

令和 3 年 6 月 25 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03876

研究課題名（和文）紫外光/オゾンを用いたダイヤモンド基板の高効率ウエット加工法の開発

研究課題名（英文）Development of high-efficiency wet polishing method for diamond substrate utilizing ultraviolet light / ozone gas

研究代表者

久保田 章亀 (Kubota, Akihisa)

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・准教授

研究者番号：80404325

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：紫外光/オゾンを用いたダイヤモンド基板の高効率ウエット加工法を提案・開発し、その加工特性を評価した。その結果、紫外光/オゾンを用いることによって、加工能率を約2.7倍にまで向上させることに成功した。さらに、表面粗さは、 $R_a = 0.15\text{nm}$ を下回る超平滑表面であることを実験で明らかにした。また、10 mm角サイズのダイヤモンド基板の加工に本研究で提案・開発した加工法を適用した結果、基板の平坦性を損なうことなく、表面平滑性を大幅に改善できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

溶液環境下での加工によって、ダイヤモンド表面を原子スケールで平滑化できることを明らかにしたものであり、ダイヤモンド製パワー半導体デバイスやダイヤモンド製ヒートスプレッドの基板表面の作製方法の一手法として期待できる。

研究成果の概要（英文）： In our previous study, we proposed a novel polishing technique for single-crystal diamond substrate using an iron plate in hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) solution. This technique used catalytically generated hydroxyl radicals ( $\text{OH}$  radicals), which were generated by the decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on the iron's surface. Although an atomically smooth diamond surface could be obtained, the material removal rate (MRR) was extremely low.

In this study, to enhance the MRR of diamond substrate in wet processing, we developed a newly polishing technique with irradiating vacuum ultraviolet light and with supplying ozone microbubbles (O3-MBs) in  $\text{H}_2\text{O}_2$  solution. We examined the polishing characteristics of the diamond substrates in this proposed polishing technique. The results indicate that the MRR was markedly improved about 2.7 times higher in our proposed technique. The surface roughness of the resultant diamond substrate was an atomically smooth with  $R_a = 0.15\text{ nm}$  or less.

研究分野：精密加工

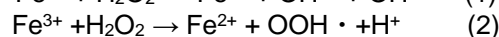
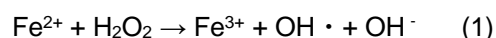
キーワード：ダイヤモンド 精密研磨 オゾン 紫外光 マイクロバブル

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは、物質中で最高の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つことから、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、1-2 インチサイズ級のダイヤモンド結晶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、ダイヤモンドデバイスを作製するための要素技術の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、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といわれている。しかしながら、現在、そのようなダイヤモンドの加工技術は確立されていない。

これまでの研究において、過酸化水素水中において、鉄触媒表面近傍で生成される OH ラジカル (OH·) をダイヤモンド表面と反応させ、ダイヤモンドの表面凸部を化学的に表面改質して加工しやすくし、改質領域を除去・エッチングして表面を原子レベルで平坦化する加工法 (ウエット研磨法) を開発した。このウエット研磨法では、触媒である二価の鉄イオンが過酸化水素水と反応して生成される酸化力の高い OH ラジカルがダイヤモンドの加工に大きな役割を果たしている (化学反応式(1)、(2)参照。この反応はフェントン反応と呼ばれている。)



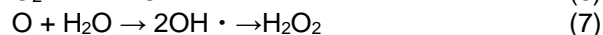
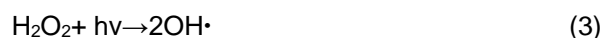
このフェントン反応によって生じた非常に高い酸化力を持つ OH· を利用したウエット研磨法におけるダイヤモンドの加工能率は、数 nm/h と極めて低いことがこれまでにわかっており、更なる加工能率の向上が技術的課題となっている。

