



課題番号： 2011I008
研究責任者： 藤森 直治、株式会社イーディーピー
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-14B
利用期間： 2012年2月～2013年1月

CVD ダイヤモンド結晶の X 線トポグラフィーによる観察 Observation of CVD diamond crystals by X-ray topography

藤森 直治¹, 梅澤 仁², 伊藤 健二³
Naoji Fujimori¹, Hitoshi Umezawa², Kenji Ito³

¹(株)イーディーピー, ²(独)産業技術総合研究所, ³高エネルギー加速器研究機構
¹EDP, ²AIST, ³KEK

アブストラクト： CVD 成長単結晶ダイヤモンドの結晶性評価法として放射光 X 線トポグラフィーを用いることにより、これまで行ってきた実験室線源での実験に比べ高精度の観察が可能になった。ピクセル毎ロックンカーブの評価により局所的な結晶子の完全性・欠陥の分布状態・巨視的な歪みや湾曲に関する情報が 50 μm 以下の空間分解能で 2 次元分布図として得られた。これらの結果から本手法による評価が CVD ダイヤモンド単結晶の品質改善に有効であることが分かった。

CVD diamond crystals were characterized by X-ray topography and μm -resolved X-ray diffraction area maps using highly parallel and monochromatic synchrotron radiation. The latter method determined simultaneously the local crystalline perfection, defect structure, the mesoscopic strain and the macroscopic warpage of crystals with a resolution of less than 50 μm . This method can be available to optimize the fabrication technology and therefore to improve the quality of CVD diamond crystals.

キーワード： CVD ダイヤモンド、X 線トポグラフィー、ロックンカーブ、結晶性

1. はじめに：

近年、省エネルギー問題への取り組みの一環として、ワイドギャップ半導体を用いた超低損失パワーエレクトロニクス機器の開発が盛んになっている。ワイドギャップ材料の中でもダイヤモンドは高い熱伝導性、絶縁破壊性能など優れた物理特性を持つため、高温環境でも使用できる安定かつ低損失なパワーデバイス材料として有望である。また、ダイヤモンド単結晶は放射光施設における X 線光学素子としても有望であり、特にフォトンファクトリーで計画されている次期 ERL 光源には欠かすことができない。ダイヤモンド単結晶をデバイス材料として広く普及させるためにはその品質はもとより製造コストの低減と安定供給が重要なポイントとなる。当社では(独)産業技術総合研究所の技術を移転して化学気相合成法(CVD)による高純度のダイヤモンド単結晶製造技術を確認し、効率的な結晶成長法により低コスト化を実現した[1,2]。しかし、次世代放射光施設での X 線光学素子等への応用など、今後さらに高い品質が必要とされることを見据え、なおいっそうの結晶

性の改善を目指している。

これまで実験室線源で CVD ダイヤモンド単結晶の X 線回折強度曲線を測定し、結晶全体の平均的半値幅が約十秒～数十秒の範囲で分布していることは解明されていたが、作製条件の改善のためには結晶各点についてさらに精密に結晶性を評価する必要がある。その一手段として放射光を用いた高分解能 X 線トポグラフィー[3,4]を取り上げ、実際に結晶状態観察を行って効果を確認した。

2. 実験：

2-1. 試料

試料は作製条件や処理方法を変えた当社製 CVD ダイヤモンド結晶で、一部は産業技術総合研究所 ダイヤモンド研究ラボ[5]にてエピタキシャル成長した単結晶薄膜を試料として用いた。本報告に示す試料はIIa型で窒素濃度 1~2 ppm、(001)面成長の結晶を用いた。板厚は約200 μm である。異なる種結晶を用いて成長、分離した試料A、Bについて、半値幅やその面分布の状況の評価した。

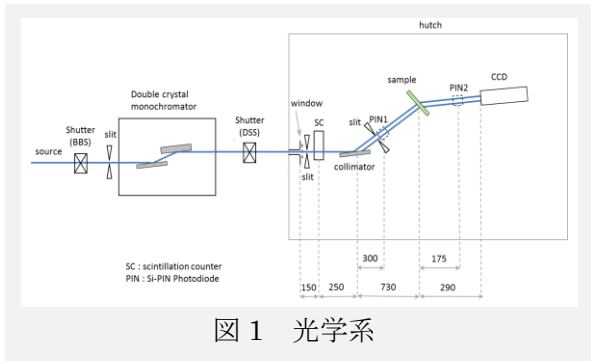


図1 光学系

2-2. 評価方法

ラウエ配置(透過型)トポグラフィーにより
 (1) 試料全体からの回折線によるロッキングカーブ測定、および (2) トポグラフのピクセル毎ロッキングカーブから半価幅・最大強度・ピーク位置の抽出を行った。また比較のためブラッグ配置(斜入射)トポグラフィーも一部で行った。

