早稲田大学 理工学部

電子·情報通信学科 教授

川原田 洋

「表面吸着原子制御による 極微細ダイヤモンドデバイス」

研究期間:平成10年12月1日~平成15年11月30日

次	

1. 研究実施の概要

1.1	基本構想	. 1
1.2	研究実施状況	. 1
1.3	チーム全体の成果	. 2
1.4	各グループごとの成果	. 3
1.4.	1 ダイヤモンド微細グループ	. 3
1.4.	2 ダイヤモンド高品質結晶成長グループ	. 5
1.4.	3 ダイヤモンド表面終端構造グループ	. 5
1.4.	4 ダイヤモンド MIS デバイスグループ	. 6
1.5	まとめ	. 6

2. 研究構想

2.1	研究計画概要	. 7
2.1.1	1 チーム全体の目標と研究実施計画・方法	. 7
2.1.2	 グループごとの目標と研究実施計画・方法 	. 8
2.2	研究目標とその達成度	11
2.3	新展開から生まれた研究成果	12

3. 研究内容

3.1 チーム全体としての研究成果

3.1.1	高	品質ホモエピタキシャルダイヤモンド上に作製したダイヤモンド	
	ľ	MES,MISFET	16
3.1.2	水	素終端ダイヤモンド表面伝導層とその発現機構	21
3.1.2	2.1	表面分析を用いた水素終端ダイヤモンド表面のキャラクタリゼーション	21
3.1.2	2.2	水素終端ダイヤモンドの表面伝導度と表面バンド湾曲	24
3.1.	2.3	表面終端水素の定量化と吸着・脱離・交換過程	27
3.1.	2.4	SF ₆ /H ₂ プラズマ処理による高密度表面伝導層の形成	32
3.1.3	硫词	黄(S)原子による n 型ドーピング	33
3.1.	3.1	第一原理計算によるダイヤモンド中 S 原子の電子状態	33
3.1.	3.2	イオン注入によるダイヤモンドのn型伝導性制御	34
3.1.	3.3	イオン注入法を用いたダイヤモンドの電子デバイスの作製-pn 接合	
	/	ダイオードの試作	35
3.1.	3.4	硫黄ドープダイヤモンドのカソードルミネッセンス評価とホール測定	37

3.1.3.5	Grading Doping 法を用いた平坦 n 型ダイヤモンドの合成	
3.1.3.6	リンドープ n 型ダイヤモンドのカソードルミネッセンス評価	
3.1.4 ダー	イヤモンドヘテロエピタキシャル成長技術	42
3.2 サブテー	ーマごとの研究成果	
3.2.1 高	利得ダイヤモンドトランジスタの開発と高周波・高出力特性	
3.2.1.1	ダイヤモンドデバイスシミュレーション	45
3.2.1.2	ダイヤモンド FET の高周波特性および等価回路解析	49
3.2.1.3	0.2µm ゲートダイヤモンド MISFET の高周波特性および競合材料	
ξ	との比較	51
3.2.1.4	実用化に向けた T ゲートダイヤモンド FET	53
3.2.1.5	ダイヤモンド MIS 構造用絶縁膜の PLD 法による堆積	55
3.2.2 ダー	イヤモンド終端原子制御の開発と微細デバイスの作製	
3.2.2.1	AFM 電界支援酸化による水素終端ダイヤモンドのナノファブリケー	
Ş	ンヨン	56
3.2.2.2	ガス導入電子線描画装置による微細領域へのマスクレスダイヤモ	
Ç	/ド表面修飾	59
3.2.2.3	酸素プラズマエッチングによるダイヤモンドインプレインゲートFET	
6	ひ作製	61
3.2.2.4	AFM 電界支援酸化を用いたダイヤモンド単正孔トランジスタの作製	64
3.2.2.5	ダイヤモンドインプレインゲート FET のヒステリシス特性	66
3.2.3 ダー	イヤモンドイオンセンサの開発とバイオセンサへの応用	
3.2.3.1	電解質ゲートダイヤモンド FET (SGFET: Electrolyte-solution-gate	
	Diamond FET)	68
3.2.3.2	水素終端ダイヤモンドのハロゲンイオン感応性	71
3.2.3.3	ダイヤモンドの化学修飾表面評価	73
3.2.3.4	電解質ゲートFET (SGFET)を用いたダイヤモンド表面の pH 依存	
1	生評価	75
3.2.3.5	電解質溶液ゲート FET のチャネル微細化による高感度・高機能化	77
3.2.3.6	ダイヤモンド SGFET を利用したバイオセンサ応用	79
3.2.3.7	ダイヤモンド表面化学修飾および DNA 固定による機能化	81
3.2.3.8	ダイヤモンド表面修飾による生体分子認識デバイスへの応用に向けて.	84
3.2.3.9	ダイヤモンド SGFET を用いた DNA センサ	87
3.2.4 高	品質ホモエピタキシャル成長技術	
3.2.4.1	ホモエピタキシャル成長によるダイヤモンド単結晶薄膜の合成	89
3.2.4.2	原子レベルで平坦な面を有するダイヤモンド薄膜の光学特性	90
3.2.4.3	平坦化機構、高品質化機構	91

3.	.2.4.4	ホウ素ドープによる高移動度 p 型ダイヤモンド半導体	
3.	.2.4.5	p型ダイヤモンドの接合特性	94
3.3	得	られた研究成果の評価および今後期待される効果	
3	.3.1	高利得ダイヤモンドトランジスタ関連	
3	.3.2	表面終端元素制御と表面伝導層	
3	.3.3	ダイヤモンドイオンセンサの開発とバイオセンサへの応用	
3	.3.4	n型ダイヤモンドの開発とヘテロエピタキシャル技術	
3	.3.5	ダイヤモンド高品質ホモエピタキシャル成長技術	114

4. 研究実施体制

4.1.1.1	(1)	研究体制	119
4.1.1.2	(2)	研究参加メンバー	120

5. 研究期間中の主な活動

5.1.1.1	(1)	ワークショップ・シンポジウム・チーム内ミーティング	127
5.1.1.2	(2)	研究者等の雇用、招聘	128

6. 主な研究成果

6.1.1.1	(1)	論文発表	.129
6.1.1.2	(2)	口頭発表	.137
6.1.1.3	(3)	特許出願	.155
6.1.1.4	(4)	新聞報道等	.156
6.1.1.5	(5)	その他特記事項	.156
7. 結び			.157

1. 研究実施の概要

1.1 基本構想

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 電力電界効果型トランジスタ(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 10¹³ 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、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。

1.2 研究実施状況

本研究チームは、「ダイヤモンド微細デバイスグループ(早稲田大学理工学部)」が主にダイヤモンドデバイス研究を行い、個々の要素技術を「ダイヤモンド高品質結晶成長グループ(産業技術総合研究所)」、「ダイヤモンド MIS(金属 – 絶縁物 – 半導体)デバイスグループ(大阪大学基礎工学研究科)」、「ダイヤモンド表面終端構造制御グループ(東京大学生産技術研究所)」が担当して、 共同して研究を推進した。以下に各グループの実施概況をのべる。

「ダイヤモンド微細デバイスグループ」は、結晶性とデバイス特性との相関、ゲート絶縁膜の改良、 金属コンタクトの最適化を行い、FET の相互コンダクタンスの向上を図った。さらにこの技術を用い、 ゲート長 0.2µm 以下の微細 FET および高周波 FET の作製と解析を行った。また、Si や Ir 基板上 でのダイヤモンド・ヘテロエピタキシャル成長技術を確立した。これらを基礎に、ダイヤモンド・単正 孔トランジスタ等のナノデバイスを作製した。また、これらの FET を液体電解質中で動作可能として、 表面修飾を施してイオンセンサや生体分子を固定してバイオセンサに発展させ、ダイヤモンド・ナ ノバイオデバイスへの第一歩を踏みだした。

「ダイヤモンド高品質結晶成長グループ」は、ダイヤモンド形成過程の制御により、原子レベルで ー様平坦、かつ不純物を極限まで抑制できるダイヤモンド薄膜成長技術を確立した。さらに、表面 伝導層の安定化をはかり、デバイス応用に十分使用できる結晶性の薄膜作製を行い、「ダイヤモン ド微細デバイスグループ」のデバイス作製に貢献した。

「ダイヤモンド表面終端構造制御グループ」は、表面分析技術を駆使して、ダイヤモンド表面での原子脱離過程および吸着過程を調査した。また、¹⁴N²⁺と水素との共鳴核反応を利用し、この際に生じるγ線量から水素原子濃度を求めた。この技術を使用して、ダイヤモンド表面の水素吸着量の精密測定、ヘテロエピタキシャル表面の吸着構造を解明した。

「ダイヤモンド MIS デバイスグループ」は、表面準位を極力抑制したフッ化物/ダイヤモンド高品 質金属 – 絶縁物 – 半導体 (MIS) 界面を得るために、レーザーアブレーションを用いたフッ化物絶 縁膜の堆積プロセスとダイヤモンド表面安定化技術を確立した。フッ化物絶縁膜の形成過程にお ける、絶縁膜とダイヤモンド吸着構造との関連の調査をおこなった。界面吸着構造の精密制御と絶 縁膜の高誘電性を得ることにより、ダイヤモンド MISFET の高電流駆動能力化と新機能性の可能 性を探った。

1.3 チーム全体の成果

高性能ダイヤモンドMESFETおよびMISFETの実現

平坦性の高いホモエピタキシャルダイヤモンド表面およびフッ化物ゲート絶縁膜を適用し、ゲート長1-0.2µmで相互コンダクタンス150mS/mm(真性相互コンダクタンス200mS/mm)以上の金属-半導体電界効果トランジスタ(MESFET)あるいは金属-絶縁体-半導体FET(MISFET)をダイヤモン ドでは世界で最初に動作させた。この値は、競合するSiC MESFETをよりも高く、同ゲート長のSi MOSFETをも上回るものである。また、MISFETにおいてはチャネル移動度は300cm²/Vs程度であ り、Si MOSFETより低いがSiC MOSFETのそれの3倍であった。100mS/mmを越える相互コンダクタ ンスの実現は、数+GHzの高周波動作を保障する結果として極めて応用価値が高い。達成度 150%(目標値は相互コンダクタンス100mS/mmであったため)。

水素終端ダイヤモンド p-型表面伝導層の伝導機構

水素終端ダイヤモンド表面には表面電気伝導に関係なく負性電子親和力が存在するが、表面 伝導度がある場合、光電子放出率が抑制され、表面伝導度がない場合に光電子放出率が一桁以 上上昇することが示され、これまで検証ができなかった表面伝導層より内部のバンド湾曲に関する 情報を初めて実験によって確かめられた。オージェ電子回折等の結果より、表面電気伝導に最表 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が示された。表面伝導 層の機構について、国内外より様々な報告がされているが、今回のように電子分光を用いた表面 分析手法の結果と、表面伝導の関係を詳細に検討した研究は初めてである。これらの結果は、水 素終端ダイヤモンドの表面伝導層のメカニズムを解明する上で重要な情報を提供するものである。 今後表面伝導層を利用した電子デバイスの高性能化を実現する上で、表面伝導の機構及びそれ に基づく伝導制御法は非常に重要である。達成度 90%。

硫黄ドープあるいはイオン注入によるn型ダイヤモンドの形成

硫黄ドープ化学気相合成(CVD)ダイヤモンド薄膜に対してホール効果測定を行い,電気伝導 性の評価を行った。600K以上は0.7eV、室温から600Kでは、0.17eVの活性化エネルギーを持つ n型の電気伝導を確認することができた。高温領域の伝導はバンド伝導、低温領域の伝導はホッピ ング伝導と解釈される。Ab initio 計算の結果からは硫黄単体がドナーなることはないが、硫黄と他 の不純物あるいは欠陥との複合体がドナーとなることが認められた。硫黄ドープのn型ダイヤモン ドについては初期の他機関の研究が、ホウ素混入によるp-n判定の誤りと指摘されたが、本研究 においては明確なn型が観測された。さらに、イオン注入によりn型ドーピングも試みられた。イオン 注入前の試料に高品質ホモエピタキシャル成長した単結晶を用いることにより、従来のイオン注入 法による報告例と比較して低抵抗なダイヤモンド層を得ることに成功した。この層は直接ホール効 果よりn型の伝導を示した。このn型のダイヤモンド層を得ることに成功した。この層は直接ホール効 またりn型の伝導を示した。このn型のダイヤモンド層とホウ素を気相ドーピングした p型ダイヤモンドの接合を作製してその整流特性を確認した。このように、これまでイオン注入では非常に困難 とされてきた、ダイヤモンドのn型伝導性を得るとともに、このプロセスを用いてpn接合ダイオードの 試作にも成功した。達成度100%(発足時の計画にはなかった)。

Ir(001)表面上の高品質ダイヤモンドヘテロエピタキシャル成長およびその評価

Ir (001) 表面上に平坦なダイヤモンドをヘテロエピタキシャル成長させる技術を開発した。平坦 化成長に不可欠な高核形成密度を得るためには、高いイオン電流を 100Torr 近傍で得ることが必 要である。このため先端放電型のプラズマを開発し、ヘテロエピタキシャル核形成密度を従来の 10 倍 (10¹² cm⁻²) 高めることに成功した。この結果、ヘテロエピタキシャル成長層は 10nm 以下の平坦 度が得られ、(001) 面における 2x1 再構成構造が RHEED によりダイヤモンドヘテロエピタキシャル 成長としては初めて明瞭に観察された。ホモエピタキシャル成長層に匹敵する表面平坦度を有す るヘテロエピタキシャル層が得られることは、ダイヤモンドの大面積単結晶化にとって重要である。 達成度 100%。

1.4 各グループごとの成果

1.4.1 ダイヤモンド微細デバイスグループ

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23GHzおよび 最大発振周波数25GHz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、 AlGaN/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70nm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0.2µmで遮断周波数40GHzおよび最大発振周波数100GHz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。達成度150%(目標値は遮断周波数10GHzであったため)。

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ゲート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77K にて観測された。また、サイドゲート 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。イン プレインゲート FET を基礎とした、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 分野の知的資産が有機的な連携という点で価値がある。達成度 150%(不揮発性メモリー効果は想定していなかった新しい発見であるため)。

表面修飾した電解質溶液ゲートダイヤモンド FET のバイオセンサのへの応用

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 FET 動作である。ハロゲ ンイオンの微量分析、ウレアーゼ(酵素)直接固定による尿素(基質)の検知を可能としてダイヤモ 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。以上の結果は、Si 系イ オン感応性 FET よりも堅牢なセンシングが可能であることを示すとともに、さらなる微細化により耐 環境分子認識デバイスとして発展するので実用上極めて意義が高い。また、ナノスケールでの表 面改質により、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 4 件の特許を申請中 である。達成度 150% (この素子は想定していなかった新しい発見であるため)。

表面吸着原子制御によるダイヤモンド表面物性制御と生体分子固定

ダイヤモンド表面を水素、酸素、フッ素、アミノ基(NH2)で化学修飾する技術を世界に先駆けて 開発した。これはフラーレン以外の炭素材料(ナノチューブをも含む)の表面化学修飾としては、初 めての試みである。特に、アミノ基で化学修飾された表面に2価のアルデヒド(グルタルアルデヒド) を介してアミノ基で終端された DNAと共有結合的に固定された。一本鎖 DNAを固定し、相補的な DNA とのハイブリダイゼーションを確認している。従来のガラスや Si 上の DNA チップよりも固定密 度や耐性が高いことが示されており、上記の電解質中で動作する FET 技術との組みあわせにより 電位検出による相補型 DNA、非相補型 DNA の識別が可能となりつつある。電位検出型 DNA チップの開発は全世界が注目する素子技術であり、本研究成果の意義は大きい。さらにナノデバイス技術と融合によりバイオナノチップに発展する可能性がある点で、表面吸着制御によるダイヤモンド表面がナノテクとバイオテクを融合する場を提供することは、学術的にも応用技術としても興味深い。達成度 100%。

1.4.2 ダイヤモンド高品質結晶成長グループ

原子レベルで平坦なホモエピタキシャル成長層

ホモエピタキシャルダイヤモンド合成条件では、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。現時点では、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。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が、実際は逆に平坦化を阻害する要因とな ることがわかった。達成度120%(基板オフ角制御にまで発展した点)。

高移動度ホウ素ドープ半導体ダイヤモンド合成

トリメチルホウ素を混入した供給ガスを用いて p 型ダイヤモンド薄膜の合成を試みた。合成した p 型ダイヤモンド薄膜の表面形態は無添加の場合と同じメタン濃度に対し、異常成長粒子の発生確 率が高くなるもの平坦性の高い膜が得られた。この膜が良質なダイヤモンド単結晶であることを、ラ マン分光法やX線回折、電子ビーム励起蛍光法等で確認した。また温度依存性のホール効果の 測定よりこれらのダイヤモンド薄膜が 0.4%程度以下の低い補償率をもった高移動度(約 2000cm²/Vs)の p 型半導体であることを示した。この移動度は同キャリア濃度おいて世界最高の性 能を示しており、ダイヤモンドが他の半導体材料と比較しても遜色ないことを示した点が高く評価さ れる。この結果より今後のダイヤモンドによる高移動度の電子デバイスの実現が期待される。達成 度 100%。

1.4.3 ダイヤモンド表面終端構造グループ

ダイヤモンド表面の水素原子濃度の精密測定

ダイヤモンド表面水素原子密度測定には、 $^{14}N^{2+}$ と水素との共鳴核反応を利用し、この際に生じる γ 線量からを求めた。また、 $^{14}N^{2+}$ イオンエネルギーを可変させ、ダイヤモンド膜内部の水素原子密度についても測定を行った。この結果、表面のダングリングボンドに対する終端水素原子の割合は作製時の気相条件等に依存していること、2x1構造に再配列している(001)へテロエピタキシャル膜の場合、ほぼ完全に水素原子で終端されていることが明らかとなった。また、非晶質炭素や結晶粒界が多い場合には内部の水素原子濃度は0.2at%と比較的高いのに対して、ヘテロエピタキシャルル成長膜の場合には0.07at%程度に抑えられている。ダイヤモンド表面の水素原子密度の精密測

定は水素終端構造の確定ならび表面チャネルを使用したデバイスの信頼性上重要である。達成 度100%。

1.4.4 ダイヤモンドMISデバイスグループ

CaF2ゲート絶縁膜の採用とパルスレーザーデポジション技術

ゲート絶縁膜の候補としてCaF2をとりあげた。これは、CaF2が非酸化物であること、9eVのギャップをもつこと、比較的低温で結晶化できること、6以上の誘電率が得られること、等の利点によるものである。ただしダイヤモンド半導体との界面形成については知見がなかった。電子ビーム蒸着によるCaF2薄膜の形成があるが、将来的にこの手法で作製するMIS構造には問題がある。

新しい薄膜形成法としてパルスレーザーデポジション(PLD)法を導入した。レーザー光が6.4eV のエネルギーなので2光子吸収域を使う方法である。パルスレーザー・アブレーションなので不必 要な加熱もなく効果的な薄膜形成が期待できる。ただし、実際の適用では当初予測もしなかった 問題が発生し、解決に1年を要したが、この解消法を新たなフッ化物系の堆積法として確立した。 水素終端ダイヤモンド表面に適した安定なゲート絶縁膜の形成にとって不可欠の技術である。達 成度100%。

1.5 まとめ

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。本研究では、水素終端表面で生じる低抵抗のp 型伝導層に着目し、これを利用した表面チャネル型FET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、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、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ーへ、と多角的に応用可能である見通しを得た。 2. 研究構想

2.1 研究計画概要

本研究チームは、「ダイヤモンド微細デバイスグループ(早稲田大学理工学部)」が主にダイヤモンドデバイス研究を行い、個々の要素技術を「ダイヤモンド高品質結晶成長グループ(産業技術総合研究所)」、「ダイヤモンドMISデバイスグループ(大阪大学基礎工学研究科)」、「ダイヤモンド表面終端構造制御グループ(東京大学生産技術研究所)」が担当して、共同して研究を推進する。 下に各グループの実施計画概要をのべる。

2.1.1 チーム全体の目標と研究実施計画・方法

(1) 高品質ダイヤモンド上へ作製した高性能ダイヤモンド MES、MISFET

目標:チームの得意な要素技術を結集して、水素終端表面伝導層上へ高性能の MESFET および MISFET を作製する。

研究実施計画·方法:

1)「ダイヤモンド微細デバイスグループ(早稲田大学理工学部)」がソース・ドレイン電極に対して自 己整合的にゲートを形成するセルフアライン法を開発し、これをデバイスプロセスに用いることによ りゲート長の0.1µmまでの微細化ならびに寄生抵抗の主因となるソース・ゲート間隔を0.1-0.2µmま で縮小が可能とする。

2)これらの MESFET および MISFET の基板には「ダイヤモンド高品質結晶成長グループ(産業技術総合研究所)」によって CVD 合成された原子レベルで平坦な低抵抗単結晶ダイヤモンド使用する。

3)「ダイヤモンド MIS デバイスグループ(大阪大学基礎工学研究科)」が開発した界面準位密度の 極めて低い高品質 CaF2 ゲート絶縁膜形成技術を利用し、高性能の MISFET 開発する。

(2) 水素終端表面における表面伝導層の発現機構(中間評価で要望があったテーマ)

目標:水素終端表面をそれぞれのグループが表面分析手段や各グループの得手とする分析方法 を用いて多角的に検討して表面伝導層の発現機構を検討する。

研究実施計画方法:

1)「ダイヤモンド微細デバイスグループ(早稲田大学理工学部)」は水素終端および酸素終端をつ くりわけて表面においてケルビンフォース顕微鏡(KFM)にてその電位変化から、表面のバンド湾 曲等を議論する。あわせて、X線光電子回折、またオージェ電子線回折という単結晶表面での吸 着構造ならびに侵入原子の解析に適した特殊な手法により、表面近傍の水素原子の状態を明ら かにする。

2)「ダイヤモンド高品質結晶成長グループ(産業技術総合研究所)」は負性電子親和力および表面伝導層を有する水素終端ダイヤモンドに全光電子放出率分光測定法(TPYS)を用い、ダイヤモンド表面バンド湾曲について調査を行う。これにより、最表面か、あるいは表面からある程度深さの

あるところが伝導に影響するのか検討を行う。

3)「ダイヤモンド表面終端構造制御グループ(東京大学生産技術研究所)」はダイヤモンド表面での原子脱離過程および吸着過程を調査する。また、¹⁴N²⁺とHとの共鳴核反応を利用し、この際に 生じる y線量から水素原子濃度を求めた。この技術を使用して、ダイヤモンド表面の水素吸着量の精密測定をおこなう。

4)「ダイヤモンド MIS デバイスグループ(大阪大学基礎工学研究科)」は水素終端をフッ素終端に 変化させることが表面電気伝導に与える影響を MIS 界面というデバイスの基本構造にて評価す る。

(3) n型ダイヤモンドの合成(中間評価で要望があったテーマ)

目標:既に、報告のあるリンドープではなく、報告例が極めて限られている硫黄ドープいついて各 グループ異なる手法にてn型伝導を検討する。

研究実施計画·方法:

1)「ダイヤモンド高品質結晶成長グループ(産業技術総合研究所)」は Ab initio 計算により、硫黄 単体もしくは硫黄と他の不純物あるいは欠陥との複合体がドナーとなるかの検討を行う。

2)「ダイヤモンド微細デバイスグループ(早稲田大学理工学部)」と「ダイヤモンド MIS デバイスグル ープ(大阪大学基礎工学研究科)」は硫黄ドープを前者が硫化水素(H₂S)、後者が六フッ化硫黄 (SF₆)を主にドーピングを行い、CVD ダイヤモンドのホモエピタキシャル成長中に硫黄を導入す る。

3)「ダイヤモンド高品質結晶成長グループ(産業技術総合研究所)」は硫黄イオン注入によりn型ド ーピングを試みる。イオン注入前の試料に高品質ホモエピタキシャル成長した高純度単結晶を用 いることにより、従来のイオン注入法による報告例と比較して低抵抗なダイヤモンド層を得ることを 目標とする。

2.1.2 グループごとの目標と研究実施計画・方法

(1) ダイヤモンド微細デバイスグループ(早稲田大学理工学部)

目標:ダイヤモンド表面吸着構造の研究を基礎に、エピタキシャル成長技術およびデバイス微細 化技術により、表面チャネル型ダイヤモンド FET を多角的に発展させる。

1) FET の微細化および高性能化を行い、ハイパワー高周波デバイスを検討する。

2) ダイヤモンド表面の電気化学的表面改質をナノスケールで行い、単正孔トランジスタなどの量 子デバイスを作製する。

3) 耐環境バイオセンサーを意図し、強酸、強塩基などの電解質溶液中で動作する FET をダイヤ モンドで作製する。

研究実施計画·方法:

1) ダイヤモンド表面の電気的性質、高性能 FET のためのホモエピタキシャル基板検討を行う。 「高品質結晶成長グループ」と協力。 2) フッ化物絶縁膜の検討を行い、高性能 MISFET を作製する。「MIS デバイスグループ」と協力。

3) ダイヤモンド微細デバイスプロセスを開発し、極微細ダイヤモンド FET、相互コンダクタンスの 高い FET および高周波数デバイスを作製し、ハイパワー高周波デバイスの基礎検討を行う。

4) ダイヤモンド表面改質によるナノデバイスならびに単正孔トランジスタの作製を行う。水素終端 構造の解析については、「表面終端制御グループ」と協力。

5) デバイス作製が可能である平坦性の高いダイヤモンドへテロエピタキシャル成長技術を開発 する。

6) 電解質溶液中で動作する FET (電解質溶液ゲート FET) により、耐環境バイオセンサの基礎検討を行う。

(2) ダイヤモンド高品質結晶成長グループ(産業技術総合研究所)

目標:高性能デバイスのためのダイヤモンド原子層ホモエピタキシャル成長と膜の電気物性評価 を目的とし、従来の半導体材料の評価に耐えうるような、高品質ダイヤモンド薄膜の合成を行う。原 子レベルで一様平坦、かつ不純物を極限まで抑制できるダイヤモンド薄膜成長技術を駆使し、試 料の作製および評価、デバイス作製グループへの試料提供を行う。

1) 原子レベルで平坦なダイヤモンド薄膜成長技術を開発

2) ダイヤモンドエピタキシャル膜のドーピングコントロール

3) ダイヤモンドエピタキシャル膜の低不純物化

4) エピタキシャル成長における平坦化、高品質化のメカニズム解明

研究実施計画•方法:

1) エンドランチ型プラズマ CVD 装置を用いた極低メタン/水素比合成条件によるホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜合成技術によるダイヤモンド合成法の確立。

2) 結晶成長の基本的な条件(装置条件やオフ角、表面粗さなどの基板情報)を考慮し、原子レベルで一様平坦、かつ不純物を極限まで抑制できる合成技術の確立とそのメカニズムを解明する。

3) カソードルミネッセンス法による膜内電子状態の測定、表面形状や粗さの測定、表面水素化ダ イヤモンドと金属との金属/半導体接合の電気的特性測定による結晶評価。

4) 合成条件と膜質との間の物理・化学的関係を明らかにし、再現性の高いデバイス作製用の高 品質ダイヤモンド半導体合成技術の確立。

5) 半導体として信頼性の得られた高品質ダイヤモンド試料をデバイス作製グループへ試料提供。

(3) ダイヤモンド表面終端構造グループ(東京大学生産技術研究所)

目標:現在気相プロセスによって作製されているダイヤモンド膜表面は,気相雰囲気に水素が過 剰に存在することから水素終端されていると考えられている。しかし,成長膜表面に存在するダン グリングボンドを水素原子が終端する割合については明確に測定すらされていないのが現実である。

1) 共鳴核反応を利用したダイヤモンド表面近傍の水素濃度の定量測定

2) ダイヤモンド(001)表面におけるダングリングボンド終端水素の脱離課程解明と水素/酸素交換反応制御

3) 高圧走査型プローブ顕微鏡を用いた終端元素の制御法確立

4) ダイヤモンド膜へのヘテロエピタキシャル成長における大面積化

研究実施·方法:

1)気相合成ダイヤモンド表面近傍の水素濃度を定量的に測定

2) 水素原子や酸素原子の吸着脱離過程の解明s

3) 走査型プローブ顕微鏡を用いたナノ領域での終端元素制御

4) ヘテロエピタキシャル膜の大面積化プロセスの開発

(4) ダイヤモンドMISデバイスグループ(大阪大学基礎工学研究科)

目標:レーザーアブレーション(PLD)法によりゲート絶縁膜CaF2の成長をおこない、DCプラズマ成 長ダイヤモンド薄膜と"その場"プロセスにより MIS 構造を作製することにより高品質ダイヤモンド MIS 界面ならびに MIS デバイスを得る。さらにそれらを測定・評価し理想特性と対比する。

1) ダイヤモンド MIS 基本動作の解明

2) 高品質 CaF₂ゲート絶縁膜の成長

3) 低界面準位ダイヤモンドMIS構造の形成

研究実施計画•方法:

1) CV測定およびシミュレーションを用いたMISダイオード特性の評価

2) 水素終端ダイヤモンドーCaF₂ MIS界面への酸素吸着効果による界面準位の評価

3) PLD 法を用いた CaF2 膜の耐圧・平坦性評価と形成法の確立

4) DC プラズマダイヤモンド合成とパルスレーザーデポジション技術による「その場一貫プロセス」 を利用した酸素フリーダイヤモンド MIS 構造の形成とデバイス応用

2.2 研究目標とその達成度

.研究目標とその達成度 研究開始時に描いた目標をグループ別に列記し、達成度を目標値を100として示す。 グループ名 (グループ長名) 目標 達成度 1. 相互コンダクタンス 100mS/mm で動作する MISFET 作製 ダイヤモンド微細デ 150バイスグループ(川 2. 遮断周波数 10GHz 以上の高周波特性を有する FET の作製 1503. ソース・ドレイン耐圧が 1000V 以上の MISFET の実現 原田 洋) 70 4. パッシベーション膜を利用した 400℃以上で動作する FET の作製 80 5. 電子ビームリソグラフィーを利用した数十nm微細チャネルデバイスの作製 100 6. 走査型プローブ顕微鏡を用いた表面吸着原子制御による極微細チャネル 150の形成 7. ダイヤモンド単正孔トランジスタの作製 100 8. Ir 上のダイヤモンド・ヘテロエピタキシャル成長 100 9. 高性能ヘテロエピタキシャルダイヤモンド FET の作製 80 1. 原子レベルで平坦なダイヤモンド薄膜成長技術の開発 ダイヤモンド高品質 120 結晶成長グループ 2. ダイヤモンドエピタキシャル膜のドーピングコントロール 100 (大串 秀世) 3. ダイヤモンドエピタキシャル膜の低不純物化 100 4. エピタキシャル成長における平坦化、高品質化のメカニズム解明 100 ダイヤモンド表面終 1. 共鳴核反応を利用したダイヤモンド表面近傍の水素濃度の定量測定 100 端構造制御グルー 2. ダイヤモンド(001)表面におけるダングリングボンド終端水素の脱離過程 80 プ(光田 好孝) および水素と酸素の交換反応制御 3. 高圧走査型プローブ顕微鏡を用いた終端元素の制御法に関する研究 60 4. ダイヤモンド膜のヘテロエピタキシャル成長における広面積化 80 1. パルスレーザーデポジション法によりゲート絶縁膜 CaF2の成長 ダイヤモンド MIS デ 100 バイスグループ 2. DC プラズマ成長ダイヤモンド薄膜と"その場"プロセスによる MIS 構造の 80 (小林 猛) 作製 3. 高品質ダイヤモンド MIS 界面ならびに MIS デバイスの作製 80

2.3 新展開から生まれた研究成果

チーム全体として

● n型ダイヤモンドの開発

ダイヤモンドの n 型化は少数キャリア注入を必要とするデバイスの開発にとっては、必須の技術 である。リンが n 型になることがいくつかのグループから最近の報告されているが、ドナー準位が 0.6eV と深く、室温での低抵抗化が困難であり、他の不純物の探索も重要である。硫黄ドープの n 型ダイヤモンドについては初期の他機関の研究が、ホウ素混入による p-n判定の誤りと指摘され たり、大変論議の多い物質であったが、本研究においては硫化水素ガスあるいは六フッ化硫黄を 成膜中に導入する方法、さらに硫黄イオン注入方法を試み、いずれの場合についても明確なn型 が観測された。ただし、初期の他機関の結果とは異なっている。高温領域の伝導はバンド伝導(活 性化エネルギー0.7eV)、低温領域の伝導はホッピング伝導(活性化エネルギー0.17eV)と解釈さ れる。同時に ab initio 計算の結果からは硫黄単体がドナーなることはないが、硫黄と他の不純物あ るいは欠陥との複合体がドナーとなることが認められた。特に、イオン注入による n 型ドーピングで は注入前の試料に高品質ホモエピタキシャル成長した単結晶を用いることにより、従来のイオン注 入法による報告例と比較して低抵抗なダイヤモンド層を得ることに成功した。このn型のダイヤモン ド層とホウ素を気相ドーピングしたp型ダイヤモンドの接合を作製してその整流特性を確認した。こ のように、これまでイオン注入では非常に困難とされてきた、ダイヤモンドのn型伝導性を得るととも に、このプロセスを用いてpn接合ダイオードの試作にも成功した。

● Ir 上への高品質へテロエピタキシャル成長

ヘテロエピタキシャル成長については、SiやSiCよりもダイヤモンドとの格子不整合が少ないイリ ジウム(Ir)基板を使用した研究に将来性があると判断し、計画当初のSiやSiCからIr上のヘテロエ ピタキシャル成長に変更した。この場合、Ir自体、MgOやSrTiO3上にエピタキシャル成長をする必 要がある。これは「ダイヤモンドMISデバイスグループ(大阪大学基礎工学研究科)」が特殊なスパ ッタ条件でPtをMgO上にヘテロエピタキシャル成長する技術を有しており、これをIrのヘテロエピタ キシャル成長に適用し、極めて良好なIr結晶を得た。このようなIr基板を使用し、「ダイヤモンド微細 デバイスグループ(早稲田大学理工学部)」はダイヤモンドのヘテロエピタキシャル成長を試みた。 平坦化成長に不可欠な高核形成密度を得るため、高いイオン電流を100Torr近傍で得られる先端 放電型のプラズマを開発し、ヘテロエピタキシャル核形成密度を従来の10倍(10¹²cm⁻²)高めること に成功した。この結果、ヘテロエピタキシャル成長層は10nm以下の平坦度が得られ、(001)面にお ける2x1再構成構造がRHEEDによりダイヤモンドヘテロエピタキシャル成長としては初めて明瞭に 観察された。「ダイヤモンド表面終端構造グループ(東京大学生産技術研究所)」はこのダイヤモン ドヘテロエピタキシャル成長層の表面の評価を行い、水素原子表面密度から2x1再構成構造のユ ニットとなるモノハイドライドの存在を明らかにした。ホモエピタキシャル成長層に匹敵する表面平坦 度を有するヘテロエピタキシャル層が得られることは、ダイヤモンドの大面積単結晶化にとって重 要である。

ダイヤモンド微細デバイスグループ:

● 単正孔トランジスタの実現

導電性走査型プローブ顕微鏡を利用したナノスケールでの極微細伝導領域制御技術を利用して、横方向からのチャネル変調を行いサイドゲート FET の動作が実現した。水素終端ダイヤモンド表面伝導層において横方向からの電界によるチャネル伝導性制御が行えることを発見したことは非常に大きな収穫であり、この発見に伴いトンネル接合を組み合わせることにより 77K においてダイヤモンドでは世界で初めて単正孔トランジスタが実現した。

● ナノスケール不揮発性ダイヤモンドメモリの開発

サイドゲートダイヤモンド FET のゲート絶縁領域を酸素プラズマ処理によって形成することによっ て FET の I_{DS}-V_{GS}特性にヒステリシスが再現性良く得られることが発見された。これは酸素プラズマ による絶縁化時にゲート絶縁領域にカルボニル基が形成され、これがバンドギャップ中に状態密 度を形成し、キャリアがトラップされ、この充放電によりヒステリシス特性を発現すると考えられる。こ れを裏付けるように、光照射および照射波長変化によりヒステリシス特性が制御されることが分かっ た。現在の不揮発性メモリで I_{ON}/I_{OFF} 比は 5 桁以上得られている。また、デバイスサイズは 100nm オーダーであり、さらに微細化による特性改善が可能であるため、ナノスケール不揮発性メモリの 実現が期待される。

● ダイヤモンド FET の電解質溶液中での動作

ダイヤモンドの化学的安定性を全面的に利用し液体中(pH1-14)でのダイヤモンド FET 動作が 実現した。この FET では閾値が水溶液の pH に依存しないことを発見した。このような特性は、ダイ ヤモンドの化学センサ応用上非常に重要な特質であり、今後のダイヤモンドバイオセンサ技術開 発には必要不可欠となる。すでに我々は溶液の 10⁻⁶ mol/L 以下の微量 CI イオン濃度が検出可能 であることを確認している。

● ダイヤモンド表面のフッ素、アミノ基による高機能化とDNA 固定

ダイヤモンドの生体適合性を利用したバイオセンサ開発において、キーテクノロジーとなるのは 電解質溶液中で安定に動作する FET と局所的表面改質技術を応用した生体分子固定法の確立 である。そこで、これまでに局所的表面改質技術の開発を目的として、多結晶ダイヤモンド上へ DNA のマイクロアレーの形成が可能となった。生体分子の固定では、特異吸着効率の改善と共に 非特異的吸着の抑制が重要な技術となるが、ダイヤモンド上ではシラン剤による高密度特異吸着 サイトの形成と共にフッ素終端表面を用いた非特異吸着の抑制を行ってこれを実現している。これ ら表面改質手法はバイオセンサ応用のみならず、ダイヤモンド高機能材料の開発に重要な技術で ある。

● 表面改質によるイオン感応性の発現

ダイヤモンド表面に各種改質処理(酸化、アミノ化など)を施すことによりイオンに対する感応性 が変化し、ダイヤモンド表面自体が感応膜として高機能化することを発見した。この技術の応用に よりダイヤモンドセンサへの実用化が現実的となった。高機能化の原理は共同研究によって解明 中であるが、表面電気二重層・特異吸着による正孔誘導モデル、ケミカルポテンシャルによるチャ ージトランスファーモデルを用いて議論を進めている。さらに、様々な元素・分子による改質表面に ついて高機能化評価を行う必要があり、機能化表面を組み合わせることにより応用が広がると考え られる。

● ゲート長を縮小した電解質溶液ゲートダイヤモンド FET の動作

ダイヤモンドの特質を生かした体内埋め込み型バイオセンサや、表面改質技術を組み合わせた ケミカルセンサアレーの実現には素子の微細化が重要である。素子を微細化し高機能センサーア レーを形成する研究は現在 Si-MOS プロセスを主軸に活発な研究が行われている。しかし、 Si-MOSFET は Na⁺や K⁺に対するイオン拡散障壁層 (窒化珪素膜)をゲート絶縁膜上に形成しなけ ればならず、さらに感応膜を形成する必要があるため感度の点だけでなく微細化のスケーリング則 に限界を生じる。今回得られた結果では表面改質を施すことにより機能化可能なダイヤモンド表面 を電解質に露出させ高感度な微細ケミカルセンサを開発し報告している。2-10µm ゲート長の FET で得られた相互コンダクタンス(感度)は、同ゲート幅の従来の大きな素子(ゲート長 200-500µm)の それよりも2桁程度高いもので、ゲート長と幅の比例縮小によりケミカル・バイオセンサアレーへの発 展が十分可能であることがわかった。

● ダイヤモンドバイオセンサーの開発

ダイヤモンドチャネル表面へ酵素を固定することにより、ウレアセンサおよびグルコースセンサの 開発に成功した。pH 感応性が無い水素終端表面に対して、pH 感応性を持つアミノ基による終端 サイトをダイヤモンド上へ形成し、さらにアミノ基終端サイトに酵素(ウレアーゼ、グルコースオキシタ ーゼ)を固定することに成功した。この電解質ゲート FET は基質(ウレア、グルコース)ー酵素反応 による pH 変動を pH 感応サイトでの電位変化として高感度に検知可能な電位検出型バイオセンサ である。同様のシステムを利用した様々な酵素-基質センサへの応用が可能である。

ダイヤモンド高品質結晶成長グループ:

ホモエピタキシャル成長中の不純物混入機構の知見

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ホウ素や窒素などの 不純物の混入が抑制される機構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に不可欠な 成長機構と考えられる。

ホモエピタキシャル成長表面の平坦化に対する基板オフ角の影響

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 ことが期待されたが、実際には逆に平坦化のメカニズムを阻害することがわかった。ただし、これは 本質的な問題ではなく、ダイヤモンド表面研磨の加工技術の問題であると判断され、この点からホ モエピタキシャル成長の基板オフ角依存性の重要性が認識されるにいたった。

ダイヤモンド MIS デバイスグループ:

● SF₆/H₂プラズマ処理による高密度表面伝導層の形成

フッ化物絶縁膜-水素終端ダイヤモンド界面準位評価において酸素吸着による影響を検証する過程で、フッ素終端ダイヤモンド表面について検討を行った。アンドープダイヤモンドに対してSF₆/H₂ プラズマ処理を行ったところ 10¹⁴cm⁻²を超える超高密度表面キャリアが形成された。水素終端表面 伝導層よりも数倍以上低抵抗であることは、FET の寄生抵抗を大幅に減少させる技術として極めて 重要である。現在、デバイスプロセスへの検討を行っている。 3 研究内容

3.1 チーム全体としての研究成果

3.1.1 高品質ホモエピタキシャルダイヤモンド上に作製したダイヤモンド MES、MISFET (早稲田大学、産業技術総合研究所、大阪大学)

ワイドギャップ半導体電子素子は、高い周波数での駆動と共に高い出力電力を実現し、高温で の動作も可能であるため、高い線形性と高出力電力を必要とする第三世代以降の移動体通信シ ステム基地局用電力増幅器や、高温下の環境下での動作が必要とされる自動車もしくは航空機エ ンジンドライバ用素子としての応用が期待されている。また、近年の軍事情報戦略の重要性の高ま りから電子支援対策機器 ESM (Electronic Warfare Support Measures)が高出力化・高周波化され ており、小型ミリ波 MMIC レーダーや ECCM (Electric-Counter-Counter Measure)の開発が急がれ ている。その中でもダイヤモンドは物質中最大の熱伝導率(22 W/cm・K)や高いブレークダウン電 界(10⁷ V/cm)、低い比誘電率(5.7)などの物性値による優位性により注目が集まっている。たとえ ば、マイクロ波パワー素子用の半導体材料の比較として用いられる Johnson の性能指標では、現 在有力な材料と考えられている SiC や GaN と比較しても 3 倍、20 倍の性能指標であり、Si の 1000 倍を示している。また、集積論理回路における高周波動作限界の比較に用いられる Keyes の性能 指標においても SiC の 4 倍以上の指標が示されている。さらにダイヤモンドは Si と同様に元素半 導体であることから、SiC や GaN など化合物に特有のストイキオメトリ、アンチサイト等の問題が無い ことも大きな優位点として挙げられよう。

p型ダイヤモンドはホウ素を気相成長中にドーピングすることによって得ることができる。ホウ素ド ープダイヤモンドにおいてはこれまでに金属-半導体 電界効果トランジスタ(MESFET)や金属-絶 縁膜-半導体 電界効果トランジスタ(MISFET)を形成し、動作確認が行われている。しかし、これら のトランジスタは1mS/mmオーダーもしくはそれ以下の低い相互コンダクタンスを示し、また特性の 温度依存性が大きく、ダイヤモンドの性能限界を十分に引き出す特性を示しているとは言い難い。 これは、主として次に挙げる大きな二つの要因によるものである。第一の問題点は、ホウ素の深い 活性化エネルギーにより低抵抗半導体層が得にくい点である。ホウ素ドープ半導体層の室温での キャリア活性率は0.1-0.01%であり、伝導性は低く高い温度依存性を示す。室温での高キャリア密 度を実現するために、パルス変調ドープなどが検討されているが、依然として特性の温度依存性 が激しく室温では1mS/mm以下の相互コンダクタンスしか得られていない。第二に挙げられる問題 点は酸素終端表面における高い表面準位密度である。一般にホウ素をドープした半導体ダイヤモ ンドは表面伝導を防ぐために酸処理等を用いて表面を酸素終端とする。酸素により終端された表 面は表面準位密度が大きく、ゲートによるチャネルのキャリア変調は低いものとなっている。また、 ショットキー障壁高さはフェルミ準位のピン止めにより金属の仕事関数にほとんど依存せずに高い 値を示す。

これに対して水素終端したダイヤモンドはアンドープでも室温で低抵抗なp型表面伝導をあらわす。図3.1.1.1に主な水素終端表面伝道層の利点を示す。この表面伝導層は50meV以下の浅

いアクセプタ準位を持ち、120-400 K の温 度範囲において 10¹³ cm⁻²で一定の高いシ ートキャリア密度を有する。また、表面のダ ングリングボンドが水素で終端されているた めに表面準位密度が低減されており、金属 との接触界面でフェルミ準位のピン止めが 起こらず、ショットキー障壁高さは金属の電 気陰性度に強く依存する。このため、金や 白金などの大きな電気陰性度を持つ金属と は低抵抗のオーミック性接触を得ることが 可能である。さらに、キャリアは表面吸着構 造による表面アクセプタから供給されるため、 ほとんどのキャリアが表面から10 nm以下の 薄い領域に存在する[1-1]。これら水素終端 ダイヤモンド表面伝導層の特徴はFET のチ ャネルとして極めて有利であると言え、ダイ ヤモンドの物性上の優位点を引き出すトラ ンジスタの作製が可能である。





水素終端表面伝導層を用いたダイヤモンドトランジスタはその低い表面・界面準位より MES(金属-半導体)型および MIS(金属-絶縁膜-半導体)型が可能である(図 3.1.1.2) MES、MISFET ともに金によるオーミック電極を利用している。また、MESFET では銅、もしくはアルミニウムをショットキーゲート電極に用いる[1-2]。MISFET ではゲート金属とダイヤモンド表面の間にゲート絶縁膜を挿入することにより MIS 構造を形成する[1-3,1-6]。金属および絶縁膜の形成プロセス全てにおいて、表面伝導層を保護する目的でアニールなどの高温プロセスを利用していない。またリングラフィプロセスにおいてもレジストのベークは 70 度以下の低温に保たれる。また、同様の理由からドライエッチングプロセスは用いず、電極形成は全てリフトオフプロセスを利用している。

FET において、ソース抵抗もしくはドレイン抵抗などの寄生素子は、ゲート長の微細化による相互 コンダクタンスの効果的な改善を妨げる原因となるだけでなく、高周波動作時に大きな電力損失を 引き起こす要因となる。水素終端ダイヤモンド表面伝道層は 10-30kΩ/□のシート抵抗を有するが、 現在のダイヤモンドプロ

セス技術ではこれをさら に低抵抗化することは 難しい。現時点で最も有 効な寄生抵抗低減手法 は、ソース、ゲート、ドレ インの各電極を近接し





て作製することである。リソグラフィーによる通常のアライメント手法を用いた FET 作製プロセスでは、 ゲート電極のソース・ドレイン電極との重なりを防ぐために、ゲート長 0.5-1 μm に対して、ソース・ド レイン間隔を 1.5-2 μm 程度に広げる必要性がある。これに対して、セルフアラインプロセスを用い た場合、ゲート電極はソース・ドレイン電極に対して自己整合的に作製されるために、ソース-ゲート、 ゲート-ドレイン間隔は小さいものとなる。さらに、自己整合的にゲートを作製することにより、ゲート 長の微細化に対応するマスク合わせ精度の高精度化が不要であり、素子作製が容易となる(図 3.1.1.3)。

