

ダイヤモンド合成用 熱フィラメント兼用プラズマ電極を用いたVHFプラズマCVD装置

特徴＝熱フィラメントで発生する熱電子とプラズマで発生する電子の相乗作用効果で
ダイヤモンドの高品質化・合成速度の高速化・大面積化を実現可能

- (1)特開2023-155498(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置
- (2)特開2023-160934(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置
- (3)特開2023-168450(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

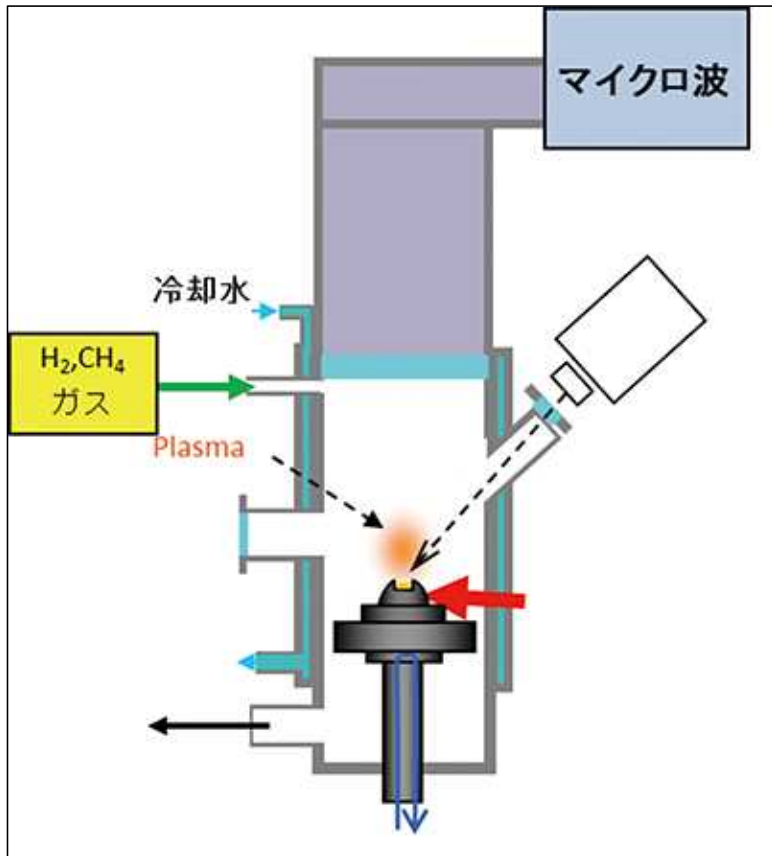
参考／特開2023-168473(村田正義)／高周波プラズマCVD装置

令和6年1月27日

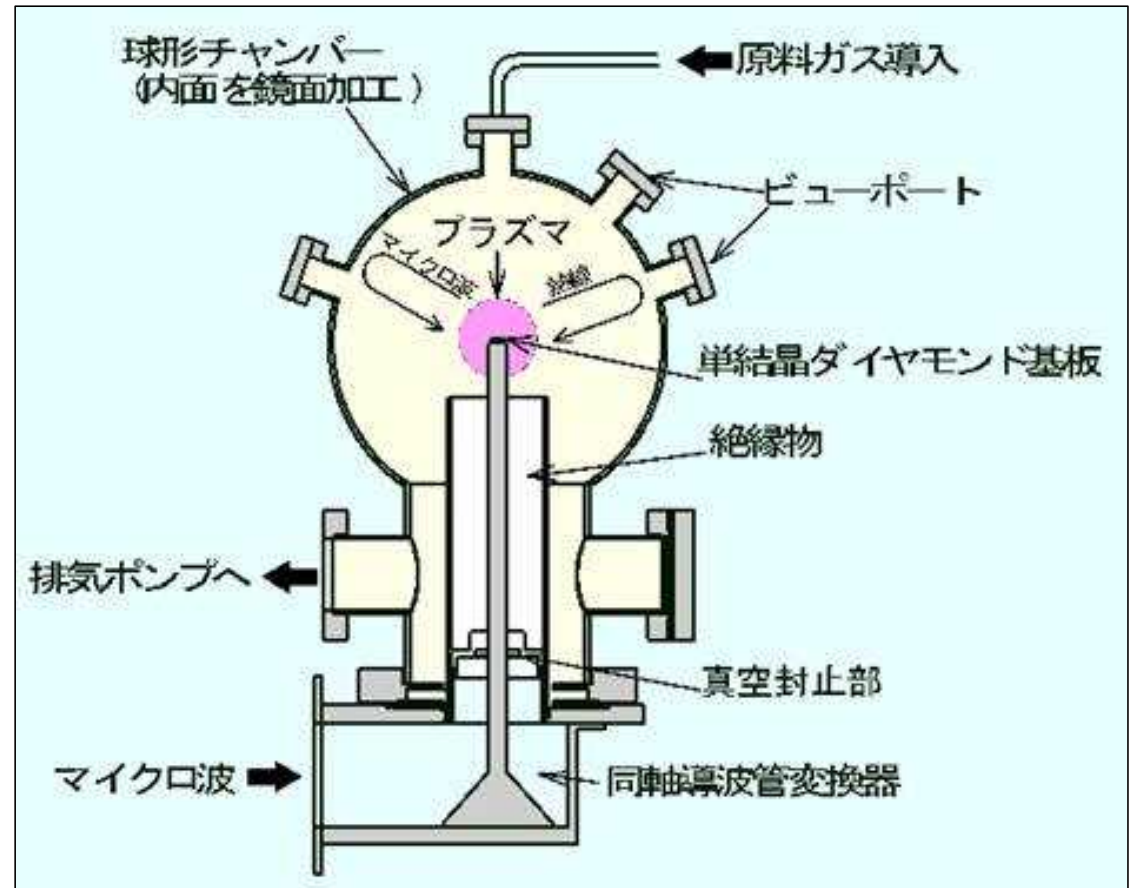
APT代表

村田正義

従来技術／ダイヤモンド合成用マイクロ波プラズマCVD装置の代表的事例



【出典】鹿田 真一、
CGL通信 vol52 「CVDダイヤモンド」



【出典】アリオス／ダイヤモンド合成用プラズマCVD装置

従来技術／ダイヤモンド合成用マイクロ波プラズマCVD装置の特徴と課題

種類(マイクロ波導入手段、電界分布制御による分類)

1. 導波管(円形、矩形)型
2. アンテナ電極型
3. 空洞共振型
 - (1) 楕円ドーム共振型
 - (2) 球形ドーム共振型
 - (3) 扁平ドーム共振型

一般的装置では
合成速度

・1~10 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度

球形ドーム共振型、
扁平ドーム共振型

・300 $\mu\text{m}/\text{h}$

基板面積

・2インチ程度以下

課題

(1) 大面積・均一プラズマの形成(従来装置は、4インチ級大面積基板への対応困難)

(2) p型半導体形成(従来装置は、ボロンドープが困難)

解決策候補(案)

炭化タンタル被覆の熱フィラメント兼用VHFプラズマ電極を用いたダイヤモンド合成装置

・特開2023-155498、特開2023-168450、特開2023-168473

従来技術／ダイヤモンド合成用熱フィラメントCVD装置の特徴、課題

特徴

(1) マイクロ波CVDは、大面積の不純物ドーパ単結晶ダイヤモンドを合成することが困難であるが、熱フィラメントCVDは可能である。

出典＝特許6635675(産業技術総合研究所)。

(2) 構造が簡単で安価、且つ大面積成膜が可能である。

出典＝特許7012304(金沢大学、アリオス)。

(3) タンタル含有量が $10^{18} \sim 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲である黒色単結晶ダイヤモンドを形成可能である。

出典＝特開2021-113148(金沢大学)

課題

- (1) 高速成膜化(フィラメント構造の適正化)
- (2) 大面積化(フィラメントの断線、垂れの防止手段の適正化)

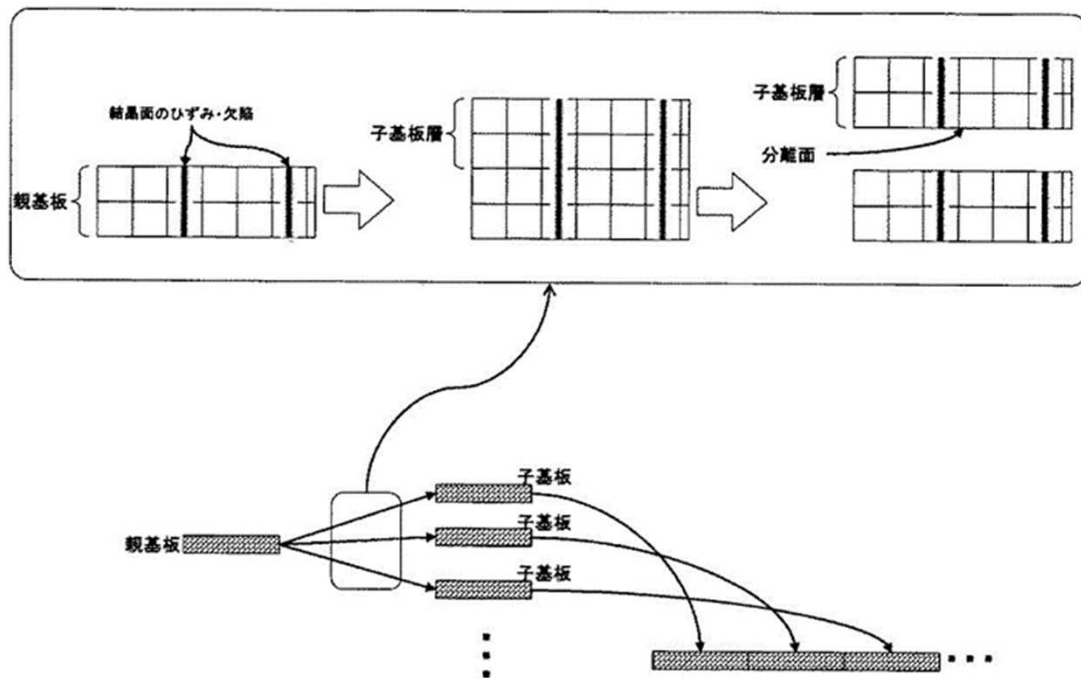
解決策候補(案)

