

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14124

研究課題名(和文)ダイヤモンド表面を原子レベルに平坦化するイオンアシスト表面拡散研磨法の開発

研究課題名(英文)Development of ion-assisted surface diffusion polishing method to flatten diamond surfaces in atomic level

研究代表者

小川 修一(Ogawa, Shuichi)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：00579203

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンド表面を原子スケールで平坦化するために、光電子制御プラズマイオン源を用いた低速イオンビームの生成機構を調べた。ダイヤモンド表面に水素が吸着することによって光電子が放出しやすくなり、平坦化に適した低速イオンビームを生成できることがわかった。また高価なダイヤモンド基板に替わって、安価なダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜を用いた平坦化実証実験を行うため、DLCの成長メカニズムを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to planarize the diamond surface at atomic scale, we investigated the mechanism of low energy ion beam generation using a photoemission-assisted plasma ion source. It was found that photoelectrons are more likely to be emitted by adsorption of hydrogen on the diamond surface and a low energy ion beam suitable for surface planarization can be generated. In addition, instead of expensive diamond substrates, planarization demonstration experiments using inexpensive diamond like carbon (DLC) film was carried out, and the growth mechanism of DLC was clarified.

研究分野：表面工学

キーワード：光電子制御プラズマ 表面平坦化 精密加工 ダイヤモンド 低エネルギーイオンビーム

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは、高い熱伝導率を利用した LSI 基板のヒートスプレッダや、固体物質中最大の音波伝搬速度を活かした弾性表面波デバイスへの応用が期待されている。これらダイヤモンドを用いたデバイスの微細化・高性能化にはダイヤモンドと金属の「接着剤を用いない接合」が不可欠である。ダイヤモンドと金属の熱膨張係数の差が大きいことから加熱による接合は利用できず、室温で接合を行う「表面活性化常温接合 (SAB)」の利用が検討されている。SAB では固体表面の加工変異層や酸化物などを除去し、原子スケールまで平坦化することが必要である。

SAB によるダイヤモンド/金属接合を達成するためには、従来のダイヤモンド表面平坦化に用いられてきた化学機械研磨 (CMP) は不適切である。なぜなら、CMP はウェットプロセスであり、CMP 後は表面に水が吸着し、SAB に必要な未結合手が表面に存在しないからである。これを解決するためには真空中で行うドライプロセス研磨が必須であるが、金属基板同士の SAB で用いられている高速原子ビームはダイヤモンドを変質させ、表面が黒鉛化してしまうという問題点がある。黒鉛は結合を持つため、ダイヤモンド表面が黒鉛化してしまうと、金属基板との接合が結合のみで生じることとなり、接合強度が低下する。従って、表面を黒鉛化させないでダイヤモンド表面を平坦化させる手法の開発が必要とされている。

2. 研究の目的

ダイヤモンドの表面活性化常温接合に資するため、ダイヤモンド表面を原子スケールで平坦化する「イオンアシスト表面拡散研磨法」の実証と、本研磨法の基礎学理構築を目的とする。接合を見据えたダイヤモンド表面平坦化プロセスは以下の 2 点を満たす必要がある。

- (1). 真空中ドライプロセスで行えること。
- (2). ダイヤ表面の黒鉛化を生じないこと。

上記 2 点を満たすプロセスとして、本研究では「イオンアシスト表面拡散研磨法」という、従来の研磨法と異なる原理に基づく平坦化方法を提案する。本手法はスパッタリングの閾値 (約 20 eV) 以下の低速イオンを基板表面に照射する。スパッタリングは生じないが原子の表面拡散を誘起する。このとき、イオンの生成に直流放電プラズマを用いることが重要である。しかし、通常の直流放電プラズマを維持するためには電極間に高電圧を印加する必要がある。高電圧ではイオンエネルギーが大きすぎて、表面の「削りすぎ」が発生する。これらの問題を解決するため、本研究では低エネルギーイオン源として、図 1 に示す光電子制御直流放電プラズマを利用することを提案する。

