

純鉄金型を用いたプレス転写による単結晶ダイヤモンドへの微細形状創成*

井本 祐司** 閻 紀 旺***

Fabrication of Microstructures on Single-Crystal Diamond by Press Imprinting Utilizing Pure Iron Molds

Yuji IMOTO and Jiwang YAN

Single-crystal diamond is increasingly used in the fields of cutting tools, semiconductors, micro electromechanical systems and optical devices. It is important to fabricate high-precision microstructures on diamond surfaces at a low cost. In this study, a novel cost-effective technique is proposed for fabricating microstructures on single-crystal diamond by thermochemical reaction-based press imprinting method. Pure iron was used as a mold material and its characteristics in the imprinting process were investigated under various pressure, temperature and processing time. The processed diamond surface was examined by scanning electron microscopy, laser probe surface metrology and energy dispersive X-ray spectroscopy. Results showed that at the same temperature a pure iron mold produced a processing depth four times higher than that of a nickel mold. The thermochemical imprinting mechanisms for pure iron molds were discussed based on the cross-sectional observation results of the mold/diamond interfaces.

Key words: single-crystal diamond, microstructure, pure iron, imprinting, thermochemical reaction, carbon diffusion

1. 緒 言

単結晶ダイヤモンド (Single-crystal diamond, 以下 SCD と記す) は熱伝導性, 硬度, 光学特性, 電気絶縁性, 化学的安定性など全物質中において最高水準の特性を有する¹⁾。また, 高品質な SCD 合成プロセスも確立されている²⁾。そのため, SCD の切削工具やエレクトロニクス, MEMS への応用が加速しており³⁾, これらの用途に合わせて SCD に高精度な微細構造を大面積かつ高能率に付与可能な加工技術が求められている。しかし, 従来 SCD は微細加工が困難な物質とされており, 産業界の要求を満たす加工技術は未だに確立されていない。現在, 集束イオンビーム加工や反応性イオンエッチングによるダイヤモンドの微細加工⁴⁾⁵⁾が行われているが, 加工速度およびコスト面に課題があり, 大面積加工に不向きである。

近年, 高温下で SCD 中の炭素原子が接触する遷移金属内に拡散する特性を用いた微細加工法が注目されてきた。Mehedi ら⁶⁾⁷⁾ はニッケル (Ni) ナノ粒子を SCD と炭素拡散反応させることによりナノ小孔を創製できることを示した。また, Morofushi ら⁸⁾ は Ni を SCD 表面へコーティングし, 高温下で反応させることでパターンニングプロセスを実現した。これまでに本論文の著者らは, 3次元微細加工を施した Ni 金型を用いた高温高压プレス提案し, SCD への微細形状転写に成功した⁹⁾。この手法の特徴として, 大面積の微細形状の一括転写が可能であること, 加工形状を簡単に制御できること, また圧力による反応性の制御が可能であることなどが挙げられる。しかし, Ni 金型による加工速度が低く, 加工可能な深さも数十 nm までであり, 工業的に応用が多い μm スケールの加工には向いていない。

そこで本研究では, 純鉄が Ni と比較して高温下における SCD との反応性が著しく高い¹⁰⁾¹²⁾ことに着目し, 純鉄金型を用いて

SCD に対する μm スケールの微細加工を試みた。さらに, 温度-圧力-保持時間の変化による加工現象への影響を調査し, 加工可能な形状精度および加工効率などについて研究を行った。

2. 純鉄とダイヤモンドとの拡散反応

純鉄 (以下 Fe と記す) 金型とダイヤモンドと高温接触の際に, Fe の触媒作用によりダイヤモンドの共有結合が弱まり, 結晶の相変態が進む。その結果, 図 1a に示すように, 接触界面においてグラファイト層が形成される。そして図 1b に示すように, 形成されたグラファイト層より炭素原子が Fe 金型中へと拡散していく。温度上昇によって, ダイヤモンド構造がグラファイト化するための活性化エネルギーを超えやすくなるため, Fe 金型中への炭素拡散反応が促進される。特に, Ni に比べて, Fe 内部への炭素の最大固溶度が大きい¹³⁾ため, Ni 金型の場合よりも炭素拡散反応が活発に行われると考えられる。例えば 800 °C において, Ni (fcc) の場合は 0-0.1 at.% の範囲で炭素が固溶される一方, Fe の場合は炭素固溶に伴って αFe (bcc) が γFe (fcc) に変態するため 1.5-4.4 at.% まで炭素を固溶することが可能である¹⁴⁾¹⁵⁾。

