

平成 21 年 5 月 18 日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2006 ～2008
 課題番号：18360158
 研究課題名 (和文) 高品質ダイヤモンド薄膜の評価技術の確立と 10 GHz 帯
 弾性表面波デバイス
 研究課題名 (英文) Development of Evaluation Method of High Quality Diamond Film for
 10 GHz-Range Surface Acoustic Wave Device
 研究代表者
 小田川 裕之 (ODAGAWA HIROYUKI)
 東北大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：00250845

研究成果の概要：

薄膜の弾性特性を評価する技術を拡張して、基板上の薄膜の弾性特性を評価する方法について検討した。また、ダイヤモンド薄膜を用いた SAW デバイスの特性向上には、ダイヤモンド薄膜、ZnO 圧電薄膜、SiO₂ 薄膜の音響特性の評価が不可欠である。それぞれについて、超音波マイクロスペクトロスコーピー技術を基礎として、音響特性を評価する方法を検討し、実際にその評価を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	10,000,000	3,000,000	13,000,000
2007年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：ダイヤモンド、超音波

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは、電氣的・熱的・機械的に優れた特性を有しており、特に近年、SiC などとともにワイドバンドギャップ半導体として、大電力制御素子、高周波大出力素子の研究が盛んに行われている。ダイヤモンドは、弾性波（特に弾性表面波：SAW）デバイスの分野でも、1980年代終わりから注目され続けてきた。高い弾性率を有することから弾性波の伝搬速度（音速）が速いため波長が長く、同じ電極幅でより高い周波数で動作するデバイスが得られる。ダイヤモンド薄膜の品質は以前に比べて格段に向上し、ダイヤモンド薄膜を用いた SAW フィルタは実用段階に入っ

ている。

SAW デバイスを設計・開発するためには、信頼性の高い基板材料の弾性定数が必要である。一般に薄膜の弾性定数を高精度に計測するのは容易ではない。そのため、デバイスを作製し、その特性をもって薄膜の特性とするという手法がとられることがある。しかし、この方法では薄膜自体による要因とデバイスの構造による要因とを分離できないので、デバイスを作製する前に薄膜自体の特性を正確に評価する技術が必要である。ダイヤモンドを用いた SAW デバイスの場合も、その優れた特性を生かし広く適用していくためには、評価技術の研究が必要であると考えられ

る。

また、ダイヤモンド薄膜自体には圧電性がないため、SAW デバイスを得るためには ZnO 薄膜とダイヤモンドの層構造が用いられる。そこで ZnO 薄膜の音響関連物理定数の測定と音響特性の評価法の研究も重要となる。特に、ZnO の抵抗率はデバイス特性に大きく影響するため、ZnO の抵抗率と弾性特性との関連を明らかにする必要がある。更に、SAW デバイスの周波数温度係数を改善するために、SAW 基板と逆の温度特性を有する SiO₂ が利用されている。よって、ダイヤモンドを用いた SAW デバイスの開発には、これらの材料の特性評価も不可欠である。

2. 研究の目的

これらの背景をもとに、本研究では、弾性波デバイス用高品質ダイヤモンド薄膜の実現のために、薄膜の音速と伝搬減衰を高精度に計測・評価する方法について検討する。また、ダイヤモンド薄膜の特性評価、および、その基礎となる単結晶ダイヤモンドの特性評価を行う。更に、本研究ではダイヤモンド薄膜のみならず、その上に積層して用いる ZnO、温度特性改善のための SiO₂ の評価技術についても検討し、それらの弾性特性についても明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 薄膜を伝搬するバルク波の音速及び減衰測定法の検討

研究者らが研究を進めている、薄層の弾性特性を高精度に評価する技術(学会発表⑦)を拡張して、基板上の薄膜の弾性特性を評価する方法について検討する。

(2) ダイヤモンドの特性評価

①ダイヤモンド単結晶を伝搬するバルク波の音速測定を行い、ダイヤモンド単結晶の音響関連物理定数を求める。

②マイクロ波プラズマ CVD 法(MPCVD 法)により合成した試料の成長方向に平行な断面について、ボンド法による格子定数の測定を行い、直線集束ビーム超音波材料解析システム(LFB-UMC システム)による漏洩弾性表面波(LSAW)速度測定結果と比較・検討する。

