

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 21 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25820129

研究課題名(和文)超省エネ型パワーデバイス作製の大型ダイヤモンド単結晶ウェハ合成フロンティア開拓

研究課題名(英文)Development of frontier for growth of large single crystal diamond wafers to realize energy saving power electronic devices

研究代表者

山田 英明(Hideaki, Yamada)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・先進パワーエレクトロニクス研究センター・主任研究員

研究者番号：90443233

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：1インチを超える大面積ダイヤモンド単結晶ウェハの作製実証と、その為に必要となる、大面積に渡る一様性の高い高速合成に関する知見を得るため、実機形状下でのシミュレーションを実施し、実際に合成した結果との比較により、合成メカニズムの理解と、高品質化へ向けての最適化を試みた。数値的に合成速度を予測する従来モデルの不備を修正し、実際の合成速度分布を説明すること概ね成功した。微量窒素の効果や、基板前処理を検討した結果、2インチ大の接合基板を作製実証することに成功した。更なる大面積上の高速合成を達成するために希ガスを導入した系で合成を実施し、一様性を維持しつつ合成速度を向上できることを確認できた。

研究成果の概要(英文)：Aiming at realization of diamond wafers with a size larger than 1-inch size, I conducted numerical simulation of the plasma for the actual apparatus under the adopted growth conditions, which could give information about plasmas to grow such large size diamond with good uniformity as well as high growth rate. I found insufficiency in a conventional model to predict distribution of the growth rate. I modified the model and succeed in explaining the uniformity/non-uniformity of the growth rates. As a result of studying effects of small amount of nitrogen in the gas phase and preparation of the substrates, a 2-inch size mosaic diamond wafer was realized. For realization of further higher growth rate over larger area, effect of the rare gas was studied. I found that the introduction of the rare gas could realize improved growth rates with maintaining of uniformity.

研究分野：単結晶ダイヤモンドウェハ作製技術開発

キーワード：ダイヤモンド プラズマ バルク単結晶

1. 研究開始当初の背景

(1) ワイドバンドギャップ半導体の一つである単結晶ダイヤモンドは、Si や SiC を超える、バンドギャップ、熱伝導率、移動度、など物質中最高水準の物性値を複数有し、「究極の半導体材料」とされる。実用化のネックの一つはウェハ作製の困難さにある。市販の単結晶ダイヤモンド試料のサイズは一般的には未だ数 mm 角程度であり、インチサイズのバルク単結晶ダイヤモンド作製技術開発は急務である。

(2) しかしながら、バルク結晶成長のメカニズムや、高パワー密度下での合成における成長の前駆体となる活性種は十分に調べられていない。特に、バルク結晶成長において重要な役割を微量窒素については言及されてこなかった【①】。特に、従来の報告は、単結晶であれば数 mm 角の基板上での薄膜に関する議論であり、「点」での解析に限定されており、どのラジカルが基板の何処に集中しているか、といった「面」での解析についての報告例は殆ど無く、インチサイズのバルク単結晶ダイヤモンドを高品質且つ高効率に合成する支配的因子の理解及びその制御は必ずしも十分ではない。申請者は、現在の合成条件では一様性の確保が難しく、特に、1 インチを超えるサイズから、従来の小さな基板では見ることでできない、非一様性が顕著に現れることを実験的に明らかにしてきた【②】。

2. 研究の目的

マイクロ波プラズマ放電における、微量窒素を含む炭化水素反応場の詳細を理解し、世界最大のインチサイズのバルク単結晶ダイヤモンド合成との相関を解明する。従来の低圧下でのダイヤモンド合成は、最近の大気圧に近い領域での高品質なバルク単結晶の高速合成におけるメカニズムと明らかに異なり、更に、微量窒素の影響や、インチサイズに渡る「面」での解析は十分でない。反応性が極めて高い炭化水素プラズマ放電の反応場に関して詳細な知見を得ると共に、得られる結晶品質との相関を明らかにする。これにより、成長条件を開拓し、径2インチ以上の単結晶ダイヤモンドウェハの高効率な作製実証とその技術基盤の確立を目指す。

