

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 9 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26600096

研究課題名(和文) インチスケールダイヤモンドウェハ開発のための基盤研究

研究課題名(英文) Basic study for development of inch-scale diamond wafers

研究代表者

徳田 規夫 (Tokuda, Norio)

金沢大学・電子情報学系・准教授

研究者番号：80462860

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、超省エネ化に資する次世代ダイヤモンドパワーデバイス実現のために必要なダイヤモンドウェハの大面积(2インチ以上)・低コスト化に関する基盤技術の開発を目的とした。その結果、ダイヤモンドヘテロエピタキシャル成長用基板としてNiの有効性を示した。具体的には、多結晶Ni基板上に多結晶ダイヤモンド膜を成長することに成功し、かつダイヤモンド/Ni界面に析出したグラファイトにより、そのダイヤモンド膜は自然剥離により自立化可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study has been to develop the fundamental technologies about a large-area and low-cost fabrication of diamond wafers for the realization of next-generation diamond power devices. We report that freestanding diamond films were fabricated by a new self-separation method. Thick poly-crystalline diamond films were grown on poly-crystalline Ni substrates by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition after the substrates were saturated with carbon via a saturation process using a carbon solid solution. This saturation process suppressed the erosion of diamond nuclei on the Ni substrates. During the cooling process after diamond growth, the carbon atoms dissolved in the Ni substrates became supersaturated and precipitated as graphite interlayers at the diamond films/Ni interfaces. The graphite interlayers caused the thick diamond films to spontaneously separate from the Ni substrates without cracking, allowing the Ni substrates to be reused.

研究分野：半導体物理、表面科学、結晶成長

キーワード：ダイヤモンド 結晶成長

1. 研究開始当初の背景

現在我が国が抱えるエネルギー問題の解決策の一つとして、幅広い分野において使用されているパワーエレクトロニクスによる省エネ効果が期待されている。現在、パワーデバイス半導体材料は Si が主に用いられているが、更なる低消費電力化は物性的に限界と言われている。そのため、更なる低消費電力化の実現のためには、新規材料を用いた革新的パワーデバイスの開発が必要である。その候補材料として、SiC、GaN、そしてダイヤモンドが挙げられている。その中でもダイヤモンドは優れた物性を有しており、最も省エネ効果が期待できる究極のパワーデバイス半導体材料と言える。ダイヤモンドデバイスの実現には、大量生産用装置のサイズの制限とコストの面から2インチ以上のダイヤモンドウェハが必要であるが、研究開始時において、2インチ以上のダイヤモンドウェハは実現されていなかった。

2. 研究の目的

本研究は、超省エネ化に資する次世代ダイヤモンドパワーデバイス実現のために必要なダイヤモンドウェハの大幅な面積（2インチ以上）・低コスト化に関する基盤技術の開発を目的とした。具体的には、ダイヤモンドのヘテロエピタキシャル成長及びそのダイヤモンド膜の自然剥離による自立化技術の実現を目指した。

ダイヤモンドのヘテロエピタキシャル成長のための基板として、格子不整合が約1%程度と非常に小さく、比較的融点の高い Ni が期待されている。しかし、Ni は炭素固溶限が高く、ダイヤモンドも浸食するため、これまで Ni 基板上にダイヤモンドの連続膜は得られていなかった。そこで、本研究では、ダイヤモンド成長プロセスの前に、Ni 中の固溶炭素を飽和するプロセス（固溶炭素飽和プロ