炭化タンタル被覆の熱フィラメント兼用VHFプラズマ電極を用いたダイヤモンド合成装置

・特開2023-155498、特開2023-168450、特開2023-168473

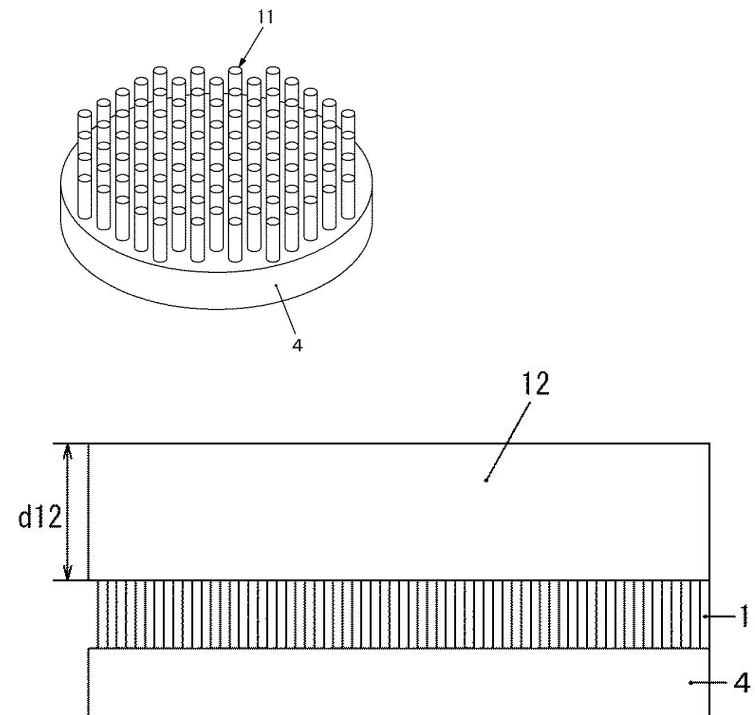
実用化展開中の大面積ダイヤモンド基板製造装置の代表的事例

モザイク配置方式



【出典】特許4849691(産業技術総合研究所)

柱状ダイヤモンド下地方式



【出典】特許6450919(アダマンド並木精密宝石)

パワー半導体応用のためのダイヤモンド基板製造技術／大学・企業等の動向

1. ダイヤモンド成長の手段による分類

- ① マイクロ波プラズマCVD法
- ② 熱フィラメントCVD法

2. 下地表面の形態による分類

- ① ホモエピタキシャル成長法
- ② ヘテロエピタキシャル成長法

3. 下地基板から分離させる手段による分類

- ① イオン注入＋ウエットエッチング
- ② 内部歪みを用いた分離（ステップフロー成長法）

アリオス、金沢大学

信越化学

産総研

EDP

アダマンド並木精密宝石／Orbray

ミライズテクノロジー（トヨタ、デンソー）

ダイヤモンド合成装置に関する特許技術／現状・代表例

熱フィラメント法

- ・原料ガスに熱電子が衝突して、ラジカルを生成する。
- ・熱電子の発生:リチャードソン・ダッシュユマンの式に従う。

プラズマ法

- ・原料ガスに電子が衝突して、ラジカルを生成する。
- ・高密度プラズマ:マイクロ波プラズマ、VHFプラズマ、直流プラズマ

熱フィラメント法によるダイヤモンド形成装置

代表例:特許7012304
(金沢大学、アリオス)

大面積・均一・
高速成膜化が
困難

マイクロ波プラズマによるダイヤモンド形成装置

代表例:特許7304280
(アリオス)

波長の制約に
より大面積化が
困難

VHFプラズマによるダイヤモンド形成装置

・・・見当たらない

高圧力条件での
適用が困難
(数kPaは無理)

解決策候補(案)

炭化タンタル被覆の熱フィラメント兼用VHFプラズマ電極を用いたダイヤモンド合成装置

(1)特開2023-155498(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

(2)特開2023-160934(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

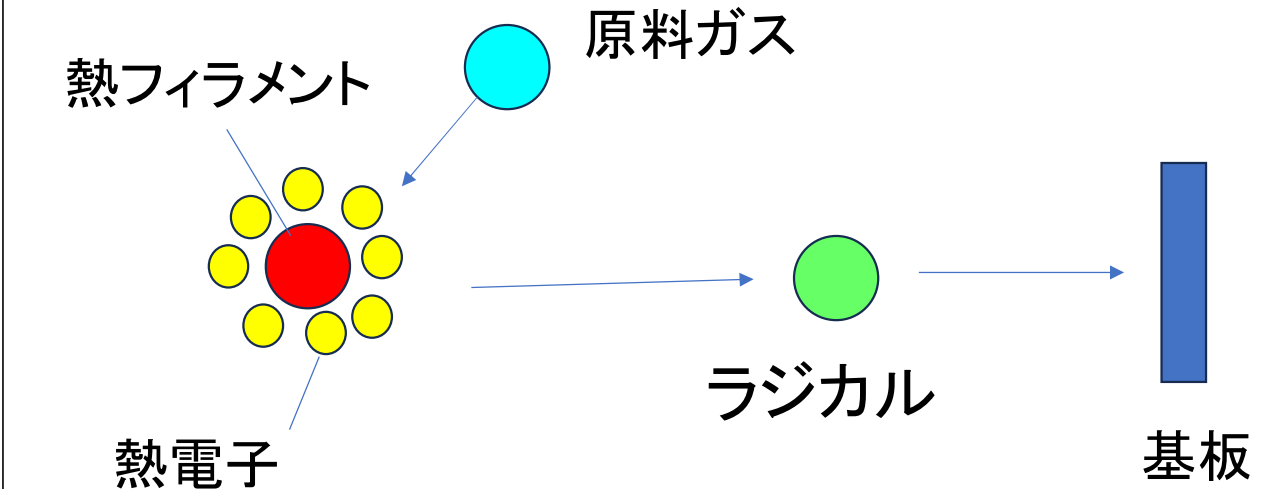
(3)特開2023-168450(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

参考／特開2023-168473(村田正義)／高周波プラズマCVD装置

熱フィラメント法によるダイヤモンド形成装置の特徴

熱フィラメント法

- ・原料ガスに熱電子が衝突して、ラジカルを生成する。
 - ・熱電子の発生:リチャードソン・ダッシュユマンの式に従う。
 - ・熱電子の拡散:熱フィラメント表面から放出される熱電子は、該表面から離れるに従って、指数関数的に減少する。
- その結果、原料ガスのラジカル分解は熱フィラメント表面層近傍で発生する。



