

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-23408  
(P2013-23408A)

(43) 公開日 平成25年2月4日(2013.2.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C30B 29/04 (2006.01)</b>	C30B 29/04 P	4G077
<b>C30B 33/00 (2006.01)</b>	C30B 33/00	4K030
<b>C23C 16/27 (2006.01)</b>	C23C 16/27	5F045
<b>C23C 16/50 (2006.01)</b>	C23C 16/50	
<b>C23C 16/01 (2006.01)</b>	C23C 16/01	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-159584 (P2011-159584)  
(22) 出願日 平成23年7月21日 (2011.7.21)

(出願人による申告) 独立行政法人科学技術振興機構、平成22年度、「研究成果最適展開支援事業フィージビリティスタディ、シーズ顕在化タイプ」産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 504160781  
国立大学法人金沢大学  
石川県金沢市角間町ヌ7番地  
(71) 出願人 500036831  
アリオス株式会社  
東京都昭島市武蔵野三丁目2番20号  
(71) 出願人 301021533  
独立行政法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関1-3-1  
(74) 代理人 100114074  
弁理士 大谷 嘉一  
(72) 発明者 徳田 規夫  
石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内

最終頁に続く

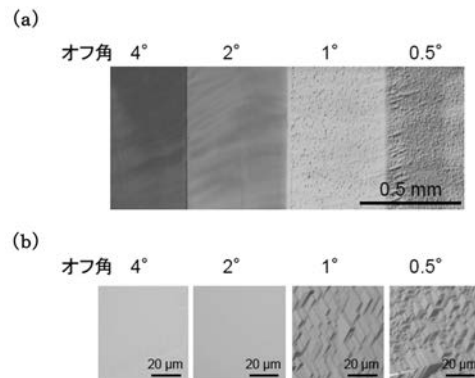
(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド基板

(57) 【要約】

【課題】クラック等の欠陥がなく表面の平坦性に優れ、成長速度が速く低コスト化が可能な単結晶ダイヤモンド基板の製造方法及びそれにより得られる厚膜ダイヤモンド基板の提供を目的とする。

【解決手段】2°以上のオフ角を有する結晶構造{111}の母ダイヤモンド基板の上に化学気相成長法(CVD)を用いてラテラル成長が発現する条件下でダイヤモンドを成長させて得ることを特徴とする。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

2°以上のオフ角を有する結晶構造{111}の母ダイヤモンド基板の上に化学気相成長法(CVD)を用いてラテラル成長が発現する条件下でダイヤモンドを成長させて得ることを特徴とするダイヤモンド基板の製造方法。

## 【請求項 2】

前記ラテラル成長が発現する条件において、炭素源ガスの供給量は0.001~10%であることを特徴とする請求項1記載のダイヤモンド基板の製造方法。

## 【請求項 3】

前記CVDはプラズマCVDであることを特徴とする請求項1又は2記載のダイヤモンド基板の製造方法。

## 【請求項 4】

請求項1~3のいずれかの方法で得られたCVDによる成長膜を前記母ダイヤモンド基板から分離して得られたことを特徴とする単結晶のダイヤモンド基板。

## 【請求項 5】

2°以上のオフ角を有する結晶構造{111}のダイヤモンド基板上にCVDを用いて膜厚20μm以上の厚膜を形成することを特徴とする成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はダイヤモンド基板の上にラテラル成長型のエピタキシャル成長により得るダイヤモンド基板に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

単結晶のダイヤモンド膜のエピタキシャル成長において、{100}結晶構造と{111}結晶構造を比較すると{100}結晶構造はモザイクやヘテロエピタキシャル成長方法とプラズマCVDの採用により大面積化、低コスト化の可能性が期待されているが、ドーピングによりP型半導体を得ることができてもN型を得るのが困難である。

一方、{111}結晶構造はP型とN型の両方が可能であるが、これまでにダイヤモンドの種結晶を用いた高温高压合成法しかなく、装置に制限があり、大きなサイズの基板を得ることは難しい問題がある。

## 【0003】

{111}結晶構造は、非特許文献に記載されているとおり、エピタキシャル成長に伴いクラックが発生し、厚膜化できなかった。

また、デバイス特性において重要な膜表面の平坦性を確保することができなかった。

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0004】

【非特許文献1】Hydrogen incorporation control in high quality homoepitaxial diamond(111)growth, DIAMOND AND RELATED MATERIALS, (1999)Vol.8, p1291-1295

