

「電子・光子等の機能制御」

平成 10 年度採択研究代表者

川原田 洋

(早稲田大学理工学部 教授)

「表面吸着原子制御による極微細ダイヤモンドデバイス」

1. 研究実施の概要

今後発展が期待される産業分野において、現在の Si を基盤とした半導体デバイスにかわる、新たな半導体デバイスへの期待は大きい。例えば、電気自動車の電力制御用のハイパワー低消費電力 FET、移動体通信や衛星通信の中継点に必要な小型高出力高周波送信用 FET などの開発要請が高まっている。Si や GaAs では不可能なこれらの用途には SiC、ダイヤモンド、GaN 等のワイドバンドギャップ半導体材料の使用が検討されている。これらワイドバンドギャップ半導体の中でダイヤモンドは電子および正孔移動度が最高、ブレイクダウン電界は SiC、GaN の数倍 (Si の 30 倍)、熱伝導度は SiC の 4 倍、GaN の 15 倍 (Si の 10 倍) であり、未来の超高集積デバイスに不可欠な物性を有している。また、SiC や GaN で問題となっている反位相境界やポリタイプがなく、将来結晶成長の完成度が最も高くなると考えられる。実際、気相合成ホモエピタキシャルダイヤモンドの欠陥密度は近年著しく減少し、現在 SiC や GaN と同等あるいはそれら以下となっている。

研究代表者らは、完全性の高い水素終端ダイヤモンド単結晶表面において、Si-MOSFET 反転層や AlGaAs/GaAs ヘテロ界面の 10 倍以上の表面キャリア密度 (正孔表面密度で 10^{13} cm^{-2} 以上) を有し、しかも、正孔が表面から 5 nm 以下の浅い分布を持つ p 型表面伝導層が発現することを明らかにした。これを、ソース、ドレインおよびチャネルに使用し、電流駆動能力で Si-MOSFET と同等の新型 FET を開発している。ダイヤモンド水素終端構造は、その上に他の膜を堆積しても安定であり、これを使用した極微細構造における新デバイスが期待される。

本研究では、このダイヤモンド表面チャネル型 FET を基礎に、ヘテロエピタキシャル成長技術、微細加工技術の高精度化により FET 特性の向上を行い、高電界、高周波数でのデバイス動作を検討する。さらに、表面吸着原子層を nm スケールあるいは原子スケールで行い、他の半導体では不可能な超微細 FET あるいは新機能デバイスを作製する。ダイヤモンドは、表面電子構造を決定する表面吸着構造が大気中で安定であり、nm スケールデバイス形成には最も適した半導体材料である。本研究は、表面科学と電子デバイスの 2 分野の知的資産が有機的な連携をとるおそらく最初の例となり得る。

2. 研究実施内容

2.1 CaF₂ 堆積による水素終端ダイヤモンド表面伝導層の伝導性変化

これまでに、水素終端ダイヤモンド表面伝導層上で MESFET および MISFET が作製され高周波動作が確認されている。MISFET においては、MESFET のほぼ 2 倍の特性が得られることが分かっている。CaF₂ をゲート絶縁膜に用いた MISFET においてはこれまでもにもチャネル移動度の評価において 250cm²/Vs を超える値が得られており、MIS 構造におけるゲート容量の低減効果と移動度の改善効果によって高周波特性が改善されていると考えられる。移動度が改善される原因としてはキャリア分布の変化によるものと、酸素ゲッタリング効果による界面準位密度の低減効果などが考えられている。また、このような移動度改善効果を利用してソース・ゲート間隔に CaF₂ を蒸着することにより寄生抵抗低減をはかった。図 1 は通常の MISFET とソース・ゲートおよびゲート・ドレイン間に CaF₂ を蒸着したデバイスの I_{DS}-V_{DS} 特性である。直線領域のドレイン電流の立ち上がりは大幅に改善され、直線領域におけるドレインコンダクタンスは 1.4 倍の 27mS/mm となっている。また、飽和領域の相互コンダクタンスはアンパッシベート時の 1.4 倍程度にあたる 55mS/mm となっており、ソースおよびドレイン抵抗の大幅な低減による FET 特性の改善が実現したと言える。

