

ダイヤモンドデバイスの実現に向けた 基板表面作製技術の開発とその原子レベル評価

熊本大学大学院先端科学研究部 准教授 久保田 章亀

1. はじめに

ダイヤモンドは、物質中で一番高い硬度や高い熱伝導率、非常に小さい熱膨張率など、他の半導体材料と比べ、非常に優れた特性を持っていることから、他材料を圧倒的に凌駕する高耐圧、低損失、高速動作等を実現できる究極のパワー半導体デバイス用材料として期待されている。最近になって、産業技術総合研究所の研究グループが、2 インチサイズのダイヤモンド基板の作製に成功するとともに、ダイヤモンドの持つポテンシャルを示すデバイス性能データを報告したことから、ダイヤモンドパワーデバイスを作製するために必要な要素技術に関する研究開発が活発化してきている。今後、ダイヤモンドの持つ物性を十分に生かした良好なデバイスを作製するためには、ダイヤモンドの結晶成長技術やエピタキシャル膜成長技術とともに、デバイスの下地となるダイヤモンド基板を原子レベルで平坦、かつ無擾乱に仕上げる加工技術が必要不可欠である。

一般的なダイヤモンドの加工は、油と微粒ダイヤモンド砥粒を混合したダイヤモンドペーストを鋳鉄定盤にすり込み、高速に回転した鋳鉄定盤にダイヤモンド基板を高圧力で押し付けながら行っている。この方法は、スカ이프研磨と呼ばれている。このスカ이프研磨では、微粒ダイヤモンド砥粒でダイヤモンド基板を共擦りしながら機械的に研磨するとともに、研磨中に発生する摩擦熱によってダイヤモンドのグラファイト化を進めるため、加工後のダイヤモンド表面上には、微小凹凸の残留や加工変質層の形成が避けられない。このほかにも、ダイヤモンドにレーザーを照射することによって局部的に加熱し、ダイヤモンドを構成する炭素を炭酸ガス化して除去するレーザー加工、アルゴンなどのイオンをダイヤモンドに照射することでダイヤモンドを構成する炭素原子を除去するイオンビーム加工によってダイヤモンドの加工が行われている。しかしながら、これらの熱的・物理的な加工法では、加工後のダイヤモンド表面上にダメージや表面荒れによる微小凹凸が残り、高精度なダイヤモンド基板を得ることは難しい。

本研究は、ダイヤモンドデバイスの実現に向けて、新しいダイヤモンドの加工法を提案・開発し、デバイス作製時に必要とされるダメージのない原子レベルで平坦な高品位ダイヤモンド面を創成することを目的としている。この目的を実現するために、乾式（大気）環境下において、研磨定盤表面とダイヤモンド表面間での化学反応（トライボケミカル反応）を効果的に利用した、ダイヤモンドの高エネルギー・高精度加工法を研究・開発する。そして、その加工特性を明らかにするとともに、加工表面の原子レベル観察を行うことによって、加工されたダイヤモンドの最表面原子構造を明らかにする。

2. 紫外光援用研磨法の加工概念

本研究は、ダイヤモンドパワーデバイスの作製を実現するための基盤技術、特に、ダイヤモンドの新しい加工法を提案・開発し、デバイス作製時に必要とされるダメージのない原子レベルで平坦な高品位ダイヤモンド面を創成することを目的としている。この目的を実現するために、光や熱化学反応を効果的に利用した紫外光援用研磨法を提案・開発した¹⁾⁴⁾。図1に装置概念図を示す。本加工装置は、紫外光照射部と除去加工部から構成されている。紫外光照射部と除去加工部は、回転テーブル上に固定された無機酸化物製の研磨定盤の回転軸と対称に配置されている。研磨定盤表面上に紫外光を照射することによって、研磨定盤表面付近の空気中の酸素が紫外光と作用してオゾンや励起状酸素原子となり、それらが研磨定盤表面上の有機汚染物を化学的に分解・除去することで、清浄な研磨定盤表面が得られる。また、同時に、研磨定盤表面上に空気中の水分が吸着しやすくなる。このため、研磨定盤表面とダイヤモンド表面間でのトライボケミカル反応が安定的に進行し、高精度な加工表面が得られる。また、研磨定盤表面とダイヤモンド表面間で生じる摩擦熱によって、二固体間のトライボケミカル反応を飛躍的に促進させることができ、加工能率を大幅に向上させることができる。

