

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14237

研究課題名(和文)電子励起高密度ラジカル供給による単結晶ダイヤモンドの高効率エピタキシャル成長法

研究課題名(英文)Efficient epitaxial growth of single crystalline diamond by production of high radicals and electrons

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・研究員

研究者番号：90443233

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロストリップラインプラズマ源を用いて単結晶・多結晶ダイヤモンド合成を実施した。従来のプラズマ源では、原料ガス温度が高温である点や、合成領域が波長で制限されるなどの課題があるが、本手法では、これらの課題を克服できる可能性がある。実際に合成装置を構築し、安定な放電と、ダイヤモンド合成を確認した。原料ガス温度は従来のプラズマ源と比較して極めて低温であることも確認し、先に述べた従来手法の課題を原理的に克服できることを実証した。

研究成果の概要(英文)：We studied diamond growth by using micro-strip-line plasma. Conventional growth techniques have drawbacks of extremely high gas temperature and limitation in the growth area by the wavelength. This method is expected to have a potential to overcome these drawbacks. We actually constructed diamond growth reactor with this method. We confirmed stable discharge and diamond growth. We also confirmed that the gas temperature of this method is much lower than that of the conventional method. Above results show that the present method could overcome the drawbacks of the conventional method in principle.

研究分野：ダイヤモンド、プラズマ

キーワード：ダイヤモンド プラズマCVD マイクロストリップラインプラズマ

1. 研究開始当初の背景

複数の物性値が物質中最高水準であるダイヤモンドは、SiやSiC、GaN等を上回る究極の省エネ型パワーデバイスを実現する材料として期待されており、我国【SIP(戦略的イノベーション創造プログラム)など】のみならず、EU【Green Diamondプロジェクト】や、米国【ARPA-Eプロジェクト】でも精力的な研究開発が実施されている。いずれも、中・長期的な超省エネ効果の達成により、エネルギー需給や世界的な気候変動などの様々な重要課題解決に直接的な貢献が期待されている。電気的特性に加えて、機械的・熱的・光学的特性に優れていることから、ヒートシンクや光学窓、更には、量子計算への応用などにも期待されている。しかしながら、物性値が良いものの、高温高压法によって人工結晶を作製する技術が開発されてから半世紀以上たった今でも、インチサイズ(数十ミリ)単位のウェハ等のバルク結晶は流通していない。その理由として、合成技術が他の結晶と比べて成熟していない点が挙げられる。

2. 研究の目的

ダイヤモンドを人工的に作製する手法として、最も早くに実証された高温高压法では、1インチを超えて結晶を拡大することが現実的には極めて困難で、ほぼ不可能である【A. Katrusha, Invited talk in 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials, Gothenburg, Sweden, Sep. 6, 2017; 米国GE社の発表(23.F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentohf, Nature 4471 (1955) 51.)から半世紀以上を経ても、この手法ではφ1インチ結晶以下】。一方、マイクロ波(MW)プラズマCVDによる合成実証例が発表されて【M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, and N. Setaka, J. Crystal Growth 62 (1993) 642-644.】から数十年経った今でも、原理的には同じ手法が広く採用されていて、新規な手法が提案されていない。従来のアプローチでは、球状のプラズマを用いるため、大面積ウェハの作製には、プラズマサイズを3次的に拡大する必要がある。一方、プラズマCVDとしては異質で、比較的高いガス圧力(例えば、0.1気圧など)下でダイヤモンド合成が実施されるため、基板成長面から数ミリ程度以上離れた放電領域での電力消費は、結晶成長に殆ど寄与しない。また、原料ガス温度(~3000以上)が、基板温度(~1000)よりも遥かに高く、この基板近傍での熱的非平衡性が、成長面内や成長方向の結晶の一様性を劣化させる一因となっている。

本研究では、マイクロストリップライン(Microstrip line: MSL)型の新規なプラズマ源のダイヤモンド合成への適用可能性

を明らかにし、上記従来手法の課題を解決し得る、新たなダイヤモンド合成のパラダイムを開拓できるかを検証する。

3. 研究の方法

図1に示した通り、マイクロストリップラインを介して、アンテナ先端にマイクロ波(2.45GHz)を給電し、同時に原料ガスもその領域へ供給して、アンテナ先端に局所的に放電領域を形成する。