図 3.1.1.4 は自己整合的にゲート を形成するデバイス作製プロセスの 概略図である。まず(a)では、水素終 端ホモエピタキシャルダイヤモンド基 板上にオーミック電極となる金を蒸着 し、ケミカルエッチングにより電極形 成加工を行う。次に(b)ではアルゴン イオンの照射により水素終端表面に ダメージを与え素子分離を行う。この ときに、チャネルおよびオーミック領 域は(a)で形成した金電極に保護さ れる。次に(c)では電子線リソグラフィ ーを用いてゲートを開口する。さらに KIケミカルエッチングにより金電極を ソース・ドレインに分離し、ダイヤモン ド表面チャネルを露出させる。(d)で は(c)でエッチングマスクとして利用し たレジストをリフトオフマスクとしてゲ ート電極を蒸着する。最後に(e)でリ



図3.1.1.4 セルフアラインによるダイヤモ ンドFET作製法

フトオフを行いトランジスタが完成する。Si プロセスにおけるセルフアライン法はポリシリコンゲートを ソース・ドレインのイオン注入マスクとして用いることにより実現するが、ダイヤモンドプロセスにおい てはソース・ドレイン金属電極のエッチングマスクをゲート電極のリフトオフマスクとして用いることで 実現する。寄生抵抗成分となるソース・ゲート間隔、ゲート・ドレイン間隔は(c)におけるオーバーエ ッチング量で決定され、0.1-0.2µm 程度に低減することが可能である。しかし、これまでのプロセス と比較して、大幅にソース・ゲート間隔を短縮したとはいえ、0.1-0.2 µm のソース・ゲート間隔は 50-100 µm のゲート幅に対して数+ Ω の寄生抵抗となり、また、ソース・ゲート間隔がオーバーエッ チング量によってばらつくため見かけ上の特性の劣化やばらつきの要因となる。ダイヤモンド高周 波・高出力素子の実現の為には気相中のドーピングの他に、イオン注入を取り入れたプロセス技 術開発により、基板抵抗の低減による本質的なソース・ゲート間寄生抵抗削減の解決策が必要と なる。

-<u>300</u> 図 3.1.1.5 はセルフア Ds [mA/mm] ライン法を用いて作製し Gate -200 た 1µm ゲート長ダイヤモ Source Drain ンド MESFET の静特性 -100 および光学顕微鏡像で ある[1-1]。 基板には産業 10µm 100.0 o 技術総合研究所大串グ -10 ٥ -20 V_{DS} [V] ループ(高品質ホモエピ タキシャル基板グルー 図3.1.1.5 1µmゲートMESFETの光学顕微鏡像と静特性 プ)による原子レベルで

平坦な単結晶 CVD 基板を用いた[5-2,5-9]。平坦な表面を反映し、表面伝導層の移動度が 100-160cm²/Vs と高いため、基板シート抵抗は 7.5-10kΩ/□程度であり、ソース・ゲート間隔 0.1-0.2µm による寄生抵抗は 0.75-2Ω・mm となる。これは Si-MOSFET と比較して 2-10 倍程度であ りこれまでの寄生抵抗成分から大幅な改善となった。静特性から得られた相互コンダクタンスは 110mS/mm であり、同ゲート長の Si-MOSFET もしくは SiC-FET と同等もしくはこれを上回る特性で あり、ダイヤモンド FET では世界に先駆けて実用化レベルに到達した。また、素子構造と基板抵抗 から寄生抵抗成分を 0.75-2Ω・mm と仮定した場合の真性相互コンダクタンスは 120-140mS/mm と 求められる。FET は銅ゲート MESFET で特徴的なノーマリーオン特性を示しているが、ゲートバイ アスを順方向に印加することによりドレイン電流の増加が可能である。-3V へのゲート電圧印可時 には 300mA/mm 程度のドレイン電流が得られている。ゲート長に対する相互コンダクタンス改善特 性から、ゲート長 3µm 程度までの微細化に対して相互コンダクタンスが反比例で改善しており[1-2] 素子特性のばらつきも小さい。しかし、これ以下のゲート長ではソース抵抗のばらつきから相互コン ダクタンスのばらつきが大きくなる。サブミクロン、ディープサブミクロンゲート長において相互コンダ

クタンスを改善するためには、さらなるソ

ース抵抗の低減が必要となる。

ダイヤモンド MESFET においては絶縁 破壊耐圧測定を行っている[1-4]。図 3.1.1.6 は 5µm 銅ゲート MESFET のブレ ークダウン特性である。ドレイン電圧は最 大で 230V まで印可可能であった。静特 性から概算した最大出力電力は 0.16W である。また、アルミニウムをゲートに用 いた MESFET においてはソース・ゲート 間を狭めることにより 7µm ゲート長にお いて 16mS/mm の相互コンダクタンスが



図3.1.1.6 5µmゲートMESFETのブレークダウン特性

得られており、120V の最大ドレイン電圧より 1.1W/mm の出力電力が概算される。ゲート長の微細 化とともにドレインドリフト領域の最適化を用いることによって出力電力特性の改善が可能である。

また、セルフアラインプロセスを用いて微 細ゲート高利得 MISFET が作製可能であ る[1-3]。ゲート絶縁膜には大阪大学小林 グループによって開発された CaF2蒸着法 を用い[1-9]、低準位密度の絶縁膜-半 導体界面が実現した。さらにダイヤモンド 基板として産業技術総合研究所大串グル ープの単結晶 CVD 基板を用いた[5-9]。 図 3.1.1.7 は 1.2µm ゲート長 CaF2ダイヤ モンド MISFET の静特性である。平坦性 の良い、かつ低抵抗 CVD ダイヤモンド表 面伝導層を用いることにより低寄生抵抗・



図3.1.1.7 CaF₂ゲート1.2µmMISFETの静特性

高利得を実現した。相互コンダクタンスは86mS/mm であり、同ゲート長のMESFET とほぼ同程度の相互コンダクタンスとなっている。ゲート絶縁膜の挿入により、順方向へのゲート電圧印可においてもゲートリーク電流が発生せずに安定な動作が可能である。また、直線領域から求めたチャネル移動度はスクリーニング効果によって200-300cm²/Vsとなっており[1-3]同様の技術を用いた長チャネルMISFETとほぼ同等の値である[1-9]。また、現時点でSiC-nMOSFETの移動度を大きく上回る値である。また、FETにおけるチャネル移動度は表面平坦性や界面電荷に大きく依存するため、CVD 基板の平坦性と低い界面準位密度が大きく影響していると考えられる。

【まとめ】

水素終端表面伝導層上へ MESFET および MISFET を作製し評価を行った。ソース・ドレイン電 極に対して自己整合的にゲートを形成するセルフアライン法を開発し、これをデバイスプロセスに 用いることによりゲート長の微細化とともに寄生抵抗の主因となるソース・ゲート間隔の縮小が可能 となった。さらにプロセスの高精度化によってソース・ゲート間隔が 0.1-0.2µm となり、これまでの 1/10 以下となる低い寄生抵抗が実現した。産業技術総合研究所大串グループによって CVD 合成 された原子レベルで平坦な低抵抗単結晶ダイヤモンドを基板とする銅ゲート MESFET においては、 セルフアライン法を用いることによって 1µmゲート長で実用化レベルである 110mS/mmを世界に先 駆けて達成した。さらに、大串グループによる CVD ダイヤモンド上へ、大阪大学小林グループが 開発した高品質 CaF2ゲート絶縁膜形成技術を利用し 1µm クラスの MISFET を開発した。CaF2ゲ ート MISFET では 1.2µm ゲート長において 86mS/mm の MESFET に匹敵する高い相互コンダクタ ンスが得られている。直線領域から求められるチャネル移動度は 200-300cm²/Vs であり、 SiC-nMOSFETを凌駕する値である。高い相互コンダクタンスはスクリーニング効果、低い界面準位 密度、高い表面平坦性による高いチャネル移動度によって実現していると考えられる。 3.1.2 水素終端ダイヤモンド表面伝導層とその発現機構3.1.2.1 表面分析を用いた水素終端ダイヤモンド表面のキャラクタリゼーション(早稲田大学、東京大学)

ダイヤモンド表面は図 3.1.2.1 に 示すように、酸素終端表面と、水素 終端表面とで、電気伝導性、電子 親和力等の表面物性が対照的な 性質を持つ。これらの性質の違い を利用して、AFM 等を利用した表 面終端のつくりわけによる、微細デ バイスの作製が可能となる。異なる



バイスの作製が可能となる。異なる 図3.1.2.1 ダイヤモンドの二つの異なる表面終端構造 表面終端による物性で、電子デバイス実現のために重要なものは、表面伝導の有無をはじめとし て、正及び負の電子親和力、さらに表面電荷などの電気的性質の違いがあげられる。これらの電 子物性を評価するために、走査プローブ顕微鏡を用いた表面ポテンシャルの測定が重要となって くる。論文[3-4]において、これを実現するために、ケルビンプローブフォース顕微鏡(Kelvin-probe force microscope: KFM)を用いて水素終端ダイヤモンド表面および、AFM によって局所酸化をお こなった表面の表面電位を測定した。KFM は図 3.1.2.2 に示したように、非接触モードの AFM を 基礎とした、表面電位測定法である。振動するカンチレバーと試料表面の間に交流電圧を印加し

て、表面ポテンシャルの違いによって生じ る力を一定にするようにスキャンしたときに、 オフセット電圧の値がポテンシャル値とし て現れる。

実験にあたっては、水素終端(001)ダイ ヤモンド表面に電気伝導性カンチレバー を用いて局所陽極酸化を行った。図 3.1.2.3(a)のように約1 µmの範囲を酸化し た。酸化した領域を KFM で測定したもの が図 3(b)である。ダイヤモンド表面と金を コーティングしたカンチレバー間には 2.5 Vpp、22 kHz のバイアスを印加した。



図3.1.2.2 ケルビンプローブフォース顕微鏡(KFM)

図 3.1.2.3(b)の A-B 間の断面をみてもわかるように、水素終端表面と局所酸化表面で 0.1V ほど のポテンシャルの違いがあり、酸素終端表面より水素終端表面のほうが、ポテンシャルが高いという 結果が得られている。これは水素終端ダイヤモンド表面を p-型半導体と考え、酸素終端表面をア ンドープの真性半導体と考えた従来の半導体のバンド構造による予測とは逆の結果となっている。 しかし、水素終端ダイヤモンド表面が負の電子親和力を持ち、酸素終端表面が正の電子親和力を 持つということを考慮すると図 3.1.2.4 に示したように、実験による結果を説 明するバンド図を描くことができる。 KFM 測定においては表面ポテンシ ャルの差は真空準位の差をあらわし ているため、これを再現するバンドの 模式図となっている。このバンド図か らは、水素終端表面のフェルミレベ ルは価電子帯上端より0.7 eV下に位 置しており、p型の縮退半導体をあら わしている。これに対して、酸素終端 表面のフェルミレベルは価電子帯よ り2.2 eV 上方に位置し、真性半導体 に近い状態であることを示している。 この図より求められる、水素終端表面 伝導層の正孔に対する酸素終端領域 のポテンシャル障壁は、2.2~2.9 eV 程度となるが、これは論文[2-3]におい て、AFM 酸化領域のトンネル電流計 測より求められた障壁高さより高くなっ ているが、これは、実際にはこのポテ ンシャル障壁が表面からバルク内部 にはいってゆくに従って減少してゆく ためである。





表面ポテンシャルの違いは別の観点からみると、ダイヤモンド表面のダイポールの違いによる 表面電荷の差をあらわしていると考えることもできる(図 3.1.2.5)。ダイヤモンド表面の炭素と水素、 および炭素と酸素の電気陰性度の違いによって、水素終端表面には正の、酸素終端表面には負 の電荷が現れることになる。これらの表面電荷の違いを積極的に利用する一例として論文[3-4]に おいては、負の電荷を持つ巨大生体分子である DNA を、正の電荷を持つ水素終端ダイヤモンド 表面に選択的に吸着させる試みも行っている。33~133 µg/mlの DNA を含む緩衝溶液をダイヤモ ンド表面に滴下し、リンス、乾燥後に表面をノンコンタクトモード AFM で観察した。図 3.1.2.6 に示し

たように、正の表面電荷を持つ水素終 端表面には多くの吸着 DNA 分子が観 測されるのに対して、右図のように、 AFM によって局所酸化した表面では 吸着分子の量が減少しているのが確認



された。本論分で得られたこれらの結果を利用することにより表面終端の作り分けによる微細電子 デバイスのみならず、電解質ゲートダイヤモンドFETなどの、バイオセンシング応用にとっても、基 礎的なデータを与えることが期待される。

さらに、水素終端表面伝導層と、表面の 構造との関係を調べるために表面分析の手 法を用いた実験を論文[2-9]においておこな った。水素終端ダイヤモンド表面を高真空 で 300℃、550℃でアニールして表面構造と、 表面伝導層の相関を調べた。図 3.1.2.7 に 低速電子線回折(LEED)によるアニール前 後の分析結果が示してある。300℃、550℃ のアニール後においても単一ドメインの 2×1 構造は維持されており水素終端表面を保持 していることが示された。また、500℃アニー ル後には表面伝導性が減少していることも 示唆された。

図 3.1.2.8 にアニール後のオージェ電子 回折像を示す。表面伝導性が減少する 550℃アニール後には回折パターンがより 鮮明になっており、アニールによって表面 直下のサブサーフェース領域で構造の変 化が起きていることを示唆している。これは、 アニールによるサブサーフェース領域中の 水素の減少に起因するローカルな構造変 化を反映していると考えられ、水素終端ダイ



図3.1.2.6 ダイヤモンド表面電荷によるDNA吸着の相違



図3.1.2.7 水素約(001)表面のLEED像 (a)アニ ール前 (b)300 アニール後 (c)550 アニール後



図3.1.2.8 水素終端(001)表面のオージェ電子回 折像(a)300 アニール後 (b)550 アニール後

ヤモンド表面伝導層を形成する表面では最表面だけではなく、表面下に水素が存在していること を示している。今後、表面化に存在する水素や、構造変化が与える電気的な影響についての詳細 な研究が必要となる。

【まとめ】 KFM、電子線回折などの表面分析手法を利用して、水素終端ダイヤモンド表面の表面 ポテンシャル、エネルギーバンド、局所表面構造と表面電気伝導の関係を詳細に調べた。水素終 端と酸素終端表面の電子親和力を考慮することで、水素終端ダイヤモンド表面は p-型縮退半導体 として最表面ではフェルミレベルは価電子帯内部に位置し、酸素終端表面は真性半導体として、ミ ッドギャップ付近にフェルミレベルが位置するというモデルで記述することができた。また、オージェ 電子回折等の結果より、水素終端表面では最表面の水素終端に加えて、サブサーフェース水素 が存在していることが示された。 3.1.2.2 水素終端ダイヤモンドの表面伝導層伝導度と表面バンド湾曲 (産業技術総合研究所、早稲田大学)

水素終端ダイヤモンド表面は、不純物をドープ しない場合でも表面伝導層を有している。この表 面伝導層は特殊なものではなく、普通の p 型半導 体として自由正孔がバルク中に存在し、それらが ナノスケールの極表面近傍に高密度に分布して 伝導度を有していることが、ホール測定、ショットキ ー接合特性、[5-3] 電界効果トランジスタ動作 [1-3] 等から明らかになっている。また、表面伝導 層の伝導度は強い雰囲気依存性を示し、8 桁以 上のダイナミックレンジで変化することが報告され た。[A] 表面伝導層は、真空中で 300℃以上の温 度でアニールされることによって伝導度を消失す



図3.1.2.9 表面伝導層起源の二つのモデル での伝導度によるバンド湾曲概念図

るが、大気開放によって再び元の μ S オーダーまで回復するという現象である。この現象および表面伝導層起源に対し、現在図 3.1.2.9 に示す対立する二つのモデル(a: surface transfer doping)および(b: subsurface acceptor)が提唱されている。 A_d は吸着物電子準位、 D_s は表面準位、 d_p ⁺は表面

伝導層厚さ、L はキャリアの拡散長(x: 励起子、e: 電子)である。いずれにせよ表面近傍でのバンド湾曲を 大きく変化させている現象と考えられる。図 3.1.2.9 より、 XPS や UPS などの光電子分光測定やケルビンプロー ブ等のポテンシャル測定では表面バンド湾曲量から両 モデルを区別することができないが、下記の全光電子 放出率分光測定法(TPYS)によって知見が得られると 考えた。[2-10]

水素終端ダイヤモンド表面が負性電子親和力 (NEA; χ≤0)を有している点に着目すると、光電効果 による光電子放出現象を用いた場合、極表面近傍の みから放出されるエネルギーロス過程を経ない光電子 のみならず、内部で非弾性散乱を受けて伝導帯底に 落ちた光電子も電子放出に寄与すると期待できる。 [2-10]水素終端 NEA ダイヤモンド表面と表面伝導層 との関連を具体的に取り扱った例はこれまでにも無く、 下記に述べる TPYS を用いた場合、表面伝導層のさら に内部のバルク中で光励起された自由電子の輸送現



図3.1.2.10 全光電子放出率分光測定 法(TPYS)の測定原理図。一波長毎に出て くる光電子をすべて計数し、同時に励起 光強度を測定して、放出効率を割り出す

象に関する情報が利用でき、上記の表面伝導層のバンド湾曲状態を反映した光電子放出現象が 観測できると考えた。[2-10]ここでは図 3.1.2.10 に測定法原理図を示す。TPYS は、光電子放出効 果による放出電子数を励起光強度で規格化した全光電子放出効率(TPY)の分光法である。放出 率が絶対値として得られれば TPY は量子効率そのものである。本測定法で NEA でない場合 (PEA; $\chi>0$)は、表面近傍の占有準位密度の積分が観測されるが、NEA 表面の場合、光吸収係 数・キャリア拡散長・表面電子放出確率に比例した振舞いをする。[B] 放出する光電子を計測する 点で、電子・正孔の両方が関与する光電流測定方法よりも解釈が簡便である。ここでは、TPYS に よって得られた水素終端ダイヤモンドからの光電子放出率と表面伝導層との新たな関連を見出し たので報告する。

マイクロ波プラズマ CVD 装置により、同時に水素終端処理を施した IIa(001)、IIb(001)、ホモエピ タキシャル・アンドープ CVD(001)ダイヤモンド薄膜を用意した。IIa はスミクリスタル、IIb は天然で、 IR 吸収測定により 3×10¹⁶ cm⁻³のホウ素 (B) 濃度を有する 1Ω/sq. と伝導度の高いもの、CVD 膜は 産総研で Ib(001)基板上に低メタン濃度合成した高品質ホモエピタキシャル膜で、150 nm の膜厚 を有する。水素プラズマ処理後、IIa、CVD 薄膜は2短針法により高い伝導度状態の表面伝導層が 確認できた。IIb も同様の伝導度を有していたが、バルクの伝導度と同程度なので、表面伝導層の 状態は伝導度だけでは区別できない。

全ての試料を一つのタンタル(Ta)ホルダーに固定し、ドイツ・エアランゲン大学の超高真空装置 内に導入して TPYS 測定を行った。同じ超高真空装置内で試料の熱処理が行え、200℃の熱処理 後に室温に戻して再び TPYS 測定を行った。TPYS 用標準試料として、同超高真空装置内にある 金箔試料を用い、全ての測定状態が同一であることを確認している。

図 3.1.2.11(a)に IIa の、(b)に IIb の、(c)に CVD 薄膜の結果を示す。IIa の場合、各時点での伝 導度を併せて示した。IIa では、水素化処理後高い表面伝導度を示し、かつ TPY はバンドギャップ E_g 相当の光エネルギー値($E_{on}=E_g=5.5 \text{ eV}$ 付近)で立ち上がる NEA の特徴(図 3.1.2.11 参照。PEA では $E_{on}=E_g+\chi$ (>0))、およびより高エネルギー側で振動的な振舞いが見られる。UHV 中 200℃熱 処理後は、負性電子親和力 (NEA) の特徴的立ち上がりがより顕在化し、振動的な振舞いが消失、 かつその後の伝導度測定では、測定限界の 25pS であった。さらに、大気開放すると、伝導度は水 素化後程度の μ S レベルとなり、UHV 中へ移動して測定した TPYS では、NEA の立ち上がりも水 素化後程度であり、同様の振動的振舞いが再現された。IIa で見られた処理状態と TPYS の挙動と の関係は、IIb でも同様に観測された。TPY の振動的振舞いは、励起子からの電子放出と考えられ ている。室温でも励起子が存在できることの現れであり、各試料が半導体として高品質であることを 示す。

これらの結果から、高い表面伝導度を有する表面伝導層では、光励起された伝導帯の自由電子が表面へ拡散する際に、それを妨げる効果があり、UHV 中 200℃程度の熱処理によって、それが解除され、大気開放によって再びその妨げる効果が再現するということがわかった。[2-10] 結果として表面伝導度が高い場合は励起子からの電子放出が顕在化することがわかった。IIb の 5.25 eV 付近にある TPY の立ち上がりは、イオン化した B アクセプターからの光励起された自由電子か



図3.1.2.11 IIa、IIb、CVD薄膜からのTPYS。 が水素化処理後、 がUHV中で200 、10分熱処 理後、 が再び大気開放した後にUHV中へ移動後。測定は室温

らの電子放出であり、上記と同じバンド湾曲によってイオン化した B アクセプターからの TPY が決定されたと考えられる。[2-10] このことは、アクセプターモデルの場合、表面準位密度が表面伝導層のシートキャリア密度(10¹²-10¹³ cm⁻²)以上存在し、表面準位に関するある仮定の下、表面伝導層のシートキャリア密度が10¹³ cm⁻²以上ならば厚みが6nm以下であることを示す。[2-10] CVD 薄膜の Eg での立ち上がりは小さいが、これは薄膜厚さ150nm が自由電子拡散長よりも短いためであると考えられる。この方法により表面伝導層に対する新しいアプローチが期待できることを見出した。

【まとめ】

NEA および表面伝導層を有する水素終端ダイヤモンドに全光電子放出率分光測定法(TPYS) を用い、ダイヤモンド表面の上向きのバンド湾曲が存在し、室温では内部で生成された光励起電 子に対する表面伝導層の"スイッチング効果"があることを初めて実証した。TPYS によって表面伝 導層に対する新しいアプローチが期待できることを見出した。

参考文献

- [A] F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, L. Ley, Phys. Rev. Lett. 85 (16), 3472 (2000).
- [B] C. Bandis, B.B. Pate, Phys. Rev. B 52 (16), 12056 (1995).

 3.1.2.3 表面終端水素の定量化と吸着・脱離・交換過程 (東京大学、早稲田大学)

ダイヤモンド表面の終端原子種を任意に制御する方法の確立を目指して研究を進めた。ここで は、a)ダイヤモンド表面近傍水素密度の定量測定、b-1)重水素分子と加熱ダイヤモンド表面と の反応, b-2)酸素分子と加熱ダイヤモンド表面との反応について、記述する。

a)ダイヤモンド表面近傍水素密度の定量測定

CVD 形成後のダイヤモンド表面は、ダングリングボンドを水素原子が終端していると信じられてい る。これは、CVD では原料となる炭化水素を多量のH2 で希釈するためと思われるが、堆積直後に 完全な水素終端をしている確証はない。一方,水素終端表面は p 型電気伝導を示す。この原因の 一つとして表面近傍に侵入した水素原子によるバンド構造変化に基づくという計算結果が示され ているものの、水素原子の侵入量等の明確な相関も得られていない。このような現状から、表面終 端構造の制御法の確立の前に、表面近傍の水素密度の定量測定を行うことが重要であると判断し た。

各種の水素量の定量測定方法があるが、CVD ダイヤモンドのような大きな表面凹凸の試料に対 して有効な共鳴核反応を用いて測定することとした。簡単に測定原理を述べる。超高真空下にお かれた試料に対して, 共鳴核反応エネルギー(6.385MeV)以上の ¹⁵N²⁺を垂直に入射する。表面か ら侵入して核散乱を受けてエネルギー損失し、共鳴核反応エネルギーと等しくなった際に水素原 子と衝突すれば、次の反応によって

> $^{15}N + {}^{1}H \rightarrow {}^{12}C + {}^{4}He + \gamma$ (式 3.1.2.1)

α線(⁴He)とγ線を生じる。この際のγ線量を測定し、標準試料から生じたγ線量と比較することに より,水素量を算定することができる。本実験では、イオンの加速には、東京大学原子力研究総合 センター内共同利用施設のタンデム加速器(ペレトロン 5UD 加速器)を用いた。

まず. CH4-H2-O2 によるマイクロ波プラズ マ CVD 法により堆積した多結晶ダイヤモン ド膜を試料として用いた。堆積後は水素気 流中で冷却した。この試料の共鳴核反応ス ペクトルを図 3.1.2.12 に示す。 表面のダング リングボンドを終端する水素原子により共鳴 核反応エネルギーの 6.385MeV を中心とす る正規分布ピークが現れ,表面近傍の内部 に存在する水素原子により共鳴エネルギー より大きいところで信号が現れている。内部 の信号がほぼ一定であることから、均一な 水素原子濃度であることがわかり、これより 内部の水素原子濃度を求めることができる。多結晶膜に対する共鳴核反応スペクトル



図3.1.2.12 マイクロ波プラズマCVD法で作製した

(111)1x1-水素終端構造から計算される 1.81 x 10¹⁵ atom/cm²に対して, (111)面が支配的 な表面である本試料では水素原子数は 8.8 x 10¹⁴ atom/cm²であり, およそ半分程度しか ダングリングボンドが水素終端されていない ことがわかる。これは, 原料ガスに O2 が添加 されていることにより水素終端が阻害された ためと考えられる。

一方,図 3.1.2.12 から表面近傍のバルク 水素濃度は、3.9 x 10²⁰ atom/cm³と求められ、 バルクの C 原子の約 0.22at.%に相当する。 これより,比較的高濃度の水素原子が存在 することがわかり,結晶粒界等に多量の水 素原子が存在していることが推測される。

次に, CH₄-H₂による直流プラズマ CVD 法により(100)イリジウム(Ir)単結晶膜上に 堆積した(100)ヘテロエピタキシャル膜と, CH₄-H₂によるマイクロ波プラズマ CVD 法に より(100)高圧合成ダイヤモンド単結晶 (4x4mm)上に堆積した(100)ホモエピタキシ ャル膜とを, 試料として用いた。これらの試 料についても水素気流中で冷却している。 結果の一例として, ホモエピタキシャル膜の 共鳴核反応スペクトルを図 3.1.2.13 に示す。 得られたスペクトルから求めた表面水素密 度および表面近傍のバルク濃度について,



図3.1.2.13 マイクロ波プラズマCVD法で作製した (100)ホモエピタキシャル膜に対する共鳴核反応ス ペクトル

表3.1.2.1 共鳴核反応スペクトルから求めた表面近 傍の水素濃度

1)表面水素密度
多結晶膜(CH4-O2-H2)
8.8 x 10^{14} atom/cm ² (±5%)
(100)ヘテロエピタキシャル膜(CH4-H2)
$1.8 \ge 10^{15} \operatorname{atom/cm}^2$
(100)ホモエピタキシャル膜(CH4-H2)
$1.3 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^2$
2)表面近傍のバルク水素濃度
多結晶膜(CH4-O2-H2)
$3.9 \times 10^{20} \text{ atom/cm}^3 (0.22 \text{ at.}\%)$
(100)ヘテロエピタキシャル膜(CH4-H2)
$1.3 \times 10^{20} \text{ atom/cm}^3 (0.07 \text{ at.}\%)$
(100)ホモエピタキシャル膜(CH4-H2)
$< 3.9 \text{ x } 10^{19} \text{ atom/cm}^3 (< 0.02 \text{ at.}\%)$

表 3.1.2.1 にまとめて示す。(100)面の場合,水素の吸着構造は(100)2x1-H のダイマー構造と (100)1x1-2H とが考えられる。これまでの走査型トンネル顕微鏡(STM)観察等からダイマー構造が 支配的と思われるので, O2 を添加せずに作製したヘテロエピ試料もホモエピ試料も、測定値の誤 差範囲内で,ほぼ完全な水素終端構造(1.57 x 10¹⁵ atom/cm²)といえる。原料ガス濃度や堆積後の 冷却過程の影響については更なる検討が必要だと思われる。

一方,多結晶膜,ヘテロエピ膜,ホモエピ膜の順に表面近傍のバルク水素濃度は減少し,ホモ エピ膜では図 3.1.2.13 の測定条件では検出限界以下となった。これは、この順に結晶粒界が少な くなっていくことに起因していると考えられる。水素終端ダイヤモンドにおける p 型電気伝導特性と の関係を明らかにしていくためには、微少角イオン入射等を用いた表面極近傍の水素濃度を求め る必要があると考えられる。 b)多結晶ダイヤモンドの加熱表面との反応

ダイヤモンド表面の終端原子種を任意に 制御する方法の確立を目指して, p 型電気 伝導層となる水素終端表面と絶縁層となる 酸素終端表面を作り分けるために、基本的 な終端種である水素または酸素と加熱した ダイヤモンド表面との相互作用について調 べることとした。試料には、マイクロ波プラズ マCVD法でSi基板上に形成した高結晶性 の多結晶膜を用いた。堆積後の試料は、表 し、さらに、残存する不純物を取り除くため



に、王水および濃硫酸・濃硝酸の混酸でそれぞれ 80℃×1h 煮沸した後、超純粋で洗浄して、実 験に供した。

図3.1.2.14に実験装置の模式図を示す。超高真空下に維持された試料を設定した温度まで加熱 し,設定圧力の水素雰囲気または酸素雰囲気に一定時間暴露する。その後,表面の元素状態を オージェ電子分光法(AES)で,表面構造を高速反射電子線回折(RHEED)で測定し,熱脱離ス ペクトル(TDS)を4重極質量分析計(QMS)で検出する。暴露前後および TDS 前後の状況から,吸 着・脱離過程について推測し、表面終端構造の制御方法について考察した。

AES 測定から,酸処理後の試料表面には,処理に用いた酸に由来する硫黄(S),塩素(Cl),窒 素(N)、酸素(O)が残存しており、RHEED パターンもリング状のダイヤモンド構造を示すものの非 常に強度が弱く不明瞭であった。しかし、1200K まで一旦加熱すると、不純物元素は AES で検出 されず、回折強度が増し RHEED パターンは明瞭化した。これらから、加熱後清浄な表面が得られ たものと考えられ、以下では、この表面を吸着前の初期表面として用いた。

b-1)水素分子の反応

水素分子の暴露では,設定圧力まで水素 分子を導入した後常温から 1300K まで 2min で昇温し, 10min 保った後冷却した。 480K まで冷却した後水素の導入をやめ, 超高真空に回復させた。8 x 10⁻² Pa で 10min を 1 回として繰り返し暴露したときの C 原子の AES 微分スペクトルの変化を図 3.1.2.15 に示す。C 原子のピーク位置が 1 回暴露することで低エネルギー側へシフト し、その後のドースを繰り返しても変化しな いが,1400K へ加熱することで暴露前の位





置へ回復することが明らかとなった。この多 結晶試料の AES 微分スペクトルの変化は, ピーク位置が高エネルギー側となっている ものの, (100)単結晶において既に認められ ている水素終端構造による AES 微分スペク トル変化と同様に暴露と加熱によるピーク 位置の可逆的な変化を起こすことが明らか となった。

このような暴露の後, 10K/s で 1500K まで 加熱し TDS を行ったところ, およそ 1250K を中心とする脱離ピークが観察された。図 3.1.2.15 の 1 回および9回の暴露のどちらも ほぼ同じ脱離ピークとなったため, 水素導 入圧力を変化させて暴露量を変化させた。



図3.1.2.16 水素分子の1300K試料への暴露量と熱 脱離H2量との相関関係

水素分子の暴露量に対する熱脱離 H2 量(550~1500K の面積強度)の関係を図 3.1.2.16 に示す。 9.0 x 10⁴ L から 3.6 x 10⁵ L までは単調に増加し、その後の強度が飽和することがわかる。水素分子

の熱解離と水素原子の化学吸着の両者の 低い反応性のため,他の材料における吸着 脱離では考えられないような暴露量にならな いと飽和吸着に達していないことが明らかで あるが,試料温度1300Kでは,約4 x 10⁵ L の暴露により,全てのダングリングボンドが水 素原子で終端していると考えられる。 b-2)酸素分子の反応

酸素分子の暴露では,超高真空に保った まま常温から設定温度まで2minで昇温した 後,3.7 x 10⁻⁷ Paまで酸素分子を導入した。 一定時間保った後,冷却開始と同時に酸素 の導入をやめ,超高真空に回復した。水素 の場合と異なるガスの導入を行ったのは,低 酸素分圧であってもダイヤモンド表面が再 構成をおこす,表面原子層がグラファイト化 する等の既報があるため,清浄表面を可能 な限り保つためである。





図3.1.2.17 酸素分子の1000K試料への100L暴露に よるRHEEDパターンの変化

1000K に保った試料に対する酸素の 100L までの暴露では、C 原子および O 原子の AES 微分 ピークには変化がなく、ピークシフトも強度変化もほとんど観察されなかった。少量の暴露により酸 素が吸着した後,一定量以上の酸素吸着が 起こっていないことを意味している。RHEED により,この 100L の酸素暴露前後を比較す ると,図 3.1.2.17 に示すように,暴露前には 明瞭なリング状のダイヤモンド回折が確認さ れていたものが,暴露後にはリングが確認さ れるもののぼやけた形状となった。酸素への 暴露により試料表面がエッチングされた,も しくは,試料の最表面がアモルファス状に変 化した等の可能性が疑われる。

一方,600Kの試料に酸素を暴露させると, 電子線照射によるチャージアップのため信 頼性のある AES スペクトルを計測できなくな った。酸素終端により,試料表面に絶縁層 が形成されたためと思われる。この試料につ





いて 10K/s で 1100K まで TDS 測定を行うと, 930K 近傍を脱離ピークとして, 質量数 28 すなわち CO が脱離した。この CO の TDS スペクトルを図 3.1.2.18 に示す。 TDS 前の暴露量にしたがって, CO の脱離ピークが明瞭になっていくことがわかる。この CO の脱離ピークが 930K 近傍であることを 考えると, 1000K の試料に酸素暴露を行った場合には, CO の形でエッチングが起きていることが 推測される。 3.1.2.4 SF₆/H₂プラズマ処理による高密度表面伝導層の形成 (大阪大学、早稲田大学)

ダイヤモンド表面のフッ素は, 電気特性においても興味深い振 る舞いを示す。アンドープ水素終 端ダイヤモンド表面は,通常~ 10¹³ cm⁻² のホール面密度,移動 度~50 cm²/Vs の p 型半導体伝 導性を示す.この水素終端ダイヤ モンド表面に, H2と SF6の混合ガ スプラズマを照射すると、表面の 電気伝導性に顕著な変化がみら れた. 図 3.1.2.19(a)に SF₆+H₂プラ ズマ処理時間に対する表面キャリ ア面密度の変化を示す.処理時 間4分にしてキャリア面密度が実 に10¹⁴ cm⁻²を越えることが確認さ れた. 同時にホール移動につい ても大幅な改善が観測された(図 3.1.2.19(b)). 本処理により生じた 導電性の特徴として,水素終端ダ イヤモンド表面の導電性が200℃ 程度の加熱で消失していくのに 対して, SF₆+H₂ プラズマ処理によ る表面は依然と高い導電性を維 持していた. XPS による測定結果 から,表面にフッ素の存在が確認 されており,ダイヤモンド表面へ のフッ素化が,導電性の向上なら びに安定性に関連しているものと 推測している.



図3.1.2.19 SF。H2プラズマ処理によるダイヤモンド表面の電気特性変化 (a)キャリヤ面密度, (b)ホール移動度
3.1.3 硫黄(S)原子によるn型ドーピング

(産業技術総合研究所、早稲田大学、大阪大学)

紫外線発光半導体デバイス、超高性能ダイヤモンドトランジスタの実現において、n型ダイヤモンド半導体の開発は重要なテーマとなる。本プロジェクトにおいて我々は n型ドーパントとして期待されている硫黄(S)を用いて、実用化を念頭に置いた電子デバイス用 n型ダイヤモンドの開発を進めた。

3.1.3.1 第一原理計算によるダイヤモンド中S原子の電子状態 [4-2, 4-1]

ダイヤモンドへの n 型ドーピングについては、物質材料機構の小泉らの燐(P)原子のドーピング

の報告がある。しかしながら、 ダイヤモンド中のP原子が作 るドナー準位は伝導帯より約 0.6 eVと深く室温ではドーピ ング量の4桁以下の電子濃 度しか自由電荷にならないと いう事情がある。本研究では 実験的に n型の可能性が指 摘されてきたS原子のドーピ ングについて理論的考察を 加えた。第一原理計算による

ダイヤモンド中の格子位置に孤立してS 原子が入る場合、図 3.1.3.1 に示すよう に3配位(S_{sub}-I)に入る場合と4配位(S sub-II)に入る構造が安定な格子構造に なることがわかった[4-2]。しかし、これら のエネルギー位置は伝導帯より、それぞ



図3.1.3.1 ダイヤモンド中の格子位置に孤立して入った硫黄(S) 原子の格子構造: (a) 3配位の場合, (b) 4配位の場合

Defect	E_{d}
S _{sub} – I	1.2
$S_{sub} - II$	1.1
S-N	0.5
S-B-S	0.5
$V-S_2N_2$	0.5
V-SN ₃	0.4

表3.1.3.1 ダイヤモンド中のS原子関連の複合 欠陥のエネルギー深さ

れ 1.0 eV, 1.1 eV となりP原子の値よりさらに深い位置に局在することがわかった。また、S原子とダイヤモンド中に存在する確率の高い他の不純物や空孔 (V)による複合欠陥についてそのエネルギー位置および形成エネルギーを計算してみるとるものとして、いろいろな組み合わせを考慮すると表 3.1.3.1 に示すように、S-N、S-B-S、V-S₂N₂、V-SN₃の複合欠陥がそれぞれ伝導帯より 0.6 eV 比較的と比較的浅いエネルギー位置を占めてドナーの役目を果たすことがわかった [4-2]。しかしながら、これらの複合欠陥の形成エネルギーは先にのべた格子位置に孤立して入ったS原子 (S_{sub}-I, S_{sub}-II)の形成エネルギーと比較すると格段に大きくその存在確率は理論的にはかなり少ないことも明らかになった[4-2]。

3.1.3.2 イオン注入によるダイヤモンドの n 型伝導性制御 (産業技術総合研究所)

S 原子による n 型ドーピングの実験的研究として、イオン注入法について検討した。ダイヤモンド 半導体が現在のシリコン半導体のように、超 LSI のような電子デバイスとして応用される上で、イオ ン注入法によるドーピングは重要な技術課題である。

ダイヤモンドをイオン注入の母体として見た場合、他の半導体材料にはない大きな特徴がある。 まず、大きな原子密度をもち、隙間がほとんどないということであり、ここからダイヤモンド結晶中でう まく機能するドーパント元素は少数に限られることが予想される。事実、天然に産出されるダイヤモ ンドでは、周期律表で炭素の両隣のホウ素と窒素ぐらいしかダイヤモンド中で安定に格子位置に 収まる元素は見つかっておらず、それぞれ p型、n型ドーパントとして機能する。ホウ素については 比較的よい p型ドーパントであるが、残念ながら窒素はダイヤモンド中でのイオン化エネルギーが 1.7eVと大きいため室温程度ではほとんど電気伝導に寄与しない。そこで、よりイオン化エネルギー の小さな n型ドーパントの探索が続いているが、必然的にダイヤモンドの格子に対して大きな元素 が対象となっている。そしてイオン注入法のようなドーパントの添加の際に結晶の破壊がある程度 避けられない方法にとっては、せっかく添加したドーパントが格子の損傷や特にダイヤモンド中に 混入した小さな不純物元素と結びつくことによって結晶に溶け込み、電気的な機能を予想すること は簡単ではない。本研究ではイオン注入の母体のダイヤモンド結晶として、高品質ホモエピタキシ ャル成長した単結晶[5-9]を用いることが、従来の研究とは一線を隔している[4-1]。



Sのイオン注入の実験では、イオン注入時のエネルギーは 30~800keV で、深さ方向にほぼ一

様な濃度となるように注入 を行った。またイオン注入 の最低のエネルギーが 30keV であることから、表 面から厚さ20nm 程度の硫 黄が分布しないごく薄い層 ができる。しかし試料の電 気的特性を評価する際に 必要となる電極を、この層 を突き抜けてどのように作 製するかはたいへん重要 な課題である。今回はイオ ン注入により発生した欠陥 の蓄積がダイヤモンドのグ ラファイト化を引き起こすこ とを利用してこの層を低抵

図3.1.3.2 ホール効果測定で得た硫黄のイオン注入ホモエピタ キシャルダイヤモンドのキャリヤ濃度の温度依存性

抗化した。ダイヤモンドには同じ炭素の同素体として、エネルギー的により安定なグラファイト(黒 鉛)が存在する。半導体結晶にドーパントをイオン注入する際、注入されたイオンは結晶中の原子 との衝突を繰り返し、最終的にある深さで止まるが、この過程で多数の欠陥を生成する。この欠陥 がある一定量を超えると例えばシリコンであれば非晶質となり、熱処理によって結晶性の回復が可 能である。しかしダイヤモンドは欠陥がある一定量を超えると、非晶質化することなくグラファイトに 転じてしまい、再びダイヤモンドに戻ることができなくなってしまう。ここではこれを逆に利用し、低エ ネルギーのアルゴンイオンをダイヤモンドのグラファイト化を引き起こすしきい線量を超えて照射す ることによりグラファイト層を形成し、さらにその上にチタンおよび金を真空蒸着して電気測定のた めの電極とした。

イオン注入は400℃で行い、注入後700~800℃の熱処理でイオン注入により生じた欠陥の回復 を行った。これらはこれまで高温高圧合成ダイヤモンドをイオン注入の母体として用い、それにリチ ウムやPをイオン注入で添加するという手法で行われてきた研究に比べて低い抵抗を示した[4-1]。 これらSをイオン注入したダイヤモンドがn型半導体になっていることをホール効果測定で確認した。 図3.1.3.2 はホール効果測定で得たイオン注入ホモエピタキシャルダイヤモンドのキャリア濃度の温 度依存性を表すものである。発生したキャリアは電子であり、すなわちn型半導体である。これまで のイオン注入によるn型ダイヤモンド半導体作製を試みた30年以上にわたる長い研究の歴史にお いて、ホール効果測定によるキャリア濃度の報告は例がなく、これが初めてである[4-1]。このキャリ ア濃度のホール効果測定において、高温領域ではエピタキシャル成長の下地である Ib ダイヤモン ド基板中で発生したキャリアの寄与を考慮しなくてはならないが、一方低温で硫黄注入試料は Ib 基板と比較してより大きなシートキャリア濃度を示している。また図には示していないより低温では、 イオン注入層中の残留欠陥に起因する電気伝導(ホッピング伝導)が生じ、ホール効果測定により 生したま気伝導の諸特性の詳細な評価を行うため、さらに慎重な実験を行う必要はあるが、このデー タはイオン注入層中でキャリアが発生していることを十分示唆している。

3.1.3.3 イオン注入法を用いたダイヤモンドの電子デバイス作製-pn接合ダイオードの試作 (産業技術総合研究所、早稲田大学)

上記、硫黄をイオン注入によって高品質ホモ エピタキシャルダイヤモンド薄膜に添加するこ とにより、n型ダイヤモンド半導体を作製するこ とに成功した成果にもとづいて、この研究では 半導体デバイスの最も基本的な構成であるpn 接合ダイオードを、ダイヤモンドを用いて実現 することを試みた。

図 3.1.3.3 は試作したダイヤモンドのpn接合





ダイオードの構造を示すものである[4-1]。この構造では高温高圧合成 Ib ダイヤモンドを基板として、 まずマイクロ波プラズマ CVD 法によりホウ素をドーピングしたホモエピタキシャルダイヤモンドを成 長する。次に、この p 型ホモエピタキシャルダイヤモンド上に何もドーピングしないアンドープ単結 晶ダイヤモンドを成長させ、ここにSをイオン注入により添加し、p型層とアンドープ層の境界から表 面に向かって一様な濃度となるように S を分布させ、pn接合を形成した。そして前項と同様にイオ ン注入領域のごく表面をグラファイト化することにより低抵抗化し、さらに図のようにチタン/金の電極 を、むき出しとなったホウ素をドーピングした p

型層表面とグラファイト層上に作製した。

図 3.1.3.4 は室温で測定を行ったダイヤモン ドのpn接合ダイオードの電流-電圧特性であり、 このように整流特性を観測することができた。こ のデータは p 型層も n 型層もどちらも CVD を 用いたホモエピタキシャルダイヤモンドであると いうこと、さらに n 型層はイオン注入により作製 されているという点で、初めての報告である [4-1]。バイアス電圧が順方向の場合の電流は、 この構造における電気の通り道でもっとも距離 の長い、ホウ素をドーピングした p 型ホモエピタ キシャルダイヤモンド層の抵抗でほぼ決まって いる。一方低い順方向バイアスや逆方向バイ アスでは順方向バイアスに比べて電流が小さく なっており、通常の pn 接合が形成されているこ とがわかる。この電流-電圧特性はダイヤモンド



本来の物性から期待される整流比や、ホウ素を添加した p 型ホモエピタキシャルダイヤモンドと金属の接合によるショットキーダイオードを用いて我々が示した整流比から比較すると、もちろんまだまだ改善すべき課題は多い。しかし、イオン注入によって作製した n 型ダイヤモンドを利用した pn 接合ダイオード試作の成功は、ダイヤモンドを用いた実際の電子デバイス作製に向けて大きく一歩を踏み出したものと考えている。

【まとめ】

イオン注入法により高品質なホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜に硫黄をドーピングすることにより、これまでイオン注入では非常に困難とされてきたダイヤモンドのn型伝導性を得るとともに、このプロセスを用いてpn接合ダイオードの試作にも成功した。この成果はダイヤモンドを実際の電子デバイスに応用する際に必要不可欠となる、「n型伝導性制御」と「イオン注入法による伝導性制御」という二つの基盤技術を確立する端緒を開いたという点で価値あるものと考えている。

3.1.3.4 硫黄ドープダイヤモンドのカソードルミネッセンス評価とホール測定 (早稲田大学、産業技術総合研究所)

ダイヤモンドにおけるn型電気伝導については主にリンドープダイヤモンド薄膜について発光特性を主な手法とした研究が行われている.しかし,その活性化エネルギーは 0.6eV と深く,最適な不純物とは断定できない.リンに代わりうるドーパントとして、ダブルドナーであ VI 族の硫黄をダイヤモンド薄膜に添加すると n型電気伝導が得られるという報告もあるが,ホール効果測定によるキャリア判定・キャリア濃度の明確にSがドナーとして関与していると言う報告はこれまでない.我々はH₂S を不純物源とした硫黄ドープ CVD 薄膜ダイヤモンドのサンプルをカソードルミネッセンスおよびホール効果測定装置を用いて測定・評価することによりn型電気伝導の評価を行った[4-5].

