

# 常温におけるダイヤモンドと 異種材料の直接接合

梁 劍波<sup>1)</sup> 大野 裕<sup>\*\*</sup> 重川直輝<sup>2)</sup>

## 1. ま え が き

半導体素子の高性能化に伴い、ハイパワー動作時局所温度の急上昇による素子の性能低下および信頼性劣化を抑制するため、最高熱伝導率を有するダイヤモンドと半導体素子を一体化する研究開発が行われている。今回、表面活性化接合法を用いて、精密研磨したダイヤモンド基板と、シリコン(Si)、窒化ガリウム(GaN)、アルミニウム(Al)、銅(Cu)との直接接合に、それぞれ成功した。接合界面の耐熱性テスト、並びに熱処理前後接合界面のナノ構造、組成元素、および結合状態の評価結果より、一体化した Si/ダイヤモンドと GaN/ダイヤモンド接合試料、Al/ダイヤモンドと Cu/ダイヤモンド接合試料がそれぞれ1000°Cと600°Cほどでの高温耐熱性を有することが実証された。Cu/ダイヤモンド接合界面の熱特性評価結果より、接合界面の熱抵抗が現象論値に近いことで、低熱抵抗界面の実現性が示された。これらの結果より、提案した高放熱パワーモジュール構造、およびその作製プロセスの実用性が示された。

近年、AIと5G通信技術などの実用化によって半導体素子の更なる小型化、高集積化、高性能化が進んでいる。素子の高性能化に伴って単位面積当たりの発熱量が急激に増大し、素子の温度上昇を引き起こす。一般的に温度が10°C上がる毎に半導体素子の寿命は半減し、故障率は約2倍上昇することが知られている。ワイドギャップ半導体であるGaN系素子はSi系素子より高温での動作が可能であるもの

の、動作時の発熱量が多く、素子の表面温度は数100°C以上にも上昇する。動作温度の許容値を超えると熱歪みが発生し、性能の劣化や故障の原因となり、著しい場合は素子の破壊を引き起こす。継続的な動作と最大出力を維持するには、素子の温度上昇を抑制することが不可欠である。急な温度上昇による素子の性能および信頼性の低下が大きな課題となっている。

動作時に発生する熱は主に素子を搭載する基板を通じて放出される。搭載基板の多くはSiで、その熱伝導率(Si: 1.5 W/cm K)は非常に低いため、素子の放熱特性を大きく制限している。これらの課題を解決するために、地球上で最高の熱伝導率を有するダイヤモンドを搭載基板として、その上にGaN素子を形成し、ダイヤモンド基板を介して効率的に放熱させる構造が提案され、様々な研究機関において、その作製技術の開発と性能向上の実証などが行われている。GaNとダイヤモンドの熱膨張係数と格子定数差が大きいため、GaN素子の裏側に、結晶成長による中間層を介してダイヤモンドを堆積する手法が主に採用されている<sup>(1)-(4)</sup>。この手法により作製したGaN-on-ダイヤモンド構造は、中間層の高熱抵抗と堆積されたダイヤモンドの低結晶品質のため、期待された放熱性の向上は実現されていない。

我々は、上記実現のために、常温でダイヤモンドと異種材料の直接接合技術の開発を行っている。具体的に、ダイヤモンドとSiの高機能性を旨とするダイヤモンドとSi基板の直接接合<sup>(5)-(8)</sup>、優れた放熱特性を有するダイヤモンドとGaN層の直接接合<sup>(9)</sup>、低熱抵抗パワーモジュール構造を実現するためのダイヤモンドと金属(AlとCu)の直接接合<sup>(10)-(12)</sup>(図

\* 大阪公立大学工学研究科(大阪市立大学工学研究科); 1) 准教授 2) 教授(〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138)

