

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630008

研究課題名(和文) シリコンにおける水素脆性発現の可能性と疲労破壊に対する関与解明への挑戦

研究課題名(英文) A challenge to seek for the effect of hydrogen causing embrittlement and fatigue fracture in silicon

研究代表者

神谷 庄司 (Kamiya, Shoji)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00204628

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、シリコンの結晶すべり変形が水素により促進され、繰返し負荷により転位が集積して疲労破壊に至る事実を、世界に先駆けて直接観察することに成功した。同じレベルの垂直応力に加えて異なるレベルの剪断応力を結晶すべり面に負荷した実験を行った結果、剪断応力が大きい方が疲労寿命が短くなることを確認した。また、疲労破壊後の破面を走査電子顕微鏡により観察した結果、金属材料に見られるストライエーションパターンに類似した模様が見出された。さらに、透過電子顕微鏡により破壊起点近傍に集積した転位群が観察されるに及んで、これまで通説となっていた表面酸化膜腐食起因の仮説を否定するに十分な新しい知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：Fatigue process in silicon was investigated from the view point of its interaction with hydrogen, which revealed that hydrogen enhances crystal slip deformation leading to accumulation of dislocations under cyclic loading to results in fracture.

研究分野：Strength of mechanics

キーワード：水素 結晶すべり促進 疲労寿命低下 ストライエーション 転位集積

## 1. 研究開始当初の背景

それまでは半導体材料として電子的機能性を追求されてきたシリコンを、同じチップの上で機械構造材料としても利用しようとする概念、すなわち微小電子機械システム(以下、MEMS)の概念が確立してから、すでに四半世紀ほどが過ぎた。この間、MEMSはその用途を急拡大し、今日では日常生活のあらゆる場面にMEMSが入り込むユビキタスセンサーネットワーク等の近未来社会の形態が真剣に議論されるに及んでいる。

この次の社会の基盤となるMEMSセンサーを構成する重要な機械材料の一つであるシリコンは、MEMSの勃興期には軽量・高剛性・高強度という特徴を活かすことのできる優れた材料であると認識されていた。しかし一方で、室温でほぼ完全な脆性破壊挙動を示す完全結晶であるにもかかわらず疲労破壊を起こすことが認識されるようになり、今世紀に入ってその疲労寿命が強く懸念される状況となっている。今後センサーネットワークにより安全安心の社会を実現するためには、センサーが計測対象とする事物の信頼性評価以前に、センサー自体の長期信頼性を定量化する必要があることは言うまでもない。このためには、シリコンの疲労挙動とその原因となる劣化機構の解明が焦眉の急である。

## 2. 研究の目的

シリコンの疲労破壊機構は長くにわたって謎のままであった。真空中では疲労破壊が見られず、高湿度環境中で疲労寿命が著しく低下することから、表面の酸化膜に発生する腐食亀裂が原因とする仮説<sup>[1]</sup>(肩付番号は引用文献番号に対応)が一時期まことしやかに流れていた。しかし一方で破壊の原因となる大きさの亀裂が発生し得るほど厚い酸化膜が常温で形成される機構は一般的には説明できず、真相は今再び謎に還っている。

これに対して、研究代表者等は近年、水素ガス中での疲労寿命が湿潤大気中のそれとほぼ変わらない可能性が高いことを世界に先駆けて見出した<sup>[2]</sup>。このことは、水分子を構成する元素のうち、酸素が酸化膜を構成するのではなく、一方の水素がシリコンの結晶自体に強く作用することで疲労破壊に至っている可能性を強く示唆している。

本研究課題は、この全く新しい知見から推測される疲労破壊のシナリオ、すなわち鉄鋼において盛んに研究されている水素と固体材料との干渉がシリコンにおいても発現する可能性、を明らかにすることを目的として実施された。疲労破壊の主因を水素に求める試みは世界初の挑戦であり、これまでとは異なる観点からの疲労機構の解明に期待がかかる。

## 3. 研究の方法

本研究は、水素の有無を含めた異なる条件下での疲労挙動を実験的に把握することにより現象論的に疲労機構を推測する方向と、繰返し負荷により形成される疲労損傷を直接観察する方向との、二方向探索を展開する作戦で進められた。