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明はクラック等の欠陥がなく表面の平坦性に優れ、成長速度が速く低コスト化が可能な単結晶ダイヤモンド基板の製造方法及びそれにより得られる厚膜ダイヤモンド基板の提供を目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明に係るダイヤモンド基板の製造方法は、2°以上のオフ角を有する結晶構造{1

10

20

30

40

50

111}の母ダイヤモンド基板の上に化学気相成長法(CVD)を用いてラテラル成長が発現する条件下でダイヤモンドを成長させて得ることを特徴とする。

【0007】

本発明は合成ダイヤモンド等の結晶構造{111}母基板の表面に2°以上のオフ角(傾斜面)を形成することで化学気相成長法(CVD:Chemical Vapor Deposition)においてラテラル成長を発現させたものである。

詳細は後述するが非特許文献1に示すように母ダイヤモンド基板にオフ角を有しないと、ゆっくりとした条件でしかも10~20μm程度の薄膜でないと表面にクラックが発生してしまうのに対して本発明は2°以上の高オフ角の結晶構造{111}母ダイヤモンド基板を用いたのでエピタキシャル成長においてクラックの発生を抑えるとともに表面の平坦化を可能にした。

10

本発明においてオフ角は2~10°の範囲が好ましい。

【0008】

本発明にてCVDにおける炭素源ガスの供給濃度は0.001~10%の範囲が好ましく、特に0.05%以上の比較的高濃度でもよく、さらに0.2~10%あるいは1.0~10%のような高濃度の条件でラテラル成長が可能であり、高速にて厚膜が得られる。

また、本発明にてCVDはマイクロ波を用いたプラズマCVDを採用することができる。

【0009】

本発明は2°以上の高オフ角の結晶構造{111}の母ダイヤモンド基板の上にCVDによりラテラル成長させたので厚さ50μm以上の厚膜成長を可能にしたので形成された厚膜をレーザー等にて母基板より分離させることで自立型の単結晶{111}成長ダイヤモンド基板を得ることができる。

20

また、CVDによる成膜をデバイス等に利用する場合に2°以上のオフ角を有する結晶構造{111}のダイヤモンド基板上にCVDを用いて膜厚20μm以上の厚膜を形成することもできる。

特に表面の平坦性が優れ、欠陥の少ない厚み50μm以上の厚膜を形成することもできる。

【発明の効果】

【0010】

本発明はエピタキシャル成長させるための{111}母ダイヤモンド基板に2°以上のオフ角を形成したので、表面にクラックを発生させることなく平坦性に優れた厚膜の高速なラテラル成長を実現でき、母ダイヤモンド基板から成長厚膜を切り離すことで自立型の単結晶ダイヤモンド基板を得ることができるとともに、母ダイヤモンド基板を繰り返し使用でき、また自立ダイヤモンド基板を母ダイヤモンド基板として使用できるので低コストである。

30

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】母ダイヤモンド基板のオフ角の違いによる形成膜の表面性状の光学顕微鏡を示す。(a)は低倍率写真、(b)は高倍率写真を示す。

40

【図2】AFM像(原子間力顕微鏡像)を示し、(a)はオフ角2°、(b)はオフ角0.5°の場合を示す。

【図3】形成膜の表面写真を示し、(a)は本発明に係る製造方法によるものを示し、(b)は従来の方法によるものを示す。

【図4】{111}母ダイヤモンド基板の上に螺旋状転位を起点としたスパイラル成長による成長丘の写真を示し、(a)は1重螺旋転位の場合、(b)は2重螺旋転位の場合を示す。

【図5】螺旋転位を起点としたスパイラル成長からラテラル成長を発現させるオフ角の推定式を示す。

【発明を実施するための形態】

50

## 【0012】

本発明に係る{111}単結晶母ダイヤモンド基板を用いたエピタキシャル成長にはCVD(化学気相成長法)を用いることができ、特にマイクロ波を用いたプラズマCVDを用いるのが好ましい。

ラテラル成長条件としては圧力:10~200 Torr, 基板温度:600~1200, マイクロ波の出力100~5,000 Wの範囲が好ましい。

また、炭素源ガスとして水素で希釈したメタンガス、エタンガス、あるいはこれらと一酸化炭素、二酸化炭素、酸素、アルゴン、窒素の混合ガスを用いることができる。

例えば水素ガス中のメタンガスの濃度を0.001~10%の範囲に設定することができ、好ましくは0.05~10%、特に0.2~10%の相対的に高濃度の条件にすると高速な膜成長になる。