ラジカル発生領域が、熱フィラメント表面近傍に限られる(狭い領域)。
→成長速度が遅い、という短所がある

VHFプラズマによるダイヤモンド形成装置の特徴／高圧力条件への適用不可

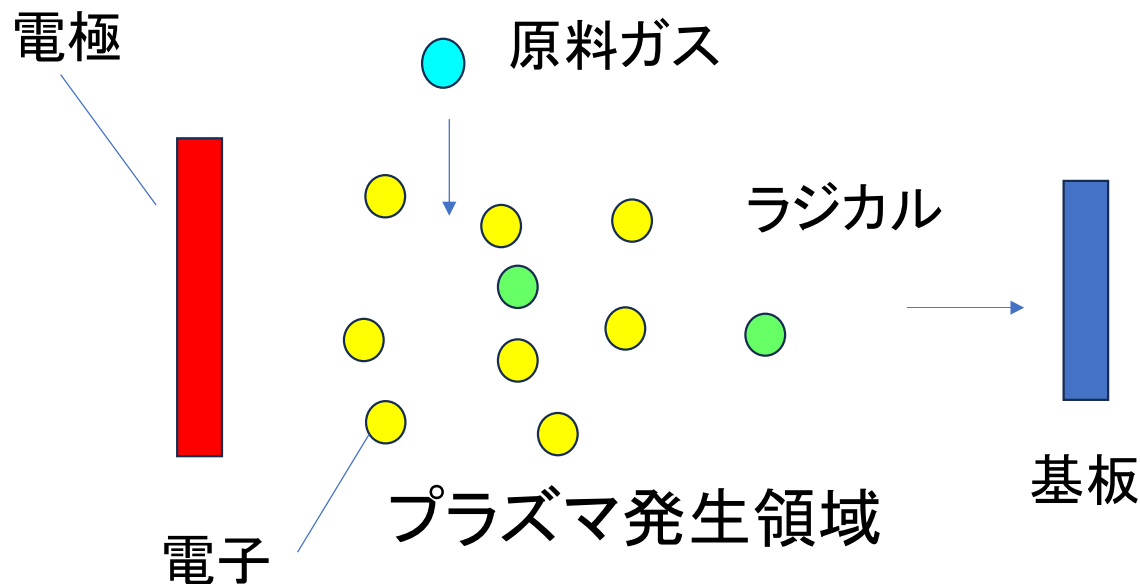
プラズマ法

- ・原料ガスに電子が衝突して、ラジカルを生成する。
- ・高密度プラズマ・・・マイクロ波プラズマ、VHFプラズマ

・電子の拡散

プラズマ中に電子が発生する。電極と基板保持台に挟まれる領域に電子は存在する。

その結果、原料ガスのラジカル分解は、空間的に広がりのあるプラズマ生成領域で発生する。



従来のVHFプラズマ法は、高圧力条件への適用が不可

μ波プラズマ法は、波長が短いことにより、プラズマの一様性が4～5mm程度と狭い、との短所がある。

熱電子発生兼用プラズマ生成電極を用いた VHFプラズマによるダイヤモンド形成装置の特徴

熱電子発生兼用プラズマ生成電極

原料ガス

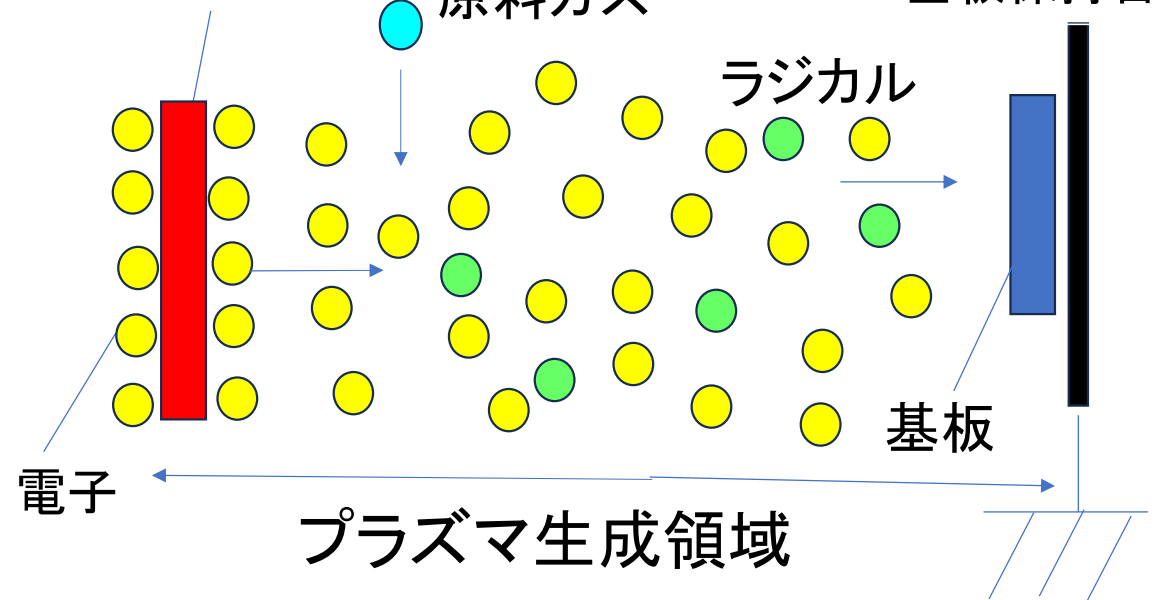
基板保持台

・電極表面で発生した**熱電子**は**電界**に誘導されて、プラズマ生成領域に拡散する

・空間的に広がりのある**プラズマ生成領域**で、原料ガスと衝突して CH_3 ラジカル及び原子状Hを発生する。

・ CH_3 ラジカルはダイヤモンド形成の主たる前駆体として、基板表面に化学吸着する。

原子状Hが入射し、水素成分及び結合の弱い炭素成分を抜き取ることにより、正四面体構造(ダイヤモンド構造)のC-C結合体が効率良く成長する。



ラジカル生成領域は、空間的に広いプラズマ発生領域である(広い領域)。
→成長速度が早い、大面積化容易、という長所がある。

解決策候補(案)

炭化タンタル被覆の熱フィラメント兼用VHFプラズマ電極を用いたダイヤモンド合成装置

- (1) 特開2023-155498(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置
 - (2) 特開2023-160934(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置
 - (3) 特開2023-168450(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置
- 参考／特開2023-168473(村田正義)／高周波プラズマCVD装置

特徴＝熱フィラメントで発生する熱電子とプラズマで発生する電子の相乗作用効果でダイヤモンドの高品質化・合成速度の高速化・大面積化を実現可能

【特徴】

(1) 熱電子発生兼用のプラズマ発生電極を採用

(2) 輻射加熱兼用プラズマ発生電極は、リチャードソン・ダッシュユマンの式に従って、熱電子を発生する。輻射加熱兼用プラズマ発生電極2で発生した熱電子は、一般的なプラズマ生成空間における α 作用(電子が気体分子と衝突して電離させ、新たな電子を発生させる作用)、 β 作用(イオンが気体分子と衝突し、電子を発生させる作用)及び γ 作用(陰極に、正イオンが衝突して電子を放出させる作用)で生成される電子と同様に、気体分子の電離作用及び解離作用を有する。

炭化タンタル被覆の熱フィラメント兼用VHFプラズマ電極を用いたダイヤモンド合成装置

- (1)特開2023-155498(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置
 - (2)特開2023-160934(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置
 - (3)特開2023-168450(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置
- 参考／特開2023-168473(村田正義)／高周波プラズマCVD装置

【特徴】続

(3)プラズマは輻射加熱兼用プラズマ発生電極に印加された高周波電源の高周波電力が形成する空間電界により生成されるが、熱電子の存在(エジソン効果)により、一般的なプラズマ生成条件に比べて、高周波プラズマが容易に生成される。

一般的なプラズマ生成では、パッシュェンの法則(放電開始電圧 V_s は、圧力 p と電極間の距離 d の積: $pd=1\sim 10\text{Pa}\cdot\text{m}$ 程度に極小値を取る)に依存し、高圧条件下でのグロー放電の生成は困難である。

エジソン効果及び超高周波電界印加効果(電界の方向が超短時間で正方向と負方向に変化することから、電子が空間領域に補足され電子密度が高くなる効果)により高圧条件でのプラズマ生成が可能となる。

その結果、電極間の距離 d が、例えば、5mm～10mmで、例えば、数kPa～略10kPaにおいて、超高周波グロー放電プラズマの生成が可能である。

炭化タンタル被覆の熱フィラメント兼用VHFプラズマ電極を用いたダイヤモンド合成装置

- (1) 特開2023-155498 (村田正義) / 高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置
 - (2) 特開2023-160934 (村田正義) / 高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置
 - (3) 特開2023-168450 (村田正義) / 高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置
- 参考 / 特開2023-168473 (村田正義) / 高周波プラズマCVD装置

【特徴】続

(4) 高周波電源の周波数がVHF帯域(30MHz~300MHz)であることから、プラズマ空間(電界発生空間)での電子補足効果があり、イオンダメージが抑制され、且つ高密度のプラズマが生成され、維持される。

イオンダメージが抑制された高密度のプラズマの発生により、気体分子の電離及び解離が効果的に促進される。

(5) プラズマが生成されると、ダイヤモンド形成での主たる前駆体である多量の CH_3 ラジカル(電氣的に中性の化学的活性種)と、多量の原子状Hが生成される。

該 CH_3 ラジカルはダイヤモンド形成の主たる前駆体として、基板表面に化学吸着し、該基板表面で表面化学的に反応し、多数のC-C結合体を形成する。基板表面に化学吸着した CH_3 ラジカル及び該 CH_3 ラジカルで形成されたC-C結合体に対し、多量の原子状Hが入射し、基板上で成長するダイヤモンド形成前駆体の中の水素成分及び結合の弱い炭素成分を抜き取ることにより、正四面体構造(ダイヤモンド構造)のC-C結合体が効率良く成長する。

