



講座 プラズマプロセスを用いた炭素材料合成の実際と産業利用における課題

3. 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

3. Current Status of and Several Technical Issues in Synthesis of Single-Crystal Diamond by Using Plasma Chemical Vapor Deposition

山田 英明

YAMADA Hideaki

(独)産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門

(原稿受付：2013年 9月10日)

複数の電氣的・熱的・機械的・光学的物性値が物質中最高水準である単結晶ダイヤモンドは、広範な応用が期待されているものの、インチサイズ級の大面积を有するバルク結晶作製が容易でない点が、製造コストを押し上げ、幅広い実用化のネックの一つとなっている。プラズマを用いて合成可能であることが見出されてから既に数10年経った今でも、通常の条件では $\phi 2$ インチ($\approx 50\text{mm}$)の領域ですら、現実的な合成速度や品質を維持して合成された報告例はほとんどない。本章では、研究開発の背景を説明し、プラズマを用いた単結晶成長技術の現状と、更なる合成効率および結晶品質の向上や、機能性付与における課題を述べる。

Keywords:

Single-crystal diamond, microwave plasma CVD, crystal growth, inch-size wafer, simulation

3.1 研究背景

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。高い屈折率により入射した光が全反射されるように加工されており、且つ、白色光が虹のように散乱されて、結晶自身が光り輝いているように見える。一方、機械加工用の素材としても広く用いられている。1965年頃までは天然のダイヤモンドが工業材料として流通していたが、1955年に高温高压相で作製可能であることがゼネラルエレクトロニクス社[1]により示され、現在では、ほとんどが人工のダイヤモンドであり、10カ国以上で生産されている[2]。こういった、光学的、機械的な特性に加えて、熱的特性、化学的安定性、電氣的特性などに優れており、物質中最高水準の性質を複数もつことが特長である。表1にこれらの特性の指標となる物性値と、対応する比較材料の物性値とをまとめた[3, 4]。核融合プラズマへの応用としては、高周波電磁界に対する低い誘電損失と高い熱伝導率から、磁場閉じ込めプラズマの追加熱用にミリ波を導入する窓材として利用されることはよく知られている[5]。この他にも、窓材としては、X線や電子ビームなどの導入窓としても検討されている[6]。一方、ダイヤモンドはワイドバンドギャップ半導体材料としても知られ、SiやSiCなどの半導体特性を大きく上回るため、しばしば“究極のパワー半導体材料”として取り上げられる。また、音速が大きいことから表面弾性波(SAW)フィルタへの応用や、負の電子親和力をもつことから電子放出源への応用などにも期待されている。更には、ダイヤモンド中に導入された窒素-空孔が形成するエ

表1 単結晶ダイヤモンドの諸特性。

	ダイヤモンド	比較材料	
ヌープ硬度 [GPa]	60–120 ※1	cBN WC アルミナ	34–73 <20 <20
密度 [g/cm ³]	3.5	黒鉛 4 H-SiC cBN	2.1 3.2 3.2
熱膨張係数 [10 ⁻⁶ /°C]	1.1	銅 cBN アルミ	17.7 4.7 18.0
熱伝導率 [W/cm°C]	≤ 33	4 H-SiC Si 銅	4.9 1.6 4.0
屈折率	2.4	ジルコニア サファイア 石英	2.4 1.8 1.5
誘電率	5.7	Si 4 H-SiC 石英	11.8 9.7
バンドギャップ [eV]	5.5	Si 4 H-SiC GaN	1.1 3.3 3.4
絶縁破壊電界 [10 ⁵ V/cm]	56	Si 4 H-SiC GaN	2.5 30 40
移動度 (電子) [cm ² /Vs]	4500	Si 4 H-SiC GaN	≈1450 1000 1350
移動度 (ホール) [cm ² /Vs]	3800	Si 4 H-SiC GaN	≈480 115 370

※1 面方位や圧入方向により変化

National Institute of Industrial Science and Technology (AIST), Ikeda, OSAKA 563-8577, Japan

author's e-mail: yamada-diamond@aist.go.jp

エネルギー準位に捕捉された電子は、室温でも安定な量子もつれ状態を比較的長寿命で維持可能であることから、量子コンピューティングへの応用に最近注目が高まっている[7]。以上のように、既存材料の代替に加えて、比較的新規なものまで、広範な応用展開に期待されている材料である。しかしながら、材料合成が容易でない点が実用化を妨げる一つの理由となっている。より正確には、本講座の第1章にも記載したとおり、ダイヤモンドの人工的合成自体に新規性はなく、実用的なサイズや合成速度を満足しつつ品質のよい単結晶ダイヤモンドを作製するのが容易でない点が課題となっている。以下に合成技術の現状を概観する。

先に述べたゼネラルエレクトリック社などで採用されている高温高压相での合成とは（高温高压法，HTHP法），文字とおり，ダイヤモンド（sp³）構造が安定に存在する高温高压相を人工的に達成し，結晶成長する方法である[1, 8-10]。高温高压領域を生み出す方式としては，ベルト型やアンビル型など様々であるが，一般的に，非常に大型の装置を必要とするため，例えば，数インチ以上のサイズの結晶を量産する方式としては，現実的でないとされてきた。この手法を用いた単結晶ダイヤモンド製造は実際に企業でも行われていて，国内では住友電気工業(株)[11]，国外ではエレメントシックス社（英，デビアス社の子会社）[12]などが有名である。流通しているものの多くが，窒素を不純物として微量に含有する，所謂 Ib 型と呼ばれるものだが，コストさえ気にしなければ IIa 型と呼ばれる不純物の混入を抑えたものも作製可能である[13]。先に述べたとおり，この手法は1950年代の半ばに報告され，機械加工用に用いら

