

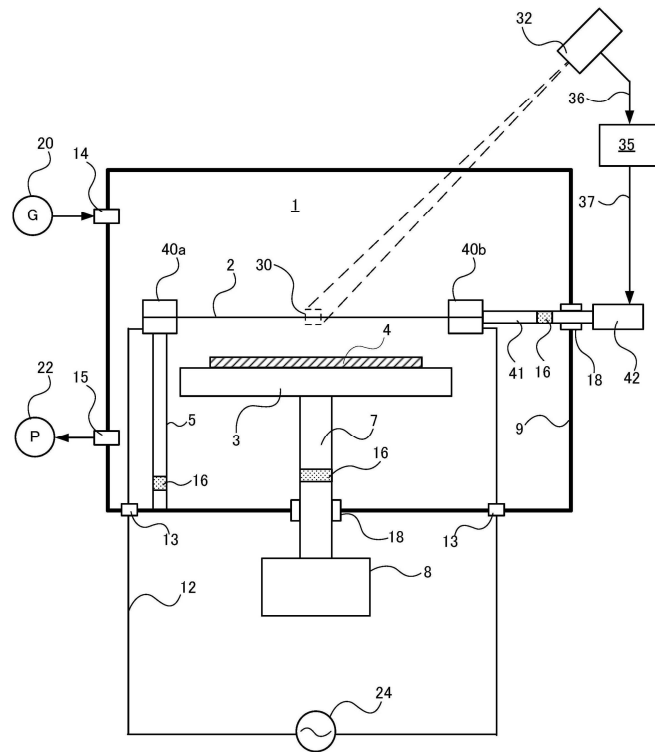
# ダイヤモンド合成用熱フィラメントCVD装置に関する 特許技術の動向及び課題

令和6年1月25日

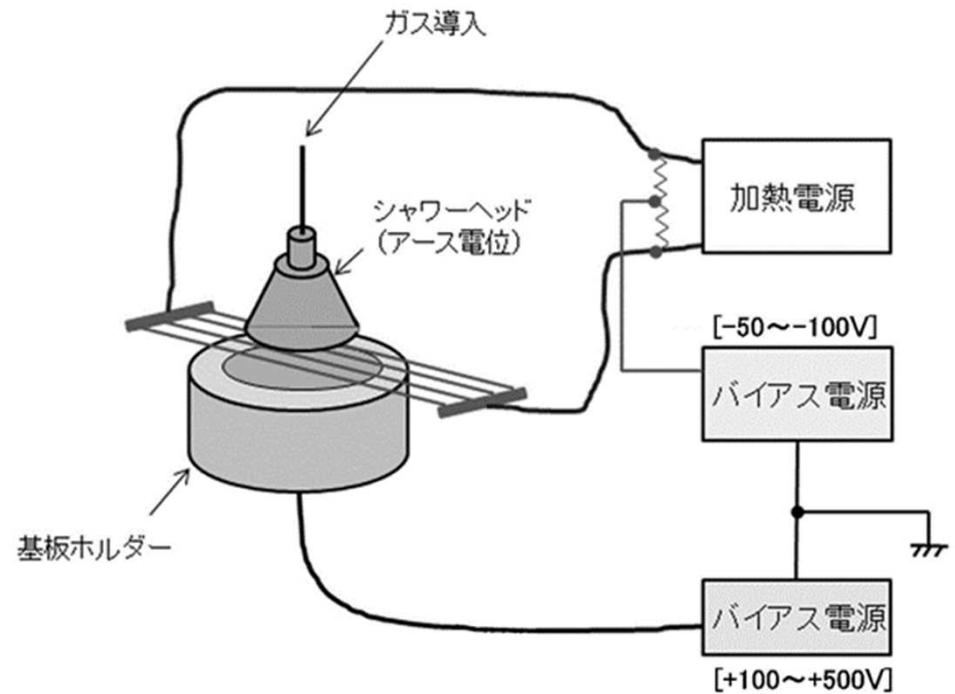
APT代表

村田正義

# ダイヤモンド合成用熱フィラメントCVD装置の代表的事例



【出典】特許5803003(東京都立産業技術研究センター)



【出典】特許7012304(金沢大学、アリオス)

# 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

## 特許事例に見る熱フィラメントCVD装置の課題と進展

- (1) 特許5803003(東京都立産業技術研究センター) / 熱フィラメントCVD装置及び成膜方法: ダイヤモンドの $1\mu\text{m/h}$ 以上の成膜速度、大面積 / 均一化
- (2) 特許3861178(広島県) / 熱フィラメントCVD法: 熱フィラメントの炭化タンタル被覆化
- (3) 特許6635675(産業技術総合研究所) / 不純物ドーパダイヤモンド及びその製造方法: ホウ素ドーパダイヤモンド
- (4) 特許7012304(金沢大学、アリオス) / 熱フィラメントCVD装置: 成長速度の増大
- (5) 特開2021-113148(金沢大学) / ダイヤモンド: 黒色ダイヤモンドの形成

