

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289079

研究課題名(和文) 低損傷プロセスによる窒化物半導体表面のナノスケール制御と高感度化学センシング

研究課題名(英文) Nanoscale control of nitride semiconductor surface using low-damaged process for high-sensitive chemical sensors

研究代表者

佐藤 威友 (SATO, Taketomo)

北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・准教授

研究者番号：50343009

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：窒化物半導体イオン感応性電界効果トランジスタ(ISFET)のさらなる高感度化に向けて、多孔質構造をゲート検出部に持つ新しいISFETを提案しその基盤技術を確立した。電気化学酸化とエッチングにより、高いアスペクト比を有する直径数10nm程度の微細孔を高密度に形成することに成功し、その精密な寸法制御を達成した。大きな孔内壁表面と構造により変調された急峻な内部ポテンシャルが、光電気化学反応の高感度検出に有望であることを明らかにした。孔内部のイオン拡散と電気二重層への電荷充放電について、実験結果および理論的考察をもとに分析し、化学センサの高速化・高感度化に向け新しい知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Towards the higher sensitivity of ion-sensitive field-effect transistors (ISFETs) on nitride semiconductors, the porous-gate ISFETs has been proposed and its basic technology was established. The porous structures with a high-aspect ratio having a several 10 nm-diameter were successfully formed in a controlled fashion utilizing the electrochemical oxidation and etching process. It was found that the unique features of porous structures such as a large surface area and a modified potential involved with a high-electric field are very effective to detect the photo-electrochemical reactions with high-sensitivity. The correlation between the ion-diffusion in the pores and charging and discharging to the double layer were discussed on the basis of the experimental and theoretical results, leading to the new finding for the high-speed and high-sensitive chemical sensors.

研究分野：半導体デバイス工学

キーワード：窒化物半導体 化学センサ 光電気化学 多孔質構造 低損傷プロセス 高電子移動度トランジスタ エネルギー変換

1. 研究開始当初の背景

ある特定の化学物質の量や生体活動の様子を検知する化学センサやバイオセンサは、大気中のガス濃度、溶液中のイオン濃度や pH 値、血糖値やウイルスの検出など、環境保全分野や医療分野において広く利用されている。これらの化学/バイオセンサには、微量の物質を高速に検知するための高感度化や、屋外や災害現場などでの利用を想定した小型・低消費電力化、また同時に複数の物質を検知するための集積化などが求められており、素子構造と構成材料の両面から高性能化に向けた研究開発が精力的に進められている。

中でも 1970 年に P.Bergveld が発表したイオン感応性電界効果トランジスタ (ISFET) は、半導体集積化技術が適用可能な化学センサとして注目されている。その主流となっているシリコン (Si) ISFET は、長年の技術蓄積を糧に研究開発が着実に進められている一方で、耐久性や検出感度の向上のみならず、微細化/低消費電力化といった多様なニーズに対応を迫られるなど、様々な課題を含んでいる。最近では、Si に代わる新しい材料の開拓や革新的なセンサ構造が求められており、例えば、プラスチック上に形成可能な有機半導体や、電子移動度が高く高速動作/高感度検出が可能な化合物半導体の利用、カーボンナノチューブなど新規ナノ材料を積極的に活かした新しい取り組みもなされている。しかし、これらの新規材料やナノ構造の利用は、表面/界面準位に起因する検出感度の低下や、ナノ構造のサイズ制御と高密度配列化に複雑な工程が必要なことなど、根本的な課題も多い。

2. 研究の目的

ISFET のさらなる高感度化を目指し、多孔質構造をゲート検出部に持つ新しい ISFET を提案する。本研究では、化学的安定性に優れた窒化ガリウム (GaN) 等の窒化物半導体を基板材料として用いる。ゲート電極の代わりとなる検出部に化学物質が付着すると、孔内壁の表面電位が変化する。例えば、図 1 のように、2次元電子ガス (2DEG) 層を有する高電子移動度トランジスタ (HEMT) 構造を用いた場合、表面電位の変化が 2DEG 層に伝わってソース-ドレイン電流として検出される。このように、多孔質ゲート型 ISFET では、画期的に広い多孔質構造の表面が機能し電流を増幅させるため、通常のプレーナ型素子と比べて検出感度の向上が期待できる。