3. 実験方法および装置

3.1 Fe 金型の作製

本研究で提案した転写プロセスとして, まず鏡面研磨した Fe 表面に 3次元微細形状を形成し, 作製した Fe 金型上に SCD を設置し, 高温下でプレスを行う。その後, サンプルを冷却し, 酸を用いて SCD から Fe 金型の離型を行う。最後に, SCD 表面

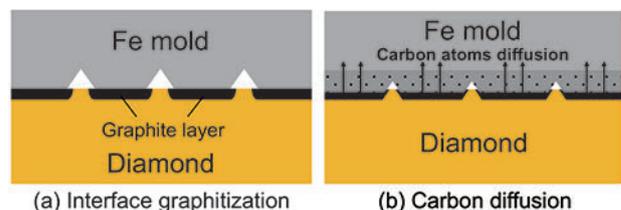


Fig.1 Mechanism of interfacial carbon diffusion between diamond and iron

* 原稿受付 平成 29 年 2 月 17 日

掲載決定 平成 29 年 5 月 1 日

** 学生会員 慶應義塾大学大学院 (横浜市港北区日吉 3-14-1)

*** 正 会 員 慶應義塾大学理工学部 (横浜市港北区日吉 3-14-1)

に形成されたグラファイト層を除去することにより微細形状を得る。本研究では、金型として直径6 mm、厚さ1.5 mmの純鉄試料（株）ニラコ製）を使用した。図2(a)に示すように、超微小押し込み硬さ試験機（株）エリオニクス製 ENT-1100a）を用いて三角錐型のダイヤモンド圧子を最大荷重200 mNでFe表面に押し込むことにより微細形状アレイを作製した。図2(b)に製作した金型表面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を示す。三角錐底辺の長さが約18μm（理論圧痕深さ2.4μm）となっている。

3.2 プレス転写実験

試料として、高温高压条件下で合成されたダイヤモンド(100)面を使用した。また、転写実験装置として高精度プレス成形機（株）東芝機械製 GMP-211）を使用した。図3に、成形装置の概要図を示す。本装置は温度-圧力-加工雰囲気制御して転写することが可能である。加熱時の試料温度は赤外線ランプによる急速加熱で、短時間で設定温度まで加熱できる。またプレス装置内の上下治具に取り付けた熱電対で現在温度を感知することで、設定温度との差を常にフィードバックし、±1℃で温度制御可能である。さらに、圧力も温度制御と同様にプレス機内のロードセルによりフィードバック制御されており、0.2 kN から 20 kN まで±0.98 N の分解能で制御が行える。加工雰囲気は成形が開始される前に真空ポンプにより石英チャンパー内の空気が排出され、同時にアルゴンガス（Ar）が充填される。実験では上下治具と試料の間に弾性体として、厚み2 mmの（株）坂口伝熱製耐熱セラミックファイバーペーパーを積層して挟みこむことで、上下治具の平行度および平面度の差により生じる転写ムラや応力集中の緩和を行った。

本研究では、まず温度変化による加工特性への影響を評価するため、圧力30 MPa、加工時間15 min一定で、温度を600℃から800℃まで50℃間隔で変化させ転写実験を行った（図4a）。次に、温度800℃、加工時間15 min一定で、圧力を30 MPa、60 MPaの条件にして実験を行った（図4b）。さらに、温度800℃、圧力30 MPa一定で、加工時間を5 minから15 minの条件にして実験を行った（図4c）。

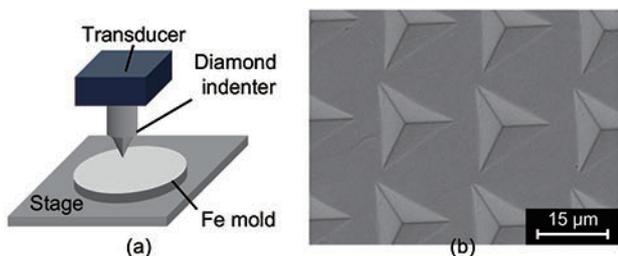


Fig.2 (a) Schematic diagram of mold fabrication by nanoindentation; (b) SEM image of pyramidal dimples formed on the Fe mold