れてきたが，流通する単結晶ダイヤモンドのサイズはそれほど大きくはなかった。現在でも，この手法を用いて作製されて示されている最大のサイズは10 mm 角／丸程度であり，典型的には2-3 mm 角程度である。

一方，気相合成法（CVD 法）を用いても合成が可能であることは知られていたが，プラズマ CVD 法による合成が可能であることが示されたのは，1980年代半ばである。当時の無機材研に所属していた加茂らが，石英管型の装置を用いて示した[14]。フィラメント CVD[15]（図1 (a)）を用いても合成可能だが，マイクロ波プラズマを用いることで，不純物混入の起源となるフィラメントや電極を成長面近傍へ設置せずともよくなる。図1 (b)にあるように，石英管の側面からマイクロ波を導入し管内で放電させるため，石英管型と呼ばれる。また，プラズマ CVD によって合成が可能であることが実証された点は，大面積合成やドーピング制御など，半導体材料としての応用可能性の足掛かりとなるため，非常に重要な発見であったといえる。その後，アステックス社（米，その後，セキテクノロン(株)が当該装置を販売し，コーンズテクノロジー(株)へ吸収された）が開発した空洞共振器型の装置が，特に，半導体応用をめざした我国の単結晶ダイヤモンド合成研究においては，最も広く用いられてきた装置の一つである[16]。これら以外にも，ドイツ[17, 18]や米国[19]，フランス[20]，ロシア[21]などで合成装置開発が実施され，一部は合成装置が製品として売られている[16-19, 22]。通常は，電子レンジと同じく2.45 GHzの励起周波数を用いた装置が実験用には用いられ，特定の条件では，最大直径2インチの大き