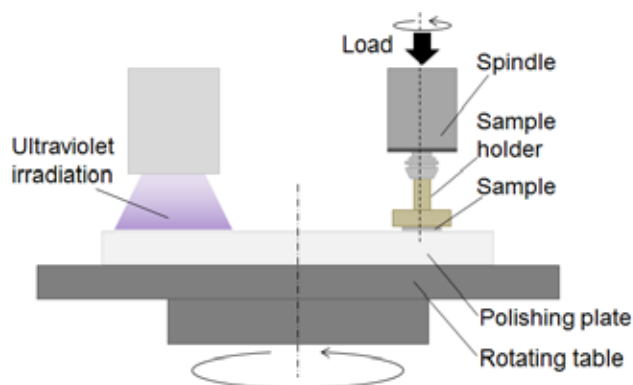


図1 加工装置の概念図

3. 紫外光援用研磨法の加工条件

紫外光援用研磨法によってダイヤモンドの加工を試みた。表1に実験条件を示す。本実験では、研磨定盤として SiO_2 と Al_2O_3 の2種類を用いた。また、ダイヤモンド基板は、住友電気工業株式会社製のスミダイヤI b型(100)、(111)面の試料を用いた。それぞれのサイズは、 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ 、 $2.5\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ である。加工前後の表面形状、表面粗さ、加工レートは、走査型白色干渉顕微鏡、原子間力顕微鏡を用いて測定した。また、紫外光照射の効果を明らかにするために、同一条件で紫外光を照射しないでダイヤモンドを加工し、紫外線照射が加工特性に及ぼす影響を調査した。さらに、加工後の表面を原子レベルで評価するために、球面収差補正走査透過型電子顕微鏡(Cs-corrected-STEM)、電子エネルギー損失分光(EELS)装置、X線光電子分光(XPS)装置を用いて評価した。

表 1 実験条件

Sample	Single crystal diamond (100) Single crystal diamond (111)
Polishing plate	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Load	2 kg
Rotating speed (sample)	1000 rpm
Rotating speed (rotating table)	250 rpm
Process time	1.5 h

4. 実験結果

4.1 研磨定盤の種類がダイヤモンドの加工特性に及ぼす影響

はじめに、研磨定盤として、SiO₂製の定盤を用いた実験結果を示す。図2は、加工前後の単結晶ダイヤモンド表面の走査型白色干渉顕微鏡像（測定領域：72.1 μm × 54.1 μm）である。加工前の表面粗さは、P-V: 38.373 nm, Rms: 7.429 nm, Ra: 5.935 nm であるのに対して、紫外光照射しながら加工した表面の粗さは、P-V: 1.679 nm, Rms: 0.200 nm, Ra: 0.160 nm であり、加工後の表面粗さが加工前の表面粗さと比べ、大幅に改善していることがわかった。つぎに、加工前後の表面凹凸を高分解能で観察するために、原子間力顕微鏡を用いて加工前後の表面を測定した。図3は、加工前後のダイヤモンド表面の原子間力顕微鏡像である。測定領域は、1 μm × 1 μm である。加工前の表面粗さは、P-V: 7.127 nm, Rms: 1.289 nm, Ra: 1.047 nm であるのに対して、加工後の表面粗さは、P-V: 1.741 nm, Rms: 0.097 nm, Ra: 0.075 nm であった。加工前の表面に見られるスクライブ研磨に起因する表面凹凸が、紫外光援用研磨法によって完全に除去され、原子レベルで平滑化されていることが確認できた。

