

## 大型単結晶ダイヤモンドの成長条件の調査研究

水越 魁\*1, 西村 一仁\*2

## Research on Growth Conditions of Large Crystal Diamonds

Kai MIZUKOSHI\*1, Kazuhito NISHIMURA\*2

## Abstract

Diamond has the highest level properties in semiconductors and is attracting attention as a next-generation power device. One of the challenges in implementing labo-grown diamond is the synthesis of large single crystals. However, in order to synthesize large single crystal diamonds to use HPHT method, very large press machine and huge cost are required. Therefore, it is desired to establish large single crystal diamonds synthesis technique by CVD method. The purpose of this research is to develop a technique of synthesizing large single crystal diamonds by microwave plasma CVD method. As the first step, I examined the conditions at synthesizing. In order to carry out a synthesis experiment of large single crystal diamond using a microwave plasma CVD equipment, as a preparation, I compiled data on synthesis conditions from papers and patents and examined the synthesis conditions. I created a three-dimensional graph using MATLAB from the collected data, and also created a histogram. Based on those, I derived the following conditions as suitable for the experiment.

- 1) Pressure: between 120 and 130 Torr
- 2) Substrate temperature: between 1100 and 1200°C
- 3) Methane gas concentration: about 5%

**Keywords:** Synthetic Diamond, CVD, Synthesis conditions

## 1. 緒言

ダイヤモンドは、物質中で屈折率・硬度が最高水準であり、宝飾品として古くから珍重されてきた。一方、工学的、機械的な特性に加えて、熱的特性、化学的安定性、電気的特性などに優れており、物質中最高水準の性質を複数持つことが特徴である<sup>1)</sup>。そのため、産業用ダイヤモンドとしても様々な分野で用いられている。その優れた電子物性から次世代のパワーデバイスとして注目を集めており、将来ダイヤモンド・パワーデバイスが実現すれば、電子応用分野における素子の大型化が期待できる<sup>2)</sup>。しかし、天然のダイヤモンドには、採掘における環境の破壊や、紛争に利用されてしまう点などの問題がある。その問題点を克服したダイヤモンドが合成ダイヤモンドである。合成ダイヤモンドは、土地を破壊することなく研究室で生産することができ、紛争とも無関係でエシカルなダイヤモンドとして注目を集めている。科学者たちは1950年代半ばに研究室で初めてダイヤモンド

を製造した。大きな宝石質の結晶の製造は1990年代半ばに開始されて以来、現在に至っても続いている。ダイヤモンドを合成する方法として、天然のダイヤモンドが地中で形成される高圧高温の条件を模倣した装置で合成を行う高圧高温（HPHT）法、炭素含有ガスに熱やマイクロ波でエネルギーを与え、基板上にダイヤモンドを結晶化させる気相合成（CVD）法がある。合成ダイヤモンドの実用化における課題として大型単結晶の合成があげられる。しかし、高圧高温法において大型単結晶を合成するためには非常に大きな装置が必要となり大きなコストがかかってしまう。そのため、気相合成法による大型単結晶の合成技術の確立が望まれている。本研究の目的はマイクロ波プラズマ CVD 法による大型単結晶ダイヤモンドを合成する技術を開発することである。その第一歩として、合成時の条件を検討した。

## 2. 各国の先行研究

## 2.1 圧力依存性

図1, 2に Fraunhofer の Muehle らによって示され

\*1 工学院大学大学院機械工学専攻修士課程

\*2 工学院大学工学部機械工学科教授

た、圧力増加によるダイヤモンド合成への影響を示す。図1は120~400Torrにおける放電領域の様子であり、図2は圧力と成長速度および重量増加との関係である。図1から、圧力の増加にともない、プラズマの発生領域が減少していることが分かる。また図2から、成長速度のほぼ直線的な増加は圧力の増加にともない発生しているが、圧力を380Torrから400Torrにさらに上げると成長速度が平坦になっていることが分かる<sup>3)</sup>。

