

「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 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1.5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 $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 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. ダイヤモンド高周波トランジスタ

これまでに、水素終端ダイヤモンド表面伝導層をチャンネルに用いて電界効果トランジスタを作製し、高周波動作特性評価を行ってきた。電界効果トランジスタの動作周波数はチャンネル長および相互コンダクタンスに大きく依存し、トランジスタの微細化により最大動作周波数を改善することが可能である。これまでの研究では、CaF<sub>2</sub>をゲート絶縁膜に用いるMISFETはショットキーゲートを用いるMESFETと比較して、CaF<sub>2</sub>パッシベーション効果による移動度改善およびゲート容量低減効果によって遮断周波数が2倍となることがわかった。今年度は、さらにトランジスタのゲート長を微細化することにより高周波動作特性の改善をはかった。

微細ゲートMISFETは水素終端(100)ホモエピタキシャルダイヤモンド上へ作製した。電子線ビームリソグラフィーによる自己整合プロセスを用いてゲート長0.2 $\mu$ mの加工を行った。ゲート・ソース、ソース・ドレイン間はそれぞれ0.15-0.2 $\mu$ mであった。

図.1は0.2 $\mu$ mゲートMISFETの $I_{DS}$ - $V_{DS}$ 特性である。DC評価における最大相互コンダクタンスは165mS/mmであり、この値はこれまでに発表されているダイヤモンドFET中で最高値となった。ソース・ゲート間隔により発生する寄生抵抗成分を計算することにより、真性相互コンダクタンスを見積もったところ、最大真性相互コンダクタンスは250mS/mmであることがわかった。ソース・ドレイン領域の寄生抵抗成分はトランジスタ動作時 ( $V_{GS}=-1.4$ V) におけるシリーズ抵抗の40%に上るため、寄生抵抗成分の低減が大きな課題となる。

図.2は0.2 $\mu$ mゲートトランジスタの高周波特性である。測定はオンウェハにて行い、バイアスを $V_{GS}=-0.3$ V、 $V_{DS}=-12$ Vにて行った。電流利得より得られる遮断周波数は22.4GHzであり、これまでに発表されているダイヤモンドトランジスタの最高値となっている。この値は、SiCトランジスタの最大値に匹敵

