

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23560380

研究課題名(和文)窒化物半導体を用いた耐環境性水素ガスセンサーの開発

研究課題名(英文)Hydrogen sensors using nitride-based semiconductor devices

研究代表者

色川 芳宏(Irokawa, Yoshihiro)

独立行政法人物質・材料研究機構・光・電子材料ユニット・主任研究員

研究者番号：90394832

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：半導体素子と水素との相互作用によって、素子特性が変化することは古くから知られているが、その相互作用機構については謎が多い。「金属-半導体界面において水素がダイポールを形成する結果、デバイスの電気的特性が変化する」というモデルが提案されているが、このモデルでは説明できない実験結果も、報告されており、水素センサー等のアプリケーション特性を向上させるためには、この相互作用機構を解明することが必須である。今回の研究によって、デバイスの金属-半導体界面に原子状の水素が存在し、界面に存在する絶縁膜と何らかの相互作用をすることでバンドダイヤグラムに変化が生じる結果、デバイス特性が変化することを示した。

研究成果の概要(英文)：The interaction of hydrogen with semiconductor devices has long been studied for applications in various semiconductor-based hydrogen sensors. Intensive research led to a model which attributes the reaction mechanism of the devices to hydrogen to the formation of a hydrogen-induced dipole layer at the metal-dielectric interface. Despite the existence of a considerable quantity of experimental data, however, there are still some debates as to the origin of the hydrogen sensitivity. In this research, it was found that hydrogen may not create electric double layer at the interface but change the property of the dielectric layers.

研究分野：半導体工学

キーワード：水素 窒化物半導体 界面

1. 研究開始当初の背景

半導体デバイスと水素との相互作用によって、デバイス特性が変化することは古くから知られているが、その相互作用機構については謎が多い。「半導体デバイスの金属 - 半導体界面において水素がダイポールを形成する結果、デバイスの電気的特性が変化する」というモデルが1970年代に提案されて以来、このモデルに対する修正や変更は行われていない。しかしながら、提案されているダイポールモデルでは説明できない実験結果も、近年報告されており、水素ガスセンサー等のアプリケーション特性を向上させるためには、半導体デバイスと水素の相互作用機構を解明することが必須である。

2. 研究の目的

近年、再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアとして水素が注目されているが、水素は無色・無臭の上、大気中で燃焼・爆発しやすい性質を持つために取り扱いには注意を要する。そのため、水素を計測する技術は今後の水素社会において重要な位置を占め、様々な仕様の水素センサーが要求されている。とりわけ、今後は安価かつ大量に水素を製造するための技術開発が盛んになり、高温等の極限的な環境でも安定に水素計測可能なセンサーが必要になると予想される。本研究では、そのような背景の下、動作温度や検出可能な水素濃度の幅が広く、高温下などの過酷な環境においても高感度で安定に動作するセンサーを開発することを主要な目的にしている。さらに、素子が感度を示す複数のガスを選択的に検出可能とすることも目指す。

複数ある水素検知方式のうち、窒化物半導体等のワイドギャップ半導体材料を用いた半導体ダイオード・電界効果トランジスタ方式が目的仕様を満たすのに最適であるが、水素以外に H_2O ・ NO_x ・ CO ・ C_xH_y ・ NH_3 等のガスにも感度を持つことが報告されており、水素ガス選択性を実現できていない点が大きな問題の一つとなっている。申請者はこれまでの研究で、金属 - 半導体界面に存在する絶縁膜がガス選択性の鍵になっていることを確認しており、この観点から今後詳細な検討を進めることによって水素検知機構を明らかにして、センサーの水素ガス選択性を実現すると同時に、素子が感度を示す複数のガスを選択的に検出することを目的とする。

3. 研究の方法

電気的測定法(電流 - 電圧測定、キャパシタンス - 電圧測定、インピーダンス測定等)を複合的に用いて、水素とショットキーおよび金属 - 絶縁膜 - 半導体(MIS)ダイオード等の窒化物半導体素子との相互作用機構を明らかにする。これまでの実験で金属 - 半導体界面の絶縁膜が相互作用の本質であることを明らかにしており、この観点から、より

詳細な相互作用機構を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 水素と絶縁膜 - 半導体界面の準位の関係について