圧力の増加にともない、プラズマ中の粒子の密度が上昇し、粒子の熱運動によるエネルギーが上昇する。結果、ダイヤモンドの成長率増加に繋がる。また、圧力の増加は水素原子の濃度も増加させる。これにより、結晶の欠陥抑制も期待できる<sup>4)</sup>。成長速度の平坦化は、圧力増加にともなうプラズマ領域の縮小によって、放電と基板間の距離も引き離されていくことで起こると考えられている<sup>3)</sup>。

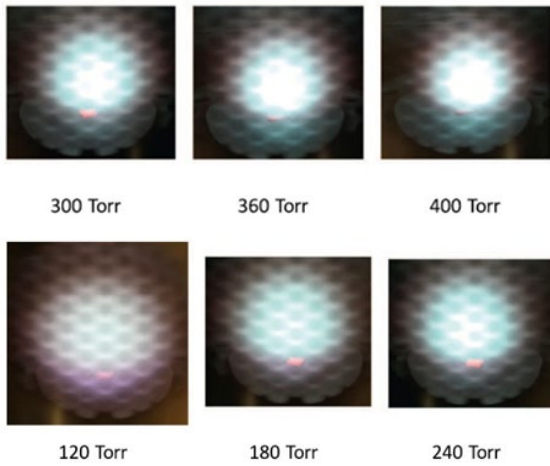


図1 圧力と放電領域<sup>3)</sup>

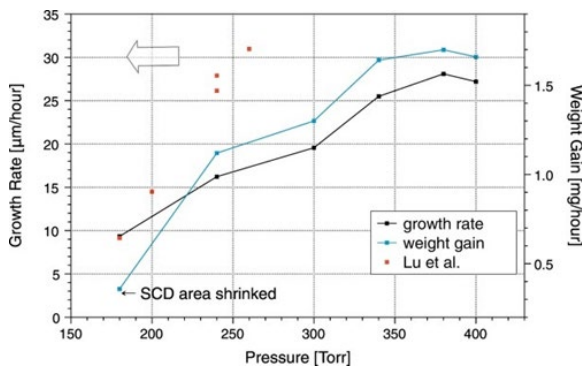


図2 各圧力ごとの成長速度と重量増加の比較<sup>3)</sup>

2.2 温度依存性

結晶品質を評価するためには、生成された結晶面を持つ結晶形態が重要である。ホモエピタキシャル成長の重要なパラメータは、αパラメータとβパラメータである。

これらは次の式で計算する<sup>5)</sup>。

$$\alpha = \sqrt{3} \left( \frac{V_{100}}{V_{111}} \right)$$

$$\beta = \sqrt{2} \left( \frac{V_{100}}{V_{110}} \right)$$

変数  $V_{100}$ ,  $V_{111}$  および  $V_{110}$  は、それぞれ[110, 111, 110]方向の成長速度である。{100}{111}{110}堆積システムの場合、結晶形態は図3の形態図にみられるようにこれらのパラメータによって制御できることがF. Silvaらによって示された<sup>5)</sup>。

ダイヤモンドの成長基盤の結晶面方位として{100}面がよく用いられる。これは、他の面方位と比較して双晶が発生しにくいことや、製造上、{111}面の研磨が困難であることが理由として挙げられる<sup>4)</sup>。

図4, 5にFraunhoferのWidmannらによって示された基板温度とαパラメータおよびβパラメータとの関係を示す<sup>5)</sup>。

図3から両パラメータが小さいほうが{100}面を持つ結晶形態となっていることが分かる。また図4, 5から両パラメータは基板温度が高くなるにつれ減少していくことが分かる。