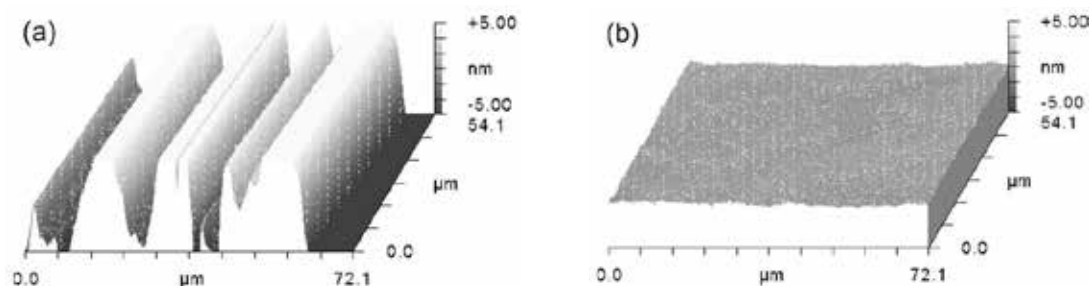


図2 加工前後のダイヤモンド表面の走査型白色干渉顕微鏡像
 (a) 加工前表面 (P-V: 38.373 nm, Rms: 7.429 nm, Ra: 5.935 nm)
 (b) 加工後表面 (P-V: 1.679 nm, Rms: 0.200 nm, Ra: 0.160 nm)

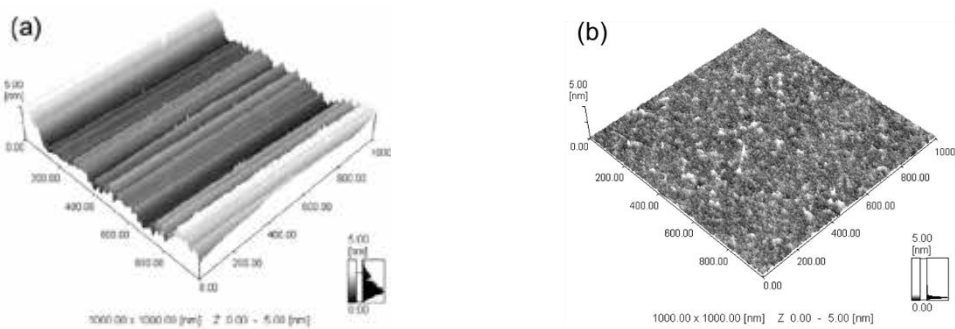


図3 加工前後のダイヤモンド表面の原子間力顕微鏡像

(a) 加工前表面 (P-V : 7.127 nm, Rms : 1.289 nm, Ra : 1.047 nm)

(b) 加工後表面 (P-V : 1.741 nm, Rms : 0.097 nm, Ra : 0.075 nm)

上記と同様に、 Al_2O_3 製の研磨定盤を用いた加工実験も行った。その結果、加工精度については、 SiO_2 定盤を使用したときと同様に原子レベルで平滑なダイヤモンド表面を得ることができた。得られたダイヤモンドの表面粗さは、これまでに研究を進めてきた過酸化水素水中で遷移金属触媒の表面近傍に生成される OH ラジカルを利用した仕上げ研磨法⁵⁾⁹⁾で得られるダイヤモンドの表面粗さと同等レベルであり、紫外光援用研磨法によっても、十分高い精度のダイヤモンドの研磨が実現できることがわかった。

加工能率については、 Al_2O_3 製の研磨定盤を用いた場合は、 237.5 nm/h 、 SiO_2 製の研磨定盤を用いた場合は、 130 nm/h であった。これは、定盤のモース硬度は、 Al_2O_3 が 9 であるのに対して、 SiO_2 は 7 であること、ダイヤモンドの加工中に発生する摩擦熱が大きく異なることなどが影響していると考えられる。

4.2 紫外光照射の有無がダイヤモンドの加工特性に及ぼす影響

ダイヤモンドの加工における紫外光照射の効果を明らかにするために、同一研磨条件下で紫外光を照射した場合と紫外光照射しなかった場合のダイヤモンドの加工特性（加工能率と加工精度）を比較・評価した。研磨定盤には、 SiO_2 を用いた。その結果、紫外光照射しながら研磨したときの加工速度が 130 nm/h であるのに対して、紫外光を照射せずに研磨したときの加工速度が 11 nm/h であることがわかった。この結果から、紫外光を照射しながら加工することによって、加工能率が向上することがわかった。また、紫外光を照射せずに加工したときの加工前後のダイヤモンド表面の走査型白色干渉顕微鏡像を図 4 に示す。