### 2. 研究の目的

本研究では、溶媒中において、オゾンや紫外光による化学反応を利用することによって、溶液環境下での加工でありながらも、超平坦ダイヤモンド面を高効率に作製できる可能性を実験的に検証することを目的としている。(溶液中での加工プロセスによって、どの程度までダイヤモンド加工の高効率化を図れるのかを実験的に明らかにする。)

### 3. 研究の方法

過酸化水素とオゾンまたは紫外線や超音波を併用することによって、高い酸化力を有する OH ラジカルが生成され、水中の有機汚染物質を分解・除去する方法が一般的に知られている。この方法をウエット研磨法に適用すれば、フェントン反応を阻害する要因となる溶媒中の有機汚染物が分解され、これまで以上にダイヤモンドと OH ラジカルとの反応が進むことが期待でき、ダイヤモンドの加工能率が改善できると考えた。また、溶媒中に多量のオゾンを溶解させるためには、オゾンをマイクロバブル状にすることが重要と考え、本研究では、マイクロバブル発生装置によってマイクロバブル状にしたオゾン (O<sub>3</sub>-MB) を溶媒中に供給することにした。さらに、OH· の生成量をより増加させるために、溶媒中で真空紫外光 (VUV) を照射することによって、以下のような化学反応を利用し、加工能率の向上につながる可能性を実験的に検証した。



本研究で用いた実験装置の概念図を図 1 に示す。本装置は、回転テーブル上に過酸化水素水を充填させた加工槽を取り付け、その中央に金属定盤を配置している。ダイヤモンド基板は、サンプルホルダに接着剤を用いて固定し、一定荷重の付与のもとで金属定盤に押し付けながら加工した。金属定盤には、鉄の代替としてニッケル製の金属定盤を用いた。また、金属定盤の回転軸に対して、サンプルと対称な位置に紫外光照射装置を配置した。紫外光照射装置は、波長 172 nm の紫外光を照射するエキシマ光照射装置を用いた。O<sub>3</sub>-MB は、マイクロバブル発生装置で発生させた。マイクロバブルを含んだ加工槽内の過酸化水素水は、マイクロバブル発生装置内のポンプによって循環させた。表 1 に実験条件を示す。本実験で用いたサンプルは、住友電気工業株式会社製のスミダイヤ 1b 型(100)面の基板であり、サイズは 3 mm×3 mm×1.5 mm である。また、O<sub>3</sub>-MB による加工能率向上の効果を確認するために、酸素マイクロバブル(以下 O<sub>2</sub>-MB)を導入した場合の実験結果と比較した。加工前後の形状や表面粗さは、走査型白色干渉顕微鏡を用いて測定した。加工能率は、あらかじめ加工前のダイヤモンド基板上に数百 nm オーダーの溝を形成し、加工前後の溝深さの変化量を走査型白色干渉顕微鏡で測定し、算出した。さらに、本

研究では、3 mm 角サイズのダイヤモンド基板の加工特性だけでなく、10 mm×10 mm 角サイズのダイヤモンド基板の平坦化・平滑化の可能性についても実験調査した。

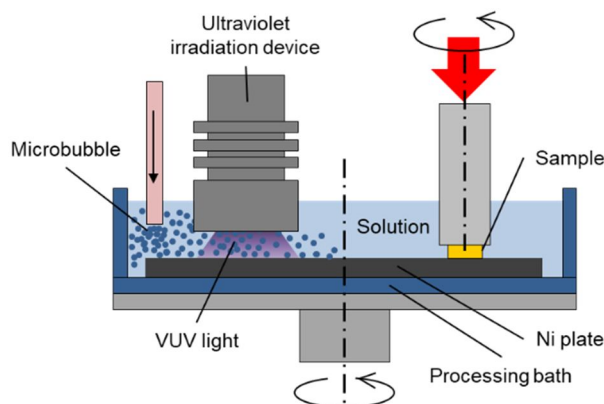


Fig.1 Schematic drawing of experimental setup

Table 1 Experimental condition

Sample	Single-crystal diamond (100)
Load	3 mm×3 mm×1.5 mm 3 kg(3.3 MPa)
Rotating speed (sample)	40 rpm
Rotating speed (plate)	40 rpm
Polishing plate	Nickel
Process time	3 h
Solution	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1 %)
Gas	O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>
Gas flow	100 mL/min

