

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01832

研究課題名（和文）インチサイズダイヤモンド単結晶ウェハ上の結晶成長メカニズムの解明

研究課題名（英文）Mechanism of Crystal Growth of Single Crystalline Diamond on Inch-sized Wafers

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・エネルギー・環境領域・研究チーム長

研究者番号：90443233

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：熱フィラメントCVDを用いて、インチサイズ mosaic 単結晶ウェハ上へボロンドープ結晶層の結晶成長を実施した。基板表面と熱フィラメントとの距離を変化して結晶成長し、得られた結晶層のボロン、及びフィラメント材であるタングステンの濃度を評価することで、ミリ単位での距離の制御の重要性を見出した。また、フィラメント材であるWが成長を阻害し、それによってBの取り込みが抑制され得ることを示唆する結果が得られた。更に、熱流体シミュレーションと併せ、高速成長条件と一様性がトレードオフの関係にあることも見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果で得られた知見は、特にダイヤモンド単結晶の電気的応用において重要となる、熱フィラメントCVDを用いたインチサイズでの結晶成長におけるプロセスパラメータを決定する上で基盤となる結果と言える。熱フィラメントCVDは結晶成長速度が比較的遅いものの、高い一様性を実現できると認識されているが、半導体デバイスなどで要求される様な一様性を実現するには、更なる高度な制御が必要であることが分かった。また、結晶成長速度を向上することと一様性を担保することがトレードオフの関係にあることも分かった。これらの知見はウェハスケールでのプロセスを構築する上でその決定指針の一つとなると考えられる。

研究成果の概要（英文）：By using the hot-filament chemical vapor deposition, crystal growth of boron-doped single crystalline layers on inch-sized mosaic diamond was conducted. Concentrations of boron and tungsten atoms, which is the metal of the filament, is evaluated. This suggests importance of the millimeter scale control of the distance between the substrate top surface and the filament. Combining with the fluid simulation, it was also found that the condition to enhance the growth rate, like shortening the distance and increment of the filament temperature, could degrade the uniformity. In addition, incorporation of tungsten might have suppressing effect of the growth, which results in suppressing incorporation of boron as well. These findings would be crucially important to determine direction of wafer-scale processing control.

研究分野：ダイヤモンドウェハ作製技術開発、及びその応用開発

キーワード：ダイヤモンド 結晶成長 熱フィラメントCVD シミュレーション 超ワイドバンドギャップ半導体材料

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは複数の物質中最高水準の物性値を持ち、様々な応用展開に期待されている。現状、工具などの機械用途が主たる産業应用だが、電子線・X線等の光学材料や紫外線センサーなどへの展開も期待され、直近では、GaN等の高周波パワーデバイス用のヒートシンクの実装による5G/6G時代における情報通信の高速大容量化への対応や、高い放射線耐性を活かしたダイヤモンド電子デバイスによる過酷環境のモニターや航空宇宙産業における電動化などの中・短期的な実現を目指して研究開発が進んでいる。これらに加え、パワー半導体材料としてSiCやGaN、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などを超える物性値を有することは広く知られており、これら次世代の半導体材料を更に上回る特性を持つデバイスによる超省エネ技術の実現可能性に期待されている【第10期環境エネルギー科学技術委員会(第7回)配付資料 2020年8月3日; EUではGreen Diamond Project, 米国ではUWBGs, ARPA-E SWITCHES program, EFRCS program内で課題設定】。更には、ダイヤモンド中の窒素-空孔欠陥が有するスピンを利用した、標準状態で高精度に量子情報取得・制御を実現する材料としても注目されており、高精度な磁気センサーや、これらのスピンを量子ビットとして利用する室温動作の量子計算機などへの展開も期待されており【Q-Leap Flagship プロジェクト「量子計測・センシング」など】、社会変革を起し得る材料として期待される。

上記した応用展開を実現するには、殆どの場合、インチサイズウェハ上での導電性結晶成長技術確立が必要不可欠となる。膜厚や不純物濃度の均一性は、上記したパワーエレクトロニクスにおいてはデバイスの耐圧やオン抵抗に影響し、電気化学電極においては電位窓の広さなどに影響する。このため、例えばウェハ面内での数%の高い均一性が求められる。しかしながら、マイクロ波プラズマCVD(MWPCVD)法を用いた結晶成長では、波長の制限による成膜の非一様性を克服する必要がある上、高濃度ドーピングにおいては、チャンバ内に煤が発生する点が大きな課題となる。一方、熱フィラメント(HF)CVD法を用いることで、従来のMWPCVD法で問題となる煤の発生無しに、MWPCVDと同等以上の低抵抗層・結晶性が、近年、確認されてきた。しかしながら、これらの事例もMWPCVDと同様大抵が数mm角基板上の「点」での確認に留まる。この様に、高い均一性が求められる一方で、一様性を決定づける因子が必ずしも明らかではない。

