

# ピコ秒パルスレーザーによるダイヤモンドの内部変質の研究

千葉大学 ○佐藤 正隆, 千葉大学大学院 ◎比田井 洋史, 松坂 壮太, 千葉 明, 森田 昇

## 要旨

ダイヤモンド内部に生成したグラファイト変質相を電解エッチングにより除去し、内部加工を実現することを目的とした。波長1064 nmのピコ秒パルスレーザーを用いて、ダイヤモンド内部を変質させた。レーザー光軸に沿ってダイヤモンド試料の裏面から表面に焦点を走査することで、内部に線状の変質相を生成した。走査速度、パルスエネルギー、レンズ開口数を変化させ、生成した変質相の導電性、結晶状態等を評価した。

## 1. 緒言

ダイヤモンドは熱伝導性や絶縁耐性を有しており、半導体材料への利用が期待されている。半導体材料としてダイヤモンドを利用するためには、バルク結晶をウェハ状にスライスする必要がある。ダイヤモンドのスライス加工法としてレーザーアブレーションを用いた方法があるが、切りしろが大きく材料歩留まりが悪い。そのため、ウェハを効率よく得るための加工技術が必要である。

先行研究<sup>[1]</sup>では、超短パルスレーザー光の走査によりダイヤモンド内部に、変質部を連ねて線状の変質（以下、変質線と呼称）を生成した。さらに、変質を並列に生成することで、面状の変質を形成した。面状の変質を電解エッチングにより除去することで、ダイヤモンドを小さい切りしろでスライスする手法を提案した。しかし、変質部分が不連続であるため、変質の一部しかエッチングできない問題がある。

本研究では、連続的な変質線を形成し、エッチングすることを目的とした。照射条件を変化させて変質線を形成し、導電性により変質線を評価した。変質線の導電性は、グラファイト構造の秩序性と変質部同士の連続性の要素からなると考えられる。本稿では、グラファイト構造の秩序性および導電性と照射条件との関係を明らかにすることを目的とした。

グラファイト構造は、 $sp^2$ 、 $sp^3$ 結合比および、結晶性の要素から評価できる。超短パルスレーザーを用いて、ダイヤモンド内部に変質線を形成した際、変質線内部（端部を除く変質線全体）ではアモルファスカークarbonが、変質線端部ではナノグラファイトが生成される<sup>[2]</sup>。また、アモルファスカークarbonを真空加熱することで、 $sp^3$ 結合組織の一部が $sp^2$ 結合組織に変化することが報告されている<sup>[3]</sup>。そこで、真空加熱による組織変化および $sp^2$ 、 $sp^3$ 結合組織の導電性の違いを利用することを考えた。真空加熱前後の変質線の導電率の変化により、間接的に変質線の $sp^2$ 、 $sp^3$ 結合比を推定し、変質線のグラファイト構造の秩序性を評価した。一方、炭素組織をラマン分光法で分析することで、結晶性を推定できることがわかっている<sup>[4]</sup>。そこで、ラマン分光法により、変質線端部のナノグラファイトの結晶性を評価した。

## 2. 実験方法

試料は結晶面(100)を表面にもつHPHT単結晶ダイヤモンドを用いた。Fig. 1に実験装置の模式図を示す。ステージを移動させることで、レーザーの焦点を試料裏面から表面方向に走査し、試料内部に変質線を形成した。加工の様子は、レーザー光に垂直な方向から観察した。レーザー光源には、自作したピコ秒パルスレーザーを用いた。Table 1に、同レーザーの仕様を示す。変質線は、照射条件として走査速度、パルスエネルギー、対物レンズの開口数(NA)を変化させて形成した。対物レンズは(株)ミツトヨ製のM-PLAN NIRのNA=0.4および0.5を用いた。変質線の太さおよび電気抵抗値を測定し、変質線を一樣な円柱と仮定することで、導電率を算出した。

真空加熱は、変質線形成後の試料を圧力 $1 \times 10^3$  Pa、温度850 °Cで20分間、アニールした。また、電気抵抗値は真空加熱前後で測定し、

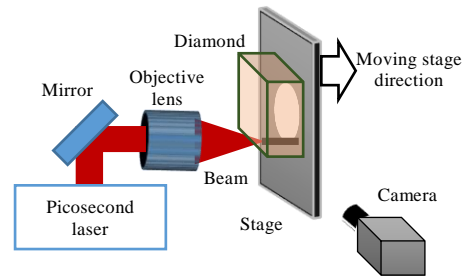


Fig. 1 Experimental setting for forming modified area

Table 1 Characterization of the picosecond laser

Wave length	[nm]	1064
Pulse duration	[ps]	< 60
Repetition rate	[kHz]	500
Beam quality		$M^2 = 1.48$