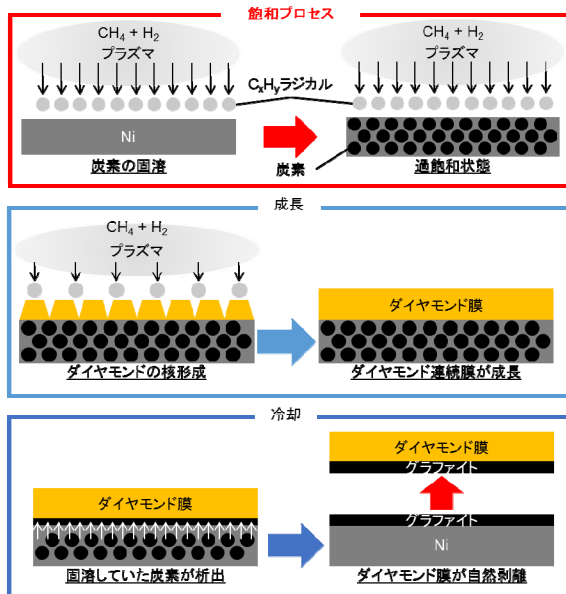


図1 Ni基板を用いたダイヤモンド膜の自立化プロセスのアイデア

セス)を導入することで、Ni表面に形成したダイヤモンド核の浸食を抑制し、ダイヤモンド連続膜の成長を狙った。また、Niに固溶した炭素が試料冷却中に過飽和となり、その結果、Ni表面上へのグラファイトの析出を利用することで、ダイヤモンド自立膜の自然剥離も可能だと考えた。そのアイデアを図1に示す。

3. 研究の方法

ダイヤモンドの成長には、アリオス社製球形共振器構造マイクロ波プラズマ化学気相成長装置(MPCVD)を用いて、9mmΦの多結晶Ni基板上に行った。前処理として水素のみのプラズマ処理を15分、固溶炭素飽和プロセスとしてメタン濃度10%雰囲気でのプラズマ処理を2時間行った。その後、ダイヤモンド成長プロセスはメタン濃度0.5%雰囲気での25時間行った(図2参照)。すべてのプロセスは、投入電力と圧力は1500W、20kPaに制御した。作製した試料についてレーザ顕微鏡(LM)、ラマン分光法を用いて評価を行った。

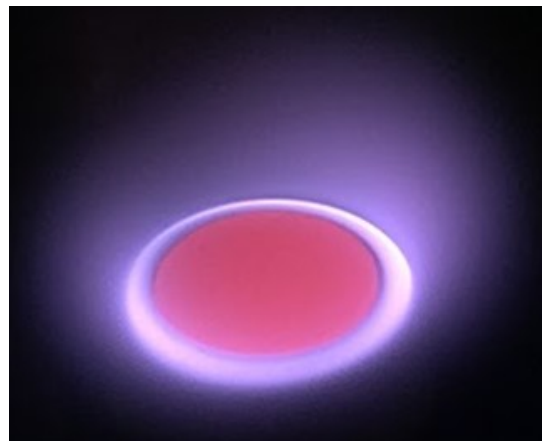


図2 MPCVDを用いたNi基板上ダイヤモンド膜成長中の様子

4. 研究成果

プロセス後、Ni基板上には連続膜が成長し、そのCVD膜はピンセットで自然剥離した。そのプロセス前後のNi基板と自然剥離したCVD自立膜の写真を図3に示す。プロセス後のNi基板表面は黒くなった。図4にそのCVD自立膜のラマンスペクトルを示す。1333cm⁻¹にピークを観察したことから、そのCVD自立膜はダイヤモンドであることが分かった。一方、プロセス後の黒くなったNi基板表面のラマンスペクトルはD band(1350cm⁻¹)とG band(1580cm⁻¹)にピークを持つから、その表面にグラファイトが析出していることが分かった。以上の結果から、当初の狙い通り、Ni中の固溶炭素を飽和することで、ダイヤモンド連続膜の成長に成功し、試料冷却過程におけるNi中の固溶炭素が過飽和状態となり、ダイヤモンド/Ni界面にグラファイトが析出したことで、そのダイヤモンド連続膜が自然剥離により自立化した。また、黒くなった

Ni 基板は、同様のプロセスでダイヤモンド CVD 自立膜が自然剥離により得られた。つまり、Ni 基板は再利用可能であり、本プロセスは、ダイヤモンド CVD 自立膜の低コスト化が期待できる。さらに、ダイヤモンド成長プロセス前に、バイアス印加処理を用いた核形成プロセスを導入することで、ダイヤモンド膜の高配向化（図 7 参照）が可能であることを示した。