③多結晶シリコン基板に CVD 法で作製された多結晶ダイヤモンド薄膜の特性について、Anderson モデルを用いて求めた音速と、実測値を比較・検討する。

(3) ZnO の特性評価

ダイヤモンド薄膜 SAW デバイスを得るためにはダイヤモンドの上に成膜して用いる ZnO 薄膜の音響関連物理定数の測定と音響特性の評価が必要である。そこで、ZnO をはじめとする六方晶系点群 6mm に属する圧電材料の

音響関連物理定数決定法、および、抵抗率が音響特性に与える影響について検討する。

(4) SiO₂ の特性評価

SAW デバイスの周波数温度係数を改善するために、SAW 基板と逆の温度特性を有する SiO₂ が利用されている。SiO₂ の結晶形である α-水晶の特性については既に研究分担者により調べられているので、合成石英ガラスの音響特性、密度、線膨張係数について超音波マイクロスペクトロスコピー(UMS)技術を用いて調べる。

4. 研究成果

(1) 薄膜を伝搬するバルク波の音速及び減衰測定法の検討

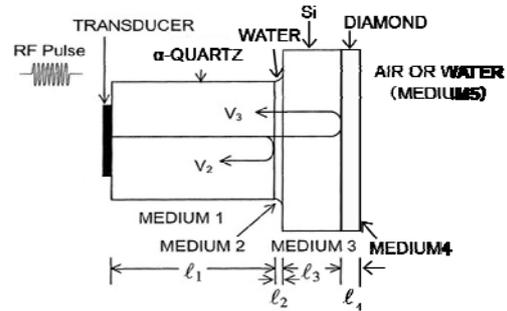


図 1. 実験構成

図 1 に示す構成を考え、RF パルスをトランスジューサに入力したとき伝搬するバルク波の信号は、次のように表せる。

$$V_2 = A \cdot ATT_2 \cdot R_{M13} \cdot \exp(-2\gamma_1 \ell_1) \quad (1)$$

$$V_3 = A \cdot ATT_3 \cdot T_{M13} \cdot R_{M35} \cdot T_{M31} \cdot \exp(-2\gamma_1 \ell_1 - 2\gamma_3 \ell_3) \quad (2)$$

$$V_0 = -A \cdot ATT_0 \cdot \exp(-2\gamma_1 \ell_1) \quad (3)$$

V_0 は、試料と接触していない状態でのロッド端からの反射信号を表している。ここで、 A は振幅係数、 ATT_i は各信号の伝搬に伴う回折の影響、 $\gamma_i (= \alpha_i + jk_i)$ は媒質 i の伝搬定数である (α : 減衰係数、 k : 波数)。 R_{M13} 、 T_{M13} 、 T_{M31} はカプラ(純水)層での多重反射を考慮したときのロッドから固体試料を見た反射係数、ロッドから固体試料への透過係数、固体試料からロッドへの透過係数であり、次のように表せる。

$$R_{M13} = \frac{R_{12} + R_{23} \cdot \exp(-2\gamma_2 \ell_2)}{1 + R_{12} \cdot R_{23} \cdot \exp(-2\gamma_2 \ell_2)} \quad (4)$$

$$T_{M13} = \frac{(1 + R_{12}) \cdot (1 + R_{23}) \cdot \exp(-\gamma_2 \ell_2)}{1 + R_{12} \cdot R_{23} \cdot \exp(-2\gamma_2 \ell_2)} \quad (5)$$

$$T_{M31} = \frac{(1 + R_{32}) \cdot (1 + R_{21}) \cdot \exp(-\gamma_2 \ell_2)}{1 + R_{32} \cdot R_{21} \cdot \exp(-2\gamma_2 \ell_2)} \quad (6)$$