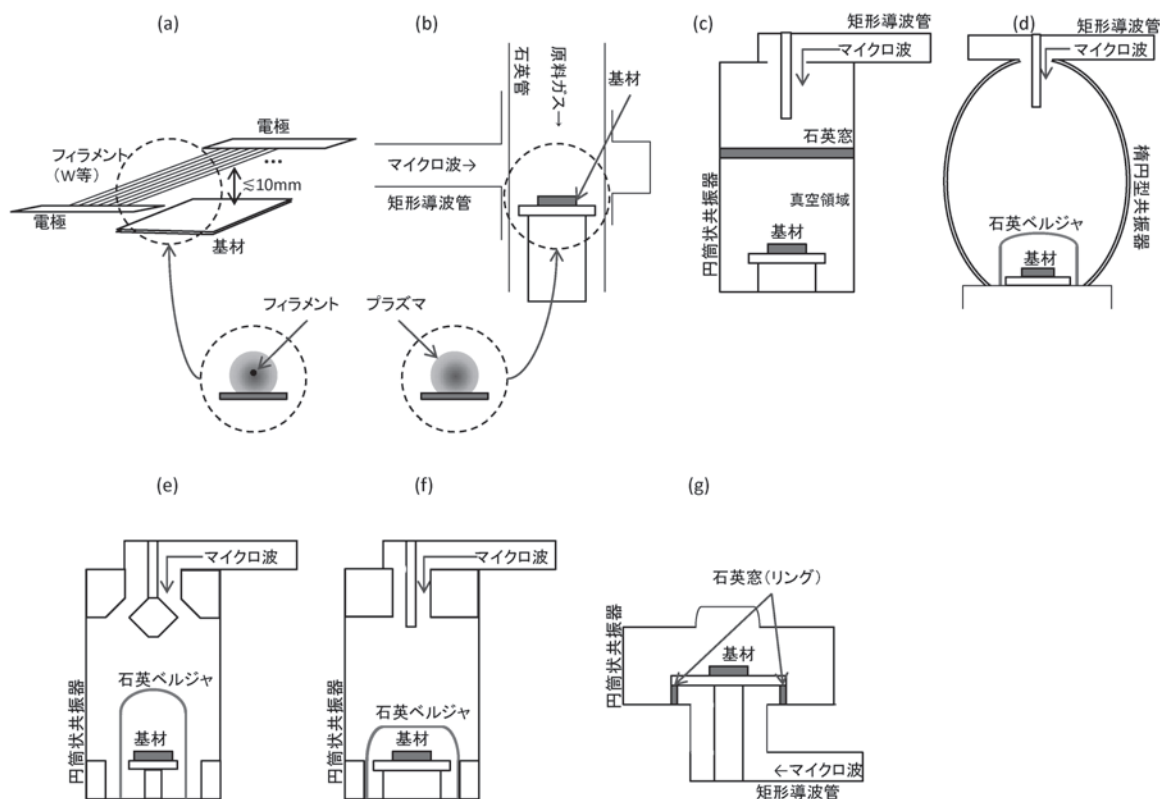


図1 ダイヤモンド合成用のフィラメント CVD 装置(a)，および，マイクロ波プラズマ CVD 装置(b-g)。

さまで合成が可能とされる。

こういった装置を用いて、多結晶ダイヤモンドに関して、Si 等異種材料上へ合成・自立化したインチサイズ級のものが既に販売されており[23]、例えば、高周波導入用の窓材として用いられている[24,25]。単結晶ダイヤモンドの場合は、後述のとおり、プラズマCVDを用いて種結晶を拡大することが容易ではなく、2000年代までは、専ら高温高圧法によって作製されたIb型結晶が研究開発に用いられてきた。単結晶ダイヤモンドを得るには、単結晶ダイヤモンドの種結晶上に成長（ホモエピタキシャル成長）する必要があるため、いくら大面積に渡って高効率に合成可能な装置ができたとしても、種結晶を拡大しない限りは、そのような合成が実施できない訳である。小さな単結晶基板を敷き詰めての合成例があるが、温度分布等から一様性を確保することが容易ではないと思われる[26]。そこで、種結晶自身を拡大する技術開発が実施されてきた。 α パラメータ[27]制御と呼ばれる手法で、気相成長を用いて種結晶を拡大しようとする試みがなされた[28]。ここに、 α パラメータとは、 $\langle 100 \rangle$ 方向と呼ばれる結晶方向と、 $\langle 111 \rangle$ 方向と呼ばれる結晶方向への、それぞれの合成速度の比を用いて定義されるパラメータで、 $\alpha = V_{100} / \sqrt{3} V_{111}$ のように定義される（図2参照）。ここに、 V_{100} と V_{111} はそれぞれ $\langle 100 \rangle$ 方向、 $\langle 111 \rangle$ 方向の合成速度を示す。通常、単結晶合成には、双晶とよばれる結晶欠陥が生成しにくい $\langle 100 \rangle$ 方向を向いた種結晶が基板として用いられるが、 $\langle 100 \rangle$ 方向のみが成長するような、即ち α が非常に大きくなるような合成条件では、成長すればするほど他の面が成長せず、成長面（ $\{100\}$ 面）が縮小していく。 α は先に述べたような様々合成パラメータに依存して変化[29]するため、適切な条件を選ぶことで、成長面が拡大する α の値が実現可能である。しかしながら、そのような条件は、合成速度が極めて遅いため、現実的な合成時間の内にインチサイズの結晶を得ることは容易ではない。例えば、合成速度が $1 \mu\text{m/h}$ であったとすると、例え10 mm 角の種結晶を用いたとしても、そこから全方向に5 mm 程度以上拡大して1 インチ（=25.4 mm）まで大きくしようとすると、5000時間（連続

運転でも半年以上）の合成時間が必要となる。このような長時間（長期間）に渡って安定に合成することは実際上きわめて難しい。例えば、種結晶上のみならず、チャンバ内、特に基板を保持しているホルダにも多結晶ダイヤモンドが成長する。過度にこのような不要な成長が進行すると、そこからの粒の拡散やマイクロ波のパワー損失が発生して、成長を継続できなくなる。また、プラズマと成長面との距離が1 mm 変わるだけでも、合成条件が変化するため[30,31]、条件を変えずに長時間放置して合成するには、なんらかの機構が必要である。

そこで、空野らは、結晶学的に等価な結晶方向である $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 方向へ繰り返し成長を行うことで、CVD法を用いて種結晶の面積を拡大することが可能であることを示し、ハーフインチサイズの結晶を作製実証した[30]。これにより、例え α パラメータが大きな（他の方位の面が多少縮小するような）条件であっても、種結晶が拡大できるため、種結晶の拡大と合成速度の向上との両立が原理的には可能となる。彼らは更に、高速イオン注入を用いた自立膜作製技術も確立し、そのハーフインチサイズの種結晶から、同じ面積をもった自立膜を作製することにも成功した[30]。その後、筆者は更に飛躍的に種結晶の面積を拡大する手法を考案した。先述の自立膜作製方法を同一の種結晶へ適用し、いわば“兄弟”（“クローン”と呼ぶこともある）のような基板同士を接合する。これにより、ほとんど単結晶と呼んでよいような高品質な境界が実現されることを見出し、インチサイズ（ $20 \times 20 \text{ mm}$ や $20 \times 40 \text{ mm}$ ）のウェハを世界に先駆けて作製実証することに成功した[31,32]。これにより、SiやSiCなどのように、大型のインゴットを拡大し続けることなく[33,34]、比較的容易にウェハ面積を拡大することが可能な作製技術の確立に道筋をつけた。このようなサイズの単結晶ダイヤモンドウェハを合成した例は、これまでに報告例がなく、現状では世界最大である。

以上の開発はほとんどがマイクロ波プラズマCVDを用いて実施されてきた。現在でも、特に半導体応用をめざした研究では、このマイクロ波プラズマが用いられている。この手法が単結晶ダイヤモンドを合成する上で、様々な利点があるものの、後述のとおり様々な課題があるため、最適な手法であるとは言い切れないように筆者は思う。しかしながら、広く用いられている手法であり、それ故、ある程度は特徴が知られているし、現状の理解の一助となると思えるので、次節で少し詳しく触れることにしよう。

3.2 マイクロ波プラズマCVD法を用いた単結晶ダイヤモンド成長の現状

CVDを用いたダイヤモンド成長装置の真空室は空洞共振器様の形状になっていることが一般的で、図1(b)-(g)に示すように、成長面近傍に対向する電極を原理的に必要とせず、比較的高品質な単結晶ダイヤモンドを合成することが可能である。前節でも触れたように、最初に示されたのは、石英管に垂直に入射されるタイプであったが、現在主流な合成装置はほとんどが、図1(c)にあるような、金属