本研究ではイオンエネルギーとダイヤモンド表面研磨効率の相関を明らかにし、効率

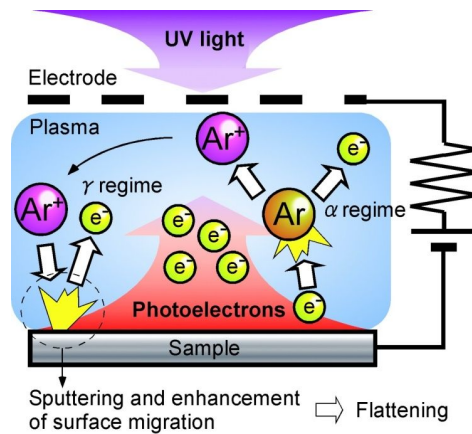


図 1. 光電子制御直流放電プラズマの模式図。

的なイオンアシスト表面拡散研磨のため、光電子制御イオン源を用いたイオンアシスト表面拡散研磨法の表面平坦化理論の構築を目的とする。

3. 研究の方法

上記の目的を達成するため、下記の内容について研究を行なった。

(1) ダイヤモンド表面における光電子制御プラズマ放電特性の解明とイオン量の制御

ダイヤモンド表面は水素終端により負性電子親和力 (NEA) になることが知られている。NEA 表面では効率的な電子放出が見込まれ、光電子制御プラズマの生成に有利であると期待される。そのため、ダイヤモンド表面における光電子制御プラズマの発生機構とその制御方法の知見を得るため、プラズマ放電特性の測定を行なった。

(2) 平坦化実験のための代替基板作成方法に関する研究

本研究の最終目的はダイヤモンド表面の平坦化であるが、平坦化対象のダイヤモンド単結晶基板は高価で、平坦化の条件出し等系統的な研究を行うのは不向きである。そのため、ダイヤモンドと同じ sp^3 結合した炭素を主成分とするダイヤモンドライクカーボン (DLC) を用いて平坦化研究を進めるため、安定的に sp^3 リッチな DLC の合成機構の解明を目指した。

4. 研究成果

水素終端ダイヤモンド表面における光電子制御プラズマの放電特性を明らかにするため、放電電流 I_0 のバイアス電圧依存 V_b を調べた。圧力 1 kPa の水素雰囲気中における I_0 の V_b 依存を図 2 に示す。 V_b の増加に従って I_0 は指数関数的に増加する。 V_b が増加すると光電子の運動エネルギーが大きくなり H_2 分子を電離させる。電離した際に放出された一次電子は再び V_b で加速され別の H_2 分子を電離させる。これにより I_0 が雪崩的に増加する。 V_b をさらに増加させると $V_b = 212$ V になったとき電流値は 4×10^{-3} A まで急増した。この

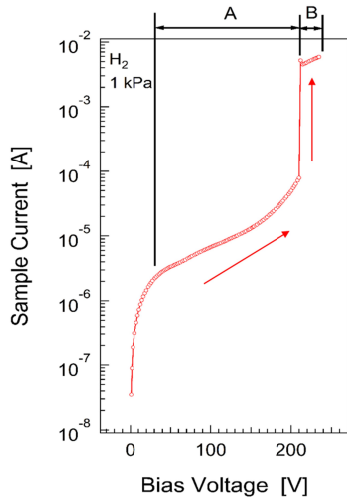


図 2. H₂ 雰囲気中のダイヤモンド表面の V_b - I_b 特性

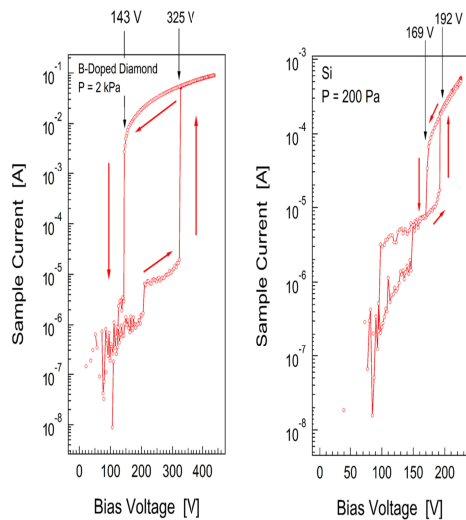


図 3. Ar/H₂ 混合雰囲気中におけるダイヤモンドおよび Si 基板上の V_b - I_b 特性ヒステリシス

急増は放電様式がタウンゼント放電からグロー放電に移行したためである。グロー放電ではオージェ効果により基板から放出される作用も生じ、 I_b が指数関数的に増加する。

次にグロー放電開始後に V_b を下げたときの特性を評価するために、ダイヤモンド基板と Si 基板における V_b - I_b 特性のヒステリシスを測定した。 V_b - I_b 特性ヒステリシスを図 3 に示す。Si 基板ではタウンゼント放電からグロー放電への移行は $V_b = 192$ V で生じた。その後 V_b を低下させてもグロー放電は維持され、 $V_b = 169$ V でタウンゼント放電に戻った。一方ダイヤモンドでは $V_b = 325$ V でグロー放電に移行した。いったんグロー放電に移行すると V_b を下げてもグロー放電は維持され、タウンゼント放電に戻るのには $V_b = 143$ V であった。このようにダイヤモンド基板は Si 基板と比較して大きな V_b - I_b 特性のヒステリシスを持つ。この理由として、グロー放電プラズマから発光される紫外線照射による光電子放出が考えられる。水素終端されたダイヤモンドは NEA となり、真空準位が伝導帯下端よりも

