

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03977

研究課題名(和文) 超高濃度二次元キャリアをもつダイヤモンドMOS構造の電子物性と界面構造の解明

研究課題名(英文) Measurements and analysis of electronic properties and interface structure of diamond MOS structures with extremely high two-dimensional carrier concentration

研究代表者

嘉数 誠 (Kasu, Makoto)

佐賀大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50393731

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、熱的に安定で非常に高濃度の二次元キャリアを有するダイヤモンドMOS構造を、高周波パワー素子に応用するための基礎研究を行った。絶縁膜ALD装置の改造を行い、堆積によるMOS多層膜の作製を行った。シンクロトロンX線トポグラフィによりダイヤモンド結晶の刃状転位と混合転位を同定し、積層欠陥がフランク型であることを見出した。容量電圧特性とコンダクタンス法を用いNO₂など無機分子吸着によるp型ドーピングの機構を明らかにした。シンクロトロン電子分光により界面準位と絶縁膜中の固定電荷の分布を明らかにした。ダイヤモンドMOSFET構造の作製とそのダイヤモンドMOS界面の二次元キャリア輸送の解明を行った。

研究成果の概要(英文)：In this work, we performed fundamental study of electronic properties and interface structure of diamond MOS structures with extremely high two-dimensional carrier concentration. Here, the diamond MOS structures have been realized by the authors' proposed highly-thermal stabilization passivation layer and NO₂ p-type doping. (1) ALD system was modified and used for insulation layer deposition. (2) From synchrotron radiation X-ray topography, we identified edge- and mix-type dislocations and Frank-type stacking fault, (3) By C-V and conductance measurements, carrier doping using inorganic molecules were investigated, (3) Interface state and fixed charge distribution were investigated using synchrotron X-ray photo emission spectroscopy and photo-excited C-V measurements. (3) Diamond MOS FETs were fabricated and two-dimensional carriers were analyzed.

研究分野：半導体工学

キーワード：ダイヤモンド半導体

1. 研究開始当初の背景

(1)ダイヤモンドは 5.47eV の禁制帯幅をもつワイドギャップ半導体であり、高い絶縁破壊電界、高移動度、高熱伝導率をもつことから次世代パワー素子として期待されている。ダイヤモンド表面を水素終端すると p 型伝導を示すことは、1989 年に発見され、それ以降、早稲田大、NTT、独ウルム大等、世界的にデバイスへの応用研究も行われてきた。

(2)具体的には下記のような実験結果が得られていた。超高濃度の正孔キャリアが生成する機構を実験、理論両面から解明した。ダイヤモンド表面上に室温近傍で酸化物薄膜を成長し、正孔伝導層を熱的に安定化する技術を構築した。金属的な振舞いも予想される二次元正孔伝導層の電子物性を明らかにした。Al₂O₃ 絶縁膜 / NO₂ 処理水素終端ダイヤモンド界面をシンクロトロン XPS/UPS/EXANES で測定し、階段型のバンドアライメントを観測し、バンド不連続値を決定した。ダイヤモンド MOSFET の CV 測定を行い、界面電荷密度、界面準位を求めた。熱的に安定化した高濃度の二次元正孔伝導層をもつダイヤモンド電子デバイス構造を作製し、パワーデバイスの基盤技術を構築した。最大ドレイン電流 1.35A/mm、遮断周波数 f_r :35GHz、 f_{MAX} :70GHz の殆ど劣化のない素子を作製した。

(3)上記の申請者らによる最近の成果は、次世代パワーデバイス技術の可能性を示すものとして、国内だけでなく Materials Research Society (MRS) Fall Meeting2014 や欧州マイクロ波集積回路会議 (Eu-MIC2014) (Rome) で議論され、世界的な競争が加速していた。