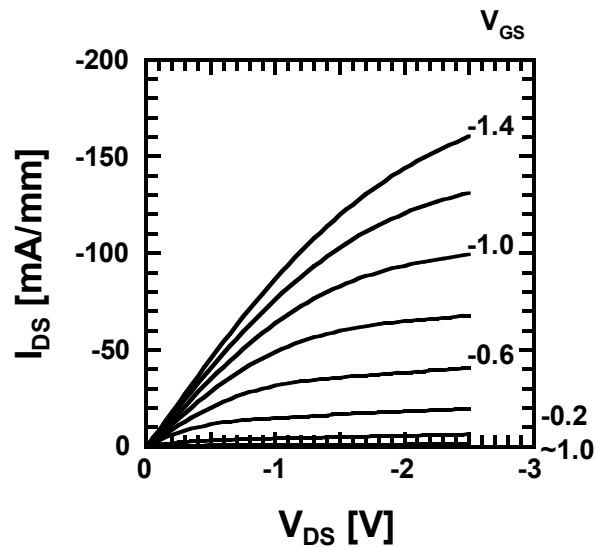


図.1 : 0.2 $\mu$ m MISFET の  $I_{DS}$ - $V_{DS}$  特性

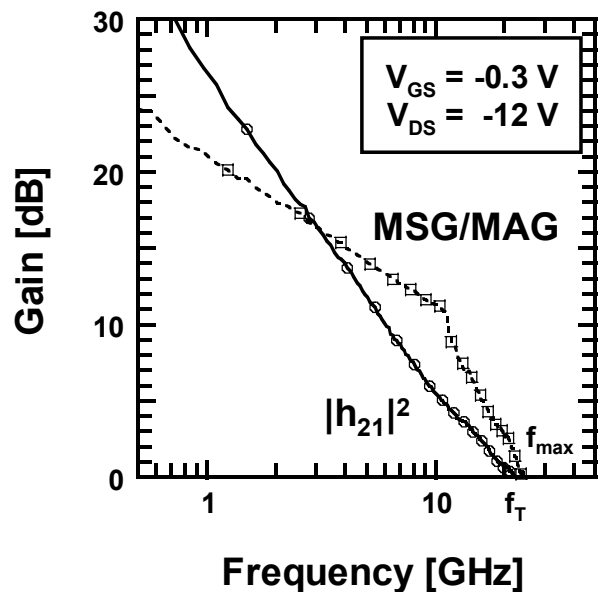


図.2 : 0.2 $\mu$ m MISFET の高周波利得特性

する値である。また、電力利得より得られる最大発振周波数は24GHzであったが、 $f_{max}/f_T$ 比は小さい。これは主にゲート抵抗の増大と、微細化によるドレインコンダクタンスの増大、およびソース・ドレイン領域における寄生抵抗成分による電力損失が挙げられる。今後は微細化とともに、これらの寄生素子成分を排除することが必要である。

## 2-2. 電解質ゲートダイヤモンドトランジスタ

ダイヤモンドは、広い電位窓、生体適合性、化学的安定性などから、バイオ・ケミカルセンサー材料として期待が高まっている。我々は、水素終端多結晶ダイヤモンドを用いてトランジスタ構造を作製し、電解質溶液をゲートとして電位窓内のバイアス電圧でそのFET動作を確認した。

MESFETの金属ゲートを電解質溶液に置き換えたのが、図3の電解質溶液ゲートFETであり、イオン感応性FET(ISFET)の一種である。図4(a)に $H_2SO_4$ 水溶液(pH1)中、(b)にKOH水溶液(pH13)での $I_{DS}-V_{DS}$ 特性を示す。これらはすべて電位窓内のバイアスで得られた特性である。完全にピンチオフした非常に良好なFETの静特性がpH1-13の電解質に露出した水素終端ダイヤモンドチャンネルにおいて得られている。 $I_{DS}-V_{GS}$ 特性からしきい値電圧が明瞭に決定され、on-offのドレイン電流比が4桁以上はある。使用したアンドープ水素終端ダイヤモンドが成長したままの凹凸のある多結晶膜であることを考えると、予想を上回る良好なFET特性である。電解質と水素終端ダイヤモンド表面間の電気二重層による一種のMISFETの動作機構として解釈が出来る。

水素終端表面ではpHが1-13の間でしきい値電圧は一定であり、pH依存性がほとんどない。この表面は正に帯電し、ハロゲンイオンの感応性をしめす。図4(c)ではKCl濃度を変化させた場合の閾値電圧の変化を示す。 $K^+$ イオンには感応性はなく、 $Cl^-$ イオンに感応性を有する。表面が部分的に酸素終端となるとハロゲンの感応性がなくなり、pH感応性をしめす。表面を化学修飾し、酵素の固定により、耐環境性の高いバイオセンサーの応用を検討している。

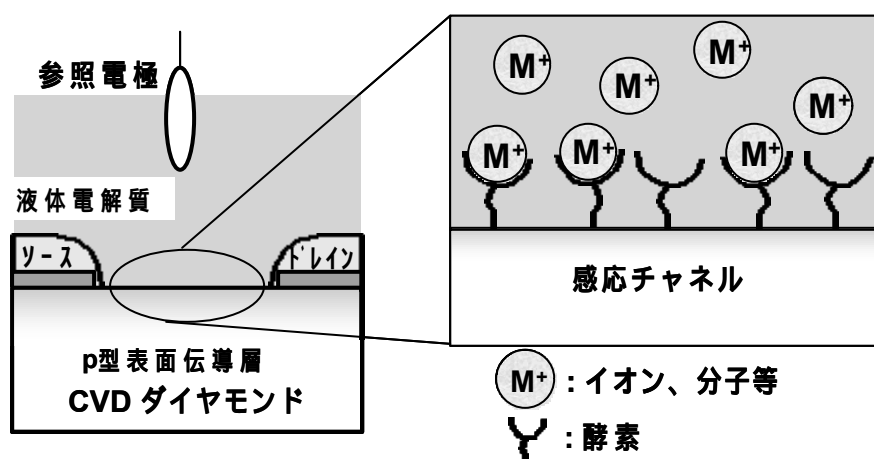


図3：電解質ゲート FET の断面図。Si 系 ISFET と異なり、ダイヤモンド FET ではチャンネル表面が直接電解質と接触する。また、酵素等の感応基が直接ダイヤモンドに固定可能であるので、感度の高いセンシングが期待される。

