

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5163920号
(P5163920)

(45) 発行日 平成25年3月13日(2013.3.13)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int.Cl. F I
C 3 O B 29/04 (2006.01) C 3 O B 29/04 P

請求項の数 11 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2006-10596 (P2006-10596)	(73) 特許権者	000002130
(22) 出願日	平成18年1月19日(2006.1.19)		住友電気工業株式会社
(65) 公開番号	特開2006-306701 (P2006-306701A)		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(43) 公開日	平成18年11月9日(2006.11.9)	(74) 代理人	100116713
審査請求日	平成20年11月26日(2008.11.26)		弁理士 酒井 正己
(31) 優先権主張番号	特願2005-91061 (P2005-91061)	(74) 代理人	100094709
(32) 優先日	平成17年3月28日(2005.3.28)		弁理士 加々美 紀雄
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100117145
			弁理士 小松 純
		(74) 代理人	100078994
			弁理士 小松 秀岳
		(72) 発明者	目黒 貴一
			兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド単結晶基板の製造方法及びダイヤモンド単結晶基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

気相合成法により種基板であるダイヤモンド単結晶から単結晶を成長させるダイヤモンド単結晶基板の製造方法であって、種基板として、主面の面方位が、{100}面または{111}面に対して8度以下の傾き範囲に収まる、ダイヤモンド単結晶種基板を用意する工程と、この種基板の片側の主面に対して、主面の外周方向に傾けた、それぞれ方位の異なる面を複数面加工形成する工程とを備え、しかる後に気相合成法によりダイヤモンド単結晶を成長させる、ことを特徴とするダイヤモンド単結晶基板の製造方法。

【請求項2】

前記種基板として、主面の面方位が{100}面に対して7度以下の傾き範囲にある基板を用意し、主面の外周方向に傾けて形成した複数面の面方位は、{100}面に対して1度以上8度以下の傾き範囲にあることを特徴とする、請求項1に記載のダイヤモンド単結晶基板の製造方法。

【請求項3】

主面の外周方向に傾けて形成した複数面は、それぞれ種基板外周の<100>方向又は<110>方向に傾いている面からなる、請求項2に記載のダイヤモンド単結晶基板の製造方法。

【請求項4】

前記種基板として、主面の面方位が{111}面に対して7度以下の傾き範囲にある基板を用意し、主面の外周方向に傾けて形成した複数面の面方位は、{111}面に対して

10

20

1度以上8度以下の傾き範囲にあることを特徴とする、請求項1に記載のダイヤモンド単結晶基板の製造方法。

【請求項5】

前記種基板の側面は、主面に対して82度以上90度以下の傾き範囲にあることを特徴とする、請求項1から4のいずれかに記載のダイヤモンド単結晶基板の製造方法。

【請求項6】

前記種基板の側面は、機械的に研磨されていることを特徴とする、請求項5に記載のダイヤモンド単結晶基板の製造方法。

【請求項7】

前記種基板上にダイヤモンド単結晶を気相合成する時、種基板からの横方向への成長速度は、種基板からの上方向への成長速度よりも速いことを特徴とする、請求項1から6のいずれかに記載のダイヤモンド単結晶基板の製造方法。

10

【請求項8】

面方位の揃った複数個から構成されるダイヤモンド単結晶種基板を並べて配置し、気相合成法により前記種基板上にダイヤモンド単結晶を成長させて全面一体化するダイヤモンド単結晶基板の製造方法であって、前記複数個から構成される種基板のうち1つを除く基板の主面の面方位は、 $\{100\}$ 面に対する傾きが1度未満であり、残る1つの種基板における主面の面方位は、 $\{100\}$ 面に対する傾きが8度以下であり、この1つの種基板の片側の主面に対して、主面の外周方向に傾けた、それぞれ方位の異なる面を複数面加工形成する工程とを備え、複数の種基板を並べて配置する際に、この1つの種基板を、残る複数個の種基板で取り囲むように配置し、しかる後に気相合成法によりダイヤモンド単結晶を成長させ、この1つの種基板から成長したダイヤモンド単結晶が、他の種基板上に成長したダイヤモンド単結晶上に覆い被さって一体化することを特徴とする、ダイヤモンド単結晶基板の製造方法。

20

【請求項9】

前記1つの種基板の、主面の面方位は $\{100\}$ 面に対する傾きが7度以下であり、主面の外周方向に傾けて形成した複数面の面方位は、 $\{100\}$ 面に対して1度以上8度以下の傾き範囲にあることを特徴とする、請求項8に記載のダイヤモンド単結晶基板の製造方法。

【請求項10】

30

前記1つの種基板の、主面の外周方向に傾けて形成した複数面は、それぞれ種基板外周の $\langle 100 \rangle$ 方向又は $\langle 110 \rangle$ 方向に傾いている面からなることを特徴とする、請求項9に記載のダイヤモンド単結晶基板の製造方法。

【請求項11】

面方位の揃った複数個から構成されるダイヤモンド単結晶種基板を並べて配置し、気相合成法により前記種基板上にダイヤモンド単結晶を成長させて全面一体化したダイヤモンド単結晶基板であって、前記複数個から構成される種基板のうち1つを除く基板の主面の面方位は、 $\{100\}$ 面に対する傾きが1度未満であり、残る1つの種基板における主面の面方位は、 $\{100\}$ 面に対する傾きが8度以下であり、この1つの種基板の片側の主面に対して、主面の外周方向に傾けた、それぞれ方位の異なる面を複数面加工形成する工程とを備え、複数の種基板を並べて配置する際に、この1つの種基板を、残る複数個の種基板で取り囲むように配置し、しかる後に気相合成法によりダイヤモンド単結晶を成長させ、この1つの種基板から成長したダイヤモンド単結晶が、他の種基板上に成長したダイヤモンド単結晶上に覆い被さって一体化した、ことを特徴とするダイヤモンド単結晶基板。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ダイヤモンド単結晶基板の製造方法に関し、特に半導体材料、電子部品、光学部品などに用いられる大面積で高品質なダイヤモンド単結晶基板の製造法及びダイヤモ

50

ンド単結晶基板に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ダイヤモンドは高熱伝導率、高い電子・正孔移動度、高い絶縁破壊電界強度、低誘電損失、そして広いバンドギャップといった、半導体材料として他に類を見ない、優れた特性を数多く備えている。特に近年では、広いバンドギャップを活かした紫外発光素子や、優れた高周波特性を持つ電界効果トランジスタなどが開発されつつある。