本発明に係る{111}単結晶のダイヤモンド膜(成長ダイヤモンド基板)はドーピングによりp型あるいはn型の両方の半導体膜を得ることができる。

ドーピング原子としては、ホウ素、リンが代表例である。

## 【0013】

次に{111}母ダイヤモンド基板のオフ角を変化させてエピタキシャル成長による膜形成を比較調査した。

水素ガス流量200 sccm, メタンガス流量0.5 sccm, 7 kPa, 150 W, 1020, 20 hの条件にてエピタキシャル成長させた膜の結果を図1~3に示す。

図3(a)は母ダイヤモンド基板のオフ角が9°で図3(b)は従来のオフ角0°の場合の表面光学顕微鏡像を示す。

オフ角0°の従来の方法では、表面に多数のクラックが発生していたのに対して本発明に係るオフ角9°のものはクラックの発生がなく正常であった。

図1にオフ角の変化による表面の光学顕微鏡像を示し、オフ角1°, 0.5°のものは表面に段差状のスパイラル成長が認められるのに対して、オフ角2°, 4°のものはスパイラル成長が認められずに平坦であった。

図2にAFM像を示すように(a)のオフ角2°のものはRMS=0.06 nmであったのに対して(b)のオフ角0.5°のものはRMS=3.38 nmであった。

ここでRMSとは、表面荒れの大きさを示す値で計算式は特開2010-251599号に開示する式を用いることができる。

## 【0014】

次に、2.45 GHzのマイクロ波プラズマCVD装置を用いてオフ角9°の{111}母ダイヤモンド基板, 水素ガス399 sccm, メタンガス1 sccm, 酸素ガス0.25 sccm, 1200 W, 基板温度900, 成長時間100時間の成長を実施した。

その結果、厚さ約0.1 mmの成長膜を得ることができ、レーザーカットにより自立型の{111}単結晶成長ダイヤモンド基板を得ることができた。

## 【0015】

次に、母ダイヤモンド基板のオフ角を2°以上に設定した理由を説明する。

{111}母ダイヤモンド基板にエッチング方法でメサ構造を形成し、螺旋転位を起点とした略三角形のスパイラル成長をさせたステップ成長の成長丘の写真を図4に示す。

ステップ-ステップ間隔 $W_{s-s}$ は(a)の1重螺旋転位で最小 $W_{s-s}$  9 nm, (b)の2重螺旋転位で最小 $W_{s-s}$  6 nmであった。

図5に模式図を示す。

ラテラル成長になるようにオフ角を制限するには $W_t < W_{s-s}$ ,  $W_t = 0.206 [nm] / \tan$  の条件から $W_t < 6 nm$ ,  $> 1.97^\circ$ となり、オフ角が約2°以上であればラテラル成長に抑制することができる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0016】

ダイヤモンド基板は、Si, GaAs, SiC, GaN等に比較して半導体特性に優れ、本発明に係る成長ダイヤモンド基板は高速で成長が可能で、クラックの発生もなく表面

10

20

30

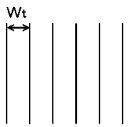
40

50

が平坦であるので、電子デバイス，光デバイス，ホワイトデバイス等広く分野への展開が期待される。

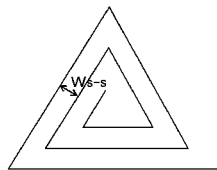
【 図 5 】

オフ角を有する原子的に平坦な基板表面  
Wt: オフ角によるテラス幅



$$Wt = 0.206[\text{nm}] / \tan \theta$$

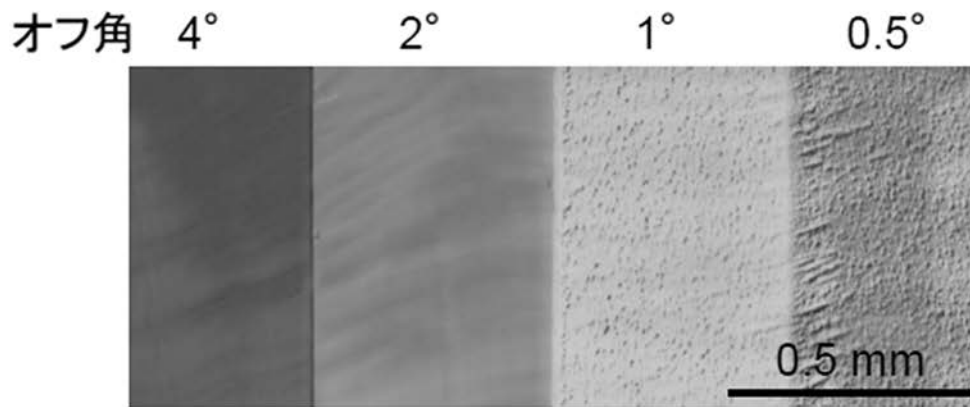
螺旋転位を起点としたスパイラル成長による成長丘  
Ws-s: ステップステップ間隔



