

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14179

研究課題名(和文) 終端構造制御を利用したダイヤモンド表面の超精密研磨技術の開発

研究課題名(英文) Development of ultra-precision polishing method of diamond surface by use of surface termination and/or structure control.

研究代表者

光田 好孝 (Mitsuda, Yoshitaka)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：20212235

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)：F終端ダイヤモンド表面では、第1層C原子のC-C結合の電子がF側へ偏在するためC-C結合の切断が容易になるという発想に基づき、研磨環境においてF終端構造を連続的に実現し超精密研磨技術の開発することを目指した。

超高真空環境においては、ダイヤモンド表面をH、O、F終端構造あるいは無終端の緩和構造に変化させることに成功した。一方、常圧の研磨環境において、酸等の化学処理を用いたこれらの表面構造の実現を試みたが、想定していたF原子への終端元素の交換反応を研究期間内に見いだすことができなかった。以上から、当初の発想の可能性を判断するまでには至っていないものの、継続的に確認をする価値はあると考えられる。

研究成果の概要(英文)： We aimed to develop ultra-precision polishing technology of diamond by the realization of F-terminated surface structure in the polishing environment. It was on the basis of the concept that it could be easy to cut the C-C bond of the first layer C atoms of the F-terminated diamond, because the electron of the C-C bonds is segregated to the F side.

In the ultra-high vacuum environment, we succeeded in changing the diamond surface to H, O, F termination structure or relaxation structure without termination atoms. On the other hand, unfortunately, in an atmospheric polishing environment, we were unable to find out the exchange reaction of the terminal element to the expected F atom by the chemical treatment such as acid within the research period. From the above, although it is not possible to judge the possibility of the original idea, it is considered to be worth checking continuously.

研究分野：無機プラズマ合成

キーワード：ダイヤモンド CVD合成 表面終端構造 表面研磨 欠陥

1. 研究開始当初の背景

近年、パワーデバイス用半導体材料として SiC や GaN が脚光を浴び、高機能・高性能デバイスの研究が進められ、SiC については産業化されてきている。この流れの中で、SiC の物性を凌駕し究極の半導体材料としてダイヤモンドがある。ダイヤモンドに関して、80 年代に気相合成技術が確立され、90 年代にはヘテロエピタキシャル技術が開発されてきた。しかし、SiC と比較すると、ウエハとしての結晶性や平坦性を持つ大型ダイヤモンド結晶が実現していないのが現状である。

ダイヤモンドウエハが実現していない要因として、1)大型気相成長が困難である、2)結晶中欠陥密度が高い、3)ウエハ加工技術が未確立であるなどがある。1項に関しては、現在、10mm 角のエピタキシャル膜 3×3 個をモザイク状に気相接合した結晶が作られ、ベンチャー企業により販売されるようになってきている[1]。2項の欠陥密度は未だ高いままではあるが、SiC においても欠陥密度が高い状態でのデバイス化が実現されており、この課題はデバイス構造設計により回避できる可能性がある。3項のうち表面研磨については、研究が端緒についたばかりであり、未だ明確な方法論が確立していないのが現状である。1インチ程度のウエハにおいて行われている研磨ですら、摩擦抵抗が大きく長時間を要し、未だ平均粗さ Ra が 2nm 程度と大きい。

2. 研究の目的

通常の半導体ウエハの研磨は、ダイヤモンド砥粒を用いたスカイフ研磨を行った後、化学機械研磨 (CMP) と呼ばれる手法を用いて行われている。ダイヤモンドの場合、2インチを超える大型ウエハになるとスカイフ研磨時の摩擦抵抗が高く、現状の研磨装置では研磨が困難となる。また、他の半導体材料と異なり化学的に非常に安定であるため、CMP が可能であるかどうかについては明確ではない。

そこで、本研究では、ダイヤモンド表面の化学吸着種を変化させることにより、CMP の実現を目指す。表面 C 原子と強固に結合するハロゲンのような元素を用いれば、最表面 C 原子と第 2 層の C 原子との結合が弱まるため、表面への剪断応力下での研磨が可能となると考えられる。これにより、ダイヤモンドの超精密研磨技術の確立を目指す。

