

照射する化学活性種を制御する 変調熱プラズマによる炭素膜高速生成技術

金沢大学 理工研究域 電子情報通信学系 教授 田中康規

2024年7月30日

研究背景



炭素(C)→幅広い<u>化合物・同素体</u>が存在 炭化水素 (e.g. CH4) + プラズマ

ダイヤモンド(Diamond):非常に優れた電気的特性を有する

	Diamond	GaN	4H-SiC	Si
バンドギャップ Eg [eV]	5.5	3.4	3.3	1.1
比 誘電率 ε	5.7	9.0	9.7	11.8
電子/正孔の移動度	4500/3800	1200/150	1000/115	1500/450
絶縁破壊電界 E _B [MV/cm]	10	3.3	2.5	0.3
パワーデバイス性能指数 $arepsilon_{\mu_{\mathrm{e}}} E_{\mathrm{B}}^{3}$ (対Si)	54000	810	320	1





ダイヤモンド膜の生成/成長手法 ・マイクロ波プラズマ化学気相蒸着法(MPCVD法) ・ホットフィラメント化学気相蒸着法(HFCVD法)など





<u>◎ 誘導熱プラズマ(ICTP: Inductively Coupled Thermal Plasmas)</u>



研究背景:独自技術パルス変調誘導熱プラズマ新技術説明会





2.「<u>変調-無変調ICTPの時間的直列照射法」</u>による多結晶ダイヤモンド膜生成実験

★<u>原料ガスCH₄/H₂流量依存性</u>

➡新手法および原料ガスCH₄/H₂供給量の増加を検討

結果→<u>新手法</u>+<u>原料ガスの大量供給</u>により

多結晶ダイヤモンド膜生成レートが大幅に向上



tensity [a.u.] 9.0 700 (a.u.]

変調誘導熱プラズマ照射時の膜堆積過程の推定





熱プラズマ照	射条件(電流変割	制波形の	影響)	新技術説明会 New Technology Presentation Meetingst 6/22
Si基板の前処理					I ICTP torch
ダイヤモンドパウタ	ズー入りエク	リール中で			
超音波洗浄により	傷つけ処理	(核生成促進)	he		
実験余件	1				$A\Gamma$ CH_4/H_2
使用基板	Si $(25 \times 25 \times 0.6 \text{ mm}^3)$				C, H
CH ₄ /H ₂ 流量	$CH_4/H_2 = 0.03/3$ slpm			5-6 turn	C_2, CH $C_2H, etc.$
シースガス Ar	40 slpm				
圧力	60 torr				200 mm
照射時間	60 min			Coil current	Si substrate
<u>電流変調波形</u>	矩形波	鋸波	<u>逆鋸波</u>		HPCL LPCL
入力電力	11.2 kW	10.7 kW	11.2 kW	4	日形波変調
電流変調率(SPCL)	39.0 %	41.0 %	40.0 %	Coil current	
基板温度	約 1000 °C				
	盇 桽譝波표	いを恋面		Coil current	居波変調 _{Tcyc}
・电加叉詞似か」で叉丈 ➡亦調1国期に昭射される 執プニブラ泪度 が亦か					
■ <u>フンリル松于果</u>	<u>, 72 / 7 / 7 / 1 / 1 / 1 / 1 / 1 / 1 / 1 / 1</u>	ント核生成	- <u>大さく影響</u>	SPCL=	些鋸波変調 L <mark>PCL/HPCL</mark> ×100

SEMによるSi基板の表面構造観察





ラマン分光分析による堆積膜評価





<堆積膜厚測定>

➡熱プラズマ照射後のSi基板を 割断しその断面をSEMで観察



膜厚測定結果(合計照射時間:60 min)



<u>これら3条件の電流変調波形(矩形波, 鋸波, 逆鋸波)では</u> 「鋸波変調」が最も高速にダイヤモンド膜が生成

	熱プラズマ照射	条件(ト-	ーチ, チャ	ンバー内	圧力の影響) 新技術説明会 10/22				
J	Si基板の前処理				ICTP torch				
•	ダイヤモンドパウタ								
j	超音波洗浄により傷つけ処理(核生成促進)								
	実験条件				Ar CH /H				
	使用基板	Si $(25 \times 25 \times 0.6 \text{ mm}^3)$			8 turns coil CH_4/H_2				
	CH ₄ /H ₂ 流量	$CH_4/H_2 = 0.03/3 $ slpm			5-6 turn C_2 , CH C_2 H, etc.				
	シースガス Ar	40 slpm							
	圧力	<u>30 torr</u>	<u>60 torr</u>	<u>90 torr</u>	200 mm				
	照射時間	60 min			Si substrate				
	入力変調波形	鋸波 (T _{cyc} = 15 ms)							
	入力電力	11.2 kW	10.7 kW	11.2 kW	Coil current T cyc				
	電流変調率(SPCL)	39.0 %	41.0 %	40.0 %	LPCL				
	基板温度	約 1000 °C			Time				
	トーチおよびチャンバ内「圧力」を変更								
	➡熱プラズマの温度場および流速場が変化				$ SPCL = LPCL/HPCL \times 100 $				
	→其板に昭射されるラジカル粒子市にナキノ影響				■ 「				
	➡其板に昭討さ	ゎス゠ゔ゚゚゚ヵ	い、粉ヱぉー	ナキ/影響					

SEM画像およびラマン分光分析結果







[第1段階] 変調MITP照射(SEM画像,ラマン分光結果)



