

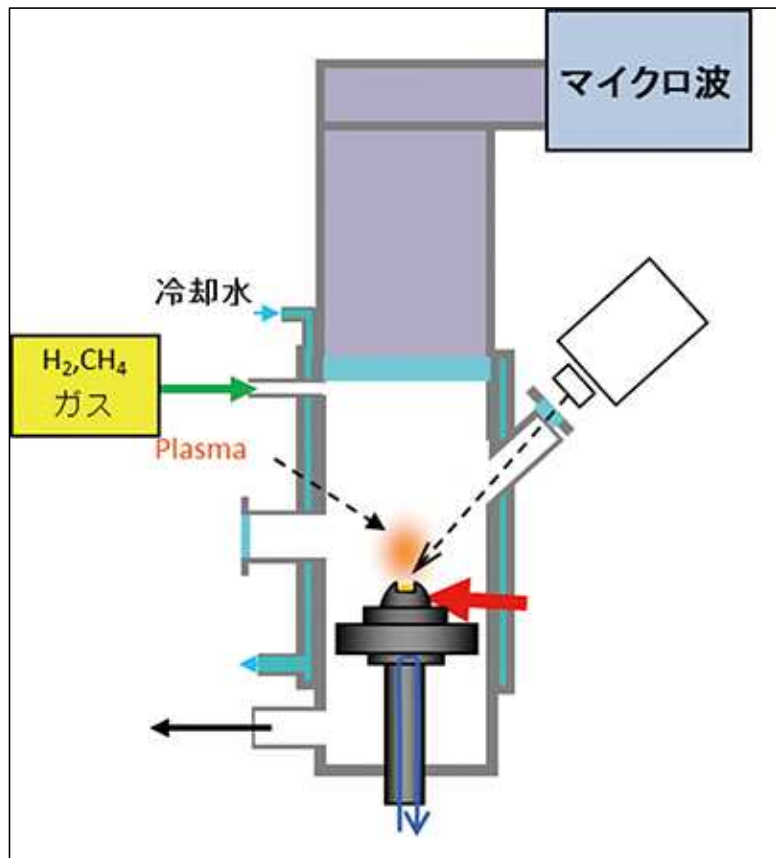
ダイヤモンド合成用マイクロ波プラズマCVD装置に関する 特許技術の動向と課題

令和6年1月25日

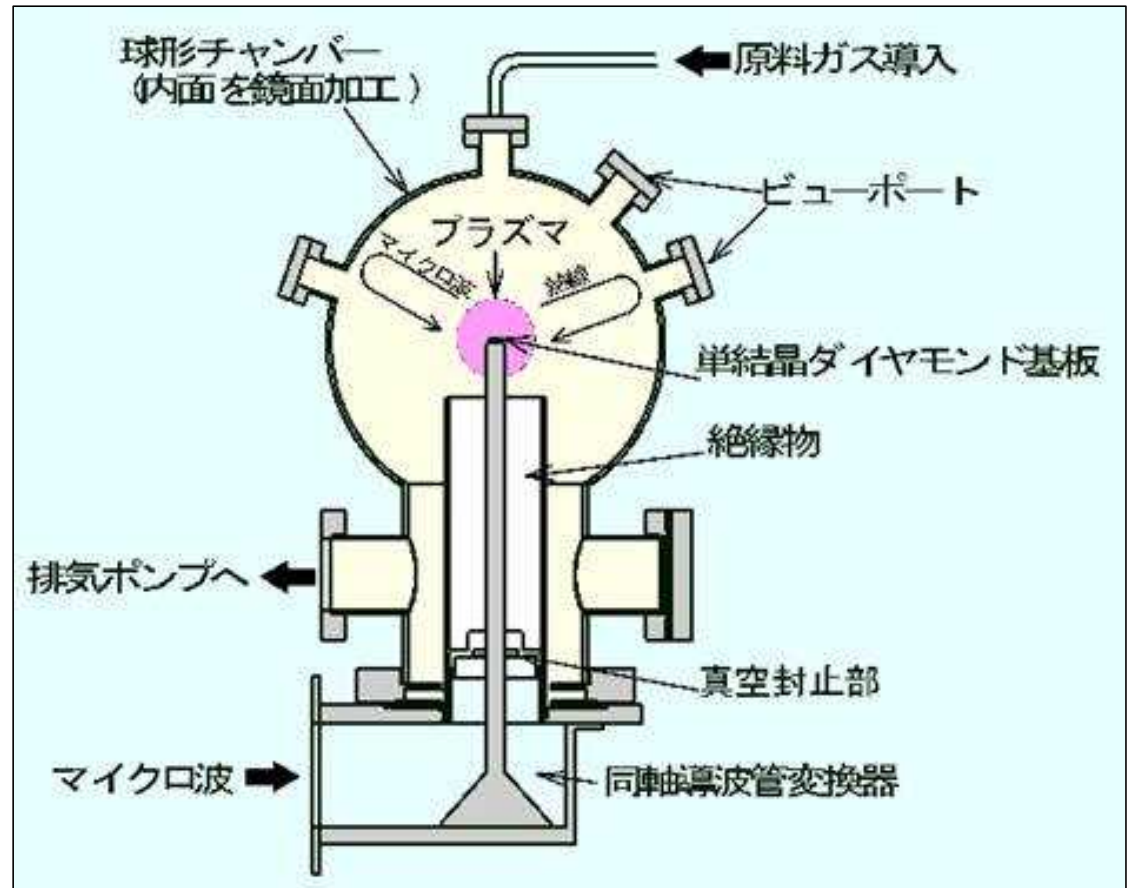
APT代表

村田正義

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

ダイヤモンド合成用マイクロ波プラズマCVD装置の特許技術動向と課題

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

・ $1 \sim 10 \mu\text{m}/\text{h}$ 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

特許事例に見るダイヤモンド合成用マイクロ波プラズマCVD装置の課題と進展

- (1) 特許4366500(産業技術総合研究所)／マイクロ波プラズマCVD装置の基板支持体: 成長速度向上
- (2) 特許4729741(産業技術総合研究所)／ダイヤモンド製造方法: ダイヤモンドの成長面の形状(モフォロジー)
- (3) 特許4792594(産業技術総合研究所)／マイクロ波プラズマ処理装置: 新規なマイクロ波プラズマ処理装置
- (4) 特許5071927(産業技術総合研究所)／マイクロ波プラズマ処理装置: 扁平で均一な形状のプラズマを形成
- (5) 特許4341457(住友電気工業)／マイクロ波プラズマCVD装置およびダイヤモンド膜を成長する方法: 固体ドーパント源
- (6) 特許4953153(住友電気工業)／マイクロ波プラズマCVD装置: 同軸管型(同軸ケーブル型)
- (7) 特許5142074(住友電気工業)／マイクロ波プラズマCVD装置: 同軸管型(同軸ケーブル型)
- (8) 特許4649153(アリオス)／ダイヤモンド合成用CVD装置: 基板近傍のみにプラズマ発生
- (9) 特許6709491(金沢大学、アリオス)／プラズマCVD装置及びダイヤモンドの成長方法: ダイヤモンドのさらなる高速成長
- (10) 特許7304280(アリオス)／ダイヤモンド合成用CVD装置: 大面積・高速・均一のダイヤモンド合成

(1) 特許4366500(産業技術総合研究所)
マイクロ波プラズマCVD装置の基板支持体

【発明が解決しようとする課題】

マイクロ波プラズマCVD装置は、生産性の向上のため、**高速な成長**が望まれているが、従来においては十分な成長速度が得られていなかった。

マイクロ波プラズマCVD装置において、ダイヤモンドを高速に成長させるためには、基板直上のプラズマ密度を増大させることが一つの方法として考えられる。単純には、マイクロ波電力を増大すればプラズマ密度が増大するので、ある程度高速化は可能である。

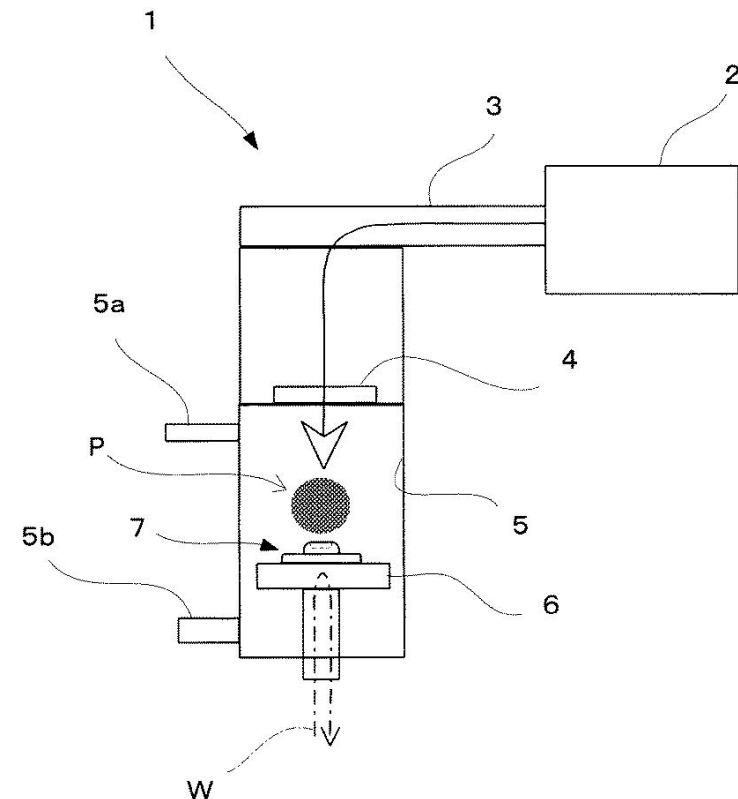
しかしながら、むやみに**マイクロ波電力を増大させても**、マイクロ波の入口近傍のプラズマ密度を増大させることになり、目的とする**基板上の密度を効率的に増大させることにはならない**。

本発明は、マイクロ波プラズマCVD装置を用いて、ダイヤモンドを高速で成長させることができる手段を提供することを目的とする。

(1)特許4366500(産業技術総合研究所) マイクロ波プラズマCVD装置の基板支持体

マイクロ波プラズマCVD装置1は、マイクロ波電源2、マイクロ波を伝搬させる導波管3、マイクロ波導入石英窓4、空洞共振器型の反応容器5、内部に冷却水Wが通っているステージ6、ステージ6上に載置される**基板支持体7**とを備えている。

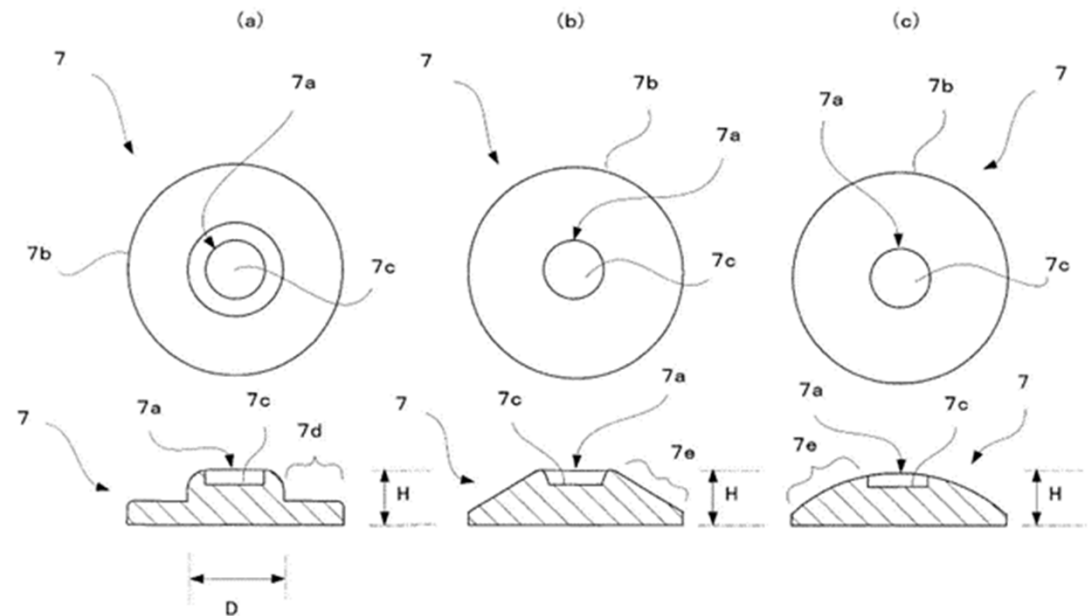
基板支持体7に支持される基板としては、ダイヤモンド基板、単結晶Si基板、c-BN基板(立方晶窒化ホウ素)、Pt基板、Ir基板など、公知の基板を使用することができる。



(1)特許4366500(産業技術総合研究所)
マイクロ波プラズマCVD装置の基板支持体

右図(a)に示す形態では、水平面から隆起している部分の**外径(D)**は、前記マイクロ波プラズマCVD装置によって発生するマイクロ波の自由空間波長を λ とした場合に、 **$\lambda/2$ 以下**であることが好ましい。

それは、外径(D)が $\lambda/2$ より大きいと、プラズマ集中による成長速度の増加が少なくなるからである。

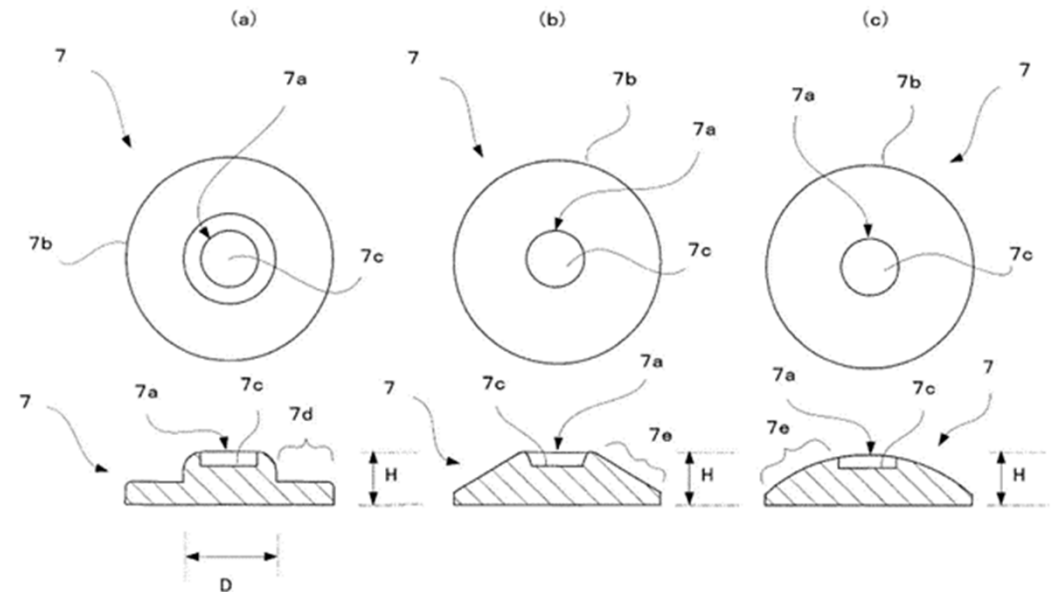


(1) 特許4366500(産業技術総合研究所)
マイクロ波プラズマCVD装置の基板支持体

【請求項1】

マイクロ波プラズマCVD装置の反応容器内に配置される基板支持体であって、

基板を載置する載置部を該基板支持体の外周縁部から離隔した位置に有すると共に、前記載置部が該基板支持体の外周縁部と滑らかな傾斜面を介して連続して前記外周縁部に対して隆起した形状をなしており、前記載置部の基板を載置する面の高さが前記外周縁部の高さよりも高くなっていることを特徴とする基板支持体。



