

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 2 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17K06365

研究課題名（和文）実験と理論の融合による半導体デバイス型水素センサの高性能化

研究課題名（英文）Investigation on hydrogen sensors using semiconductor devices

研究代表者

色川 芳宏（IROKAWA, Yoshihiro）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：90394832

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：近年、クリーンなエネルギー源として水素が注目を集めている。しかしながら、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、その取り扱いには注意を要する。そのため、安全性の観点から、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、多様な仕様の水素センサが要求されている。本研究においては、窒化ガリウムの自然酸化膜がナノシート状の結晶性酸化ガリウムであり、これが水素検知に本質的な役割を果たしていることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究成果の学術的意義として、以下が挙げられる。半導体デバイスの信頼性の観点から、雰囲気中の水素が半導体デバイスの特性を変化させることは古くから知られていたが、そのメカニズムは正確にはわかっていなかった。今回の成果は、そのメカニズムに関して、新たな提案を行うものである。社会的意義として、半導体デバイスと水素の相互作用機構が明らかになり、今後、様々な仕様の水素センサ実現が期待される。

研究成果の概要（英文）：Recently, hydrogen attracts much attention as a clean energy source. However, hydrogen has no colour and no smell, and it is combustible and explosible in air; therefore, much attention should be paid when we handle it. For those reasons, from a viewpoint of safety, hydrogen sensing technology plays a key role in hydrogen-based society; a wide variety of hydrogen sensors is required. In this research, we revealed that native oxide layers on GaN are crystalline gallium oxide nano-sheets and that these native oxide layers play a critical role in sensing hydrogen.

研究分野：半導体工学

キーワード：水素 窒化物半導体 界面

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

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、安全性の観点から、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、多様な仕様の水素センサが要求されている。現在、実用化ならびに研究開発されている水素センサは様々な動作原理に基づき水素の検出を行っており、それぞれ一長一短がある。なかでも、半導体デバイスを用いる方式は、動作温度や検出可能な水素濃度の幅が広く、材料として用いる半導体、電極および絶縁膜材料等を上手く選択して構造を工夫することで、素子の低消費電力化や高温下等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を実現できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究は、半導体デバイス型水素センサの高機能化を最終的な目標とする。高機能化については、高感度化・選択性向上・動作温度の広域化・水素以外の複数のガス検出等が含まれる。以下、一例として、素子の高感度化について述べる。通常、半導体デバイス型水素センサは素子を 100 以上の温度に加熱しないと必要な感度が得られない。例えば、2003 年～2008 年に行われた NEDO のプログラムでは、半導体材料としてシリコンを用いたセンサにおいて、動作温度 100 にて 1000ppm の水素を応答速度 5 秒以内に検出することに成功している。もし、素子の動作温度を室温まで下げることができれば、消費電力を著しく低下でき、同時に素子の低コスト化・小型化も可能となる。そのためには、素子の高感度化が鍵になるが、このような観点で行われている研究は国内・国外を通してあまり見られない。その理由の一つは、現状の半導体デバイス型水素センサにおいて、水素の検知機構が完全に解明されていない点であり、これが最大の問題点になっている。水素の検知機構については、1970 年代に提案され現在一般的に普及しているモデルが存在する。このモデルでは相互作用機構について、「分子状の水素が Pt や Pd 等の半導体電極上で乖離吸着した結果、原子状の水素が生成される。生じた水素原子は、電極内を拡散した後、電極金属と半導体の界面に吸着してダイポール層を形成する。その結果、素子のショットキー障壁が低下することによって水素検知が行われる」との説明がなされている。しかしながら、このダイポールモデルでは説明できない現象も多く、真のメカニズムは不明である。もし、半導体デバイス型水素センサの水素検知機構が明らかになれば、素子の高感度化以外にも、水素に対する選択性等の高機能化を実現できる可能性がある。そこで、本研究においては、水素センサの高機能化を念頭に、実験・理論的検討を通して、水素センサの水素検知機構を検討することを目的とする。さらには、素子の高感度化に繋げる。