加工前の表面粗さは、P-V: 32.146 nm 、Rms: 7.064 nm 、Ra: 5.608 nm であるのに対して、紫外光照射せず加工した表面の粗さは、P-V: 13.664 nm 、Rms: 2.041 nm 、Ra: 1.562 nm であり、加工前の表面凹凸の大きさが減少し、表面凹凸の改善が見られた。これは、研磨中に研磨定盤表面が磨耗され、清浄な表面が表出し、高い親水性を示すとともに、研磨定盤とダイヤモンドが接触する際に生じる摩擦熱によって、研磨定盤表面とダイヤモンド表面の二個体間の化学的作用が促進したためと考えられる。しかしながら、表面粗さは、紫

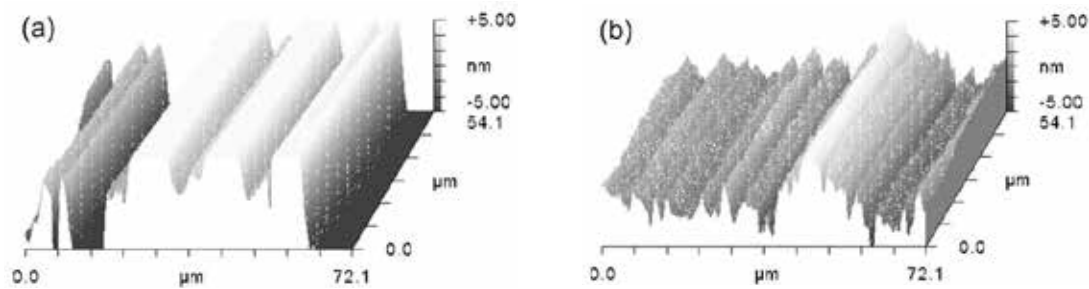


図4 加工前後のダイヤモンド表面の原子間力顕微鏡像

(a) 加工前表面 (P-V: 32.146 nm, Rms: 7.064 nm, Ra: 5.608 nm)

(b) 加工後表面 (P-V: 13.664 nm, Rms: 2.041 nm, Ra: 1.562 nm)

外光を照射しながら研磨したときほどの改善は見られなかった (図 2(b)との比較) . これは、研磨定盤表面上の化学的結合状態の違い (研磨定盤上に表出する水酸基) が、加工特性に大きく影響を及ぼしているためと推察している.

4.3 紫外光援用研磨によるダイヤモンド(111)基板の加工特性

紫外光援用研磨によって、特に研磨が困難なダイヤモンド(111)基板の平坦化も試みた. 研磨定盤には、 Al_2O_3 製定盤を用いた. 実験パラメータは、表 1 と同様である. 図 5 は、加工前後の基板全面の測定結果 (slope 像) である. 6 時間の紫外光援用研磨によって、(111) 基板の表面平坦化は確認できた. しかしながら、全面平坦化には至らなかった. これは、加工前の凹凸形状が非常に大きかったためであり、紫外光援用研磨を行う前にあらかじめ表面凹凸形状を低減させておけば、全面平坦化も可能であることがうかがえる.

つぎに、図 6 は、加工前後の $72\ \mu\text{m} \times 54\ \mu\text{m}$ の領域におけるダイヤモンド(111)基板の形状像である. 加工前の表面粗さが、PV: 125.183 nm, RMS: 30.621 nm, Ra: 26.164 nm, 加工後の表面粗さが、PV: 13.499 nm, RMS: 0.512 nm, Ra: 0.371 nm であった. 加工時間をさらに延長すれば、ダイヤモンド(111)面のさらなる表面粗さの改善も期待できる可能性を示すことができた.