ダイヤモンドを半導体として利用するためには、他の半導体材料と同様に高品質の単結晶基板が必要である。現在、主として高温高压合成法により工業的に得られるダイヤモンド単結晶は、天然産単結晶と比較しても結晶性に優れ、物性上は半導体基板として利用可能である。しかし、現在のところ高温高压合成法で得られる単結晶のサイズは1cm級までが限界となっている。この様な小型の基板で問題となるのが、Si等、一般的な半導体の微細加工で使用されるステッパーや電子ビーム露光等を利用した、半導体ウェハプロセスである。小型の基板では、数インチ径のウェハを想定して設計されたこれらの加工装置を適用するのは困難であり、仮に小型基板専用の加工装置を導入したとしても、フォトレジストの塗布工程など、周辺工程の困難さは解決されない。

10

【0003】

そこで、大面積なダイヤモンド単結晶基板を得るための方法として、例えば特許文献1では、低指数面からなるダイヤモンド単結晶を用意し、その上に気相合成法でダイヤモンドをホモエピタキシャル成長させる方法が開示されている。

20

また、特許文献2では、実質的に相互に同じ結晶方位を持つ、複数の高压相物質を配置して気相成長の核となる基板を形成し、その上に単結晶を気相合成法で成長させ、一体となった大型単結晶を得る方法が開示されている。

【特許文献1】特開平11-1392号公報

【特許文献2】特開平3-75298号公報

【非特許文献1】Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35 (1996) pp. 4724-4727

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1の方法でダイヤモンド単結晶を成長させた場合、横方向への拡大成長速度は、原理的に上方向の成長速度を超えることはない。大面積の基板を得るには上方向にもその分成長させる必要があり不効率であるばかりでなく、上方向に速く成長したことにより、横成長領域での単結晶成長条件の維持が困難になる。

30

【0005】

特許文献2による大型単結晶を得る方法を用いる際、複数枚からなる単結晶種基板は、通常では完全に同一の成長面の面方位を持たず、それぞれ若干異なった面方位を持つことになる。ここから単結晶気相合成を行って単結晶を一体化させると、その接続部分は小傾角粒界と呼ばれる、角度の異なった成長界面、すなわち広義の欠陥を有することになり、これは単結晶成長を継続しても基本的に消失しない。この結果、小傾角粒界を跨いだ区間の半導体物性は、完全な単結晶よりも劣ることになり、一体化した単結晶上にデバイス等を作製すると、小傾角粒界を跨いだ部分で性能が劣化する。

40

【0006】

本発明は、前記課題を克服すべくなされたもので、半導体材料、電子部品、光学部品などに用いられる、大面積・高品質なダイヤモンド単結晶基板の製造法及びダイヤモンド単結晶基板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記課題を解決するため、本発明は次の(1)~(10)の態様を有する。

(1) 気相合成法により種基板であるダイヤモンド単結晶から単結晶を成長させる、ダイヤモンド単結晶基板の製造方法であって、種基板として、主面の面方位が、{100}面

50

または{111}面に対して8度以下の傾き範囲に収まる、ダイヤモンド単結晶種基板を用意する工程と、この種基板の片側の主面に対して、主面の外周方向に傾けた、それぞれ方位の異なる面を複数面加工形成する工程とを備え、しかる後に気相合成法によりダイヤモンド単結晶を成長させる、ダイヤモンド単結晶基板の製造方法。

【0008】

(2) 前記種基板として、主面の面方位が{100}面に対して7度以下の傾き範囲にある基板を用意し、主面の外周方向に傾けて形成した複数面の面方位は、{100}面に対して1度以上8度以下の傾き範囲にある、上記(1)に記載のダイヤモンド単結晶基板の製造方法。

(3) 主面の外周方向に傾けて形成した複数面は、それぞれ種基板外周の<100>方向又は<110>方向に傾いている面からなる、上記(2)に記載のダイヤモンド単結晶基板の製造方法。

10

(4) 前記種基板として、主面の面方位が{111}面に対して7度以下の傾き範囲にある基板を用意し、主面の外周方向に傾けて形成した複数面の面方位は、{111}面に対して1度以上8度以下の傾き範囲にある、上記(1)に記載のダイヤモンド単結晶基板の製造方法。

(5) 前記種基板の側面は、主面に対して82度以上90度以下の傾き範囲にあることを特徴とする、上記(1)~(4)のいずれかに記載のダイヤモンド単結晶基板の製造方法

(6) 前記種基板の側面は、機械的に研磨されていることを特徴とする、上記(5)に記載のダイヤモンド単結晶基板の製造方法。

20

(7) 前記種基板上にダイヤモンド単結晶を気相合成する時、種基板からの横方向への成長速度は、種基板からの上方向への成長速度よりも速いことを特徴とする、上記(1)から(6)のいずれかに記載のダイヤモンド単結晶基板の製造方法。

【0009】

(8) 面方位の揃った複数個から構成されるダイヤモンド単結晶種基板を並べて配置し、気相合成法により前記種基板上にダイヤモンド単結晶を成長させて全面一体化するダイヤモンド単結晶基板の製造方法であって、前記複数個から構成される種基板のうち1つを除く基板の主面の面方位は、{100}面に対する傾きが1度未満であり、残る1つの種基板における主面の面方位は、{100}面に対する傾きが8度以下であり、この1つの種基板の片側の主面に対して、主面の外周方向に傾けた、それぞれ方位の異なる面を複数面加工形成する工程とを備え、複数の種基板を並べて配置する際に、この1つの種基板を、残る複数個の種基板で取り囲むように配置し、しかる後に気相合成法によりダイヤモンド単結晶を成長させ、この1つの種基板から成長したダイヤモンド単結晶が、他の種基板上に成長したダイヤモンド単結晶上に覆い被さって一体化することを特徴とする、ダイヤモンド単結晶基板の製造方法。

30

【0010】

(9) 前記1つの種基板の、主面の面方位は{100}面に対する傾きが7度以下であり、主面の外周方向に傾けて形成した複数面の面方位は、{100}面に対して1度以上8度以下の傾き範囲にある、上記(8)に記載のダイヤモンド単結晶基板の製造方法。

40

(10) 前記1つの種基板の、主面の外周方向に傾けて形成した複数面は、それぞれ種基板外周の<100>方向又は<110>方向に傾いている面からなる、上記(9)に記載のダイヤモンド単結晶基板の製造方法。

