

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 —

茶谷原 昭義*、杵野 由明、坪内 信輝、山田 英明

ダイヤモンドは超高压安定相であることから大型結晶の合成が困難であり、応用は工具など硬度を利用した用途に限られていたが、大きさとコストの課題をクリアできれば、その用途は計り知れない。特に究極の半導体と称され、半導体開発ロードマップ上では、炭化ケイ素SiCや窒化ガリウムGaNの次に位置している。高温動作が可能であり、物質中最高の熱伝導率が活かせるパワーデバイスが実現すれば、例えば、車載用インバータを冷却フリー化でき、低電力損失と冷却システムの軽量化の両面から省エネに貢献できる。本稿では、大型化が可能な気相合成による単結晶ダイヤモンド合成と難加工材であるダイヤモンドをウェハ形状にする技術開発について述べる。

キーワード：単結晶ダイヤモンド、マイクロ波プラズマ CVD、結晶成長

Development of single-crystalline diamond wafers

– Enlargement of crystal size by microwave plasma CVD and wafer fabrication technology –

Akiyoshi Chayahara*, Yoshiaki Mokuno, Nobuteru Tsubouchi and Hideaki Yamada

Industrial application of diamond has been limited to the use of its hardness, e.g., in machining tools, because large size crystals of diamond are difficult to synthesize and very expensive. If these problems are solved, it can be used for various purposes. Diamond is called ‘an ultimate semiconductor’ and is located after SiC or GaN in the semiconductor roadmap. If power electronic devices with diamond are realized which utilize its operability under high temperature and the highest thermal conductivity among all materials, the inverters for automobiles can be operated without cooling devices, which lead to energy saving through the reduction of power loss as well as the reduction of weight of the cooling system. The purpose of this paper is to report the process of enlarging the size of single-crystalline diamond using vapor phase epitaxy and the fabrication of diamond wafers.

Keywords : Single-crystalline diamond, microwave plasma CVD, crystal growth

1 はじめに

これまで単結晶ダイヤモンドは高温高压法によって工業的に製造されてきた。主に Ib 型と呼ばれる窒素を含有した黄色い結晶が工具向けに量産されている。高純度で低欠陥の単結晶も合成可能であり、放射光の分光結晶などとして使用される完全に近い単結晶が作製できる^[1]。しかし、高温高压法による単結晶の大型化は 1 cm 程度が限界とされ、大型加圧設備を必要とするため大幅に大型化することは困難である。これに対し多結晶ダイヤモンド合成やホモエピタキシャル成膜に用いられている化学気相合成 (CVD) 法は、高温高压法に比べると大きさの制約は少ない。そのため近年、大型化および低コスト化のため CVD 法による単結晶合成が盛んに研究開発されている。私達の開発目的は、次世代パワーデバイス用基板としての利用であり、現状のデバイス試作ラインに必要な 2 インチウェハの実現を目

指している。また超高压合成により作製が可能な最大 1 cm 程度の単結晶基板は Ib 型で 100 ~ 200 万円程度と高価である。CVD 法で製造することにより 1 桁以上の低価格化が期待される。

CVD 法が最近までダイヤモンド薄膜の合成に使用され、バルク結晶の合成に使用されなかった理由は、成長速度が遅いことと、異常粒子が発生して単結晶成長を長時間維持できなかったからである。したがって、これらの課題を解決することが単結晶 CVD ダイヤモンド合成の研究課題となっている。

本稿では、ダイヤモンドの気相成長について説明した後、単結晶 CVD ダイヤモンド合成、特にホモエピタキシャル成長において、上述のような課題を解決するための高プラズマ密度化、窒素添加効果などについて述べる。さらに超硬質材料であるダイヤモンドをウェハ状に加工する手段の開発に言及する。

産業技術総合研究所 ダイヤモンド研究ラボ 〒563-8577 池田市緑丘 1-8-31

Diamond Research Laboratory, AIST 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda 563-8577, Japan * E-mail: chayahara-akiyoshi@aist.go.jp

Original manuscript received May 6, 2010, Revisions received June 14, 2010, Accepted June 14, 2010

2 気相法によるダイヤモンド合成の発展

化学気相合成 (Chemical Vapor Deposition : CVD) 法は、大気圧以下の圧力で原料ガス (ダイヤモンド合成の場合、メタンなどの炭化水素ガスと水素) を熱またはプラズマによって分解し、生じた成長種が基材表面で化学反応してダイヤモンドの薄膜を成長させる方法である^{[2]-[13]}。

1950年代に報告されている熱分解に基づくダイヤモンドのCVD合成は、極端に成長速度が遅く、グラファイト成分の混入の問題があり非実用的な方法だった。1960年代の終わりには、原子状水素の存在によってグラファイト成分が選択的にエッチングされることが分かっていたが、CVDダイヤモンド研究が急激に立ち上がったのは1982年から1983年に無機材質研究所 (現：物質・材料研究機構) が原子状水素の生成方法とそれを利用した毎時 μm オーダーの成長速度でダイヤモンド合成が可能であることを報告してからである^{[14][15]}。これらの方法は、熱フィラメントCVD法およびマイクロ波プラズマCVD法と呼ばれる。2200℃程度に加熱したタンゲステンフィラメントまたはマイクロ波プラズマによって、水素で希釈したメタンガスを分解し、減圧下で800℃程度の基板上にダイヤモンド粒子を成長させる方法である。その後、さまざまなCVD法が開発されたが、現在でもこの二つの方法はCVDダイヤモンド製造や研究開発に広く利用されていることから見ても、画期的な方法であったことがわかる。

一般に、CVD法では減圧下にて炭化水素などの原料ガスを分解し、非ダイヤモンド基板上に核発生させ、多結晶ダイヤモンド薄膜を堆積させることができる。このような多結晶薄膜はコーティング工具をはじめ多くの用途では優れた特性を発揮する。原子状水素の生成と原料ガスの分解は種々の方法によって行うことができ、この分解 (活性化) の方法によって熱CVDとプラズマCVDに大別される。熱CVDプロセスでは原料ガスの分解は熱活性によって達成されるのに対して、プラズマCVDでは電子-分子間反応によって起こる。熱CVDには、熱フィラメント法や酸素-アセチレン-トーチのような燃焼炎法が含まれる。プラズマCVD法には、マイクロ波プラズマ、DCプラズマ、DCプラズマジェット、RFプラズマなどがある。

