

**AlGaN/GaN ISFET を用いた pH センサ  
に関する研究**

Development of pH-Sensor on AlGaN/GaN  
Ion-Sensitive Field-Effect Transistors

王 磊  
(Lei Wang)



徳島大学

**Tokushima University**

**2017 年 3 月**

# AlGaN/GaN ISFET を用いた pH センサに関する研究

徳島大学大学院博士後期課程  
先端技術科学教育部 システム創生工学専攻  
電気電子創生工学コース 教研究室

王 磊 (Lei Wang)

2017 年 3 月

## 内容要旨

pH センサは、Si 基板上 ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor)イオン感応性電界効果トランジスタの発展によって小型化、集積化が進んでいる。現在、ISFET を用いた pH センサは低コストや再現性の良さなどの理由から、Si-MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor) が主流となって実用化もされている。しかし、Si を基づいた ISFET は、高温動作が不可能であることやある溶液で腐食してしまうなどの欠点があるため、実際に使用する際に限りがある。窒化ガリウム(GaN)は、半導体材料として Si の代わりに ISFET の開発が期待されている。理由はワイドバンドギャップ材料なので、高温耐性が優れているためである。そのほか GaN は化学的に安定であり、放射線耐性もよいため、厳しい環境での化学センサとして用途が広がる可能性が高まる。また、GaN は人体に無害であることで、生体センサとして容易に利用できる。さらに、AlGaN/GaN Heterojunction field-effect transistor (HFET)は、2次元電子ガス(2DEG)による高電子濃度および高電子移動度を提供することができるので、高応答速度や高出力電流を有する ISFET を用いた pH センサが開発できる可能性がある。本研究では、AlGaN/GaN ISFET を用いた pH センサにおいて表面処理による感度の安定と向上を目指したものである。本研究により得られた主な知見を以下にまとめる。

AlGaN/GaN ヘテロ構造を用い、ISFET 構造を有する新型 pH センサを作り、評価した。デバイス表面を酸素プラズマ (100 W) で処理することで、AlGaN/GaN ISFET 表面の親水角度が 5~7°程度改善した。短時間 (処理時間 2 分程度) 酸素プラズマで処理したサンプルにおいて感度が向上したことが分かった。酸素プラズマ処理後、デバイス表面にアルミ酸化膜が圧倒的に多くなったことは感度が向上した要因であると考えられる。一方、長時間 (処理時間 3 分以上) で酸素プラズマ処理したサンプルにおいてデバイス感度は低くなり、デバイス表面にガリウム酸化膜が多くなったのが原因である。従って、短時間酸素プラズマ処理することで、AlGaN/GaN ISFET を用いた pH センサの表面状態および感度が改善したことが判った。また、600, 700 及び 800 °C (処理時間 5 分) で表面酸化実験も行った。700 °C で熱酸化処理することで、最高感度 (57.7 mV/pH) を得た。未処理のサンプルの表面において(Ga)Al(OH)<sub>3</sub> が沢山に存在することはノイズの発生により解像度が低下する要因である。熱酸化処理をすることで(Ga)Al(OH)<sub>3</sub> 量の減少につれ、解像度の低下を改善した。熱酸化処理温度の上昇につれ、表面酸化膜において Al(OH)<sub>3</sub> から Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変化し、特に 700 °C で熱酸化処理し場合に純粋なα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形成は最高感度が得た要因である。一方、800 °C で熱酸化処理し場合は、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形成が感度を減少した要因である。最後に、アルミ酸化膜を用いた MOS 型 AlGaN/GaN ISFET を作るため、AlGaN/GaN ISFET 用低温プロセスを開発した。500 度 20 分のアニール条件で、最低コンタクト抵抗 (0.69 Ω mm) が得られた。この低温プロセスを用い、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlGaN/GaN ISFET を作り、55.2 mV/pH の感度が得られた。AlGaN/GaN ISFET において、表面にアルミ酸化膜を付けることで感度の向上も確認できた。

AlGaN/GaN ISFET を用いて高性能の pH センサの開発及び実用化に有望であるが、表面準位による不安定現象の解決には、表面状態の改善を最適化する必要がある。また、長時間及び高温環境で動作の検証が重要である。

## -目次-

### 第1章 序論

1.1	研究背景	- 1 -
1.2	GaN デバイスの基本特性	- 2 -
1.3	AlGaN/GaN HFET 技術	- 3 -
1.3.1	AlGaN/GaN HFET の背景	- 3 -
1.3.2	AlGaN/GaN HFET の構造	- 3 -
1.3.3	自発分極効果と 2DEG	- 4 -
1.4	AlGaN/GaN HFET 構造を用いた pH センサの現状と課題	- 6 -
1.4.1	フェルミ準位ピンニング(Fermi Level Pinning)現象	- 7 -
1.5	本論文目的と位置づけ	- 9 -
1.6	本論文の構成	-10 -

### 第2章 電気化学基礎と AlGaN/GaN ISFET を用いた pH センサの原理

#### 及び試作

	及び試作	- 11 -
2.1	電解質水溶液と pH の定義	- 11 -
2.2	ネルンストの式(Nernst equation)	- 13 -
2.3	pH の測定について	- 14 -
2.3.1	ガラス電極法	- 14 -
2.3.2	ガラス電極 pH メータ測定系	- 15 -
2.3.2.1	ガラス電極	- 15 -
2.3.2.2	参照電極	- 16 -
2.3.2.3	温度補償電極	- 16 -
2.3.2.4	指示部	- 17 -
2.3.2.5	標準液	- 17 -
2.3.2.6	ガラス電極法の長所と短所	- 19 -
2.4	ISFET (Ion-Sensitive Field-Effect Transistor) について	- 19 -
2.4.1	電気二重層	- 19 -
2.4.2	ISFET の構造と原理	- 21 -
2.5	緩衝液について	- 23 -
2.5.1	緩衝液の理論	- 23 -
2.5.2	緩衝液の選定	- 25 -
2.6	白金電極	- 26 -
2.7	AlGaN/GaN ISFET を用いた pH センサの実装工程	- 29 -
2.7.1	実装基板	- 29 -

2.7.2	シリコン樹脂	- 29 -
2.7.3	実装方法	- 31 -
2.8	測定方法	- 32 -
2.8.1	AlGaIn/GaN ヘテロ構造を用いた pH センサの基本特性の評価	
2.8.1.1	電流-電圧特性と伝達特性	- 33 -
2.8.1.2	感度の導出	- 34 -
<b>第 3 章</b>	<b>O<sub>2</sub> プラズマ処理による AlGaIn/GaN ISFET を用いた pH センサの試作と評価</b>	
3.1	プラズマ処理による AlGaIn/GaN ISFET の試作	- 35 -
3.1.1	試作マスク	- 35 -
3.1.2	O <sub>2</sub> プラズマ処理による AlGaIn/GaN ISFET の構造と作製条件	- 36 -
3.2	測定結果	- 38 -
3.2.1	O <sub>2</sub> プラズマ処理による AlGaIn/GaN ISFET の電気的特性	- 38 -
3.2.2	AlGaIn/GaN ISFET 感度の処理時間依存性	- 40 -
3.2.3	O <sub>2</sub> プラズマ処理による AlGaIn/GaN ISFET の表面評価	- 41 -
3.3	まとめ	- 47 -
<b>第 4 章</b>	<b>熱酸化処理による AlGaIn/GaN ISFET を用いた pH センサの表面依存性</b>	
4.1	熱酸化処理による AlGaIn/GaN ISFET の構造と作製条件	- 48 -
4.2	熱酸化処理による HFET デバイスの特性	- 49 -
4.3	熱酸化処理による AlGaIn/GaN ISFET の測定結果	- 52 -
4.3.1	熱酸化処理による AlGaIn/GaN ISFET の電気的特性	- 52 -
4.3.2	AlGaIn/GaN ISFET 感度の処理温度依存性	- 55 -
4.3.3	熱酸化処理による AlGaIn/GaN ISFET の表面評価	- 56 -
4.4	まとめ	- 62 -
<b>第 5 章</b>	<b>低温オーミックを用いた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を感応膜とする MOS 型 AlGaIn/GaN ISFET pH センサの作製と評価</b>	
5.1	低温オーミックについて	- 63 -
5.1.1	低温オーミックの背景と現状について	- 63 -
5.1.1.1	メカニズムの調査と 500°C での低温オーミックの試作	- 63 -
5.1.1.2	オーミック測定について	- 64 -
5.1.2	低温オーミックのプロセスについて	- 66 -
5.1.3	実験結果について	- 69 -

5.1.4	まとめ	- 74 -
5.2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> を感応膜とする MOS 型 AlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> ISFET の作製と評価	
5.2.1	MOS 型 AlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> ISFET の構造と作製条件	- 75 -
5.2.2	MOS 型 AlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> HFET の評価について	- 76 -
5.2.3	MOS 型 AlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> ISFET の評価	- 79 -
5.3	まとめ	- 80 -
第 6 章 本論文のまとめと今後の課題		- 82 -
6.1	本論文のまとめについて	- 82 -
6.2	今後の課題	- 83 -
謝辞		
研究業績		

## 第1章 序論

本章では、AlGaIn/GaN HFET の物性特性の優位性による AlGaIn/GaN ISFET を用いた pH センサの特徴及び開発状況について述べ、本研究の目的及び意義並びに本論文の構成を示す。

### 1.1 研究背景

ペーハー(pH) は、環境、医療、工業、農業およびバイオなどの溶液を使用する分野で幅広く用いられている。例えば、環境分野では、河川や土壌の汚染状況を調査するために、定期的に pH を測定している。医療分野では、人間の血液は、7.35~7.45 という狭い範囲で pH を調節しているため、pH を測ることで、健康の状態を把握することができる[1]。また、バイオ分野において、薬品の製造において原料を合成するために最適な pH に調整することが求められ、正確な pH を把握することは最も重要である。

pH の測定に、最も一般的に使用されているのは、ガラス電極を用いた pH センサである。1908 年にハーバー(Haber) [2]が pH 測定用のガラス電極を発明した後に、ガラス電極を改良し性能を向上させることで、簡便かつ正確に測定することが可能になるようになった。

また、ベックマン(Beckman)[3]によって pH 測定器を商品化され pH 測定の確立に大きな役割を果たしている。現在でもガラス電極を用いた pH センサは最も応用されている。しかし、ガラス電極による pH 測定法は、決して pH 測定のあらゆる場面に適用しているというわけではない。例えば、高温動作が困難であり、電極が割れやすい、微細化の不可能など欠点がある。さらに、近年盛んである半導体、ナノテク、バイオなどの分野において、イオンだけではなく、さまざまな原子や分子レベル溶液状態を調べることが必要となり、ガラス電極による pH 測定の応用にも限界が生じてきている[4]。

一方、1970 年に、世界最初の固体 pH センサである ISFET(Ion Sensitive Field Effect Transistor: イオン感応性電界効果トランジスタ)デバイスを P.Bergveld[5]が発表し、誕生した。P.Bergveld 論文によると、比較電極なしのゲートフロートの測定系で不安定だが、水素イオン濃度によりゲート電圧が変化するという現象が報告されていた。それから、ゲート膜の選定[6-10]や半導体プロセスの改良[11-16]や比較電極の導入などの工夫をすることで性能のよい pH センサが続々と開発された。pH センサの開発において、半導体構造を用いたことで微細化[17-19]が可能となり、集積化による高性能化の期待が高まっている[20-24]。

現在、Si-MOSFET を用いた ISFET pH センサは、低コストや再現性の良さなどの特徴があるので、ガラス電極 pH センサと同様に、多く使われている。しかし、Si 材料に基づいた ISFET は、高温動作が不可能[25]であることや特定の溶液に溶けてしまう[26-28]などの弱点があるので、実際には応用に限りがある。近年、砒化ガリウム(GaAs)など、III-V族化合物半導体を用いた ISFET pH センサの研究が注目され、量子ドット構造、ヘテロ構造など Si では実現することが難しい構造や材料の多様性を利用し、新たな要求や用途に応用できるさ



さまざまな化学センサの開発が続けられている[29-31]。

窒化ガリウム (GaN) は、その材料物性を生かして光電子デバイスや高周波トランジスタなどの材料としての応用研究が活発に進められている。さらに、化学的に安定であり高温動作が可能であることや放射能耐性に優れているためセンサとしての用途も大幅に広がる可能性があると考えられる。また、他のガリウムを用いたIII-V族化合物半導体材料 (GaAs等) に比べて人体に無害であることで、生体センサとして容易に利用できる。

本研究では、pH センサ用の ISFET の作製に、高電子濃度および高電子移動度を持つ2次元電子ガス (2DEG) を持つ AlGaN/GaN HFET (High Electron Mobility Transistor) を用いた。この AlGaN/GaN HFET を用いたことで高感度や高出力電流を有する pH センサが開発できる可能性がある。また、AlGaN/GaN HFET を利用し様々な電子回路を集積することによって高周波送信回路を持つ集積型無線 pH センサの実現も可能であることなどの利点も兼ね備えている。将来の応用では、人間の体に AlGaN/GaN ISFET pH センサを埋め込み、血液内の pH を測定し、リアルタイムで体調を管理し、手持ちのスマートデバイスに自らの体の状態を詳細に表示するというようなセルフマネジメントシステムの実現も可能となる。さらに、pH センサとしてだけでなく、あらゆるイオン種や、有機原子・分子などの検出ができる化学センサとして、また、ナノバイオエレクトロニクス分野での応用にも活かせるセンサとして期待されている。

## 1.2 GaN デバイスの基本特性

窒化ガリウム (GaN) は、シリコン (Si) と砒化ガリウム (GaAs) の後に継続して、発展し、炭化ケイ素 (SiC) と共に、第三代化合物半導体を代表する半導体材料であると言われる。90年代に、ノーベル物理賞受賞者の中村修二が日亜化学工業で実現した青色 LED で、GaN が世界に知られ、注目されたことは、特に有名である[32]。現在、この GaN 発光素子が室内照明、信号機、白色 LED や電子通信など幅広く応用されている[33-34]。

表 1.1 主な半導体材料の物性値

半導体材料	GaN	GaAs	Si	SiC(4H)
バンドギャップ(eV)	3.4	1.4	1.1	3.3
電子移動度 (cm <sup>2</sup> /Vs)	1200 (バルク) 2000 (2DEG)	8500	1500	1000
電子飽和速度 (cm/s)	2.5×10 <sup>7</sup>	2×10 <sup>7</sup>	1×10 <sup>7</sup>	2.0×10 <sup>7</sup>
比誘電率(ε <sub>r</sub> )	9.5	12.9	11.8	10
絶縁破壊電界 (MV/cm)	3.3	0.4	0.3	2.5
熱伝導率[W/cmK]	2.1	0.5	1.5	4.9

表 1.1 は、電子デバイス用材料として使われている主な半導体材料の物性を示す。表 1.1 に示すように、GaN は、ワイドバンドギャップをはじめ、高電子移動度、高電子飽和速度、絶縁破壊電界、熱伝導率が高いなど優れた特徴を持っている[35-37]。そのため、GaN を用いたデバイスは、高出力（高耐圧）動作、高速動作、低損失動作などの特性を持つことが可能となる。電子のドリフト移動度では、GaN より GaAs の方が高いが、実際に应用する場合、電圧増加と共にデバイスの電子は飽和速度付近で走行するため、電子飽和速度が移動度より重要となる。GaN の電子飽和速度は  $2.5 \times 10^7$  cm/s で最大値であるため、優れた高周波特性が期待されている。さらに、GaN は化学的に安定、放射線耐性と高温耐性の良いなどの特徴があるので、厳しい環境での化学センサに用途が広がる可能性が高まる。

### 1.3 AlGaN/GaN HFET 技術

#### 1.3.1 AlGaN/GaN HFET の背景

AlGaN/GaN ヘテロ構造の特徴、2次元電子ガス（2DEG）層を持つことにある。2DEG 層は、高電子濃度および高電子移動度などの優れた特性を持つ。そのため AlGaN/GaN HFET は、高速動作や高周波の特性を持っているほかに、パワーデバイスやマイクロ波の領域でも応用ができるため、現在 GaN 電子デバイスの中で、最も注目されている[38-39]。ノーベル賞を受賞した Klitzing が 2DEG 層の量子ホール効果を発見し、1992 年に Khan によってサファイア基盤上での AlGaN/GaN ヘテロ構造を実現されたことで、AlGaN/GaN HFETs に関する研究が本格的に始まった。その後、Bykhovski などが、AlGaN/GaN ヘテロ構造の自発分極効果を理論的に研究し[40]、Brnari と Khan により、AlGaN/GaN HFET の作成を成功し[41-42]、さらに、1997 年までに、Brnari が SiC 基盤上での AlGaN/GaN HFET デバイスを作成し、相互コンタクトダンスと絶縁破壊電圧は、それぞれ 70 mS/mm と 100 V まで達成した[43]。その後、AlGaN/GaN HFET に関する研究がさらに進められている。例えば、Koudymov A などにより 2 GHz で 20 W/mm 効率密度の AlGaN/GaN HFETs が実現し[44]富士通により世界初のエンハンスメント・モード（E-mode）AlGaN/GaN HFET を開発された[45]。さらに、2011 年に、Panasonic 社が開発した AlGaN/GaN HFET の絶縁破壊電圧は 2200 V に到達し成功したこと[46]など、この 30 年の研究により実用化に向けた AlGaN/GaN HFET の製造と研究が本格的に始まっている。

#### 1.3.2 AlGaN/GaN HFET の構造

一般的に、この GaN 系 HFETs は MOCVD(Metal organic chemical vapour depositon)法及び MBE (Molecular Beam epitaxy)法でエピタキシャル成長されている。図 1.1 に最も代表的な sapphire 基板上の GaN 系 HFETs 構造を示す。基板上で下から上に見ると、この構造は主にバッファ層、チャンネル層、バリア層、キャップ層と金属電極で構成されている。この構造のバッファ層は GaN エピタキシャル成長層が基板に対する応力と格子不一致の緩和の

ために加えられている層である。GaN がはチャンネル層として利用され、 $\text{Al}_x\text{Ga}_x\text{N}$  層はバリア層として重要な層である。ここで、 $\text{Al}_x\text{Ga}_x\text{N}$  層のバンドキャップがチャンネル層より大きく、その大きさは Al 組成で決められている[47]。キャップ層は、一般的に薄い GaN 層(2-3 nm)でバリア層の上に堆積され、作用としては低オーミックコンタクト抵抗を形成するために  $\text{Al}_x\text{Ga}_x\text{N}$  バリア層の酸化を防ぐことやゲート絶縁層としてなど利用されている[48-49]。AlGaIn/GaN HFET 構造の上部にあるオーミック電極のソース(source)とドレイン(drain)に Ti/Al/Ti/Au 積層構造で、一方ショットキー電極のゲート(gate)は Ni/Au の積層構造を用いることが多い。

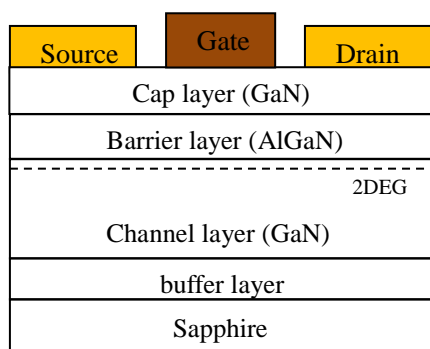


図 1.1 代表的 AlGaIn/GaN HFETs 構造

### 1.3.3 自発分極効果と 2DEG

図 1.2[50]に示すように AlGaIn/GaN ヘテロ構造において AlGaIn バリア層は GaN チャンネル層よりバンドキャップが大きいこと、まだ格子不一致による引張り歪の発生によりキャリアが AlGaIn/GaN の界面に発生される。一方、AlGaAs/GaAs ヘテロ構造において電子が主に AlGaAs バリア層或いは GaAs チャンネル層のドーピングにより発生に対し、AlGaIn/GaN ヘテロ構造において高電子密度の 2DEG は自発分極効果により発生されている。従って、この 2DEG シートキャリア密度はドーピングされなくても、 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  に到達することができる。この自発分極効果は、AlGaIn 層に大きな内部電界が発生することで、バンド構造と GaN 側の量子井戸構造の変調ができる。従って、自由電子の累積に有利である。そこで、 $\text{Al}_x\text{Ga}_x\text{N}$  層の Al 組成の増加により、バンドキャップと抵抗率が増加し、一方キャリア濃度及びホール移動度が減少する。また、 $\text{Al}_x\text{Ga}_x\text{N}$  層の Al 組成の増加により圧電分極効果  $P_{\text{PE}}$ (Piezoelectric Polarization)も強くなる[51-52]。

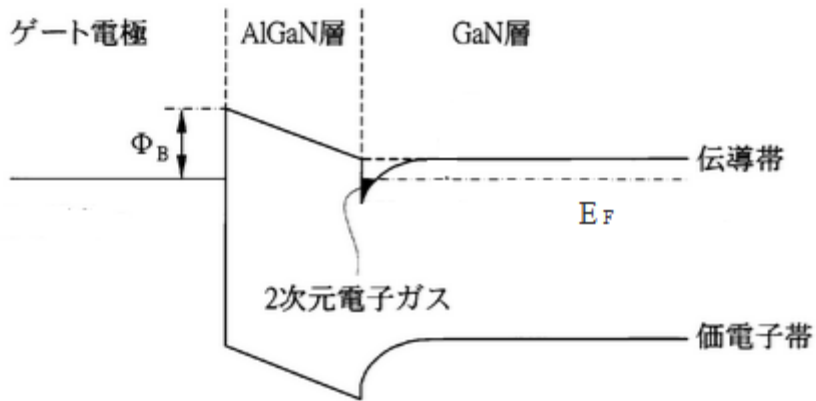


図 1.2 金属と AlGaIn/GaN ヘテロ構造の接触のバンド図

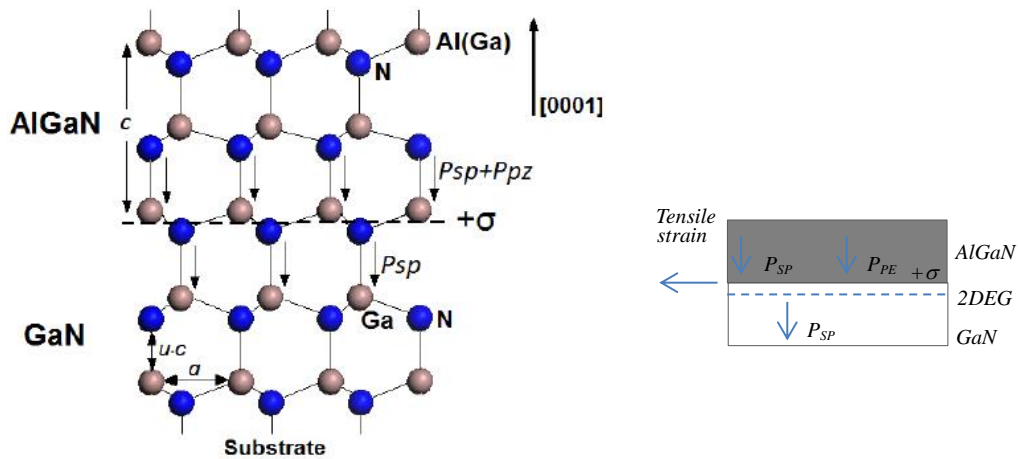


図 1.3 自発分極及び圧電分極を持つ Ga(Al)面の AlGaIn/GaN 結晶構造と模式図

GaN 結晶は六角或いはウルツ鉱構造をもつ半導体である。III-V族化合物結晶構造は N 面及び金属面による成長ができる。そこで結晶の上部に金属原子が主に占めるならば、金属面結晶構造とよばれ、逆に結晶の上部に N 原子が主に占めるならば、N 面結晶構造とよばれる[53]。一般的に結晶状態の良い N 面と Ga 面 GaN 結晶は、それぞれ MOCVD と MBE 法で成長することができる。GaN 結晶の内部において、イオン半径の小さい N 原子と大きな Ga 原子がお互いに歪んだ正四面体配置を整えるため、c 軸方向に沿って自発分極  $P_{SP}$  を発生す

