

「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、ブレークダウン電界は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 $10^{13}\text{cm}^{-2}$ 以上)を有し、しかも、正孔が表面から5nm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ンネルに使用し、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ンネル型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

### 3. 1 ダイヤモンド高周波トランジスタ

我々は、セルフアライン法を用いて作製したダイヤモンドMESFETおよびMISFETにおいて世界に先駆けてダイヤモンドFETにおける高周波動作を実現した。最大遮断周波数は $0.7\mu\text{m}$  MISFETで11GHzであった。

図.1(a)はオンウェハーでの小信号Sパラメータ測定より求めた $2\mu\text{mCu}$ ゲートMESFETの各周波数に対する最大有能電力利得(MAG)および電流利得( $h_{21}$ )である。1GHzにおいては、12dBのMAGが得られ、MAGおよび $h_{21}$ が1dBとなる最大発振周波数 $f_{\text{max}}$ 、および遮断周波数 $f_T$ はそれぞれ7GHzと2.2GHzであった。

FETの高周波特性を決める大きなポイントは相互コンダクタンスとソースゲート容量である。MESFETのソースゲート容量はチャンネルの空乏層容量が大きな決定要因となるが、水素終端ダイヤモンド表面伝導層はその起源が表面に局在するアクセプタであるために、空乏層は薄く、比誘電率の低いダイヤモンドにおいても比較的高いソースゲート容量を示す。これに対してMISFETはゲート絶縁膜容量がMESFETにおけるソースゲート容量に対して直列に挿入される構造となるために、トータルのソースゲート容量は低減され、単位面積あたりのソースゲート容量をMESFETの半分にまで低減することが可能である。図.1(b)は $0.7\mu\text{m}$ ゲート長におけるダイヤモンドMISFETの周波数 - 利得特性である。ソー

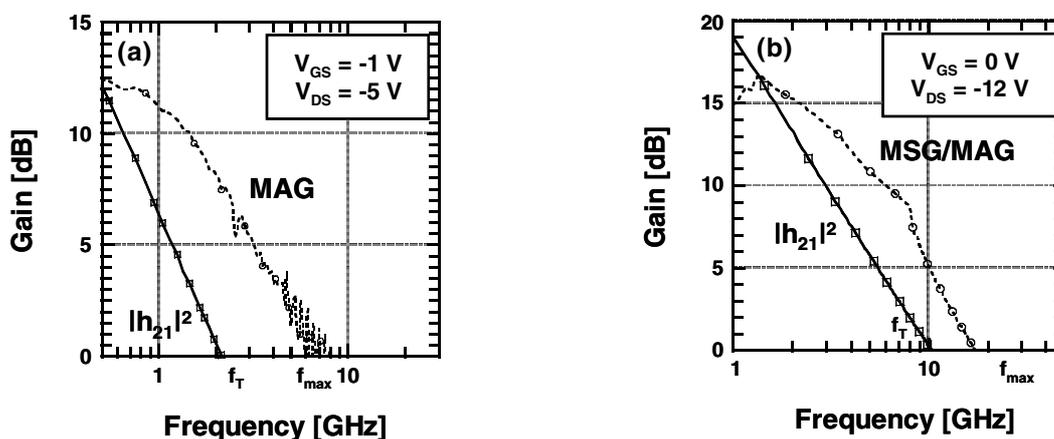


図. 1 水素終端ダイヤモンドFFTの周波数・利得特性(a)  $2\mu\text{mCu}$ ゲートMESFET(b)  $0.7\mu\text{m}$ ゲートMISFET

スゲート容量の低減効果により高周波特性は大きく改善し、 $f_{\text{max}}$ および $f_T$ は22GHz、11GHzを示した。これは現在、ダイヤモンドでは最高の値であり、SiC-MESFETの15GHzに迫る値である。これまでに、 $\text{CaF}_2$ をゲート絶縁膜として用い

た1.2 $\mu\text{m}$ ゲート長MISFETにおいて90mS/mmの相互コンダクタンスが得られており、0.5 $\mu\text{m}$ ゲートMISFETで同様の相互コンダクタンスが達成された場合は30GHzを超える遮断周波数が予想される。ハイパワー高周波FETで研究が盛んなAlGaIn/GaN HEMTが銅ゲート長でこの程度の値であり、遮断周波数で同じ値になれば、高耐圧・高熱伝導のダイヤモンドが実用上有利になる。

