景のもと、本研究では、「高密度に転位を導入した共有結合性半導体バルク単結晶における一次再結晶過程を解明する」ことを最終目的とする。このために、以下の2点を本研究の主要課題として設定した。すなわち、

- (1) 室温で容易にへき開破壊に至るシリコン(Si)を、元の厚さの半分以下にまで押潰すことのできる研究代表者が最近発見した高温プレス成型加工(図1)における変形機構を解明する。
- (2) 結晶に高密度に導入された転位の歪場を解消することを駆動力とした一次再結晶過程を解明する。

ことを目的として研究を進めた。

3. 研究の方法

本課題において必須となる、高密度の転位が導入された試料を得るために、図2に模式的に示す高温プレス成型炉を用いた。本炉は高温均熱域を形成する炉体、Siの融点近傍温度にも充分耐えるグラファイト製ダイ、試料とダイおよびヒーターの酸化を防止するための真空チャンパー構造と外部から試料近傍温度を調温するための熱電対、および加圧機構から構成されている。本装置を用い、種々の温度および荷重でプレス変形を施し、転位導入量を制御した。

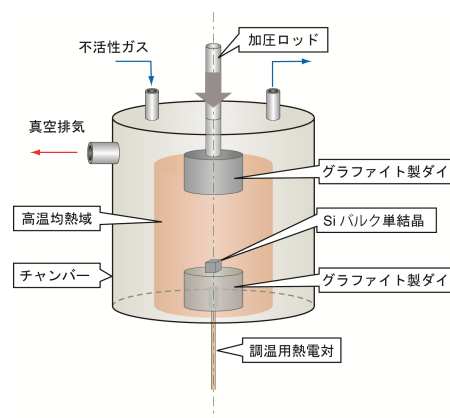


図2. 高温プレス成型炉概念図。

4. 研究成果

成型用の型として上下とも平面および上側のみ球曲面の型を用い、 $\phi 3\text{mm}$ 、 $t 2\text{mm}$ の Si 単結晶を融点 (1414 °C) の極近傍の種々の温度、種々の荷重で成型し、試料縦断面に対して電子線後方散乱法 (SEM-EBSD) による結晶方位解析およびエッチピット法による転位分布解析を進めた。共有結合性の Si 単結晶は、図 3 に示すように、印加荷重に応じて変形が進行する。初期状態で単結晶である試料の結晶方位は、変形の進行とともに大きく変化する (図 4) が、その分布の差異は型形状の違いほど大きくなく (図 5)、圧縮変形特有の結晶構造に応じた転位運動の結果であった。なお、図中の結晶方位は全て ND 方向から評価した場合に変換している。変形後の試料の多くは、動的再結晶により、冷却取出し時点で既に数十ミクロンの微小な多結晶組織を示しており、15 時間の熱処理によって 500 ミクロン以上にまで成長した (図 6 および図 7)。

一方で、高密度に転位を導入した Si の再結晶過程を熱走査過程で検知するために、高温用示差走査熱量計 (DSC) の導入を進めた。ガスフローの工夫により酸素濃度を大幅に低減する装置へと設計改良し、シリコンの酸

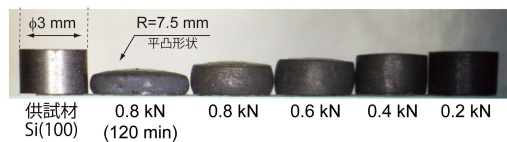


図 3 . 平凸レンズ形状成型における変形量と印加荷重の関係 .

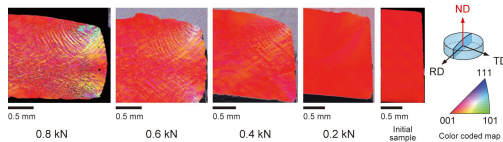


図 4 . 平凸レンズ形状成型における変形の進行と結晶方位の関係 .

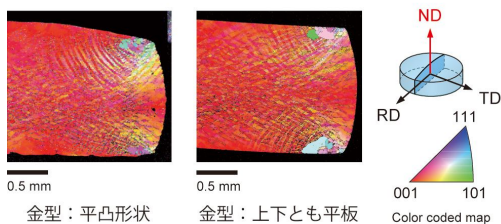


図 5 . 1405 °C において 0.8kN で成型した試料の、金型形状による結晶方位の違い .