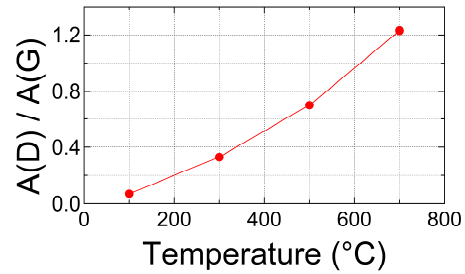


図 4. DLC ラマンスpekトルの D/G バンド強度比の成膜温度依存。

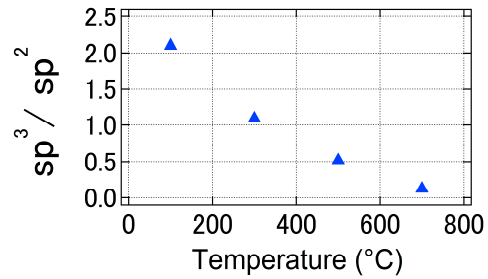


図 5. XPS より求めた DLC 中 sp^3/sp^2 比の成膜温度依存。

下に来る。そのため伝導帯に励起された電子は高効率で真空中に放出される。また p 型ダイヤモンド表面は下向きのバンドベンディングを持つため、より一層の電子放出が可能となる。このためグロー放電プラズマからの紫外光によりダイヤモンド表面から十分な電子が供給されるため、一旦グロー放電が始まると V_b を低下させても放電を維持できると考えられる。

この特性を利用して、ダイヤモンド表面では高圧雰囲気下でプラズマを生成できる可能性がある。実際に検証したところ、ダイヤモンドでは 2 kPa からグロー放電に移行して 9 kPa までグロー放電を維持できた。予想通りダイヤモンド表面では通常の DC 放電プラズマよりも高圧条件でグロー放電を維持できた。高圧プラズマではイオンの平均自由行程が短くなるため基板へ衝突するイオンエネルギーを小さくすることができる。そのためプラズマ中のイオンによるダイヤモンド基板へのダメージも低減できると考えられる。プラズマのイオン衝突エネルギーを算出したところ 2 kPa では 2.83 eV、8 kPa では 1.03 eV とおよそ 1/3 に低下した。タウンゼント放電を利用することでさらなるイオンエネルギーの低下も期待できる。

以上のように、本研究においてダイヤモンド表面における光電子制御プラズマ放電特性を明らかにし、イオンエネルギー制御が可能となった。しかしながら実際にダイヤモンド表面の平坦化実験にあたり、ダイヤモンド単結晶は高価にも関わらず試料サイズが小さくプラズマ処理がうまく行かないという問題があった。そこで、平坦化の条件出しにはダイヤモンドと同じ sp^3 結合した炭素を主

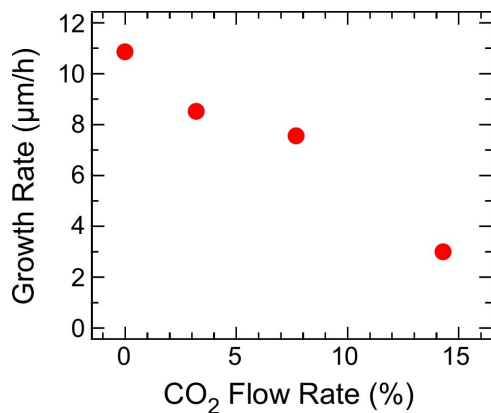


図 6. DLC ラマンスペクトルの D/G バンド強度比の成膜温度依存。

成分とする DLC を用いて実験を行うこととした。Si 基板の上に sp^3 リッチな DLC を合成する条件やそのメカニズムについて調べた。

DLC は Si 基板の上に光電子制御プラズマ CVD で合成した。成膜温度を 100 から 700 まで変化させた。ラマン分光、X 線光電子分光 (XPS) および X 線吸収分光 (XAS) により化学結合状態を評価した。

成膜時の温度を上昇させると、図 4 に示すようにラマンスペクトルの D バンド/G バンド面積強度比が増加した。また図 5 に示す C 1s 光電子スペクトルをピーク分離解析した結果、 sp^2 結合が増加したことが分かった。このことは、XANES 解析における π/π^* ピーク強度比が増加することからも確かめられた。これらの結果から、PA-PECVD において成膜温度を変化させることにより sp^2/sp^3 結合比を制御できることが明らかとなった。膜硬度は sp^2/sp^3 結合比と直線的な相関関係は見られなかったが、これは sp^3 結合の増加と共に膜中水素が増えたためであると考えられる。