る。さらに、AlGaIn/GaN ヘテロ構造において、AlGaIn を Ga 面 GaN 結晶上にエピタキシャル成長する場合は、自発分極  $P_{SP}$  に加え AlGaIn と GaN 結晶の格子定数の違いにより起因とする AlGaIn の圧電分極  $P_{PE}$  作用も発生する。この二つ分極効果で AlGaIn 層と GaN 層の界面に正の固定電荷が生じる。この様子を図 1.3 に示した[54]。

#### 1.4 AlGaIn/GaN HFET 構造を用いた pH センサの現状と課題

1.2 節で述べたように、GaN は、様々な優れた物性の特徴を持つことから、過酷な環境でも動作が可能であるので化学センサとして特に厳しい環境に適した pH センサの開発に優れていると言える。近年、GaN を用いた pH センサ[55-57]に対する研究が既に何件か報告され、一層関心が高まってきた。その中で、図 1.4 に示すように多くの AlGaIn/GaN HFET[58-60] はオープンゲート区域を pH センサの検出部として利用している。この構造を持つことで、純水や pH 標準液から直接に AlGaIn 表面にバイアスを印加し、AlGaIn/GaN ISFET(Ion-Sensitive Heterostructure Field-Effect Transistor) pH センサのチャネル電子に対する制御ができるという金属ゲートを用いた AlGaIn/GaN HFET と同様の電流電圧特性を得ることも確認されている[61-63]。

しかしながら、現状では AlGaIn/GaN ISFET を用いた pH センサにおいて、プロセス工程における AlGaIn 表面に C や有機物などの残留物による汚染、また主に自然酸化膜による高い表面準位密度( $\sim 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ )を持つことで、ノイズの発生により解像度の低下や感度が不安定であるほか、フェルミ準位ピニング現象[64-69]による pH を変えても、オープンゲート表面領域のバンドの曲がりには変化を生じないことによる低感度という課題がある[70-71]。

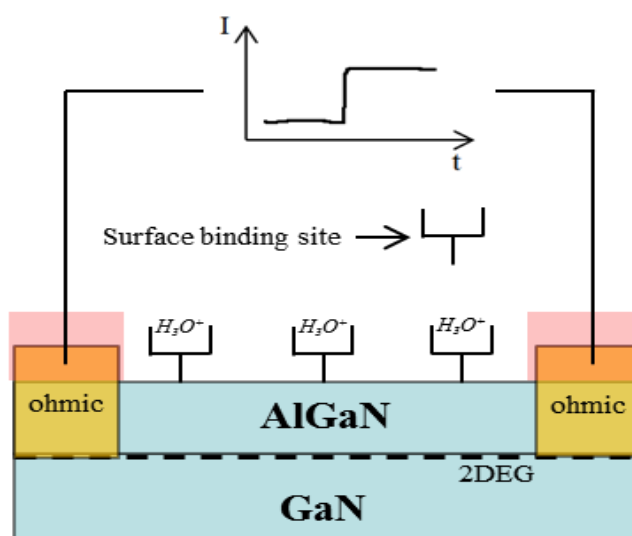


図 1.4 体表的 AlGaIn/GaN 構造 ISFET を用いた pH センサ

### 1.4.1 フェルミ準位ピンニング(Fermi Level Pinning)現象

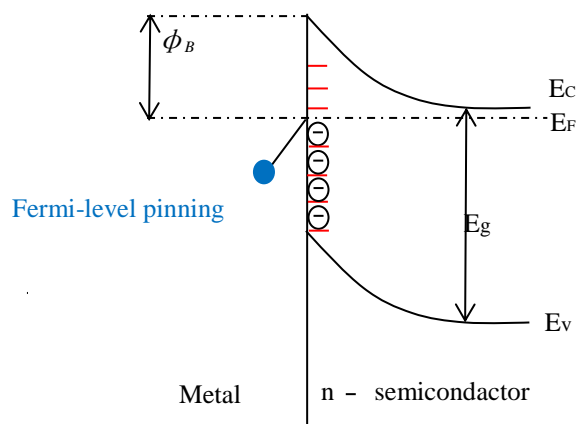


図 1.5 フェルミ準位ピンニング現象模式図

ショットキー理論によると金属と半導体の接触によるショットキー障壁 ( $\Phi_B$ ) は、金属の仕事関数 ( $\Phi_m$ ) と n 型半導体の場合であれば、n 型半導体の電子親和力 ( $\Phi_x$ ) を書くと  $\Phi_m - \Phi_x$  で与えられる。しかし、図 1.5 に示すように殆どの半導体のショットキー障壁の高さは金属の仕事関数の異なりにかかわらず、一定である現象が実際に発生してしまい、つまりバンドギャップ内の対応する特定の位置にフェルミ準位がくる現象、それはフェルミ準位ピンニング現象と呼ばれている。フェルミ準位ピンニング現象のメカニズムは、完全に解明されていないが、主に金属と半導体の間に界面層に自然酸化膜ができることや結晶構造欠陥等が存在することで、界面準位に捕獲電荷がたまることによる原因だといわれている。そこで、金属の仕事関数に対するショットキー障壁高さの変化は  $S$  値と呼ばれる物理量でその割合を示すと式 1-1 になる。

$$S = \frac{\partial \Phi_B}{\partial \Phi_m} \quad (1.1)$$

$S$  値は 0~1 の間の値である。 $S=1$  の場合は金属の仕事関数の変化した分だけ、ショットキー障壁高さになる場合だけで Schottky limit と呼ばれる。この場合においてフェルミ準位ピンニング現象は完全に起こらずに金属を変えることにより障壁高さの調整ができる。一方、 $S=0$  の場合には Bardeeb limit と呼ばれ、金属を変えても障壁高さが全く変化しないことを指す。実際にフェルミ準位ピンニング現象が空気中でも溶液中でも起こっている。そのモデルは、図 1.6 に示す。高い表面準位が存在する場合は、図 1.6 に示すように半導体と溶液のやり取りはほとんど表面準位で行われるため、空間電荷層に新たな電荷の導入ができずバンドが曲がらない状態になる。まだ、溶液から注入したすべての正電荷が表面準位で吸収されてしまうことである。従って、半導体側のフェルミ準位  $E_F$  と溶液側の酸化還元電位  $E_{redox}$  との接触前の差が電気二重層ヘルムホルツ層中の電位降下で完全に補償されてしま

う。従って、図 1.7 に示すように  $E_{\text{redox}}$  が  $E_F$  よりも負の値でも変わらず一定のバンドの曲がり方が保持される[72]。

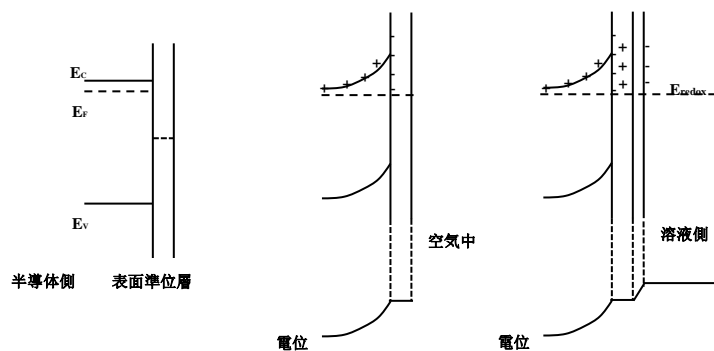


図 1.6 表面準位が存在する半導体と溶液接触模式図

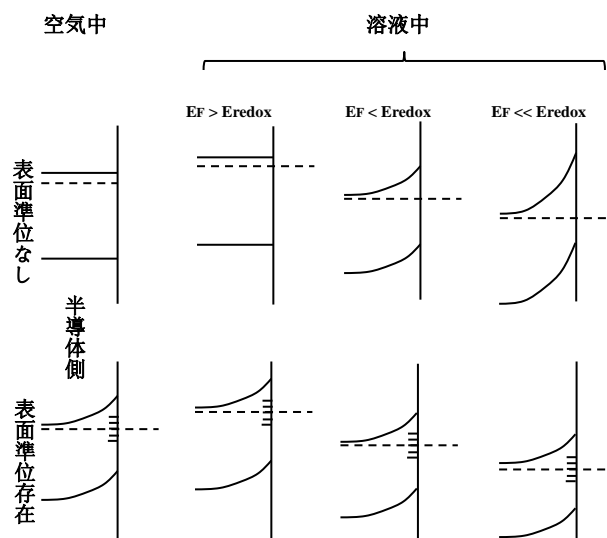


図 1.7 表面準位の存在有無による半導体と各  $E_{\text{redox}}$  を持つ溶液の接触模式図

## 1.5 本論文目的と位置づけ

本研究の目的は、AlGaIn/GaN ISFET を用いた pH センサにおいて AlGaIn 表面状態の改善による感度の安定と向上を目指したものである。この目的を踏まえて、O<sub>2</sub> プラズマアッシング装置を用いて AlGaIn/GaN ISFET pH センサ表面酸化処理を行うことで、金属酸化膜の生成によるフェルミ準位ピニング現象の改善や化学有機物、C などの削減が期待できるため、O<sub>2</sub> プラズマ処理の有用性を検証する。また、AlGaIn/GaN ISFET pH センサ表面パッシベーションをすることは、フェルミ準位ピニング現象の改善に効果があるため、熱酸化処理法を用いて AlGaIn/GaN ISFET pH センサ表面にパッシベーション層を生成することより、フェルミ準位ピニング現象による低感度と自然酸化膜の高い表面準位によるノイズの発生のような AlGaIn/GaN ISFET を用いた pH センサの性能に影響する特性改善の試みを行う。さらに絶縁酸化膜の堆積が AlGaIn の高い表面準位の抑制や電気絶縁層を加えることによるリーク電流の低減を期待することができる。そこで絶縁酸化膜の中にアルミ酸化膜(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、化学的に安定で、高い電気絶縁性を持ち、加えて高い表面サイト (~8×10<sup>14</sup> cm<sup>2</sup>) を持つため、性能の良い ISFET pH センサの感応膜として相応しいので採用した。

本研究では ALD (原子層堆積) 法による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 感応膜として利用し、高感度の特性を持つ MOS 型 AlGaIn/GaN ISFET を用いた pH センサを検証する。

一方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlGaIn/GaN ISFET pH センサの作製において、プロセス上の都合で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 感応膜を堆積後にオーミック電極を形成するには、高温 (800 度以上) アニールを行わなければならないため Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶に伴うゲートリーク電流の増大という問題がある。これを改善するため低温オーミック技術を合わせて低温オーミックを用いた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を感応膜とする MOS 型 AlGaIn/GaN ISFET pH センサの作製を行うこととする。



## 1.6 本論文の構成

本論文は第1章の序論から第6章の結論と今後の課題まで全て六章で構成されている。

第1章では、順序として既述している研究背景、AlGaIn/GaN ISFET を用いた pH センサの現状、問題点と研究目的について記述している。

第2章では、pH の定義、ガラス電極法、AlGaIn/GaN ISFET pH センサの動作原理や緩衝液の理論および緩衝液の選定などについて述べる。

第3章では、AlGaIn/GaN ISFET pH センサにおいて O<sub>2</sub> プラズマを用いて表面処理し、表面の粗さ、表面組成と親水角をそれぞれ、AFM(Atomic Force Microscope-原子間力顕微鏡)、XPS(X-ray photoelectron spectroscopy-X 線光電子分光)と親水角度計による分析法を用いて表面状態を分析した。その結果を合わせて O<sub>2</sub> プラズマ処理による AlGaIn/GaN ISFET を用いた pH センサの特性を評価した。結果としては、未処理のサンプルは、表面が荒く親水角も大きい、低い感度を示した。短時間で O<sub>2</sub> プラズマ処理したサンプルは、薄い金属酸化膜を生成することで、親水角度が 5~7°程度まで改善した。また、XPS 結果により AlGaIn/GaN ISFET pH センサ表面に Al 酸化膜が圧倒的に多いことは、未処理のサンプルと比べ 16%を向上し、最高感度が 55.7 mV/pH を得られた要因であると考えられる。一方、O<sub>2</sub> プラズマ処理時間の増加につれ、AlGaIn/GaN ISFET 表面において主に Ga 酸化膜が多いので、低感度となった原因と考えられる。以上の分析結果により、短時間 O<sub>2</sub> プラズマ処理することで、AlGaIn/GaN ISFET を用いた pH センサの表面状態および感度が改善した。これらについて記述している。

第4章では、AlGaIn 表面にパッシベーション層を生成するため、600 °C、700 °C、800 °C で熱酸化処理を行ったことについて述べる。熱酸化処理によりノイズを除去し、感度も向上した。特に 700 °C で処理したサンプルの感度が最も高く 57.7 mV/pH を達成し、論理値に一番近かった感度を示した。それは、XPS および XRD の分析結果によると AlGaIn 表面の Al の化合物と大きく関わっており、純粋な  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成は感度が向上した原因だと考えられる。以上の結果により、熱酸化処理が低いノイズおよび高感度の AlGaIn/GaN ISFET pH センサの作製に有用である。

第5章では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 感応膜を原子層堆積という堆積方法で、MOS 型 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlGaIn/GaN ISFET pH センサの作製と評価をしたことについて記述する。センサ製作プロセス上の中では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を堆積後にオーミック電極を形成するため、高温アニールを行わなければならない。一般のプロセスによる高温（800 度以上）アニールでの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶にはゲートリーク電流の増加によるデバイスの性能が劣化することが懸念される。それを改善するため、低温オーミック技術を合わせて MOS 型 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlGaIn/GaN ISFET を用いた pH センサの作製を行った。結果としては Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 感応膜を堆積することで、感度の向上が確認できた。

第6章では結論と今後の課題について述べる。以上が本論文の構成内容である。

## 第2章 電気化学基礎と AlGaN/GaN ISFET を用いた pH センサの原理及び試作

本章では、電気化学系における基本原理や概念とそれに基づいた pH 定義から最も一般的なガラス電極法を用いた pH の測定方法を述べる。一方、pH を測定する Si-ISFET の基本概念と原理に基づき特に site-binding model 理論を用いて理論的に pH に反応する AlGaN/GaN-ISFET を用いた pH センサについて述べる。加えて、緩衝液の選択、AlGaN/GaN-ISFET pH センサの実装工程や感度の導出方法などについて説明する。

### 2.1 電解質水溶液と pH の定義

水溶液中でイオンに解離する化学物質は、電解質である。電気化学反応の多くは電解質水溶液を媒質として行われている。電解質は、通常の濃度の水溶液の中で完全にイオンに解離する物質（塩類、強酸、強塩基）と解離が不完全な物質（弱酸、弱塩基、有機物、錯体）がそれぞれ強電解質と弱電解質の二種類がある[73]。電解質の多くは、イオン結晶である。電解質としてイオン結晶が水への溶解のギブズエネルギー $-\Delta G_{\text{dis}}$ は、数十 kJ/mol 以下なので、水溶液中のイオンは非常に安定である。また、この水溶液中でイオンは水分子と水和結合する水和のギブズエネルギー $-\Delta G_{\text{hyd}}$ とイオン化（昇華）のギブズエネルギー $-\Delta G_{\text{sub}}$ の符号が異なり、絶対値が等しいので安定化している。この反応過程は、ボロン・ハーバー・サイクル（Born-Harber's cyclic processes）と呼ばれる[74-75]。溶媒として非常に高い誘電率を持つ水は、その水素原子と酸素原子がそれぞれ正電荷と負電荷に分極して一種の電気的雙極子を形成しているため、水分子（H-O-H）中の酸素原子が陽イオン配向しており、静電的相互作用（クーロン力）によって水和結合という現象が起きる。水和結合によって水素イオンは  $\text{H}_3\text{O}^+$  と表示される。

イオン濃度は極めて大きい数値か小さい数値を持つことが多いため、その多くは対数値で表示することが多い。

pH は水溶液の酸性およびアルカリ性の度合いを示す指標である。純水の pH は中性でほぼ pH7 であり、これより pH 値が小さいときは酸性、大きいときはアルカリ性である。実際にデンマークの Sørensen（セーレンセン）が、最初に pH を定義した。そのとき、pH が水素イオンの濃度によって決まるという考え方である。その定義は、

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (2.1)$$

もしくは

$$\text{pH} = -\text{p}K_w = \log[\text{OH}^-] \quad (2.2)$$

であった。

ここで  $[\text{H}^+]$  は水素イオン濃度、 $[\text{OH}^-]$  は水酸化イオン濃度、 $K_w$  は水の解離定数或いは水の

イオン積である。

しかしながら、Sørensen (セーレンセン) の pH の定義、 $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$  について、その後の研究で pH は水素イオン濃度ではなく、水素イオンの活量に関係することが分かった。その結果、pH の定義は 1920 年に次のように改められた。

$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+} \quad (2.3)$$

$$a_{\text{H}^+} = f \times [\text{H}^+] \quad (2.4)$$

ここで、 $a_{\text{H}^+}$  は水素イオン活量、 $f$  は活量係数、 $[\text{H}^+]$  は水素イオン濃度である[76]。この定義では、溶液中の溶質の濃度が低い場合において、溶液は「理想溶液」とみなしても良いが濃度が高くなると溶質同士の相互作用が無視できなくなり、物理化学的性質には理想溶液からのずれが生じてくる。活量係数はそのずれを補正する係数であり活量は一種の熱力学的濃度である。通常、活量係数は 1 に近い値をとることが多い。つまり、理想溶液では活量と濃度が等しく、実際の溶液では活量が濃度より小さくなる。ここで活量が濃度より小さくなるのは、測定イオンが他の電解質などで安定化して、本来の電気化学反応の活力を低下させるからである。実際に、活量の測定はできない。何故ならば、「水素-銀・塩化銀電池」について考えてみると下の式にあり、

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{Ag}}}{a_{\text{AgCl}} \cdot a_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (2.5)$$

である。

熱力学にしたがって固体の純物質の活量は 1 として扱い、水素ガスを理想気体とみなして活量を 1 とすると、

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad (2.6)$$

ここでイオン活量  $a_{\text{H}^+}$  と  $a_{\text{Cl}^-}$  が残ってしまい、それぞれ変数なので起電力が分かっているにもかかわらず水素イオン濃度を導くことができない。この場合に標準液を用いており、pH 計の目盛りを合わせることによって pH の測定が可能となると分かった。

## 2.2 ネルンストの式(Nernst equation)

電子やイオンは電荷をもつため、それらの化学ポテンシャルは存在する電極相や溶液相の静電ポテンシャルの影響を受けている。荷電体であるイオンは、そのポテンシャルエネルギーは電位の影響を受けているので、例えば溶液  $L$  のイオン  $i$  の電気化学ポテンシャルは次式のように表される。

$$\tilde{\mu} = \mu_i^o + RT \ln a_i + z_i F \phi^L \quad (2.7)$$

(但し、 $\mu_i^o$  はイオン  $i$  の標準状態のポテンシャル、 $a_i$  はイオン  $i$  の活量、 $F$  はファラデー定数、 $\phi^L$  は相  $L$  の内部電位である。)

電極-電解液系において、電極反応は電極相と溶液相の界面でおこるため、電極電位  $E$  は、次の式で定義される。

$$E \equiv \phi^M - \phi^L \quad (2.8)$$

電極反応が平衡であるときは、この電極電位は平衡電極電位と呼ばれている。例として式 2.9 のように二つの溶存種が関与する電気化学ポテンシャルは次式の 2.10 と 2.11 で表される。



$$\tilde{\mu}_o = \mu_o^o + RT \ln a_o + zF \phi^L \quad (2.10)$$

$$\tilde{\mu}_R = \mu_R^o + RT \ln a_R + (z - n)F \phi^L \quad (2.11)$$

ここで  $O$  は酸化体(電荷数= $z$ )、 $R$  は還元体、 $n$  は電子数である。また、酸化体と還元体電子授受平衡と反応の標準ギブズエネルギー  $\Delta G^o$  から、次の式 2.12 に導くことができる。

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_o}{a_R} \quad (2.12)$$

( $E^o$ :標準酸化還元電位(standard redox potential)、 $n$ :原子価、 $a_o$ :酸化体の活量、 $a_R$ :還元体の活量) この式はネルンスト[77]の式という。ここで次式 2.13 の関係式があり、

$$\left[ \begin{array}{l} R = kN_A \\ F = qN_A \end{array} \right] \quad (2.13)$$

(但し  $k$ :ボルツマン定数、 $q$ :電子の電荷、 $N_A$ :アボガドロ定数)

まだ、ネルンスト式を用いて溶質の活量モル濃度  $C$ 、金属中の電子の活量を 1 にすると

$$\Delta E = \frac{kT}{nq} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (2.14)$$

で表示される。

ここで濃度  $C_1$ 、 $C_2$  の溶液であるとき、その溶液間の電位差  $\Delta E$  は

$$\begin{aligned}
\Delta E &= E_2 - E_1 = \frac{kT}{nq} \ln \frac{C_2}{C_1} \\
&= 2.303 \frac{kT}{nq} \log \frac{C_2}{C_1} \\
&= -2.303 \frac{kT}{nq} \Delta pH \\
\frac{\Delta E}{\Delta pH} &= -2.303 \frac{kT}{nq}
\end{aligned}
\tag{2.15}$$