# (1)特許5803003(東京都立産業技術研究センター) 熱フィラメントCVD装置及び成膜方法

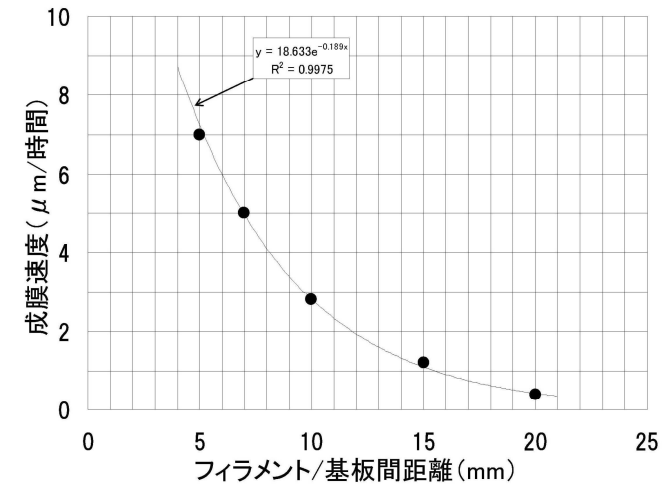
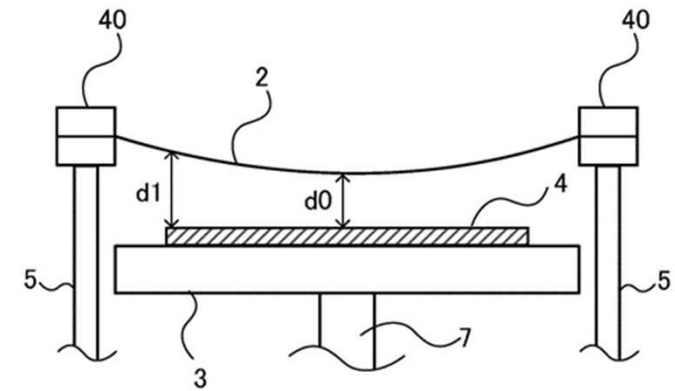
## 【発明が解決しようとする課題】

一般に、線径が0.05~1.0mmであるタングステン又はタンタル等の高融点金属のワイヤが用いられる。いくつかの問題がある。

(1)フィラメントは、原料ガスであるメタンガスなどの炭化水素系のガスを含む雰囲気中で、2000℃以上に加熱される。この結果、フィラメントを構成する高融点金属が炭化物になり、非常に脆くなる。炭化物となって脆くなったフィラメントは、少しの機械的な衝撃によって容易に断線することがある。

(2)フィラメントは熱膨張に伴った伸びが発生するので、フィラメント中央付近のフィラメント/基材(基板)間の距離 $d_0$ と、フィラメント両端付近のフィラメント/基材間の距離 $d_1$ とは異なる距離になってしまう。

フィラメントの熱膨張に伴う伸びの発生により、基材表面での成膜速度に差が生じ、膜厚の均一性が損なわれることになるという問題も生じ



(1)特許5803003(東京都立産業技術研究センター)  
熱フィラメントCVD装置及び成膜方法

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、熱フィラメントCVD法によって、有効成膜面積を大面積化することのできる熱フィラメントCVD装置及びその装置を用いた薄膜の形成方法を得ることを目的とする。

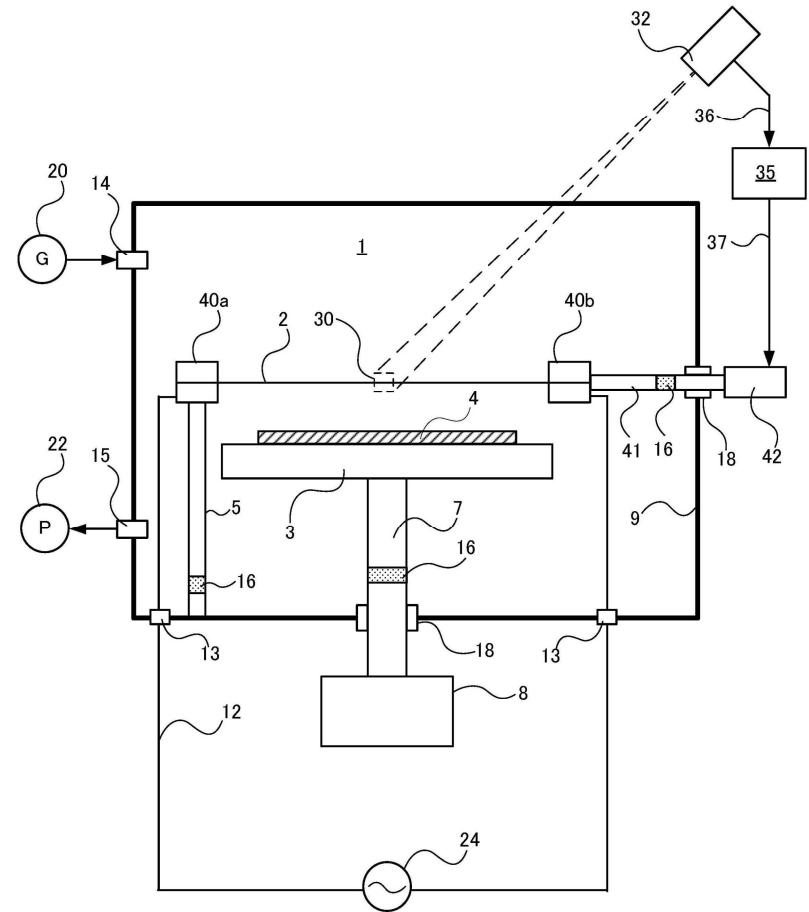
また、本発明は、速い成膜速度で大面積に均一な膜厚の薄膜を形成することのできる熱フィラメントCVD装置及びその装置を用いた薄膜の形成方法を得ることを目的とする。