\*\* 東北大学金属研究所; 特任准教授

Direct Bonding of Diamond and Dissimilar Materials at Room Temperature; Jianbo Liang\*, Yutaka Ohno\*\*, Naoteru Shigekawa\* (\*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, Osaka. \*\*Institute for Materials Research, Tohoku University, Oarai, Ibaraki)

Keywords: diamond/dissimilar materials direct bonding, interfacial microstructure, heat dissipation, intermediate layer, amorphous carbons directly converted into diamond

2022年 3月14日受理[doi:10.2320/materia.61.334]

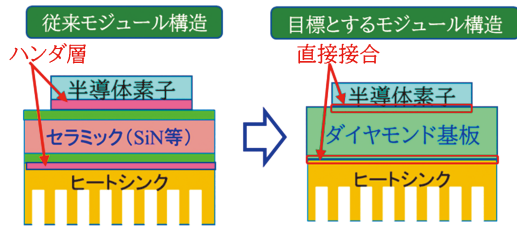


図1 従来と目標とするパワーモジュール構造の比較。(オンラインカラー)

1), の研究開発を行っている。本稿では, これらの実現に向けた研究開発への取り組みの進捗状況を報告する。

## 2. 実験詳細

### (1) 表面活性化接合法

常温でダイヤモンドと異種材料の直接接合において表面活性化接合(SAB: Surface Activated Bonding)法と呼ばれる手法を採用した。この方法がSAB法とも呼ばれている。接合模式図を図2に示す。接合用試料同士を, 超高真空チャンパー内に設置し, アルゴン不活化ガスの原子ビームを用いて試料表面を照射し, 表面に付着する汚染物質や自然酸化膜等を除去し, ダングリングボンドを露出させる。これは表面活性化と呼ばれ, 活性化した試料表面同士を一定の荷重をかけて接触させることにより両者の接合を形成する。接合プロセスが全て真空チャンパー中に行われることで, 汚染物質の混入と酸化物除去後の再酸化を抑制することにより強固な接合を実現できる。また, 常温での接合方式を採用することで, 接合材料間の熱膨張係数や格子定数差の影響を受けずに接合ができる。近年では, 本手法を用いた大口径半導体材料の接合技術の実用化研究が行われている。

### (2) ダイヤモンド表面の平坦性検討

図2に示した接合を形成させるためには, 表面の平坦性が非常に重要である。接合相手であるSiやGaN表面の平坦性は非常に良い。その算術平均粗さ( $Ra$ )は約0.4 nmである。従って, ダイヤモンドとSi, GaNのナノレベルの接合を実現するために, 同程度の $Ra$ 値が必要である。研磨前ダイヤモンド表面の原子間力顕微鏡像(Atomic Force Microscopy: AFM)を図3(a)に示す。その $Ra$ 値は約1.609 nmと測定された。ダイヤモンド精密研磨技術を用いて, ナノダイヤモンド研磨粒子による表面精密研磨を施した。研磨後ダイヤモンド表面のAFM像を図3(b)に示す。研磨前と

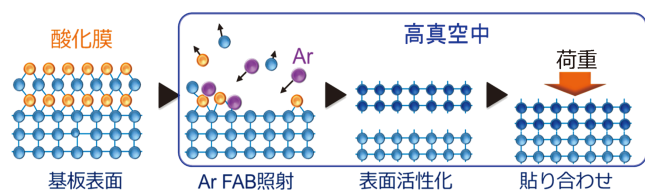


図2 表面活性化接合(SAB)法の原理模式図。(オンラインカラー)

