

# レーザー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

千葉大学 大学院工学研究院 機械工学コース  
教授 比田井 洋史  
(平成 28 年度 一般研究開発助成 AF-2016212)

キーワード：レーザスライス, ダイヤモンド

## 1. 研究の目的と背景

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  $\mu\text{m}/\text{h}$  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事は困難である. 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, 奎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  $\mu\text{m}$  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事が報告されている[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.

## 2. 内部変質層の形成

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 の高温高压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  $\text{NA} = 0.5$  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, 等間隔で複数回繰り返して, 面状の変質層を形成した. この

Table 1 Characterization of each laser and experimental condition

Item number	(i)FCPA $\mu\text{Jewel D-1000}$	(ii) Surelite SL III-10
Wavelength	1041 nm	532 nm
Pulse duration	550 fs	3-5 ns
Beam diameter	4.3 mm	9.5 mm
Repetition rate	100 kHz	10 Hz

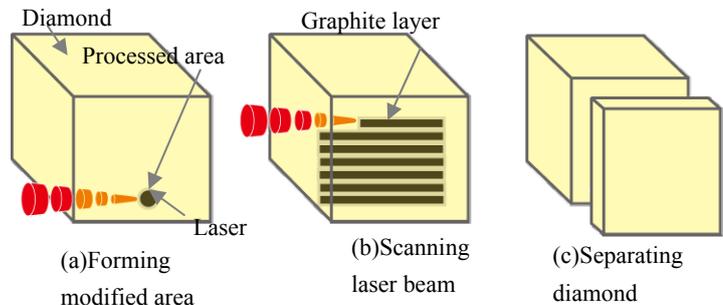


Fig. 1 The whole process of slicing diamond by laser-induced graphitization

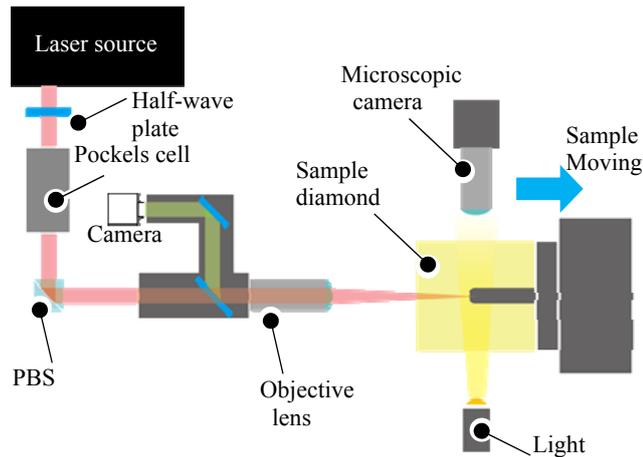


Fig. 2 Schematic of experimental setting for making first modified layer.

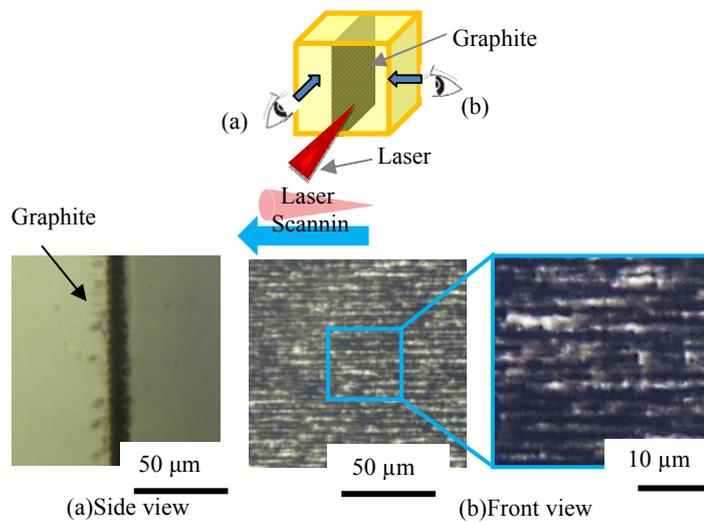


Fig. 3 Graphite layer in diamond (Pulse energy = 2  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ , Scanning rate = 100  $\mu\text{m}/\text{s}$ , Scanning pitch = 5  $\mu\text{m}$ , Laser beam is irradiated perpendicular to (1,1,1) plane)

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  $\mu\text{m}/\text{s}$ 、パルスエネルギーは 2  $\mu\text{J}$  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 5  $\mu\text{m}$  に設定した。変質層はダイヤモンドの(2 1 1)面上に形成した。

## 2.2 結果

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 $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$  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。

## 2.3 考察

ピッチ方向の未変質部の残存は、隣の変質によりレーザ照射が妨げられる事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 3.3 では、この未変質部分を完全に変質させる加工を行った。