また、400K の Ar 雰囲気中におけるシート抵抗の変化では、ベアな表面伝導層では時間経過に対して抵抗の上昇が見られたが、CaF₂ パッシベートされた表面ではシート抵抗の変化は見られなかった。さらに、図 2 に示すように、ベアな表面では 450K 前後において移動度の急激な劣化が起こっているが、パッシベートした表面では移動度の劣化が 550K まで起こっていない。ベアな表面は昇温と共にチャンバー中の残存酸素と反応して低い温度から酸化が始まっ

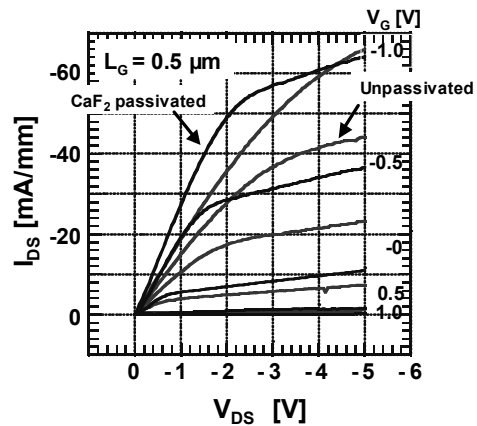


図 1 CaF₂パッシベートによる MISFET の特性変化

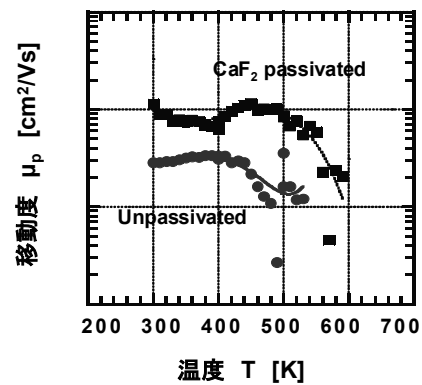


図 2 CaF₂パッシベート表面伝導層の温度特性

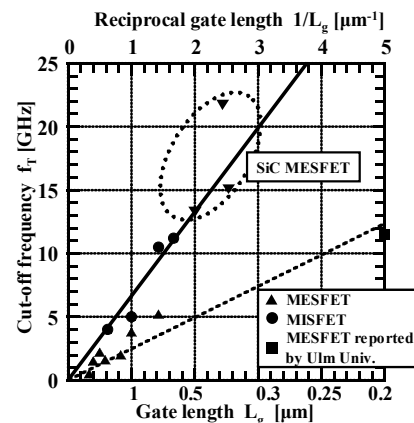


図 3 ダイヤモンドおよび SiC FET のゲート長に対する遮断周波数

ていると考えられるが、パッシベートした表面は CaF_2 の酸素ゲッターリング効果によりダイヤモンド表面への酸素吸着をある程度まで制限する効果があると考えられる。これら結果により、 CaF_2 パッシベーションは表面伝導層の安定化においても効果があることが示され、表面伝導層の問題点であった不安定性をある程度解決することが可能であることが分かった。

図3は平成13年度に得られた水素終端ダイヤモンドMESFETおよびMISFETにおける、ゲート長と遮断周波数の関係である。MESFETにおいてはゲート長 $0.7\mu\text{m}$ において 4.5GHz の遮断周波数が、ドイツのUlm大学では $0.2\mu\text{m}$ ゲート長 Al-MESFET において 11GHz の遮断周波数が得られているが、これに対して CaF_2 をゲート絶縁膜に用いた MISFET においては $0.7\sim 0.8\mu\text{m}$ のゲート長で $10\sim 11\text{GHz}$ の遮断周波数が得られている。これらのダイヤモンドFETのソース・ゲートおよびゲート・ドレイン領域は大気にさらされている状態であり、寄生抵抗成分による相互コンダクタンス劣化が無視できない状態であると考えられるが、既にMISFETにおいては同チャネル長のSiCトランジスタとほぼ同等の特性が得られている。 CaF_2 をパッシベートしたMISFETでは寄生ソース抵抗の低減により遮断周波数が改善されるため、 $0.3\mu\text{m}$ のチャネル長で 30GHz 程度の遮断周波数が予想され、さらに今後のゲート長微細化によってSiC-MESFETを遥かに上回る特性が期待される。