### 3.2 AFM電界支援酸化を用いた水素終端ダイヤモンド表面伝導の超微細制御

アンドープダイヤモンド薄膜表面は水素終端状態においてはp型の電気伝導を示し、酸素終端状態においては電氣的に絶縁体となる。原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた表面陽極酸化技術によってダイヤモンド表面伝導層のnmスケールでの微細領域の導電性制御をこれまでおこなってきた。これらの結果を用いて、横方向ゲートの電界効果トランジスタ (FET) および、単電子トランジスタ (SET) の作製、動作確認を行った。図3にAFM陽極酸化を用いて作製したFETの構造

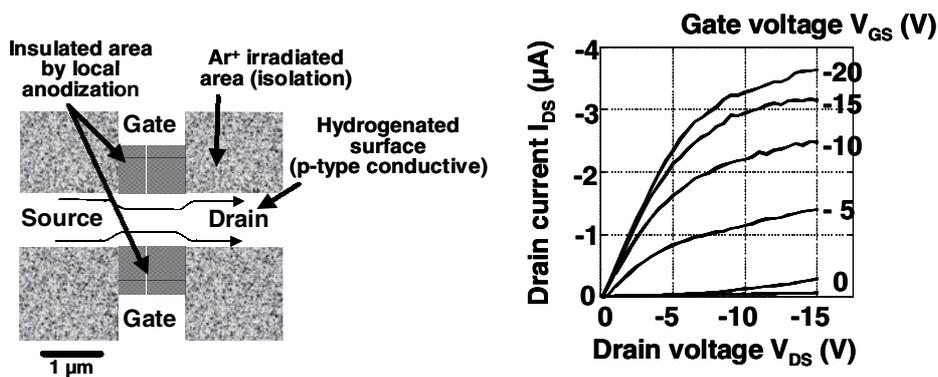


図3 AFM陽極酸化法により作成した横方向ゲートの電界効果トランジスタ (FET) の構造図およびその静特性。

図および動作特性を示す。動作特性において、ドレイン電流の飽和をともなったFET特性が明瞭に観測され、横方向の電界効果によりチャネル伝導の変調が可能となっている。この横方向ゲートFET構造とAFM陽極酸化によるトンネル接合を組み合わせてSETの作製を行った。図4に作製したSETの $V_{GS}$ - $I_{DS}$ 特性を示す。この特性には、単一電子のトンネリングに起因するクーロン振動が観察されており、この素子がSET動作をしていることがわかる。また  $V_{GS}$ が約0.4V周期のところドレイン電流にピークが表れており、そこから見積れる導電性のアイランド容量は $4 \times 10^{-19}\text{F}$ となる。ダイヤモンドでは世界ではじめての単一電子トランジスタである。

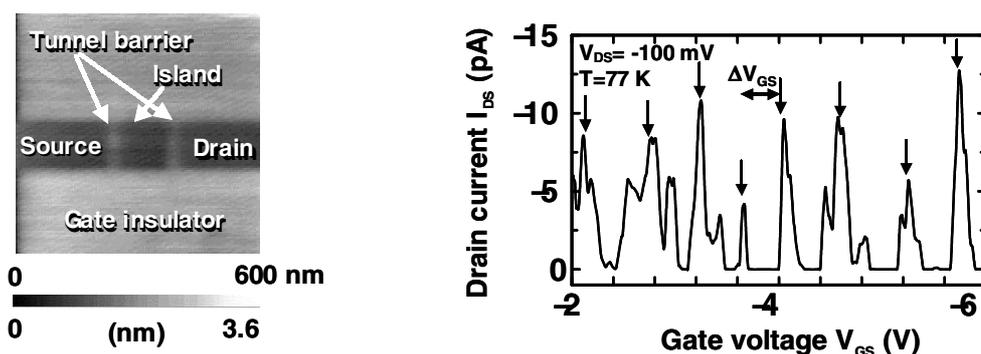


図4 AFM陽極酸化法により作成したダイヤモンド単電子トランジスタ(SET)のAFM贈および温度77Kにおいて測定したこのSETのクーロン振動特性。

### 3.3 電解質溶液を用いたダイヤモンドISFET

水素終端されたダイヤモンドは水溶液中で非常に広い電位窓を持ち、また化学的に安定であることから、電気化学的電極材料としての応用が期待されている。我々は、ダイヤモンドのこれらの化学的特性を利用し、従来のFETのゲート部分を電解質水溶液におきかえた構造のFETを多結晶ダイヤモンドを用いて作製した。作製したFETは、pH1~14の広いpH範囲において安定にFET動作をすることが世界ではじめて確認された。これはダイヤモンドの化学的安定性を全面的に利用したFETである。また、FETのしきい値電圧は、ゲートとなる水溶液のpHに対する依存性はなく、溶液のCl<sup>-</sup>イオン濃度に対する依存性があることが確認された(図5)。図は、KCl水溶液中でのFETのI<sub>DS</sub>-V<sub>GS</sub>特性である。Cl<sup>-</sup>の濃度が1桁変化することにしきい値電圧は約30mVシフトしている。このことから作製したFETは、10<sup>6</sup>mol/L以下の極微量Cl<sup>-</sup>イオンセンサーとしての利用が考えられる。