熱フィラメントCVD法は、比較的 low cost で大型装置を製作できることから大面積に成膜が可能となり、工具の多結晶ダイヤモンドコーティング法としてすでに実用化されている。しかし、高温に加熱されたフィラメント材料 (タンゲステン、タンタル、レニウムなど) が不純物として膜中に混入することと、成長速度が遅いことなどが問題として挙げられる。

マイクロ波プラズマCVD法は、無電極放電を利用するため不純物の混入が少なく、半導体グレードの成膜が可能である。これまで成長速度が遅かったが、後述のように高

速化が進み^[16]、最近ではCVDによるバルク単結晶合成のほとんどの報告でマイクロ波プラズマCVDが用いられている。

CVDダイヤモンド合成法に共通する特徴は、高濃度の水素ガスである。最近までグラファイト成分が少ないダイヤモンドを得るためには、99%以上の水素濃度が必要とされた。高濃度の水素は、多量の原子状水素を生み、これがダイヤモンドCVDプロセスにおいて重要な役割をすると一般に信じられている。ダイヤモンドの合成は気相からラジカルが成長表面へ付着し、また、離脱すること、つまり表面反応プロセスによって起こると述べられている。ダイヤモンド結晶が成長する場合、最初にダイヤモンドの核発生が起こるが、その後、ダイヤモンド成長表面がグラファイト相へ変態するのを阻止する必要がある。このためには高濃度の水素原子が、ダイヤモンド成長表面上に存在するすべてのダングリングボンド (非結合手) と結合する必要がある。水素中でダイヤモンド構造が比較的安定であることは、加熱実験で確かめられている。超高真空中では約900℃でダイヤモンド表面はグラファイト化するが、水素中の加熱では2200℃までダイヤモンド構造が保たれる^[17]。ちなみに酸素中では約585℃で酸化による質量減が始まり^[18]、ダイヤモンドの酸化は表面のグラファイト化を伴って進行する。ダイヤモンドの成長は次のように説明される。成長表面を覆っている結合水素が、気相の水素原子と反応し水素分子が形成される過程で、成長表面から水素が引き抜かれた跡に孔 (ダングリングボンド) ができる。次に、原料ガスが分解して生成したメチルラジカル CH_3 (この反応にも水素原子が関与する) が、この孔に結合することによって成長すると考えられている。さらに、原子状水素はダイヤモンドと同時に堆積しようとするグラファイト相を選択的にエッチングする。これはCVD多結晶ダイヤモンド合成における結晶粒界中のグラファイト成分の低減には有効である。この目的のためさらに原料ガスに酸素を添加することが一般に行われている。酸素によるエッチングでは水素ほどグラファイトとダイヤモンドの選択比が高くないが、低温でも有効にエッチングを行えるので、酸素添加はダイヤモンド成長条件の低温化に有効である。また、原料ガスにおける炭素-水素-酸素の組成比についてダイヤモンドの成長可能な組成比領域を示したバウハマン図^[19]はよく知られている。

ダイヤモンド結晶成長技術では、バイアス促進核生成 (Bias Enhanced Nucleation : BEN)^[20] と呼ばれるダイヤモンド核の形成技術が重要である。BENによる核形成は異種基板上でのヘテロエピタキシャル成長や多結晶ダイヤモンド、ナノダイヤモンド薄膜を成長させる場合の核形成方法として用いられている。BENによる核形成を利用しない

で多結晶ダイヤモンドを成長させようとする場合、成長に先立って外部でダイヤモンド砥粒を用いて有機溶剤中で超音波処理または機械的研磨によって基板を前処理する。「種付け」処理と呼ばれ、基板の上に微細なダイヤモンド粒子が埋め込まれ、これが種結晶となって成長すると考えられている。これに代わる方法が BEN である。基板は炭化水素濃度が比較的高い条件のプラズマ中で負にバイアスを印加される。この方法により高密度のダイヤモンド核が形成される。形成した核の上にダイヤモンドを成長させるために、BEN プロセスに続いて、バイアスを印加しない通常の条件で成長が行われる。BEN プロセス中に形成した安定な部分のみが生き残り成長を続ける。

種付け処理後に成長した薄膜は、成長面内では結晶方位がランダムに向いた多結晶となるが、BEN では、種結晶の結晶方位が基板と整合する場合があります、その上に成長したダイヤモンド薄膜も配向する。これにより単結晶イリジウム Ir、白金 Pt、SiC 上へのヘテロエピタキシャル成長が可能となる。Si や SiC ウェハなど大口径基板が入手できる現在、ヘテロエピタキシャル成長を利用した大型単結晶基板の製品化が試みられているが、結晶性の改善が課題である。

私達は、熱フィラメント法より合成面積は小さいが成長速度が比較的速く、長時間合成が可能なマイクロ波プラズマ CVD 法を使い、結晶性に優れるホモエピタキシャル成長を用いた大型ダイヤモンド結晶作製を目指した。

3 マイクロ波プラズマCVD法によるダイヤモンド単結晶の合成

図1に示すような一般的な ASTeX 型マイクロ波プラズマ CVD 装置 (2.45 GHz、5 kW、セキテクノトロン製) を用いてダイヤモンド単結晶の高速合成を行った。マイクロ波プラズマ CVD 装置に関しては、文献^[21]を参照願いたい。高速に成長させるためには高密度なプラズマ生成が有効だ

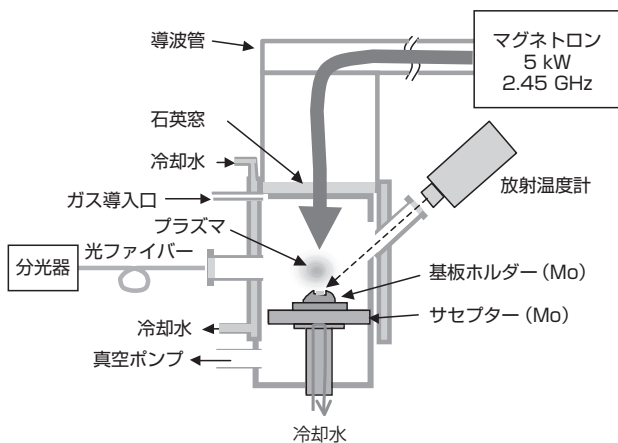


図1 ASTeX 型マイクロ波プラズマ CVD 装置

と考え、基板の上にプラズマを集中させるよう Mo 製の基板ホルダーの形状が工夫されている^{[22][25]}。

種結晶基板として、高温高压合成ダイヤモンド Ib 型100面を用いた。原料ガスとしてメタンおよび水素を用い、それぞれの流量 60, 500 sccm、圧力 21 kPa、基板温度 1100 ~ 1200 °C 程度の成長条件とした。基板はプラズマによって昇温している。プラズマからの発光は光ファイバーを用いて分光器に導かれモニターされている。