2. 研究の目的

(1)NO₂ 処理した水素終端ダイヤモンド界面での超高濃度のホール生成と Al₂O₃ 膜による熱的安定化を著者らは見出したが、ダイヤモンド MOS 構造の界面電子物性をシンクロトロン光等で解明し、界面原子構造と、二次元キャリア輸送との関連を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1)研究方法は、具体的には、ダイヤモンド MOS 構造の光励起、温度可変 CV 測定と理論計算から、またシンクロトロン光 XPS/UPS/XANES から、正孔生成機構、界面電荷、界面準位のエネルギー状態を調べる。つぎに MOS 界面の原子構造を TEM 等で上記の機構、準位との関連を調査する。さらにダイヤモンド MOD 界面の二次元ホールの飽和速度、移動度を測定し、理論計算から散乱機構を解明する。最後にダイヤモンド MOSFET を作製し、その素子特性と上記 ~ との関連性を調べ、次世代高周波パワー素子の実現の基礎とな

るダイヤモンド MOS 界面物性研究にする。

4. 研究成果

(1)MOS 構造の原子界面構造や熱的安定化機構の解明 MOS 構造の劣化機構について、FET を連続動作させゲートリークの測定を行った。Al₂O₃ 膜のゲート端で高電界が印加されると急激にリーク電流が増加し、破壊に至る実験結果 (図 1) が得られ、ダイヤモンド MOSFET の破壊過程が明らかになった。

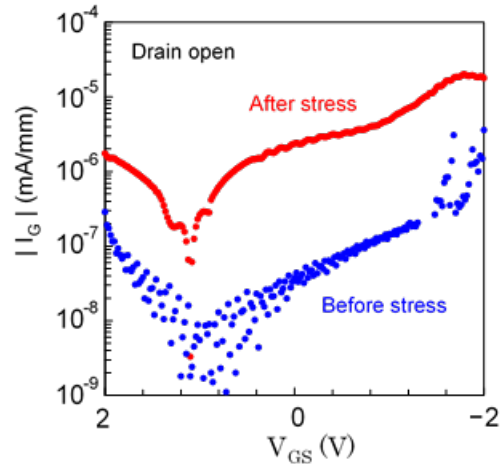


図 1. ダイヤ MOSFET のストレス前後のゲートリークの変化

(2)ダイヤモンド MOS 界面電荷密度、界面準位の解明 図 2 のようなダイヤモンド MOSFET を作製し、容量電圧特性やコンダクタンス法による界面準位と界面電荷の算出の手法をダイヤモンド MOS 構造で確立した。その結果、図 3 に示すように、NO₂ による p 型ドーピングを施すと、フラットバンド電圧の正ゲート電圧 (逆方向電圧) 方向のシフトが起こり、Al₂O₃/H-ダイヤモンド界面に負電荷をもつ界面電荷が形成され、これが、ヘテロ界面に形成されるホールとなっていることがわかった。

