

# 研究終了報告書

## 「(無機半導体材料の力学特性に及ぼす光環境効果のマルチスケール計測と機能開拓)」

研究期間： 2019年10月～2023年3月

研究者： 中村 篤智

### 1. 研究のねらい

光環境が半導体材料の電気的性質に影響することは広く知られているが、機械的性質への影響についてはほとんど理解されていなかった。研究代表者らは、近年、光環境が半導体結晶の「可塑性」に大きく影響することを発見した。ところが、光環境が無機半導体結晶の「可塑性」に及ぼす影響については発見後間もない現象であるため、その本質的な理解がほとんどなされていない。歴史的に、物質・材料に力が加わった際、どのように形を変えていくのか？どのように破壊するのか？といった基礎的現象の研究は、幅広い学術分野において不可欠な課題になっている。光環境に依存した半導体材料における可塑性の変化については、バンドギャップの存在する多くの半導体・絶縁体材料において生じる可能性があり、これまで構築されてきた物質・材料の塑性変形および破壊のメカニズムを電子・原子レベルのミクロな視点から再考することが期待されている。

しかしながら、この研究をさらに発展させていくに当たって、現状大きな課題が残されている。すなわち、無機化合物半導体結晶の多くにおいて、通常の機械試験機で力学試験を適用可能なミリメートルサイズの大型結晶を得られないことである。そこで、薄基板や薄膜等に対応可能な小型の力学試験システムを構築した上で、光環境の影響を調査する必要がある。半導体における力学的性質に及ぼす光環境の効果は、非常に重要性の高い研究であることから、多数の研究者が研究している状況にある。研究代表者には、他研究者にさきがけて、特徴を系統的に調査・報告し、メカニズムを解明することが期待されている。

そこで本研究では、様々な無機半導体の力学特性に及ぼす光環境の影響を計測するため、ナノスケールの力学試験システムを新たに構築し、光環境の影響を系統的に計測する。この際、一軸変形試験とナノスケール試験との間で、同一材料に対して評価手法による結果の違いを比較することで、評価手法自体の確立も行う。これらを通して、無機半導体の力学特性に光環境が及ぼす影響を体系化するとともに、そのメカニズムの解明を行うことを主目的とする。さらには、塑性変形後の半導体結晶ではバンドギャップが大きく変化することから、この特徴を利用した力学機能開拓についても挑戦する。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

先進材料では従来型の力学試験を適用可能なミリメートルサイズの大型結晶を得られないことが大きな課題となっている。そこで、本さきがけ研究では光環境制御下において薄基板や

薄膜等に対応可能なナノスケールの力学試験システムを新たに開発するとともに、ナノスケールとマクロスケールの実験結果の比較が可能となるように、スケール間の架け橋となる研究を実施してきた。主な成果として以下のものが挙げられる。

光環境制御型のナノインデンテーション試験システムを新たに開発し、転位挙動をナノスケールで調べることに挑戦した。本システムの特徴は、荷重負荷と同時に、光を2方向から圧子直下に定量的に照射できる機構を導入したことである。この際、転位発生荷重(pop-in 応力)以上で、一定荷重を負荷するクリープ試験を実施したこと、ならびに各条件当たり100回以上の系統的な実験を行うことにより、統計的に正確なデータ比較を行った。その結果、いくつか重要な科学的新発見があった。すなわち、転位の生成には光環境が大きく影響しないこと、その一方で転位のすべり運動には光照射が強く影響することが初めて確認された。

また、マクロスケールでの力学試験としては、応力一定のクリープ試験を室温下の半導体結晶の力学試験に世界で初めて適用し、光照射の有無におけるひずみ速度変化の調査を行った。クリープ試験により転位が十分に発達した後に光を照射した場合において、すみやかにすべり変形が停止することが確認された。変形速度の変化から、光照射が転位の運動速度は最大で1000分の1まで低下することが分かった。このように、半導体結晶のマクロスケール室温クリープ試験という、従来では考えられなかった実験手法が成立することを証明し、室温の転位運動における光の効果の抽出に成功した。