ここで、 R_{ij} は媒質 i から媒質 j を見たとき

の反射係数、 T_{ij} は媒質 i から媒質 j への透過係数である。

同様に、 R_{M35} は薄膜（ダイヤモンド）内での多重反射を考慮したときの基板側から空気（または水）を見た反射係数であり、次のように表せる。

$$R_{M35} = \frac{R_{34} + R_{45} \cdot \exp(-2\gamma_4 l_4)}{1 + R_{34} \cdot R_{45} \cdot \exp(-2\gamma_4 l_4)} \quad (7)$$

これらの式を用いると、 V_3/V_2 は次の式で与えられる。

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{|ATT_3|}{|ATT_2|} \cdot \left| \frac{T_{M13} \cdot R_{M35} \cdot T_{M31}}{R_{M13}} \exp(-2\alpha_3 l_3) \cdot \exp\{j(-2k_3 l_3 + \theta_{TR} + \Delta\theta + \angle R_{M35})\} \right| \quad (8)$$

$\Delta\theta$ は V_2 信号と V_3 信号の回折による位相進みの差分、 θ_{TR} はカプラ中を反射・透過する際の位相変化である。本方法で計測する値は V_2 および V_3 信号の振幅と位相であるので、式(8)の振幅 Amp と位相 ϕ は実測して得られる。ここで、(8)より、

$$\angle R_{M35} = \phi + 2k_3 l_3 - \theta_{TR} - \Delta\theta \quad (9)$$

$$|R_{M35}| = Amp \cdot \frac{|ATT_2|}{|ATT_3|} \cdot \left| \frac{R_{M13}}{T_{M13} \cdot T_{M31}} \exp(2\alpha_3 l_3) \right| \quad (10)$$

と表せ、これらの値は実測値から求めることができる（学会発表⑦参照）。よって、式(7)において、未知の値はダイヤモンド薄膜の伝搬定数 γ_4 のみとなるので（ R_{34} 、 R_{45} も γ_4 で決まる）、ダイヤモンド薄膜の音速及び減衰を求めることが可能となる。

この測定法が実際にダイヤモンド薄膜に適用可能かどうかを検討する手段として、 $|R_{M35}|$ 及び $\angle R_{M35}$ の値がどの程度の値なのかを計算した結果を図2に示す。この計算では、カプラ（純水）の厚さを $2 \mu\text{m}$ 、Si 基板厚を 5mm 、ダイヤモンド薄膜の厚さを $50 \mu\text{m}$ とし、超音波デバイスは ZnO 薄膜トランスジューサをバッファロッド 5mm の Z-cut α -水晶上に作製したとして計算している。

図2(a)は、 V_2 信号と V_3 信号を、図2(b)、(c)はそれぞれ $|R_{M35}|$ 、および $\angle R_{M35}$ を求めた結果である。この結果より、 $|R_{M35}|$ 、 $\angle R_{M35}$ の周波数による変化を測定可能であり、ダイヤモンド薄膜の弾性特性の評価に適用可能であると考えられる。