比較して, 研磨後表面の平坦性が大幅に改善され,  $Ra$  値が0.277 nmまで低減した。

### (3) 接合作製フロー

ダイヤモンドとの直接接合にSiおよびSi基板上に成長したGaN薄膜, AlとCu箔を使用した。ダイヤモンドとSi, GaN薄膜, Al, Cuの直接接合作製プロセスフローを図4に示す。まず研磨したダイヤモンド, Si, Si上に成長したGaN薄膜, Al, Cuを超音波洗浄機において有機洗浄を行った後, 無機洗浄を行う。洗浄後速やかに接合装置の真空チャンパー内に導入し, 表1に示す条件を用いて接合を行う。接合プロセス終了後のSi/ダイヤモンド, GaN/ダイヤモンド, Al/ダイヤモンド, Cu/ダイヤモンド接合試料表面の光学顕微鏡像を図5に示す。ダイヤモンドが透明のため, 接合ができたかどうかを目視で確認できる。非接合部分が観察されなかったことによって, 全面的接合が実現されたことが明らかになった。

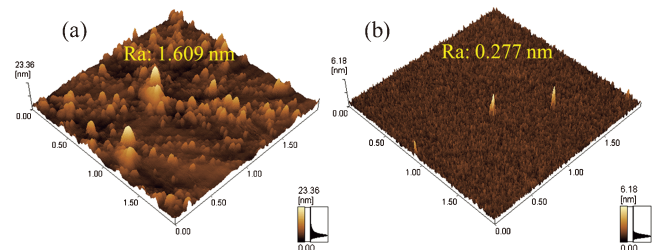


図3 (a) 研磨前と(b) 研磨後ダイヤモンド基板表面のAFM像。(オンラインカラー)

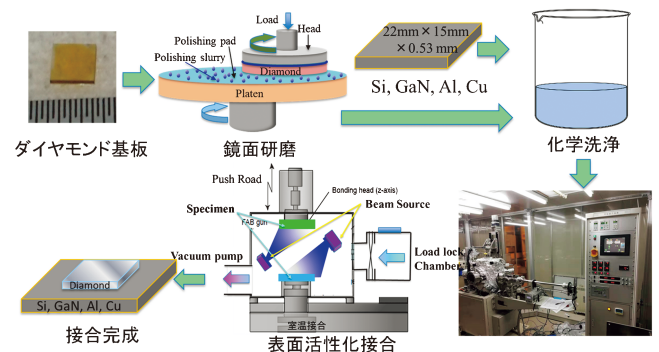


図4 常温でダイヤモンドと異種材料の直接接合作製フロー。(オンラインカラー)

表1 SAB接合条件.

真空圧力	$1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ Pa
加速電圧	1.0~1.5 kV
加速電流	1.0~1.5 mA
照射時間	1~10 min
荷重	100~300 MPa
荷重時間	1~10 min

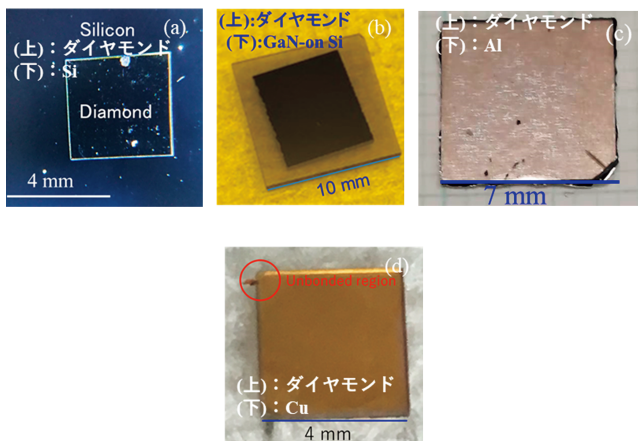


図5 (a) Si/ダイヤモンド, (b) GaN/ダイヤモンド, (c) Al/ダイヤモンド, (d) Cu/ダイヤモンド接合試料表面の光学顕微鏡像. (オンラインカラー)