(2)特許4729741(産業技術総合研究所) ダイヤモンド製造方法

【背景技術】

気相合成法のうちで有望な方法として、減圧雰囲気下において、水素およびメタンガスを流してマイクロ波放電で形成したプラズマを利用してダイヤモンド結晶の成長を行う、マイクロ波プラズマCVD法が知られている。

成長速度を向上するための研究例はあるものの、ダイヤモンドを成長させる際の、成長面の形状の制御については、その具体的な方法が提示されていない。

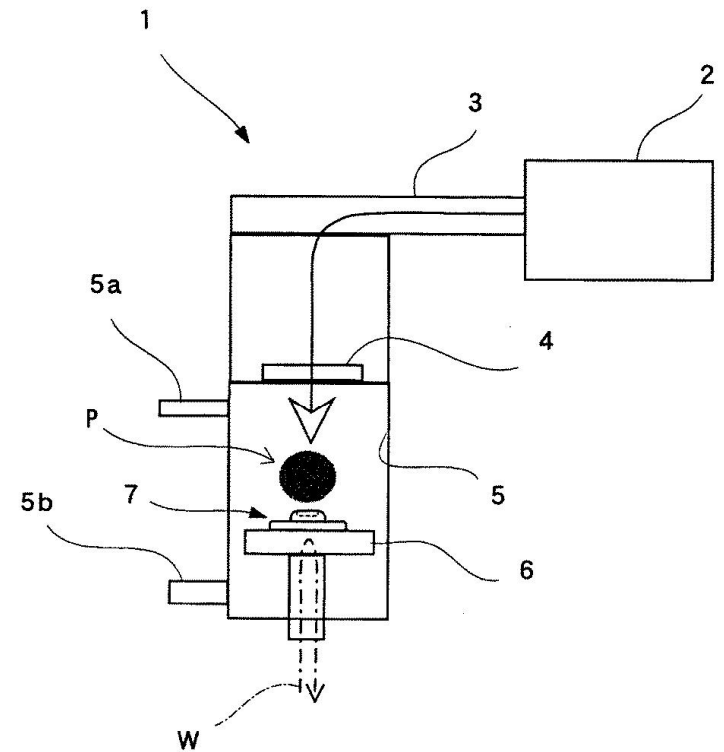
【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、マイクロ波プラズマCVD法によってダイヤモンド単結晶を成長させる際に、ダイヤモンドの成長面の形状(モフォロジー)を簡単に制御できる方法を提供することである。

(2)特許4729741(産業技術総合研究所) ダイヤモンド製造方法

本発明では、ダイヤモンドの製造方法として、マイクロ波プラズマCVD法によって、ダイヤモンド基板上にダイヤモンド結晶を成長させる方法を採用する。

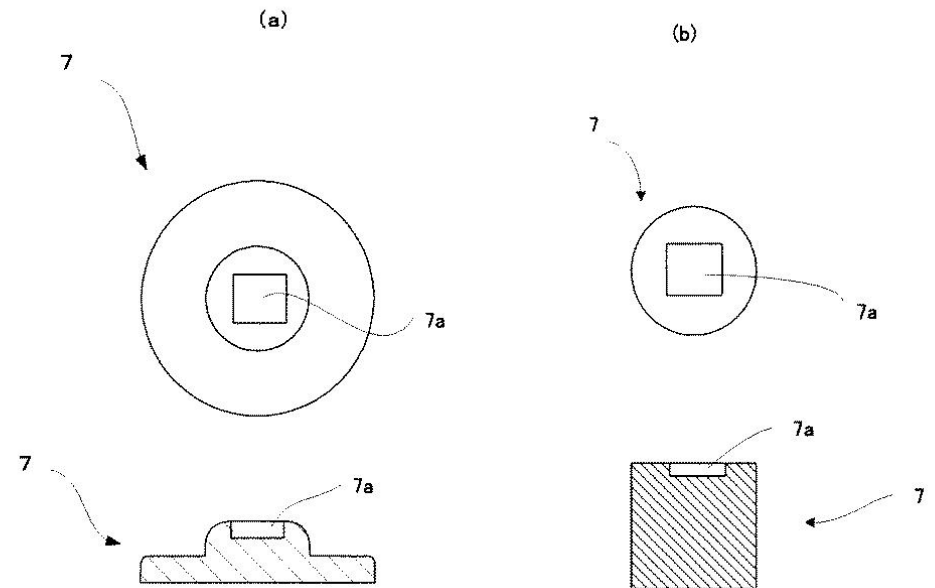
右図に、マイクロ波プラズマCVD装置の一例の概略図を示す。



(2)特許4729741(産業技術総合研究所) ダイヤモンド製造方法

右図は、基板支持体の一例の概略を示す図面である。

これらの支持体において、基板載置部7aが凹部によって形成されていればよい。更に、図3に示すように、基材載置部7aが形成された載置部用部材7bと外周縁部用部材7cとが分離した構造の基板支持体7であっても良い。



(2)特許4729741(産業技術総合研究所) ダイヤモンド製造方法

【請求項1】

マイクロ波プラズマCVD法によって、ダイヤモンド基板上にダイヤモンド結晶を成長させる方法において、
CVD装置内に設置する基板支持体として、**基板載置部が凹部によって形成されている支持体**を用い、
ダイヤモンド基板表面がダイヤモンドの主な成長方向に垂直となるように、該ダイヤモンド基板を該基板載置部に載置し、ダイヤモンド基板の中央部のダイヤモンド成長速度と比較して成長速度を向上させる部分については該基板側面と基板載置部の内壁面との間隔を0.5mm以上とし、ダイヤモンド基板の中央部の成長速度と同一又はそれ以下の成長速度とする部分については該基板側面と基板載置部の内壁面との間隔を0.5mm未満とすることによって、ダイヤモンドの成長面の形状を制御するダイヤモンド製造方法。

(3)特許4792594(産業技術総合研究所) マイクロ波プラズマ処理装置

【背景技術】

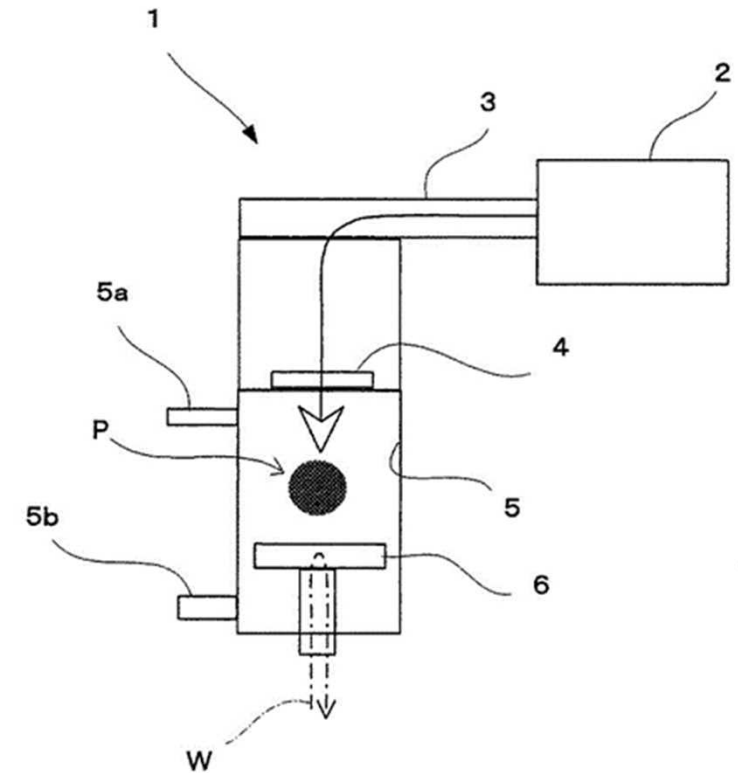
マイクロ波プラズマを使用したCVDによるダイヤモンド成長装置が知られている。

例えば、右図の構成からなる装置がある。

この装置1は、マイクロ波源2、マイクロ波を伝搬させる導波管3、マイクロ波導入誘電体窓4、空洞共振器型の真空室5、内部に冷却水Wが通っているステージ6を備えている。

【発明が解決しようとする課題】

本発明の主な目的は、プラズマの発生位置の制御が容易であり、被処理物上の任意の位置に均一性が良好で高い強度を有するプラズマを発生させることができる新規なマイクロ波プラズマ処理装置を提供することである。



(3)特許4792594(産業技術総合研究所) マイクロ波プラズマ処理装置

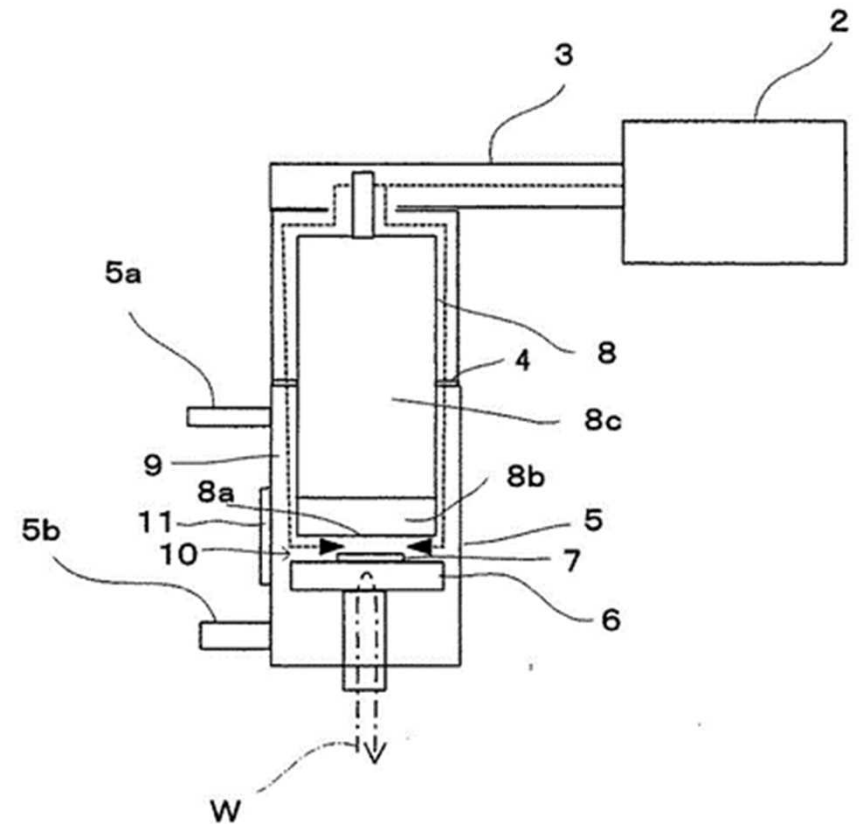
マイクロ波プラズマ処理装置の真空室内に該真空室と同軸状に導体を設置し、この導体の一端面を被処理物の支持体の近傍に位置させることにより、真空室の内面と該導体の外周面との空隙部がマイクロ波の導波路となり、この導波路を通過したマイクロ波が該導体の端面と支持体との間に形成される狭い空間部分に導入され、**一様且つ平坦な電界強度分布を得ることができ**、均一で高密度のプラズマを形成することが可能となることを見出した。

(3)特許4792594(産業技術総合研究所) マイクロ波プラズマ処理装置

マイクロ波プラズマを発生させる真空室5は円筒状であり、その内部に該真空室5と同軸状に円柱形の導体8が設置されている。マイクロ波源2から発せられたマイクロ波は、導波管3を伝搬し、誘電体窓4を通過して、真空室5に導入される。

真空室5にマイクロ波を導入する手段として、マイクロ波源2とマイクロ波を伝搬させる導波管3を備えている。マイクロ波源2で発生したマイクロ波は、図2に矢印で示すようにして、導波管3を伝搬し、誘電体窓4を通過して真空室5に導入される。

誘電体窓4は、通常、石英等の誘電体によって形成される。



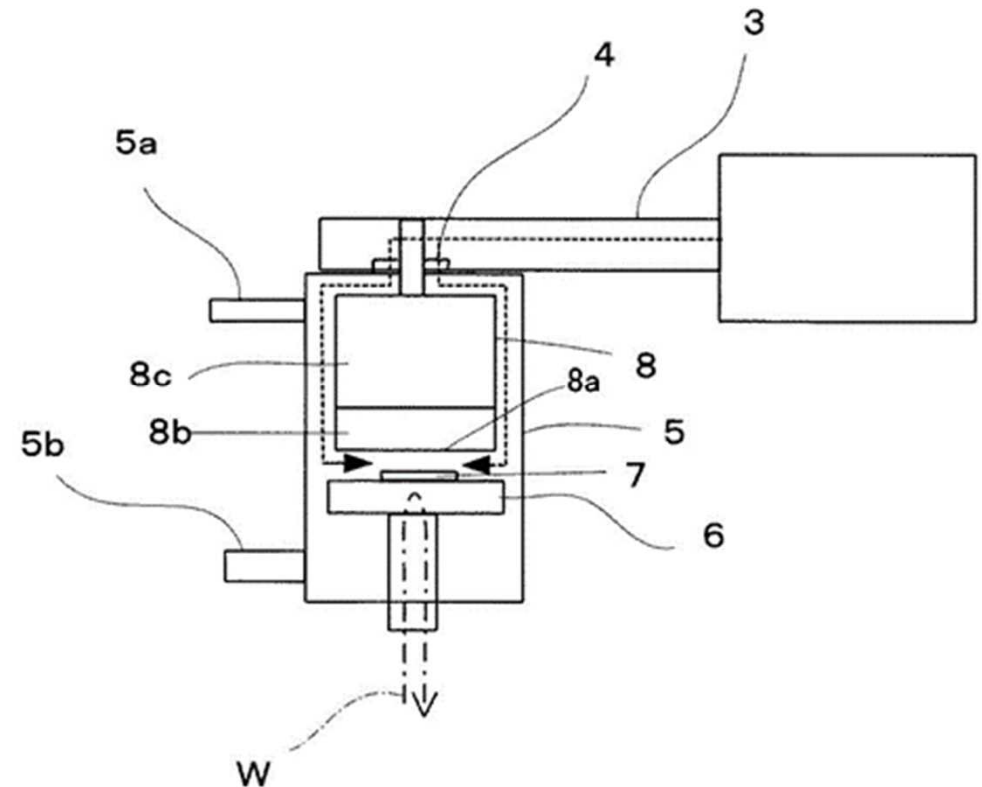
(3)特許4792594(産業技術総合研究所) マイクロ波プラズマ処理装置

応用例

本発明のマイクロ波プラズマ処理装置のその他の実施態様を示す部分的な概略構成図である。

右図の装置では、誘電体窓4は、導波管3と真空室5との接続部分に形成されている。

このように、本発明の装置では、マイクロ波は、導体の端面8aと被処理物の支持体7によって形成される空間部分に強制的に導入され、この部分でプラズマが発生するので、誘電体窓4の位置は任意に設置できる。



(3)特許4792594(産業技術総合研究所)
マイクロ波プラズマ処理装置

【請求項1】

マイクロ波プラズマを発生させる円筒状の真空室と、
該真空室内にマイクロ波エネルギーを導入する手段と、
該真空室内に設置された被処理物用支持体と、
該真空室内に同軸状に設置された導体とを含み、
該導体は、一端面が被処理物用支持体の近傍に位置するように設置され、該支持体側に位置する導体の端部用部材が交換可能であり、
導体の支持体側の端面が平面又は湾曲した凹面であり、
被処理物用支持体と導体の該支持体側の端面との間隔が、マイクロ波の自由空間波長を λ とした場合に $\lambda/2$ 以下であるマイクロ波プラズマ処理装置。