今後は、単結晶 Ni 基板を用いることにより、ヘテロエピタキシャルダイヤモンド自立膜の成長を可能にし、2 インチ以上の大口径ダイヤモンドウェハの開発を目指す。

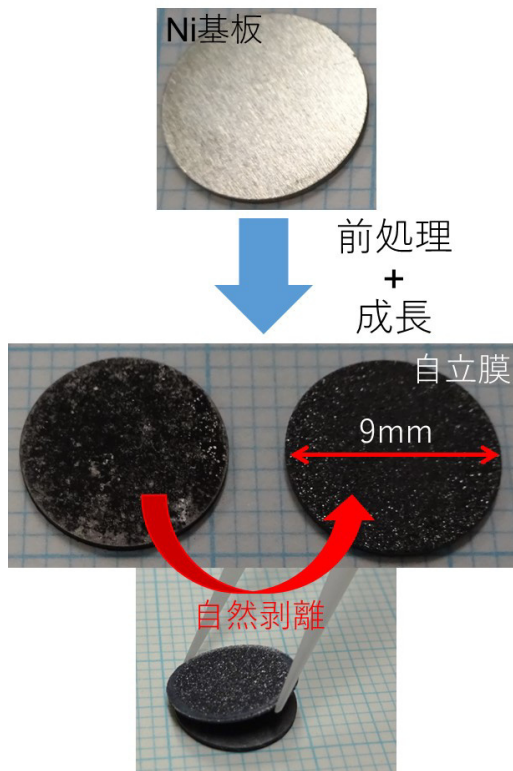


図 4 プロセス前後の Ni 基板と CVD 自立膜の写真

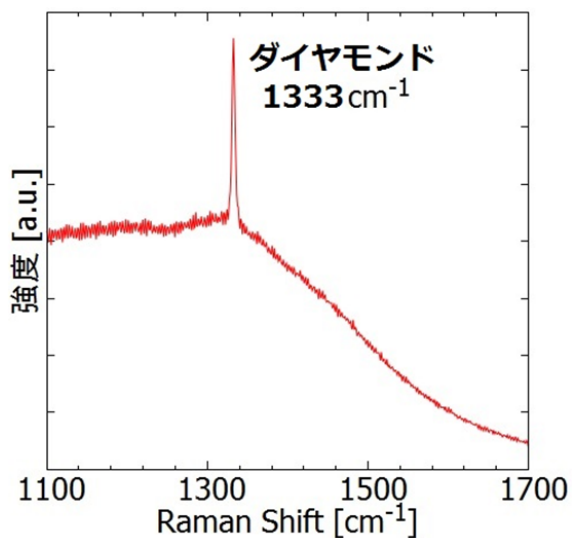


図 5 自立膜のラマンスペクトル

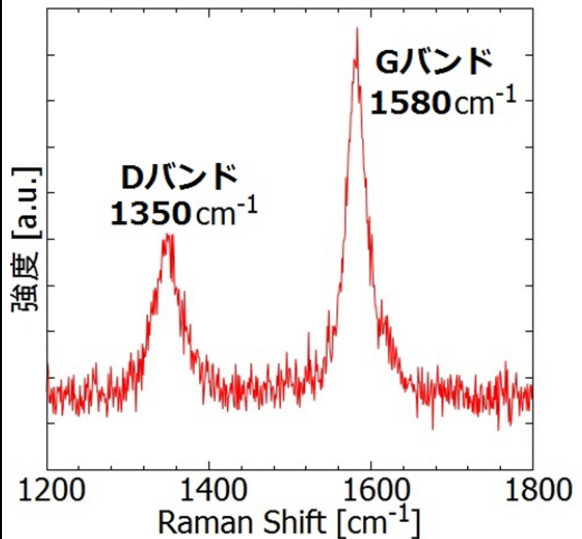


図 6 プロセス後の黒くなった Ni 基板表面のラマンスペクトル

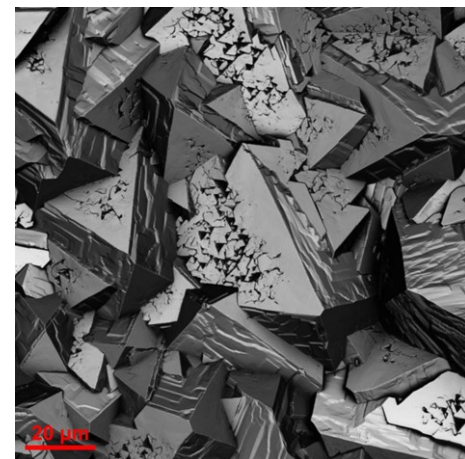
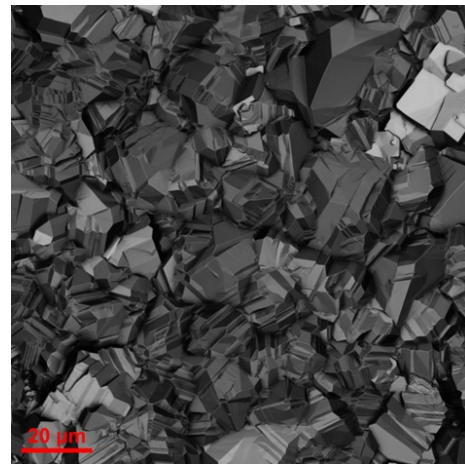


図 7 (上) BEN 処理無と (下) BEN 処理有のダイヤモンド自立膜の LM 像。BEN 処理を行うことで、ランダム配向から{111}高配向ダイヤモンド膜が得られた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Shinya Ito, Msatsugu Nagai, Tsubasa Matsumoto, Takao Inokuma, Norio Tokuda, Self-separation of freestanding diamond films using graphite interlayers precipitated from C-dissolved Ni substrates, Journal of Crystal Growth, 査読有, Vol. 470, 2017, pp.104-107
DOI:10.1016/j.jcrysgro.2017.04.014
- ② 徳田規夫、松本翼、猪熊孝夫、小倉政彦、加藤宙光、牧野俊晴、竹内大輔、大串秀世、寺地徳之、山部紀久夫、有屋田修、山崎聡、原子的平坦面を有するダイヤモンド(111)膜の成長、NEW DIAMOND、査読無、第 120 号、Vol. 32、2016、pp.9-14