3. 研究の方法

試料として CVD 合成されたダイヤモンド (100) 単結晶 (自立膜) 比較試料として Si ウエハ上に堆積されたダイヤモンド多結晶

膜を用いて、1)ダイヤモンド表面構造の制御と決定、2)ダイヤモンド表面の力学的評価、3)ダイヤモンドの研磨の3段階の研究を行う予定であった。

1)では、超高真空下における各種ガスへ加熱ダイヤモンド結晶を暴露することにより、ダイヤモンド表面の終端元素を置換する。この点については、既存の研究成果[2,3]を利用して、研磨を施すダイヤモンド結晶表面に均一な処理を行う。

2)では、終端構造が異なるダイヤモンド (100) 単結晶に関して、極表面の力学的評価として、表面弾性、表面摩擦測定を、ナノインデントを利用して測定する。終端構造変化は原子 1~2 層程度であるため、表面硬度測定を行っても変化を確認できないと思われるため、10nm 程度の深さまで圧子を押すことにより表面弾性現象のみを測定する。また、ナノインデントのナノスクラッチ機構を利用して 100nm 長のスクラッチを行い表面摩擦抵抗の測定を試みる。

3)を行う前に、表面終端元素を可変する簡便な方法を開発する必要がある。有機化学反応を利用し、研磨装置の破損や腐食を避けるための研磨液の pH 等を考慮し、終端構造を H から O へ、O から F へと変化させる有機化学反応 (液相反応) によるダイヤモンド表面改質方法を検討する。この表面改質方法により、再構成表面から表面原子の剥離が容易な終端元素表面へと連続的にダイヤモンド表面を再生可能とする研磨液および研磨剤を検討する。これらの研磨液と研磨剤を用いて、現有の自動研磨機によりダイヤモンドの研磨を行う。

4. 研究成果

(1) 超高真空環境下におけるダイヤモンド表面の終端構造制御

試料として CVD 合成されたダイヤモンド (100) 単結晶 (自立膜) 比較試料として Si ウエハ上に堆積されたダイヤモンド多結晶膜を用いて、超高真空環境において終端構造制御を試みた。

ダイヤモンド表面の終端元素を、単結晶ならびに多結晶のいずれにおいても、H や O、あるいは無終端の緩和構造に変化させることを実現した。酸洗浄後の試料表面を 1400 まで加熱することにより、全ての終端元素を脱離させ、無終端の表面緩和構造が得られる。1000 に加熱した無終端の表面に、D₂ 分子を吹き付けることにより、D 終端構造が得られる。この D 終端構造は、1400 までの昇温加熱により D₂ 分子が脱離して無終端表面に可逆的に回復する。また、600 に加熱した無終端の表面に、O₂ 分子を吹き付けることにより、O 終端構造が得られる。この O 終端構造は、950 の高温加熱により CO 分子が脱離し

無終端表面に回復するが、部分的に O が残存している可能性がある。完全な無終端表面への回復には、1000 に加熱した O 終端構造の表面に、D₂ 分子を吹き付けて一旦 D 終端構造とした後、1400 までの昇温加熱により D₂ 分子が脱離させる必要がある。

一方、800 に加熱した無終端の表面に、XeF₂ 分子を吹き付けることにより、F 終端構造が得られる。この F 終端構造は、高温加熱を行っても脱離するガス種が確認されず、予想通り F 原子は強固に最表面 C 原子に結合している。この場合も、O 終端表面の場合と同じく、1000 に加熱した F 終端構造の表面に、D₂ 分子を吹き付けて F と D の交換反応を起こさせて一旦 D 終端構造とした後、1400 までの昇温加熱により D₂ 分子が脱離させることにより、完全な無終端表面へ回復する。

(2) 終端構造によるダイヤモンド表面の摩擦抵抗変化

ダイヤモンド(100)単結晶の H 終端表面、O 終端表面、および無終端の緩和構造の 3 種類の試料に関して、ナノインデントを利用してナノレベルの表面弾性ならびに表面摩擦係数の測定を試みた。

ダイヤモンド(100)単結晶試料は、オフ角を付けた種結晶の上に高速ステップフロー成長により作製されているため、種結晶のオフ角がそのまま残り、ステップ状の表面を持っている。このため、試料表面の平坦度が低く、精度のある力学特性の測定は困難であった。

