

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名

表面吸着原子制御による極微細ダイヤモンドデバイス

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）

研究代表者：川原田 洋 早稲田大学理工学部電気・情報生命工学科 教授

主たる共同研究者：

大串 秀世 産業技術総合研究所 ダイヤモンド研究センター 副センター長

光田 好孝 東京大学生産技術研究所 助教授

小林 猛 大阪大学基礎工学研究科 教授

3. 研究内容及び成果

ダイヤモンドは多くの優れた物性を有する究極の半導体として期待されるが、低抵抗のドーピング技術がなく、能動デバイスの開発が遅れていた。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、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見出していた。本研究では、これを電界効果トランジスタ（FET）のソース、ドレインおよびチャネルに適用し、電流駆動能力で Si-MOSFET と同等の新型 FET を開発し、これを多角的に発展させた。具体的には、

- 1) 高品質のホモエピタキシャル表面を使用することにより、ハイパワーの高周波デバイスへの応用。
- 2) 平坦表面のナノ改質により単正孔トランジスタ等の量子デバイスへの適用。
- 3) 強酸強塩基中でも動作する FET から生体分子の固定によるバイオセンサへの発展。

同時に、重要な要素技術ならびに基盤研究として、ダイヤモンドの n 型化、ヘテロエピタキシャル成長、p 型表面伝導層の機構についても検討を行った。このように、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ったと評価される。

以下、上記 3 種のトランジスタについての成果は以下の通りである。

1) ダイヤモンド FET の高周波動作

ダイヤモンド FET の高周波動作の確認を世界で最初に行った。現在、遮断周波数 23 GHz および最大発振周波数 25 GHz が得られている。この遮断周波数は競合する SiC-FET の最高値を上回り、AlGaIn/GaN の FET の最高値に迫る値である。ダイヤモンドでは最も微細である 70 nm のゲート長にて MISFET 動作を確認した。これらの結果は、寄生容量や寄生抵抗の減少により、実用化が容易なゲート長 $0.2 \mu\text{m}$ で遮断周波数 40 GHz および最大発振周波数 100 GHz を超えることを示しており、ダイヤモンドが近い将来、携帯電話の基地局、小型レーダーとして応用できる可能性を世界に先駆けて示したものとして価値がある。なお、本研究が無ければ、ダイヤモンド FET の高周波特性は未だ世に存在せず、ダイヤモンドが高周波デバイスとして認知された事実（例えば、応用物理 2004 年 3 月号

ワイドバンドギャップ半導体特集) から本CRESTプロジェクトの意義は非常に大きかったと言える。

2) 表面吸着原子制御によるダイヤモンドナノデバイスの作製

水素終端表面(p型半導体性)を局所的に絶縁化する技術を開発した。ナノデバイス応用としてトンネル接合とインプレイングート FET からなる単正孔トランジスタをダイヤモンドでは世界で初めて作製し、動作確認を行った。明瞭なクーロン振動が 7.7 K にて観測された。また、インプレイングート FET のドレイン電流-ゲート電圧特性でヒステリシス効果(不揮発性メモリー効果)が再現性よく観測された。これは表面のカルボニル基(C=O 結合)による表面状態密度へのキャリアトラップである。クーロンブロッケードや不揮発性メモリー効果の観測は、表面吸着原子制御によりナノデバイスが作製されたという点で、すなわち、本プロジェクトの学術的側面である表面科学と電子デバイスの2分野の知的資産の有機的な連携という点で価値がある。

3) 生体分子固定した電解質溶液ゲートダイヤモンド FET のバイオセンサや DNA センサへの応用

ダイヤモンド表面は電気化学的な耐久性が高く、広い電位窓(3.0 eV 程度)をもつ。この表面をチャネルとして、ダイヤモンド水素終端表面あるいは酸素終端表面を直接電解質水溶液に曝し、FET 動作を世界で初めて可能とした。FET は pH1-14 で動作し、静特性では完全なチャネルのピンチオフとドレイン電流の飽和を示し、オフ時の漏れ電流が少ない理想的なものである。ハロゲンイオンの微量分析、ウレアーゼやグルコースオキシダーゼ(酵素)直接固定による尿素や糖(基質)の検知が可能で、ダイヤモンド FET がバイオセンサのトランスデューサとして機能することを見出した。ダイヤモンド表面の DNA の固定は、従来のガラスや Si 上よりも固定密度や耐性が高いことが認知されつつあり、これと上記の電解質中で動作する FET 技術で、電位検出によるオリゴヌクレオチド(10 塩基程度の短い一本鎖 DNA) 識別の可能性が示された。全世界が注目する電位検出型 DNA チップの開発という側面からも、本研究結果の意義は大きい。ナノスケールでの表面改質により、生態適合性のあるナノ分子認識デバイスへの発展が期待される。本件については4件の特許が出願されている。