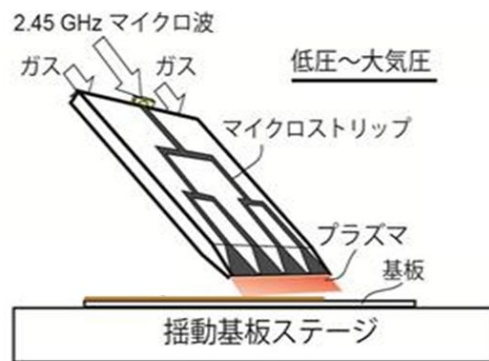


図1 マイクロストリップライン(MSL)型プラズマ源とこれを用いた成膜装置の概念図

ダイヤモンド合成には、原料ガスに水素・メタンを用いるため、大気開放環境では実施できない。本研究にて、実施可能となる様に、合成装置を実際に構築した。合成条件における放電状態を調査し、Si基板上、単結晶基板上での合成を実施し、合成後の基板表面を評価した。

4. 研究成果

図2に、今回用いた合成装置を示す。

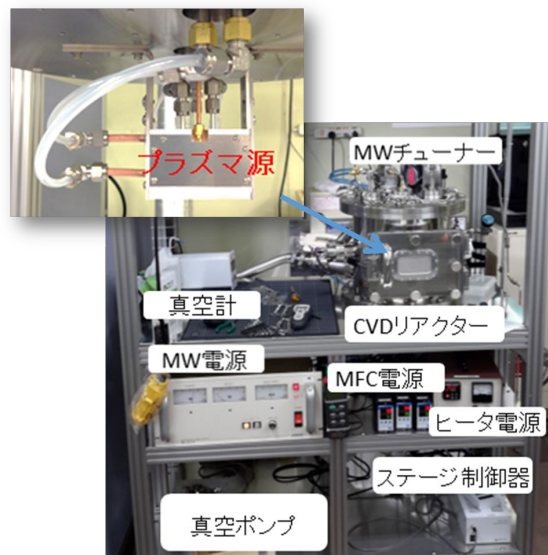


図2 本研究にて構築した実際の合成装置

先述したMSLプラズマ源をCVDリアクター内に格納し、ヒーターステージと対向させた。

図3に実際の放電の様子と、放電領域からの発光分光測定結果を示す。この時の放電条件は、原料ガス圧 10 Torr、CH₄/H₂ = 2.6 %、Ar/H₂ = 21 %、マイクロ波パワーが 0.1 kWであった。