さらには、硫化亜鉛結晶においてき裂の進展に光照射がどの程度影響するのかについて調査を行った結果、光の有無でき裂の進展速度が有意に変化することを確認した。このことから、光環境が結晶の塑性に影響するだけでなく、結晶の靱性にも影響することを初めて証明した。

## (2) 詳細

### 研究テーマA「ナノスケールでの光環境制御下における力学特性評価基盤の確立」

先進半導体材料の多くは、大型の結晶を育成することが困難であるため、薄膜もしくは小型の試料として用いられる。また、最近のメタマテリアルなどナノ構造体では、表面積が大きく光が力学特性に影響する余地が大きい。したがって、表面近傍の力学特性に及ぼす光環境の効果を理解することは重要な研究課題である。そこで、従来型のナノインデンテーション試験機に定量的な光環境制御を可能とする改造を施し、従来にない新しい光環境制御型ナノスケール力学試験システムの確立に挑戦した。

図1に本研究で構築したシステム「光インデンテーション試験機」を示す。この装置の特徴として以下の3点が挙げられる。すなわち、①熱源となる光源を試料に隣接しないように、光源を装置外に設置し、光ファイバーを用いて光を試料近傍に持ってきたこと、②光源に光の波長と強度を制御できる装置を利用したこと、③光を2方向から照射することで、試料表面に照射される光が圧子に遮蔽されないこと。これらは従来の研究では一切考慮されておらず、正しく光環境が制御されることなく実験が行われていた。そのため、従来のナノスケールでの光環境効果の理解は必ずしも正確ではない可能性が高い。

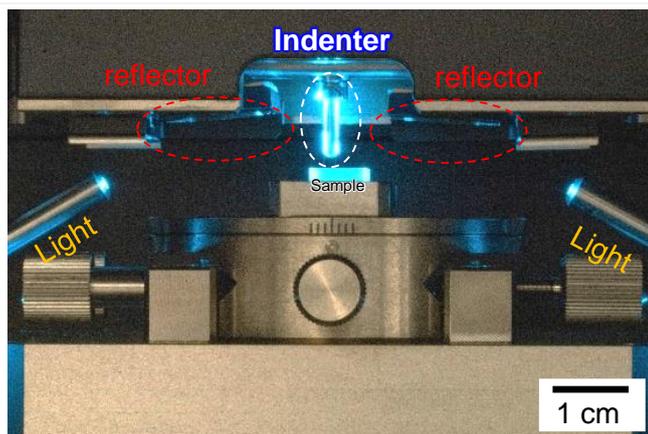


図 1. 光インデンテーション試験装置.

図 2 に本システムを用いて、硫化亜鉛結晶 (001) 面から得られた荷重-変位曲線の一例を示す。これから分かるように、光環境制御下において安定した荷重-変位曲線が得られている。なお、従来、ナノインデンテーション試験では mN レベルの大きな荷重が用いられてきた。一方、研究代表者は、荷重が低い 40 $\mu$ N での試験に成功している。特に光照射がシステム上の他の部分に影響しないように十分配慮したこと、ならびに表面処理に注目し、可能な限りフラットな表面を生成後に試験を行ったことが、低荷重実験の成功に非常に有効であったと考えている。なお、光照射により pop-in 荷重がやや増加する傾向が得られている。これについては、光環境毎に 100 回を越える試験を実施しており、統計データからもそのように解釈できるデータが得られている。また、電子顕微鏡観察から圧子下部から転位が発生していることも確認できた。一方で、転位の生成に関しては、ほぼ理想強度で生じることから、後述の転位のすべり運動ほど、光環境の効果が大きくないことが分かった。

