

レーザ照射によるダイヤモンド内部の グラファイト化と切断への応用

比田井 洋史*

H. Hidai

1. 緒言

ダイヤモンドはキャリア移動度,絶縁耐圧,熱伝導率が 高いため[1-3],シリコンやシリコンカーバイドに代わる, 高周波,高出力かつ高耐圧の電力用半導体材料への応用が 期待されている[4].これに伴い,近年化学気相成長(CVD) 法による大径単結晶ダイヤモンドの合成が報告されてい る[5]. CVD法では,半導体として利用可能な低欠陥のダ イヤモンド単結晶を,1インチ程度の大きさに100 μm/h 以上の速度で合成することが可能である[6-7].

CVD ダイヤモンドの半導体応用における次の課題は, 単一の単結晶ダイヤモンドから厚さ数百ミクロン程度の ウェハを切り出すスライス工程である.しかし,ダイヤモ ンドは硬度が高く,脆性材料であるため,半導体ウェハの ように薄く広い形状に加工することは困難である.ダイヤ モンドの切断加工法として一般的なイオンビーム加工や ダイヤモンド表面からのレーザ切断加工[8-10]は,ビー ムを溝底部に到達させるために入口として十分な幅の切 り溝を必要とするため,少ない切りしろで深い加工を行う ことが困難である.また,ダイヤモンド砥粒を使用した研 削などの機械的加工では,工具幅程度の切り溝が生じ,長 い加工時間を要する.

そこで、一般的なダイヤモンド加工とは異なるスライシ ング手法として、 本野らが以下のような手法を提唱してい る[11].まず、 土台となるダイヤモンド種結晶上に剥離面 上部からイオン注入を行い、 表面から数ミクロン内側に内 部改質層を形成する.次に、内部改質層上部にエピタキシ ャル成長によりダイヤモンドを堆積させる.最後に、内部 改質層をアニーリングしグラファイトに変質させた後に、 グラファイトのみを電解エッチングによって選択的に溶 解させ、 ダイヤモンドウェハを種結晶から分離する.この 手法での切り溝としての損失は 1.6-4.8 μm 程度であり、 材料効率に優れている.

一方, 近年のダイヤモンドへ内部の導波路形成の研究と して, 高密度に集光した超短パルスレーザの照射により, 焦点近傍のみでダイヤモンドがグラファイト化すること が報告されている[12-15]. この加工方法では,加工部手 前の材料を透過させてビームを照射するため,レーザアブ レーション加工のように狭い切り溝から底部にビームを 照射する必要がなく,理論上はアスペクト比に制限がない. 同様の研究はガラスなどの透明材料の加工においても行われている[16].本研究では、レーザによるダイヤモンドの内部変質加工を応用した、ダイヤモンドのスライス加工法を提案する.

フェムト秒レーザとナノ秒レーザ併用による切断

レーザ走査による変質層形成(図1(a), (b))に,各加工条 件が及ぼす影響を調べ,得られた変質層の形状の評価を行 った.

2.1 実験方法

幅1 mmの高温高圧ダイヤモンドに対し、赤外域のフ ェムト秒パルスレーザによる内部加工を行った.レーザの 仕様を表1(i)に示す.また実験装置の概略を図2に示す. 集光レンズにはNA=0.5の対物レンズを用いた.発振器 から照射されたレーザ光を出力調整した後,対物レンズを 用いて集光し、電動ステージ上のダイヤモンド内部に照射 した.レーザ焦点を図1(b)のように、レーザの光軸方向に 沿って奥から手前へ向かって直線状に走査する操作を、等

型番	(i)FCPA	(ii) Surelite
	µJewel D-1000	SLIII-10
波長	1041 nm	532 nm
パルス幅	550 fs	3∼5 ns
ビーム径	4.3 mm	9.5 mm
繰り返し周波数	100 kHz	10 Hz

表1 レーザ照射条件



図1 レーザ照射によるグラファイト化を利用した スライシング

*千葉大学大学院工学研究院 機械工学コース 教授

- 74 -

間隔で複数回繰り返して,面状の変質層を形成した.この ような経路で走査するのは,加工点より手前にグラファイ ト変質がある場合,レーザ光が遮られ内部加工現象が起こ らないため,またレーザが変質の進展と同軸で入射し続け ると,変質の進展が連続しやすいためである.走査速度は 100 μm/s,パルスエネルギーは2μJで加工した.走査す る線同士の間隔は,線状のグラファイト変質がオーバーラ ップするよう,幅5μmに設定した.変質層はダイヤモン ドの(211)面上に形成した.