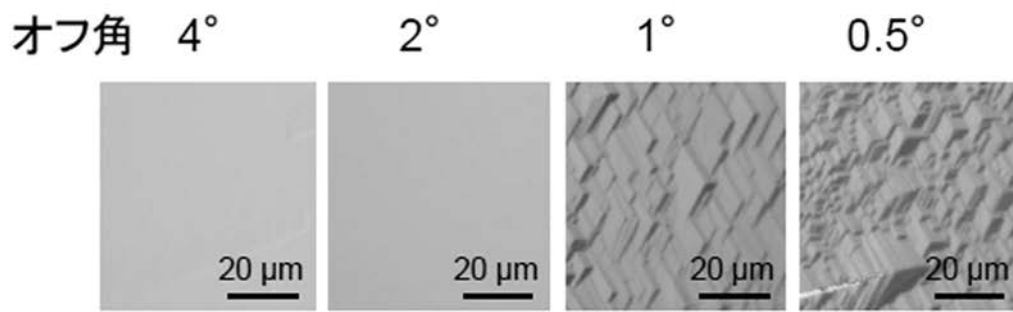
成長丘の成長が基板のステップからのラテラル成長により抑制される条件  
 $Wt < Ws-s$

【図1】

(a)

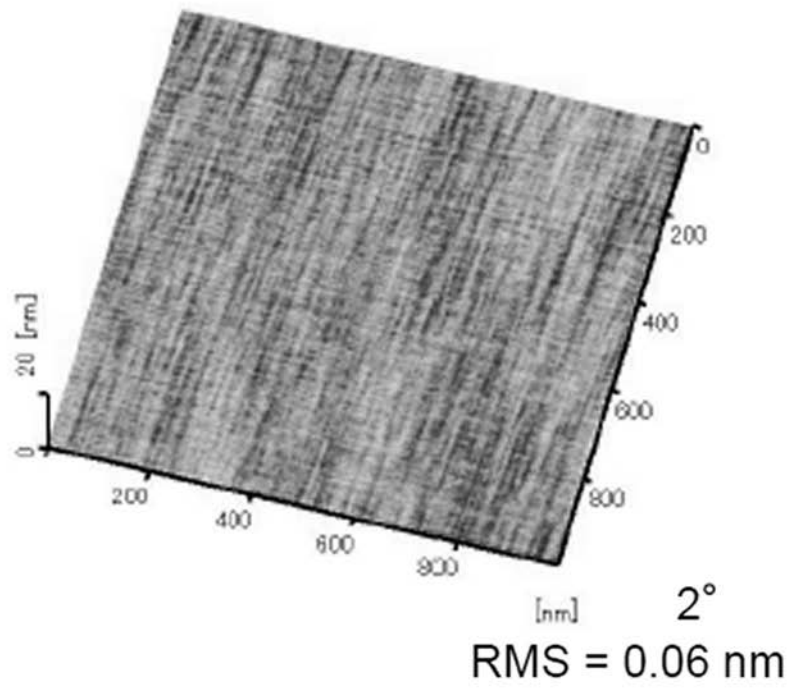


(b)