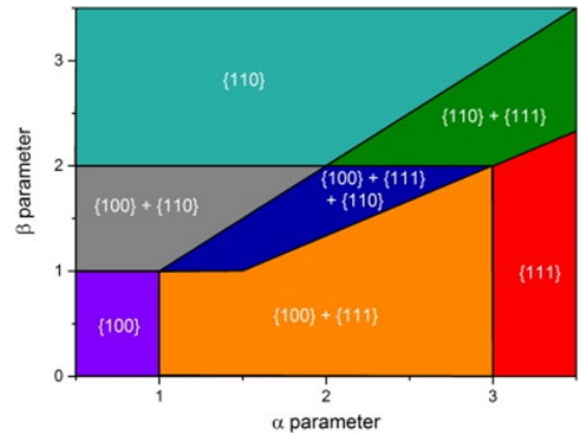


図3 {100}{111}および{110}面を持つ結晶の形態図<sup>3)</sup>

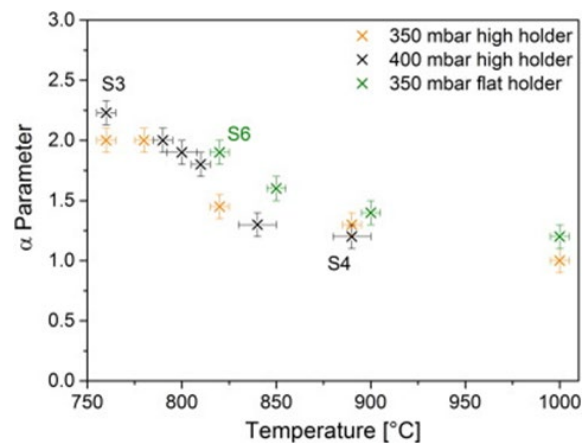


図4 αパラメータの温度依存性<sup>3)</sup>

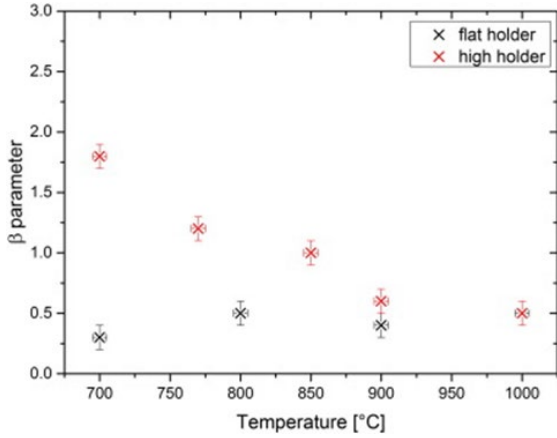


図5  $\beta$ パラメータの温度依存性<sup>3)</sup>

### 2.3 CH<sub>4</sub> 濃度依存性

豊田らによる実験の結果得られたダイヤモンド形成のCH<sub>4</sub> 濃度依存性について述べていく. 実験は 1000, 1500hPa のそれぞれの容器内ガス圧力において, 消費電力を 100~130W, 基板温度を 810~840°Cに固定し, キャリア水素ガス中のメタンガス濃度を 1.4, 2.8, 5.6%に変えてダイヤモンド形成が試みられた<sup>6)</sup>.

形成後のダイヤモンドの SEM 写真を図 6, 7 に示す. また各試料の代表的なダイヤモンド粒子の顕微ラマン分光分析の結果を図 8 に示す. さらに形成速度のメタンガス濃度依存性を図 9 に示す<sup>6)</sup>.