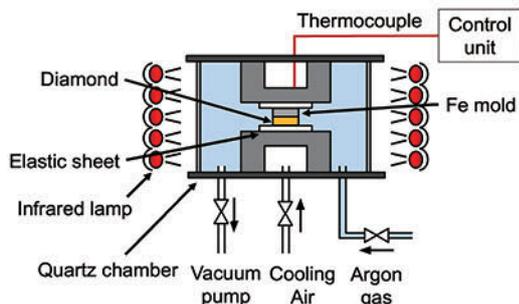


Fig.3 Schematic diagram of the high-precision press imprinting machine

3.3 加工特性評価

加工後、塩酸（30 wt%）による離型を行い、SCD 試料表面を顕微レーザーラマン分光光度計により結晶構造解析を行った。また、SCD 表面を過塩素酸（70 wt%）3 ml、硫酸（95 wt%）5 ml、硝酸（70 wt%）1 ml の混合酸化剤を用いてグラファイト層除去を行った後、表面をSEM および走査型レーザープローブにより形状計測を行った。さらに、エネルギー分散型X線分光器（EDS）を用いて、SCD 試料とFe金型の断面の炭素拡散量の評価を行った。

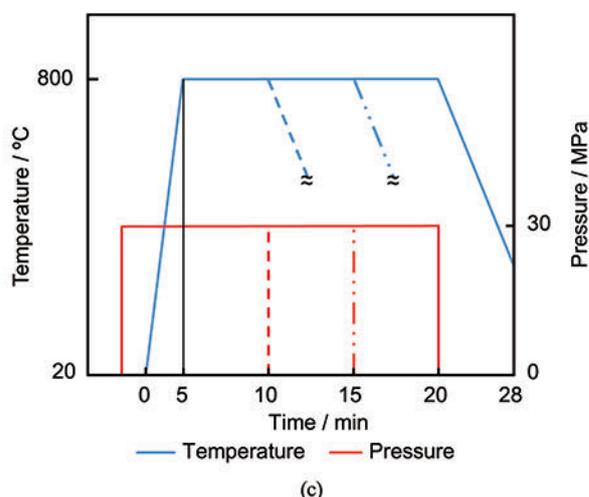
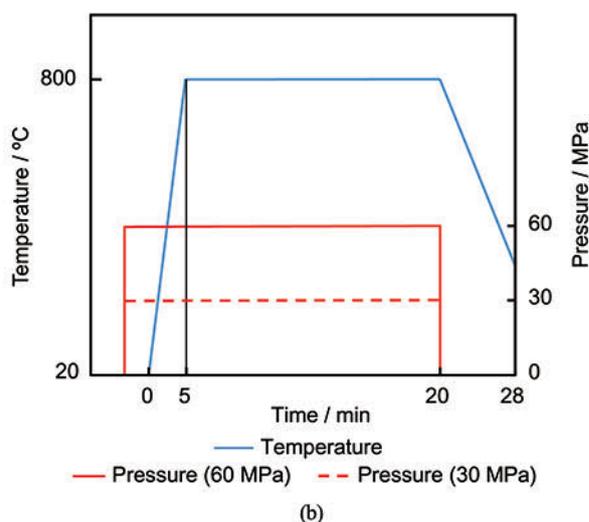
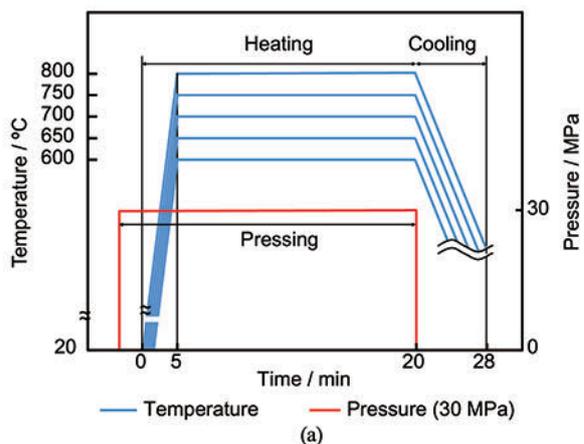


Fig.4 Plots of changing cycles of temperature and pressure used for press imprinting under (a) different temperature and (b) different pressure conditions, as well as (c) for different processing time