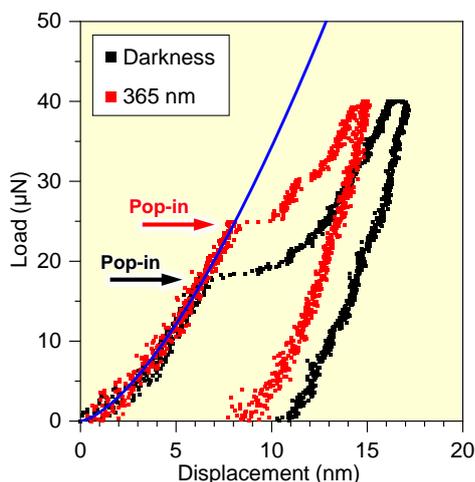


図 2. 光環境制御下で得られた荷重-変位曲線の一例.

図 3 にインデンテーションクリープ試験結果の一例を示す。この試験は、所定の荷重まで負荷した後の、ひずみ速度変化を検出している。なお、安定的なデータを取得するため、1条件

あたり 20 回以上の試験を行い、その平均を図にしている。図 3 から分かるように、インデンテーションクリープにおいては、明確に光環境の効果が抽出できることが分かる。ここで、インデンテーションクリープ試験では、転位のすべり運動が大きく影響することが知られている。つまり、転位運動については、光環境の効果が非常に大きいと言える。

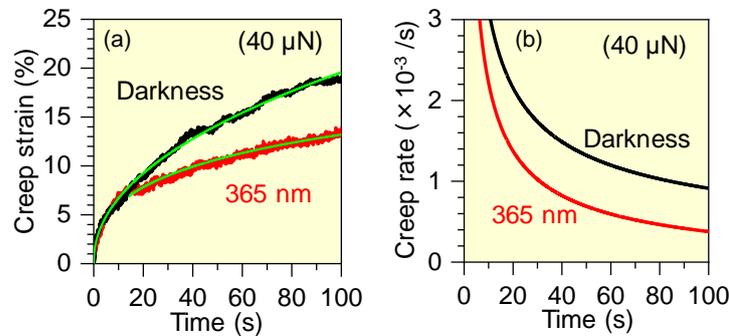


図 3. インデンテーションクリープ試験結果の一例。

#### 研究テーマ B「半導体結晶の室温におけるバルク試料のクリープ試験」

本研究ではミリメートルサイズのバルク硫化亜鉛結晶に対して、室温でクリープ試験が行われた。図 4 に照射光の波長と強さを制御しつつ行われたクリープ試験の結果の一例を示す。いずれも暗室下でクリープ試験を開始し、途中で光を照射したものである。図 4(a)では波長の短い光から順に照射しており、一方図 4(b)では強い光から徐々に弱い光に変えて、クリープ試験を行った。図 4(a)から分かるように、照射光の波長が短い場合は変形がほぼ完全に停止している。一方で、波長が長くなり、490nm ではすべり変形が開始している。これにより、転位の運動を停止させるには一定以上の光子エネルギーが必要であることが分かる。一方、図 4(b)では、照射光の波長を 365nm に固定し、照射光のエネルギーを徐々に低下させていっている。照射光のエネルギーが  $400\mu\text{W}/\text{cm}^2$  もしくは  $40\mu\text{W}/\text{cm}^2$  では転位の運動は停止したままとなっていることが分かる。ここで、 $40\mu\text{W}/\text{cm}^2$  は通常の室内光と比較しても十分に暗く、かなり光が弱い状態にならない限り転位が運動できないことが明らかとなった。