また、本発明は、例えば $1\mu\text{m}/\text{h}$ 以上の速い成膜速度で、大面積に均一な膜厚の薄膜を形成することのできる熱フィラメントCVD装置及びその装置を用いた薄膜の形成方法を得ることを目的とする。

# (1) 特許5803003(東京都立産業技術研究センター) 熱フィラメントCVD装置及び成膜方法

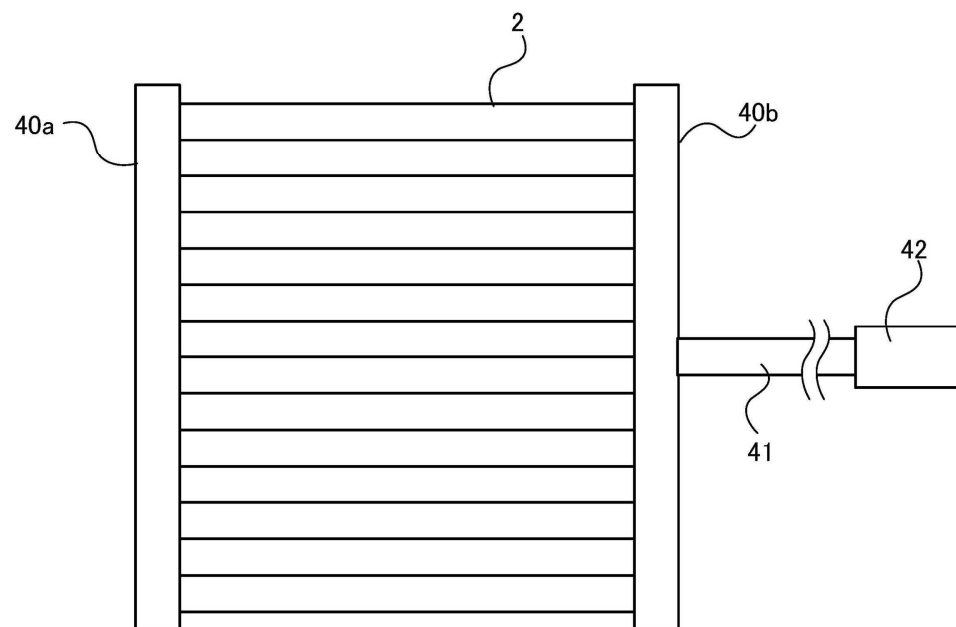
## 装置構成

- 1 成膜室
- 2、2a、2b フィラメント
- 2'、2a'、2b' フィラメント
- 3 基材台
- 4 基材
- 5 フィラメント固定部用支柱
- 7 基材台用支柱
- 8 基材台駆動装置
- 24 電源
- 30 検出領域
- 32、32a、32b 電磁波測定機構
- 35 自動距離可変機構
- 36、36a、36b 信号線(電磁波測定機構から自動距離可変機構へ)
- 37、37a、37b 信号線(自動距離可変機構からフィラメント固定部用駆動装置へ)
- 40、40a フィラメント固定部
- 40b フィラメント固定部(可動)
- 41 フィラメント固定部用連結シャフト
- 42 フィラメント固定部用駆動装置



(1) 特許5803003(東京都立産業技術研究センター)  
熱フィラメントCVD装置及び成膜方法

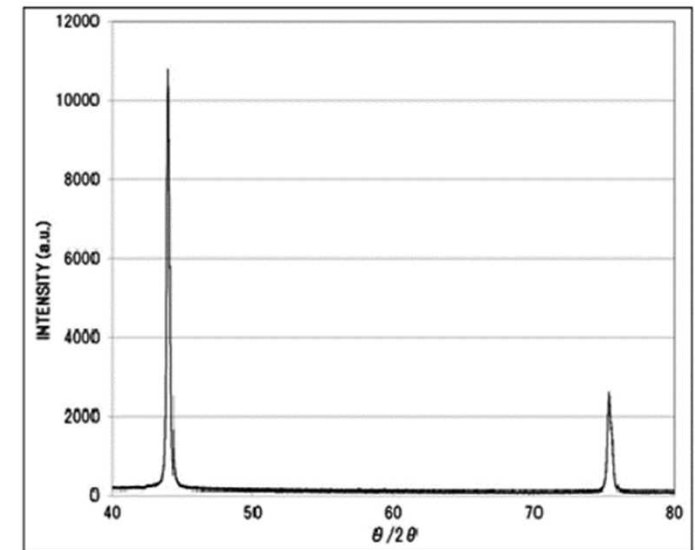
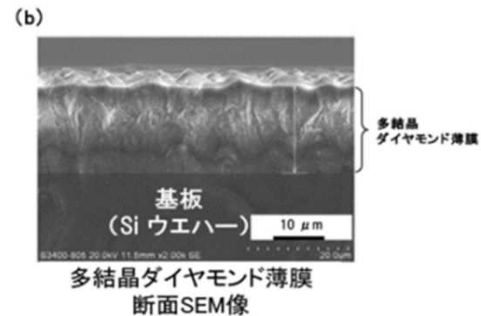
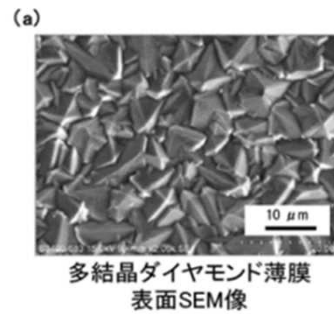
15本のフィラメント、一対の  
フィラメント固定部及びフィラメ  
ント固定部用駆動装置の配置  
の一例を示す模式図である。