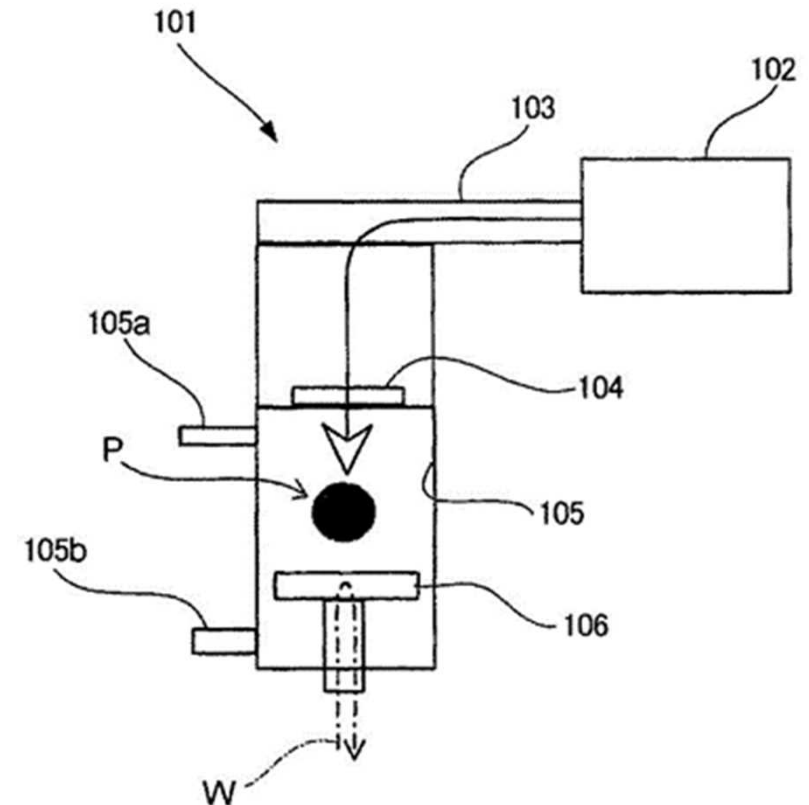
(4)特許5071927(産業技術総合研究所) マイクロ波プラズマ処理装置

【背景技術】

公知のマイクロ波プラズマCVD装置の一例は、マイクロ波源102、導波管103、マイクロ波導入誘電体窓104、空洞共振器型の真空室105、内部に冷却水Wが通っているステージ106、ガス原料導入口105aおよび排気口105bを備えている。

このマイクロ波プラズマCVD装置101では、真空室105内に、メタン(CH_4)ガス等の炭化水素系ガスやアルコール系ガス等の炭素源ガスの他に、水素(H_2)ガスやヘリウム(He)ガス、アルゴン(Ar)ガス等の不活性ガスなどを原料ガスとしてガス原料導入口105aから供給し、導波管103から伝搬されるマイクロ波によってプラズマPを発生させる。

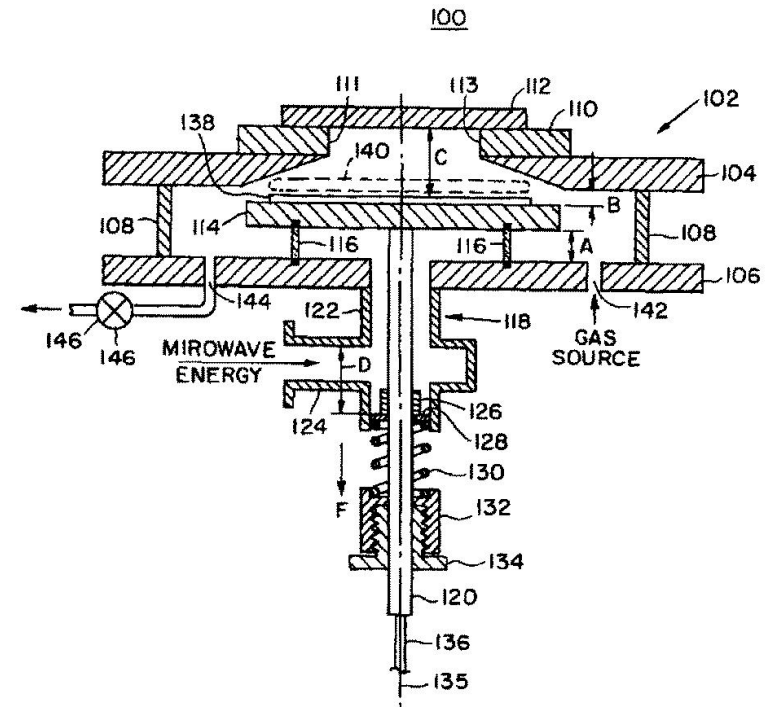
発生したプラズマPによって原料ガスが化学反応し、ステージ106上に配設された基板表面にダイヤモンドを成長させる。



(4) 特許5071927(産業技術総合研究所) マイクロ波プラズマ処理装置

【背景技術】

[特許第3483147](#)には、ステージを兼ねた電極板114上にプラズマ140を形成することができるマイクロ波プラズマ反応器が開示されている。

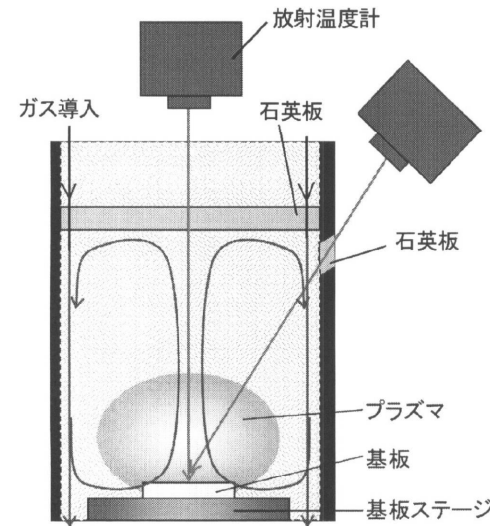


(4)特許5071927(産業技術総合研究所) マイクロ波プラズマ処理装置

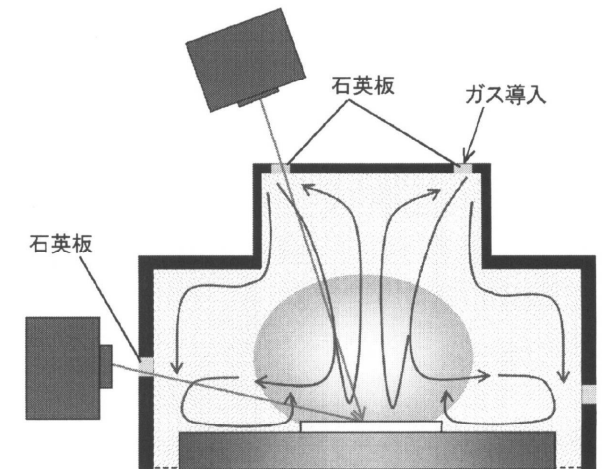
従来装置の問題

また、比較的広い空間を有する装置では、原料ガスの環状の流れが発生し、ガスの流れも複雑になり、乱流も発生しやすく、

発生する**プラズマの均一性**を実現することが難しい。



(a)



(b)

(4)特許5071927(産業技術総合研究所) マイクロ波プラズマ処理装置

【発明が解決しようとする課題】

発生するプラズマを有効利用し、基板上のできるだけ広い範囲にダイヤモンドを均一に成長させるには、基板表面に近傍に扁平なプラズマを発生させることが望ましい。

しかし、従来装置では、球状または半球状のプラズマを形成することはできるが、**扁平なプラズマを形成することはできない。**

本発明は、上記した問題を解決するために成されたものであり、

扁平で均一な形状のプラズマを形成することができ、原料ガスの流れを一様に保持することができ、且つ、プラズマ近傍に配置された基板表面の観察が容易なマイクロ波プラズマ処理装置を提供することを目的とする。

(4)特許5071927(産業技術総合研究所) マイクロ波プラズマ処理装置

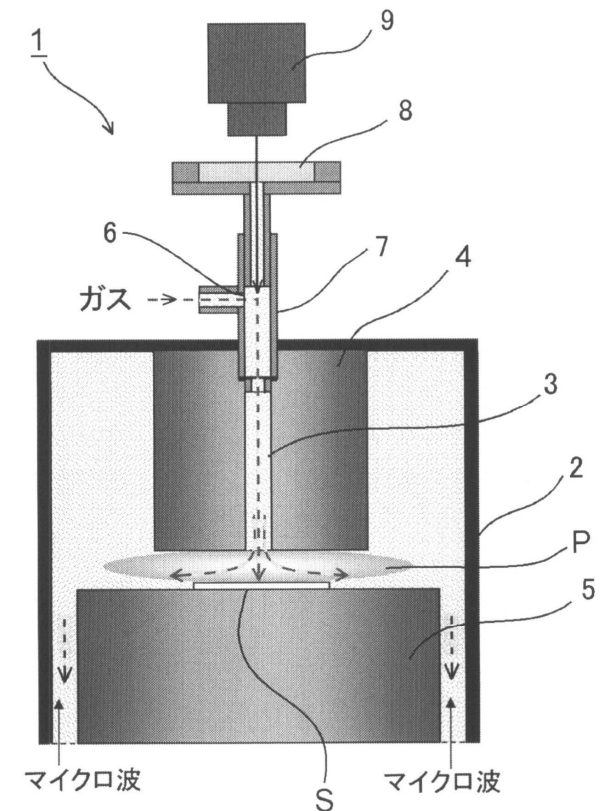
第1の実施例

本マイクロ波プラズマ処理装置(以下、単に処理装置とも記す)1は、真空室2と、真空室2内側の上壁面に固定され、貫通孔3を有するアンテナ4と、アンテナ4に対向して配置されたステージ5と、一端がアンテナ4の貫通孔3に接続され、側壁に開口部6を有する筒部7と、筒部7の他端に配置された石英板で形成された窓部8と、放射温度計9とを備えている。

右図では、ステージ5の上に基板Sが搭載されている。

マイクロ波発生手段(図示せず)で発生されたマイクロ波は、導波管(図示せず)を経由し、下方から真空室2内部に供給される。

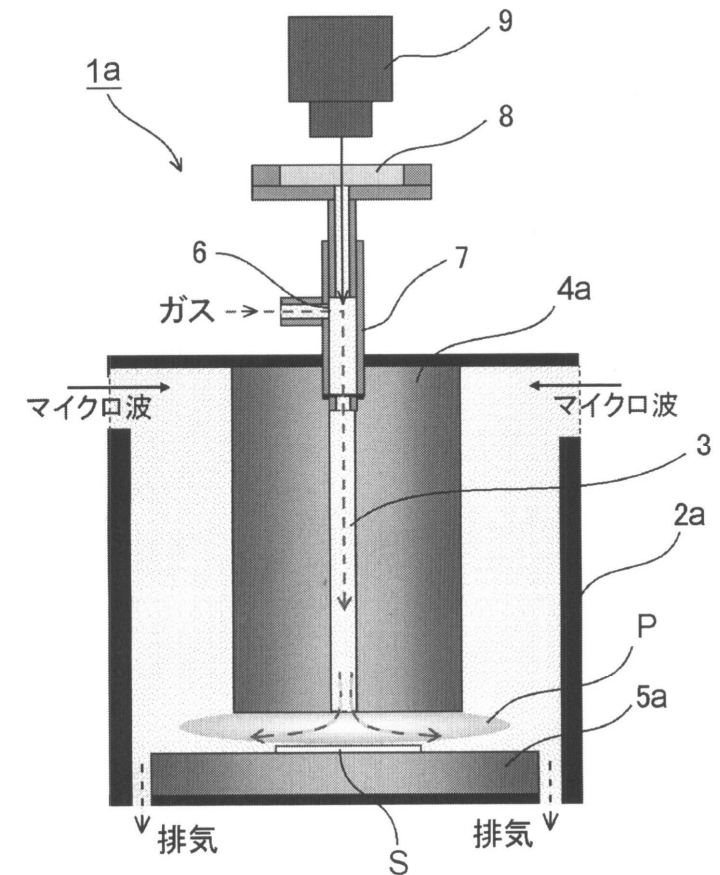
真空室2、アンテナ4、およびステージ5は、何れも導電性材料(銅、モリブデン等の金属や合金等)で側形が円筒形に形成され、各円筒の中心軸(以下、円筒軸と記す)を略一致させて配置されている。



(4) 特許5071927(産業技術総合研究所) マイクロ波プラズマ処理装置

第2の実施例

本マイクロ波プラズマ処理装置1aは、真空室2aと、真空室2a内側の上壁面に固定され、貫通孔3を有するアンテナ4aと、アンテナ4aに対向して配置されたステージ5aと、一端がアンテナ4aの貫通孔3に接続され、側壁に開口部6を有する筒部7と、筒部7の他端に配置された窓部8と、放射温度計9とを備えている。ステージ5aの上には基板Sが搭載されている。



(4) 特許5071927(産業技術総合研究所) マイクロ波プラズマ処理装置

【請求項1】

導電性材料で形成された真空室と、
該真空室内側の上壁面に固定され、貫通孔を有し、導電性材料で形成された第1アンテナと、
該第1アンテナに対向して配置され、基板を搭載可能なステージとを備え、
前記貫通孔の一端が前記真空室の外部に接続され、
前記貫通孔の他端が、前記第1アンテナの前記ステージに対向する面に位置し、
プラズマ用の原料ガスが、前記貫通孔の前記一端から前記他端を通して前記第1アンテナおよび前記ステージの間隙に供給され、
前記ステージの外側壁および前記真空室の内側壁の間に形成される第1の空間、または、前記第1アンテナの外側壁および前記真空室の内側壁の間に形成される第2の空間のいずれかを導波路として、マイクロ波が、前記原料ガスとは異なる経路で前記真空室の外部から供給され、前記第1アンテナおよび前記ステージの前記間隙にプラズマを発生させ、
前記プラズマが、前記第1アンテナと前記ステージとの間隔が前記マイクロ波の自由空間波長の $1/10$ 以下、前記第1アンテナの外径が前記マイクロ波の自由空間の半波長以上である扁平なプラズマであり、
前記貫通孔を介して、前記ステージに搭載された基板の表面を観察可能であることを特徴とするマイクロ波プラズマ処理装置。

(5)特許4341457(住友電気工業) マイクロ波プラズマCVD装置およびダイヤモンド膜を成長する方法

【背景技術】

半導体デバイスの実現のためには、半導体材料の伝導型(p型/n型)の制御が必要。

伝導型の制御は、半導体結晶にドーパントをドーピングすることによって行なわれる。例えばシリコンの場合には、結晶中に微量のリン(P)を添加すればn型となり、ホウ素(B)を添加すればp型となる。

ダイヤモンドではドーパントの熱拡散がほとんど起こらないため、熱拡散法によるドーピングを使用できない。

マイクロ波プラズマCVD法により半導体ダイヤモンド膜を作製する場合、普通はドーパント源として気体ドーパント源を使用する。しかし、気体ドーパント源であるジボラン(B_2H_6)ガスやホスフィン(PH_3)ガスは取り扱いが難しい。

固体ドーパント源を配置して、気化したドーパント源によりドーピングを行う手法が提案されている。例えば、非特許文献1には、合成炉内の基材のそばに B_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O や P_2O_5 の粉を置く手法が記載されている。

[特開2002-37696号公報](#)

(5)特許4341457(住友電気工業) マイクロ波プラズマCVD装置およびダイヤモンド膜を成長する方法

【背景技術】

ダイヤモンドではドーパントの熱拡散がほとんど起こらないため、熱拡散法によるドーピングを使用できない。またイオン注入法によるドーピングは、イオン注入設備が高価であり、製造工程が複雑となる。そのため、ダイヤモンドへのドーピングを行なうために、ダイヤモンド膜の結晶成長時にドーパントをダイヤモンド膜に添加している。