合成した成長層は、精密 X 線回折によるロッキングカーブ法、ラマン散乱分光法などにより評価した。合成された単結晶ダイヤモンドの結晶品質を端的に表す (400) 面ロッキングカーブ半値幅は、これまでの最小のもので 7.6 秒であり、これは高品質な高温高压合成 Ib の値に匹敵する。

3.1 成長速度

既に述べたように CVD 法が近年まで主に多結晶ダイヤモンド薄膜の合成に使用され、バルク結晶の合成に使用されなかった理由の一つは、成長速度が遅いからである。例えば、Si インゴットの引上げ法で液相成長 1 ~ 2 mm/分、昇華法による SiC の 0.2 ~ 1 mm/時に比較して、ダイヤモンドの成長速度数 $\mu\text{m}/\text{時}$ はバルク結晶法としてとても遅い。

プラズマ CVD 法におけるダイヤモンドの成長速度を増大させるためには、原料ガス圧力を高くし、さらに高電力を投入してプラズマを高密度化して成長表面へ供給される活性種を増やすことが必要である。

また窒素添加による成長速度の増加効果が、既に多数の報告がなされている^{[22][26]}。窒素流量に対する成長速度依存性を図2に示す。図中には成長に用いた2種類の基板ホルダーが示されている。どちらの基板ホルダーを用いた場合も窒素流量の増加とともに成長速度が増加している。従来のマイクロ波 CVD 法での成長速度が 10 $\mu\text{m}/\text{時}$ 以下だったのに対し、プラズマの高密度化と窒素添加の双方の効果により、50 ~ 100 $\mu\text{m}/\text{時}$ に到達した。それぞれの

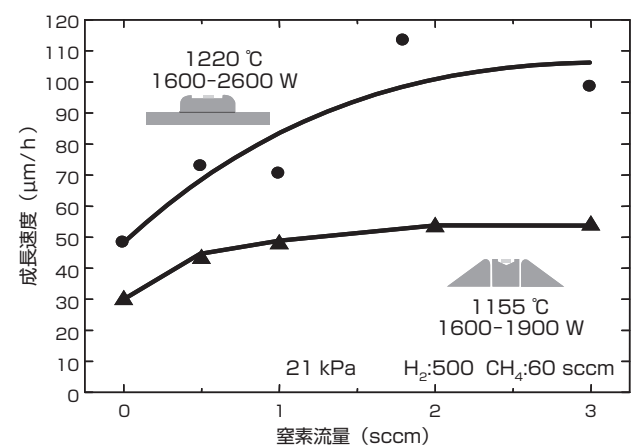


図2 成長速度の窒素流量依存性

基板ホルダーについて成長温度が異なっているが、この範囲の温度差による成長速度の変化は少ないことが実験から分かっている。図2は窒素添加効果とともに、基板ホルダーの形状により成長速度が大きく変化することを示している。基板ホルダーの形状によってマイクロ波電界が集中する度合いが変化し、集中したほうが基板周辺のプラズマ密度が高くなり高速化する。

3.2 異常成長粒子発生の抑制

エピタキシャル成長基板の結晶面方位として{100}面がよく用いられる。この理由は、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}面の研磨が困難なことが理由として挙げられる。この{100}面上にエピタキシャル成長する場合、成長条件が適切でないと異常核と呼ばれる異常成長粒子が発生する。この異常核は多くの場合、{100}面上に発生した{111}配向の粒子を中心にしたピラミッド形状をとる。この起源としては種結晶中の転位、研磨傷、エッチピット、成長中のゆらぎなどが挙げられている。このような異常核の発生および拡大を抑制する方法として以下に述べる α パラメータ制御、オフ基板を用いるステップフロー成長および窒素添加が有効である。

1) α パラメータ制御

ダイヤモンド結晶成長においてファセット（結晶自形面）として現われるのは、ほとんど{111}面と{100}面である。それらの面に垂直な方向の成長速度を V_{100} 、 V_{111} とすると、 α パラメータは

$$\alpha = \sqrt{3} V_{100} / V_{111}$$

で定義される^{[27][28]}。 V_{100} 、 V_{111} は圧力、メタン濃度、温度などの成長条件に対する依存性が異なるため、 α は成長条件によって変化する。多結晶合成の場合、この α の変化は配向性の制御に利用される。つまり、特定の配向性を持たない核から成長をはじめても成長が進み、膜厚が増大するにしたがって成長表面付近の結晶配向性は α によって決まった向きに配向する。また、結晶粒の形状も α によって決定される。 $\alpha=3$ 程度の場合、多結晶成長では<100>配向となり、単結晶成長面として多用される{100}面上での成長では異常核発生の抑制に有効である。この場合、たとえ異常核の起点が存在してその上に{111}配向粒子が成長しようとしても、その周りの{100}の成長速度が速いために埋め込まれてしまい、大きな異常粒子に成長することができない。ただし、この条件では基板上の転位や成長中に発生した欠陥は成長方向に引継がれ、貫通転位などとして残る。また装置ごとに α は異なるので、まず成長条件を変化させて α マッピングを行い、所定の α が得られる条件を探索することがよく行われる。

2) オフ基板上的ステップフロー

{100}面から数度以内で傾いた面で研磨されたいわゆるオフ基板上で成長を行うと、ステップフロー成長することが知られている。このときテラス上で異常核が成長するより早くステップがこの箇所を通過すると異常核が成長できず、平坦な成長が期待される。半導体グレードの成膜を行う場合に有効な手段である^[29]。

大型結晶成長の場合は、オフ基板を種結晶として用いて成長を開始しても、最初は薄膜成長と同様に基板全面でステップ成長が起こるが、基板の端からオフが解消されて、最終的には成長表面全面がほとんど{100}面となってしまう^[30]。当然、そうなった後の異常核抑制効果は期待できない。