<u>SEM画像</u>:全条件下でダイヤモンド結晶を反映した形態を有する粒子が密に堆積

ラマン分光分析: ダイヤモンドピーク(1333 cm⁻¹) ⇒ ダイヤモンドの組成を確認

原料ガス流量を<mark>増加</mark> ⇒ Siピーク値に対するダイヤモンドピーク値が<mark>増加</mark>

レずれの原料ガス流量条件下<u>でもダイヤモンド粒子が密に生成</u>

[第2段階]MITP照射後の基板への無変調ICTP照射

無変調ICTP照射の目的 : MITP照射により核生成されたダイヤモンド粒子を成長 0 min **30 min 60 min** 使用基板 0.03/3 slpm CH_4/H_2 = 基板A 0.05/5 slpm CH_4/H_2 MITPを30 min照射したSi基板◆ 基板B 0.1/10 slpm CH_4/H_2 無変調ICTP照射時の原料ガス流量が ·基板C MITP照射 無変調ICTP照射 ダイヤモンドの粒子成長に及ぼす影響を検討 実験条件 基板A 基板B 基板C 使用基板 MITPを30 min照射したSi基板 **ICTP torch** CH₄/H₂流量 0.03/30.05/5 0.1/10 slpm slpm slpm シースガス Ar 40 slpm Ar CH_4/H_2 8 turns 圧力 **30 torr (※可能な限り低圧)** coil **C**, **H C**₂, **CH** 5-6 turn 照射時間 **30 min** $C_2 H, etc.$ 入力変調波形 無変調 **200 mm** 入力電力 21.0 kW 23.2 kW 22.0 kW Si substrate 基板温度 950 °C



「ラマン分光分析」→いずれの原料ガス流量条件下でも<u>ダイヤモンドのピーク</u>を確認

無変調ICTP照射後のSi基板の膜厚測定結果





■変調Ar/CH₄/H,ICTPに対する<u>電磁熱流体解析</u>





電力変調 → 流速場および各化学種(C_xH_y等)の粒子束を時間的に大きく制御可能 原料ガス流量増→基板に照射される中性粒子系の炭化水素(CxHy)の粒子束が多い

原料ガスを大量供給することで多結晶ダイヤモンド膜生成レートが向上

- Next. 「電力変調波形依存性」

 を検討する電磁熱流体解析
 - ⇒「ダイヤモンド膜生成に寄与するラジカル」の推定

18/22

炭素中性粒子系の粒子束ピーク値の電力変調波形依存性

∽ 1.0x10¹⁷ **C**,<u>粒子束</u> <粒子束(中性粒子系)ピーク値比較> /m 8.0x10¹⁶ ■ 熱プラズマによるダイヤモンド膜生成の 場合、イオン系のラジカルより 中性粒子系ラジカルの方が大きく寄与 **4.0x10**¹⁶ 矩形波 逆鋸波 2.0x10¹⁶ 中でも粒子束の大きい 鋸波 <u>C,, CH,, C</u>に着目 0.0 ※これまでの自身の計算から sawtooth in-sawtooth rectangle 5.0x10¹⁵ 1.2x10²⁰ CH₂ 粒子束 $\frac{2}{10} \frac{4.0 \times 10^{15}}{10^{15}}$ [•]²^{1.0x10²⁰} 8.0x10¹⁹ 粒子束 **n 0** 6.0x10¹⁹ × 4.0x10¹⁹ 2.0x10¹⁹ 2.0x10¹⁵ Xnly 1.0x10¹⁵ 矩形波 逆鋸波 矩形波 逆鋸波 鋸波 鋸波 0.0 0.0 rectangle sawtooth in-sawtooth rectangle sawtooth in-sawtooth **C**,およびCH,の粒子束ピーク値は**鋸波変調**の場合最も大きい Cの粒子束ピーク値は矩形波変調の場合最も大きい

「鋸波変調」の場合ダイヤモンド膜生成レートおよび膜質が向上(実験結果から)

▶中性粒子系の中でもC₂およびCH₂が熱プラズマによるダイヤモンド膜生成では重要

→ Journal of Physics D: Applied Physics (2021) 掲載(筆頭著者)



まとめ2

新技術の特徴



・従来技術とその問題点

炭素膜・ダイヤモンド膜生成法は生成速度が遅い,あるいは大面積化に問題がある。

・新技術の特徴・従来技術との比較

変調ー無変調熱プラズマ照射法は生成速度が

従来法の10倍程度速く、プロセス時間の短縮が見込まれる。

・想定される用途

例えば,多結晶ダイヤモンド冷却フィン,単結晶ダイヤモンド成長など

• 実用化に向けた課題 処理の大面積化・一様性の更なる向上など

・企業への期待

ダイヤモンド膜成長の評価・考察など

・本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 :表面処理方法、及び、表面処理装置
- 特許番号 : 特許第5984110号
- 出願人 : 金沢大学
- 発明者 :田中 康規、藤本 健太、春多 洋佑

まとめ3



・産学連携の経歴

- 2004年-2023年 株式会社A社様と共同研究実施
- 2005年-2023年 株式会社B社様と共同研究実施
- 2008年-2023年 株式会社C社様と共同研究実施
- 2011年-2020年 株式会社D社様と共同研究実施

などの共同研究を実施。

- 2011年-2012年 JST A-STEP F S ステージ探索タイプ採択
- 2012年-2013年 JST A-STEP F S ステージ探索タイプ採択
- 2019年-2020年 JST A-STEP機能検証フェーズに採択

・お問い合わせ先

金沢大学 ティ・エル・オー

- TEL 076-264-6115
- FAX 076-234-4018
- e-mail info@kutlo.co.jp