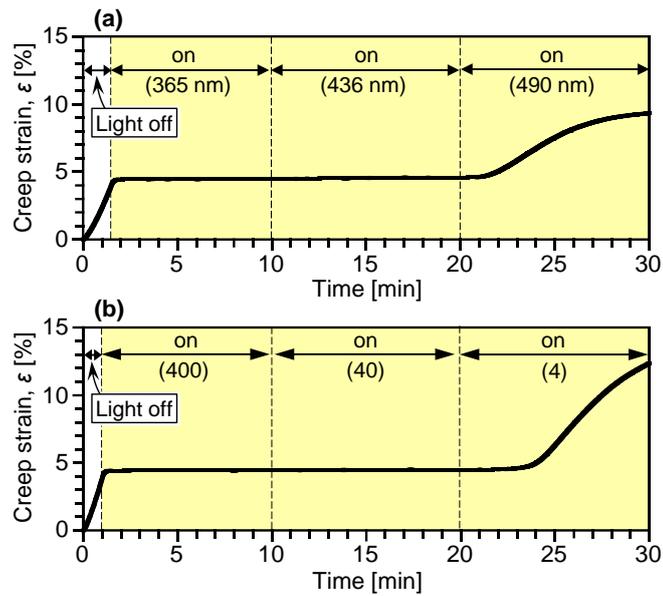


図 4. ZnS 結晶のクリープ試験結果の一例.

次に、図 5 にクリープ試験中に光の ONOFF を繰り返した場合のクリープ試験結果の一例を示す。図 5(a)はクリープひずみの時間依存を、図 5(b)は時間で微分して得られた各時間でのひずみ速度を示している。光を on の状態でクリープ試験を開始した場合、変形がほとんど進行していないことが分かる。光の照射を停止し、完全暗室状態に保持すると、数分の待機時間を経てクリープが開始する。そして、十分に転位組織が発達した後に再度光を照射すると、変形が再び即座に停止することが分かった。さらに、再度光照射を停止すると、数分の待機時間を経てすべり変形を開始した。この実験結果から、転位がすべり運動中であっても、光照射により直ちに運動を停止することが明らかとなった。なお、待機時間の存在は、ZnS 結晶の特性によるものと考えられる。すなわち、ZnS においては燐光特性を有していることが知られている。これは光照射により励起された電子とホールが材料中に一定時間存在することを意味している。つまり、光照射の停止により直ちに転位運動が停止しないのは、光そのものでなく光によって励起されたキャリアが転位の運動に影響していることを意味している。

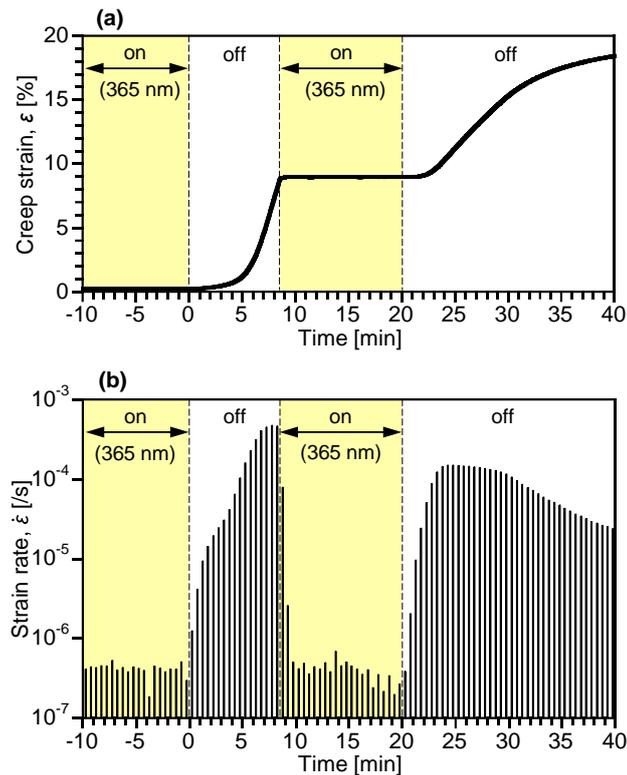


図 5. ZnS 結晶の室温クリープ試験結果の一例。

このように、室温クリープ試験を用いることで、光の変形挙動に及ぼす影響を従来型の機械試験において抽出することに成功した。これまで、化合物半導体において室温で脆性的と考えられていたために、室温クリープ試験が行われた研究結果が存在しなかった。この点で、暗室下の延性的性質を利用した画期的な研究成果と言える。