2.2 AFM電界支援酸化を用いた単電子トランジスタの作製

本年度はこれまで基礎要素技術として研究を行ってきたAFMによる微細酸化加工を利用して単電子トランジスタの作製およびその動作機構の研究をさらに進めた。図4に作製した単電子トランジスタのゲート電圧—ドレイン電流特性を示す。導電性アイランドの微細制御をより精密化することによりこれまで作製したものに比べて、単電子トランジスタに特徴的なクーロン振動の peak to valley 比がより高く、さらにサブピークのみられない単一伝導アイランドの特性を液体窒素温度において得ることができた。また表面伝導層

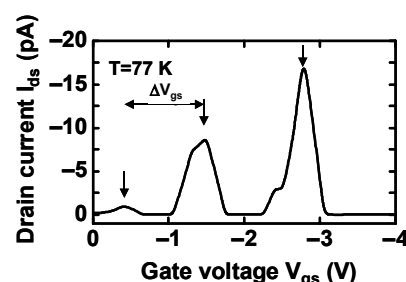


図4 単電子トランジスタのゲート電圧—ドレイン電流特性

の空乏化によるトンネル障壁のバイアス制御を目的として、スリット型酸化障壁のトンネル電流のゲートバイアス依存性の測定を行った結果、サイドゲート電圧 $4\sim 6\text{V}$ の変化に対して空乏障壁の幅を 20nm 以下から 60nm まで変化させることができた。

2.3 低オフ角ダイヤモンド基板上への高品質ホモエピタキシャル結晶成長技術

ダイヤモンドのメタンと水素の混合ガスを原料ガスとして用いるマイクロ波プラズマCVD法によるホモエピタキシャル成長において、メタン/水素比(合成速度に強く関係)と基板のオフ角が、極めて重要であることを明らかにした。この成長において、 0.15% 未満の極低メタン/水素混合比で、 1° 以下のオフ角を有する基板を用いた場合に、原子レベルで平坦な表面を有する高品質ダイヤモンド半導体を再現性高く得られることがわかった。さらに、上記のような合成速度が極めて遅い条件では、本来ダイヤモンド中に取り込まれやすいボロンや窒素などの不純物の混入が抑制されるメカニズムが存在することをカソードルミネッセンス測定や電気的特性評価から見出した。これは、結晶学的にも重要な知見と考えられ、高品質ダイヤモンド合成の重要なメカニズムの一つとなると考え

られる。ただし、まだ制御できていない面が多々あり、今後の重要な目標となっている。表面形状の制御という観点では、様々なオフ角を有する基板を用いた低メタン濃度合成の実験から、高いオフ角を有する場合は、従来の結晶成長の観点からはステップフロー成長が促進されることが期待されるのだが、実際には逆に平坦化のメカニズムを阻害する要因が現れていることがわかった。

2.4 多結晶ダイヤモンドの酸処理表面

CVD 多結晶ダイヤモンド自立膜(7×7mm、膜厚 0.2mm、表面研磨)を試料として用いた。金属成分およびグラファイト成分の除去のために、王水および濃硫酸・濃硝酸の混酸中で 80℃×1h の煮沸をそれぞれ行い、圧力 3×10^{-7} Pa 以下の超高真空チャンバー内の基板ホルダーに設置した。