前者の方向では、異なる環境ガスを試験槽に導入するとともに、結晶のすべり面(シリコンでは{111}面が最も滑りやすいと同時に劈開面の一つでもある)に作用する垂直応力と剪断応力との比が異なる二種類の試験片を作製して、疲労試験を行った。

後者の方向では、疲労破壊後の試験片の破面に対して詳細な走査電子顕微鏡観察を行うとともに、破壊起点から透過電子顕微鏡観察のための薄片を作製し、高倍率での断面観察を行って疲労損傷の状態を詳細に把握することを試みた。

疲労損傷の観察のためには、その損傷自体の寸法が大きく、かつ損傷の蓄積が緩徐で長期にわたるほうが、空間的にも時間的にも観察が容易と考えられる。このため、これまでの試験片の微小化の傾向に意図的に逆らい、あえて図1に示すような大型の試験片(幅6mm、長さ約60mm)を作製した。さらに砥石による研削(ダイシング)で応力集中部を作製することにより初期損傷の大きさをも意図的に拡大し、低負荷で疲労破壊させることでこれまでに見られなかった現象の観察の可能性を最大化することを企図した。

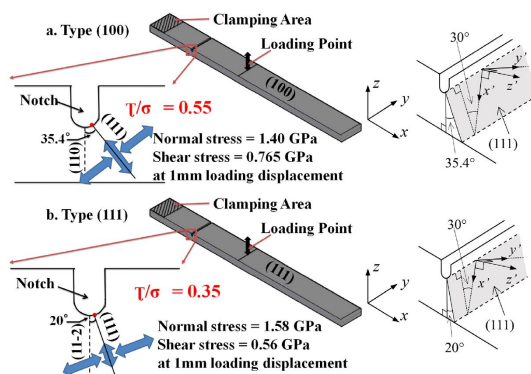


図1 異なる結晶方位により滑り面に作用する垂直応力と剪断応力との比を変えた(100)型と(111)型の二種類の試験片

## 4. 研究成果

まず図2に、異なる環境ガス中での疲労寿命の変化を示す。不活性ガスである窒素はもとより、酸化膜の成長に寄与するはずの酸素ガス中でも疲労寿命は極めて長く、本研究で実施し得た範囲では疲労破壊例が一つも見られなかった。これに対して、湿潤大気中では他の文献で知られる範囲の疲労寿命がここでも得られており、試験片を大型化しても基本的に同様の疲労挙動を示す、すなわちシ

シリコンの疲労破壊は寸法が小さいゆえに発生するものではないことがわかる。

一方、水素ガスを試験槽に導入した場合には、図2中に見られる通り、湿潤大気中とほぼ同程度の疲労寿命を示した。この結果は水素ガス中におけるシリコンの疲労寿命を明確に把握した世界初の成果であり、後述の主な発表論文の[3]として公表されている。

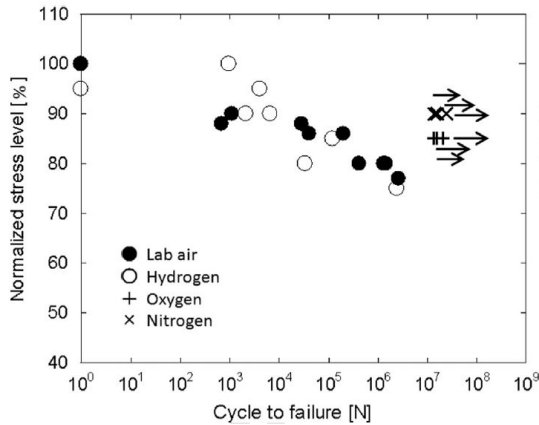


図2 各種環境ガス中での疲労挙動

次の図3には、二種類の試験片から得られた疲労寿命の分布を示した。図3の縦軸は、切欠き先端において滑り面かつ劈開面である{111}面に作用する最大垂直応力を示しているが、同じ垂直応力を印加した際により大きな剪断応力が作用する(100)型試験片の方が疲労寿命が明らかに短いことがわかる。このことは、引張応力により水素が凝集して高圧となり微小な劈開破壊を発生するのではなく、剪断応力により滑り変形が促進されて疲労損傷に至る可能性がより高いことを物語っている。また、どちらの試験片も水素中と湿潤大気中で同様の疲労挙動を示しており、水分子からも供給され得る水素が結晶の滑り変形に關与して疲労破壊に至る可能性を強く示唆している。