【0012】

(11) 面方位の揃った複数個から構成されるダイヤモンド単結晶種基板を並べて配置し、気相合成法により前記種基板上にダイヤモンド単結晶を成長させて全面一体化したダイヤモンド単結晶基板であって、前記複数個から構成される種基板のうち1つを除く基板の主面の面方位は、{100}面に対する傾きが1度未満であり、残る1つの種基板における主面の面方位は、{100}面に対する傾きが8度以下であり、この1つの種基板の片側の主面に対して、主面の外周方向に傾けた、それぞれ方位の異なる面を複数面加工形成

50

する工程とを備え、複数の種基板を並べて配置する際に、この1つの種基板を、残る複数個の種基板で取り囲むように配置し、しかる後に気相合成法によりダイヤモンド単結晶を成長させ、この1つの種基板から成長したダイヤモンド単結晶が、他の種基板上に成長したダイヤモンド単結晶上に覆い被さって一体化した、ダイヤモンド単結晶基板。

【0013】

以下、上記の本発明について説明する。

気相合成法によるダイヤモンド単結晶種基板からの単結晶成長では、ある単結晶基板の基準となる基板面方位と、そこからわずかにずれた面方位（以下、基準面方位からのずれ角をオフ角、この面をオフ面と称す）との間で、成長速度に差が生じることが知られている（例えば、非特許文献1）。非特許文献1には、オフ角の絶対値と、種基板から上方向への成長速度しか記述されていないが、本発明者らは横成長の効率化を目指し、オフ角の方向・大きさ、及び横方向への成長速度を詳細に調査した。その結果、図1(a)に模式的に示すように、オフ角 θ を持つ種基板1からダイヤモンド単結晶2を成長させた場合、オフ角 θ' のない種基板1'からダイヤモンド単結晶2'を成長させた時（図1(b)）と比べ、上方向の成長速度が速くなるだけでなく、オフ面の基準方向と反対方向への横成長速度が上方向より速まる場合があることがわかった。本発明者らはこの現象を利用して種基板の表面形状を工夫すれば、横成長を高速化できると考えた。さらに、複数の単結晶種基板から気相合成法により単結晶基板を一体化成長させる、ダイヤモンド単結晶基板の製造法においても本現象を利用すれば、小傾角粒界のない実質的に大型の単結晶基板が得られると考え、前記本発明を得るに至った。

【0014】

すなわち、種基板として、主面のオフ角が $\{100\}$ 又は $\{111\}$ 面から8度以下のダイヤモンド単結晶種基板1を用意し、この種基板1の片側の主面に対して、主面の外周方向に傾けた、それぞれ方位の異なるオフ面 ϕ 、 ψ を複数面加工形成する。この状態で気相合成法によりダイヤモンド単結晶2を成長させると、オフ角のない基準単結晶からの成長よりも横方向により速く成長し、単結晶の大型化に効率的である。この工程の模式図を図2に示す。

【0015】

本発明で用意する種基板の主面は、そのオフ角が $\{100\}$ 又は $\{111\}$ 面から8度以下の範囲内に入っていれば、横成長を高速化する目的を達せられるが、好ましくはそれぞれの面から7度以下の範囲にあり、外周方向に傾けて形成する加工面のオフ角は1度以上8度以下の方が望ましい。さらに好ましくは、用意する種基板のオフ角はそれぞれ3度以下、加工面のオフ角は1.5度以上6.5度以下、特に好ましくはそれぞれ1度以下、2度以上5度以下が望ましい。種基板の面方位を前記範囲に収めることにより、横成長を高速化し、より大型の単結晶基板を容易に得ることができる。単結晶成長前の種基板の主面は、元々の種基板表面が全面加工され、前記のオフ角範囲内で加工された複数面（オフ面）だけからなる方が望ましいが、部分的には加工前の種基板表面が残ったまま存在することも許される。その場合でも好ましくは、加工されたオフ面の比率が表面全体の70%以上、より好ましくは90%以上存在する方が望ましい。

【0016】

用意する種基板の加工前主面は $\{100\}$ 面に近い方がその後のオフ面加工形成及び単結晶成長が容易になり有利である。側面 $\langle 100 \rangle$ 方向の横成長速度を高速化したい場合、この基板に加工形成するオフ面は、それぞれの面方位が種基板外周の $\langle 100 \rangle$ 方向を向く4つの異なる面 ϕ （図3(a)、(b)）からなる方が望ましい。同様に $\langle 110 \rangle$ 方向の横成長速度を高速化したい場合は、 $\langle 110 \rangle$ 方向を向く4つの異なる面 ϕ を形成すればよい（図3(c)）。さらに $\langle 100 \rangle$ 方向、 $\langle 110 \rangle$ 方向いずれも高速化したい場合は $\langle 100 \rangle$ 及び $\langle 110 \rangle$ 方向を向く8つの異なる面 ϕ を形成すればよい（図3(d)）。用意する種基板1の形状は図3に示すような側面が $\{100\}$ 面、あるいは $\{100\}$ 面に対する傾きが5度以内の範囲にある面からなる、6面体である方が望ましい。このような基板を用意し、上記形状に加工することで、横成長速度が最も速い状態で単

10

20

30

40

50

結晶成長することができる。但し、前述の外周方向 ($\langle 100 \rangle$ 又は $\langle 110 \rangle$) とは、厳密な外周 $\langle 100 \rangle$ 方向又は $\langle 110 \rangle$ 方向だけでなく、それぞれの方向から基板面に平行な回転方向に 5 度以内にずれた範囲の面も同等と定義される。

【0017】

種基板の側面は、主面に対して 82 度以上 90 度以下の傾き範囲にあることが望ましく、より好ましくは 85 度以上 88 度以下が望ましい。種基板側面を垂直からやや傾けることにより、側面にもオフ面が形成され、横方向への成長をより高速化することができる。この、傾いた側面はレーザー切断によって形成することができるが、より好ましくは機械的に研磨された面であることが望ましい。これにより、横成長を再現性よく制御することができる。

10

【0018】

本発明における、ダイヤモンド単結晶成長では、種基板からの横方向への成長速度は、種基板からの上方向への成長速度よりも速いことが望ましい。ここで言う横方向への成長速度とは、種基板側面から最も大きく横成長した部分の幅を成長時間で割ったものと定義され、上方向の成長速度とは、種基板側面から最も大きく上方向に成長した幅を成長時間で割ったものと定義される。本条件を使用することで、単結晶成長条件を維持したまま基板を拡大成長することができる。こうして得られた単結晶基板は、種基板上の成長領域と、横方向へ拡大成長した領域の結晶性が近く、半導体等へ応用可能な単結晶基板として利用できる。