また、MWPCVDと同様に、HFCVDにおいても基板温度の測定が容易ではない。MWPCVDの場合は、基板の直上に高温のプラズマが広がっており、成膜時の基板温度を放射温度計で確認すると、プラズマからの放射も重畳された情報となり、その絶対値測定が容易ではない。HFCVDの場合にも、基板と高温(約2000℃)のフィラメントとの間の距離が数ミリ程度しかないためフィラメントからの放射が迷光として重畳されてしまい、同じく基板温度測定が容易ではない。一般的にドーパント・キャリア密度は成膜時の基板温度が強く影響する場合が多く、その測定・制御の重要性は認識されているものの、上記した様な実際の困難さから、その精密な管理に取組まれてこなかった経緯がある。

### 2. 研究の目的

本研究の究極の目的は、インチサイズに渡るダイヤモンド単結晶成長のフロンティアを開拓し、有用な応用展開へと結びつけることにある。MWPCVDを中心として検討されてきた成長メカニズムでは、気相で形成されたCH<sub>3</sub>が単結晶表面と反応し、表面再構成を繰り返して成長すると理解されてきた。しかし、この様な理論的モデルからは、MWPCVDですら実験的に得られる結晶成長「分布」を必ずしも説明できない。実際のところ、導電性を制御する不純物取り込みに関しては、そもそも反応経路・素過程を考慮したモデルすら確立していない。ダイヤモンド単結晶成長メカニズムを議論してきた先行研究では、大面積基板が入手不能であった背景から、ほとんどが「点」での議論であって、「面」での議論に及ばず、限定された検証範囲に留まり一般性を欠く。本研究では幅広いドーピング制御が期待できるHFCVDを用いて、その様な「面」での挙動を解明することに取組んだ。

### 3. 研究の方法

当所が保有する熱フィラメントCVD装置を用いて単結晶ダイヤモンド基板上へ成膜した。「面」での議論を可能とするため、基板には当所で開発を進めてきたモザイク単結晶ウェハを採用し、そのサイズはフィラメント同士の間隔と同程度以上のもの、或いは複数枚の基板を用いることで分布や再現性を確認した。HFCVDを用いて単結晶上へホモエピタキシャル成長を実施した例が殆どないことに加え、その様な背景から、例えば、基板-フィラメント間の距離や、基板温度を制御した際に何が起きるかが殆ど不明であった。また、MWPCVDと比して大面積一様性に優れると期待されているが、実際どの程度の範囲でそれが有効なのか曖昧である。このことから、本研究では、この様な基礎的なパラメータへの依存性から調べることから開始した。

### 4. 研究成果

図1に基板-フィラメント間の距離を変えて成膜した結果を示す。Sample#A, B, Cを製膜した際の距離はそれぞれ10mm, 7.5mm, 5mmであった。距離の変化は、それぞれの試料の背面(試

料支持台側)に炭化ケイ素焼結体のスペーサを挿入することで調整した。従って、以下に示すデータは、基板—フィラメント間の距離もさることながら、基板—基板支持台間の熱抵抗等が変化したことによる基板温度が変化した効果も含まれる可能性に注意が必要である。但し、後に示す通り、同一基板内でフィラメントからの距離が異なる際の濃度分布も確認されている。