3. 研究の方法

高品質な1インチ以上の単結晶ウェハを種結晶として、自立基板を作製する。これらの結晶成長の際のプラズマを実験的・数値的に評価する。一方で、結晶品質を Raman 分光、SIMS や、光学顕微鏡等で観察し、様々なパラメータに対してどのような品質の変化が見られるかを解析する。一方、反応を考慮したシミュレーションを実施して実験結果との同期を取り、反応場を解析する。様々なプロセスパラメータについて実施し

た合成結果や、実験と計算と結果の比較などを図表化し、支配パラメータを探索する。得られた知見を基に、径2インチの大幅面積に渡って一様に高品質にバルク結晶成長を高効率に実現する合成条件を探索し、径2インチの単結晶ダイヤモンドウェハを合成実証する。

4. 研究成果

申請者が開発した単結晶接合技術により1インチ程度の大きさまでは接合部が殆ど目視では確認できない程度に高品質に接合することが判ってきた。しかしながら、更なる面積化を試みると、クラックが発生して基板が破壊した。そこで、合成に用いるプラズマの生成条件や原料ガスの組成について実験形状下でのシミュレーションにより調査すると共に、実際に合成を実施した結果と比較することで、鍵となる因子の特定を試みた。一方で、合成に用いる基板の前処理条件に着目し、特に、オフ方向制御の効果を調査した。

AX6500型(コーンズテクノロジー社)の形状をCADにより再現し、これを境界条件に用いてシミュレーションを実施した【③】。

様々な投入マイクロ波パワーとガス圧力に対して計算を実施したところ、パワーと圧力によって、電子密度やパワー密度が集中する領域が変化することが判った。一般的に、投入パワーの増大は合成速度の上昇をもたらす【④】が、過剰な投入パワーの増大は基板中央部でのパワー密度を減少させた。これは、電子密度の上昇に伴い表皮長が短くなり、放電領域の中央部までマイクロ波が侵入しにくくなったためと思われる。従来の数 mm 角基板上での合成時には、ガス圧力を高くすることで、放電領域を小さく、且つ表皮長を延長する条件となっていたため、このような状況が得られにくい、大幅面積基板上への一様な拘束合成においては重要である。

同様に、パワーの増大に伴ってガス温度も上昇し、一定のパワー(プラズマに吸収されたパワーで2-3kW程度)以上では飽和する結果が得られた。現状の合成条件では、原料ガスの熱化学反応がラジカル生成過程においては支配的【⑤】なため、ガス温度上昇に伴い、ラジカル生成量が増加する。原子状水素HとメチルラジカルCH₃に注目し、投入パワーに対する依存性を調べたところ、パワーが小さい時にはどちらの密度も上昇するが、基板中央部でのパワー密度が飽和から減少傾向に至り、ガス温度も飽和する領域(プラズマに吸収されたパワーで2-3kW程度)では、CH₃密度は若干減少した後飽和する。これは、Hの供給の増大に伴って、再結合による失活が促進されたためと考えられる。一方、メタンの供給量の増加によってもCH₃の供給を促進することが可能だが、10%程度以上では、飽和傾向となる結果が得られた。以上から、単なる投入パワーの増大や、メタンの供給量の増加にのみ頼ったラジカル供給

促進には限界があることが明らかとなった。

これらの計算では、化学反応を考慮したモデルを用いており、HやCH₃のみならず多種の炭化水素ラジカルの分布を計算している。ダイヤモンド合成時のプラズマからの発光分光時に顕著に表れるC₂の様に、不對電子を多く持つラジカルの密度をCH₃と比較した。その結果、計算を実施した最も投入パワー・ガス圧が高い条件(16 kPa / 3 kW)にて、原子状炭素Cの最大値はCH₃の最大値の10%程度以上となった【図1】。分子動力学シミュレーション