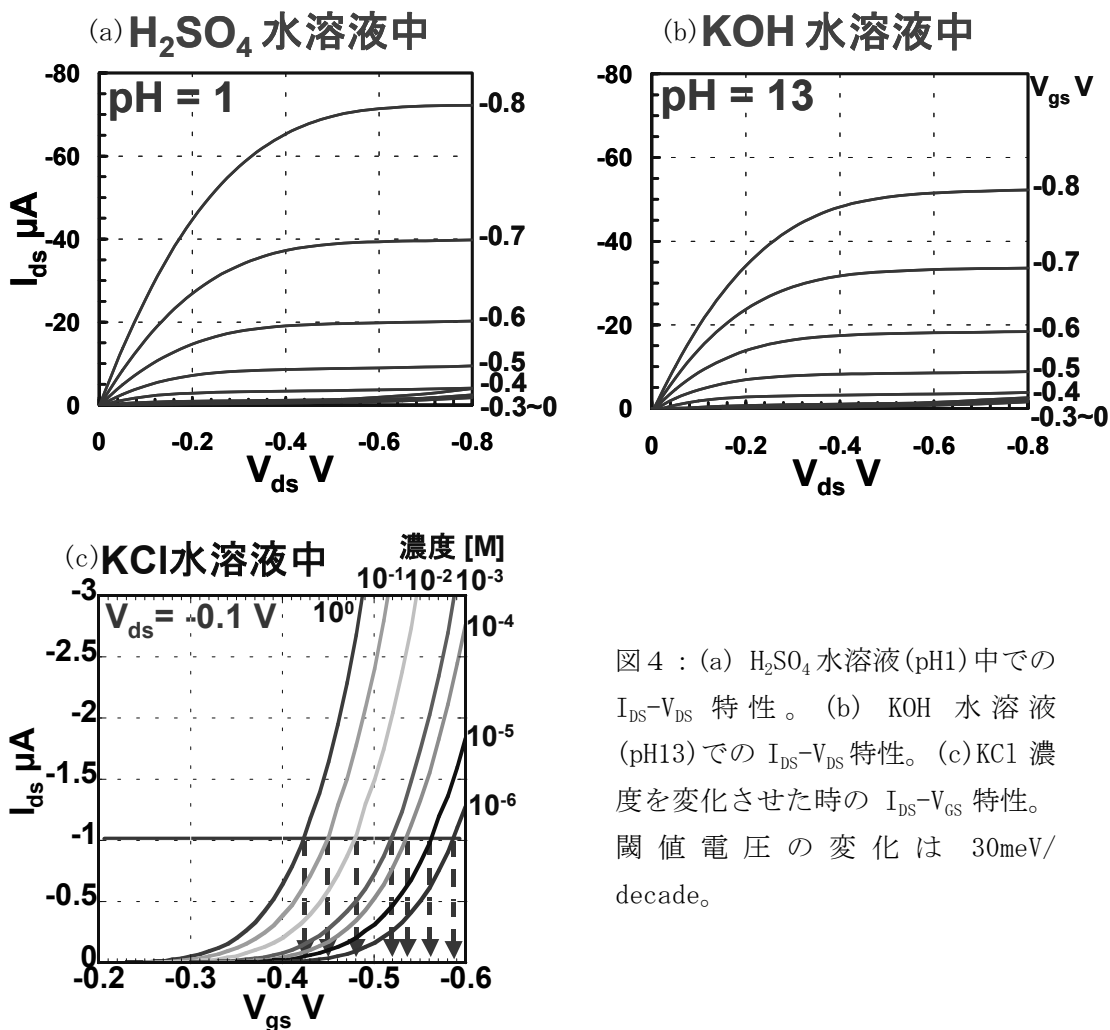


図4：(a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液 (pH1) 中での  $I_{\text{DS}}-V_{\text{DS}}$  特性。(b) KOH 水溶液 (pH13) での  $I_{\text{DS}}-V_{\text{DS}}$  特性。(c) KCl 濃度を変化させた時の  $I_{\text{DS}}-V_{\text{GS}}$  特性。閾値電圧の変化は 30meV/decade。

