ダイヤモンド薄膜[†] —ハードエレクトロニクス半導体の開拓—

牧 哲 朗* 小 林 猛*

Diamond Thin Films —New Way to Hard Electronics by Diamond Semiconductors—

by

Tetsuro MAKI* and Takeshi KOBAYASHI*

Key words : Diamond, Thin film, Semiconductor, Hard electronics, Epitaxy, Field effect transistor, Surfaceacousticwave, Exciton

1 緒 言

ダイヤモンドは最近の薄膜気相成長技術の進展から、にわかにダイヤモンドデバイス応用、とくに、次世代の高度情報化社会を担う「ハードエレクトロニクス」(ハイパワー、ハイスピード、高集積、低損失、耐熱、耐放射線性を備えたエレクトロニクスの総称)半導体として、SiC や GaN といった他のワイドバンドギャップ半導体材料と共に期待が高まってきた。¹⁾これには、ダイヤモンド薄膜の高品質化への努力が着実に実ってきた成果が背景にあるといえる。現在ダイヤモンド薄膜の研究は、その中心が従来の多結晶薄膜成長からエピタキシャル薄膜成長へと推移し、それに伴って、ダイヤモンド薄膜の電子・光特性がしだいに明らかにされつつある。

気相からダイヤモンド薄膜を合成できることが Spitsyn らのグループおよび Matsumoto らのグループから報告されたのを契機に、^{2), 3)}ダイヤモンド薄膜成長の研究が注目を集め、今日までに著しい進展を遂げてきた。薄膜気相成長の成功はダイヤモンド合成機構解明や物性分野の研究にも効果的であるばかりか、ダイヤモンドの新しい応用分野の展開に門を開く引き金になった。500℃という未曾有の高温環境でダイヤモンド・デバイスの動作が実証されて以来、「高温半導体」としてダイヤモンドには大きな期待が寄せられている。

最近、表面導電層を用いた明確なピンチオフのみられるダイヤモンド FET が動作し始め^{4), 5)}負性電子親和力を利用したダイヤモンドコールドカソード特性⁶⁾も評価が行われるようになってきた。また、ここ数年におけるダイヤモンドヘテロエピタキシャル成長の進展も注目すべき点が見られる。⁷⁾

現在の、半導体デバイス応用を目指したダイヤモンド薄膜の研究状況はおおよそ図 1 のようにまとめることができる。ダイヤモンドエレクトロニクスを実現させるためには、ダイヤモンド薄膜の電子・光特性の解明とヘテ

図1 現在のダイヤモンド薄膜の研究状況

ロエピタキシャル成長の実現が重要な鍵を握っているわけであるが、そのためには、1. 気相成長機構、2. 核形成機構、3. 素子化技術、4. 表面・界面物性の4点が研究課題の要所となる。これらの4点はダイヤモンドエピタキシャル成長を基礎において、相互に密接に関連しあっている。ここでは、これら4点の要所が実際の研究にどのように関わりあっているのかを、ダイヤモンド気相成長の現状や、最近の応用デバイスの進展を紹介しながら、わかりやすく解説する。

2 ダイヤモンドの特徴

ダイヤモンド(本稿では立方晶ダイヤモンドを扱う)の諸特性の中から、代表的なものを選んで表Iにまとめた。最大、最小と明示された物性値が多いのがダイヤモンドの特徴であり、従来はそれらの物性を利用した応用がなされてきた。例えば、最大硬度を利用した工具応用、大きな屈折率と適度な分散を使う宝石利用、そして最大熱伝導率を利用するヒートシンクなどである。これまで、

[†] 原稿受理 平成9年5月14日 Received May 14, 1997

* 大阪大学大学院基礎工学研究科物理系専攻 〒560-8531 豊中市待兼山町, Dept. of Phys. Sci., Osaka Univ., Machikaneyama-cho, Toyonaka, 560-8531