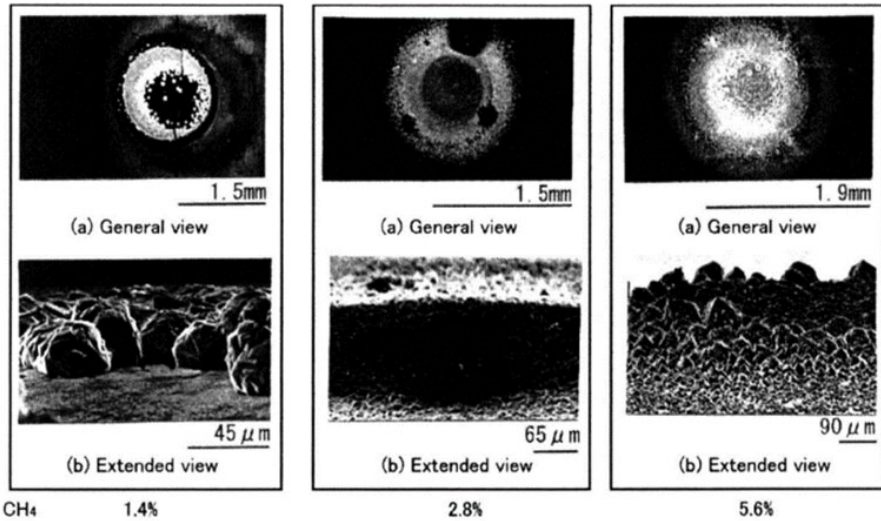


図6 ダイヤモンド形成のメタン濃度依存度 (1000hPa)<sup>6)</sup>

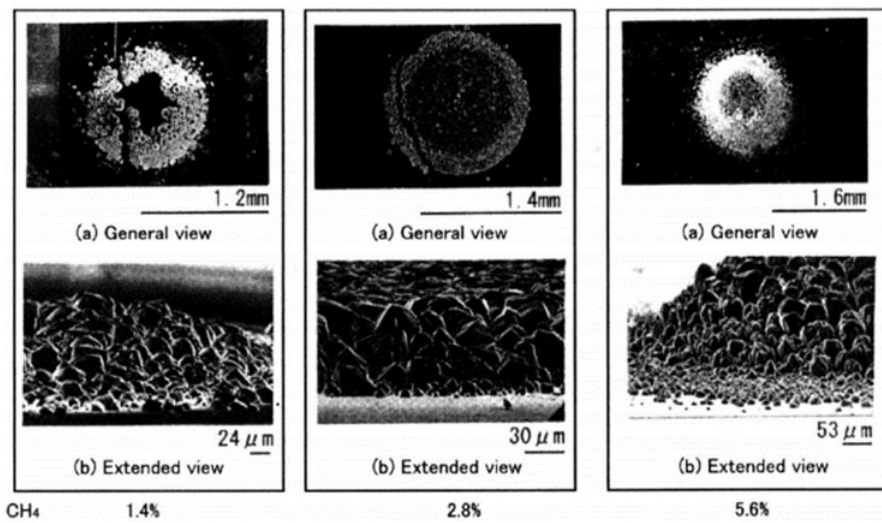


図7 ダイヤモンド形成のメタン濃度依存度 (1500hPa)<sup>6)</sup>

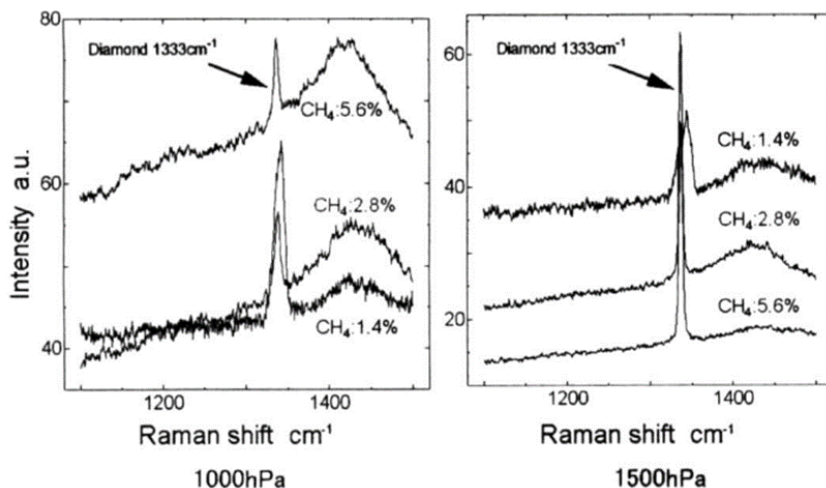


図8 堆積物から得られたラマンスペクトルのメタン濃度への依存性<sup>6)</sup>

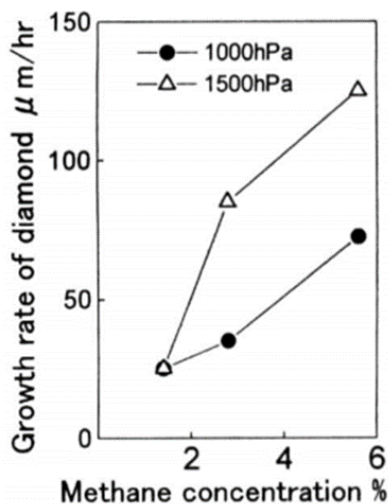


図9 最大成長速度のメタン濃度依存度<sup>6)</sup>

図6, 7, よりキャリア水素ガス中のメタンガス濃度が1.4%のときはプラズマ周辺部にダイヤモンドが形成されている。これは、原料ガスがプラズマ周辺部から内部に向かって供給されるため、メタンガス濃度が少ないとプラズマ周辺部で全て分解され、中央部に到達しないことが原因である。メタンガス濃度が2.8%以上では、プラズマ中心部でのダイヤモンド合成量が多くなる。ダイヤモンドの形成速度は膜の最も厚い部分で測定している。そのためメタンガス濃度1.4%のときは周辺部での測定になっているが、十分なダイヤモンドの形成が行われた場合は中央部での測定になっている。図6, 7, 8より、雰囲気ガス圧力により、形成されるダイヤモンドの結晶性に最適なメタンガス濃度が存在することが分かる。圧力が高くなるほど、形成されるダイヤモンドの結晶性に最適なメタンガス濃度は高くなっていることが分かる<sup>6)</sup>。これは、圧力の増加にともない、プラズマ中の水素原子

が増加する<sup>3)</sup>ためであると考えられる。また図9より、圧力が高く、メタンガス濃度が高いほどダイヤモンドの形成速度が高いことが分かる<sup>6)</sup>。

また、C.Wildらは $\alpha$ パラメータと結晶のモルフォロジーとの対応関係を調べており、基板温度が一定の下では、メタンガス濃度が高くなると、{111}面の成長速度が速い<100>texture成長へ移行すると報告している<sup>7)</sup>。