図 3.1.3.5 はイオンドープダイヤモンド薄膜サン プルの反射高速電子回折(RHEED)像である. 菊 地パターンが観測され、結晶性が良いことがわか る. 図 3.1.3.6 は同じサンプルの CL スペクトルであ り、(a)(b)に示すように自由励起子発光(FErro)が観 測され,結晶性の良さがうかがえる.しかし,硫黄 による束縛励起子の再結合発光は観測されず, (b)に示すように 10K においてホウ素による束縛励 起子の再結合発光が観測された.二次イオン質 量分析法(SIMS)による測定ではホウ素の濃度は 測定限界値(10¹⁵cm⁻³)以下であり,硫黄の濃度 (3×10¹⁶cm⁻³)を大きく下回るので,含有されるホウ 素はn型伝導を大きく妨げるものではない. 硫黄が 結晶中に混入してもドナーとなっていない限り、そ の束縛励起子発光は観測されないが,この事実の みで硫黄がドナーであるとは断定できない. (c)は 80K におけるワイドレンジスペクトルである. 欠陥・ 転位に関連すると考えられる band A 発光が比較 的強く観測された.しかし これまで述べてきたよう に RHEED や自由励起子発光の観測から、サンプ ルの結晶性は比較的良好であると考えられる.た だし、1.68eVにSiに起因する支配的なピークが観 測され、結晶中にSi不純物が多量に混入している ことが示唆された。この Si は後に述べるようにバリ アブルレンジホッピング伝導の原因の一つと考えら れる.



図 3.1.3.5 [100] 方面からの RHEED像



図3.1.3.6 10K,80Kにおけ るCLスペクトル

ホール効果測定によって得られた硫黄ドープ化学 気相合成(CVD)薄膜ダイヤモンドのキャリア濃度の 温度依存性を図 3.1.3.7 に示す.n型の電気伝導が 支配的に観測された. キャリア密度は温度上昇に伴 い増加し、かつ約 550K で傾きが変化している。シー ト抵抗の温度依存性(図 3.13.8)は傾きが約 600K で 変化している。室温側の活性化エネルギーが約 0.17eV、高温側の活性化エネルギーが約 0.75eV で ある。700K におけるキャリアの移動度は 22 cm²V⁻¹s⁻¹ であったが, 室温では 0.15 cm²V⁻¹s⁻¹まで低下してお り、キャリア密度及びシート抵抗の室温側の領域では 活性化エネルギーが小さくなっていることも考慮する と、ホッピング伝導が生じていると考えられる。ホッピ ング伝導が起こっているとき,抵抗値と絶対温度の 関係は Mott によって $R \propto \exp(T_0 / T^{1/4})$ と記述され ている.この関係式をもとに低温側でフィッティング を行った結果が図 3.1.3.8 の実線である. 実測値は よくフィッティングしていることがわかる。そのため、 600K 以下ではホッピング伝導が生じている可能性 が高い。このようなホッピング伝導はリンドープダイ ヤモンドでも室温付近で観測されており、その場合 もキャリア密度の温度依存性は傾きを変化させ、室 温付近でも高いキャリア密度が得られている。ホッピ ング伝導の原因としては、大量に混入された Si と硫 黄との相互作用が考えられ,このホッピング伝導に よって低温側における低い活性化エネルギー (0.17eV)が得られたと考えられる.



図3.1.3.8 シート抵抗値の温度依存性

1000/T (K-1)

【まとめ】

硫黄ドープ CVD ダイヤモンド薄膜に対してホール効果測定、カソードルミネッセンス測定を行い、 硫黄が単体かまたは複合的な形でドナーとなっているかは不明であるが、600K 以上では 0.75eV 程度の活性化エネルギーを持ち、また 600K から室温までの間で比較的低い活性化エネルギー (0.17eV)のn型電気伝導を確認することができた。 3.1.3.5 Grading Doping 法を用いた平坦 n 型ダイヤモンドの合成(大阪大学、早稲田大学)

反転層を利用したダイヤモンド MISFET 構造を作製する場合等, ダイヤモンド半導体エレクトロニ

クスを発展させるためには n 型ダイ ヤモンドの実現は不可欠となってく る. 硫黄(S)は、ダイヤモンドに対し てドナーの可能性が期待されてい る.こでは、フッ素の効果に着目 して、SF₆ガスを新しくドーパントガス として導入した. 電子デバイスへ応 用して行くためには,成長表面の平 坦性は重要である. そこで SF6ドー プによるダイヤモンドホモエピタキ シャル成長を行い,成長条件と表 面モフォロジーとの関連を評価した. 基板には高圧合成単結晶基板 Ib (100)を用いた. ダイヤモンド成長は, H₂+CH₄系マイクロ波プラズマ CVD 法により行った.図 3.1.3.9(a)に, S/C:24,000 ppmを成長時間中一定 にしてドーピング (ユニフォームドー ピング)した FE-SEM 像を示す.成 長モフォロジーは、タイル状のグレ インライクなものが観察された. SIMS により、サルファーのデプス・ プロファイルを調べたところ, 基板 界面近傍に高濃度の硫黄が存在 することが明らかとなった.この点を 改善させるために, SF₆のドーピン グ濃度を成長開始時0 ppm から成



2 μm SE 03-Nov-01 WD18. 4m 10.0kV x20k 2 2m

(a)



長時間とともに増大させる, Grading-Doping 法により成長を行った. 図 3.1.3.9(b)に Grading-Doping 法により S/C:24,000 ppm までドープして成長した表面 FE-SEM 像を示す. Grading-Doping 法により, 成長した表面モフォロジーは, アンドープホモエピタキシャル成長表面と同様に, 非常に平坦な表面を得ることに成功した. Grading-Doping 法は, SF₆ガスドープ膜の結晶性改善に非常に有効であることが明らかとなった.

3.1.3.6 リンドープ n 型ダイヤモンドのカソードルミネッセンス評価 (早稲田大学、産業技術総合研究所、物質材料研究機構)

現在ダイヤモンドを用いた pn 接合や発光 LED の作成に関する研究が進められており、そのための課題として、良質なn型ダイヤモンドの作成は不可欠である.現在、n型ダイヤモンドを作成するためのドナーの候補としてリン(P)や硫黄(S)などが挙がっているが、ドープされた不純物がドナーとして機能しているかどうかが確かめられているケースはこれまでに報告されてはいなかった.

本グループでは、リンドープ CVD ダイヤモンド 薄膜をカソードルミネッセンス(CL)測定した結 果,図 3.1.3.10 に示すように中性ドナーによる 束縛励起子の再結合発光が観測された[4-5]. 5.32eV にフォノンの寄与しない再結合発光 (BE_{NP})が観測されたことから、5.18eV と 5.32eV にある2つのピークは束縛励起子によるもので あることが裏付けられる.また、自由励起子によ る発光ピーク(FE_{TO})の光子エネルギーとの差か ら、束縛励起子の束縛エネルギーが 90meV と計 算された.また、当該サンプルからの自由励起 子と束縛励起子による発光強度の温度依存性 について、関係式

 $I_{BE}(T) = I_{BE}(0)/[1+Cexp(-E/kT)]$ によりフィッティングを行った.結果として得られた E の値は束縛励起子の束縛エネルギーと同じ 90meV であり、このことから観測された発光ピーク がリンに起因するものであることが裏付けられた. また、ダイヤモンド薄膜成長中のリンと炭素の割 合と発光強度の振る舞いの関係を調べた[4-6]. 図 3.1.3.11 内の点はリンの仕込み量が異なる3個 のリンドープ CVD ダイヤモンド薄膜の CL スペクト ルにおける BE_{TO}、FE_{TO}の発光強度を温度別にプ ロットしたものである.これらの振る舞いを定量的 に解析するために、本グループではレート方程式



を用いた手法を採用した. 図 3.1.3.12 は自由励起子と束縛励起子の動的な遷移を確率モデルで 表したものである. 自由励起子・束縛励起子の束縛エネルギーがエネルギー準位として表されて いる.



このモデルから自由励起子・束縛励起子それぞれの発光強度を計算すると、



となる. W_{N0}/W_R , W_{NB0}/W_{RB} , P/W_R をフィッティングパラメータとして 実測値にフィッティングをかけた結果が図 3.1.3.11 の実線である. 結 果として, W_{N0}/W_R , W_{NB0}/W_{RB} の値は各サンプルで同じであり, P/W_R の値は図 3.1.3.14 に示すようにリンと炭素の割合 (P/C 値) に比 例した. これらの結果から, パラメータ P/W_R はドナー濃度の推定に 有用であることが分かる. また, 以上の解析からリンに束縛された励 起子は熱により解離して自由励起子になると考えられる.

【まとめ】

リンドープダイヤモンドからの自由励起子並びに束縛励起子の再 結合発光を観測し,発光強度の温度依存性をレート方程式を用い て定量的に初めて解析した.





3.1.4 ダイヤモンドヘテロエピタキシャル成長技術 (早稲田大学、大阪大学、東京大学)

ダイヤモンドデバイスの実現のためには、比較的安価な 異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長技術が必要と なってくる。近年、結晶性の優れたダイヤモンド薄膜をイリ ジウム(Ir)基板上に作製を行う研究が国内外でなされてき ている。ダイヤモンドの核形成において重要なファクター の一つとして核形成密度があげられる。結晶成長が起こる 環境においても、核形成密度が十分でないと薄膜が形成 されない、あるいは作製される薄膜が結晶粒界を多く含む、 平坦性の乏しいものとなってしまう。ヘテロエピタキシャル 成長においては、下地基板と方位整合した核を選択的に 成長させる必要があるため、さらに大きな核形成密度が必 要とされる。一般に、平坦なエピタキシャルダイヤモンド薄 膜作製のためには 10⁸-10¹² cm⁻²の核形成密度が必要で あると言われている。

本研究では論文[4-9, 4-10]において、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 ズマを集中できる先端放電型マイクロ波プラズマ CVD 装置 を新たに開発した。それを用い Ir 基板上へダイヤモンド核 形成を初めて行った。また作製したダイヤモンド薄膜につい ては平坦化成長も行った。我々はまず 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た。次にその Ir 基板上に先端放 電型マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて、ダイヤモンドの



図 3.1.4.1 先端放電型マイクロ 波プラズマ CVD 装置の模式図



図 3.1.4.2 核形成中のプラズマの撮影図

バイアス核形成及び初期段階成長を行った。この装置のアンテナ先端部の放電の模式図 3.1.4.1 に実際の撮影写真を図 3.1.4.2 に示す。この装置の特徴である先端部はマイクロ波の腹(4 分の1 波長)のところにロッドの先端がくるように設計されており、そこでプラズマがボール状に立つ。この 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。またプラズマの位置が固定されているため気圧、温度、基板伝導率の条件を独立に変化 でき、実験の自由度が高いなどの特徴がある。核形成と初期成長の後は、通常のマイクロ波プラズ マ CVD 装置(ASTeX,AX5200 タイプ)を用いて長時間の結晶成長を行った。作製したダイヤモンド 薄膜は SEM 及び RHEED により評価を行った。 RF マグネトロンスパッタ法により作製し たエピタキシャル Ir 基板上へ、まず先 端放電型マイクロ波プラズマ CVD 装置 を用いて圧力 150 Torr、基板温度 900 ℃、メタン濃度 5 %、電流密度 200 mA/cm2の条件でバイアス核形成を約 20 分行い、その後、ASTeX タイプの装 置により圧力 25 Torr、基板温度 800 ℃、 メタン濃度 1 %、で約 40 時間行った。さ らに圧力 35 Torr、基板温度 870 ℃、メ タン濃度 1 %で平坦化成長を 9 時間行 った。図 3.1.4.3(a),(b)に作製したダイ





ヤモンド薄膜の SEM 像を示す。(a)は核形成時プラズマに接触していた端。(b)はプラズマの内側 である。核形成時にプラズマの当たっていた領域に直径 2~3 mm 程度の円状のダイヤモンド薄膜 ができた。プラズマに接触していた端の結晶方位は揃っているが、不連続となっており、内側に行 くに従ってエピタキシャルダイヤモンド薄膜が観察された。これは核形成時プラズマの端の温度が 高かったことに起因すると思われる。上図の SEM 像から中央部に成長した薄膜は平坦であること がわかる。

平坦度を AFM により 10× 10 µm の範囲で測定したところ、 平坦化成長前の表面形状は 細かいダイヤモンド粒子が多く 見られ、高低差は 60 nm 程度 であった。一方、平坦化後は 平坦化前に見られた粒子が成 長し大きくなり、全体の高低差 は約半分の 30 nm 程度であっ た。図 3.1.4.3(b)で、個々の粒 子の平坦な面((001)面)を拡 大して5×5 µm で測定したとこ ろ、5 nm 以下の高低差であっ た。これは AFM による表面ナ ノ改質(電解支援酸化)、FET を作製する上でも十分な平坦 性である。



図.3.1.4.4 Diamod(001)/Ir(001)/MgO(001) RHEED 像 電子線入射方向: [110]



図.3.1.4.5 Diamond(001)/Ir(001)/MgO(001) RHEED 像 電子線入射方向: (a) [110]、(b) [100]

図 3.1.4.4 に示した平坦化成長後の RHEED パターンで菊池バンドが明瞭にでていることから作 製したダイヤモンド薄膜の結晶性は比較的良いことがわかる。この[110]方向のパターンには 0 次ラ ウエゾーンのダイヤモンドパターンの間に 2 倍周期に相当するストリークが観測された。また、図 3.1.4.5 に示したように、1/2 次のラウエゾーンが明瞭に観察された。これらのことは、表面が 2×1 構

造に再構成された状態を 示すものである。表面再構 成構造が観測されることは 2×1 構造で終わる最表面 が同一平面上にあることを 意味する。つまり平坦性が 非常に高いことを表してい る。ダイヤモンドのヘテロ エピタキシャル成長表面で このような 2×1 構造が RHEED 観測された例は初 めてである。



図.3.1.4.6 成長前後の基板表面SEM像 左(成長前) 右(成長後)

論文[4-11]においては、

先端放電プラズマによるエピタキシャル成長のダイヤモンド核形成および成長初期過程の考察を おこなった。図 3.1.4.6 にバイアス核形成後、及び 1 分間の成長後の SEM 像を示した。図 3.1.4.6 の成長後の SEM 像において実線で囲まれた部分に着目すると、[110]、[-110]軸方向にそって Ir の山が削り取られた跡がうっすらと見えている。同様にIrが不規則に変質してしまっている領域もま たプラズマによりエッチングされている。これらのことからバイアス核形成の結果、結晶性の悪い核 は成長条件では成長できずにエッチングされてしまい、結局、核形成の時点で結晶性が良くある 程度成長したエピタキシャル核のみが成長して核融合し、膜になっていくという仮定が立てられる。

【まとめ】

先端放電型マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて、良質な Ir 基板上へダイヤモンドへテロエピタ キシャル薄膜を作製した。また、ダイヤモンド薄膜の平坦化成長を行い、AFM による観測では 5 ×5 μm で 5 nm 以下の高低差、RHEED による観察では表面が 2×1 構造に再構成された高い平 坦性を示すパターンが初めて確認できた。核形成および成長初期過程のメカニズムについての考 察も行われた。

44

- 3.2 サブテーマごとの研究成果
- 3.2.1 高利得ダイヤモンドトランジスタの開発と高周波・高出力特性
- 3.2.1.1 ダイヤモンドデバイスシミュレーション

表面伝導層の起源やデバイスの動作機構を明らかにするためにデバイスシミュレーションを用いて現実のデバイスと比較しながらダイヤモンド表面チャネル型 FET をモデリングした。始めに実際のデバイスの I_{DS}-V_{DS} 特性を示し、のちに FET のモデリングについて議論する。

現実のダイヤモンド FET の IDS-VDS 特性

ダイヤモンド表面チャネル型 FET の, さまざまなゲート・ソース間電圧(V_{GS})に対する, ドレイン電流・ドレイン・ソース間電圧(I_{DS}-V_{DS})特性の典型を図3.2.1.1~図3.2.1.3に示す。同図から, チャネルのピンチオフおよびドレイン電流の飽和が明りょうに確認できる。図3.2.1.1 は鉛(Pb)ゲートの MESFET のら I_{DS}-V_{DS} 特性である. しきい値電圧(Vth)は約-0.2V であり, エンハンスメント動作して



VDS [V]

図3.2.1.1 作製されたMESFETの*I_{DS}*-*V_{DS}*特性, Pb**ゲート**, Vth=-0.2V, Lg=4µm,Wg=49µm, gm=9.2mS/mm



図3.2.1.2 作製されたMESFETの/_{DS}-V_{DS}特性Cu ゲート, Vth=0.8V, Lg=3µm, Wg=60µm, gm=2.3mS/mm



図3.2.1.3作製されたMOSFETの*I_{DS}-V_{DS}*特性Pbゲ ート,Vth=0.92V, Lg=6µm Wg=49µm gm=16.4mS/mm

いる。 ゲート長 (Lg) 4µm, ゲート幅 (Wg) 49µm で相互コンダクタンス (gm) は 9.2mS/mm である。 図 3.2.1.2 は鋼 (Cu) ゲートの MESFET の I_{DS} -V_{DS} 特性である。 Vth は約 0.8V であり, デプレッション 動作している。 Lg=3µm, Wg=60µm で gm=2.3mS/mm である。 図 3.2.1.3 は Pb ゲートの MOSFET の I_{DS} -V_{DS} 特性である。 Vth は約 0.92V であり, デプレッション動作している Lg=6µm, Wg=49µm で gm=16.4mS/mm である。

ダイヤモンドデバイスモデリング

表面伝導層を用いたダイヤモンド表面チャネル型 FET をモデリングし、デバイスシミュレーション を行った。デバイスシミュレーションはドリフト拡散モデルを用い、ポアソン方程式とキャリア連続方 程式を連立させて解くことによって行った。キャリアは正孔だけを考慮した。シミュレーションの結果, 現実のデバイスの物理パラメータは以下のとおりである。バンドギャップ 5.5eV,比誘電率 5.7,価電 子帯の有効状態密度 9.4×10¹⁸/cm³,伝導帯の有効状態密度 1.4×10⁹/cm³,正孔の飽和ドリフト 速度 1×10⁷cm/sダイヤモンドの電子親和力は、水素終端された(001)表面での測定結果から 0eV とした。ダイヤモンド水素終端表面伝導層を表現するために、2 種類のモデルを用いた。すなわ ち表面に 2 次元的にアクセプタを分布させたモデル、および表面から深さ方向にもアクセプタを拡 散させたモデルである。前者のモデルでは、ダイヤモンド表面から 0.2nm の深さの極薄層に、密 度 5×10²⁰/cm³の完全にイオン化したアクセプタをドープした、このアクセプタ密度は、ホール測定 による正孔の表面密度約 10¹³/cm²に対応する。このモデルによって表面に 2 次元的に分布したア クセプタ(2 次元表面アクセブタ)を表現した。このモデルによって表面に 2 次元的に分布したア が表面伝導性の主な起源であることを表現している。後者のモデルでは、深さ方向にもアクセプタ を拡散させた。表面からの深さ方向のアクセプタ密度分布にはガウス分布

$$C(x,t) = \frac{Cs}{\sqrt{\pi Dt}} \exp[-\frac{x^2}{4Dt}] \qquad ($$

を用いた。ここで、C_sはアクセプタの表面密度、2(Dt)^{-1/2}は拡散長である。このモデルはダイヤモンド表面下に導入された水素の影響を考慮したものである。図 3.2.1.に 2 種類のモデルつまり表面に 2 次元的にアクセプタを分布させたモデル、および表面から深さ方向にもアクセプタを拡散 (L_{D} =10nm)させたモデルによるアクセプタと正孔の拡散分布をしめす。正孔分布は 300K における温度平衡の状況で計算された。2 次元的にアクセプタを分布させたモデルの場合 10nm の深さにおける正孔密度は表面における正孔密度よりも3桁ほど少ない。また、図 3.2.1.5 に 2 つのモデル による正孔面密度と閾値の関係を示す。表面の正孔密度が 1×10¹²~4×10¹³ cm² である実際のデバイスの閾値と比較すると、2 次元表面アクセプタモデルと表面から深さ方向にもアクセプタを拡散 (L_{D} =1nm)させたモデルは実際のデバイスの閾値をよく表現できていることが分かる。 それに対し L_{D} が 5nm,10nm であるアクセプタを拡散させたモデルの場合、エンハンスメント動作の鉛 (Pb) ゲートがデプレション動作になってしまうなど、現実のデバイス特性が再現できない。したがって表面の半導体層内のアクセプタは 1nm 以下の深さに分布していると考えられる。

以上の議論よりデバイスモデルは2次元表面アクセプタモデルを採用した。またゲート金属とダ

イヤモンド界面は incomplete contact model を採用した。ゲート電極とダイヤモンドを完全に接触させるモデルでは、ゲート・ソース間に大きな順方向漏れ電流が生じる。しかし、図 3.2.1.1~図 3.2.1.3 から現実のデバイス特性ではゲート漏れ電流はほとんど観察されない。そこでゲートとダイヤモンド界面に、界面の C-H 結合を考慮して、厚さ0.3nm、C-H と同じ比誘電率2の絶縁層を挿入した。すなわち、実際には MES ではなく、金属一絶縁体一半導体 (MIS) 構造をとっていると仮定した。また、ゲート金属と水素終端ダイヤモンド表面との仕事関数差は、ショットキー障壁 (SBH)の測定結果から、Pb で 0.5eV、Cu で 0.1eV とした。正孔の移動度は電界依存モデルだけを採用し、2次元表面アクセプタモデルの採用から、不純物濃度依存モデルは用いなかった。電界依存移動度モデルは、Si について Caughey らが提案した

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{1}{1 + (E / v_{sat})^{\beta}} \right)^{1/\beta}$$
 (式 3.2.1.2)

を用いた。ここで μ_0 , E, v_{sat} はそれぞれ電界のないときの移動度, 電界強度, キャリアの飽和ドリフト速度である。 β は物質によるパラメータで, 通常 1 または 2 である。本シミュレーションでは, ダイヤモンド表面から深さ 10nm で二つの領域に分割した。深さ 10nm 以上の領域では μ_0 =1000cm²/Vs, β =2 とした。これらの値は, 天然ダイヤモンドの正孔ドリフト速度の 300K での測定結果から決定した。深さ 0-10nm の領域では μ_0 =30cm²/Vs, β =2 とした。この μ_0 の値は, 水素終端ホモエピタキシャルダイヤモンドのホール測定結果から決定した。





図3.2.1.5 2種類のモデルによるアクセプタ と正孔の拡散分布:2次元的にアクセプタを分 布させたモデル,および表面から深さ方向にも アクセプタを拡散させたモデル

図3.2.1.4 Pb-gate MESFETの正孔密度と閾値 の関係:2次元的にアクセプタを分布させたモ デル,および表面から深さ方向にもアクセプタ を拡散させたモデルはそれぞれ2DSA,DAであ る。LdはDAの拡散長を示す。実際の閾値の範 囲(Actual V_{th} range)も示した。

IDS-VDS 直流特性シミュレーション

図 3.2.1.6 ~図 3.2.1.8 にダイヤモンド表面チャネル型 FET の I_{DS} - V_{DS} 特性のシミュレーション 結果を示す。図 3.2.1.6 および図 3.2.1.7 は MESFET の I_{DS} - V_{DS} 特性である。図 3.2.1.6 は図 3.2.1.1 に示した Pb ゲートのエンハンスメント型 MESFET をシミュレーションしたものである。図 3.2.1.6 と図 3.2.1.1 の特性を比較すると、ドレイン電流の飽和領域で両特性の電流値はほぼ一致し、Vth,gmともに一致している。図 3.2.1.7 は図 3.2.1.2 に示した Cu ゲートのデプレッション型 MESFET をシミュレーションしたものである。図 3.2.1.2、図 3.2.1.7 から V_{GS}が 0 に近い範囲でシミュレーションと実際のデバイス特性がよく一致していることがわかる。図 3.2.1.8 は図 3.2.1.3 に示したデプレッション型 MOSFET をシミュレーションしたものである。MOSFET については、ゲート絶縁酸化膜 SiOx の性質(組成比,誘電率等)や水素終端ダイヤモンドとの界面の性質(界面準位,固定電荷など)がよくわかっていない。図 3.2.1.8 はゲート絶縁酸化膜の比誘電率を5とし、酸化膜とダイヤモンドの界面に固定電荷密度 7.5×10¹²/cm² を仮定した場合の特性である。この場合、V_{GS}が1.0~-0.5Vの範囲では現実のデバイス特性をよく再現できている。しかし、-V_Gが大きくなるほど図 3.2.1.7 のシミュレーションのデバイス特性の方がドレイン電流が大きくなる。

【まとめ】

ダイヤモンド表面チャネル型FETのデバイスシミュレーションを行い、2次元表面アクセプタモデルで現実のデバイスのI_{DS}-V_{DS}特性が再現でき、表面伝導層を用いたFETのデバイスの動作機構が明らかになった。



図3.2.1.6 MESFET /_{DS}- V_{DS}特性のシミュレーション結果





図3.2.1.8 MESFET /_{DS}- V_{DS}特性のシミュレーション結果

Lg=3µm, Wg=60µm, SBH=0.1eV(Cu), gm=7.3mS/mm



図3.2.1.7 MOSFET /_{DS}- V_{DS}特性のシミュレーション結果 Lg=6µm, Wg=49µm, gm=4.3mS/mm

3.2.1.2 ダイヤモンド FET の高周波特性および等価回路解析

セルフアライン法を用いて作製した MES および MISFET において高周波測定をおこなった。ダイヤモンドにおける高周波動作実現は世界に先駆けるものである[1-4][1-5]。現在では 0.2µm ゲート長において遮断周波数は 22GHz、最大発振周波数は 25GHzが得られている。

図 3.2.1.9 は MESFET および MISFET の ゲート長微細化に伴う遮断周波数 f_T の増加 を示したものである。両者ともゲート長の微細 化に伴い、 f_T が増加している。ゲート長 1 μ m 以下では、ゲート長の微細化による相互コン ダクタンス g_m の増加よりも、ゲート・ソース容 量 C_{GS} の減少により、 f_T が増加していると考え られる。0.7 μ mCuゲートMESFET において電 流利得から求めた遮断周波数 f_T は 5GHz、 電力利得から求めた最大発振周波数は 9GHzであり[1-6]、同ゲート長 MISFEET にお いては遮断周波数は 11GHz、最大発振周波 数は 18GHzが得られている[1-7]。一般に MESFET の高周波特性と比較して MISFET



図3.2.1.9 ダイヤモンドMESおよびMISFETにおけ るゲート長微細化に対する遮断周波数改善

では、同ゲート長で高い fr となっている。ゲート絶縁膜を挿入したことにより単位面積あたりのゲート容量 C_{GS}^S が減少するが、MISFET の原理からするとgmも同じ割合で減少するはずである。しかし、今回の MISFET では同ゲート長の MESFET と比べ、同程度の gm が得られている。次章で述べるように、絶縁層の CaF₂ を水素終端表面上にパッシベートすることにより、移動度の上昇が示唆されており、この効果が MISFET の高い gm に寄与しており、その結果 MISFET は MESFET の 2 倍の fr を得ることが出来ると考えられる。

さらに、我々はダイヤモンド MISFET の小信号 RF 等価回路を仮定して S パラメータから素子抽 出をおこなった。図 3.2.1.10 に実測およびシミュレーションによって得られた 0.4µmMISFET の 50MHz~25GHz における S パラメータを、図 3.2.1.11 に等価回路モデルおよび素子パラメータを 示す。ここで等価回路は一般的に用いられている FET の小信号等価回路にゲート・ソース・ドレイ ン抵抗を付加したものとなっている。

ダイヤモンドデバイスにおいて、順方向伝送係数 S_{21} と逆方向伝送係数 S_{12} の比はやや小さい値 として計測されるが、入力側の反射係数 S_{11} 、出力側の反射係数 S_{22} は高周波領域においても高い インピーダンスを保っているために高い周波数特性が得られていると考えられる。ゲート長が 0.4µm と小さいにもかかわらず、 S_{22} の実数値は 50MHz において 0.986 となっており、ドレインコン ダクタンスが低い(0.16mS=1/6.3k Ω)ことが示されている。このため、電力利得を低下させている要 因はゲート・ドレイン間容量と各抵抗値の積となっていると考えられる。 シミュレーションから求められた等価回路の 素子値において、C_{GD}はゲート・ソース間容量 C_{GS}に対して4割程度となっており、もはや無視 できない。一般に C_{GD}はゲート・ドレイン間電圧 によって形成される空乏層容量であり、デバイ ス動作時にはゲート・ドレイン間に印加される逆 方向電圧によって空乏層が伸びるために C_{GS}と 比較して 1/10 程度の小さい値を取る。しかし、 ダイヤモンドにおいては表面に局在する高いア クセプタ密度によりドレイン領域で空乏層が大 きく伸びていないため、高い C_{GD}を示すと考え られる。

ソース、ドレイン抵抗は 50~70Ωと非常に高 いレベルにあるがこれは 10kΩ/□の基板シート 抵抗に対してゲート・ソースおよびゲート・ドレイ ン間の 0.2µm およびゲート幅 50µm で計算した 値とほぼ同等である。これらの抵抗値は電力利 得を大きく低減させる要因となるため、本質的 な解決法としてシリコンプロセスでは必須のセ ルフアライン・高濃度イオン注入、さらに表面の 金属、カーバイド等に類似した技術開発により 寄生抵抗の低減を図る必要がある。



図3.2.1.10 0.4µmゲートMISFETの実測および シミュレーションSパラメータ(50MHz-25GHz)



【まとめ】

ダイヤモンド MESFET 及び MISFET におい て初めて高周波測定を行った。ゲート長が同一

図3.2.1.11 小信号等価回路シミュレーション による0.4µmゲートMISFETの回路パラメータ

のデバイスにおいて MISFET の遮断周波数は MESFET のそれに比べ2倍の高い特性を得ること ができた。Sパラメータを元に小信号等価回路パラメータを算出した。これにより、ゲート・ソース間、 ゲート・ドレイン間の寄生抵抗部分が利得を低減していることが解明された。 3.2.1.3 0.2µm ゲートダイヤモンド MISFET の高周波特性および競合材料との比較

表面伝導層が高いキャリア密度を有するにもかかわらず抵抗が高いのはその移動度の低さにあ る。この問題を改善する方法として、表面に CaF2をパッシベートすることが提案されている[1-7]。水 素終端ダイヤモンド表面伝導層は表面から極薄のチャネルを形成するために、その伝導性は表面 や外界の影響を受けやすいと考えられるが、このようなパッシベーションを施すことにより、外界の

擾乱要因からの遮蔽、寄生抵抗の低減、 CaF2 の酸素ゲッタリング作用による水素終 端ダイヤモンド表面の酸化防止などのいく つかの利点が生まれる。長期間安定なデバ イスを実現するためにもこのようなパッシベ ーション技術の確立は必要不可欠であろう。

図 3.2.1.12 は水素終端ダイヤモンド表面 伝導層における CaF, によるパッシベーショ ン前後のホール移動度とキャリア濃度の比 較を示している。パッシベート前には総じて 図の中央下部に点が集まっているが、パッ シベート後は図の左上に点がシフトしている。図3.2.1.12 CaF2パッシベーションによるホール移 つまり、パッシベートすることによってキャリア 密度がやや低減するのに対して、移動度が



動度及びシートキャリア密度の変化

2~3 倍程度に増加する。この結果シート抵抗値は半減している。

CaF2 パッシベーションによる移動度上昇効果はゲート絶縁膜に CaF2 を用いた水素終端ダイヤ モンド MISFET に大きな利点をもたらす。我々はこの優位性を生かすためダイヤモンド MISFET に 関し重点的に研究を行ってきた。現在ではプロセス技術の更なる改善によりゲート長を 0.2um まで



図3.2.1.13 ゲート長の逆数に対するダイヤ モンドMISFET、ダイヤモンドMESFET、GaN、SiC の遮断周波数

微細化した MISFET の高周波測定に成功してい る。

高周波特性としての指標のひとつに遮断周波数 f_T があげられる。遮断周波数は以下の式で与えら れる。

$$f_T = \frac{g_m}{2\pi C_{GS}} \qquad (\vec{\mathfrak{K}} \ 3.2.1.3)$$

式3.2.1.3に示すように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 gm 向上とゲー ト・ソース容量 CGS の低減である。ゲート・ソース容 量 CGD はゲート長に反比例するので容易に減らす ことができるがゲート長微細化に伴い短チャネル効 果が生じ、相互コンダクタンスは容易に増加しな い。したがって短チャネル効果の抑制をしながら 微細化することが必要不可欠である。

図 3.2.1.13 にゲート長に対するダイヤモンド MISFET の遮断周波数の関係を示す。ゲート長 を0.2µmまで微細化、絶縁膜を25nmまで薄膜化 することにより遮断周波数 23GHz, 最大発振周 波数 25GHz を得ることができた。遮断周波数 23GHzは2003年12月現在ダイヤモンド MISFET において世界最高の値である[1-11]。図 3.2.1.13 で示すようにダイヤモンドの遮断周波数は GaN の遮断周波数22.5GHzを達成したデバイスの には及ばないもののほぼ SiC と同じレベルである。SEM像 また斜めに引いた点線はキャリアの速度を示す。



図3.2.1.14 ダイヤモンドMISFETで世界最高

ダイヤモンド MISFET ではバルク中のホールの飽和速度 1×10⁷cm/s の半分の 0.5×10⁶cm/s にま で達しており、微細化プロセスが成熟しているといえる。図3.2.1.15はゲート長の逆数と遮断周波数 f_T×破壊電界 E_{BR}の関係を示したものである。遮断周波数 f_Tは図 3.2.1.13 で用いた実測値を用い、

破壊電界 E_{BR}は GaN を 3MV/cm, SiC を 3MV/cm, Diamondを10MV/cmとした。 遮断周波数は高周 波特性、破壊電界はデバイスが最適化された場 合のパワー特性を示すので遮断周波数 fr×破壊 電界 Epp は高周波・高利得デバイスとしての指標と なるといえる。図 3.2.1.15 に示すようにダイヤモンド は SiC だけでなく GaN を凌駕している。このことは ダイヤモンド MISFET が高周波・高利得デバイスと して高い可能性を持っている事をあらためて示し ている。



図3.2.1.15ゲート長逆数に対するダイヤモ ンドMISFET, GaN, SiCのf_T×E_{RR}の比較

【まとめ】

CaF2 パッシベーションによる移動度上昇効果を

確認し、CaF2をゲート絶縁膜に用いることによりゲート長 0.2µm の高移動度水素終端ダイヤモンド MISFET を作製し、世界最高値である遮断周波数 23GHz を達成することができた。高周波特性に おいては競合する SiC と同じレベルとなった。

3.2.1.4 実用化に向けた Tゲートダイヤモンド FET

ダイヤモンド FET の実用化の観点においてはその応用が高出力(電力増幅)デバイスであるために、ポイントとなるパラメータは電力利得(MSG/MAG)およびこれが1となる最大発振周波数 f_{max}が重要となる。ダイヤモンドデバイスを衛星通信用増幅素子や軍事用レーダーとして用いる場合には X、K 帯(2-40GHz)での電力増幅が必要であり、これらの周波数帯域で実用的な電力利得(~10dB)を得るためには素子の f_{max}で 100GHz を超える特性が要求される。

電流利得は主としてゲート長に対するキャリア速度や、相互コンダクタンスに対する入力容量として明解に表される。しかし、これに対して電力利得はゲート・ソース、ドレイン部における寄生抵抗の存在やドレインコンダクタンスの上昇、ゲート・ドレイン間容量、ソース・ドレイン間容量やパッド間寄生容量により大きく影響を受け劣化する。このため、fmaxは基板設計なども含めて素子作製プロセスの成熟度を表していると考えてよい。一般に最大発振周波数は遮断周波数に比例して改善するため、ゲート長の微細化による遮断周波数の改善は大きな効果がある。しかし、実際にはさまざまな影響によりゲート長の微細化が効果的に最大発振周波数の改善へとはつながらない。

先に述べたように我々は FET 構造を変え ずゲート長のみ 0.7 μ m から 0.2 μ m へ微細化 した MISFET を作製した[1-11]。0.7 μ m にお いて遮断周波数 10GHz、最大発振周波数 18GHz が得られていた[1-7]が、これをゲート 長 0.2 μ m に微細化した場合には遮断周波数 が 23GHz と 2 倍以上に改善されたにもかか わらず最大発振周波数は25GHz までの改善 にとどまっており、 f_T に対する f_{max} の比を用い て f_{max} 素子を評価すると、0.2 μ mMISFET で は 0.7 μ m の 1.8 から、1.1 へと大幅な劣化を 示している。これは主にゲート抵抗等の寄生 抵抗成分が主因となっている。



¹⁴ 0.7µm の 1.8 7-5、1.1 * 201^m 437¹¹ 2 図3.2.1.16 ゲート長0.2µmMISFETの高周波特性及 示している。これは主にゲート抵抗等の寄生 びTゲート構造等構造最適化による最大発振周波数 の改善の改善

ダイヤモンド MISFET は前述のとおり9素

子を用いた小信号等価回路モデルで置き換えることが可能である。図に示す各素子の値はTゲー ト構造を有さない 0.2µm ゲートダイヤモンド MISFET から抽出した小信号等価回路値を示している。 ソース抵抗、ドレイン抵抗およびゲート抵抗が高いことがわかる。また、ゲート・ドレイン間容量が高 いことも特徴として挙げられる。

また、fmax/fT比は次のように表される。

$$\left(\frac{f_{\max}}{f_T}\right)^2 = \frac{1}{4g_D(R_i + R_S + R_G) + 4\pi f_T C_{GD}(R_i + R_S + 2R_G)}$$
(\$\Pi\$\frac{1}{3.2.1.4}

式 3.2.1.4 から、fmax/fT 比を改善させるためには寄生抵抗の低減が重要な課題となる。

上に挙げたような寄生素子を低減することによってどの程度電力利得が増大し高周波特性が改善まするかについて簡単なシミュレーションを行った。前述の 0.2μm のゲート長を有する MISFET ではゲート抵抗が 80~100Ω程度あると考えられるが、これは現在使用している電子線リソグラフィーおよびリフトオフ法を用いたゲート作製プロセスにおいてゲート幅を 50μm としたときの直列抵抗にほぼ対応する値である。これに対してゲート電極に T ゲート構造を利用することにより 1~5Ω程度に低減できたと仮定し、シミュレーションを行った。その周波数特性を図 3.2.1.16 に示す。ゲート抵抗の低減では f_Tは 23GHz と変化がないが、

 f_{max} のみが 25GHz から 50GHz へと改善する。 このため、 f_{max}/f_T 比は 1.1から2程度へと改善 する。また、これまでのデバイス作製プロセス 開発のトレンドでは、相互コンダクタンスを改 善するためにゲート・ソース、ゲート・ドレイン 間隔の縮小が行われていたが、これが逆に ゲート・ソース間やゲート・ドレイン間容量を 増大させることが電磁界シミュレーションから 示唆されており、今後デバイス構造を高周 波・高出力素子として最適化することにより f_{max} の大幅に改善されるであろう。さらに、現 状では C_{GS} と同レベルであるドレインソース間 容量 C_{DS} をホモエピタキシャル層の最適化に



図3.2.1.17 Tゲート構造によるfmax/ft比の改善

より低減させると、C_{DS}低減対策で用いられる SOI 構造よりもさらに低い C_{DS}が達成されることが予想され、高い f_{max}/f_T比(~5)が得られると期待される。

作製した T ゲート MISFET において f_{max}/f_T 比の評価を行ったものを図に示す。図 3.2.1.17 は T ゲート構造と非 T ゲート構造の MISFET におけるゲート長 $-(f_{max}/f_T)^2$ 比である。T ゲートおよび非 T ゲート構造においてどちらもゲート長の微細化による f_{max}/f_T 比の低下が見られる。これらの MISFET では、ゲート長の微細化に対してゲート絶縁膜の薄膜化などのスケール則を適用してい ないため、単チャネル効果により飽和領域におけるドレインコンダクタンスが上昇し、 f_{max}/f_T 比の劣 化傾向が現れていると考えられる。しかし、完成した T ゲート MISFET では f_{max}/f_T 比の全体的な大 幅改善が見られており、ゲート抵抗の低減が実現している。

【まとめ】

 f_{max}/f_T 比を改善するためTゲート FETを作製した。ゲート抵抗の低減により、 f_{max}/f_T 比が全体的 に大幅改善し、今後デバイス構造を最適化することにより、 f_{max}/f_T 比 5 程度が見込まれる。したがっ て、ゲート長 0.2µm の MISFET において、 $f_{max} > 50$ GHz が期待できる。さらに寄生成分を減少させ ることにより同ゲート長で f_T =40GHz, f_{max} =100GHz は十分可能である。

3.2.1.5 ダイヤモンド MIS 構造用絶縁膜の PLD 法による堆積

水素終端ダイヤモンド表面を電子デバイスに応用し、さらにその特性を向上させるためには、ダ イヤモンド MIS 構造の作製,評価が必要不可欠である.特に絶縁膜には、半導体同様にその優れ た特性が要求され、新しい成膜方法の開拓が今後の発展に重要である.

より優れたダイヤモンド MIS 構造を 作製するために,新しい PLD 法によ る絶縁膜の堆積を行った. 絶縁膜に は、CaF2を用いている.フッ素はダイ ヤモンド表面に界面準位の形成を抑 制するため, CaF2 はダイヤモンドに 対して適した絶縁膜であるといえる. より優れた絶縁膜の形成ならびに成 長時の界面に与える影響を考慮に入 れて、PLD 法による CaF2 成長を試み た. FE-SEM 像による堆積後の CaF₂ 表面を図 3.2.1.18 に示す. 通常の PLD 法では、 堆積表面に多くの CaF2 フラグメントが観察された(図 3.2.1.18(a)). これはレーザ照射時の CaF2 ターゲット固有の物性に依存す ると推測されるが、この点を解決する ために, Stand-Still-Target (SST)法を 新しく導入した.これは成長中にター ゲットの回転を止めて成膜を行うもの であるが,図 3.2.1.18(b)に示すとおり, 非常に平坦な膜の形成に成功した. PLD 法の成長には、さらに基板部に マグネットを配置し、その磁界とプル ームとの相互作用を利用した Aurora





図3.2.1.18 PLD法により堆積したCaF₂表面のFE-SEM像 (a)従来法,(b)SST法

PLD 法も試みており、この効果により、CaF2ターゲットからのプルーム発光強度が顕著に増大することを観測した.