### 2-3. n型ダイヤモンド作製と評価

n型ダイヤモンドの作製と評価に関し、リンドーピングおよびイオウドーピングにおいて以下のような結果を得た。

1. リンドーピングダイヤモンドについて、リン濃度と中性ドナーによる束縛励起子発光との関連を初めて総合的に調査した。その結果、ドナーとなるリンの束縛励起子がアクセプターとなるボロンと同様な不純物活性化エネルギーと束縛エネルギーの比を表すHaynes 則を満たすことが分かった。
2. 不純物源を $\text{H}_2\text{S}$ とし、ボロンの混入を最小限に抑制したイオウドーピングダイヤモンドにおいて、600K以上の高温でのホール効果測定の結果、0.5-0.7eVの活性化エネルギーをもつn型伝導を初めて確認することができた(図5)。室温での電気伝導はホッピング的であるが、従来よりは高いキャリア濃度を得ることが出来た。また、阪大グループ(小林グループ)の不純物源を $\text{SF}_6$ として作製したイオウドーピングCVDダイヤモンドからも室温でやはりホッピング的ではあるが高いキャリア密度のn型伝導が測定された。これらの伝導性はイオウに

起因するものだと考えられる。VI属原子であるイオウは、IV属半導体であるSiやGe中ではダブルドナーなる。しかし、今回のダイヤモンドの場合、単純なダブルドナーモデルでは説明できない。欠陥や他の不純物との複合効果の可能性を現在検討している。

両者の結果は、これらの原子をドーピングしたn領域からなる発光ダイオードの励起子発光（235nm）機構の検討のうえで重要であるとともに、nチャネルFETやバイポーラトランジスタの開発に重要である。

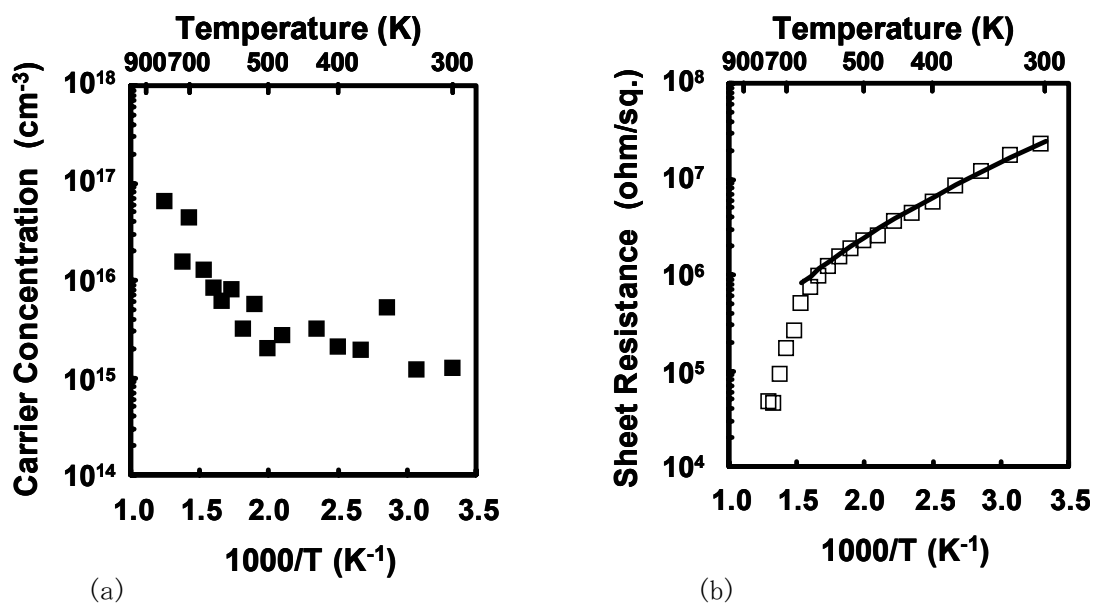


図5：イオウドーピングダイヤモンドのキャリア濃度およびシート抵抗の温度依存性。イオウ濃度は $3.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。600 K以上の活性化エネルギーは0.5-0.75 eV。600 K以下の実線はMott則  $R \propto \exp(T_0/T^{1/4})$  にのったものである。