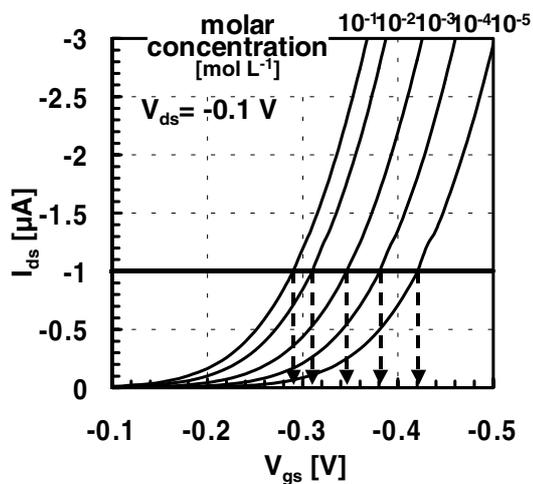


図5 KCl水溶液中でのI<sub>DS</sub>-V<sub>GS</sub>

### 3.4 先端放電型マイクロ波プラズマCVD装置を用いたIr基板上へのダイヤモンドヘテロエピタキシャル薄膜の作製

近年、Ir基板上へは結晶性の優れたダイヤモンド薄膜が作製可能であることが知られており、その核形成初期段階におけるバイアス印加法ならびに、電極の形状の重要性が指摘されている。今回、我々はバイアス核形成時の電流密度に着目し、それを増加させるために基板にプラズマを集中させるのこのことのできる先端放

電型マイクロ波プラズマCVD装置を用いてIr基板上へダイヤモンド核形成を行った。

まずRFマグネトロンスパッタリング法により単結晶(001)MgO基板上にIr薄膜をヘテロエピタキシャル成長させ、そのIr基板上に先端放電型マイクロ波プラズマCVD装置(図6 図7)を用いて、ダイヤモンドのバイアス核形成及び初期段階成長を行った。先端放電型マイクロ波プラズマCVD装置はプラズマがアンテナの先端にボール状に集中して立ち、密度の高いプラズマを得ることができる。そのためバイアス核形成時に重要となる電流密度を増加させることができ、さらには核形成速度を速められるのでIr上へのダイヤモンド核形成に有利であると考えられる。なお、選択成長、および平坦化成長には通常のマイクロ波プラズマCVD装置(AsTex ,Ax5200タイプ)を用いた。図8に平坦化成長後のダイヤモンド薄膜のRHEEDパターンを示す。図8では0次ラウエゾーン付近のダイヤモンドのストリークパターンの中に2倍周期に相当するストリーク、さらに1/2ラウエ環も観測された。これらは表面が $2 \times 1$ 構造に再構成された状態を示すパターンである。表面再構成構造が観測されることは長周期の最表面構造が同一平面上にあることを意味し、つまり平坦性が高いことを表している。ダイヤモンドヘテロエピタキシャル層でこのようなパターンが観測されたことは初めてであり、ヘテロエピタキシャル成長層の平坦性がホモエピタキシャル層に近づいてきたことを示している。