3.2.2 ダイヤモンド終端原子制御の開発と微細デバイスの作製

3.2.2.1 AFM 電界支援酸化による水素終端ダイヤモンドのナノファブリケーション

ダイヤモンドは半導体材料のなかでも5.5eVと大きなバンドギャップを持ち、物質中最高の熱伝導 率を有する。また優れた発光特性や機械特性、生体適合性、化学的安定性を示す事から、ダイヤモ ンドは高周波・高出力デバイス、光デバイス、バイオセンサ、MEMS 等、様々なデバイスに応用でき ると期待されている。このようなデバイスへ応用し、高精度化するためには、ダイヤモンドの微細加工 技術が必要不可欠になってくる。ダイヤモンドのナノ加工技術としてはダイヤモンドをバルク的に加 工するエッチング加工と、ダイヤモンド表面の原子終端構造を微細制御する事による表面改質加工 が応用上重要である。ここでは、原子間力顕微鏡(AFM)を用いたダイヤモンド表面のナノ改質加工 を行い、実際のデバイス応用へむけて様々な諸特性を得ることができた事について述べる。

まず、化学的気相成長法(CVD 法)によって合成されたダイヤモンド薄膜は水素によって表面が 終端されており、それは p⁻型の半導体的伝導性を持つことが分かっている。このダイヤモンド表面 において、AFM を用いて水素終端ダイヤモンド表面を陽極、導電性 AFM 探針側を陰極となるよう に探針-試料間に電圧を印加することで、電界支援酸化を行った。この原理は、シリコン・チタン等 での報告があるように基板表面上に存在する表面吸着水を介した電気化学的陽極酸化のメカニズ ムと同様であると言われている(図 3.2.2.1)。実際にホモエピタキシャル成長させた水素終端ダイヤ モンド表面を、AFM を用いて局所的にライン状加工した AFM 像を図 3.2.2.2 に示す。この時の酸 化は、試料-探針間に 5V のバイアスを印加し、100nm/s の速度で試料表面を走査することによって 得られたものである。ダイヤモンドでの AFM による加工は我々が世界で初めて確立し、その加工 領域のもつ諸特性を応用して、以後様々な応用研究に役立っている。



図3.2.2.1 電界支援酸化のメカニズム

図3.2.2.2 AFMによるダイヤモンドのナノ改質加工

また、様々な条件下においてナノ改質加工したダイヤモンド表面の形状を観察したところ、印加電 圧・走査速度・湿度によって加工線幅・加工高さ等の表面構造を制御できる事が分かり、現在では 最小 17nm のパターニングに成功し、単電子トランジスタ等のデバイス応用に最適な加工条件を得 ることができた[2-4]。 また、この AFM 改質加工による表面原子の変化を、RHEED による電子回折像やオージェ電子 分光のスペクトルによって表面終端原子が酸素であるという事を確認した(図 3.2.2.3, 図 3.2.2.4)。 水素終端ダイヤモンド表面と印可電圧・走査速度をそれぞれ 4V・400nm/s で加工した領域につい て高速電子回折像(RHEED)を観察したところ、水素終端ではきれいな 1/2 次ラウエ上の(2x1)ス ポットが確認できたが、加工領域では(2x1)スポットが消滅していた。また、オージェ電子分光スペ クトルから、通常の試料では表面にハイドロカーボンや酸化物が付着するのに対し、水素終端ダイ ヤモンド表面はその疎水性から不純物が付着しておらず、炭素以外のピークは観察されなかった。 そして AFM によって加工した領域では微量ながら酸素原子のピークを見て取る事ができた。図 3.2.2.4 に見られる酸素原子のピークは、水素終端ダイヤモンド表面では観測できないことから、大 気中における自然酸化ではなく、AFM 電界支援酸化によって局所的にダイヤモンド表面の終端 原子であった水素が酸素原子に置換された事が確認できた。



図3.2.2.3 RHEEDによる電子回折像 図3.2.2

図3.2.2.4 加工領域におけるオージェ電子分光スペクトル

次に、この AFM によるナノパターニングを電子デバイス等に応用させるために、加工領域で水 素終端ダイヤモンドの表面伝導層がどのように変化するかを AFM によって観測した結果を図 3.2.2.5 に示す。これは、水素終端ダイヤモンド上に 5V・600nm/s で加工酸化した 6本のライン状領 域を金コーティングされたカンチレバーで走査し、形状像と電流像(印加電圧:2V)を観察したもの

である。これにより、AFM 電界 支援酸化によって形状変化の 起こる領域では、水素終端ダイ ヤモンドの表面伝導性が失わ れ、絶縁化されていることが分 かった。このようにダイヤモンド 表面で局所的に伝導性を制御 する技術を同時に実現できるツー ルが AFM であり、ダイヤモンド におけるナノ構造電子デバイス の実現を予感させる。[2-2]



ナノスケールで行う事の出来るAFM 電界支援酸化を応用して、生体分子認識ダイヤモンドデバ イスを実現するためには、DNA・酵素・たんぱく質等の生体分子をダイヤモンド上に選択的に吸着 または固定させる必要がある。我々は生体分子固定のための一つの手段として、ダイヤモンドの終 端原子による表面濡れ性制御について実験を行った。始めに水素終端ダイヤモンドを局所酸化し、 500nm 四方の酸化領域を水素終端表面上に得る。その後 AFM の探針を Si のものと Au コーティ ングされたものを使用し、Tapping-mode AFM で探針ー試料間の吸着力像を観察した(図 3.2.2.6)。 これは、AFM 像の256 x 128 の各点において、探針が試料表面から離れる直前の最大の吸着力を マッピングしたものであり、1 つの吸着力データはナノスケールの分解能で観測された事になる。ま た、この場合 Si の探針は大気中で酸化され、SiO₂となり親水性であるのに対し、Au コーティングさ れた探針はより疎水性であると考えられる。表面濡れ性の異なる 2 種類の AFM 探針を使用するこ とでダイヤモンド表面の吸着力が変化した。親水性の探針を使用した場合は酸化領域との吸着力 が水素終端領域よりも 22.5nN 大きく観測されたのに対し、探針を疎水性のものに換えると水素終 端領域の方が 10.5nN 吸着力が大きく見えた。次に、チャンバー内を高真空(2.0 x 10⁻⁶ Torr)200℃ で 30 分加熱し、試料表面上の表面吸着水を除去した後に同様の実験を行ったところ、2 つの領域 での吸着力の差はどちらの探針を使用した場合も見られなかった。これは、表面吸着水が吸着力

測定において大きな影響を与えるとともに、 ダイヤモンドの表面濡れ性が AFM 酸化によ って変化している事を示すものである。水素 終端表面は疎水性を示すため、疎水性の探 針との間に強い疎水性相互作用が働くのに 対し、酸化領域は親水性を示すので親水性 の探針との間に表面吸着水によるメニスカス 形状による強い親水性相互作用が働き、探 針との吸着力が大きくなると考えられる (図 3.2.2.7)[2-8]。



図3.2.2.6 AFM酸化領域の吸着力像

【まとめ】

ダイヤモンド表面において、AFM 電 界支援酸化技術を世界に先駆けて確 立した。また、その加工領域を応用し て、ダイヤモンドの構造・電気特性・表 面濡れ性が制御できる事を発見し、ダ イヤモンドにおける単電子トランジスタ やバイオデバイス等をナノレベルで実



図3.2.2.7 吸着力測定における表面吸着水の影響のモデル

現するのに必要ないくつもの重要なデータ・メカニズムの解明に大いに役立ち国内外で高い評価 を得ている。 3.2.2.2 ガス導入電子線描画装置による微細領域へのマスクレスダイヤモンド表面修飾

ダイヤモンド表面はその終端原子・分子によって親水/疎水性、表面電荷、電気伝導性などの性 質が異なる。よって表面終端原子を制御することにより、微細領域で異なる性質を持つ表面を作り 分けることが可能である。また、ダイヤモンドは広い電位窓を有し、化学的・物理的に安定な材料で あり、生体適合性が高い。以上のような性質を有するため、ダイヤモンドは生体分子認識素子の材 料として大きな注目を集めている。複合機能を集積化したダイヤモンド生体分子認識素子の実現 には、ナノ領域においてダイヤモンド表面の性質を作り分ける表面修飾技術が必要である。その技 術の1つとして期待されているのがガス導入電子線描画である。

図 3.2.2.8 にガス導入電子線描画装置のモデル図を示す。これは通常の電子線描画装置に、修飾ガスを試料表面近傍に噴射するノズルを

つけたものである。ガスを吹き付けながら電 子線を照射することにより、ダイヤモンド表 面が噴射ガス原子に修飾されることが予想 される。試料表面とダイヤモンド基板との距 離は手動で可変であり、本研究では 5mm に固定した。また、ガス導入口の内径は 0.3mm である。また、チェンバー内の真空 度はガスを導入していない状態で 5×10⁻⁴ Pa であり、酸素ガス(30sccm)導入時には 2Pa とした。



図3.2.2.8 ガス導入電子線描画装置

これまでの研究で、ダイヤモンドの水素

終端表面は伝導性を示し、酸素終端表面は絶縁性を示す事が示されている。そこで図3.2.2.9のような電導性変化測定用デバイスを作製し、真空中(非ガス導入時)および酸素を導入し、水素終端 チャネルを横切るように電子線描画を行い、電極間に電圧をかけて描画前後における伝導性変化 を測定し比較した。図3.2.2.9 は加速電圧 10kV、ビーム電流 500pA、10,000 倍ラインスキャン、照 射時間 5min、酸素流量 30SCCM で描画したときの酸素導入前後での伝導性の変化を見たもので ある。これより、酸素を導入していない状態で電子線照射した場合にはチャネル部の抵抗値がほと

んど変化していないことに対し、酸素を導入して 電子線描画を行った場合、チャネル部の抵抗値 が $1.5 \times 10^4 \Omega$ (シート抵抗 $1.5 \times 10^4 \Omega/\Box$)から $1.0 \times 10^7 \Omega$ にまで高抵抗化されていることがわかる。 また、SEM での観察により描画部周辺(ライン幅 5µm)では水素終端領域と比較して二次電子発 生効率が低下していることよりガス導入電子線描 画による表面修飾を確認した。



図3.2.2.9 伝導性変化測定用デバイス



図3.2.2.10 真空中、酸素導入時の電子線描画による伝導性変化

図 3.2.2.10 は、電子加速電圧を変化させたとき に、酸素導入前後での伝導性の変化を見たもの である。(ビーム電流100pA、10,000 倍ラインスキ ャン、照射時間 5min、酸素流量 30SCCM)。この グラフから、加速電圧が小さいほどより高抵抗化 されていることがわかる。これは、加速電圧が小さ いほど平均自由行程が増える事により衝突断面 積が大きくなり、電子が酸素分子と非弾性散乱を 起こしやすくなった結果、表面との反応がより活 性化されるためであると思われる。



【まとめ】

真空中および酸素導入時において水素終端チャネルを切るように電子線描画を行ったところ、 真空中と比較し、酸素導入時の描画ではチャネルが非常に高抵抗化し、また2次電子発生効率が 低下していることがわかった。このことから、酸素を導入して電子線描画することにより水素終端表 面が局所的に酸素終端構造に変化したと考えられる。

電子線描画装置にガス導入の機構をつけたものを用いて、ダイヤモンド表面へのマスクレスで の微細領域表面修飾を行った例は本研究が世界で初めてであり、国内外の学会などにおいて高 い評価を得ている。また、最終的には半導体デバイスの作製プロセスの大半をこの装置のみで行う ことが可能であると考えられる。本研究は開始段階にあり、今後さまざまな成果をあげることが期待 される。例えば、電子線のビーム径はナノオーダーであることから、さらなる微細領域表面修飾の 実現が期待されている。また、本研究では酸素ガスによる表面酸化の可能性を示したが、かわりに 窒素ガスを導入することによってダイヤモンド表面の終端がアミノ基に置換されたり、水素ガスを導 入することによって水素終端化されることが期待され、それに続く応用範囲は非常に広い。 3.2.2.3 酸素プラズマエッチングによるダイヤモンドインプレインゲート FET の作製

現在、エレクトロニクス分野において様々な形で半導体が利用されており、多くの電子・通信機器 などに集積回路が組み込まれている。集積回路の特性上昇・高性能化のためには、さらなる高集 積化が必要であるが、常に消費電力の低減、微細化の問題が生じる。単電子・正孔トランジスタは 電子・正孔1個だけを制御することで動作するデバイスで、これらの問題を解決できると考えられる。 このトランジスタの室温動作を実現するには、チャネルの伝導領域(伝導アイランド)のサイズが 10nm 以下である必要があり、さらにゲートリーク電流を小さくすることが重要である。

本研究で論文[2-7]において、水素終端化されたダイヤモンド表面伝導層(10nm 以下のp型表 面伝導層)を2次元ガスとして利用した能動素子インプレインゲートFETを世界で初めて作製し、そ の際、絶縁領域に酸素プラズマエッチングを用いることでゲートリーク電流の大幅な削減に成功し た。

まず、ダイヤモンドは高温高圧 合成 Ib(100)基板を用いた。この ダイヤモンド基板上にマイクロ波 プラズマ CVD 法でホモエピタキ シャル成長させたダイヤモンド薄 膜の水素終端表面を利用した。 次に Au を水素終端表面に蒸着 し、電子線リソグラフィーとKIウェ ットエッチングを行なうことで、Au は source-channel-drain pad とサイドゲー

トの電極として形成さ

 チャネル(水素終端領域)

 電極(Au)
 Source

 Gate
 Gate

 Drain
 酸素プラズマエッチ ング領域(絶縁領域)

図3.2.2.12. in-plane gated FET構造図

れる。この Au をマスクとして ICP-RIE による酸素プラズマエッチングにより絶縁領域を形成した後、 source-drain 間を部分的に KI エッチングをして、表面伝導層をむき出しにさせてチャネルを形成す る。 作製したインプレインゲート FET の AFM 形状像を図 3.2.2.13 に示す。 これにより形成されたチ ャネル幅は 200nm であった。 ゲートとチャネルの間は絶縁領域の溝によって分離されており、 深さ は 60nm であった。

室温・真空状態においてチャ ネルの両側のゲートから同じ大 きさの電圧を印加したときの I_{DS} $-V_{DS}$ 特性は図 3.2.2.14 のように なり、相互コンダクタンスは 8 μ S、 閾値電圧は 12V の Normallyon 型であった。インプレインゲー トFET はサイドゲート電圧を印加



図3.2.2.13 作製したインプレーンゲートFET(AFM像)

することでチャネルの両側面から広がる空乏層を制御し動作するが、ゲート電圧が 0V であっても 両側からそれぞれ空乏層が 100nm 以下しか広がっていないということが図 3.2.2.13 よりわかる。ま たゲートリーク電流は図 3.2.2.15 のようにゲート電圧が-60V のときにおいても-1pA 以下しかない ことがわかる[2-7]。これは絶縁領域をAFM 陽極酸化で作製した場合に比べ約10万分の1も低減 されており、大幅なゲートリーク電流の低減が達成されたと言える。





リーク電流が低減された理由は図 3.2.2.16 に示す様に、AFM 陽極酸化の場合、ゲートから AFM 陽極酸化領域へのポテンシャルバリアが小さいためにリーク電流が大きくなってしまうのに対 し、酸素プラズマエッチングの場合はゲートとチャネルの間には酸化表面と真空領域があるためポ テンシャルバリアが比較的大きくなりキャリアがチャネルに対して流れにくくなるため、ゲートリーク 電流が大幅に小さくなったものと考えられる。



図3.2.2.16 構造の違いによるゲートリーク電流の比較

また、作製したインプレインゲートFETをもとに2次元モデルでシミュレーションを行ない本実験の 結果の再現を試みた。このとき絶縁領域の誘電率をダイヤモンドの誘電率 Er=5.7、伝導層の厚さ



図3.2.2.17 インプレインゲートFET 二次元シミュレーション (a) シミュレーション上での2 次元モデル チャネルの体積キャリア密度:3×10¹⁷ [cm⁻³] (b) I_{cs} - V_{cs}特性 gm=5 µS

を 100nm とした。 図 3.2.2.17 (a)のように絶縁領域の幅を狭めるなどゲート電圧による変調条件を良 くしてシミュレーションをおこなった結果、 図 3.2.2.17 (b)のような $I_{DS} - V_{DS}$ 特性の結果が得られ、相 互コンダクタンスは 5 μ S であった。この特性は、実際に作製したインプレインゲート FET の $I_{DS} - V_{DS}$ 特性(図 3.2.2.14)にとても近いことから、インプレインゲート FET はチャネルに電界が集中した2次 元的動作をしていることがわかる。

【まとめ】

水素終端ダイヤモンド表面に酸素プラズマエッチングを用いて絶縁領域を作製しインプレインゲート FET を初めて作製した。現状の絶縁層幅よりも狭いより電流制御性が高い条件でシミュレーションを行った結果が現実の特性に近いことから、インプレインゲート FET が 2 次元的な動作をしており、チャネルの両端部での電束密度が高く電圧制御性が高いことがわかった。今後、ゲートリーク電流の低減により FET の動作特性が向上し、これが単正孔トランジスタの極微小伝導領域の制御を可能なものにし、単正孔・単電子デバイスの再現性の向上、ダイヤモンド単正孔トランジスタの 室温動作実現へとつながることが期待される。 3.2.2.4 AFM 電解支援酸化を用いたダイヤモンド単正孔トランジスタの作製

ダイヤモンドの水素終端表面は伝導性を 示し、酸素終端表面は絶縁性を示す。我々 はAFM(原子間力顕微鏡:Atomic force microscope)による電解支援酸化プロセスを 確立しており両表面の作りわけによる伝導性 の制御を可能にした。さらにAFMはナノス ケールの分解能を持つことから、その作成精 度もナノスケールに達している。またAFM 電 界支援酸化により作製された線状の領域は ポテンシャル障壁として働くことがMIM 構造 のデバイスにより明らかになった[2-1]。

図 3.2.2.18 に作製した MIM 構造の AFM



図3.2.2.18 AFM電解支援酸化により作製したMIM 構造 矩形の酸素終端領域の内側と外側にプロー プを設置、その間の電気特性を測定した

像を示す。水素終端表面上に AFM 電界支援酸化により矩形の酸素終端領域が作製されており、 矩形の内側と外側にプローブを落としその間の電気特性を測定した。図 3.2.2.19(a)に示すように MIM 構造の電流-電圧特性は非線形な特性を示した。絶縁薄膜中を流れる電気伝導にはいくつ かの機構があるが、F-N プロットを取ったところ図 3.2.2.19(b)に示すような傾き一定の直線となること から AFM 電界支援酸化により作成された酸素終端領域はトンネル障壁として働き、F-N トンネリン グによって電流が流れることが明らかになっている[2-3]。

AFM 電界支援酸化によるナノスケールの極微細加工技術とインプレイン FET を組み合わせることによりダイヤモンド上に単正孔トランジスタを作製することが可能となり、実際にその動作を確認することに成功した[2-5,2-6]。



(a)電圧-電流特性

(b)F-N プロット



図 3.2.2.20(a)は単正孔トランジスタ Source の等価回路図である。二つのトンネル L 障壁とゲート絶縁領域に囲まれ電気 的に孤立したアイランド領域が存在し Gate ている。図 3.2.2.20(b)は単正孔トラ ンジスタの AFM 像である。ソースとド レインの間に AFM 電解支援酸化に よって2本のトンネル障壁が作製さ Gate insulator れてり、その間に電気的に孤立した Drain アイランド領域が形成されていること (a)等価回路 がわかる。このアイランド領域のサイズ がナノスケールになるとトンネル障壁



を越えてくる電子がアイランドのポテンシャルを大きく変化させるため、ソースードレイン間を流れる 電流は電子の粒子性のために周期的に制限される。これはクーロン振動と言われ、単正孔トランジ スタに特徴的な電気特性である。

図 3.2.2.21 に観測されたダイヤモンド単正孔トランジスタのクーロン振動特性を示す。振動電位 差 Δ V_{GS} は 1.3V であり、各振動が電子 1 つに対応すると伝導性アイランドの容量は 1.2x10⁻¹⁹ F と

なる。しかし、実際のポテンシャル変化は振 動電位差よりも一桁程度低いこと、したがって アイランド容量は1桁上昇し、これに相当する 伝導領域は直径10nmとなる。実際描画した アイランドよりも小さいが、水素終端ダイヤモン ドの表面伝導層はAFMによる酸化領域との 境界付近で空乏化しているため、伝導領域は 描画サイズよりも縮んでいることを考慮すると、 観測された振動は電子(正孔)1個1個の移 動を反映したものと考えてよい。



【まとめ】

単正孔トランジスタは、デバイスの縮小による特性向上を続けてきたシリコン等の半導体デバイスが 直面している物理的限界を越えるものとして期待されている。本研究では AFM 電界支援酸化プロ セスによりナノスケールの極微細加工を行い単正孔トランジスタを作製、Ips-VGs 特性においてクー ロン振動特性を観測することによりダイヤモンド上において世界で初めて単正孔トランジスタの動 作を確認した。 3.2.2.5 ダイヤモンドインプレインゲート FET のヒステリシス特性

水素終端されたダイヤモンド表面はp型の伝道層を持ち、それを利用してインプレイン FET が作 製されている。インプレイン FET は横方向からのゲート電界によって動作し、チャネル部分の伝導 層がゲート電極等で覆われていないという特徴のため、単電子トランジスタ作製の基礎になるなど 応用の幅の広いデバイスである。その単体としての特性もゲート酸化領域をイオンインプランテー ションを用いたプロセスから酸素プラズマによる酸素終端化処理プロセスを採用することによりゲー

トリーク電流の大幅な低減を実現するなど向上している。

インプレイン FET は以上の特徴に加え、現在では その I_{DS}-V_{GS} 特性上においてヒステリシス特性を示すこ とが明らかになっている[2-11]。 図 3.2.2.22 に観測さ れたヒステリシス特性を示す。ゲート電圧を 10V から負 の方向に変化させた時の閾値電圧は 3V であるが、ゲー ト電圧を-30V から正の方向へ変化させた時の閾値電圧 は-16V となっており、閾値電圧が-19V 負の方向にシフ トしていることがわかる。



図3.2.2.22 in-plane-gated FETの I_{B} - V_{B} 特性 明確なヒステリシスが得られ、閾値のシフト

量はおよそ19Vである。

このような特性の変化はキャリアのトラップによるものと 考えており、それは図 3.2.2.22 に示した①~④の4つの 過程に分けて説明される。ゲート電圧を①から負の方向 に加えていくと、それにつれてドレイン電流も増えていく

が、②から③の範囲でドレイン電流の増加が頭打ちになっている。これは、図に示すように、ゲート 酸化領域へのキャリアトラップが起きていると考えられ、これにより閾値電圧が負の方向にシフトす る。続いて、ゲート電圧を③から正の方向に加えていくと、④の範囲まではキャリアはトラップされた ままであるが、④から①の範囲でトラップされていたキャリアがデトラップされる為、閾値電圧は正の 方向にシフトする。 **V_{re}=-100[mV] T=300K**

図 3.2.2.22 のヒステリシス特性は蛍光灯下 の室内において行われた測定時に観測された ものである。測定用のチャンバーを閉じ、光を 遮断した条件下においては図 3.2.2.23 に示 すように閾値のシフト幅が大きく減少した特性 を示すことがわかっている。光遮断下における ヒステリシス特性はキャリアが常に強くトラップさ れた状態にあることを示しておりこのことから光 はトラップされたキャリアを励起し、デトラップ過 程に不可欠なエネルギーを与えていることが 明らかになった。



図3.2.2.23 蛍光灯下、および光遮断条件に おけるin-plane-gated FETのI_{ns}-V_{cs}特性



照射される光のエネルギーに対するヒステリシス特性の依存性は、可視光の範囲において赤・ 緑・青色のLEDをそれぞれ照射する実験において明らかになっている(図 3.2.2.24)。それぞれの光 が持つエネルギーはおよそ 2.0eV、2.4eV、2.6eV である。照射エネルギー2.0eV(赤色 LED)の条件 では光遮断時の特性とよく一致しておりキャリアのデトラップが行われていないことがわかる。照射 エネルギー2.4eV(緑色 LED)、2.6eV(青色 LED)の条件ではヒステリシス特性は蛍光灯下条件にお けるヒステリシス特性に近い特性を示している。これらのことからトラップ準位は 2.0eV より深いところ

に存在しており2.4eV、2.6eV付近 に分布していることが明らかにされた。

図 3.2.2.25 は KFM 測定等によ り我々が提唱しているダイヤモンドの 水素終端、酸素終端表面のエネルギ ーバンド図のモデルである。 フェルミ準位 2.2eV という値は 2.0eV (赤色 LED)ではデトラップが起こらず 2.4eV(緑色 LED)、2.6eV(青色 LED) 照射時にデトラップが起こる、という実 験結果とよく一致しており、このモデ ルを裏付ける結果となっている。



図3.2.2.25 ダイヤモンド水素終端、酸素終端 表面のエネルギーバンド図

【まとめ】

ダイヤモンドインプレイン FET の I_{DS}-V_{GS} 特性においてヒステリシス特性が観測された。ON 状態と OFF 状態の電流値の比は 10 の 5 乗以上あり、不揮発性メモリとしての期待が持たれる。また可視 光に対して敏感に反応することから光センサーとしての応用も考えられ、可視光の LED を用いた 実験によりそのトラップ準位が 2.0eV 以上の深さに分布していることが示唆された。 3.2.3 ダイヤモンドイオンセンサの開発とバイオセンサへの応用

3. 2. 3. 1 電解質ゲートダイヤモンド FET(SGFET: Electrolyte-solution-gate Diamond FET)

酵素等の分子識別素子と、電気化学デバイスとを組み合わせたバイオセンサの開発が近年盛 んになっている。この中で、イオン感応型電界効果トランジスタ(ISFET: Ion Sensitive Field Effect Transistor)は FET 構造にすることにより、従来の半導体プロセスを用いての小型化・集積化が可能 であり、また出力応答検出速度が速い利点がある。これらの特徴を利用して、ISFET が、臨床検査、 工業計測、環境計測用マイクロセンサとして、将来的には、体内埋め込み型センサとして、バイオ チップを利用したセキュリティ産業への展開や、人工臓器への組み込み等が期待されている。

現在主流である Si 系 ISFET の基本構造は、図 3.2.3.1 に示すとおり、MOSFET のゲート部分の 金属がなく、代わりにイオン感応膜と置き換わった構造となっている。電解質溶液とゲート絶縁部 (ここでは SiN)または感応膜を直接接触させ、表面で発生したイオン種に依存する電位変化をドレ イン電流の変化により測定する。このイオン感応膜の性質を変化させることにより、水素イオンだけ でなく、各種イオン、高分子、さらには抗原/抗体等の定量計測が原理的には可能である。

しかし、現在のところ ISFET バイオセンサの実用範囲は極めて限定されている。このセンサ作製 には、複雑な SiMOSFET の素子プロセスが必要となる。ISFET に使用される Si 系 MOSFET では、 その最もデリケートなゲート酸化膜 SiO₂/Si 界面への液体電解質からのイオンの侵入、それに伴う 閾値電圧の大幅な変動が懸念される。そのため、比較的厚い SiN 膜でゲート酸化膜を覆う必要が あり、センシング感度が低下する。また、酵素の絶縁膜上への固定に伴う酵素機能の劣化、密着 強度、固定密度の問題等、酵素や感応膜と適合する表面修飾が問題となる。ISFET バイオセンサ の発展には、「化学的に強く、しかも表面修飾が行いやすい半導体表面」が必要である。

気相合成半導体ダイヤモンド薄膜を用いた電気化学電極は、その広い電位窓や小さいバックグ ラウンド電流、表面化学結合の安定性から生体内における極微量物質の選択的および定量的な 分離検出に非常に有効である。我々のグループでは、この電気化学電極をトランジスタの観点から



図3.2.3.1 S i 系ISFET



図3.2.3.2 電解貨溶液ゲートダイヤモンドモT(SGFET)
捉え直し、広い電位窓内で動作する全く新しいデバイス:電解質ゲートダイヤモンド FET (SGFET: Electrolyte-solution-gate Diamond FET)を開発した[3-1、3-2]。電解質溶液をゲートとする点では、 従来の Si 系 ISFET と同様であるが、ダイヤモンドの広い電位窓内でゲート電圧を走査させる構造 であるため、ダイヤモンド水素終端表面あるいは化学修飾した表面が直接電解質溶液と接触する 点が異なる(図 3.2.3.2)。これにより、高い検出感度が期待され、また従来型の ISFET より単純化さ れている。p型半導体領域としては、ダイヤモンドの水素終端表面伝導層を利用している。このた め、ソース・ドレインを意図的に形成する必要がない。この構造では、ダイヤモンド薄膜を用いた SGFET は Si 系 ISFET と比較して安価に作製できると考えられる[3-7]。

ダイヤモンド SGFET の作製プロセスを図 3.2.3.3 に示す。まず、マイクロ波プラズマ CVD を利用

し、多結晶ダイヤモンドを Si 基板上に合成 する。CVD 法によって得られたダイヤモンド は as-grown にて水素化されている。次に、メ タルマスクを用いて金を蒸着しソース・ドレイ ン電極を作製する(図 3.2.3.3 (a))。Si マスク でチャネル部を覆い、Ar⁺イオンを打ち込む ことで絶縁領域を作製しチャネル領域を形 成する(図 3.2.3.3 (b))。最後に、ソース・ドレ イン電極に導線を配線し(図 3.2.3.3 (c))、電 極への電解質水溶液の影響を遮断するた めに電極をエポキシ系樹脂で覆う(図 3.2.3.3 (d))。チャネル長 0.5mm、チャネル幅 8mm と し、ゲート電極には Ag/AgCl 参照電極を用 いた。



図3.2.3.3 ダイヤモンドSGFETの作製プロセス

まず、図 3.2.3.4 に H₂SO₄ (pH1)、KOH (pH13)水溶液中で動作させた SGFET のドレイン電流-ドレイン電圧(I_{ds}-V_{ds})特性を示す。ゲート電圧(V_{gs})は 0 V から-0.8 V と、ダイヤモンドの電位窓内で 走査させた。図のように強酸・強塩基環境下においても FET は完全にピンチオフした良好な特性 を示しており、広い pH 範囲内で安定性に優れた FET 動作が可能であることがわかる。図 3.2.3.5 には KOH(pH8)水溶液中でのサブスレッショルド領域(V_{ds} = -0.1 V)でのドレイン電流-ゲート電圧 (I_{ds}-V_{gs})特性を示す。オン・オフ比はおよそ 10⁴ であった。表面が起伏の激しい多結晶のダイヤモン ドで良好な特性が得られた理由の一つとして、電解質水溶液が起伏のあるダイヤモンドチャネル 表面を完全に覆うことでソース・ドレイン間のリークパスを完全に遮断していることが考えられる。

立体構造をとる sp3 結合の炭素表面は、Si 系や他の無機物質とくらべ、表面修飾さらに生体分子の固定に有利である。このため図3.2.3.2の模式図に示すように、FETのチャネル表面に、ある種の酵素の直接固定により、基質の検知が可能であるダイヤモンド FET 型イオンセンサ・バイオセンサの作製が可能であると考えられる。



図3.2.3.4 (a)H_SO4(pH1): (b)KOH(pH13)水溶液中でSGFETのドレイン電流-ドレイン電圧特性



図3.2.3.5 KOH(pH8)水溶液中でのサブスレッショルド領域(V_{ds} = -0.1 [V])でのドレイン電流 - ゲート電圧特性

【まとめ】

ダイヤモンドの物理的・化学的安定性、生体適合性を利用した電解質ゲートダイヤモンド FET (SGFET)の作製に成功した。作製した FET は強酸・強塩基の電解質溶液中で完全にピンチオフした良好な FET 特性、高いオン・オフ比を示すことが確認された。大面積が可能な多結晶ダイヤモンド薄膜を利用していること、Si 系 ISFET よりも単純な素子構造であること、ゲート部に酸化膜を使用していないことから、安価なセンサデバイスかつ高感度測定が必要なセンサデバイスに向いた素子であるといえる。

3.2.3.2 水素終端ダイヤモンドのハロゲンイオン感応性

我々は水素終端ダイヤモンドの表面伝導層を利用し溶液中で動作する電解質ゲート FET(SGFET)を作製してきた。この FET が種々のイオンに対しどのような依存性を持つか調査する ことは、今後の化学センサとしての応用を考えた場合に必要不可欠なものである。本項では、ハロ ゲンイオンについての影響を調査し、水素終端ダイヤモンド表面とハロゲンイオンとの関係につい て報告する。

各溶液で FET 特性を測定した結果から、閾値電圧を読み取りまとめた値を図 3.2.3.6 に示す。 I_{ds} - V_{gs} 特性(V_{ds} = -0.1 V のとき)を測定し、 I_{ds} = -1 μ A のときのゲート電圧の値を閾値電圧とした。評

価対象の電解質水溶液として KCl 水溶 液、NaCl 水溶液、KBr 水溶液、KI 水溶 液を用いた。水素終端表面では pH1-13 の範囲内で同一のしきい値電圧を示し、 水素イオンの感応性がない[3-1]。また、 ナトリウム、カリウム等の正イオンの感応 性はない [3-1]ため、上記の溶液による 評価で純粋にハロゲンイオンの影響を 測定できる。

図 3.2.3.6 よりハロゲンイオンを含む水 溶液中で閾値電圧は濃度に対して依存 性を示し、10⁻¹~10⁻⁶M と広い濃度範囲 での感応性が示された[3-2][3-7]。KCl、 NaCl、KBr 水溶液中では濃度の指数と



図3.2.3.6 ハロゲンイオン濃度とダイヤモンド SGFETの閾値電圧との関係(V_{ds} = -0.1 [V])



図3.2.3.7 水素終端ダイヤモンド表面のハロゲンイオン感応性メカニズムモデル

閾値電圧は直線的に変化しその傾きは約 30mV/decade でほぼ等しくなる。また、KI 溶液中では濃度範囲 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ M で他の 2 つの溶液中よりも傾きが大きくなり、高感応性を示した[3-3]。これは図のデバイス 1 ~3 において同じ傾向を示し、再現性が良い。

この現象のメカニズムはいくつかの要因がある。図 3.2.3.7 のように炭素と水素の電気陰性度の違い(炭素:2.5、水素:2.1)により、表面側の水素が正に帯電している。そのため、負に帯電している ハロゲンイオンは容易に表面に近づき、この影響により表面のエネルギーバンドが上方にシフトする。このため、ホール濃度が増大し、閾値電圧が正の方向へシフトする結果となる。

また、ハロゲンイオンは元来特異吸着を起こしやすい物質である。表 3.2.3.1 に金属電極とハロゲンイオンの吸着前後の自由エネルギー変化を示す(J.O.M.Bockris *et al.*, Modern Electrochem, Vol.2 743)。表から読み取れるように、ヨウ素イオンは特に吸着しやすい物質である。このため、ヨウ素イオンが水素終端ダイヤモンド表面に特異吸着しやすいと想定され、ヨウ素イオンが塩素イオン・臭素イオンよりも感応度が高いことが説明できる。

吸着後のエネルギー変化量
+21.7
-8.9
-11.4
-13.1

表3.2.3.1 特異吸着前後の自由エネルギー変化

【まとめ】

作製した SGFET を用いてハロゲンイオンを含む溶液中で FET の閾値電圧を測定した。そして、 その閾値電圧はハロゲンイオンの濃度上昇によって正の方向へ変化することが確認された。これ は水素終端ダイヤモンドがハロゲンイオンに感応性を持つことを示唆しており、その感応度は塩素 イオン、臭素イオンよりもヨウ素イオンのほうが大きい。そのメカニズムは表面が正に帯電しているこ とと、ハロゲンイオンの特異吸着から説明される。このセンサはダイヤモンド水素終端表面自体が 感応性(選択性)をもつので、ハロゲンイオンセンシングで問題となっていた感応膜の劣化がない。 塩素イオンの検出については特に生体の塩素イオンチャネル異常が引き起こす嚢胞性繊維症 (cystic fibrosis)患者における塩素イオン濃度のモニタリングなど医療用バイオセンシングへの応用 も考えられる。 3.2.3.3 ダイヤモンド化学修飾表面評価

ダイヤモンドは表面の終端原子を変化させることが比較的容易であり、それによって全く性質の 異なる表面を作り出すことが可能である。特にアミノ基による終端技術の確立は生体分子固定に必 要不可欠である。本研究では、水素終端多結晶ダイヤモンド表面に対して、UV 照射によるオゾン 処理、アミノ化を行い、それぞれ XPS、ホール測定による評価を行った。

アミノ化、オゾン処理はそれ ぞれアンモニア、オゾン雰囲気 中で基板に UV ランプ(波長: 184.9nm, 253.7nm)を照射して 行った(図 3.2.3.8)。アミノ化、オ ゾン処理 30 分後の基板に対す る XPS 測定の結果を図 3.2.3.9 (a)、(b)にそれぞれ示す。図 3.2.3.9 (a)より、アミノ化基板に おいて 399.2eV 付近にN_{1s}に起 因するピークが、また 532.0eV



付近に O_{1s}に起因するピークが観測された。また、図 3.2.3.9 (b)より、オゾン処理基板においては鋭い O_{1s}ピークが観測された。次に、XPS の結果から定量化を行った。UV 照射時間と吸着原子の被 覆率との関係を図 3.2.3.10 に示す。また、各基板に対してホール測定を行った。UV 照射時間とシ ート抵抗との関係を図 3.2.3.11 に示す。なお、被覆率の計算には、式 3.2.3.1 を用いた。



図3.2.3.9 各種ダイヤモンド基板に対するXPS結果

(a)アミノ化30分後

(b)オゾン処理30分後

ここで、添字のAは吸着原子、Cは炭素をそれぞれ表している。また、 I_i はピーク強度、 k_i は装置に 付属する相対感度係数、 $A_i=1-\exp(d\lambda_i sin \varphi)(d:$ 吸着原子直径、 $\lambda_i:$ 平均自由行程、 $\varphi:$ 光電子取出 角度)で表され る値である。図 3.2.3.10 (a)より、酸素、 窒素の被覆率ともに UV 照射時間の増加 に伴って増加している ことが分かる。窒素の 被覆率が増加するの はアミノ基が増加する ためであり、酸素の被 覆率が増加するのは、 酸素化によって表面 が徐々に親水性となる ことによる表面吸着水 の増加に起因するもの と思われる。また図 3.2.3.11 (a)より、シート 抵抗も UV 照射時間の 増加に伴い増加してい ることが分かる。これは、 水素終端部分がアミノ 基に置換されることによ り、表面の絶縁部分が 増加するためと思われ る。オゾン処理した基 板についても同様に図



3.2.3.10 (b)、図 3.2.3.11 (b)より、酸素の被覆率およびシート抵抗が UV 照射時間の増加に伴い増加していることが分かる[3-8]。シート抵抗の高抵抗化は酸素終端部分の増加に伴う絶縁化が原因と思われる。

【まとめ】

UV照射によって水素終端ダイヤモンド表面をアミノ化、オゾン処理し、部分的にアミノ終端、酸素 終端となった表面に対して XPS、ホール測定による分析を行った。これらの表面を用いた SGFET に関する報告は次項に記述する。 我々はこれまで、水素終端ダイヤモンドの持つ p型表面伝導層を用いた電解質溶液ゲート FET(SGFET)を作製し、その安定な動作に成功 している。本研究では、水素終端、部分的アミノ 終端、部分的酸素終端ダイヤモンド表面に関し てそれぞれ pH 依存性を評価した。

まず、水素終端表面について報告する。水素 終端表面は炭素と水素の電気陰性度の大小関 係から、表面が正に帯電している。このことから、 溶液中のプロトンは静電斥力によりダイヤモンド 表面に近づくことができないと考えられる。KOH、 H₂SO₄、緩衝溶液中で pH の値を1から13まで 変化させて SGFET の閾値電圧を測定した結果を図 3.2.3.12に示す。これより、閾値電圧が pH に依存して いないことが分かる。

次に、水素終端表面をUV照射により部分的にアミノ化した表面について報告する。緩衝溶液中 (pH=2~12)で部分的にアミノ終端となったSGFET(UV 照射時間:30分)の閾値電圧を測定した結果を図 3.2.3.13に示す。これより、pHが高くなるほどSGFET の閾値電圧は正の方向にシフトしていることが分かる。 部分的アミノ終端表面のpH感応性は、プロトンの濃 度とホール濃度の関係で説明できる。表面のアミノ基 NH₂はプロトンと結合してNH₃⁺になり、その正電荷に

よる斥力によって近傍のホールは減 少する。pH が高くなるほど溶液中の プロトンが減少するのでこの影響は 小さくなり、近傍のホールが増加し電 流が流れやすくなり、閾値電圧は正 の方向にシフトすると考えられる。こ の様子を図 3.2.3.14 に示した。





図3.2.3.14部分的アミノ終端表面のH依存性メカニズム



閾値電圧シフト存性

最後に、水素終端表面をUV照射により部分的に 酸素終端にした表面について報告する。緩衝溶液 中(pH=5~12)で部分的に酸素終端となった SGFET の閾値電圧を測定した結果を図 3.2.3.15 に示す。こ れより、pH が高くなるほど SGFET の閾値電圧は負 の方向にシフトしていることが分かる。部分的酸素終 端表面の pH 依存性は、フェルミレベルと pH 変化に よる溶液中の電子のポテンシャルとの関係で説明で きる。pH が上昇するにつれ溶液側の電子のポテン シャルが高くなると、溶液からダイヤモンドへの電子 の流入に伴い表面が酸化されていくため、電流が流 れなくなると考えられる。その様子を図 3.2.3.16 に示 す。水素終端部分が酸素終端となる過程で放出す る電子によって近傍のホールが打ち消され、伝導性

が減少すると考えられる。このような反応機構のため、この反応は不可逆反応であり、pH の値を低くしても閾値電圧は正の方向にはシフトしない。



図3.2.3.16 部分的酸素終端表面の酸素化メカニズム

【まとめ】

SGFET を利用してダイヤモンド表面の pH 依存性を評価した。その結果、水素終端表面には pH 依存性がないことを確認した。また、部分的にアミノ化した表面はpH が高くなるほど、表面の NH₃⁺ による静電斥力が緩和され、電流が流れやすくなることを確認した。最後に、部分的に酸素終端と なった表面はpH が高くなるほど表面の酸化が進み、それによって電流が流れなくなることを確認した。酵素などの生体分子を固定したバイオセンサの実現のためには、pH センシングが不可欠であ り、その意味で特にアミノ化表面の pH 依存性は非常に重要な役割を果たす。

3.2.3.5 電解質溶液ゲート FET のチャネル微細化による高感度・高機能化

本研究では、従来のメタルマスクを用いて素子分離し、エポキシ樹脂による防水をする電解質溶 液ゲート FET の作製プロセスでは不可能であったデバイスの微細化をするために、マスクアライナ ーを用いたフォトリソグラフィー技術によるデバイスの作製プロセスを考案した。このプロセスを用い、 多結晶ダイヤモンド基板を使用した電解質溶液ゲート FET のゲート長を最小で 5µm まで微細化し、 高感度のデバイスを作製する事に成功した。デバイスを微細化することにより、高感度になるため、 より詳しい解析をすることが出来る。図 3.2.3.17 に作製した FET の構造図を示す。使用した多結晶 ダイヤモンド基板は表面研磨した 5×5mm で、grain size は 100µm、移動度 40cm²/V_S、シート抵抗 6 kΩ/□である。ソースとドレイン電極の防水処理に、従来のエポキシ樹脂を使用するのではなく、厚膜 フォトレジストを用いている。



図3.2.3.17 平坦化多結晶ダイヤモンド基板を用いた微細SGFETの構造概念図

従来のデバイス(ゲート長 500µm)と今回作製したデバイス(ゲート長 5µm)の超純水中での特性 を図 3.2.3.18、図 3.2.3.19 に示す。





図3.2.3.19 ゲート長5μmデバイスの静特性

微細化したデバイスの相互コンダクタンス(g_m)の値は9.5mS/mmで、従来のデバイスの60 μ S/mm に比べ約 160 倍の値となり、遥かに高感度なセンシングが可能となった。また、図 3.2.3.20 には表 面研磨されていないダイヤモンド基板を用いたゲート長 5 μ m のデバイスの V_{ds}-I_{ds}特性を示す。図 3.2.3.19、図 3.2.3.20 より、ダイヤモンド表面のグレインサイズが大きい平坦な基板を用いる事により デバイス特性が向上する事が分かる。図 3.2.3.19 の特性のデバイスの1M~10⁻³M の各 KCl 溶液 中における閾値電圧特性を図 3.2.3.21 に示す。図 3.2.3.21 を見て分かるように、塩素イオン(Cl⁻) に対する感応性が得られた。この時の閾値電圧の変化は約40mV/dec であった。

更に、このデバイスをアンモニア雰囲気中において30分間UV露光し、ゲート表面の水素終端を 部分的にアミノ終端化した。この時、ダイヤモンド表面におけるアミノ基の被覆率は約 0.017ML で あり、アミノ終端処理後も図 3.2.3.22 に示すように正常なデバイス動作をした。また、pH4~pH10の 緩衝溶液中において閾値電圧を測定したところ、図 3.2.3.23 に示すように感応性を示した。この時 の閾値電圧の変化は 40mV/pHと、非常に高い値を得た。



図3.2.3.20 表面研磨されていないダイ ヤモンド基板を用いたゲート長5µmのデ バイスの静特性



Pione de la construction M(mol/)

図3.2.3.21 塩素イオン感応性



【まとめ】

フォトリソグラフィー技術を用いたプロセスにより微細化したデバイスにおいても微細化以前と同様に、Cl⁻イオンに対する感応性・ダイヤモンド表面を部分的にアミノ終端化した時の pH に対する 感応性を持つことが分かり、デバイス表面への生体分子等の固定が可能であると考えられる。これ により、現在まで困難であったゲート表面における DNA のハイブリダイゼーションによる微量な電 荷の変化などを敏感に検知する高感度バイオセンサの開発や、センサの集積化に大いに有効で あると考えられる。 3.2.3.6 ダイヤモンド SGFET を利用したバイオセンサ応用

水素終端ダイヤモンド表面を部分的にアミノ化することで、pH に依存性をもつダイヤモンド SGFET の開発に成功している。この素子を利用した、バイオセンサ応用として尿素検出センサ、グ ルコース検出センサの開発に成功した。

抗原抗体反応を利用したバイオ センサの実現には、検出する基質 を効果的に検出できる酵素の固定 化方法が重要となってくる。図 3.2.3.24に作製したSGFETのチャ ネル部分に処理した酵素固定の 模式図と基質検出のメカニズムを 示す。まずダイヤモンドSGFETの チャネル表面をアンモニア雰囲気 中でUV照射することにより表面に アミノ基(-NH₂)を形成し、pHに依 存性を持つ表面を作製する。この アミノ基を利用し、酵素固定方法と して架橋法の一つであるグルタル



図3.2.3.24 酵素固定の模式図と基質検出のメカニズム

アルデヒド処理を施し、最後に酵素を固定する。

ときのFETの閾値電圧を示す。 図による

と、10⁻⁶から 10⁻¹ M の広範囲の濃度で、 尿素濃度が上昇するにつれ、閾値電圧

まず、尿素検出のメカニズムを式(3.2.3.2)に示す。



尿素濃度 [M]

図3.2.3.25 尿素濃度とダイヤモンドSGFETの閾値電圧の関係

は正の方向にシフトした。感度は最大で 30mV/decade と高感度検出が可能である。これは、アミノ 化処理したダイヤモンド表面の pH 感応性に従い、尿素濃度が上昇するほど反応により取り込まれ るプロトンの量が増加し、図 3.2.3.13 のように溶液中の pH が低下して電流が流れやすくなるためで ある[3-6]。

グルコースセンサについても尿素センサと同様に図 3.2.3.24 のように特異的な酵素であるグルコ ースオキシダーゼをグルタルアルデヒド処理したダイヤモンド表面に固定する。また、メカニズムを 式(3.2.3.3)、(3.2.3.4)に示す。

グルコースオキシダーゼ (GOD)

$$\beta$$
 -D- Glucose + O₂+ H₂O → gluconic acid + H₂O₂ (3.2.3.3)

gluconic acid
$$\leftarrow \rightarrow$$
 gluconate + H⁺ (3.2.3.4)

グルコース溶液中において、グルコ ースはグルコースオキシダーゼの触媒 作用によって酸化され、水素イオンが 発生する。この水素イオンによる pH 変 化を、部分的にアミノ化したダイヤモン ド表面で検出する。

図 3.2.3.26 にグルコース濃度を変化 させたときのゲート閾値電圧特性を示 す。図から、10⁻⁶から10⁻¹ Mの濃度範囲 で濃度が上昇するにつれ、閾値電圧は 20mV/decade と大きく負の方向にシフト した。グルコース濃度が上昇するほど 発生する水素イオンの量が増加し、溶 液中のpHが低下して電流が流れにくく なるためである。



図3.2.3.26 グルコース濃度とダイヤモンドSGFETの閾 値電圧の関係

【まとめ】

ダイヤモンド FET 型尿素センサ、グルコースセンサの開発に成功した。作製したダイヤモンド SGFETは10⁻⁶から10⁻¹Mの広範囲の濃度における基質検出が可能かつ高感度応答が得られるこ とが確認された。我々はゲート長 2µm の微細ダイヤモンド SGFET の実現に成功している(3.2.3.5 節)ため、本研究と融合させ、ダイヤモンドの生体適合性を生かした in vivo 測定への応用が実現可 能であると考えられる。 3. 2. 3. 7 ダイヤモンド表面化学修飾および DNA 固定による機能化

ダイヤモンドを用いて複合機能を集積化した電位・電荷検出型ダイヤモンド生体分子認識素子 を実現する為には、まず各種生体分子による修飾表面をダイヤモンド上の微小領域に選択的に作

製する技術が必要となる。ダイヤモンドは 表面を水素・酸素・フッ素・アミノ基によっ て終端することによって導電性/絶縁性、 陽性/負性帯電、疎水/親水/超撥水表面等 といった作り分けが可能となる(図 3.2.3.27)。特にアミノ基による終端技術の 確立は生体分子固定に必要不可欠である。 本研究では、シランカップリング剤を用い てダイヤモンド上にアミノ基を形成し、これ を加工することによって表面終端のマイク ロパターニングを行った。



まず、マイクロパターニングは水素終端多結晶ダイヤモンドおよび単結晶ダイヤモンド上にて行った。多結晶ダイヤモンドはマイクロ波プラズマ化学気相合成法 CVD を利用し Si 基板上に合成した。CVD 法によって得られたダイヤモンドは as-grown にて水素化されている。基板サイズは 10mm 角以上であり、結晶粒界は 5-20µm である。単結晶ダイヤモンドは高圧合成 Ib(111)ダイヤモンドを 水素ガスプラズマに暴露することによって、水素終端平坦ダイヤモンド表面を得た。

アミノ終端構造を得るために、アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)を用いて表面のアミノ化 を行った。APTES は基板表面のヒドロキシル(OH)基に特異的に化学結合することが知られている。 ダイヤモンド表面にOH基を形成するため、まずUV照射オゾン処理を施し、次に表面の活性化処 理を行った後に APTES 処理を行った。APTES 処理を行った基板の XPS 測定結果を図 3.2.3.28 に示す。285.0eV において非常に鋭いC1sピークが観測され、また、399.2eV にはN1s に起因する ピークが見らた。さらに酸素化および表面吸着水に起因する O1s ピークが見られている。また APTES に含まれる Si に起因するピークが同時に得られている。N1s および C1s のピークから求め

られる APTES の表面被覆量は 5-9 x 10¹⁴ cm⁻²程度であると求められる。これは Yang ら によってダイヤモンド表面へ UV 処理を用い て 固定された trifluoroacetamide-protected 10-aminodec-1-ene (TFAAD)と同レベルの固 定化密度である。図 3.2.3.29 は APTES 処理 した基板に 30-200℃の加熱処理を逐次行い、XPS 基板から求めた N1s に対する C1s の比 を求めたグラフである。この試験において



図3.2.3.28 APTES処理したダイヤモンド基板の XPS測定結果

200℃までの加熱において N1s ピークの減少が見られておらず、表面の APTES-ダイヤモンド結合 が安定な共有結合を有していることが 示唆される。

また、生体分子の吸着を抑えるため に C₃F₈ プラズマ処理を行いフッ素終端 表面を形成した。この表面の XPS 測定 を行ったところ、F_{1S}に起因するピークが 686.1eV 付近に得られた。また、主とな る C₁sピークに対して高エネルギー側に C-F、C-F₂、C-F₃ 各種結合によるケミカ ルシフトが得られている。C3F8 プラズマ 処理を行った基板は、表面の C-F 結合 を反映して疎水性でかつ疎油性表面 (超撥水性)となっており、吸着水などの図3.2.3.29 APTES処理したダイヤモンド基板のXPS測定結果 コンタミネーションによる O₁s ピークは見