使われる母材は、天然あるいは高压合成ダイヤモンドのバルク（粒や固まり形状）に限られてきた。

表Ⅰの電気物性値に目を転じてみると、そこにも興味深いダイヤモンド半導体の特性を知ることができる。大きな禁制帯幅（5.5eV）を持つがゆえに、高温半導体の特質がそなわっている。また光の吸収端は紫外波長（～225nm）になる。それに加えて、電子・正孔の移動度が偶然にも揃った値であり、少なくともシリコンの2倍程度の大きさである。しかも、飽和ドリフト速度（デバイスの動作速度を決定する目安になる）が GaAs 半導体に並ぶことも魅力である。ダイヤモンド内の音速についても、多くの物質の約2倍程度大きいことが特徴としてあげられよ

表Ⅰ ダイヤモンドの物性パラメーター

硬度	最大（モース硬度10）
熱膨張計数	最小（ 8×10^{-7} deg）
熱伝導率	最大（26W/deg/cm）
弾性率	最小（ 5.42×10^{12} dyn/cm ² ）
音速	大きい（～11000m/s）
屈折率	大きい（2.417）
吸収端	真空紫外に接近 （225nm:タイプⅡ）
禁制帯幅	大きい（5.5eV）
誘電率	小さい（5.7ε ₀ ）
電子移動度	2000cm ² /Vs
正孔移動度	2100cm ² /Vs
飽和ドリフト速度	2.5×10^7 cm/s
降伏電圧	3.5×10^6 V/cm

う。ここに述べたダイヤモンドの半導体的応用にはもちろんのこと、将来の多岐に亘る応用に向けて薄膜合成技術の確立が必要・不可欠であることはいうまでもない。

3 ダイヤモンド薄膜の成長

ダイヤモンド薄膜の作製には熱フィラメント法^{3), 15)}（有磁場）マイクロ波プラズマ CVD 法^{3), 8), 12)} 直流プラズマ CVD 法¹⁶⁾ イオンビームスパッタ法¹⁷⁾などの半導体薄膜技術が使われている。ここではまず、ダイヤモンド気相成長機構について簡単に触れ、ダイヤモンド薄膜成長の現状について述べる。

3・1 ダイヤモンド気相成長機構

ダイヤモンドが炭素単元素結晶であることはよく知られているが、この同素体の関係にある物質にグラファイト、フラーレン C60、六方晶ダイヤモンド、無定形カーボン、など数種類のものがあり、常圧およびそれ以下の圧力環境で熱力学的に安定な結晶はグラファイトである。そのために、ダイヤモンド薄膜気相合成を熱平衡状態でおこなうことはできない。本節で述べる非平衡状態を利用して初めて成功した^{2), 3)} 現在では 600℃程度の温度、0.01Torr の低圧力のもとで良質のダイヤモンド薄膜を作製することができる^{8), 9)} 極端な例として 135℃の低温成

膜に成功したという報告もある¹⁰⁾

ダイヤモンド薄膜合成における1つの問題は、グラファイトなどの非ダイヤモンド相の混入であった。原子状水素が非ダイヤモンド相を選択的に強く気相エッチングすることが判明し（グラファイトとダイヤモンドのエッチング比は約25¹¹⁾）、水素ベース雰囲気成長によって比較的質のよいダイヤモンド薄膜を得ることができるようになった。同様の結果は酸素添加によっても得られる。微量の酸素を添加した（H₂ + CO(5%）をソースガスに用い、プラズマ CVD（化学気相堆積）法により作製したダイヤモンド薄膜のラマン分光結果からは、酸素添加にしたがって非ダイヤモンド相が消失し、あわせてダイヤモンドのピークが鋭くなる様子が観測された¹²⁾

ダイヤモンド薄膜の気相合成用ソースには、CH₄ を初めとする多種の炭化水素、CO、CO₂、アルコール類、などなどがあり、いずれも炭素を主成分にする物質である。水素ベースの雰囲気において、これらのソースから反応種 CH₃（メチル）ラジカルが生成され、下地ダイヤモンド表面の炭素原子と化学結合する。これに先立ち、表面炭素原子には水素原子が終端していたわけであるから、まず水素原子の引き抜き反応が先行して、次いで CH₃ ラジカルが炭素原子の不對結合手に終端することになる。これに続いて、今度は CH₃ ラジカル部分から水素引き抜き反応が進行することにより、隣接した炭素原子の間に結合が生じる。このような反応を繰り返しながらダイヤモンド結晶が成長していくと考えられている¹³⁾ 以上の成長過程において、雰囲気の水素ガスから生成する原子状水素は CH₃ ラジカル生成や水素引き抜き反応の促進、そして非ダイヤモンド相の除去に大きな役割を果たしていることを強調しておく。そして十分な量の原子状水素や反応種が維持されたときにダイヤモンドの成長が進行するが、そのためには、成長ゾーン内のプラズマ電子密度が 5×10^{10} cm⁻³ 程度は必要である。