【0019】

20

本発明における、複数個から構成されるダイヤモンド単結晶種基板を並べて配置し、気相合成法により前記種基板上にダイヤモンド単結晶を成長させて一体化する方法では、種基板のうち 1 つを除く基板 (以下、主基板と称す) の主面の面方位は、 $\{100\}$ 面に対する傾きが 1 度未満であり、残る 1 つの種基板 (以下、オフ基板と称す) における主面の面方位は、 $\{100\}$ 面に対する傾きが 8 度以下とする。次に、このオフ基板における片側の主面に対して、主面の外周方向に傾けた、それぞれ方位の異なる面を複数面加工形成する。そして、複数の種基板を並べて配置する際に、オフ基板 7 を、残る複数主基板 8 で取り囲むように配置して、この上にダイヤモンド単結晶を気相合成して一体化する。この工程の模式図を図 4 に示す。この本発明の方法を用いることにより、オフ基板 7 から成長したダイヤモンド単結晶 9 が、主基板 8 から成長したダイヤモンド単結晶 10 の上部に覆

30

い被さり、小傾角粒界のない、実質的に一体化した大面積のダイヤモンド単結晶が得られる。また、この方法では、オフ基板 7 の周囲に主基板 8 を配置したことで、オフ基板 7 から横成長した領域の成長条件が単結晶成長条件を維持しやすく、種基板としてオフ基板を単体で用いる場合よりも長時間の大面積成長に適する。

【0020】

用意するオフ基板のオフ角は好ましくは $\{100\}$ 面から 7 度以下の範囲にあり、外周方向に傾けて形成する加工面のオフ角は $\{100\}$ 面から 1 度以上 8 度以下の方が望ましい。さらに好ましくは、用意するオフ基板のオフ角は 3 度以下、加工面のオフ角は 1.5 度以上 6.5 度以下、特に好ましくはそれぞれ 1 度以下、2 度以上 5 度以下が望ましい。この加工形成するオフ面は、それぞれの面方位が種基板外周の $\langle 100 \rangle$ 方向又は $\langle 110 \rangle$ 方向を向く面からなる方が望ましい。

40

【0021】

主基板、オフ基板の形状は、立方体又は直方体の単結晶基板が望ましく、側面の面方位は $\{100\}$ が望ましい。このような形状の基板を用いる場合、主基板、オフ基板の配置は正方状又は直方状、すなわち基板同士の界面が十字状になるように配置する方が望ましい。また、加工前オフ基板の厚みは主基板より厚い方が望ましく、加工後オフ基板の外周部厚みは主基板より厚い方が望ましい。

本発明によるダイヤモンド単結晶基板は、オフ基板から成長した領域には小傾角粒界が

50

存在しない一体化した単結晶である。この上に、デバイス等を作製することで半導体基板として利用できるが、最表面の一体化した層のみを切り出して加工することにより、大面積でかつダイヤモンド本来の半導体特性を有するダイヤモンド単結晶基板として利用可能である。

【発明の効果】

【0022】

以上説明したように、本発明に関するダイヤモンド単結晶基板の製造方法、及びダイヤモンド単結晶基板を用いれば、大面積で高品質なダイヤモンド単結晶基板として半導体材料、電子部品、光学部品などに利用可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下に、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。

【実施例1】

【0024】

本実施例では高温高圧合成法で得られた1つのダイヤモンド単結晶種基板から気相合成法で単結晶成長した例を述べる。種基板のサイズは縦横4mm、厚さ1mmの直方体で、主面・側面はおのおの垂直に研磨済みである。主面・側面の基準となる面方位は{100}で、主面の{100}面からのオフ角は0.0度であった。

この基板1の1つの主面に対し、外周{100}面の向きに傾く4つのオフ面5を、研磨により加工形成した(図3(a)、(b))。4つのオフ面5の、主面<100>方向からのオフ角(図3(b)における)は全て3.0度であった。

この種基板1上に公知のマイクロ波プラズマCVD法でダイヤモンド単結晶を成長させた。成長条件を以下に示す。

【0025】

マイクロ波周波数：2.45GHz

マイクロ波電力：10kW

チャンバ内圧力：1.33×10⁴Pa

H₂ガス流量：100sccm

CH₄ガス流量：10sccm

基板温度：950

成長時間：100時間

【0026】

成長の結果、図5に示すような、気相合成単結晶層の上方向の厚さAが1.5mmで、横<100>方向の厚さBが3mm、横<110>方向の厚さCが1mmのダイヤモンド単結晶基板2が得られた。

この気相合成単結晶層をレーザー切断により切り出し、ホール測定によって水素化表面伝導層の常温における正孔移動度を評価した結果、1000cm²/V・secと半導体基板として高速な値を得た。さらに研磨により表面を平滑化し、紫外可視領域の透過分光を計測した結果、225nmの吸収端から800nm超の長波長領域まで、理論限界に近い70%強の透過率となり、良好な結晶性を示した。

【実施例2】

【0027】

本実施例では実施例1と同様の種基板1を準備し、主面に対する側面の傾きを変化させて単結晶の成長を行った。側面の傾きは、斜め研磨のできる研磨機を用いて、基板側面を斜めに研磨して形成した。ダイヤモンド単結晶の成長条件は実施例1と同様とした。表1に、主面に対する側面の傾き角と、横成長速度の関係を示す。

10

20

30

40

【表 1】

試料 番号	主面に対する側面の傾き角 (度)	横成長速度B ($\mu\text{m}/\text{h}$)
1	90.0	30.0
2	88.5	32.1
3	87.5	38.9
4	85.5	37.5
5	86.5	33.0
6	82.5	30.5
7	81.5	(一部多結晶化)

10

【0028】

表 1 における試料番号 1 は比較のため掲載した実施例 1 の結果である。試料番号 2 から 7 は主面に対する側面の傾き角が異なる実施例である。これらの結果から、側面の傾きが一定範囲にあれば、側面が垂直の時よりも横成長速度が高速化することがわかった。

20

【0029】

比較例 1

ここで比較例 1 として、本実施例で用いたものと同サイズ、同面方位の種基板を用意し、4つのオフ面形成を実施せずにそのままダイヤモンド単結晶を成長させた(図 1 (b))。成長条件・時間は先の実施例 1 と同様の条件を使用した。その結果、上方向の厚さは 1 mm、横 < 1 0 0 > 方向の厚さは 0.5 mm、横 < 1 1 0 > 方向の厚さは 0.2 mm といずれも実施例の成長速度を下回った。特に横成長速度は上方向のそれよりも低下する割合が大きく、本発明を使用することによる横成長速度の拡大効果が本実施例 1、比較例 1