3) 窒素添加効果

{100}面上でのエピタキシャル成長時、原料ガスに微量の窒素ガスを添加すると異常核の発生を抑制できる。極微量添加時は、窒素添加によって α が増大する。添加量が増加してくると、もはや{111}面は正常に成長することができず多結晶になってしまう。いずれにしても{111}面の成長を阻害することになり、結果として異常核の抑制につながる。高速成長を長時間継続して大型単結晶を合成する場合に用いられている手段である。しかし、窒素を添加すると深いドナー準位とキャリアトラップが導入されて絶縁体となる。また、窒素に伴う欠陥により可視光領域に吸収が現われる。窒素添加による{111}面成長の抑制効果は、{111}面上に窒素原子が3配位で強力に結合し、窒素で覆われた{111}面上には炭素原子が結合できないことが関係していると思われる^{[22][26]}。

図3に各窒素流量における成長表面の微分干渉顕微鏡像を示す。窒素を添加しない場合、ピラミッド型の突起（成長丘）が見られ、{100}面上にCVD法で合成されたダイヤモンドの典型的な表面形態である。この成長丘は大きな構造欠陥として結晶中に残り、長時間エピタキシャル成長による厚膜化を阻害する要因となっている。これに対し窒素を添加すると成長丘は全く見られず、代わりにマクロなステップバンチングによる表面荒れが観察されるようになる。さらに窒素を添加するとステップが直線状でなくなり乱れてくる。このように窒素を添加すると表面は荒れるが、成長丘が皆無となるので長時間成長による厚膜化・バルク化が可能となる。従来は異常核が発生してCVD法による単結晶成長自体が困難だったが、極微量窒素添加の効果により異常成長粒子発生が抑制できた結果、CVD法によるバルク単結晶成長が可能となった。

3.3 大型化

約1 cm角の基板上に長時間合成された試料の写真を図4に示す。窒素添加による{100}成長では、この写真の

ように結晶口径が拡大しない。大口徑化するため図5のように成長した結晶の側面（これも{100}面）を研磨し、その面を上面にして次の成長を行うことを繰り返している。図6に得られた結晶の一例を示す。

類似の側面成長法は、SiC 単結晶成長におけるRAF成長法とよばれる欠陥低減法に見られる^[31]。パワー半導体としての本格的な実用化に近い炭化ケイ素 SiC の単結晶成長には昇華法が用いられ、従来のSiC昇華法ではc軸<0001>に沿って成長するが、RAF法では、a面と呼ばれる{11 $\bar{2}$ 0}および{1 $\bar{1}$ 00}面による転位構造変化を利用して転位欠陥が低減される。a面方向に成長を繰り返すことからRepeated a-Face (RAF) 成長法と呼ばれる。c面方向に成長したインゴットから、①{1 $\bar{1}$ 00}面結晶を切り出し、その面に成長させる。次に、②{11 $\bar{2}$ 0}面結晶を切り出し、その面に成長させる。①、②を複数回繰り返した後、インゴットからc面の種結晶を切り出し、c面成長を行う。従来のc面成長したインゴットには多くの転位が存在するが、a面成長することで種結晶の転位は少なくなる。転位の大部分は種結晶面に平行に存在し、a面成長時には結晶面に平行に存在する欠陥は継承されないことが原因とされる。

SiC 単結晶におけるRAF成長法開発の動機は、おそらくマイクロパイプに代表される結晶欠陥の低減だったと思

われる。これに対してCVDダイヤモンドでの{100}面繰返し成長法は、まず口径拡大が第一の目的だった。極微量窒素添加の成長条件下では、<100>方向にのみ成長するので成長に伴う結晶口径の拡大が期待できなかったからである。SiCとダイヤモンドでは、ウェハの口径や品質に格段の差があり、SiCが20年以上先行しているが、およそ同時期に側面繰返し成長が提案されたことは興味深い。

3.4 ウェハ化

ダイヤモンドは物質中で最高の硬度を有することからその加工が容易ではない。そのため半導体素子製造に必要とされるウェハ形状への加工がとても困難となる。工業用ダイヤモンドの加工にはレーザー切断が用いられているが、切り代によるロスや加工時間が問題となる。また、精密研磨技術もさらに平坦化や低欠陥化が要求される。ウェハ化手法として、「ダイレクトウェハ化技術」やモザイク法が開発されている。

ダイレクトウェハ化技術^[32]では、成長に先立ち種となる単結晶ダイヤモンドにあらかじめイオン注入して、表面直下に欠陥層を導入しておく。気相成長後、欠陥層はグラファイト構造となり、電気化学的エッチングなどによって除去することができる。種結晶および成長層はダイヤモンド構造をもち化学的にとても安定なので化学的にはエッチングされ

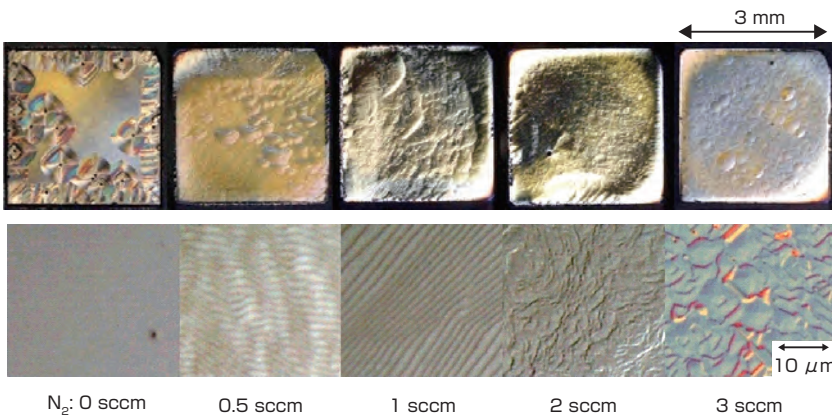


図3 微分干渉顕微鏡で観察した表面形態の窒素流量依存性
上段：マクロ形態（低倍率）、下段：ミクロ形態（高倍率）

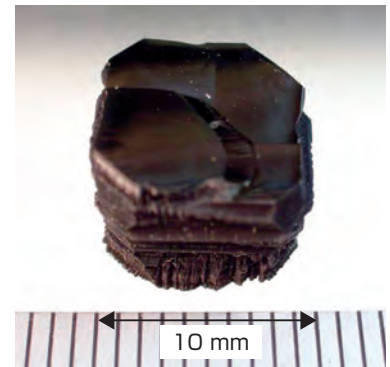


図4 CVD単結晶ダイヤモンド。重さ：2 g (10カラット)