### 3. 実験結果

#### (1) ダイヤモンド/Si 接合界面の構造と結合状態評価

熱処理前と1000°C熱処理後 Si/ダイヤモンド接合界面の断面高分解能透過電子顕微鏡(High Resolution Transmission Electron Microscopy: HRTEM)像をそれぞれ図6(a)と(b)に示す. 熱処理前の接合界面において厚さ約6ナノメートルの中間層が観察されたものの, ナノレベルの空洞や亀裂などが観察されなく, 原子レベルで接合できたことを示した. 接合界面に形成された中間層が接合プロセスにおいてアルゴン原子ビーム照射によって接合試料表面の結晶構造は破壊され, 破壊された層同志の接合によって生じたダメージ層である. なお, 熱処理後の接合界面には, 中間層の厚さが僅かに減少し, その厚さが約5 nmと測定された. ダイヤモンドとSiの間に大きい熱膨張係数差があるものの(ダイヤモンドの熱膨張係数:  $0.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , Siの熱膨張係数  $2.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), 接合界面の剥離が観察されなかったことで, 優れた耐熱性を有することを示した. 熱処理前と1000°C熱処理後ダイヤモンド/Si接合のSi基板を除去し, 露出したダイヤモンド表面のSi 2pとC1s X線光電子分光(X-ray Photoemission Spectroscopy: XPS)スペクトルをそれぞれ図7(a)と(b)に示す. 熱処理前のSi 2pスペクトルにはシグナルが検出されなかった. 一方, 熱処理後のダイヤモンド表面のSi 2pスペクトルにはSi-C結合シグナルが検出された. 且つC1sスペクトルにもSi-C結合に由来するシグナルが検出された. これは熱処理後接合界面にSiC層が形成されたことを示す.

#### (2) ダイヤモンド/GaN 接合界面の構造, 組成分布および炭素結合状態評価

熱処理前 GaN/ダイヤモンド接合界面のGaN[1 $\bar{1}$ 00]とダイヤモンド[001]晶帯軸に沿って観察した断面HRTEM像, エネルギー分散型X線分光(Energy Dispersive X-ray

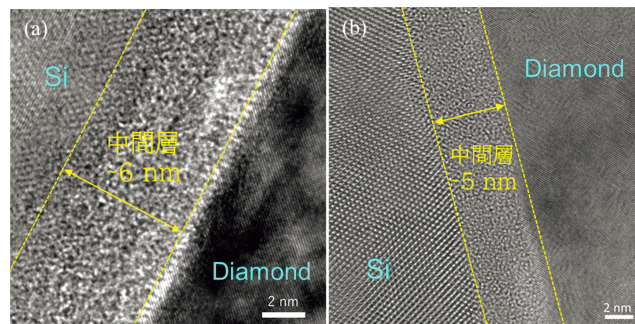


図6 (a) 熱処理前と (b) 1000°C熱処理後 Si/ダイヤモンド接合界面の断面 HRTEM 像. (オンラインカラー)

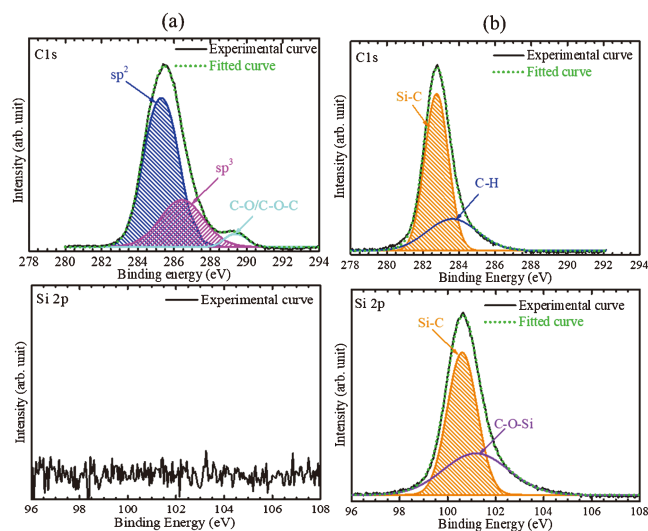


図7 (a) 熱処理前と (b) 1000°C熱処理後ダイヤモンド/Si接合のSi基板を除去し, 露出したダイヤモンド表面のSi 2pとC1s XPS スペクトル. (オンラインカラー)