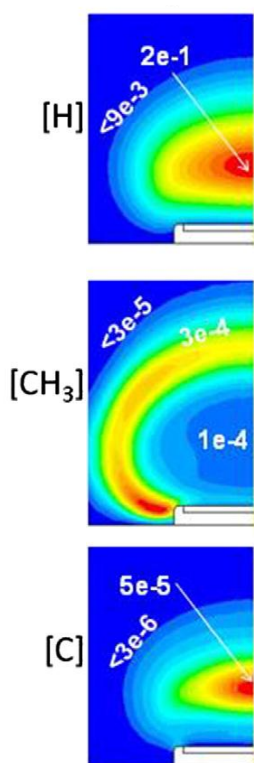


図1 原料ガス圧16kPa/吸収マイクロ波パワー3kW時の各種ラジカルのモル分率分布

ンによれば、メチルラジカルの表面での反応率は、こういった不對電子を多く持つ炭化水素ラジカルと比べて非常に低く、例えば、CやC₂等と比較すると1/10程度である【⑥】。従って、本解析で得られた結果は、従来、主たるプリカーサとして信じられてきたCH₃以外の、こういった不對電子を多く持つ炭化水素ラジカルが十分に主たるプリカーサとしての役割を担い得ることを示唆している。

実際に、ダイヤモンド基板上へ合成を実施して、合成速度の絶対値とその分布を実験的にも評価し、モデル方程式と数値計算結果とから算出される合成速度と比較した。中央部での合成速度の絶対値は、CH₃のみを合成に寄

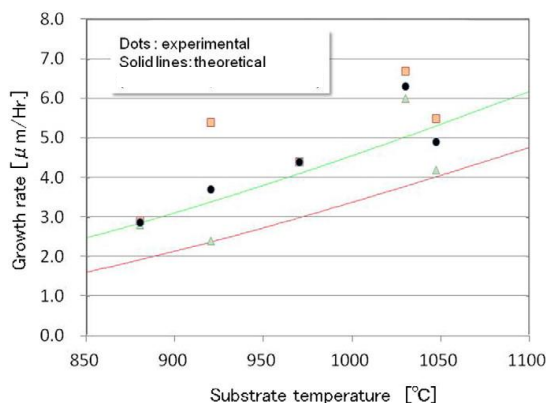


図2 実験(ドット)とモデル式(実線;文献⑦、⑧に基づく)で得られる合成速度の基板温度依存性

与するラジカルとする合成速度予測モデル式【⑦、⑧】と概ね一致することが判った【⑨、図2】。

しかしながら、径方向の座標と共に単調減少するが、当該モデル式では、逆に合成速度が上昇する【図3, 黒線】。

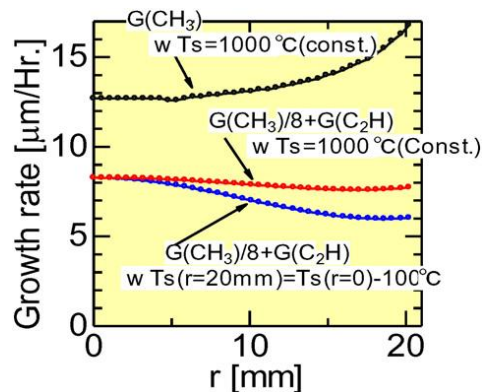


図3 合成速度のモデル式比較; 黒: 文献⑦に基づく、赤: ラジカルの寄与を変化を考慮、青: ラジカルの寄与変化に加え、基板温度変化を考慮

これは、モデル式において合成速度がCH₃に線形比例する様になっているからであるが、先述の通り、H密度が高い中央部では、再結合による失活のため、CH₃は径方向に向かって密度が上昇するためである。径方向の基板温度低下も考慮すれば、周辺部で合成速度が或る程度低下するが、実験的に得られる数10%程度にもなる合成速度低下は説明できない。また、ラジカルの寄与率のみを変化させても同様に説明できない【図3, 赤線】。そこで、合成速度へのCH₃の寄与とC₂Hからの寄与の比率へ、分子動力学計算から求められた反応率の比率を反映させた上で、径方向への100°Cの基板温度低下を考慮したところ、実験的に得られる合成速度の分布を再現することができた【図3, 青線】。これは、大面積基板上での合成速度の向上とその一様性を考える上で、CH₃のみならず多様なラジカル供給の促進と、基板温度の一様性の確保を両立させることの重要性を示唆している。