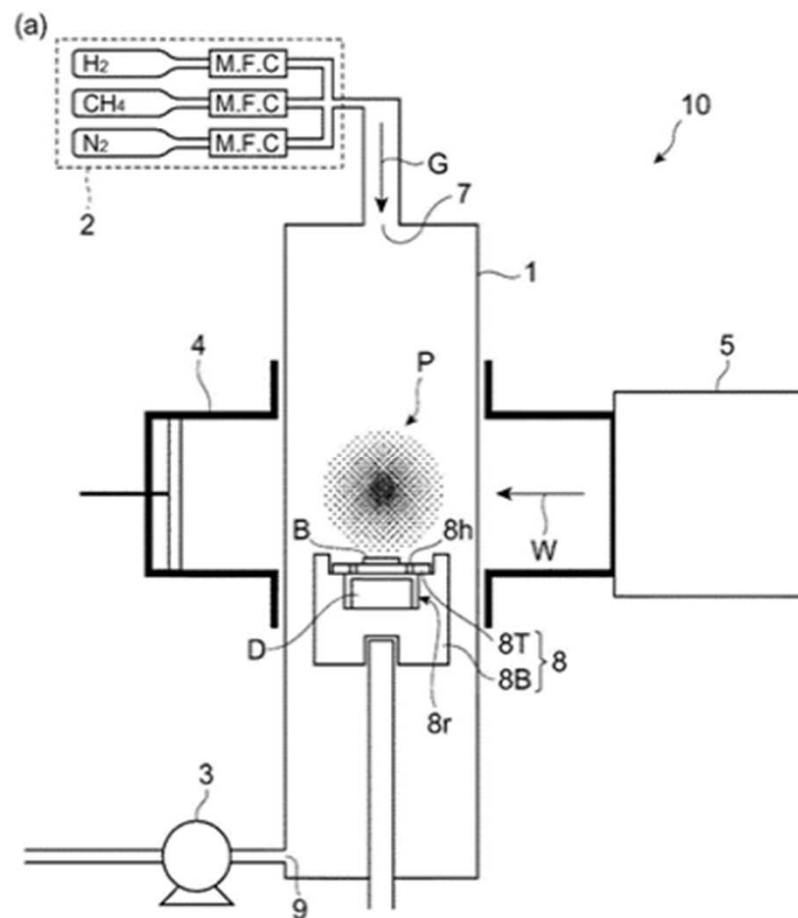
【発明が解決しようとする課題】

本発明は、斯かる実情に鑑み、固体ドーパント源にプラズマを直接に接触させずにドーピングを行い、ダイヤモンド膜を成長することができるマイクロ波プラズマCVD装置およびダイヤモンド膜の成長方法を提供しようとするものである。

(5)特許4341457(住友電気工業)
マイクロ波プラズマCVD装置およびダイヤモンド膜を成長する方法

マイクロ波プラズマCVD装置10は、合成炉1と、原料ガス源2と、マイクロ波発生装置5と、導波路4とを備えている。合成炉1内には、基材Bを支持するための基材ホルダ8が設けられている。

導波路4には、マイクロ波Wを発生するマイクロ波発生装置5が導波路4に接続されている。マイクロ波発生装置5は、例えば出力100～1000W、周波数2.45GHzのマイクロ波Wをマグネトロン等により発生する。



(5)特許4341457(住友電気工業)
マイクロ波プラズマCVD装置およびダイヤモンド膜を成長する方法

【請求項1】

マイクロ波プラズマCVD装置であって、
ダイヤモンド膜を成長するための原料ガスを供給する原料ガス源と、
前記原料ガスのプラズマが生成される領域を提供する合成炉と、
前記合成炉内に設けられており、ダイヤモンド膜が成長される基材を支持するための基材ホルダと、を備え、
前記基材ホルダは、固体ドーパント源を収容する収容室と、該収容室から前記合成炉の前記領域に通じており気化したドーパント源を前記合成炉の前記領域に提供するための貫通孔とを有する、ことを特徴とするマイクロ波プラズマCVD装置。

(6)特許4953153(住友電気工業) マイクロ波プラズマCVD装置

【背景技術】

炭素系薄膜、特にダイヤモンド薄膜の形成には化学気相成長(CVD)法が用いられる。原料として例えばメタンと水素を使用し、マイクロ波、熱フィラメント、高周波や直流放電などの原料ガス活性化手段によってダイヤモンドの前駆体であるラジカルなどを形成し、基材にダイヤモンドを堆積させる。

ダイヤモンド薄膜の合成において広く用いられているマイクロ波プラズマCVD装置として、下記3つがある。

(A型)石英管チャンバの横から矩形導波管でTEモードのマイクロ波を入射してプラズマを発生させる装置、

(B型)金属製チャンバの真上から円筒導波管でTMモードのマイクロ波を入射してプラズマを発生させる装置、

(C型)金属製のチャンバに同軸導波管でTEMモードのマイクロ波を入射してプラズマを発生させる装置、がある。

(6)特許4953153(住友電気工業) マイクロ波プラズマCVD装置

【背景技術】続

半導体デバイス作製に必要な大面積で高品質ダイヤモンド薄膜、具体的には、大面積に渡って均一な膜厚、均一な不純物濃度のダイヤモンド薄膜を合成するためにはそれぞれ解決すべき課題を有している。

(A型)石英管チャンバの横から矩形導波管でTEモードの場合

・プラズマのサイズはマイクロ波導波管及び石英管サイズによって制限を受ける。例えば、2.45GHzのマイクロ波を使用した場合、**プラズマのサイズは1インチφ程度と小さく、均一な膜厚、不純物濃度が得られる領域はさらに小さい。**また、プラズマサイズを大きくすると、石英管とプラズマが接触するため、石英管がプラズマで直接加熱されて破損する恐れがある。大面積で高品質なダイヤモンド薄膜を得ようとする場合、**合成速度は1～2 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度**であり、10 μm 程度の薄膜が必要な場合の長時間連続運転は困難である。

(6)特許4953153(住友電気工業) マイクロ波プラズマCVD装置

【背景技術】続

(B型)金属製チャンバの真上から円筒導波管でTMモードの場合

・A型と同様に、プラズマサイズを大きくして合成する場合の長時間連続運転は困難である。

(C型)金属製のチャンバに同軸導波管でTEMモードの場合

・マイクロ波導入窓からプラズマは見えないので上記問題はない。しかし、プラズマを発生させながら電極と頂板間隔の調整を行うことが難しいため、基材のサイズやガス導入条件、圧力条件、マイクロ波投入電力条件などによって異なるプラズマ形状のその場調整を行うことが困難であり、所望の高品質ダイヤモンド薄膜を得るために多大な時間と労力を必要とする。

(6)特許4953153(住友電気工業) マイクロ波プラズマCVD装置

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、TE・TM・TEMモード等で入射されたマイクロ波によるプラズマサイズを大きくしても誘電体材料との接触がない、すなわち、大面積で高品質なダイヤモンド薄膜等が長時間合成可能で、且つ、高品質なダイヤモンド薄膜等が作製可能な条件下でのプラズマ位置制御を可能とするマイクロ波プラズマCVD装置を提供することを目的とする。

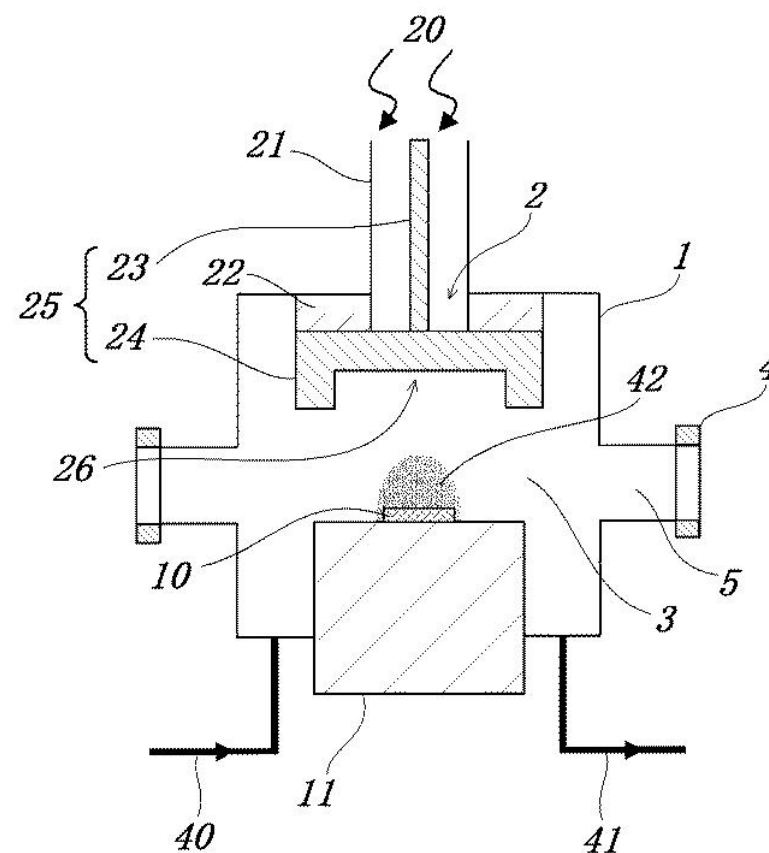
(6)特許4953153(住友電気工業) マイクロ波プラズマCVD装置

第1の実施例

丸棒部23は、円筒導波管21及び円形開口部2及びリング状誘電体窓22の中心に位置し、マイクロ波導入部の真空保持のために真空槽1の上面内側部分と組み合わせてリング状誘電体窓22を挟む**円盤状の電極部24**と合わせて、真空槽1にマイクロ波20を導入するための**アンテナ部25**を形成している。

TEMモードのマイクロ波を真空槽内部3に搬送する。

側面には真空槽内部3を観察するための覗き窓4を持つ。

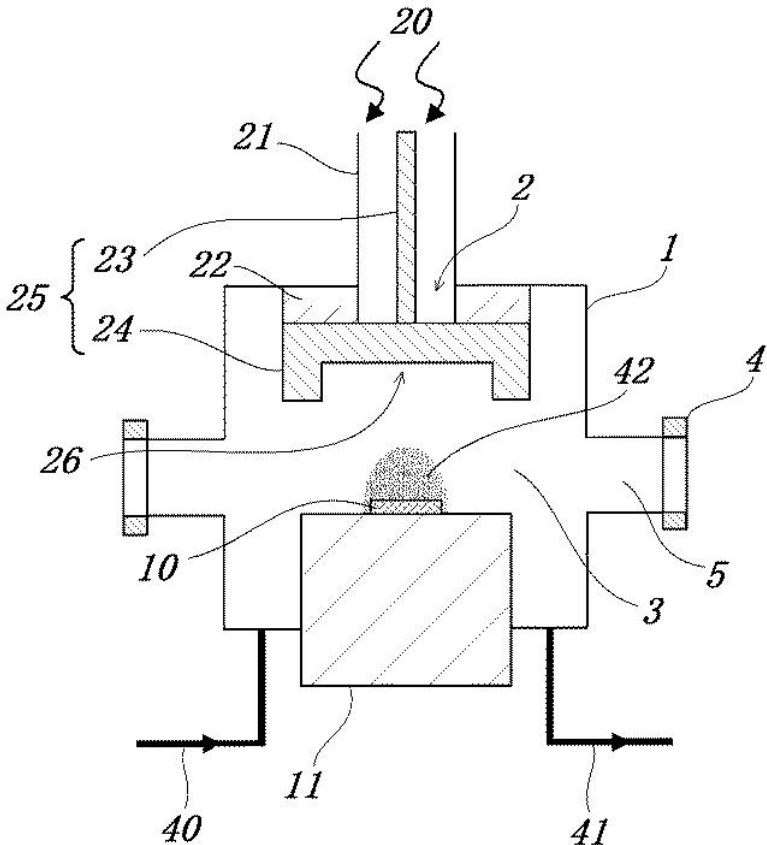


(6)特許4953153(住友電気工業)
マイクロ波プラズマCVD装置

電極部24下部に1つの凹部26を形成することによって、

プラズマが発生する程度の電界強度を持つ部分が、基板支持台11上部と電極部24下部との距離を変えてもこれらに渡って分布することはない、また、基板支持台11上部近傍と電極部24下部近傍に分裂して分布することもない。

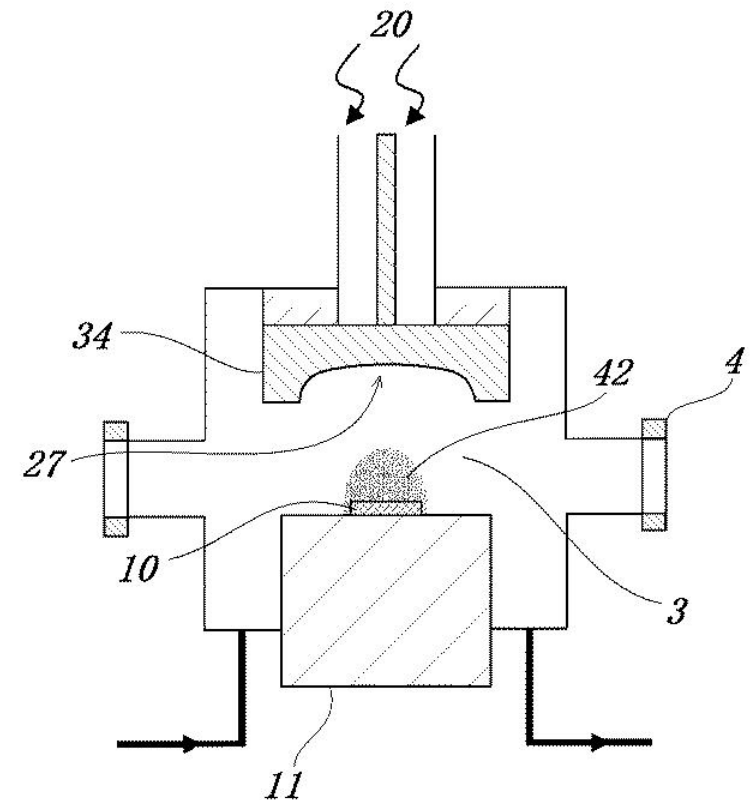
すなわち、基板支持台11上部近傍のみにプラズマが発生する程度の電界強度を持つ部分が集中するため、大面積で高品質なダイヤモンド薄膜が作製可能な条件下でも基板支持台11上部近傍にサイズが大きいプラズマが安定して発生し、従来のマイクロ波プラズマCVD装置が有する位置制御の問題が発生しなくなる。