#### 4. 研究成果

##### (1) ウエット研磨法へのオゾン/紫外光の導入

VUV/O<sub>3</sub>-MB を導入した場合の加工前後の走査型白色干渉顕微鏡像を図 2 に示す。加工前の表面粗さが PV: 13.907 nm, Rms: 2.186 nm, Ra: 1.791 nm であるのに対して、加工後の表面粗さは、PV: 1.644 nm, Rms: 0.155 nm, Ra: 0.124 nm であった。加工前の基板表面上には凹凸がみられたが、加工後の基板表面上には、凹凸や研磨痕は一切見られず、原子レベルの高い平滑性をもつダイヤモンド表面であることがわかった。図 3 は、VUV/MB を導入しない場合と VUV/O<sub>2</sub>-MB や VUV/O<sub>3</sub>-MB を導入した場合の加工能率を示す。また、O<sub>2</sub> や O<sub>3</sub> をマイクロバブル化せず、導入した場合の加工能率を青色で、マイクロバブル化させ導入した場合の加工能率をオレンジ色で示した。VUV/MB を導入しない場合の加工能率は 29.0 nm/h で、VUV/O<sub>2</sub>-MB を導入することで、加工能率は 49.1 nm/h となり、VUV/O<sub>3</sub>-MB を導入することで加工能率は 76.9 nm/h となった。VUV/O<sub>2</sub>-MB, VUV/O<sub>3</sub>-MB どちらも加工能率の向上はみられたが、VUV/O<sub>3</sub>-MB の場合の方がより顕著に加工能率向上がみられ、O<sub>3</sub> による加工能率の向上が確認できた。また、O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> ともにマイクロバブルとして溶媒に導入したほうが、加工能率が向上することもわかった。

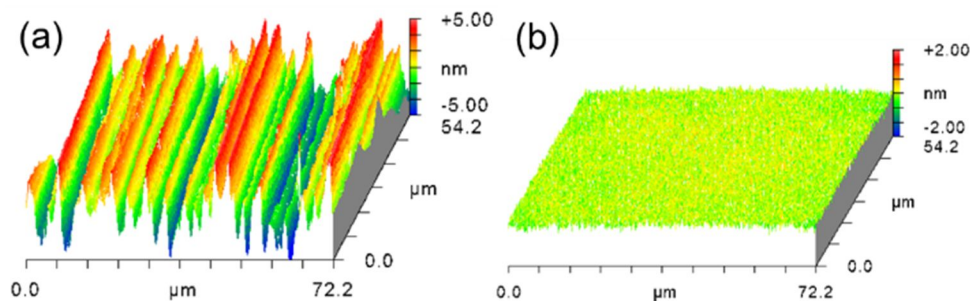


Fig. 2 SWLI images of diamond surface (a) before and (b) after polishing with VUV irradiation and O<sub>3</sub>-MB in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution.

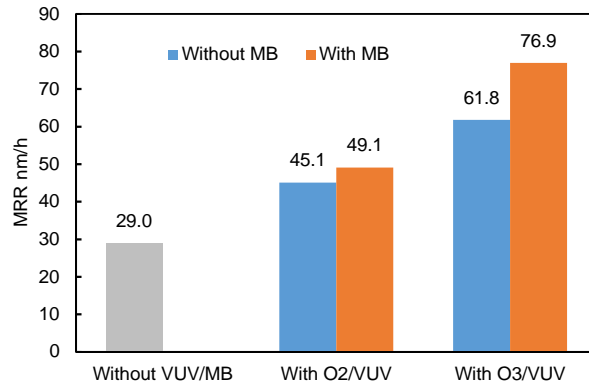


Fig. 3 Material removal rate in each experimental condition

(2) 10 mm 角サイズのダイヤモンド基板の平坦化・平滑化の検証

10 mm×10 mm サイズの単結晶ダイヤモンド基板の加工に対して、VUV/O<sub>3</sub>-MB 援用ウエット研磨を適用した。VUV/O<sub>3</sub>-MB 援用ウエット研磨を行う前段階においては、合成石英定盤を用いた熱化学援用研磨を行い、あらかじめ P-V:1 μm 程度に平坦化された基板を準備した。実験装置は図 1 と同様である。実験条件は、加工圧力 1.14 MPa とし、加工時間は 10 時間とした。その他の加工条件は表 1 と同様に設定した。