られていない。F1s および C1s から求められるフッ素被覆率は概算で 1.5-2.0ML 程度であるが、こ れは表面に C-F3 や C-F2などの官能基が存在しているためであると考えられる。また、Si 基板上へ 形成した(111)リッチな多結晶ダイヤモンドを用いているため、光電子の取り出し角度が実質的に浅 くなっていると考えられ、高精度の被覆率計算には表面形状の影響を考慮する必要がある。

また、アミノ基で終端されたダイヤモンドへプローブオリゴヌクレオチドを固定化し、さらに蛍光標 識ラベルした DNA をハイブリダイズさせる実験を行った。まず、水素終端ダイヤモンド基板上へ UV オゾン処理を1時間程度行い、酸素終端表面を形成し活性化処理を行ってOH 基を高密度に 形成した。ここに光露光法を用いて 5-20μm の金マスクをドット状にパターニングし、これをマスクと して C₄F₈プラズマ処理を行いフッ素終端表面を得る。プラズマ処理後に KI による金マスクのエッ チングを行い、フッ素終端表面領域中にドット状の OH 終端領域が形成される。さらに、この OH 終 端領域に対して APTES 処理を行いアミノ基修飾領域を形成する。ここで、プローブオリゴヌクレオ チドを固定化するために架橋剤となるグルタルアルデヒドを固定する処理を行う。次に、ターゲット オリゴヌクレオチドと相補的および非相補的なプローブオリゴヌクレオチド(20塩基対)をグルタルア ルデヒドに共有結合させる。ここに Cy5 標識したターゲット DNA をハイブリダイズ処理し蛍光顕微 鏡にて観察した。図 3.2.3.30 は DNA の APTES およびグルタルアルデヒドを用いた固定化手法お よびハイブリダイズの概略図である。各種表面処理および DNA 固定は接触角測定を行うことにより 確認され、水素終端時に 91 度であった接触角が、酸素終端後、APTES 処理後、DNA 固定後に はそれぞれ 53.6 度、63.6 度、38.3 度の接触角を有していた。DNA 固定後の接触角は Si やガラス 表面に表面修飾処理を施して形成された DNA 固定基板とほぼ同様の値となっている。

プローブオリゴヌクレオチドと相補的なターゲットオリゴヌクレオチドをハイブリダイズさせた多結 晶および単結晶ダイヤモンド基板表面の蛍光顕微鏡像は図 3.2.3.31 のように得られた。相補的な ターゲットオリゴヌクレオチドによる蛍光 像では修飾・固定領域に明らかな蛍光 差像が得られており、非相補的なオリゴ ヌクレオチドによるハイブリダイズ処理を 行った基板では修飾差による蛍光差が 小さい、もしくは確認できなかった。修飾 領域サイズの変化も観測されており、ダ イヤモンド表面への選択的なアミノ基修 飾および DNA 固定が実現したと言える。



多結晶ダイヤモンド上への蛍光像観察 図3.2.3.30 APTESおよびグルタルアルデヒドを用いた では、結晶粒界に依存するコンタミネー DNAによる表面修飾法

ションが見られ、比較的高いバックグラウンドが得られた。これに対して、単結晶ダイヤモンド上の 蛍光顕微鏡像ではバックグラウンド蛍光および非相補的なオリゴヌクレオチド処理部での蛍光は見 られず、物理吸着が十分に抑えられていると考えられる[3-5]。



図3.2.3.31 マイクロパターニングを行ったダイヤモンド基板の蛍光顕微鏡像 (a)相補的および(b)非相補的ターゲットDNA処理した多結晶ダイヤモンド基板。(c)相補的および(d)非相補的タ ーゲットDNA処理した単結晶ダイヤモンド基板

【まとめ】

シランカップリング剤を用いた表面修飾処理によって、単結晶および多結晶ダイヤモンド表面に アミノ基を形成することが可能であることが分かった。単結晶ダイヤモンド上では表面の高い平坦 性を反映して、生体分子の非化学結合的吸着が抑えられることが分かった。これまでに、我々はナ ノスケールダイヤモンド FET や電解質溶液中で動作する FET を実現しているため、本研究による 表面修飾技術を融合させることにより電位・電荷認識型ナノスケール生体分子認識デバイスの実 現が期待される。 3.2.3.8 ダイヤモンド表面修飾による生体分子認識デバイスへの応用に向けて

ダイヤモンド表面における終端原子を制御することで、結果としてDNAの吸着・固定を制御する 事が可能になる。これを確認するために単結晶水素終端ダイヤモンド表面を、原子間力顕微鏡 (AFM)を用いて局所的に酸化し、そのダイヤモンド表面に鎖長約 2kbpsのファージ DNA を含ん だ溶液(33~133µg/ml)を滴下して超音波洗浄を行った後、ノンコンタクト AFM を用いて形状像を 確認したところ、水素終端ダイヤモンド上ではネットワークを形成するほど高密度に DNA が吸着し ていたが、酸素終端ダイヤモンド上ではDNAネットワークは確認されなかった(図3.2.3.32)。これら の吸着の差は、ダイヤモンド表面のチャージの違いによるものだと考えられる。水素終端ダイヤモ ンド表面は、炭素原子と水素原子の電気陰性度の違い(C=2.5, H=2.1)から電気双極子が形成さ れ、結果的に正のチャージを持つと考えられるが、酸素終端ダイヤモンドでは酸素の電気陰性度 が3.5 であるため表面チャージは局所的に負になると考えられる。一方 DNA は一般的に側鎖のデ

オキシリボースにリン 酸基が存在し、これ がPO4-のイオンの状 態で負の電荷を有 すると言われており、 500 nm Oxydized diamond 結果として図 1.8 [nm] 3.2.3.32 にみられる ように正の表面チャ Hydrogenated diamond ージを持つ水素終 1 µm 端ダイヤモンドに、よ [nm] 4.5 り高密度に電気的に 0 500 nm 吸着したと考えられ 2.6 [nm]

る。[3-4]

次に、単結晶水

図3.2.3.32 DFMによるダイヤモンド表面上のDNAの観察

素終端ダイヤモンドにマイクロ波プラズマ CVD 装置を用いてアミノ化を行った。窒素ガスと水素ガ スを1:2 の割合とし、マイクロ波出力 300W、チャンバー内圧 80Torr の条件でダイヤモンド基板を 窒素/水素混合ガスプラズマに 30 分間暴露した。アミノ化は N1s のピークとして XPS 測定により確 認を行っている。またこのアミノ化ダイヤモンド上に、鎖長 21bps のオリゴヌクレオチドをグルタルア ルデヒド(GA)を架橋剤として固定した。このオリゴヌクレオチドの固定前後でのアミノ化ダイヤモン ドの表面ポテンシャルを KFM(Kelvin Force Microscopy)を用いて観測した(図 3.2.3.33)。その結果、 オリゴ固定前のアミノ終端ダイヤモンドが、参照電位となる金電極の電位より約 20mV 高かったのに 対し、オリゴ固定後では金電極の電位と同程度まで減少した。この金電極は接地されており、グラ ンド電位として考えることが出来る。結果として、DNA のリン酸基が持つ負の電荷がアミノ終端ダイ ヤモンド上に固定された事により、アミノ基のプロトン化による NH₃⁺の持つ正の電荷により減少した ためと考えられる。但しこの実験ではダイヤモンド上に蒸着された金を剥離するのを防ぐため、オリ ゴヌクレオチド固定後に超音波洗浄を行わず、オリゴヌクレオチドがダイヤモンド表面上に物理吸 着している可能性もある。



図3.2.3.33 オリゴヌクレオチド吸着前後のダイヤモンド表面ポテンシャル

次にアミノ化のためにアミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)を用い、グルタルアルデヒドを架 橋剤として2本鎖 DNA を固定した。この過程の各段階における表面ポテンシャルを、KFM を用い て観測した結果を図 3.2.3.34 に示す。始めに水素終端ダイヤモンド表面にドット状に UV オゾン処 理を1時間行うことで局所的に酸素終端された表面を得る。先に述べた AFM 電界支援酸化法に よる酸化と同様に、UV オゾン処理によって得られた酸素終端表面は、酸素の電気陰性度(3.5)が 炭素(2.5)よりも大きいため、負の表面ポテンシャルを有するのに対し、水素終端ダイヤモンド表面 は正の表面ポテンシャルを有するため、図 3.2.3.34 (a)のようにドット状の酸素終端の方が電位は低 く観測された。その後、この酸素終端表面に活性化処理を施す事で高密度にヒドロキシル基 (OH)を形成させ、APTES を固定することによりドット状のアミノ終端ダイヤモンド表面を得た(図 3.2.3.34 (b))。この実験により、大気中では APTES 分子中のアミノ基が、電気陰性度の相違によっ て形成された水素終端ダイヤモンド表面の電気双極子による電荷よりも大きな正の電荷(NH3+イオ ン)として存在する事が確認された。なおこの APTES 処理はダイヤモンド基板全体で行っているの で、UV オゾン処理されたドット状の領域に、選択的に APTES 分子が固定できた事も確認できた。 その後、GA を架橋剤として一本鎖オリゴヌクレオチドを固定し、ターゲット DNA をハイブリダイズさ せて 2 本鎖 DNA をダイヤモンド基板上に固定した。なお物理吸着を除去するために超音波洗浄 を5分×2回行った。結果は図3.2.3.34 (c)に示すように、DNA のリン酸イオン(PO4)による負イオン がドット状に選択的に固定され、正の電位を有する水素終端ダイヤモンドに対し、より電位が低く観 測された。



図3.2.3.34 DNA固定化プロセスにおける、ダイヤモンド表面ポテンシャルの変化

【まとめ】

ダイヤモンド表面の終端原子を変化させる事で表面電荷を制御し、ダイヤモンド表面への DNA の吸着密度を制御できる事が可能であると示唆された。また、ダイヤモンド表面のポテンシャル変 化によって、表面吸着原子や DNA の物理吸着・化学結合による固定を判断する事が可能である 事が分かった。これらの実験により、DFM・KFM 等のツールが、ダイヤモンドの電位・電荷検出型 生体分子認識素子のセンシング機構の定量的・定性的分析として有効なものであると分かった。 3.2.3.9 ダイヤモンド SGFET を用いた DNA センサ

高度高齢化社会を迎え、また環境調和型社会への転換が迫られていることから、タンパク質や DNAなどのバイオ素材の新たな可能性を引き出すことに大きな期待が寄せられている。DNAは遺 伝情報を伝える高分子である。したがって DNA からなる遺伝子は生物の様々な情報を担っている ため、特定の遺伝子を検出することにより生物種の同定や異常の検出を行う上で決定的手段とな り得る。生物種や遺伝病等に特異的な遺伝子の同定や検出を行う場合、PCR(Polymerase Chain Reaction)法により対象となる DNA 断片を数百万倍に増幅し、光学的に検出する方法が一般的で ある。また、特定の配列を認識・検出するために電気化学的 DNA センサ、蛍光物質で修飾された プローブが標的 DNA と相補鎖を形成しエキシマーとなることを利用して、蛍光スペクトルが大きく シフトし、特定の DNA を検出するエキシマー形成蛍光 DNA センサや水溶液中のターゲット DNA とのハイブリダイゼーションを振動数の変化から重量として定量できる水晶振動子を用いる遺伝子 センサ等が開発されている。しかし、それらの DNA 検出方法は大きな装置が必要で微細化が不可 能であり、またリアルタイム測定ができない。本項では我々が開発したダイヤモンド SGFET 特長を 生かして DNA センサの作製に成功したので報告する。

ゲートチャネル表面に DNA を固定する方法を図 3.2.3.35 に示す。まず、多結晶ダイヤモンドで 作製したダイヤモンド SGFET の水素終端チャネルにアンモニアガス雰囲気で UV オゾン処理を 2 時間行い、アミノ終端表面を形成した(3.2.3.3 項)。次に、DNA を固定するためアミノ終端された基 板上に架橋剤となるアルデヒド処理を行った。その上にターゲットオリゴヌクレオチドと相補的およ び非相補的なプローブオリゴヌクレオチドをグルタルアルデヒドに共有結合させる。蛍光顕微鏡で 検出する時にはターゲットオリゴヌクレオチドに蛍光標識としてラベルが付いているが、今回の実験 には蛍光顕微鏡を使わず、FET の特性変化で分析を行うため蛍光標識ラベルが付いてないター



図3.2.3.35 アミノ終端ダイヤモンド表面上にDNA固定

ゲットオリゴヌクレオチド 21 塩基対を利用した。

DNA 自体は親水性のリン酸(PO4)のため図 3.2.3.35 のようにマイナスチャージを持っている。そのマイナスチャージは1本鎖 DNA より2本鎖 DNA が大きい。水素終端表面の伝導性を用いたダイヤモンド SGFET はp型の表面伝導性を持っているので、チャネルにターゲットオリゴヌクレオチド と相補的なプローブオリゴヌクレオチドを固定している SGFET では、ハイブリダイズした後1本鎖 DNA より2 倍になったチャネルのマイナスチャージによりドレイン電流が増加し閾値電圧の絶対値 は下がる方にシフトする(図 3.2.3.36)。非相補的なプローブオリゴヌクレオチドの場合と似ている現象が見えるが、シフトする絶対値が相補的なプローブオリゴヌクレオチドより小さい。この閾値シフト は多結晶ダイヤモンド表面に物理吸着したプローブオリゴヌクレオチドの影響であると考えられる。

【まとめ】

本研究ではDNAのハイブリダイゼーションをSGFETを用いて検出した。この構造では絶縁膜等 を介さずにダイヤモンド表面に直接 DNA を固定できるので、高感度な DNA 検出が可能であると 考えられる。ダイヤモンド SGFET は微細化が可能であり、作製プロセスがシリコン ISFET より簡便な ので電位・電荷検出型生体分子認識デバイスへの応用が期待される。



図3.2.3.36 1本鎖DNAと2本鎖DNA固定による電解質溶液FET特性

3.2.4 高品質ホモエピタキシャル成長技術

本プロジェクトはダイヤモンドが有する優れた半導体特性を生かした電子デバイスの実現を目指 しているが、そのためには材料そのものであるダイヤモンドが電子デバイス用として使用できる高品 質なものでなければならない。特に、現在のエレクトロニクスの基盤材料となっているシリコン半導 体を考えると、ダイヤモンドが将来電子デバイス用材料として実用化されるためにはシリコン半導体 並の高品質な単結晶ダイヤモンドが合成できることが必要になる。本研究では材料研究の立場か ら本プロジェクトの当面の目標のためと同時に、近い将来のダイヤモンドによる実用電子デバイス の実現に向けて必要になる高品質なダイヤモンド単結晶合成技術に関する研究を展開した。

3.2.4.1 ホモエピタキシャル成長によるダイヤモンド単結晶薄膜の合成

実際の研究では、ステンレス製のマイクロ波プラズマ CVD 法の合成装置を用いて、高温高圧法 で合成された人工ダイヤモンドの上にダイヤモンド薄膜を成長させるホモエピタキシャル成長によ って高品質ダイヤモンド 単結晶薄膜の合成を行った。一般に、原子レベルの平坦性を有し、高品 質な単結晶半導体薄膜を得るにはステップフローによるエピタキシャル成長が必要である。われわ れはメタンと水素の混合ガスを用いるマイクロ波 CVD 法による(001)面の Ib ダイヤモンド基板上へ のホモエピタキシャル成長において、ステップフロー成長が実現する条件を探したところ、合成時 におけるメタンと水素の混合比 (CH₄ /H₂)と、基板の面方位に対するオフ角に強く依存することを見 出した[5-3, 5-9]。

図 3.2.4.1は横軸合成時のメタン濃度(CH₄/H₂の比)、縦軸 (001)面基板のオフ角にしたときの 合成されたダイヤモンド薄膜の表面形態の様子を示したものである。図で、●は異常成長粒子や成 長丘が観測される表面(領域(I): NC)、▲はマクロなステップバンチングが観測される表面、また△



図3.2.4.1 合成時のメタン濃度(CH₄/H₂の比) 縦軸(001)面基板のオフ角に対する 合成されたダイヤモンド薄膜の表面形態の様子

はマクロなステップバンチングと異常成長粒子や成長丘が同時に観測されない表面を示しており、 この領域では主としてステップフロー成長が生じている(領域 (II): NC+B)。■は基板全体に原子 レベルで平坦な表面になったところで、メタン濃度が0.1%以下、オフ角が1.5°以下の領域で観測さ れた(領域(III))。しかし、メタン濃度が0.1%以下でも、オフ角が1.5°以上だと原子レベルで平坦な 表面は得られなかった(□、領域 (IV))。

図 3.2.4.2(a)と(b)は合成に用いた Ib(001)基板と領域(III)に当たるメタン濃度が 0.025%と極端に 少ないメタンと水素の

混合ガスを用いて 42 時間合成で得られた ダイヤモンド薄膜の表 面形態を原子間力顕 微鏡(AFM)で観察し たときの写真(AFM 像)である。これらの AFM 像は 表面の一 部である1µm × 1µm の範囲を、高さの最 高値が 16 nm のスケ



図3.2.4.2 lb(001)基板と領域(III)に当たるメタン濃度が0.025% で42時間の合成で得られたダイヤモンド薄膜の表面形態の AFM像

ールで観察したもので、(a)の基板の場合は、機械的研磨により凹凸が4nm程度で間隔が200nm のうねりが観測される。これに対して、合成後は凹凸が消え、高さが0.5nmのスケールに収まる原 子レベルで平坦な面ができたことを示している。この様なAFM像は4mm×4mmの大きさをもつ 基板の任意のところで得ることができ、基板全体に原子レベルで平坦なホモエピタキシャル成長が 実現されているのがわかった[5-2]。我々は、0.5%以下のメタンの濃度が極端に少ない場合の薄 膜合成を試みたところ、図3.2.4.1に示されるように、0.05%以下の極端にメタンの濃度が少なく、ま た基板に用いるダイヤモンドの面が(001)面からのずれ(オフ角)が約1°以下の場合、非常に平坦 な表面をもつダイヤモンド薄膜が基板全体に渡って合成できることがわかった。

3.2.4.2 原子レベルで平坦な面を有するダイヤモンド薄膜の光学特性

この原子レベルで平坦なダイヤモンド薄膜に電子ビームを照射すると、図 3.2.4.3 に示すように、 ダイヤモンドのエキシトンによる 235 nm の波長を持つ紫外線が室温で観測される。図 3.2.4.3 は、 (I) 原子レベルで平坦性をもつ膜 と(II) ダイヤモンド基板での電子ビームを照射したとき生じる蛍 光(カソード・ルミネッセンススペクトル)を示したものである。 原子レベルで平坦な膜から、235 nm、 242 nm に強いピークが観測され、基板からは観測されなかった。これらのピークは間接遷移型で あるダイヤモンドのエキシトンからの発光(235 nm は TO フォノンを伴ったもので、242 nm はそのフ ォノンのサイドバンド)であると理解されている。 エキシトンとは、価電子帯から励起によって生じ た電子と正孔対が十分に解離せず、クーロン力で 弱く結合して一つの結合体として結晶中を動くこと ができる中性粒子の状態をいい、日本語では励起 子とよばれる。ダイヤモンドの場合、系の誘電率が 他の半導体材料と較べ小さいことにより、エキシトン の束縛エネルギーが大きくなり、室温下でも熱エネ ルギーによる解離が生じず高密度なエキシトンが 存在できることに特長がある。エキシトンは欠陥や 不純物原子などの外因的な性質によるものでなく、 結晶の電子構造に起因したものであり、エキシトン の発光強度は結晶性の良さを反映している。実際、 従来のダイヤモンド CVD 薄膜のカソードルミネッセ ンスでは、転位に関係すると思われているバンド A





と呼ばれるブロードな発光が可視光領域の約 430 nm を中心としたところに観測されているが、上述したステップフロー成長した原子レベルで平坦な薄膜からは、バンド A の発光は観測されず、転位などの欠陥が少ない高品質な結晶になっていることを示している。また、極低メタン濃度で合成した膜ではやはり可視光領域で観測される窒素や空孔による発光スペクトルも観測されなくなり、 欠陥や不純物原子の混入が抑制されることが示唆された。

3.2.4.3 平坦化機構、高品質化機構

上述したように、原子レベルで平坦なダイヤモンド薄膜は欠陥の少ない高品質な結晶であり、半 導体としてはシリコン半導体並のものに近いものが得られてきたことが言える。ここでは、なぜ合成 前の基板表面の機械的研磨による表面形態のラフネスにもかかわらず原子レベルで平坦な表面 が基板全体で実現できたのか、またそれがなぜ高品質につながるかについて考察してみたい。

図3.2.4.1に示した、領域(III)の条件は、低オフ角で極低メタン濃度の領域である。極低メタン濃度の状態は合成に用いるガスの大部分が水素であることから、CVD での合成中における水素プラズマの状態が薄膜成長に大きく影響することは容易に想像できる。実際、成長機構に関する詳細な研究から、極低メタン濃度の合成による原子レベルの平坦化は、合成中のプラズマに存在する水素原子によるダイヤモンドの表面のエッチングが大きな役割をしていることがわかってきた。つまり、(001)面の基板のオフ角が十分小さい(0.15°以下)場合、機械研磨により生じた表面ラフネスの大部分は水素プラズマエッチングにより、かなり短時間(5-20 分程度)に消滅することが基板より平坦になる大きな原因となる。しかし、このエッチング効果だけでは完全な原子レベルで平坦になることはできず、より完全に原子レベルで平坦な面を実現するには、あくまでもステップフローの成長機構が必要で、そのためには水素プラズマエッチングをカバーし、正味の薄膜成長を実現するメタン 濃度の供給が必要であることが言える。ただし、メタン濃度が 1% 程度になるとエッチング速度より 合成速度が大きく上回るためステップフロー成長より島状の3次元成長が支配的になる。よって水素プラズマによるエッチング速度と極低メタン濃度による薄膜成長速度のバランス(正味の成長速度は約5nm/h程度)が重要であると思われる。

また、原子レベルで平坦な膜を合成する上で基板のオフ角が大きく影響するのは、図 3.2.4.4 に 示されるように水素エッチングの効果がオフ角に非常に敏感で、オフ角が大きくなると平坦化過程 が生じなくなることに対応している。この理由としてはいろいろな要素が考えられるが、オフ角の大 きさによって原子ステップの密度が増えるため、ステップ端((001)面と異なる方向)とテラス上((001) 面)でのエッチング速度の違いが顕著に生じるためと解釈して大まかには理解される。

次に、高品質化機構について考えてみたい。前述したように極低メタン濃度を用いたステップフロー成長のとき、欠陥や不純物原子の混入が抑制されることが示唆されるが、ではどうしてそうなるのであろうか? 不純物原子の混入という点については、我々は供給ガスの純度、合成装置の環境を変えているわけでなく、成膜条件として単にメタン濃度を変化させているに過ぎない。このことから、極低メタン濃度を用いること自体に、本質的な不純物原子混入と欠陥発生の抑制機構があることが考えられる。我々はこの考えに沿って、ホウ素原子(B)を意識的にドーピングする鳥メチルボロン(TMB)を用いたドーピングの実験を行った。TMBの量をメタン(CH₄)に対して一定として、全体の合成ガス(H₂+CH₄)に対して CH₄を変化させて合成すると、合成膜に含まれる炭素原子に対するホウ素原子の量(B/C)は CH₄が減少することにより、急激に減少していることが2次イオン質量分析法のデータから確認された。つまり、メタン濃度を減少させ、膜の成長速度が減少するととも

に、ホウ素の膜中への取 り込みが極端に減少し、 実際にホウ素が膜中に 混入され難くなることが わかった。

このダイヤモンドの成 長における不純物原子 の混入の抑止は、成長 速度を極端にゆっくりさ せると空孔等の構造欠 陥が減少して、欠陥と不 純物原子の複合欠陥が 発生しにくくなるとともに、 ダイヤモンドを構成する C-C の共有結合が炭素 原子と他の不純物原子



図3.2.4.4 基板のオフ角に対するエピタキシャル成長と水素プラズマエ ッチングの表面ラフネスの関係:オフ角(Misorientation angle)が1.2 [deg] 以下の場合。成長後もエッチング後も原子レベルで平坦になっている

の結合より非常に強いので、不純物原子の入り込む余地がなくなってしまうためと考えることができる。このことに対応するものとして、天然に純度の高い宝石としてのダイヤモンドが合成されることを

あげることができる。 高温高圧下でゆっくり成長するダイヤモンドにおいても、不純物原子の取り 込みより C-C 結合による成長が促進され、言わば自己組織的に非常に純粋な結晶が形成されて いくものと考えられる。これに対し、同じ共有結合であるSi-Siの強さは、Si原子と他の原子との結合 の強さと比較しその差がまちまちで、Si の単結晶成長においては一般に不純物原子が周りに存在 すると、混合エントロピーの増加につながる不純物原子の取り込みが促進されると考えられる。天 然で宝石と呼ばれるような単結晶の Si が存在しないのはこの理由によると思われる。これは合成 中のプラズマの中に存在する水素原子によるダイヤモンドの表面のエッチング作用とメタンガスか ら分解した炭素原子による合成作用の微妙なバランスによって達成されていることがその後の研究 で明らかになっている[5-9]。

【まとめ】

本研究では、プラズマ CVD 法によるホモエピタキシャル成長技術を用いて、合成に用いるメタン ガスと水素ガスの混合比を極端に低メタン濃度にした合成法により、原子レベルで平坦な面を有す る単結晶ダイヤモンド薄膜を合成することに成功した。これらの膜はその光学的性質、電気的性質 から判断してシリコン並みの高品質な半導体であることを明らかにした。さらに、何故原子レベルで 平坦な膜ができたのか、そしてそれらが何故高品質になるのかを解明した。本研究の成果は、ダイ ヤモンドが電子デバイス用半導体として材料科学的観点で高い潜在能力を有していることを実証 したことに高く評価できるものがあると考えている。

3.2.4.4 ホウ素ドープによる高移動度 p 型ダイヤモンド半導体

我々は、前述した原子レベルで平坦なダイヤモンド薄膜の合成技術をもとに、トリメチルホウ素

(TMB)を添加することにより p 型ダイ ヤモンド薄膜の合成を試みた[5-4]。 合成条件は、成膜速度の兼ね合いか ら、メタン濃度 0.1から 0.3 %のメタンと 水素の混合ガスにホウ素原子を炭素 原子に対し 50~500 ppm 含まれるよ うにトリメチルホウ素を混入した供給ガ スを用い、その他の条件は上述した同 じメタン濃度を用いた無添加の場合と 同じ条件を採用した。合成した p 型ダ イヤモンド薄膜の表面形態は無添加 の場合と同じメタン濃度に対し、異常 成長粒子の発生確率が高くなるもの の平坦性の高い膜が得られた。この



図3.2.4.5 いろいろな条件により合成した、p型ダイヤモンド薄膜のホール効果より求めたキャリア移動度とそのときのキャリヤ(正孔)濃度の関係

膜が良質なダイヤモンドの単結晶になっていることは、ラマン分光法やX線回折、電子ビーム励起 蛍光法等で確認した。また、このダイヤモンドが p 型の伝導を示すことは直接ホール効果の測定よ り確かめた[5-6]。

図 3.2.4.5 はいろいろな条件で合成した、p型の薄膜でのホール効果測定より求めたキャリア移動度を示したものである。キャリア移動度はキャリア(今の場合正孔)の動き易さを示す物理量で結晶性の善し悪しに強く依存する。また、一般に高温になるほど格子の振動によるキャリアの散乱が起こるので、半導体中のキャリア移動度の値は減少する。 図 3.2.4.5 の場合、ほとんどの試料でキャリア移動度は室温において1000 cm²/Vsを越えており、トップデータとしては 290 K で 1800 cm²/Vs、200 K で 3000 cm²/Vsを越す値を示している[5-4,5-9]。これらの結果は、それまでの CVD 膜での報告例で 1000 cm²/Vsを越えるデータがあまりなかったことを考えると、この方法で p型ダイヤモンド半導体として品質が1ランクアップしたことを示している。ドーパントガスの TMB の純度がまだ不十分であることや薄膜合成の最適化を行っていないことを考えると、今後さらにより高品質な p型ダイヤモンド薄膜の合成が可能である。

3.2.4.5 p型ダイヤモンドの接合特性

p 型ダイヤモンドに ついては本プロジェク トの研究対象である水 素原子で終端された ダイヤモンドの表面伝 導層がある。B をドー プレた場合も水素終端 の場合は表面伝導層 があるが、表面を酸素 化して水素終端から酸 素終端にすることによ り取り除くことができ、 本来の B ドープ膜の 電気的性質をみること ができる。図 3.2.4.6 は、 CH₄濃度が0.05%で合



図3.2.4.6 CH₄濃度が0.05%で合成した異常成長粒子のみられないダイヤモンド薄膜の表面伝導層とBドープダイヤモンド薄膜(表面伝導層なし)にショットキー電極としAIを用いたときのショットキー接合の1-V特性

成した原子レベルで平坦なダイヤモンド薄膜の表面伝導層と B ドープを酸素終端したダイヤモンド薄膜(表面伝導層なし)にショットキー電極としアルミニウム(Al)を用いたショットキー接合の I-V 特性を示したものである。 どちらの接合も、逆方向の電流値は 10⁻¹³ A の検出限界を下回り、順方

向特性から得られるショットキーダイオードの理想 因子n値は1.1以下を示し、極めて理想に近いシ ョットキー接合が形成されていることがわかる。特 に、図 3.2.4.7 に示した酸素終端した B ドープ p 型ダイヤモンドとニッケル(Ni)のショットキー接合 の 200℃における I-V 特性は、理想因子 n 値は 1.0 になり逆方向特性は 100 V 以上までを検出限 界に以下になっている。シリコン半導体では 200℃付近では真性化してp型n型の性質が消え てしまうためダイオードの特性を示さないが、ダイ ヤモンドでは 200℃でも理想的なダイオードの特 性を示している。また、これらのダイオードは測定 限界の 470℃でも良好なダイオード特性が観測さ



図3.2.4.7 酸素終端したBをドープしたp 型ダイヤモンドとNiのショットキー接合の 200 におけるI V特性

れ、逆方向におけるブレイク電圧がプレイナー電極にも拘わらず 500V以上になっていることが観 測された。これらの結果より、ダイヤモンド半導体の電子デバイスとして高い潜在能力を持っている ことが確認された。

【まとめ】

本プロジェクトで展開した高品質ホモエピタキシャル成長技術をベースに、トリメチルホウ素を添加することにより、p型ダイヤモンド薄膜の合成を試みて、ダイヤモンド薄膜としては従来の報告を越えた最高値の移動度を有するダイヤモンドの合成に成功した。また、これらのダイヤモンド膜をもとに作製したショットキーダイオードや MESFET はダイヤモンド本来の物性を反映した高性能のデバイス特性を示しており、電子デバイス用材料としてダイヤモンド薄膜が十分適用できることも明らかにした。

3.3 得られた研究成果の評価および今後期待される効果

3.3.1 高利得ダイヤモンドトランジスタ関連

ここでは本プロジェクト遂行の基礎となるダイヤモンドを用いた高利得トランジスタの開発に関連 する論文について主要なものを挙げる。

 [1-1] K.Tsugawa, K.Kitatani, H.Noda, A.Hokazono, K.Hirose, M.Tajima, H.Kawarada
 "High-Performance Diamond Surface-Channel Field-Effect Transistors and Their Operation Mechanism", Diam. Relat. Mater., 8, 927-933 (1999).

インパクトファクタ: 1.924(1999)

被引用数: 31

本論文は表面伝導層の起源やデバイスの動作機構を明らかにするためにデバイスシミュレーションを用いてダイヤモンド表面チャネル型 FET をモデリングし、2次元表面アクセプタモデルで現実のデバイスを再現できることが分かった。このシミュレーションより表面伝導層の厚さが10nm以下であることがデバイス動作より求められ、国内外で高い評価を受けている。表面伝導層を用いたダイヤモンド FET のデバイス動作機構を初めて解析し、後に続く高性能化に向けた表面伝導層を用いたダイヤモンド FET の研究の大きな指針となっている。

[1-2] H.Umezawa, K.Tsugawa, S.Yamanaka, D.Takeuchi, H.Okushi, H.Kawarada
 "High-Performance Diamond Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor with 1 µm Gate Length",
 Jpn. J. Appl. Phys., 38, L1222-L1224 (1999).

インパクトファクタ: 1.41(1999)

被引用数: 10

未来のハイパワー・高周波応用材料の筆頭と考えられているダイヤモンドのトランジスタ応用に おいて、寄生抵抗成分に焦点をあてデバイスプロセスの開発を行い、MESFET において実用応用 可能な特性レベルである相互コンダクタンス100mS/mmを初めて実現した論文である。この値は同 ゲート長で換算してSi-MOSFETやSiC-FET に匹敵もしくはこれを上回る値であり、これまでに発表 されていたダイヤモンドデバイスの特性を 5-10 倍改善する値であった。この論文はダイヤモンドデ バイスの高周波応用上で重要な論文である。

[1-3] H.Umezawa, H.Taniuchi, T.Arima, M.Tachiki, K.Tsugawa, S.Yamanaka, D.Takeuchi,
 H.Okushi, H.Kawarada "Cu/CaF₂/Diamond Metal-Insulator-Semiconductor Field-Effect Transistor
 Utilizing Self-Aligned Gate Fabrication Process", Jpn. J. Appl. Phys., 39, L908-L910 (2000).

インパクトファクタ: 1.16(2000)

被引用数: 10

電界効果型トランジスタにおいて、MIS 型構造の実現と高性能化は実用上きわめて重要な課題 である。水素終端ダイヤモンド FET 上に、ダイヤモンドーCaF2 絶縁膜界面に準位が発生しないプ ロセスを用いて MIS 構造を形成し、1.2µm ゲート長で高い相互コンダクタンス(86mS/mm)と移動度 (250cm²/Vs)を達成した。この値は SiC-MOSFET のチャネル移動度をはるかに凌駕しており動作周 波数を上げられるため、電源用トランジスタなどの応用上極めて重要な論文となっている。

[1-4] H. Umezawa, H. Taniuchi, T. Arima, M. Tachiki, H. Kawarada "Potential applications of surface channel diamond field-effect transistors." diamond thin films", Diam. Relat. Mater., **10**, 1743-1748 (2001).

インパクトファクタ: 1.902(2001)

被引用数:3

ダイヤモンド表面伝導層上への MESFET、MISFET の DC 特性、ブレークダウン特性および高 周波特性について招待講演を行った際の論文であり、世界で初めてダイヤモンドデバイスでの高 周波実測定を実現したことを発表した論文の 1 つである。DC 測定からはゲート長 7µm において 1W/mm の最大出力電力能力が得られており、ゲート長の微細化によって高出力化および高周波 化が可能であることが述べられた。

[1-5] H. Taniuchi, H. Umezawa, T. Arima, M. Tachiki, H. Kawarada "High-Frequency Performance of Diamond Field-Effect Transistors", IEEE Elect. Dev. Lett., **22**, 390-392 (2001).

インパクトファクタ: 2.093(2001)

被引用数: 10

ダイヤモンド表面伝導層上へ作製した MESFET にてダイヤモンドで世界で初めて高周波特性を 測定した論文の1 つである。ゲート長 2µm において遮断周波数 2.2GHz,最大発振周波数 7GHz を得ることができ,表面伝導層を用いたダイヤモンド FET が高周波デバイスとしての高い可能性を 示した。

[1-6] H. Umezawa, H. Taniuchi, H. Ishizaka, T. Arima, N. Fujihara, M. Tachiki, H.Kawarada, "RF performance of diamond MISFETs", IEEE Elect. Dev. Lett., **23**, 121-123 (2002).

インパクトファクタ: 2.44(2002)

被引用数:2

ダイヤモンド FET の高周波特性評価は、これまで MES 構造による発表にとどまっていたが、安定性、出力特性の改善など実用上重要な構造である MIS 構造を用いて高周波特性を評価した。 ゲート長が 0.5µm 以上では CaF₂ パッシベートによる移動度改善・入力容量低減効果より、 MESFET と比較して高周波特性が大幅に改善しており、高出力デバイス設計上有利になる点があ ることが示されており、ダイヤモンドデバイスの実用化の観点から評価される論文である。

[1-7] H. Ishizaka, H. Umezawa, H. Taniuchi, T. Arima, N. Fujihara, M. Tachiki and H. Kawarada "DC and RF characteristics of 0.7-μm-gate-length diamond metal-insulater-semiconductor field-effect transistor", Diam. Relat. Mater., 11, 378-381 (2002).

インパクトファクタ: 1.734(2002)

被引用数:2

ダイヤモンド FET において当時世界最高の高周波特性である遮断周波数 11GHz を報告した論 文である。また DC 特性とRF 特性を比較し、その関係について初めて言及した論文でもある。実際 の測定に加え小信号等価回路への S パラメータのフィッティングにより、回路素子値を抽出し、寄 生抵抗が FET の特性を制限していることが示された。この論文以降のダイヤモンド高周波デバイス 評価では、この論文で使用された等価回路を用いて評価されている。これらの結果は、現在のダイ ヤモンド FET に対する新たな問題提起となり、今後のダイヤモンド FET の更なる研究を促進するも のである。

[1-8] S. Miyamoto, H. Ishizaka, H. Taniuchi, H. Umezawa, M. Tachiki, H. Kawarada "High Performance Diamond MISFETs using CaF_2 Gate Insulator", Diam. Relat. Mater., **12**, 399-402 (2003).

インパクトファクタ: 1.734(2002)

被引用数:0

ダイヤモンド FET において当時世界最高の高周波特性である遮断周波数 15GHz を報告した論 文である。CaF2 によるダイヤモンド移動度上昇という観点から MISFET の MESFET に対する優位 性に対して論じている。また、ダイヤモンド FET に対し初めてパッシベーション技術を提示し、その 効果についても示されている。CaF2 によるダイヤモンド移動度上昇という現象は表面伝導層の起 源に対して新たな観点を与えている。本論文はパッシベーションによる表面伝導層の安定化と言っ た応用上の報告にとどまらず、物理学的な問題提起も含まれていると評価できる。

[1-9] Y. Yun, T. Maki, H. Tanaka, T. Kobayashi "Highly Improved Electrical Properties of Diamond Metal-Insulator-Semiconductor Field-Effect Transistor Prepared by Ultrahigh Vacuum Process", Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 2640-2645 (1999).

インパクトファクタ: 1.280(2002)

被引用数:8

水素終端ダイヤモンド表面への酸素のコンタミネーションをできるだけ抑制することにより、その 表面電気特性を飛躍的に向上させた論文である.電気特性評価は、ダイヤモンド MIS ダイオード ならびに MISFET 構造により行っている.そのプロセスの相違による電気特性変化から、ダイヤモ ンド表面に吸着する酸素が表面準位を形成していると議論している. MIS 構造を作製するための 絶縁膜には、構成元素に酸素を含まない CaF₂を採用している.ダイヤモンド表面の吸着酸素量を 極力抑制するために、超高真空プロセスを導入している.これによりダイヤモンド表面の実効移動 度をこれまで報告された中では最高値である 400 cm2/V・s、表面準位密度は~10¹⁰/(cm²・eV)まで 抑制することに成功した.本論文は、表面伝導層を利用したダイヤモンド電気特性を評価するにあ たって、MIS 界面の特性に焦点をあてて、詳細な検討を行っている.この観点からの研究報告は 世界的に見ても非常に限られており、本論文はこの領域における先導的な研究成果であるといえ る.この結果はダイヤモンド表面伝導層の電子デバイスとしてのポテンシャルの高さを実証したとと もに、実用化に向けての足掛りに大きく貢献したものと評価できる.

[1-10] K. Kitatani, H. Umezawa, K. Tsugawa, K. Ueyama, T. Ishikura, S. Yamashita, H. Kawarada
"MOSFETs on Polished Surfaces of Polycrystalline Diamond", Diam. Relat. Mater., 8, 1831-1833
(1999).

インパクトファクタ: 1.924(1999)

被引用数: 10

Si 上に合成した多結晶ダイヤモンドを用いて水素終端表面チャネル型 MISFET を開発した。ゲート絶縁膜には酸化シリコンを用い低いゲートリーク電流を実現している。Si 上の多結晶ダイヤモンド合成技術では既に100mm以上の基板で大面積ダイヤモンドが可能であり、この論文によって MIS 構造の高利得ダイヤモンドトランジスタが可能であることが示された。MISFET の特性はこれまでに多結晶ダイヤモンド FET で得られていた特性を10倍以上上回る値であり、十分に実用化が可能である。

[1-11] H. Matsudaira, S. Miyamoto, H. Umezawa, KS. Song, H. Kawarada, "Deep Sub-Micron Diamond MISFETs with 23 GHz f_T ", IEEE Elect. Dev. Lett. (in press)

インパクトファクタ: 2.44(2002)

被引用数: -

ダイヤモンド FET において相互コンダクタンス 165mS/mm, また世界最高の遮断周波数 22.5GHz を達成したことを報告した論文である。これによりダイヤモンド FET はサブミクロン領域においても高い性能が示されたことになる。これは他のワイドギャップ半導体である SiC を上回る遮断 周波数でありダイヤモンドが高周波デバイスとして実用レベルに達したといえる。またダイヤモンド 中のキャリアの速度についても議論していおり、理論限界値の 1×10⁷ cm/s の半分の 0.5×10⁶ cm/s に達し、ダイヤモンド FET の微細プロセスの成熟度を表している。

[1-12] H. Umezawa, T. Arima, H. Taniuchi, H. Matsudaira, S. Miyamoto, K.S. Song, M. Tachiki, H. Kawarada "70 nm Channel Diamond MISFET and Suppression of Short Channel Effect", IEEE Elect. Dev. Lett. (in press)

インパクトファクタ: 2.44(2002)

被引用数: -

ゲート長の微細化による特性改善とショートチャネル効果の抑制は、トランジスタの実用化において重要な課題である。特にワイドギャップ半導体は 50-200nm 程度のチャネル長においても入力振幅が大きく取れることが利点の一つであり、ショートチャネル効果の抑制は重要なテーマとなる。

この論文では水素終端ダイヤモンド表面伝導層をチャネルに用いた MISFET のゲート長を 200nm 以下に微細化した際の特性およびショートチャネル効果の抑制技術について述べられている。 150nm チャネル長の MISFET でもゲート絶縁膜を 15nm に薄膜化することによりショートチャネル効 果が抑制されており、今後ゲート絶縁膜の高品質化・薄膜化により 50nm 以下のチャネル長で動作 するダイヤモンドトランジスタが実現すると考えられる。 3.3.2 表面終端元素制御と表面伝導層

ここで挙げるのは水素終端表面伝導層の発現機構解明と、表面伝導層の電子デバイス応用(高 周波トランジスタ、量子デバイス、バイオセンサーなど)を目的として、表面終端元素の制御と電気 的評価を行った論文である。

[2-1] M. Tachiki, T. Fukuda, K. Sugata, H. Seo, H. Umezawa, H. Kawarada "Control of Adsorbates and Conduction on CVD-Grown Diamond Surface using Scanning Probe Microscope", Appl. Surf. Sci., 159, 578-582 (2000).

インパクトファクタ: 1.222(2000)

被引用数: 12

水素終端されたダイヤモンド表面においてその表面の結合状態をナノスケールで制御すること に成功したことを報告した論文である。ナノスケールの分解能を持つ SPM(走査型プローブ顕微 鏡:Scanning Probe Microscope)を利用し、その探針に電圧を印加することで線幅 60nm の線を水 素終端表面上に描いた。オージェ電子分光により電圧を印加された領域は酸素終端に置き換わ っていることが確認され、さらに SPM の電流像から酸素終端表面が絶縁性を示すことが明らかにさ れた。ダイヤモンド上へのナノファブリケーションの方法を確立した点が評価される論文である。

[2-2] M. Tachiki, T. Fukuda, K. Sugata, H. Seo, H. Umezawa, H.Kawarada "Nanofabrication of Hydrogen-Terminated Diamond Surfaces by Atomic Force Microscope Probe-Induced Oxidation", Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 4631-4632 (2000).

インパクトファクタ: 1.16(2000)

被引用数: 10

本論文は AFM 電界支援酸化により水素終端ダイヤモンド表面上を局所酸化し、局所酸化領域 の絶縁性を確認した論文であり、p型伝導性を示す水素終端ダイヤモンドは局所酸化領域を通じ てF-Nトンネリングを起こす事を発見した論文である。またその他にも、加工部分の SEM 像により、 負の電子親和力を示す水素終端ダイヤモンドが局所的に正の電子親和力を有する表面に変化す る事を確認した論文である。これは、AFM によるナノ加工がダイヤモンドにおける単電子トランジス タ等のナノデバイスとして応用できる事を示唆するものである。

[2-3] H. Seo, H. Umezawa, M. Tachiki, T. Fukuda, K. Sugata, 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).

インパクトファクタ: 1.28(2002)

被引用数:1

水素終端されたダイヤモンド表面上に AFM(原子間力顕微鏡: Atomic Force Microscope)による

電解支援酸化プロセスで酸素終端表面を作製、その電圧-電流特性についての論文である。伝導 性を示す水素終端表面上に絶縁性を示す酸素終端された線幅 60nm の線を描き、障壁として働く ことを電圧-電流特性により確認した。さらに F-N プロットが傾き一定の直線となることから障壁を越 える電流が F-N トンネリングであることを証明し、その傾きから障壁の高さが 61mV~72mV 付近に あることを明らかにした。ダイヤモンド単正孔トランジスタを作製する基礎となるトンネル障壁を作製 した点および電解支援酸化された領域の障壁高さを明らかにした点が評価される。

[2-4] K. Sugata, M. Tachiki, T. Fukuda, H. Seo, H. Kawarada "Nanoscale Modification of the Hydrogen-Terminated Diamond Surface Using Atomic Force Microscope", Jpn. J. Appl. Phys., **41**, 4983-4986 (2002).

インパクトファクタ: 1.28(2002)

被引用数:1

本論文は AFM 電界支援酸化を様々な条件下で行い、応用に最適な加工形態(線幅・高さ等) が制御できる事を確認した論文である。制御方法は加工時間・バイアス(直流・交流)・走査速度等 を用いた。交流バイアスにおいては最小線幅が 35nm まで実現する事ができ、その後の単電子トラ ンジスタの実現に非常に意義のある論文となっている。現在ではこの制御方法により、ダイヤモンド を用いた様々なナノデバイス研究が行われている。

[2-5] M. Tachiki, H. Seo, T. Banno, Y. Sumikawa, H. Umezawa, H. Kawarada "Fabrication of Single-Hole Transistors on Hydrogenated Diamond Surface using Atomic Force Microscope", Appl. Phys. Lett., **81**, 2854-2856 (2002).

インパクトファクタ: 4.207(2002) 被引用数: 1

AFM(原子間力顕微鏡: Atomic Force Microscope)による電解支援酸化プロセスを用いたナノフ ァブリケーションによりダイヤモンド上に単正孔トランジスタを作製した。世界で初めて液体窒素温 度77Kにおいて単正孔トランジスタに特徴的な特性であるクーロン振動特性を観測し、その動作を 確認している。低消費電力、高集積化の可能な単電子デバイスをダイヤモンドで作製した点が評 価される。

[2-6] T. Banno, M. Tachiki, H. Seo, H. Umezawa, H. Kawarada "Fabrication of Diamond Single Hole Transistor using AFM Anodization Process", Diam. Relat. Mater., 11, 387-391 (2002).