ここで  $k=1.381 \times 10^{-23}$ 、 $T=296\text{K}$ 、 $n=1$ 、 $q=1.602 \times 10^{-19}$  を代入すると

$$\frac{\Delta E}{\Delta pH} = -58.76\text{mV}
\tag{2.16}$$

となり、室温 23 °Cにおいて溶液の pH が 1 変化すると電位は 58.76 mV 変化する。

## 2.3 pH の測定について

pH の測定において、現在最も利用されているガラス電極法について述べる。

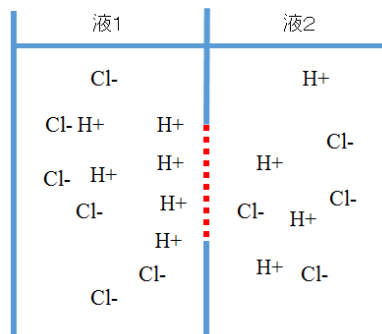


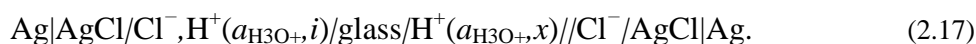
図 2.1 ガラス電極法の基本原理図

### 2.3.1 ガラス電極法

図 2.1 に示すように、多孔質をもつ隔壁で仕切った二つの区間に異なる濃度の塩酸が入っている場合では、 $\text{H}^+$  と  $\text{Cl}^-$  両方が拡散するが、高い移動度をもつ  $\text{H}^+$  は、隔壁を挟んで電位差が生じる。この電位差はイオンの拡散速度の異なりにより生じたものなので、違う電解溶液の接合部にも現れる。このような電位差は液間電位と呼ばれ、電解溶液の接合は液体連絡と呼ばれている。ガラス電極法は、これを基本原理として生じた方法である。

ガラス電極法とは、ガラス電極と参照電極の 2 本の電極を用いており、この 2 つの電極の間に生じた電位差を得ることで溶液の pH 値を測定する方法である。ガラス薄膜の内・外

側に水素イオン濃度の異なる溶液が存在すると、水素イオンの薄い側の溶液の電位は、水素イオン濃度の濃い側の溶液の電位に比べて正になる。この電位差を直接測ることは難しいため、一方の溶液の水素イオンが変化したときの電位差の変化を測定する。電位差の変化を測定するためには基準となるものが必要である。そのためどのような溶液に対しても電位差が変わらない参照電極を用いている[78]。ガラス電極法の測定原理は式 2.17 と図 2.2 で表すことができる[79]。



(但し、ガラス電極の内部液は  $i$  で、試料溶液は  $x$  で表している。)

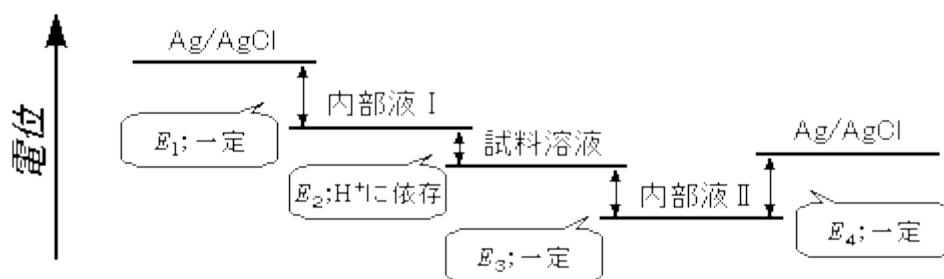


図 2.2 ガラス電極法の測定原理模式図

### 2.3.2 ガラス電極 pH メータ測定系

ガラス電極 pH メータ測定系は、主に検出部(ガラス電極と参照電極と温度補償電極)及び指示部(回路部分)、標準液 (pH 計の校正用) に分けられ、下記でそれぞれについて述べる。

#### 2.3.2.1 ガラス電極

図 2.3 に示すようにガラス電極はガラス管、内部電極、内部液などから構成されている。先端部分が pH に応答するガラス( $\text{SiO}_2$ )薄膜になっており、厚さは 0.2 mm ほどに作られている。ガラス薄膜に必要な条件として、水溶液の pH によく対応した電位を発生すること、酸やアルカリに侵されないこと、膜そのものの電気抵抗が大きすぎないこと、内部液と同じ液の中に電極を浸したときに内外の液の間で余りに大きな電位差(非対称電位差)を発生しないこと、衝撃や薬品に対する耐性をもつことなどがある。また、ガラス電極の特徴として、内部液と内部電極はガラスの内側と内部電極との電位差を一定に保つ働きをしている。さらに、内部液としては一定濃度の塩化カリウムを含んだ緩衝液(リン酸緩衝液)などが用いられ、内部電極として以前はカロメル電極が多く用いられていたが環境への影響から、最近では銀-塩化銀電極が多く利用されている[80]。

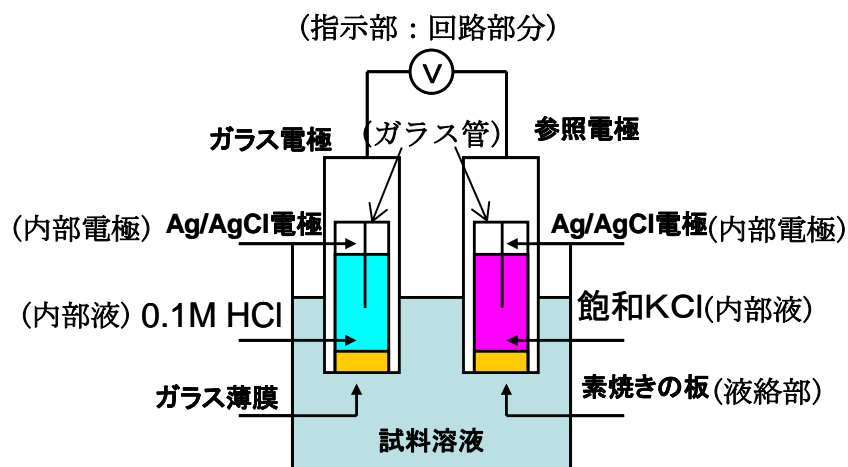


図 2.3 ガラス電極 pH 測定計基本構造

### 2.3.2.2 参照電極

参照電極は、ガラス薄膜の外側に生じた電位差を測定する際にガラス電極と組み合わせて用いられるもので、水溶液の pH と無関係に一定の電位を保つ特性として利用される電極である。図 2.3 に示すように、参照電極はガラス管、内部電極、内部液と液絡部で構成される。内部電極は銀-塩化銀電極が使われる。内部液はガラス電極と異なり、塩化カリウムの濃溶液である。

液絡部は pH 測定の精密さを左右する重要な部分である。構造としては直径数 10 マイクロメートルの穴が開いているピンホール型、スリ合わせ面をもつハカマをはいたスリーブ型、異種の物質を接合させたセラミック型あるいはファイバー型などがある。それぞれの特徴について、ピンホール型には内部液の流出の少ない利点があるスリーブ型は、洗浄が容易であるが、内部液の流出の多い欠点をもっている。セラミック型やファイバー型は内部液の流出は少ないが、被検液の吸着を起こしやすくなる。これらの長短所を補っており、今回の実験では比較電極として用いたのが 2 種を組み合わせたダブル・ジャンクション型である[25]。

### 2.3.2.3 温度補償電極

ガラス電極に発生する起電力は、水溶液の温度によって変化する。例えば、図 2.4(a)[81] に示すように、20 °Cでは 58.17 mV、25 °Cでは 59.15 mV、30 °Cでは 60.15 mV となるため、pH 測定では、温度を測定して 1 pH 間の傾きをその温度にあったものに調整して使用する必要がある。この操作は温度補償と呼ばれる。温度補償電極は温度による起電力の変化を補償するものである。ここで注意すべきところは、温度による pH 値の変化と温度補償とは全く無関係であるため、pH を測定する場合においてたとえ自動温度補償方式の pH 計を用いても、pH 値に対して、必ずそのときの液の温度を記録しないと、その測定結果が全く意味

のないものになってしまうことがある。図 2.4(b)[25]に示すようにガラス電極、参照電極、温度補償電極をひとつにまとめたものが複合電極である。

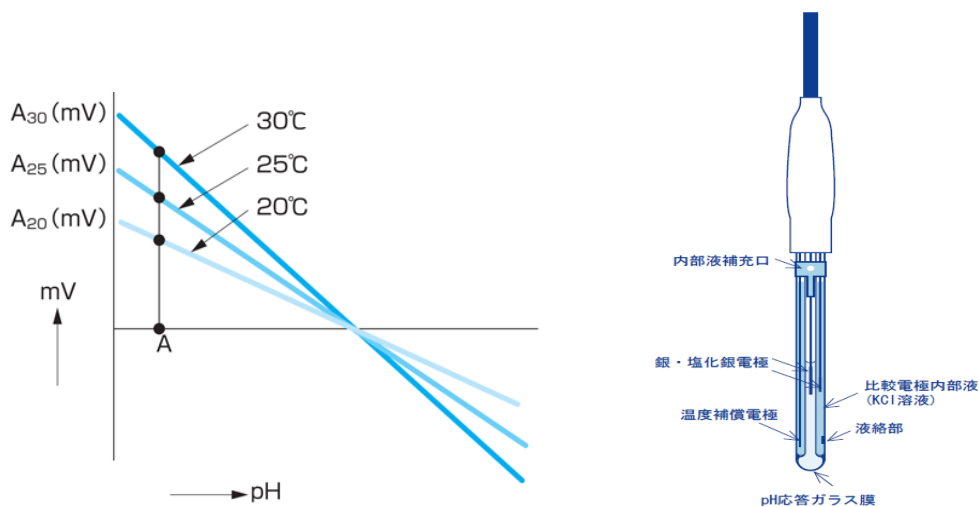


図 2.4 (a)温度補償電極原理図, (b)複合電極の構造

#### 2.3.2.4 指示部

ガラス電極と参照電極の組合せは、内部抵抗の高い電池と考えることができる。しかし、それをそのまま普通の電位差計につないでも、その電位差を正確に測定することはできないため、必ず高入力インピーダンスの増幅器が必要となる。このような増幅器に、さまざまな調整用抵抗やコンデンサなどを加えたものから、pH 計の指示部が構成されている。

#### 2.3.2.5 標準液

pH 測定を行なう場合には、事前に標準液による pH 計の校正を行なう必要がある。緩衝液が標準液として用いられている。表 2.1 には JIS(日本工業規格)に定められた 5 種の標準液とそれら標準液の各温度における pH を示す[82-84]。また、標準液の名称及び組成について表 2.2 に示す。本実験では pH 値 4、7、9 の 3 点校正を行ったため、フタル酸塩と中性リン酸塩とほう酸塩を使用した。校正の方法としては、まず図 2.5[85]に示すように上記の緩衝液を利用し、(左)ゼロ点校正によっては pH7 に合わせる。次に、pH4 または pH9 で直線の(右)スロープ(傾き)を決めるという手順で行う。ここでは、25 °Cでの理想値は 59.16 mV/pH である。



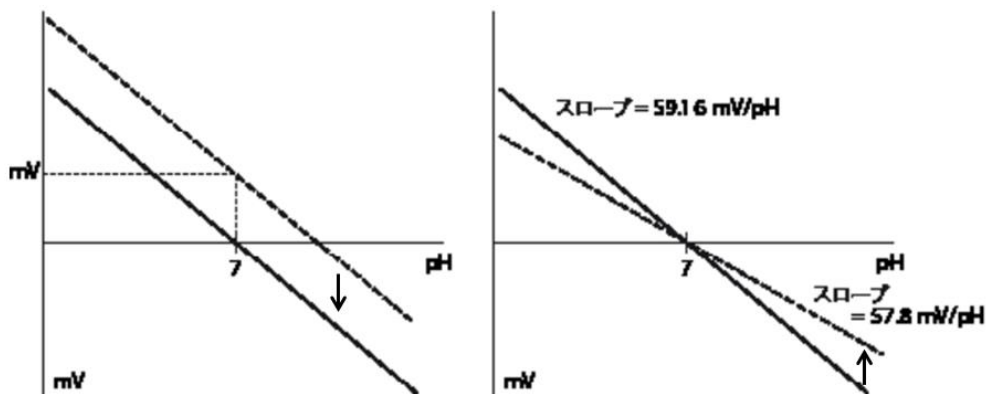


図 2.5 緩衝液校正

表 2.1 標準液の pH の温度依存性

温度 (°C)	標準液				
	シュウ酸塩	フタル酸塩	中性リン酸塩	ホウ酸塩	炭酸塩
0	1.67	4.01	6.98	9.46	10.32
10	1.67	4	6.92	9.33	10.18
20	1.68	4	6.88	9.22	-10.07
30	1.69	4.01	6.85	9.14	-9.97
40	1.7	4.03	6.84	9.07	---
50	1.71	4.06	6.83	9.01	---
60	1.73	4.1	6.84	8.96	---
70	1.74	4.12	6.85	8.93	---
80	1.77	4.16	6.86	8.89	---
90	1.8	4.2	6.88	8.85	
95	1.81	4.23	6.89	8.83	

表 2.2 標準液の組成

名 称	組 成
シュウ酸塩標準液	0.05mol/L 二シュウ酸三水素カリウム KH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O 水溶液
フタル酸塩標準液	0.05mol/L フタル酸水素カリウム C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOK)(COOH) 水溶液
中性リン酸塩標準液	0.025mol/L リン酸一カリウム KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> 0.025mol/L リン酸二ナトリウム Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 水溶液
ホウ酸塩標準液	0.01mol/L ホウ酸ナトリウム (ホウ砂) Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O 水溶液
炭酸塩標準液	0.025mol/L 炭酸水素ナトリウム NaHCO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> 0.025mol/L 炭酸ナトリウム Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 水溶液

#### 2.3.2.6 ガラス電極法の長所と短所

長所は測定範囲が広い、応答速度が速い、操作が簡単で連続測定が可能、再現性がよく、個人誤差がない、塩誤差、タンパク誤差などの各種誤差が少ないなどである。

また、短所としてガラス膜が壊れやすい、電極の内部抵抗が高い、高温動作が難しい、微細化が困難などである。

### 2.4 ISFET (Ion-Sensitive Field-Effect Transistor) について

#### 2.4.1 電気二重層

溶液中で固体/液体の界面において、電荷および電位は、固体、固定電荷層、と拡散電荷層の三つの部分で分布している。電気二重層のモデルは、ヘルムホルツ[86-87]やガイチャップマンや[88-89]など、さまざまな機構によってモデルが異なっている。本研究では、半導体と電解質水溶液の界面で論じるので、最も一般的な Si の ISFET に応じられるグレアム (DCGrahame) の特異吸着現象に基づいた電気二重層を用いて Gouy-Chapman-Stern モデルを考えている[90-91]。図 2.6[92]のイオン原理を示すように、正の表面電荷  $\sigma_0$  と表面電位が界面と液体に分布されこれと Bousse et.al による内容は一致する。この場合では、電解質溶液中で水和結合によりカチオン(陽イオン)が水分子に取り囲まれ、電極とカチオンとの相互作用の静電力により、電極に近づく限界の距離を取っている。一方、アニオン(陰イオン)は、電極と強い化学結合力を持つことで水和水を放出して電極界面の近傍まで近づくことがで

きる。これ現象は特異吸着現象である。特異吸着した陰イオンの電荷と陽イオンの電荷は、それぞれ内部ヘルムホルツ面(IHP)と外部ヘルムヘルツ面(OHP)を構成される。この二層構造が固体二重層である。

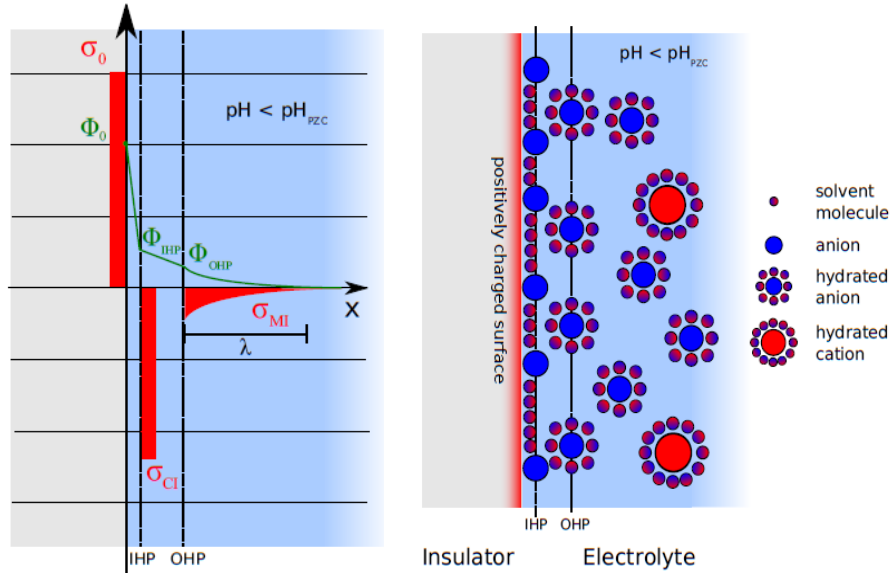


図 2.6 電気二重層モデル

一方、特異吸着イオンと異なり外部ヘルムヘルツ面の外側に拡散二重層と呼ばれ非特異吸着イオンである過剰の陽イオン或いは陰イオンが分布しており電極表面の余剰の電荷を報償することで、全体的に電気的中性条件を満足している。非特異吸着イオンにおいて Boltzmann 関係式および Poisson 方程式を用いて、拡散層の容量が計算することができる。例えば、電解質として NaCl を用いた場合の拡散層の容量は、

$$\sigma_{MI} = -(8kT\epsilon_r\epsilon_0IN_A)^{\frac{1}{2}} \sinh\left(\frac{q(\Phi_{OHP}-\phi_e)}{2kT}\right) \quad (2.18)$$

で与えられる。

(但し、 $\epsilon_0$ :真空中の誘電率、 $\epsilon_r$ :比誘電率、 $I$ :イオン強度、 $N_A$ :アボガドロ定数)

式 2.18 から、拡散層の容量は OHP と電解液の電位差およびイオン強度に強く依存していると分かった。そして、式 2.19 に示すように、拡散層の厚さは ( $\lambda_D$  デバイの長さ)、イオン強度  $I$  で導くことができる。

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0RT}{F^2I}} \approx \frac{0.304nm}{\sqrt{IM}} \quad (2.19)$$

イオン強度 ( $I > 100 \text{ mM}$ ) の高い場合は、 $\lambda_D$  デバイの長さが 1 nm に変化し、希釈用溶液

( $I < 1 \text{ mM}$ ) の場合、拡散層が 10nm まで伸びることができるのでその影響を考慮しなければならぬ。

特に、イオン強度が極端に変化する場合は、拡散層の影響が極めて重要になってくる。

また、式 2.20 のように電気二重層の IHP と OHP 容量は、平行板コンデンサに近似することができる。

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d} \quad (2.20)$$

(但し、 $C_H$ :固定二重層容量、 $C_D$ :拡散二重層容量である。)

また、グイ-チャップマン (Gouy-Chapman) の理論による拡散二重層の微分容量は式 2.21 に示す。

$$C_D = ze \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 n^0}{RT}} \cosh\left(\frac{ze\phi^0}{2kT}\right) \quad (2.21)$$

式 2.21 によると、イオン濃度  $n^0$  の増加につれ拡散二重層の容量  $C_D$  が高くなることで、つまり、イオン濃度が高い場合は、 $C_{dl} = C_H$  であり、逆の場合は、 $C_{dl} = C_D$  となる。

## 2.4.2 ISFET の構造と原理

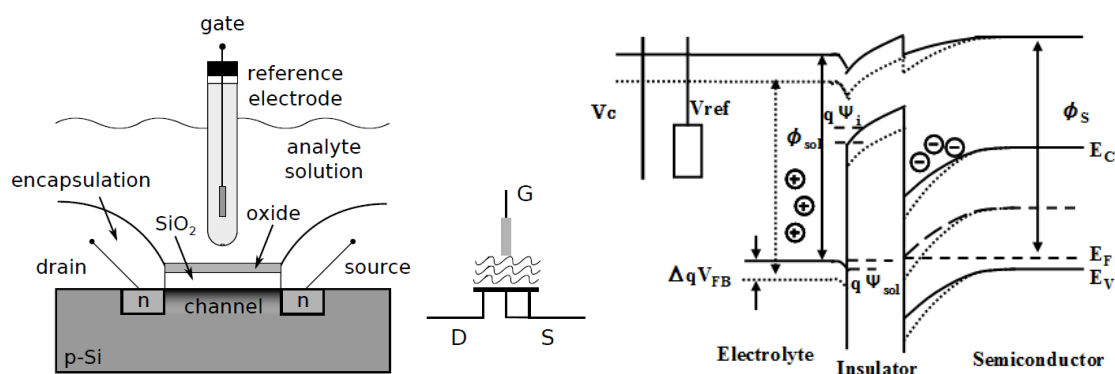


図 2.7 構造図 (左) と原理図 (右)

ISFET は、前項で述べた pH センサに使用されたガラス電極の代わりとして割れやすいガラス電極の問題を解決するとともに、その微細加工技術により極めて測定液が少なくても pH 測定が可能となっている。また、半導体技術は温度センサの集積化により 高温での測定や素早い温度計測を可能にしガラス電極より使い勝手が良い pH センサである。

図 2.7(左)[93]に示すように ISFET の基本構造は MOSFET(Metal Oxide Semiconductor FET) に似た構造である。異なる点としては、酸化膜をイオン感応膜に置き換えていること、ゲート金属が酸化膜表面上(イオン感応膜表面上)にないこと、溶液を介してゲートバイアスを印加していることなどの特徴が挙げられる。

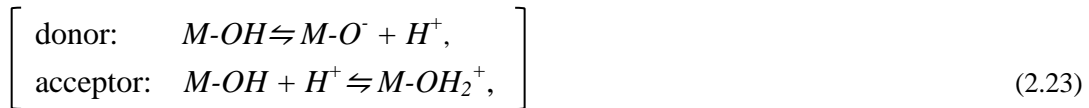
次に、一般的な Si-based ISFET モデルを説明する。

ISFET の動作原理は、Bergveld and Sibbald に説明され、ドレイン・ソース間の電流  $I_D$  は、式 2.22 で表される。

$$I_D = \mu C_{OX} \frac{W}{L} \left\{ \left[ V_{GS} - \left( E_{ref} - \Phi_0 + X^{sol} - \frac{\phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{OX} + Q_{SS}}{C_{OX}} - \frac{Q_B}{C_{OX}} + 2\phi_f \right) \right] V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2 \right\} \quad (2.22)$$