2.2 変質層の形成

内部加工によって形成されたグラファイト変質層を, レ ーザ照射側から観察した側面の写真を図3(a)に, 正面の写 真を図3(b)に示す.図3(a)に示すように, 試料内部に厚さ 15 μm のグラファイト変質層が形成された.しかし,図 3(b)では, グラファイト変質層にμmオーダーの未変質部 分が走査方向とピッチ方向に沿って残存している.未変質 部分は, 走査速度, 走査ピッチ, 集光レンズを変えた場合 も, 変質層内に残存した.

ピッチ方向の未質部の残存は、隣の変質によりレーザ照 射が妨げられることに起因すると考えられる.本研究で目 的とするダイヤモンドの分離では、グラファイト変質層は 均質に形成されている必要があるため、後述する 2.4 では、 この未変質部分をさらに変質させる加工を行った.

2.3 剥離実験

ダイヤモンドのグラファイト化による強度低下を利用 し,変質の境界部分にドライバーとハンマーで衝撃を与え, 分離を試みた.変質部に衝撃を与えることでダイヤモンド の剥離を試みた.剥離は(111),(211),(100)の結晶面に変 質層を形成した試料のそれぞれに対して行った.(111)は 劈開面と呼ばれ元々分離しやすく,(211)は(111)に直交す る面である.(100)は研磨が容易で,半導体応用に適して いる.その結果,劈開面である(111)に沿って変質形成した 試料のみが分離した.

2.4 レーザ再照射による剥離

変質層のグラファイトは、周囲の未変質のダイヤモンド よりレーザ光の吸収率が高くなっている.この点を利用し て, 変質層の法線方向からレーザを照射し, 既存の変質を 広げる手法を試みた. 使用したレーザの仕様を表 1(ii)に 示す.パルスは2µm 毎に照射し,列同士の間隔は4µm, パルスエネルギーは2 µJとした. その結果, レーザ再照 射による分離は、すべての結晶面に対して剥離できた. た だし, (100)については、1 mm×1 mm の面積のうち一部 のみしか剥離しなかった. (211)に形成した変質層の断面 を、レーザ再照射前後で比較したものを図4に示す.図 4(a)の透過照明の顕微鏡画像で示した変質層の位置に、レ ーザ再照射後の4(b)では上側にクラックが生じた. つぎに, 剥離させた試料の表面の顕微鏡画像と電子顕微鏡画像を 図5に示す.図5(c)(f)に示すように、剥離後の表面には方 向性を持った模様が観察された.表面上の模様は、細かい 劈開に起因すると考えられる. このレーザ再照射により



図2 フェムト秒レーザによる変質層形成装置模式図 ([17]より許諾転載)



 図3 ダイヤモンド内部に形成したグラファイト層 パルスエネルギー:2µJ/pulse, 走査速度:100 µm/s, 走査ピッチ:5µm, レーザ照射面は(111) 面と直交する



図4 ナノ秒レーザ照射前後の側面観察像変質層は (211)面に形成されている.([17]より許諾転載)

(211),(111),(100)面いずれも剥離でき、レーザ再照射によってへき界面以外でも剥離は可能となった.



図5 剥離されたダイヤモンド(211)面で剥離されている([17]より許諾転載)

2.5 まとめ

- (1) フェムト秒レーザを対物レンズを用いてダイヤモンド 内部で集光して走査し,厚さ15µmのグラファイト変 質層を形成した.
- (2) 変質層を形成した試料に対し、レーザを再度照射した 後に剥離を行い、(111)面、(211)面においては1×1mm の面積を完全に剥離させた.(100)面においては部分的 に剥離させた.

3. ピコ秒レーザによる剥離

3.1 実験装置·実験試料

レーザ光源には本研究室で作製したモードロック近赤 外ピコ秒パルスレーザを用いた.表2にレーザの仕様を示 す.レーザ結晶には発振,アンプ共にNd:YVO4結晶を用 いた.フォトディテクタで検出したレーザの周波数をDG (ディレイジェネレータ)に経由してAOM(音響光学素 子)に入れ,周波数を可変とした.アッテネータには半波 長板とPBS(偏向ビームスプリッタ)を用いた.ガリレオ 型のエキスパンダを用いることで,レーザ径を制御した. 実験試料には1×1×5 mmのHPHT(高温高圧)ダイヤ モンドの(111)面と(211)面が露出した角柱を用いた.

3.2 変質層形成

図 6 に実験の模式図を示す. 試料をレーザの集光角程 度傾けて走査することで, 試料表面に生成されるアブレー ション痕および先に引いた内部変質へのレーザの干渉を 表2 ピコ秒レーザの仕様

波長 [nm]	1064
パルス幅 [ps]	11
繰り返し周波数 [kHz]	$10 \sim 500$
最大出力 [W]	2

表3 ピコ秒レーザ照射条件

集光レンズ NA	0.4
出力 [mW]	350
繰り返し周波数 [kHz]	100
走査速度 [µm/s]	20000
走査ピッチ [µm]	5~30



図6 レーザ照射方法

抑えた.本実験では集光角 24°程度の NA (開口数) 0.4 対 物レンズを用いたため, 試料を 25°傾けて加工を行った.