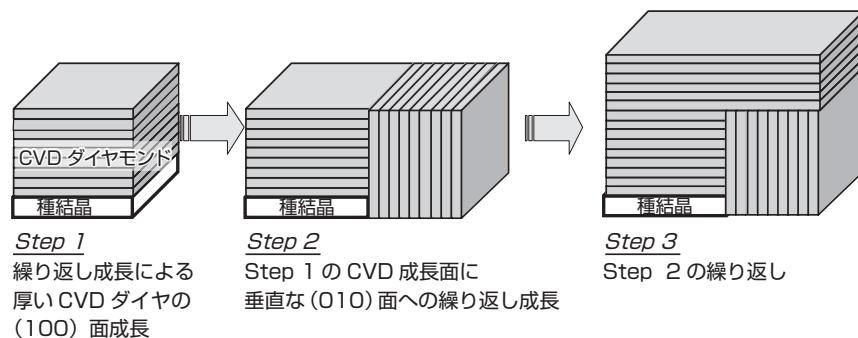


図5 側面成長の繰返しによる結晶の大型化

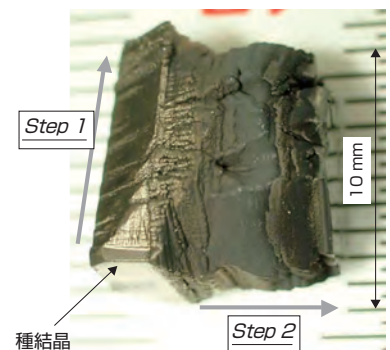


図6 側面成長した例

ない。それで種結晶と成長層が分離し、板状ダイヤモンドとなる(図7,8)。種結晶のごく一部は分離時に無くなるが、この厚さはイオン注入深さの1 μm程度とわずかである。このことから、通常の種結晶を何度も繰り返して利用することができると共に、切り離れた結晶を種結晶として使用していくことも可能である。

このような分離手法はこれまでいくつかの研究機関で研究されてきた^{[33][46]}が、いずれも小さい形状に限られ、エッチングの時間が長いという問題があった。文献で確認できる最大形状でも3~4 mm角程度で、従来技術の壁があった。筆者らは、エッチング方法の検討を進めた結果、これを飛躍的に大面積化し、かつ高速化する方法を見出した。原理的に形状のスケールアップや大量処理に問題がないので、将来のダイヤモンドウェハ製造技術として有望と考えられる。

モザイク法^{[47][54]}は、数ミリ角の小型単結晶ダイヤモンド板を密着して敷詰め、この上にCVD成長させて結合させる手法である。結合部は素子として利用できないが、全体をウェハ形状とし半導体プロセスに流す意図で開発されている。これまでの接合部では異常粒子が発生していたが、ダイレクトウェハ化技術を用いて同一の種結晶から作製した複数の結晶片を結合させると接合部の異常粒子を激減できることが見い出された^[55]。結晶片の面方位などが自動的に揃うためと考えている。私達はこの方法を用いて1インチ相当のモザイクウェハを作製して、さらにモザイクウェハを種結晶としてダイレクトウェハ化技術を適用することによりその量産方法にも目処をつけた。モザイク法は容易に大型化が可能であり、早急な大型化の要求に対応できる手段である。

3.5 スマートカットとダイレクトウェハ化

高速かつ低消費電力でデバイスを動作させることが可能なSOI (Silicon on Insulator) ウェハの製造方法の一つとして、水素イオン注入を利用した切断手法が利用されている^[56]。水素脆化現象を利用したこの切断法は、「スマートカット」または「イオンカット」と呼ばれ、シリコンなどの

半導体単結晶ウェハの表面をサブミクロン~ミクロンオーダーの厚み(イオン注入深さに対応する)で剥がす加工技術である。スマートカットによるSOIウェハ作製の基本プロセスは以下のように説明される。①シリコンウェハ表面に熱酸化によりSiO₂絶縁層を形成する。②水素イオン注入を行う。③親水化処理を施し、ほかのシリコンウェハと重ね合わせて室温で接合する。④400~600℃で熱処理を行い、水素イオン注入したウェハ表面から数ミクロン厚さで剥離させる。水素が集まって空隙ができることによる。⑤接合界面を1000℃以上で熱処理を行う。⑥剥離したウェハ表面を研磨する。以上のプロセスは貼り合わせ法と呼ばれる。また、イオン注入を利用したSOIウェハには、ほかにSIMOX (Separation by implanted oxygen) ウェハがあるが、こちらはシリコンウェハに酸素イオンを注入した後、高温で熱処理することにより、注入された酸素とウェハのシリコンから埋め込み酸化膜を形成する方法であり、剥離は行わない。

私達は、シリコンウェハへの高温炭素イオン注入を用いた埋め込みSiC層形成^{[57][58]}の経験から、上述のイオン注入応用技術の知識があり、難加工材であるダイヤモンドをウェハ化する手段としてイオン注入の利用を検討した。SOIのような薄膜は必ずしも必要でなく、厚さ0.3 mm以上のウェハを製造するためには、イオン注入後、エピタキシャル成長する必要がある。スマートカットでは、成長温度1150℃程度での熱処理によって成長中に剥離する可能性がある。それを避けるためダイレクトウェハ化では、注入層が黒鉛に変態する注入量を用いており、成長後のエッチングによって黒鉛層を除去することで成長層を分離している。なお、黒鉛層のエッチングに関しては、Marchywkaらの先駆的な研究がある^[59]。