3. 研究の方法

半導体表面自然酸化膜の構造、電子状態を評価するための実験的手法として、低速イオン散乱分光法、反射高速電子回折法、紫外線光電子法を用いた。また、デバイス評価のための実験的手法として、電気的特性測定法(電流 - 電圧測定、容量 - 電圧測定、インピーダンス測定)を用いて窒化物半導体デバイス(ショットキーダイオード、MOS キャパシタ)の水素応答を解析する。

4. 研究成果

(1) 半導体表面自然酸化膜の評価

低速イオン散乱分光法を用いて GaN 半導体上に形成された自然酸化膜の構造を求めた。図 1 に入射したヘリウムイオン散乱輝度の方位角依存性を示す。

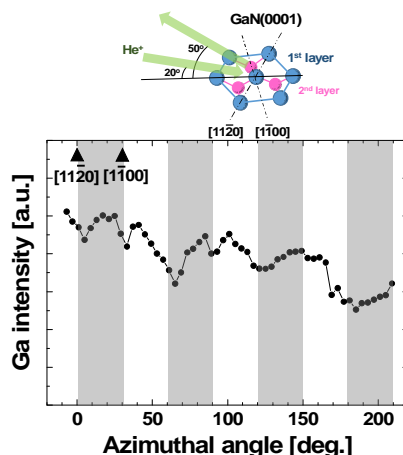


図 1. 入射したヘリウムイオン散乱輝度の方位角依存性

図 1 より、入射したヘリウムイオンの散乱輝度は 60°ごとに規則的に振動していることがわかり、GaN 半導体上に形成された自然酸化膜は通常の半導体にみられるアモルファス構造ではなく、6 回対称の結晶構造を持っていることがわかる。あわせて、反射高速電子回折法を用いて GaN 半導体上に形成された自然酸化膜の構造を求めた。図 2 にその結果を示す。

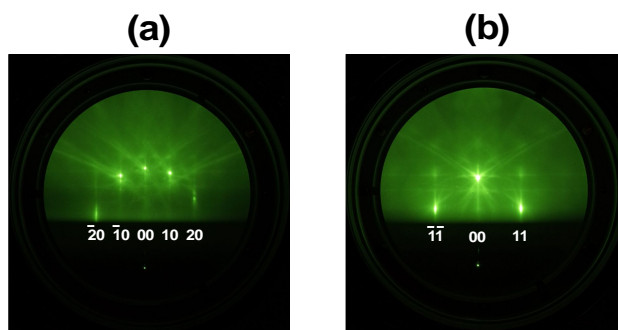


図 2 . GaN 半導体上に形成された自然酸化膜の反射高速電子回折像

図 2 より、GaN 半導体上に形成された自然酸化膜は通常の半導体にみられるアモルファス構造ではなく、結晶構造をしていることがわかる。さらに、電子線の入射角度を変化させた実験、ZnO 結晶と比較した実験を行い、GaN 半導体上に形成された自然酸化膜は下地の GaN 半導体と格子定数が同一の結晶であることが明らかになった。また、紫外線光電子法を用いた評価によって、GaN 半導体上に形成された自然酸化膜は結晶欠陥が多いことも明らかになった。

