

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420286

研究課題名(和文)窒化物半導体の金属-半導体界面と水素との相互作用機構の研究

研究課題名(英文) Investigation on hydrogen interaction with nitride-based semiconductor metal/semiconductor interfaces

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 電気・電子機能分野 ワイドバンドギャップ材料グループ・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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：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ーが要求されている。その中で、半導体デバイスを用いる方式に関して、従来提案されている界面ダイポールモデルに代わり、水素による絶縁膜の物性変化が本質的であることを、実験・理論の両面から示した。

研究成果の概要(英文)：The interaction of hydrogen with semiconductor devices has long been studied. Intensive research has 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. Here, I showed that hydrogen does not create an electric double layer at the interface but change the property of the dielectric, resulting in the hydrogen sensitivity of the devices.

研究分野：半導体光学

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

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 秒以内に検知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に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、一般的に普及しているダイポールモデルの妥当性をより詳細に検討することを目的とする。

3. 研究の方法

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）の水素応答を解析する。また、理論的手法として、第一原理計算を複合的に用いて素子、特に電極/絶縁膜界面における水素が形成する分極状態を評価することによって、素子の水素応答を明確化する。

4. 研究成果

(1) 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 1 にその結果を示す。

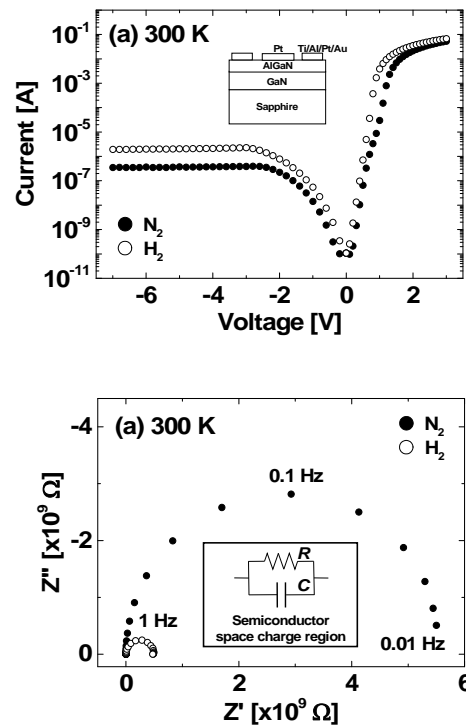


図 1. 水素暴露前後の Pt-AlGaIn/GaN ダイオードの電流 - 電圧特性の変化 (上) とナイキストプロット (下)

図1(上)より、水素はPt-AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> 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1(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1(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。

## (2) 第一原理計算による金属/絶縁膜界面に水素起因ダイポール層の見積もり

上記のインピーダンス測定による実験では、金属 - 半導体界面にダイポール層が形成される従来のモデルが確認できなかった。従来の報告では、理論的アプローチによって界面ダイポール層を調べた例はないが、ダイポール層の有無やその定量的性質を得るには理論的アプローチは必要不可欠である。図2に第一原理計算を用いて計算した水素吸着前後のPd/SiO<sub>2</sub>界面のポテンシャル分布を示す。

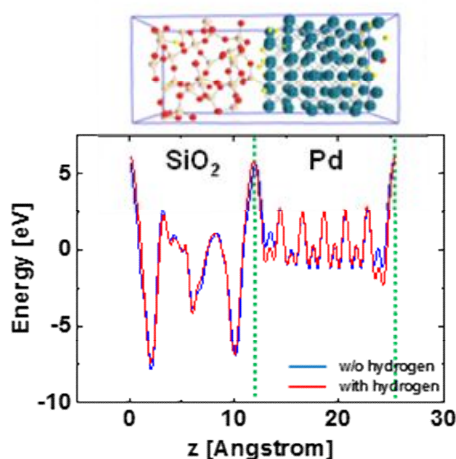


図2 . 第一原理計算を用いて計算した水素吸着前後のPd-SiO<sub>2</sub>界面のポテンシャル分布

図2より、水素吸着前後でPd-SiO<sub>2</sub>界面において大きなポテンシャル変化はなく、水素起因のダイポール層は形成されないことがわかる。

## (3) 結論

以上(1)および(2)で実験と理論の両面から水素の検知機構として長く提案されている界面ダイポールモデルの検討を行った。その結果、従来提案されている界面ダイポールモデルは不正確である可能性が高いことが示された。界面ダイポールモデルに代