本研究課題では、上記に提案する高感度化学センサを実現するために、以下の 3 つの項目を研究目的とした。

- ・ 窒化物半導体表面の電気化学的基礎特性の解明と低損傷プロセスの開発
- ・ 多孔質ナノ構造の形状制御と電気的・光学的物性の解明
- ・ 多孔質構造を検出部に持つ光化学センサ

の試作と横型トランジスタ応用に向けたデバイスプロセスの開発

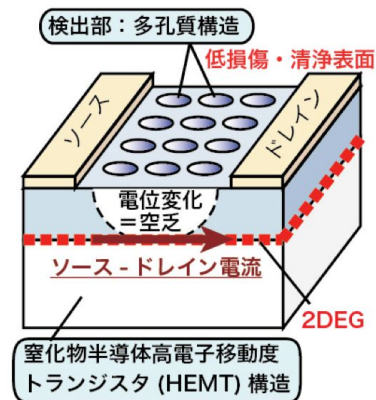


図 1 多孔質ゲート型 ISFET の模式図

3. 研究の方法

(1) 試料構造

多孔質構造の形成には、サファイヤ基板に結晶成長した n-GaN 層、自立 GaN 基板に結晶成長した n-GaN 層、Si 基板上に結晶成長した p-GaN/i-AlGaIn/GaN ヘテロ構造を用いた。キャリア密度は、 $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ オーダーの試料を複数用意し、キャリア密度の違いにより形成される多孔質構造の形状変化や、電気化学的特性の違いを評価した。

(2) 電気化学プロセス

3 電極式の電気化学セルを用い、試料電極 (作用電極) の電位はポテンショスタットで制御した。多孔質構造の形成には、硫酸とリン酸を混合した溶液を用いた。光照射面を、試料上面および裏面と切り替えることができるように、電極配置とセルを独自に設計した。照射光にはキセノン光源を用い、バンドパスフィルターにより波長を制限して照射した。

(3) 評価方法

試料形状の評価には、走査電子顕微鏡 (SEM) 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。光学的特性の評価には、紫外-可視-近赤外分光法と、フォトルミネッセンス (PL 法) を用いた。また、化学物質の電気的検出特性の評価には、電流-電圧測定、電気化学インピーダンス分光測定 (EIS) を行った。

4. 研究成果

(1) GaN 表面の電気化学酸化とエッチング

多孔質構造は、局所的電気化学酸化とエッチングにより形成される。そこで、窒化物半導体 (n-GaN, p-GaN, i-AlGaIn) と電解液界面の電気化学的特性を明らかにした。n-GaN および i-AlGaIn に対しては、もともと陽極反応に要する正孔が少なく、陽極反応には、光 (紫外~可視) を照射するか暗中には 8V 以上の大きな電圧が必要であることが分かった。一方、p-GaN は本来の物性から正孔密度が高く、約 1.5V の低電圧条件で陽極反応が

進行することが分かった。

さらに、窒化物半導体 (n-GaN, p-GaN) の電気化学エッチング法を確立した。酸性電解液 (HCl, H₂SO₄ など) を用い、得られた陽極酸化条件において、半導体表面のエッチングが進行することを示した。エッチング量は通過電荷量で制御可能であり、AlGaIn 層がエッチングストップ層となることを明らかにした。図 2 に p-GaN/i-AlGaIn 構造のエッチング電流特性を示す。700s 近辺から急激なエッチング電流の減少が確認された。これは、上部に形成した GaN 層が完全にエッチングされ、下地の AlGaIn 層が現れると、電気化学反応が停止したことを示している。この結果は、原子間力顕微鏡による構造評価と、オージェ電子分光法による化学分析結果とも一致する。材料や導電型の違いにより、選択的なエッチングが可能であり、本プロセスが図 1 に提案するような横型デバイスへの応用も可能であることを示した。