(1) 特許5803003(東京都立産業技術研究センター)  
熱フィラメントCVD装置及び成膜方法

データの一例



(1)特許5803003(東京都立産業技術研究センター)  
熱フィラメントCVD装置及び成膜方法

【請求項1】

成膜室内で、基材台に配置された基材の表面に薄膜を形成するための熱フィラメントCVD装置であって、

フィラメントを固定するための、少なくとも一対のフィラメント固定部と、  
フィラメント固定部の間の距離を変えるためのフィラメント固定部移動機構と、  
フィラメントの伸縮状態の変化を検出するためのフィラメントの伸縮状態検出手段と、  
を含み、

フィラメントの伸縮状態検出手段が、フィラメント固定部の間の略中央の検出領域において、フィラメントからの少なくとも一つの波長の電磁波の強度変化を測定するための、又はフィラメントからの電磁波の波長及び強度の組み合わせを測定するための、電磁波測定機構を含み、

検出領域が、直径又は一辺の長さが0.1～3mmの円形又は矩形であり、  
フィラメントからの電磁波が、フィラメントの温度に応じた黒体輻射に対応する電磁波である、熱フィラメントCVD装置。

## (2) 特許3861178(広島県) 熱フィラメントCVD法

### 【発明が解決しようとする課題】

この種の装置では、フィラメントとしてタングステン線やタンタル線が用いられるが、通電加熱すると材料が炭化し、脆く、壊れやすくなるという欠点がある。

通常、1回の成膜でフィラメントに通電、昇温(加熱)、成膜終了後の降温を経ると、フィラメントが両電極端から破壊する。

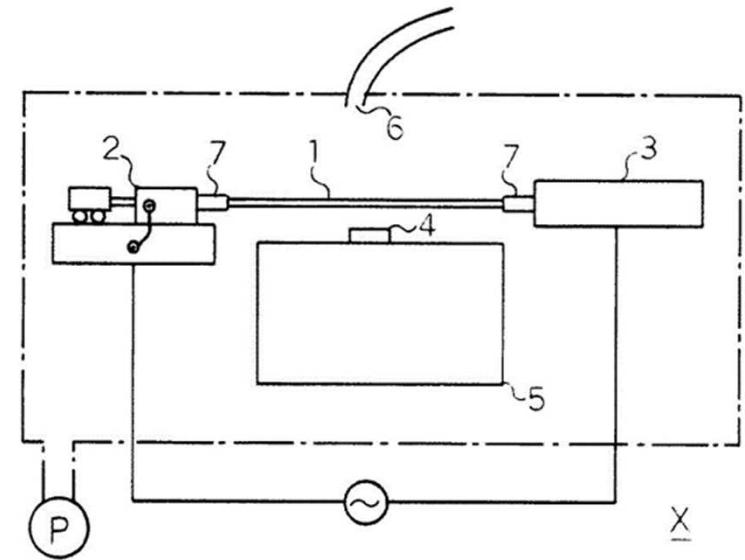
このため、従来的には成膜を行うたびにフィラメントを張り替える必要があり、生産性や成膜品質の安定性に劣るという問題があった。

本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、ダイヤモンドの気相合成をおこなう際に、従来の熱フィラメントCVD装置が抱えてきた問題を解消し、フィラメントの交換なしに複数回の成膜が実行可能な熱フィラメントCVD法を提供するものである。

## (2) 特許3861178(広島県) 熱フィラメントCVD法

ダイヤモンドの気相合成に用いるフィラメント構造は、フィラメントが炭化タンタルフィラメントであって、その両電極端にカーボンを鞘状に被覆形成してなるものである。

また、ダイヤモンドの気相合成をおこなう熱フィラメントCVD法は、**前処理として、高濃度の炭素源を導入して通電加熱**し、タンタルフィラメントを炭化させるとともに、その両電極端にカーボンを析出させて被覆形成するための炭化処理を施すものである。