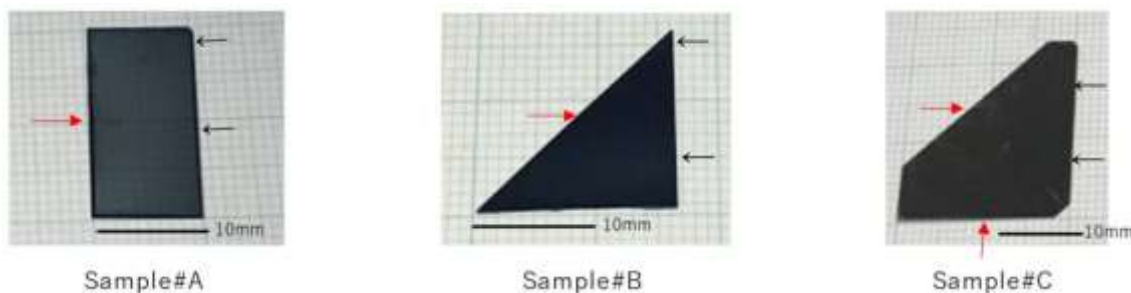


図1 HFCVD法において基板—フィラメント間距離を変えて成膜した試料の成膜後の様子。

どの試料も成膜前は透明であったが、黒色に変化していることが分かる。Sample#A がわずかに透過してみることから、ドーピング濃度が変化していることを示唆している。図2に、2次イオン質量分析測定(SIMS)を用いて測定してボロン(B)と、フィラメント材料であるタングステン(W)の膜中濃度を、上記Sample#A-Cに対して実施した結果を示す。図1の実体写真でも見えた通り、Sample#Aは最もB濃度が低く、フィラメント—基板間距離の近いSample#Cが最も高い濃度であった[図2(a)]。Sample#Cについては、フィラメント直下の位置(濃紺)と、水平に並行配置されたフィラメント同士の間の下に相当する位置(青、緑)での測定を実施したところ、フィラメント直下の方が低い濃度を示した。後者については2か所測定し、顕著な濃度差は見られなかった。一方、図2(b)に示す通り、W濃度は逆のトレンドを示しており、フィラメント直下(灰色)の方が高いW濃度を示した。

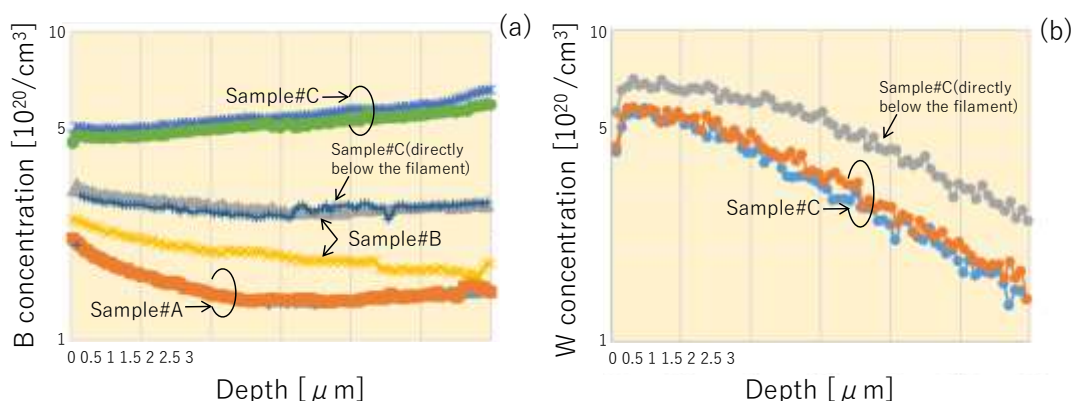


図2 Sample#A-Cについて実施したSIMSによるB及びW濃度測定結果

HFCVDは一般的にMWPCVDよりも結晶成長速度が低いことが課題の一つとして挙げられるが、その回避方法の一つとして、フィラメントの高温化や本研究の基板—フィラメント間の距離を短くすることが考えられる。しかしながら、上記結果はその距離を縮小することで一様性を犠牲し得ることを示している。図3に熱流体シミュレーションにより求めた気相の温度分布を示す。