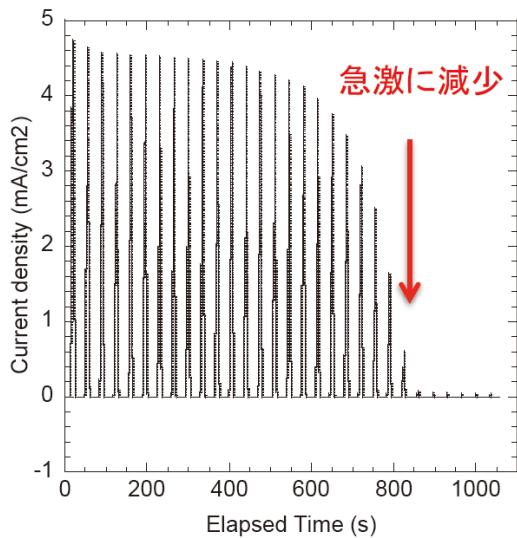


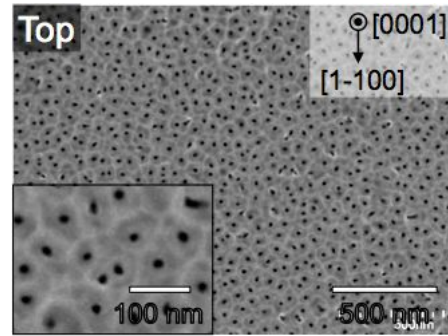
図 2 GaN/AlGaIn 構造のエッチング電流

(2) GaN 多孔質構造の形成

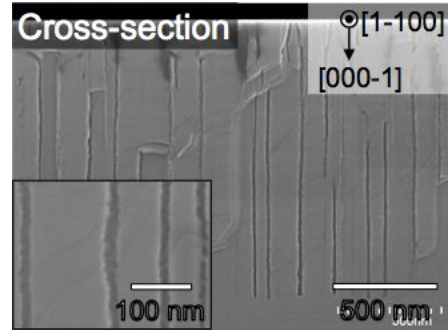
上記の知見をふまえ、光支援電気化学プロセスにより n-GaN 基板に対して多孔質ナノ構造を形成することに成功し、孔の寸法の精密な制御に向けた基礎的知見を得た。初期に形成されるエッチピットを起点とし、電界に沿った深さ方向 (基板垂直方向) と、孔径を拡大させる横方向のエッチングにより孔が形成されていくことを、通過電荷量と電子顕微鏡による観察結果との相関により明らかにした。

さらに、暗中也においても電気化学条件を整えることにより、電界方向に沿って直線性の優れた孔の形成に成功した。図 3 (a), (b) は、暗中で電圧 10V を印加し作製した多孔質構造の表面と断面の SEM 像である。孔の径と深さは、それぞれ約 18nm と 1300nm であり、高いアスペクト比を有する孔が確認された。孔の深さは、電気化学反応時間に対し線形的に増加するのに対し、孔径は変化しなかった。次

に、多孔質構造の形成後、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液にて処理を行った。試料の上面と断面の SEM 像を、それぞれ図 4 (a), (b) に示す。孔の平均深さは 1300nm と変わらなかったのに対し、孔径は 34nm と拡大し、形状は m 面で構成される六角形となった。孔の深さと径は、電気化学反応時間と溶液処理時間により独立的に制御する技術を確立した。

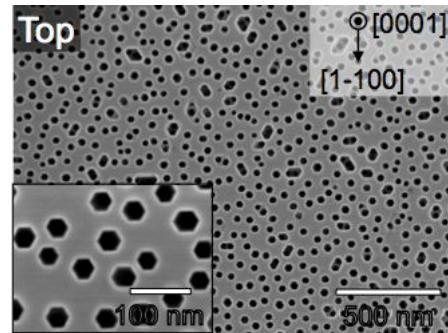


(a)