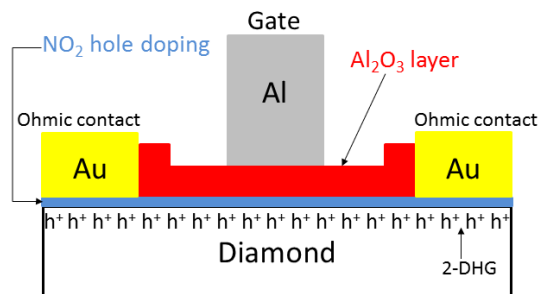


図 2. ダイヤモンド MOSFET 構造

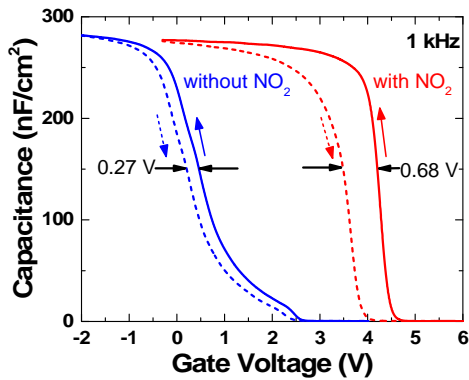


図3 .ダイヤモンド MOSFET の C-V 特性。
NO₂ P 型ドーピングによる比較

(3)シンクロトロン光によるダイヤモンド MOS 構造の電子状態の解明 水素終端ダイヤモンド試料へのドーピングで、従来の NO₂ ドーピングと NO、SO₂ ドーピングを、シンクロトロン光を用いた光電子分光法 (XPS/UPS/XANES) 測定で、比較した (図 4)。酸素由来の界面準位が同様に観察され、価電子帯不連続値 E_v が NO₂ よりやや小さい結果が得られた (図 5)。これは、ヘテロ界面に蓄積するホール濃度が、NO₂ で高く、NO、SO₂ で低いという結果と、つじつまの合う結果であり、我々が提唱する吸着分子と LUMO/SOMO 準位による機構を裏付ける結果となった。

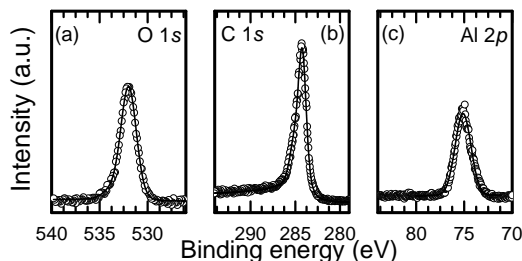


図4 . ダイヤ MOS 構造からの XPS スペクトラム (a) O 1s, (b) C 1s, (c) Al 2p.

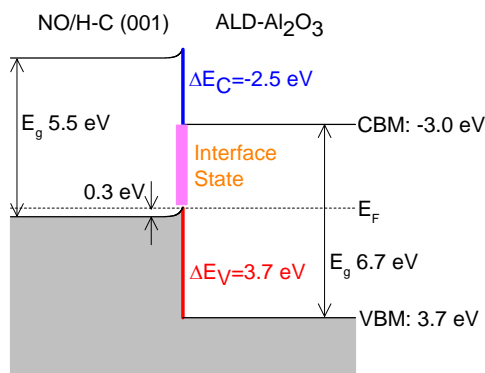


図5 . XPS から明らかになった Al₂O₃/NO/H-diamond 構造のバンドダイアグラム

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計19件)

A. Boussadi, A. Tallaire, M. Kasu, J. Barjon, J. Achard, "Reduction of dislocation densities in single crystal CVD diamond by confinement in the lateral sector", *Diamond and Related Materials*, 査読有、Volume 83, March 2018, Pages 162-169
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.02.010>

M. Kasu, T. Oshima, K. Hanada, T. Moribayashi, A. Hashiguchi, T. Oishi, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, and O. Ueda, "Crystal defects observed by the etch-pit method and their effects on Schottky-barrier-diode characteristics on -Ga203", *Japanese Journal of Applied Physics* 査読有、56, 091101 (2017).

T. Oshima, A. Hashiguchi, T. Moribayashi, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, O. Ueda, T. Oishi, and M. Kasu, "Electrical properties of Schottky barrier diodes fabricated on (001) -Ga203 substrates with crystal defects", *Japanese Journal of Applied Physics* 査読有、56, 086501 (2017).
<https://doi.org/10.7567/JJAP.56.086501>

S. Masuya, K. Hanada, T. Oshima, H. Sumiya, M. Kasu, "Formation of stacking fault and dislocation behavior during the high temperature annealing of single-crystal HPHT diamond", *Dia. Rel. Mater.* 査読有、75, 155-160 (2017).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2017.04.003>

J. Liang, S. Masuya, M. Kasu, and N. Shigekawa, "Realization of direct bonding of single crystal diamond and Si substrates", *Appl. Phys. Lett.* 査読有、110, 111603 (2017); doi: 10.1063/1.4978666

T. Oishi, N. Kawano, S. Masuya, and M. Kasu, "Diamond Schottky barrier diodes with NO₂ exposed surface and RF-DC conversion toward high power rectenna", *IEEE Electron Dev. Lett.* 査読有、VOL. 38, NO. 1, JANUARY 2017 87
10.1109/LED.2016.2626380.