図 4 は、加工前後のダイヤモンド基板中央部の断面プロファイルである。加工前後でダイヤモンド基板の平坦性に変化はほとんどなく、ダイヤモンド基板の平坦性を損なうことなく、加工が進んでいることがわかる。図 5 は、測定領域 72.2 μm×54.2 μm おける加工前後の走査型白色干渉顕微鏡像である。加工前の表面粗さが PV: 5.105 nm, Rms: 0.331 nm, Ra: 0.262 nm であるのに対して、加工後の表面粗さは、PV: 1.626 nm, Rms: 0.174 nm, Ra: 0.139 nm であり、表面平滑性の大幅な改善が見られた。このことより、熱化学援用研磨と本研究で提案するウエット研磨を組み合わせることによって、10 mm×10 mm サイズの高い平坦性・平滑性を持つダイヤモンド基板を得ることができた。

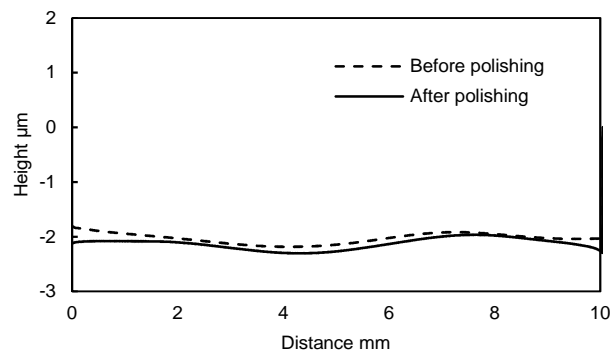


Fig. 4 Cross sectional profiles of diamond substrates

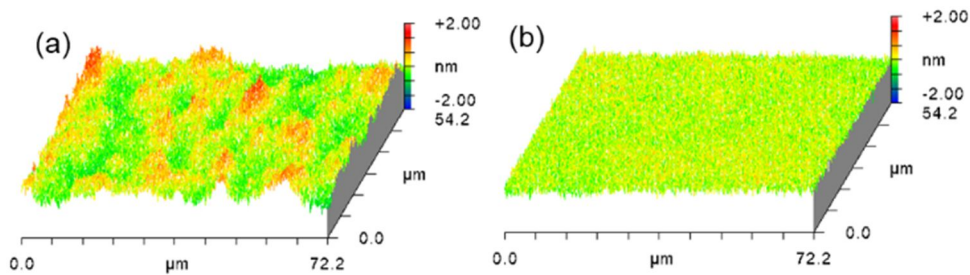


Fig. 5 SWLI images of diamond surface (a) before and (b) after polishing with VUV irradiation and O<sub>3</sub>-MB in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 久保田章亀
2. 発表標題 オゾン / 紫外光援用ウエット研磨法の開発 - マイクロバブルの効果 -
3. 学会等名 2020年度精密工学会春季大会学術講演会（開催中止CD-ROM）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Nakagami Hiroataka1, Akihisa Kubota
2. 発表標題 Influence of micro-bubbles on wet polishing technique of single-crystal diamond
3. 学会等名 The 8th International Conference of Asian Society for Precision Engineering and Nanotechnology（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中神宏崇, 松尾篤樹, 久保田章亀
2. 発表標題 マイクロ/ナノバブルを利用したウエット研磨法によるダイヤモンド基板の平坦化
3. 学会等名 2019年度精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------