酸処理直後には S、Cl、N、O が残留していたが、1400K まで昇温するとこれらの残留元素は脱離し C のみとなった。昇温前後の反射電子線回折(RHEED)像においては、どちらもダイヤモンドの回折リングを示しているが、昇温後には回折リングが鮮明になっていることが分かった。また、この際の昇温時における熱脱離測定(TDS)により表面から CO(主成分)、H₂、H₂O、CO₂の脱離が見られたが、O₂の脱離は観測されなかった。一般に、ダイヤモンド表面に化学吸着した水素原子は H₂として脱離し、酸素原子は CO または CO₂として脱離することが知られている。これらのことから、酸処理後のダイヤモンド表面は酸素が吸着し酸素化表面となっており、昇温後には表面の不純物が取り除かれるとともに末端酸素が脱離することがわかる。

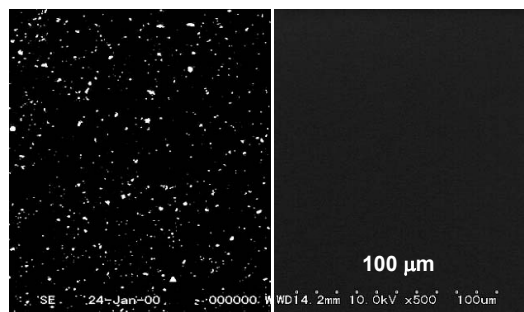
2.5 ダイヤモンド MIS 構造作製のための PLD 法による高品質 CaF₂ 薄膜の作製

ハイパフォーマンスなダイヤモンド MISFET を作製するためには、ダイヤモンド界面の電気的な安定化が必要不可欠である。我々は理想ダイヤモンド MIS 構造の実現へ向けて、1. 高品質 CaF₂ 堆積と 2. in situ プロセスを大きな二つの柱として研究を進めている。高品質 CaF₂ 薄膜堆積の方法として我々は PLD 法に着目した。なお、実験に使用した PLD チャンバーはダイヤモンドと CaF₂ が in situ により堆積が可能のように設計されており、酸素フリーなダイヤモンド MIS 界面の形成を狙っている。

CaF₂ の堆積は、CaF₂ ターゲットを用い ArF (193 nm、20 ns) エキシマレーザー PLD 法により行った。レーザーフルエンスと CaF₂ の堆積レートの関係から、堆積レートカーブは二つのブランチに分けることができる。一方のブランチは低フルエンス側でリニアなブランチ、他方は高フルエンス側(約 3.5 J/cm² 以上)でパラボリックなブランチである。

これは前者が単光子吸収、後者が 2 光子吸収であることを示唆している。アブレートに伴う通常のドロップレットはエクリプス法により除去可能であったが、2 光子吸収下において発生するフラグメント(~3 μm) (図 5(a))はエクリプス法では除去することができず、CaF₂ 薄膜の PLD 成長における問題となっていた。

我々はこの問題点に対して、レーザー照射後のターゲット表面形状を詳細に観察すること



(a)従来法による PLD 成長 (b)SST-PLD 法による成長

図 5 CaF₂ 薄膜の FE-SEM 像
(レーザーフルエンス 5.5J/cm²)

により、ターゲットに対するレーザの照射方法に注意を払った。その結果、レーザの当てる位置を固定してターゲットに照射すること(standstill target PLD (SST-PLD) 法)により、2 光子吸収下においてもフラグメントを完全除去した CaF_2 薄膜の形成が可能であることを見出した(図 5(b))。PLD 法により作製した CaF_2 薄膜は、ターゲットをアブレートするための熱源がチャンバーの外にあるため、例えば基板温度が室温で堆積した場合は輻射熱の影響を受けず良好なアモルファス膜を得ることが可能であった。

in situ プロセスの初歩的な実験として、水素終端されたダイヤモンド表面を大気に曝すことなく、PLD 法によるアモルファス CaF_2 膜を堆積する実験を行った。その結果、水素終端ダイヤモンド表面は CaF_2 膜でパッシベートされることにより、大気中下においても絶縁化した状態で維持されることが明らかとなった。