[学会発表] (計 15 件)

- ① (招待講演) 徳田規夫、マイクロ波プラズマ CVD によるダイヤモンド単結晶膜の超高速ホモエピタキシャル成長、プラズマ材料科学第 153 委員会 第 129 回研究会、2016 年 12 月 9 日、島根県産業技術センター (島根県・松江市)
- ② 伊藤慎哉、叶田翔平、松本翼、徳田規夫、猪熊孝夫、自然剥離を用いたドーム状ダイヤモンド自立膜の作製、第 30 回ダイヤモンドシンポジウム、2016 年 11 月 16 日～11 月 18 日、東京大学 (東京都・目黒区)
- ③ (招待講演) 徳田規夫、マイクロ波プラズマ CVD 法によるダイヤモンド膜の成長、第 63 回 CVD 研究会、2016 年 8 月 18 日～8 月 19 日、ひょうご共済会館 (兵庫県・神戸市)
- ④ (招待講演) 徳田規夫、革新的パワーデバイスの実現に向けた半導体ダイヤモンドの研究、第 3 回有機・無機エレクトロニクスシンポジウム、2016 年 7 月 15 日～7 月 16 日、しいのき迎賓館 (石川県・金沢市)
- ⑤ 伊藤慎哉、叶田翔平、松本翼、徳田規夫、猪熊孝夫、MPCVD 法を用いた Ni 基板上のダイヤモンド成長、第 3 回有機・無機エレクトロニクスシンポジウム、2016 年 7 月 15 日～7 月 16 日、しいのき迎賓館 (石川県・金沢市)
- ⑥ (招待講演) Norio Tokuda, Tsubasa Matsumoto, Satoshi Yamasaki, Takao Inokuma, Growth of atomically flat diamond films, EMN 3CG 2015, 2015 年 12 月 14 日～12 月 16 日, Hong Kong(China)
- ⑦ 伊藤慎哉、渡邊俊介、金田大輝、徳田規夫、猪熊孝夫、MPCVD 法を用いた Ni 上での自立多結晶ダイヤモンド膜の成長、第 29 回ダイヤモンドシンポジウム、2015 年 11 月 17 日～11 月 19 日、東京理科大学 (東京都・葛飾区)
- ⑧ 馬場一気、金田大輝、渡邊俊介、徳田規