(2) 水素センサの評価

(1) で評価した自然酸化膜を界面に有する Pt/GaN ショットキーダイオードについて、水素応答前後に容量 - 電圧測定を行った。その結果を図 3 に示す。

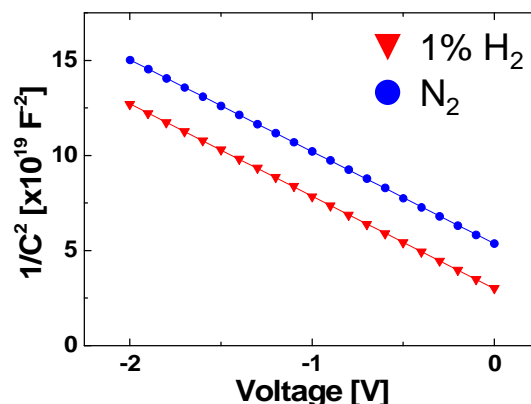


図 3 . 自然酸化膜を界面に有する Pt/GaN ショットキーダイオードについて、水素導入前後の容量 - 電圧測定評価

図 3 より、雰囲気ガスを窒素から 1%水素に変えると、ダイオードのショットキー障壁高さは低下するものの、半導体のキャリア濃度に変化がないことがわかる。これは、水素が半導体中に入ったとしても電気的に中性であり、素子の電気的特性の変化に寄与しないことを示している。従って、Pt/GaN の界面特性の変化が素子の電気的特性の変化を引き起こすことがわかる。

表 1 に Pt/GaN ショットキーダイオードについて、水素導入前後のインピーダンス解析の結果を示す。

表 1 . Pt/GaN ショットキーダイオードについて、水素導入前後のインピーダンス解析の結果

	N ₂	1% H ₂
R [Ω]	8.95x10 ⁹	2.49x10 ⁵
C [pF]	136	168

表 1 より、半導体空乏層の容量は、水素導入前後で大きな変化はないが、抵抗に関しては、水素導入後に大きく低下している。これは、Pt/GaN 界面に存在する自然酸化膜中に原子状水素が入り込み、電子を放出した結果、酸化膜の抵抗を大きく低下させていることに起因すると思われる。その後、雰囲気ガスを水素から窒素もしくは空気に戻すと、電気的特性は元の値に可逆的に戻ることが明らかになった。

(1) で評価した自然酸化膜を界面に有する Pt/Al₂O₃/GaN MOS キャパシタについて、水素応答前後に容量 - 電圧測定を行った。その結果を表 2 に示す

表 2 . Pt/Al₂O₃/GaN MOS キャパシタについて、水素導入前後の容量 - 電圧解析の結果

Al ₂ O ₃ thickness [nm]	ΔV_{FB} [V]	Q_H [cm ⁻²]	Q_H/Q_{IL} [%]
10	0.17	5.6x10 ¹¹	40
20	0.28	4.9x10 ¹¹	35

表 2 より、フラットバンド電圧の変化が Al₂O₃ の膜厚の 1/2 乗で説明できないことから、水素によって誘起された正電荷は Al₂O₃ の膜内において、一様な分布ではないことがわかる。その後、雰囲気ガスを水素から窒素もしくは空気に戻すと、電気的特性は元の値に可逆的に戻ることが明らかになった。また、Pt 電極にマイナスの電位を印加した場合、電気的特性が元の値に戻る速度が加速された。この結果から、Al₂O₃ の膜に取り込まれた水素は電子を放出してプロトンとして、Al₂O₃ の膜内に存在しており、可動であることがわかる。