3. 研究実施体制

ダイヤモンド微細デバイスグループ

- ① 研究分担グループ長名 川原田 洋(早稲田大学理工学部、教授)
- ② 研究項目 電子ビームリソグラフィーを用いた微細ダイヤモンドデバイス作製
ダイヤモンド・ヘテロエピタキシャル成長
デバイス特性評価
ダイヤモンドデバイスシミュレーション
ダイヤモンド高品質結晶成長グループ
- ① 研究分担グループ長名 大串 秀世(産業技術総合研究所、総括主任研究官)
- ② 研究項目 ダイヤモンドエピタキシャル成長
光学特性評価
ダイヤモンド電子物性に関する第一原理計算
ダイヤモンド表面終端構造制御グループ
- ① 研究分担グループ長名 光田 好孝(東京大学生産技術研究所、助教授)
- ② 研究項目 ダイヤモンド表面ダングリングボンド終端構造の制御
ダイヤモンドの表面水素原子密度測定
ダイヤモンド表面における水素-酸素交換反応
ダイヤモンド MIS デバイスグループ
- ① 研究分担グループ長名 小林 猛(大阪大学基礎工学研究科、教授)
- ② 研究項目 ダイヤモンド MIS 界面評価
ダイヤモンド MIS デバイス作製
絶縁膜評価とデバイスシミュレーション

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表

○川原田洋、立木実、梅沢仁、”表面伝導層を用いたダイヤモンド電子デバイス”，応用物理 70、

第 5 号(2001) pp.536-541.

- K.Tsugawa, H.Umezawa, H.Kawarada, “Characterization of diamond surface-channel metal-semiconductor field-effect transistor with device simulation”, Jpn. J. Appl. Phys Vol.40, (2001) pp.3101-3107.
- H.Kawarada, Y.Araki, T.Sakai, T.Ogawa, and H.Umezawa, “Electrolyte-Solution-Gate FETs Using Diamond Surface for Biocompatible Ion Sensors”, phys. stat. sol. (a), Vol.185, (2001) pp.79-83.
- N.Taniyama, M.Kudo, O.Matsumoto, H.Kawarada, “Diamond deposition on a large-area substrate by plasma-assisted chemical vapor deposition using an antenna-type coaxial microwave plasma generator”, Jpn. J. Appl. Phys Vol.40, (2001) pp. L698-L700.
- H.Taniuchi, H.Umezawa, T.Arima, M.Tachiki and H.Kawarada, “High-Frequency Performance of Diamond Field-Effect Transistors”, IEEE Elect.Dev.Lett., Vol.22, (2001) pp.390-392.
- K. Tanabe, K. Nakazawa, J. Susantyo, H. Kawarada and S.Koizumi, “Cathodoluminescence of phosphorus doped (111) homoepitaxial diamond thin films”, Diamond Relat. Mater., Vol.10, (2001) pp.1652-1654.
- H.Umezawa, H.Taniuchi, T.Arima, M.Tachiki and H.Kawarada, “Potential applications of surface channel diamond field-effect transistors”, Diamond Relat.Mater., Vol.10, (2001) pp. 1743-1748.
- K. Nakazawa, K. Tanabe, M. Tachiki, H. Kawarada and S. Koizumi, “Excitonic recombination radiation in phosphorus-doped CVD diamonds”, Phys. Rev. B, Vol. 64, (2001) pp.235203-1-235203-4.
- H.Umezawa, T.Arima, N.Fujihara, H.Taniuchi, H.Ishizaka, M.Tachiki and H.Kawarada, “Fabrication of Sub-0.1 μm Channel Diamond MISFET”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.675, (2001) pp.E8.2.1-8.2.6.
- M.Tachiki, T.Fukuda, H.Seo, K.Sugata, T.Banno, H.Umezawa and H.Kawarada, “Nanodevice Fabrication on Hydrogenated Diamond Surface using Atomic Force Microscope”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 675, (2001) pp.W12.5.1-12.5.5.
- H. Umezawa, H. Taniuchi, T. Arima, H. Ishizaka, N. Fujihara, Y. Ohba, M. Tachiki and H. Kawarada, “High Frequency Application of High Transconductance Surface-Channel Diamond Field-Effect Transistors”, Proc. 2001 ISPSD, (2001) pp.195-198.
- 立木実、中澤一志、川原田洋、“ダイヤモンドナノ加工技術”、マテリアルインテグレーション、Vol.14 (2001) pp.47-51.
- T.Miyazaki, H.Okushi, “A theoretical study of a sulfur impurity in diamond”, Diamond Relat. Mater.10, 449-452 (2001).
- D.Takeuchi, H.Watanabe, H.Sawada, S.Yamanaka, H.Ichinose, T.Sekiguchi, H.Okushi,