30

【実施例 3】

【0030】

本実施例では実施例 1 と同様の種基板 1 を準備し、外周 < 1 1 0 > の向きに傾く 4 つのオフ面を、研磨により加工形成した(図 6 (a))。4 つのオフ面の、主面 < 1 0 0 > 方向からのオフ角は全て 3.0 度であった。その後、実施例 1 と同様の条件でダイヤモンド単結晶を成長させた。

成長の結果、図 6 (b) に示すような、気相合成単結晶層の上方向の厚さ A が 1.5 mm で、横 < 1 0 0 > 方向の厚さ B が 1.8 mm、横 < 1 1 0 > 方向の厚さ C が 2 mm のダイヤモンド単結晶基板が得られた。

40

【0031】

この気相合成単結晶層をレーザー切断により切り出し、ホール測定によって水素化表面伝導層の常温における正孔移動度を評価した結果、 $1000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と半導体基板として高速な値を得た。さらに研磨により表面を平滑化し、紫外可視領域の透過分光を計測した結果、225 nm の吸収端から 800 nm 超の長波長領域まで、理論限界に近い 70% 強の透過率となり、良好な結晶性を示した。

【実施例 4】

【0032】

本実施例では高温高压合成法で得られた { 1 1 1 } 単結晶種基板から気相合成法で単結晶成長した例を述べる。種基板のサイズは縦横 3 mm、厚さ 0.8 mm の直方体で、主面

50

・側面は研磨済みである。主面の基準となる面方位は{111}で、主面の<111>方向からのオフ角は0.8度であった。側面の基準となる面方位は{211}及び{110}面で、それぞれ基準となる面からのオフ角は0.4度であった。

この基板の1つの主面に対し、外周面の向きに傾く4つのオフ面を、研磨により加工形成した。4つのオフ面の、主面<111>方向からのオフ角は全て3.2度であった。

この種基板上に実施例1と同様のマイクロ波プラズマCVD法でダイヤモンド単結晶を成長させた。成長条件を以下に示す。

【0033】

マイクロ波周波数：2.45GHz

マイクロ波電力：10kW

チャンバ内圧力：1.33×10⁴Pa

H₂ガス流量：100sccm

CH₄ガス流量：1sccm

基板温度：1050

成長時間：100時間

10

【0034】

成長の結果、気相合成単結晶層の上方向の厚さが0.2mmで、横方向の厚さが0.3mmのダイヤモンド単結晶基板が得られた。

この気相合成単結晶層をレーザー切断により切り出し、ホール測定によって水素化表面伝導層の常温における正孔移動度を評価した結果、900cm²/V・secと半導体基板として高速な値を得た。さらに研磨により表面を平滑化し、紫外可視領域の透過分光を計測した結果、225nmの吸収端から800nm超の長波長領域まで、理論限界に近い70%強の透過率となり、良好な結晶性を示した。

20

【0035】

比較例2

ここで比較例2として、本実施例4で用いたものと同サイズ、同面方位の種基板を用意し、4つのオフ面形成を実施せずにそのままダイヤモンド単結晶を成長させた。成長条件・時間は先の実施例1と同様の条件を使用した。その結果、上方向の厚さは0.1mm、横方向の厚さは0.05mmといずれも実施例の成長速度を下回った。特に横成長速度は上方向のそれよりも低下する割合が大きく、本発明を使用することによる横成長速度の拡大効果が本実施例4及び比較例2により確認された。

30

【実施例5】

【0036】

本実施例5では、種基板のオフ角が様々に異なる単結晶種基板から成長した例を述べる。種基板のサイズは縦横4mm、厚さ1mmの長方体で、主面・側面はおのこの垂直に研磨済みである。主面・側面の基準となる面方位は{100}面とし、加工前種基板主面における{100}面からのオフ角を加工前オフ角、外周方向に傾けて加工成形した面における{100}面からのオフ角を加工後オフ角として、これらのオフ角を変化させた時の成長状態(単結晶成長速度)を比較した。成長条件は実施例1と同様の条件を適用した。表2に、それぞれのオフ角と、成長後の上方向、横<100>方向の成長速度の関係を示す。

40

【0037】

【表 2】

試料番号	加工前オフ角 (度)	加工後オフ角 (度)	上成長速度 A ($\mu\text{m}/\text{h}$)	横成長速度 B ($\mu\text{m}/\text{h}$)	成長速度比 (B/A)
8	0.0	3.0	15.0	30.0	2.0
9	0.0	(加工なし)	10.0	5.0	0.5
10	0.9	2.1	13.1	21.3	1.6
11	2.9	6.4	12.5	15.6	1.2
12	6.9	7.9	11.8	12.9	1.1
13	0.0	0.9	11.0	11.5	1.0
14	7.9	8.1	9.1	8.9	1.0
15	8.1	9.0	(多結晶化)	(多結晶化)	—
16	7.9	1.0	(多結晶化)	(多結晶化)	—

10

【0038】

表 2 における試料番号 8 及び 9 は、実施例 1 で示した実施例及び比較例を参考のために記した。試料番号 10 から 14 は、加工前・加工後のオフ角がそれぞれ異なる実施例である。いずれも試料番号 9 の比較例 1 と比べて横成長が高速化しており、本発明の手法による拡大成長が有効であることがわかった。試料番号 15 は加工前オフ角が本発明の範囲を超えた例である。オフ角が大きくなったことにより、単結晶成長条件が維持できず多結晶化した。試料番号 16 は、加工前オフ角は本発明の範囲内にあるが、加工後オフ角が小さく、本発明の範囲である外周向きとは反対の向きにオフ面 11 が傾いた比較例である(図 7)。この基板を用いた成長では、基板中心部より外周部が高くなったことにより、外周部の多結晶成長 12 が進展し、単結晶横成長を実現することができなかった。

20

【実施例 6】

【0039】

本実施例では高温高压合成法で得られた複数のダイヤモンド単結晶種基板から気相合成法で単結晶成長し、一体化した例を述べる。用意した種基板の枚数は 9 枚、そのサイズは主基板 8 枚が縦横 4 mm、厚さ 0.8 mm の長方体で、オフ基板は縦横 4 mm、厚さ 1 mm の長方体である。また、種基板の主面・側面は研磨済みで、その基準となる面方位は {100} とした。主基板である 8 つの基板の主面オフ角は 0.1 から 0.9 度でそれぞれ異なり、オフ基板である 1 つの基板の主面オフ角は 0.0 度であった。この基板の 1 つの主面に対し、外周 {100} 面の向きに傾く 4 つのオフ面を、研磨により加工形成した。4 つのオフ面の、主面 <100> 方向からのオフ角は全て 3.0 度であった。その後、図 4(d) に示すようにオフ基板 7 の周囲を主基板 8 で取り囲むように並べ、合成装置内に配置した。そして、この種基板上にマイクロ波プラズマ CVD 法でダイヤモンド単結晶を成長させた。成長条件を以下に示す。