(6)特許4953153(住友電気工業) マイクロ波プラズマCVD装置

第2の実施例

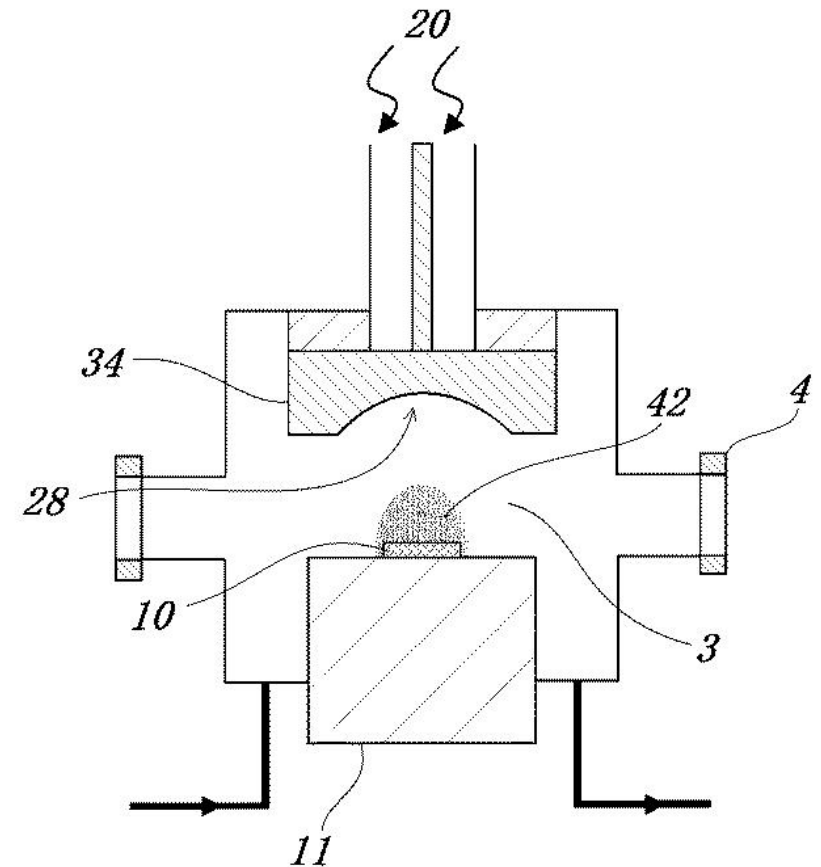
電極部34下面に形成された凹部の表面を回転楕円面の凹部27とすることで、基板支持台11上部近傍のみにプラズマ42が発生する程度の電界強度を持つ部分を集中させる効果が一層顕著になり、同じプラズマ発生条件でも回転楕円面の凹部27を持つ装置の方がさらに大きなプラズマが発生し、高品質ダイヤモンドの成膜面積が拡大する。



(6)特許4953153(住友電気工業) マイクロ波プラズマCVD装置

第3の実施例

電極部44下面に形成された凹部の表面を球面の凹部28とすることで、電極部下面に形成された凹部の表面を回転楕円面の凹部27とする場合と同様、基板支持台11上部近傍のみにプラズマが発生する程度の電界強度を持つ部分を集中させる効果が一層顕著になり、同じプラズマ発生条件でも球面の凹部28を持つ装置の方がさらに大きなプラズマが発生し、高品質ダイヤモンドの成膜面積が拡大する。



(6)特許4953153(住友電気工業)
マイクロ波プラズマCVD装置

【請求項1】

少なくとも、マイクロ波を導入するための開口部を上部中心に1つ持つ真空槽と、該開口部にマイクロ波を誘導するための導波管と、該真空槽内にマイクロ波を導入するための誘電体窓と、該真空槽にマイクロ波を導入するための先端に電極部が形成されたアンテナ部と、該真空槽内の下部に基材を支持するための基材支持台とを有し、該基材支持台と前記開口部とは対向しており、該真空槽内面と電極部とで該誘電体窓を挟持したマイクロ波プラズマCVD装置であって、

該電極部端面の大きさが該誘電体窓端面の大きさ以上であって、該電極部端面によって該誘電体窓端面が隠蔽されており、且つ、該電極部の真空槽中心側の面の中央部に凹部が形成されていることを特徴とするマイクロ波プラズマCVD装置。

(7)特許5142074(住友電気工業)
マイクロ波プラズマCVD装置

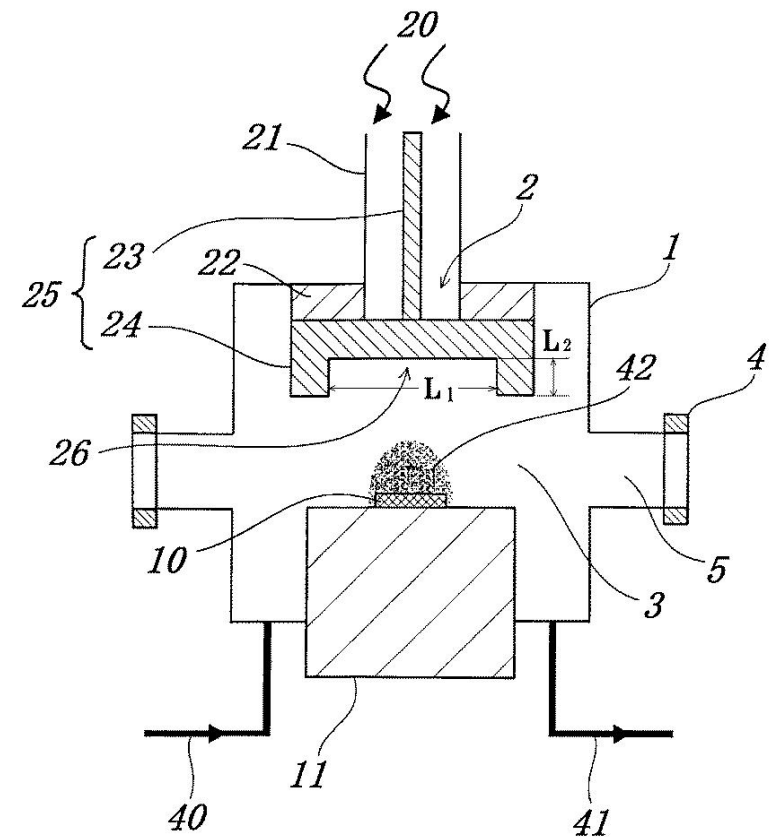
【発明が解決しようとする課題】

本発明は、TE・TM・TEMモード等で導入されたマイクロ波によるプラズマサイズを大きくしても誘電体材料との接触がない、すなわち、大面積で高品質なダイヤモンド薄膜等が長時間合成可能で、且つ、高品質なダイヤモンド薄膜等が作製可能な条件下でのプラズマ位置制御を可能とするマイクロ波プラズマCVD装置を提供することを目的とする。

(7)特許5142074(住友電気工業)
マイクロ波プラズマCVD装置

第1の実施例

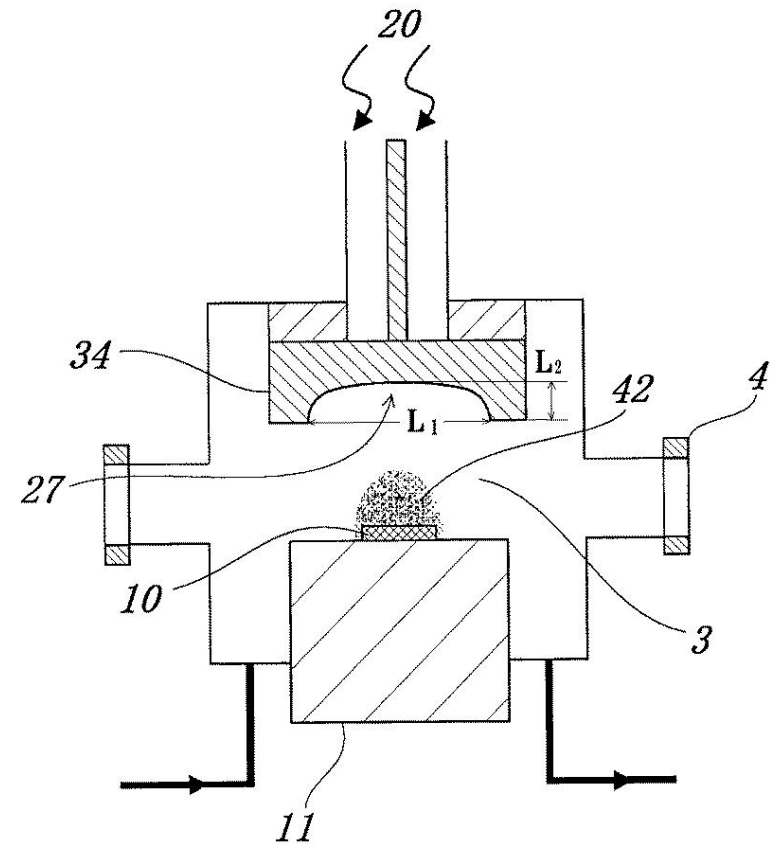
- 3 真空槽内部
- 4 覗き窓
- 10 下地基材
- 11 基材支持台
- 20 マイクロ波
- 42 プラズマ
- 23 丸棒部
- 24, 34, 44 電極部
- 25 アンテナ部
- 26, 27, 28 凹部
- 40 原料ガス供給配管



(7)特許5142074(住友電気工業)
マイクロ波プラズマCVD装置

第2の実施例

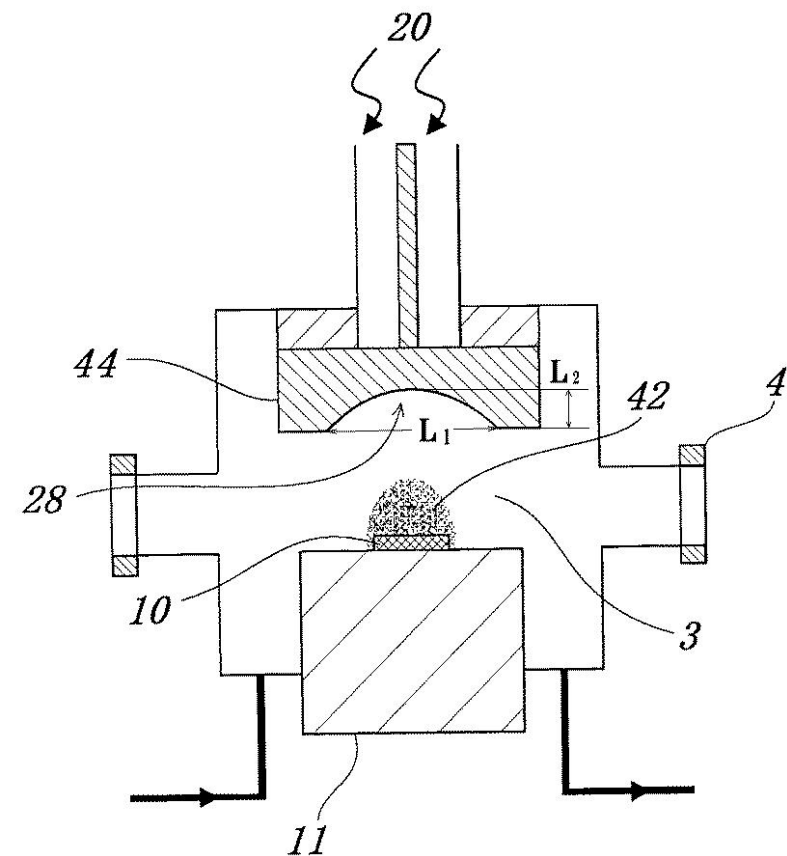
- 3 真空槽内部
- 4 覗き窓
- 10 下地基材
- 11 基材支持台
- 20 マイクロ波
- 42 プラズマ
- 23 丸棒部
- 24, 34, 44 電極部
- 25 アンテナ部
- 26, 27, 28 凹部
- 40 原料ガス供給配管



(7)特許5142074(住友電気工業)
マイクロ波プラズマCVD装置

第3の実施例

- 3 真空槽内部
- 4 覗き窓
- 10 下地基材
- 11 基材支持台
- 20 マイクロ波
- 42 プラズマ



(7) 特許5142074(住友電気工業)
マイクロ波プラズマCVD装置

【請求項1】

少なくとも、マイクロ波を導入するための開口部を持つ真空槽と、該開口部にマイクロ波を誘導するための導波管と、該真空槽内にマイクロ波を導入するための誘電体窓と、該真空槽内にマイクロ波を導入するための先端に電極部が形成されたアンテナ部と、該真空槽内に基材を支持するための基材支持台とを有し、該真空槽内面と電極部とで該誘電体窓を挟持したマイクロ波プラズマCVD装置であって、

該誘電体窓が隠蔽されるように該電極部端面が誘電体窓端面よりも幅広く形成されており、且つ、該電極部の真空槽中心側の面の中央部に凹部が形成されており、該凹部の真空槽中心側の面における差し渡し幅は導入されるマイクロ波の $1/3 \sim 5/3$ 波長の範囲内で、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さは使用するマイクロ波の $1/20 \sim 3/5$ 波長の範囲内であることを特徴とするマイクロ波プラズマCVD装置。

(8)特許4649153(アリオス) ダイヤモンド合成用CVD装置

【背景技術】

ダイヤモンドの合成方法は、大別して、高温高压法と化学気相堆積法との二つがある。

化学気相堆積法(Chemical Vapor Deposition:CVD)は、成長させたい物質を含む化合物気体を熱やプラズマにより分解してダイヤモンドの結晶を得る方法である。

このCVD法は、代表的なものとして、
例えば熱フィラメントCVD法やプラズマCVD法などがある。

現在、良質なダイヤモンド半導体を合成するために最も広く用いられている方法は、マイクロ波プラズマCVD法である。

(8) 特許4649153(アリオス) ダイヤモンド合成用CVD装置

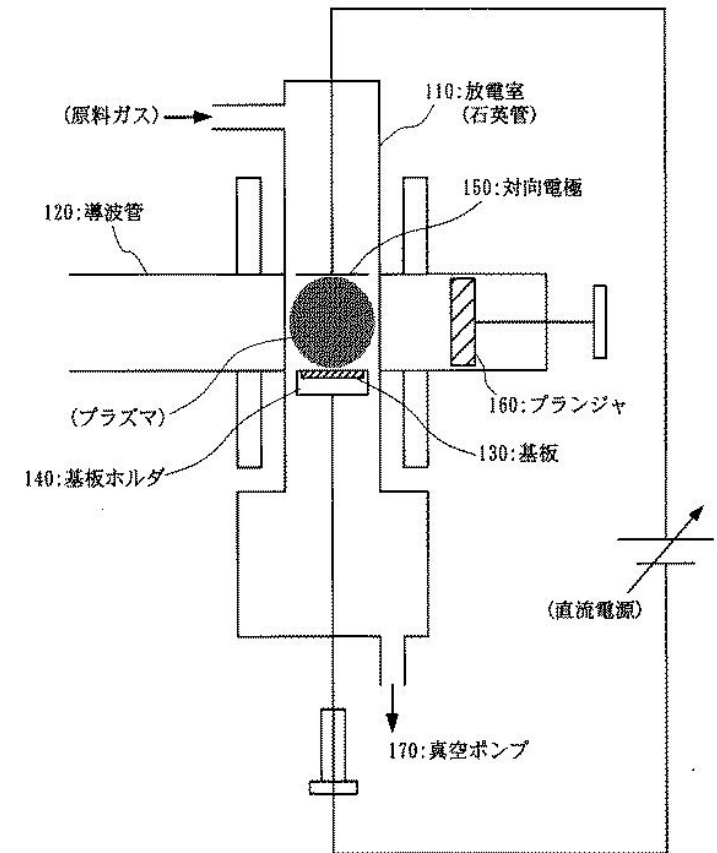
【背景技術】

マイクロ波プラズマCVD法に関する従来技術(その1)

これは、導波管120により送られてきたマイクロ波を励起源として、放電管110内の反応ガスを励起させプラズマを発生させて、放電管110内の基板(処理対象物)130の表面にダイヤモンドの結晶を形成するものである。