(1) 特開2023-155498(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

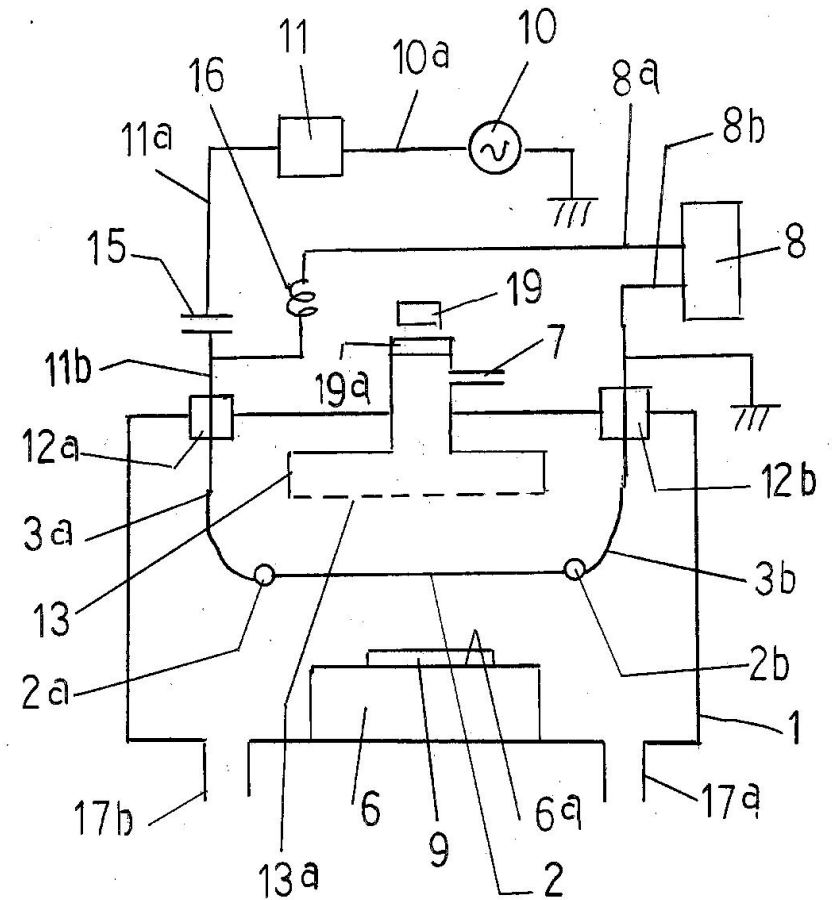
【装置構成】

2・・・基板の輻射加熱と高周波プラズマの発生を兼備する輻射加熱兼用プラズマ発生電極

8・・・高周波電力の侵入を遮断するコイルを備えた直流電源

10・・・直流電力の侵入を遮断するコンデンサーを備えた高周波電源

13a・・・原料ガス噴出孔。

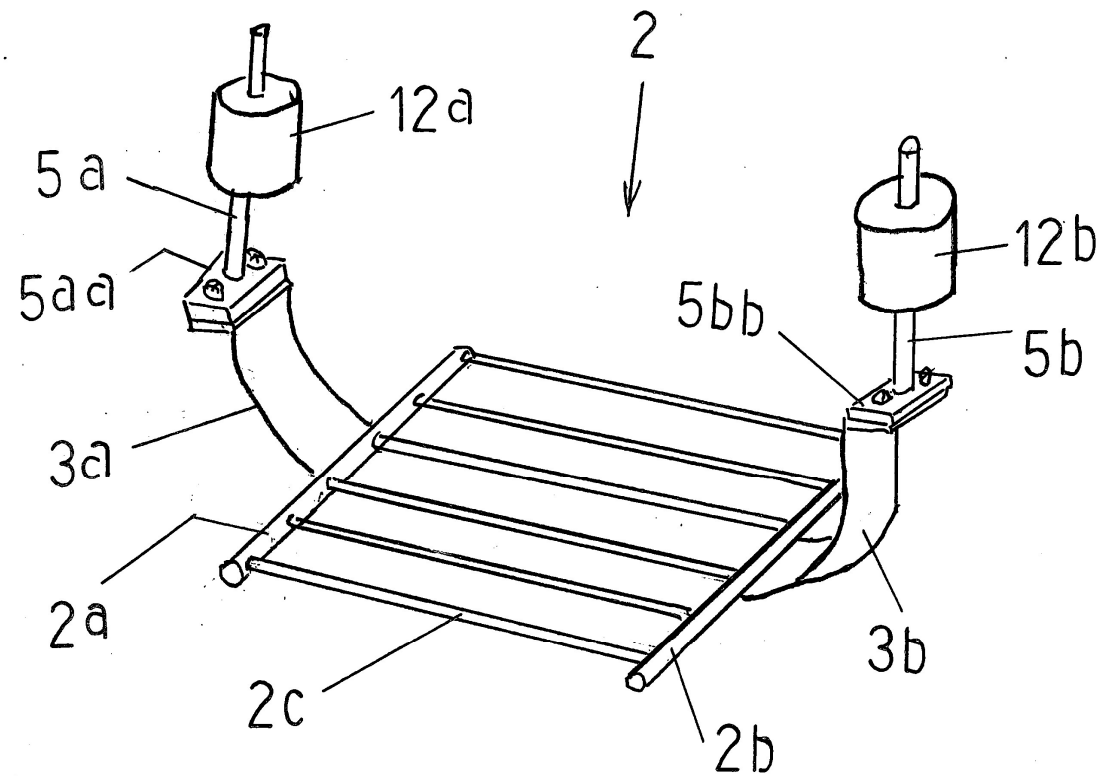


特開2023-155498(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

装置構成、実施例1

12a、12b・・・電流導入端子

2c・・・基板加熱兼用プラズマ発生電極(断面形状＝円形)

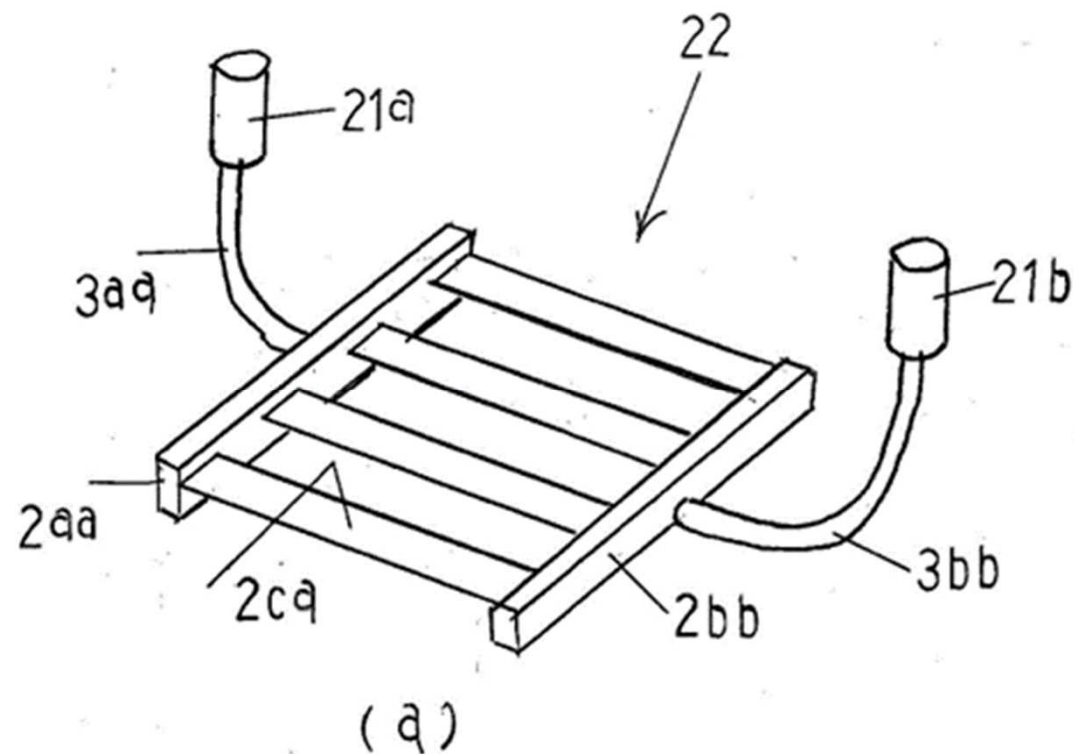


(1) 特開2023-155498(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

装置構成、実施例2

21a、21bb・・・電流導入端子

22・・・基板加熱兼用プラズマ
発生電極(断面形状＝矩形)



(1)特開2023-155498(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

【熱電子発生、VHFプラズマ発生】

2c: 電極(タンタル、タングステン)