#### 研究テーマ C「ウルツ鉱型半導体の転位挙動に及ぼす光環境効果」

複数の元素からなる化合物半導体の代表的な構造として、大きく分けると、面心立方格子に近い閃亜鉛鉱型の材料(硫化亜鉛やガリウムヒ素など)と六方最密構造に近いウルツ鉱型の材料(酸化亜鉛や窒化ガリウムなど)の 2 種類がある。ウルツ鉱型の力学特性については、転位の運動を決定するすべり系が特殊であり、閃亜鉛鉱型とは全く異なる特性を持つ可能性がある。そこで、本研究では、代表的なウルツ鉱型材料である酸化亜鉛の(0001)面に沿ったすべり挙動を調査するために、(0001)面から 45 度傾斜させた単結晶基板に対して、前述の光インデンテーション法による実験を適用した。その結果、底面すべり系については、閃亜鉛鉱型の硫化亜鉛と類似した実験結果が得られることが分かった。すなわち、転位の生成には光があまり影響せず、一方で転位のすべり運動には光が強く影響することが明らかとなった。

一方、(0001)面以外のすべり面に沿った転位の運動における光環境効果を調査するために、(0001)面に垂直に光インデンテーション法によるインデンテーション試験を行った。この場合、錐面における転位の挙動と光環境の相互作用を評価できると期待される。その結果、イン

デンデンテーションクリープ変形試験においても、光の影響は小さいことが分かった。そこで、暗闇でインデンテーションを開始し、荷重を負荷した状態で光照射を開始する実験、ならびに光照射下でインデンテーションを開始し、荷重を負荷した状態で光照射を停止する実験を行った。このような光のon/offを利用することで、すべり速度の大きな変化を検出することに成功した。これは、錐面における転位の運動についても光環境の効果が存在することを意味している。

### 3. 今後の展開

#### 1. 半導体の強度特性における電子構造の役割の理解

本研究の最も大きな成果の1つとして、光環境制御下でのナノスケール実験を定量的に実施することが可能になったことが挙げられる。従来知られている以上に弱い光で強度特性が変化することも検出され、多くの人が信じる以上に強度・壊れやすさに光が影響していることが明らかになった。そのため、従来の半導体強度の常識を見直し、一から強度に関する実験をやり直す必要がある。実際、本研究で対象とした光や電子・ホールだけでなく、電界などの外部場が半導体の力学的性質を大きく変化させることが最近注目されている。この点で、本研究は、世界に先駆けて現象を発見、実験手法を確立しており、強度特性における電子構造の理解に非常に大きな役割を果たすことができたと考えている。その一方で、今後、様々な半導体に対して、力学特性の再評価を行っていく必要がある。

#### 2. 国際展開

本研究では、当初より国際連携を見越した研究展開を行っている。研究代表者の、半導体転位に関する知見とマクロスケール力学試験や電子顕微鏡の知識を、ドイツのダルムシュタット工科大学グループのナノインデンテーションに関する知見を融合させ、新しい光インデンテーション法の確立に成功した。さきがけ研究では代表者はもっぱら単結晶の特性評価に集中し、光環境効果の基礎的な理解を主目的に展開した。連携研究の結果、先方の若手研究者も大型予算を獲得することに成功し、さらに連携を深めていくことが可能となった。

### 4. 自己評価

#### 1. 研究目的の達成状況

本研究の当初目的は次の通りである。「ナノスケールの力学試験システムを構築し、光環境が無機半導体の力学特性に及ぼす影響を系統的に評価する。これにより、無機半導体の力学特性に光環境が及ぼす影響を体系化するとともに、そのメカニズムの解明を行うことを目的とする。」