4 おわりに

高温高圧法で入手できる最大サイズ1 cm角を越えて、単結晶で12 mm、モザイク結晶で25 mmサイズまでプラ

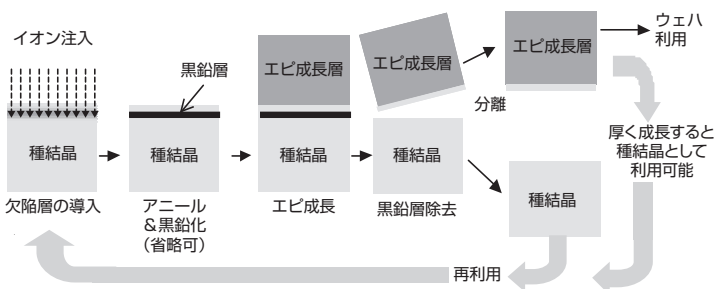


図7 ダイレクトウェハ化技術

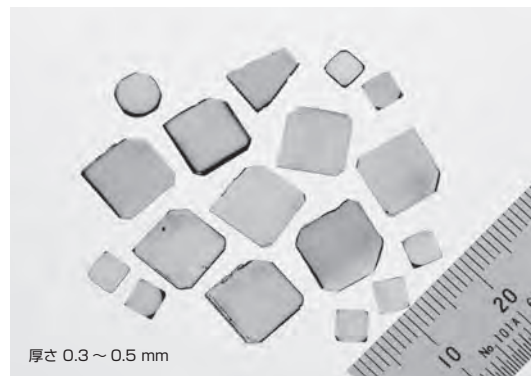


図8 ダイレクトウェハ化技術を用いて作製した単結晶ダイヤモンド板

ズマ CVD 法を用いて合成可能であることを実証した。また、ダイレクトウェハ化技術は、多結晶を用いて 2 インチサイズまで可能であることを示した。今後 1~2 年以内に 2 インチモザイク結晶の試作を予定している。ウェハとしての実用性の検証はまさに進行中であるが、少なくとも超高压基板に替えて利用可能なことは既に示されている^[60]。さらに高品質化するためには、転位密度の低減が必要で、エビ成長の前処理などが重要だと認識している。光学用途向けに、可視域に窒素に関連した吸収があり問題となる場合、窒素添加なしで成長すると透明にできるが、現状では 10 μm /時以下の成長速度となる。工具向けの CVD 多結晶ダイヤモンドコーティングが広く実用化されているように、CVD プロセス自体のコストが特別高額になることはなく、今後 CVD ダイヤモンドの量産化が行われれば、数ミリ単結晶は入手し易く、1 cm 以上も利用可能となる。目安として高温高压合成の場合、Ib 型 1 cm 角の単結晶ダイヤモンド板の価格が 100 ~ 200 万円だとすると、CVD の場合は一桁下がる。これは量産化の規模や企業戦略によって左右され、また整形など合成以外の費用も考慮する必要はある。ダイヤモンドの場合、半導体以外の需要が既に存在しているため、現段階の製造技術でもコストに優れる CVD 合成品へ移行すると予想される。本稿で紹介した単結晶ダイヤモンド製造技術に基づいた産総研ベンチャー^[61]が設立され、サンプル提供を行っている。ダイヤモンド半導体製造が実現すれば大きな需要が見込め、その結果、さらに入手しやすくなる単結晶ダイヤモンドを利用した新たな用途が期待される。

参考文献

- [1] 角谷 均, 戸田直大, 佐藤周一: 高品質大型ダイヤモンド単結晶の開発, *SEIテクニカルレビュー* 166, 7-12 (2005).
- [2] 犬塚直夫, 澤邊厚仁: *ダイヤモンド薄膜*, 産業図書 (1987).
- [3] N. Fujimori: *Materials Science and Technology*, edited by R.W. Cahn *et al.*, p.344, VCH Verlagsgesellschaft mbH (1996).
- [4] P.K. Bachmann and W.V. Enckevort: Diamond deposition technologies, *Diamond Related Mater.*, 1, 1021-1034 (1992).
- [5] S.T. Lee *et al.*: CVD diamond films: Nucleation and growth, *Mater. Sci. Eng.*, R25, 123-154 (1999).
- [6] 八田章光ほか: プラズマ CVD 法による高品質ダイヤモンドの合成, *プラズマ・核融合学会誌*, 76 (9), 833-841 (2000).
- [7] K.E. Spear: Diamond - ceramic coating of the future, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (2), 171-191 (1989).
- [8] T. Teraji: Chemical vapor deposition of homoepitaxial diamond films, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 203 (13), 3324-3357 (2006).
- [9] B.V. Spitsyn *et al.*: Origin, state of the art and some prospects of the diamond CVD, *Brazilian J. Phys.*, 30 (3), 471-481 (2000).
- [10] L.K. Bigelow and M.P. D' Evelyn: Role of surface and interface science in chemical vapor deposition diamond technology, *Surf. Sci.*, 500, 986-1004 (2002).
- [11] S. Matsumoto: Development of diamond synthesis techniques at low pressures, *Thin Solid Films*, 368, 231-236 (2000).
- [12] H. Kawarada: Hydrogen-terminated diamond surfaces and interfaces, *Surf. Sci. Rep.*, 26 (7), 205-259 (1996).
- [13] K. Kobashi: *Diamond films*, Elsevier (2005).
- [14] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas, *J. Mater. Sci.*, 17, 3106-3112 (1982).
- [15] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka: Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma, *J. Cryst. Growth*, 62, 642-644 (1983).
- [16] C-S. Yan *et al.*: Ultrahard diamond single crystals from chemical vapor deposition, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 201, R25-R27 (2004).
- [17] S. Kumar *et al.*: Survival of diamond at 2200 °C in hydrogen, *Diamond Related Mater.*, 5, 1246-1248 (1996).
- [18] J.D. Hunn *et al.*: Fabrication of single-crystal diamond microcomponents, *Appl. Phys. Lett.*, 65(24), 3072-3074 (1994).
- [19] P.K. Bachmann *et al.*: Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition, *Diamond Related Mater.*, 1, 1-12 (1991).
- [20] S. Yugo *et al.*: Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 1036-1038 (1991).
- [21] 八田章光: *マイクロ波プラズマの技術*, 電気学会・マイクロ波プラズマ調査専門委員会編, オーム社 (2003).
- [22] A. Chayahara *et al.*: The effect of nitrogen addition during high-rate homoepitaxial growth of diamond by microwave plasma CVD, *Diamond Related Mater.*, 13, 1954-1958 (2004).
- [23] Y. Mokuno *et al.*: Synthesizing single-crystal diamond by repetition of high rate homoepitaxial growth by microwave plasma CVD, *Diamond Related Mater.*, 14, 1743-1746 (2005).
- [24] H. Yamada *et al.*: Modeling and numerical analyses of microwave plasmas for optimizations of a reactor design and its operating conditions, *Diamond Related Mater.*, 14, 1776-1779 (2005).
- [25] Y. Mokuno *et al.*: High rate homoepitaxial growth of diamond by microwave plasma CVD with nitrogen addition, *Diamond Related Mater.*, 15, 455-459 (2006).
- [26] S. Dunst *et al.*: Growth rate enhancement by nitrogen in diamond chemical vapor deposition—a catalytic effect, *Appl. Phys. Lett.*, 94, 224101 (2009).
- [27] C. Wild *et al.*: Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology, *Diamond Related Mater.*, 3, 373-381 (1994).
- [28] F. Silva *et al.*: 3D crystal growth model for understanding the role of plasma pre-treatment on CVD diamond crystal shape, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 203 (12), 3049-3055 (2006).
- [29] N. Tokuda *et al.*: Hillock-free heavily boron-doped homoepitaxial diamond films on misoriented (001) substrates, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46 (4A), 1469-1470 (2007).
- [30] T. Bauer *et al.*: High growth rate homoepitaxial diamond deposition on off-axis substrates, *Diamond Related Mater.*, 14, 266-271 (2005).
- [31] D. Nakamura *et al.*: Ultrahigh-quality silicon carbide single crystals, *Nature*, 430, 1009-1012 (2004).
- [32] Y. Mokuno, A. Chayahara and H. Yamada: Synthesis of large single crystal diamond plates by high rate homoepitaxial growth using microwave plasma CVD and lift-off process, *Diamond Related Mater.*, 17, 415-418 (2008).