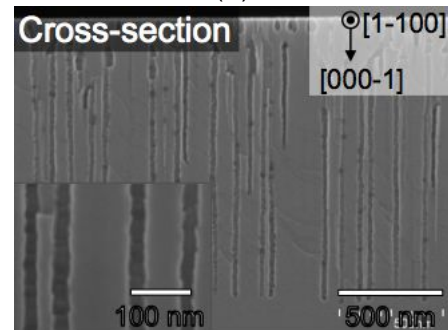


(b)

図 3 多孔質 GaN の SEM 像



(a)



(b)

図 4 TMAH 処理後の多孔質 GaN の SEM 像

(3) GaN 多孔質構造内部の電界分布

GaN 多孔質構造の孔壁と電解液界面の電界分布を、実験的・理論的に明らかにした。印加電圧を変えて測定した透過光スペクトルを、図5に示す。n-GaN バンド端吸収波長 360nm よりも短波長の波長 350nm の光は、バルク GaN にほぼすべて吸収され、透過光スペクトルは得られなかった。一方、バンド端吸収波長より長波長の 370nm においては、透過光スペクトルが観測され、その強度は印加電圧の増大とともに減少した。これは、界面電界強度の増大とともに、光の吸収係数が増加したことを示唆している。この特徴は、無加工基板と比べ多孔質構造においてより顕著であり、高電界下において、バンド端光吸収が長波長側へシフトしたと言える。この現象は、フランツ-ケルディッシュ効果により説明できる。高電界により界面のバンドが急峻になると、電子と正孔の波動関数がギャップ内にしみ出し、禁制帯幅より低いエネルギーで遷移過程が観測されたと考えられる。

逐次速度緩和法を使って3次元ポアソン方程式を解く計算機シミュレーションにより、多孔質構造内部のポテンシャル分布を明らかにした。図6に示されるように、孔の先端でポテンシャル形状が急峻（等高線が密）となり、高電界が発生することを理論計算により確認した。また、隣接した孔と孔の間（孔壁）の間隔を制御することにより、提案する電子の伝導チャネルとして機能する事を明らかにした。

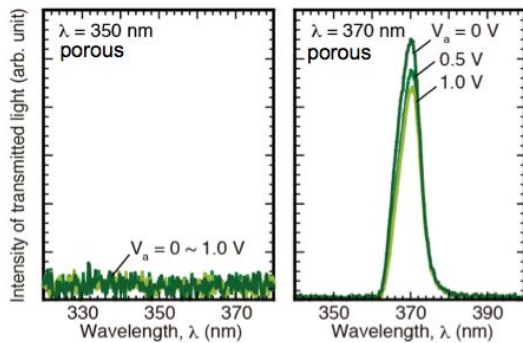


図5 透過光スペクトルの印加電圧依存性

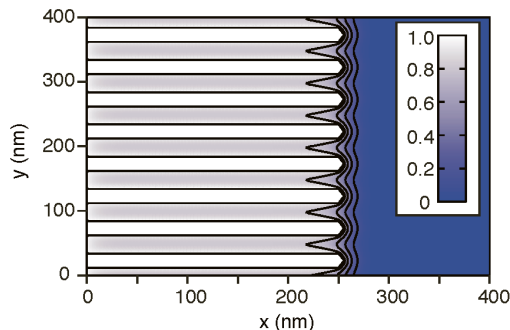


図6 多孔質構造の電位分布（計算）

(4) GaN 多孔質構造の光電気化学特性

多孔質構造と電解液界面における光化学エネルギー変換、電気化学エネルギー変換の

基礎特性を明らかにした。

図7に、リン酸緩衝液中で測定した多孔質 GaN 電極の光電気化学特性を示す。縦軸は、水酸化物イオン (OH^-) の酸化反応（酸素の生成）に起因する光電気化学電流を示している。無加工基板（黒丸）に比べて多孔質構造では、より大きな光電気化学電流が得られた。なかでも、TMAH 処理により孔壁を適切な値に加工した試料（赤丸）では、最も大きな値を示した。これは、多孔質構造の大きな表面積と電解液界面に発生する電界効果により、エネルギー変換効率が大幅に向上することを示している。多孔質構造を検出部にもつ化学センサは、表面電位の変化により電流を増幅するという観点から、無加工基板より優位であることを示している。