このため、購入直後の単結晶表面に対して、平均粒径 5 μm のダイヤモンド砥粒を用いて低負荷研磨を実施した上で、H 終端、O 終端、無終端緩和構造の 3 種類の表面のナノレベルの力学特性の測定を、ナノインデントを利用して試みた。購入直後の単結晶表面のステップに対して水平方向ならびに垂直方向の両者について測定を行ったが、終端構造による摩擦係数の差も結晶方位による摩擦係数の差も確認できなかった。100nm 長のナノスクラッチ試験が可能なレベルの表面平坦性が確保できていないことが、原因と考えられる。

(3) 常圧環境における有機化学反応を応用したダイヤモンド表面改質

ハロゲン終端構造を利用したダイヤモンド表面の研磨を実現するためには、ハロゲン終端構造を研磨環境すなわち常温常圧環境において連続的に行わなければならない。この F 終端構造を常温常圧にて実現するために、H 終端、O 終端の 2 種類を出発表面として、各種の薬品を用いた化学処理を試みた。研磨後のダイヤモンド表面は、水中で研磨されて

いることから、C-C 結合が切断された後に水中で H または O 終端となると考えられる。このため、無終端再構成表面は熱力学的に安定な状態であるため、反応性が乏しいことも考慮して、対象から除外した。

F₂ ガス分子は結合エネルギーが小さいため、300 程度の加熱や紫外線照射により容易に F ラジカルとなり、有機化合物の末端 H を F に置換することが知られている。研磨環境においては F₂ ガスを用いることは不可能であるため、緩衝フッ酸、フッ化アンモニウム水溶液を用いて、溶液温度を変数(常温~80)として H 終端表面の終端 H の F への置換を試みた。処理後の表面の元素分析したところ、ごく微量の F が表面に確認された。王水や濃硝酸濃硫酸の混酸により、ダイヤモンド単結晶を煮沸洗浄した場合にも、Cl、N、S がごく微量に検出され、用いた酸が表面に物理吸着することが知られている。したがって、検出された F も、用いた薬品の残留程度であると推測される。

そこで、有機化学反応に置いて用いられる、F ラジカルを容易に発生可能な市販の求電子的フッ素化剤を利用して、同様に、H 終端表面の終端 H の F への置換を試みた。処理後の表面の元素分析結果から、終端 H の一部は F に置換されていると推測された。厳密には、終端 F は熱脱離しないため、被覆率を正確に求めることはできないが、C スペクトルに対する F スペクトルの分析強度から F 被覆率は低いと推定される。反応性が低いため、F への置換反応は長時間を要するか、または、部分置換後に飽和するかの、どちらかであると考えられる。

同様に、O 終端表面についても、緩衝フッ酸、フッ化アンモニウム水溶液、市販の求電子的フッ素化剤、求核的フッ素化剤を用いて、終端 O の F への置換を試みた。処理後の表面の元素分析結果から、ごく微量の F 原子が表面に確認されたが、用いた薬品の残留程度と推測され、試料表面にほとんど F 置換が起っていないかった。

用いた市販のフッ素化剤は数種類であるため、他のフッ素化剤を利用することにより終端元素の F 置換の可能性は残されているが、研究期間内には、常圧環境における化学反応を利用したダイヤモンド表面の F 終端構造を実現することはできなかった。このため、最終目標であるダイヤモンドの超精密研磨を実施する段階へ至らなかった。

(4) 結論

超高真空環境においては、ダイヤモンド表面を H、O、F 終端構造あるいは無終端の緩和構造に変化させることに成功した。一方、常圧の研磨環境において、酸等の化学処理を用いたこれらの表面構造の実現を試みたが、想定していた F 原子への終端元

素の交換反応を研究期間内に見いだすことができなかった。

以上から、当初の発想の可能性を判断するまでには至っていないものの、継続的に確認をする価値はあると考えられる。

参考文献

[1] EDP 社ホームページ

<http://www.d-edp.jp/>

[2] T. Yamada, et. al, Mol. Phys., 76 (1991)
p. 887-908.

[3] 新沢慶介, 葛巻徹, 光田好孝, 第 20 回ダイヤモンドシンポジウム (2006)p.144.

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)

〔その他〕

6. 研究組織

(1)研究代表者

光田 好孝 (MITSUDA, Yoshitaka)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：20212235

(2)研究分担者

(3)連携研究者

(4)研究協力者