

明 細 書

発明の名称：

ニッケル基板及びそれを用いたダイヤモンド基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ダイヤモンド層をヘテロエピタキシャル成長させるのに用いるニッケル基板及び、このニッケル基板を用いたダイヤモンド基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ダイヤモンドはパワー半導体材料であるとともに、室温動作の量子材料としても期待されている。

ダイヤモンドはSiC、GaN等のワイドバンドギャップ半導体よりも大きなバンドギャップ、高い絶縁性、大きな熱伝導性を有しているが、4インチ以上の自立ダイヤモンド基板を得るのが難しい技術的課題がある。

[0003] 例えば、ドイツのスタートアップ企業Audiatecは、Si基板上にYSZ (yttria stabilized zirconia) を介してIr層を形成し、その上にマイクロ波プラズマCVDを用いて単結晶ダイヤモンドを成長させる技術を開発し、ダイヤモンド単結晶を販売している。これは、大口径のIr基板は得られていないが、Siであれば6インチ以上の大口径の基板が得られるためであるが、図5に物性比較表を示すように、Siとダイヤモンドとは格子定数に大きな差があり、格子不整合による大きな歪みが生じるためにYSZ層を介してIr層を形成することで、その上にヘテロエピタキシャル成長させるダイヤモンド層との歪を緩和させる必要があるからである。

[0004] これに対してNi基板は、20℃にてダイヤモンドとの格子不整合が1%程度であるとともに、Niの熱膨張係数がダイヤモンドよりも大きく、ダイヤモンド層のヘテロエピタキシャル成長時の温度を高くすることで、さらにダイヤモンド層との格子不整合を少なくできると予想される。

本発明者らは、この点に着目し、ニッケル基板を用いたダイヤモンドの製造方法を提案している（特許文献１）。

- [0005] 近年、例えば非特許文献１等に記載されているように、直径４インチ、６インチ、さらにはそれ以上の大口径のNi基板が提案されるようになってきていることから、この大口径単結晶Ni基板を用いて、上記特許文献１に記載されている発明に基づいてダイヤモンド層を成長させようと試みたが、そのままではアモルファスカーボン層あるいは配向性の低い多結晶ダイヤモンド層しか形成することができなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献１：日本国特許第６５６１４０２号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献１：「GaN基板用直径８インチ金属Ni単結晶作成」，高橋和也他，第８１回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集，２０２０年，８ｐ－Ｚ１４－３

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、大口径ダイヤモンド基板を得るためのニッケル基板の提供、及びそれを用いたダイヤモンド基板の製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明に係るニッケル基板は、ダイヤモンド層をヘテロエピタキシャル成長させるのに用いられるニッケル基板であって、前記ニッケル基板は単結晶からなり、表面に（１１１）結晶面が形成されていることを特徴とする。
- [0010] 本発明者らの研究によれば、単結晶Niの基材の表面には、表面研磨工程等にて劣化層が生じていて、表面に正常な（１１１）結晶面が出現していないことが明らかになった。

特許文献１においては、多結晶ニッケル基材の表面を単に３０分程度、水

素プラズマ処理にてクリーニングしていたが、この条件では表面を研磨処理した単結晶ニッケル基材の表面に形成された劣化層を除去できていないことが明らかになった。

[0011] そこで、本発明者らの研究により、表面に正常な(111)結晶面を出現させるには、CVD装置を用いて基材温度を1000℃以上に加熱し、水素プラズマ処理する必要があることが明らかになった。

[0012] このような単結晶Ni基板は、単結晶のニッケルのインゴットから<111>方位にスライス及び表面研磨した基材の表面層を水素プラズマ処理にて除去して(111)結晶面が得られる。

また、ここで、前記、単結晶のニッケルのインゴットは融液にシード結晶を浸けて結晶を回転させながら引き上げるチョクラルスキー(CZ: Czochralski)法により製造された単結晶バルク材であってもよい。

[0013] 本発明に係るダイヤモンド基板の製造方法は、請求項1記載のニッケル基板の表面にCVD装置を用いて、炭素の固溶及びダイヤモンド核を形成するステップと、ダイヤモンド層をエピタキシャル成長させるステップとを有していることを特徴とする。

本発明に係る単結晶ニッケル基板を用いて、その表面にダイヤモンド層をヘテロエピタキシャル成長させる技術は特許文献1のプロセスを参照することができる。

発明の効果

[0014] 本発明に係る単結晶Ni基板にあつては、表面に(111)結晶面を有しているので、これを用いて配向性の高いダイヤモンド層をヘテロエピタキシャル成長させることができる。

特に4インチ以上の大口径の単結晶Ni基板を用いることで、4インチ、6インチ、さらには7インチ以上の大口径のダイヤモンド基板を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1] Ni基板の表面の外観及びEBSD(電子後方散乱回折法)による解析

結果を示す。(a)は購入直後のNi基材(比較例)を示し、(b)は表面の劣化層を除去した後のNi基板(本発明)の表面を示す。

[図2]劣化層のEDS(エネルギー分散型X線分光法)による解析結果を示す。

[図3]劣化層を有しているNi基材を用いてCVD装置により成膜をした例を示す。

[図4]本発明に係るNi基板を用いて、ダイヤモンド層をヘテロエピタキシャル成長させた例を示す。

[図5]ダイヤモンド、Si, Ir, Niの物性比較表を示す。

発明を実施するための形態

[0016] CZ法にて製造されたNiの単結晶バルク材からスライスし、表面研磨仕上げされた単結晶ニッケル基材を用いて、この単結晶ニッケル基材の表面に劣化層を有しているものと、CVD装置を用いた水素プラズマ処理により、この劣化層を除去したニッケル基板を用いて、ヘテロエピタキシャル成長の試験評価をしたので、以下説明する。