### 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）

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）

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)

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)

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

\*本研究計画では、研究グループと研究機関は一致している。

#### 4. 主な研究成果の発表 (論文発表および特許出願)

##### (1) 論文 (原著論文) 発表

- H. Okushi, H. Watanabe, S. Ri, S. Yamanaka and D. Takeuchi "Device-grade homoepitaxial diamond film growth", Journal of Crystal Growth, 237-239, 1269-1276, 2002.
- H. Seo, M. Tachiki, T. Banno, K. Sumikawa, H. Umezawa and H. Kawarada "Investigation of current-voltage characteristics of oxide region induced by atomic force microscope on hydrogen-terminated diamond surface", Jpn. J. Appl. Phys. 41, 4980-4982, 2002.
- K. Sugata, M. Tachiki, T. Fukuda, H. Seo and H. Kawarada "Nanoscale modification of the hydrogen-terminated diamond surface using atomic force microscope", Jpn. J. Appl. Phys. 41, 4983-4986, 2002.
- H. Umezawa, H. Taniuchi, T. Arima, H. Ishizaka, N. Fujihara, Y. Ohba, M. Tachiki and H. Kawarada "High Performance Diamond Field-Effect Transistors on Hydrogen-Terminated Surface-Channel", IEEJ, C-122, pp.10-16, 2002.
- T. Sakai, Y. Araki, H. Kanazawa, H. Umezawa, M. Tachiki and H. Kawarada "Effect of Cl-Ionic Solutions on Electrolyte-Solution-Gate Diamond Field-Effect Transistors", Jpn. J. Appl. Phys. 41, 2595-2597, 2002.
- H. Umezawa, T. Arima, N. Fujihara, H. Taniuchi, H. Ishizaka, M. Tachiki, C. Wild, P. Koidl and H. Kawarada "RF performance of high transconductance and high channel mobility surface-channel polycrystalline diamond metal-insulator-semiconductor field-effect transistors", Jpn. J. Appl. Phys. 41,

2611-2614, 2002.

- H. Taniuchi, H. Umezawa, H. Ishizaka, T. Arima and H. Kawarada “High frequency performance of diamond field-effect transistor”, Jpn. J. Appl. Phys. 41, 2591-2594, 2002.
- T. Fujisaki, M. Tachiki, N. Taniyama, M. Kudo and H. Kawarada “Fabrication of heteroepitaxial diamond thin films on Ir (001) /MgO (001) substrates using antenna-edge type microwave plasma assisted chemical vapor deposition”, Diamond Relat. Mater. pp.478-481, 2002.
- T. Banno, M. Tachiki, H. Seo, H. Umezawa and H. Kawarada “Fabrication of diamond single hole transistor using AFM anodization process”, Diamond Relat. Mater. 11, pp.387-391, 2002.
- H. Ishizaka, H. Umezawa, H. Taniuchi, T. Arima, N. Fujihara, M. Tachiki and H. Kawarada “DC and RF characteristics of 0.7- $\mu\text{m}$ -gate-length diamond metal-insulator-semiconductor field-effect transistor”, Diamond Relat. Mater. 11 pp, 378-381, 2002.
- M. Tachiki, T. Fujisaki, N. Taniyama, M. Kudo and H. Kawarada “Heteroepitaxial diamond thin film growth on Ir(001)/MgO(001) substrate by antenna-edge plasma assisted chemical vapor deposition”, J. Crystal Growth, 237-239, pp.1277-1280, 2002.
- H. Umezawa, H. Taniuchi, H. Ishizaka, T. Arima, N. Fujihara, M. Tachiki and H. Kawarada “RF performance of diamond MISFETs”, IEEE Elect. Dev. Lett. Vol. EDL-23, pp.121-123, 2002.
- H. Watanabe, S. Ri, S. Yamanaka, D. Takeuchi and H. Okushi “High-quality homoepitaxial diamond film growth”, New Diamond and Frontier Carbon Technology, 12, 369-79, 2002.
- S. Katoh, T. Kikuchi, T. Maruyama, T. Kobayashi and M. Kanaya “Electron Field Emission from Sulfur Implanted Homoepitaxial Diamond Films”, Jpn. J. Appl. Phys. 41, 3924-3925, 2002.
- T. Maki, K. Okamoto, M. Sugiura, T. Hosomi and T. Kobayashi “The great improvement of surface smoothness of CaF<sub>2</sub> in pulsed laser deposition even under the two-photon absorption process”, Appl. Surf. Sci. **197**, 448-451, 2002.
- M. Tachiki, H. Seo, T. Banno, Y. Sumikawa, H. Umezawa and H. Kawarada “Fabrication of single-hole transistors on hydrogenated diamond surface using atomic force microscope”, Appl. Phys. Lett. 81, 2854-2856, 2002.
- M. Tachiki, T. Fujisaki, N. Taniyama, M. Kudo and H. Kawarada “Heteroepitaxial diamond thin film growth on Ir(001)/MgO(001) substrate by