2-3. 光学系と測定条件

実験はBL14Bで行った。光学系の概略を図1に示す。二結晶モノクロメータで単色化されたX線(波長 0.78 \AA)はスリットで $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ に整形されコリメータ結晶に入射する。コリメータにはSi 440 非対称反射($\alpha = 10 \text{ deg}$)を用いた。使用した波長でのブラッグ角 $\theta_B = 23.97 \text{ deg}$ より非対称因子 β は 0.43 となり、対称反射での理論回折幅から得られる回折線の角度幅は 2.4 \mu rad になる。ダイヤモンド004反射の理論半値幅 3.7 \mu rad に比べて十分小さいとは言えないが、平面波に近い状態であると考えられる。また非対称反射によってビーム幅は水平方向 23 mm に拡大されるが不用なビームはコリメータ下流のスリットで除去している。試料は回転・並進・傾き可能なゴニオメータにセットした。トポグラフ用検出器にはCCD (XFDDI, Photonic Science)を用いた。有効ピクセルサイズ $23 \times 23 \text{ \mu m}^2$ 、 $6.4 \times 6.4 \text{ \mu m}^2$ の2種類を使用し、それぞれの空間分解能は約 50 \mu m および約 15 \mu m である。ここから見積もれる1ピクセルのアクセプタンスは 75 \mu rad と 22 \mu rad となり平均的な試料では試料上の位置とイメージが1対1対応しているが、特に歪みの大きい場合はオーバーラップが生じている可能性もある。試料全体のロッキングカーブ測定にはSi-PINフォトダイオードを用いた。

トポグラフの撮影には試料であるダイヤモンド結晶の004反射($\theta_B = 25.93 \text{ deg}$)を用い、露光 3 sec/1枚 で測定した。回折面に垂直な軸周りの試料回転($0.24 \text{ \mu rad/step}$)によって得られた画像群からピクセル毎ロッキングカーブを作成して半価幅・最大強度・ピーク位置を抽出し、2次元画

像に再構成した。

3. 結果および考察:

図2~4に得られた結果の一例を示す。

図2は試料全体からの回折線によるロッキングカーブで、最大強度の $1/2$ となる回折幅は試料Aで約 50 \mu rad 、試料Bでは 661 \mu rad である。試料Aでも理論半値幅(3.7 \mu rad)に比べて14倍近い値であるがピークの分裂があることから場所依存性がうかがえる。

図3は試料Aのピクセル毎ロッキングカーブから再構成した半価幅(a)・最大強度(b)・ピーク位置(c)の分布状態である。半価幅は $10 \sim 15 \text{ \mu rad}$ 程度の場合が多いが、これは理論半値幅の3~4倍であり結晶性は非常に良好であると言える。しかし欠陥と思われる点(再構成図の黒点、コンターマップの白点)や試料端部では半価幅が $30 \sim 60 \text{ \mu rad}$ 以上になり、図3(c)のピーク位置シフトと相まって試料全体のロッキングカーブにおける半価幅を広げていると考えられる。この試料をブラッグ配置で測定すると数ミクロンのX線侵入深さのため表面近傍の結晶状態が分かる。今回の測定では平均の半価幅が $20 \sim 30 \text{ \mu rad}$ で理論半値幅(20.3 \mu rad)の1~1.5倍であったことから成長表面と内部では結晶性の状態に