3・2 ダイヤモンドホモエピタクシャル成長

ダイヤモンド薄膜の電子・光特性を評価するにあたっては、結晶粒界の影響のない単結晶（エピタクシャル膜）による必要がある。天然ダイヤモンドや高压合成ダイヤモンドを基板結晶にして、その上に単結晶ダイヤモンド薄膜をエピタクシャル成長できる。現在、高品質な薄膜を得ることを目的に成膜プロセスの改善が試みられている¹⁴⁾ ダイヤモンドホモエピタクシャル成長機構を理解することは、ヘテロエピタクシャル成長を実現するうえにおいても不可欠であり、ダイヤモンドホモエピタクシャル成長は現在のダイヤモンド薄膜研究を支える中心であるといつてよい。

800℃の基板温度でマイクロ波プラズマ CVD 成長した(100)ダイヤモンド薄膜の RHEED（反射高エネルギー電子回折）像を図2に示す。単結晶基板から得られる RHEED 像と対比しても目立った差異を見いだすことはできない。しかし、成長した薄膜の結晶性は基板の結晶方位に依存しており、(110)面に成長した薄膜品質は(100)面上の薄膜に比べて多少劣っている^{18), 19)} エピタクシャル薄膜の結晶均質性が基板結晶よりも改善される

図2 ホモエピタクシャル成長した (100) ダイヤモンド薄膜の RHEED 像

ことがカソードルミネッセンス像の観察によって示されている。¹⁹⁾ 完成域にあるシリコンや GaAs の薄膜では以前から指摘されていることであり、ダイヤモンド・ホモエピタクシーが実用水準に近付きつつあることを示唆する。

3・3 多結晶ダイヤモンド薄膜成長

成膜技術の進展により、ダイヤモンド薄膜の堆積温度が 600℃程度にも低下してきたために、⁸⁾ さまざまな基板の上でダイヤモンド多結晶薄膜が作製されるようになった。エピタクシャル成長薄膜と違い、多結晶薄膜では粒成長しているの、粒塊の形態に成長条件が強く反映する。一般に成長雰囲気中の炭素ソース濃度が高まるにつれて {111} から {100} 自形面で囲まれた粒塊に変化する。⁸⁾ さらに濃度が高まると、1 つの自形面の上に不規則に 2 次核成長が始まるために、全体的に自形面が崩れてしまう。この様子を図 3 に示す。左はスクラッチ処理基板、右は無処理基板上のものである。CO ソースが増すにつれ自形面の失われていく様子がわかる。

3・4 ヘテロエピタクシャル成長

上述したホモエピタクシーには単結晶ダイヤモンド基板が必要であるが、大面積ダイヤモンド基板の入手は困難であるばかりか、非常に高価であり、実用する上で問題になる。この解決に、異種単結晶基板を使うヘテロエピタクシーの探索研究が行われてきた。唯一の成功例は立方晶窒化ボロン (c-BN) 単結晶上のヘテロエピタクシ

ーである。²⁰⁾ ところが、c-BN の単結晶育成にもダイヤモンド単結晶育成と同じような問題がある。

ここ数年、(100) シリコン基板上への配向したダイヤモンド粒成長 (島状のエピタクシャル成長) がある程度可能となってきた。⁷⁾ これは Si 基板表面上への核形成プロセスを工夫し (バイアス処理²¹⁾), 同時にダイヤモンド気相成長条件を配向面にうまく適合させることにより行っているが、その機構についてはまだ明確にはなっていない。単結晶 Ni, Pt 金属の上にも同様な成長が報告され、ヘテロエピタクシーの可能性を伺わせている。^{22), 23)} ダイヤモンドの表面エネルギーが他の結晶に比べて著しく異なっている (6J/m^2 : ダイヤ, 1.5J/m^2 : (111) シリコン)²²⁾ 点を考慮して、今後も引き続きヘテロ基板の探索が行われることが望まれる。