インパクトファクタ: 1.734(2002)

被引用数:4

水素終端ダイヤモンド表面に in-plane-gated FET を作製し、それを基礎とし単正孔トランジスタの作 製、動作に成功したことを世界で初めて報告した論文である。 In-plane-gated FET が横方向からのゲ ート電界によってチャネルの伝導性を制御できることを示し、さらにチャネル上に作製した単正孔トラ ンジスタにおいてもアイランド領域のポテンシャルを制御できることを 4.6K においてクーロン振動により証明している。電界支援酸化プロセスによって作製したデバイスを動作させた点が評価される。

[2-7] T. Banno, M. Tachiki, K. Nakazawa, Y. Sumikawa, H. Umezawa, H. Kawarada "Fabrication of Diamond In-Plane-Gate Field Effect Transistors using Oxygen Plasma Etching", Diam. Relat. Mater., 12, 408-412 (2003).

インパクトファクタ: 1.734(2002)

被引用数:0

水素終端ダイヤモンド表面に酸素プラズマエッチングを用いて絶縁領域を作製したインプレイン ゲート FET おいて大幅にゲートリーク電流を低減することに成功したことについて述べた論文であ る。また、このインプレインゲート FET のもつ2つのサイドゲートの内、片方のゲート電圧を固定した 場合のデバイス特性についても調べられている。一般に FET においてゲートリーク電流を低減する ことはデバイス性能の向上のためにも大変重要なことであり、本論文の大幅にゲートリーク電流を 低減できたという結果は、極微小デバイス、そして単電子・単正孔デバイスの信頼性向上につなが るため、大変重要な内容であると評価できる。

[2-8] Y. Kaibara, K. Sugata, M. Tachiki, H. Umezawa, H. Kawarada "Control Wettability of the Hydrogen-Terminated Diamond Surface and the Oxidized Diamond Surface using an Atomic Force Microscope", Diam. Relat. Mater., **12**, 560-564 (2003).

インパクトファクタ: 1.734(2002)

被引用数: 0

本論文は水素終端ダイヤモンド表面と酸素終端ダイヤモンド表面の表面濡れ性をフォースカー ブ測定や吸着分布図、接触角測定により観測し、それぞれの表面エネルギーを解析した論文であ る。この論文により、ダイヤモンド表面の終端原子制御がナノレベルでの濡れ性、表面吸着力制御 に繋がる事が示された。ダイヤモンドを用いた生体分子認識素子に応用するために、生体分子を 失活させずに選択的に吸着させる技術は必要不可欠であるが、そのために有効な1 つの手段を 見出した論文となっている。

[2-9] S. Kono, T. Takano, M. Shimomura, T. Goto, K. Sato, T. Abukawa, M. Tachiki, H. Kawarada "Electron-Spectroscopy and -Diffraction Study of the Conductivity of CVD Diamond (001) 2x1 Surface", Surf. Sci., **529**, 180-188 (2003).

インパクトファクタ: 2.14(2002)

被引用数: 0

X線光電子分光やオージェ電子分光などの表面分析手法を使って、高真空アニール前後のダ イヤモンド表面の電子構造と表面電気伝導との関係を調べた論文である。オージェ電子回折等の 結果より、表面伝導に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 ことが示された。これらの結果は、水素終端ダイヤモンドの表面伝導層のメカニズムを解明する上 で重要な情報を提供するものである。これまで、表面伝導層の形成メカニズムについて、国内外よ り様々な報告がされているが、本論文のように電子分光を用いた表面分析手法の結果と、表面伝 導の関係を詳細に検討した論文は少ない。今後表面伝導層を利用した電子デバイスの高性能化 を実現する上で、表面伝導のメカニズム及びそれに基づく伝導制御法は非常に重要であり、本論 文によって得られた結果を参考にすることにより、それらの方法を確立する手がかりが得られると期 待できる。従って、本論文は純粋に表面物理学上の結果だけではなく、応用上も重要な内容を含 んでいると評価できる。

[2-10] D. Takeuchi, M. Riedel, J. Ristein, L.Ley "Surface Band Bending and Surface Conductivity of Hydrogenated Diamond", Phys. Rev. B, **4**, 41304 (2003).

インパクトファクタ: 3.327(2002)

被引用数: 0

全光電子放出率分光法を使って、高真空アニール前後のダイヤモンド表面の表面電気伝導と 光電子放出率の関係を調べた論文である。測定結果より、水素終端ダイヤモンド表面には表面電 気伝導に関係なく負性電子親和力が存在するが、表面伝導度がある場合、光電子放出率が抑制 され、表面伝導度がない場合に光電子放出率が一桁以上上昇することが示され、これまで検証が できなかった表面伝導層より内部のバンド湾曲に関する情報を初めて実験によって調べられた。こ れらの結果は、水素終端ダイヤモンドの表面伝導層のメカニズムを解明する上で重要な情報を提 供するものである。これまで、表面伝導層の形成メカニズムについて、国内外より様々な報告がさ れているが、本論文のように負性電子親和力表面を巧みに利用して、光電子をプローブに用いた 分析手法の結果と、表面伝導の関係を詳細に検討した論文はない。今後表面伝導層を利用した 電子デバイスの高性能化を実現する上で、表面伝導のメカニズム及びそれに基づく伝導制御法は 非常に重要であり、本論文によって得られた結果を参考にすることにより、本手法を用いた新しい フィードバック方法が確立される手がかりが得られると期待できる。従って、本論文は純粋に表面物 理学上の結果だけではなく、応用上も重要な内容を含んでいると評価できる。

[2-11] Y. Sumikawa, K. Kobayashi, Y. Itoh, H. Umezawa, H. Kawarada "Memory Effect of Diamond In-Plane-Gated Field-Effect Transistors", (Appl. Phys. Lett. (2004) (in press))

インパクトファクタ: 4.207(2002)

被引用数:

ダイヤモンドインプレインゲート FET の I_{DS}-V_{GS} 特性上にヒステリシス特性が観測されたことを報告した初めての論文である。ヒステリシスを示すメカニズムを酸素プラズマにより形成された酸素終端領域へのトラップによって明らかにした。ヒステリシス特性が光の照射によって変化することを指摘し、デトラップの過程に光による励起が関与していることを証明する実験を行ったことも報告されており、ダイヤモンド不揮発性メモリに加え、光センサへの応用も示唆した論文として評価される。
3.3.3 ダイヤモンドイオンセンサの開発とバイオセンサへの応用

ここでは、水素終端ダイヤモンドを用いたイオン感応性とその機構、またこれを応用したバイオセンサが実現している。これらバイオ応用関連の主要論文を挙げる。

[3-1] H. Kawarada, Y. Araki, T. Sakai, T. Ogawa, H. Umezawa "Electrolyte-Solution-Gate FETs using Diamond Surface for Biocompatible Ion Sensors", Phys. Status Solidi, A185, 79-83 (2001). インパクトファクタ: 1.025(2001)

被引用数:8

世界初、電解質水溶液中で動作するダイヤモンド薄膜を用いた電解質ゲート FET (SGFET)の 作製に成功した。作製した FET は電解質溶液中で完全にピンチオフした良好な FET 特性を示す ことが確認された。この論文後、ダイヤモンド SGFET の研究はウルム大(ドイツ)、ミュンヘン工科大 (ドイツ)、ユニバーシティー・カレッジ・ロンドン(イギリス)等に広がり活発な議論がなされている。ダイ ヤモンド表面が直接電解質水溶液と接している FET 構造をとるため、現在も多くの議論がなされて いる、ダイヤモンド水素終端表面伝導層のメカニズム解明のひとつの解析手段となりうる。また、今 後のダイヤモンド SGFET の化学センサ、バイオセンサ応用に向けての先駆的な論文である。

[3-2] T. Sakai, Y. Araki, H. Kanawaza, H. Umezawa, M. Tachiki, H. Kawarada "Effect of Cl-Ionic Solutions on Electrolyte-Solution-Gate Diamond Field-Effect Transistors", Jpn. J. Appl. Phys., **41**, 2595-2597 (2002).

インパクトファクタ: 1.28(2002)

被引用数:1

ダイヤモンドの物理的・化学的安定性を鑑み、ダイヤモンド SGFET の強酸・強塩基中で動作す ることをはじめて確認している。また、水素終端ダイヤモンドが塩素イオンに感応性を持つことをは じめて言及している。今後の化学センサ・バイオセンサとしての応用を考えた場合に水素終端ダイ ヤモンドが種々のイオンに対しどのような依存性を持つか調査することは必要不可欠なものである。 塩素イオンの検出できたことによる、塩素イオン濃度のモニタリングなど医療用バイオセンシングへ の応用も考えられ、基礎的な分野から応用面まで見据えた重要な論文であると評価できる。

[3-3] H. Kanazawa, K.S. Song, T. Sakai, Y. Nakamura, H. Umezawa, M. Tachiki, H. Kawarada "Effect of Iodide Ions on the Hydrogen-Terminated and Oxygen-Terminated Diamond Surface", Diam. Relat. Mater., **12**, 618-622 (2003).

インパクトファクタ: 1.734(2002)

被引用数: 0

ダイヤモンド表面のヨウ素イオン感応性について始めて言及し、ダイヤモンド表面と電解質溶液 界面の状態について基礎的なモデルを提唱している。この界面の状態は表面伝導層のメカニズム を考える上で1 つのキーポイントとなりうる。また、今後のバイオ応用を見据えた場合に、酵素の固定等、界面の考察は必要不可欠である。また、水素終端表面を部分的に酸素終端とし、今までと異なった表面についての感応性について述べ、そのメカニズムについて考察している。ダイヤモンドの特徴を生かす場合に表面改質により今までと異なった特性をもつ表面を作り分けることが重要である。本論文は基礎的な界面のメカニズムについて言及しつつ、応用面にしてのバイオセンサアプリケーションへのきっかけとなっていると評価できる。

[3-4] M. Tachiki, Y. Kaibara, Y. Sumikawa, M. Shigeno, T. Banno, K.S. Song, H. Umezawa, H. Kawarada "Diamond Nanofabrication and Characterization for Biosensing Application", Phys. Status Solidi, **A199**, 39-43 (2003).

インパクトファクタ: 0.979(2002)

被引用数:0

水素終端ダイヤモンド表面および AFM により局所酸化した領域をケルビンプローブフォース顕 微鏡(KFM)によって評価し表面電荷の違いによる DNA の吸着制御の可能性について検討した論 文である。KFM の計測結果より表面バンドモデルを提案し、水素終端表面への DNA の物理吸着 量の増加を確認した。本論文で得られたこれらの結果を利用することにより、表面終端の作り分け による超微細電子デバイスのみならず、電解質ゲートダイヤモンド FET などの、バイオセンシング 応用にとっても、基礎的なデータを与えることが期待される。従って本論文は表面伝導およびその 応用技術の研究開発を進める上で重要な貢献をしていると評価できる。

[3-5] GJ. Zhang, H. Umezawa, H. Hata, T. Zako, T. Funatsu, H. Kawarada, I. Ohdomari "Micropatterning Biological Molecules on Single Crystal Diamond Surface", Advanced Mater., (submitted)

インパクトファクタ: 6.8(2002)

被引用数: -

ダイヤモンドの生体適合性を利用したバイオセンサ開発において、キーテクノロジーとなるのは 電解質溶液中で安定に動作する FET と局所的表面改質技術を応用した生体分子固定法の確立 である。この論文では局所的表面改質技術の開発を目的として、多結晶ダイヤモンド上へ DNA の マイクロアレーを形成した。生体分子の固定では、特異的吸着の効率改善と共に非特異的吸着の 抑制が重要な技術となるが、この論文ではシラン剤による高密度特異吸着サイトの形成と共にフッ 素終端表面を用いた非特異的吸着の抑制を行ってこれを実現している。これら表面改質手法はバ イオセンサ応用のみならず、ダイヤモンド高機能材料の開発に重要となる技術である。

[3-6] K.S. Song, T. Sakai, H. Kanazawa, Y. Nakamura, H. Umezawa, H. Kawarada "Surface Modified Diamond Field-Effect Transistors for Enzyme Immobilized Biosensors", Nature Materials (submitted).

インパクトファクタ: -

被引用数: -

部分的にアミノ終端に表面改質されたダイヤモンド基板を用いて尿素センサを作製した論文で ある。水素終端表面はpH感応性がないので、表面をアンモニア溶液の中でUV処理することによ りpH感応性があるアミノ終端に改質した。また、そのpH感応性のメカニズムを説明した論文である。 アミノ終端されたチャネルに架橋剤となるアルデヒド処理を行い、その上に酵素(Urease)を固定した。 尿素はチャネルに固定している酵素の触媒作業によりアンモニアと炭酸に分解されチャネル上の pH が変わる。本論文で作製した尿素センサはその pH 変化を検出する酵素センサである。ダイヤ モンド表面は物理・化学的に安定であり、電位窓が広く生体適合性が優れている。また、尿素セン サとして利用した電解質溶液 FET(SGFET)は作製プロセスがシリコンの酵素センサ(ENFET)より簡 単であり、FET のチャネル上に感応膜や保護膜がないのでシグナルが直接に検出されると期待さ れる。電解質溶液 FET を用いた DNA センサや他の酵素センサの作製が期待される。

[3-7] K.S. Song, T. Sakai, H. Kanazawa, Y. Araki, H. Umezawa, M. Tachiki, H.Kawarada "Cl⁻ Sensitive Biosensor used Electrolyte-Solution-Gate Diamond FETs", Biosens. Bioelectron., **19**, 137-140 (2003).

インパクトファクタ: 2.445(2002)

被引用数:0

水素終端ダイヤモンド表面は塩素イオン(CI)に感応性があり、オゾン処理で水素終端表面を部 分的な酸素終端に変えると塩素イオンの感応性がなくなることを電解質溶液 FET(SGFET)のデバ イス特性で検討した論文である。ダイヤモンド電解質溶液 FET はシリコン ISFET より作製プロセス が簡単で水素終端表面が酸素終端になってもデバイス動作には問題がないことを確認した。また、 水素終端ダイヤモンド表面の塩素イオン感応性と酸素終端になるとその感応性が消失するメカニ ズムも説明した。本論文で得られたこれらの結果を利用することにより、酸素終端表面上に酵素や DNA などを固定するバイオセンサへの応用が期待される。

[3-8] T. Sakai, K.S. Song, H. Kanazawa, Y. Nakamura, H. Umezawa, M. Tachiki, H. Kawarada "Ozone-Treated Channel Diamond Field-Effect Transistors", Diam. Relat. Mater., **12**, 1971-1975 (2003).

インパクトファクタ: 1.734(2002)

被引用数:0

水素終端ダイヤモンド表面にオゾン処理を行い表面の水素分子を部分的に酸素分子に表面改 質した FET の特性、基板のシート抵抗、オゾン処理時間による酸素の被覆率をX線光電子分光で 計算した論文である。一般的に酸素終端は化学処理や酸素プラズマ処理で水素終端表面を完全 に酸素終端表面に変えだが、本論文ではオゾン処理により酸素の被覆率を調整できることも検討 した。基板上の酸素の被覆率はオゾン処理時間と比例的に増加し、酸素の被覆率が増加するに つれ基板のシート抵抗も増加した、電解質溶液 FET(SGFET)を用いてチャネル表面の水素分子が 酸素分子に置き換えても FET が動作することを確認した。本論文によって得られた結果を参考に することにより、ダイヤモンド FET の閾値電圧をオゾン処理で調整できると期待される。従って、本 論文は純粋に表面改質の結果だけではなく、応用上も重要な内容を含んでいると評価できる。

[3-9] H. Kawarada, N. Fujihara, S. Kawamura, K. S. Song, C. Wild, P. Koidl, "High Performance Electrolyte Solution Gate Field Effect Transistors on Transparent Polycrystalline Diamond", (submitted to Langmuir.)

インパクトファクタ: 3.248(2002)

被引用数:0

ダイヤモンドの特質を生かした体内埋め込み型バイオセンサや、表面改質技術を組み合わせた ケミカルセンサアレーの実現には素子の微細化が重要である。素子を微細化し高機能センサーア レーを形成する研究は現在 Si-MOS プロセスを主軸に活発な研究が行われている。しかし、 Si-MOSFET は Na⁺やK⁺に対するイオン拡散障壁層(窒化珪素膜)をゲート絶縁膜上に形成しなけ ればならず、さらに感応膜を形成する必要があるため感度の点だけでなく微細化のスケーリング則 に限界を生じる。これに対して本論文では表面改質を施すことにより機能化可能なダイヤモンド表 面を電解質に露出させ高感度な微細ケミカルセンサを開発し報告している。この技術は今後のダ イヤモンドケミカル・バイオセンサアレーの開発に必要不可欠である。 3.3.4 n型半導体ダイヤモンドの開発とヘテロエピタキシャル技術

実用化を視野に入れ、低い活性化エネルギーが期待されている硫黄(S)を用いたn型半導体ダ イヤモンドの開発をシミュレーション、合成また電気特性評価、光学特性評価を用いて包括的に行 った。また、ダイヤモンドデバイスの実用化に必須な技術である大面積へテロエピタキシャル成長 技術の開発を行っている。ここでは、これらの結果により得られた主要な成果を挙げる。

[4-1] M. Hasegawa, D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Watanabe, M. Ogura, H. Okushi, N. Kobayashi,K. Kajimura "N-type Control by Sulfur Ion Implantation in Homoepitaxial Diamond Films", Jpn. J.Appl. Phys., 38, L1519-L1522 (1999).

インパクトファクタ: 1.411(1999)

被引用数: 28

本論文は、硫黄(S)を用いたイオン注入により n 型ドーピングの試みた結果の報告である。イオン注入前の試料に「高品質ホモエピタキシャル成長した単結晶を用いることにより、従来のイオン 注入法による報告例と比較して低抵抗なダイヤモンド層を得ることに成功した。この層は直接ホール効果より n 型の伝導を示すことがわかった。またこの n 型のダイヤモンド層とホウ素を気相ドーピングした p 型ダイヤモンドの接合を作製してその整流特性を確認した。

このように、これまでイオン注入では非常に困難とされてきた、ダイヤモンドのn型伝導性を得るとと もに、このプロセスを用いてpn接合ダイオードの試作にも成功した。この成果はダイヤモンドを実際 の電子デバイスに応用する際に必要不可欠となる、「n型伝導性制御」と「イオン注入法による伝導 性制御」という二つの基盤技術を確立する端緒を開いたという点で価値あるものと思われる。

[4-2] T. Miyazaki, H.Okushi "A Theoretical Study of a Sulfur Impurity in Diamond", Diam. Relat. Mater., **10**, 449-452 (2001).

インパクトファクタ: 1.902(2001)

被引用数: 14

本論文では実験的に n 型の可能性が指摘されてきた硫黄(S)原子のドーピングについて理論 的考察を加えた。第一原理計算の結果、ダイヤモンド中の格子位置に孤立してS原子が入る場合、 3配位(Ssub-I)に入る場合と4配位(Ssub-II)に入る構造が安定な格子構造になり、これらのエネ ルギー位置は伝導帯より、それぞれ 1.0 eV, 1.1 eV となりP原子の値よりさらに深い位置に局在する ことがわかった。また、S原子とダイヤモンド中に存在する確率に高い他の不純物や空孔(V)によ る複合欠陥であるS-N、S-B-S, V-S2N2, V-SN3についてそのエネルギー位置および 形成エネルギーを計算してみるとるものとしてそれぞれ伝導帯より0.6 eV 比較的と比較的浅いエネ ルギー位置を占めてドナーの役目を果たすことがわかった。しかしながら、これらの複合欠陥の形 成エネルギーは先にのべた格子位置に孤立して入ったS原子(Ssub-I, Ssub-II)の形成エネルギ ーと比較すると格段の大きくその存在確率は理論的にはかなり少ないことも明らかになった。 本論文の理論的研究の結果より、硫黄ドープのダイヤモンドが n 型になれる可能性あることがあ きらかになったが、燐原子のドーピングによる n 型の場合と比較してより優れたドーパントとなってい るとも言えないことがわかった。本研究が今後の硫黄を用いた n 型の研究に1つの指針を与えたと いえる。

[4-3] T. Miyazaki, H. Okushi, T. Uda "Theoretical Study of a Sulfur-Hydrogen-Vacancy Complex in Diamond", Appl. Phys. Lett., **78**, 3977-3979 (2001).

インパクトファクタ: 3.849(2001)

被引用数: 6

本論文は、[4-2]に続きダイヤモンドの n 型のドーパントとして期待される硫黄(S)について第一 原理計算による結果について報告した。ここでは硫黄(S)と水素(H)と空孔(V)の組み合わせによ る複合欠陥が作る電子状態を、4-2の論文と同様な計算手法を用いてそのエネルギー位置およ び形成エネルギーを計算した。その結果、これらの欠陥のうち伝導帯よりと比較的浅いエネルギー 位置(0.4-0.6 eV)を占めてドナーの役目を果たすものが見出された。本研究では、これらの複合欠 陥の形成エネルギーと[4-2]の論文で述べた格子位置に孤立して入ったS原子(Ssub-I, Ssub-II) の形成エネルギーと比較し、[4-2]で報告したS-N、S-B-S, V-S2N2, V-SN3 よりドナー として働く可能性が高いことを指摘できた。

本論文は、[4-2]の論文同様理論的研究の結果より、硫黄ドープのダイヤモンドでは硫黄と関連す る複合欠陥を考慮することより、n型になれる可能性あることがあきらかにした点が評価できる。また、 本研究が今後の硫黄を用いたn型の研究に1つの指針を与えた点も同様である。

[4-4] T. Miyazaki, H. Okushi, T. Uda "Shallow Donor State Due to Nitrogen-Hydrogen Complex in Diamond", Phys. Rev. Lett., **88**, 66402 (2002).

インパクトファクタ: 7.323(2001)

被引用数:3

本論文は第一原理計算により、窒素(N)と水素(H)の複合欠陥(N-H-N)が格子位置に孤 立した形で入るNの作るドナー準位より浅い準位を形成することを示した。このN-H-Nによる浅 いドナー準位の存在は窒素リッチなダイヤモンドにおけるミュオンセンターに関する最近の実験結 果と良い対応がある。

ダイヤモンドの n 型制御のためには浅いドナー準位の存在が期待されているが、本研究では第 一原理計算より、N-H-Nがその1つの候補であることを提案した。今後この内容については実 験的データを積み重ねる必要があるが高キャリア濃度をもつ n 型ダイヤモンドの実現に向けて1つ の指針を与えるものと評価できる。

[4-5] K. Tanabe, K. Nakazawa, J. Susantyo, H. Kawarada, S. Koizumi "Cathodoluminescence of phosphorus doped (111) homoepitaxial diamond thin films", Diam. Relat. Mater., **10**, 1652-1654

(2001).インパクトファクタ: 1.902(2001)被引用数: 3

リンドープ CVD ダイヤモンド薄膜からフォノンの寄与していない束縛励起子の再結合発光を世 界で初めて観測することに成功した.これにより,観測された発光ピークがリンによる束縛励起子に 起因することが確認され,束縛励起子の束縛エネルギーを算出することができた.発光強度の温 度依存性に対するパラメータフィッティングから,観測された発光ピークがリンによるものであること が初めて裏付けられた.

[4-6] K. Nakazawa, K. Tanabe, M. Tachiki, H. Kawarada, S. Koizumi "Excitonic Recombination Radiation in Phosphorus-Doped CVD Diamonds", Phys. Rev. B, **64**, 235203 (2001).

インパクトファクタ: 3.070(2001)

被引用数:3

自由励起子と束縛励起子が生成される動的なメカニズムを比較的簡単な遷移確率モデルを用いて定量的に解析することに世界で初めて成功した.また,この際用いられたフィッティングパラメ ータ P/WR はダイヤモンド薄膜中のリンドナーの濃度推定にきわめて有用であり,今後良質なリンド ープダイヤモンド薄膜の作成法の確立に大きく寄与するものと考えられる.

[4-7] S. Fujii, S. Hino, T.Kobayashi "Improved Surface Morphology of Sulfur-Doped Homoepitaxial Diamond Films by Plasma CVD Method with SF₆ Grading-Doping Profile", Appl. Surf. Sci., **216**, 596-602 (2003).

インパクトファクタ: 1.295(2002)

被引用数:0

ダイヤモンドのn型ドーパントとして硫黄(S)に着目し,新しくSF₆ガスを導入した.これによりホモ エピタキシャル成長したダイヤモンド表面について評価した論文である. 基板には高圧合成単結 晶基板 I b タイプ(100)を用い,マイクロ波プラズマ CVD 法により成長を行った. ソースガスは H_2 + CH₄, SF₆ドーパントガスは S/C で 24,000 ppmドーピングした. FE-SEM による表面観察では, SF₆ を成長中時間的に一様に 24,000 ppmドーピングして成長したモフォロジーは,タイル状のグレイン ライクなものであった. SIMS による S のデプス・プロファイルでは,基板界面近傍に高濃度の S が 存在することが明らかとなった.この点を改善させるために,本論文では SF₆ のドーピング濃度をノ ンドーピングから成長時間とともに増大させる,Grading-Doping 法により成長を行った. Grading-Doping 法により SF₆ドープしてエピタキシャル成長した表面は,アンドープエピタキシャル 膜同様,非常に平坦な表面を得ることが可能であった.n型ダイヤモンドの実現は,ダイヤモンド半 導体エレクトロニクスに不可欠なものである.さらに F は、ダイヤモンド成長のみならず電気特性に おいても大変興味深い振る舞いを示す.本論文は Grading-Doping 法により,SF₆ガスドープ膜の 結晶性を改善し,Sドープによるn型化に新たな道を開いた点で評価できる. [4-8] K. Nakazawa, M. Tachiki, H. Kawarada, A. Kawamura, K. Horiuchi, T. Ishikura "Cathodoluminescence and Hall-Effect Measurements in Sulfur-Doped Chemical-Vapor-Deposited Diamond", Appl. Phys. Lett., **82**, 2074-2076 (2003).

インパクトファクタ: 4.207(2002)

被引用数: 0

硫黄ドープ CVD ダイヤモンド薄膜に対しカソードルミネッセンス測定とホール効果測定を行い, n型電気伝導の評価を行った.硫黄ドープダイヤモンド薄膜のn型電気伝導に関してこれまでに発 表されている論文はきわめて少数であり,しかも物理的なメカニズムにまで踏み込んだ考察を行っ ている論文は本論文が初めてである.n型ダイヤモンドの作成ならびに特性評価はpn接合やn型 FET の作成などにとって不可欠であり,本論文はこれに大きく貢献するものである.

[4-9] T. Fujisaki, M. Tachiki, N. Taniyama, M. Kudo, H. Kawarada "Fabrication of Heteroepitaxial Diamond Thin Films on Ir (001) /MgO (001) Substrates using Antenna-Edge Type Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition", Diam. Relat. Mater., **11**, 478-481 (2002). インパクトファクタ: 1.734(2002)

被引用数:1

Ir上へのダイヤモンドのヘテロエピタキシャル成長を新規な先端放電型マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて行い、その後平坦化成長を行うことによって、Ir上のヘテロエピタキシャルダイヤモン ドではじめて RHEED によって、2×1の再構成表面が観察されるような、平坦な表面を得た論文。 平坦化後の平均面粗さは 5 nm 以下となり、表面への電子デバイスを可能とするデバイスグレード のヘテロエピタキシャル膜を作製可能にしたという点で、応用上非常に評価できる論文である。

[4-10] M. Tachiki, T. Fujisaki, N. Taniyama, M. Kudo, 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, 1277-1280 (2002).

インパクトファクタ: 1.529(2002)

被引用数:2

Ir上へのダイヤモンドのヘテロエピタキシャル成長を先端放電型マイクロ波プラズマCVD装置を 用いて行った最初の論文である。先端放電型装置をバイアス核形成過程に用いることで、ヘテロ エピタキシャルダイヤモンド薄膜を作製することに成功した。ダイヤモンドのヘテロエピタキシャル 成長技術は、電子デバイスをはじめ、ダイヤモンドの応用のために重要な技術であり、本論文はそ の実現のための第一歩として評価できる。

[4-11] T. Fujisaki, M. Tachiki, N. Taniyama, M. Kudo, H. Kawarada "Initial Growth of Heteroepitaxial Diamond on Ir(001)/MgO(001) Substrate using Antenna-Ddge Type Microwave

Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition", Diam. Relat. Mater., 12, 246-250 (2003).

インパクトファクタ: 1.734(2002)

被引用数: 0

先端放電型マイクロ波プラズマ CVD によるIr上へのダイヤモンドのヘテロエピタキシャル成長の 核形成過程および成長初期過程を RHEED、SEM、AFM などによって評価、考察した論文である。 を装置を用いて行った最初の論文である。プラズマ中のイオン衝撃によって Ir の表面モフォロジー が変化し、ダイヤモンド初期核の形成及び消滅が行われるメカニズムが議論されている。核形成過 程を調べることは。エピタキシャル成長技術の改良を行う上で必須であり、重要な内容を含んだ論 文であると評価できる。

[4-12] S. Kono, T. Goto, T. Abukawa, C. Wild, P. Koidl, H. Kawarada "Surface Order Evaluation of the Heteroepitaxial Diamond Film Grown on an Inclined Beta-SiC(001)", Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 4372-4373 (2000).

インパクトファクタ: 1.16(2000)

被引用数:3

β-SiC 上にヘテロエピタキシャル成長を行ったダイヤモンド表面の、μ-RHEED 観察を行い、表面の 2×1再構成構造のダイマー列のオーダリングが 15Åにわたっていることを確認した論文。表面のダイマー列が 5Åにわたってオーダリングしていることが明らかになった。安価な Si 基板が利用できるβ-SiC 上のエピタキシャル成長ダイヤモンドの表面のオーダリングを評価することは、物理的な発見のみならず、今後の膜質を改善する上で重要な示唆を与えることができると評価できる。

3.3.5 ダイヤモンド高品質ホモエピタキシャル成長技術

ダイヤモンドの持つ電子デバイスとしてのポテンシャルを実証・検証するためには、まず高品質な ダイヤモンド薄膜を合成する技術を開発する必要がある。ここでは本プロジェクトによって開発され た高品質ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜合成技術について述べている主要論文を挙げる。

[5-1] D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Watanabe, S. Sawada, H. Ichinose, H. Okushi, K. Kajimura "High Quality Homoepitaxial Diamond Thin Film Synthesis with High Growth Rate by a Two-Step Growth Method", Diam. Relat. Mater., **8**, 1046-1049 (1999).

インパクトファクタ: 1.924(1999)

被引用数: 15

マイクロ波プラズマ CVD 法を使って、0.15%未満の低メタン濃度合成を第一段階とし、その後に メタン濃度が高い合成を行う二段階合成方法によって、早い成長速度で電子デバイスレベルの高 品質ダイヤモンド半導体薄膜の合成方法が得られる可能性について述べた論文である。0.15%未 満の極低メタン濃度合成によって、室温で励起子発光が得られ、原子レベルで平坦なホモエピタ キシャルダイヤモンド薄膜が得られ、これを用いてほぼ理想的なショットキー接合が得られることが、 同グループによってしめされてきたが、成長速度が遅く、厚い膜厚を得ることが課題であった。これ に対し、上記の二段階合成方法を提案し、それによって異常成長粒子密度を従来より一桁以上低 くしながら、高品質ダイヤモンド薄膜を得ることが報告されている。これまで、ホモエピタキシャルダ イヤモンド薄膜の合成に関して数多くの論文が出ているが、基板の結晶欠陥等を考慮し、電子デ バイスレベルの高品質薄膜が得られる方法に注目して、なおかつ成長速度を向上させることを示 唆した論文はない。今後表面伝導層を利用した電子デバイスの高性能化を実現する上で、高品質 かつ平坦な薄膜合成技術は非常に重要であり、本論文によって得られた結果を参考にすることに より、安定した膜厚制御が実現できると期待できる。従って、本論文はホモエピタキシャル薄膜成長 機構に関する内容のみならず、応用上も重要な内容を含んでいると評価できる。

[5-2] H. Watanabe, D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura "Homoepitaxial Diamond Film with Atomically Flat Surface over a Large Area", Diam. Relat. Mater., 8, 1272-1276 (1999). インパクトファクタ: 1.924(1999)

被引用数: 22

本論文では、極メタン濃度のメタンと水素の混合ガスを用いたダイヤモンドのホモエピタキシャル 成長の表面形態を光学顕微鏡、原子間力顕微鏡で観測し、成長に用いた高温高圧法で合成され た4mm x4mmのダイヤモンド単結晶(1b(001)面)基板のほぼ全面に原子レベルで平坦なCVD ダイヤモンド薄膜が合成できたことを確認した。この結果は基板の表面そのものは機械的研磨によ っており、原子レベルで平坦という状態でないことを考えると驚くべき結果と言える。論文では、この ときの成長機構がステップフロー成長になっておっていること、また原子レベルで平坦担っている 事実を基板のオフ角の違いによる原子層のテラス幅の相違から明らかにしている。

本研究の結果はダイヤモンドのホモエピタキシャル成長機構を考える上で重要な実験事実を提示 するとともに、ダイヤモンドの電子デバイス化にとって重要な平坦な面をもった試料の作製法の1つ なる技術として高い価値のある内容を含んでいる。

[5-3] D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura "Defects in Device Grade Homoepitaxial Diamond Thin Films Grown with Ultra-Low CH_4/H_2 Conditions by Microwave-Plasma Chemical Vapor Deposition", Phys. Status Solidi A, **174**, 101-115 (1999). インパクトファクタ: 1.010(1999)

被引用数: 22

マイクロ波プラズマ CVD 法を使って、0.15%未満の極低メタン濃度合成によって、室温で励起子 発光が得られ、原子レベルで平坦なホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜が得られ、これを用いて ほぼ理想的なショットキー接合が得られることについて述べた論文である。また、異常成長部位が 存在する場合、それがショットキー接合特性や発光特性にどのように影響を及ぼすのかについても 系統的に述べており、異常成長部位内の欠陥構造と電子状態について詳細な検討を行っており、 このようにホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の電子デバイスレベルでの高品質薄膜成長技術に ついて総合的に検討した論文はこれまでない。今後表面伝導層を利用した電子デバイスの高性 能化を実現する上で、高品質かつ平坦な薄膜合成技術は非常に重要であり、本論文によって得ら れた結果を参考にすることにより、安定した膜厚制御が実現できると期待できる。従って、本論文は ホモエピタキシャル薄膜成長機構に関する内容のみならず、応用上も重要な内容を含んでいると 評価できる。

[5-4] S. Yamanaka, H. Watanabe, D. Takeuchi, H. Okushi, K. Kajimura "Low-Compensated Boron-Doped Homoepitaxial Diamond Films using Trimethylboron", Phys. Status Solidi A, 174, 59-64 (1999).

インパクトファクタ: 1.594(1999)

被引用数: 13

本論文では、著者グループの原子レベルで平坦なダイヤモンド薄膜の合成技術をもとに、トリメ チルホウ素(TMB)を添加することによりp型ダイヤモンド薄膜の合成とその電気的特性について報 告した。メタン濃度 0.1から 0.3 %のメタンと水素の混合ガスにホウ素原子を炭度原子に対し 50~ 500 ppm 含まれるようにトリメチルホウ素を混入した供給ガスを用いてp型ダイヤモンド薄膜の合成 を試みた。合成した p型ダイヤモンド薄膜の表面形態は無添加の場合と同じメタン濃度に対し、異 常成長粒子の発生確率が高くなるもの平坦性の高い膜が得られた。この膜が良質なダイヤモンド の単結晶になっていることを、ラマン分光法やX線回折、電子ビーム励起蛍光法等で確認した。ま た温度依存性のホール効果の測定よりこれらのダイヤモンド薄膜が 0.4%程度以下の低い補償率 をもった高移動度(約 2000cm2/V/sec)のp型半導体であることを示した。 ここで示されたp型ダイヤモンドの性質はこの時点で世界最高の性能を示しており、ダイヤモンドが他の半導体材料と比較しても遜色ないことを示した点が高く評価される。この結果より今後のダイ ヤモンドによる電子デバイスへの応用がかなり明るくなったと言える。

[5-5] D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushia, K. Kajimura "Homoepitaxial Diamond Films Grown by Step-Flow Mode in Various Misorientation Angles of Diamond Substrates", Diam. Relat. Mater., 9, 231-235 (2000).

インパクトファクタ: 1.591(2000)

被引用数: 15

マイクロ波プラズマ CVD 法を使って、ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜合成を行う場合に、メ タン濃度と基板オフ角が結晶成長機構に対して重要なパラメータであることを示唆し、かつ 0.15% 未満の極低メタン濃度合成領域では基板のオフ角に対する成長機構が、高いメタン濃度の場合と は異なる、高品質化への重要な機構が含まれている可能性があることについて述べた論文である。 これまで、ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の合成に関して、メタン濃度や基板のオフ角の成 長した薄膜表面形態に対する依存性について述べた論文は数多く出ているが、カソードルミネッ センス法や電気特性等を考慮して系統的に調べた論文はない。今後表面伝導層を利用した電子 デバイスの高性能化を実現する上で、高品質かつ平坦な薄膜合成技術は非常に重要であり、本 論文によって得られた結果を参考にすることにより、安定した高品質薄膜成長が実現できると期待 できる。従って、本論文はホモエピタキシャル薄膜成長機構に関する内容のみならず、応用上も重 要な内容を含んでいると評価できる。

[5-6] S. Yamanaka, H. Watanabe, D. Takeuchi, H. Okushi, K. Kajimura "Low-Compensated Boron-Doped Homoepitaxial Diamond Films", Diam. Relat. Mater., **9**, 956-959 (2000). インパクトファクタ: 1.591(2000)

被引用数: 12

本論文では、トリメチルホウ素 (TMB)を添加することにより p 型ダイヤモンド薄膜の電気的特性、 特に金属との接合特性について報告した。酸素終端したホウ素ドープの p 型ダイヤモンドを用い て各種金属(Al, Zn, Au, Pt, Ni, Cr等)を接触させて作製した金属/ダイヤモンドの接合 特性はすべてダイオードの理想因子が1.1以下の非常に優れたショットキー特性を示すことが得 られた。この結果はダイヤモンドの優れた電気的特性の1つと同時に、酸素終端の表面には高濃 度表面準位あるいは金属との界面に高濃度の界面準位を形成することを示している。

本研究は[5-4]の論文同様、著者グループの作製した p 型ダイヤモンドが半導体として優れた材料であることを具体的データとして示した点が評価され、今後のダイヤモンドの電子デバイスへの応用研究に弾みを加えたものである。

[5-7] D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Watanabe, H. Okushi, K. Kajimura "Spatial Uniformity of

Schottky Contacts Between Aluminum and Hydrogenated Homoepitaxial Diamond Films", Appl. Surf. Sci., **159**, 572-577 (2000).

インパクトファクタ: 1.222(2000)

被引用数: 6

マイクロ波プラズマ CVD 法を使って、0.15%未満の低メタン濃度合成によって、低品質な 4mm 角の人工合成ダイヤモンド基板上に、室温で励起子発光が観測される、原子レベルで平坦なホモ エピタキシャルダイヤモンド薄膜が得られ、これを用いてほぼ理想的なショットキー接合が得られる ことが同グループによって示されてきたが、0.016%の極低メタン濃度合成によって得られた膜面内 のショットキー接合特性の詳細な実験結果から、膜全面においてほぼ理想的なショットキー接合特 性が得られており、膜全面に原子レベルで平坦な高品質薄膜が得られていることを示した論文で ある。これまで、ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜を用いた接合特性に関して数多くの論文が出 ているが、他の半導体材料を凌駕するデバイス作成に適した安定した表面を水素終端ダイヤモン ドが持つことを示唆した論文はない。今後表面伝導層を利用した電子デバイスの構築上、信頼で きる高品質薄膜を得る技術が得られていることを確認できたことは非常に重要であり、本論文によ って得られた結果を参考にすることにより、表面伝導層を利用した様々な電子デバイス構築技術の 開発に発展できると期待できる。従って、本論文はホモエピタキシャル薄膜成長機構および接合 特性に関する内容のみならず、応用上も重要な内容を含んでいると評価できる。

[5-8] S. Yamanaka, H. Watanabe, D. Takeuchi, H. Okushi, K. Kajimura "Electrical Conduction of High-Conductivity Layers near the Surfaces in Hydrogenated Homoepitaxial Diamond Films", Appl. Surf. Sci., **159**, 567-571 (2000).

インパクトファクタ: 1.222(2000)

被引用数:5

本論文では水素化ダイヤモンドの表面伝導層の起源に関する考察として、ホウ素ドープの p 型 ダイヤモンドを用いて表面伝導層の電気的性質と RHEED による表面構造との関連について調べ た。最初水素終端されて表面伝導層が観測される試料を窒素雰囲気の 350℃で処理すると、表面 伝導層が消えるが水素終端のときの特有な (001)-2 x 1 の表面構造は消えないことが観測された。 この結果は、水素終端が直接表面伝導層と関係しているものでないことを示唆しており、表面伝導 層の機構を考える上で1つの重要な知見を与えるものである。

表面伝導層の機構は本プロジェクトの重要な内容であるが、本研究はこの機構に関して重要な 情報を提供するものとして評価できる内容を持っている。

[5-9] H. Okushi "High Quality Homoepitaxial CVD Diamond for Electronic Devices", Diam. Relat. Mater., 10, 281-288 (2001).