Spectroscopy: EDS)マッピング像, 接合界面全体のC, Ga, O, およびN原子のX線強度プロファイルをそれぞれ図8(a)-(d)に示す. 図8(d)に挿入されたTEM像は, X線強度プロファイルの測定位置を示す. 接合界面において上記Si/ダイヤモンド接合界面と同様に中間層が観察され, その厚さは約5.3 nmと測定された. 界面に形成された中間層がEDSプロファイルよりC, Ga, O, およびN原子からなる原子混合層であることを明らかにした. また, 酸素ピークの位置より中間層が主にダイヤモンドのダメージ層で, GaとN原子が中間層に拡散している. 界面に検出された酸素が接合装置中の残留酸素に起因すると考えられる.

図9(a)-(d)に, それぞれ1000°C熱処理後 GaN/ダイヤモンド接合界面のGaN[1 $\bar{1}$ 00]とダイヤモンド[001]晶帯軸に沿って観察した断面HRTEM像, 接合界面のEDSマッピング像, 接合界面全体のC, Ga, O, およびN原子のX線強度プロファイルを示す. 熱処理前と比べ, 熱処理後接合界面に形成された中間層の厚さは1.5 nmまで大幅に低減した. また, 中間層においてダイヤモンドの結晶の[220]面に対応する格子縞が観察された. 界面付近におけるC, Ga, および

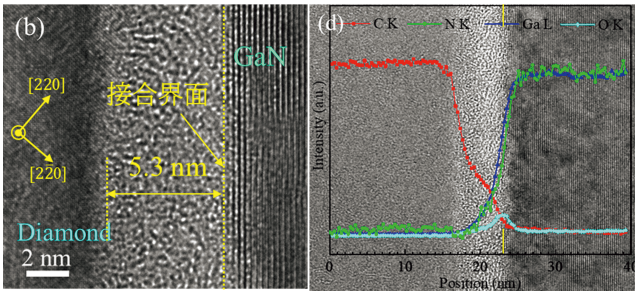
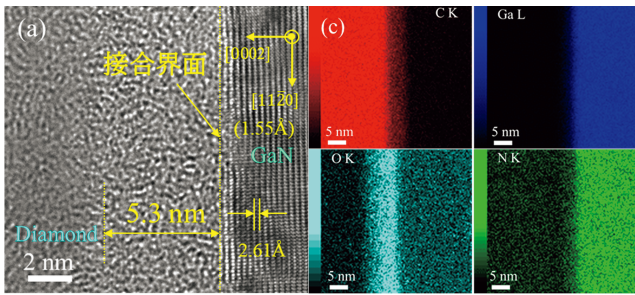


図8 熱処理前 GaN/ダイヤモンド接合界面の (a) GaN[1 $\bar{1}$ 00] と (b) ダイヤモンド[001]晶帯軸に沿って観察した断面 HRTEM 像, (c) 接合界面の EDS マッピング像, (d) 接合界面全体の C, Ga, O, および N 原子の X 線強度プロファイル(背部に挿入された TEM 像は, X 線強度プロファイルの測定位置を示す). (オンラインカラー)

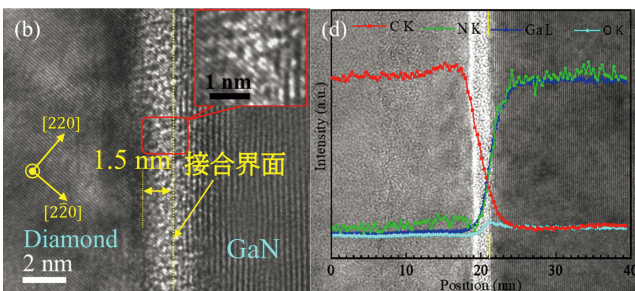
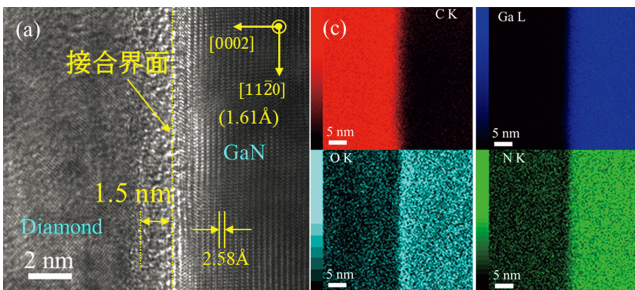