半導体デバイスと水素との相互作用において、半導体デバイスの絶縁膜 - 半導体界面の準位との関係は明白でない。これらの界面準位は絶縁膜や半導体のダングリングボンドからなっており、これらの不安定な状態は原子状の水素を結合させることで安定化させる処理が一般的に行われている。従来、半導体材料としてSiやSiCからなる電子素子(MOSFET)の場合、水素処理をすることによって絶縁膜 - 半導体界面の界面準位を低下させて、デバイス特性を向上させることが可能であることが報告されていた。一方、Geからなる素子に対しては、水素処理に効果がないことも報告されている。GaNに対して水素処理の効果は報告されておらず、水素と絶縁膜 - 半導体界面の相互作用機構の解明においても興味深い問題である。そこで、水素がGaNからなる電子素子(MOSFET)の絶縁膜(SiO_2) - 半導体界面に及ぼす影響を調べた。結果を図1に示す。

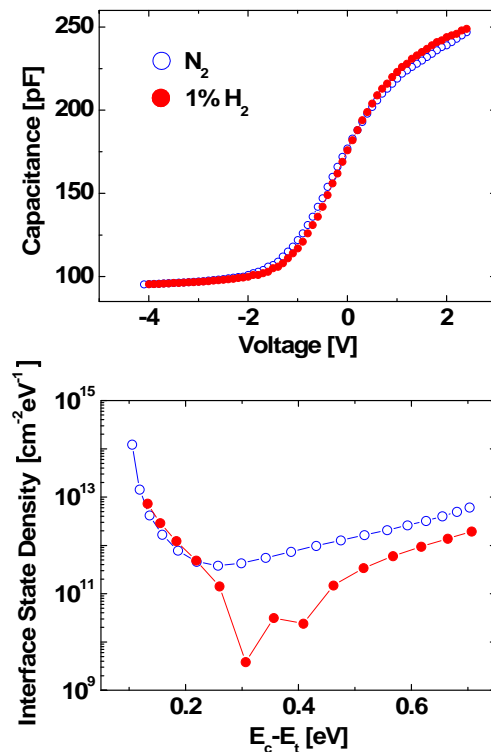


図1. 水素がPt-SiO₂-GaN MOSFETの絶縁膜 - 半導体界面に及ぼす影響

図1(下)より、水素によって界面準位が大きく低下しており、GaN からなる素子に対しては、水素処理に効果があることが明らかになった。このデバイスは水素に対してリバーシブルな応答を示しており、デバイスの水素応答と界面準位の低下に相関があることが明らかになった。

また、GaN MOSFET はパワーデバイスの本命の一つとして期待されており、本結果は、水素処理によって界面特性が向上することを示しており、パワーデバイス特性を向上させることに役立つと思われる。

(2) 水素と金属 - 半導体の界面に誘起される容量成分について

電気化学の分野では、インピーダンス測定を行うことによって、対象となる系の LCR 成分を解析することが行われている。一方、水素と半導体デバイスの相互作用機構解析においては、そのような測定例の報告はない。そこで、水素と AlGaIn/GaN ダイオードの相互作用機構を解析するためにインピーダンス測定を行った。図2にその結果を示す。

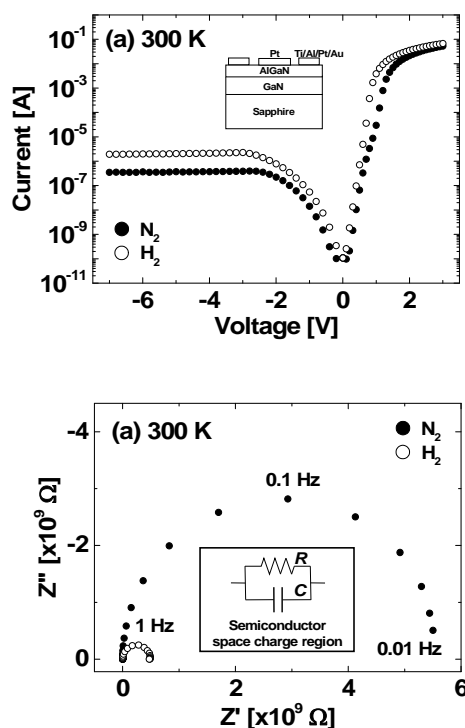


図2 . 水素暴露前後の Pt-AlGaIn/GaN ダイオードの電流 - 電圧特性の変化とナイキストプロット

図2(上)より、水素は Pt-AlGaIn/GaN ダイオードの電流 - 電圧特性を変化させていることがわかる。また、図2(下)より、窒素中で生じた半円の半径は水素によって大き

く減少していることがわかる。従来のモデル通りに、水素が金属 - 半導体界面にダイポール層を作るのであれば、水素起因の容量成分を示す半円が図2(下)に新たに生じるはずであるが、窒素中の半円の半径が小さくなるのみであり、新たな半円は生じなかった。この結果は、水素が金属 - 半導体界面にダイポール層を作る従来のモデルに疑問を呈している。

以上の知見によって、相互作用機構は以下のようにモデル化される。すなわち、水素雰囲気中では、デバイスの金属 - 半導体界面に原子状の水素が存在し、界面に存在する絶縁膜(自然酸化膜を含む)と何らかの相互作用をすることでバンドダイヤグラムに変化が生じる結果、デバイス特性が変化する。40年ほど前に提案された従来モデルと矛盾する実験結果も得られており、なお不明な点も多いが、新たなメカニズムの関与が予想される。将来的には、本知見によるセンサー等のデバイス特性向上が期待できる。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 12 件)

[1] Y. Irokawa, Impedance Analysis on Hydrogen Interaction with Pt-AlGaIn/GaN Schottky Barrier Diodes, ECS Electrochemistry Letters **3**(11), 査読有, B17-19 (2014).