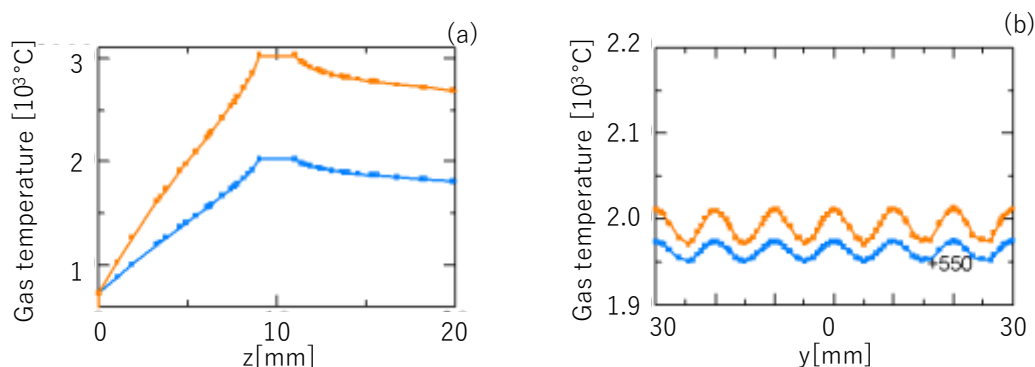


図3 熱流体シミュレーションにより求めた気相の温度分布 オレンジ：フィラメント温度を

3000°C、青：2000°Cとした場合の結果。(a)基板表面  $z=0$  から鉛直方向、(b)水平方向の分布を示す。

フィラメント温度を 3000°C (オレンジ色)、2000°C (青色)とした際の、基板表面から(a)鉛直方向と、(b)水平方向における温度分布を示す。図3(a)から分かる通り、10mmの間隔にて数1000°Cも温度分布が変化していることが分かる。成長開始前の基板は透明なため、フィラメントからの輻射を受けた基板支持台からの熱伝導による加熱と、基板周囲のガス温度からの加熱により基板温度が支配的に決定されていると思われる。気相のラジカル密度は温度により大きく左右されるため、図3(a)から、基板へのラジカルの供給量が数ミリ程度の間隔で大きく変化していることが示唆される。一方、水平方向の基板温度も完全な一様性を実現する訳ではなく、フィラメント位置に依存した温度分布が存在する。MWP CVDよりも一様性はよいものの、フィラメントの高温化に伴い温度の非一様性が顕著となることが分かる。これは、上記した通り、基板—フィラメント間距離を小さくしたり、フィラメント温度を大きくしたりすることで、一様性を犠牲にすることを示唆している。例えば、後述の通り、基板温度が距離により大きく変化していないとすれば、例えば Sample#C で見られる様な同一基板面内での分布は、気相のラジカルやフィラメント材(W)の供給量が影響している可能性が考えられ、例えばマルチインチスケールの大面積にて高い一様性を得るには、その面積に渡り、10mm以上の基板—フィラメント間距離をミリ単位で一致する様に調整が必要となることを示唆している。

例えば、フィラメント距離が最も近い Sample#C において、フィラメント直下の領域の高さ分布を測定すると、フィラメント直下が最も低くなっていた。これは、フィラメントに近づき過ぎると結晶成長速度が低下することを示唆している。必ずしもそのメカニズムは明らかではないが、フィラメント材であるW濃度が比較的高くなっていることから、成長が阻害され、これが成長に伴うB取り込みに影響した可能性が考えられる。また、MWP CVDにおける反応性熱流体シミュレーションによれば、プラズマの中心は原子状水素と成長の原料とされるメチルラジカルとの再結合が促進される。これが成長速度が局所的には低下した原因の一つとも考えられる。いずれにせよ、B濃度が成長速度と何らかの相関を持つ現れと思われる。一方、Wについては、単位時間あたりのWフィラメントからの放射量・表面での取り込み量が一定として、表面への到達量が距離に反比例して大きくなることが非一様性の原因として考えられ、両者の取り込みメカニズムの違いを示しているとも言える。

Sample#Cの結果から、間隔が5mm程度の際は、成長表面—フィラメント間の距離が一様性に影響することが示された。一方、5mmを超えて離れた際に、図2で得られた様な不純物濃度の変化において、基板温度の変化がどの程度影響しているのかは、基板温度の絶対値を独立に制御した試験が必要となる。プラズマCVDの場合、例えばマイクロ波のパワーを吸収して高温化した燃料ガスが基板と近接若しくは基板に集中しているため、熱伝導により直接基板を加熱する。気体の放射率は固体の放射率よりも低い、HF CVDの場合、2000°C程度以上に高温化したフィラメントからの輻射熱が直接的に基板を加熱する。このことから、基板の距離が数ミリ程度変化しても透明な基板への影響は少ない様に予想されるが、図1に示す通り、成長前は透明だった基板は成長後には黒色に変化しており、図2に示す通り成長方向に対して大きく密度が変化している。これは、成長中に基板の光吸収率が変化したことにより、基板温度が変化していることが要因である可能性が考えられる。

今後、この様な基板温度の絶対値を制御した成膜試験を実施することにより、精緻な結晶成長技術が実現できると考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hideaki Yamada, Takehiro Shimaoka	4. 巻 2
2. 論文標題 Study of horizontal and vertical uniformity of B-doped layer on mosaic single crystal diamond wafers by using hot-filament chemical vapor deposition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Functional Diamond	6. 最初と最後の頁 46-52
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/26941112.2022.20	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山田英明
2. 発表標題 単結晶ダイヤモンドの産業応用を目指すウェハ作製技術における現状と課題
3. 学会等名 第42回電子材料シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hideaki Yamada
2. 発表標題 Plasma processing for diamond wafers
3. 学会等名 Global Plasma Forum in Aomori（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	大曲 新矢  (Shin-ya Ohmagari)  (40712211)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員    (82626)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	嶋岡 毅紘 (Takehiro Shima-oka)  (80650241)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究員   (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関