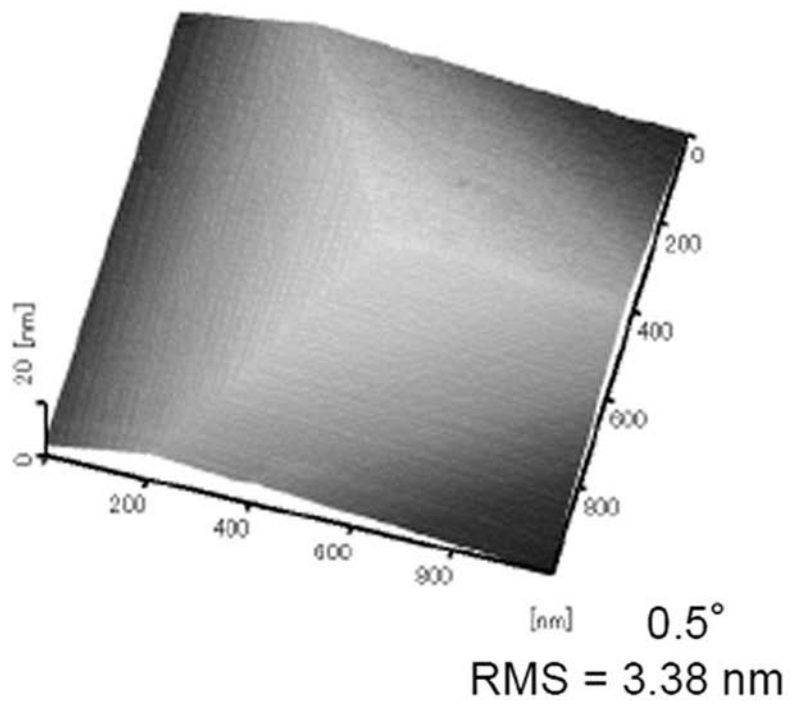


【 図 2 】

(a)

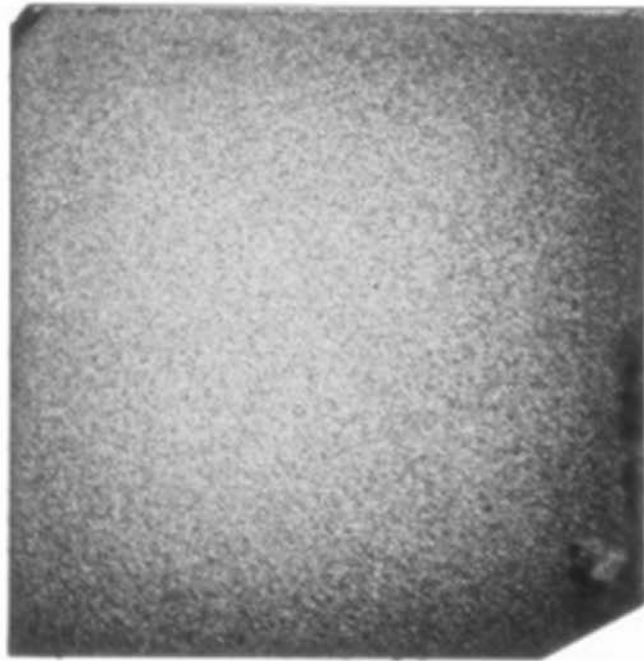


(b)

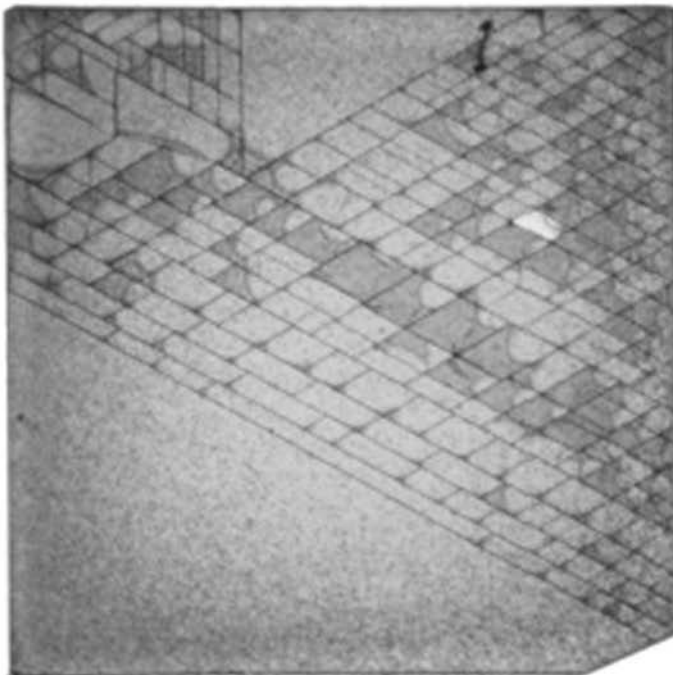


【 図 3 】

(a)