## (2) 特許3861178(広島県) 熱フィラメントCVD法

### 【請求項1】

ダイヤモンドの気相合成をおこなう熱フィラメントCVD法において、

前処理として、高濃度の炭素源を導入して通電加熱し、**タンタルフィラメント**の両電極端にグラファイトを主体とするカーボンを鞘状に析出させて被覆形成するための**炭化処理を施す**ようにした熱フィラメントCVD法であって、

5体積%以上のメタン濃度を有するメタンと水素との混合ガスを炭素源として導入し、通電加熱によりフィラメント温度を2000°C以上で少なくとも12時間保持することを特徴とする熱フィラメントCVD法。

### (3) 特許6635675(産業技術総合研究所) 不純物ドーピングダイヤモンド及びその製造方法

#### 【背景技術】

ダイヤモンド結晶中に**ホウ素などの不純物をドーピングする方法**としては、マイクロ波CVD法等が広く使用されている。

例えば、特許文献1には、炭素を主成分とする半導体ダイヤモンドであって、窒素原子及びホウ素原子を含有し、その濃度がどちらも1000ppm以上であることを特徴とする半導体ダイヤモンドが記載されている。

マイクロ波CVD法を用い、窒素源、ホウ素源、及び炭素源を含む原料ガスを製膜することにより、ホウ素がドーピングされた、単結晶構造を有するホウ素ドーピングダイヤモンド膜が得られるとされている。

【特許文献1】[特開平4-266020号公報](#)

### (3) 特許6635675(産業技術総合研究所) 不純物ドーピングダイヤモンド及びその製造方法

#### 【発明が解決しようとする課題】

例えば特許文献1に記載されたような方法を用いることにより、ホウ素がドーピングされた、単結晶構造を有する不純物ドーピングダイヤモンド(不純物ドーピング単結晶ダイヤモンド)が得られると考えられる。

しかしながら、例えばマイクロ波CVD法を用い、長時間にわたって高濃度の不純物ドーピング単結晶ダイヤモンドを合成しようとする、チャンバー内に煤が堆積して、不純物ドーピング単結晶ダイヤモンドの厚みを大きくすることができないという問題がある。

また、マイクロ波CVD法では、大面積の不純物ドーピング単結晶ダイヤモンドを合成することも困難である。

さらに、マイクロ波CVD法によって、厚み及び組成の均一性の高い不純物ドーピング単結晶ダイヤモンドの合成も困難であった。

このような状況下、本発明は、単結晶構造を有している不純物ドーピングダイヤモンドを提供することを主な目的とする。

### (3) 特許6635675(産業技術総合研究所) 不純物ドーパダイヤモンド及びその製造方法

#### 【課題を解決するための手段】

従来、熱フィラメントCVD法を用いて、単結晶構造を有する不純物ドーパダイヤモンドを合成しようとする、フィラメントを構成する金属元素(例えば、タングステンフィラメントを構成するタングステン)もドーパされるため、単結晶構造を備える不純物ドーパダイヤモンドについては、好適に製造することはできないと考えられた。

特に、不純物を高濃度でドーパする場合には、単結晶構造を備える不純物ドーパダイヤモンドが合成できるとは考えられなかった。

ところが、本発明者らが検討を重ねたところ、意外にも、熱フィラメントCVD法を採用することにより、単結晶構造を有する不純物ドーパダイヤモンドが好適に得られることを見出した。

また、不純物ドーパダイヤモンドの厚膜化、大面積化も可能であることを見出した。



### (3) 特許6635675(産業技術総合研究所) 不純物ドーパダイヤモンド及びその製造方法

#### 【発明を実施するための形態】

#### 不純物ドーパダイヤモンド

本発明の不純物ドーパダイヤモンドは、熱フィラメントCVD法により合成されており、単結晶構造を有していることを特徴とする。熱フィラメントCVD法により合成された不純物ドーパダイヤモンドと、例えばマイクロ波CVD法により合成された不純物ドーパダイヤモンドとは明らかに異なっている。