ここで、 $\mu$  は平均電流移動度、 $W$  と  $L$  はそれぞれゲート幅とゲート長、 $E_{ref}$  は参照電極電位、 $V_{DS}$  と  $V_{GS}$ 、それぞれドレイン・ソース間の電圧とゲート・ソース間の電圧、 $\phi_{Si}$  は Si(シリコン)の仕事関数、 $q$  は素電荷、 $C_{ox}$  はゲート酸化膜容量、 $Q_{ox}$   $Q_{ss}$   $Q_B$  は、それぞれ、酸化膜固定電荷、表面準位と界面準位電荷、空乏層電荷、 $\chi^{sol}$  は溶液表面双極子ポテンシャル、 $\phi_f$  はシリコンにおいて真性フェルミ準位に対するドープされたときの電位差である。

この場合において、表面電位  $\Phi_0$  と表面双極子ポテンシャルを除いて、以上のパラメータは、全て定数である。この表面双極子ポテンシャルは溶液の pH に無関係であるため、pH の変化によるドレイン・ソース間の電流変化は表面電位だけによるものであるといえる[94]。そこで、1974 年 Yates[95] は site-binding model を用いており、このイオン濃度による表面電位の変化を説明した。この site-binding model によると、電解液中に Insulator 表面にある金属および半導体の酸化物は、両性元素であり電解液中に  $H^+$  ( $OH^-$ ) 濃度によって insulator 表面機構の OH サイトからドナーとして陽子を放出することで、表面に負に帯電する。逆に、電解液中から陽子を結合することで表面に正に帯電するということである。この一連のやり取りは式 2.23 で示す[96]。



Insulator 表面においてどれくらいの電荷がチャージするかを求めると、総表面サイトの数  $N_s$  を決めなければならない。これは、材料によって異なる。例えば、 $N_s(\text{SiO}_2) \sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、 $N_s(\text{Al}_2\text{O}_3) \sim 8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [97] である。したがって、pH 値の変化によりこの表面電荷が変化することで、表面電位  $\psi_0$  を変化させることができることである。

従って、図 2.7 (右) に示すように、溶液中でイオン濃度が変化すると、 $\Delta V$  の電位差が Insulator 表面にかかる。これによりバンド図が点線部まで曲がることで、チャネル層に溜まる電子が変化する。図のようにできたチャネルが液中の電極で印加する  $V_w$  により制御でき、ドレイン・ソース間の電流をコントロールすることができる電位応答型センサとなっている。

この site-binding model を用いており、AlGaIn/GaN HFET ISFETs に対する pH の反応を説明することもできる。AlGaIn 表面組成中のガリウム (Ga) を用いて説明すると、溶液中の

pH によってこのガリウムの両性水酸基グループ (Ga-OH) が陽性で (Ga-OH<sup>+</sup>) ,中性である (Ga-OH)、また、陰性で (Ga-OH<sup>-</sup>) してなどの場合、つまり、図 2.8[98]に示すように  $\sigma_s$  表面電荷が変化することで 2DEG のシート電荷密度を変えられ結局、pH センサとしてのドレイン・ソース間の電流を変えることができるということである。

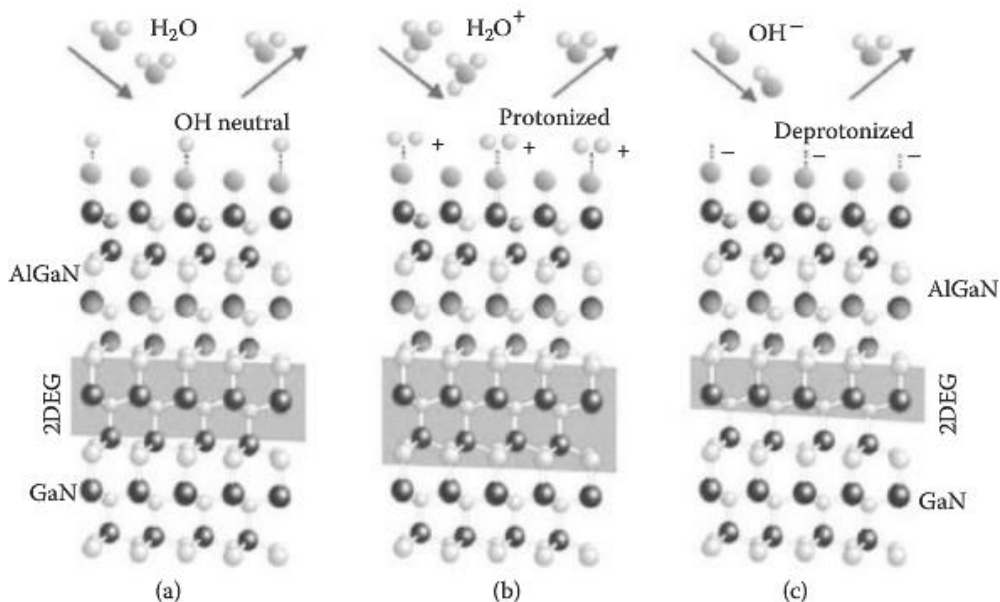


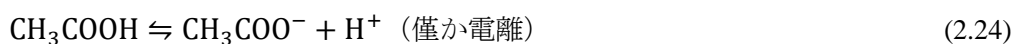
図 2.8 AlGaN/GaN ヘテロ構造表面において水酸基グループの状態:(a) 中性溶液、(b) 酸性溶液、(c)アルカリ性溶液と 2DEG キャリア密度への影響。

## 2.5 緩衝液について

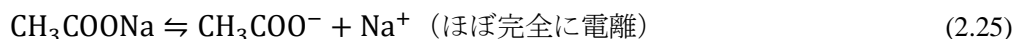
ISFET を正確に評価するため、つまり対極から溶液を介して印加される電圧に応じて、サンプルゲート部にかかる実効的な電圧  $V_w$  の値がわかるため、参照電極の引用は不可欠である。また、pH センサの測定には pH 値が既知であり、かつ周囲の環境に影響を受けにくい溶液を用いなければ、結果の解析が困難となる。そこで本実験では緩衝液 (buffer solution) を用いており、いくつかの溶液から最も測定に易しい溶液の選定を行った。緩衝液とは、外部から酸・塩基の混入、または他の反応による酸・塩基の発生などで溶液の濃度が変化しても pH 値が大きく変化しない溶液のことを言う。また、その pH 値の変化を妨げる作用を緩衝作用と呼ぶ。次に緩衝液の理論と緩衝液の選定について述べる。

### 2.5.1 緩衝液の理論

酢酸(CH<sub>3</sub>COOH)と酢酸ナトリウム(CH<sub>3</sub>COONa)を混合した水溶液を考える場合において酢酸は水中で解離し、弱酸であるから次の平衡式で表す。



一方、酢酸ナトリウムは塩であるから水中でほぼ 100%電離し、酢酸イオンとナトリウムイオンとなる。



また、平衡定数  $K_a$  は次のように表す。

$$K_a = [\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (2.26)$$

この式を変形すると次式が得られる。

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log K_a [\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (2.27)$$

酢酸の電離度は僅かなので平衡系中に存在する酢酸イオンの濃度は加えた酢酸ナトリウムの量にほぼ等しいことより、この溶液の pH は次のように近似することができる。

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log[\text{C}_{\text{CH}_3\text{COONa}}]/[\text{C}_{\text{CH}_3\text{COOH}}] \quad (2.28)$$

ここで、 $\text{C}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  等で示したものはそれぞれの分析濃度である。この近似式が成立するのは酢酸および酢酸ナトリウムの濃度に大きい違いのない場合に限られる。一般に緩衝作用が発揮されるためにはこの条件が要求されるため、上式は現実的な緩衝液については有効性が高いといえる。この関係式はヘンダーソン-ハッセルバルヒ式 (Henderson-Hasselbalch equation) と呼ばれる。また次の式より

$$-\log(\text{pH} - \text{p}K_a) = [A^{n-}]/[HA^{(n-1)-}] = x \quad (2.29)$$

$$[HA^{(n-1)-}] = [\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (2.30)$$

$$[A^{n-}] = [\text{CH}_3\text{COONa}] \quad (2.31)$$

緩衝液の pH は溶液の濃度に依存しないことが分かる。これは、緩衝液の濃度が多少変化しても、pH はほとんど変化しないということを示している。

実際にこの溶液の緩衝液を作る場合、次のイオン強度の式から求める方法が理解しやすい。

$$I = 0.5n(n-1)[HA^{(n-1)-}] + 0.5n(n+1)[A^{n-}] \quad (2.32)$$

酢酸および酢酸ナトリウムそれぞれのイオン強度は 0.1 M であるので  $I=0.1$  M となるとイオン強度を考慮した平衡定数  $pK_a$  は

$$pK_a = pK_a - (2n - 1) \left\{ \left( 0.5I^{\frac{1}{2}}/1 + 0.5I^{\frac{1}{2}} \right) - 0.1I \right\} \quad (2.33)$$

$$pK_a = 4.65$$

例えば、 $pH = 4.8$  の緩衝液を作る場合において  $pH - pK_a = 0.15$  となるため式(2.6)を利用すると  $CH_3COONa$  の濃度  $C$  が 0.58 となり、酢酸ナトリウム：酢酸=5.8：4.2 の割合で作製することで目標とする  $pH = 4.8$  の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液が作ることができる[99]。

## 2.5.2 緩衝液の選定

本節では緩衝液を使用する理由及び緩衝液選定について述べる。

以前の測定環境においてはビーカー内の純水に塩酸または水酸化ナトリウムを滴下し  $pH$  を人為的に変化させて測定を行っていた。測定を進めていくうちにこの方法には問題点が多数あることが確認された。1点目は、使用溶液が危険という点である。当初は市販の塩酸、水酸化ナトリウムを薄めずそのままに使用していたこともあり、間違えば大惨事という状況だった。2点目は  $pH$  値の不安定性が挙げられる。強酸、強塩基といった極端に偏った溶液を使用していたこともあるため中性付近の値を取ることが難しくとなり、仮に取れたとしてもその不安定性により、値がぶれて正確に  $pH$  値を記録出来なかった。

本研究のセンサは試作段階であるため、測定中の  $pH$  値を正確に知ることは最も重要なことである。従って、今回緩衝液の使用を決定しその溶液の選定を行った。

まず、選定の重要な点としては酸、中性、塩基の 3 点が大きめに取れることと今の段階であまり強固とはいえない試料実装にダメージを与えすぎないもの、この 2 点が挙げられる。表 2.3 に代表的な緩衝液の種類をまとめたものである。



表 2.3 緩衝液の種類

性質	溶液名(pH 値)
酸性	塩酸-塩化カリウム緩衝液(1.0~2.2) クエン酸-アンモニア緩衝液(1.8~6.5) フタル酸塩標準液(4.01)
中性	酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(3.4~5.9) 中性リン酸塩標準液(6.83)
塩基性	アンモニア-塩化アンモニウム緩衝液(8.3~10.8) 水酸化ナトリウム-塩化カリウム緩衝液(12.0~13.0) ホウ酸塩標準液(9.19)

以上の溶液から選定を行った。選定方法は3~6回測定を行い、pHのブレや試料実装へのダメージを観察し最も影響の少ない溶液を選んでいく形式をとった。緩衝液と銘打つものばかりをあらかじめ選択肢に入れたこともあり全ての溶液で非常に安定したpH値を得ることができた。しかし、塩酸-塩化カリウム緩衝液と水酸化ナトリウム-塩化カリウム緩衝液において、実装の際に使用した樹脂や膜との悪相性が発見された。本来なら実装方法を見直す必要があるのだがpH変化を観測するという第一目標を優先し、今回は相性が良い他の緩衝液を使用することにした。表2.3の緩衝液の中でフタル酸塩、中性リン酸塩、ほう酸塩の3つは標準液ということもあり非常に優れた安定性をもっている。既にpHセンサの標準液としても使用されていることも考慮し、これらの溶液を中心に測定を行うことを決定した。

## 2.6 白金電極

本研究のpHセンサはオープンゲートという構造上で溶液を介して電位をかける必要がある。そこで白金を作用電極として使用している。次に白金を選択した経緯を簡単に説明する。

作用電極の材料が、どのように溶液のポテンシャルに影響するかを確認するとともに、どの素材の電極を使うか検討した。個々の水素標準電位に対するポテンシャル(イオン化傾向値)の電極電位差を表2.4にまとめたものである [100]。

表 2.4 水素標準電位に対する各金属の電極電位差

	金属名	元素記号	標準単極電位
小←イオン化傾向→大	リチウム	Li	-3.04
	カリウム	K	-2.93
	カルシウム	Ca	-2.76
	ナトリウム	Na	-2.71
	マグネシウム	Mg	-1.55
	アルミニウム	Al	-1.662
	マンガン	Mn	-1.185
	亜鉛	Zn	-0.762
	クロム	Cr	-0.744
	鉄	Fe	-0.447
	カドミウム	Cd	-0.403
	コバルト	Co	-0.28
	ニッケル	Ni	-0.257
	すず	Sn	-0.138
	鉛	Pb	-0.1262
	(水素)	(H)	0
	銅	Cu	0.342
	水銀	Hg	0.851
	銀	Ag	0.8
	白金	Pt	1.118
金	Au	1.498	

表 2.4 に黄色部分で示したのは本実験で比較用の作用電極として使用した 4 種類の金属である。個々の水素標準電位に対するポテンシャル(イオン化傾向値)と今回使用した銅を基準にした電極電位差、また実測による平均電極電位差をまとめたものを表 2.5 に示す。

表 2.5 各電極の銅に対する電極電位差

金属	標準電極電位 (V)	銅に対する予想電極電位 (V)	銅に対する実測電極電位 (V)
Al	-1.676	-2.01	-1.186
H	0	-0.34	-
Cu	0.34	0	0
Ag	0.799	0.45	0.395
Pt	1.118	0.778	0.477

アルミ(Al)、銅(Au)、銀(Ag)、白金(Pt)の順にしきい値が大きくなっていくことがわかる。これはイオン化傾向が異なるため標準電極電位の差が現れるためだと考えられる。しかし予想していた電極電位とはどの材料も一致しなかった。これは Pt 以外の電極素材は貴金属

と異なり自然酸化膜ができやすいため不本意の酸化膜が表面にできてしまい、結果理想的な標準電極電位をとれなかったことと考えられる。

本実験では加工が容易な貴金属系の材料を中心に測定した。図 2.9 に示すようにその中でも白金電極は水銀電極に比べて水素過電圧が非常に小さいので負側の電気窓が狭いが、逆にその分は正側に+1.5(vs.NHE)近くまで分極領域が広がっている。それに白金電極は水素吸脱着による電流が流れる。以上の結果から自然酸化膜ができにくく、分極領域が他の金属よりも広く、扱っても電気二重層の充電による電流もわずかであることから図 2.10 に示す構造の電極とし以降の測定では作用電極に電気化学測定で用いる白金のディスク電極を使用した。

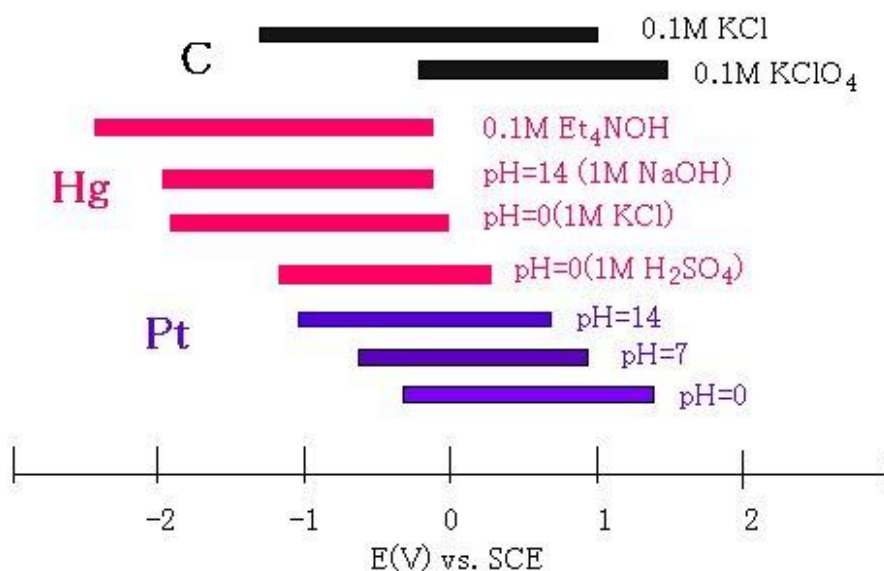


図 2.9 各材料の分極領域

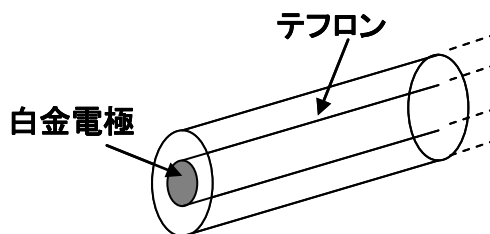


図 2.10 ディスク電極

## 2.7 AlGaIn/GaN ISFET を用いた pH センサの実装工程

先ほど作製したデバイスをワンチップにダイシングした後、テフロン基板に実装し pH センサを作製した。本節では実装基板、保護膜の特性と実装方法について詳しい解説を行う。

### 2.7.1 実装基板

測定を定量的に行うため、半導体チップを設置する基板を用いた。基板には電氣的に絶縁性、化学的耐性を持ち、高温にも強く、浸水性もないテフロン基板が最も pH センサの使用用途に適していると考え使用した。当初は利用した実装基板 (図 2.11) は 2 枚に分離したテフロン基板をシリコーン樹脂で接続して使用していた。この基板を使用した際、シリコーン樹脂が完全に塗布できず、測定溶液中に  $10^{-5}$  A 程度のリーク電流が生じていた。

この問題を解決するために、2 枚の基板を 1 枚にまとめた新型基板 (図 2.12) を設計した。この基板を使用することで測定溶液中へのリーク電流を  $10^{-8}$  A 程度に低減することが出来た。

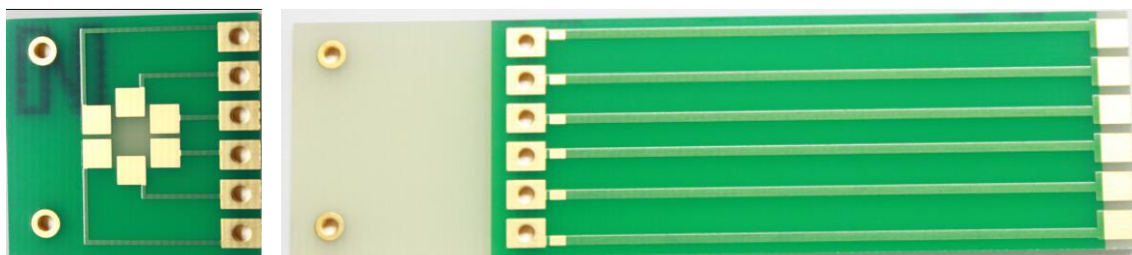


図 2.11 始めに利用した実装基板



図 2.12 新型基板

### 2.7.2 シリコーン樹脂

pH センサのオープンゲート以外の部分が溶液に接するとオーミック電極の破壊や実装基盤との繋ぎ目の腐食、測定溶液中へのリーク電流の増加の原因となる。そのため、電極保護膜が重要である。本研究では、密着性が良く、かつ流動しにくいシリコーン樹脂を使用した。この樹脂の物性について解説を行う。シリコーンの特性を表 2.6 にまとめた。

表 2.6 シリコーン特性表

	用途	シリコーン(成形材料)	
物理的性質	密度( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	1.80 から 1.94	
	融点( $^{\circ}\text{C}$ )	結晶性	—
		非晶性	-
	透明度	不透明	
成形特性	吸水率(%) 3mm、24h	0.2	
	成形温度範囲( $^{\circ}\text{C}$ )	圧縮、154~182	
	熱伝導率( $10^{-4}\text{cal}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) ( $\text{K}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) <sup>-1</sup>	7.0~9.0	
熱的性質	比熱( $\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ )	0.19~0.22	
	熱膨張率( $10^{-5}\text{K}^{-1}$ )	2.0~5.0	
	熱変形温度( $^{\circ}\text{C}$ )	>500	
	体積抵抗率( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) (23 $^{\circ}\text{C}$ 、50%RH 相対湿度)	$10^{15}$	
電氣的性質	絶縁強さ(短時間法) (3.18mm)/kV $\cdot\text{mm}^{-1}$	7.8 から 11.8	
	比誘電率( $\epsilon_{\gamma}$ )	60Hz	3.3 から 5.0
		MHz	3.2 から 4.3
	誘電正接 ( $\tan\delta$ )	60Hz	0.004 から 0.030
		MHz	0.002 から 0.020
化学的性質、耐薬品性	燃焼性、速度( $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ )	-	
	日光の影響	無し	
	弱酸の影響	無~わずか	
	強酸の影響	わずか	
	弱アルカリの影響	無~わずか	
	強アルカリの影響	わずか~著しい	
	有機溶剤の影響	ある種で侵される	

表 2.6 から、高い絶縁性と耐酸、耐アルカリ特性を持つことがわかる。pH センサにおいてシリコン樹脂は有用な保護膜といえる。しかし、保護膜の実装は手作業となるため、数  $\mu\text{m}$  単位での実装が出来ない。そのため、微細化を目指す際は新たな保護膜の選定が必要となる。現段階では微細化を目的としていないため、この樹脂が最も適していると考え使用した。

### 2.7.3 実装方法

テフロン基板の電極に銅線をハンダで接続する。このとき、銅線とハンダがしっかり接続されているかを確認する。また、隣り合ったハンダ同士が接続しないように注意して作業を行う必要がある。テスタを用いて電気抵抗を測定した後、シリコン樹脂を用いて半導体チップを基板に接続する。このとき、シリコン樹脂が半導体チップ表面に付着しないように作業を行う。接着後はホットプレートで  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、1 時間加熱し樹脂を固める。半導体チップがしっかり固定出来ていることを確認した後、銅線を半導体チップのオーミック電極（ソース、ドレイン）に銀ペーストを用いて接着させる。接着後は先ほどと同じくホットプレートで  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、1 時間加熱し樹脂を固める。その後、電極を保護するためにシリコン樹脂を全体に塗布し、ホットプレートで  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、2 時間加熱し樹脂内部を硬化させた後、乾燥炉で  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、2 時間加熱し樹脂表面を硬化させる。オープンゲート部分の断面図を図 2.13 に示す。

今回の実装ではテフロン基板全体をシリコン樹脂で覆っている。新型基板に変更した後も測定溶液中へのリーク電流が発生していた。また、高温での測定 ( $60\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  付近) ではリーク電流が  $10^{-5}\text{ A}$  程度にまで増加していた。その原因として考えられるのはテフロン基板表面のピンホールである。テフロン基板に金で配線を行い、その上から絶縁膜を塗布して基板を作製しているため、金配線のエッジ端でピンホールが出来やすい。このピンホールを埋めるために図 2.14 のように全体にシリコンを塗布した[101]。