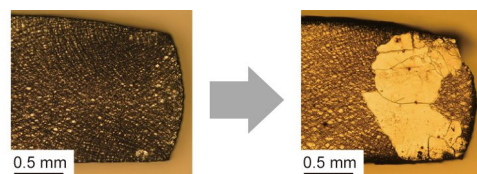


図 6 . 高密度転位組織から熱処理により生じた再結晶組織のエッチピット像 .

化による影響を除外することに成功した。また、上記成型後の試料について DSC 評価を行った結果、20 °C/min、10 °C/min での熱走査過程では再結晶挙動が検出されなかったが、設定温度で保持し続けた場合には再結晶に起因すると考えられる DSC 挙動が検出された。変形量・処理温度に対して潜伏期による整理が本装置により可能となるが、現時点ではそこまで達成できていない。今後継続して調べていく必要がある。

本研究において導入した抵抗加熱式熱間成型装置はヒーター抵抗加熱による使用を基本としているが、試料およびその周囲に対してのパルス通電加熱も可能な装置となっている。このパルス通電下での変形において、シリコンが通常加熱方式では破壊されてしまう 900 °C という低温でも変形可能であることが明らかとなった。

パルス通電下での変形と高温プレス成型とを、赤外透過率、結晶方位分布、転位分布の観点から比較した結果、両プロセスの間に明確な結晶性の差異が認められた。すなわち、パルス通電下での変形においては、高温プレス成型温度よりもかなりの低温で大変形が可能であるにもかかわらず、試料の終状態での転位密度が低い (図 7)。本研究課題の成果を踏まえ、今後、この現象の理解・解明へと進めていきたい。

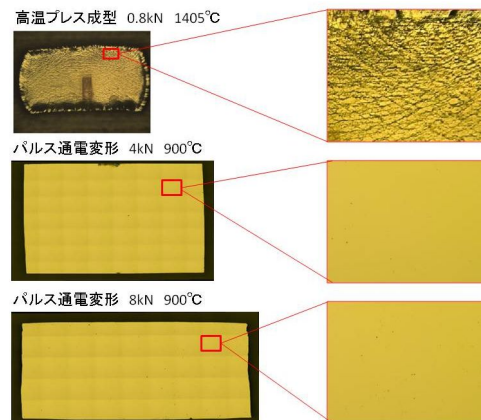


図 7 . エッチピット分布における高温プレス成型とパルス通電成型の結晶性の違い .

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

K. Morishita, K. Nakajima, T. Fujii, and M. Shiinoki, "Near-net shaping of single-crystal silicon for optical lens by one-shot pressing at temperature just below silicon melting point and its demonstration of optical properties", Applied Physics Express, 査読有, 4, 2011, 106501 (3 pages).

DOI : 10.1143/APEX.4.106501

K. Morishita, K. Nakajima, T. Fujii and M. Shiinoki, "Near-net shaping of silicon for optical lens by one-shot pressing at temperature just below silicon melting point and improvement of infrared transmittance by primary recrystallization", Materials Science Forum, 査読有, 783-786, 2014, 2474-2479 (6 pages).

DOI:

10.4028/www.scientific.net/MSF.783-786.2474

森下 浩平, 「半導体を曲げてレンズを作る」, 応用物理, 査読有, 83, 2014, 128-131 (4 pages).

〔学会発表〕(計4件)

森下 浩平, 中嶋 一雄, 藤井 高志, 椎木 正和, 「単結晶シリコンの高温プレス成型による赤外透過レンズへの応用」2011年日本金属学会秋季(第149回)講演大会, 2011年11月7日-9日(沖縄コンベンションセンター)

酒井 道, 八戸 啓, 森下 浩平, 藤井 高志, 中嶋 一雄, 三浦清貴, 平尾一之, 「放電プラズマ焼結装置におけるバルク単結晶の成型現象」, 第73回 応用物理学学術講演会(秋季), 13a-J-1, 2012年9月11日-14日(愛媛大学, 松山大学)

森下 浩平, "Near-net shaping of single-crystal silicon for optical lens by one-shot pressing at temperature just below silicon melting point and its demonstration of optical properties", 第73回 応用物理学学術講演会(秋季), 13p-F3-1, 2012年9月11日-14日(愛媛大学, 松山大学)

K. Morishita, K. Nakajima, T. Fujii and M. Shiinoki, "Near-net shaping of silicon for optical lens by one-shot pressing at temperature just below silicon melting point and improvement of infrared transmittance by primary recrystallization", in International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC2013), Las Vegas, USA, December 2-6 (2013). Invited speaker

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森下 浩平 (MORISHITA Kohei)

研究者番号: 00511875