表3に実験条件を示す.加工ピッチを変更し, 亀裂が連続する加工ピッチの閾値を検討した.レーザは試料(111) 面から照射し, (211)面を剥離するように作製した.各条件で5本ずつ変質線を作製して,面状にした.

図 7(a)~(d)に試料の光学顕微鏡による透過光画像を示 す.加工ピッチが10 µm 以下では、内部変質に不連続な 部分が顕著に認められる.加工ピッチ 20 µm, 30 µm で は、内部変質が独立している.これは隣り合う変質線周囲 の亀裂の影響であり、内部変質線を密に並べて作製するこ とは困難であることがわかる. 図 7(e), (f)にピッチ 20, 30 µm で作製した試料の反射光観察画像を示す. ピッチ 20 µm では内部変質線間の全面に渡って反射光が観察さ れる.これは変質線周囲の亀裂が、隣あう変質線同士で連 続することでできた亀裂面による反射光である. ピッチ 30 µm では試料表面から一部分で亀裂面が連続し,裏面 付近では亀裂面が生成されていないことが観察される.図 8(a)にピッチ 20 µm で作製した試料の裏面付近を反射光 により観察した画像の拡大図、(b)に(111)面から見た断面、 (c)にレーザ照射とは垂直方向の断面の観察画像を示す. ここで、(c)の断面観察には、同条件で作製した異なる試料 の亀裂が連続している位置を用いた. 断面の参考位置を図 の赤破線で示す.図3(a)より内部変質線間では亀裂による 反射光が見える.(b)より亀裂が剥離面に対してほぼ平行 に生成していることがわかる.これはレーザ照射面が,劈 開面である(111)面であり、その面に沿って亀裂が進展し たためである. (c)より, 亀裂は(111)面に対して約72°傾い ている. (111)面と同様な性質を持つ(-111)面は(111)面から 約71°傾くため、図の亀裂は劈開面に沿って生成されてい る. また,内部変質から亀裂先端までの幅は約15 μm 程 度であった.

3.3 剥離実験

上記実験を参考に亀裂が試料裏面から表面にかけて連続する内部変質を作製する. 亀裂面を剥離し, 試料の粗さ を計測することで, 剥離した際の材料損失を計測する.

3.2 で用いた実験条件のうちピッチ 20 µm を用いて,内 部変質線を 20 本引くことで面を作製した.試料の剥離面 が 300×400 µm 程度となるように別のレーザにより剥離 面を形成していない部分を除去した.これにより,剥離す る試料と被剥離試料との接合部を亀裂面のみとした.マイ クロプローブとハンマーを用いて外力を与えることで,剥 離を行った.

図 9(a)に作製した内部変質面の透過光観察画像,(b)に 剥離された試料の内部変質を作製した面の観察画像を示 す.剥離部分を(a)の赤枠で示した.試料はマイクロプロー ブを押し当て,ハンマーで軽く数回たたくことで容易に剥 離された.(b)より,剥離試料表面には,周期的な黒色の線 が観察されるため,試料は作製した内部変質面から剥離さ れていることがわかる.レーザ顕微鏡により計測した面粗



図7 変質層の顕微鏡像:(a)~(d) 透過光像, (e)~(f):反射光像([18]より許諾転載)



図8 亀裂の観察像, ピッチ20μm:(a)裏面近辺の反 射光像の拡大図,(b)(111)面方向からの断面図, (c)光軸と平行方向からの断面図([18]より許諾 転載)

さ Sz は 32 μm 程度であった.またレーザ走査を重ねる (図の下方向に向かう)ごとに,図9(b)の赤丸で示したよ うに,レーザ走査方向と垂直に線状の亀裂がいくつも生成 されている.

実験2の結果から、内部変質周囲の亀裂は劈開面である (111)面に沿って周期的に生成されている.しかし,図9(b) にはレーザ走査方向とは垂直方向に不規則な亀裂が生成 されている. 剥離面と同様な条件である図 2(c), (e)では不 規則な亀裂は確認できないため, 走査回数が増えるとある 地点から大きな亀裂が発生し、そこから連続的に、隣に作 製した内部変質が影響を受けることがわかる.これにより、 変質間の亀裂が少しずつ隣り合う変質線に影響し,外部か ら観察困難な欠陥を蓄積していることが考えられる.安定 的な大面積剥離加工へと応用する際への課題である.