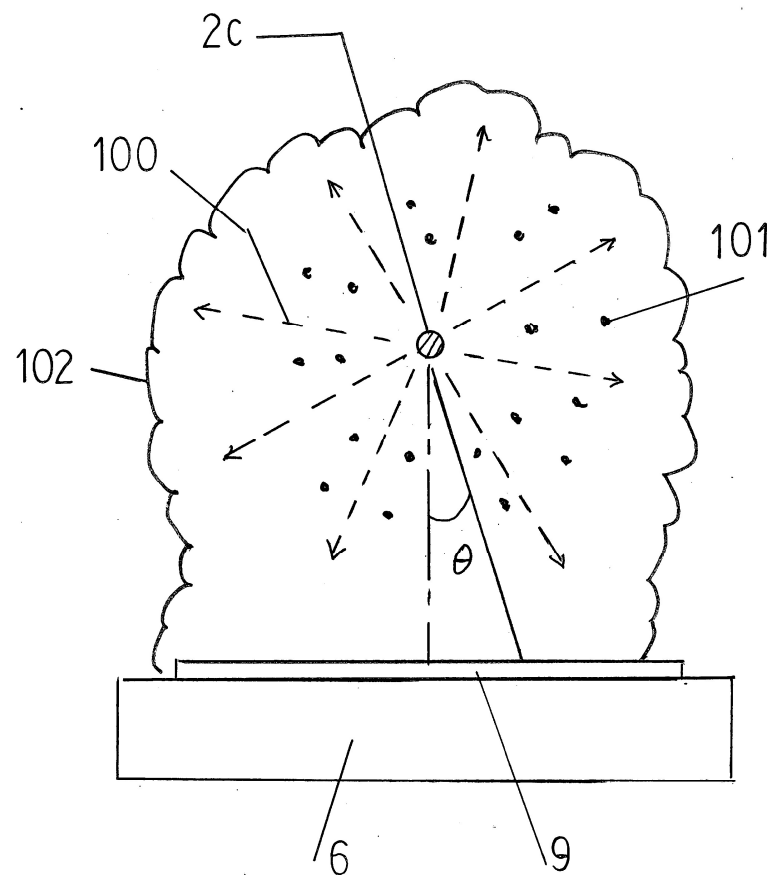
6: 基板保持台

9: 基板

100: 輻射エネルギー

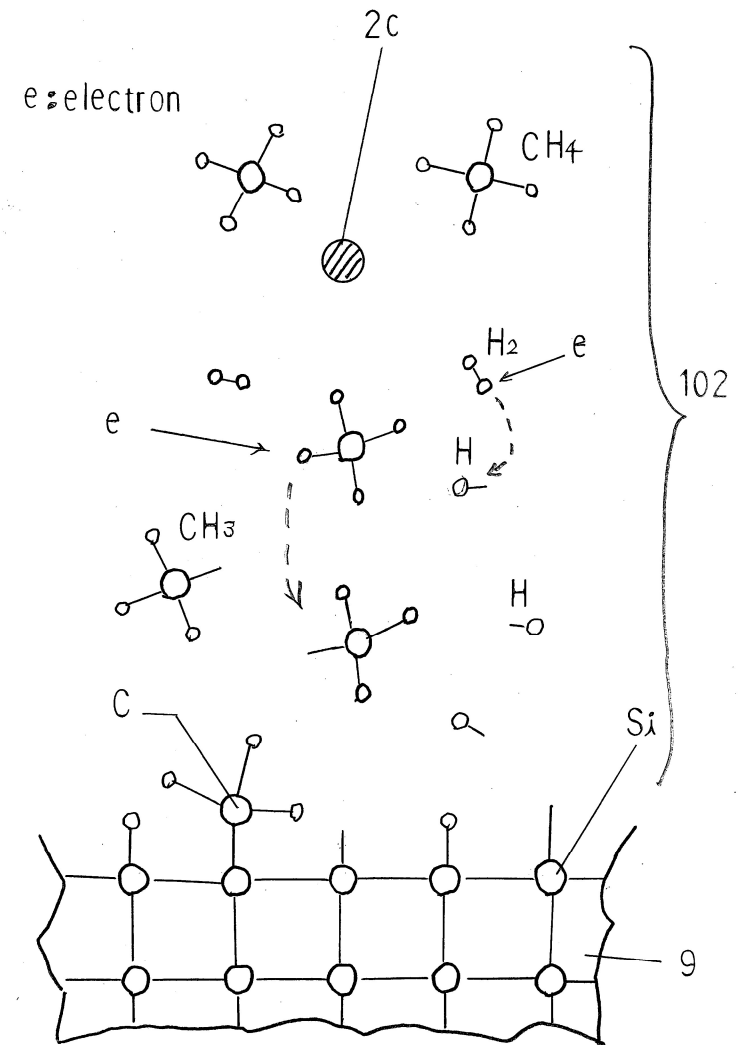
101: 熱電子

102: プラズマ



(1)特開2023-155498(村田正義)／
高周波プラズマCVDによるダイヤモンド
形成装置

熱電子とプラズマにより、原料
ガスを解離させ、CH₃ラジカ
ルと、原子状Hを発生させる



(1) 特開2023-155498(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

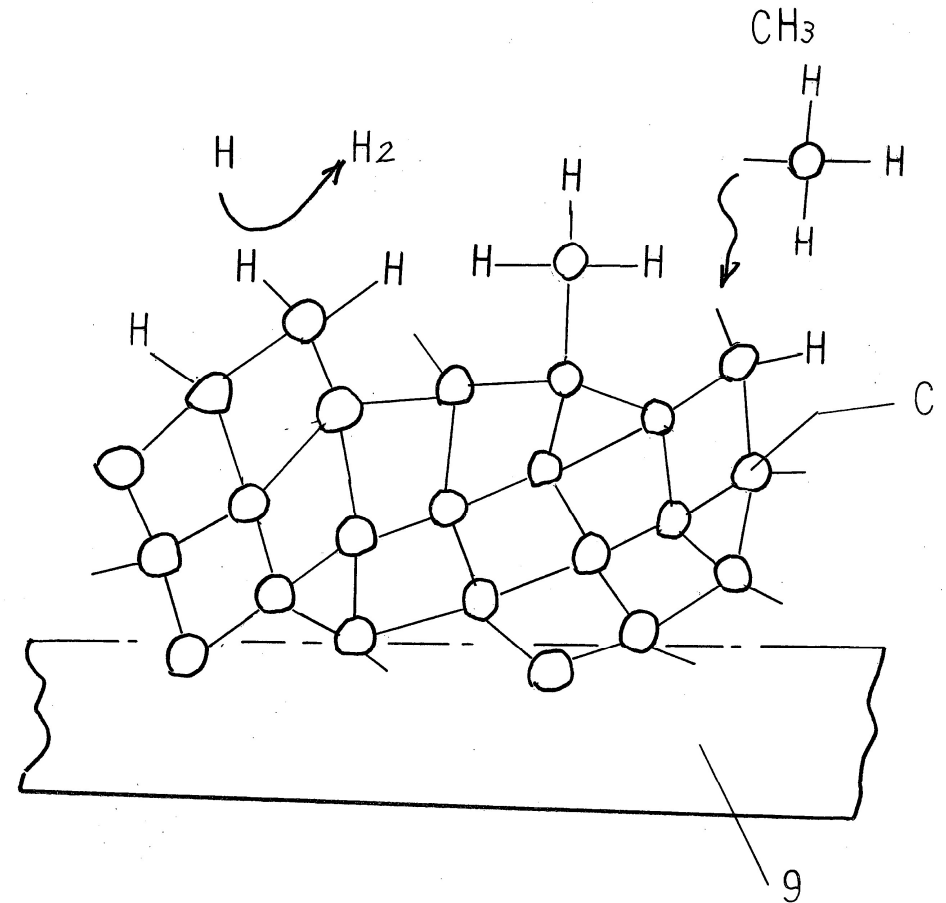
(仮説1)

CH₃ラジカルは、ダイヤモンド結晶の基となるC-C結合体を形成する。

(仮説2)

基板表面でのダイヤモンド析出において、原子状Hは、弱い結合のC-C結合体及びH成分を引き抜く作用がある。

その結果、sp²混合軌道を有する結晶はガスになって排出され、sp³混合軌道を有する結晶が形成される。



(1)特開2023-155498(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

【請求項1】

少なくともメタンガス(CH₄)と水素ガス(H₂)を含む原料ガス供給系及び排気系を備えた反応容器と、前記反応容器の内部に配置されて基板を保持する主面を有する基板保持台と、前記基板を加熱する輻射エネルギーを発生し、且つ高周波プラズマを発生する輻射加熱兼用プラズマ発生電極と、前記輻射加熱兼用プラズマ発生電極に直流電力を供給する直流電源と、前記輻射加熱兼用プラズマ発生電極にインピーダンス整合器を介して高周波電力を供給する高周波電源と、電氣的に非接地の第1の真空装置用電流導入端子と、接地された第2の真空装置用電流導入端子と、を具備した高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置であって、

前記直流電源の出力端子は前記高周波電源が発生する前記高周波電力の侵入を遮断するコイルを介して前記第1の真空装置用電流導入端子に接続され、
前記インピーダンス整合器の出力端子は前記直流電源が発生する前記直流電力の侵入を遮断するコンデンサーを介して前記第1の真空装置用電流導入端子に接続され、
前記輻射加熱兼用プラズマ発生電極は、前記第1の真空装置用電流導入端子に電氣的に接続された第1の導体棒と、前記第1の導体棒に平行に配置され、前記第2の真空装置用電流導入端子に電氣的に接続された第2の導体棒と、前記第1の導体棒と前記第2の導体棒を電氣的に接続し、且つ互いに平行に等間隔に配置されるタングステン(W)又はタンタル(Ta)又はタンタルを含む合金で製作された複数の第3の導体棒から構成され、
前記第1の導体棒、前記第2の導体棒及び前記複数の第3の導体棒は、前記基板保持台の主面に平行に配置されることを特徴とする高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置。