4. 結果と考察

4.1 温度の影響

Fe金型を用いてSCD試料に対して異なる温度条件下で転写実験を行った結果、650 °Cから加工痕が観察され、温度上昇に伴って加工痕がより明確になった。図5(A)に、加工後のSCD試料表面をラマン分光法により結晶構造解析を行った結果を示す。スペクトル(a)は温度650 °Cの条件における結果であり、ダイヤモンド構造(sp³混成軌道)に帰属する1332 cm⁻¹の位置に鋭いピークが一本見られた。スペクトル(b)は700 °Cの条件の結果であり、スペクトル(a)で確認されたダイヤモンド構造由来のピークに加えて、点線で囲んだ領域のスペクトルの拡大図(図5(B))に示すように、グラファイト構造(sp²混成軌道)に帰属する1580 cm⁻¹のピーク(以下G-band)および結晶欠陥由来の1350 cm⁻¹(以下D-band)のピークも観察された。そして温度750 °Cの条件における結果のスペクトル(c)では、ダイヤモンド構造由来のピークに対するG-bandとD-bandのピーク強度比がさらに大きくなっていることが確認できる。ここで、温度700 °Cの場合と温度750 °Cの場合について、G-bandとダイヤモンドピークの強度比(以下sp²/sp³比)を算出した。その結果、温度700 °Cの場合はsp²/sp³比が0.089、温度750 °Cの場合はsp²/sp³比が1.3となった。sp²/sp³比が高くなるほど、転写後のSCD試料表面により多くのグラファイトが生成されたことを示している。以上の結果から、温度が高くなるにつれてプレス転写時にSCD試料表面でグラファイト化の進行が顕著になることがわかった。

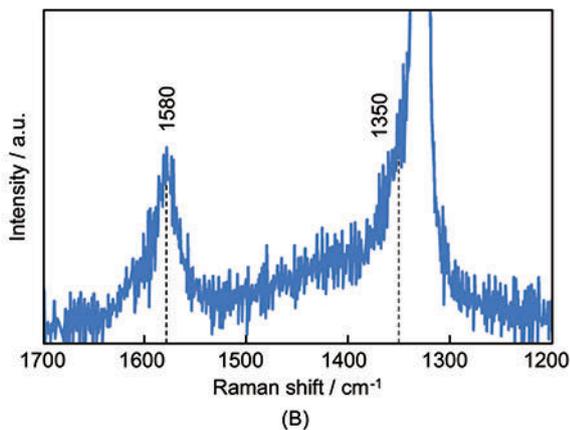
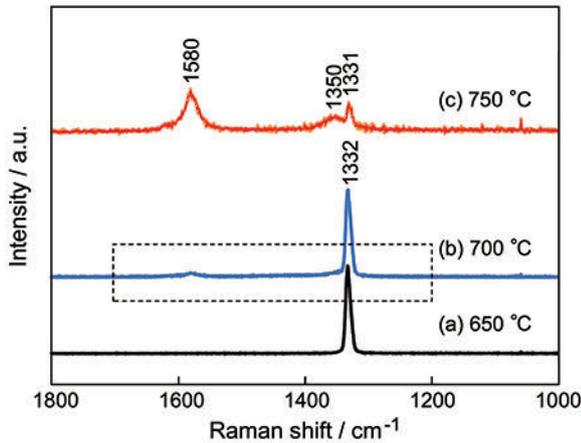


Fig.5 (A) Raman spectra of diamond surfaces pressed under different temperatures; (B) close-up view of the boxed region of spectra (b) in (A)

次に、各温度条件下で転写したSCD試料表面のグラファイト層を酸化剤によって除去した後、SEMにより観察した。図6(a1), (a2)は650 °Cの条件の観察結果であり、三角形の転写が十分に行われていない箇所が確認できる。また、図6(b1), (b2)は700 °C、図6(c1), (c2)は750 °Cの観察結果であり、温度が高くなるにつれて加工がより促進されていることがわかる。

また、走査型レーザープローブにより計測した各温度条件の加工深さをプロットしたグラフを図7に示す。加工深さは温度800 °Cの時に1.38 μmに達しており、目標としたμmスケールの微細加工が実現できた。すなわち、Ni金型を用いた場合⁹⁾と比較すると、各温度条件で約4倍の加工深さが得られた。なお、温度と加工深さはほぼ比例の関係があることがわかる。

