

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年06月03日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560332

研究課題名（和文）：窒化ガリウムを用いた細胞培養監視用 pH センサの開発

研究課題名（英文）：Development of GaN pH sensor for the surveillance of cell culture

研究代表者

教 金平 (AO JIN-PING)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・准教授

研究者番号：40380109

研究成果の概要（和文）：本研究では窒化ガリウム（GaN）系半導体 AlGaIn/GaN ヘテロ構造を用い、細胞培養監視用 pH センサの開発を目的とする。反応性スパッタリングにより高温に耐える TiN ショットキー電極を開発した。AlGaIn/GaN ヘテロ構造上 pH センサ用 GaN MOSFET のプロセスを最適化し、電子移動度  $160 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  台のデバイスが得られた。AlGaIn/GaN ヘテロ構造を用いて pH センサの設計、試作、実装、評価を行い、 $80^\circ\text{C}$  まで pH センサとして動作が確認できた。各温度で理想値に近い感度が得られた。

研究成果の概要（英文）：The goal of this research project is the development of pH sensor based on AlGaIn/GaN heterostructure for the surveillance of cell culture. TiN Schottky electrode which could stand high temperature was developed using reactive sputtering. By optimizing the fabrication process of GaN MOSFET on AlGaIn/GaN heterostructure which can be used as pH sensor, device with electron mobility of about  $160 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  was obtained. Through the research steps of design, fabrication, implementation and device evaluation, proper operation up to  $80^\circ\text{C}$  was confirmed. In the whole temperature ranges, near ideal sensitivity values were achieved.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012 年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：pH センサ、窒化ガリウム、AlGaIn/GaN ヘテロ構造、GaN MOSFET、耐熱電極

## 1. 研究開始当初の背景

(1) pH 値は医療、化学、環境、バイオ等の分野において基本的な情報である。pH 計測には従来のガラス電極から固体素子として

の ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) に発展してきて、小型、堅牢、高感度になった。ISFET は伝統的なシリコン技術が使われているため、バンドギャップの

関係で 60°C程度までしか安定に動作しない。精度、計測対象、使用温度などには制限がある。窒化ガリウム(GaN)はバンドギャップが 3.4eV と大きいことから高温まで安定動作、赤から紫外まで発光ができ、化学的に安定、無毒、機械的に硬度が高い、放射線耐性に優れていると評価されている。更に、AlGaIn/GaN ヘテロ構造電界効果トランジスタ (HFET: Heterostructure Field Effect Transistor) が piezo 効果と自発分極効果を持ち、高速性、高周波、高出力の他、表面電位に感応性が高いことから、より高感度、高精度の液体センサが期待できる。AlGaIn/GaN HFET の基板には能動素子、受動素子を共に集積することが出来るから高周波送信回路を含む集積型無線 pH センサの実現も可能である。そこで AlGaIn/GaN HFET を用いたより高精度、より安全、耐環境を持つインテリジェントな pH センサが求められる。

(2) 生物医学では微小流体 (Microfluidics, MF) 技術を利用したチップ上における多能性幹細胞の培養する際には、微量溶液である薬剤環境の変化 (例えば pH 値) は細胞培養には大きな影響がある。薬剤の量が少ないので、従来には、実験が終わってから薬剤環境の変化を測定することは可能であるが、細胞培養環境を実時間あるいは経時的監視できる方法の開発が望まれている。AlGaIn/GaN HFET 構造は pH 状況をモニタリングすること、電流-電圧特性を測ることの以外、基板のサファイアと共に AlGaIn/GaN HFET 結晶も透明であり、透明電極の実現も可能であることから、光の導入、顕微鏡観察、写真撮影には便利になる。また、窒化ガリウムの導電性を利用することで、透明な微小抵抗加熱器ができ、局部的温度制御も出来る。局部的温度制御できることは、熱に敏感な幼虫や、細胞中の特異的なタンパク質などの研究にとって、非常に重要である。