次に、微量窒素の効果について詳細に検討した。実験では微量に窒素が混入した系となっているが、数値的に窒素が関係するラジカル(CNなど)の分布を計算すると、原子状水素の様に放電領域の中央部で最も高い分布を持つ。しかしながら、これらのラジカルが混入することで、他の炭化水素ラジカル密度に有意な変化は見られなかった。また、プラズマ分光計測においても、原子状水素のバルマー系列やC₂, CHなどの発光強度に顕著な変化が見られなかった。従って、微量窒素の混入によって、気相のラジカル密度に与える影響は小さいと思われる。微量窒素をインテン

ショナルに導入した系で合成速度やモフォロジーの変化を調べたところ、接合部上での取り込み効率の違いや、基板温度への強い依存性が明確となった【⑩】。また、532nmをポンプ光として用いた際の窒素の蛍光強度とSIMS測定を用いて測定した膜中の窒素濃度との間に相関が見られた【⑪】。非破壊で簡易に膜中の窒素濃度を評価する上で重要と思われる。

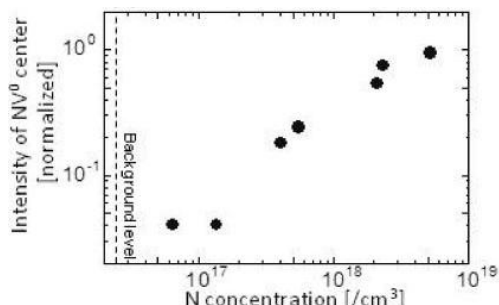


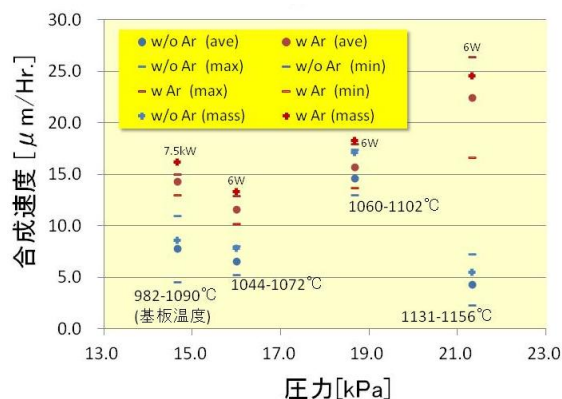
図4 SIMS計測により評価した膜中の窒素濃度（横軸）とNV0センターの発光比強度（縦軸）との相関

以上の知見を基に、大面積（～2インチ）基板上への合成条件として適切な領域を探索し、大面積接合基板上へ一定の一様性を与える合成条件を見出した。一方で、基板のオフ方向はステップフロー成長の方向を決める重要なファクタとして知られている。本研究で取り扱う接合基板においても、オフ方向の向きと接合領域の稜線の向きの関係は重要と考え、その依存性を調査した。結果、オフ方向が接合領域の稜線と直交している場合が、最も小さなラマンスペクトルの半値幅を与えることが判った。しかしながら、オフ方向と稜線とが平行な場合は、30°や80°Cなど有限な角度を有する場合と比しては小さな半値幅が得られたが、1インチを超える長さの稜線同士を接合する場合には、接合部を起点としたクラックを引き起こす要因となることが判った【⑩】。そこで、接合する基板同士のオフ方向を調整することで、2インチ程度の接合基板を作製し、大型結晶を作製実証した【⑨、下図】。



大面積基板上で、一様性を確保しつつ合成速度を更に上昇する一つの方策として、希ガスの利用を試験した。希ガス（特にAr）導入により、数ミリ角上の合成では合成速度が上昇することが知られていたが、そのメカニ

ズムや大面積基板上での効果は必ずしも明確ではない。実験的にはAr導入により基板温度が上昇するが、He導入によっては逆に基板温度は低下した。圧力を変化して合成速度とその分布を評価したところ、Arの導入によって数10%程度以上の合成速度の上昇が見られた。しかしながら、圧力上昇時の合成速度の非一様性は大きく、Arを導入しても一様性の大幅な改善は見られなかった。比較的低圧力での比較においては、合成速度を倍程度にまで上昇させるのに加え、一様性も維持していることが判った。