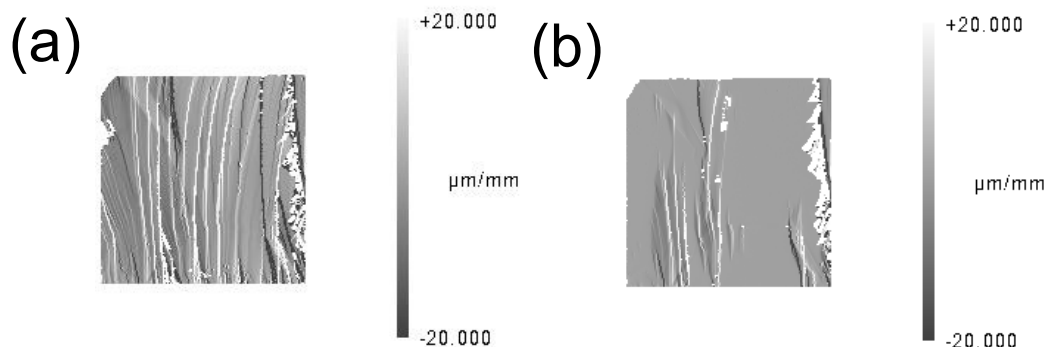


図5 紫外光援用研磨前後のダイヤモンド(111)基板の Slope 像

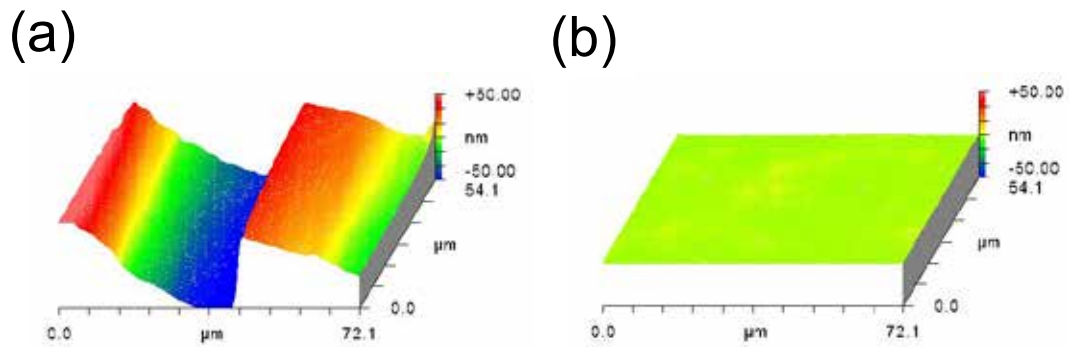


図6 紫外光援用研磨前後のダイヤモンド(111)基板の表面粗さ

4.4 加工表面の原子レベルでの評価

紫外光援用研磨によって得られたダイヤモンド(100)表面上の結晶性や化学結合状態を評価するために、Cs-corrected-STEM, EELS, XPS 装置を用いて評価した。評価したサンプルは、 Al_2O_3 定盤を用いて紫外光援用研磨したダイヤモンド(100)面である。図7は、紫外光援用研磨で得られたダイヤモンド表面の TEM 像である。ダイヤモンドの最表面に対して保護膜として金蒸着を行っている。ダイヤモンド表面と金蒸着膜との界面付近を見ると、原子レベルで平坦なダイヤモンド表面が形成されていることがわかる。これは、図