- [33] N.R. Parikh *et al.*: Single-crystal diamond plate liftoff achieved by ion implantation and subsequent annealing, *Appl. Phys. Lett.*, 61 (26), 3124-3126 (1992).
- [34] Y. Tzeng *et al.*: Free-standing single-crystalline chemically vapor deposited diamond films, *Appl. Phys. Lett.*, 63 (16), 2216-2218 (1993).
- [35] M. Marchywka *et al.*: Low energy ion implantation and electrochemical separation of diamond films, *Appl. Phys. Lett.*, 63 (25), 3521-3523 (1993).
- [36] T.P. Humphreys *et al.*: Surface preparation of single crystal C(001) substrates for homoepitaxial diamond growth, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 339, 51-56 (1994).
- [37] J.D. Hunn *et al.*: Fabrication of single-crystal diamond microcomponents, *Appl. Phys. Lett.*, 65 (24), 3072-3074 (1994).
- [38] J.D. Hunn *et al.*: The separation of thin single crystal films from bulk diamond by MeV implantation, *Nucl. Instr. and Meth.*, B 99, 602-605 (1995).
- [39] J.B. Posthill *et al.*: Method of fabricating a free-standing diamond single crystal using growth from the vapor phase, *J. Appl. Phys.*, 79 (5), 2722-2727 (1996).
- [40] R. Samlenski *et al.*: Liftoff-technique of single-crystal diamond plates: Study of the lattice damage of the implanted substrates and the crystalline quality of the homoepitaxial films by ion channelling, *Diamond Related Mater.*, 6, 149-152 (1997).
- [41] R. Locher *et al.*: Lift-off technique of homoepitaxial CVD diamond films by deep implantation and selective etching, *Diamond Related Mater.*, 6, 654-657 (1997).
- [42] R. Ramesham *et al.*: Synthetic single-crystal, homoepitaxially grown, CVD diamond capacitor, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 8, 69-72 (1997).
- [43] D.B. Rebuli *et al.*: Oxygen surface studies in ultra-thin diamond using a resonance reaction and transmission channelled Rutherford forward scattering, *Nucl. Instr. and Meth.*, B158, 701-705 (1999).
- [44] P.F. Lai *et al.*: Recovery of diamond after irradiation at high energy and annealing, *Diamond Related Mater.*, 10, 82-86 (2001).
- [45] P. Olivero *et al.*: Ion-beam-assisted lift-off technique for three-dimensional micromachining of freestanding single-crystal diamond, *Adv. Mater.*, 17, 2427-2430 (2005).
- [46] J.O. Stoner Jr. and S.A. Miller: Isotopic ^{13}C target foils 0.4–2.2 mg/cm² by pyrolysis of methane, with alternative methods of production, *Nucl. Instr. and Meth.*, A561, 24-37 (2006).
- [47] M.W. Geis *et al.*: Large-area mosaic diamond films approaching single-crystal quality, *Appl. Phys. Lett.*, 58 (22), 2485-2487 (1991).
- [48] M.W. Geis *et al.*: Mosaic diamond substrates approaching single-crystal quality using cube-shaped diamond seeds, *Diamond Related Mater.*, 4, 76-82(1994).
- [49] G. Janssen and L.J. Giling: "Mosaic" growth of diamond, *Diamond Related Mater.*, 4, 1025-1031 (1995).
- [50] T.J. Kistenmacher *et al.*: Assessing polar and azimuthal correlations for an oriented mosaic of (001) diamond crystallites on (001) silicon, *Diamond Related Mater.*, 4, 1289-1295 (1995).
- [51] J.B. Posthill *et al.*: Demonstration of a method to fabricate a large-area diamond single crystal, *Thin Solid Films*, 271, 39-49 (1995).
- [52] J.J. Schermer *et al.*: Mosaic growth of diamond: A study of homoepitaxial flame deposition and etching of {001}-oriented diamond layers, *J. Crystal Growth*, 165, 387-401 (1996).
- [53] C. F.-Dufour and A. Gicquel: Study for fabricating large area diamond single-crystal layers, *Thin Solid Films*, 308-309, 178-185 (1997).
- [54] C. F.-Dufour, A. Gicquel and R. Chiron: Growth of large-crystal diamond layers: analysis of the junctions between adjacent diamonds, *Diamond Related Mater.*, 7, 986-998 (1998).
- [55] H. Yamada, A. Chayahara, Y. Mokuno *et al.*: Fabrication of 1 inch mosaic crystal diamond wafers, *Appl. Phys. Express*, 3, 051301 (2010).
- [56] A. Plossl and G. Krauter: Wafer direct bonding: tailoring adhesion between brittle materials, *Mater. Sci. Eng.*, R25, 1-88 (1999).
- [57] A. Chayahara *et al.*: High-dose implantation of MeV carbon ion into silicon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 139-140 (1992).
- [58] A. Chayahara *et al.*: Formation of crystalline SiC buried layer by high-dose implantaion of MeV carbon ions at high temperature, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, L1286-L1288 (1993).
- [59] M. Marchywka *et al.*: Low energy ion implantation and electrochemical separation of diamond film, *Appl. Phys. Lett.*, 63, 3521-3523(1993).
- [60] H. Umezawa *et al.*: Characterization of Schottky barrier diodes on a 0.5-inch single-crystalline CVD diamond wafer, *Diamond Related Mater.*, 19, 208-212 (2010).
- [61] <http://www.d-edp.jp/>