## 3. ダイヤモンドの変質層を起点とする剥離

前章で内部変質層を形成したダイヤモンド試料に対し、図 4(a)のように衝撃を与える方法、図 4(b)のように変質層をエッチング除去する方法(2)、図 4(c)のようにレーザを変質層に再照射する方法で、ダイヤモンドの剥離を試みた。剥離は(1 1 1)、(2 1 1)、(1 0 0)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。(1 1 1)は劈開面と呼ばれ元々分離しやすく、(2 1 1)は(1 1 1)に直交する面である。(1 0 0)は研磨が容易で、半導体応用に適している。

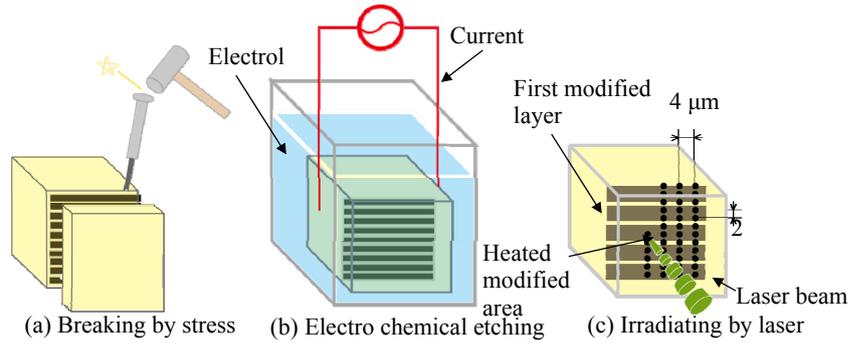


Fig. 4 Schematics of separating process of modified diamond

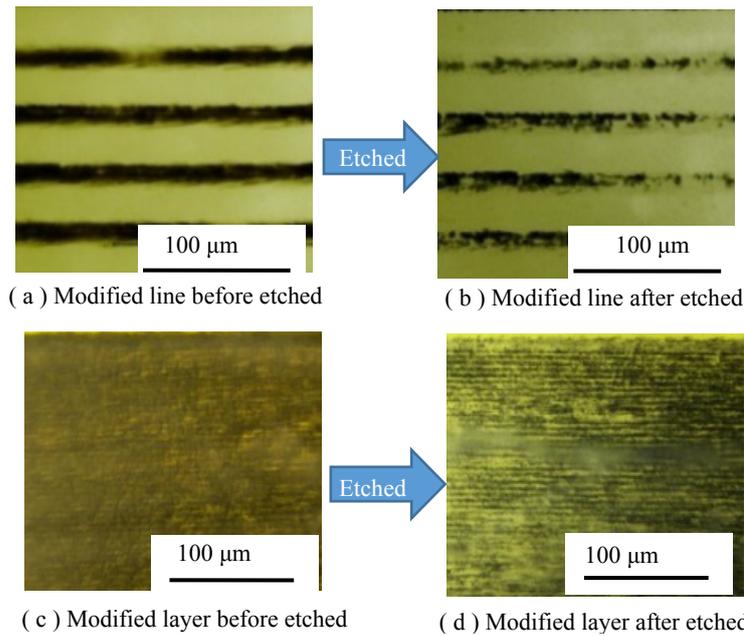


Fig. 5 Etching process of modified layer. Modified layer was formed on (1 1 1) plane

### 3.1 衝撃印加による剥離

図4(a)のように、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。その結果、表2(i)に示すように、劈開面である(1 1 1)に沿って変質形成した試料のみが分離した。

### 3.2 エッチングによる剥離

電解エッチングによるグラファイト除去を用いて、分離を試みた。エッチング前後の試料の光学顕微鏡画像を比較して評価した。エッチング前後の試料の光学顕微鏡画像のうち、(1 1 1)面上に形成した、単一の線状の変質を図5(a)(b)に、面状の変質層を図5(c)(d)に示す。エッチング除去が行われたのは線状の変質のみで、面状の変質層ではエッチング除去が起こらなかった。また、(1 1 1)以外の結晶面ではエッチング除去が起こらなかった。

### 3.3 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ー光の吸収率が高くなっている。この点を利用して、図4(c)のようにレーザーを正面から照射し、既存の変質

を広げる手法を試みた。使用したレーザーの仕様を表1(ii)に示す。パルスは2 μm毎に照射し、列同士の間隔は4 μm、パルスエネルギーは2 μJとした。その結果、レーザー再照射による分離は、すべての結晶面に対して有効であった。ただし、(1 0 0)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。(2 1 1)に形成した変質層の断面を、レーザー再照射前後で比較したものを図6に示す。図6(a)の透過照明の顕微鏡画像で示した変質層の位置に、レーザー再照射後の図6(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7に示す。図7(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。

### 3.4 考察

剥離の可否の結果は表2に示す。応力による分離は劈開面のみに限られるため、ウェハの剥離方法としては不十分である。変質層は2.2で示したように、ムラや断裂のある組織となっており、不連続性によりエッチング除去が行われなかったと考えられる。レーザー再照射によって剥離は可