夫、猪熊孝夫、球型共振器構造 MPCVD によるダイヤモンド(111)膜の高速成長、第 29 回ダイヤモンドシンポジウム、2015 年 11 月 17 日～11 月 19 日、東京理科大学 (東京都・葛飾区)

- ⑨ (依頼講演) 徳田規夫、革新的パワーデバイスの実現に向けた半導体ダイヤモンドの研究開発、金沢大学理工研究域サステナブルエネルギー研究センター第 3 回公開シンポジウム、2015 年 11 月 14 日、香林坊プラザホール (石川県・金沢市)
- ⑩ Shinya Ito, Shunsuke Watanabe, Daiki Kaneta, Norio Tokuda, Takao Inokuma, Self-separation of freestanding diamond films from Ni substrates by MPCVD, International Conference on Diamond and Carbon Materials 2015, 2015 年 9 月 7 日～9 月 10 日, Bad Homburg(Germany)
- ⑪ Hiroki Kuroshima, Norio Tokuda, Toshiharu Makino, Satoshi Yamasaki, Takao Inokuma, Mechanism of anisotropic etching of diamond (111) surfaces by hydrogen plasma treatment, International Conference on Diamond and Carbon Materials 2015, 2015 年 9 月 7 日～9 月 10 日, Bad Homburg(Germany)
- ⑫ Shinya Ito, Shunsuke Watanabe, Daiki Kaneta, Norio Tokuda, Takao Inokuma, Growth of Diamond Films on Nickel Substrates by Microwave Plasma-Enhanced CVD, The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, 2015 年 6 月 16 日～6 月 19 日, 朱鷺メッセ (新潟県・新潟市)
- ⑬ Ikki Baba, Daiki Kaneta, Shunsuke Watanabe, Toshiharu Makino, Masahiko Ogura, Satoshi Yamasaki, Norio Tokuda, Takao Inokuma, Surface roughening of homoepitaxial diamond (111) films by oxygen addition, The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, 2015 年 6 月 16 日～6 月 19 日, 朱鷺メッセ (新潟県・新潟市)
- ⑭ 渡邊俊介、森本隆介、金田大輝、徳田規夫、加藤宙光、梅沢仁、山崎聡、有屋田修、猪熊孝夫、CVD 単結晶ダイヤモンド(100)自立基板の開発、平成 26 年度応用物理学会北陸・信越支部各術講演会、2014 年 11 月 7 日～11 月 8 日、富山大学 (富山県・富山市)
- ⑮ 渡邊俊介、森本隆介、金田大輝、徳田規夫、加藤宙光、梅沢仁、山崎聡、有屋田修、猪熊孝夫、球型共振器構造 MPCVD を用いたダイヤモンド(100)膜のホモエピタキシャル高速成長、第 75 回応用物理学会秋季講演会、2014 年 9 月 17 日～9 月 20 日、北海道大学 (北海道・札幌市)

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：ダイヤモンドの製造方法
発明者：徳田 規夫、猪熊 孝夫、伊藤 慎
哉、有屋田 修
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2015-102143
出願年月日：平成 27 年 5 月 19 日
国内外の別： 国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕
なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

徳田 規夫 (TOKUDA, Norio)
金沢大学・理工研究域・准教授
研究者番号：80462860

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし

(4)研究協力者

伊藤 慎哉 (ITO, Shinya)