(2)特開2023-160934 (村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

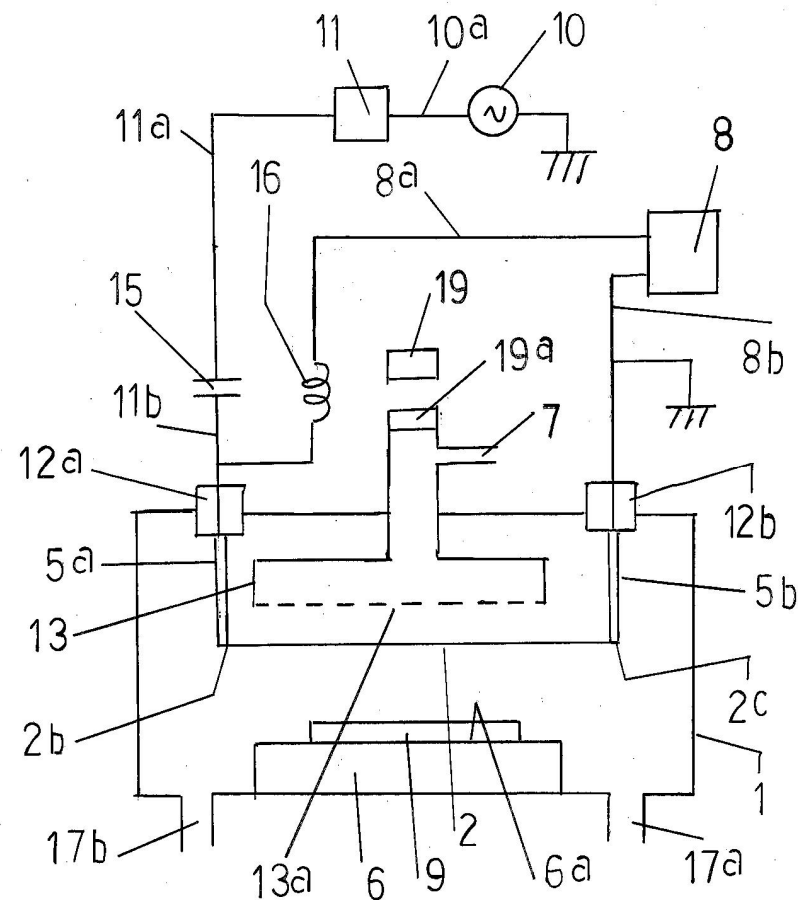
【装置構成】

2・・・基板の輻射加熱と高周波プラズマの発生を兼備する輻射加熱兼用プラズマ発生電極

8・・・高周波電力の侵入を遮断するコイルを備えた直流電源

10・・・直流電力の侵入を遮断するコンデンサーを備えた高周波電源

13a・・・原料ガス噴出孔。

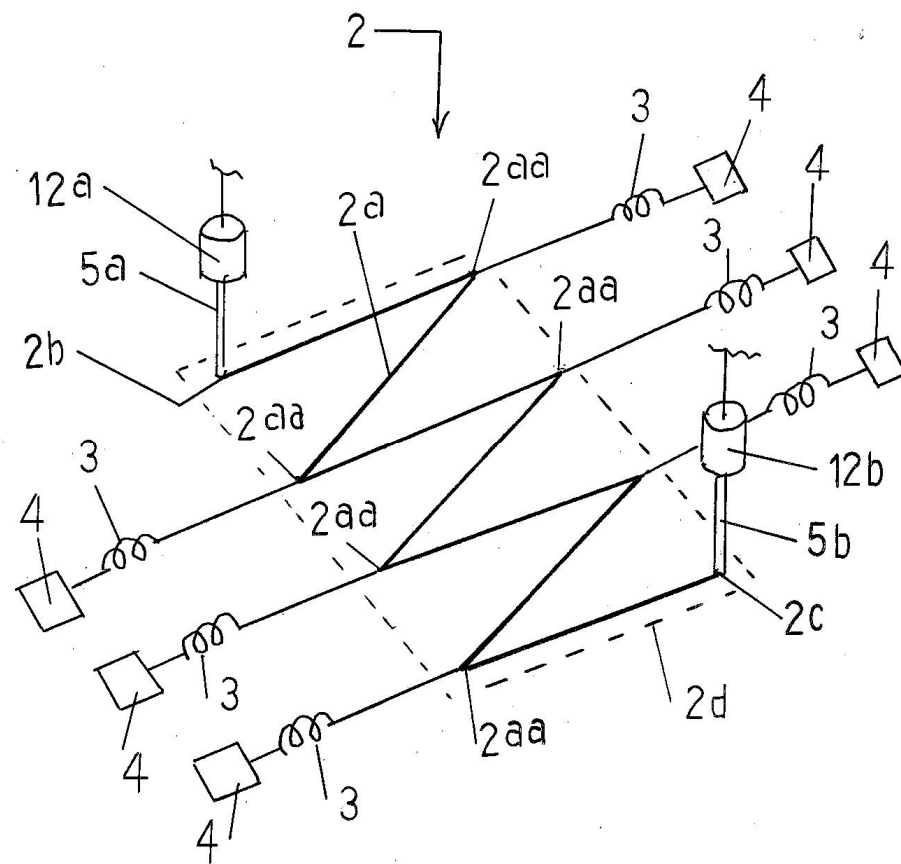


(2)特開2023-160934 (村田正義) / 高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

実施例1

12a、12b: 電流導入端子

2: 基板加熱兼用プラズマ発生電極

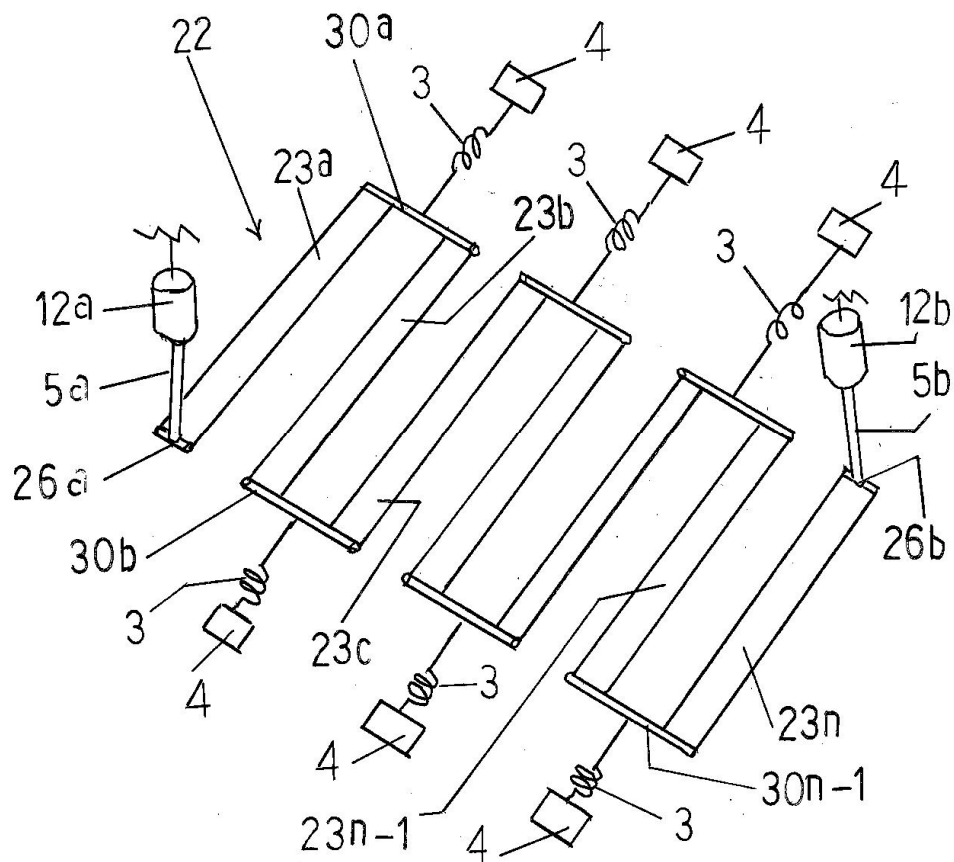


(2)特開2023-160934 (村田正義) / 高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

実施例2

12a、12b: 電流導入端子

22: 基板加熱兼用プラズマ発生電極



(2)特開2023-160934 (村田正義) / 高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

【熱電子発生、VHFプラズマ発生】

2c: 電極 (タンタル、タングステン)