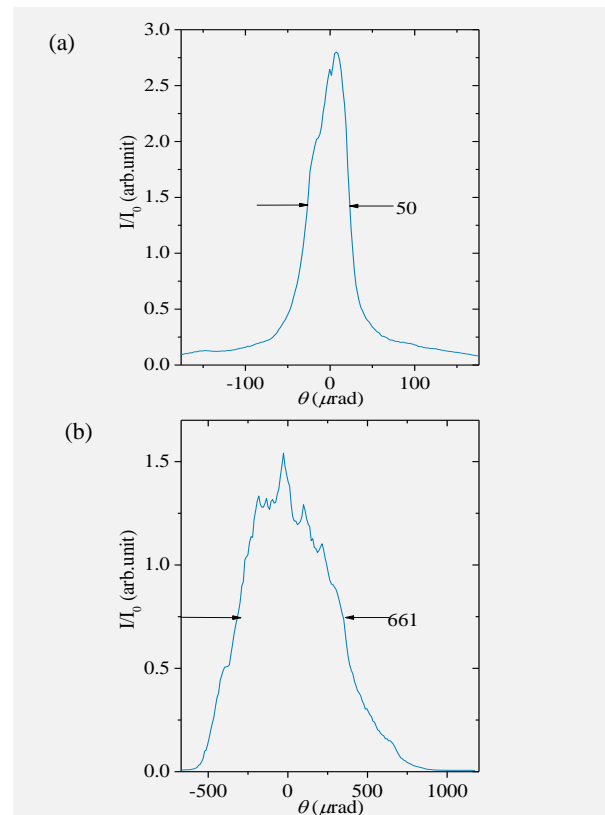


図2 試料全体からの回折線によるロッキングカーブ
 試料A(a)および試料B(b)。検出器はフォトダイオードを使用。露光 1 sec/step 。

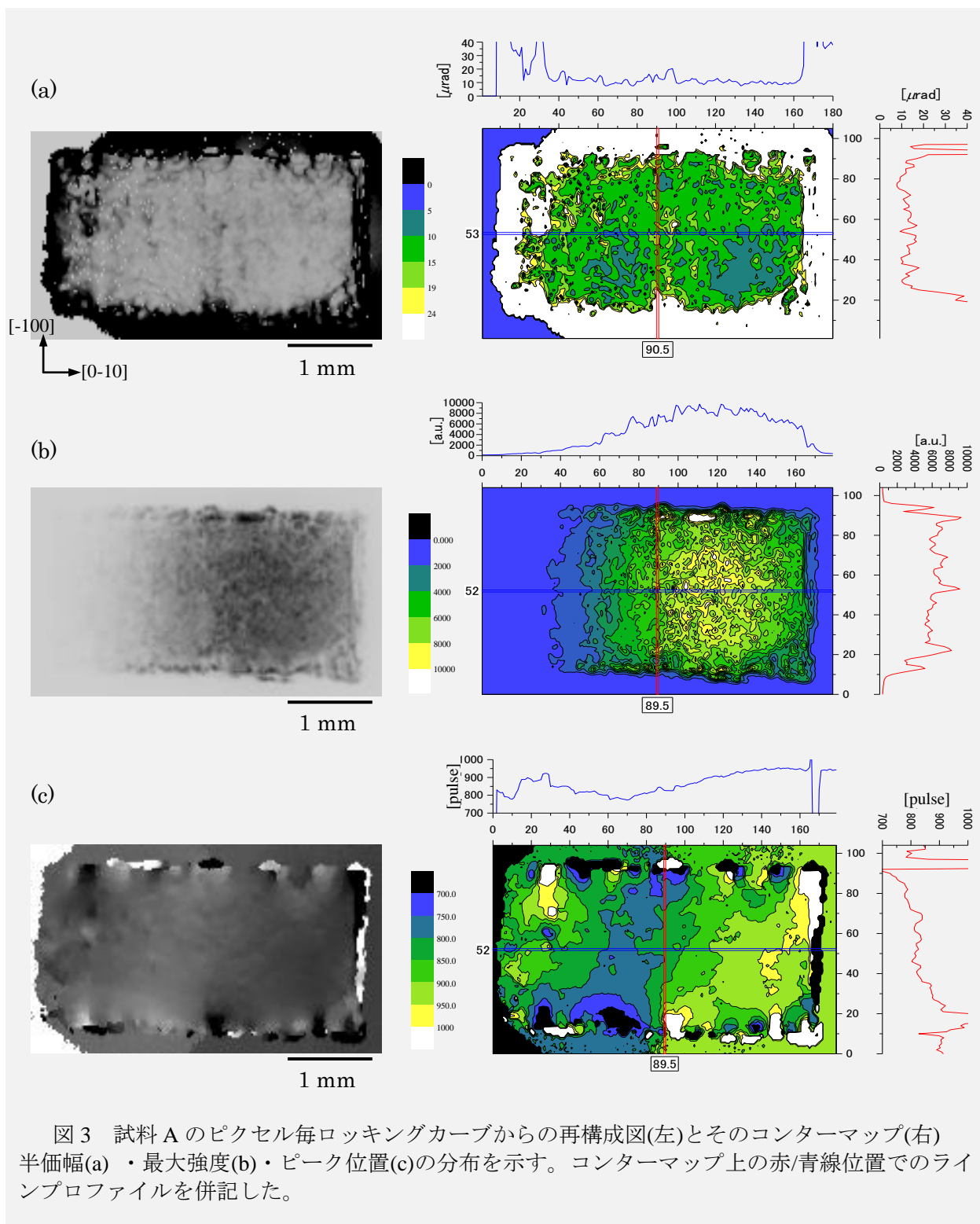


図3 試料Aのピクセル毎ロックアップからの再構成図(左)とそのコンターマップ(右)半価幅(a)・最大強度(b)・ピーク位置(c)の分布を示す。コンターマップ上の赤/青線位置でのラインプロファイルを併記した。

差があると考えられる。最大強度・ピーク位置の分布(図3(b)、(c))は概ね均一であると言えるが水平方向に若干の変化が見られる。ピーク位置の変化幅は $50 \mu\text{rad}$ 以下で曲率半径 80 m 程度の巨視的湾曲によるものと考えられる。

これに対し、試料Bでは図4(a)に見られるように半価幅は $200 \sim 300 \mu\text{rad}$ 程度の場所が多く、試料Aに比べ結晶子そのものの結晶性が低い。また比較的大きな欠陥のような部位が最大

値分布(図4(b))で確認できる。さらにピーク位置(図4(c))は水平方向に $100 \mu\text{rad}$ 程度シフトしている。曲率半径は 40 m 程度である。半価幅分布の結果も考慮すると試料Bは水平方向の均一歪が強いが内部には不均一歪の存在も考えられる。今回の実験では一方向のみのピーク位置評価であるため一方向の歪に見えるが、ウェハはお椀型に撓んでおり 90 deg サンプル回転させても同様にピーク位置の変化が見えると思われる。