30

【0040】

マイクロ波周波数：2.45 GHz
 マイクロ波電力：10 kW
 チャンバ内圧力：1.33 × 10⁴ Pa
 H₂ ガス流量：100 sccm
 CH₄ ガス流量：10 sccm
 基板温度：950
 成長時間：150 時間

40

【0041】

成長の結果、図 8 に示すような、気相合成単結晶層の上方向の厚さが 2.2 mm で、オフ基板から成長した単結晶 9 が全面に覆い被さり一体に接続された、ダイヤモンド単結晶

50

基板が得られた。この最表面層には小傾角粒界は存在しなかった。この単結晶基板の一体化した単結晶層をレーザー切断により切り出し、ホール測定によって水素化表面伝導層の常温における正孔移動度を評価した結果、 $1000 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ と高速な値を得た。

次に比較のため、主基板のオフ角を変えたもの、加工前オフ基板のオフ角を変えたもの、オフ基板に加工形成するオフ面のオフ角を変えたもの、及びオフ基板の配置を変えたものについて、実施例6の成長条件で単結晶成長させた結果について述べる。基板サイズ・枚数は実施例1と同様とした。表3はこれらの基板条件・配置条件をまとめたものである。

【0042】

【表3】

10

基材番号	主基板オフ角 (度)	オフ基板 加工前オフ角 (度)	オフ基板 加工後オフ角 (度)	オフ基板位置
17(実施例6)	0.1~0.9	0.0	3.0	中心
18	0.1~1.1	0.0	3.0	中心
19	0.1~0.9	8.1	9.0	中心
20	0.1~0.9	7.9	1.0	中心
21	0.1~0.9	0.0	3.0	外周

20

【0043】

基材番号18は一部の主基板のオフ角が、本発明の条件を外れた比較例である。実施例6の成長条件でダイヤモンド単結晶を成長させた結果、オフ基板7から成長した単結晶だけでなく、最もオフ角の大きい主基板13から成長した単結晶14も表面に現れ、小傾角粒界15が残留した(図9)。その後、気相合成単結晶層をレーザー切断により切り出し、ホール測定によって常温における小傾角粒界を跨ぐ方向の正孔移動度を評価した結果、 $150 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ と実施例に比べて低速であった。

30

基材番号19はオフ基板の加工前オフ角が、本発明の条件を外れた比較例である。実施例6と同様の成長条件を適用した結果、オフ角が大きくなったことにより、単結晶成長条件が維持できず多結晶化した。

【0044】

基材番号20はオフ基板の加工前オフ角は本発明の範囲内にあるが、加工後オフ角が小さく、本発明の範囲である外周向きとは反対の向きにオフ面11が傾いた比較例である(図10)。実施例6と同様の条件を適用した成長では、基板中心部より外周部が高くなったことにより、主基板上に成長した横成長領域で多結晶化が進展し、単結晶横成長を実現することができなかった。

40

【0045】

基材番号21は主基板8の中心にオフ基板7を配置したのではなく、図11(a)に示すようにオフ基板7を外周に配置した比較例である。実施例6の条件でダイヤモンド単結晶を成長させた結果、図11(b)のようにオフ基板7から成長した単結晶9が主基板上を一部覆うものの、全面覆い被さるには至らず、表面には小傾角粒界15が残留した。その後、気相合成単結晶層をレーザー切断により切り出し、ホール測定によって常温における小傾角粒界15を跨ぐ方向の正孔移動度を評価した結果、 $150 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ と実施例に比べて低速であった。

以上のように、実施例に代表されるような方法で製造したダイヤモンド単結晶基板は、

50

半導体基板等に利用できる大面積で高品質な単結晶基板であることが示された。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】種基板のオフ角有無によるダイヤモンド単結晶成長形態の違いを比較した模式図である。(a) オフ角のある種基板から成長させた時の側面模式図である。(b) オフ角のない種基板から成長させた時の側面模式図である。

【図2】本発明によってダイヤモンド単結晶基板を得る工程図の一例である。(a) 加工前種基板の側面図である。(b) 加工前種基板にオフ面を形成した後の側面図である。(c) オフ面形成後にダイヤモンド単結晶を成長させた跡の側面図である。

【図3】種基板に形成したオフ面の例である。(a) 外周<100>方向にオフ面を形成した上面図である。(b) 外周<100>方向にオフ面を形成した側面図である。(c) 外周<110>方向にオフ面を形成した上面図である。(d) 外周<100>及び<110>方向にオフ面を形成した上面図である。

【図4】本発明によって複数のダイヤモンド単結晶種基板から、一体化したダイヤモンド単結晶基板を得る工程図の一例である。(a) 加工前オフ基板の側面図である。(b) オフ面を形成加工後のオフ基板側面図である。(c) オフ基板の外周に主基板を配置した側面図である。(d) オフ基板の外周に主基板を配置した上面図である。(e) オフ基板/主基板上にダイヤモンド単結晶を成長させた時の経過模式図である。

【図5】実施例1におけるダイヤモンド単結晶成長後の模式図である。(a) 上面図、(b) 側面図である。

【図6】実施例3におけるダイヤモンド単結晶成長後の模式図である。(a) 上面図、(b) 側面図である。

【図7】加工前オフ角の大きい比較例の模式図である。(a) 加工前種基板の側面図である。(b) オフ面加工後種基板の側面図である。(c) ダイヤモンド成長後の側面図である。