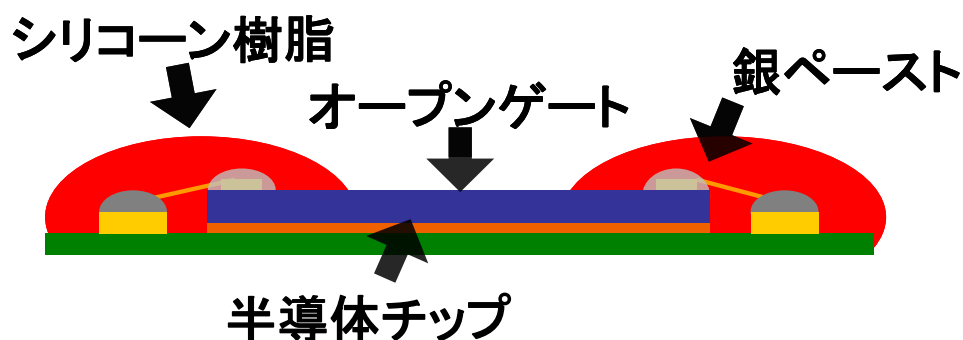


図 2.13 オープンゲート部断面図



図 2.14 実装後の pH センサ

## 2.8 測定方法

溶液に浸した pH センサに半導体パラメータアナライザ(Agilent 社製 4155C)を接続する。ゲート電圧は溶液に浸した白金電極から印加する。AlGa<sub>N</sub> 表面に印可する電圧を作用電極の電圧ではなく、参照電極（銀-塩化銀電極 Ag/AgCl）から読み取った電圧として以下に記載する。測定回路構成を図 2.15 に示す。

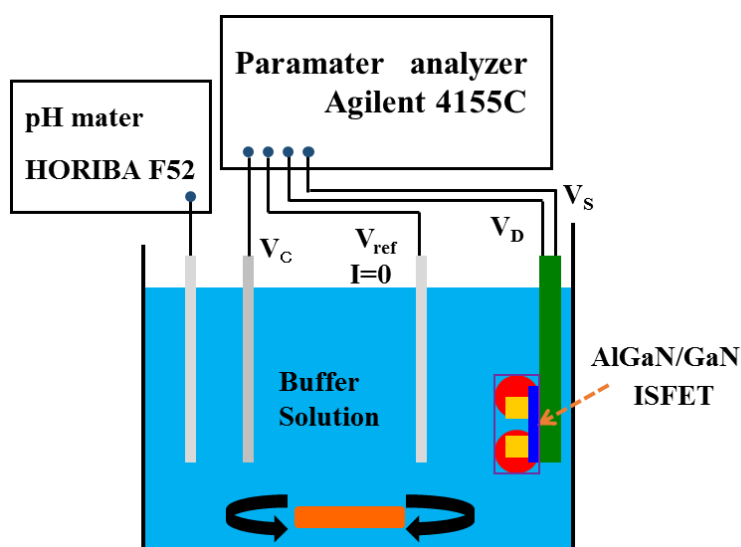


図 2.15 測定回路構成 AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET

今回はフタル酸塩、中性リン酸塩、ほう酸塩の 3 つの標準液を使用し、水素イオン濃度を観測しながら測定した。pH 値の測定には pH メータ (HORIBA 社製 F52)を用いた。また pH メータは使用前に標準液を用いて 3 点校正を行った。測定は遮光及び室温(23 °C)で行い、同時に測定中の溶液中全体の濃度状態を一定に保つため攪拌を行った。

## 2.8.1 AlGaN/GaN ヘテロ構造を用いた pH センサの基本特性の評価

本節では、AlGaN/GaN ISFET の電気特性の評価および感度導出について説明を行う。測定緩衝液については、フタル酸塩(4.01)、中性リン酸塩(6.85)、ほう酸塩(8.92)をそれぞれ pH = 4、pH = 7、pH = 9 として使用し、感度導出は、pH 値は多少変化するので、その時の実際の pH 値に従って行う。以後の章については、感度の導出方法などは全て本節の内容に従う。

### 2.8.1.1 電流-電圧特性と伝達特性

常温 23°C で sapphire 基板上的 AlGaN/GaN ISFET 電流電圧特性を図 2.16 に示す。

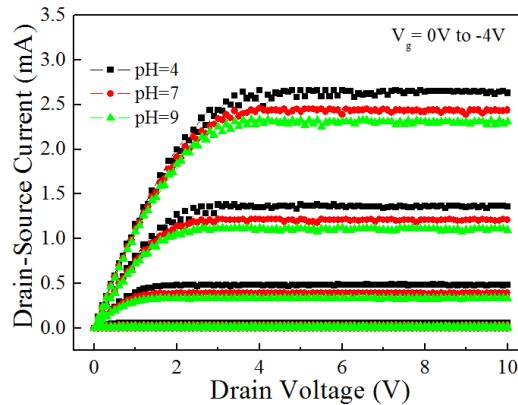


図 2.16 pH センサの電流電圧特性 (常温)

水素イオン濃度が増加するにつれて、ドレイン電流が増加していることがわかる。これは前節で述べた ISFET の原理で説明したように半導体表面の水素イオン濃度が増加することによって、半導体側のチャンネル電子密度が増加したためだと考えられる。

次に常温 23 °C での伝達特性を評価するために伝達特性の対数軸グラフを図 2.17 に示す。ゲート電圧を -4 V ~ -1 V まで -0.05 V ステップで印加した。ドレイン電圧は 0.1 V 一定である。ここでのゲート電圧は参照電極 (銀-塩化銀電極) が読み取ったものを使用している。

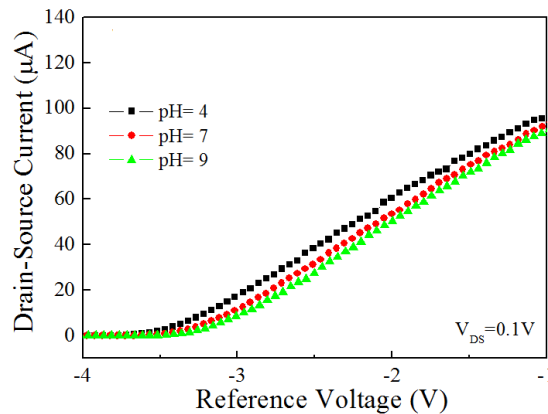


図 2.17 pH センサの伝達特性 (常温 23 °C)



水素イオン濃度が増加することによって、しきい値電圧が負方向にシフトしていることがわかる。こちらも前節で説明したようにチャネル電子濃度が増加したためだと考えられる。このしきい値電圧の幅が 1 pH 辺り、48.2 [mV/pH]であるとき、最高感度を示す。

### 2.8.1.2 感度の導出

感度の導出については、図 2.17 の伝達特性から任意の電流値（本節では 1~40  $\mu\text{A}/\text{mm}$ ）の場合の電圧をフタル酸塩、中性リン酸塩、ほう酸塩の 3 つの緩衝液で取り出すことで行い、それに、得られた電位と対応したそれぞれの pH 値でプロットし電圧-pH 値のグラフ（図 2.18）を作る。そして、そのグラフの傾きを導出すれば感度 [mV/pH]の値が求まる。

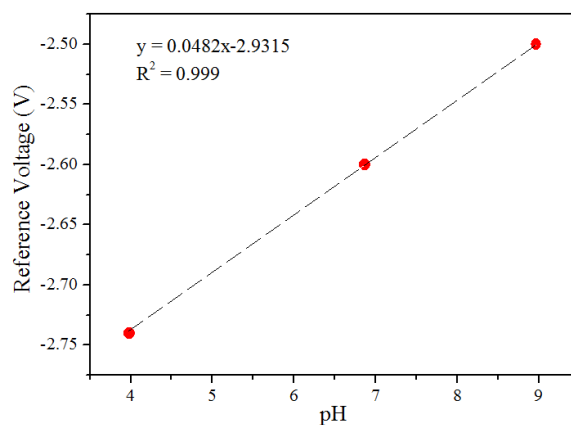


図 3.16 電圧-pH 値のグラフ

本章では pH に関連する電気化学についての定義や原理をはじめ、ISFET の動作原理、測定系の構築、AlGaIn/GaN ISFET を用いた pH センサの試作や感度の導出などについて述べた。本章の内容を踏まえて、次の第 3 章から第 5 章まで実験の詳細について記述する。

### 第3章 O<sub>2</sub>プラズマ処理による AlGaN/GaN ISFET を用いた pH センサの試作と評価

第2章に述べたように、AlGaN/GaN ISFETs は pH に対するセンシングメカニズムが、site-binding model を用いて説明されることが多い。AlGaN/GaN ISFETs pH センサにおいては、センシング領域に存在する自然酸化膜の状態と種類が AlGaN/GaN ISFETs pH センサの性能に大きく関わっている。しかし、AlGaN/GaN HFET を用いた ISFETs pH センサは、自然酸化膜による高い表面準位が存在するため、ノイズによる解像度の低下、または、フェルミ準位ピニングによる低感度などの問題があるため、質の高い酸化膜が必要となってくる。また、AlGaN/GaN ISFET pH センサの作製において、複数のフォトリソグラフィや金属堆積などの工程を必須であるため、AlGaN 表面に有機汚染物質や金属微粒子などが残される可能性が高い。AlGaN/GaN ISFETs の性能を向上するため、上記の汚染物を削除しなければならない。以上の問題を改善し、低コスト、効率の高い、表面処理方法が重要となってくるので、本章では、O<sub>2</sub>プラズマ処理による AlGaN/GaN ISFET を用いた pH センサの試作と評価をする。そこに、AlGaN/GaN ISFET pH センサ表面状態を詳しく調べるため、AFM の測定による粗さの評価、親水角度計 (DMe-201) の測定による親水性の確認、XPS システム (ULVAL-PHI 5000) を用いて表面組成の評価をそれぞれ行う。

#### 3.1 O<sub>2</sub>プラズマ処理による AlGaN/GaN ISFET の試作

##### 3.1.1 試作マスク

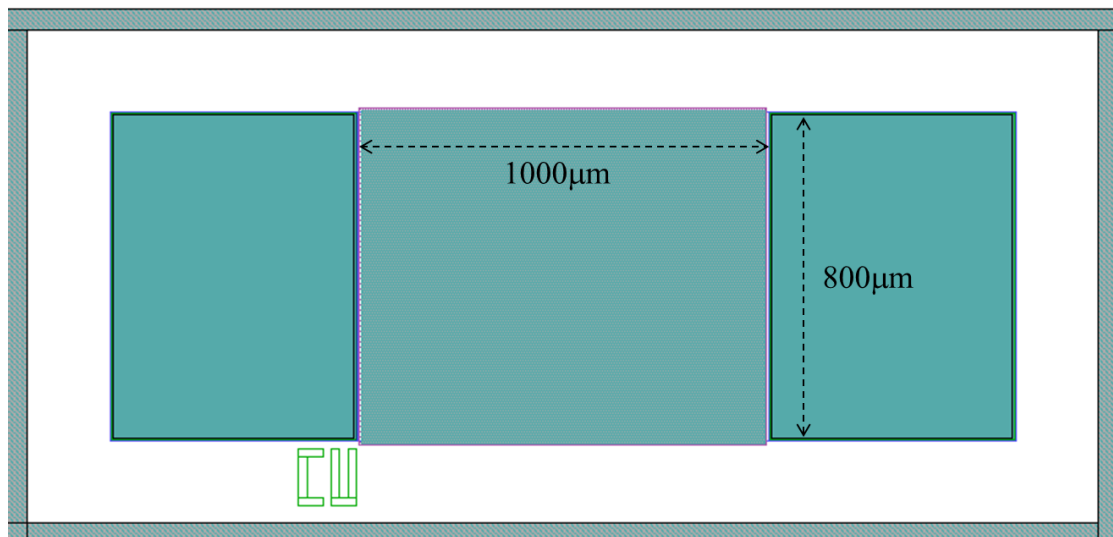


図 3.1 AlGaN/GaN ISFET を用いた pH センサ用マスク

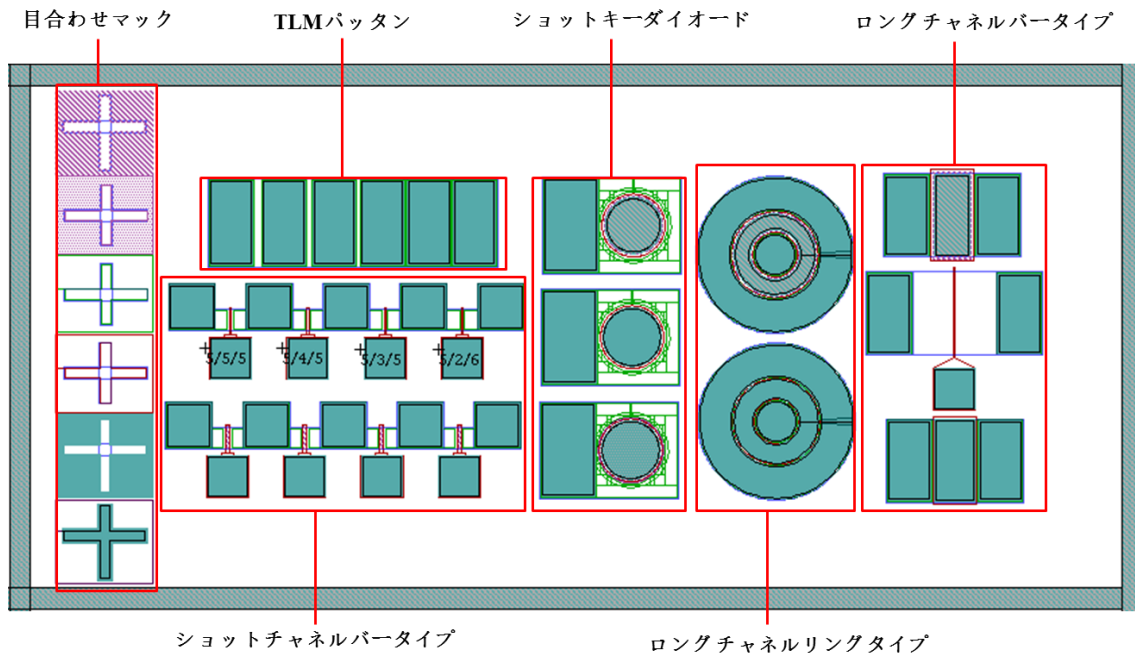


図 3.2 モニタリング用 HFET マスク

図 3.1 と図 3.2 に示すように、本研究において主にセンサ用マスク及びモニタリング用マスクを用いておりデバイスを作製した。モニタリング用マスクは、主に TLM パターン、ショットキーダイオードパターン、ロングチャネルパターン、ショットチャネルパターンとロングチャネルパターンが含まれている。それぞれ、主にコンタクト抵抗の導出、 $I$ - $V$  及び  $C$ - $V$  特性の評価や電子濃度及び移動度の導出、さらに膜厚の計算などに利用されている。

### 3.1.2 $O_2$ プラズマ処理による AlGaIn/GaN ISFET の構造と作製条件

この研究で使用したデバイス構造を図 3.3 に示す。半絶縁 SIC(4H)基盤の上に、MOCVD(Metal-organic chemical vapor deposition)によりバッファ層を成長し、その後  $2\ \mu\text{m}$  の u-GaN と  $25.2\ \text{nm}$  の Al 組成 23% の u-AlGaIn を成長したものをを用いた。AlGaIn/GaN ISFET pH センサの製作には、標準的なフォトリソグラフィ及びリフトオフ技術が適用した[102]。プロセスフローとしては図 3.3 に示すように最初に、デバイスをクリーニングした後に ICP(Inductively Coupled Reactive Plasma)システムを用いて  $\text{SiCl}_4$  ガスで深さ約  $100\ \text{nm}$  エッチングをしてアイソレーションを行った。次にオーミック電極の形成には、Ti/Al/Ti/Au( $50/200/40/40\ \text{nm}$ )をスパッタ法で堆積した後に、窒素雰囲気中で  $850\ ^\circ\text{C}$ 、1 分のアニールを行った。その後、実装については前章で述べたように分離した ISFET pH センサをテフロン基板に貼り付けした後に、センシングエリア以外にすべての部分を溶液との接触を防ぐため、シリコン樹脂を用いて被覆した。 $O_2$  プラズマ処理による AlGaIn/GaN ISFET を用いた pH センサを評価するには、 $O_2$  プラズマアッシング装置 (pB-600) を

用いて処理時間を1分から30分でO<sub>2</sub>プラズマ処理した。処理条件については、真空引きは10 pa以下、流量は200 sccmで、チャンバーの圧力が80 paにRFパワーが100 W (13.56 MHz) に設定した。特性を比較するため、未処理のサンプルも作製した。センシングエリアの長さとは幅はそれぞれ、約600 μmと800 μmである。すべての測定は遮光と室温(約23 °C)の条件で行った。

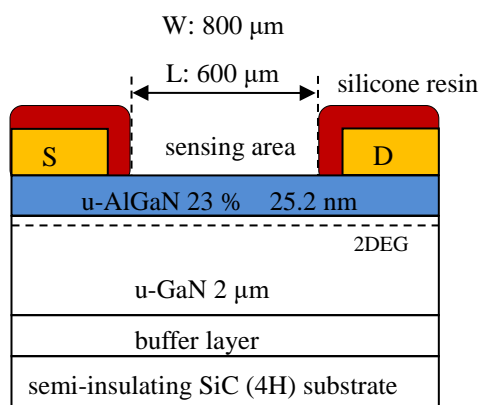


図 3.3 AlGaIn/GaN ISFET 断面図

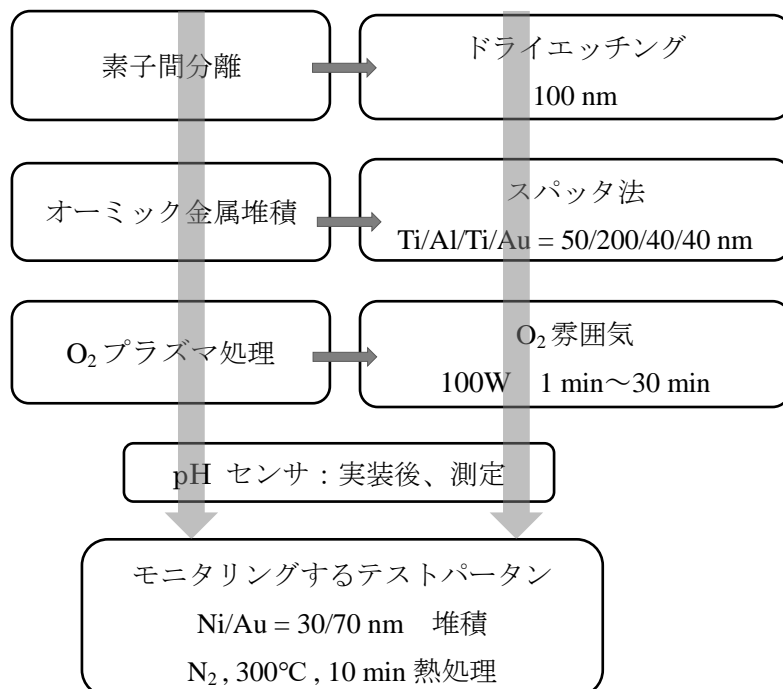


図 3.4 O<sub>2</sub>プラズマ処理による AlGaIn/GaN ISFET の主なプロセスフロー

## 3.2 測定結果

### 3.2.1 O<sub>2</sub>プラズマ処理による AlGaN/GaN ISFET の電气的特性

図 3.5 と図 3.6 に代表的な(a)未処理、(b)2 min、(c)30 min で O<sub>2</sub>プラズマ処理を行った AlGaN/GaN ISFET の電流-電圧特性、伝達特性を示す。図 3.5 に示すように処理時間に関わらず、ISFET pH センサのどれでも pH 値の増加に伴ってドレイン電流値が減少し、良好な飽和特性とピンチオフ特性を確認した。O<sub>2</sub>プラズマ処理 2 min の場合は、ISFET pH センサのドレイン電流が増加することから、酸化膜を生成することより AlGaN 表面トラップに捕獲された電子が低減したことで、高い表面準位の改善によるものだと考えられる。また、O<sub>2</sub>プラズマ処理による表面に存在する炭素(C)、有機などの削減による表面状態を改善したことより電流密度が増加した可能性もあると考えられる。

一方、O<sub>2</sub>プラズマ処理 30 min の場合は、ISFET pH センサのドレイン電流が減少することから、酸化膜がさらに増加することより、AlGaN 層が薄くなることで、2DEG 密度が減少したと考えられる。