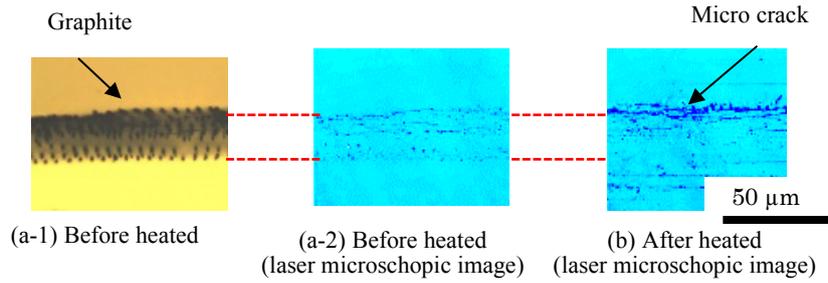


Fig. 6 Side view of the modified layer in diamond sample. Modified layer had been formed on (2 1 1) plane

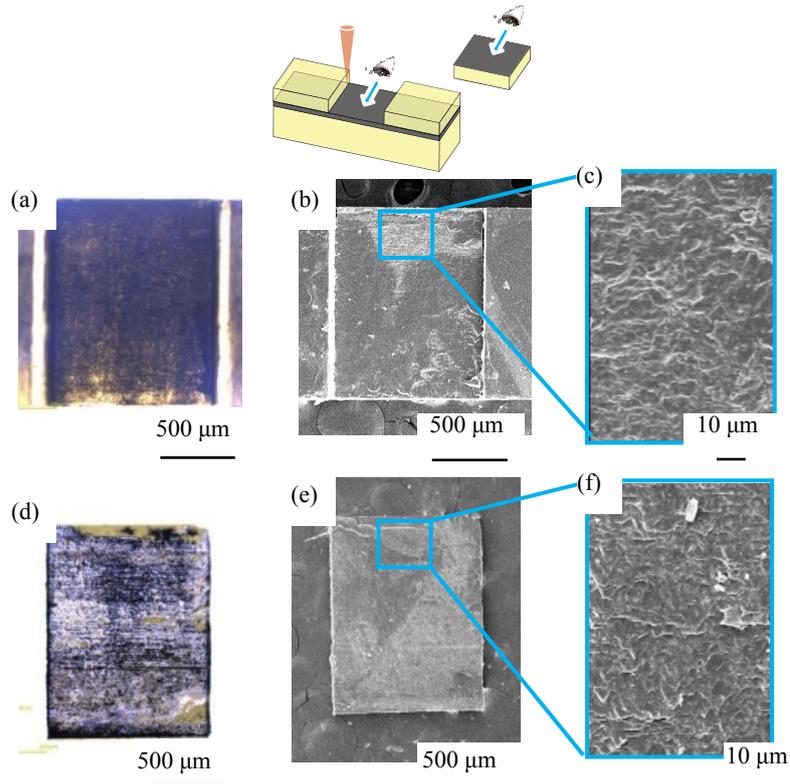


Fig. 7 Front view of separated diamond. The modified layer had been formed on (2 1 1)

Table 2 Result of separating diamond at each crystal orientation

	Crystal orientation		
	(1 1 1)	(2 1 1)	(1 0 0)
(i) Separation assisted by impact	○	×	×
(ii) Electro chemical etching	△	×	×
(iii) Heated by Femtosecond pulsed laser	○	○	○

能となったが、最終的には応力で剥離を行っているため、ウェハに損傷が生じる可能性がある。よって、レーザー再照射を行った後にエッチングを行い、静的に剥離することが望ましい。

(2)変質層を形成した試料に対し、レーザーを再度照射した後に剥離を行い、(1 1 1)、(2 1 1)においては1×1 mmの面積を完全に剥離させた。(1 0 0)においては部分的に剥離させた。

#### 4. 結言

(1)フェムト秒レーザー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15 μmのグラファイト変質層を形成した。

#### 謝辞

本研究の実施に際し、公益財団法人天田財団より一般研究開発助成 (AF-2016212)を賜りました。厚く御礼申し上げます。

### 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. Otake, H. Kagi, H. Sumiya and T. Irifune, *Diamond Rel. Mater.* **19**, 1040 (2010).
- 10) T. Okuchi, H. Ohfuji, S. Otake, 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).
- 13) T. V. Kononenko, E. V. Zavedeev, V. V. Kononenko, K. K. Ashikkalieva and V. I. Konov, *Appl. Phys.* **119**, 405 (2015).
- 14) M. Girolami, A. Bellucci, P. Calvani, S. Orlando, V. Valentini and D. M. Trucchi, *Appl. Phys.* **117**, 143 (2014).
- 15) 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).