3・5 選択エピタクシャル成長

ダイヤモンドエレクトロニクス応用を考えた場合、素子化技術の確立は不可欠であり、電子・光特性評価にあたっては非常に有用である。化学的に安定なダイヤモンドにあつては、適当なエッチャントがなく、そこで基板上のパターン化領域にのみ成長する「選択エピタクシャル成長」の研究が進んでいる。SiO₂ や YSZ 選択成長マスクが使われ、^{24), 25)} 数ミクロン・サイズのパターンでエピタクシャル成長ができる。YSZ マスクを 2 回用いて選択エピタクシャル成長した p⁺-ダイヤ/i-ダイヤ/p⁺-ダイヤ/ダイヤ基板の走査形電子顕微鏡写真を図 4 に示しておく。²⁶⁾

ダイヤモンド基板の上に設けたタンゲステン蒸着膜も選択成長用のマスクとして働く。この技術を使って藤森らはセルフアライン・選択成長をおこない、電界効果トランジスタの試作を行った。²⁷⁾

3・6 ダイヤモンド薄膜への不純物ドーブ

ダイヤモンドはシリコンと同じ IV 族結晶であるために、シリコンで使われているドーピング技術 (気相ドーブ、イオン注入、拡散) がダイヤモンドにも適用できる。最も広く使われているのは気相成長中のドーブであり、B (ボロン) をアクセプター準位に効率よく入れることができる。しかし、B が 0.35eV にも達する深い準位をもつために、²⁸⁾ 正孔の熱励起効率が非常に低いという問題がある。Bドーブについては、イオン注入や拡散法でも比較的によい結果が得られている (ただし、拡散は単結晶バル

図3 CVD ソース濃度により変化する多結晶ダイヤモンド薄膜の表面形態。(H₂ + CO) 系マイクロ波 CVD 成長。(a) CO 5%, (b) CO 15%

図4 p⁺-ダイヤ/i-ダイヤ/p⁺-ダイヤ/ダイヤ基板の 3 層構造選択エピタクシャル成長膜の SEM 像 黒く見えるのが中間の i-ダイヤモンド層

クに対して行われたが、薄膜に対しては同様に適用できる技術である^{28), 29)}。

ダイヤモンドの n 形不純物添加は依然うまくいっていない。P (リン) 原子は伝導帯端から 0.2eV の深い準位をもつが、B よりも浅い³¹⁾。それにもかかわらず、ほとんど半絶縁的な伝導しか得られていない。この理由に n 形不純物のダイヤモンド中の溶解度が非常に小さいこと、深い欠陥準位による補償作用などが考えられている³¹⁾。窒素 N は 1.7eV と深い準位であるために使えない。

ダイヤモンド表面を水素プラズマに曝すだけで表面電気伝導が発生する³²⁾。水素表面吸着による準位、水素固溶によるアクセプター準位の発生や、部分的な表面の非ダイヤモンド相の発生などが考えられてきた^{33)~35)}。最近、水素表面吸着による表面バンドベンディングが生じていることが指摘され、表面導電性を支配的に決めている可能性がある^{36), 37)}。いずれにしてもダイヤモンドの表面は単純ではなさそうである。