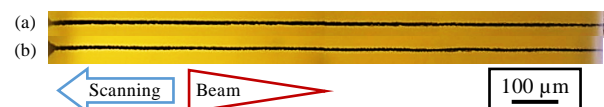


Fig. 2 Modified lines under different scanning rate:(a)100 and(b)6400  $\mu\text{m/s}$

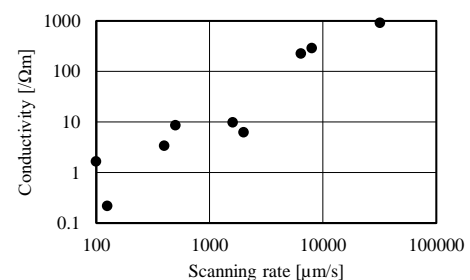


Fig. 3 Relationship between conductivity and scanning rate

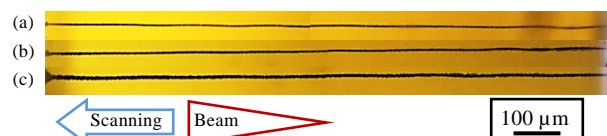


Fig. 4 Modified lines under different pulse energies:(a)0.5, (b)1 and (c)2  $\mu\text{J}$

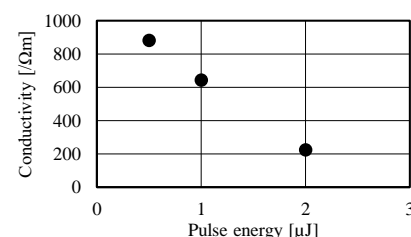


Fig. 5 Relationship between conductivity and pulse energy

導電率を算出した。ラマン分光法は、レーザラマン分光光度計(NRS-4500)を用いて、試料表面に露出している変質線端部を分析した。

### 3. 結果

#### 3.1 変質線の形成および導電性の評価

照射条件を、パルスエネルギー 2  $\mu\text{J}$ 、NA=0.5 とし、走査速度は 100~32000  $\mu\text{m/s}$  の範囲の 9 種類とした。代表例として、Fig. 2 に走査速度 100, 6400  $\mu\text{m/s}$  における加工後試料の光学顕微鏡画像を示す。

走査速度の違いによる形状の違いはほとんど見られなかった。Fig. 3 に、走査速度と導電率の関係を示す。走査速度の増加に伴い、導電率が増加した。

Fig. 4 に、走査速度 6400  $\mu\text{m/s}$ 、NA=0.5、パルスエネルギー 0.5, 1, 2  $\mu\text{J}$  の結果を示す。パルスエネルギーの減少に伴い、変質線の太さが減少した。Fig. 5 に、パルスエネルギーと導電率の関係を示す。パルスエネルギーの減少に伴い、導電率が増加している。

Fig. 6 に、走査速度 6400  $\mu\text{m/s}$ 、パルスエネルギー 2  $\mu\text{J}$ 、NA=0.4, 0.5 の結果を示す。NA=0.5 の加工と比べて NA=0.4 の加工では、変質線が太く、また変質線の外周部に凹凸がある。Table 2 に、レンズ開口数と導電率の関係を示す。NA=0.4 と 0.5 のレンズにおける加工では、NA=0.5 のレンズにより生成した変質線の方が、導電性が高かった。

#### 3.2 真空加熱

Fig. 7 に、走査速度と加熱前後の導電率の関係を示す。走査速度の増加に伴い、加熱前後の導電率の差が減少した。

#### 3.3 ラマン分光法

Fig. 8 に、各走査速度で形成した変質線端部より得られたラマンスペクトルを示す。 $\text{sp}^2$  結合の組織で見られる特徴的なピークである D ピーク (1353  $\text{cm}^{-1}$  付近)、および G ピーク (1597  $\text{cm}^{-1}$  付近) がある。Fig. 9 に、D ピークと G ピークの比  $I(\text{D})/I(\text{G})$  と走査速度の関係を示す。走査速度の増加に伴い、 $I(\text{D})/I(\text{G})$  値が減少した。

### 4. 考察

真空加熱において、走査速度の増加に伴い、加熱前後の導電率の差が減少していた。このことから、走査速度の増加により、生成される変質線に含まれる  $\text{sp}^3$  結合比が減少したと推測できる。したがって、変質線内部では、走査速度の増加により、 $\text{sp}^2$  結合比が増加し、グラファイト構造の秩序性が向上した。