なお、本測定法はダイヤモンド以外の薄膜にも広く適用可能であると考えられる。

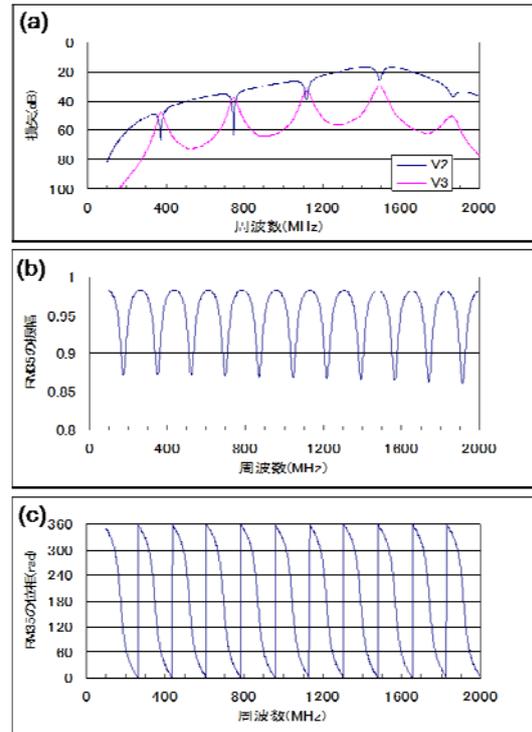


図2. 計算結果

(2) ダイヤモンドの特性評価

① ダイヤモンド単結晶の音響関連物理定数の測定

ダイヤモンド単結晶は立方晶系に属しており、3つの弾性定数 (c_{11} , c_{12} , c_{44}) と密度 (ρ) の合計4つの独立な音響関連物理定数から成る。密度は格子定数測定結果から見積もることとし、 c_{11} 、 c_{44} は(100)面の試料に対する縦波音速、横波音速から決定し、 c_{12} は(111)面の試料の縦波音速とすでに得られた c_{11} 、 c_{44} から決定する。測定には、高温高压 (HPHT) 法により合成された $3 \times 3 \times 0.5 \text{mm}$ の両面光学研磨されたダイヤモンド基板 (Type Ib) を用いた。音速の結果を表1に、決定した各定数の結果を表2に示す。表1の音速の誤差は、試料の厚さ分布が主である。文献値*と比較すると、(100)面の横波音速、すなわち c_{44} において測定誤差範囲を超える有意な差が検出された。文献*の試料は天然のダイヤモンドであるため人工ダイヤモンドとの違いが検出された可能性が考えられる。

表1. HPHT ダイヤモンド標準試料に対するバルク波音速の測定値

Specimen & Mode	Measured	Ref.*
(100) Longitudinal	17482±27	17503
Shear	12860±20	12804
(111) Longitudinal	18573±33	18560

表 2. HPHT ダイヤモンド標準試料に対する音響関連物理定数の測定値.

		Measured	Ref.*
Elastic constant [10^{11} N/m ²]	c_{11}	10.73±0.03	10.76
	c_{44}	5.808±0.018	5.758
	c_{12}	1.19±0.12	1.25
Density [kg/m ³]		3512	3512

* H. J. McSkimin and W. L. Bond, "Elastic moduli of diamond", Phys. Rev., Vol. 105, No. 1, pp. 116-121, Jan. 1957.

②格子定数と LSAW の測定

HPHT 法により合成された (100) 基板に、MPCVD 法により繰り返しホモエピタキシャル成長させた試料の成長方向に平行な断面について、ボンド法による格子定数測定を行った。図 3 に試料 B の光学写真と格子定数の測定結果を示す。格子定数の結果において、MPCVD 成長開始直後から格子定数が HPHT 種結晶部分のそれに比べ小さくなっており、2 mm 程の成長後は MPCVD 法を繰り返すにしたがって緩やかに格子定数が大きくなる傾向を捉えている。これは、窒素を含み格子定数が比較的大きい HPHT 基板に、基板側の格子定数に合わせるように歪んだ状態でエピ成長し、徐々に歪みを緩和しながら本来の格子定数に近づくように成長していると考えられる。

次に、本試料に対して、LSAW 速度の測定を行った。その結果、格子定数の結果のような顕著な変動は見られず、ほぼ平坦であり、本試料が有する格子定数の違い（窒素濃度の変化もその要因の一部である）では、弾性定数の変化は十分小さいことが分かった。