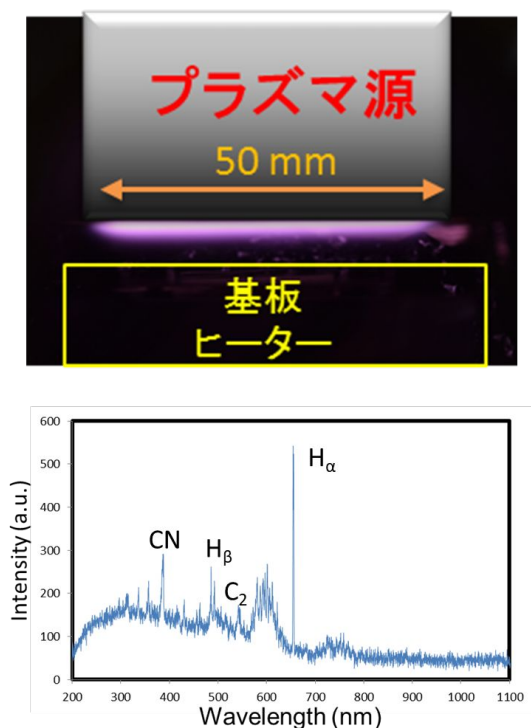


図3 新規 MSL プラズマ源における放電の様子（左）及び発光分光結果例（右）

MSL プラズマ源の先端部分に、均一に放電領域が形成されていることが判る。1 Torr ~ 大気圧まで安定して放電が得られることを確認している。従来の所謂「球状プラズマ」における発光分光で計測される発光ピークと同様のピークが得られたが、原子状水素からの発光強度が C₂ からの発光強度よりも大きく上回っていることが特徴的である。一方、この時のプラズマ源 基板間隔・アンテナ先端の原料ガス射出ノズル幅はそれぞれ 3 mm と 0.5 mm であり、投入パワーからパワー密度を概算すると 0.1W/mm³ となる。従来の「球状プラズマ」を用いた商用装置（例えば、コーンズテクノロジー・セキダイヤモンドシステムズ製、AX5200 型など、<http://sekidiamond.com/>）においては、5 kW 程度を投入して 2 インチ程度の放電領域を得るため、パワー密度は 0.08 W/mm³ となる。これは、本手法のダイヤモンド合成に資するプラズマとして、パワー効率の優位性を支持する結果である。

次に、Si 基板上への合成を実施した。合成条件は表 1 の通りである。図 4 に合成後の Si 基板の実体写真と、プラズマ照射領域で測定したラマン分光スペクトルを示す。

前処理	ダイヤモンド砥粒での傷つけ
MSL プラズマ源-基板間距離	3 mm
原料ガス圧	10 Torr
ガス組成比	CH ₄ / H ₂ / Ar = 5 / 190 / 40 sccm
マイクロ波パワー	100 W
ヒーターステージ温度	900
合成時間	5 時間

表 1 合成条件

ラマン分光スペクトルの取得には波長 532 nm の励起光を用いた。基板サイズは 20x20 mm² であった。

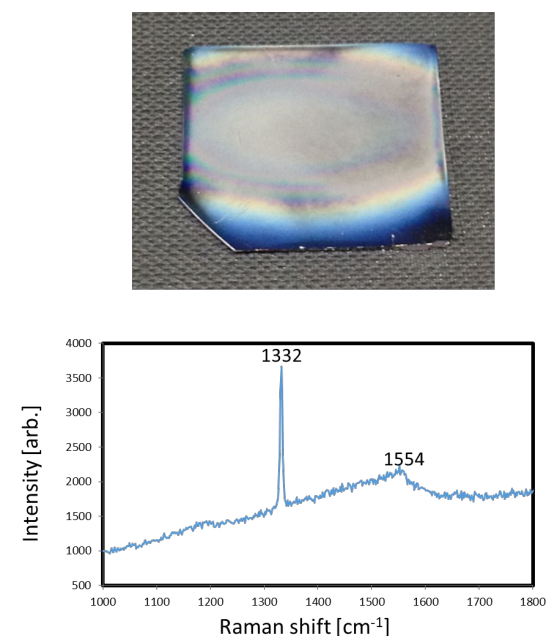


図4 合成後の基板全体写真（上）とラマン分光スペクトル（下）

プラズマ照射領域よりも広い幅で成膜痕が確認できることが特徴的である。ラマン分光スペクトルにおいては、ダイヤモンド構造に由来するピークが明確に表れており、本手法でダイヤモンドが合成可能であることが実証できた。その後、単結晶基板上でも同様に結晶成長を確認した。

一方で、（パワー効率が高い反面）投入電力の絶対値が小さく、基板近傍へ低温の原料ガスを吹き付けていることから、基板温度が極めて低くなったと推察され、高い合成速度は得られなかった。ステージ温度は 900 に設定されているが、実際には、成長面の温度は 900 を遥かに下回ると推察される。照射領域に干渉縞が確認できることから、一定の分布を持っていることが判る。その分布の広がり、アンテナ先端の原料ガス射出ノズル幅（0.5 mm）よりも大きい。基板温度は、ヒーター加熱により制御しているため、従来の「球状プラズマ」方式の様に、プラズマの分布が反映されず、比較的一様性を保持している。即ち、この合成領域の広がり、ラジカルの輸送であることを示唆しており、