4 ダイヤモンド薄膜のデバイス応用

薄膜作製技術の進展にともない、ダイヤモンド薄膜のエレクトロニクス応用に向けた研究・開発が急速に進んでいる。ここでは応用デバイス研究最前線の一端を解説する。

4.1 高温ショットキーダイオード

金属/ i -ダイヤモンド/ p^+ -ダイヤモンド/基板 (Si) で構成する MIS 形ショットキーダイオードが良好な高温動作を示す³⁸⁾。電流-電圧特性結果からは、300℃の高温でも逆方向リーク電流はわずかな値であることが報告されている。前述したように、ダイヤモンドは深い不純物準位をもつために、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を越える高濃度 B ドープがなされる。このために障壁の厚さが著しく小さくなり、仮に金属電極を直接 p^+ -ダイヤモンド表面に接触させたならば過度のトンネル電流によってオーミック接触に近い特性を呈することになる。そこで、間に i -ダイヤモンド層 (数 100nm) を挿入した MIS 構造により、実質的に厚い空乏層を内蔵させるわけである。順方向バイアスされると、 p^+ -ダイヤモンドから i -ダイヤモンド層に正孔が注入されて、通常扱うショットキー接合と変わらない特性を示す。Geis らは、B が 10^{16} cm^{-3} の濃度でドープされた p -合成ダイヤモンド基板にタングステン電極を設け、実に 700℃の高温でショットキー特性を得た³¹⁾。このとき、100V の逆バイアスでさえリーク電流はほとんど観測されなかった。ショットキーダイオードの接合容量-電圧特性が詳しく測定され、B 濃度の深さプロファイルから電極材料の検討も始まっている⁴⁰⁾。

4.2 ダイヤモンド・トランジスタ

n 形ダイヤモンドが作製しにくいために、正孔のみを使うユニポーラ・デバイスに研究が比較的集中している。なかでも、MOS 形やショットキーゲート形の電界効果トランジスタが広く研究されている。MOS 構造の研究に先立って、ダイヤモンド表面の電気特性が青木らにより詳細に調べられ⁴¹⁾、水素終端 as-grown ダイヤモンド表面にはフェルミ準位のピンニング中心になるような表面欠陥準位が少ないと結論された。空乏形および反転形 MOS トランジスタ実現の可能性が示唆されたわけである。

図5 CaF₂をゲート絶縁膜に用いたダイヤモンド MISFETの断面図

ダイヤモンド表面に絶縁膜を形成する最適方法についてはまだ確定していない。SiO₂を用いて動作させている例⁴²⁾も報告されている。しかしながら、ダイヤモンド表面に酸素が吸着した場合には、相当量の界面準位が形成されることが筆者らの研究で明らかになっている⁴³⁾。ゲート絶縁膜として、構成元素に酸素を含まずかつダイヤモンド界面を安定化させる必要がある。最近、CaF₂が極めて特性の良い界面を形成できることが判明した⁴⁴⁾。図5に研究用の試作 MISFET の断面図、図6に電流-電圧特性の一例を示しておこう。(a) はダイヤモンド as-grown 表面 (水素終端) に、CaF₂を基板温度室温にて堆積したもので、(b) は as-grown 表面を酸素アニール処理により一旦、水素終端を取り除き、後に CaF₂を基板温度 500℃にて堆積したものである。両者共、明瞭な変調特性が確

図6 CaF₂をゲート絶縁膜に用いたダイヤモンド MISFETの I_D - V_D 特性

認められたが、(b) は (a) に比べて電流値が低く抑えられている。⁴⁵⁾ 特性には、ダイヤモンド界面の終端原子種の影響が強く反映していることが伺える。これらの試作素子はノンドーブ・ホモエピタクシャル薄膜の上に直接プロセスしたものである。CaF₂/ダイヤモンド界面の興味ある姿が垣間みることができよう。

4・3 マイクロ波表面弾性波 (SAW) デバイス

固体内音響波の波長が電磁波に比べて 10^{-5} と小さいために、音響波を使う SAW デバイスはコンパクト化が図れることを特徴に、小形マイクロ波共振器、フィルター、相関器として広く使われている。しかし、SAW デバイスの一層高い周波数帯域への利用が求められるようになるにつれて、1 つの問題が露呈してきた。すなわち、SAW デバイスには (電気-機械) 結合のために細かい交叉櫛電極 (IDT) が具備されていて、IDT の周期が音響波の波長に整合されている。従来の SAW デバイスを 2.5GHz で使うためには、IDT の周期が 1/4 ミクロンという超微細加工技術が要求されるサイズになってしまい、作製上からも、またデバイスの安定性からも問題視されている。言い換えれば、短波長の特性を積極的に利用してきた SAW デバイスも、いよいよ短波長の限界に面したわけで、この解決に音速の大きな材料の導入が不可欠になった。その有力候補がダイヤモンド薄膜である。