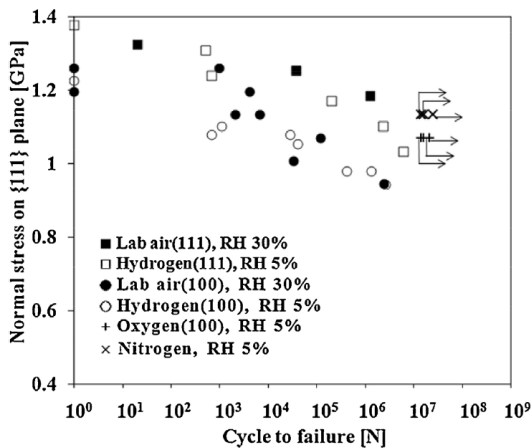


図3 剪断応力の変化と疲労寿命の関係

以上のデータを得た試験片について、破面観察を行ったところ、極めて特徴的なパターンが疲労破壊起点近傍に再現性よく観察された。その一例を図4に示す。図からわかる

通り、金属の疲労破面に特徴的に見られるストライエーションパターンに類似した模様が現れる。この模様は試験片の種類と湿潤大気中/水素中を問わず見られ、シリコンの疲労破壊が本質的には金属材料のそれと同様の結晶すべりの蓄積によるものであることを示唆している。

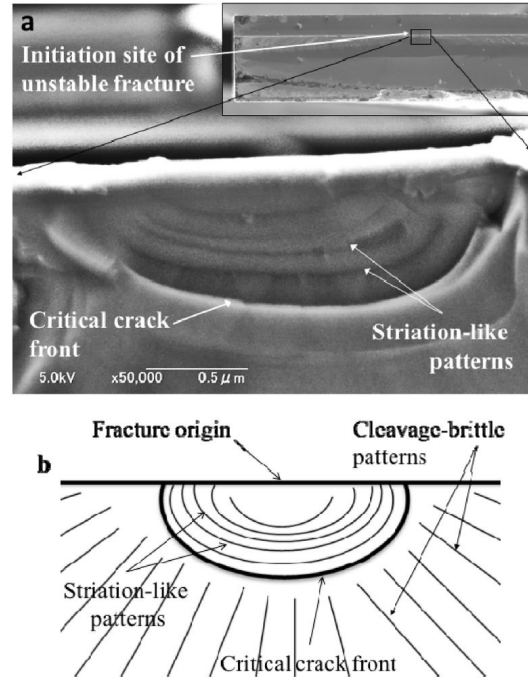


図4 疲労破面に現れた金属材料同様のストライエーションパターン

この試験片破面の中央部から、疲労破壊の起点と思われる箇所を含むよう細心の注意を払って、透過顕微鏡観察用の薄片試料を作製した。次の図5に観察結果を示す通り、疲労破壊起点近傍に明確な転位の集積が見られる。これは世界で初めてシリコンの疲労機構を直接観察することに成功した非常に重要な成果であり、これを境にそれまで正しいと信じられてきた酸化膜に起因する疲労破壊の仮説はついに瓦解したのである。

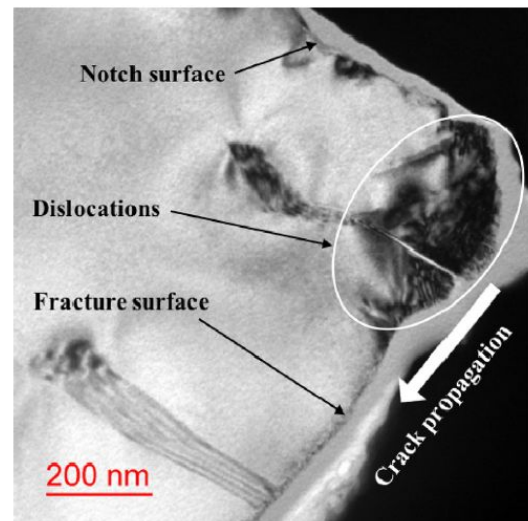


図5 疲労破壊起点における転位集積

以上、本研究は世界に先駆けてシリコンの変形と水素との間に強い干渉が存在することを明らかにし、最もよく知られた材料と認識されていたシリコンの性質に新たな未知の扉が存在することを示す、画期的な成果を得たものと考えられる。その扉から見えた風景である図3～5の成果は、後述の主な発表論文の[4]として公表されている。また、米国の研究グループにより提唱され、一時決定的とされた仮説を覆すに十分な証拠が日本から生まれたことにも、大きな意義を見出すことができる。今後は、本研究で破壊後の結果として観察された結晶欠陥が、水素の存在下でどのように集積するのかを解明することが必要である。すなわち水素の干渉機構を動的に明らかにすることで、水素を含む環境下での疲労寿命の定量的予測が可能になると考えられる。ユビキタスセンサーネットワーク社会がつくる新しい安全安心の暮らしへ向けて、この新たな展開に大きな期待がかかる。