図9 1000°C熱処理後 GaN/ダイヤモンド接合界面の (a) GaN [1 $\bar{1}$ 00]と (b) ダイヤモンド[001]晶帯軸に沿って観察した断面 HRTEM 像, (c) 接合界面の EDS マッピング像, (d) 接合界面全体の C, Ga, O, および N 原子の X 線強度プロファイル. (オンラインカラー)

N 原子の EDS プロファイルの立ち上がりが急勾配になったことによって, 熱処理によるダメージ層の再結晶化を示唆する. また, 酸素ピーク強度の低下が観察され, 酸素が熱処理によって GaN 側拡散したことに起因する.

熱処理前 GaN/ダイヤモンド接合界面の C-K エッジ電子

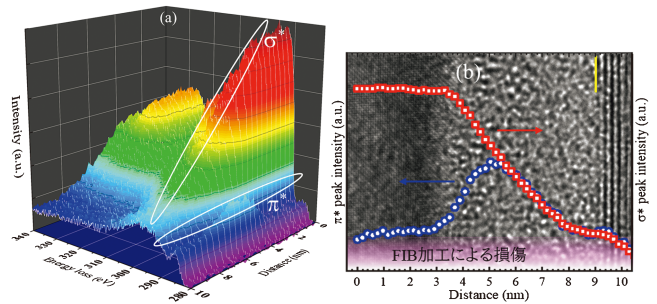


図10 (a) 熱処理前 GaN/ダイヤモンド接合界面の C-K エッジ EELS スペクトルの位置依存性と EELS スペクトルから抽出した (b)  $\pi^*$  と  $\sigma^*$  ピーク強度と (c)  $sp^2$  比 ((b) と (c) に挿入された TEM 像は, EELS スペクトルの測定位置に対応する). (オンラインカラー)

エネルギー損失分光 (Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS) スペクトルの位置依存性, EELS スペクトルから抽出した  $\pi^*$  と  $\sigma^*$  ピーク強度, および  $sp^2$  比をそれぞれ図10 (a)-(c)に示す.  $sp^2$  比は  $\pi^*$  と  $\sigma^*$  ピーク面積を積分することによって計算された.

$$sp^2(\%) = \frac{\pi^*/(\pi^* + \sigma^*)}{\pi_{\text{amorphous carbon}}^*/\pi_{\text{amorphous carbon}}^* + \sigma_{\text{amorphous carbon}}^*/\sigma_{\text{amorphous carbon}}^*} \times 100 \quad (1)$$

ここで,  $\pi_{\text{amorphous carbon}}^*$  と  $\sigma_{\text{amorphous carbon}}^*$  は標準アモルファスカーボン材料を測定することによって得られた. 標準アモルファスカーボンの  $sp^2$  比は約16%と計算された. 中間層における  $sp^2$  比の変動より中間層は, 2つの部分に分けられる. 1つはアモルファスカーボンとダイヤモンドで構成され, もう1つは完全なアモルファスカーボンで構成される. それらの厚さは, それぞれ約3.2と2.8 nmと測定された.