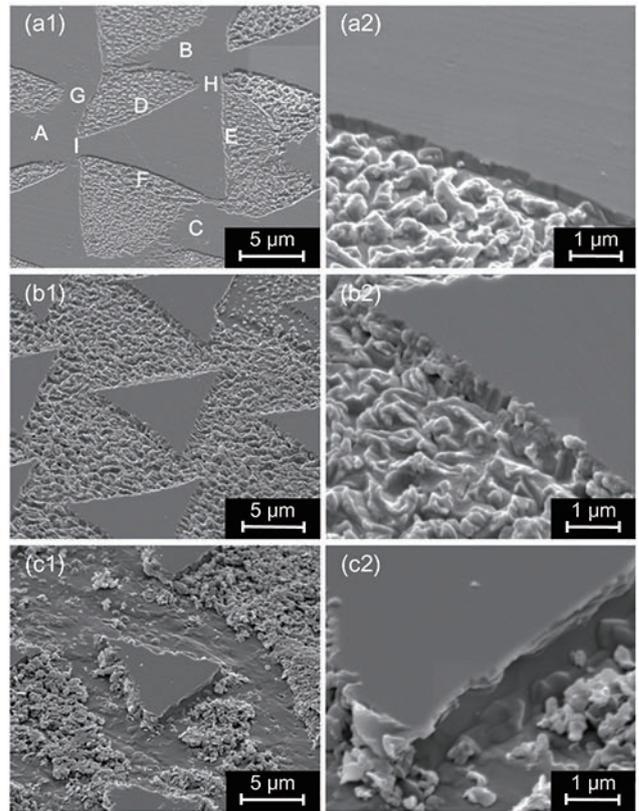


Fig.6 SEM images of microstructures imprinted on diamond under various temperatures: (a1), (a2) 650 °C; (b1), (b2) 700 °C; (c1), (c2) 750 °C

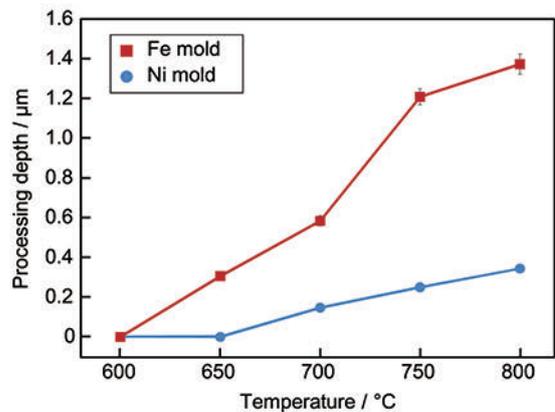


Fig.7 Effect of temperature on processing depth of press imprinting using an Fe mold with comparison with a Ni mold⁹⁾

4.2 圧力の影響

温度 650 °C, 加工時間 15 min の条件下において圧力を 60 MPa に増加させて転写実験を行い, 得られた SCD 試料表面を SEM で観察した結果を図 8 に示す. 圧力 60 MPa の場合では, 30 MPa の場合に現れた三角形の不完全転写(図 6(a)ABC)が見られず, 完全な転写が行われている. また, 圧力 30 MPa の場合で三角形の辺付近(図 6(a)DEF)において加工が行われたが, 三角形の頂点付近(図 6(a)GHI)において加工が行われていない. これは, 図 9(a)に示すように, 押し込みにより金型作製時に三角錐圧子の面側に材料の盛り上がりが発生しやすいのに対して, 稜線側は盛り上がりが生じにくい. そのため, 転写実験時に, 図 9(b)に示すように, 盛り上がり領域が SCD 試料と強く接触しているため加工が優先的に行われるが, 三角形の頂点付近において Fe と SCD との接触が不十分であり炭素拡散反応が行われていないと考えられる. 一方, 圧力を 60 MPa に増加させた場合では, 盛り上がりが高圧により平坦化され, 三角形頂点付近においても圧力閾値を越えたため反応が均一に行われたと考えられる. この結果より, 圧力を増加させることが接触領域における炭素拡散反応の均一性を高める観点から重要であると言える.

図 10 に, 温度 650~800 °C の範囲で圧力を 30 MPa から 60 MPa に変化させた場合の加工深さの変化を示す. また, 比較のため Ni 金型の場合の結果⁹⁾も合わせて示した. 同図より, 各条件について, 圧力増加により加工深さが増加することがわかる.