先行研究より、ナノグラファイトに対するラマン分光法において、 $I(\text{D})/I(\text{G})$  値の減少に伴い、ナノグラファイトの結晶性が向上することがわかっている<sup>[4]</sup>。本実験における、変質線端部に生成した組織をナノグラファイトと仮定する<sup>[2]</sup>。Fig. 9 より、走査速度の増加に伴い、 $I(\text{D})/I(\text{G})$  値が減少するため、変質線端部に生成されるナノグラファイトは、走査速度の増加に伴い、結晶性が向上する。

以上より、走査速度の増加に伴い、グラファイト構造の秩序性が向上することで、変質線がグラファイトを主体とする結晶構造に近づき、変質線の導電性が向上したと考えられる。

### 5. 結言

本研究では、導電性の評価により、以下の結果を得た。

- (1) 走査速度の増加に伴い、変質線の導電性が向上した。
- (2) パルスエネルギーの減少に伴い、変質線の導電性が向上した。
- (3) NA=0.4 および 0.5 のレンズにおける加工では、NA=0.5 のレンズにより形成変質線の方が、導電性が高い。
- (4) 走査速度の増加に伴い、変質線内部では  $\text{sp}^2$  結合比が増加し、変質線端部ではナノグラファイトの結晶性が向上した。

### 参考文献

- 1) 平井はるな他, ダイヤモンドのレーザ内部加工, 精密工学会 学術講演会講演論文集, pp.857-858, 2017.
- 2) T.V.Kononenko, *et al.*, Diam. Relat. Mater. 37, pp. 50-54, 2013.
- 3) A. C. Ferrari, *et al.*, J. Appl. Phys., 85, 10, pp. 7191-7197, 1999.
- 4) A. C. Ferrari and J. Robertson, Phys. Rev. B, 61, 20, pp. 14095-14107, 2000.

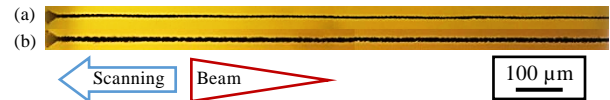


Fig. 6 Modified lines with different NA:(a)0.4 and (b)0.5

Table 2 Calculated result of the conductivity

NA	Conductivity [ $\Omega\text{m}$ ]
0.4	$1.6 \times 10^2$
0.5	$2.3 \times 10^2$

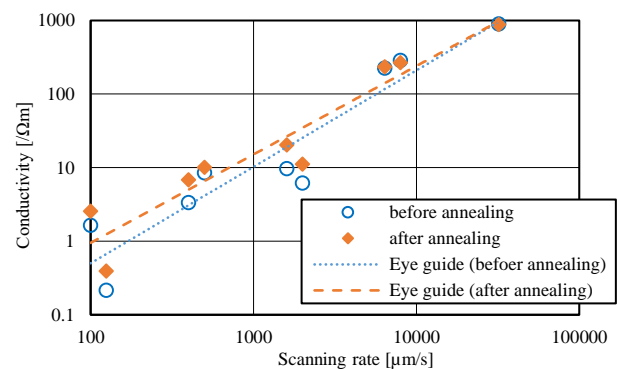


Fig. 7 Relationship of between scanning rate and conductivity before and after annealing

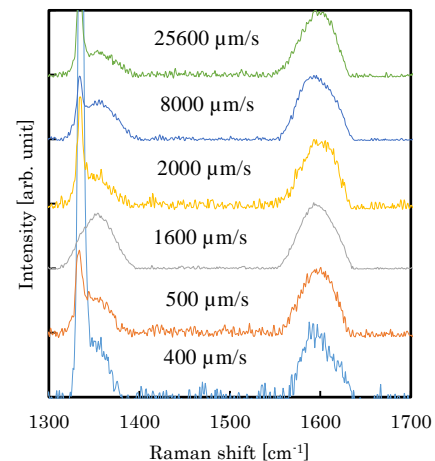


Fig. 8 Raman spectra under each scanning rate

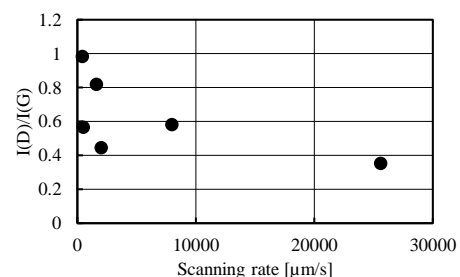


Fig. 9 Relationship between scanning rate and  $I(\text{D})/I(\text{G})$