Makoto Kasu, "Diamond field-effect transistors for RF power electronics: Novel NO₂ hole doping and low-temperature deposited Al₂O₃ passivation" *Japanese Journal of Applied Physics* 査読有、56,

01AA01 (2017)
<https://doi.org/10.7567/JJAP.56.01AA01>.

S. Masuya, K. Hanada, T. Moribayashi, H. Sumiya, M. Kasu, " Determination of partial dislocations of stacking fault in (111) single crystal diamond grown on (111) seed crystal by synchrotron X-ray topography ", Journal of Crystal Growth 査読有、468 439-442 (2017).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.094>

K Hanada, T. Moribayashi, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, O. Ueda, and M. Kasu, " Origins of etch-pits in (010) $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystals ", Japanese Journal of Applied Physics 査読有、55, (2016) 1202BG.
<http://doi.org/10.7567/JJAP.55.1202BG>

O. Ueda N. Ikenaga, K. Koshi, K. Iizuka, A. Kuramata, K. Hanada, T. Moribayashi, S. Yamakoshi, and M. Kasu, " Structural evaluation of defects in $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystals grown by edge-defined film-fed growth process ", Japanese Journal of Applied Physics 査読有、55, (2016) 55, 1202BD (2016).
<http://doi.org/10.7567/JJAP.55.1202BD>

M. Kasu, K. Hanada, T. Moribayashi, A. Hashiguchi, T. Oshima, T. Oishi, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, and O. Ueda, " Relationship between crystal defects and leakage current in $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Schottky barrier diodes ", Japanese Journal of Applied Physics 査読有、55, (2016) 55, 1202BB (2016)
<http://doi.org/10.7567/JJAP.55.1202BB>

T. Oshima, R. Wakabayashi, M. Hattori, A. Hashiguchi, N. Kawano, K. Sasaki, T. Masui, A. Kuramata, S. Yamakoshi, K. Yoshimatsu, A. Ohtomo, T. Oishi and M. Kasu, " Formation of indium-tin oxide ohmic contacts for $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ", Japanese Journal of Applied Physics 査読有、55 1202B7 (2016).
[doi:10.7567/JJAP.55.1202B7](https://doi.org/10.7567/JJAP.55.1202B7)

S. Hara, M. Kasu, and N. Matsui, " Estimation method of solar cell temperature using meteorological data in mega solar power plant ", IEEE Journal of Photovoltaics 査読有、6, 1255 (2016).

Makoto Kasu, "Diamond epitaxy: basics and applications", Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 査読有、62, 317-328 (2016).

S. Masuya, K. Hanada, T. Uematsu, T. Moribayashi, H. Sumiya, and M. Kasu, " Determination of the type of stacking faults in single-crystal high-purity diamond with a low dislocation density of $< 50 \text{ cm}^{-2}$ by synchrotron X-ray topography Japanese Journal of Applied Physics 査読有、55, 040303 (2016).
DOI: 10.7567/JJAP.55.040303

M. Kasu, K. Hiram, K. Harada, and T. Oishi, " Study on capacitance-voltage characteristics of diamond field-effect transistors with NO_2 hole doping and Al_2O_3 gate insulator layer ", Japanese Journal of Applied Physics 査読有、55, 041301 (2016).
DOI: 10.7567/JJAP.55.041301

T. Oishi, K. Harada, Y. Koga, and M. Kasu " Study on conduction mechanism in highly doped $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (-201) single crystals grown by edge-defined film-fed growth method and their Schottky barrier diodes ", Japanese Journal of Applied Physics Rapid Communications 査読有、55_3_030305 (2016).
DOI: 10.7567/JJAP.55.030305

K. Hanada, T. Moribayashi, T. Uematsu, S. Masuya, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, O. Ueda, and M. Kasu, " Observation of nanometer-sized crystalline grooves in as-grown $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystals ", Japanese Journal of Applied Physics Rapid Communications 査読有、55, 030303 (2016).
DOI: 10.7567/JJAP.55.030303