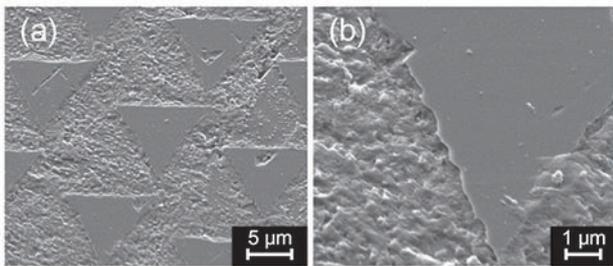


Fig.8 SEM images of microstructures imprinted on diamond under 60 MPa

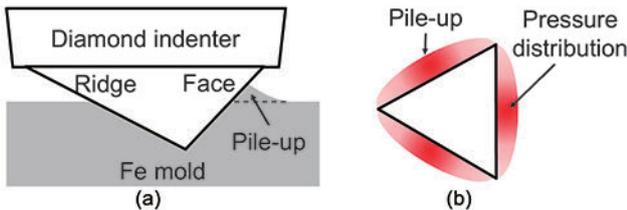


Fig.9 Schematic diagram of (a) pile-up formation (cross-sectional view); (b) pressure distribution around an indent during imprinting (top view)

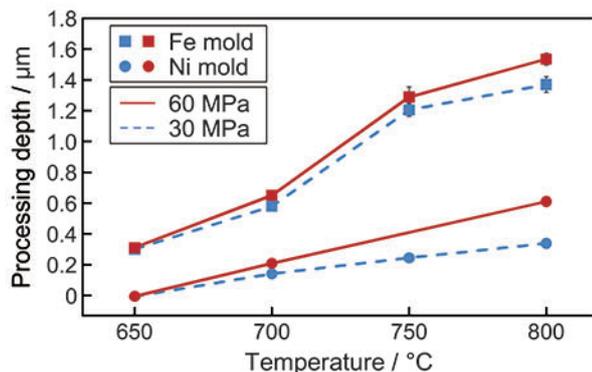


Fig.10 Effect of pressure on processing depth at various temperatures, with comparison with the result of a Ni mold⁹⁾

4.3 プレス時間の影響

温度 800 °C, 圧力 30 MPa で加工時間を 5 min から 15 min に変化させて転写実験を行った. 離型後の各 SCD 試料表面のラマンスペクトルを図 11 に示す. 全てのスペクトルにグラファイト構造由来の G-band (1580 cm⁻¹), グラファイト構造の結晶欠陥由来の D-band (1350 cm⁻¹) およびダイヤモンド構造由来のピーク (1331 cm⁻¹) が確認された. また, 各スペクトルにおける G-band およびダイヤモンドピークの強度比 (sp²/sp³比) を算出した結果, 加工時間 15 min, 10 min, 5 min の時にそれぞれ 2.0, 1.4, 0.69 となった. このことから, 加工時間を短くすることにより, 加工後の SCD 試料表面のグラファイト化を低減できると考えられる.

図 12 に, 各加工時間における加工深さをプロットしたグラフを示す. 加工時間 5 min において 1.02 (±0.19) μm の加工深さに達しており, Fe 金型を用いることにより短時間で μm スケールの微細加工が可能であることがわかる. また, 加工時間の増加につれて加工深さの増加率が低くなり, Fe への炭素拡散が飽和状態になることで加工が停滞していくことも示唆されている.

4.4 炭素拡散深さの評価

温度 800 °C, 圧力 30 MPa, 加工時間 15 min の条件で転写実験を行い, SCD 試料と Fe 金型の界面の断面を SEM と EDS により分析し, 炭素拡散深さの定量的な評価を行った. その結果を図 13 および図 14 に示す. 図 13(a) は Fe 金型とダイヤモンド試料の界面の断面 SEM 像であり, 界面下部の白線枠内の領域の拡大