なお、明細書では、表面に劣化層を有するものをニッケル基材と表現し、劣化層を除去したものをニッケル基板と表現し、区別した。

[0017] 購入した単結晶ニッケル基材の表面を、アセトン及びエタノール洗浄した後に超純水を用いて、10分間の超音波洗浄したものを比較例とし、上記洗浄後にCVD装置を用いて、水素プラズマ処理をした本発明品とを比較評価した。

水素プラズマ処理の条件は、次の組み合わせにて、それぞれ評価した。

(1) 投入電力(W) : 1250, 1400, 1520

(2) 圧力(kPa) : 30

(3) 水素流量(sccm) : 50

(4) 処理時間(hour) : 0.5h, 1.5h, 3h, 5h

図1にNi基材の表面の外観とEBSD(電子後方散乱回折法)による解析結果を示す。

図1 (a) は超音波洗浄したのみの比較例の結果、図1 (b) は水素プラズマ処理にて基材表面の劣化層を除去した本発明品の結果を示す。

比較例の劣化層を有しているものは、表面粗さ (RMS) : 約50 nmであり、電子後方散乱回折法 (EBSD) による解析では、表面に結晶パターンが認められず、結晶性が低いことが明らかになった。

[0018] そこで、エネルギー分散型X線分光法 (EDS) にて、表面解析した結果を図2に示す。

表面に不純物が存在し、研磨剤の成分と推定されるAl酸化物も存在していた。

[0019] これに対して、投入電力1250W, 0.5h水素プラズマ処理したものは、基材温度1230℃になっていて、表面に(111)結晶面が出現していた。

ただし、部分的に劣化層が一部認められた。

投入電力1400W, 0.5h (基材温度1300℃) では、均一な(111)結晶面になっていた。

投入電力1400W, 1.5h, 3h, 5hの水素プラズマ処理では、基材温度が1300~1350℃であり、いずれも均一な(111)結晶であり、投入電力1520W, 0.5hは基材温度が1300℃であり、この場合も均一(111)結晶面が形成されていた。

また、表面粗さ (RMS) は、10~20 nmレベルであった。

これらのことから、劣化層の除去には、基材温度が重要なファクターであることが明らかになった。

単結晶ニッケル基材の表面に有する劣化層を除去するには、少なくとも基材温度が1200℃以上であり、基材温度1200~1350℃がよく、好ましくは基材温度1300~1350℃の範囲である。

また、投入電力は1250~1520W、好ましくは1400~1520Wの範囲である。

図1 (b) は参考として、投入電力1400W, 5hの条件にて作成した

サンプルのEBSD像であり、表面に(111)結晶面が均一に出現していた。

[0020] 次に、表面に劣化層を有するニッケル基材と、表面の劣化層を除去したニッケル基板とを用いて、CVD装置にて成膜評価した。

成膜方法としては、2.45GHzマイクロ波を用いて、下記の条件にてバイアス処理(BEN: Bias Enhanced Nucleation)を行った。

- (1) 投入電力(W) : 700
- (2) 圧力(kPa) : 10
- (3) 水素流量(sccm) : 50
- (4) メタン濃度(%) : 10
- (5) 印加電圧(V) : -350
- (6) 処理時間(min) : 25

これにより、ダイヤモンド核を形成し、次に下記の条件にてダイヤモンド層を成長させた。

- (1) 投入電力(W) : 700
- (2) 圧力(kPa) : 10
- (3) 水素流量(sccm) : 100
- (4) メタン濃度(%) : 2
- (5) 処理時間(hour) : 5

上記のプロセスにより得られたダイヤモンド層のラマン分光光度計によるラマンスペクトル及びレーザー顕微鏡像、SEM層を図4に示す。

ラマンスペクトルからは、ダイヤモンドが形成されているのが確認でき、レーザー顕微鏡像及びSEM像から(111)粒子の面内配向性が高いことが明らかになった。

[0021] 次に、劣化層を除去しなかったニッケル基材を用いて、上記と同様のプロセスを実施した。

その結果、図3に外観、レーザー顕微鏡像及びラマンスペクトルを示すよ

うに、グラファイト層が形成され、ダイヤモンド層が確認できなかった。

[0022] これらのことから、単結晶のニッケル基材の表面に有している劣化層を所定の条件にて除去することで、配向性の高いダイヤモンド層をヘテロエピキシャル成長させることができる。

産業上の利用可能性

[0023] 本発明により、大口径の単結晶Ni基板が得られるので、それに基づき、大口径のダイヤモンド基板を得ることができる。

請求の範囲

- [請求項1] ダイヤモンド層をヘテロエピタキシャル成長させるのに用いられるニッケル基板であって、
前記ニッケル基板は単結晶からなり、表面に（１１１）結晶面が形成されていることを特徴とするニッケル基板。
- [請求項2] 単結晶のニッケルのインゴットから＜１１１＞方位にスライス及び表面研磨した基材の表面層を水素プラズマ処理にて除去して（１１１）結晶面が得られることを特徴とする請求項１記載のニッケル基板の製造方法。
- [請求項3] 前記、単結晶のニッケルのインゴットは融液にシード結晶を浸けて結晶を回転させながら引き上げるチョクラルスキー（C Z : C z o c h r a l s k i）法により製造された単結晶バルク材であることを特徴とする請求項２記載のニッケル基板の製造方法。
- [請求項4] 請求項１記載のニッケル基板の表面にＣＶＤ装置を用いて、炭素の固溶及びダイヤモンド核を形成するステップと、ダイヤモンド層をエピタキシャル成長させるステップとを有していることを特徴とするダイヤモンド基板の製造方法。