以上のように成膜温度の低下は DLC 中の sp^3 成分増加に有用であるが膜中に水素が含まれてしまうことがわかった。DLC 膜中の sp^3 比を低下させずに水素含有量を低下させる方法として、原料ガスへの CO_2 ドーピングを試みた。 CO_2 フラックスを 0 から 14 sccm に増加させると、DLC 成長速度は図 6 のように、 $11 \mu\text{m/h}$ から $3 \mu\text{m/h}$ に減少した。ラマン分光法と XPS の結果は、 CO_2 流量比を増加させると sp^3/sp^2 比がほとんど変わらないにも関わらず、DLC 含有水素量が減少することが明らかとなった。これは、原料にドーピングした CO_2 ガスがプラズマによって解離し、 H_2O として DLC 表面から水素を伴って脱離するためだと考えられる。その結果、成長速度および H 含有量が減少する。

以上のように、ダイヤモンド基板の代替として利用可能な DLC 基板成長メカニズムを解明することができた。今後は実際に DLC 表面の平坦化を行い、これらの結果を踏まえてダイヤモンド表面平坦化理論の完成を目指す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

S. Ogawa, R. Sugimoto, N. Kamata, Y. Takakuwa, “Decreased hydrogen content in diamond-like carbon grown by CH_4/Ar photoemission-assisted plasma chemical vapor deposition with CO_2 gas”, Surface and Coatings Technology, 査読有, 印刷中, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.04.016

S. Takabayashi, H. Hayashi, M. Yang, R. Sugimoto, S. Ogawa, Y. Takakuwa, “Chemical structure and electrical characteristics of diamondlike carbon films”, Diamond and Related Materials, Vol. **81**, 16 – 26 (2018), 査読有

DOI: 10.1016/j.diamond.2017.11.005

S. Takabayashi, R. Jesko, M. Shinohara, H. Hayashi, R. Sugimoto, S. Ogawa, Y. Takakuwa, “Chemical structural analysis of diamondlike carbon films: I. Surface growth model”, Surface Science, Vol. **668**, 29 – 35 (2018), 査読有、

DOI: 10.1016/j.susc.2017.10.013

S. Takabayashi, R. Jesko, M. Shinohara, H. Hayashi, R. Sugimoto, S. Ogawa, Y. Takakuwa, “Chemical structural analysis of diamondlike carbon films: II. Raman analysis”, Surface Science, Vol. **668**, 36 – 41 (2018), 査読有、

DOI: 10.1016/j.susc.2017.10.014

〔学会発表〕(計 13 件)

S. Ajia, S. Ogawa, Y. Takakuwa, “Two-step treatments of Photoemission-Assisted Plasma Irradiation for Cu/Si Surfaces Smoothing”, ISPlasma/IC-PLANTS2018, 2018 年

蒲田修久, 阿加壽見, 小川修一, 高桑雄二, 「光電子制御プラズマによる低速 Ar^+ イオン/ Ar 原子ビームの開発」, 平成 29 年度日本表面科学会東北・北海道支部学術講演会、2018 年

S. Ogawa, R. Sugimoto, N. Kamata, Y. Takakuwa, “Synthesis of Oxygen-doped DLC using CH_4/Ar photoemission-assisted plasma CVD with CO_2 doping gas”, 2017 International Thin Film Conference, 2017 年
杉本 倫太郎, 橋本 晋, 小川 修一, 竹野 貴法, 足立 幸志, 高桑 雄二, 「 $CO_2/CH_4/Ar$ 混合ガスを用いた光電子制御プラズマ CVD による酸素ドーピング DLC 薄膜の合成」, 2016 年(平成 28 年)応用物理学会東北支部 第 71 回学術講演会、2016 年

R. Sugimoto, H. Abe, S. Ogawa, T. Takeno, K. Adachi, Y. Takakuwa, “Chemical bonding and mechanical properties of O-doped DLC films synthesized by Photoemission-assisted plasma-enhanced CVD”, The 15th International Conference on Plasma Surface Engineering, 2016 年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小川 修一 (OGAWA, SHUICHI)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：00579203

(2) 連携研究者

高桑 雄二 (TAKAKUWA, YUJI)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：20154768

(3) 研究協力者

阿加 賽見 (AJIA, SAIJIAN)
杉本 倫太郎 (SUGIMOTO, RINTARO)
橋本 晋 (HASHIMOTO, SUSUMU)