T. Oishi, Y. Koga, K. Harada, M. Kasu, " High-mobility $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (-201) single crystals grown by edge-defined film-fed growth method and their Schottky barrier diodes with Ni contact ", Applied Physics Express 査読有、8, 031101 (2015) DOI: 10.7567/APEX.8.031101

[学会発表](計83件)

N. C. Saha, M. Kasu, " Interface Properties of Diamond MOS Diodes Studied by Capacitance-Voltage and Conductance Methods - NO_2 Hole Doping Effect - ", PS-14-05
2017 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2017), Sep 19-22, 2017, Sendai.

嘉数 誠、「ダイヤモンド電子デバイスの最近の進展」、応用物理学会応用電子物性分科会、2017年6月8日、大阪、招待講演。

S. Masuya, M. Kasu, “ Relationship between dislocations and etch pits on the (111) CVD diamond single crystal ”, 11th Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC2017), Cairns, May 28 -June 1, 2017.

M. Kasu, K. Funaki, Y. Ishimatsu, S. Masuya, T. Oshima, and T. Oishi, “ Continuous operation (14 h) and stress tests for H-diamond field-effect transistors ”, 11th Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC2017), Cairns, May 28 -June 1, 2017.

Makoto Kasu, Toshiyuki Oishi, “ Recent Progress of Diamond Devices for Power Applications ”, International Conference on Compound Semiconductor Manufacturing Technology (CS MANTECH) 2017, May 22-25, 2017, Indian Wells, CA、招待講演.

嘉数 誠, 「EFG 法 型酸化ガリウムの結晶欠陥と SBD 素子特性との関連」、日本学術振興会第98回研究会、2017年1月12~13日、長浜、招待講演。

Makoto Kasu, Toshiyuki Oishi, “ Recent Progress of Diamond Devices for RF Applications ”, 2016 IEEE Compound Semiconductor IC Symposium, Oct. 23-26, 2016, Austin, TX、招待講演.

S. Masuya , T. Moribayashi , K. Hanada , H. Sumiya, M. Kasu, Determination of stacking faults in an (111) high pressure/high temperature (HP/HT) diamond single crystals with extremely low defect density via synchrotron X-ray topography 27th International Conference on Diamond and Carbon Materials 2016, Sep 4-8, Monpelie

M. Kasu, K. Hanada, K. Funaki, S. Masuya, T. Oshima, and T. Oishi, Fabrication of diamond field-effect transistors with double NO₂ hole doping and low-temperature-deposited Al₂O₃ gate insulator layer, 27th International Conference on Diamond and Carbon Materials 2016, Sep 4-8, Monpelie

Kenji Hanada, Makoto Kasu, Real -Time Measurement of Hole Doping by NO₂ and SO₂ Molecular Adsorption on H-Terminated Diamond Surfaces, 27th International Conference on Diamond and Carbon Materials 2016, Sep 4-8, Monpelie

S. Masuya, T. Moribayashi , K. Hanada, H. Sumiya , M. Kasu, Disappearance of

stacking faults in single crystal diamond by thermal annealing, 27th International Conference on Diamond and Carbon Materials 2016, Sep 4-8, Monpelie

M. Kasu, T. Oisi, N. Kawano, A. Miyachi, and S. Kawasaki, Fabrication of Diamond Rectenna Devices for RF Power Transmission 27th International Conference on Diamond and Carbon Materials 2016, Sep 4-8, Monpelie

Makoto Kasu, Toshiyuki Oishi, “ Diamond Devices for RF Applications ”, 2016 URSI Asia-Pacific Radio Science Conference (URSI AP-RASC), Aug 21-25, 2016, Soul、招待講演.