以上、表面吸着原子制御によるダイヤモンド表面が、究極の応用分野の一つである高周波ハイパワートランジスタに利用可能であること、またナノテクとバイオテクを融合する場を提供し、新しいナノ・バイオ素子の発展に結びつくことが示された。本プロジェクトにより「ダイヤモンド表面のナノ科学」が学術的にも応用技術としても重要な研究対象になったと評価出来る。

4. 事後評価結果

4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

論文発表は英文84件、和文5件、口頭発表(ポスター発表含む)は国際会議88件、国内会議165件、そのうち招待されたものが13件、13件、特許出願は国内4件、海外1件と国際的に評価の高い学会誌や国際会議で多数の優れた研究成果が発表されており、その中でも特筆すべき下記の如くでいずれも国際的に見てもトップの研究成果である。

- ① 平坦性の高いホモエピタキシャルダイヤモンド表面を使用したショットキーゲート電界効果トランジスタ及びフッ化物ゲートを用いた絶縁ゲート電界効果トランジスタを試作し、150mS/mm以上の相互コンダクタンス、23GHzの電流利得遮断周波数のデバイス特性を得て超高周波、高出力トランジスタがダイヤモンドで実現できることを実証したこと。
- ② 電子分光を用いた表面分析と表面伝導特性から水素終端ダイヤモンド表面の伝導には最表面の水素終端に加えてサブサーフェース水素の存在が関与していることを明らかにしたこと。
- ③ 硫黄ドープ化学気相合成ダイヤモンドにより室温で活性化エネルギー0.17eVのn型伝導を得ることに成功し、更に硫黄をイオン注入して得られたn型ダイヤモンドとボロンドープのp型化学気相合成ダイヤモンドによりpn接合を形成することに成功したこと。
- ④ Ir (001) 面上に平坦なダイヤモンド薄膜をヘテロエピタキシャル成長させることに成功しダイヤモンドの大面积単結晶化への技術を開拓したこと。
- ⑤ ダイヤモンドの化学的安定性を利用したpHセンサや生体適合性を利用したバイオセンサ、改質処理によりダイヤモンド表面のイオン感応性が制御できることを利用して化学センサを実現するなどダイヤモンドのセンサへの応用を見出したこと。

4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

本研究チームの戦略目標である「表面吸着原子制御によるダイヤモンドデバイス」は

- ① 高相互コンダクタンス電界効果トランジスタの実証、ダイヤモンド表面を使用した化学センサ、バイオセンサ実現により十分に達成できた。

これらのデバイス実証の研究の過程において得られた

- ② ダイヤモンド表面伝導機構のモデルの表面科学
- ③ 硫黄ドープによるn型ダイヤモンドの実現、ダイヤモンドヘテロエピタキシャル成長技術の材料技術

に対する貢献は従来未解明、未開拓のものを解明し、開拓したことで高く評価されている。

4-3. その他の特記事項

応用物理学会論文賞「JJAP 論文奨励賞」：渡辺幸志(2001.9) “Nonlinear Effects Excitonic Emission from High Quality Homoepitaxial Diamond Films”

応用物理学会講演奨励賞：梅澤仁(1999.4)「微細化によるダイヤモンドMESFETの特性改善」、竹内大輔(1999.9)「ダイヤモンドのBand-A発光の起源に関する考察」、渡辺幸志(2000.4)「高品質ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜のエキシトン発光(I)」、中澤一志(2000.9)「リンドナーによる束縛励起子発光の観測」、石坂博明(2001.4)「表面チャネル型ダイヤモンドFETにおける高周波特性の向上」、荻原大輔(2003.9)「高密度励起子下におけるIIa型ダイヤモンドの電子正孔液滴と束縛励起子」