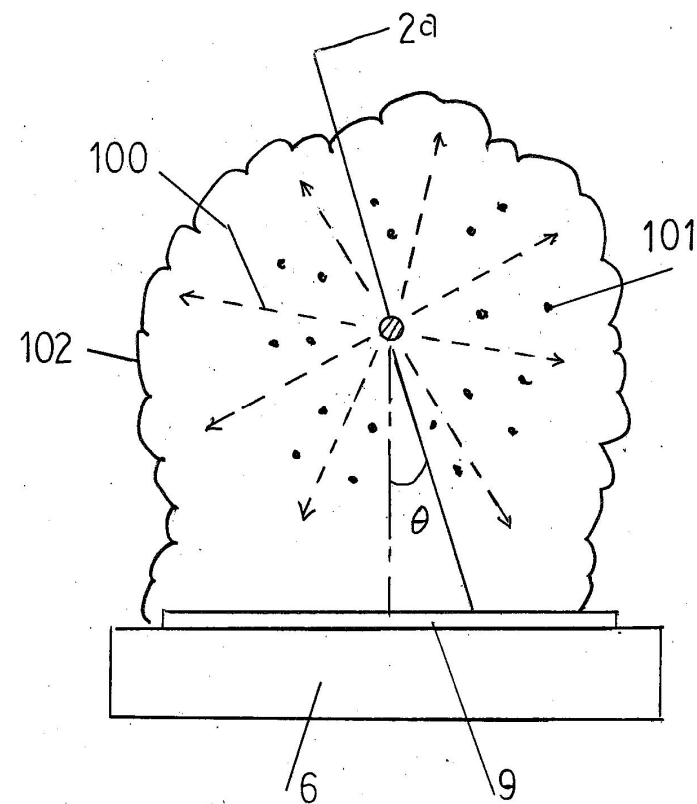
6: 基板保持台

9: 基板

100: 輻射エネルギー

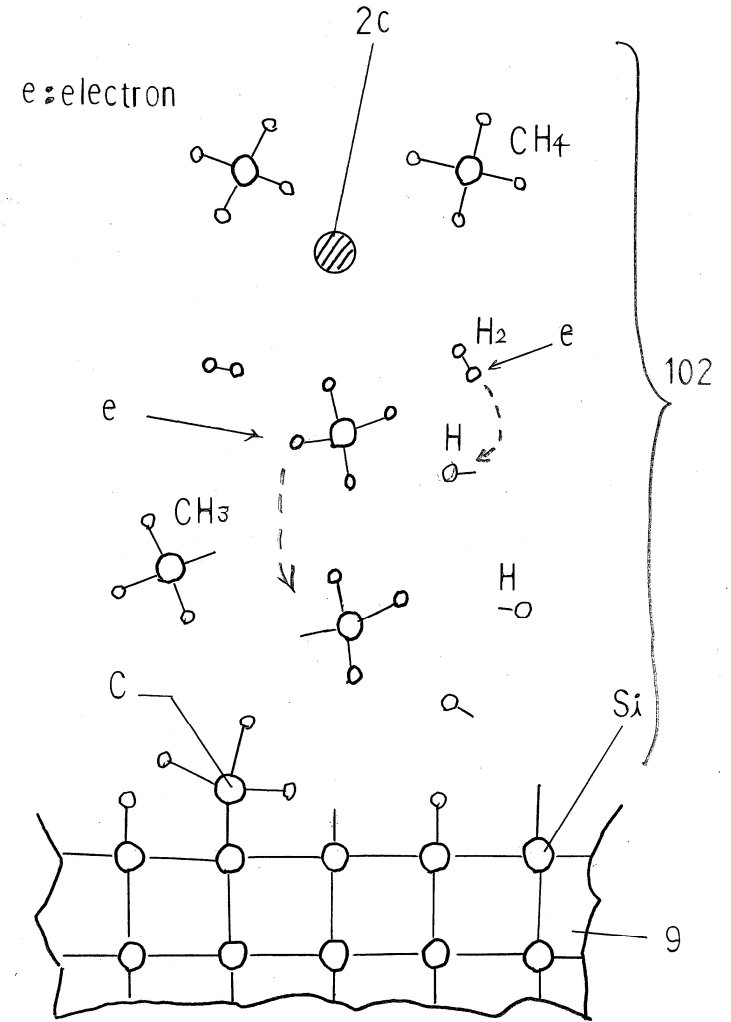
101: 熱電子

102: プラズマ



(2)特開2023-160934 (村田正義)／
高周波プラズマCVDによるダイヤモンド
形成装置

熱電子とプラズマにより、原料ガスを解離させ、CH₃ラジカルと、原子状Hを発生させる



(2)特開2023-160934 (村田正義) / 高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

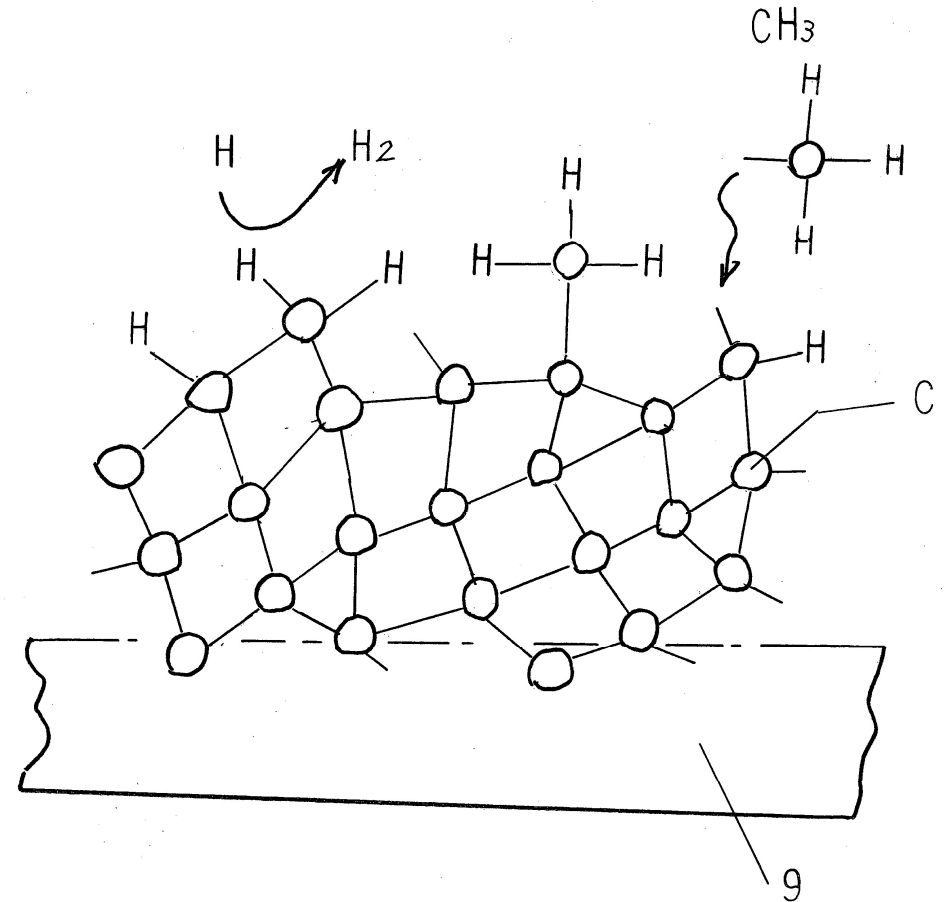
(仮説1)

CH₃ラジカルは、ダイヤモンド結晶の基となるC-C結合体を形成する。

(仮説2)

基板表面でのダイヤモンド析出において、原子状Hは、弱い結合のC-C結合体及びH成分を引き抜く作用がある。

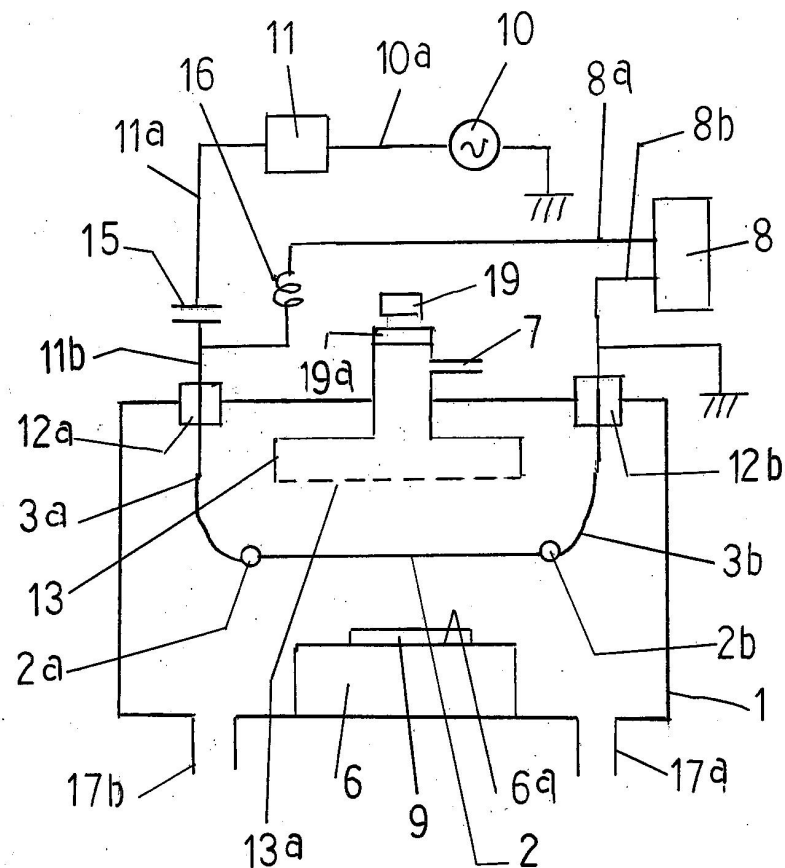
その結果、sp²混合軌道を有する結晶はガスになって排出され、sp³混合軌道を有する結晶が形成される。



(3) 特開2023-168450(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

【装置構成】

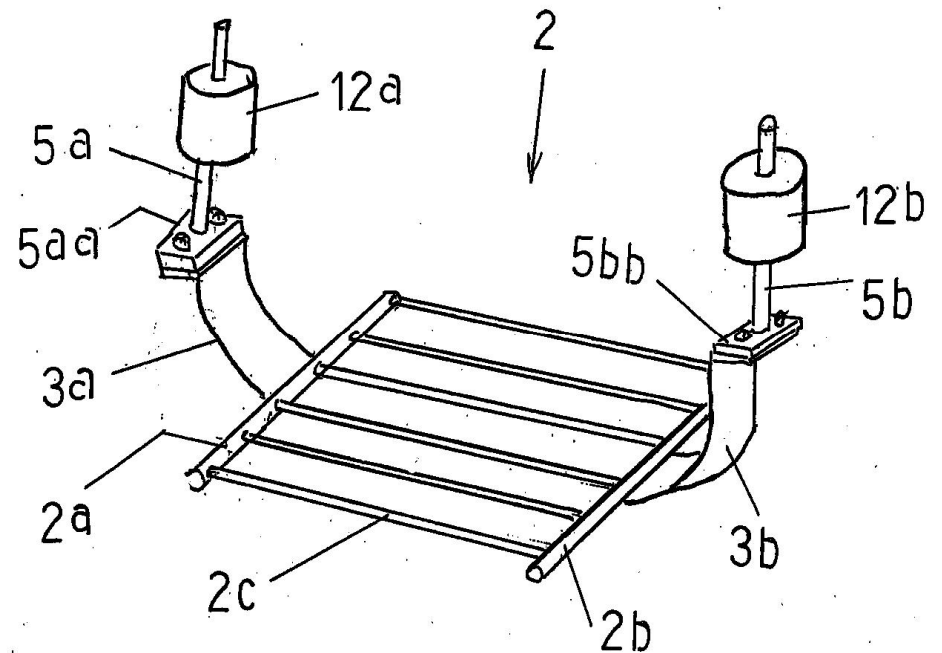
- 1・・・反応容器、
- 2・・・第1の**輻射加熱兼用プラズマ発生電極**、
- 3a、3b・・・第1及び第2の板バネ式張力付与手段、
- 7・・・原料ガス供給口、
- 8・・・**直流電源**、
- 9・・・基板、
- 10・・・**高周波電源**、
- 11・・・インピーダンス整合器、
- 13・・・原料ガス供給箱、
- 13a・・・原料ガス噴出穴、
- 15・・・コンデンサー、
- 16・・・コイル、
- 19・・・放射温度計。



(3) 特開2023-168450(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

実施例1

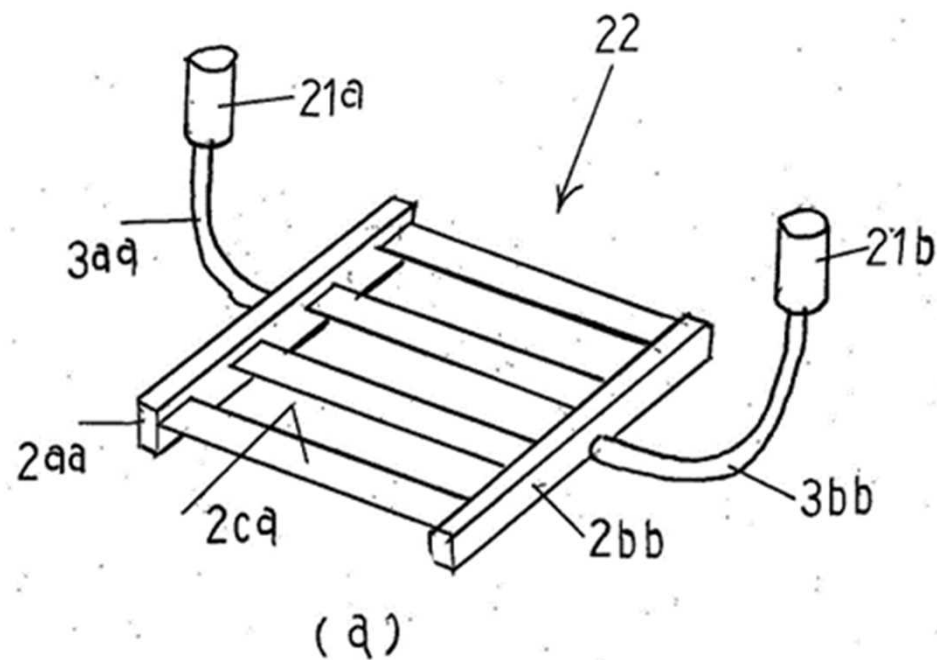
2a・・・第1の導体棒(固定部)、
2b・・・第2の導体棒(固定部)、
2c・・・複数の第3の導体棒(発熱部)、
3a、3b・・・第1及び第2の板バネ式
張力付与手段、
12a、12b・・・第1及び第2の真空
用電流導入端子。