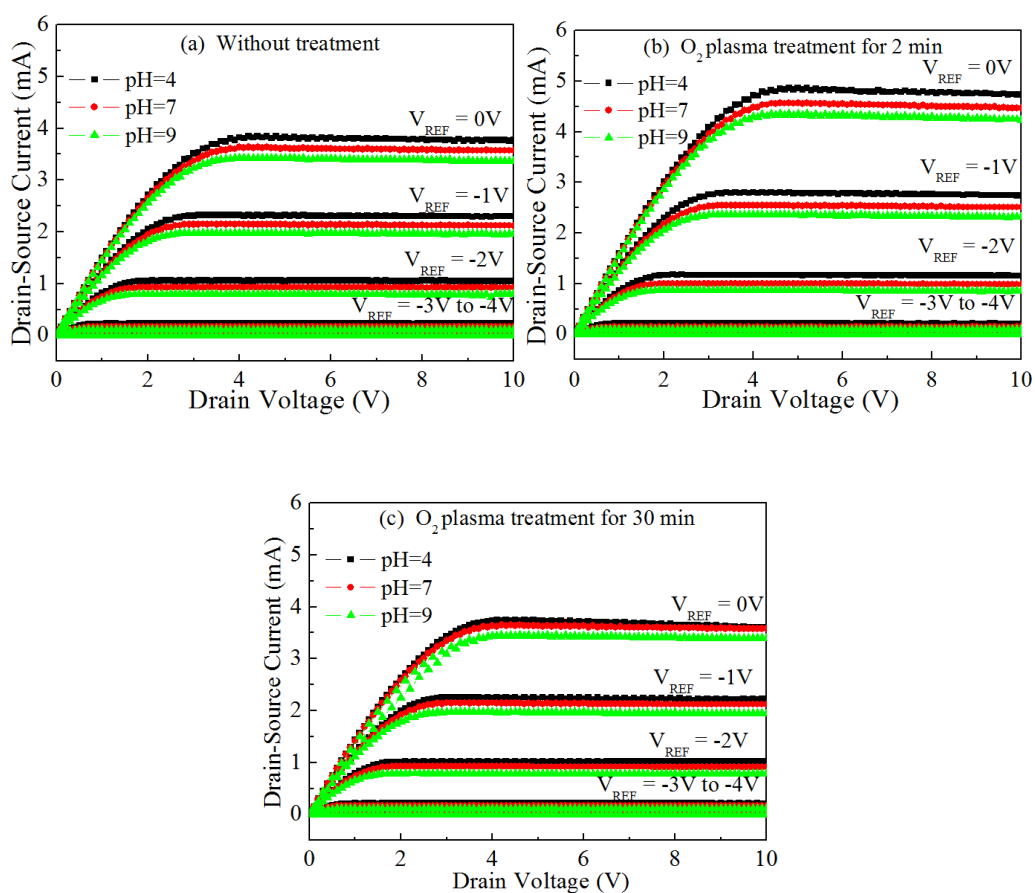


図 3.5 ISFETs の電流-電圧特性の O<sub>2</sub>プラズマ処理時間依存性

図 3.6 の伝達特性を示すように、 $O_2$  プラズマ処理時間が増加するにつれて、pH(4、7、9) に対応する閾値のいずれも正のシフトしたことから、酸化膜生成により AlGaIn 層が薄くなると伴う現象である。図 3.7 に  $O_2$  プラズマ処理を 2 min で行った一つの ISFET pH センサのゲートリーク電流状況を示す。(ゲートリーク特性において未処理と処理 30 min の場合は処理 2 min の場合とほぼ同じ特性なのでここで省略する)。溶液中の測定において ISFET pH センサと溶液の電気化学反応をゲートリーク電流の測定による監視ができるため、白金電極を用いてゲートリーク電流を測定した。もし、このゲートリーク電流と伴う電気化学反応が非常に強烈であれば、ISFET pH センサの測定に大きな影響を及ぼす可能性がある。しかし、図 3.7 に示すように、このゲートリーク電流が非常に小さく数 nA なので、この場合においてゲートリーク電流と伴う電気化学反応が ISFET pH センサの測定にほぼ影響しないと言える。

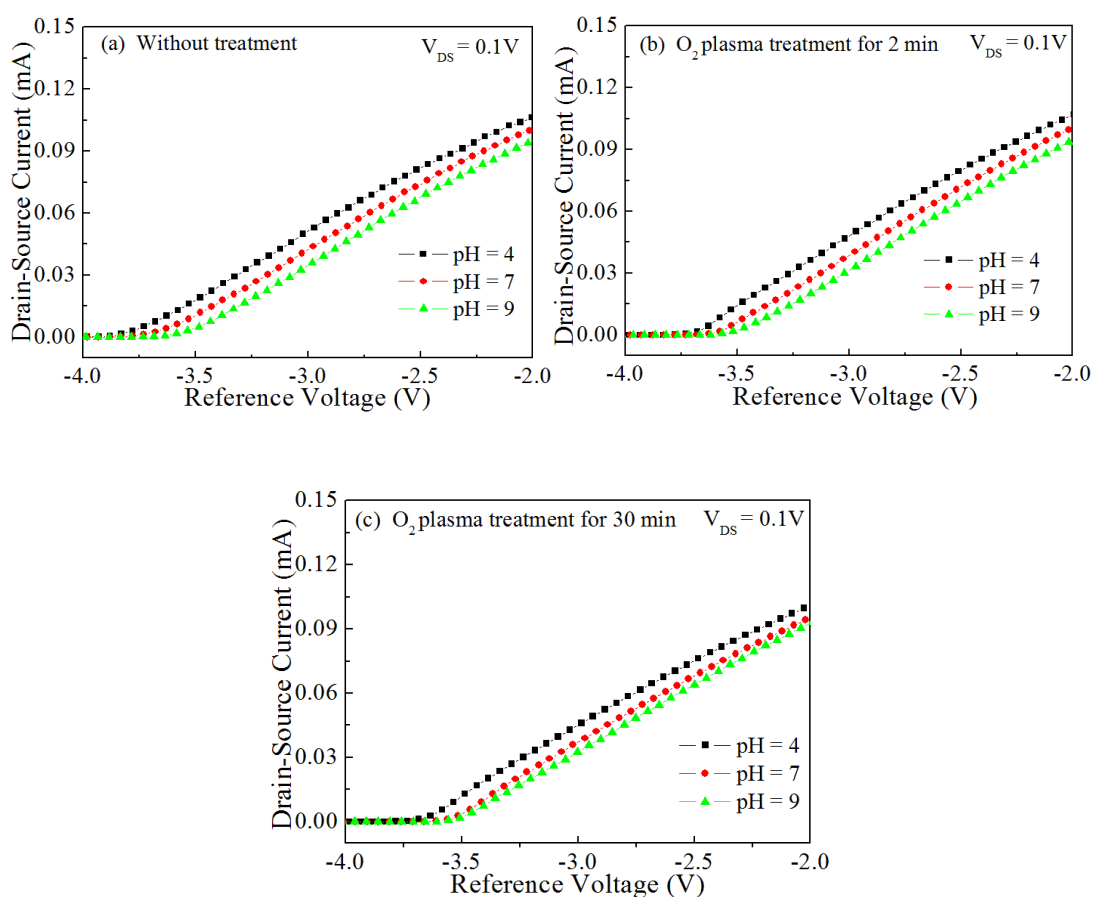


図 3.6 ISFET pH センサの伝達特性の  $O_2$  プラズマ処理時間依存性

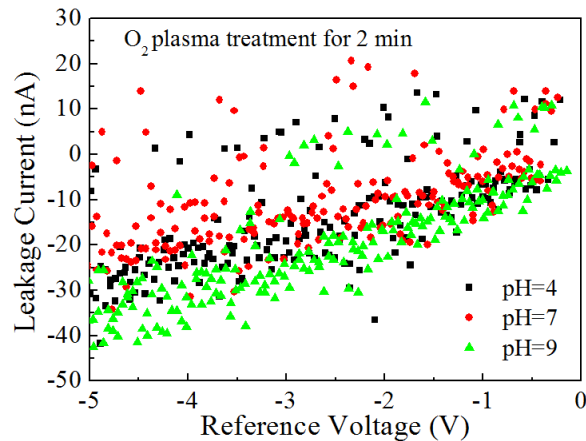


図 3.7 2min で O<sub>2</sub> プラズマ処理した ISFET pH センサのゲートリーク電流特性

### 3.2.2 AlGaIn/GaN ISFET 感度の O<sub>2</sub> プラズマ処理時間依存性

異なる O<sub>2</sub> プラズマ処理時間における基準電圧対 pH 値を図 3.8 に示す。感度の導出はドレインとソース電圧及び電流はそれぞれ 0.1 V と 40 μA で行った。図 3.9 には、O<sub>2</sub> プラズマ処理時間 (0(未処理)、1、2、3、10、30 min) を行ったそれぞれ 4 つの ISFET pH センサを用いて、平均値を導出した平均感度を示す。図 3.9 に示したように短時間で O<sub>2</sub> プラズマ処理した ISFET pH センサの感度は増加する傾向が見られた。その中で処理時間が 2 min の場合に最高感度の 55.7 mV/pH を図 3.8 に示す。それは、未処理の ISFET pH センサの最高感度、48.2 mV/pH より 16 % を増加し、ネルンストの論理値の 58.7 mV/pH に近い値となった。しかし、O<sub>2</sub> プラズマ処理時間の増加に伴って長時間処理の場合では、感度が減少する傾向が見られた。その中で処理時間が 30 min の場合、最高感度が 41.1 mV/pH となり、最も低い感度を示した。以上の現象を分析するため、これから AFM による粗さの評価、親水角度計による親水性の確認、XPS による表面組成の評価をそれぞれ行って AlGaIn/GaN ISFET pH センサ表面状態を詳しく調べた。但し、以上の三つの評価方法においては、O<sub>2</sub> プラズマ処理時間は代表的に 0 min (未処理)、2 min、30 min の場合の調査を実施した。

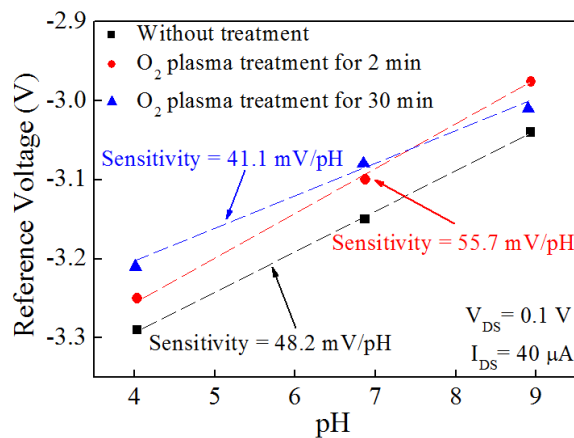


図 3.8 基準電圧対 pH 値の O<sub>2</sub> プラズマ処理時間依存性



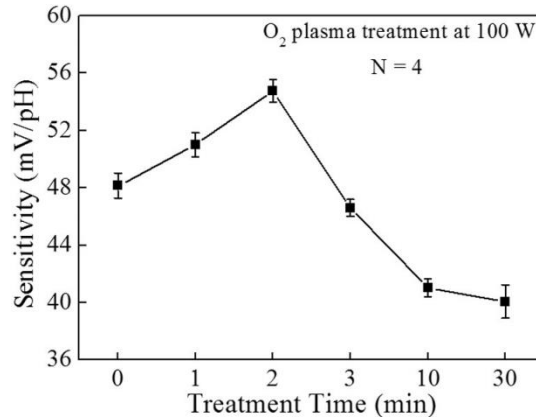


図 3.9 ISFETs 感度の平均値の  $O_2$  プラズマ処理時間依存性

### 3.2.3 $O_2$ プラズマ処理による AlGaIn/GaN ISFET の表面評価

図 3.10 の AFM 写真によると、未処理サンプルの表面に細い針のような形で自然的な突起が沢山に見られた。しかし、 $O_2$  プラズマ処理(2 min と 30 min)を行ったことで、その自然的な突起がほぼ消えたことを見られ、特に  $O_2$  プラズマ処理を 2 min で行った場合、スムーズできれいな表面状態が得られた。以上の現象から  $O_2$  プラズマ処理により、AlGaIn 表面に質の良い酸化膜を生成したと考えられる。この酸化膜の生成を確認するため、 $O_2$  プラズマ処理時間をそれぞれ 0 min(未処理)、2 min、30 min とした Ni/Au (70/30 nm)金属ゲート構造を有する AlGaIn/GaN HFET を製作した。図 3.11 左 (a)に示したショットキーダイオードパターンで図 3.11 右 (b)の C-V特性曲線の変化を利用して生成した酸化膜の厚さを計算することができる。従って  $O_2$  プラズマ処理時間を 2 min と 30 min の場合の生成した酸化膜の厚さがそれぞれ、約 0.65 nm と 1.09 nm を確認した。

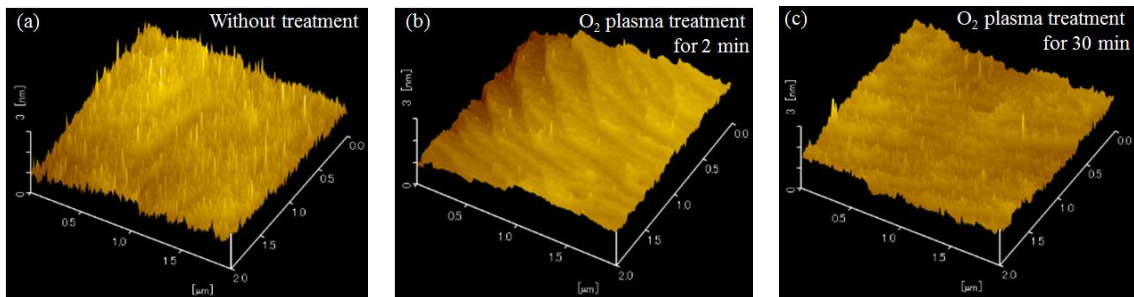


図3.10 異なる $O_2$ プラズマ処理時間におけるAFMによるISFETs表面の写真



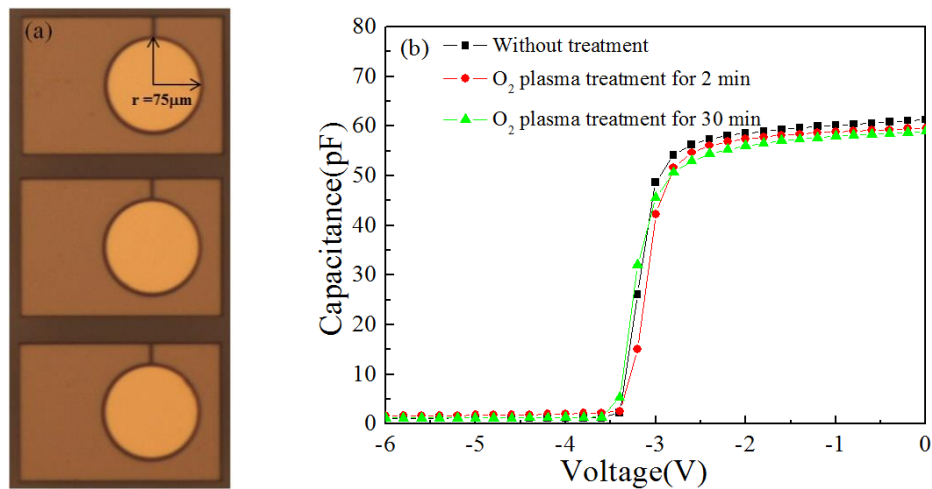


図 3.11 (a) ショットキーダイオードパターン, (b) 異なる O<sub>2</sub> プラズマ処理時間における CV 特性.

図 3.12 に親水角度計による ISFET pH センサ表面と水との親水角度を示す。O<sub>2</sub> プラズマ処理時間を 0 min (未処理)、2 min、30 min としたそれぞれの親水角度は、20.5°、5.1°、5.9° である。この結果によると O<sub>2</sub> プラズマ処理したサンプルの親水角度は未処理のサンプルより、非常に小さい値を示した。この原因としては、図 3.11 の AFM 写真に示した O<sub>2</sub> プラズマ処理により沢山の細い針のような突起を存在した粗い表面からスムーズできれいな表面状態に変わったことで親水角度が減少したことだと考えられる。また、2 min と 30 min で O<sub>2</sub> プラズマ処理したサンプルの親水角度はほぼ 5°-7° で大きな違いが見られなかった。以上の結果と質の良い金属酸化膜の生成により親水角度が減少することに従って、O<sub>2</sub> プラズマ処理は、金属酸化膜の生成に有効であると伴って優れた親水性も得られる方法だと言える。

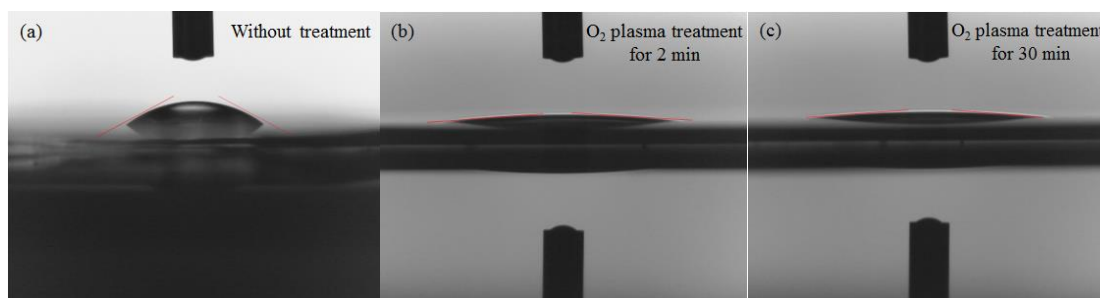


図3.12 異なるO<sub>2</sub>プラズマ処理時間におけるISFET pH センサ表面と水との親水角度

図 3.13、3.14、3.15、3.16 はそれぞれ N1s、Al2p、Ga3d、O1s スペクトルを示す。Al2p ピークは Al-O 結合と Al-N 結合 のピークにデコンボリューションされ、Ga3d ピークは Ga-O

結合と Ga-N 結合のピークにデコンボリューションされた[103]。また、O1s ピークは Al-O 結合と Ga-O 結合のピークにデコンボリューションされた。以上のコンボリューションされたピーク面積率のまとめたものを表 3.1 に示す。表 3.1 に示すように未処理のサンプルと比較すると 2 min で O<sub>2</sub> プラズマ処理を行ったサンプルの場合、O 1s/N 1s, Ga 3d(O)/Ga 3d(N) and Al 2p(O)/Al 2p(N) の比率が増加したことを見られた。それに(O 1s)Al-O/(O 1s)Ga-O の比例が明らかに増加したことも見られた。この以上の結果によると短時間で O<sub>2</sub> プラズマ処理を行ったことで金属酸化膜を生成し、それに、AlGaN 表面において酸化アルミニウムの量が酸化ガリウムの量より支配的に多いことは、AlGaN/GaN ISFET pH センサの感度が増加した原因だと考えられる。また、O<sub>2</sub> プラズマ処理を 30 min で行った場合、O1s/N1s と Ga3d (O)/Ga 3d (N)の比率を増加することより、O<sub>2</sub> プラズマ処理時間の増加に伴う酸化ガリウムが増加したと見られた。しかし、この場合は(O 1s)Al-O/(O 1s)Ga-O が急激に減少した。この現象から、AlGaN 表面において酸化ガリウムの量が酸化アルミニウムの量より支配的に多いことは、AlGaN/GaN ISFET pH センサの感度が減少した原因と考えられる。