- “Origin of band-A emission in homoepitaxial diamond films” *Diamond Relat. Mater.*, 10, 526-530 (2001).
- H.Okushi, “High quality homoepitaxial CVD diamond for electronic devices” *Diamond Relat. Mater.*, 10, 281-288 (2001).
 - H.Watanabe, T.Sekiguchi, H.Okushi, “Excitonic Emission from High-Quality Homoepitaxial Diamond Film” *Solid State Phenomena*, 78-79, 165-17 (2001).
 - D.Takeuchi, H.Watanabe, S.Yamanaka, H.Sawada, H.Ichinose, T.Sekiguchi, H.Okushi, “Defects Analysis of Diamond Films in Cross Section Using Cathodoluminescence and High-Resolution Transmission Electron Microscopy” *Solid State Phenomena*, 78-79, 197-204 (2001),
 - D.Takeuchi, H.Watanabe, S.Yamanaka, H.Okushi, H.Sawada, H.Ichinose, T.Sekiguchi, K.Kajimura, “Origin of band A emission in diamond thin films” *Phys. Rev. B*, 63, p.245328 (2001),
 - 大串秀世, “高品質ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜でのエキシトン発光の非線形効果”, *NEW DIAMOND*, 第 62 号, Vol.17, No.3, p22-23 (2001).
 - 大串秀世, “固/固界面で起こる現象, 機能” *界面ハンドブック(エヌ・ティー・エス)*, p.223-233 (2001).
 - D.Takeuchi, S.Yamanaka, H.Watanabe, H.Okushi, “Device Grade B-Doped Homoepitaxial Diamond Thin Films” *Phys.stat.sol.(a)*, 186, 269-280 (2001).
 - H.Sawada, H.Ichinose, H.Watanabe, D.Takeuchi, H.Okushi, “Cross-sectional TEM study of unepitaxial crystallites in a homoepitaxial diamond film” *Diamond and Related Materials*, Volume 10, Issue 11, Pages 2030-2034 (2001).
 - H.Sawada, H.Ichinose, H.Watanabe, D.Takeuchi, H.Okushi, “Structure of unepitaxial crystallites in a homoepitaxial diamond film” *Diamond and Related Materials*, Volume 10, Issue 11, Pages 2096-2098 (2001).
 - T. Hosomi, K. Tsuji, T. Maki and T. Kobayashi, “Surface Conduction of Diamond Film Induced by High-Temperature CaF₂ Deposition”, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, Vol. 11 (2001) pp. 325-329.
 - 梅沢仁, 谷内寛直, 有馬拓也, 石坂博明, 藤原直樹, 大庭誉士和, 立木実, 川原田洋, “水素終端ダイヤモンド表面伝導層を利用した高性能電界効果トランジスタ”, *電気学会論文誌 C (電気・情報・システム部門誌)*, Vol.122-C, (2002) pp.10-16.
 - H.Umezawa, H.Taniuchi, H.Ishizaka, T.Arima, N.Fujihara, M.Tachiki and H.Kawarada, “High Frequency applications of diamond metal-insulator semiconductor field-effect transistors”, *IEEE Elect. Dev. Lett.*, Vol.EDL-23, (2002) pp.121-123.

(2) 特許出願

国内なし、外国2件