#### <引用文献>

- [1] Muhlstein et al., Acta Materialia, 50 (2002), 3579–3595.  
[2] 平川創, 名古屋工業大学卒業論文(2013).

#### 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 4 件)

- [1] Hayato Izumi, Ryota Mukaiyama, Nobuyuki Shishido, Shoji Kamiya, Effect of hydrogen on the mechanical properties of silicon crystal surface, Proceedings of the ASME 2014 International Technical Conference and Exhibition on Packaging and Integration of Electronic and Photonic Microsystems, (2013), 73324.  
[2] Masatoshi Ogawa, Shoji Kamiya, Hayato Izumi, Yutaka Tokuda, Effect of hydrogen at room temperature on electronic and mechanical properties of dislocations in silicon, Materials Letters, 120 (2014), 236-238.  
[3] Hayato Izumi, Arasu Udhayakumar, Shoji Kamiya, Hydrogen enhanced mechanical fatigue in single crystal silicon Materials Letters, 142 (2015), 130-132.  
[4] Shoji Kamiya, Arasu Udhayakumar, Hayato Izumi, Kozo Koiwa, Shear stress enhanced fatigue damage accumulation in single crystalline silicon under cyclic mechanical loading, Sensors and Actuators A, 244 (2016), 314–323.

[学会発表](計 8 件)

- [1] Hayato Izumi, Ryota Mukaiyama, Nobuyuki

Shishido, Shoji Kamiya, Effect of hydrogen on the mechanical properties of silicon crystal surface, ASME 2013 International Technical Conference and Exhibition on Packaging and Integration of Electronic and Photonic Microsystems (InterPACK 2013), 16th - 18th July, 2013, San Francisco USA.

[2] Arasu Udhayakumar, Hayato Izumi, Shoji Kamiya, Fatigue behavior of silicon wafer under bending load in different environment, JSME Materials and Mechanics Division Conference 2013, 11st - 14th October (2013), Gifu, Japan.

[3] Arasu Udhayakumar, Shoji Kamiya, Hayato Izumi, Nobuyuki Shishido, Fatigue failure and fracture surface analysis of single crystal silicon exposed to oxygen, hydrogen and humid air environment, 41st International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 28th April - 2nd May (2014), San Diego, USA.

[4] Shoji Kamiya, Mechanical fatigue damage accumulation in silicon visualized by electronic defect analysis technique, IEC standard SC47F/WG1, MEMS Standardization Workshop, 24th - 25th June (2014), Geneva, Switzerland. (Invited talk)

[5] 喜多俊文, 泉隼人, 神谷庄司, Vu Le Huy, シリコン単結晶における疲労損傷の集積過程に及ぼす応力比の効果, 2014年度日本機械学会年次大会, 7th - 10th September (2014), Tokyo, Japan.

[6] Arasu Udhayakumar, Hayato Izumi, Kozo Koiwa, Shoji Kamiya, Effect of crystal orientation and environment on fatigue lifetime of single crystal silicon, 6th micro-nano engineering symposium, 20th - 22nd October (2014), Matsue, Japan.

[7] Arasu Udhayakumar, Hayato Izumi, Kozo Koiwa, Shoji Kamiya, Effect of hydrogen on fatigue of silicon with the aid of shear and compressive stress, 64th annual conference of JSME Tokai branch, 13th - 14th March (2015), Kasugai, Japan.

[8] S. Kamiya, A. Udhayakumar, H. Izumi, K. Koiwa, Shear stress with hydrogen, not oxygen, matters to the fatigue lifetime of silicon, 18th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, 21st - 25th June (2015), Anchorage, USA.

[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

神谷庄司 (KAMIYA, Shoji)

名古屋工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：00204628

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：