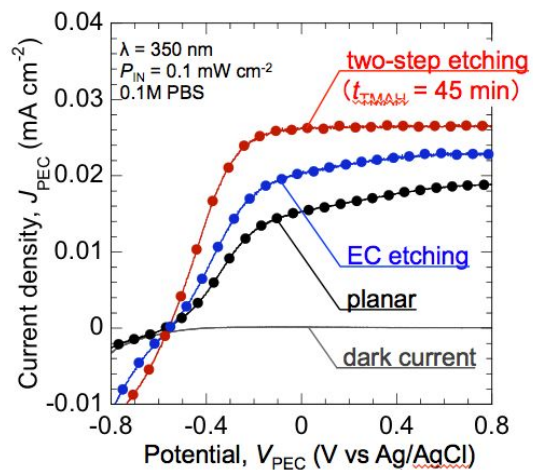


図7 光電気化学電流の比較

(5) 多孔質層のイオン拡散と電流応答特性

多孔質構造を有する窒化物半導体化学センサを試作し、酸・アルカリ溶液中で pH 応答特性および、光化学反応応答特性を明らかにした。図8に、過酸化水素 (H_2O_2) の滴下に対して観測される電気化学反応電流を、無加工電極と比較して示す。無加工電極の応答電流は検出限界以下であったのに対し、GaN 多孔質構造では、 H_2O_2 の滴下のタイミングで陽極電流が増加した。滴下後、増大した電流値は緩やかに減少するなどやや不安定であるが、1回の滴下で増加する電流量はおよそ $400\text{-}500\text{ nA/cm}^2$ で一定である。

電気化学インピーダンス分光測定を行い、電解液中のイオンと孔壁界面の高周波応答特性を明らかにした。電解液中で周波数を変えて測定した「多孔質 GaN 電極」および「無加工 GaN 電極」のインピーダンスと位相差を、図9に比較して示す。

測定周波数 10^5 Hz 以上では、どちらの電極の位相差も周波数依存性を示すが、その傾向は2つの電極でほぼ一致した。これは、電解液界面に形成される電気2重層容量と GaN の空乏層容量が、主として応答する周波数領域であることを示唆している。 10^5 Hz 以下の周波数では、位相差は多孔質電極の方が小さな

値を示すが、周波数の低下とともにゆるやかに増大し、およそ 10^2 Hz 以下ではどちらの電極も 90° に飽和する。一方、インピーダンスの絶対値は、高周波側で多孔質電極の方が大きな値を示した。 10^4 Hz より低周波側では、無加工電極のインピーダンスが多孔質電極を上回り、どちらも線形的に増大した。

一般的に、今回のような電解液 / 電極系は、複数の RC 並列回路の組み合わせで等価回路を表現できる。RC 並列回路のインピーダンスの増大は、その直列抵抗の増大が容量成分の減少に起因する。今回の結果は、高周波信号に対して孔内部のイオン拡散が追従せず、容量応答性が減少し、多孔質構造が高抵抗体として振る舞ったことが示唆される。また、 10^4 Hz より低周波側では、孔内部へのイオン拡散が信号に追従可能となり、多孔質電極の容量成分が増大したと考えられる。すなわち、 10^4 Hz 以下の周波数帯に対しては、大きな孔内壁表面を有効に利用した化学センサの実現が可能であるといえる。また、種々の試料について EIS 測定を行った結果、GaN エピ層のキャリア密度が低く比較的孔径の大きな多孔質構造において、表面電位変化を高速に検知可能であることが明らかになった。