## 2. 研究の目的

本研究では窒化ガリウム (GaN) 系半導体 AlGaIn/GaN ヘテロ構造を用い、細胞培養監視用 pH センサの開発を目的とする。現時点では動作確認を目的とした GaN pH センサに関する論文が出ているが、センシングのメカニズムは十分解明していない。具体的な

応用に関する研究も進んでいない。特に実用に適するデバイス構造、デバイスの耐環境性 (強酸、強アルカリ、高温など)、安定性などに関する研究は未開拓である。本研究ではサファイア上に成長させた窒化ガリウムに基づいて、その結晶の透明性、デバイス構造の透明性、結晶の化学安定性、優れた電気特性を用い、強い化学薬品、高温などの厳しい環境下でも使用可能な pH センサを開発することと、この pH センサを細胞培養環境のリアルタイム的な監視方法などへ応用させることに狙って研究や開発していく。

## 3. 研究の方法

本研究では実用性、高精度、耐環境を持つ pH センサの実現に向けて、設計、試作、実装、評価、応用に広げるような研究経路に従って開発を行う。高温で動作できるデバイスの開発、窒化ガリウムを用いた pH センシングのメカニズムの解明、電極を含めたデバイス構造の最適化、高温動作と再現性の検討、感度や耐熱性の向上は本研究の重点である。更に、応用として細胞培養環境の温度制御、pH 値のリアルタイム監視に広げていく。シリコン ISFET のような GaN MOS 型 pH センサを試すため、GaN MOSFET の研究を行う。

## 4. 研究成果

(1) 耐熱電極を持つ GaN デバイスの開発。高温で動作させる GaN デバイスには電極、特にゲートのショットキー電極の耐熱性はボトルネックである。本研究では反応性スパッタリングにより TiN 電極を合成し、その電極を用いて AlGaIn/GaN HFET の耐熱性を調べた。ショットキー電極の TiN (200nm) は Ar:N<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気中反応性スパッタで堆積させた。抵抗を小さくするためにその上に W/Au (50/70nm) を堆積した (図 1)。その後、そのショットキー電極を成膜したオーミック電極の Ti/Al/Ti/Au (50/200/40/40 nm) と共に窒素中 850°C、1 分や 3 分で同時にアニールした。ショットキー電極を高温処理しない通常プロセスで作ったデバイスと比べると、ゲ

ートリーク電流が増加したが、高温アニールされてもデバイスとして動作していることが確認できた (図 2)。TiN/W/Au 電極は短時間高温アニールで良好な特性を示すことがわかり、耐高温電極として有望であると考えられる。

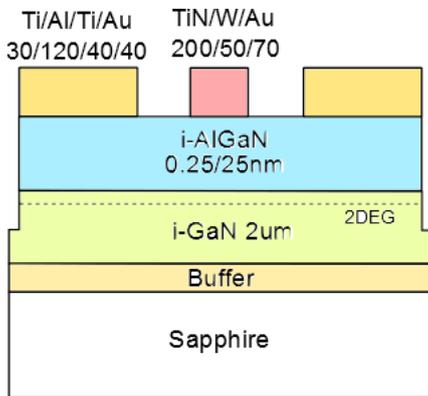


図 1. TiN ショットキー電極を有する HFET の断面図

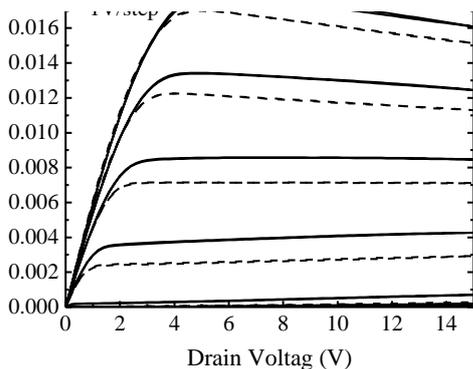


図 2. TiN ショットキー電極を有する HFET の電流-電圧特性

(2) AlGaN/GaN ヘテロ構造上 GaN MOSFET の開発。

シリコン ISFET のような GaN MOS 型 pH センサを試すため、GaN MOSFET の研究も同時に行った。AlGaN/GaN ヘテロ構造上 GaN MOSFET を図 3 に示す。ヘテロ構造の二次元電子ガス層を利用してドレインとソース電極を形成し、二次元電子ガス層を除去した i-GaN 層を MOS チャンネルとして利用した。二次元電子ガス層を除去するドライエッチングプロセスのデバイス性能 (電子移動度、界面準位密度な