執筆略歴

茶谷原 昭義 (ちゃやらはら あきよし)

1988年広島大学大学院工学研究科博士課程後期修了。工学博士。同年通商産業省工業技術院大阪工業技術試験所入所。イオンビーム応用技術の研究に従事。2001年から独立行政法人産業技術総合研究所純度制御材料開発研究ラボ。2003年ダイヤモンド研究センター主任研究員。2006年同センター単結晶基板開発チーム長。2010年からダイヤモンド研究ラボ副ラボ長。本論文では、統括および窒素添加効果などを担当した。



空野 由明 (もくの よしあき)

1990年東北大学大学院工学研究科博士前期2年の課程修了。同年、通商産業省工業技術院大阪工業技術試験所入所。光情報処理技術、イオンビーム応用技術の研究に従事。1996年博士(工学)(東北大学)。2001年独立行政法人産業技術総合研究所純度制御材料開発研究ラボ主任研究員。2003年より同ダイヤモンド研究センター単結晶基板開発チーム主任研究員を経て、2009年より経済産業省に出向中。本論文では、繰返し成長法、ダイレクトウェハ化を行った。



坪内 信輝 (つぼうち のぶてる)

1994年大阪大学大学院理学研究科博士前期課程物理学専攻修了。同年工業技術院大阪工業技術研究所入所。産業技術総合研究所純度制御材料開発研究ラボ、ダイヤモンド研究センターを経て、2010年よりダイヤモンド研究ラボ主任研究員。博士(工学)。本論文では、結晶評価を担当した。



山田 英明（やまだ ひであき）

2002年新潟大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了。博士（理学）。同年京都大学大学院エネルギー科学研究科産学連携研究員。2004年産業技術総合研究所ダイヤモンド研究センター産総研特別研究員。2006年同センター研究員。これまでに、核融合プラズマやプロセスプラズマの理論・シミュレーション研究および、単結晶ダイヤモンドの合成技術開発に携わってきた。本論文では、プラズマCVDのシミュレーションおよびモザイク結晶の作製に従事。



法で作製された現状のウェハは、品質的にはどのレベルにあると理解してよいでしょうか。もし、さらなる品質の向上が必要であるとすればキー技術にはどのようなことが望まれるでしょうか。

回答（茶谷原 昭義）

マイクロ波プラズマCVD法を用いて単結晶ダイヤモンドを合成する場合、我々は極微量窒素の添加を行っており、これにより異常核と呼ばれるマクロな欠陥を抑制しています。X線ロックイングカーブの半値幅から超高压合成Ib型と同程度の結晶性が得られています。半導体用途では、従来Ib型の基板を使用して行われてきたデバイス開発研究用の代替としては問題ないレベルです。さらに研究を発展させるためには、転位密度の低減が必要で、エビ成長の前処理などが重要だと認識しております。現状の電解エッチングを用いたダイレクトウェハ化技術の欠点は、導電性基板の分離ができないことです。したがって、これを可能にする技術が切望されます。光学用途では、可視域に窒素に関連した吸収があるので問題です。窒素添加なしで成長すると透明にできますが、現状では10 μm/時以下の成長速度となります。または、窒素添加ダイヤモンドを超高压処理すると無色化できます。いずれにしても、コストが問題となってきます。

査読者との議論

議論1 開発目標、既往技術の比較などの明確化

コメント（五十嵐 一男：国立高等専門学校機構、一条 久夫：つくば研究支援センター）

本論文では、単結晶ダイヤモンド・ウェハの応用先について必ずしも明示されていませんが、例えば、パワーデバイス用基板に用いることをターゲットとしたものであれば、副題にあるように大型化に向けた目標とするサイズ、それに対して現在はこのレベルにあるのか、また、ダイレクトウェハ化技術の優位性と大型化への適用性などを付加することで、シナリオ性の高い論文になると考えます。

また、高速成長、低欠陥/結晶性、大型化という課題に応える技術開発が行われていますが、これらに対する既往技術・他技術との数値的比較をされると（どれ位高速になったかなど）、本研究の成果が理解し易くなるのではないのでしょうか。

回答（茶谷原 昭義）

開発目的は、次世代パワーデバイス用基板としての利用です。デバイス試作ラインに必要な2インチウェハの実現を目指しています。現状では、超高压合成により最大1 cm程度の単結晶基板が作製可能ですが、Ib型と呼ばれるもので、100～200万円程度と高価です。サイズと価格が利用を困難にしています。ダイレクトウェハ化技術は、多結晶では直径2インチ基板に適用できたので、少なくとも目標のサイズまでは可能と思われ、また1桁以上の低価格化が期待されます。

既往技術・他技術との数値的比較につきましては、結晶性を除いて、本文のそれぞれの対応箇所に比較が容易なように数値を含む文章を付加しました。

議論2 ウェハの品質

質問（五十嵐 一男）

単結晶ダイヤモンド・ウェハを何に適用するかによりますが、用途毎に品質（透明性、不純物濃度、結晶性・欠陥濃度など）が保証されなければならないと考えます。マイクロ波プラズマCVD

議論3 ウェハ化技術における選択・統合

コメント（一条 久夫）

マイクロ波プラズマCVD法を採用した理由が記述されていますので、ウェハ化に関しても、種々の技術の選択・統合について簡単に記されるとSynthesiology論文としての重要性が明確になるように思います。

回答（茶谷原 昭義）

ウェハ化において、新規に切断技術の革新がない限り、レーザー切断と「ダイレクトウェハ化」以外に選択の余地はありません。レーザー切断の場合、ダイヤモンドを1 cm切り進むためには幅1 mm程度が切り代として消滅します。高速化したといっても現状の成長速度50 μm/時ではコスト上問題となり、さらに1インチ以上を切断するとなると切り代は許されなくなります。したがって、現時点では「ダイレクトウェハ化」が現実的な製造方法として最も適していると考えています。このような課題があることを加工分野の方々にご承知いただき、適応できそうな切断技術の提案をしていただくと幸いです。

モザイクウェハについては、繰返し成長法による単結晶の大型化は引き続いて実施する計画ですが、現状では大型化をさらに加速する良案がありません。これに対してモザイク法は横方向に結合させますので、面積成長が可能なCVD法とマッチングした方法であり、早急な大型化が可能です。また、結晶片について低欠陥化されれば、それを「コピー」して結合すれば原理的にモザイクウェハも即座に高品質化できる利点があるため、モザイク化を直近の重点課題として取組みます。