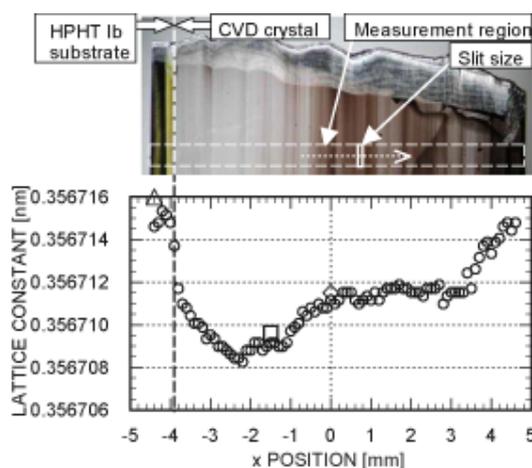


図 3. {100} ダイヤモンド試料の光学写真と格子定数分布

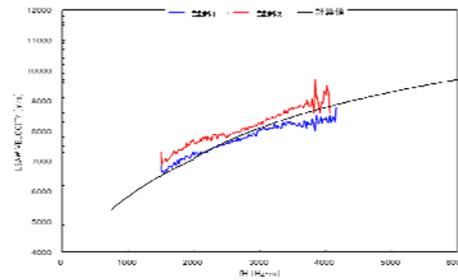


図 4. 多結晶ダイヤモンド薄膜の LSAW 速度

③多結晶ダイヤモンド薄膜の LSAW 測定

多結晶シリコン基板上に CVD 法により作製された多結晶ダイヤモンド薄膜 (2 枚) について、LSAW 速度を測定した。試料の膜厚は約 15 μ m、グレインサイズは 3~5 μ m である。測定周波数を変えて測定したときの、 fH 依存性を図 4 に示す。今回の測定の再現性は約 25 m/s である。また、単結晶シリコン及び単結晶ダイヤモンドの定数を用い、Anderson モデルを用いて多結晶であるとした時の LSAW の数値計算の結果も同じ図に示してある。試料 1 と試料 2 で音速の値とともに、 fH 依存性の傾きが異なっていることがわかる。この測定結果は、薄膜の厚さが薄い場合でも、LSAW 速度の測定を用いることで、薄膜の評価が可能であることを示している。

(3) ZnO の特性評価

ZnO、AlN、GaN、SiC などの六方晶系点群 $6mm$ に属する圧電材料の独立な音響関連物理定数は、5 つの弾性定数 ($c_{11}^E, c_{12}^E (=c_{11}^E - 2c_{66}^E), c_{13}^E, c_{33}^E, c_{44}^E$) と 3 つの圧電定数 (e_{15}, e_{31}, e_{33})、2 つの誘電率 ($\epsilon_{11}^S, \epsilon_{33}^S$) 及び密度 (ρ) の計 11 個である。どのような伝搬方向の音波の組み合わせを用いると、精度よく定数が求まるか、或いは、多くの基板カットを用意できない場合に、少ない枚数で定数を決定できる方法など、組み合わせと精度について調べた (結果は発表論文を参照)。次に、ZnO の抵抗率に対する LSAW 速度と減衰の関係を数値計算により求めた。周波数 225 MHz の時の Z 板を伝搬する LSAW の結果を図 5 に示す。このように、抵抗率により音速、減衰とも大きく変化するという結果を得た。これは、LSAW を用いることで、ZnO の抵抗率やその面内分布を評価することが可能であることを示している。

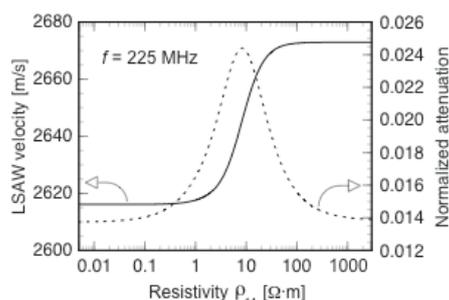


図5. 抵抗率に対するLSAW速度と減衰の関係

(4) SiO₂の特性評価

SAWデバイスには温度特性を向上させるためにSiO₂が利用され。α-水晶の特性については既に研究分担者により調べられているが、SAWデバイスで用いられるSiO₂薄膜は、その成膜条件により特性が大きく変化するものと考えられる。今後、成膜条件と音響特性の関係を調べるための基礎データとして、合成石英ガラスの音響特性、密度、線膨張係数について超音波マイクロスペクトロスコピー(UMS)技術を用いて調べた。

不純物濃度やプロセス条件により、弾性波特性が大きく変化するデータが得られた。(詳細は発表論文参照)