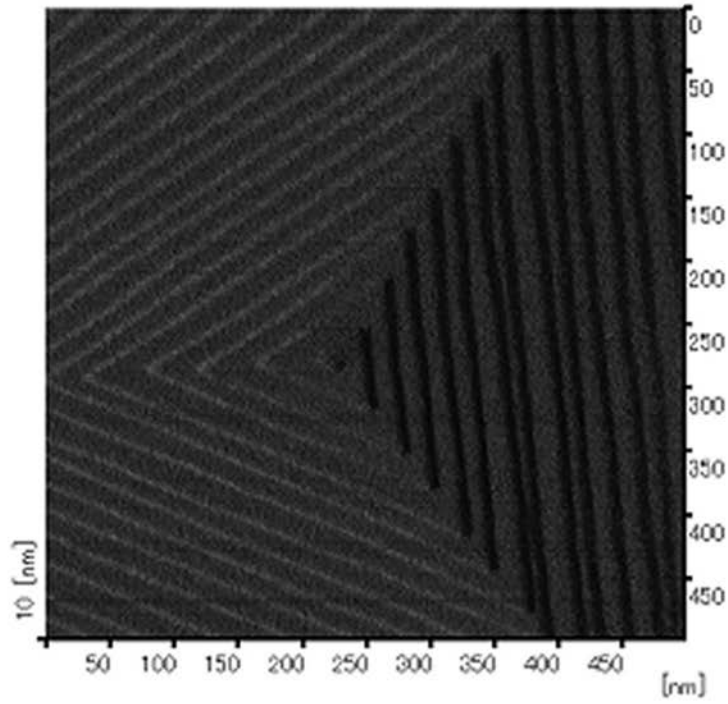
(b)





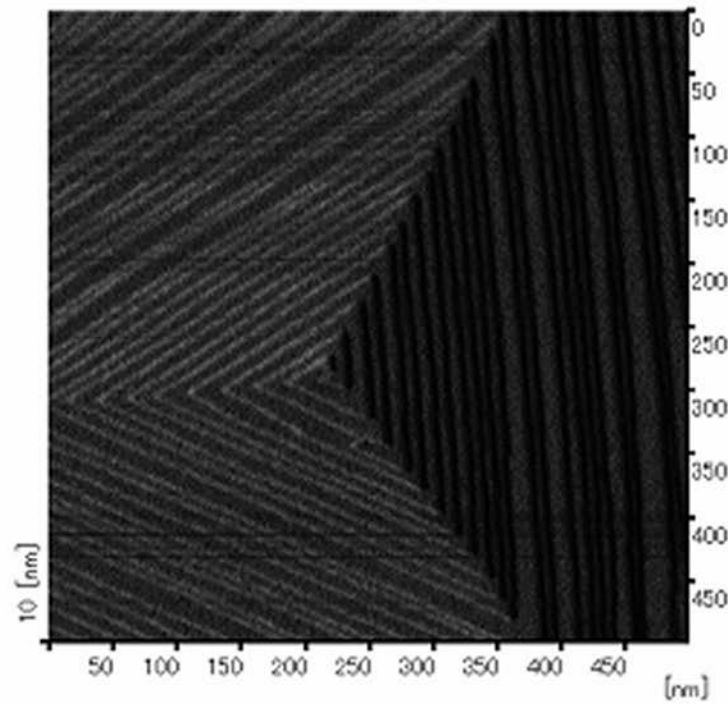
【 図 4 】

(a) 1重螺旋転位の場合



平均 $W_{s-s} \doteq 16.7\text{nm}$   
最小 $W_{s-s} \doteq 9\text{nm}$

(b) 2重螺旋転位の場合



平均 $W_{s-s} \doteq 10\text{nm}$   
最小 $W_{s-s} \doteq 6\text{nm}$

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**H 0 1 L 21/205 (2006.01)** H 0 1 L 21/205

(72)発明者 猪熊 孝夫  
 石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内

(72)発明者 有屋田 修  
 東京都昭島市武蔵野三丁目2番20号 アリオス株式会社内

(72)発明者 山崎 聡  
 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

Fターム(参考) 4G077 AA03 AB02 BA03 DB07 DB11 DB19 EC09 ED04 ED05 ED06  
 FJ03 HA02 HA06 HA12 TA04 TB02 TB07 TC01 TC05 TK01  
 TK04 TK06 TK11  
 4K030 AA10 AA14 AA17 BA28 BB02 CA01 CA12 FA01 JA01 LA12  
 5F045 AA09 AB07 AC08 AC11 AF02 AF13 BB08 DA67