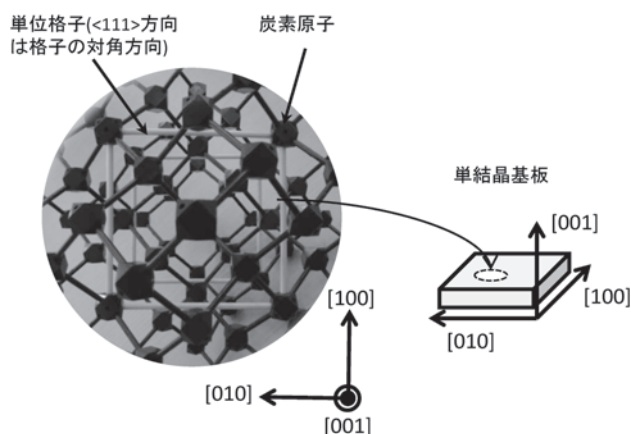


図2 ダイヤモンドを構成する炭素の原子配置（左）と結晶方向の関係。右図にあるとおり、単結晶の合成には $\langle 100 \rangle$ 方向を成長面として用いることが多い。

製の共振器様の構造へマイクロ波を導入するタイプである。このように石英窓がプラズマ生成領域よりも上にあるタイプでは、微妙な条件の違いにより、石英窓側での放電が懸念される[35]。後に述べるように、数 kW の投入電力を用いるため、放電領域は極めて高温である（例えば、3000 度）。したがって、石英窓側での放電が発生した途端に窓が破壊され、その度に装置の分解・交換が必要などの負担が生じる。これは、図 1 ((d)-(f))、にあるような合成装置形状にも共通する。楕円型のチャンバの焦点への電界集中[35]（図 1 (d)）や、マイクロ波導入部のモード変換部の形状に特徴があるもの[20]（図 1 (e)）、同導入部がプランジャ様の構造[36]（図 1 (f)）となっているなど、それぞれに特徴があるが、石英窓がプラズマから直接には見えない構造のもので製品化されているのは、図 1 (g)にあるタイプのみである[16]。ロシアのグループが開発した装置形状も同様の構造を有するが、彼らはミリ波を用いて円盤状の放電領域を形成する[21]。実際に、この装置を用いて彼らは直径 3 インチ程度が多結晶ダイヤモンドの自立基板を作製実証している[37]。

単結晶ダイヤモンドを合成する際には、9 割程度以上の水素に対して、1 割程度以下のメタンを導入した原料ガスを用いる[14, 29-32, 38-40]。原料ガスに窒素を添加すると、 $\{100\}$ 面方向の結晶成長の安定化や、合成速度が向上する効果などが得られる[30, 39, 41, 42]。数 ppm 程度の導入でも効果が表れるため、高純度の単結晶成長には、意図的なガスの導入のみならず、リークの低減やチャンバ内壁への吸着などへの配慮が必要となる。

通常、水素のみで放電を開始し、基板温度が適度な状態に達した時点でメタンを導入し、合成を開始する。基板温度は、合成速度や結晶品質を決定付ける重要なパラメータの一つである[29]。最近ではプラズマの中心でのガス温度が数千度程度まで上昇するような条件で合成されることが多い[30, 36, 39, 41, 42]。基板温度は、このような高温のプラズマ（中のガス）による加熱と、基板を設置しているステージによる冷却のバランスで決定されていて、1000℃前後に設定される。運動論的な計算からも、この程度の領域で合成速度が最大値を取ることが報告されている[43]。しかしながら、基板温度が高すぎると、成長面に異常成長が発生しやすく、窒素を導入せずに成長する場合は800度など、少し低めに設定される[39, 40, 44]。

典型的には、双晶ができにくい $\{100\}$ 面をもった試料を種基板として合成に使用する。 $\langle 100 \rangle$ 方向と $\langle 111 \rangle$ 面とで合成速度が一般には異なり、先に述べたように、設定した条件がどの領域にあるのかを特徴付けるのに α パラメータと呼ばれる指標がしばしば用いられる。 $\{100\}$ 面上への成長が安定に行われるには、 α が大きい方が望ましいが、あまりに大きいと、他の結晶方向への成長が阻害されることから、成長面の面積は、結晶成長に伴って縮小していく。これは、先に述べたような、窒素を導入した際に顕著に起きる。すなわち、成長が安定する反面、結晶の面積が大きできないという側面がある。

ダイヤモンドの合成は、プラズマ CVD としては比較的

高い数 kPa 程度以上の圧力下で実施される。気相合成が可能であることが示された時期やこれに近い時期には、一般的な結晶成長と同様に、投入パワーや原料ガス圧を、それぞれ 1 kW・5 kPa 程度以下に設定し、メタン濃度も 1% 以下にして、低速度で結晶成長することが一般的であった。実際に、室温でエキシトン発光が得られるような高品質な結晶が報告されている[40]。しかしながら、近年では、合成速度の向上と結晶品質の向上が同時に得られることが示されてきた。多くの場合、このような「一石二鳥」の条件の改善は、投入パワーや背景ガス圧の増加によって（例えば、数 kW・10 kPa 程度以上）達成されることが報告されている[36, 45]。これは、原子状水素 H とメチルラジカル CH_3 を成長の前駆体として提案された成長モデル[46, 47]と、気相でのラジカル密度の変化とを考えると、対応がよいことに気付く。ダイヤモンドの結晶成長における H と CH_3 の役割として、前者は表面の炭素原子の sp^3 構造の維持・非ダイヤモンド成分の除去・活性サイトの生成など、後者は主たる成長種であると一般的に考えられている。一方、比較的簡単なシミュレーションによって、気相での原子状水素 H やメチルラジカル CH_3 の変化を確認すると[48]、投入パワーや背景ガス圧の増加によって単位体積あたりに吸収されたマイクロ波のパワー（パワー密度）が上昇すると、H と CH_3 の絶対値の両方が向上することがわかる。また、興味深いことに、その上昇率は H の方が大きい。したがって、パワー密度が上がることによって、ラジカルの供給量の絶対値が上昇し、合成速度が上昇する一方、表面の sp^3 構造を維持するために必要な原子状水素の供給が（異常成長を含む）成長の原料となる CH_3 の供給よりも勝るため、結晶品質も同時に向上することが考えられる。