(3)特開2023-168450(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

実施例2

22・・・第2の輻射加熱兼用プラズマ発生電極(平板型)、



(3)特開2023-168450(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

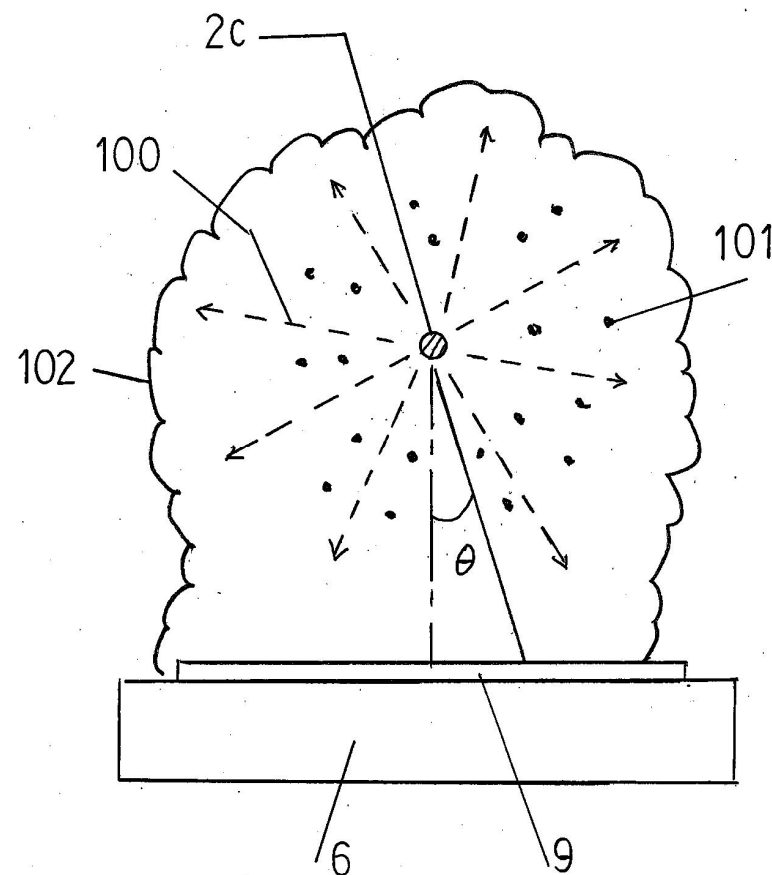
【熱電子発生、VHFプラズマ発生】

2c・・・複数の第3の導体棒(発熱部)、

100・・・輻射エネルギー(赤外線、可視光、紫外線等を含む輻射熱)

101・・・熱電子、

102・・・プラズマ。



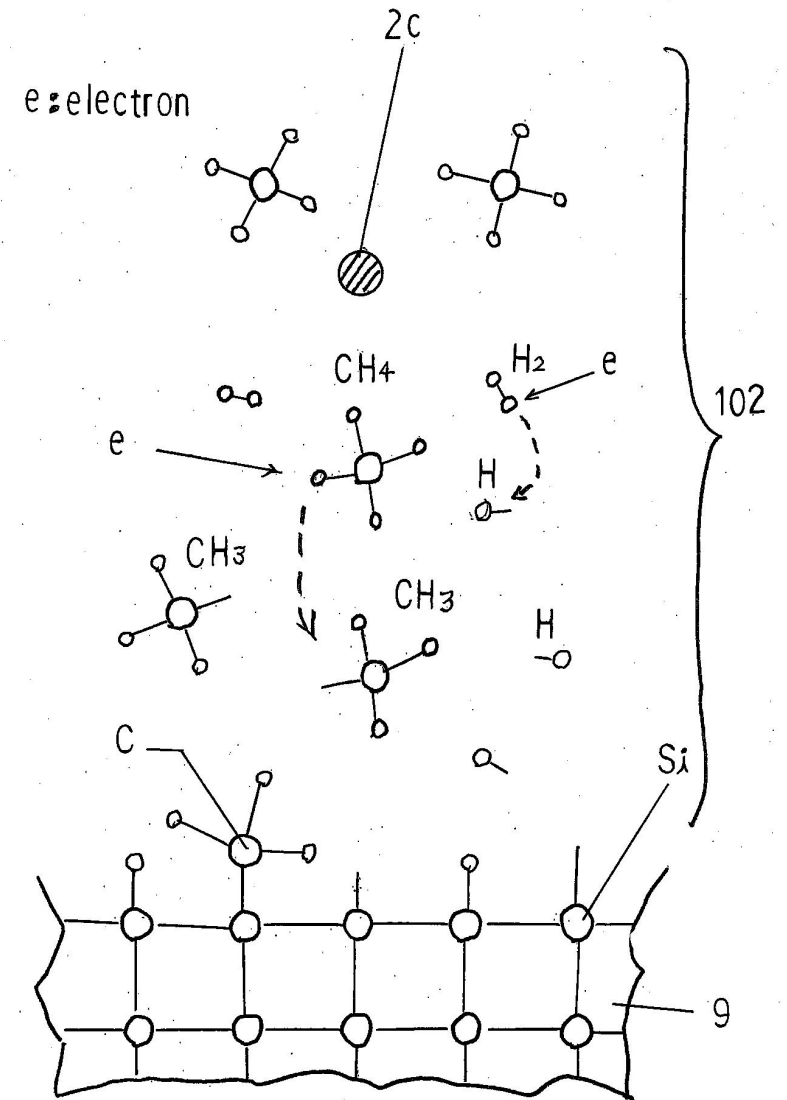
(3)特開2023-168450(村田正義)／高周波
プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

本発明の第1の実施形態に係わる高周波プラズ
マCVD装置における

原料ガス(メタン CH_4 と水素 H_2 の混合ガス)のプ
ラズマによる分解を示す原理的模式図である。

9・・・基板

2c・・・発熱部である複数の第3の導体棒(輻射
加熱兼用プラズマ発生電極)

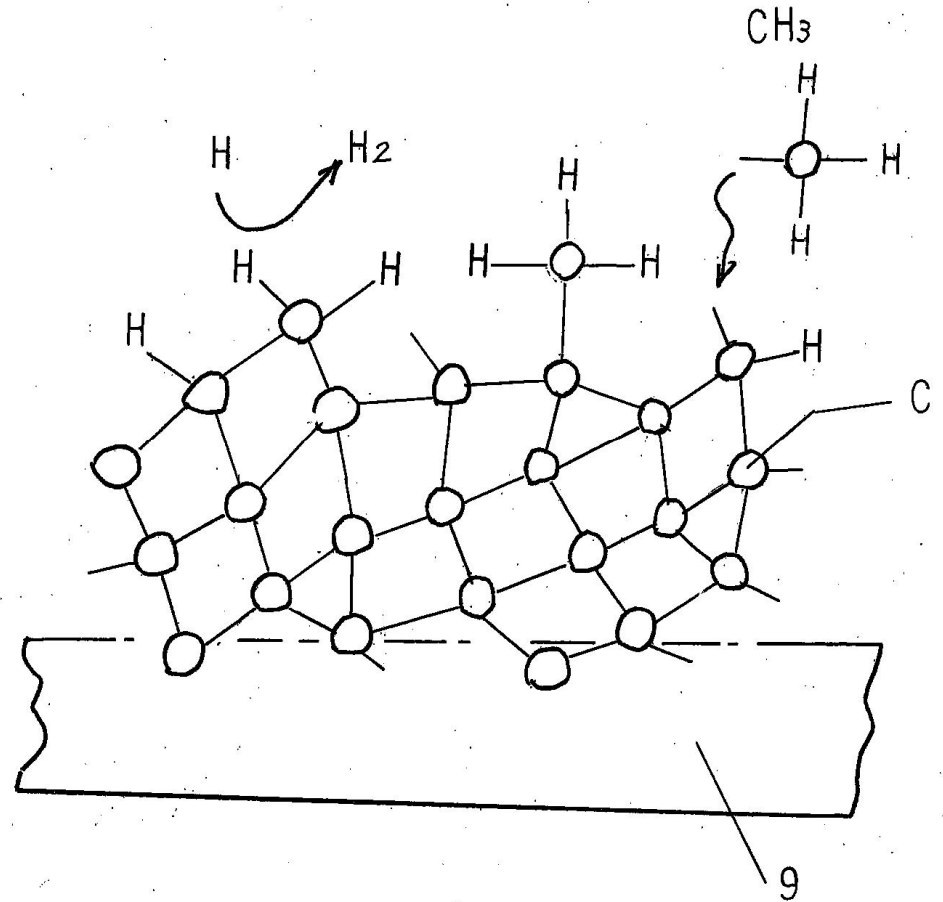


(3) 特開2023-168450(村田正義) / 高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

CH₃ラジカルはダイヤモンドの前駆体として、sp³混成軌道をとる炭素結合体（ダイヤモンド）とsp²混成軌道をとる炭素結合体（グラファイト）を形成する。

水素ラジカルHは、基板表面及び膜中なるsp³混成軌道をとる炭素結合体（ダイヤモンド）とsp²混成軌道をとる炭素結合体（グラファイト）のs成分を優先的に排除する。

その結果、ダイヤモンド結晶が形成される。



(3)特開2023-168450(村田正義)／高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置

【請求項1】

少なくとも炭素含有ガスと水素ガス(H₂)を含む原料ガス供給系及び排気系を備えた反応容器と、前記反応容器の内部に配置されて基板を保持する主面を有する基板保持台と、前記基板を加熱する輻射エネルギーを発生し、且つ高周波プラズマを発生する輻射加熱兼用プラズマ発生電極と、前記輻射加熱兼用プラズマ発生電極に直流電力を供給する直流電源と、前記輻射加熱兼用プラズマ発生電極にインピーダンス整合器を介して高周波電力を供給する高周波電源と、電氣的に非接地の第1の真空装置用電流導入端子と、接地された第2の真空装置用電流導入端子と、を具備した高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置であつて、

前記直流電源の出力端子は前記高周波電源が発生する前記高周波電力の侵入を遮断するコイルを介して前記第1の真空装置用電流導入端子に接続され、
前記インピーダンス整合器の出力端子は前記直流電源が発生する前記直流電力の侵入を遮断するコンデンサーを介して前記第1の真空装置用電流導入端子に接続され、
前記輻射加熱兼用プラズマ発生電極は、線状及び／又は棒状及び／又は板状の高融点金属材で形成された梯子型の形状を有し、前記梯子型の輻射加熱兼用プラズマ発生電極の互いに対向する一方の端部を前記第1の真空装置用電流導入端子と電氣的に接続し、他方の端部を前記第2の真空装置用電流導入端子に電氣的に接続することを特徴とする高周波プラズマCVDによるダイヤモンド形成装置。

終わり

ご精読、ありがとうございます。