インパクトファクタ: 1.902(2001) 被引用数: 12 本論文は 2000 年ポルトガルのポートレイで開催された DIAMOND 国際会議の招待論文として 発表した内容で、旧電総研(現AIST)のそれまでの電子デバイスを目指したホモエピタキシャルダ イヤモンドの研究についてまとめたものである。(1)極低メタン濃度を用いたメタンと水素の混合ガ スを用いたプラズマCVD法によるダイヤモンドのホモエピタキシャル成長により、原子レベルで平 坦な単結晶ダイヤモンド薄膜の合成に成功したこと、(2)これらのダイヤモンド薄膜は室温下で自 由励起子の発光が観測されること、またこれらの薄膜の表面伝導層を用いて理想的なショットキー 接合が得られるなど、半導体材料として高品質な材料であることを明かにことをいろいろな実験デ ータを基に報告した。

これらの研究内容はダイヤモンドが半導体材料としてシリコンをはじめとする他の半導体と同等 以上のものとして真に電子デバイス用材料になり得る事を明らかしたもので、この成果がその後世 界的にみてダイヤモンドの電子デバイスへの応用に向けた研究・開発のレベルをアップしたと評価 できる。

[5-10] 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**, 245328 (2001). インパクトファクタ: 3.070(2001)

被引用数: 6

カソードルミネッセンス法、高分解能透過電子顕微鏡、電子エネルギー損失分光法を使って、 CVD ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜中の欠陥からの発光であるバンド A 発光の起源につい て述べた論文である。ダイヤモンドからの発光でよく知られているこの発光は、これまで、様々なダ イヤモンドについての論文が出ているが、発光起源に直接迫る実験は困難であった。高品質ホモ エピタキシャルダイヤモンド薄膜においては、異常成長した部位にのみこの発光が観測され、この 部位を、フォーカスイオンビームによる加工技術を応用して断面試料を作成し、同じ箇所のカソー ドルミネッセンス測定と高分解能透過電子顕微鏡観察を行った点で、発光起源と構造欠陥の関連 について直接迫る初めての試みであり、これまで、sp³ 結合中にある sp²を含む結晶粒界の存在が 発光起源に絡んでいることをこのような手法で示唆した論文はない。今後表面伝導層を利用した 電子デバイスの高性能化を実現する上で、本論文によって得られた結果を参考にすることにより、 接合特性に関する詳細な知見が得られると期待できる。従って、本論文は欠陥発光サイト準位に 関する基礎科学的内容のみならず、応用上も重要な内容を含んでいると評価できる。

4. 研究実施体制

(1)研究体制



*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。

(2)研究参加メンバー

ダイヤモンド微細デバイスグループ(川原田 洋)

氏名	所属	役職	期間
川原田 洋	早稲田大学理工学部	教授	平成 10 年 12 月~ 15 年 11 月
庄子 習一	早稲田大学理工学部	教授	平成 10 年 12 月~ 15 年 11 月
大泊 巌	早稲田大学理工学部	教授	平成 10 年 12 月~ 15 年 11 月
今井 貴浩	住友電気工業㈱伊丹研究所	研究員	平成 10 年 12 月~ 13 年 3 月
津川 和夫	早稲田大学理工学部	助手	平成 10 年 12 月~ 13 年3月
北谷 謙一	早稲田大学大学院理工学研究科博士 前期課程	大学院生	平成 10 年 12 月~ 13 年 3 月
森田 和敏	早稲田大学大学院理工学研究科博士 前期課程	大学院生	平成 10 年 12 月~ 14 年3月
小川雄史	早稲田大学大学院理工学研究科博士 前期課程	大学院生	平成 10 年 12 月~ 14 年3月
梅澤 仁	学術振興協会	研究員	平成 10 年 12 月~ 15 年 11 月
立木 実	早稲田大学理工学部	CREST 研究員	平成11年4月~15 年3月
宋 光燮	早稲田大学理工学部	助手	平成 13 年9月~15 年 11 月

大庭誉士和	早稲田大学理工学部	理工学部生	平成 12 年 4 月~14
			年3月
荒木 裕太	早稲田大学大学院理工学研究科博士	大学院生	平成 12 年 4 月~14
	前期課程		年3月
日根 恭子	早稻田大学大学院理工学研究科博士	大学院生	平成12年4月~14
	前期理程		年3日
			1 3 7 1
右匡 拓州	早稻田大学大学院理工学研究科博士	大学院生	亚成 12 年 4 日~14
伯吻叽匹	中相山八千八千 <u>此</u> 埕工千 <u>切</u> 九杆 _侍 工	八子阮王	午成12年4月 -14 在 2 日
	則郏硃性		平 5 月
公由 安吉			亚卡12年1月 14
谷内 見旦	早稲田大字大字阮理上字研究科博士	大字阮生	平成 12 年 4 月~14
	前期課程		年3月
瀬尾 北斗	早稲田大学大学院理工学研究科博士	大学院生	平成 12 年 4 月~14
	前期課程		年3月
須方 健太	早稲田大学大学院理工学研究科博士	大学院生	平成 12 年 4 月~14
	前期課程		年3月
石坂 博明	早稲田大学大学院理工学研究科博士	大学院生	平成 13 年 4 月~15
	前期課程		年3月
堺 俊克	早稲田大学大学院理工学研究科博士	大学院生	平成13年4月~15
	前期課程		年3月
田中 啓章	早稲田大学大学院理工学研究科博士	大学院生	平成13年4月~15
	前期課程		年3月
中澤 一志	早稻田大学大学院理工学研究科博士	大学院生	平成13年4月~15
, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	前期課程	· · · · ///	年3月
	דויאנעדניון		1 0/1
近野 哇羽	早怒田大学大学院理工学研究到博士	大学院生	亚成 13 年 / 日∼15
次内 町日	〒110円八丁八丁四座上丁町九竹侍上 前期課程		
	11177月1177日		т ол

藤崎	豊克	早稲田大学大学院理工学研究科博士	大学院生	平成13年4月~15
		前期課程		年3月
藤原	直樹	 早稲田大学大学院理工学研究科博士	大学院生	平成13年4月~15
144 17 4 1		前期課程		年3日
		N775JUK (E		+0)1
日匠	+44-			
貝原	心主	早稲田大字大字院埋上字研究科博士	大子阮生	平成 14 年 4 月~15
		前期課程		年11月
金澤	啓史	早稲田大学大学院理工学研究科博士	大学院生	平成 14 年 4 月~15
		前期課程		年 11 月
澄川	雄	早稲田大学大学院理工学研究科博士	大学院生	平成14年4月~15
		前期課程		年 11 月
松亚	引樹	 早稲田大学大学院理工学研究科博士	大学院生	平成 14 年 4 月~15
	JA (12)	计相由八十八十九十八十八十八十八十八十八十八十八十八十八十八十八十八十八十八十八十八		午11日
		时为味性		平 11 万
<u>ــــــــــــــــــــــــــــــــــــ</u>	士工			
宮本	具音	早稲田大字大字院埋上字研究科博士	大字院生	平成 14 年 4 月~15
		前期課程		年 11 月
米窪	大介	早稲田大学大学院理工学研究科博士	大学院生	平成 14 年 4 月~15
		前期課程		年 11 月
川村	正太	早稲田大学大学院理工学研究科博士	大学院生	平成 14 年 9 月~15
		前期課程		年 11 月
河野	真宏	 早稲田大学大学院理工学研究科博士	大学院生	平成14年9月~15
		前期課程		年8月
小林	健作	日紹田大学大学院理工学研究到博士	大学院生	亚成 14 年 0 日~15
· 기 ·///	KETF		八十四工	〒//ス 14 平 7 月 ~13 左 11 日
		則朔硃住		年11月
中村	雄介	早稲田大学大学院理工学研究科博士	大学院生	平成 14 年 9 月~15
		前期課程		年 11 月

畑 英夫	早稲田大学大学院理工学研究科博士	大学院生	平成14年9月~15
	前期課程		年 11 月

ダイヤモンド高品質結晶成長グループ(大串 秀世)

氏名	所属	役職	期間
大串 秀世	産業技術総合研究所	総括主任研究官	平成 10 年 12 月~ 15 年 11 月
竹内 大輔	産業技術総合研究所	研究員	平成 10 年 12 月~ 15 年 11 月
宮崎 剛英	産業技術総合研究所	主任研究官	平成 10 年 12 月~ 15 年 11 月
渡辺 幸志	産業技術総合研究所	科学技術特別研究 員	平成 10 年 12 月~ 15 年 11 月
若槻 雅男	産業技術総合研究所	客員研究員	平成 10 年 12 月~ 15 年 11 月
市野瀬英喜	產業技術総合研究所	客員研究員	平成 10 年 12 月~ 15 年 11 月
関口 隆史	産業技術総合研究所	客員研究員	平成 10 年 12 月~ 15 年 11 月
沢田 秀敬	産業技術総合研究所	客員研究員	平成 12 年 4 月~15 年 11 月
長谷川雅考	產業技術総合研究所	主任研究員	平成 14 年 4 月~15 年 11 月
小倉政彦	産業技術総合研究所	研究員	平成 14 年 4 月~15 年 11 月

氏	名	所属	役職	期間
光田	好孝	東京大学生産技術研究所第4部	文部教官助教授	平成 10 年 12 月~ 15 年 11 月
前田	正史	東京大学生産技術研究所第4部	文部教官教授	平成 10 年 12 月~ 15 年 11 月
福谷	克之	東京大学生産技術研究所第1部	文部教官助教授	平成 10 年 12 月~ 14 年 3 月
小田	克郎	東京大学生産技術研究所第4部	文部教官助教授	平成 10 年 12 月~ 15 年 9 月
虫明	克彦	東京大学生産技術研究所第4部	文部教官助手	平成 10 年 12 月~ 12 年 3 月
小林	剣二	東京大学生産技術研究所第4部	文部技官技術官	平成 10 年 12 月~ 15 年 9 月
鍋田	朋哉	東京大学大学院工学系研究科修士課 程	大学院生	平成13年4月~14 年3月
葛巻	徹	東京大学生産技術研究所第4部	文部技官技術官	平成 14 年 9 月~15 年 11 月
柿木	充	東京大学大学院工学系研究科修士課 程	大学院生	平成 14 年 4 月~15 年 11 月

ダイヤモンド表面終端構造制御グループ(光田 好孝)

<u>ダイヤモンド MIS デバイスグループ(小林 猛)</u>

氏名	所属	役職	期間
小林 猛	大阪大学基礎工学研究科	教授	平成 10 年 12 月~ 15 年 11 月
牧 哲朗	大阪大学基礎工学研究科	助手	平成 10 年 12 月~ 15 年 11 月
作田 健	大阪大学基礎工学研究科	講師	平成 10 年 12 月~ 15 年 11 月
藤井 龍彦	大阪大学基礎工学研究科	講師	平成 10 年 12 月~ 15 年 11 月
細見 剛	大阪大学大学院博士前期課程	大学院生	平成 10 年 12 月~ 14 年 3 月
尹 榮	大阪大学大学院博士前期課程	大学院生	平成 10 年 12 月~ 11 年 3 月
河村 秀樹	大阪大学大学院博士前期課程	大学院生	平成 10 年 12 月~ 12 年 3 月
田仲 寛之	大阪大学大学院博士前期課程	大学院生	平成 10 年 12 月~ 11 年 3 月
中村 明博	大阪大学大学院博士前期課程	大学院生	平成 10 年 12 月~ 12 年 3 月
伊藤 暁広	大阪大学大学院博士前期課程	大学院生	平成 10 年 12 月~ 12 年 3 月
岡本 圭	大阪大学大学院博士前期課程	大学院生	平成 12 年 4 月~14 年 3 月

菊池 健	大阪大学大学院博士前期課程	大学院生	平成 12 年 4 月~14 年 3 月
丸山 龍彦	步 大阪大学大学院博士前期課程	大学院生	平成 12 年 4 月~14 年 3 月
本田 成人	、 大阪大学大学院博士前期課程	大学院生	平成 14 年 10 月~ 15 年 11 月
太田 剛	大阪大学大学院博士前期課程	大学院生	平成 14 年 10 月~ 15 年 11 月

5.研究期間中の主な活動

(1)ワークショップ・シンポジウム・チーム内ミーティング等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成 11 年 9 月 3 日	研究打合せ	大阪大学	15 名	CaF2のダイヤモンド MIS 構造への 適用に際する技術的な討論
平成11年9月12-17日	Diamond1999 開 催	チェコ(プラハ)	387 名	国際会議をオーガナイズし、 CREST での成果を世界に発表
平成 11 年 11 月 25 日	研究打合せ(ダイ ヤモンドシンポジ ウム開催中)	早稲田大学	17 名	高品質ダイヤモンドを用いたダイヤ モンド MISFET の微細化について の技術討論
平成 11 年 12 月 17 日	研究打合せ	つくば	8名	高品質ダイヤモンドホモエピタキシ ャル装置に関する技術討論
平成 12 年 1 月 6,7 日	合同研究会	つくば研究支援 センター	50 名	CREST 研究領域「単一分子・原子 レベルの反応制御」の「ダイヤモン ド有機分子の化学結合形成機構と 制御」(研究代表者 無機材質研 究所 安藤寿浩氏)との合同研究 会
平成 12 年 3 月 30 日	研究打合せ(応 用物理学会開催 中)	青山学院大学	8名	水素終端ダイヤモンドの表面ナノ 加工についての技術討論
平成 12 年 9 月 3-7 日	Diamond2000 開 催	ポルトガル (ポルト)	376名	国際会議をオーガナイズし、 CREST での成果を世界に発表
平成 12 年 9 月 11 日	研究打合せ	イギリス (ケンブリッジ)	15 名	ケンブリッジ大学の研究者、川原 田および大串グループで表面伝 導層の起源とデバイス応用につい ての技術討論
平成 12 年 9 月 12 日	研究打合せ	イギリス (ロンドン)	15 名	University College の研究者、川原 田および大串グループで、ダイヤ モンド表面の終端原子制御につい ての技術討論
平成 12 年 11 月 30 日	研究打合せ(ダイ ヤモンドシンポジ ウム開催中)	つくば	13 名	低メタン濃度ダイヤモンド合成と平 坦化機構についての討論
平成 13 年 3 月 30 日	研究打合せ(応 用物理学会開催 中)	明治大学	9名	ダイヤモンド高周波デバイスにつ いての技術討論・表面伝導とイオ ン官能性について
平成 13 年 7 月 18 日	研究打合せ	早稲田大学	6名	CREST 研究課題についてのグル ープ代表者による包括的討論
平成13年9月2-7日	Diamond2001 開 催	ハンガリー (ブタペスト)	360名	国際会議をオーガナイズし、 CREST での成果を世界に発表
平成 13 年 9 月 12 日	研究打合せ(応 用物理学会開催 中)	愛知工業大学	6名	研究当事者同士でのダイヤモンド 高周波デバイスについての技術討 論(研究代表者は参加せず)

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成 13 年 11 月 29 日	研究打合せ(ダイ ヤモンドシンポジ ウム開催中)	東京工業大学	14 名	ダイヤモンド MISFET の微細化と 高周波特性に関する技術討論
平成 13 年 12 月 20 日	研究打合せ	大阪大学	6名	ダイヤモンド表面のイオン官能性 と測定技術に関する討論
平成 14 年 3 月 30 日	研究打合せ(応 用物理学会開催 中)	東海大学	8名	ダイヤモンド単電子デバイスに関 する技術討論
平成 14 年 5 月 14 日	研究打合せ	大阪大学	7 名	MIS 構造の最適化・n 型ダイヤモン ド作製
平成 14 年 9 月 8-13 日	Diamond2002 開 催	スペイン (グラナダ)	376 名	国際会議をオーガナイズし、 CREST での成果を世界に発表
平成 14 年 9 月 25 日	研究打合せ(応 用物理学会開催 中)	新潟大学	5 名	ホモエピタキシャル成長とデバイス 特性・表面終端原子制御とイオン 官能性に関する技術討論
平成 14 年 11 月 25 日	研究打合せ(ダイ ヤモンドシンポジ ウム開催中)	日本工業大学	7 名	デバイス構造の最適化
平成 15 年 3 月 30 日	研究打合せ(応 用物理学会開催 中)	神奈川大学	8名	表面原子制御を利用したダイヤモ ンドデバイス(センサー・メモリ)に ついての技術討論
平成 15 年 7 月 31 日	研究打合せ	大阪大学	5名	表面伝導層の機構ついて討論
平成 15 年 8 月 7 日	研究打合せ	つくば	10 名	ダイヤモンド高周波デバイスとその 実用化課題に関する技術討論
平成 15 年 8 月 8 日	研究打合せ	早稲田大学	15 名	ダイヤモンド電子デバイスについ て討論
平成 15 年 9 月 3 日	研究打合せ(応 用物理学会開催 中)	福岡大学	15 名	ダイヤモンド高周波デバイスの実 用化技術・表面伝導層の起源とキ ャリア濃度制御について
平成 15 年 9 月 7-12 日	Diamond2003 開 催	オーストリア (ザルツブルグ)	372 名	国際会議をオーガナイズし、 CREST での成果を世界に発表

(2) 研究者等の雇用、招聘

雇用

氏名	派遣先
立木 実	早稲田大学理工学部(平成 12 年度~14 年度)
渡辺 幸志	產業技術総合研究所(平成 12 年度)
山田 早苗	早稲田大学理工学部(平成 14 年度~15 年度)

招聘

なし

6. 主な研究成果

(1) 論文発表(英文 84 件、邦文 5 件、投稿中 9 件)

- A. Hokazono, K.Tsugawa, H.Umezawa, K.Kitatani, H.Kawarada "Surface p-Channel Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistors Fabricated on Hydrogen-Terminated (001) Surfaces of Diamond", Solid State Electron., 43, 1465-1471 (1999).
- K. Tsugawa, K. Kitatani, H. Noda, A. Hokazono, K. Hirose, M. Tajima, H. Kawarada "High-Performance Diamond Surface-Channel Field-Effect Transistors and Their Operation Mechanism", Diam. Relat. Mater., 8, 927-933 (1999).
- K. Kitatani, H. Umezawa, K. Tsugawa, K. Ueyama, T. Ishikura, S. Yamashita, H. Kawarada "MOSFETs on Polished Surfaces of Polycrystalline Diamond", Diam. Relat. Mater., 8, 1831-1833 (1999).
- H. Umezawa, K. Tsugawa, S. Yamanaka, D. Takeuchi, H. Okushi, H. Kawarada "High-Performance Diamond Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor with 1 μm Gate Length", Jpn. J. Appl. Phys., 38, L1222 –L1224 (1999).
- 5) D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura "Defects in Device Grade Homoepitaxial Diamond Thin Films Grown with Ultra-low CH₄/H₂ Conditions by Microwave-Plasma Chemical Vapor Deposition" Phys. Status Solidi A, **174**, 101-115 (1999).
- S. Yamanaka, D. Takeuchi, H. Watanabe, H. Okushi, K. Kajimura "Low Compensated Boron-doped Homoepitaxial Diamond Films Using Trimethylboron", Phys. Status Solidi A, 174, 59-64 (1999).
- M. Hasegawa, D. Takeuchi, S. Yamanaka, M. Ogura, H. Watanabe, N. Kobayashi, H. Okushi, K. Kajimura "n-Type Control by Sulfur Ion Implantation in Homoepitaxial Diamond Films Grown by Chemical Vapor Deposition", Jpn. J. Appl. Phys., 38, L1519-L1522 (1999).
- H. Watanabe, D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, T. Sekiguchi "Homoepitaxial Diamond Film with an Atomically Flat Surface over a Large Area", Diam. Relat. Mater., 8, 1272-1276 (1999).
- D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Watanabe, S. Sawada, H. Ichinose, H. Okushi, K. Kajimura "High Quality Homoepitaxial Diamond Thin Film Synthesis with High Growth Rate by a Two-Step Growth Method", Diam. Relat. Mater., 8, 1046-1049 (1999).
- AN. Obraztsov, IY. Pavlovsky, VG. Ralchenko, H. Okushi, H. Watanabe "Determination of Thermal Conductivity of CVD Diamond Films via Photoacoustic Measurements", Appl. Phys. A, 68, 663-666 (1999).
- AN. Obraztsov, IY. Pavlovski, VG. Ral'chenko, H. Okushi, H. Watanabe "Determination of the Thermal Conductivity of Polycrystalline Diamond Films by means of the Photoacoustic Effect", Tech. Phys., 44, 438-442 (1999).

- Y. Yun, H. Tanaka, A. Itoh, T. Maki, T. Kobayashi, "Electrical Properties of Al/Ba_xCa_{1-x})F₂/i-Diamond Metal-Insulator-Semiconductor Structures", Jpn. J. Appl. Phys., 38, 2626-2629 (1999).
- Y. Yun, T. Maki, Tanaka, T. Kobayashi, "Highly Improved Electrical Properties of Diamond Metal-Insulator-Semiconductor Field-Effect Transistor prepared by Ultrahigh Vacuum Process", Jpn. J. Appl. Phys., 38, 2640-2645 (1999).
- M. Tachiki, T. Fukuda, K. Sugata, H. Seo, H. Umezawa, H. Kawarada "Control of Adsorbates and Conduction on CVD-Growth Diamond Surface, using Scanning Probe Microscope" Appl. Surf. Sci., 159, 578-582 (2000).
- M. Tachiki, T. Fukuda, K. Sugata, H. Seo, H. Umezawa, H. Kawarada "Nanofabrication on Hydrogen-Terminated Diamond Surfaces by Atomic Force Microscope Probe-Induced Oxidation", Jpn. J. Appl. Phys., 39, 4631-4632 (2000).
- 16) H. Umezawa, H. Taniuchi, T. Arima, M. Tachiki, K. Tsugawa, S. Yamanaka, D. Takeuchi, H. Okushi, H. Kawarada "Cu/CaF₂/Diamond Metal-Insulator-Semiconductor Field-Effect Transistor Utilizing Self-Aligned Gate Fabrication Process", Jpn. J. Appl. Phys., 39, L908-L910 (2000).
- S. Kono, T. Goto, T. Abukawa, C. Wild, P. Koidl, H. Kawarada "Surface Order Evaluation of the Heteroepitaxial Diamond Film Growth on an Inclined β-SiC(001)", Jpn. J. Appl. Phys., 39, 4372-4673 (2000).
- D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Watanabe, H. Okushi, K. Kajimura "Spatial Uniformity of Schottky Contacts between Aluminum and Hydrogenated Homoepitaxial Diamond Films", Appl. Surf. Sci., 159, 572-577 (2000).
- S. Yamanaka, D. Takeuchi, H. Watanabe, H. Okushi, K. Kajimura "Electrical conduction of high-conductivity layers near the surfaces in hydrogenated homoepitaxial diamond films", Appl. Surf. Sci., 159, 567-571 (2000).
- 20) S. Yamanaka, D. Takeuchi, H. Watanabe, H. Okushi, K. Kajimura "Low-compensated boron-doped homoepitaxial diamond films", Diam. Relat. Mater., **9**, 956-959 (2000).
- D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura "Homoepitaxial Diamond Films Grown by Step-Flow Mode in Various Misorientation Angles of Diamond Substrate", Diam. Relat. Mater., 9, 231-235 (2000).
- H. Watanabe, T. Sekiguchi, H. Okushi "Excitonic Emission from High-Quality Homoepitaxial Diamond Film", Solid State Phenom., 78-79, 165-169 (2000).
- 23) 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 Phenom., 78-79, 197-204 (2000).

- 24) M. Hasegawa, M. Ogura, D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Watanabe, S. Ri, N. Kobayashi, H. Okushi, T. Sekiguchi "Defect Characteristics in Sulfur-Implanted CVD Homoepitaxial Diamond", Solid State Phenom., 78-79, 171-176 (2000)
- 25) 小林 猛, 秋吉 秀樹, 佐藤 一成, "アブレーションプラズマ生成・制御 1(レーザー)", プラ ズマ・核融合学会誌, 76, 1145-1150 (2000).
- T. Maki, A. Ito, H. Kawamura, T. Kobayashi "X-ray Photoelectron Spectroscopy Characterization of the Diamond Thin Film Surfaces for Electronic Device Application", Jpn. J. Appl. Phys., 39, L575-L578 (2000).
- 27) A. Ito, K. Tsuji, T. Hosomi, T. Maki, T. Kobayashi "Improved Stability of Metal-Insulator-Diamond Semiconductor Interface by Employing CaF₂/ thin BaF₂ Composite Insulator Film" Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 4755-4756 (2000).
- T. Hosomi, T. Maki, T. Kobayashi "Enhanced Diamond Film Growth by Xe-added Microwave Plasma CVD", Thin Solid Film, 368, 269-274 (2000).
- 29) T. Maki, H. Kawamura, S. Kato, JP. Liu, T. Kobayashi, "Electronic Poperties of Diamond Thin Film for Planar Diamond Electron Emitter Applications", Appl. Surf. Sci., 159, 583-587 (2000).
- 30) 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**, 536-541 (2001).
- K. Tsugawa, H. Umezawa, H. Kawarada "Characterization of Diamond Surface-Channel Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor with Device Simulation", Jpn. J. Appl. Phys., 40, 3101-3107 (2001).
- 32) H. Kawarada, Y. Araki, T. Sakai, T. Ogawa, H. Umezawa "Electrolyte-Solution-Gate FETs Using Diamond Surface for Biocompatible Ion Sensors" Phys. Status Solidi A, 185, 79-83 (2001).
- 33) 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., 40, L698-L700 (2001).
- H. Taniuchi, H. Umezawa, T. Arima, M. Tachiki, H. Kawarada "High-Frequency Performance of Diamond Field-Effect Transistors", IEEE Electr. Device L., 22, 390-392, (2001).
- 35) K. Tanabe, K. Nakazawa, J. Susantyo, H. Kawarada, S. Koizumi "Cathodoluminescence of Phosphorus doped (111) Homoepitaxial Diamond Thin Films", Diam. Relat. Mater., 10, 1652-1654 (2001)
- H. Umezawa, H. Taniuchi, T. Arima, M. Tachiki, H. Kawarada "Potential Applications of Surface Channel Diamond Field-Effect Transistors", Diam. Relat. Mater., 10, 1743-1748 (2001)
- 37) K. Nakazawa, K. Tanabe, M. Tachiki, H. Kawarada, S. Koizumi "Excitonic Recombination

Radiation in Hosphorus-doped CVD Diamonds", Phys. Rev. B, 64, 235203, (2001)

- T. Miyazaki, H. Okushi "A Theoretical Study of a Sulfur Impurity in Diamond", Diam. 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", Diam. Relat. Mater., 10, 526-530 (2001)
- H. Okushi "High Quality Homoepitaxial CVD Diamond for Electronic Devices", Diam. Relat. Mater., 10, 281-288 (2001)
- 41) D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Watanabe, H. Okushi "Device Grade B-Doped Homoepitaxial Diamond Thin Films", Phys. Status Solidi A, **186**, 269-280 (2001)
- 42) H. Sawada, H. Ichinose, H. Watanabe, D. Takeuchi, H. Okushi "Cross-Sectional TEM Study of Unepitaxial Crystallites in a Homoepitaxial Diamond Film", Diam. Relat. Mater., 10, 2030-2034 (2001)
- 43) H. Sawada, H. Ichinose, H. Watanabe, D. Takeuchi, H. Okushi "Structure of Unepitaxial Crystallites in a Homoepitaxial Diamond Film", Diam. Relat. Mater., **10**, 2096-2098 (2001)
- 44) 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, 245328 (2001).
- 45) T. Miyazaki, H. Okushi, T. Uda "Theoretical Study of Sulfur-Hydrogen-Vacancy Complex in Diamond", Appl. Phys. Lett., 78, 3977-3979 (2001).
- 46) K. Kimura, K. Nakajima, S. Yamanaka, M. Hasegawa, H. Okushi "Hydrogen Depth-Profiling in Chemical-Vapor-Deposited Diamond Films by High-Resolution Elastic Recoil Detection", Appl. Phys. Lett., 78, 1679-1681 (2001).
- 47) 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),122-C,10-16 (2002)(招待論文)
- 48) H. Umezawa, H. Taniuchi, H. Ishizaka, T. Arima, N. Fujihara, M. Tachiki, H. Kawarada "RF Performance of Diamond MISFETs", IEEE Electr. Device L., 23, 121-123 (2002)
- 49) H. Ishizaka, H. Umezawa, H. Taniuchi, T. Arima, N. Fujihara, M. Tachiki H. Kawarada, "DC and RF Characteristics of 0.7-μm-Gate-Length Diamond Metal-Insulator-semiconductor Field-Effect Transistor", Diam. Relat. Mater., **11**, 378-381 (2002).
- 50) M. Tachiki, T. Fujisaki, N. Taniyama, M. Kudo, H. Kawarada "Heteroepitaxial Diamond Thin Film Growth on Ir(001)/MgO(001) Substrate by Antenna-Edge Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition", J. Cryst. Growth, 237, 1277-1280 (2002)
- T. Banno, M. Tachiki, H. Seo, H. Umezawa, H. Kawarada "Fabrication of Diamond Single Hole Transistor using AFM Anodization Process", Diam. Relat. Mater., 11, 387-391 (2002)

- 52) H. Umezawa, H. Taniuchi, T. Arima, H. Ishizaka, N. Fujihara, Y. Ohba, M. Tachiki, H. Kawarada "High Performance Diamond Field-Effect Transistors on Hydrogen-Terminated Surface-Channel", IEEJ., C-122, 10-16 (2002)
- 53) M. Tachiki, H. Seo, T. Banno, Y. Sumikawa, H. Umezawa, H. Kawarada "Fabrication of Single-Hole Transistors on Hydrogenated Diamond Surface using Atomic Force Microscope", Appl. Phys. Lett., 81, 2854-2856 (2002).
- 54) H. Seo, M. Tachiki, T. Banno, Y. Sumikawa, H. Umezawa, 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).
- 55) K. Sugata, M. Tachiki, T. Fukuda, H. Seo, H. Kawarada, "Nanoscale Modification of the Hydrogen-Terminated Diamond Surface using Atomic Force Microscope", Jpn. J. Appl. Phys., 41, 4983-4986 (2002).
- T. Sakai, Y. Araki, H. Kanazawa, H. Umezawa, M. Tachiki, H. Kawarada, "Effect of Cl- Ionic Solutions on Electrolyte-Solution-Gate Diamond Field-Effect Transistors", Jpn. J. Appl. Phys., 41, 2595-2597 (2002).
- 57) T. Fujisaki, M. Tachiki, N. Taniyama, M. Kudo, H. Kawarada, "Fabrication of Heteroeptaxial Diamond Thin Films on Ir(001)/MgO(001) Substrates using Antenna-Edge-Type Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition", Diam. Relat. Mater., 11, 478-481 (2002).
- 58) H. Watanabe, SG. Ri, S. Yamanaka, D. Takeuchi, H. Okushi "High-Quality Homoepitaxial Diamond Film Growth", New Diam. Front. C. Tec., 12, 369-379 (2002)
- H. Okushi, H. Watanabe, S. Ri, S. Yamanaka, "Device-grade Homoepitaxial Diamond Film Growth", J. Cryst. Growth, 237, 1269-1276 (2002).
- T. Miyazaki, H. Okushi, T. Uda, "Shallow Donor State due to Nitrogen-Hydrogen Complex in Diamond", Phys. Rev. Lett., 88, 066402 (2002).
- 61) K. Kimura, K. Nakajima, S. Yamanaka, M. Hasegawa, H. Okushi, "Hydrogen Analysis of CVD Homepitaxial Diamod Films by High-Resolution Elastic Recoil Detection", Nulc. Instrum. Meth B, 190, 689-692 (2002).
- S. Katoh, T. Kikuchi, T. Maruyama, T. Kobayashi, M. Kanaya, "Electron Field Emission from Sulfur Ion Implanted Homoepitaxial Diamond Films", Jpn. J. Appl. Phys., 41, 3924-3925 (2002).
- 63) T. Maki, K. Okamoto, M. Sugiura, T. Hosomi, T. Kobayashi "The Great Improvement of Surface Smoothness of CaF₂ in Pulsed Laser Deposition Even under the Two-Photon Absorption Process", Appl. Surf. Sci., **197**, 448-451 (2002).
- K. Nakazawa, M. Tachiki, H. Kawarada "Cathodoluminescence and Hall-Effect Measurements in Sulfur-Doped Chemical-Vapor-Deposited Diamond", Appl. Phys. Lett., 82, 2074-2076 (2003).

- S. Miyamoto, H. Ishizaka, H. Taniuchi, H. Umezawa, M. Tachiki, H. Kawarada "High Performance Diamond MISFETs using CaF₂ Gate Insulator", Diam. Relat. Mater., **12**, 399-402 (2003).
- 66) T. Fujisaki, M. Tachiki, N. Taniyama, M. Kudo, H. Kawarada "Initial Growth of Heteroepitaxial Diamond on Ir(001)/MgO(001) Substrate using Antenna-Edge Type Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition", Diam. Relat. Mater., 12, 246-250 (2003).
- 67) H. Kanazawa, K. S. Song, T. Sakai, Y. Nakamura, H. Umezawa, M. Tachiki, H. Kawarada "Effect of Iodide Ions on the Hydrogen-Terminated and Oxygen-Terminated Diamond Surface", Diam. Relat. Mater., 12, 618-622 (2003).
- 68) Y. Kaibara, K. Sugata, M. Tachiki, H. Umezawa, H. Kawarada "Control Wettability of the Hydrogen-Terminated Diamond Surface and the Oxidized Diamond Surface using the Atomic Force Microscope", Diam. Relat. Mater., 12, 560-564 (2003).
- 69) T. Banno, M. Tachiki, K. Nakazawa, Y. Sumikawa, H. Umezawa, H. Kawarada "Fabrication of Diamond In-Plane-Gate Field-Effect Transistors using Oxygen Plasma Etching", Diam. Relat. Mater., 12, 408-412 (2003).
- 70) M. Tachiki, Y. Kaibara, Y. Sumikawa, M. Shigeno, T. Banno, K. S. Song, H. Umezawa, H. Kawarada "Diamond Nanofabrication and Characterization for Biosensing Application.", Phys. Stat. Sol. (a), **199**, 39-43 (2003).
- 71) K. S. Song, T. Sakai, H. Kanazawa, Y. Araki, H. Umezawa, M. Tachiki, H. Kawarada "Cl'Sensitive Biosensor used Electrolyte-Gate Diamond FETs", Biosens. Bioelectron., 19, 137-140 (2003).
- 72) H. Umezawa, S. Miyamoto, H. Matsudaira, H. Ishizaka, K.S. Song, M. Tachiki and H. Kawarada, "RF Performance of Diamond Surface-Channel Field-Effect Transistors.", IEICE Trans. Electr. E86C, 1949-1954 (2003).(招待論文)
- 73) K. Nakazawa, H. Umezawa, M. Tachiki, H. Kawarada "Nonlinear Increase of Excitonic Emission in Synthetic Type IIa Diamond", Diam. Relat. Mater., 12, 1995-1998 (2003).
- 74) H. Ishizaka, M. Tachiki, K. S. Song, H. Umezawa, H. Kawarada "Cryogenic Operation of Diamond Field-Effect Transistors", Diam. Relat. Mater., 12, 1800-1803 (2003).
- 75) H. Matsudaira, T. Arima, H. Ishizaka, H. Umezawa, M. Tachiki, S. Miyamoto, H. Kawarada "Deep Sub-micron Gate Diamond MISFETs", Diam. Relat. Mater., 12, 1814-1818 (2003).
- 76) T. Sakai, K. W. Song, H. Kanazawa, Y. Nakamura, H. Umezawa, M. Tachiki, H. Kawarada, "Ozone-Treated Channel Diamond Field-Effect Transistors", Diam. Relat. Mater., 11, 1971-1975 (2003).
- 77) S. Kono, T. Takano, M. Shimomura, T. Goto, K. Sato, T. Abukawa, M. Tachiki, H. Kawarada "Electron-Spectroscopy and -Diffraction Study of the Conductivity of CVD Diamond (001) 2x1

Surface", Surf. Sci., 529, 180-188 (2003).

- 78) 梅沢 仁、石坂 博明、宮本 真吾、宋 光燮、立木 実、川原田 洋、"水素終端表面伝導層を 用いた高周波ダイヤモンドFET", 電子情報通信学会論文誌C, J86-C, 419-425 (2003).(招待 論文)
- 79) YG. Chen, M. Ogura, H. Okushi "Temperature Dependence on Current-Voltage Characteristics of Nickel/Diamond Schottky diodes on High Quality Boron-Doped Homoepitaxial Diamond Film", Appl. Phys. Lett., 82, 4367-4369 (2003).
- D. Takeuchi, M. Riedel, J. Ristein, L. Ley "Surface Band Bending and Surface Conductivity of Hydrogenated Diamond", Phys. Rev. B, 68, 041304 (2003).
- YG. Chen, M. Ogura, H. Okushi, N. Kobayashi, "Characterization of Capacitance-Voltage Features of Ni/Diamond Schottky Diodes on Oxidized Boron-Doped Homoepitaxial Diamond Film", Diam. Relat. Mater., 12, 1340-1345 (2003).
- 82) J. Ristein, M. Riedel, L. Ley, D. Takeuchi, H. Okushi "Band Diagrams of Intrinsic and p-Type Diamond with Hydrogenated Surface.", Phys. Stat. Sol. (a), **199**, 64-70 (2003).
- 83) SH. Kim, EJ. Bae, JC. Parc, TG. Kim, SK. Lee, T. Hosomi, T. Maki and T. Kobayashi, "Effect of Gas Phase Composition Cycling on Diamond Nucleation Density", Thin Sol. Films., 425, 282-286 (2003).
- 84) S. Fujii, S. Hino, T. Kobayashi "Improved Surface Morphology of Sulfur-Doped Homoepitaxial Diamond Films by Plasma CVD Method with SF₆ Grading-Doping Profile.", Appl. Surf. Sci., 216, 596-602 (2003).
- T. Maruyama, S. Katoh, T. Kobayashi "Design and Experiments on Improved Cathode Configuration for Diamond Planar Field Emission Display Elements", Jpn. J. Appl. Phys., 42, 274-279 (2003).
- 86) H. Matsudaira, S. Miyamoto, H. Ishizaka, H. Umezawa, H. Kawarada "Over 20 GHz Cut-Off Frequency Deep Sub-micron Gate Diamond MISFET", IEEE Elect. Dev. Lett., (in press)
- H. Umezawa, T. Arima, S. Miyamoto, H. Matsudaira, H. Kawarada "70 nm Channel Diamond MISFET and Suppression of Short Channel Effect", IEEE Elect. Device Lett., (in press)
- Y. Sumikawa, K. Kobayashi, Y. Itoh, H. Umezawa, H. Kawarada "Current-Voltage Hysteresis Behavior of Diamond In-Plane-Gated Field-Effect Transistors", Appl. Phys. Lett., (in press)
- 89) 川原田 洋, 梅沢 仁, "ダイヤモンドにおけるキャリア輸送特性と FET への応用", 応用物理, 73, (2004) (in press).
- 90) K. S. Song, T. Sakai, H. Kanazawa, Y. Nakamura, H. Umezawa, H. Kawarada "Surface-Modified Diamond Field-Effect Transistors for Enzyme-Immobilized Biosensors", (submitted to Nature Materials)
- 91) Y. Sumikawa, M. Tachiki, T. Banno, H. Umezawa, H. Kawarada "Control of the Tunneling Barrier in the Slit Structure by the Side Gate Potential for the Diamond Single Hole

Transistors", (submitted to Appl. Phys. Lett.)

- 92) G. Zhong, M. Tachiki, H. Umezawa, T. Fujisaki, H. Kawarada, I. Ohdomari "Large-Area Synthesis of Carbon Nanofibers by Low-power Microwave Plasma Assistant CVD", (submitted to Chem. Vapor Depos.,)
- 93) G. Zhong, T. Iwasaki, T. Gotoh, H. Kawarada, I. Ohdomari "Insight into the Formation of Conical and Cylindrical Carbon Nanotubes", (submitted to Chem. Vapor Depos.,)
- 94) M. Tachiki, Y. Kaibara, Y. Sumikawa, M. Shigeno, H. Kanazawa, T. Banno, K. S. Song, H. Umezawa, H. Kawarada "Characterization of the Locally Modified Diamond Surface using a Kelvin Probe Force Microscope", (submitted to Surf. Sci. Lett.,)
- 95) H. Umezawa, G.-J. Zhang, H. Hata, T. Zako, T. Funatsu, I. Ohdomari, H. Kawarada "DNA Microarrays on Functionalized Diamond Surfaces", (submitted to Langmuir)
- 96) G.-J. Zhang, H. Umezawa, H. Hata, T. Zako, T. Funatsu, H. Kawarada, I. Ohdomari "Micropatterning Biological Molecules on Single Crystal Diamond Surface", (submitted to Adv. Mater.,)
- 97) H. Kawarada, N. Fujihara, S. Kawamura, K. S. Song, C. Wild, P. Koidl "High Performance Electrolyte Solution Gate Field Effect Transistors on Transparent Polycrystalline Diamond", (submitted to Langmuir,)
- 98) G. Ota, T. Kobayashi, S. H. Kim "Extremely Improved Surface Electrical Conductivity of a Polycrystalline Diamond Film by the H₂+SF₆ Plasma Post-Treatment", (submitted to J. Appl. Phys.,)

International Symposium Proceedings (5 件)

- D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Watanabe, H. Okushi, K. Kajimura "Device Grade Homoepitaxial Diamond Thin Films Grown by Step-Flow Mode", Trans. Mater. Res. Soc. of Japan, 24, 595-598, (1999).
- D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, H. Sawada, H. Ichinose, T. Sekiguchi "A Study of the Origin of Band-A Emission in Homoepitaxial Diamond Thin Films", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 588, 87-92, (2000).
- H. Umezawa, H. Taniuchi, T. Arima, M. Tachiki, H. Okushi, H. Kawarada "High-Performance Surface-Channel Diamond Field-Effect Transistors", Proc. SiC & Relat. Mater. (ECSCRM2000), Mater. Sci. Forum, 353-356, 815-818, (2001).
- 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., 675, W12.5.1-12.5.5, (2001).
- 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).

解説(6件)

- 1) 大串 秀世, "ダイヤモンド薄膜", 工業材料, 47, 77-80 (1999).
- 2) 光田 好孝, "解説 ダイヤモンド表面での水素の挙動", 真空, 42, 1064-1670 (1999).
- 3) 光田 好孝, 小林 剣二 "Ar/H₂ 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**, 37-40 (2000).
- 4) 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,
 14, 47-51 (2001)
- 5) 大串 秀世, "解説記事 ダイヤモンド半導体", 未来材料, 2, 6-13 (2002).
- 6) 立木 実, 石坂 博明, 坂野 時習, 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).

(2)口頭発表

①招待、口頭講演(国内 165 件、国際 88 件)

- 立木実(早大理工) "AFM によるダイヤモンド表面の吸着原子制御",第60回応用物理学会 学術講演会,甲南大学,1999年9月1日
- 2) 有馬拓也(早大理工)"水素終端ダイヤモンド FET におけるプロセス改善による相互コンダクタンスの向上",第60回応用物理学会学術講演会,甲南大学,1999年9月2日
- 3) 谷内寛直(早大理工) "セルフアラインプロセスを用いたダイヤモンド MISFET の製作",第60 回応用物理学会学術講演会,甲南大学,1999年9月2日
- 4) 福田徹(早大理工) "AFM を用いた電界支援酸化による水素終端ダイヤモンド表面のナノ加 工",第60回応用物理学会学術講演会,甲南大学,1999年9月3日
- 5) 日根恭子(早大理工) "Diamond-SiC 界面の構造についてのクラスター計算(IV)", 第 60 回 応用物理学会学術講演会, 甲南大学, 1999 年 9 月 3 日
- 6) 田辺憲司(早大理工)"平坦化された多結晶ダイヤモンドにおける酸素プラズマエッチング", 第60回応用物理学会学術講演会,甲南大学,1999年9月3日
- 7) 光田好孝(東大生研) "15N2+との核反応を用いた CVD ダイヤモンド薄膜表面近傍の H 原子 量測定",第60回応用物理学会学術講演会,甲南大学,1999年9月3日
- 8) 津川和夫(早大理工) "ダイヤモンド表面チャネル型 FET のデバイスシミュレーション",第60
 回応用物理学会学術講演会,甲南大学,1999年9月4日
- 9) 牧哲朗(阪大院基礎工) "窒化膜を形成したダイヤモンド界面特性の評価",第60回応用物理 学会学術講演会,甲南大学,1999年9月1日(水)~4日(土)
- 10) 辻清茂(阪大院基礎工) "電気化学的手法によるダイヤモンド表面の評価",第60回応用物理 学会学術講演会,甲南大学,1999年9月1日(水)~4日(土)
- 伊藤暁広(阪大院基礎工) "ダイヤモンド表面安定化処理とMIS 特性(VIII)",第60回応用物 理学会学術講演会,甲南大学,1999年9月1日(水)~4日(土)

- 12) 渡辺幸志(電総研) "極低 CH4 濃度合成法によるホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の平坦 化過程の観察",第60回応用物理学会学術講演会,甲南大学,1999年9月
- 13) 竹内大輔(電総研) "ダイヤモンドの band-A 発光の起源に関する考察",第60回応用物理学 会学術講演会,甲南大学,1999年9月
- 14) 川田栄(電総研) "ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の電気的特性評価(V)", 第60回応用 物理学会学術講演会, 甲南大学, 1999年9月
- 15) 山中貞則(電総研) "ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の電気的特性評価(VI)", 第60回 応用物理学会学術講演会, 甲南大学, 1999 年9月
- 16) K. Morita(早大理工) "Cluster Calculation of Diamond-SiC Interface Structures", 10th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon carbide Prague Hilton Atrium, September 1999.
- 17) H. Umezawa(早大理工) "Fabrication of High Performance 1 µ m Gate Diamond FET Using Self-Aligned Gate Process", 10th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide Prague Hilton Atrium Czech Republic, September 1999.
- 18) H. Umezawa(早大理工) "High performance diamond surface-channel field-effect transistors", Third International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, Karuizawa, Japan, October 1999.
- 19) M. Tachiki(早大理工) "Controlling of adsorbates and conduction on CVD-grown diamond surface by scanning probe microscope", Third International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, Karuizawa, Japan, October 1999.
- 20) S. Yamanaka(電総研) "Electrical Conduction of High-Conductivity Layers near the Surfaces in Hydrogenated Homoepitaxial Diamond Films", Third International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-III), Karuizawa, Japan, October 1999.
- D. Takeuchi(電総研) "Spatial Uniformity of Schottky Contacts between Aluminum and Hydrogenated Homoepitaxial Diamond Films", Third International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-III), Karuizawa, Japan, October 1999.
- 22) 大庭誉士和(早大理工) "ダイヤモンド表面チャネル型電界効果トランジスタのキャリアの量子化を考慮したデバイスシミュレーション",第13回ダイヤモンドシンポジウム,早稲田大学国際会議場,1999年11月25日
- 23) 有馬拓也(早大理工)"水素終端ダイヤモンド FET におけるプロセス改善による寄生抵抗の制御",第13回ダイヤモンドシンポジウム,早稲田大学国際会議場,1999年11月25日
- 24) 谷内寛直(早大理工) "セルフアラインプロセスを用いた Cu/CaF/Diamond MISFET", 第13回
 ダイヤモンドシンポジウム, 早稲田大学国際会議場, 1999 年11月25日

- 25) 須方健太(早大理工) "走査型プローブ顕微鏡による水素終端ダイヤモンド表面のナノファブリケーションおよび電気特性",第13回ダイヤモンドシンポジウム,早稲田大学国際会議場, 1999年11月25日
- 26) 瀬尾北斗(早大理工) "AFM によるダイヤモンド表面機能性の制御",第13回ダイヤモンドシンポジウム,早稲田大学国際会議場,1999年11月25日
- 27) 森田和敏(早大理工) "Diamond-SiC および Diamond-Si 界面構造についてのクラスター計算",
 第 13 回ダイヤモンドシンポジウム, 早稲田大学国際会議場, 1999 年 11 月 25 日
- 28) 田辺憲司(早大理工) "多結晶ダイヤモンドにおける酸素プラズマエッチング",第13回ダイヤ モンドシンポジウム,早稲田大学国際会議場,1999年11月25日
- 29) 細見剛(阪大院基礎工)"水溶液系におけるダイヤモンド表面の電子物性の評価",第13回ダイヤモンドシンポジウム,早稲田大学国際会議場,1999年11月25日~26日
- 30) 辻清茂(阪大院基礎工) "CaF2/BaF2 をゲート絶縁膜に用いるダイヤモンド MIS デバイス",第 13 回ダイヤモンドシンポジウム,早稲田大学国際会議場,1999 年 11 月 25 日~26 日
- 31) 牧哲朗(阪大院基礎工) "ゲート絶縁膜堆積処理とダイヤモンド界面特性評価",第13回ダイ ヤモンドシンポジウム,早稲田大学国際会議場,1999年11月25日~26日
- 32) 渡辺幸志(電総研) "極低 CH4 濃度合成法によるホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の成長 過程",第13回ダイヤモンドシンポジウム,早稲田大学国際会議場,1999年11月25日
- 33) 竹内大輔(電総研) "オフ角を含めたホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の表面形態 (II)",
 第 13 回ダイヤモンドシンポジウム, 早稲田大学国際会議場, 1999 年 11 月 25 日
- 34) 山中貞則(電総研) "低メタン濃度でのダイヤモンド薄膜へのドーピング",第13回ダイヤモンドシンポジウム、早稲田大学国際会議場、1999年11月25日
- 35) 川田栄(電総研) "金属/ホモエピタキシャルダイヤモンドの接合特性-水素化及び酸素化",
 第13回ダイヤモンドシンポジウム,早稲田大学国際会議場,1999年11月25日
- 36) M. Tachiki(早大理工) "Nanofabrication on Hydrogen-Terminated Diamond Surface AFM-Probe-Induced Oxidation", International Symposium on Surface Science for Micro-and Nano-Device Fabrication, Waseda Univ., Tokyo, Japan, December 1999.
- 37) T. Fukuda(早大理工) "Local Insulation of Semiconducting Diamond Surfaces using Atomic Force Microscope", The 7th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 薄膜・ 表面物理分科会特別研究会,「走査型プローブ顕微鏡(13)」, Atagawa, December 1999.梅沢 仁(早大理工) "セルフアラインシステムを用いた 1 µ mゲート水素終端ダイヤモンド FET", SiC 及び関連ワイドギャップ半導体研究会, つくば国際会議場「エポカルつくば」, 1999 年 12 月 16 日
- 39) D. Takeuchi(電総研) "A STUDY OF THE ORIGIN OF BAND-A EMISSION IN HOMOEPITAXIAL DIAMOND THIN FILMS", MRS Fall Meeting, Boston, 1999.
- 40) 須方健太(早大理工) "AFM によるダイヤモンド表面加工領域の形状変化に対する評価",第47回応用物理学関係連合講演会,青山学院大学,2000年3月28日

- 41) 日根恭子(早大理工) "Diamond-SiC 界面の構造についてのクラスター計算(V)",第47回応
 用物理学関係連合講演会,青山学院大学,2000年3月28日
- 42) 田辺憲司(早大理工) "リアクティブ・イオン・エッチングによるダイヤモンド薄膜の微細加工", 第 47 回応用物理学関係連合講演会,青山学院大学,2000 年 3 月 28 日
- 43) 大庭誉士和(早大理工) "CaF2をゲート絶縁膜に用いた水素終端ダイヤモンド MISFET のデバイスシミュレーション",第47回応用物理学関係連合講演会,青山学院大学,2000年3月29日
- 44) 有馬拓也(早大理工) "ディープサブミクロンゲートダイアモンド FET の作製",第47回応用物 理学会関係連合講演会,青山学院大学,2000年3月29日
- 45) 谷内寛直(早大理工)"水素終端ダイヤモンド FET のマイクロ波デバイス評価",第47回応用 物理学会関係連合講演会,青山学院大学,2000年3月29日
- 46) 瀬尾北斗(早大理工) "ダイヤモンド表面における AFM ナノファブリケーションによるトンネル 接合の作製",第47回応用物理学関係連合講演会,青山学院大学,2000年3月29日
- 47) 光田好孝(東大生研) "共鳴核反応による Ir 基板上にエピタキシャル成長させたダイヤモンド 膜表面の H 原子量測定",第47回応用物理学関係連合講演会,青山学院大学,2000年3 月29日
- 48) 細見剛(阪大院基礎工) "電解液中のダイヤモンド表面から酸化体粒子へのトンネル電子移 転",第47回応用物理学関係連合講演会,青山学院大学,2000年3月28日~31日
- 49) 辻清茂(阪大院基礎工) "PLD 法によるダイヤモンド MIS デバイス用 CaF2 薄膜の堆積",第
 47回応用物理学関係連合講演会,青山学院大学,2000年3月28日~31日
- 50) 加藤辰一朗(阪大院基礎工) "ダイヤモンド薄膜に生じるクラックを用いた平面構造型電子エミ ッターの作製",第47回応用物理学関係連合講演会,青山学院大学,2000年3月28日~ 31日
- 51) 牧哲朗(阪大院基礎工) "ダイヤモンド薄膜からの電子エミッション機構解析",第47回応用物 理学関係連合講演会,青山学院大学,2000年3月28日~31日
- 52) 竹内大輔(電総研) "ダイヤモンドの Band-A 発光の起源に関する考察(II)", 第47回応用物理 学関係連合講演会,青山学院大学,2000年3月28日~31日
- 53) 山中貞則(電総研) "低メタン濃度合成でのダイヤモンド薄膜へのドーピング", 第47回応用物 理学関係連合講演会, 青山学院大学, 2000年3月28日~31日
- 54) 渡辺幸志(電総研) "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)", 第47 回応用物理学関係連合講演会, 青山学院大学, 2000 年3月28日~31日
- 55) T. Maki(阪大院基礎工) "Advanced formation process of diamond MIS structures for high-performance MISFET applications", The 5th Int. High Temperature Electronics Conference Albuquerque, New Mexico, December 2000.
- 56) K. Tanabe(早大理工) "Cathodoluminescence of Phosphorus Doped (111) Homoepitaxial Diamond Thin Films", ICNDST-7 [7th International Conference on New Diamond Science & Technology], Hong Kong, July 2000.
- 57) Y. Ohba(早大理工) "Device Simulation of Diamond Surface-Channel FETs with Sub-Micron Gate", ICNDST-7 [7th International Conference on New Diamond Science & Technology], Hong Kong, July 2000.
- 58) H. Umezawa(早大理工) "Potential Applications of Surface Channel Diamond Field Effect Transistors", ICNDST-7 [7th International Conference on New Diamond Science & Technology], Hong Kong, July 2000.
- 59) T. Fukuda(早大理工) "Side-gated FET fabricated by nano anodization on diamond surface using AFM", ICNDST-7 [7th International Conference on New Diamond Science & Technology], Hong Kong, July 2000.
- 60) M. Tachiki(早大理工) "Nanofabrication of Diamond Surfaces for Electron Device Application", Taiwan Diamond 2000 Symposium, Taiwan, July 2000.
- 61) Y. Araki(早大理工) "A new type FET: electrolyte solution gate FET", DIAMOND 2000, 11th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Carbide, Portugal, September 2000.
- 62) H. Seo(早大理工) "Fabrication of the lateral tunneling diode on the diamond surface", DIAMOND 2000, 11th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Carbide, Portugal, September 2000.
- 63) T. Arima(早大理工) "Fabrication of deep sub-micron gate diamond field-effect transistor", DIAMOND 2000, 11th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Carbide, Portugal, September 2000.
- 64) H. Taniuchi(早大理工) "High-Frequency Application of Diamond Field-Effect Transistor", DIAMOND 2000, 11th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Carbide, Portugal, September 2000.
- 65) K. Sugata(早大理工) "Nano scale insulation of hydrogen-terminated diamond surface using scanning probe microscope", DIAMOND 2000, 11th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Carbide, Portugal, September 2000.
- 66) K. Hine(早大理工) "Cluster Calculations of Diamond-SiC and –Si Interface Structures", DIAMOND 2000, 11th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Carbide, Portugal, September 2000.
- 67) D. Takeuchi(電総研) "Origin of Band-A Emission in Homoepitaxial Diamond Films", DIAMOND 2000, 11th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Carbide, Portugal, September 2000.