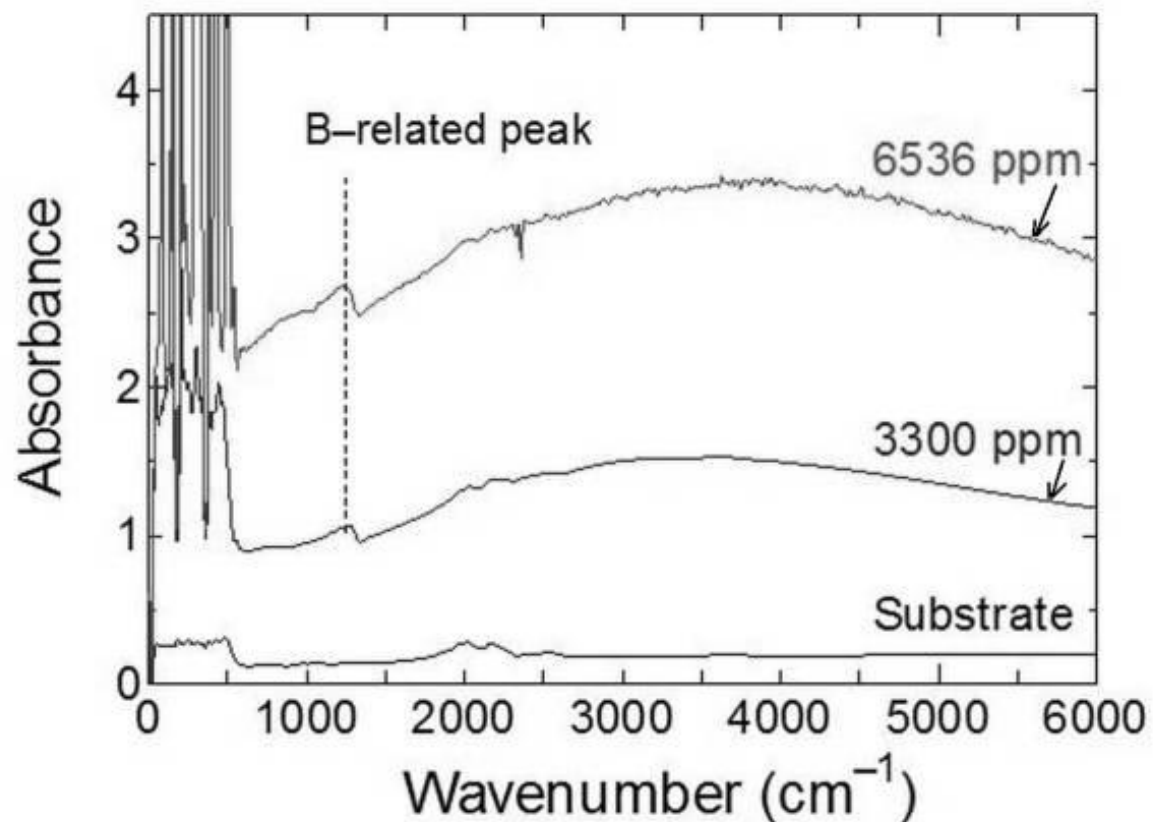
例えば、熱フィラメントCVD法により合成された不純物ドーパダイヤモンド中には、通常、熱フィラメントを構成する金属元素(例えば、後述のタングステンなど)が含まれているが、マイクロ波CVD法により合成された不純物ドーパダイヤモンドには、このような金属元素は含まれない。

また、マイクロ波CVD法により合成された不純物ドーパダイヤモンドは、厚み及び組成の均一性も低い。例えばこれらのことから、熱フィラメントCVD法により合成されたものと、マイクロ波CVD法により合成されたものとは、明確に区別される。

本発明の不純物ドーパダイヤモンドは、熱フィラメントCVD法により合成されているにも拘わらず、単結晶構造を備えているという特徴を有する。

(3) 特許6635675(産業技術総合研究所)  
不純物ドーパダイヤモンド及びその製造方法

実施例1, 2で得られた  
ホウ素ドーパ単結晶ダイ  
ヤモンドの透過FT-IR  
スペクトル



### (3) 特許6635675(産業技術総合研究所) 不純物ドーパダイヤモンド及びその製造方法

#### 【請求項1】

ダイヤモンドに不純物がドーパされた、単層構造の不純物ドーパダイヤモンドであって、

前記不純物ドーパダイヤモンドは、単結晶構造を有するとともに前記不純物と異なる金属元素を含み、

二次イオン質量分析法で測定した不純物濃度は、 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3} \sim 1.2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ であり、不純物を含まない単結晶ダイヤモンドの格子定数(3.567 Å)を基準として、X線回折法で測定した格子歪みは、0.1%以下であり、温度25°Cにおける比抵抗は、 $3 \text{m}\Omega \text{cm}$ 以下であり、平均面粗さは、0.1nmよりも小さい、単層構造の不純物ドーパダイヤモンド。

#### (4)特許7012304(金沢大学、アリオス) 熱フィラメントCVD装置

##### 【背景技術】

プラズマCVDは、成膜室内に供給した原料ガスをマイクロ波等によりプラズマ状態にし、成膜する方法であることから、成長速度が1～10 $\mu\text{m}/\text{h}$ と比較的高い。

しかし、装置の構造が複雑で高価であり、マイクロ波等の波長の制約により可能な成膜面積に限界がある。

熱フィラメントCVDは、成膜室に供給した原料ガスを高温フィラメントにて熱分解し、化学反応を誘導する成膜方法であり、構造が簡単で安価であるとともに、成膜面積を大きくすることができる。