Arを導入した系でプラズマシミュレーションを実施したところ、Ar導入によりガス温度の上昇が確認できた。また、ガス温度の上昇率はガス圧力が高い程大きく、一方で径方向の一様性は劣化しており、実験的に得られる合成速度への影響と相関の有る結果となった。現状の合成条件では、電子の非弾性衝突によるラジカル生成率は、ガス温度上昇による熱的分解に比べて小さいことが判っている。従って、Ar導入によって合成速度が上昇したのは、ガス温度上昇によるものと思われる。ガス温度の上昇は、Arの熱伝導率が水素やヘリウムと比べて10倍程度小さいことが起因していると思われる。これによりマイクロ波から放電領域へ供給されたパワーが、放電領域に閉じ込められ、結果としてガス温度が上昇したものと思われる。その他の可能性としては、Ar導入の有無で、基板温度に対する合成速度の依存性が異なることから、Arが表面を終端しているHの励起・脱離等に寄与している可能性も考えられる。

<引用文献>

- ① Yamada, Jpn. J. Appl. Phys. 51(2012) 090105.
- ② Yamada, et al., Diamond Relat. Mater. 24(2012)29.
- ③ Yamada, et al., Diamond Relat. Mater. 54(2015)9.
- ④ 例えば、Teraji, et al., J. Cryst. Growth 235, 287 (2002).
- ⑤ Lombardi, et al., J. Appl. Phys. 98 (2005) 053303.
- ⑥ Eckert, et al., J. Phys. D 41 (2008) 032006.

- ⑦ Goodwin, J. Appl. Phys. 74 (1993) 6888.
- ⑧ Mankelevich, Diamond Relat. Mater. 5 (1996) 888.
- ⑨ Yamada, et al., Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 102110.
- ⑩ Yamada, et al., Diamond Relat. Mater. 57 (2015) 17.
- ⑪ Yamada, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 55(2015)01AC07.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① 山田英明、茶谷原昭義、杵野由明、加藤有香子、鹿田真一、APPLIED PHYSICS LETTERS, 査読有, 104, 2014, 102110, DOI:10.1063/1.4868720
- ② 山田英明、茶谷原昭義、杵野由明、鹿田真一、DIAMOND AND RELATED MATERIALS, 査読有, 54, 2015, 9-14, DOI:10.1016/j.diamond.2014.11.005
- ③ 山田英明、茶谷原昭義、杵野由明、加藤有香子、鹿田真一、DIAMOND AND RELATED MATERIALS, 査読有, 57, 2015, 17-21, DOI: 10.1016/j.diamond.2015.01.007
- ④ 大曲新矢、山田英明、梅澤仁、茶谷原昭義、寺地徳之、鹿田真一、DIAMOND AND RELATED MATERIALS, 査読有, 48, 2014, 19-23, DOI: 10.1016/j.diamond.2014.06.001
- ⑤ 大曲新矢、Srimongkon Kridsanapan、Vittaya Amornkitbamrung、山田英明、茶谷原昭義、鹿田真一、Transactions of the Materials Research Society of Japan, 査読有、40-1、2015、47-50、DOI: <http://doi.org/10.14723/tmrsj.40.47>
- ⑥ 田川智彦、峠睦、坂本武司、鹿田真一、山田英明、加藤有香子、精密工学会誌、査読有、80、2014、587-591、DOI:無し
- ⑦ 山田英明、茶谷原昭義、大曲新矢、杵野由明、DIAMOND AND RELATED MATERIALS, 査読有、63、2016、17-20、DOI: 10.1016/j.diamond.2015.09.016
- ⑧ 山田英明、茶谷原昭義、杵野由明、JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS、査読有、55、2015、01AC07、DOI:10.7567/JJAP.55.01AC07
- ⑨ 山田英明、Andreas Meier, Francesco Mazzocchi, Sabine Schreck, Theo Scherer、DIAMOND AND RELATED MATERIALS, 査読有、58、2015、DOI: 10.1016/j.diamond.2015.05.004

[学会発表] (計 21 件)