図11(a)-(c)に, それぞれ1000°C熱処理後 GaN/ダイヤモンド接合界面の C-K エッジ EELS スペクトルの位置依存性, EELS スペクトルから抽出した  $\pi^*$  と  $\sigma^*$  ピーク強度, および  $sp^2$  比を示す. 接合界面における  $sp^2$  比は熱処理後大幅に低減し, 約51%に達した. 完全なアモルファスカーボンで構成された部分が消失し, アモルファスカーボンとダイヤモンドで構成された部分の厚さが約2.6 nmまでに低減した. 中間層における実際  $sp^2$  比は, TEM サンプル製造プロセス中において FIB によって引き起こしたダメージ部分の  $sp^2$  比を差し引いて, 0 から34%の間であると計算された.

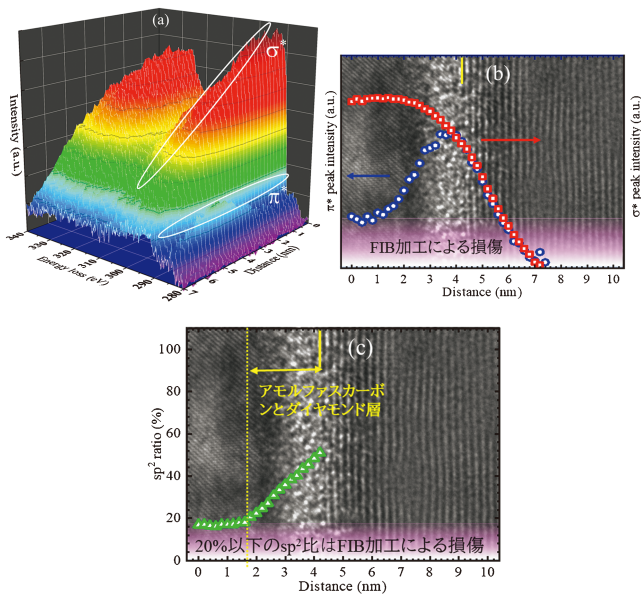


図11 (a) 1000°C熱処理後 GaN/ダイヤモンド接合界面の C-K エッジ EELS スペクトルの位置依存性と EELS スペクトルから抽出した (b)  $\pi^*$  と  $\sigma^*$  ピーク強度と (c)  $sp^2$  比 ((b) と (c) に挿入された HRTEM 像は, EELS スペクトルの測定位置を示す). (オンラインカラー)

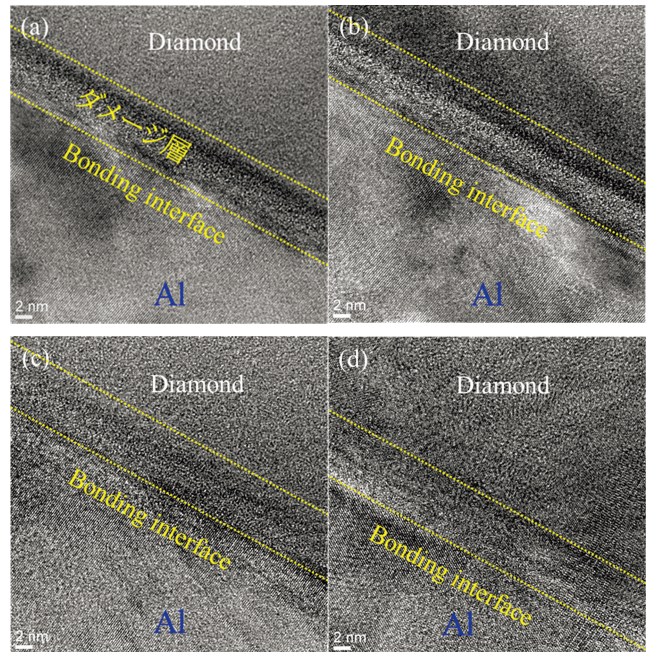


図12 (a) 熱処理前, (b) 200, (c) 400, (d) 600°C熱処理後 Al/ダイヤモンド接合界面の断面 TEM 像. (オンラインカラー)