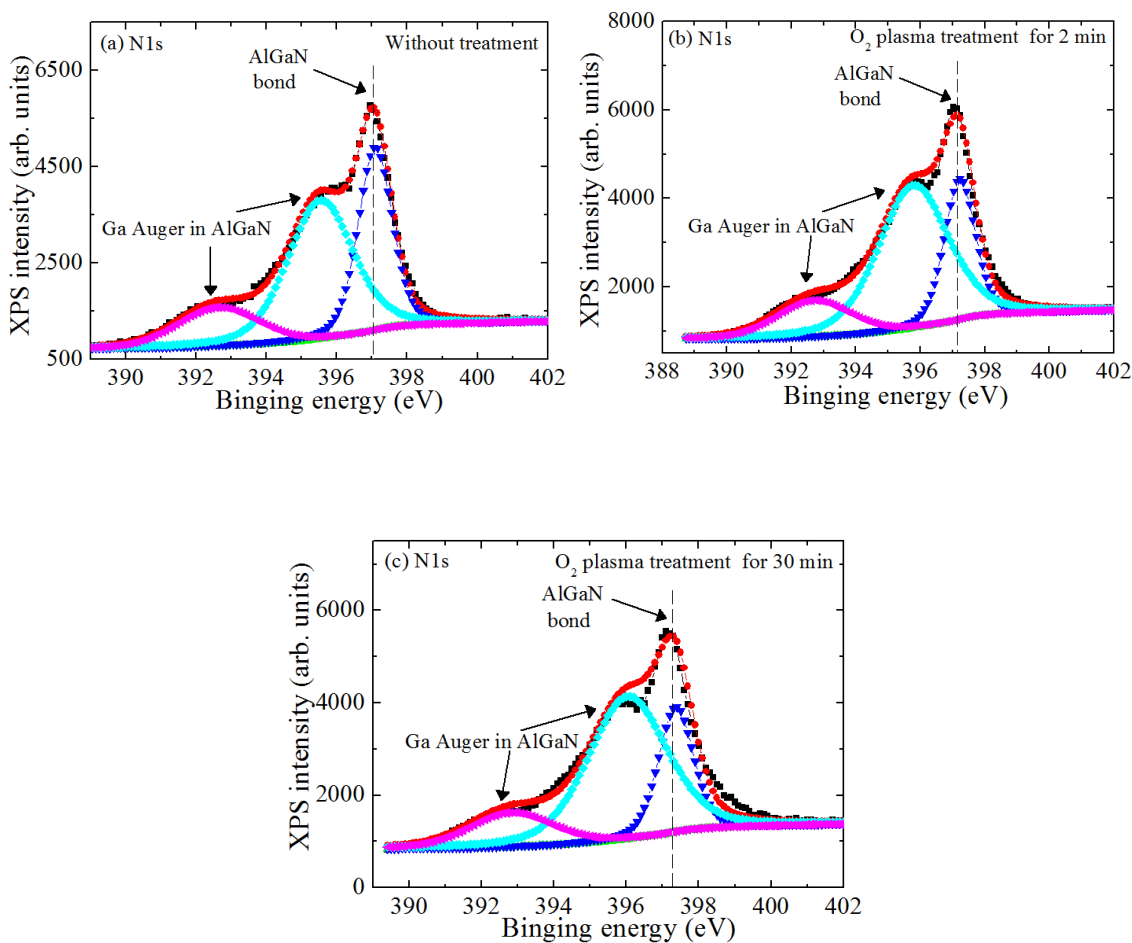


図3.13 異なるO<sub>2</sub>プラズマ処理時間におけるサンプル表面のN1sスペクトル

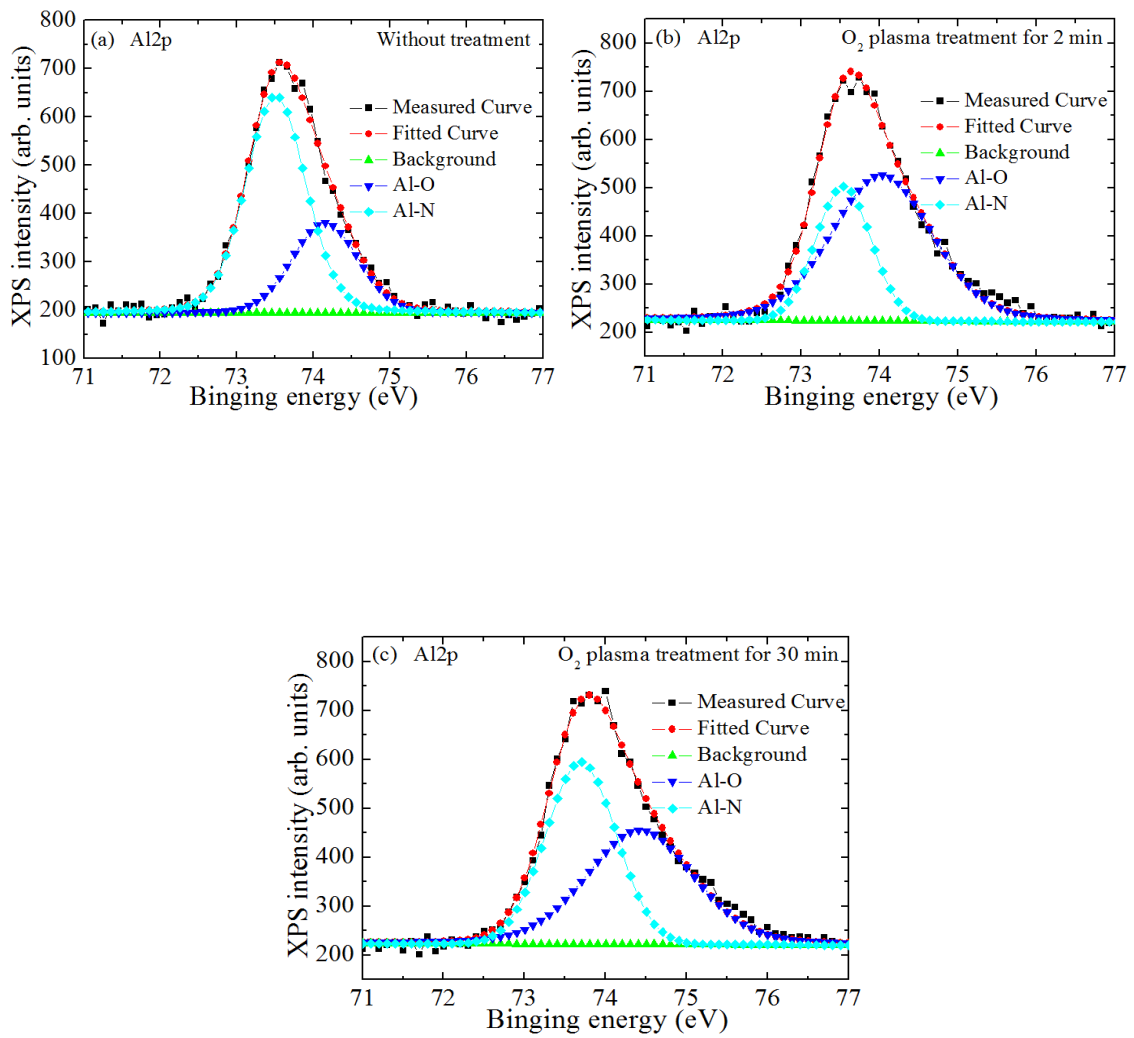


図3.14 異なるO<sub>2</sub>プラズマ処理時間におけるサンプル表面のAl<sub>2</sub>pスペクトル

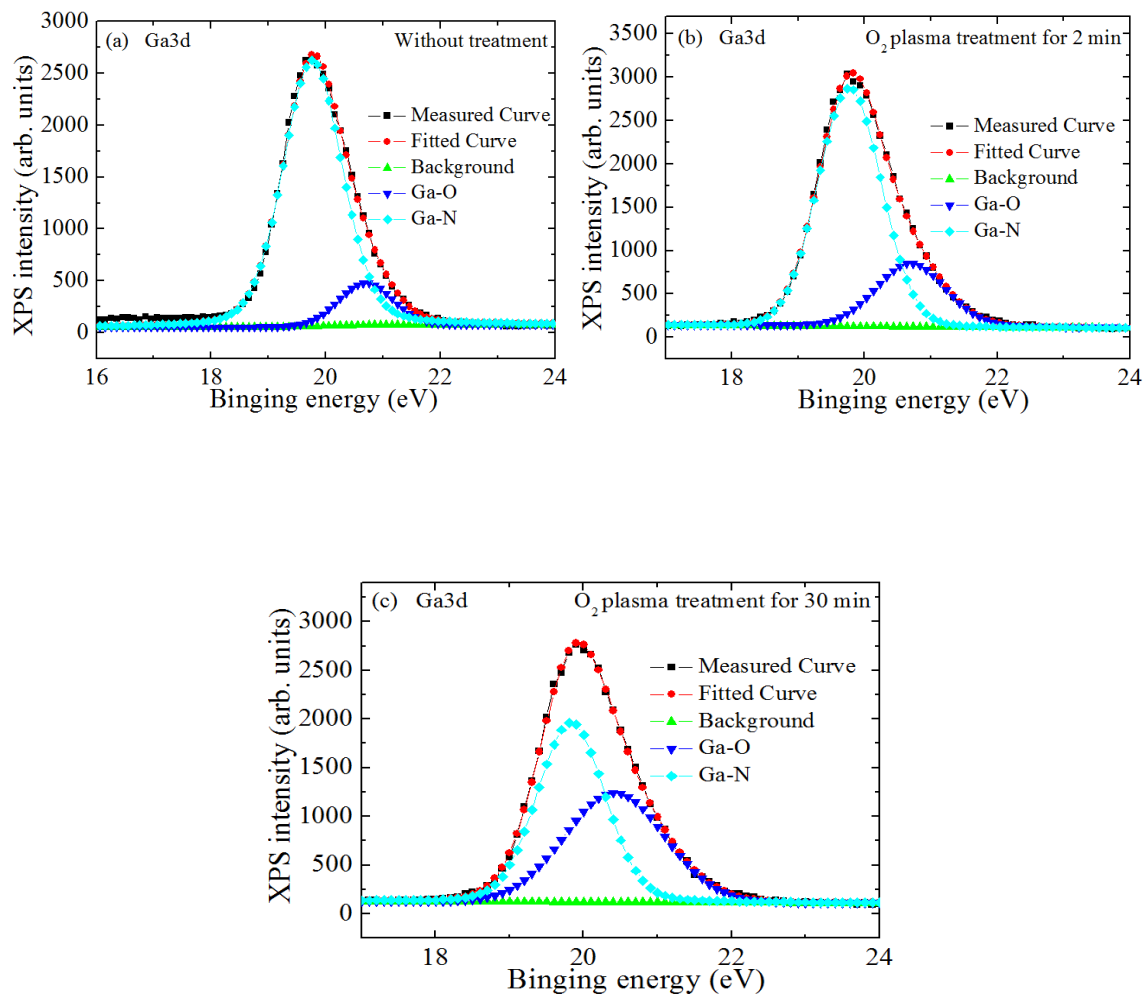


図3.15 異なるO<sub>2</sub>プラズマ処理時間におけるサンプル表面のGa3dスペクトル

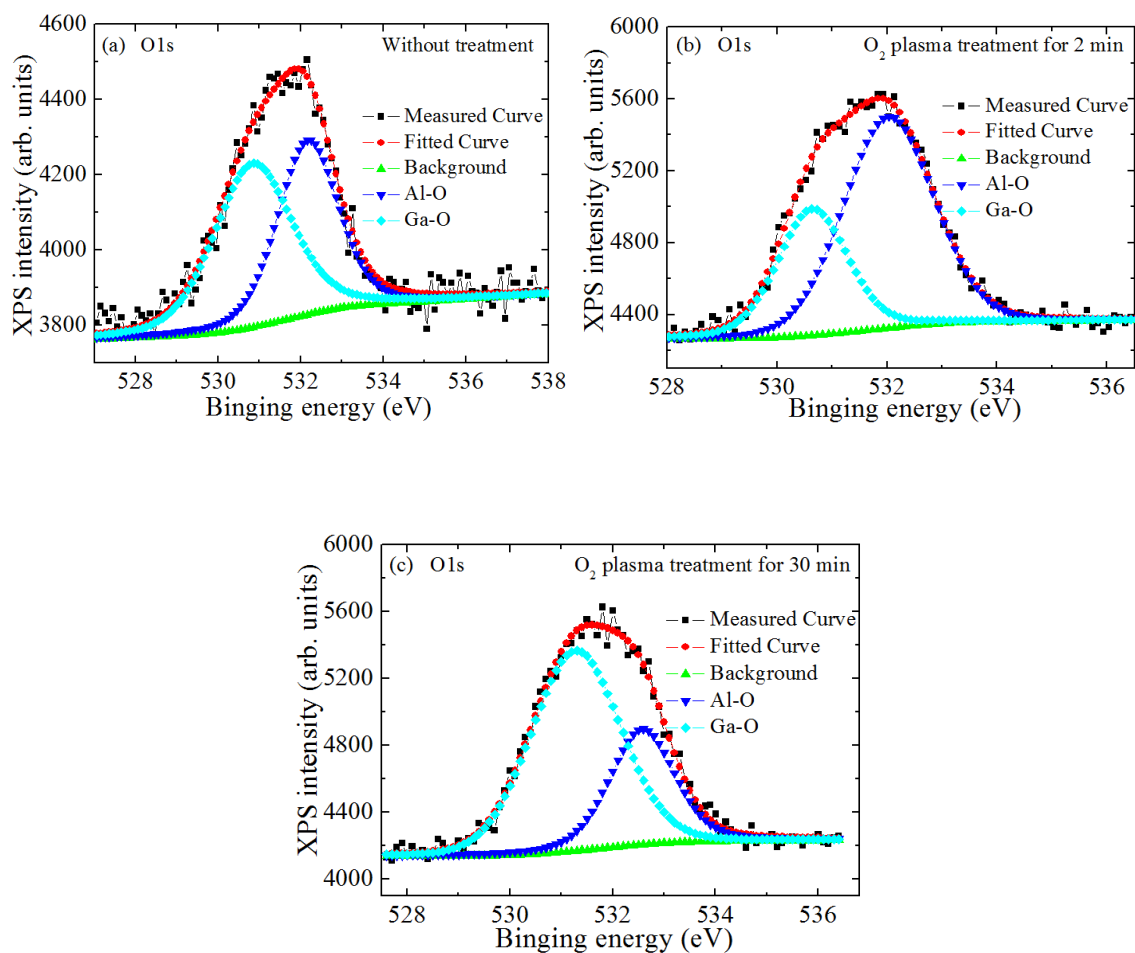


図3.16 異なるO<sub>2</sub>プラズマ処理時間におけるサンプル表面のO1sスペクトル

表3.1 異なるO<sub>2</sub>プラズマ処理時間におけるXPSピーク面積率

Peak Ratios	Without treatment	O <sub>2</sub> plasma treatment for 2 min	O <sub>2</sub> plasma treatment for 30 min
O/N ratio	0.41	0.86	1.07
O-Al/O-Ga ratio	0.83	2.03	0.46
Al-O/Al-N ratio	0.44	2.17	1.05
Ga-O/Ga-N ratio	0.13	0.30	0.85

以上の結果によると短時間で  $O_2$  プラズマ処理の場合、AlGa<sub>N</sub> 表面において酸化アルミニウムの量が支配的に多いので、AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET pH センサの感度を向上した。一方、処理時間の増加に伴う長時間で  $O_2$  プラズマ処理の場合、AlGa<sub>N</sub> 表面において酸化アルミニウムの量が支配的に多いことから、酸化ガリウムの量が支配的に多いことに変化することで感度が低下したと考えられる。XPS の結果によると、AlGa<sub>N</sub> 表面において金属酸化膜の種類と比率が AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET の感度に影響する要因であると言える。

$O_2$  プラズマ処理により、AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET pH センサの表面状態と性能にどのように影響するかを以上の AFM、親水角、XPS の測定結果を用いて次のようにまとめられる。 $O_2$  プラズマ処理は AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> の表面において酸化膜を生成するに有効な手段で、この酸化膜を生成することより水と接触角度を減少し、親水性を向上した。また、 $O_2$  プラズマ処理により、スムーズできれいな表面状態が得られた。短時間で  $O_2$  プラズマ処理の場合、AlGa<sub>N</sub> 表面において酸化アルミニウムの量が支配的に多いので、AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET pH センサの感度を向上した。しかし、処理時間の増加に伴う長時間で  $O_2$  プラズマ処理の場合、AlGa<sub>N</sub> 表面において酸化アルミニウムの量が支配的に多いことから、酸化ガリウムの量が支配的に多いことに変化することで感度が低下した。

### 3.3 まとめ

本章では、 $O_2$  プラズマ処理による AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET を用いた pH センサの試作と評価をした。実験結果によると短時間で  $O_2$  プラズマ処理により、AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET を用いた pH センサの感度が 48.2 mV/pH から 55.7 mV/pH に向上した。それに、AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET pH センサの表面と水の接触角度を約 5°に減少し、親水性も向上した。また、スムーズできれいな表面状態も得られた。しかし、長時間で  $O_2$  プラズマ処理により、感度が低下した。それは、XPS 結果によると AlGa<sub>N</sub> 表面において酸化アルミニウムの量が支配的に多いことは、AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET pH センサの感度が向上した要因である。

一方、処理時間の増加に伴う長時間で  $O_2$  プラズマ処理の場合、AlGa<sub>N</sub> 表面において酸化アルミニウムの量が支配的に多いことから、酸化ガリウムの量が支配的に多いことに変化することで感度が低下した要因だと考えられる。

したがって、短時間での  $O_2$  プラズマ処理方法は AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET pH センサの性能を向上するため、迅速及び簡単な技術で有用な表面処理方法である。

## 第4章 熱酸化処理による AlGaN/GaN ISFET を用いた pH センサの表面依存性

前章に述べたように、AlGaN/GaN ISFET pH センサ表面に生成した Al 酸化膜が増加することで、感度が向上した結果を示した。また、アルミ (Al) は (Ga) より非常に酸化しやすいという報告されている。本章では以上のことを踏まえて AlGaN/GaN ISFET pH センサの表面処方法として熱酸化処理を用いており、主に酸化しやすい Al 酸化膜の生成による高感度及び安定した AlGaN/GaN ISFET の作製を目的として実験した。ここで、AlGaN/GaN ISFET pH センサ表面状態は AlGaN/GaN ISFETs の性能に大きく関わっているため、前章と同じく AlGaN/GaN ISFET pH センサ表面状態を詳しく調べるため、AFM による粗さの評価、XPS による表面組成の評価の他に、XRD (X-ray diffraction) による表面結晶状態の評価について検討した。

### 4.1 熱酸化処理による AlGaN/GaN ISFET の構造と作製条件

この研究で使用したデバイス構造を図 4.1 に示す。サファイア基盤の上に、MOCVD によりバッファ層を成長し、その後  $2\ \mu\text{m}$  の u-GaN と  $25.2\ \text{nm}$  の Al 組成 23% の u-AlGaN を成長したものを用いた。AlGaN/GaN ISFET pH センサの製作には、標準的なフォトリソグラフィ及びリフトオフ技術が適用した。プロセスフローとしては図 4.2 に示すように初めに、デバイスをクリーニングした後に、ICP システムを用いて  $\text{SiCl}_4$  ガスで深さ約  $100\ \text{nm}$  エッチングをしてアイソレーションを行った。そして、オーミック電極の形成には、Ti/Al/Ti/Au ( $50/200/40/40\ \text{nm}$ ) をスパッタ法で堆積した後に、窒素雰囲気中で  $850\ ^\circ\text{C}$  1 分アニールを行った。その後、酸素雰囲気中で ( $600\ ^\circ\text{C}$ 、 $700\ ^\circ\text{C}$ 、 $800\ ^\circ\text{C}$ )、各 5 分で熱酸化処理した。特性を比較するため未処理のサンプルも作製した。最後に前章と同じ実装方法で実装を行い、実験を行った。センシングエリアは約  $600\ \mu\text{m} \times 800\ \mu\text{m}$  である。また、Ni/Au ( $70/30\ \text{nm}$ ) 金属ゲート構造を有する AlGaN/GaN HFET は、プロセスとデバイスの性能をモニタリングするように作製した。すべての測定を遮光と室温 (約  $23\ ^\circ\text{C}$ ) の条件で行った。

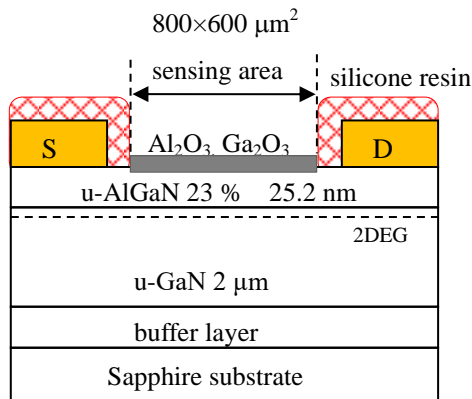


図 4.1 AlGaN/GaN ISFET pH センサの断面図

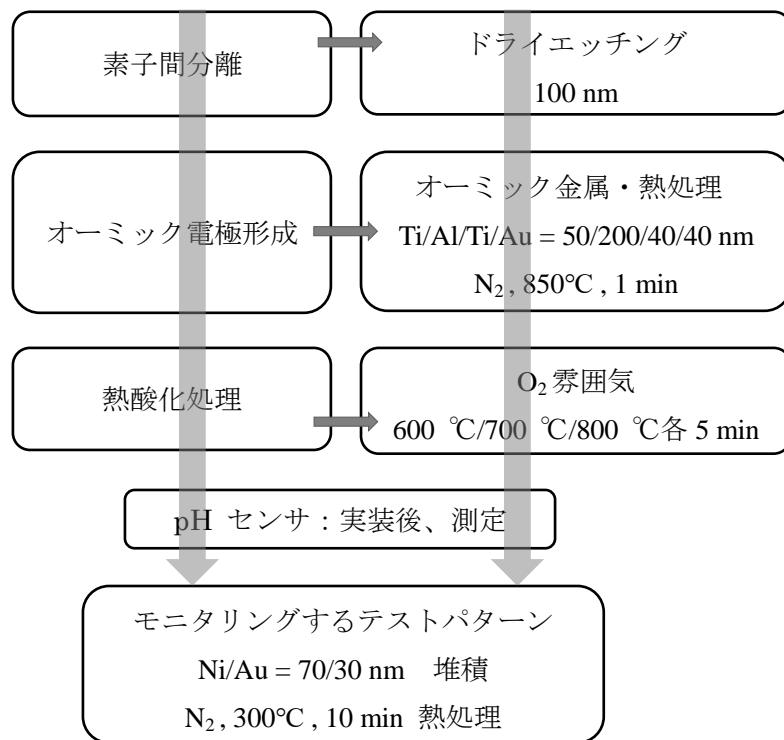


図 4.2 熱酸化処理による AlGaIn/GaN ISFET pH センサの主なプロセスフロー

#### 4.2 熱酸化処理による HFET デバイスの特性

図 4.3 に各処理温度（室温 23 °C(未処理)、600 °C、700 °C、800 °C）で熱酸化処理を行った AlGaIn/GaN HFET デバイスの電流-電圧特性を示す。未処理のサンプルに対して、600 °C で熱酸化処理したサンプルの最大ドレイン電流値を示した。それは主に図 4.4 に示した TLM (transmission line model)測定結果によりコンタクト抵抗及びシート抵抗の減少によるものだと、また薄い酸化膜を生成することで、電子濃度が増加すると伴うゲートリーク電流の減少したためだと考えられる(図 4.5)[104]。ここのコンタクト抵抗の減少については、600 °C で熱酸化処理した前のアニール時間が不十分で最適値に至らず処理した後のコンタクト抵抗がさらに減少したと考えられる。しかし、700 °C と 800 °C で熱酸化処理した場合において、コンタクト抵抗が増加することについては、高温且つ酸素の雰囲気でもオーミック金属の Al 或いは Ti がそれらの酸化物の生成によりコンタクト抵抗に悪い影響を与えた可能性があると考えられる。従って電流-電圧特性のドレイン電流値が減少したと考えられる。特に 800 °C で熱酸化処理した場合にシート抵抗も増加したことで、電流値が大幅に減少したと考えられる。図 4.6 は異なる温度で熱酸化処理した HFET デバイスの伝達特性を示す。熱酸化処理に伴う酸化膜を生成したことで閾値が未処理のサンプルより負にシフトし、メサリーク電流を減少したことから、熱酸化処理はメサリーク電流を低減することに効果があると言える。ショットキーダイオードパターンの容量-電圧 (C-V) 特性曲線を図 4.7 に示す。熱酸化処理温度の増加につれ容量が減少することが酸化膜の厚さが増加したと考えられる。特に、



800 °Cで熱酸化処理した場合は、 $C$ - $V$  特性曲線に比較的著しい曲がりがあり、それに、600 °Cと700 °Cで熱酸化処理した場合より閾値が大きく正にシフトすることが見られた。この現象は、800 °Cで熱酸化処理した場合、酸化膜の増加だけではなく、酸素が酸化膜の厚さより深く拡散することにより深いところで界面準位を生じており、2DEG チャンネルに影響したと考えられる[105]。これも、図 4.4 で見ると 800 °Cで TLM のシート抵抗が増加した原因だと説明ができる。