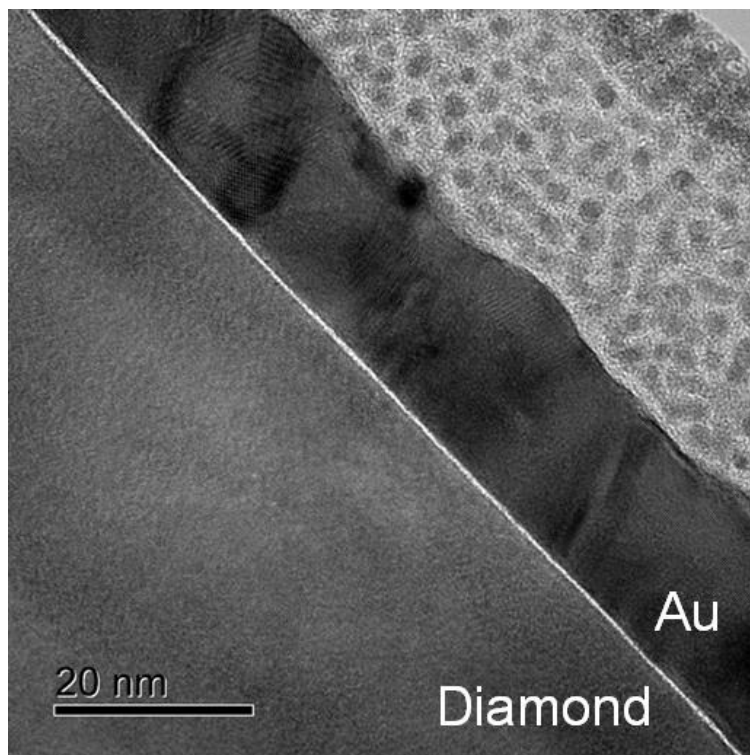


図7 紫外光援用研磨したダイヤモンド(100)面の TEM 像

3(b)の結果を裏付けるものである。しかしながら、ダイヤモンド表面と金蒸着膜の界面付近には、厚み 1nm 以下の均一な膜構造（図 7 中の白い領域）が認められた。図 8 は、ダイヤモンド表面と金蒸着膜の界面付近の STEM-ABF(Annular Bright field)像である。左側がダイヤモンドであり、右側は金蒸着膜である。図の左側においては、ダイヤモンドの原子列が認められるものの、ダイヤモンドと金蒸着膜の間には、1nm 以下の厚みを持つ非晶質らしき層が一様に認められた。

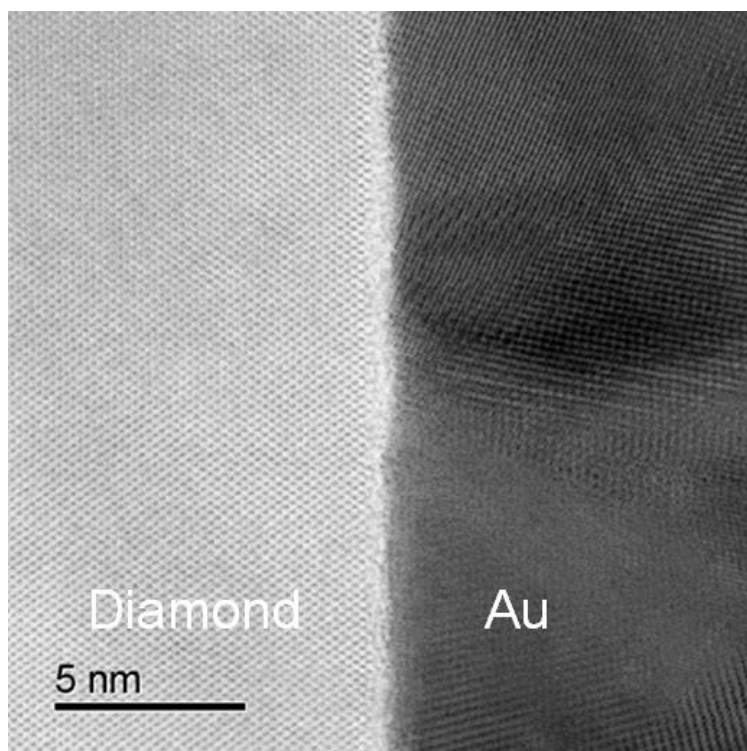


図 8 研磨したダイヤモンド(100)面/Au 膜の STEM-ABF 像

この層がどのような構造を有しているのかを明らかにするために、EELS（電子エネルギー損失分光）検出器を用いて評価した。その結果を図 9、図 10 にそれぞれ示す。評価においては、図 9 に示すように、ダイヤモンド基板側から金蒸着膜に至る線上 26 点を分析した。図 10 は、EELS による線分析の結果を示したものである。280~320 eV 付近には、C の K エッジが認められ、そのなかで、285~287 eV 付近に現れるピークは C-C 結合の π^* 成分、287 eV 以降に表れるピークは、C-C 結合の σ^* ピークであり、それぞれ C の sp^2 結合、 sp^3 結合に起因するものである。ダイヤモンド基板内部では π^* ピークは認められず、 sp^3 結合を呈していることが認められる。また、1 nm 以下の厚みを持つ非晶質らしき層の位置においては、 π^* ピークのエネルギーの位置に若干の盛り上がりが認められたものの、 sp^2 結合の存在を特定するまでには至らなかった。このため、ダイヤモンドの極表面の化学結合状態を明らかにするために、XPS 装置を用いてダイヤモンド表面の分析を行った。