- ① 山田英明、茶谷原昭義、杵野由明、第27回ダイヤモンドシンポジウム、2013年11月20日、日本工業大学(埼玉)
- ② 山田英明、第2回「表面創成工学の新展開」研究会、2014年3月17日、田沢湖芸術村(秋田県)
- ③ 山田英明、茶谷原昭義、杵野由明、加藤有香子、鹿田真一、第61回応用物理学会春季学術講演会、2014年3月18日、青山学院大学(神奈川)
- ④ 鹿田真一、梅沢仁、加藤有香子、大曲新矢、山田英明、坪内信輝、杵野由明、茶谷原昭義、第27回ダイヤモンドシンポジウム、2013年11月20日、日本工業大学(埼玉)
- ⑤ 大曲新矢、山田英明、茶谷原昭義、鹿田真一、第27回ダイヤモンドシンポジウム、2013年11月20日、日本工業大学(埼玉)
- ⑥ 大曲新矢、山田英明、茶谷原昭義、鹿田真一、第61回応用物理学会春季学術講演会、2014年3月18日、青山学院大学(神奈川)
- ⑦ 山田英明、15th IUMRS-ICA(招待講演)、2014年8月24日、福岡大学(福岡)
- ⑧ 山田英明、精密工学会(招待講演)、2014年3月19日、東洋大学(東京)
- ⑨ 山田英明、平成26年度第3回ナノ理工学情報交流会(招待講演)、2015年1月14日、大阪大学(大阪)
- ⑩ 山田英明、ICDCM、2014年9月17日、Madrid(Spain)
- ⑪ 山田英明、Plasma Conference 2014、2014年9月14日、朱鷺メッセ(新潟)
- ⑫ 山田英明、ISPlasma2015/IC-PLANTS2015、2015年3月26日、名古屋大学(愛知)
- ⑬ 山田英明、第62回応用物理学会春季学術講演会、2015年3月11日、東海大学(神奈川)
- ⑭ 山田英明、The 3rd Fra-Jpn. W.S. on diamond power devices(招待講演)、2015年7月8日、Nimes(France)
- ⑮ 山田英明、茶谷原昭義、杵野由明、NDNC 2015、静岡グランシップ(静岡)
- ⑯ 道上久也、田畑雄壯、遠藤勝義、山田英明、茶谷原昭義、杵野由明、山村和也、ASPEN2015、2015年8月15日、ハルピン(中国)
- ⑰ 山田英明、茶谷原昭義、杵野由明、ICRP-9/GEC-68/SPP-3、2015年10月16日、Honolulu(USA)
- ⑱ 山田英明、茶谷原昭義、杵野由明、第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月19日、東京工業大学(東京)
- ⑲ 山田英明、茶谷原昭義、杵野由明、第32回プラズマ・核融合学会年会、2015年11月24日、名古屋大学(愛知)
- ⑳ 山田英明、茶谷原昭義、杵野由明、先進パワー半導体分科会第2回講演会、20

15年11月9日、大阪国際交流センター（大阪）

- 21 山田英明、第3回放電・プラズマシミュレーション技法調査専門委員会、2015年9月18日、金沢大学（石川）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 4 件）

名称：単結晶ダイヤモンドの製造方法
発明者：山田英明、茶谷原昭義、奈野由明
権利者：産業技術総合研究所
種類：特許
番号：特願 2013-205146
出願年月日：2013年9月30日
国内外の別： 国内

名称：単結晶ダイヤモンドの製造方法
発明者：山田英明、茶谷原昭義、奈野由明
権利者：産業技術総合研究所
種類：特許
番号：特願 2013-205154
出願年月日：2013年9月30日
国内外の別： 国内

名称：モザイク状ダイヤモンドの製造方法
発明者：山田英明、茶谷原昭義、奈野由明、鹿田真一
権利者：産業技術総合研究所
種類：特許
番号：特願 2014-096700
出願年月日：2014年5月8日
国内外の別： 国内

名称：ダイヤモンドのエッチング方法、ダイヤモンドの結晶欠陥の件出方法、およびダイヤモンド結晶の結晶成長方法
発明者：姚永昭、石川由加里、山田英明、茶谷原昭義、奈野由明、鹿田真一
権利者：産業技術総合研究所
種類：特許
番号：特願 2014-259658
出願年月日：2014年12月24日
国内外の別： 国内

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 英明 (YAMADA HIDEAKI)
産業技術総合研究所・先進パワーエレクトロニクス研究センター・主任研究員
研究者番号：90443233

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：