### 3. 条件の検討方法

#### 3.1 検討する条件の選定

条件を検討するにあたって、検討すべき条件を選定する。選定するにあたって同一の目的のために行われた研究における合成条件を比較した。比較した実験はFraunhoferのAsmussenらによって行われた、直径100mm範囲への単結晶ダイヤモンド広域堆積実験<sup>8)</sup>と、CarnegieのLiangらによって行われた、直径300mm範囲への単結晶ダイヤモンド広域堆積実験<sup>9)</sup>である。

表1に各実験の合成条件をまとめた。

表1 合成条件の比較

	Fraunhofer <sup>8)</sup>	Carnegie <sup>9)</sup>
圧力[Torr]	110-135	120-180
基板温度[°C]	1100-1200	1000-1500
出力[kW]	10-11.5	50-70
周波数[MHz]	915	915
CH4/H2[%]	6-8	6.5-13
N2[ppm]	150	120-600
Rate[μm/h]	14-21	10-25
合成領域[mm]	φ100	φ300

表1から圧力、基板温度、出力、メタンガス濃度が異なっていることが分かる。しかし、出力の違いは合成領

域の違いに起因している。したがって本研究においては圧力、基板温度およびメタンガス濃度について検討していく。

### 3.2 条件の検討方法

条件の検討は論文、特許からデータを集め、MATLABにて圧力、基板温度、メタンガス濃度についての3次元グラフを作成することによって行った。3次元グラフを作成するにあたって、スカイ技術研究所 EngineenringLab 3次元形状を作る～直方体 (1)、(<https://www.skyengin.jp/MATLABAnimation/chap05/chap05.html>) を参考にした。

以下に参考論文および参考特許を示す。

—論文—

[Fraunhofer]