3.3 何が課題か？

合成速度の向上や品質、大面積化、高効率化など、産業応用上、課題は山積みである。特に、電子デバイスや、窓材としての応用においては、まだまだ向上が必要である。これらを解決するにあたり、實際上、主に合成時に課題となっている点を以下に列挙した。それぞれの課題がお互いに独立でない面もあり、切り分けて記述することが難しいため内容の重複がある点をご容赦いただきたい。

3.3.1 プラズマが「熱すぎる」

複数のシミュレーションにより、放電領域の中心部では、ガス温度が3000度程度にまで達していることが報告されている[49-51]。基板温度は通常1000度程度以下に維持され、これに接するプラズマの中心部までの距離は高々数 10 mm 程度しかないため、このような狭い間隔で数千度の温度差が生じていることがわかる。そもそも合成する雰囲気（原子状水素が大量に存在する）であることに加え、基材の温度が1000度程度であることから、基板は通常基板ホルダに固定されていない。つまり、熱接触は制御されていない。そのため、結晶の大型化に伴い僅かでも反りが発生すれば、大きな熱抵抗の変化を引き起こし、容易に100℃程度の基板温度変化に至る。これは、 α パラメータの変化に十分な温度変化である[29]。一方、基板温

度は放射温度計を用いて測定することが一般的だが、プラズマからの輻射の影響が大きく、基板温度を正確に測定する困難さの一因になっている点も、課題の一つである。

以上の観点から、可能であればプラズマのガス温度は低く設定することが望ましい。ダイヤモンドの合成条件はプラズマ CVD としては比較的气体圧が高く、ラジカルの平均自由行程が短い。たとえば、10 kPa 程度での CH_3 の平均自由行程は 10 mm 程度である[52]。また、水素原子・分子の各種励起準位の滞在時間は、励起に要する平均衝突時間に比べて圧倒的に短い。すなわち、投入されたパワーはすぐさま原料ガス温度の上昇へと輸送される[49, 50, 52]。このような状況では、電子との非弾性衝突によるラジカルの生成よりも、熱的な反応経路の方がラジカル生成には支配的であることが指摘されている[49]。したがって、基板温度と同程度にまでガス温度を下げると、合成速度は大幅に低下する。一方、先に述べたとおり、ガス温度の上昇により H/CH_3 比が増大し結晶品質が向上するが、逆に、ガス温度が低下すると、 H/CH_3 比が減少し、結晶品質が低下する。これにより、ガス温度を下げつつ H/CH_3 比（結晶品質）を維持するには、 CH_3 の原料となる CH_4 の量も減らさなくてはならず、ガス温度の低下に伴うラジカル生成の抑制と、ラジカルの原料供給そのものの抑制により、さらに大幅な合成速度の低下が予想される。

以上の理由から、ガス温度を下げつつ合成速度や品質を維持するのであれば、代替の励起源が必要である。低温・高密度電子密度に加え、次に述べるような大面積化に適したプラズマ、といえ、表面波プラズマの利用が期待できる。しかし、執筆者の知る範囲では、表面波プラズマを利用したナノダイヤモンドやグラフェンの合成は実例があるが、現実的な単結晶ダイヤモンドの合成が達成された報告例はない。比較的高密度化することによる熱の集中による絶縁性の窓（石英窓など）の破壊や、種結晶となるダイヤモンド単結晶上のみならず、窓上でもダイヤモンド等の炭素膜が成長する可能性が懸念されるが、以下に述べる課題も同時に解決する可能性もあり、興味深い試みと思う。

3.3.2 均一性

現在市販されているダイヤモンド合成用のマイクロ波プラズマ CVD 装置用で採用しているマイクロ波源の周波数は 2.45 GHz であることは先に述べた。その 4 分の 1 波長は、約 1 インチ（30 mm）程度であり、これがプラズマのサイズや合成の均一性に強く影響していると思われる。先にも述べたとおり、従来は 3 mm 角程度の基板が一般的であったため、均一性はほとんど気にしなくてもよいが、基板サイズが 1 インチ（=25 mm）程度を上回るようになると、不均一性が大きくなり、端で 4 割もの合成速度の低下[53]や、膜中の不純物濃度が変化[31]する。先にも述べたとおり、市販の合成装置の多くには、915 MHz のラインナップが用意されているので、これを用いることができれば、このような不均一性を回避することが期待できる[26, 54]。多結晶ダイヤモンドについては、透明な直径 4 インチ弱の自立膜が Element-Six (英) や Diamond Materials (独) などから購入可能であり、このような長波長のマイク