[2] Interface states in metal-insulator-semiconductor Pt-GaN diode hydrogen sensors, Y. Irokawa, J. Appl. Phys. 査読有 **113**, 026104-1-3 (2013).

[3] Characterization of the metal-semiconductor interface of Pt-GaN diode hydrogen sensors, Y. Irokawa, Materials Science Forum 査読有 **740-742**, 473-476 (2013).

[4] Hydrogen sensors based on GaN diodes: The sensing mechanism, Y. Irokawa, 2012 IEEE Sensors Proceedings 査読有, 402-405 (2013).

[5] Hydrogen interaction with GaN metal-insulator - semiconductor diodes, Y. Irokawa, Physica B 査読有 **407**, 2957-2959 (2012).

[6] Schottky Barrier Diodes on AlN Free-Standing Substrates, Y. Irokawa, E. A. Garcia Villora, and K. Shimamura, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有 **51**, 040206-1-3 (2012).

[7] Correlation between deep-level defects and turn-on recovery characteristics in AlGaIn/GaN hetero-structures, Y. Nakano, Y. Irokawa, Y. Sumida, S. Yagi, H. Kawai, J. Appl. Phys. 査読有 **112**, 106103-1-3 (2012).

[8] Effect of Carbon Impurity Incorporation on Band-Gap States in AlGaIn/GaN Hetero-Structures, Y. Nakano, Y. Irokawa, Y. Sumida, S. Yagi, H. Kawai, *Electrochem. Solid-State Lett.* 査読有 **15**, H44-H46 (2012).

[9] Hydrogen Sensors Using Nitride-Based Semiconductor Diodes: The Role of Metal/Semiconductor Interfaces, Y. Irokawa, *Sensors* 査読有 **11**, 674-695 (2011).

[10] Transparent Conducting Polymer/Nitride Semiconductor Heterojunction Solar Cells, N. Matsuki, Y. Nakano, Y. Irokawa, M. Lozach, and M. Sumiya, *Solar Cells - New Aspects and Solutions*, 査読有, 307-324 (2011).

[11] Deep-Level Characterization of n-GaN Epitaxial Layers Using Transparent Conductive Polyaniiline Schottky Contacts, Y. Nakano, N. Matsuki, Y. Irokawa, and M. Sumiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* 査読有 **50**, 01AD02-1-4 (2011).

[12] π -Conjugated polymer/GaN Schottky solar cells, N. Matsuki, Y. Irokawa, Y. Nakano, M. Sumiya, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 査読有 **95**, 284-287 (2011).

〔学会発表〕(計 3 件)

[1] Hydrogen sensors based on GaN diodes: The sensing mechanism, Y. Irokawa, 2012 年 10 月 29 日, IEEE Sensors, Taipei(Taiwan).

[2] Characterization of the metal-semiconductor interface of Pt-GaN diode hydrogen sensors, Y. Irokawa, 2012 年 9 月 3 日, ECSCRM, St. Petersburg, Russia.

[3] Solid state hydrogen gas sensing: Nitride-based semiconductor sensors, Y. Irokawa, 2011 年 8 月 26 日, Nano Korea 2011, Seoul (Korea).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

[1]
名称: 密封型窒化物半導体素子及びその製造方法

発明者: 色川芳宏

権利者: 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2013-010755

出願年月日: 2013 年 1 月 24 日

国内外の別: 国内

[2]

名称: AlN 単結晶ショットキーバリアダイオード及びその製造方法

発明者: 色川芳宏、島村清史、E. A. Garcia Villora

権利者: 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: PCT/JP2013/052086

出願年月日: 2013 年 1 月 30 日

国内外の別: 国際特許

6. 研究組織

(1) 研究代表者

色川 芳宏 (Yoshihiro Irokawa)

物質・材料研究機構 光・電子材料ユニット

主任研究員

研究者番号: 90394832

(2) 連携研究者

中野 由崇 (Yoshitaka Nakano)

中部大学 総合工学研究所

研究者番号: 60394722