ど) への影響、表面処理、絶縁膜の後熱処理効果、素子間分離技術の開発に絞って研究を進めた。GaN MOSFET のエンハンスメント動作を確認した (図 4)。電子移動度  $160\text{cm}^2/\text{Vs}$  台のデバイスが得られた。GaN MOSFET 型の pH センサを設計し、試作を進めている。

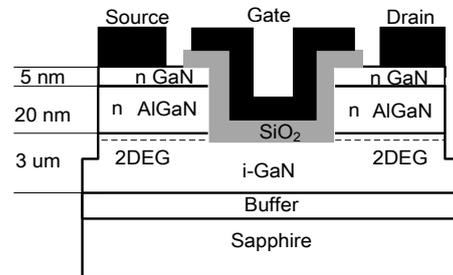


図 3. AlGaN/GaN ヘテロ構造上 GaN MOSFET の断面図

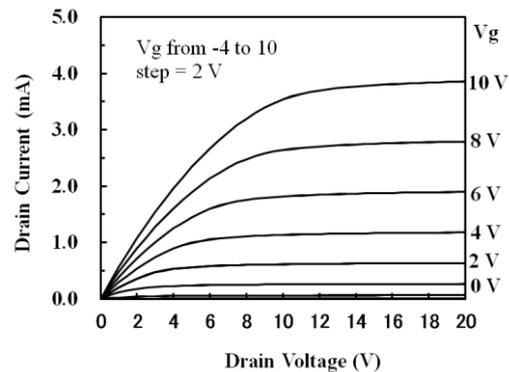


図 4. GaN MOSFET の電流-電圧特性

(3) AlGaN/GaN ヘテロ構造を用いた pH センサの開発。

pH センサを開発するため、サファイア基板の上に u-GaN を  $3\ \mu\text{m}$ 、この上に u-AlGaN を  $24\ \mu\text{m}$  (Al 組成比 0.22) 成長させた AlGaN/GaN ヘテロ構造を用いた。試作プロセスとして、まず、素子間分離のため二次元電子ガス (2DEG) 層を除去するメサ (深さ  $600\ \text{nm}$ ) をドライエッチングで形成した。次にドレイン (D) とソース (S) 用オーミック電極として Ti/Al/Ti/Au ( $50/200/40/40\ \text{nm}$ ) を成膜した後、窒素雰囲気中で  $850^\circ\text{C}$ 、1 分間アニールを行った。溶液と接するセンシング部分 (長さ約  $60\ \mu\text{m}$ 、幅  $300\ \mu\text{m}$ ) はオープンゲート構造になっている。最後に、チップを劈開し、専用ホルダに実装した。溶液に接触しないように電極金属はシリコーン樹脂で被覆され

ている (図5)。測定には三種類の pH 標準液 (pH4.00 のフタル酸塩, pH6.88 の中性リン酸塩, pH9.22 のホウ酸塩) を用いた。実装したセンサを溶液内に挿入し、同じく溶液内に挿入した作用電極 (白金) から電圧 ( $V_G$ ) を印加することでセンサを制御した。溶液の電位を測定するために参照電極 (Ag-AgCl 電極) を使用した。水浴バスで溶液の温度を 20°C, 40°C, 60°C, 80°C と変化させていき、センサの電気特性を評価した。