プラズマ発生領域よりも広い領域に渡って、ラジカルが対流によって拡散し、成長に寄与していることを示唆している。

先に述べた通り、従来の「球状プラズマ」方式では、プラズマ中の原料ガス温度が極めて高いため、ガス温度分布が基板温度分布に反映される。従って、一様性向上には、例えば、マイクロ波の周波数を2.45GHzから915MHzに下げて波長を延長し、プラズマの体積増加を利用する。これに対して本手法を拡張すれば、フィラメントCVD【例えば、S. Ohmagari, H. Yamada, H. Umezawa, N. Tsubouchi, A. Chayahara, and Y. Mokuno, Diamond Relat. Mater. 81 (2018) 33-37.】の様に、アンテナを多数配置することで原理的には合成面積の制約はなく、一様性良く合成面積を拡大できることが判る。従来装置の様な、共振器構造を有する合成容器の必要も無く、装置規模は大幅に縮小可能と考えられる。

図2に示した通り、高々100Wの投入パワーで大凡5×20mm²の領域に渡り合成されている。長辺方向は今回使用した基板のサイズに抛るものであり、実際はノズル幅(50mm)に渡り合成可能と考える。一様性に関しては、今後詳細な検討が必要と考えられるが、仮に、50×50mm²の面積に渡っての合成に必要な投入パワーを見積もると、今回の結果から1kW程度で済むと予想される。先に述べた通り、従来方式を用いた現状の市販装置では、一般的に50mmの面積に渡る合成には5-6kW投入される。更に、この様な体積放電を用いる方式では、先に述べた通り、プラズマの体積増加を利用して合成面積を拡大する。このため、例えば、合成面積の径が2倍となると、パワー密度を維持するために投入パワーは8倍程度以上必要となる【実際、2.45GHz利用の装置に搭載される電源出力は5-6kWであるのに対して、915MHzの場合は60kW程度以上となる。】。本研究で、局所的に発生したプラズマとほぼ同様の領域にダイヤモンドが合成されることを示した。これは、本手法を用いれば、ダイヤモンドウェハ面積の拡大に対する投入パワーの増大を線形に抑制し得ることを示唆している。

原料ガス温度が低い点は、本手法の優位点でもある反面、ヒーターステージの安定性に左右される点で、課題を残す。本研究課題においても、初年度末頃にヒーターステージが故障し、最終年度の大幅な時間を装置調整に費やした。ダイヤモンド合成に用いる原料ガスの組成は大半が水素であり、且つ、多種多様なラジカルが生成される炭化水素系ガスを用いる点が、ステージの安定性に少なからず影響していると思われる。特に、ダイヤモンド合成に直接寄与するラジカル以外にも、粒子やDLC様の膜が、合成領域周囲に生成され得る。実際的な運用上、この様な副生成物の影響への対策は課題である。また、合成後の膜をSIMS測定したところアルミが検出さ

れた。最近のフィラメントCVDを用いた単結晶ダイヤモンド合成例の様に【大曲、山田、坪内、田中、茶谷原、梅沢、李野、大65回応用物理学会学術講演会、早稲田大学、2018年3月18日】必ずしも結晶性や電気的特性に悪影響を及ぼすとは限らないが、その影響の確認が必要である。

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1件)

金戴浩、山田英明、榊田創、「The growth of single crystal diamonds using a nonthermal microwave-excited plasma jet」、Proceedings of the 10th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing、査読無、1、2017、0-10、<http://officepolaris.co.jp/JSP2017/digital-abstract.html>

[学会発表](計3件)

金戴浩、榊田創、板垣宏和、山田英明、「Development of an advanced microwave plasma source and its applications」、9th International Workshop on Plasma Sciencetech for All something (PLASAS-9)、2017年8月18日、熊本大学(熊本市)

金戴浩、榊田創、板垣宏和、山田英明、「電子励起高密度ラジカル供給によるダイヤモンド成長」、第78回応用物理学会秋季学術講演会、2017年9月7日、福岡国際会議場(福岡市)

金戴浩、山田英明、榊田創、「The growth of single crystal diamonds using a nonthermal microwave-excited plasma jet」、The 10th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing、2017年12月6日、万国津梁館(名護市)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

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

金 載浩 (KIM JAEHO)
産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・主任研究員
研究者番号：30376595

(3) 連携研究者

榊田 創 (SAKAKITA HAJIME)
産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・研究グループ長
研究者番号：90357088

(4) 研究協力者

()