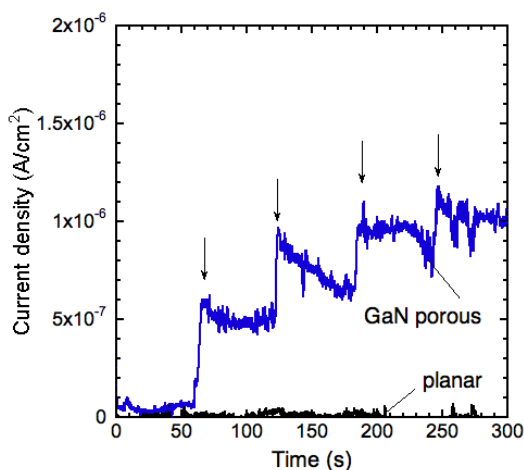


図8 過酸化水素 (H_2O_2) の滴下に
応答する電気化学反応電流

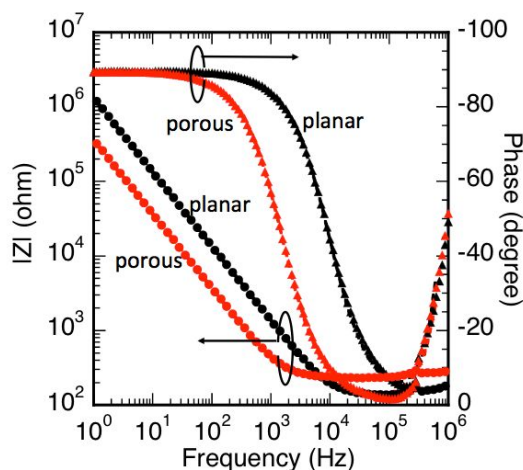


図9 EIS 測定結果の比較

今後の展望として、より高速応答を実現するための構造設計と、孔壁表面への機能修飾技術の適用など、高機能化に向けた取り組みが期待される。

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11件)

T. Sato, Y. Kumazaki, M. Edamoto, M. Akazawa and T. Hashizume: "Interface control technologies for high-power GaN transistors: Self-stopping etching of p-GaN layers utilizing electrochemical reactions (invited)", Proceeding of SPIE 9748, Gallium Nitride Materials and Devices XI, 97480Y (2016), 査読有り
doi:10.1117/12.2211964.

T. Sato, Y. Kumazaki, H. Kida, A. Watanabe, Z. Yatabe and S. Matsuda: "Large photocurrents in GaN porous structures with a redshift of the photoabsorption edge", Semiconductor Science and Technology 31(1) 014012 (2016), 査読有り

doi: 10.1088/0268-1242/31/1/014012.

T. Sato, H. Kida, Y. Kumazaki, and Z. Yatabe "Bias-dependent Photoabsorption Properties of GaN Porous Structures under Back-side Illumination", ECS Transactions, 69(2) 161-166 (2015), 査読有り
doi: 10.1149/06902.0161ecst.

Z. Yatabe, J. T. Asubar, T. Sato, T. Hashizume, "Interface trap states in $Al_2O_3/AlGaN/GaN$ structure induced by inductively coupled plasma etching of AlGaIn surfaces", Physica Status Solidi (a) - Applications and Materials Science, 212(5) 1075-1080 (2015), 査読有り
doi: 10.1002/pssa.201431652.

A. Watanabe, Y. Kumazaki, Z. Yatabe and T. Sato, "Formation of GaN-porous Structures using Photo-assisted Electrochemical Process in Back-side Illumination Mode", ECS Electrochemistry Letters, 4(5) H11-H13 (2015), 査読有り
doi: 10.1149/2.0031505eel.

Y. Kumazaki, A. Watanabe, Z. Yatabe, and T. Sato, "Correlation between Structural and Photoelectrochemical Properties of GaN Porous Nanostructures Formed by PhotoAssisted Electrochemical Etching", Journal of The Electrochemical Society, 161 (10) H705-H709 (2014), 査読有り

doi: 10.1149/2.1101410jes
橋詰保, 谷田部然治, 佐藤威友, “窒化物半導体異種接合の界面評価と制御(研究紹介)”, 表面科学, vol. 35, no. 2, pp.96-101, (2014), 査読有り
doi: 10.1380/jsssj.35.96
Z. Yatabe, Y. Hori, W.-C. Ma, J. T. Asubar, M. Akazawa, T. Sato, T. Hashizume, “Characterization of electronic states at insulator/(Al)GaN interfaces for improved insulated gate and surface passivation structures of GaN-based transistors”, Japanese Journal of Applied Physics, 53(10) 100213-1-100213-10 (2014), 査読有り
doi: 10.7567/JJAP.53.100213