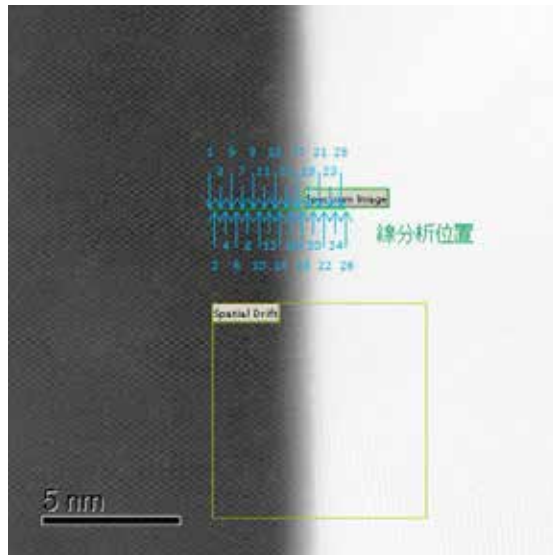


図9 EELSによる線分析の領域 (26点)

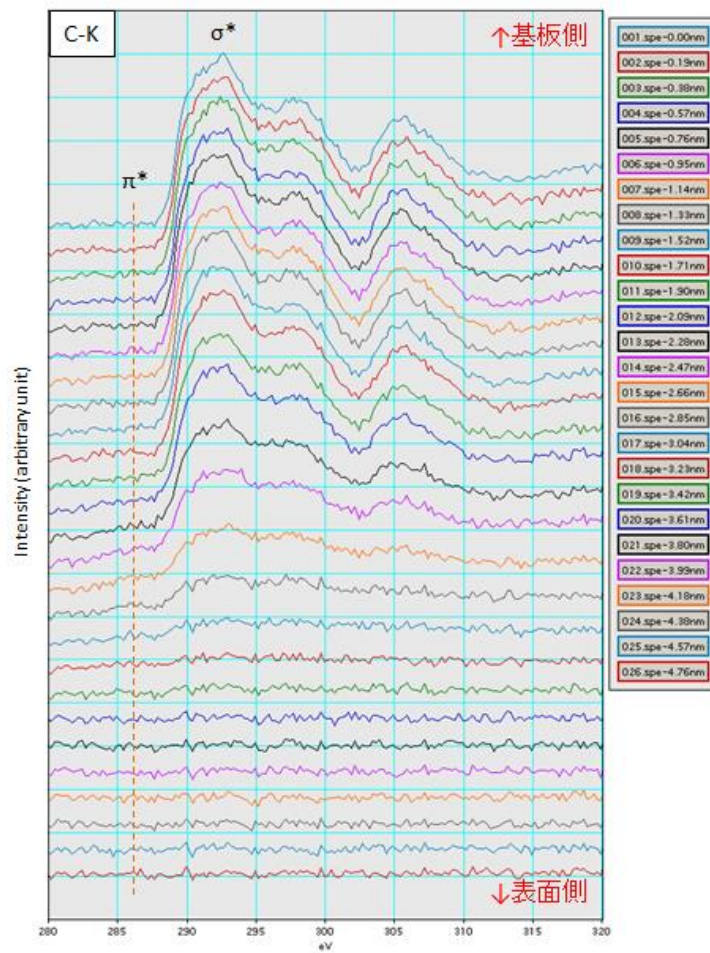


図10 EELSによるダイヤモンド/Au膜付近の線分析結果

図 11 は、加工後のダイヤモンド表面の C1s の XPS スペクトルである。加工後の XPS スペクトルには、 sp^2 結合に起因するピークが残存していること、加工前のダイヤモンド表面の XPS スペクトルと比較して、 $C=O$ 結合に起因するスペクトルピークの大きさが増加していることがわかった。また、ダイヤモンドと金蒸着膜の間に存在する 1 nm 以下の領域が sp^2 結合を有するものと仮定して、 sp^2/sp^3 の強度比から理論式をもとに膜厚を算出すると実測値（ ~ 1 nm）とほぼ一致していることがわかった。このことから、紫外光援用研磨後のダイヤモンド表面上には、 sp^2 結合が多いグラファイト的な構造が深さ方向に 1 nm 以下で均一に存在している可能性が高いことがわかった。これは、研磨時において、トライボケミカル反応によって生成された層がそのまま加工表面上に残存していた可能性を示唆するものである。