問題／マイクロ波電力を大きくすると、マイクロ波導入窓(石英、セラミックス)近傍でプラズマ放電し、窓にダメージを与えていた。

また、窓材、あるいは真空容器材料等がスパッタリングされることなどによる不純物の混入など、の問題を抱えていた。



(8) 特許4649153(アリオス) ダイヤモンド合成用CVD装置

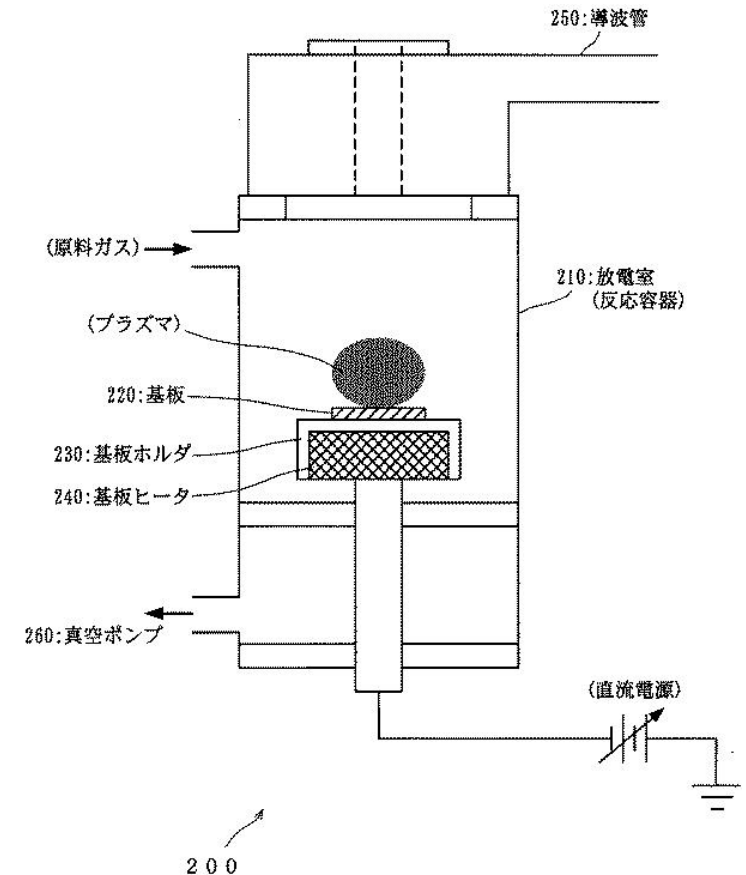
【背景技術】

マイクロ波プラズマCVD法に関する従来技術
(その2)

金属製の真空容器(放電室210)に特定の共振モードを励起して基板220の周辺にプラズマを発生させるものがある。

問題／マイクロ波電力を大きくすると、マイクロ波導入窓(石英、セラミックス)近傍でプラズマ放電し、窓にダメージを与えていた。

また、窓材、あるいは真空容器材料等がスパッタリングされることなどによる不純物の混入など、の問題を抱えていた。



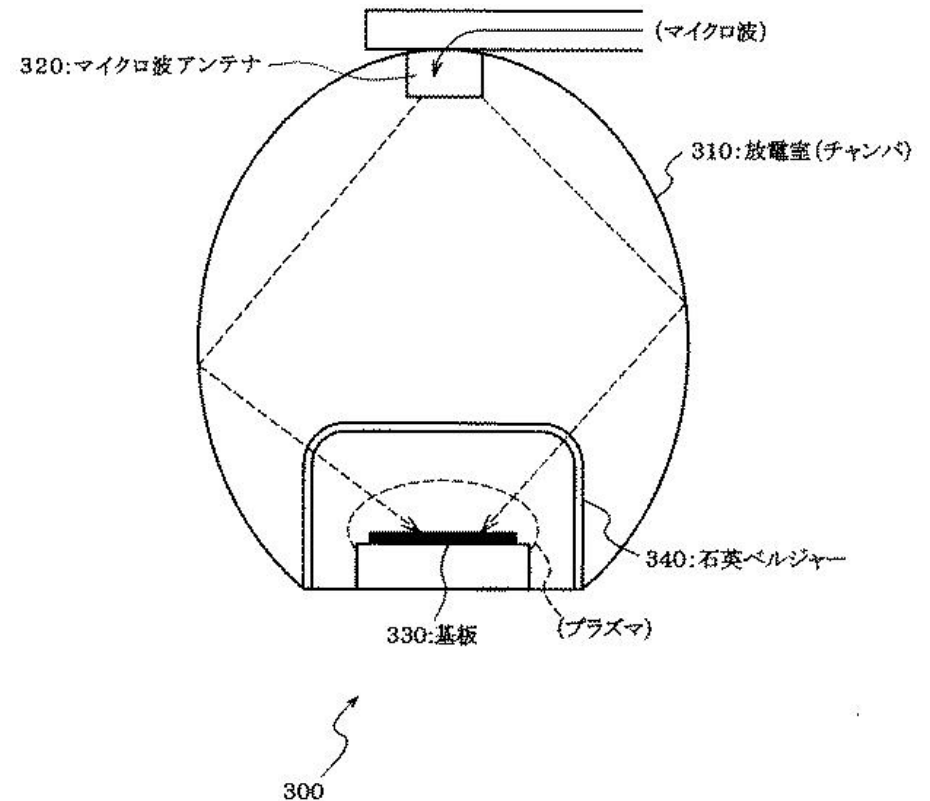
(8) 特許4649153(アリオス) ダイヤモンド合成用CVD装置

【背景技術】

マイクロ波プラズマCVD法に関する
従来技術(その3)

アンテナ320と二つの焦点があり、**マイクロ波を空洞共振させる**。基板近傍にだけマイクロ波が集中し、条件を整えれば、ここだけにボール状のプラズマを発生させることができる。

プラズマは、容器壁に接触することなく、ダイヤモンド薄膜が成膜される基板近傍にのみ発生する。このため、窓などにダメージを与えることがなくなり、真空容器材料による不純物の混入を防止できる。



(8) 特許4649153(アリオス) ダイヤモンド合成用CVD装置

【発明が解決しようとする課題】

楕円形状の放電室を有するダイヤモンド合成用CVD装置には、種々の問題がある。

(1) その楕円形状の短径は、パラボラアンテナの直径と波長の関係から類推できるように、十分に機能させるためには波長の4～6倍の大きさが必要となっていた(具体的には、2.45GHzの波長で短径48cm～72cm)。このため、装置が大型化し、消費電力も増大してしまい、生産コストから考えて好ましくなかった。

(2) 半導体デバイス製作には、単結晶のダイヤモンドが必要であるために、ダイヤモンド基板を用いたホモエピタキシャル成長が不可欠となる。半導体デバイスに用いるダイヤモンド結晶は、目的以外の不純物の混入を極力抑える必要があるが、石英ベルジャーからの不純物混入が避けられないという問題がある。

本発明は、基板近傍だけでプラズマを効率的に発生させるとともに、不純物混入の防止、装置の小型化、消費電力の低減を実現して、半導体デバイス製作に必要な単結晶のダイヤモンドの合成に適したダイヤモンド合成用CVD装置の提供を目的とする。

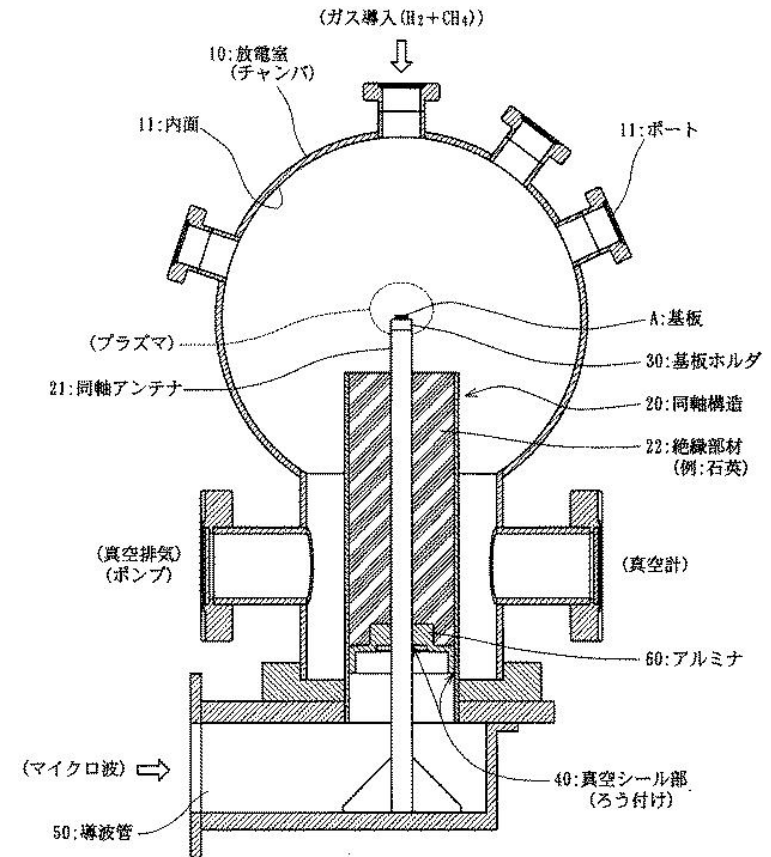
(8) 特許4649153(アリオス) ダイヤモンド合成用CVD装置

放電室10は、全体に球状に形成される。

この放電室10の寸法は、導入されるマイクロ波の波長の3/4を半径とする。

具体的には、例えば、そのマイクロ波の波長が2.45GHzの場合、1波長を約12cmとすると、放電室10の内径は、180mm($\phi 180$)となる。

このような構造とすることにより、放電室10の中心部でマイクロ波の振幅が最大になるようにすることができる。すなわち、放電室10それ自体が共振構造となっている。



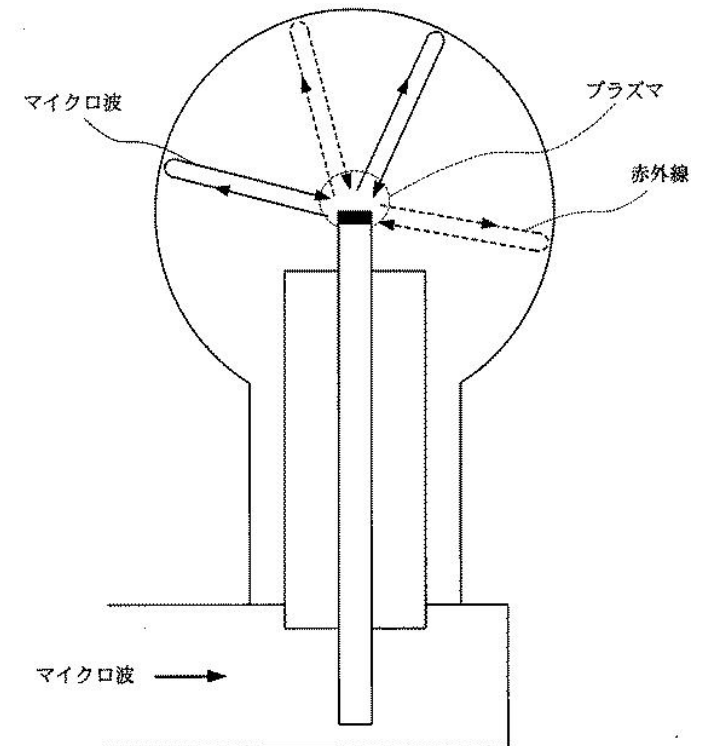
1:ダイヤモンド合成用CVD装置

(8) 特許4649153(アリオス) ダイヤモンド合成用CVD装置

放電室10の内面11は、鏡面仕上げとなっている。

これにより、右図に示すように、赤外線
の反射率を高めて放電室10の中心に
収束させることができる(放電室10の中
心には、基板ホルダ30あるいは処理対
象物Aが位置している)。

また、処理対象物Aから放射された熱に
ついては、その内面11で反射させて、そ
の処理対象物Aに返すようにすることが
できる。



(8) 特許4649153(アリオス) ダイヤモンド合成用CVD装置

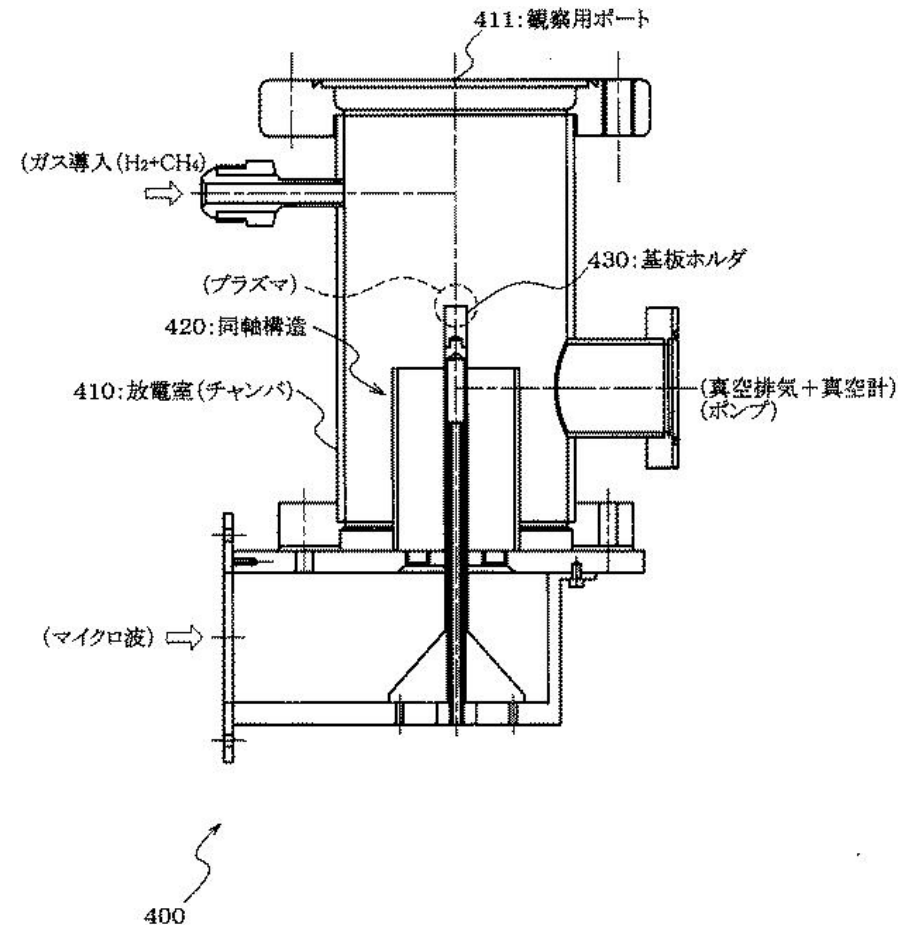
実施例

本発明のダイヤモンド合成用CVD装置
(球状チャンバ型CVD装置)と

他のダイヤモンド合成用CVD装置(円筒チャンバ型CVD装置)とを

実際に組み立て、それぞれにおいて動作試験を行った。

円筒チャンバ型CVD装置の構造図を、右図に示す。球状チャンバ型CVD装置と円筒チャンバ型CVD装置とは、放電室の形状が相違するものの、同軸構造を有した点で共通する。



(8)特許4649153(アリオス)
ダイヤモンド合成用CVD装置

【請求項1】

ダイヤモンド基板の表面に単結晶ダイヤモンドの薄膜を形成するダイヤモンド合成用CVD装置であって、

球状に形成された放電室と、

この放電室の内部へマイクロ波を供給する同軸アンテナと、

この同軸アンテナの先端に設けられた載置部材とを備え、

この載置部材又はこの載置部材上に置かれた前記ダイヤモンド基板が、前記放電室の中心に位置し、

前記載置部材から放射されたマイクロ波が前記放電室の内面で反射して前記放電室の中心部に戻るとともに、当該放電室の中心部で前記マイクロ波の振幅が最大になる

ことを特徴とするダイヤモンド合成用CVD装置。

(9)特許6709491(金沢大学、アリオス)
プラズマCVD装置及びダイヤモンドの成長方法

【背景技術】

非特許文献1によれば、プラズマCVDによって、ダイヤモンドの成長速度として、 $25\mu\text{m}/\text{h}$ の速度が達成されている。

【非特許文献1】T. Teraji, et al, "High rate growth and electrical/optical properties of high-quality homoepitaxial diamond (100) films"
Diamond and Related Materials Volume 14, 2005, Pages 255-260