- ・ Improved microwave plasma cavity reactor for diamond synthesis at high-pressure and high power density
- ・ Microwave plasma reactor design for high pressure and high power density diamond synthesis
- ・ Homoepitaxial growth of single crystalline CVD-diamond
- ・ Multiple substrate microwave plasma-assisted chemical vapor deposition single crystal diamond synthesis
- ・ Extending microwave plasma assisted CVD SCD growth to pressures of 400 Torr

[Carnegie]

- ・ Large Area Single-Crystal Diamond Synthesis by 915 MHz Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition
- ・ High rate homoepitaxial growth of diamond by microwave plasma CVD with nitrogen addition
- ・ Enhanced growth of high quality single crystal diamond by microwave plasma assisted chemical vapor deposition at high as pressures
- ・ Synthesizing single-crystal diamond by repetition of high rate homoepitaxial growth by microwave plasma CVD

[NIMS]

- ・ High-quality and high-purity homoepitaxial diamond (100) film growth under high oxygen concentration condition

—特許—

[産総研]

- ・ P2006-327862A 「単結晶の製造方法」
- ・ P2007-191362A 「ダイヤモンドの製造方法」
- ・ P2017-55118A 「マイクロ波プラズマ CVD 装置及びそれを用いたダイヤモンドの合成方法」
- ・ P2017-154909A 「ダイヤモンド基板の製造方法」
- ・ P2019-112290A 「単結晶ダイヤモンドおよびそれを用いた半導体素子」
- ・ P2019-178065A 「単結晶ダイヤモンドの製造方法」

[住友電工]

- ・ P2008-179505A 「ダイヤモンド単結晶基板及び、その製造方法」
- ・ P2012-111653A 「大面積 CVD ダイヤモンド単結晶の製造方法、およびこれによって得られた大面積 CVD ダイヤモンド単結晶」

- ・ P2016-535956 「単結晶ダイヤモンドおよびその製造方法、単結晶ダイヤモンドを含む工具、ならびに単結晶ダイヤモンドを含む部品」
- ・ P2017-52690A 「ダイヤモンド複合体、ダイヤモンドおよびダイヤモンドを備える工具」
- ・ P2017-546524 「単結晶ダイヤモンド、これを用いた工具及び単結晶ダイヤモンドの製造方法」

[エレメント シックス]