こちらについて、システム構築に成功している点、代表的な構造について特性評価とメカニズム解明を行えた点から十分に達成していると考えている。

#### 2. 研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

研究実施体制として、国際連携が非常に有効に作用したと考えている。自らに不足する考え方を国際的に幅広く求め、信頼できる研究者と協力して研究を完成させていくことができた。研究費については個々の年度でのメに関して融通が利くため効率的に利用することが

できた。また、代表者の異動に際して、大きくスタートアップ支援が行われ、コロナ禍にありながら無理なく研究を継続することが可能になった。

### 3. 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果

半導体は言うまでもなく現代社会において重要な材料である。古くから、結晶の作り方や電氣的性質には注目して研究がなされてきた。一方で、格子欠陥や力学特性については、後回しになってきたように思える。本研究では、ここにスポットを当て、結晶の強度や作業方法の改善に繋がる基礎的な実験研究を世界に先駆けて実施することができた。本研究にて確立した実験手法や新たな発見は幅広い半導体材料の強度改善・不良率低下に大いに寄与していくと思われる。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 19件

1. A. Nakamura, X. Fang, A. Matsubara, E. Tochigi, Y. Oshima, T. Saito, T. Yokoi, Y. Ikuhara, K. Matsunaga, "Photoindentation: A New Route to Understanding Dislocation Behavior in Light," **Nano Letters**, (2021), 5, pp. 1962-1967. \* 責任著者

光環境制御型のナノインデンテーション試験システムを新たに開発し、硫化亜鉛結晶の転位挙動の調査を行った。実施内容は、転位発生挙動を調査するポップイン試験と、転位すべり挙動を調査するインデンテーションクリープ試験である。光環境制御下で、各条件当たり 100 回以上の系統的な実験を行った。その結果、転位の生成には光環境が大きく影響しないこと、その一方で転位のすべり運動には光照射が強く影響することが明らかになった。

2. Y. Oshima, A. Nakamura, K.P.D. Lagerlöf, T. Yokoi, K. Matsunaga, "Room-temperature creep deformation of cubic ZnS crystals under controlled light conditions," **Acta Materialia**, (2020), 195, pp. 690-697. \* 責任著者

光照射がマクロスケールでの転位のすべり運動に及ぼす影響について室温クリープ変形試験を用いて調査した。硫化亜鉛結晶において、光照射によりひずみ速度が約 1/1000 まで低下することが確認された。これは転位が光照射により不動化したものと考えられた。また、光照射を中止したあと、転位が運動を再開するまでに滞留時間が存在した。これにより、光そのものではなく、電子やホールが転位の運動を抑制していることが分かった。

3. T. Zhu, K. Ding, Y. Oshima, A. Amiri, E. Bruder, R.W. Stark, K. Durst, K. Matsunaga, A. Nakamura, X. Fang, "Switching the fracture toughness of single-crystal ZnS using light irradiation," **Applied Physics Letters**, (2021), 118, 154103. \* 責任著者

硫化亜鉛結晶において靱性に光がどの程度影響するのかについて調査を行った。その結果、(001)面の靱性が完全暗黒下は紫外線照射下に比べて約 45% 高いことが分かった。この靱性の増加はクラック先端部の転位遮蔽モデルによって説明できる。つまり、暗室では転位が容易に運動できることで、靱性が向上している。本研究により、光環境を制御することで無機

半導体材料の破壊靱性を制御しうるが見出された。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数:0件(特許公開前のも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 学会発表(招待講演)

本さきがけ研究に関して、期間内に10件の招待講演依頼があり、講演を実施した。うち、7件は国際招待講演である。

2. 受賞

本さきがけ研究に関わる学生を中心に合計9件の受賞(うち5件は国際賞)があった。光環境制御型のナノスケール力学試験は世界的にも他に例がなく、高く評価されている。

3. プレスリリース

本さきがけ研究で開発された、光環境制御型のナノスケール試験の実施に関して、合計15件の報道があった。また、室温クリープ試験についても1件の海外での報道がなされた。

4. ワークショップ開催

本さきがけ研究に絡み、2件の国際シンポジウム、5件のワークショップを開催した。