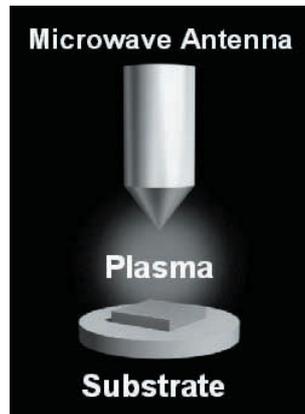


図6 先端放電型プラズマCVD装置



図7 プラズマの様子

概略図

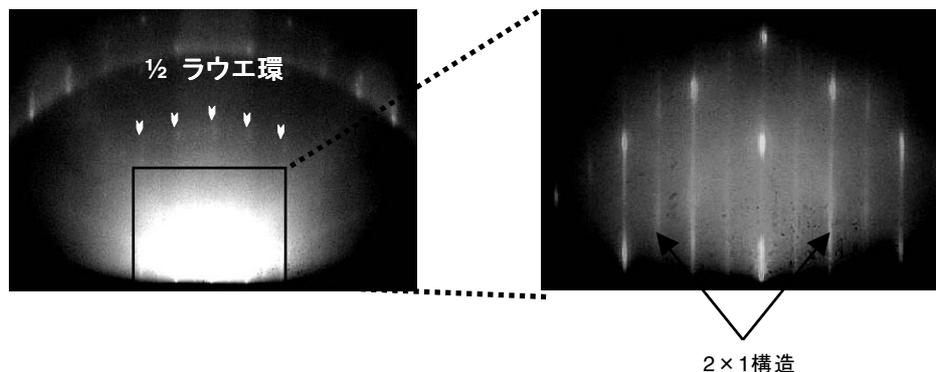


図8 RHEED Patterns of Diamond/Ir/MgO  
[ 110 ]入射

### 3 . 主な研究成果の発表 ( 論文発表 )

M. Tachiki, T. Fukuda, K. Sugata, H. Seo, H.Umezawa, and H. Kawarada, "Control of adsorbates and conduction on CVD-growth diamond surface, using scanning probe microscope", Applied Surface Science 159-160( 2000 )578-582.

M. Tachiki, T. Fukuda, K. Sugata, H. Seo, H. Umezawa, and H. Kawarada, "Nanofabrication on Hydrogen-Terminated Diamond Surfaces by Atomic Force Microscope Probe-Induced Oxidation", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39( 2000 )pp. 4631-4632.

S.Kono, T.Goto, T.Abukawa, C.Wild, P.Koidl, and H.Kawarada, "Surface Order Evaluation of the Heteroepitaxial Diamond Film Growth on an Inclined  $\beta$ -SiC ( 001 )", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39( 2000 )pp. 4372-4673.

H. Umezawa, H. Taniuchi, T. Arima, M. Tachiki, K. Tsugawa, S. Yamanaka, D. Takeuchi, H.Okushi, and H.Kawarada, "Cu/CaF<sub>2</sub>/Diamond Metal-Insulator-Semiconductor Field-Effect Transistor Utilizing Self-Aligned Gate Fabrication Process", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39( 2000 )pp. L908-L910.

H. Umezawa, H. Taniuchi, T. Arima, M. Tachiki, H. Okushi and H. Kawarada, "High-Performance Surface-Channel Diamond Field-Effect Transistors", Proc. SiC & Relat. Mater( ECSCRM2000 ) Mater. Sci. Forum, 353-356( 2001 )pp.815-818.

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 )536-541.

T. Maki, A. Ito, H. Kawamura and T. Kobayashi, M. Aoki, K. Kajiyama "X-ray photoelectron spectroscopy characterization of the diamond thin film surfaces for electronic device application" Japanese Journal of Applied Physics Vol.39 6B

pp. L575-L578( 2000 )

A. Ito, K. Tsuji, T. Hosomi, T. Maki, T. Kobayashi "Improved Stability of Metal-Insulator-Diamond Semiconductor Interface by Employing CaF<sub>2</sub>/ thin BaF<sub>2</sub> Composite Insulator Film" Japanese Journal of Applied Physics Vol.39 8pp. 4755-4756( 2000 )

T. Hosomi, T. Maki, T. Kobayashi "Enhanced Diamond Film Growth by Xe-added Microwave Plasma CVD" Thin Solid Films Vol. 368 issue 2pp. 269-274 ( 2000 )

光田好孝、小林剣二、“ Ar/H<sub>2</sub>混合雰囲気下におけるCVD合成ダイヤモンドの結晶性変化 ”、生産研究,51(11)p 37-40( 2000 )

D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Watanabe, H. Okushi and K. Kajimura : "Spatial Uniformity of Schottky Contacts between Aluminum and Hydrogenated Homoepitaxial Diamond Films", Appl. Surf. Sci., 159-160, 572-577( 2000 )

S. Yamanaka, D. Takeuchi, H. Watanabe, H. Okushi and K. Kajimura : "Electrical conduction of high-conductivity layers near the surfaces in hydrogenated homoepitaxial diamond films", Appl. Surf. Sci., 159-160, 567-571( 2000).

S. Yamanaka, D. Takeuchi, H. Watanabe, H. Okushi and K. Kajimura, "Low-compensated boron-doped homoepitaxial diamond films", Diamond Relat. Mater., 9, 956-959( 2000 )

D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, H. Sawada, H. Ichinose and T. Sekiguchi, "A Study of the Origin of Band-A Emission in Homoepitaxial Diamond Thin Films", MRS, 588, 87-92( 2000 )

D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi and K. Kajimura, "Homoepitaxial diamond films grown by step-flow mode in various misorientation angles of diamond substrate", Diamond Relat. Mater., 9, 231-235 ( 2000 )

H. Watanabe, H. Okushi, "Nonlinear Effect in Excitonic Emission from High Quality Homoepitaxial Diamond Films", Jpn. J. Appl. Phys. 39( 2000 )L835.