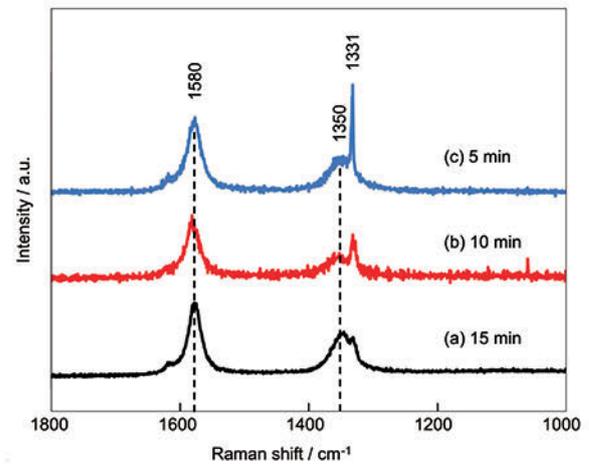


Fig.11 Raman spectra of diamond surfaces after different processing time

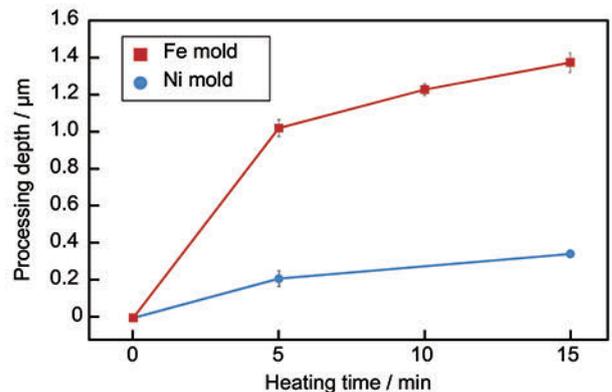


Fig.12 Effect of heating time on processing depth, with comparison with the result of a Ni mold⁹⁾

SEM 像およびこの領域で行った炭素原子マッピング分析の結果をそれぞれ図 13(b), (c)に示す。図 13(c)中の赤色は金型中の炭素元素を示しており、接触界面より Fe 金型内部へ炭素原子が拡散し、界面に近いほど炭素濃度が高くなっていることがわかる。

炭素拡散深さを定量的に評価するために、図 13(a)の点線 A-B に沿って炭素濃度の線マッピング分析を行った。その結果、図 14 に示すように、炭素原子は接触界面より深さ約 19.5 μm まで拡散していることがわかった。同実験条件下の Ni 金型の場合における炭素拡散深さは約 700 nm である⁹⁾ことから、Fe 金型の場合の炭素拡散深さが Ni 金型の場合より約 28 倍も大きいことを示している。この実験条件における SCD の加工深さは Ni 金型の場合 0.34 μm 、Fe 金型の場合 1.38 μm であることから、加工深さの差は炭素拡散深さに強く依存していると考えられる。

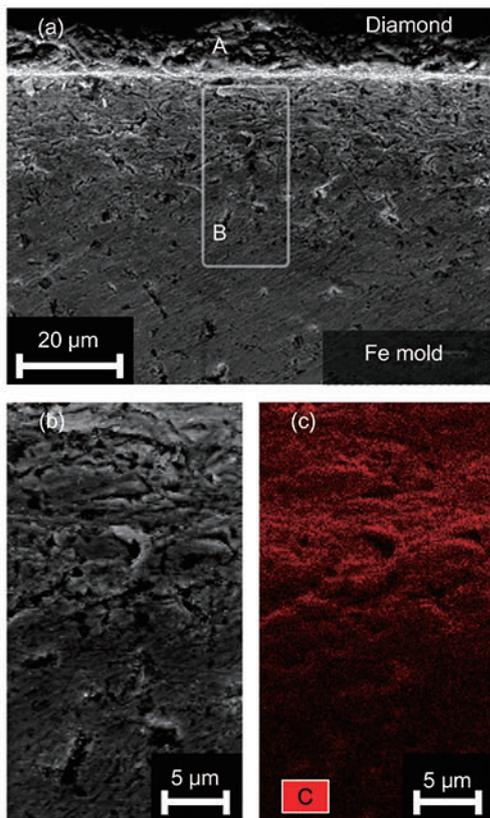


Fig.13 (a) Cross-sectional SEM image of the interface between diamond and Fe mold; (b) close-up view of the squared region in (a); (c) mapping result of carbon element (red color) for the same region as (b)