Modification Cutting area 100 µm



図9 剥離面の光学顕微鏡写真 (a)反射構造観察結果, (b)剥離されたダイヤモンド表面の顕微鏡像 ([18]より許諾転載)

3.4 まとめ

- (1) ピコ秒パルスレーザを用いてダイヤモンド内部変質を 面状に作製した. 断面亀裂形状の観察により, 亀裂が (111)面に生成され、また連続していることを確認した. 亀裂の剥離方向への最大高さは約15 μm であった.
- (2) 内部変質面を作製し、部分的に剥離することに成功し た.最大粗さは約32µmであり、剥離時の材料損失は 被剥離面と合わせて 60 µm 程度である.

4. 結言

ダイヤモンドの剥離を目的として,フェムト秒レーザと ナノ秒レーザ照射を組み合わせる方法, ピコ秒レーザ照射 のみによる方法の2つを紹介した.

フェムト秒レーザ照射だけでは、(111)面のみしか剥離

できなかったが、ナノ秒レーザを組み合わせることで (211)面, (100)面に対しても剥離できた.

ピコ秒レーザ照射では,照射間隔を適切に選定すること で, 独立した変質線を形成すると同時に, その間に亀裂を 形成することで、(211)面での剥離を実現した.

本法では剥離面に対して,平行にレーザ照射する方法に ついて、紹介した.一般的にレーザによる剥離では、レー ザ光を剥離面に直交する方向から入射し, 剥離面に対して 並行に走査することで、剥離をする方法が一般的である. 本法では、レンズのワーキングディスタンスの大きさまで しか剥離できない制約がある.しかし、少ないカーフロス での剥離が実現できる.これは、変質層はレーザの光軸方 向に長く、直交する方向に小さく形成できるためである. 対象の大きさによって,使い分けることでより効率的な加 工が期待される.

辞 謝

本研究は,公益財団法人天田財団からの一般研究助成に より実施した研究に基づいていることを付記するととも に,同財団に感謝いたします.

参考文献

- 1) J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikstrom, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe and G. A. Scarsbrook, Science 297, 1670 (2002).
- 2) C. J. Chu, M. P. Develyn, R. H. Hauge and J. L. Margrave, J. Appl. Phys. 70, 1695 (1991).
- 3) C. J. H. Wort, C. S. J. Pickles, A. C. Beale, C. G. Sweeney, M. R. McClymont, R. J. Saunders, R. S. Sussmann and K. L. Lewis, Recent advances in the quality of CVD diamond optical components, SPIE, 3705 (1999), doi: 10.1117/12.354615.
- 4) C. J. H. Wort and R. S. Balmer, Mater. Today 11, 22 (2008).
- 5) H. Umezawa, Y. Mokuno, H. Yamada, A. Chayahara and S. Shikata, Diamond Rel. Mater. 19, 208 (2010).
- 6) H. Yamada, A. Chayahara, Y. Mokuno, H. Umezawa, S. Shikata and N. Fujimori, Appl. Phys. Exp. 3 (2010).
- 7) H. Yamada, A. Chayahara, Y. Mokuno, N. Tsubouchi and S. Shikata, Diamond Rel. Mater. 33, 27 (2013).
- 8) J. Smedley, J. Bohon, Q. Wu and T. Rao, J. Appl. Phys. 105 (2009).
- 9) H. Ohfuji, T. Okuchi, S. Odake, H. Kagi, H. Sumiya and T. Irifune, Diamond Rel. Mater. 19, 1040 (2010).
- 10) T. Okuchi, H. Ohfuji, S. Odake, H. Kagi, S. Nagatomo, M. Sugata and H. Sumiya, Appl.Phys. 96, 833 (2009).

- 11) Y. Mokuno, A. Chayahara, H. Yamada and N. Tsubouchi, Diamond Rel. Mater. 19, 128 (2010).
- 12) M. Neff, T. V. Kononenko, S. M. Pimenov, V. Romano, W. Luthy and V. I. Konov, Appl. Phys. 97, 543 (2009).
- T. V. Kononenko, E. V. Zavedeev, V. V. Kononenko, K. K. Ashikkalieva and V. I. Konov, Appl. Phys. 119, 405 (2015).
- M. Girolami, A. Bellucci, P. Calvani, S. Orlando, V. Valentini and D. M. Trucchi, Appl. Phys 117, 143 (2014).
- R. D. Simmonds, P. S. Salter, A. Jesacher and M. J. Booth, Opt. Exp. 19, 24122 (2011).
- 16) R. R. Gattass and E. Mazur, Nat. Photon. 2, 219 (2008).
- H. Hirai, H. Hidai, S. Matsusaka, A. Chiba, Y. Mokuno, M. Yamaguchi, N. Morita, Diamond Relat. Mat. 96, 126 (2019)
- 18) 徳永大二郎, 佐藤正隆, 伊東翔, 比田井洋史, 尾松孝 茂, 松坂壮太, 砥粒加工学会誌 67, 347 (2023)