- ・ P2009-518273A 「高結晶品質の合成ダイヤモンド」
- ・ P2014-221713A 「合成 CVD ダイヤモンド」

## 4. 条件の検討

### 4.1 得られたグラフ

MATLABにてデータをまとめ得られたグラフを図10に示す。桃色の部分は特許のデータ、水色の部分は論文のデータである。

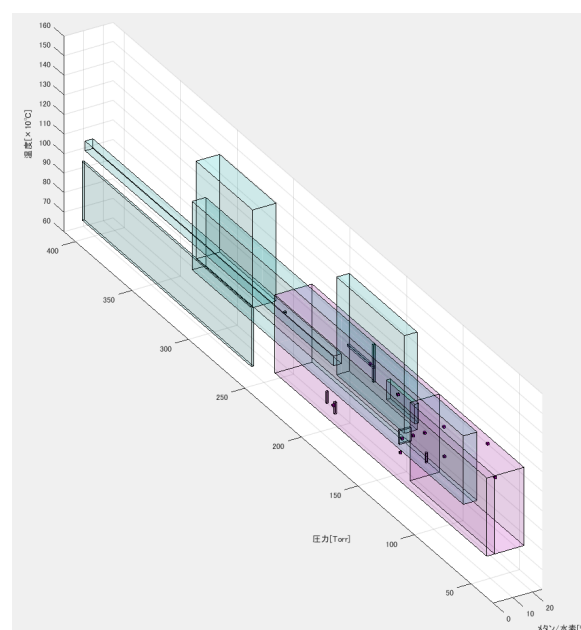


図10 MATLABにて作成した三次元グラフ

各検討条件について定量的に判断していくために、ヒストグラムも作成した。図11, 12, 13に圧力、基板温度、メタンガス濃度、それぞれのヒストグラムを示す。

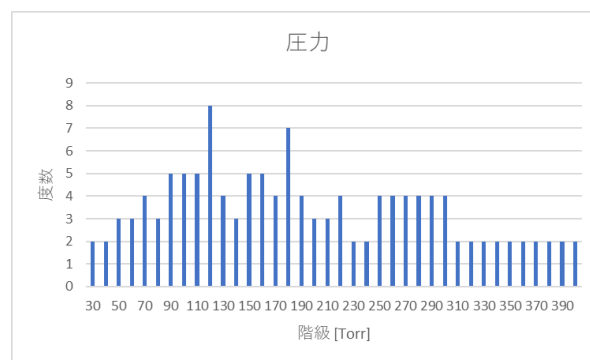


図11 ヒストグラム (圧力)

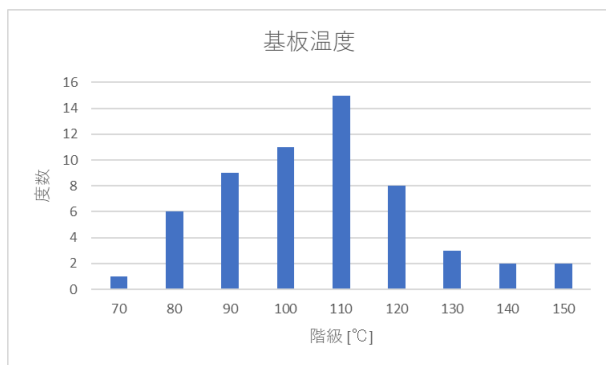


図 12 ヒストグラム (基板温度)

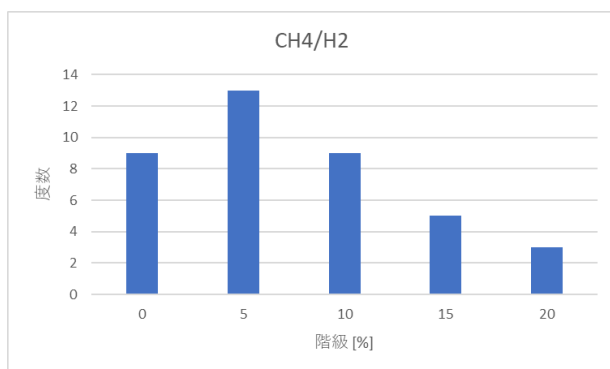


図 13 ヒストグラム (メタンガス濃度)

#### 4.2 考察および条件の検討

圧力について検討する。図 11 から先行研究における条件として、120 以上 130 未満 Torr, 180 以上 190 未満 Torr が多く設定されていることが分かる。しかし、2.1 で述べた通り、圧力を高く設定するとプラズマの領域が小さくなってしまふ。成長速度を高めるのには適しているが、本研究の目的は、大型単結晶ダイヤモンドの形成であるため適さない。したがって、圧力は 120 以上 130 未満 Torr の間で設定する。

次に基板温度について検討する。図 12 から先行研究における条件として 1100 以上 1200 未満°C が多く設

定されていることが分かる。また条件は 1100 以上 1200 未満°C をピークにした山のような曲線を描いている。これは単結晶ダイヤモンドの合成の典型として、双晶ができにくい {100} 面を持った試料を種基板として使用するためであると考えられる。2.2 で述べたように基板温度が高くなるにつれ、結晶形態として {100} 面が優勢となる。また 1100 以上 1200 未満°C をピークとしているのは、基板温度が高すぎると、成長面に成長異常が発生しやすいためであると考えられる。以上のことから基板温度は 1100 以上 1200 未満°C の間で設定する。

最後にメタンガス濃度について検討する。2.3 で述べたようにダイヤモンド形成において雰囲気ガスの圧力により、最適なメタンガス濃度が存在している。図 14 から先行研究における条件として、5 以上 10 未満% が多く設定されていることが分かる。圧力 - メタンガス濃度の 2 次元グラフを図 14 に示す。