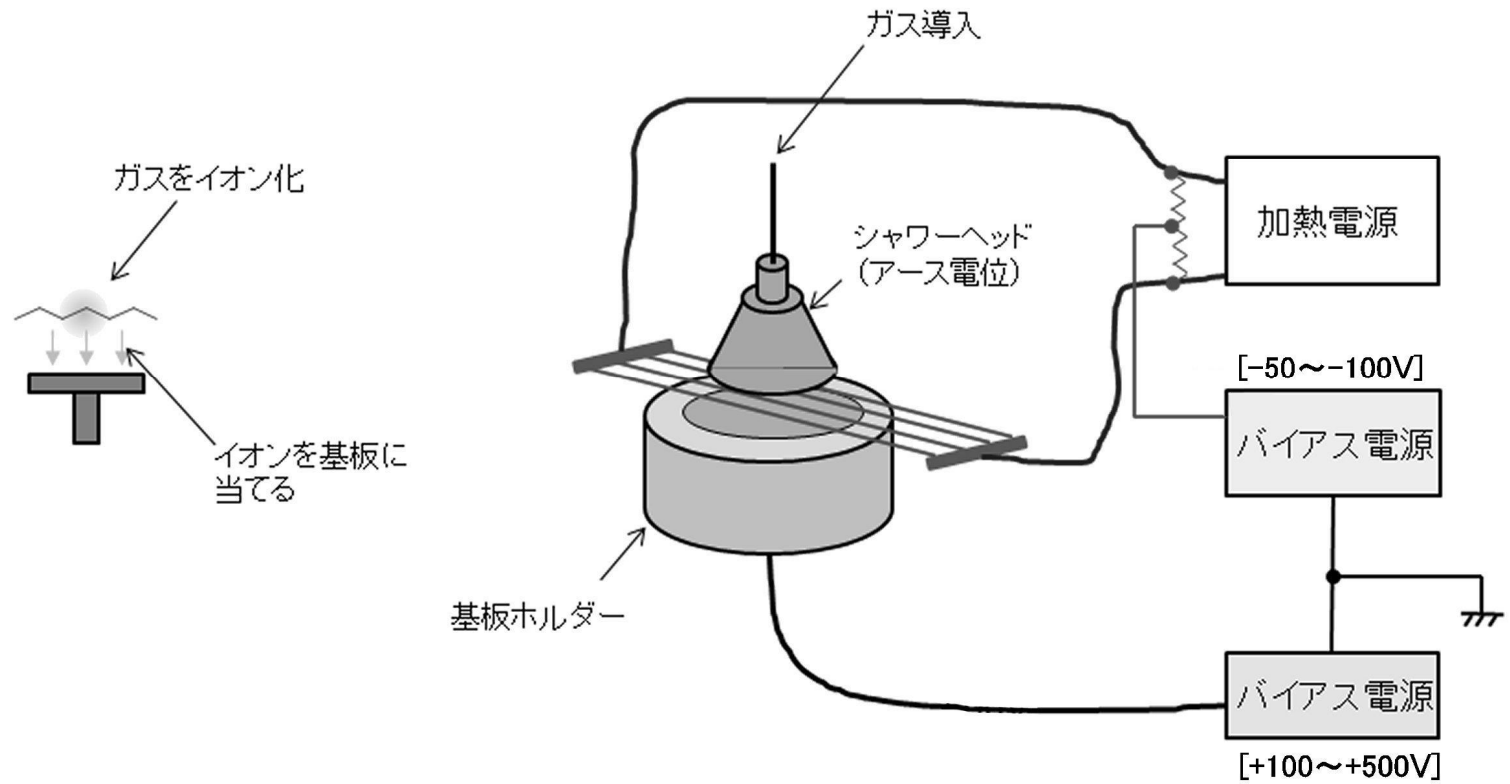
これまで、この熱フィラメントCVDは、上記プラズマCVDより成膜の成長速度が低い課題があった。

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ダイヤモンド等の化学気相合成において、高速成長を図るのに有効な熱フィラメントCVD装置の提供を目的とする。

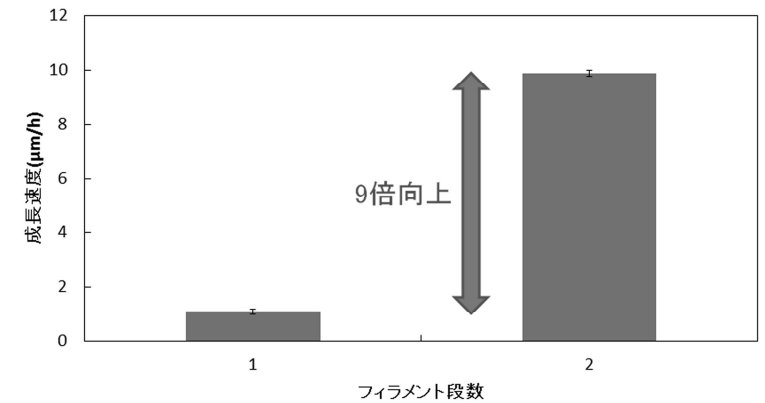
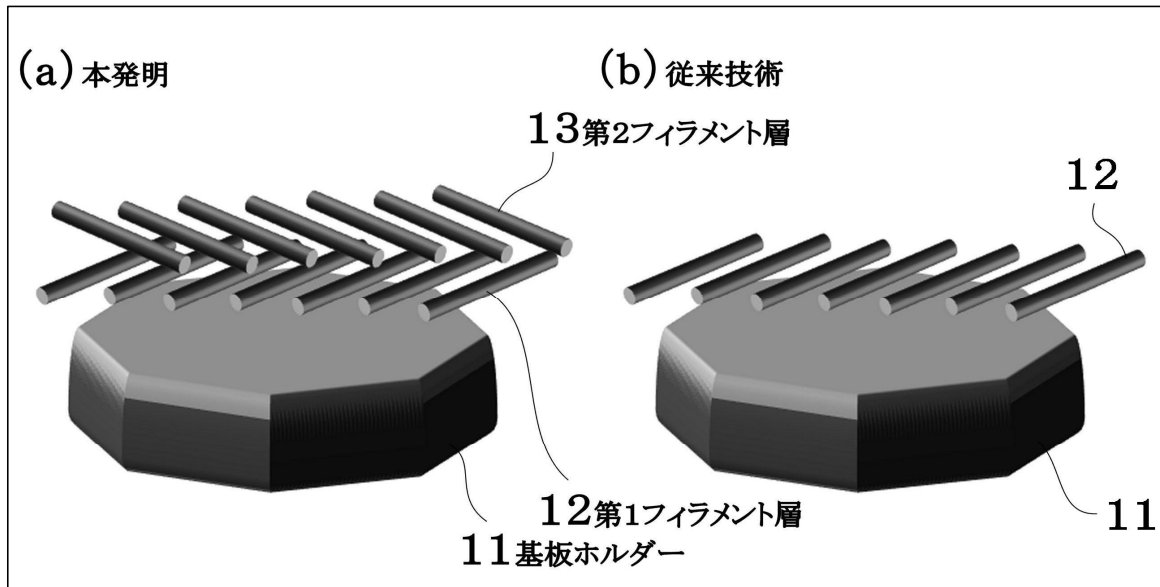
## (4) 特許7012304(金沢大学、アリオス) 熱フィラメントCVD装置