- antenna-edge plasma assisted chemical vapor deposition (St.Elmo CVD)”, New diamond and Frontier Carbon Technology, **12**, 333-341, 2002.
- M. Tachiki, H. Ishizaka, T. Banno, T. Sakai, K. S. Song, H. Umezawa and H. Kawarada “Low-temperature operation of diamond surface-channel field-effect transistors”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 719, 139-143, 2002.
  - 立木実、石坂博明、坂野時習、堺俊克、梅沢仁、宋光燮、川原田洋 “ダイヤモンド表面のエレクトロニクス・バイオ応用”、表面科学23、411-416、2002年
  - K. Nakazawa, M. Tachiki, H. Kawarada, A. Kawamura, K. Horiuchi and T. Ishikura “Cathodoluminescence and Hall-effect measurements in sulfur-doped chemical-vapor-deposited diamond”, Appl. Phys. Lett. **82**, 2074-2076, 2003.
  - S. Kono, T. Takano, M. Shimomura, T. Goto, K. Sato, T. Abukawa, M. Tachiki and H. Kawarada “Electron-spectroscopy and-diffraction study of the conductivity of CVD diamond(001) $2 \times 1$  surface”, Surface Science, 529, 180-188, 2003.
  - T. Fujisaki, M. Tachiki, N. Taniyama, M. Kudo and H. Kawarada “Initial growth of heteroepitaxial diamond on Ir(001)/MgO(001) substrates using antenna-edge-type microwave plasma assisted chemical vapor deposition”, Diamond and Related Materials, 12, 246-250, 2003.
  - S. Miyamoto, H. Matsudaira, H. Ishizaka, K. Nakazawa, H. Taniuchi, H. Umezawa, M. Tachiki and H. Kawarada “High performance diamond MISFETs using CaF<sub>2</sub> gate insulator”, Diamond and Related Materials, 12, 399-402, 2003.
  - T. Banno, M. Tachiki, K. Nakazawa, Y. Sumikawa, H. Umezawa and H. Kawarada “Fabrication of diamond in-plane-gated field effect transistors using oxygen plasma etching”, Diamond and Related Materials, 12, 408-412, 2003.
  - Y. Kaibara, K. Sugata, M. Tachiki, H. Umezawa and H. Kawarada “Control wettability of the hydrogen-terminated diamond surface and the oxidized diamond surface using an atomic force microscope”, Diamond and Related Materials, 12, 506-564, 2003.
  - H. Kanazawa, K. S. Song, T. Sakai, Y. Nakamura, H. Umezawa, M. Tachiki and H. Kawarada “Effect of iodide ions on the hydrogen-terminated and partially oxygen-terminated diamond surface”, Diamond and Related Materials, **12**, 618-622, 2003.

(2) 特許出願

H14年度特許出願件数：3件（研究期間累積件数：5件）