【図8】実施例6におけるダイヤモンド単結晶成長後の模式図である。

【図9】比較例(基材番号18)のダイヤモンド単結晶成長後の模式図である。

【図10】比較例(基材番号20)のダイヤモンド成長後の模式図である。

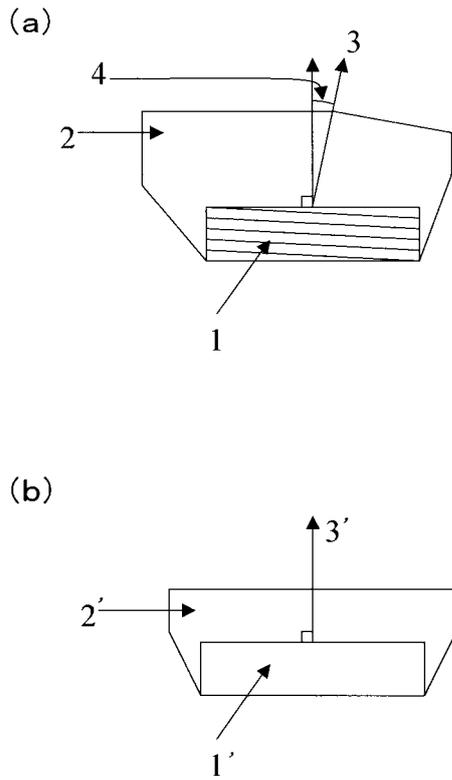
【図11】比較例(基材番号21)の模式図である。(a) 基材配置の上面図である。(b) ダイヤモンド単結晶成長後の側面図である。

【符号の説明】

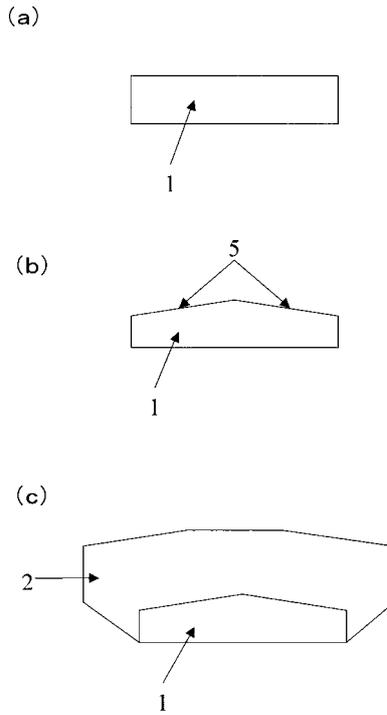
【0047】

- | | | |
|----|--------------------------------|----|
| 1 | ダイヤモンド単結晶種基板 | |
| 2 | 気相合成ダイヤモンド単結晶層 | |
| 3 | 基準面方位 | |
| 4 | オフ角 | |
| 5 | オフ面 | |
| 7 | オフ基板 | |
| 8 | 主基板 | |
| 9 | オフ基板から成長した気相合成ダイヤモンド単結晶層 | 40 |
| 10 | 主基板から成長した気相合成ダイヤモンド単結晶層 | |
| 11 | オフ基板(オフ角小)から成長した単結晶層 | |
| 12 | 気相合成ダイヤモンド多結晶層 | |
| 13 | オフ角の大きい主基板 | |
| 14 | オフ角の大きい主基板から成長した気相合成ダイヤモンド単結晶層 | |
| 15 | 小傾角粒界 | |
| | オフ角 | |
| A | 上方向への単結晶成長幅 | |
| B | <100>横方向への単結晶成長幅 | |
| C | <110>横方向への単結晶成長幅 | 50 |