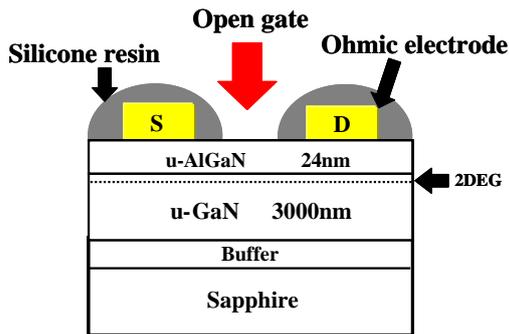


図5. AlGaIn/GaN ヘテロ構造上に pH センサの断面図

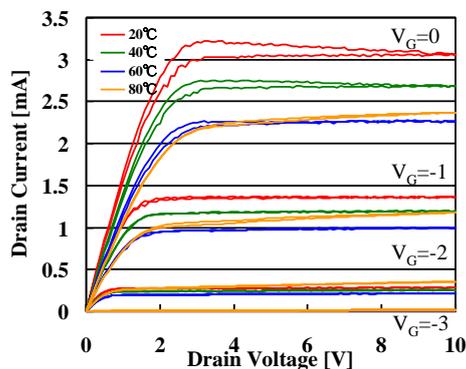


図6. pH センサの各温度での電流-電圧特性

各温度で各溶液中良好なピンチオフ特性が得られた。また、pH 値の増加により、ドレイン電流 ( $I_D$ ) が減少し、しきい値電圧が浅くなったこともわかった。図6はフタル酸塩 pH 標準液 (pH4.00) 中でのセンサの電流-電圧 ( $I$ - $V$ ) 特性を示す。温度上昇に従ってドレイン電流が減少したことがわかった。これはデバイス内部温度が上昇しチャンネル電子移動度が低下したことが原因だと考えられる。しかし、溶液の温度上昇と共に液中リーク電流の増加も確認された。図7はセンサ感

度、pH 値によるデバイス表面電位の変化 ( $\Delta V/\text{pH}$ )、の温度依存性を示す。 $I_D=60 \mu\text{A}$ 、 $V_D=0.1 \text{V}$  の条件で、各温度の感度が 54.8 (20°C), 61.5 (40°C), 64.4 (60°C), 68.3 (80°C) mV/pH となり、理想値 (虚線) に近い値が得られた。AlGaIn/GaN ヘテロ構造を用いた pH センサは高温でも十分な感度を持つことがわかった。

更に、AlGaIn/GaN ヘテロ構造を用いた pH センサの表面依存性に関する研究が進んでいる。AlGaIn/GaN HFET の基板には能動素子、受動素子を共に集積することが出来るから高周波送信回路を含む集積型無線 pH センサの実現に向けて、研究を進めようとしている。

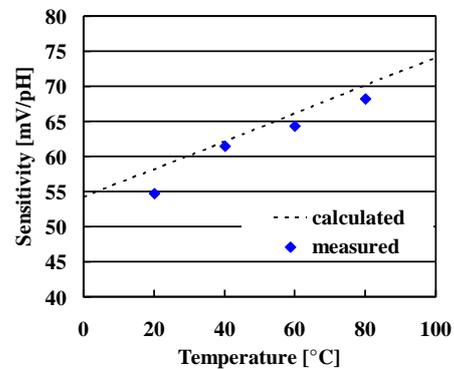


図7. pH センサの感度の温度依存性

## 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4件)

① Jin-Ping Ao, Yoshiki Naoi, Yasuo Ohno, Thermally stable TiN Schottky contact on AlGaIn/GaN heterostructure, 査読有, Vacuum, vol. 87, No. 1, 2013, pp.150-154. DOI: 10.1016/j.vacuum.2012.02.038

② Qingpeng Wang, Kentaro Tamai, Takahiro Miyashita, Shin-ichi Motoyama, Dejun Wang, Jin-Ping Ao, and Yasuo Ohno, Influence of Dry Recess Process on Enhancement-Mode GaN Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors, 査読有, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 52, No.1, 2013, 01AG02, pp. 1-5.