広く使われてきた水晶 SAW の速度が 3 100m/s、SnO₂/ガラスが ~2 600m/s であるから、ZnO/ダイヤモンドで期待される速度 ~10 000m/s は従来の 3~4 倍大きな値である。⁴⁶⁾ その上、単結晶ダイヤモンドのデータから音速の異方性は小さく、種々の結晶方位に対して 10 815~11 622m/s の範囲にある。この事実は多結晶ダイヤモンド薄膜が SAW デバイスに有効に利用できることを裏付ける。⁴⁷⁾ 中畑らは、多結晶シリコン基板の上に熱フィラメント法で 40 μ m の厚さに多結晶ダイヤモンドを成膜、さらにその上に c 軸配向 ZnO 薄膜 (0.7 μ m) をスパッタリング成長して、最後に Al-IDT を設けた SAW 帯域フィルターを試作した。⁴⁶⁾ 試作デバイスの特性は、IDT が余裕をもった 2 μ m のラインスペースで作製しているにもかかわらず、帯域フィルターの中心周波数として 1.27GHz が得られた。これは SAW 位相速度が 10 200m/s に対応している。温度係数も -30ppm と小さく、2GHz 帯域に向けてダイヤモンド SAW デバイスは着実に歩み始めている。

4・4 光応用

ダイヤモンドの 5.5eV という禁制帯は間接遷移形であり、直接遷移の禁制帯幅は 7eV と大きい。したがって、直接遷移にもとづく発光は期待できないが、禁制帯内に発光遷移をとともなう幾つかの準位があるために、青色や緑色の発光を生じる。これとは別に、ダイヤモンド光物性のハイライトは、励起子によるエッジ発光であろう。5eV よりも高いエネルギーが支配的なエッジ発光は、従来の半導体で実現するのは困難であるからだ。ダイヤモンドは禁制帯エネルギー幅が 5.5eV と大きいために、高エネルギー発光の材料として可能性がある。

通常、ダイヤモンド薄膜のカソードルミネッセンス

(CL) は、ピークを 2.3~3.0eV にもつブロードなスペクトルをもつ。これはバンド A からの発光であり、その起源には種々の解釈があるが、転位近傍での発光に対応しているようである。^{48), 49)} 不純物の混入を抑えることにより、CVD 成長したダイヤモンド薄膜は天然ダイヤモンド (IIa-形) と遜色のない青色発光する。B ドープしたダイヤモンド (単結晶、多結晶膜、エピタクシャル膜) ショットキー・ダイオードに順方向 (または逆方向) バイアスすることで発光 (EL) が得られている。^{50)~52)}

Collins らは単結晶ダイヤモンド粒の CL スペクトルに、自由励起子による強いエッジ発光を見いだした。⁵³⁾ 77K において観測された自由励起子の再結合発光ピークのエネルギーは 5.27eV と大きく、真空紫外波長に隣接することが特徴である。しかし、励起子発光には欠陥や不純物の少ない結晶の完全性が求められる。川原田らは CVD 成長したダイヤモンド薄膜から励起子エッジ発光を観測し、⁵⁴⁾ (H₂ + CO + CO₂) 雰囲気での CVD 成長を行うことにより、バンド A 発光を抑制して自由励起子発光を強めることに進展をみている。⁵⁵⁾

いずれにしても、発光デバイスの作製にはダイヤモンドの p, n 制御が不可欠であり、n 形ドーピング技術の確立が急務である。

5 ま と め

ダイヤモンド薄膜気相成長ならびにそのエレクトロニクス応用研究に関する最新の話題を整理した。ダイヤモンド薄膜成長技術には目を見張るばかりの進展があり、本稿では紙面の都合上、そのすべてを汲み取れていない点をご了承願いたい。その中には負性電子親和力を利用したダイヤモンド薄膜電子エミッター等も含まれる。n 形ドーピングやヘテロエピタクシー等、ダイヤモンドハードエレクトロニクス応用に向けて解決しなければならない課題はまだ山積している。しかしながら、ダイヤモンドは炭素による単元素結晶材料でもあり、その将来性は充分高いと期待できる。高温半導体材料として、究極のポテンシャルを秘めた「ダイヤモンド」は今、宝石の王者から次世代を担うハードエレクトロニクス半導体として、その夢は着実に現実のものに近付きつつある。