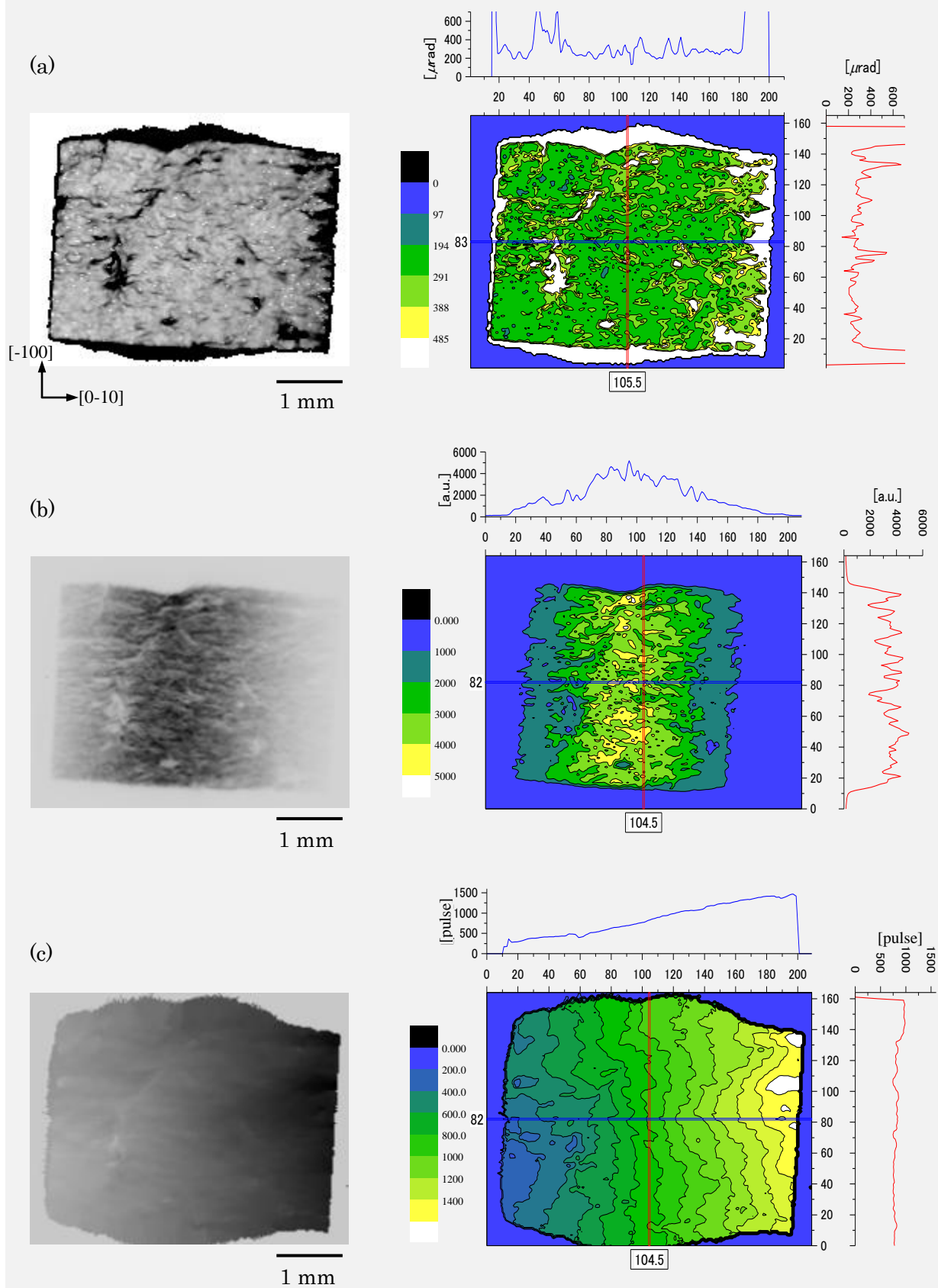


図4 試料Bのピクセル毎ロックアップからの再構成図(左)とそのコンターマップ(右)半幅(a)・最大強度(b)・ピーク位置(c)の分布を示す。コンターマップ上の赤/青線位置でのラインプロファイルを併記した。

サンプルはダイレクトウエハ法によって分離した面が凸となっており、エピ層と種結晶の格子定数が微妙に異なっていることが考えられる。この結晶の面積は $5 \times 3 \text{ mm}^2$ 程度であり、ダイヤモンドのヤング率等を考慮すると、相当大きな力が加わっていたことが推定される。しかし、分離した結晶に亀裂が入っていたわけではなく、正常な板として取り出すことが出来た。このような微妙な形状変化を単なる観察ではなく認識できたのは初めてである。

種結晶の状態によって出来あがる単結晶薄板の特性が変化することは分かっているが、一般的には表面粗さや欠陥密度がそのまま成長中の結晶に欠陥を作ると考えられる。今回のA、B、2つの試料を同じ手法で評価したことで、これまで明らかとなっていなかった種結晶の影響を明確にすることが出来、今後の高品質化への指標となった。

トライアルユース期間中に測定した9試料すべてについて上記と同様の解析を行い、試料の作製条件や処理方法によって結晶性に大きな違いが生じていることが分かった。特に部分的には結晶性が良好なデータも得られており、今後詳しく解析することで、放射光施設で必要とされているモノクロメータ用単結晶の作製にも、大きな寄与をすることが考えられる。

4. まとめ：

放射光を用いた高分解能X線トポグラフィーによりピクセル毎ロックアップ測定を行うことによって試料の局所的な結晶子の完全性・欠陥の分布状態・巨視的な歪みや湾曲に関する情報を得ることができた。これらの情報は実験室線源での測定では十分に得られないものであり、本手法による評価がCVD単結晶ダイヤモンドの結晶性改善のために有効であることが確かめられ、品質改善のための基礎情報として活用できると見られる。

ラマン分光、フォトルミネッセンス、電気特性等の他の結晶評価技術との関係を把握することで、結晶欠陥状態の位置付けがより正確に判明すると見られ、この方向でさらに検討を続けたい。

参考文献

- [1] Y. Mokuno, et al., *Diamond Relat. Mater.* **14**, (2005) 1743.
- [2]<http://www.d-edp.jp/>.
- [3] 杉山弘, 平野馨一, 伊藤健二, 藤森直治, 第28回PFシンポジウム予稿集 (2011) UG24-10.
- [4] Hitoshi Umezawa, Yukako Kato, Hideyuki Watanabe, Ashraf M.M. Omer, Hiroataka Yamaguchi,

Shin-ichi Shikata, *Diamond & Related Materials* **20** (2011) 523–526.

[5] <http://unit.aist.go.jp/drl/ci/index.html>.

成果発表状況： 未定

以上