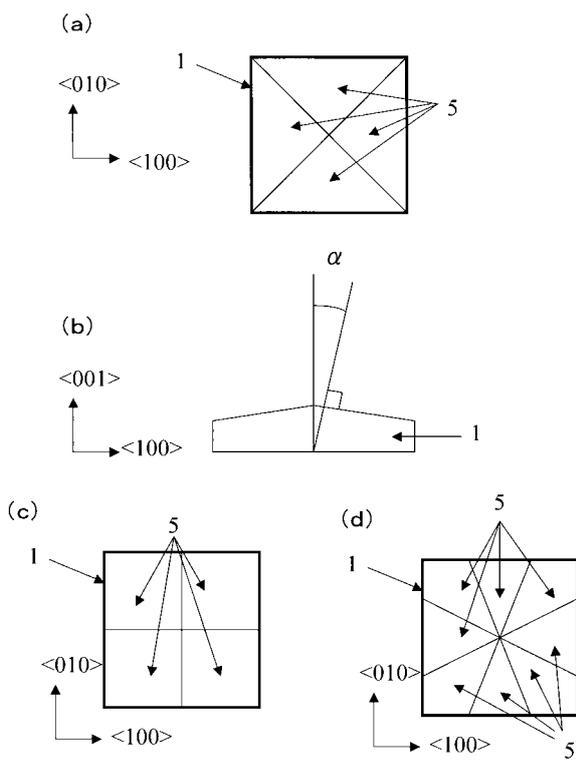
【 図 1 】



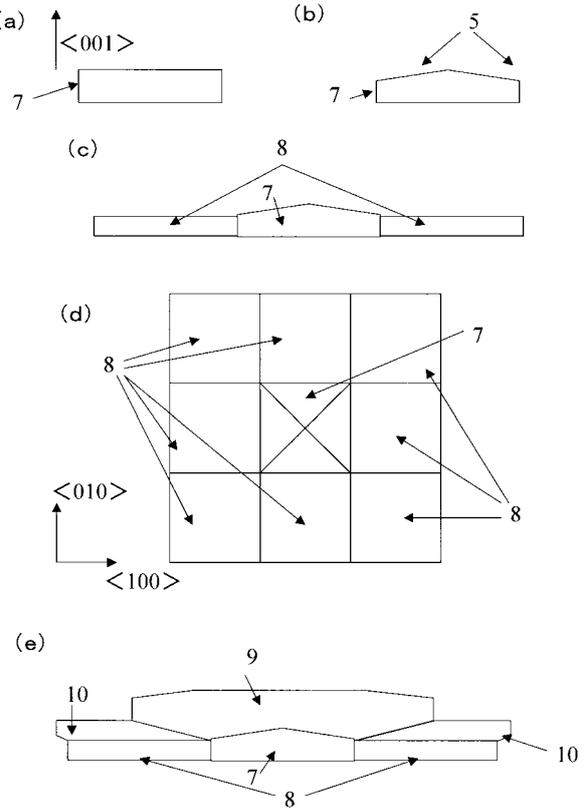
【 図 2 】



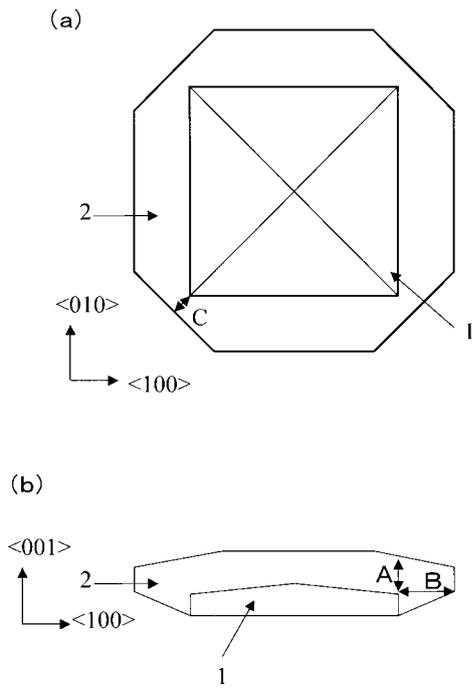
【 図 3 】



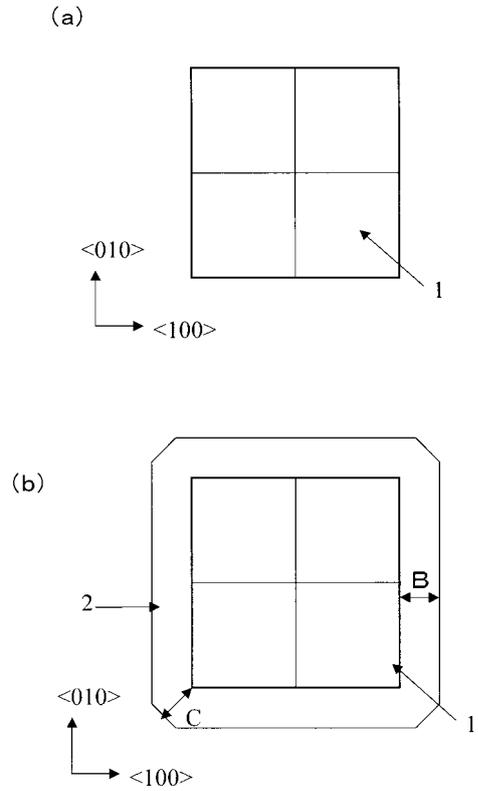
【 図 4 】



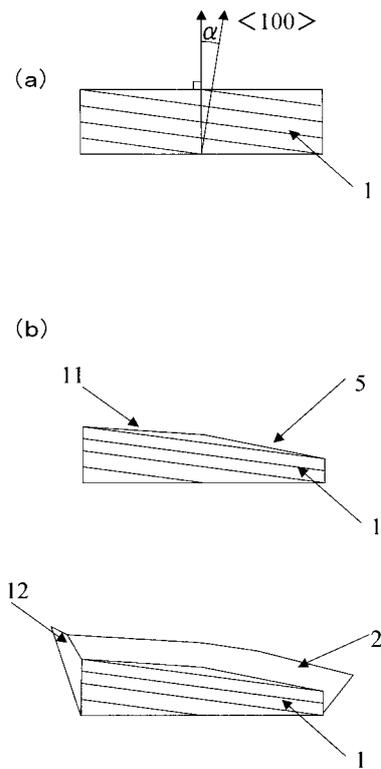
【 図 5 】



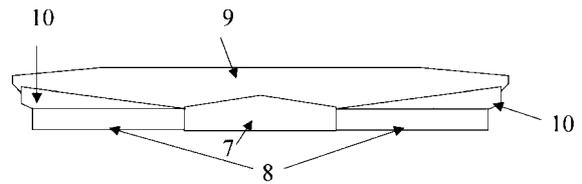
【 図 6 】



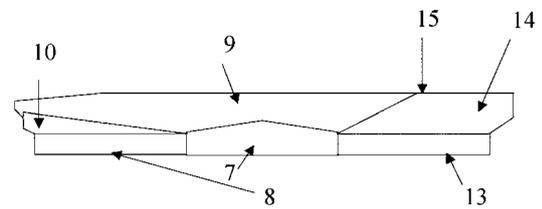
【 図 7 】



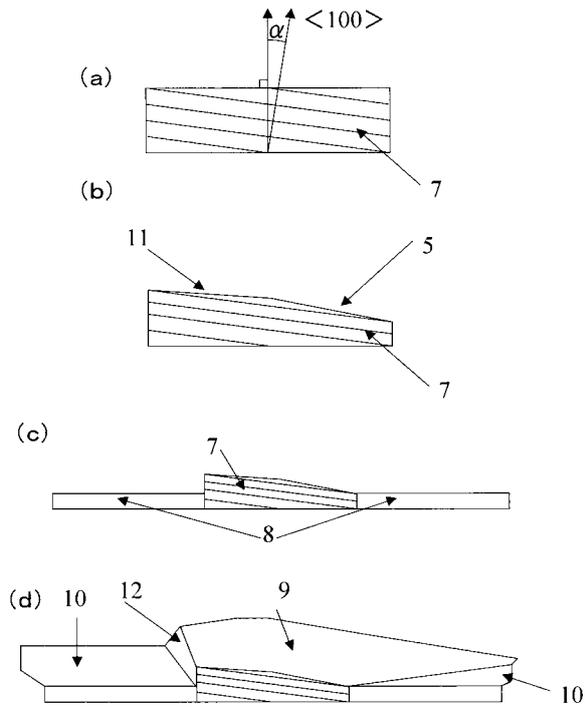
【 図 8 】



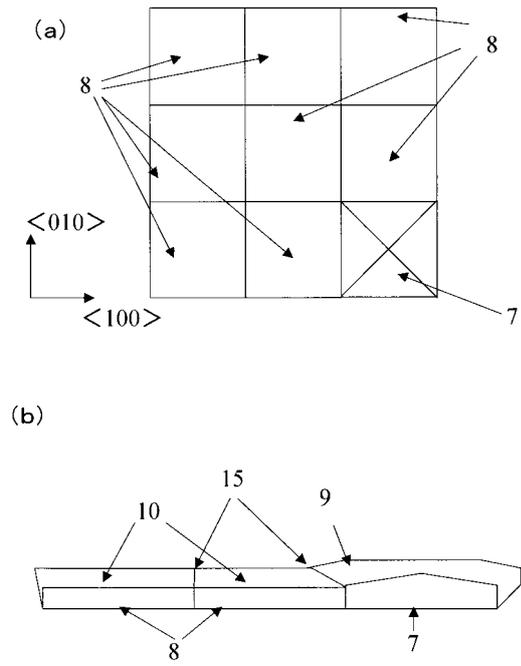
【 図 9 】



【 10 】



【 11 】



フロントページの続き

- (72)発明者 山本 喜之
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
- (72)発明者 今井 貴浩
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

審査官 菊地 則義

- (56)参考文献 特開平11-001392(JP,A)
特開平05-024989(JP,A)
特開平06-087691(JP,A)
特開平06-227896(JP,A)
特開平03-075298(JP,A)
特開平07-048198(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C30B 1/00 - 35/00