DOI: 10.7567/JJAP.52.01AG02

③王青鹏, 江滢, 敖金平, 王德君, Design Fabrication and Characterization of GaN MOSFET (in Chinese), 查読有, Power Electronics, vol. 46, No. 12, 2012, pp. 81-83.

<http://www.dldzjs.com/>

④Jin-Ping Ao, Katsutoshi Nakatani, Yuji Sogawa, Shiro Akamatsu, Young Hyun Kim, Takahiro Miyashita, Shin-ichi Motoyama, and Yasuo Ohno, GaN MOSFET with a gate SiO<sub>2</sub> insulator deposited by silane-based plasma-enhanced chemical vapor deposition, 查読有, Phys. Status Solidi C, vol. 8, No. 2, 2011, pp. 457-460.

DOI: 10.1002/pssc.201000489

[学会発表] (計 13 件)

① 新潟 一字, AlGaIn/GaNヘテロ構造を用いたpHセンサの温度依存性, 第74回応用物理学学会秋季学術講演会, 2013. 9. 17, 同志社大学 (京都府)

② Qingpeng Wang, Oxide Thickness Dependency on Threshold Voltage of GaN MOSFETs on AlGaIn/GaN Heterostructure, 第60回応用物理学関係連合講演会, 2013. 3. 27, 神奈川工科大学 (神奈川県)

③ Ying Jiang, Field Isolation of GaN MOSFET by Boron Ion Implantation, 第60回応用物理学関係連合講演会, 2013. 3. 27, 神奈川工科大学 (神奈川県)

④ Ying Jiang, Device Isolation for GaN MOSFETs With Boron Ion Implantation, 5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials, 2013. 1. 28, 名古屋大学 (愛知県)

⑤ Liuan Li, Evaluation of a Gate-First process for AlGaIn/GaN HFETs, 5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials, 2013. 1. 28, 名古屋大学 (愛知県)

⑥ (invited) Jin-Ping Ao, Synthesis and Application of Metal Nitrides as Schottky Electrodes for Gallium Nitride Electron Devices, the first international

conference on emerging advanced nanomaterials, 2012. 10. 22, Mercure Hotel, Brisbane (Australia)

⑦ Ying Jiang, GaN MOSFET with Boron Trichloride-Based Dry Recess Process, 11th Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology and 25th Symposium on Plasma Science for Materials, 2012. 10. 2, 京都大学 (京都府)

⑧ 白石孝之, GaNデバイスにおけるゲート・ファースト・プロセスの検討, 第73回応用物理学学会学術講演会, 2012. 9. 11, 愛媛大学、松山大学 (愛媛県)

⑨ 玉井健太郎, AlGaIn/GaN MISHFETチャネル電子移動度の測定, 電子情報通信学会電子デバイス研究会, 2012. 7. 26, 福井大学 (福井県)

⑩ 玉井健太郎, GaN MOSFET 電気特性へのチャネルリセスエッチングの影響, 第59回応用物理学関係連合講演会, 2012. 3. 17, 早稲田大学 (東京都)

⑪ Qingpeng Wang, Characterization of GaN MOSFETs on AlGaIn/GaN Heterostructure, 第59回応用物理学関係連合講演会, 2012. 3. 17, 早稲田大学 (東京都)

⑫ Qingpeng Wang, Influence of Dry Recess Process on Enhancement-mod GaN MOSFET, 4th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials, 2012. 3. 7, 中部大学 (愛知県)

⑬ Jin-Ping Ao, Thermally Stable TiN Schottky Contact on AlGaIn/GaN Heterostructure, The 11<sup>th</sup> International Symposium on Sputtering and Plasma Processes, 2011. 7. 8, 京都リサーチパーク (京都府).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

敖 金平 (AO JIN-PING)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス  
研究部・准教授

研究者番号: 40380109

(2) 研究分担者 ( )

研究者番号 :

(3) 連携研究者 ( )

研究者番号 :