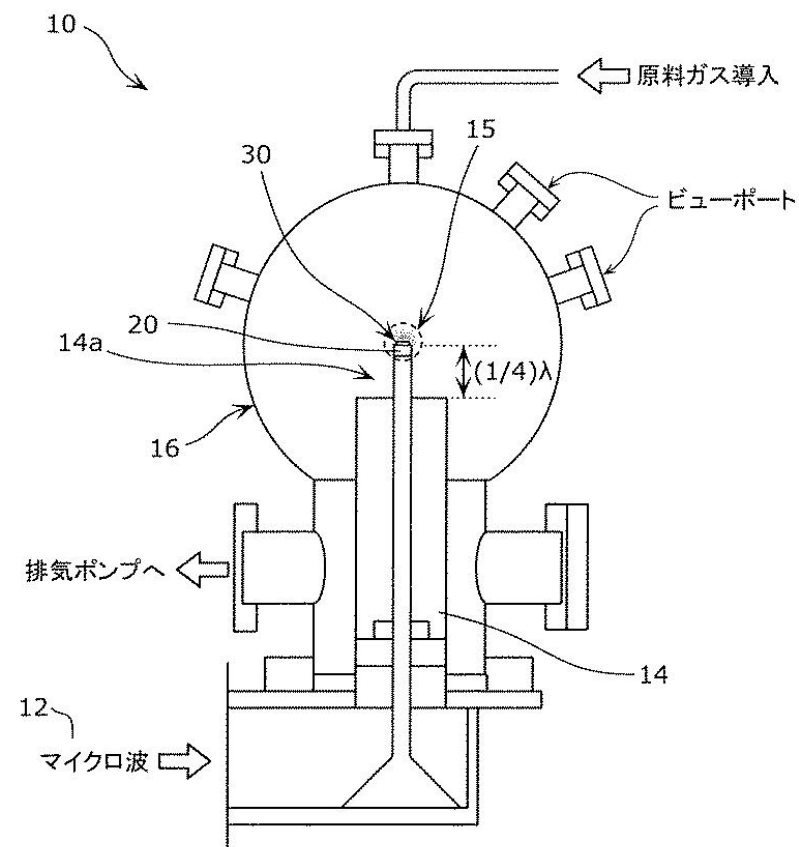
【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、非特許文献1の成長速度では、実用化のためには十分とはいえず、さらなる合成時間の短縮化及び合成時の省エネルギー化によってダイヤモンドの低コスト化を図る必要があり、成長速度のさらなる高速化が望まれている。

本発明は、ダイヤモンドのさらなる高速成長を可能にするプラズマCVD装置及びダイヤモンドの成長方法を提供することを目的とする。

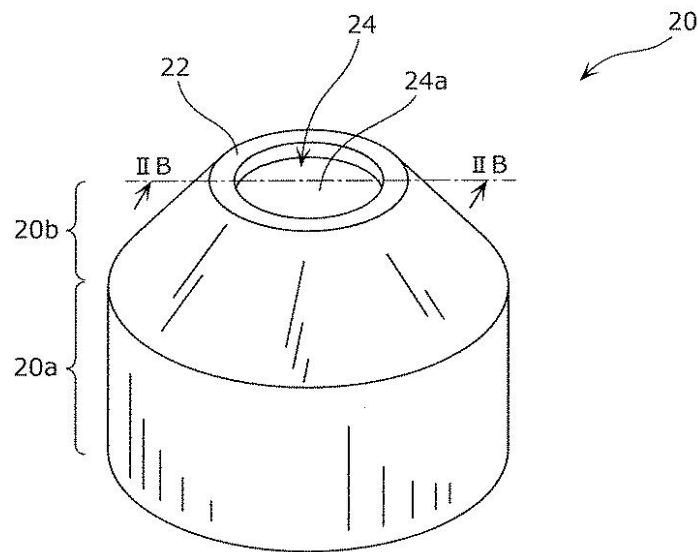
(9)特許6709491(金沢大学、アリオス)
プラズマCVD装置及びダイヤモンドの成長方法

実施の形態におけるプラズマCVD装置の構成を示す
模式図

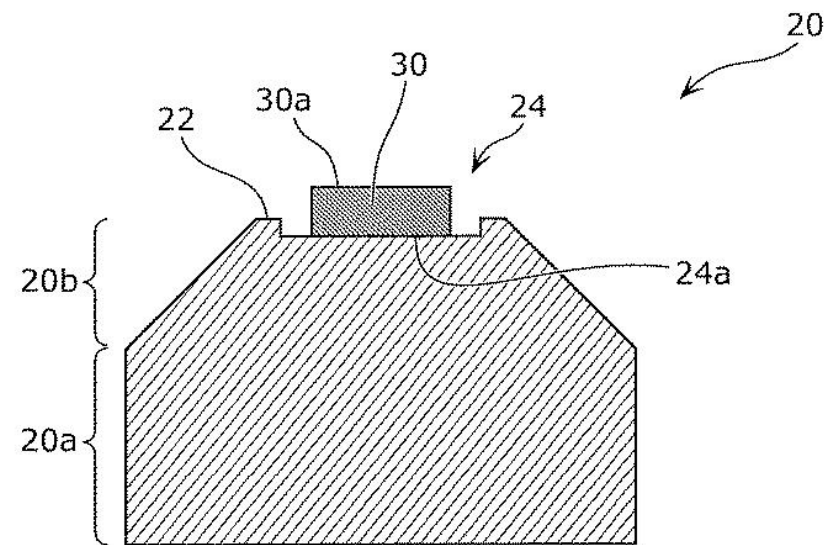


(9)特許6709491(金沢大学、アリオス)
プラズマCVD装置及びダイヤモンドの成長方法

基板ホルダの外観図

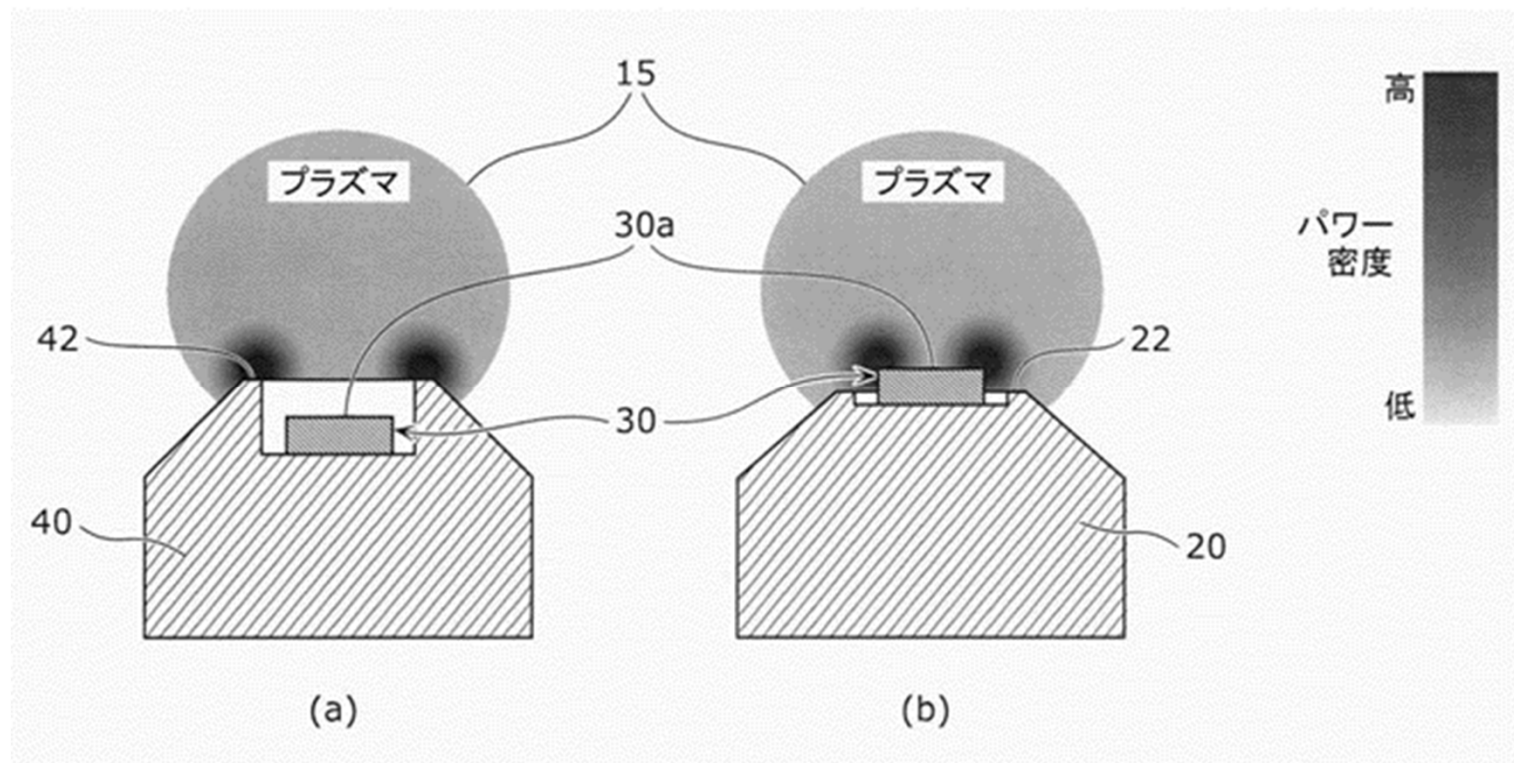


基板ホルダの断面図



(9) 特許6709491(金沢大学、アリオス)
プラズマCVD装置及びダイヤモンドの成長方法

プラズマCVD装置におけるマイクロ波の電界集中とプラズマの状態を示す図

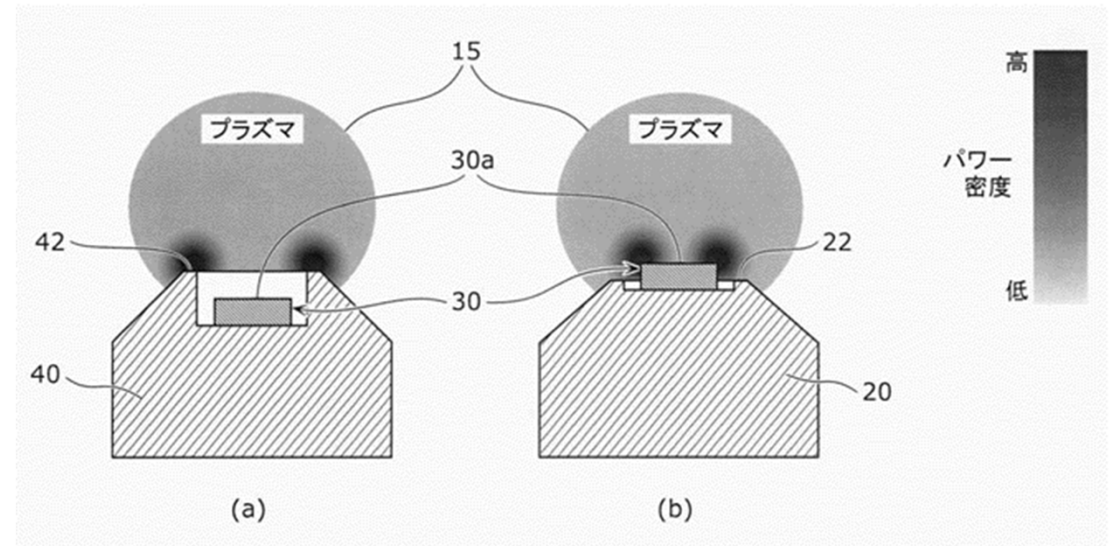


(9) 特許6709491(金沢大学、アリオス)
プラズマCVD装置及びダイヤモンドの成長方法

(a)に示されるように、

ダイヤモンド基板30の上面30aが基板ホルダ40の上面42よりも下方に位置する構造を有する参考例に係る基板ホルダ40によれば、

基板ホルダ40の端部(エッジ)においてマイクロ波の電界集中が起こる。



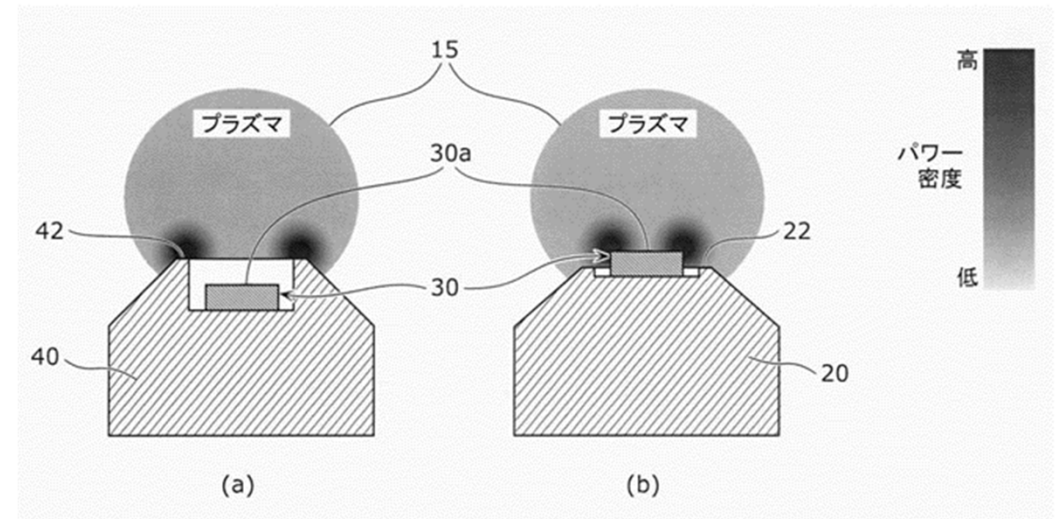
(9)特許6709491(金沢大学、アリオス)
プラズマCVD装置及びダイヤモンドの成長方法

(b)に示されるように、

ダイヤモンド基板30の上面30aが基板ホルダ20の上面22よりも上方に位置する構造を有する本実施の形態に係る基板ホルダ20によれば、

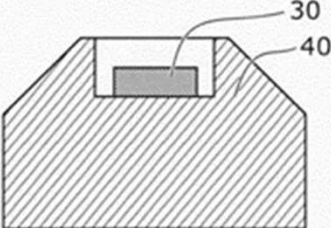
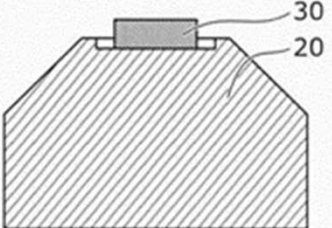
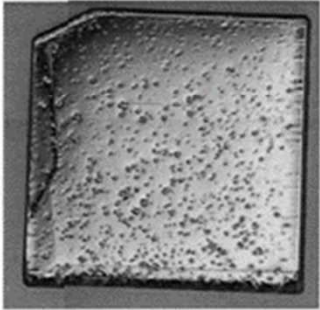
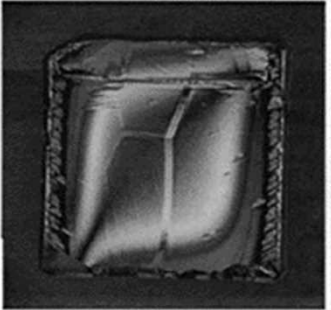
ダイヤモンド基板30の上面及び端部においてマイクロ波の電界集中が起こる。