- 68) H. Okushi(電総研) "High quality of homoepitaxial diamond for electronic devices", DIAMOND 2000, 11th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Carbide, Portugal, September 2000.
- 69) T. Miyazaki "A theoretical study of a sulfur impurity in diamond", DIAMOND 2000, 11th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Carbide, Portugal, September 2000.
- 70) H. Watanabe (電総研) "Free Exciton Emission from High Quality Homoepitaxial Diamond Film", DIAMOND 2000, 11th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Carbide, Portugal, September 2000.
- 71) H. Umezawa, H. Taniuchi, T. Arima, M. Tachiki, H. Okushi and H. Kawarada,
 "High-Performance Surface-Channel Diamond Field Effect Transistors", ECSCRM2000 [Third European Conference on Silicon Carbide and Related Materials], Germany, September 2000.
- 72) 福田徹(早大理工)"走査プローブ顕微鏡を用いて作製された電界支援酸化領域の電気特性 評価",第61回応用物理学会学術講演会,北海道工業大学,2000年9月
- 73) 中澤一志(早大理工) "リンドナーによる束縛励起子発光の観測", 第61回応用物理学会学術 講演会, 北海道工業大学, 2000年9月
- 74) 石坂博明(早大理工) "水素終端ダイヤモンド MESFET の高周波特性評価",第61回応用物 理学会学術講演会,北海道工業大学,2000年9月
- 75) 坂野時習(早大理工) "AFM 局所酸化プロセスを用いたサイドゲートFET の作製",第61回応 用物理学会学術講演会,北海道工業大学,2000年9月
- 76) 堺俊克(早大理工) "電解質水溶液ゲートダイヤモンド FET の特性評価",第61回応用物理学 会学術講演会,北海道工業大学,2000年9月
- 77) 藤崎豊克(早大理工) "マイクロ波プラズマ CVD による Ir 基板上へのダイヤモンド核形成初期 過程の考察",第61回応用物理学会学術講演会,北海道工業大学,2000年9月
- 78) 藤原直樹(早大理工) "微細ダイヤモンド MISFET の特性改善",第61回応用物理学会学術 講演会,北海道工業大学,2000年9月
- 79) 田中啓章(早大理工)"窒素ドナー補償モデルを用いたデバイスシミュレーション",第61回応 用物理学会学術講演会,北海道工業大学,2000年9月
- 80) 細見剛(阪大院基礎工) "ダイヤモンド表面導電層への CaF2 堆積の影響" 第61回応用物理 学会学術講演会,北海道工業大学,2000年9月
- 81) 辻清茂(阪大院基礎工) "ホウ素ドープダイヤモンド MIS 構造の高温特性",第61回応用物理 学会学術講演会,北海道工業大学,2000年9月
- 82) 岡本圭(阪大院基礎工) "CaF2 を絶縁膜に用いたダイヤモンド MISFET の高温動作", 第61 回応用物理学会学術講演会, 北海道工業大学, 2000 年9月
- 83) 牧哲朗(阪大院基礎工)"ゲート絶縁膜堆積処理プロセスとダイヤモンド界面のパッシベーション",第61回応用物理学会学術講演会,北海道工業大学,2000年9月

- 84) 李(電総研) "低 CH4 濃度ホモエピタキシャルダイヤモンド 薄膜における表面形態のオフ角 依存性",第61回応用物理学会学術講演会,北海道工業大学,2000年9月
- 85) 山中貞則(電総研) "金属/半導体ダイヤモンド接合の電気特性(I)", 第61回応用物理学会 学術講演会, 北海道工業大学, 2000年9月
- 86) 高井義成(東大生研) "円筒 H11 モードを利用したマイクロ波プラズマ CVD 装置によるダイヤ モンド膜の大面積堆積",表面技術協会,北海道大学,2000年9月
- 87) 光田好孝(東大生研)"単結晶ダイヤモンド表面の終端構造と反応性",東京大学生産技術 研究所材料界面マイクロ工学研究センター講演会,東京大学,2000年10月
- 88) 藤崎豊克(早大理工) "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",第14回ダイヤモンドシンポジウム,通産省工業 技術院(つくば),2000 年 11 月
- 89) 田中啓章(早大理工) "デバイスシミュレーションを用いた縦型デュアルゲートダイヤモンド FET の DC 解析",,第14回ダイヤモンドシンポジウム,通産省工業技術院(つくば),2000 年 11 月
- 90) 藤原直樹(早大理工) "平坦化多結晶ダイヤモンド MISFET の特性改善",,第14回ダイヤモンドシンポジウム,通産省工業技術院(つくば),2000 年 11 月
- 91) 中澤一志(早大理工) "リンドープダイヤモンドにおけるドナー束縛励起子発光の観測",,第1
 4回ダイヤモンドシンポジウム,通産省工業技術院(つくば),2000 年 11 月
- 92) 石坂博明(早大理工) "表面チャネル型ダイヤモンド FET の高周波特性評価",,第14回ダイ ヤモンドシンポジウム,通産省工業技術院(つくば),2000年11月
- 93) 坂野時習(早大理工) "AFM 局所酸化プロセスおよび Ar+イオン注入プロセスを用いた表面伝 導層サイドゲート FET の作製",,第14回ダイヤモンドシンポジウム,通産省工業技術院(つく ば),2000 年 11 月
- 94) 堺俊克(早大理工) "電解質水溶液ゲートダイヤモンド FET の特性評価",,第14回ダイヤモンド ドシンポジウム,通産省工業技術院(つくば),2000年11月
- 95) 高井義成(東大生研)"円筒 H11 モードマイクロ波共振器によるダイヤモンド膜の CVD 形成",,第14回ダイヤモンドシンポジウム,通産省工業技術院(つくば),2000 年 11 月
- 96) T. Fukuda, H. Kawarada (早大理工) "Local anodization on semiconductive diamond surface using AFM", The 8th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Atagawa, December 2000.
- 97) M. Tachiki(早大理工) "Nanoscale local oxidation on hydrogenated diamond surface using atomic force microscope for quantum device and biosensor fabrication" The Third International Symposium on "Atomic Scale Processing and Novel Properties in Nanoscopic Materials" Osaka University, Suita Campus, Osaka, Japan, December 2000.
- 98) M. Tachiki(早大理工) "Local Oxidation on Hydrogenated Diamond Surface using Atomic Force Microscope for Quantum Nanodevice Fabrication",3rd International Symposium on

Diamond Electronic Devices, Osaka University Convention Center, Suita, Osaka, Japan, January 2001.

- 99) H. Umezawa(早大理工) "High Frequency Operation of Hydrogen-terminated Surface-Channel Diamond Field-Effect Transistors", 3rd International Symposium on Diamond Electronic Devices, Osaka University Convention Center, Suita, Osaka, Japan, January 2001.
- 100) K. Okamoto(阪大院基礎工) "PLD Growth and Characterization of CaF2 Insulator for Diamond Devices", 3rd International Symposium on Diamond Electronic Devices, Osaka University Convention Center, Suita, Osaka, Japan, January 2001.
- 101) K. Tsuji(阪大院基礎工) "Surface Conduction of Diamond Films Induced by Fluorine Adsorption", 3rd International Symposium on Diamond Electronic Devices, Osaka University Convention Center, Suita, Osaka, Japan, January 2001.
- 102) M. Tachiki(早大理工) "Nanoscale local oxidation on hydrogenated diamond surface using atomic force microscope for quantum device fabrication"6th International Symposium on Advanced Physical Fields "Growth of Well-defined Nanostructures" National Research Institute for Metals, Tsukuba, Japan, March 2001.
- 103) 藤崎豊克(早大理工) "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",第48回応用物理学関係連合講演会,明治大学, 2001年3月
- 104)田中啓章(早大理工)"デバイスシミュレーションによるダイヤモンド MISFET の解析",第48回応用物理学関係連合講演会,明治大学,2001年3月
- 105)藤原直樹(早大理工)"平坦化多結晶ダイヤモンド MISFET の特性改善",第48回応用物理 学関係連合講演会,明治大学,2001年3月
- 106) 中澤一志(早大理工) "リンドープダイヤモンドにおける励起子発光の解析",第48回応用物 理学関係連合講演会,明治大学,2001年3月
- 107) 石坂博明(早大理工) "表面チャネル型ダイヤモンド FET おける高周波特性の向上",第48 回応用物理学関係連合講演会,明治大学,2001年3月
- 108) 坂野時習(早大理工) "原子間力顕微鏡を用いたダイヤモンド表面水素終端伝導層上でのサ イドゲート FET の動作機構",第48回応用物理学関係連合講演会,明治大学,2001年3月
- 109) 堺俊克(早大理工) "Cl-を含む水溶液中における電解質ゲートダイヤモンド FET の動作特性", 第 48 回応用物理学関係連合講演会,明治大学,2001 年 3 月
- 110) 立木実(早大理工) "AFM 陽極酸化プロセス用いたダイヤモンド単正孔トランジスタの作製", 第 48 回応用物理学関係連合講演会,明治大学,2001 年 3 月
- 111) 細見剛(阪大院基礎工) "ダイヤモンド薄膜の表面導電層の起源について",第48回応用物 理学関係連合講演会,明治大学,2001年3月
- 112) 岡本圭(阪大院基礎工) "PLD 法による CaF2 成長とその評価", 第48回応用物理学関係連合 講演会,明治大学, 2001 年 3 月

- 113) 立木実(早大理工) "AFM 陽極酸化法を用いた水素終端ダイヤモンド表面のナノファブリケー ション", 電気化学会第 68 回大会, 東京, 2001 年 4 月
- 114) 荒木裕太(早大理工) "アンドープ水素終端ダイヤモンドを用いた ISFET の特性評価", 電気 化学会第 68 回大会, 東京, 2001 年 4 月
- 115)川原田洋(早大理工) "ダイヤモンド・ナノテクノロジー", 第 12 回 NTT サイエンスフォーラム, 2001 年 4 月
- 116) H. Umezawa (早大理工) "High frequency performance of diamond field-effect transistor", 2001 Materials Research Society spring meeting, April 2001.
- 117) H. Umezawa (早大理工) "Fabrication of sub-0.1 micron channel diamond MISFET", 2001 Materials Research Society spring meeting, April 2001.
- 118) M. Tachiki (早大理工) "Nanodevice fabrication on hydrogenated diamond surface using atomic force microscope", 2001 Materials Research Society spring meeting, April 2001.
- 119) M. Tachiki (早大理工) "Nano scale oxidation on the hydrogen-terminated diamond surface for diamond nano technology", 2001 Materials Research Society spring meeting, April 2001.
- 120) H. Okushi(産総研) "Diamond layers for active electronic devices", 3rd International Conference on NOVEL APPLICATIONS OF WIDE BANDGAP LAYERS, (Zakopane, Poland), June 2001.
- 121) M. Tachiki (早大理工) "Nanodevice fabrication on hydrogenated diamond surface using atomic force microscope", First international workshop on quantum nonplanar nanostructures & nanoelectronics '01, July 2001.
- 122) M. Tachiki (早大理工) "Heteroepitaxial Diamond thin film growth on Ir(001)/MgO(001) substrate by antenna-edge plasma assisted chemical vapor deposition", The thirteenth international conference on crystal growth in conjunction with the eleventh international conference on vapor growth and epitaxy, July 2001.
- 123) H. Okushi(產総研) "Device-Grade Homoepitaxial Diamond Film Growth", The thirteenth international conference on crystal growth in conjunction with the eleventh international conference on vapor growth and epitaxy, July 2001.
- 124) Sung-Gi Ri(產総研) "Misorientation Angle Dependence of Surface Morphology in Homoepitaxial Diamond Film Growth", The thirteenth international conference on crystal growth in conjunction with the eleventh international conference on vapor growth and epitaxy, July 2001.
- 125) 大串秀世(産総研) "電子デバイス応用におけるエッチング技術",ニューダイヤモンド協会主催ニューダイヤモンドフォーラム平成13年度第1回研究会,2001年7月
- 126) 大串秀世(産総研) "ダイヤモンドの基礎物性とデバイスへの応用",日本学術振興会「ナノプ ローブテクノロジー第 167 回委員会」,2001 年 7 月

- 127) 大串秀世(産総研) "無機ワイドギャップ半導体の開発", 産総研光技術研究部門主催 有機 半導体デバイス・シンポジウム, 2001 年 7 月
- 128) T. Hosomi(阪大院基礎工) "MECHANISM OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY APPEARED IN SURFACE REGION OF UNDOPED DIAMOND FILM", Sixth Applied Diamond Conference / Second Frontier Carbon Technology Joint Conference, Auburn, Alabama, August 2001.
- 129) T. Fujisaki (早大理工) "Fabrication of heteroepitaxial diamond thin films on Ir(001)/MgO(001) substrates using antenna-edge type microwave plasma assisted chemical vapor deposition", Diamond 2001, 12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, September 2001.
- 130) H. Ishizaka(早大理工) "High frequency operation of diamond FETs", Diamond 2001, 12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, September 2001.
- 131) T. Banno (早大理工) "Fabrication of diamond single hole transistor using AFM anodization process", Diamond 2001, 12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, September 2001.
- 132) T. Sakai (早大理工) "The effect of strong acid and alkaline solutions on H-terminated diamond surface channel FETs", Diamond 2001, 12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, September 2001.
- 133) K. Nakazawa (早大理工) "Excitonic recombination radiation in phosphorus- and sulfur-doped CVD diamonds", Diamond 2001, 12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, September 2001.
- 134) N. Fujihara(早大理工) "High performance polycrystalline diamond MISFET", Diamond 2001, 12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, September 2001.
- 135) H. Tanaka(早大理工) "Device simulation for the suppression of short channel effect", Diamond 2001, 12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, September 2001.
- 136) D. Takeuchi(產総研) "Schottky junction properties of the surface conductivity layer of diamond", Diamond 2001, 12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, September 2001.
- 137) S. Ri, (產総研) "Misorientation angle dependence of surface morphology in homoepitaxial diamond film growth at low CH4/H2 ratio", Diamond 2001, 12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, September 2001.

- 138) H. Watanabe(產総研) "Behaviours of high-density excitons in homoepitaxial diamond film", Diamond 2001, 12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, September 2001.
- 139) T. Miyazaki, (産総研) "Theoretical modelling of sulfur-hydrogen complexes in diamond", Diamond 2001, 12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, September 2001.
- 140) 貝原雄(早大理工) "フォースカーブ測定による水素終端ダイヤモンド表面&AFM 局所酸化 領域の吸着力評価", 秋季第62回応用物理学会学術講演会, 愛知工業大学, 2001年9月
- 141) 澄川雄(早大理工) "ダイヤモンド単正孔トランジスタのクーロンブロッケード特性", 秋季第62 回応用物理学会学術講演会, 愛知工業大学, 2001 年9月(同上)
- 142) 金澤啓史(早大理工) "電解質ゲートダイヤモンド FET のイオン感応性評価", 秋季第 62 回応用物理学会学術講演会, 愛知工業大学, 2001 年 9 月
- 143) 松平弘樹(早大理工) "高性能化に向けたダイヤモンド微細 MISFET の特性解析", 秋季第 62 回応用物理学会学術講演会, 愛知工業大学, 2001 年 9 月
- 144) 宮本真吾(早大理工) "ダイヤモンド FET の構造最適化による特性改善", 秋季第62回応用 物理学会学術講演会, 愛知工業大学, 2001 年9月
- 145) 李成奇(産総研) "水素プラズマエッチングによるダイヤモンド表面形態の基板オフ角依存性(II)",秋季第62回応用物理学会学術講演会,愛知工業大学,2001年9月
- 146)藤井幸子(阪大院基礎工) "ダイヤモンドの薄膜成長における SF6 添加の効果", 秋季第62 回応用物理学会学術講演会, 愛知工業大学, 2001 年9月
- 147) 岡本圭(阪大院基礎工) "微小粒子付着を完全除去した CaF2 薄膜 PLD 成長法の提案 (AD-PLD 法)", 秋季第 62 回応用物理学会学術講演会, 愛知工業大学, 2001 年 9 月
- 148) 菊池健(阪大院基礎工) "イリジウム基板上への大面積ダイヤモンド薄膜の作製", 秋季第62 回応用物理学会学術講演会, 愛知工業大学, 2001年9月
- 149) 渡辺幸志(産総研) "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",第62回応用物理学会学術講演会・応用物理学会論文賞「JJAP 論文奨励賞」受賞 記念講演,2001年9月
- 150) 有馬拓也 "ディープサブミクロンチャネルダイヤモンド MISFET の作製", 2001 年電子情報通 信学会ソサイエティ大会, 2001 年 9 月
- 151)谷内寛直(早大理工) "ダイヤモンド MISFET の高周波評価", 2001 年電子情報通信学会ソ サイエティ大会, 2001 年 9 月
- 152)鍋田朋哉(東大生研), "超高真空中のダイヤモンド表面へのH原子の吸着・脱離過程", 表面技術協会第104回講演大会, 福岡工業大学, 平成13年9月
- 153) H. Umezawa (早大理工) "High frequency applications of polycrystalline diamond field-effect transistors", 2001 international conference on solid state devices and materials (SSDM2001), September 2001.

- 154) T. Sakai (早大理工) "Electrolyte-solution-gate diamond FETs operated in Cl ionic solutions", 2001 international conference on solid state devices and materials (SSDM2001), September 2001.
- 155) H. Taniuchi (早大理工) "High frequency performance of diamond field-effect transistor", 2001 international conference on solid state devices and materials (SSDM2001), September 2001.
- 156) M. Tachiki (早大理工) "Fabrication of single electron transistors on hydrogen-terminated diamond surface using atomic force microscope", 2001 international conference on solid state devices and materials (SSDM2001), September 2001.
- 157) T. Maki(阪大院基礎工) "The Great Improvement of Surface Smoothness of CaF2 in Pulsed Laser Deposition even under the Two-photon Absorption Process", The 6th International Conference on Laser Ablation, EPOCHAL TSUKUBA, Tsukuba, JAPAN, October 2001.
- 158) 大串秀世(産総研) "ダイヤモンド半導体" つくば研究支援センター主催 平成 13 年度 NEDO 先端技術講座, 2001 年 11 月
- 159) 大串秀世(産総研) "ナノ表面制御によるダイヤモンド薄膜合成と電子デバイスへの応用", ナ ノインテリジェント材料シンポジウム, 2001 年 11 月
- 160) 宮本真吾(早大理工) "ダイヤモンド FET の高周波評価",第15回ダイヤモンドシンポジウム, 東京工業大学,2001年11月
- 161)松平弘樹(早大理工) "高性能化に向けたダイヤモンド微細 MISFET の特性解析",第15回 ダイヤモンドシンポジウム,東京工業大学,2001年11月
- 162) 貝原雄(早大理工) "フォースカーブ測定による水素終端ダイヤモンド表面とAFM 局所酸化 領域の吸着力評価",第15回ダイヤモンドシンポジウム,東京工業大学,2001年11月
- 163)金澤啓史(早大理工) "ハロゲンイオンがダイヤモンド水素終端表面伝導層に与える影響",第15回ダイヤモンドシンポジウム,東京工業大学,2001年11月
- 164) 澄川雄(早大理工) "ダイヤモンド単正孔トランジスタのクーロンブロッケード特性",第15回 ダイヤモンドシンポジウム,東京工業大学,2001年11月
- 165)鍋田朋哉(東大生研)「多結晶または(100)単結晶ダイヤモンド表面へのDおよびH原子の 吸着・脱離過程」,第15回ダイヤモンドシンポジウム,東京工業大学,2001年11月
- 166) 渡邊幸志(産総研) "ダイヤモンド薄膜での高密励起子状態の観察",第15回ダイヤモンドシンポジウム,東京工業大学,2001年11月
- 167) 沢田英敬(産総研) "非エピタキシャルダイヤモンド粒子の構造と発生機構解析",第15回ダイヤモンドシンポジウム,東京工業大学,2001年11月
- 168)川原田洋(早大理工) "ダイヤモンド表面のエレクトロニクス・バイオ応用", 第21回日本表面 科学会講演大会, 2001年11月
- 169)川原田洋(早大理工) "ダイヤモンドを活用した新しいデバイスへの展開", 平成13年度応用 物理学会北陸・信越支部学術講演会, 2001 年 12 月

- 170) K. Sugata (早大理工) "Adhesion force measurement for hydrogen-terminated diamond surface and AFM local Insulated area", The 9th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, December 2001.
- 171) H. Seo (早大理工) "Fabrication of single hole transistor on hydrogen-terminated diamond using AFM anodic oxidation process", The 9th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, December 2001.
- 172) H. Kawarada (早大理工) "Nanotransistors on diamond surfaces", The 9th International Symposium on Advance Materials (ISAM2002), March 2002.
- 173) K. Nakazawa (早大理工) "Cathodoluminescence of n-type diamond", The 9th International Symposium on Advance Materials (ISAM2002), March 2002.
- 174) 中澤一志(早大理工) "硫黄ドープダイヤモンドの電気的及びカソードルミネッセンス評価", 第49回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2002年3月
- 175) 石坂博明(早大理工) "極低温状態における表面チャネル型ダイヤモンド FET の特性評価", 第 49 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2002 年 3 月
- 176) 宋光燮(早大理工) "オゾン処理により高抵抗化された水素終端チャネルでの FET 特性", 第 49 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2002 年 3 月
- 177)藤崎豊克(早大理工) "先端放電型マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いた Ir 基板上へのヘ テロエピタキシャルダイヤモンド核形成初期過程の考察",第49回応用物理学関係連合講演 会, 東海大学, 2002 年 3 月
- 178) 宮本真吾(早大理工) "CaF2パッシベートされたダイヤモンド表面伝導層の移動度上昇",第 49回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2002年3月
- 179) 金澤啓史(早大理工) "水素終端ダイヤモンドのハロゲンイオン感応性", 第49回応用物理 学関係連合講演会, 東海大学, 2002年3月
- 180) 澄川雄(早大理工) "サイドゲートポテンシャルによるスリット構造トンネル障壁の制御",第49 回応用物理学関係連合講演会,東海大学,2002年3月
- 181) 貝原雄(早大理工) "アドヒージョンフォースマッピング測定による水素終端ダイヤモンド表面 と AFM 局所酸化領域の吸着力評価",第49回応用物理学関係連合講演会,東海大学, 2002年3月
- 182) 松平弘樹(早大理工) "ダイヤモンド MISFET の特性改善",第49回応用物理学関係連合講 演会,東海大学,2002年3月
- 183)米窪大介(早大理工) "ダイヤモンド表面上の電荷と物質吸着の計算化学による評価",第49回応用物理学関係連合講演会,東海大学,2002年3月
- 184) 牧 哲朗(阪大院基礎工) "CaF2 の PLD 成長と in situ プロセスによるダイヤモンド/CaF2 界面の形成", 第 49 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2002 年 3 月
- 185)藤井幸子(阪大院基礎工) "ダイヤモンドの薄膜成長における SF6 添加の効果(Ⅱ)",第49 回応用物理学関係連合講演会,東海大学,2002年3月

- 186) 菊池健(阪大院基礎工) "イリジウムを触媒として用いたレース状カーボンスレッドの作製",第 49回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2002年3月
- 187) 石坂博明(早大理工) "表面チャネル型ダイヤモンドトランジスタの高周波・高出力特性", 2002 年電子情報通信学会総合大会,早稲田大学,2002 年 3 月
- 188) M. Tachiki(早大理工) "Nanoscale Characterization of the Modified Functional Diamond Surface by Kelvin Force Microscope.", The 10th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM10), Hawaii, USA, October 2002.
- 189) 大串秀世(産総研) "ダイヤモンド半導体とそのナノデバイスの開発", ナノインテリジェント材料 システム国際シンポジウム, タイム 24 ビル(東京), 2002 年 10 月
- 190) S. Fujii, S. Hino, T. Kobayashi(阪大院基礎工) "Improved surface morphology of sulfur-doped homoepitaxial diamond films by plasma CVD method with SF6 Grading-Doping Profile", Fourth International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-IV), Karuizawa, October 2002.
- 191)小林健作,立木実,梅沢仁,坂野時習,澄川雄(早大理工) "ダイヤモンド in-plane-gated
 FET のゲートリーク電流の低減",第16回ダイヤモンドシンポジウム,日本工業大学,2002年
 11月
- 192)川村正太,藤原直樹,宋光燮,金澤啓史,堺俊克,梅沢仁,川原田洋(早大理工)"多結晶 ダイヤモンド基板を用いた微細電解質溶液ゲートFETの作製",第16回ダイヤモンドシンポ ジウム,日本工業大学,2002年11月
- 193)河野真宏,宮本真吾,松平弘樹,石坂博明,中澤一志,宋光燮,梅沢仁,立木実,川原田洋(早大理工)"表面チャネル型ダイヤモンド FET の特性評価",第16回ダイヤモンドシンポジウム,日本工業大学,2002年11月
- 194) 中村雄介, 金澤啓史, 堺俊克, 宋光燮, 梅沢仁, 立木実(早大理工) "ダイヤモンド ISFET へのオゾン処理の影響", 第16 回ダイヤモンドシンポジウム, 日本工業大学, 2002 年11 月
- 195) 畑英夫, 梅沢仁, 石坂博明, 貝原雄, 金澤啓史, 藤原直樹, 堺俊克, 宋光燮, 張国軍, 立 木実, 座古保, 船津和夫, 川原田洋(早大理工) "フッ素・酸素・アミノ基によるダイヤモンド の微細領域表面化学修飾", 第16回ダイヤモンドシンポジウム, 日本工業大学, 2002 年11 月
- 196) 李成奇, 渡邊幸志, 小倉政彦, 竹内大輔, 長谷川雅孝, 大串秀世, 下村浩一郎, 西山樟生 (産総研) "高温高圧合成 Ib(001)ダイヤモンド中の µ SR", 第 16 回ダイヤモンドシンポジウム, 日本工業大学, 2002 年 11 月
- 197) 小倉政彦, 陳益鋼, 李成奇, 渡邊幸志, 竹内大輔, 長谷川雅孝, 大串秀世(産総研) "電子 デバイス用ホウ素ドープ CVD ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜", 第16回ダイヤモンドシ ンポジウム, 日本工業大学, 2002 年11月
- 198) 光田好孝, 鍋田朋哉, 葛巻徹(東京大学) "多結晶ダイヤモンド加熱表面への酸素フラックス による表面状態変化", 第16回ダイヤモンドシンポジウム, 日本工業大学, 2002 年11 月

- 199)大串秀世(産総研) "ダイヤモンド薄膜半導体",第26回アモルファスセミナー,日本大学文理 学部百周年記念館,2002年11月
- 200) H. Umezawa, H. Ishizaka, S. Miyamoto, H. Matsudaira, M. Kohno, M. Tachiki, K. S. Song, H. Kawarada (早大理工) "Diamond Power Transistors", 2002 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, USA, December 2002.
- 201) M. Tachiki (早大理工) "Nanoscale Characterization of the Modified Functional Diamond Surface by Kelvin Force Microscope", The 10th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Hawaii, USA, December 2002.
- 202) 大串秀世(産総研) "電子材としてのダイヤモンドの現状と課題", デバイス関連ナノテクノロジ ーワークショップ, JA 大手町, 2002 年 12 月
- 203) H. Umezawa, S. Miyamoto, H. Matsudaira, H. Ishizaka, M. Tachiki, H. Kawarada (早大理工) "RF Characteristics of Diamond Surface Channel FETs", 2003 Topical Workshop on Heterostructure Microelectronics (TWHM2003), Okinawa, Japan, January 2003.
- 204) M. Tachiki(早大理工) "Diamond nanofabrication and electronics for biosensing application", Surface and Bulk Defects in CVD Diamond Films Ⅷ, Hasselt, Belgium, February 2003.
- 205) J. Ristein, M. Riedel, L. Ley, D. Takeuchi(產総研) "Band diagrams of intrinsic and p-type diamond with hydrogenated surfaces", Surface and Bulk Defects in CVD Diamond Films 切, Hasselt, Belgium, February 2003.
- 206) 大串秀世(産総研) "ダイヤモンド半導体とナノテクノロジー", 神奈川大学講演会, 神奈川大学, 2003 年 3 月
- 207) 大串秀世(産総研) "電子デバイスを目指したダイヤモンド半導体-合成とその電子物性および接合特性-", Symposium on Functionally Intelligent Materials of Interface Regions, 大阪 通信大学, 2003 年 3 月
- 208) S.-G. Ri(産総研) "Hydrogen plasma etching effect on CVD diamond film growth with atomically flat surface", The 10th International Symposium on Advanced Materials(ISAM2003), National Institute Materials Science, Japan, March 2003.
- 209) 宋光燮, 堺俊克, 金澤啓史, 藤原直樹, 中村雄介, 川村正太, 梅沢仁, 立木実, 川原田洋 (早大理工) "水素終端多結晶ダイヤモンド FET を利用した尿素センサ", 春季第 50 回応用 物理学関係連合講演会, 神奈川大学, 2003 年 3 月
- 210) 貝原雄, 梅沢仁, 畑英夫, 金澤啓史, 宋光燮, 張国軍, 立木実, 川原田洋(早大理工) "DNA 修飾ダイヤモンドにおける表面電位測定", 春季第 50 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川大学, 2003 年 3 月
- 211)小林健作, 立木実, 坂野時習, 澄川雄, 梅沢仁, 川原田洋(早大理工) "ダイヤモンド in-plane-gated FET の相互コンダクタンス向上とヒステリシス効果", 春季第 50 回応用物理学 関係連合講演会, 神奈川大学, 2003 年 3 月

- 212) 河野真宏, 宮本真吾, 松平弘樹, 石坂博明, 中澤一志, 宋光燮, 梅沢仁, 立木実, 川原田 洋(早大理工) "ハイパワートランジスタの最適化構造", 春季第 50 回応用物理学関係連合 講演会, 神奈川大学, 2003 年 3 月
- 213) 川村正太,藤原直樹,宋光燮,金澤啓史,堺俊克,梅沢仁,川原田洋(早大理工)"微細電 解質溶液ゲートFET の作製[II]",春季第 50 回応用物理学関係連合講演会,神奈川大学, 2003 年 3 月
- 214) 中村雄介, 宋光燮, 金澤啓史, 堺俊克, 梅沢仁, 立木実, 川原田洋(早大理工) "アミノ修飾されたダイヤモンド電解質溶液ゲートFETのpH 依存性", 春季第50回応用物理学関係連合講演会, 神奈川大学, 2003 年3月
- 215) 河井啓朗, 中澤一志, 梅沢仁, 立木実, 川原田洋(早大理工) "高密度励起子における II a 型ダイヤモンドの励起子と電子正孔液滴の CL 評価", 春季第 50 回応用物理学関係連合講 演会, 神奈川大学, 2003 年 3 月
- 216) 小倉政彦, 陳益鋼, 李成奇, 渡邊幸志, 大串秀世(産総研) "電子デバイス用ホウ素ドープ CVD ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜(II)", 春季第 50 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川大学, 2003 年 3 月
- 217) 竹内大輔, M. Riedel, J. Ristein, L. Ley(産総研) "全光電子放出率分光測定法による表面伝 導層に関する研究(I)", 春季第 50 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川大学, 2003 年 3 月
- 218) 太田剛(阪大院基礎工) "水素終端 CVD ダイヤモンド薄膜表面における自立電荷の高濃度 化",春季第50回応用物理学関係連合講演会,神奈川大学,2003年3月
- 219)本田成人(阪大院基礎工) "LD法による CaF2 の成膜および、ダイヤモンドMISデバイスへの 応用",春季第50回応用物理学関係連合講演会,神奈川大学,2003年3月
- 220) 葛巻徹,光田好孝(東大生研) "カーボンナノチューブからの電界電子放出とその場ナノプロ セッシング",第1回科学研究費基盤研究(C)(1)企画調査"アダマント薄膜表面のナノ機能デ ザイン"研究会,東京大学,2003年3月
- 221) H. Umezawa, H. Kawarada (早大理工) "Chemically Modified Diamond Surfaces for Chemical Sensor Applications", Materials Research Society spring meeting 2003, San Francisco, USA, April 2003.
- 222) H. Umezawa, M. Tachiki, Y. Kaibara, T. Sakai, K. S. Song, H. Ishizaka, H. Kawarada(早大理 工) "Potential-Sensitive Detection of Charged Biomolecules on Functional Diamond Surface", Electrochemical Society 2003 Meeting, Paris, France, April 2003.
- 223) K. S. Song, T. Sakai, H. Kanazawa, N. Fujihara, Y. Nakamura, S. Kawamura, H. Umezawa, M. Tachiki, H. Kawarada(早大理工) "Urea sensor used hydrogen-terminated polycrystalline diamond FETs", Electrochemical Society 2003 Meeting, Paris, France, April 2003.
- 224) M. Suzuki, H. Yoshida, N. Sakuma, T. Ono, T. Sakai, M. Ogura, H. Okushi(産総研) "Electrical properties of doped and undoped homoepitaxial diamond layers grown by microwave plasma

CVD", ADC/FCT 2003 (7th Applied Diamond Conference/3rd Frontier Carbon Technology Joint Conference 2003), Tsukuba, August 2003.

- 225) S. Honda, S. Komatsu, T. Kobayashi(阪大院基礎工) "Aurora PLD Growth of CaF2 Thin Film and Application to Improved CaF2/diamond MIS Interface Formation.", ADC/FCT 2003 (7th Applied Diamond Conference/3rd Frontier Carbon Technology Joint Conference 2003), Tsukuba, August 2003.
- 226) G. Ota, S. H. Kim, T. Kobayashi(阪大院基礎工) "Achievement of 1014cm-2 Surface Hole Carrier Density on Diamond Film by The Sulfur Hexafluride Incorporated Hydrogen Plasma Post-Treatment", ADC/FCT 2003 (7th Applied Diamond Conference/3rd Frontier Carbon Technology Joint Conference 2003), Tsukuba, August 2003.
- 227) 新井達也, 畑英夫, 梅沢仁, 貝原雄, 宋光燮, 川原田洋(早大理工) "ガス導入電子線描画 装置による微細領域へのマスクレスダイヤモンド表面修飾", 秋季第64回応用物理学会学術 連合講演会, 福岡大学七隈キャンパス, 2003 年8月
- 228) 荻原大輔, 河井啓朗, 松平弘樹, 梅沢仁, 川原田洋(早大理工) "高密度励起子下における II a 型ダイヤモンドの電子正孔液滴と束縛励起子", 秋季第 64 回応用物理学会学術連合 講演会, 福岡大学七隈キャンパス, 2003 年 8 月
- 229) 太田剛(阪大院基礎工) "H2+SF6プラズマ処理による CVD ダイヤモンド表面の導電性向上", 秋季第 64 回応用物理学会学術連合講演会, 福岡大学七隈キャンパス, 2003 年 8 月
- 230) 平間一行, 宮本真吾, 松平弘樹, 小林健作, 河野真宏, 梅沢仁, 川原田洋(早大理工) "ゲート抵抗低減によるダイヤモンド MISFET の高周波特性の改善", 秋季第64回応用物理学会 学術連合講演会, 福岡大学七隈キャンパス, 2003 年9月
- 231) 佐々木順紀, 宋光燮, 金澤啓史, 中村雄介, 川村正太, 出川宗里, 栗原裕介, 梅沢仁, 川 原田洋(早大理工) "電解質ゲートダイヤモンド FET を用いたダイヤモンド表面の pH 感応性 評価", 秋季第 64 回応用物理学会学術連合講演会, 福岡大学七隈キャンパス, 2003 年9月
- 232) 出川宗里, 宋光燮, 金澤啓史, 中村雄介, 川村正太, 佐々木順紀, 栗原裕介, 梅沢仁, 川原田洋(早大理工) "電解質ゲートダイヤモンド FET を利用したグルコースセンサ", 秋季第64回応用物理学会学術連合講演会, 福岡大学七隈キャンパス, 2003 年9月
- 233) 伊藤裕, 澄川雄, 小林健作, 立木実, 梅沢仁, 川原田洋(早大理工) "ダイヤモンド in-plane-gated FET のヒステリシス特性", 秋季第 64 回応用物理学会学術連合講演会, 福岡 大学七隈キャンパス, 2003 年9月
- 234)小林健作, 立木実, 澄川雄, 伊藤裕, 梅沢仁, 川原田洋(早大理工) "ダイヤモンド微細 in-plane-gated FET における特性解析", 秋季第 64 回応用物理学会学術連合講演会, 福岡 大学七隈キャンパス, 2003 年9月
- 235) 竹内大輔, M. Riedel, J. Ristein, L. Ley(産総研) "全光電子放出率分光測定法による表面伝 導層に関する研究(II)", 秋季第 64 回応用物理学会学術連合講演会, 福岡大学七隈キャン パス, 2003 年9月

- 236) 小倉政彦, 陳益鋼, 李成奇, 渡邊幸志, 大串秀世(産総研) "電子デバイス用ホウ素ドープ CVD ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜(III)", 同上
- 237) 葛巻 徹、光田好孝、木塚徳志(東京大学) "透過電子顕微鏡法による炭素系材料のナノダ イナミクスの評価"、秋季第 64 回応用物理学会学術連合講演会, 福岡大学七隈キャンパス, 2003 年9月
- 238) H. Kawai, K. Nakazawa, M. Tachiki, H. Umezawa, H. Kawarada (早大理工) "Cathodoluminescence of excitons and electron hole liquid of type II a diamond", the 14th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Salzburg, Austria, September 2003.
- 239) H. Hata, H. Umezawa, Y. Kaibara, K. S. Song, M. Tachiki, H. Kawarada (早大理工) "Nano-scale surface modification of diamond utilizing Gas-Introduced Electron Beam Lithography (GIEBL)", the 14th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Salzburg, Austria, September 2003.
- 240) Y. Nakamura, K. S. Song, H. Kanazawa, T. Sakai, H. Umezawa, M. Tachiki, H. Kawarada(早 大理工) "pH-dependence of electrolyte-solution-gate field-effect-transistors using aminated diamond surface", the 14th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Salzburg, Austria, September 2003.
- 241) Y. Kaibara, H. Umezawa, M. Tachiki, H. Hata, K. S. Song, G. J. Zhang, I. Ohdomari, H. Kawarada (早大理工) "Surface potential measurements for DNA-immobilized diamond", the 14th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Salzburg, Austria, September 2003.
- 242) Y. Sumikawa, M. Tachiki, K. Kobayashi, H. Umezawa, H. Kawarada (早大理工) "Current-voltage hysteresis behaviour of Diamond in-plane-gated field effect transistors", the 14th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Salzburg, Austria, September 2003.
- 243) H. Matsudaira, S. Miyamoto, K. Hirama, H. Umezawa, H. Kawarada(早大理工) "Sub-micron gate Diamond MISFETs characteristics", the 14th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Salzburg, Austria, September 2003.
- 244) S. Miyamoto, H. Matsudaira, M. Kohno, K. Hirama, H. Umezawa, M. Tachiki, H. Kawarada (早大理工) "RF-Diamond-MISFETs on High-Mobility Diamond Substrates", the 14th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Salzburg, Austria, September 2003.
- 245) M. Ogura, Y. Chen, S. Ri, H. Watanabe, H. Okushi(産総研) "High incorporation efficiency of boron doping in CVD homoepitaxial diamond films", the 14th European Conference on

Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Salzburg, Austria, September 2003.

- 246) S.-G. Ri, H. Watanabe, M. Ogura, D. Takeuchi, M. Hasegawa, H. Okushi(産総研) "Muon spin relaxation in CVD polycrystalline diamond film", the 14th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Salzburg, Austria, September 2003.
- 247) D. Takeuchi, H. Okushi, J. Ristein, L. Ley(產総研) "Total photoelectron yield of high quality homoepitaxial diamond thin films", the 14th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Salzburg, Austria, September 2003.
- 248) 金澤啓史(早大理工) "電解質ゲートダイヤモンド FET の pH 感応性とバイオセンサ応用", 2003 年電気化学秋季大会,北海道大学高等教育機能開発総合センター・放送大学北海道 学習センター,2003 年 9 月
- 249) 川村正太(早大理工) "多結晶ダイヤモンド基板を用いた微細電解質溶液ゲート FET", 2003 年電気化学秋季大会,北海道大学高等教育機能開発総合センター・放送大学北海道学習 センター, 2003 年 9 月
- 250) 梅沢仁(早大理工) "水素終端表面伝導層を用いたサブミクロンダイヤモンド FET の DC・RF 特性",電子情報通信学会,新潟大学五十嵐キャンパス,2003 年 9 月
- 251)中野善和,梅沢仁,張国軍,宋光燮,貝原雄,座古保,船津高志,川原田洋(早大理工) "超分散性ダイヤモンドを用いたナノバイオアプリケーション",第17回ダイヤモンドシンポジウム,青山学院大学,2003年11月
- 252)伊藤裕,澄川雄,小林健作,立木実,梅沢仁,川原田洋(早大理工) "ダイヤモンド
 in-plane-gated FET のヒステリシス特性",第17回ダイヤモンドシンポジウム,青山学院大学,2003年11月

③プレス発表

なし

(3)特許出願(国内5件、海外1件)

1)川原田洋,「電界効果トランジスタ」,JST,特願 2000-085947(2000.3.27),特開 2001-272372(2001.10.5),

<u>特許第3313696号</u>, PCT出願(PCT/JP01/02394, 2001.3.26), 米国, EP(独・仏・英)へ移行中

2)川原田洋,「電界効果トランジスタ」,JST,特願 2001-088314(2001.3.27),特開 2002-286692(2002.10.3),

<u>特許第 3390756 号</u>

3)川原田洋、「電界効果トランジスタ」、JST、特願 2002-274343(2002.9.21)

- 4)小林猛,太田剛,スンフーンキム,「ダイヤモンド基板表面の処理方法及び半導体装置」,JST, 特願 2003-82332(2003.3.25)
- 5)川原田洋,「p チャンネル電界効果トランジスタ及びそれを用いたセンサ」,JST,特願 2003-82986(2003.3.25)
- (4)新聞報道等
- ① 新聞報道

日刊工業新聞 2001 年 12 月 27 日(木) 日本工業新聞 2001 年 12 月 14 日(金)

2 受賞

大串秀世、文部科学大臣賞(研究功績者)(2001.4) 渡邊幸志、応用物理学会論文賞「JJAP 論文奨励賞」(2001.9) 梅澤 仁、応用物理学会講演奨励賞(1999.4) 竹内 大輔、応用物理学会講演奨励賞(1999.9) 渡辺幸志、応用物理学会講演奨励賞(2000.4) 中澤 一志、応用物理学会講演奨励賞(2000.9) 石坂 博明、応用物理学会講演奨励賞(2001.4) 荻原 大輔、応用物理学会講演奨励賞(2003.9)

③ その他

H. Kawarada "Diamond Field Effect Transistors Using H-terminated Surfaces in Thin Film Diamond", Vol. 76 of Semiconductors and Semimetals, ed. C. Nebel, J. Ristein, (Academic Press), Chap.15.

「選択」2001年7月号(選択出版株式会社)

トコトンやさしいナノテクノロジの本、共著(日刊工業新聞社)

図解ナノテクノロジーのすべて、共著(工業調査会)

(5)その他特記事項

第12回 NTT サイエンスフォーラム「炭素の不思議」パネラー(川原田) 第9回 新規事業研究会 <21世紀の超技術> ダイアモンドナノテクノロジー(川原田) 神奈川科学技術アカデミー講座、ダイヤモンド薄膜トランジスタ、センサ(川原田) 7. 結び

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。本研究では、水素終端表面で生じる低抵抗のp 型伝導層に着目し、これを利用した表面チャネル型FET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、

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、

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ーへ、 と多角的に応用可能である見通しを得た。

また、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検討した。

ダイヤモンドの高周波デバイスの研究は、本チームが最初に高周波特性を発表したが、現在で も本チームを入れて世界で2箇所でしか行われていない。しかし、多くの研究者がしのぎを削る SiCFETの高周波特性と同レベルとなり、先行するAlGaN/GaN HEMTに迫る結果もでてきている。 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の中に存在していないはずであり、 ダイヤモンドが高周波デバイスとして認知された上で本CRESTプロジェクトの意義は非常に大きい。 今後、よりハイパワー化への研究が盛んになり、その極限的性質を存分に発揮する素子へと発展 するであろう。

ダイヤモンド単正孔トランジスタ、不揮発性メモリー効果、その基礎となるダイヤモンド・インプレ インゲートFETも本チームが世界に先駆けてダイヤモンドでは動作確認を行っている。さらに、液体 電解質中で半導体表面が露出した形で動作する電解質溶液ゲートトランジスタはダイヤモンドで のみ可能であることを世界に示すことが出来た。表面に酵素を固定したバイオセンサーとして尿素 やグルコースの検出に初めて成功している。このように比較的短期間の間にいくつかの新しいデバ イス動作をダイヤモンドにおいて発現することが出来た。これらも本CRESTプロジェクトが無ければ、 世に出ていないデバイスである。

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、これと本チームで開発した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ている。全世界が注目す る電位検出型 DNA チップの開発という実用面から、本研究成果の意義は大きい。さらに、表面吸 着原子制御によるダイヤモンド表面が、ナノテクとバイオテクを融合する場を提供し、ナノデバイス 技術を基礎とする新しいバイオ素子が誕生しつつあり、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考える。