(3) まとめ

窒化ガリウム半導体型水素センサにおいて、ショットキーダイオード型水素センサ及び MOS キャパシタ型水素センサに対して、水素検知機構を調べた。その結果、どちらのタイプのデバイスにおいても、半導体/電極界面の酸化物が水素検出の鍵となっていることが明らかになった。とりわけ、GaN 半導体上に形成された自然酸化膜は通常の半導体にみられるアモルファス構造ではなく、結晶構造を持っており、下地の GaN 半導体と格子定数が同一の結晶であることが明らかになった。この点が、窒化ガリウム半導体型水素センサの特性を特徴づけている可能性がある。今後は、素子構造を最適化して、水素センサの高感度化の実現につなげる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshihiro Irokawa	4. 巻 59
2. 論文標題 Effect of hydrogen on Pt/GaN Schottky diodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 120901-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshihiro Irokawa, Toshihide Nabatame, Akihiko Ohi, Naoki Ikeda, Osami Sakata and Yasuo Koide	4. 巻 58
2. 論文標題 Hydrogen effect on Pt/Al ₂ O ₃ /GaN metal-oxide-semiconductor capacitors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 100915
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshihiro Irokawa, Kazutaka Mitsuishi, Taku T. Suzuki, Kazuya Yuge, Akihiko Ohi, Toshihide Nabatame, Tsuyoshi Ohnishi, Koji Kimoto and Yasuo Koide	4. 巻 57
2. 論文標題 Electron microscopy and ultraviolet photoemission spectroscopy studies of native oxides on GaN(0001)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 98003
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshihiro Irokawa, Kazutaka Mitsuishi, Toshihide Nabatame, Koji Kimoto and Yasuo Koide	4. 巻 57
2. 論文標題 Investigation of intermediate layers in oxides/GaN(0001) by electron microscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 118003
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshihiro Irokawa, Taku T. Suzuki, Kazuya Yuge, Akihiko Ohi, Toshihide Nabatame, Koji Kimoto, Tsuyoshi Ohnishi, Kazutaka Mitsuishi, and Yasuo Koide	4. 巻 56
2. 論文標題 Low-energy ion scattering spectroscopy and reflection high-energy electron diffraction of native oxides on GaN(0001)	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 128004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kazutaka Mitsuishi, Koji Kimoto, Yoshihiro Irokawa, Taku Suzuki, Kazuya Yuge, Toshihide Nabatame, Shinya Takashima, Katsunori Ueno, Masaharu Edo, Kiyokazu Nakagawa, and Yasuo Koide	4. 巻 56
2. 論文標題 Electron microscopy studies of the intermediate layers at the SiO ₂ /GaN interface	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 110312
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計5件(うち招待講演 2件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Yoshihiro Irokawa, Kazutaka Mitsuishi, Taku T. Suzuki, Kazuya Yuge, Akihiko Ohi, Toshihide Nabatame, Tsuyoshi Ohnishi, Koji Kimoto and Yasuo Koide
2. 発表標題 Comprehensive study of native oxides on GaN
3. 学会等名 The International Workshop on Nitride Semiconductors 2018 (IWN 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshihiro Irokawa, Kazutaka Mitsuishi, Toshihide Nabatame, Koji Kimoto and Yasuo Koide
2. 発表標題 Crystalline intermediate layers in oxides/GaN interfaces
3. 学会等名 The International Workshop on Nitride Semiconductors 2018 (IWN 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshihiro Irokawa, Taku T. Suzuki, Kazuya Yuge, Akihiko Ohi, Toshihide Nabatame, Koji Kimoto, Tsuyoshi Ohnishi, Kazutaka Mitsuishi, and Yasuo Koide
2. 発表標題 Surface analysis of native oxides on GaN(0001): An LEIS and RHEED study
3. 学会等名 第18回「イオンビームによる表面・界面解析」特別研究会(国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 色川芳宏
2. 発表標題 水素とGaNデバイスの相互作用機構の研究
3. 学会等名 第16回 GaN研究戦略会議_研究WG(招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 色川芳宏、三石和貴
2. 発表標題 窒化ガリウムトランジスタに原子レベルで平坦な結晶層を新発見
3. 学会等名 電気学会「次世代化合物半導体デバイスの機能と応用(第2期)」調査専門委員会(招待講演)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計5件

産業財産権の名称 半導体装置および半導体装置の製造方法	発明者 色川、生田目、三石、木本、小出	権利者 物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-144690	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 半導体装置および半導体装置の製造方法	発明者 色川、生田目、三石、木本、小出	権利者 物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-144691	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 半導体基板、半導体基板の製造方法およびそれを用いた半導体装置	発明者 色川、生田目、三石、木本、小出	権利者 物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-243227	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 窒化ガリウム系の半導体装置及びその製造方法	発明者 生田目俊秀、色川 芳宏、他6名	権利者 物質・材料研究 機構、富士電機
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-129329	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 ガリウム窒化物半導体基板、ガリウム窒化物半導体装置、撮像素子およびそれらの製造方法	発明者 生田目俊秀、色川 芳宏、他3名	権利者 物質・材料研究 機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-128960	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------