ロ波プラズマ CVD を用いて合成されたと想像できる。単結晶ダイヤモンドについては、種結晶がそもそも入手困難ということもあり、数 mm 角程度の基板を大量に設置して合成した例が報告されているのみである[26]。2.45 GHz のマイクロ波を用いても、基板温度やプラズマからの距離などを調整することにより、ある程度の一様性の改善は可能である[31]。基板温度を下げると、窒素等の不純物の混入が増す。そのため、合成速度のみならず、成長後の表面形状も強い影響を受ける。導入するマイクロ波の周波数を 2.45 GHz から 915 MHz へ下げて波長を伸ばすことで、一様性の向上が期待できるが、同じパワー密度を実現するには、おおよそ 10 倍のパワーの投入が必要となる（波長が約 3 倍になるということは、放電領域が 9 倍になる）。後で述べるように、パワー効率が悪いために、10 倍のパワーを投入したとしても、その大半が無駄となる。したがって、現状では、周波数を下げることが、3-4 インチ径程度の均一性を達成する限られた選択肢の一つではあるが、装置形状を工夫するなどして、効率よく均一性を向上する工夫が必要と思われる。

3.3.3 効率が悪い

ほとんどのダイヤモンド合成装置で生成される放電領域は図 3 の破線 A で示すような半球状である。図 1 ((b)-(g)) に示したように、様々な合成装置形状は提案されているが、結局は基板近傍にプラズマが集中するようにガス圧を比較的高めに設定するため、本質的には大きな違いがないように思われる。また、ラジカルの平均自由行程は極めて短いため、合成へ寄与するラジカルが生成されているのは、基板表面からせいぜい 10 mm 程度の領域のみである。したがって、それ以上離れた領域でのマイクロ波のパワーの吸収は結晶成長にほとんど寄与しない[47]。周波数が 2.45 GHz の場合、ガス圧力にも依るが、仮に直径 50 mm の半球状の放電領域が得られたとしよう。成長面近傍の厚み 10 mm の領域を除いた残り 8 割程度の領域での、投入パワーの消費は無駄であるといえる。即ち、効率の観点や、前節で述べた一様性の観点からも、図 3 の破線 B で示すような扁平なプラズマ領域の方が望ましいと考えられる。そこで執筆者は、放電領域が強制的に薄くなるように、成長面に対向させて円柱状の電極を設置し、基板（ホルダ）と

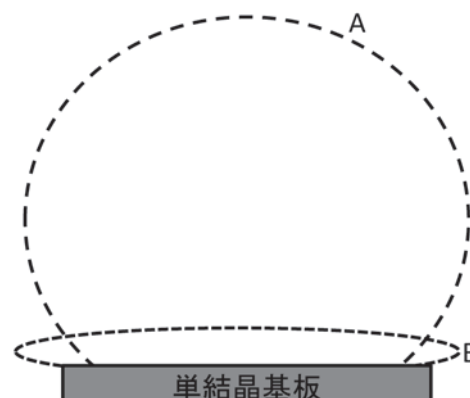


図 3 現状の単結晶ダイヤモンド合成における典型的なプラズマの広がり(A)と、パワー効率のよいプラズマ分布(B)。

この電極下面との間で放電するような構造を提案した。実際にこの間隔にてプラズマの放電を確認し、ある程度の一様性の改善の可能性が見出された[55]。しかしながら、投入パワーもしくは、原料ガス圧の増大に伴い、プラズマが不安定化し、放電の維持を期待した間隔の周辺で放電が開始してしまったり、円盤状の放電領域から複数の柱状の放電へと移行したりする。恐らく、パワーや圧力の増大によりプラズマ密度が上昇したために、表皮長が短くなり、中央部への給電が困難となったことが原因と思われる。ミリ波を用いた合成装置では、チャンバ内壁にミリ波の反射板があり、その形状を調整することで、ミリ波が集中する領域を制御して、円盤状の放電が維持される[21]。しかしながら、高パワーのミリ波を生み出すためにジャイロトロンを励起源に用いるので、装置のコストや調達など実際上の困難さが課題である。他に考えられる可能性としては、先出の表面波プラズマ以外では、DCプラズマやRFプラズマを用いた狭ギャップ間の放電[56]が期待できるが、電極が基板成長面近傍に設置されるため、そこからの不純物混入や電極への付着物の堆積等がどの程度問題となるか確認が必要と思われる。

3.3.4 化学種の成長へ寄与や不純物の挙動が不明

先に述べたように、原子状水素HとメチルラジカルCH₃を成長の前駆体とした成長モデルが提案されており、CH₃がダイヤモンド表面に到達して炭素原子が取り込まれていく過程については、運動論的なアプローチ[57]や、分子動力学シミュレーション[58]、第一原理計算[59]などを用いて調べられている。しかしながら、その他のラジカルが成長にどのように寄与しているのか（あるいは、成長への寄与がほとんど皆無なのか）は、必ずしも明確ではない。CH₃以外にも複数の種類の単炭化水素ラジカルは少なからず生成されており、且つ、CH₃と比較して、これらの表面での反応性は高い。以上のようなメカニズムの理解には、まずはプラズマ相の理解がその一助となりそうと思われる。プラズマが高温である点や、反応性の高いガスを用いていることなどから、プローブの挿入によるプラズマ診断は適用困難だが、発光分光やレーザー・ミリ波の吸収などを用いた診断を実施した報告例をいくつかみつけることができる[49, 60-62]。しかしながら、これらの測定で得られる情報は視線方向に積分された情報であり、今後重要となる面内の均一性などを議論する場合には、更なる改良が必要と思われる。