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8件)

- ① J. Kushibiki, and M. Arakawa, "Precise evaluation of zero-CTE temperature of EUVL-grade TiO₂-SiO₂ ultra-low-expansion glass using the line-focus-beam ultrasonic material characterization system," Proc. SPIE, Vol. 7271, pp. 72713D (2009). (査読有り)
- ② J. Kushibiki, Y. Ohashi, M. Arakawa, and T. Tanaka, "A promising method of evaluating ZnO single crystals using the line-focus-beam ultrasonic material-characterization system," Appl. Phys. Express, Vol. 2, No. 2, pp. 026501-1-026501-3 (2009). (査読有り)
- ③ M. Arakawa, J. Kushibiki, Y. Ohashi and K. Suzuki, "Accurate Velocity Measurement of Periodic Striae of TiO₂-SiO₂ Glasses by the Line-Focus-Beam Ultrasonic Material-Characterization System", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 45, No. 11, pp. 8925-8927 (2006). (査読有り)

[学会発表] (計50件)

- ① J. Kushibiki, Y. Ohashi, M. Arakawa, and T. Tanaka, "Ultrasonic micro-spectroscopy characterization of ZnO and AlN single crystals," Proc. of Third Japan-Taiwan Workshop on Future Frequency Control Devices (2008.12.1, Kaohsiung (Taiwan)).
- ② J. Kushibiki, M. Arakawa, K. Ohtsu, and S. Yoshida, "Measurement model for attenuation of leaky surface acoustic waves by the line-focus-beam ultrasonic material characterization system," Proc. 2008 IEEE International Ultrason. Symp. (2008.11.2, Beijing (China)).
- ③ T. Tanaka, Y. Ohashi, M. Arakawa, J. Kushibiki, and N. Sakagami, "Study on acoustical physical constants of ZnO single crystal using the ultrasonic microspectroscopy technology," Proc. 2008 IEEE International Ultrasonics Symp. (2008.11.2, Beijing (China)).
- ④ J. Kushibiki, M. Arakawa, T. Ueda, and A. Fujinoki, "Evaluation of TiO₂-SiO₂ ultra-low expansion glass fabricated by the soot method using the line-focus-beam ultrasonic material characterization system," Proc. SPIE, Vol. 6921 (2008.2.26, San Jose (USA)).
- ⑤ Mototaka Arakawa, Yuji Ohashi, and Jun-ichi Kushibiki, "Observation and evaluation of TiO₂-SiO₂ ultra-low-expansion glasses using the line-focus-beam ultrasonic material characterization system," 29th Int. Symp. Acoustical Imaging (2007.4.16, Kanagawa (Japan)).
- ⑥ N. Akashi, M. Arakawa, H. Odagawa, T. Sannomiya, J. Kushibiki, N. Chubachi, and F. Dunn, "VHF/UHF range bioultrasonic spectroscopy system and method," J. Acoust. Soc. Am. (Program: 4th Joint Meeting: ASA and ASJ), Vol. 120, No. 5, Pt. 2 (2006.11.28, Hawaii (USA)).
- ⑦ H. Odagawa, K. Miura, M. Arakawa, N. Akashi, J. Kushibiki, and F. Dunn, "UHF-range longitudinal acoustic property measurement of liquid specimens using multiple interference in a thin specimen layer, Proc. of 9th Sendai Symposium on Ultrasonic Tissue Characterization (2006.10.4, Vancouver (Canada)).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小田川 裕之 (ODAGAWA HIROYUKI)
 東北大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：00250845

(2)研究分担者

櫛引 淳一 (KUSHIBIKI JUN-ICHI)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50108578
荒川 元孝 (ARAKAWA MOTOTAKA)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：00333865
大橋 雄二 (OHASHI YUJI)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：50396462

(3)連携研究者

鹿田 真一 (SHIKATA SHINICHI)
独立行政法人産業技術総合研究所・
ダイヤモンド研究センター・研究チーム長
研究者番号：00415689