わる真のメカニズムとして、水素による絶縁膜の物性変化が考えられる。このモデルでは、原子状水素が電極 - 半導体間の絶縁膜に取り込まれた結果、絶縁膜のバンドギャップ状態が変化して、結果的にデバイスの電気的特性が変わる。実験的検証として、電極 - 半導体に存在する絶縁膜の種類を変化させて、素子の水素に対する応答性を調べている(Y. Irokawa, J. Appl. Phys. **108**, 094501(2010))。その結果、金属/半導体間の絶縁膜の種類によって素子の水素応答が様々に変化することが示されており、今回新たに提案するモデルの正当性を示唆している。今後は、金属/半導体間の絶縁膜の材料と検出対象となる様々なガスの応答を探索する必要がある。その結果からデータベースを作り、様々な絶縁膜を持つ素子をアレー化したデバイスを作れば、素子の水素ガス選択性や高感度化を実現できることが期待される

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

[1] Y. Irokawa, M. Usami, First-principles calculations of semiconducting TiMgN<sub>2</sub>, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 査読有, 098001-1-3 (2016).  
<http://doi.org/10.7567/JJAP.55.098001>

[2] Y. Nakano, Y. Irokawa, M. Sumiya, Deep-level defects and turn-on capacitance recovery characteristics in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures, Philos. Mag. Lett. **95**[6], 査読有, 333-339 (2015).  
 DOI: 10.1080/09500839.2015.1062154

[3] Y. Irokawa, M. Usami, First-Principles Studies of Hydrogen Adsorption at Pd-SiO<sub>2</sub> Interfaces, Sensors **15**, 査読有, 14757-14765 (2015).  
 doi:10.3390/s150614757

[4] Y. Irokawa, Impedance Analysis on Hydrogen Interaction with Pt-AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Schottky Barrier Diodes, ECS Electrochemistry Letters **3**(11), 査読有, B17-19 (2014).  
 DOI: 10.1149/2.0041411eel

[学会発表](計3件)

[1] Y. Irokawa, Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Hydrogen Interaction with Nitride-Based semiconductor diodes, 10<sup>th</sup> International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, 2016年6月19日-24日, Toxa (Spain).

[2] 色川芳宏, 半導体デバイス型水素センサの動作機構の研究, 第63回応用物理学会春

季学術講演会、2016年3月19日-22日、東京工業大学（東京）。

[3] 色川芳宏、半導体デバイスを用いた水素センサーの動作機構の解明、NIMS ナノシミュレーション ワークショップ 2015、2015年11月27日、学術総合センター（東京）。

〔産業財産権〕

出願状況（計1件）

名称：n型半導体材料、p型半導体材料および半導体素子

発明者：色川 芳宏、宇佐見 護

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2016-12045

出願年月日：2016年6月17日

国内外の別：国内

取得状況（計2件）

名称：窒化物半導体素子の製造方法

発明者：色川 芳宏

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特許 6099085

取得年月日：2017年3月3日

国内外の別：国内

名称：AlN single crystal Schottky barrier diodes and method of producing the same

発明者：Y. Irokawa, K. Shimamura, E. A. G. Villora

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：US 9190483 B2

取得年月日：2015年11月17日

国内外の別：国外

## 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・機能性材料研究拠点・

電気・電子機能分野・ワイドバンドギャップ

材料グループ・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・工学部電子情報工学科・教授

研究者番号：60394722