[学会発表](計38件)

T. Sato, Y. Kumazaki, M. Edamoto, M. Akazawa and T. Hashizume, “Interface control technologies for high-power GaN transistors: Self-stopping etching of p-GaN layers utilizing electrochemical reactions (invited)”, SPIE Photonics West 2016, サンフランシスコ(アメリカ合衆国), 2016年2月13日 18日.
T. Sato, Y. Kumazaki and T. Hashizume, “Photoelectric energy conversion in GaN porous nanostructures formed by electrochemical process (invited), Energy, Materials and Nanotechnology: The Collaborative Conference on Crystal Growth 2015 (EMN-3CG 2015), 香港(中国), 2015年12月9日 12日.
T. Sato, Y. Kumazaki and Z. Yatabe, “Electrochemical formation of GaN porous structures for photocatalytic applications (invited)”, 11th Topical Workshop on Heterostructure Microelectronics (TWHM 2015), 飛騨ホテルプラザ(岐阜県高山市), 2015年8月23日 26日.
佐藤威友, 熊崎 祐介, 渡部 晃生, 谷田部 然治 “III-V 族化合物半導体の電気化学エッチングと微細加工への応用(招待講演)”, 第75回応用物理学会秋期学術講演会, 17p-A14-2, 北海道大学(北海道札幌市), 2014年9月17日 20日.
Z. Yatabe, T. Sato, T. Hashizume, “Interface Trap States in Al₂O₃/AlGaN/GaN Structure Induced by ICP Etching of AlGaN Surfaces” (invited), The International Workshop on Nitride Semiconductors 2014 (IWN2014), ワルシャワ(ポーランド), 2014年8月24日 29日.
橋詰保, 西口 賢弥, 谷田部 然治, 佐藤威友, “界面・バルク電子準位がGaN

トランジスタの動作特性に与える影響(招待講演)”, 第1回先進パワー半導体分科会研究会「ワイドギャップ半導体パワーデバイスの信頼性」, 東京工業大学(東京都目黒区), 2014年7月30日.
T. Sato, Y. Kumazaki, A. Watanabe, Z. Yatabe, “Electrochemical Formation of III-V Semiconductor Porous Nanostructures (invited)”, The 6th IEEE International Nanoelectronics Conference 2014 (INEC-2014), 北海道大学(北海道札幌市), 2014年7月28日 31日.
佐藤威友, 熊崎 祐介, 渡部 晃生, “III-V 族化合物半導体多孔質構造の形成と機能素子への応用(招待講演)”, 表面技術協会第129回講演大会, 13E-08, 東京理科大学(千葉県野田市), 2014年3月13日 14日.
佐藤威友, 赤澤正道, 橋詰保, “窒化物半導体異種接合の評価と制御(招待講演)”, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 19p-E13-9, 青山学院大学(神奈川県相模原市), 2014年3月17日 20日.
橋詰保, 谷田部 然治, 佐藤威友, “GaN パワー素子のための絶縁膜界面制御(招待講演)”, 電気学会電子デバイス研究会, 絹の溪谷 碧流(栃木県日光市), 2014年3月13日 14日.

[その他]

ホームページ等
<http://hydrogen.rciqe.hokudai.ac.jp/~taкетomo/ec/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 威友 (SATO, Taketomo)
北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・准教授
研究者番号: 50343009

(2) 研究分担者

橋詰 保 (HASHIZUME, Tamotsu)
北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・教授
研究者番号: 80149898

本久 順一 (MOTOHISA, Junichi)
北海道大学・大学院情報科学研究科・教授
研究者番号: 60212263

谷田部 然治 (YATABE, Zenji)
熊本大学・学内共同利用施設等・助教
研究者番号: 00621773