参 考 文 献

- 1) 吉田貞史, 電子情報通信学会誌, **79**, 1219 (1996).
- 2) B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Dedaguin, J. Crystal Growth, **52**, 266 (1981).
- 3) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, J. Mat. Sci., **17**, 3106 (1982).
- 4) H. Kwarada, M. Aoki and M. Itoh, Appl. Phys. Lett., **65**, 1563 (1994).
- 5) T. Kobayashi, Y. Yun, Y. Otsuka and T. Maki, Diamond Films and Technology, **6**, 379 (1997).
- 6) M. W. Geis, N. N. Efremow, J. D. Woodhouse, M. D. McAleese, M. Marchywka, D. G. Socker and J. F. Hochedez, IEEE Electron Device Lett., **12**, 456 (1991).
- 7) B. R. Stoner and J. T. Glass, Appl. Phys. Lett., **60**, 698

- (1992).
- 8) 川原田 洋, 鈴木準一, 馬 京昇, 平木昭夫, 応用物理, **57**, 1912 (1988).
 - 9) 清水 学, 御宿和人, 牧田 寛, 屋良卓也, 八田章光, 伊藤利道, 平木昭夫, 第54回応用物理学会学術講演会, p.380 (1993).
 - 10) M. Ihara, H. Maeno, K. Miyamoto and H. Komiyama, Appl. Phys. Lett., **59**, 1473 (1991).
 - 11) T. Kim and T. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, L459 (1994).
 - 12) M. Nunotani, M. Komori, M. Yamasawa, Y. Fujiwara, K. Sakuta, T. Kobayashi, S. Nakashima, S. Minomo, M. Taniguchi and M. Sugiyo, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, L1199 (1991).
 - 13) S. J. Harris, Appl. Phys. Lett., **56**, 2298 (1990).
 - 14) 林 和志, 大串秀世, 応用物理, **64**, 1239 (1995).
 - 15) S. Matsumoto and Y. Matsui, J. Mat. Sci., **18**, 1785 (1983).
 - 16) K. Suzuki, A. Sawabe and T. Inuzuka, Appl. Phys. Lett., **50**, 728 (1987).
 - 17) M. Kitabatake and K. Wasa, J. Appl. Phys., **58**, 1693 (1985).
 - 18) N. Fujimori, H. Nakahata and T. Imai, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 824 (1990).
 - 19) M. Komori, T. Maki, T. Kim, G. L. Hou, Y. Sakaguchi, K. Sakuta and T. Kobayashi, Appl. Phys. Lett. **62**, 582 (1993).
 - 20) S. Koizumi, T. Murakami and T. Inuzuka, Appl. Phys. Lett., **57**, 563 (1990).
 - 21) S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura and T. Muto, Appl. Phys. Lett., **58**, 1036 (1991).
 - 22) X. Jiang, C. P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg and H. J. Fossier, Appl. Phys. Lett., **62**, 3438 (1993).
 - 23) J. T. Glass, B. R. Stoner, S. D. Wolter, W. Zhu, P. C. Yang and G-H. M. Ma, Proc. 2nd Int. Conf. on Appl. of Diamond Films and related Materials., ed. M. Yoshikawa, M. Murakawa, Y. Tzeng and W. A. Yarbrough, p.159 (1993).
 - 24) J. L. Davidson, C. Ellis and R. Ramesham, J. Electron. Mater., **18**, 711 (1989).
 - 25) T. Maki, G. L. Hou and T. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 3227 (1993).
 - 26) T. Maki and T. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 4053 (1994).
 - 27) N. Fujimori and Y. Nishibayashi, Diamond and Related Mater., **1**, 665 (1992).
 - 28) N. Fujimori, T. Imai and A. Doi, Vacuum, **6**, 99 (1986).
 - 29) V. S. Vavilov, M. I. Gusteva, E. A. Komorova and V. F. Sergienko, Sov. Phys. Semicond., **4**, 6 (1970).