窒素をわずかに導入することで成長が安定したり合成速度が向上したりする効果が得られることを先に述べたが、そのメカニズムは必ずしも明らかではない。膜中に数10 ppm程度以下しか取り込まれないため、例えば第一原理計算等による解析は困難と思われる。また、基板温度の低減に伴い、膜中の窒素濃度が上昇するが、合成速度は低下するため、合成速度の向上に関しては、膜中に窒素原子が取り込まれること自身は重要ではないと思われる。ダイヤモンドに電気伝導性を与えるには、成長中に原料ガス中へドーパントとなるB（ボロン、P型を作製する際）やP（リン、N型を作製する際）などを含むガスを導入しながら

結晶成長する[4]。半導体デバイスとしての応用を考えた場合には、気相中で何が生成されてどう取り込まれていくのか、などは非常に興味深いと思われる。しかしながら、基板温度やドーパントガスの導入比率などに対する、膜中へのドーパントの取り込み率、電気的特性などの相関については色々と報告例があるものの、メカニズムについては、窒素と同様に明確でない点が多く残されている。

3.3.5 結晶性

現在、未だ主流の半導体材料である単結晶Siの標準ウェハサイズは直径300 mm（12インチ）もありながら、「完全結晶」である。これは、構成するSi原子が、全て、完全にsp³構造で並んでいるということを意味する。信じられるだろうか；何がそんなに驚きか、と仰る方は、厚みが0.2 mmだったとして、何個の原子がそのように整然と並んでいるかご確認いただきたい。これを可能とした技術の一つのが、所謂ネッキング法と呼ばれる手法である。小さな、しかし、欠陥を含まない領域をもつ種結晶を溶融Siへ接触させ、それを引き揚げることで溶融Siから単結晶へと成長させる[63]。成長中に面積を拡大することが可能なため、無欠陥で大面積の結晶が作製可能となる。SiCウェハに関しては（完全結晶ではないが）、2010年にCREE社（米国）が直径150 mm（6インチ）のウェハを報告した[64]。当初はマイクロ(μ)パイプと呼ばれる比較的大きな貫通孔や、様々な転位が確認されていたが、成長中に欠陥の伸展を抑制する技術が開発され[64, 65]、ほぼμパイプフリーの結晶作製が可能となった。同様にGaN結晶でも、離散的ではあるが、完全結晶が得られる手法がある[66]。

ダイヤモンド中の転位密度は10⁴ 個/cm²前後が一般的[67]だが、これは、種結晶の品質に依るところが大きい。例えば、転位（種類は様々）が電極の直下に存在すると、そこで絶縁破壊を生ずる原因となる[68]。少ない方が望ましいのは間違いないが、どのような転位がどのような結晶性へ影響を及ぼすかは、必ずしも明らかではない。上記したSiCでは、マクロステップを利用した転位の制御技術が報告されており[65]、ダイヤモンドでも、転位の制御可能性に触れた報告をみつけることができる[69]。しかしながら、例えば、気相成長中に転位密度を一桁減らせたなどの報告は未だないように思われる。気相成長中にこのように転位の制御が可能となれば、現在はほとんどが高温高压法で作製した時点での種結晶の品質が律速していた品質を気にせずともよくなるかもしれない。合成条件の最近のトレンドとしては、合成面積はさておいて、合成時の背景ガス圧を上昇して放電領域を限定し、パワー密度を上昇することで高品質な成長層を得る傾向にある[42, 45等]。しかしながら、製造コストを考えると、大面積化を見据えた合成技術の開発が必要と思われ、このような、数mm角の領域での局所的な合成からはいずれ脱却せざるを得ないのではないかと思う。

3.4 まとめ

本章では、単結晶ダイヤモンドの合成に広く用いられるマイクロ波プラズマCVDについて、その原理と研究の現

状についてまとめた。ここ数年で、ウェハサイズが急速に拡大しており、従来の数 mm 角基板ではほとんど問題とならなかった、プラズマの面内の均一性が漸く問題として顕在化しつつある。一方で、高速且つ高品質合成が比較的容易に得られる点から、ガス圧を高く設定して、高パワー密度を用いる合成条件が最近よく報告されるようになった。しかしながら、これらの条件では未だインチサイズの面積に渡る合成例は報告されていない。製造コストを下げなくては、いくら高機能な材料が得られたとしても、製品として昇華することは難しいであろう。従来のマイクロ波プラズマ CVD を用いた合成条件の延長ではなく、抜本的に合成手法を見直す価値があるのではないかと思う。そのためには、プラズマ中の様相をより詳細に調べ、それを合成結果と比較し、条件の改良へとフィードバックすることが重要と思われる。