図 14 から検討した圧力である 120 以上 130 未満 Torr において、メタンガス濃度 5% 付近にデータが集中していることが分かる。また、圧力が高い場合において、メタンガス濃度 10% 以上のデータが複数存在している。このことから先に述べた圧力とメタンガス濃度の関係性がうかがえる。以上より本研究におけるメタンガス濃度は 5% 程度に設定する。

#### 5. 結言

マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いた大型単結晶ダイヤモンドの合成実験を行うために、その前段階として論文、特許から合成条件のデータをまとめ、合成条件を検討した。

まとめたデータから MATLAB を用いて 3 次元グラフを作成し、またデータをヒストグラムにおこした。それに基づき、実験に適したものとして以下の条件を導いた。

- 1) 圧力 : 120 から 130 Torr 間

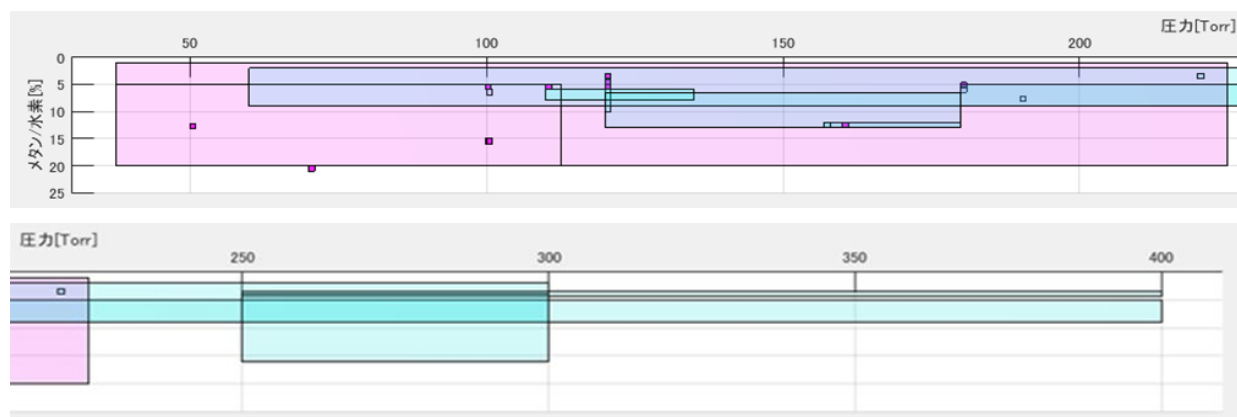


図 14 圧力-メタンガス濃度

- 2) 基板温度：1100 から 1200°C間
- 3) メタンガス濃度：5%程

## 6. 参考文献

- 1) 山田英明, プラズマ CVD による単結晶ダイヤモンド合成の現状と課題, 2014
- 2) 嘉数誠 他, ダイヤモンド結晶成長：パワーデバイス応用への現状と課題, 2012
- 3) M.Muehle etc, Extending microwave plasma assisted CVD SCD growth to pressures of 400 Torr, 2017
- 4) 茶谷原昭義, 単結晶ダイヤモンド・ウェハの開発—マイクロ波プラズマ CVD 法による大型化とウェハ化技術—, 2010
- 5) C. J. Widmann etc, Homoepitaxial growth of single crystalline CVD-diamond, 2016
- 6) 豊田洋通 他, 大気圧以上の高圧力下でのプラズマ CVD によるダイヤモンドの高速形成, 2003
- 7) 比嘉晃, DC アークプラズマジェット CVD 法によるダイヤモンド薄膜の高速合成に関する研究, 1996
- 8) J. Asmussen etc, Multiple substrate microwave plasma-assisted chemical vapor deposition single crystal diamond synthesis, 2008
- 9) Qi Liang etc, Large Area Single-Crystal Diamond Synthesis by 915 MHz Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition, 2014