 - 30) W. Tsai, M. Delfino, D. Hodul, M. Riazat, L. Y. Ching, G. Reynolds and C. B. Cooper, III, IEEE Electron Device Lett., **12**, 157 (1991).
 - 31) J. Bemholc, S. A. Kajihara, C. Wang and A. Antonelli, Proc. European MRS., ed. A. A. Gippius, R. Helbig and J. P. F. Sellschop., p.265 (1990).
 - 32) M. I. Landstrass and K. V. Ravi, Appl. Phys. Lett., **55**, 1391 (1989).
 - 33) T. Maki, S. Shikama, M. Komori, Y. Sakaguchi, K. Sakuta and T. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys., **31**, L1446 (1992).
 - 34) Y. Mori, Y. Show, M. Deguchi, H. Yagi, H. Yagyu, N. Eimori, T. Okada, A. Hatta, K. Nishimura, M. Kitabatake, T. Ito, T. Hirao, T. Izumi, T. Sasaki and A. Hiraki, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, L987 (1993).
 - 35) K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Watanabe, T. Sekiguchi, H. Okushi and K. Kajimura, J. Appl. Phys., **81**, 744 (1997).
 - 36) H. Kwarada, H. Sasaki and A. Sato, Phys. Rev. **B52**, 11351 (1995).
 - 37) Ri S. G., T. Mizumasa, Y. Akiba, Y. Hirose, T. Kurosu and M. Iida, Jpn. J. Appl. Phys., **34**, 5550 (1995).
 - 38) K. Miyata, K. Kobashi and D. L. Dreifus, Diamond and Related Mater., **2**, 1107 (1993).
 - 39) M. W. Geis, D. D. Rathman, D. J. Ehrlich, R. A. Murphy and W. T. Lmdley, IEEE Electron Device Lett., EDL-8, 341 (1987).
 - 40) T. Kobayashi, G. L. Hou, T. Maki and S. Shikama, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, L1588 (1993).
 - 41) M. Aoki and H. Kwarada, Jpn. J. Appl. Phys. Lett., **33**, L708 (1994).
 - 42) M. W. Geis, J. A. Gregory and B. B. Pate, IEEE Trans. on Electron Devices, **38**, 619 (1991).
 - 43) Y. Otsuka, S. Suzuki, S. Shikama, T. Maki and T. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys., **34**, L551 (1994).
 - 44) S. Suzuki, Y. Otsuka, T. Maki and T. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys., **35**, L1031 (1996).
 - 45) Y. Yun, T. Maki and T. Kobayashi, J. Appl. Phys., **82**, 3422 (1997).
 - 46) H. Nakahata, K. Higaki, A. Hachigo, S. Shikata, N. Fujimori, Y. Takahashi, R. Kajihara, N. Sakairi and Y. Yamamoto, Proc. 2nd Int. Conf. on Appl. of Diamond Films and related Materials., ed. M. Yoshikawa, M. Murakawa, Y. Tzeng and W. A. Yarbrough, p.361 (1993).
 - 47) S. Shikata, H. Nakahata, A. Hachigo and N. Fujimori, Diamond and Related Mater., **2**, 1197 (1993).
 - 48) P. J. Dean, Phys. Rev., **A139**, 588 (1965).
 - 49) J. Ruan, K. Kobayashi and W. J. Choyke, Appl. Phys. Lett., **60**, 3138 (1992).
 - 50) R. Wolfe and J. Woods, Phys. Rev., **105**, 921 (1957).
 - 51) H. Kwarada, Y. Yokota, Y. Mori, K. Nishimura and A. Hiraki, J. Appl. Phys., **67**, 983 (1990).
 - 52) N. Fujimori, Y. Nishibayashi and H. Shiomi, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 1728 (1991).
 - 53) A. T. Collins, M. Kamo and Y. Sata, J. Mater. Res., **5**, 2507 (1990).
 - 54) H. Kwarada, Y. Yokota and A. Hiraki, Appl. Phys. Lett., **57**, 1889 (1990).
 - 55) H. Kwarada and A. Yamaguchi, Diamond and Related Materials, **2**, 100 (1993).