### (3) Al/ダイヤモンドと Cu/ダイヤモンド接合界面の構造と熱特性評価

図12(a)-(d)に, それぞれ熱処理前, 200, 400, および 600°C熱処理後 Al/ダイヤモンド接合界面の断面 TEM 像を示す. 上記の Si/ダイヤモンドと GaN/ダイヤモンド接合界面と同様に熱処理前の接合界面には, 薄いダメージ層が形成されている. そのダメージ層の厚さは熱処理温度の上昇と共に低減し, 600°C熱処理後の界面には観察されなかった. これは熱処理プロセスによるダメージ層の再結晶化だと考えられる. 図13(a)と(b)に, それぞれ熱処理前と700°C熱処理後 Cu/ダイヤモンド接合界面の断面 STEM 像を示す. 接合プロセスにおけるアルゴン照射によって生じたダメージが Cu/ダイヤモンド接合界面にも観察された. ダメージ層の厚さは約 4.5 nm と測定された. 700°C熱処理後の接合界面には, ダメージ層が観察されず, ダイヤモンドと Cu の結晶がお互いに噛み合う領域の形成ができた. その要因は上記 GaN/ダイヤモンドと Al/ダイヤモンド接合界面と同時に熱処理プロセスによるダメージ層の再結晶化に起因する. 熱処理前後 Al/ダイヤモンドと Cu/ダイヤモンド接合界面にはナノレベルの空隙や破損が確認されず, 良好な接合と優れた耐熱性接合界面の実現ができたことを示す. 図14に熱処理前 Cu/ダイヤモンド接合界面の時間領域サーモリフレクタンス法により得られた熱過渡応答シグナルとフィッティング結果を示す. 比較のため, ダイヤモンド上に蒸着した Cu 薄膜の測定結果も図14にもプロットしている. Cu/ダイヤモンド接合界面と蒸着により形成した Cu とダイヤモンド界面の熱抵抗値がそれぞれ  $1.7 \pm 0.2 \times 10^{-8}$  と  $1.7 \pm 0.3 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$  であ

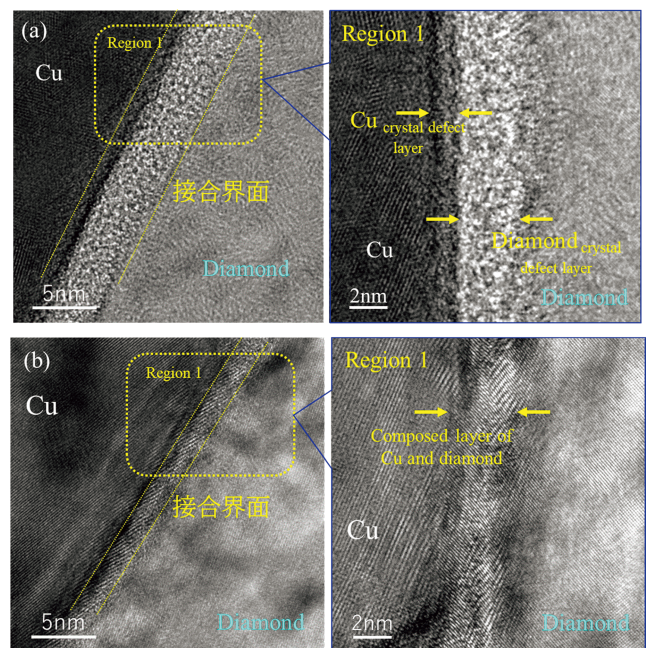


図13 (a) 熱処理前と (b) 700°C熱処理後 Cu/ダイヤモンド接合界面の断面 STEM 像. (オンラインカラー)

ると抽出された. 両者の熱抵抗値がほぼ一致する. 更に現象論により計算した値  $1.13 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$  より 5 割程度大きい. これらの結果は, 現象論値に近い低熱抵抗値の Cu/ダイヤモンド接合界面の作製が実現できたことを示した.