Makoto Kasu, Kenji Hanada, Tomoya Moribayashi, Takumi Uematsu, Satoshi Masuya, Kimiyoshi Koshi, Kohei Sasaki, Akito Kuramata, and Osamu Ueda, Observation of Crystalline Pits in α -Ga₂O₃ As-Grown Single Crystals, Materials Research Meeting (MRS) Spring Meeting, Phoenix, USA, Mar 28-Apr.1, 2016.

Makoto Kasu, Satoshi Masuya, Kenji Hanada, Tomoya Moribayashi, Hitoshi Sumiya, Study on Dislocations and Stacking faults and in High-Pressure High-Temperature Synthesized Type-IIa Diamond Single Crystals by Synchrotron X-ray Topography Observations, Materials Research Meeting (MRS) Spring Meeting, Phoenix, USA, Mar 28-Apr.1, 2016.

Makoto Kasu, Kenji Hanada, Kazuya Harada, Yuta Koga, Kosuke Funaki, and Toshiyuki Oisi, Fabrication of Diamond Field-Effect Transistors with Various NO₂ Hole-Doping Conditions and Al₂O₃ Gate Insulator Layers, Materials Research Meeting (MRS) Spring Meeting, Phoenix, USA, Mar 28-Apr.1, 2016.

Makoto Kasu, “ Diamond FETs for RF Power Electronics; Novel Hole Doping ”, 8th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 9th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (ISPlasma2016 / IC-PLANTS2016), March 6-10, 2016, Nagoya、招待講演

S. Masuya, K. Hanada, T. Uematsu, T. Moribayashi, M. Kasu, H. Sumiya, Synchrotron X-ray topography observation of stacking faults in HPHT diamond single

crystal, 8th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 9th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (ISPlasma2016 / IC-PLANTS2016) March 6-10, 2016 Nagoya

嘉数 誠、ダイヤモンド MOSFET 界面研究の最近の進展、表面科学会学術講演会、2015年11月30日、つくば、招待講演

Y. Koga, K. Harada, K. Hanada, T. Oishi, and M. Kasu, Fabrication of Schottky Barrier Diodes of EFG-grown Sn-doped -Ga203 (-201) Single-Crystals, International Workshop on Gallium Oxide (IWGO), Nov.3~6, 2015, Kyoto.

②① 大石敏之、嘉数 誠、将来が期待される萌芽的デバイス -さらなる高出力高周波化に向けて - Semiconductor materials for next generation of high power and high frequency devices、電通学会ソサエティ大会、2015年9月、招待講演

②② Makoto Kasu, " Ultimate Wide-Gap Semiconductors: Diamond Power Devices and Aluminum Nitride Deep-Ultraviolet LEDs ", Semicon Nano 2015, Hsinchu, Taiwan, Sep. 6-11, 2015、招待講演.

②③ Makoto Kasu, " Diamond Transistors -Present Status and Future Prospects " Collaborative Conference on 3D & Materials Research (CC3DMR) 2015, 15-19June2015,BEXCO, Busan, South Korea、招待講演

②④ M. Kasu, R. Murakami, S. Masuya, T.Uematsu, and H.Sumiya, Synchrotron X-ray Topography Observation of (110) HPHT type-IIa Diamond Single Crystals, International Conference on New Diamond and Nano Carbon (NDNC), May 24 ~ 28, 2015, Shizuoka.

他 59 件。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 1 件)

名称：半導体デバイスの製造方法および半導体デバイス
発明者：重川直輝、嘉数 誠
権利者：
種類：特許
番号：特願 2018-094186

出願年月日：平成 30 年 5 月 16 日
国内外の別：国内

〔その他〕
ホームページ
<http://www.ee.saga-u.ac.jp/pelab/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者
嘉数 誠 (KASU, Makoto)
佐賀大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：5 0 3 9 3 7 3 1

(2)研究分担者
高橋和敏 (TAKAHASHI, Kazutoshi)
佐賀大学・シンクロトロン光応用研究センター・准教授
研究者番号：3 0 3 3 2 1 8 3

(3)連携研究者
なし
研究者番号：

(4)研究協力者
なし