参考文献

- [1] F.P. Bundy *et al.*, *Nature* **4471**, 51 (1955).
- [2] US Geological Survey; <http://www.usgs.gov/> (Last accessed at Aug. 23, 2013.); 中国での生産量が他国のそれと比較して一桁以上多いが、大面積基板ではないと思われる。
- [3] ダイヤモンド工業会編：ダイヤモンド技術総覧（有エヌジーティー，2007）。
- [4] 藤森直治 他：ダイヤモンドエレクトロニクスの最前線（株シーエヌシー出版，2008）。
- [5] K. Sakamoto *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 208 (1999).
- [6] S. Shikata *et al.*, "Single Crystal Diamond Thin Plate and Its Possibility for X-ray Extraction Window", presented at NDNC2012, May 20-23, 2012 at Conrad San. Juan Condado Plaza San Juan, Puerto Rico.
- [7] D.D. Awschalo *et al.*, *Scientific American* **297**, 84 (2007).
- [8] 犬塚直夫，澤邊厚仁：ダイヤモンド薄膜（産業図書（株），1987）。
- [9] 志村史夫：ハイテク・ダイヤモンド（講談社（株），1995）。
- [10] 吉川昌範：やさしいニューダイヤモンド（株工業調査会，1991）。
- [11] 住友電気工業（株）：「スミクリスタル」カタログ。
- [12] Element six, http://www.e6.com/wps/wcm/connect/E6_Content_JP/Home (Last accessed at Aug. 19, 2013.).
- [13] Sumiya *et al.*, *J. Cryst. Growth* **178**, 485 (1997).
- [14] M. Kamo *et al.*, *J. Cryst. Growth* **62**, 642 (1993).
- [15] R. Haubner *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **2**, 1277 (1993).
- [16] E. Sevilano and B. Williams, *Diamond Films Technol.* **8**, 73 (1998).
- [17] AIXTRON, <http://www.aixtron.com/index.php?id=1&L=1> (Last accessed at Aug. 19, 2013.).
- [18] i-plus, <http://www.iplus.de/index.html> (Last accessed at Aug. 19, 2013.).
- [19] Lambda Technologies, <http://www.microcure.com/> (Last accessed at Aug. 19, 2013.).
- [20] F. Silva *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 364202 (2009).
- [21] A.L. Vikharev *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **17**, 1055 (2008).
- [22] アリオス（株）：<http://www.arios.co.jp/products/dcvd.html> (Last accessed at Aug. 19, 2013.).
- [23] Diamond Materials, <http://www.diamond-materials.com/JP/index.htm> (Last accessed at Aug. 19, 2013.).
- [24] K. Sakamoto *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 208 (1999).
- [25] S. Schreck *et al.*, "CVD diamond Torus Windows for ITER-ECRH Prototype Design and Experimental Investigations", presented at 8th international workshop on strong microwaves and terahertz waves, July 9-16, 2011 at Nizhny Novgorod -St. Petersburg, Russia.
- [26] J. Asmussen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 031502 (2008).
- [27] C. Wild *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **2**, 158 (1993).
- [28] T. Meguro *et al.*, *SEI Technical Rev.* **163**, 53 (2003).
- [29] A. Gicquel *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2218 (2000).
- [30] Y. Mokuno *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **18**, 1258 (2009).
- [31] H. Yamada *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **33**, 27 (2013).
- [32] H. Yamada *et al.*, *Applied Phys. Express* **3**, 051301 (2010).
- [33] JEITA, (社電子情報技術産業協会「大口径化の進むシリコンウェハ：生産性の大幅な向上を目指して」, http://semicon.jeita.or.jp/exposition/topics_03.html (Last accessed at Aug. 26, 2013.)
- [34] 荒井和雄，吉田貞史：SiC 素子の基礎と応用（株オーム社，2003） p.46.
- [35] M. F  ner *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* **116-119**, 853 (1999).
- [36] J. Lu *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **37**, 17 (2013).
- [37] Private communications with Dr. A.L. Vikharev (2011).
- [38] P.K. Bachmann *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **1**, 12 (1991).
- [39] J. Achard *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 6175 (2007).
- [40] H. Watanabe *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 981 (1998).
- [41] C.-S. Yan *et al.*, *PNAS* **99**, 12523 (2002).
- [42] A. Chayahara *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **13**, 1954 (2004).
- [43] C.C. Battaile *et al.*, *J. Chem. Phys.* **111**, 4291 (1999).
- [44] A. Tallaie *et al.*, *C. R. Physique* **14**, 169 (2013).
- [45] Q. Liang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 024103 (2009).
- [46] D.G. Goodwin, *J. Appl. Phys.* **74**, 6888 (1993).
- [47] 例えば，山田英明：日本結晶成長学会誌 **39**, 18 (2012).
- [48] H. Yamada *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 01AB02 (2011).
- [49] G. Lombardi *et al.*, *J. Appl. Phys.* **96**, 6739 (2004).
- [50] Y.A. Mankelevich *et al.*, *J. Appl. Phys.* **104**, 113304 (2008).
- [51] H. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 090105 (2012).
- [52] H. Yamada *et al.*, *J. Appl. Phys.* **101**, 063302 (2007).
- [53] H. Yamada *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **24**, 29 (2012).
- [54] Y. Ando *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **11**, 596 (2002).
- [55] H. Yamada *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **18**, 117 (2009).
- [56] 安武 潔 他：応用物理 **76**, 1031 (2007).
- [57] 例えば，P.W. May and Y. A. Mankelevich, *J. Phys. Chem. C* **112**, 12432 (2008).
- [58] 例えば，B. Garrison *et al.*, *Science* **255**, 835 (1992).
- [59] 例えば，H. Tamura *et al.*, *Phys. Rev. B* **62**, 16995 (2000).
- [60] 例えば，A. Gicquel *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **3**, 581 (1994).
- [61] J. Ma *et al.*, *J. Appl. Phys.* **104**, 103305 (2008).
- [62] T.A. Grotjohn *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **9**, 322 (2000).
- [63] W.C. Dash, *J. Appl. Phys.* **30**, 459 (1959).
- [64] 奥野英一，恩田正一：デンソーテクニカルレビュー **10**, 44 (2005).
- [65] 宇治原徹 他：応用物理 **82**, 57 (2013).
- [66] 岸野克己：第 5 回窒化物半導体結晶成長講演会，2013年 6 月 21 日，大阪大学。
- [67] Y. Kato *et al.*, *Appl. Phys. Express* **6**, 025506 (2013).
- [68] H. Umezawa *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **18**, 1196 (2009).
- [69] P. Martineau *et al.*, *Phys. Status Solidi C* **6**, 1953 (2009).