### 装置構成



#### (4) 特許7012304(金沢大学、アリオス) 熱フィラメントCVD装置

実験機を用いて、フィラメント層を一層にしたものと2段の二層にしたものを比較した。



(4)特許7012304(金沢大学、アリオス)  
熱フィラメントCVD装置

【請求項1】

成膜室と、  
前記成膜室内に配置された、基板を載置するための基板ホルダー及び2, 500°C以上に加熱されるためのフィラメント層と、  
前記成膜室内に原料ガス及びキャリアガスを供給するためのガス供給手段と、前記成膜室内からガスを排気するための排気手段とを備え、

前記フィラメント層は1～10mmの間隔を隔てて複数段に配置され、  
前記複数段に配置されたそれぞれのフィラメント層は、線径0.1～1.0mmのタンタル又はその合金からなる線材が3～30mmの間隔で複数本配置されていることを特徴とするダイヤモンドの成膜に用いるための熱フィラメントCVD装置。

(5)特開2021-113148(金沢大学)  
ダイヤモンド

【課題】

黒色等を呈している単結晶からなるダイヤモンドの提供。

【解決手段】

単結晶ダイヤモンドからなり、タンタルの含有量が $10^{18} \sim 10^{21}$  atoms/cm<sup>3</sup>の範囲であることを特徴とする。

ダイヤモンド結晶は気相合成により製造するため、成膜室内にてタンタル又はその合金、あるいはタンタルカーバイドの高温フィラメントを用いて原料ガスを熱分解し、ダイヤモンドの成膜を誘導する熱フィラメントCVD(HFCVD)法を用いる。



## (5)特開2021-113148(金沢大学) ダイヤモンド

### 【課題を解決するための手段】

本発明に係るダイヤモンドは、単結晶ダイヤモンドからなり、タンタルの含有量が $10^{18} \sim 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲であることを特徴とする。

ここで、単結晶ダイヤモンドにタンタルを含有しているとは、タンタル(Ta)がダイヤモンド結晶中にドーピングされていることをいう。

ここで、タンタルがダイヤモンド結晶中にドーピングされ黒色になると、ジュエリー(宝飾)として各種形状に加工しても、黒色を呈していることから真のブラックダイヤモンドといえる。

タンタルの含有量が $10^{18} \sim 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲としたのは、単結晶ダイヤモンドは炭素数が約 $10^{23} \text{ atoms/cm}^3$ であることから、原子数比率で表現すると $\text{Ta:C} = 1:10^5 \sim 1:10^2$ となる。

ダイヤモンド結晶中にタンタルをドーピングさせる方法としては、ダイヤモンドの気相合成中にタンタルを化学反応により誘導する方法が例として挙げられる。

(5)特開2021-113148(金沢大学)  
ダイヤモンド

【実施例】

熱フィラメントCVD装置、を用いた。  
フィラメントには、タンタル又はその合金、あるいはタンタルカーバイドを用いた。

タンタルの融点は3,017°C, タンタルカーバイドの融点は3,880°Cである。

熱フィラメントは、上記基板から所定の高さに複数のフィラメントを所定の間隔毎に層状に配置した第1層のフィラメント層を有し、さらにその上に所定の距離をおいて、第2層のフィラメント層からなる複数段方式の熱フィラメントとした。

(5)特開2021-113148(金沢大学)  
ダイヤモンド

【請求項1】

単結晶ダイヤモンドからなり、タンタルの含有量が $10^{18} \sim 10^{21}$  atoms/cm<sup>3</sup>の範囲であることを特徴とするダイヤモンド。

【請求項2】

外観が黒色を呈するブラックダイヤモンドであることを特徴とする請求項1記載のダイヤモンド。

# 終わり

ご精読、ありがとうございました。