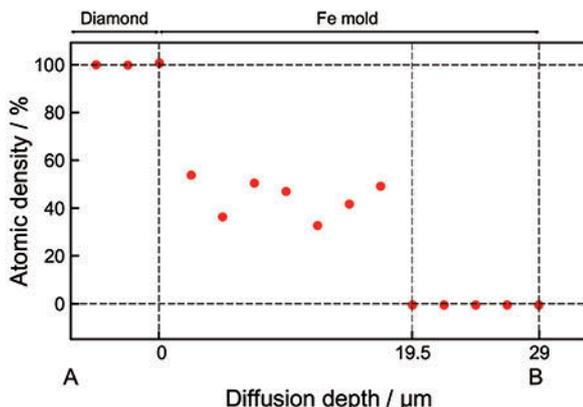


Fig.14 EDS intensity profile of carbon element in the Fe mold

5. 結 論

純鉄金型を用いて単結晶ダイヤモンド表面への微細形状転写を試みた。温度-圧力-加工時間などの実験条件を変化させて加工特性への影響を評価した。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) Fe 金型を用いた場合は温度 650 $^{\circ}\text{C}$ より加工が始まり、各温度において Ni 金型の場合の約 4 倍の加工深さが得られた。温度 750 $^{\circ}\text{C}$ 以上において、加工深さが 1 μm 以上に達した。
- (2) 圧力を増加させることにより、加工深さの増加および接触界面における反応性の向上が見られた。
- (3) 加工時間を短くすることでダイヤモンドのグラファイト化を抑制できた。加工時間 5 min の加工深さ場合は 15 min の場合の 76%であり、Fe 金型を用いることで短時間でのダイヤモンドの微細加工が可能であった。
- (4) 同実験条件下での炭素拡散深さは、Fe 金型の場合では Ni 金型の場合の約 28 倍も大きく、炭素拡散量がダイヤモンドの加工深さに大きな影響を与える。

本提案手法の特徴として、ダイヤモンドウエハのような大面積工作物への微細形状の一括転写が可能であること、金型を簡単に成形できること、そして比較的簡単な装置で低コストの生産が実現できることなどが挙げられる。今後、グラファイト層の完全除去による加工面品質の向上を目指す予定である。

謝 辞

本研究に用いた単結晶ダイヤモンド試料は (株) 旭ダイヤモンド工業より提供して頂いた。また、(株) 東芝機械にはプレス装置改良を行うにあたりご協力を頂いた。記して謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) S. Adachi et al.: Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, *Diam. Relat. Mater.*, **16**, (2007) 996.
- 2) H. Sumiya et al.: Large Defect-Free Synthetic Type IIa Diamond Crystals Synthesized via High Pressure and High Temperature Temperature, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, (2012) 1.
- 3) G. Li et al.: Wide-bandgap semiconductor materials: For their full bloom, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, (2015) 1.
- 4) D.P. Adams et al.: Focused ion beam milling of diamond: Effects of HO on yield, surface morphology and microstructure, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, **21**, (2003) 2334.
- 5) T. Yamada et al.: Cycle of two-step etching process using ICP for diamond MEMS applications, *Diam. Relat. Mater.*, **16**, (2007) 996.
- 6) H. Mehedi et al.: Formation of oriented nanostructures in diamond using metallic nanoparticles, *Nanotechnology*, **23**, (2012) 455302.
- 7) H. Mehedi et al.: Etching mechanism of diamond by Ni nanoparticles for fabrication of nanopores, *Carbon*, **59**, (2013) 448.
- 8) Y. Morofushi et al.: Microscale patterning of single crystal diamond by thermochemical reaction between sidero-metal and diamond, *Precis. Eng.*, **35**, (2011) 490.
- 9) Y. Imoto et al.: Thermochemical Micro Imprinting of Single-crystal Diamond Surface Using a Nickel Mold under High-Pressure Conditions, *Appl. Surf. Sci.*, **404**, (2017) 318.
- 10) J. Wang et al.: Anisotropy of synthetic diamond in catalytic etching using iron powder, *Appl. Surf. Sci.*, **346**, (2015) 388.
- 11) J. Wang et al.: Surface patterning of synthetic diamond crystallites using nickel powder, *Diam. Relat. Mater.*, **66**, (2016) 206.
- 12) M. Uemura et al.: An analysis of the catalysis of Fe, Ni or Co on the wear of diamonds, *Tribol. Int.*, **37**, (2004) 887.
- 13) T. Ohashi et al.: Catalytic etching of {100}-oriented diamond coating with Fe, Co, Ni, and Pt nanoparticles under hydrogen, *Diam. Relat. Mater.*, **20**, (2011) 1165.
- 14) M. Singleton et al.: The C-Ni (Carbon-Nickel) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **10**, (1989) 121.
- 15) H. Okamoto et al.: The C-Fe (Carbon-Iron) System, *Journal of Phase Equilibria*, **13**, (1992) 543.