これにより、プラズマCVDにおいて、ダイヤモンド基板30においてマイクロ波の電界集中が起こり、高密度のプラズマ15が基板近傍に発生しダイヤモンド基板30上にダイヤモンドが高速成長される。



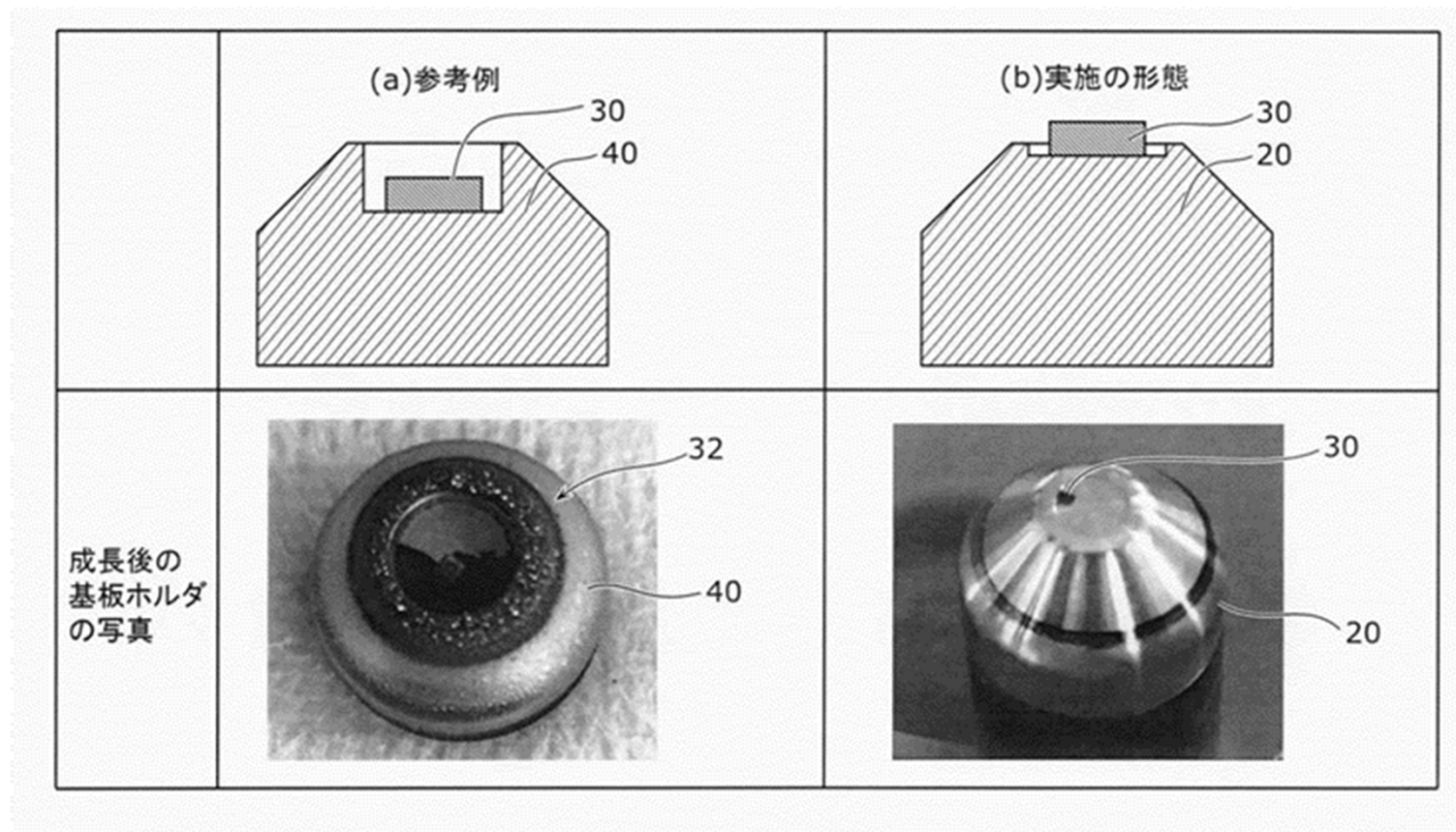
(9) 特許6709491(金沢大学、アリオス) プラズマCVD装置及びダイヤモンドの成長方法

実験結果

	(a)参考例 	(b)実施の形態 
光学顕微鏡像		
異常成長粒子密度 [cm^{-2}]	1.6×10^4	0
抵抗率@室温 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	0.02	0.03
膜厚 [μm]	26	59
成長速度 [$\mu\text{m/h}$]	13	30

(9) 特許6709491(金沢大学、アリオス)
プラズマCVD装置及びダイヤモンドの成長方法

ダイヤモンドの成長後における基板ホルダの外観写真



(9)特許6709491(金沢大学、アリオス)
プラズマCVD装置及びダイヤモンドの成長方法

【請求項1】

ダイヤモンド基板が載置される基板ホルダを備え、前記基板ホルダに対して、直接、マイクロ波を給電することで発生するプラズマによるCVD(化学気相堆積法)によって前記ダイヤモンド基板上にダイヤモンドを成長させるプラズマCVD装置であって、

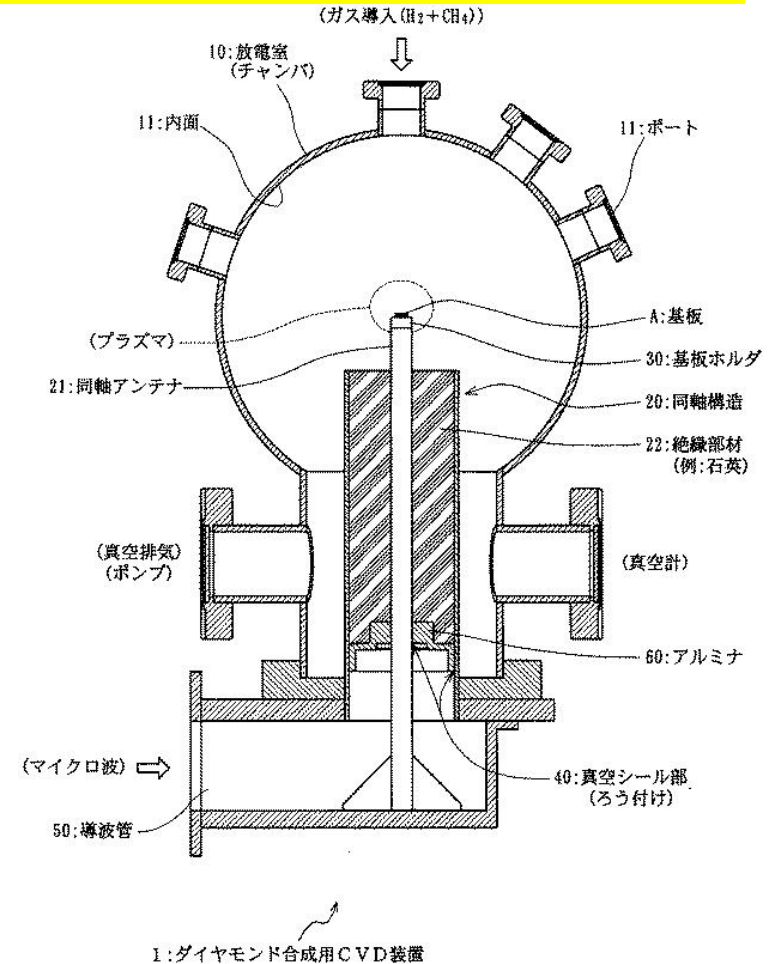
前記基板ホルダは、前記ダイヤモンド基板の上面が前記基板ホルダの上面よりも上方に位置することとなる箇所に、前記ダイヤモンド基板が載置される載置面を有し、
前記基板ホルダの上面には、上方に開口した凹部が形成され、
前記載置面は、前記凹部の底面であり、
前記凹部の深さは、前記ダイヤモンド基板の厚さよりも小さく、
前記基板ホルダは、上方に向けて先細りした錐状構造で、かつ、下半分が筒構造を有する
プラズマCVD装置。

(10)特許7304280(アリオス) ダイヤモンド合成用CVD装置

【背景技術】

[特許第4649153号公報](#)に記載のダイヤモンド合成用CVD装置(右図参照)では、中心に配置した試料ホルダにマイクロ波を集中させる球形チャンバーと、共振構造を有するアンテナとを組み合わせることにより、単結晶ダイヤモンドを高効率で成長させることができる。

このダイヤモンド合成用CVD装置において、マイクロ波電力その他の成膜条件の最適化を図ることにより、現在、**400 $\mu\text{m}/\text{h}$ という世界トップレベルの成長速度が実現**されている。



(10)特許7304280(アリオス)
ダイヤモンド合成用CVD装置

【発明が解決しようとする課題】

マイクロ波を用いてプラズマCVDによりダイヤモンドを合成するダイヤモンド合成用CVD装置においては、通常、2mm角～3mm角のダイヤモンド基板上にダイヤモンドを成長させている。

パワー半導体やセンサーなどの応用研究には、より多くの高純度の単結晶ダイヤモンドが必要とされる。そのため、より大きな基板上でダイヤモンドを成長させることができるように、また、複数の基板上で同時にダイヤモンドを成長させることができるように、**基板ホルダの大型化が要請されている。**

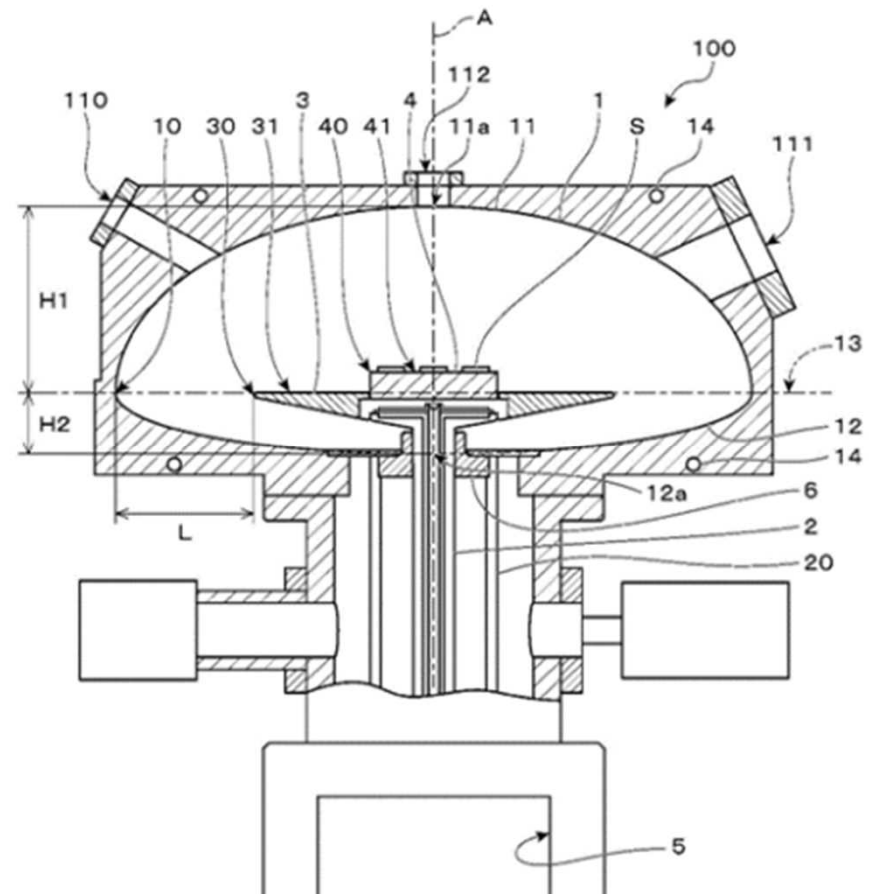
ところが、上記特許文献に記載のダイヤモンド合成用CVD装置においては、球形チャンバーの中心部分にのみプラズマを集中させているため、

大きな基板ホルダ全体で高速かつ均一にダイヤモンドを成長させることが困難であった。

より広い面積で高速かつ均一にダイヤモンドを成長させることができるダイヤモンド合成用CVD装置を提供することを目的としている。

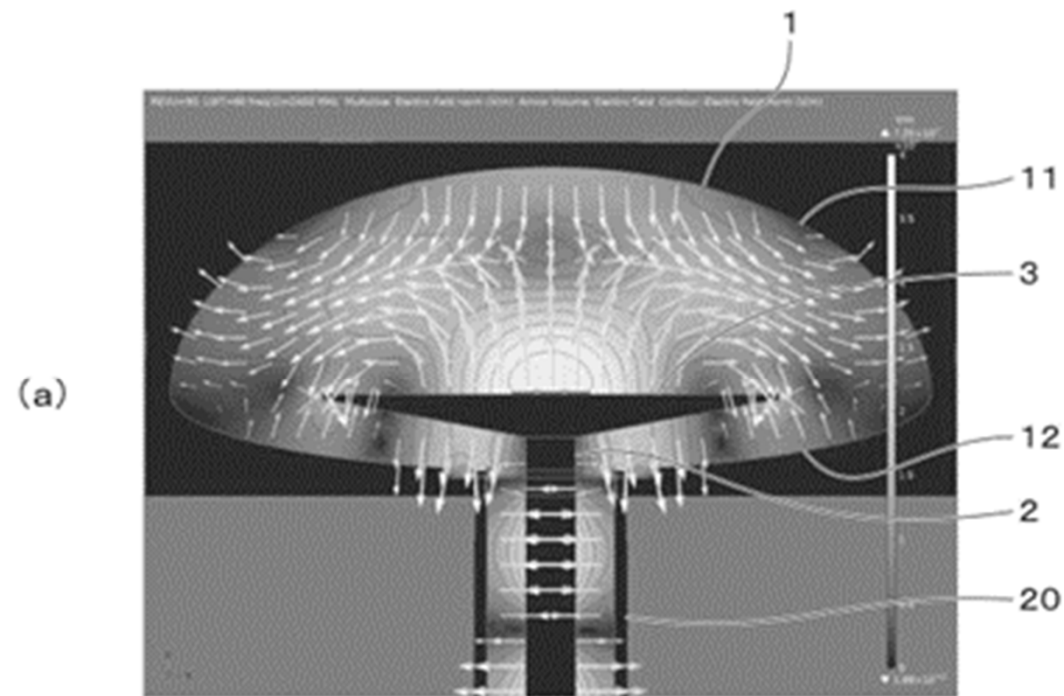
(10)特許7304280(アリオス)
ダイヤモンド合成用CVD装置

本発明の実施形態による
ダイヤモンド合成用CVD
装置の概略断面図である。



(10)特許7304280(アリオス)
ダイヤモンド合成用CVD装置

ダイヤモンド合成用CVD装置の電界強度のシミュレーション結果



(10)特許7304280(アリオス)
ダイヤモンド合成用CVD装置

【請求項1】

基板の表面にダイヤモンド膜を形成するダイヤモンド合成用CVD装置であって、
扁平なドーム形状を有する上半球面と扁平なドーム形状を有する下半球面とで
構成された放電室と、

前記下半球面を貫通して前記放電室の中心軸線に沿って延在し、前記放電室
の内部へマイクロ波を供給する同軸アンテナ部材と、

前記放電室内で、前記同軸アンテナ部材の先端部に取り付けられ、前記放電
室の最大直径面に沿って前記中心軸線と同心に拡がった円盤状の共振アンテナ
と、

円形外周を有し、前記共振アンテナの上面の中央に前記中心軸線と同心に配
置された、前記基板が載置される載置台と、
を備えることを特徴とする、ダイヤモンド合成用CVD装置。

終わり

ご精読、ありがとうございました。