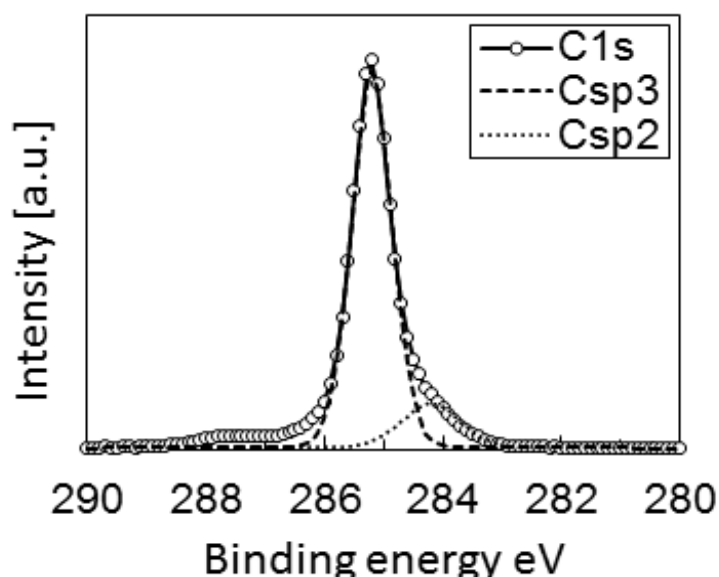


図 11 加工表面の XPS スペクトル

5. まとめ

ダイヤモンドデバイスの実現に向けて、新しいダイヤモンドの加工法として、紫外光援用研磨法を提案し、その加工特性を実験的に検証した。そして、デバイス作製時に必要とされるダメージのない原子レベルで平坦な高品位ダイヤモンド面を創成できる可能性について、さまざまな計測機器を用いて明らかにした。

今後は、加工したダイヤモンド表面上に残存する 1 nm 以下の均一に形成された膜の効率的な除去方法を検討し、大気環境下において研磨剤を用いずに高能率に原子レベルで平坦なダイヤモンド表面の作製を実現する。加えて、ダイヤモンドの加工能率の更なる向上を実現するために、オゾンガスを援用した研磨法の開発に取り組む。

謝 辞

本研究は、JFE21 世紀財団の研究助成を受けたものです。また、ダイヤモンド表面の STEM 観察, EELS 測定においては、JFE テクノリサーチ株式会社にご協力いただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 田北隆浩ほか, 2013 年度精密工学会春季大会学術講演会学術論文集, 215-216.
- 2) 田北隆浩ほか, 2014 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集 265-266.
- 3) 久保田章亀ほか, 2015 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集 1065-1066.
- 4) 久保田章亀ほか, 2015 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集 715-716.
- 5) Akihisa Kubota, Shin Nagae, Mutsumi Touge, Improvement of material removal rate of single-crystal diamond by polishing using H₂O₂ solution, *Diamond and related materials*, **70** (2016) 39-45.
- 6) Akihisa Kubota, Shuya Motoyama, Mutsumi Touge, Surface smoothing of a polycrystalline diamond using an iron plate-H₂O₂ chemical reaction, *Diamond and related materials*, **69** (2016) 96-101.
- 7) Akihisa Kubota, Shuya Motoyama and Mutsumi Touge, Development of an ultra-finishing technique for single-crystal diamond substrate utilizing an iron tool in H₂O₂ solution, *Diamond and related materials*, **64** (2016) 177-183.
- 8) Akihisa Kubota, Shin Nagae, Shuya Motoyama and Mutsumi Touge, Two-step polishing technique for single crystal diamond (100) substrate utilizing a chemical reaction with iron plate, *Diamond and related materials*, **60** (2015) 75-80.
- 9) Akihisa Kubota, Sakae Fukuyama, Yuya Ichimori and Mutsumi Touge: Surface Smoothing of Single Crystal Diamond (100) Substrate by Polishing Technique, *Diamond and related materials* **24** (2012), 59-62.