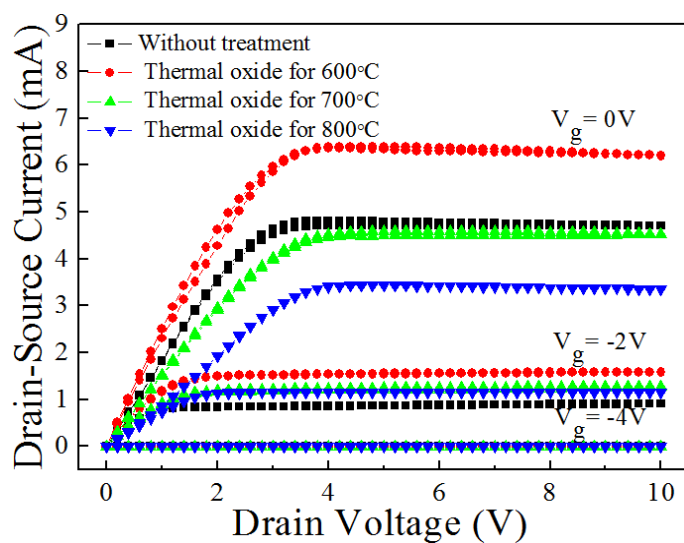


図4.3 異なる温度で熱酸化処理におけるHFETsの電流-電圧特性

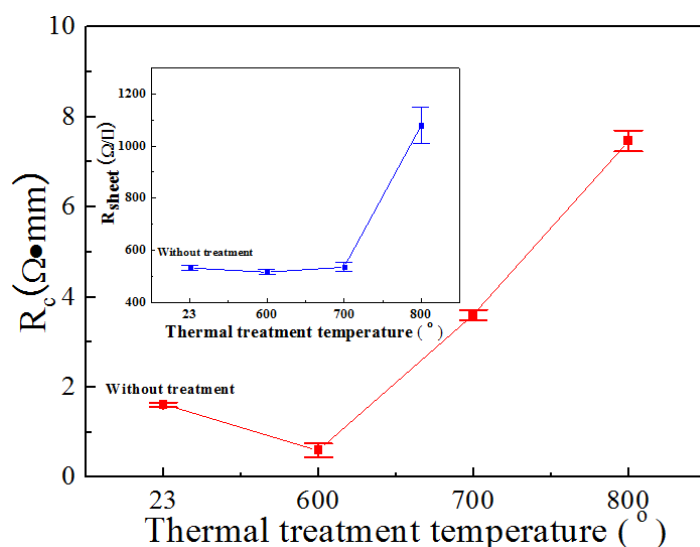


図4.4 各処理温度で熱酸化処理したコンタクト抵抗及びシート抵抗特性

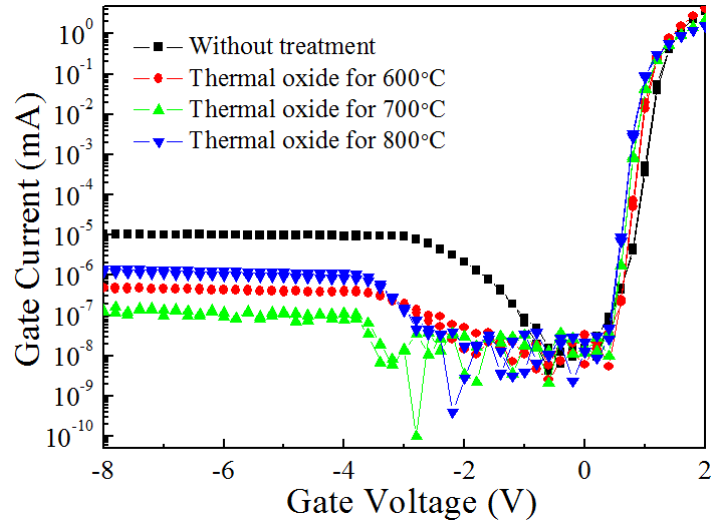


図4.5 異なる温度で熱酸化処理におけるHFETsのゲートリーク電流特性

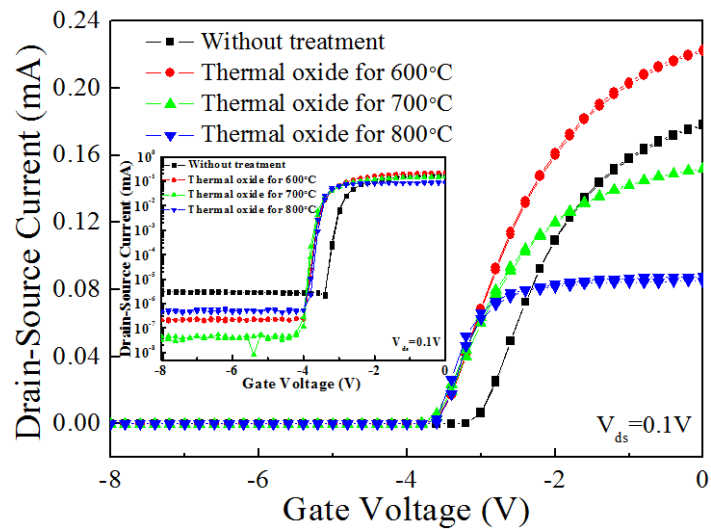


図4.6 異なる温度で熱酸化処理におけるHFETsの伝達特性

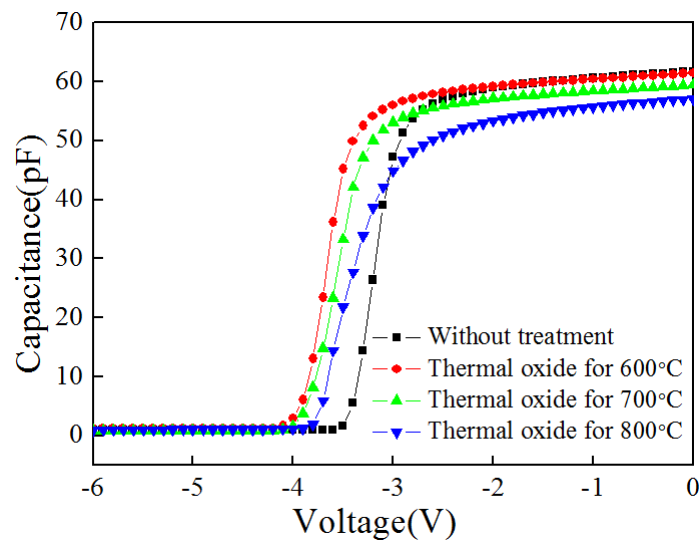


図4.7 異なる温度で熱酸化処理におけるHFETsのC-V特性

### 4.3 熱酸化処理による AlGaIn/GaN ISFET の測定結果

#### 4.3.1 熱酸化処理による AlGaIn/GaN ISFET の電気的特性

図 4.8 と図 4.9 に各処理温度（室温 23 °C(未処理)、600 °C、700 °C、800 °C）で熱酸化処理を行った AlGaIn/GaN ISFET pH センサの電流-電圧特性、伝達特性を示す。図 4.8 に示すように熱酸化処理温度に関わらず、どれでも pH 値の増加に伴ってドレイン電流値が減少し、良好な飽和特性とピンチオフ特性を確認した。また、この電流-電圧特性において、未処理のサンプルより各温度で熱酸化処理したサンプルの方は、ノイズが少ないと見られた。それは、未処理のサンプルにおいて AlGaIn の表面に自然酸化膜が存在することで、高い表面準位によるノイズの発生だと考えられる。図 4.9 に示すように、各温度で熱酸化処理したサンプルの閾値は未処理のサンプルより正にシフトすることより AlGaIn 層が薄くなったことだと考えられる。また、この酸化膜の生成によりノイズが低減したことも見られた。図 4.10 に示すように、未処理の ISFET pH センサと 600 °C、700 °C、800 °C で熱酸化処理した ISFET pH センサにおいて、すべてのゲートリーク電流が非常に小さく数十 nA なので、この場合においてゲートリーク電流に伴う電気化学反応が ISFET pH センサの測定にほぼ影響しないと言える。また、未処理の ISFET pH センサのゲートリーク電流が少し熱酸化処理した ISFET pH センサのゲートリーク電流が大きいと見られたため、自然酸化膜が存在することでの高い表面準位によるものだと考えられる。

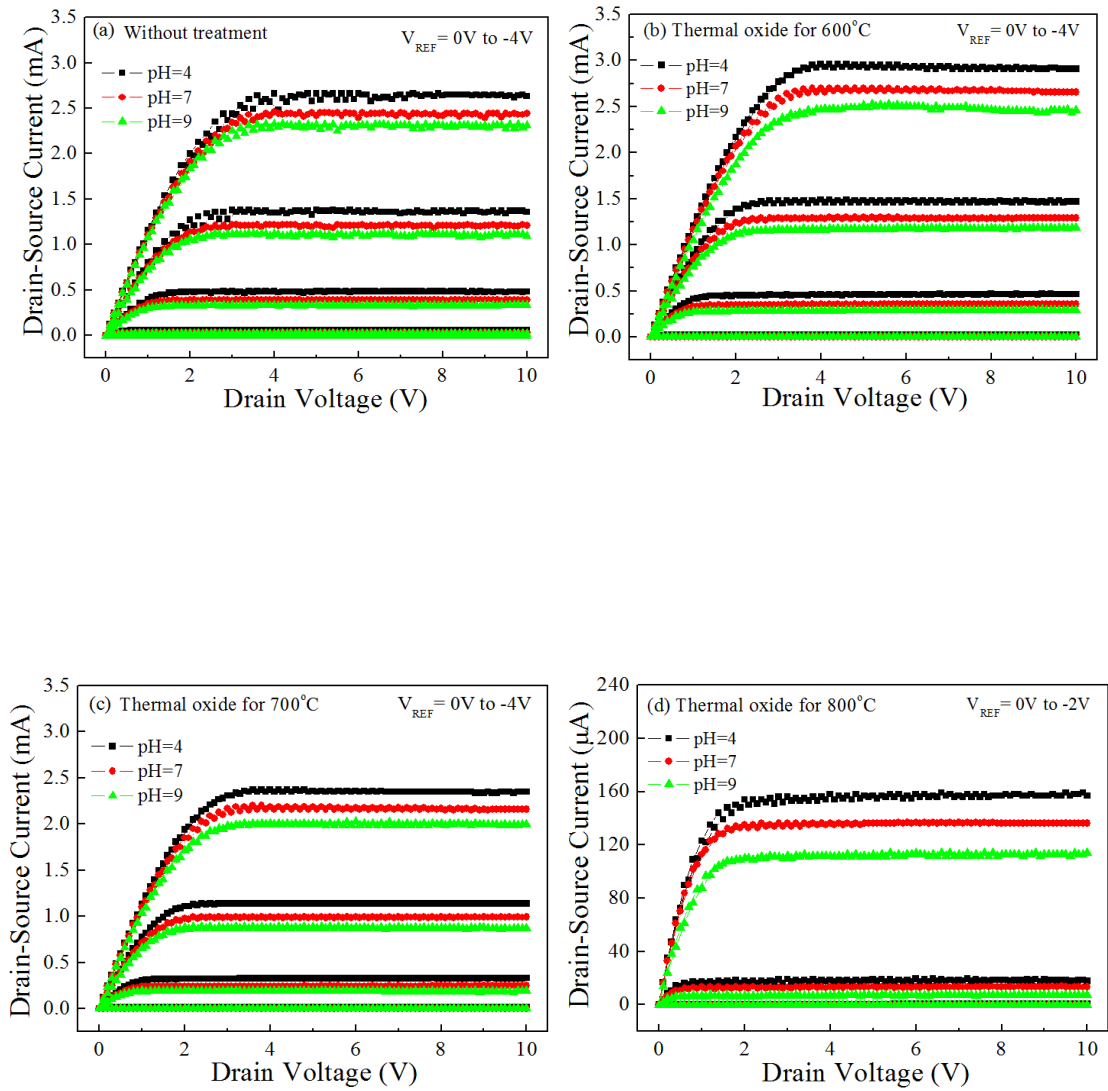


図4.8 異なる温度で熱酸化処理におけるISFET pHセンサの電流-電圧特性

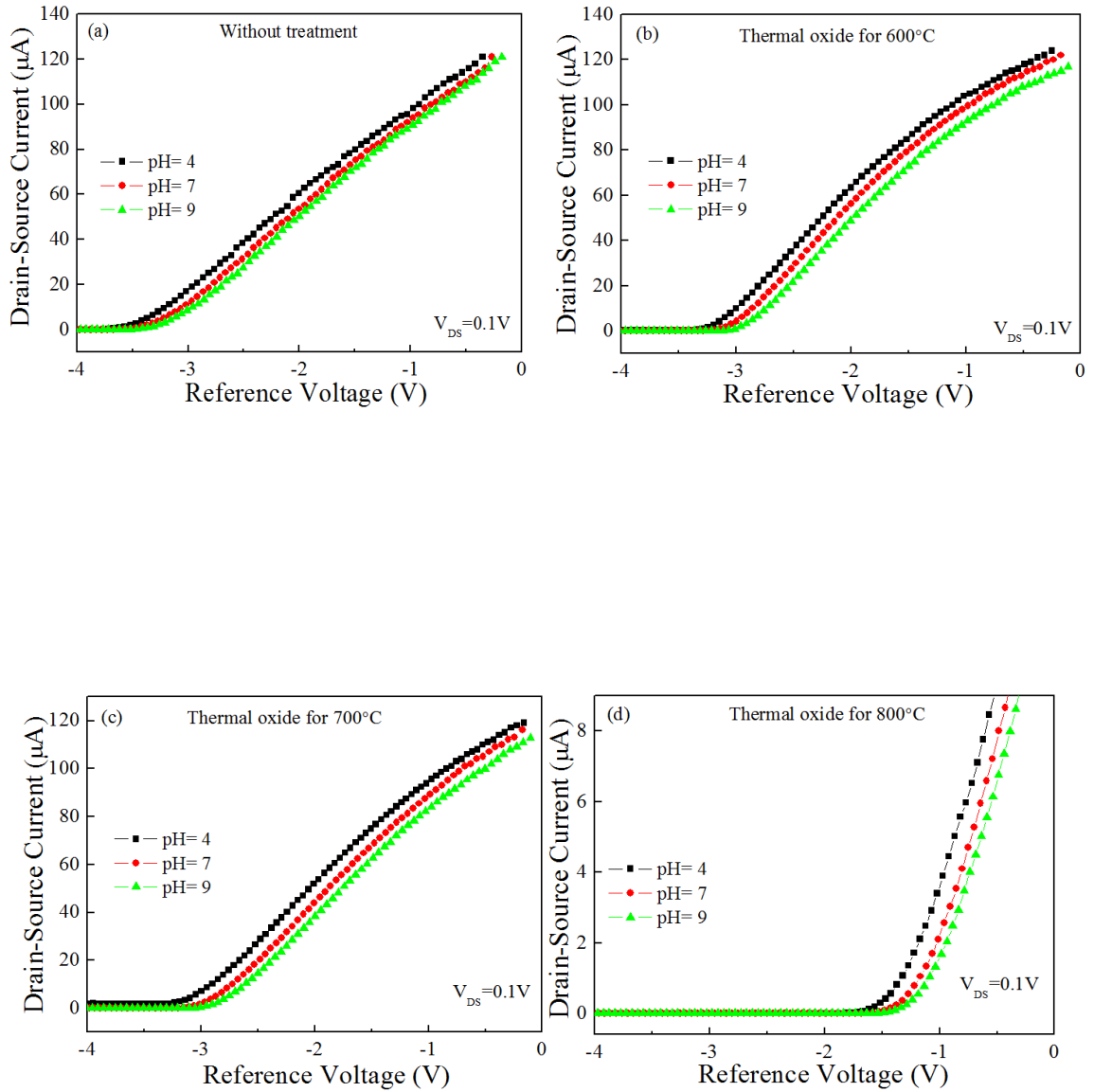


図4.9 異なる温度で熱酸化処理におけるISFET pHセンサの伝達特性

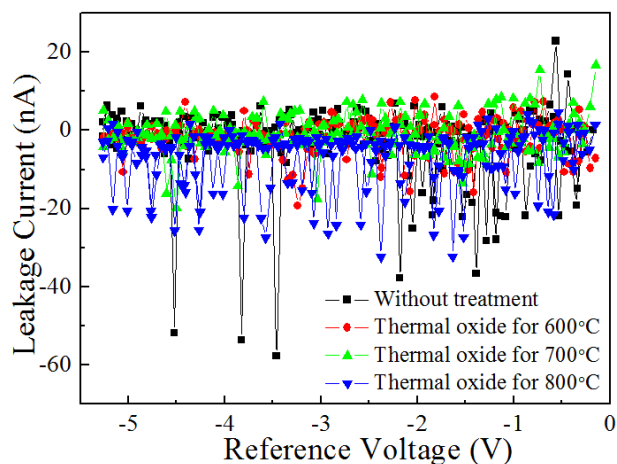


図4.10 異なる温度で熱酸化処理におけるISFET pHセンサのゲートリーク電流特性

#### 4.3.2 AlGaIn/GaN ISFET 感度の処理温度依存性

図 4.11 には、未処理の場合と 600 °C、700 °C、800 °C で熱酸化処理を行ったそれぞれ 4 つの ISFET pH センサを用いて、平均値を導出した平均感度を示す。図 4.11 に示すように、熱酸化処理をすることで、未処理のサンプルより感度が向上したと見られた。特に、700 °C 熱酸化処理の場合は、最高感度が約 57.7 mV/pH を得られた。それはネルンストの論理値の 58.7 mV/pH に近い値となった。以上の測定結果によると AlGaIn/GaN ISFET pH センサにおいて、熱酸化処理は感度の向上に有用であることだと言える。また、この現象のメカニズムを解析するため、これから XPS による表面組成の評価、AFM による粗さの評価、XRD による表面結晶構造の評価をそれぞれ行って AlGaIn/GaN ISFET pH センサ表面状態を詳しく調べた。

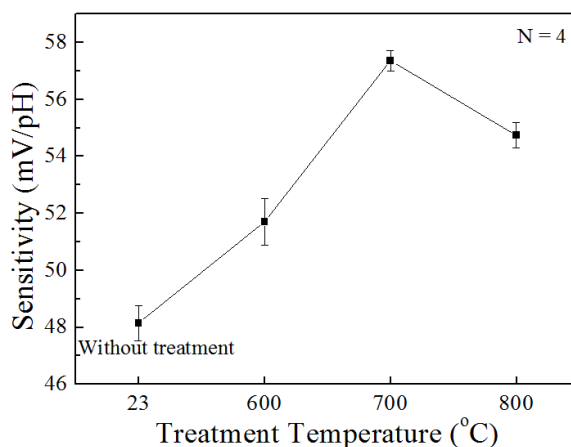


図 4.11 異なる温度で熱酸化処理における ISFET pH センサ感度の平均値 (N = 4)

### 4.3.3 熱酸化処理による AlGaIn/GaN ISFET の表面評価

まず、未処理のサンプルと (600 °C、700 °C、800 °C) でそれぞれ熱酸化処理したサンプルの XPS の分析結果について述べる。図 4.12、4.11、4.14、4.15 はそれぞれ N1s、Al2p、Ga3d、O1s スペクトルを示す。Al2p ピークは Al-O 結合と Al-N 結合のピークにデコンボリューションされ、Ga3d ピークは Ga-O 結合と Ga-N 結合のピークにデコンボリューションされた。また、O1s ピークは OH<sup>-</sup> 成分と O<sup>2-</sup> 成分のピークにデコンボリューションされた。(O1s / N1s), (OH<sup>-</sup> / O<sup>2-</sup>)[106], [Al 2p (O) / Al 2p (N)], and [Ga3d- (O)/Ga3d (N)]のコンボリューションされたピーク面積率のまとめたものを表 4.1 に示す。表 4.1 に示すように、未処理のサンプルに比べ、各温度で熱酸化処理により(O1s / N1s) and Al 2p (O) / Al 2p (N)の比率が増加したことが見られたため、AlGaIn 表面に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を形成したと考えられる。一方、800 °Cで熱酸化処理した場合のみ、Ga3d (O)/Ga3d (N)の比率が増加した傾向を見られたことから、熱酸化温度の増加により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対して形成しやすいと考えられる。この場合は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の両方が存在している状態である。表 4.1 に見るように、熱酸化温度の増加により OH<sup>-</sup> / O<sup>2-</sup>の比率が減少したことから、主に Al(OH)<sub>3</sub> を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変化したと考えられる。それに、700 °Cと 800 °Cで熱酸化処理した場合、OH<sup>-</sup> / O<sup>2-</sup>の比率がほぼ 0 なので、主に Al(OH)<sub>3</sub> を完全に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変化したと考えられる。しかし、未処理のサンプルにおいて OH<sup>-</sup> / O<sup>2-</sup>の比率が非常に高くの 54 %という値から、AlGaIn 表面に存在する自然酸化膜は、Al(OH)<sub>3</sub> か Ga(OH)<sub>3</sub>、或いは、Al(OH)<sub>3</sub> と Ga(OH)<sub>3</sub> の共存物で構成されると考えられる。AlGaIn の表面に存在する Al(OH)<sub>3</sub> 或いはイオン化された水分子は高い表面準位を引き起こすことができるため[107-108]、自然酸化膜が存在することことで、AlGaIn/GaN ISFET pH センサの性能が低下した原因だと考えられる。

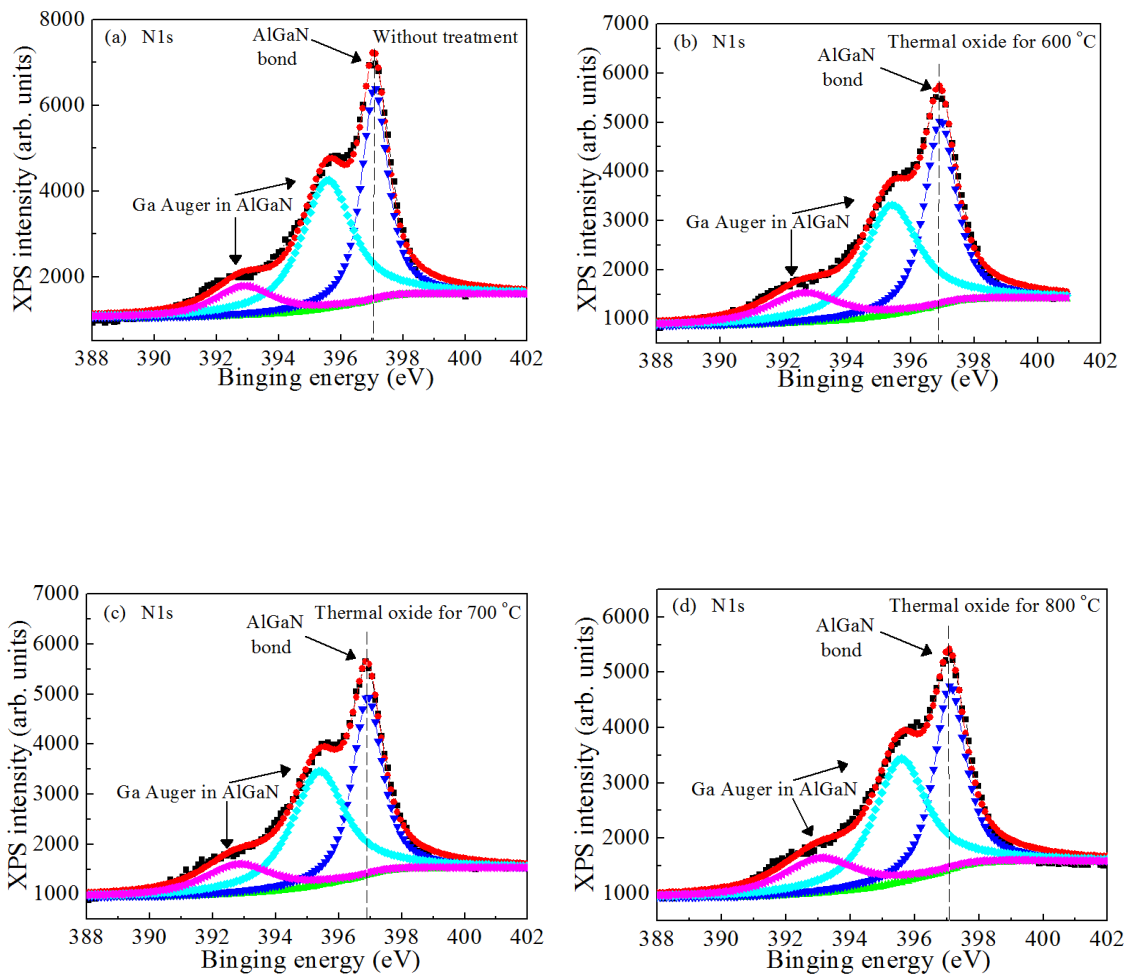


図4.12 異なる熱酸化処理温度におけるサンプル表面のN1sスペクトル



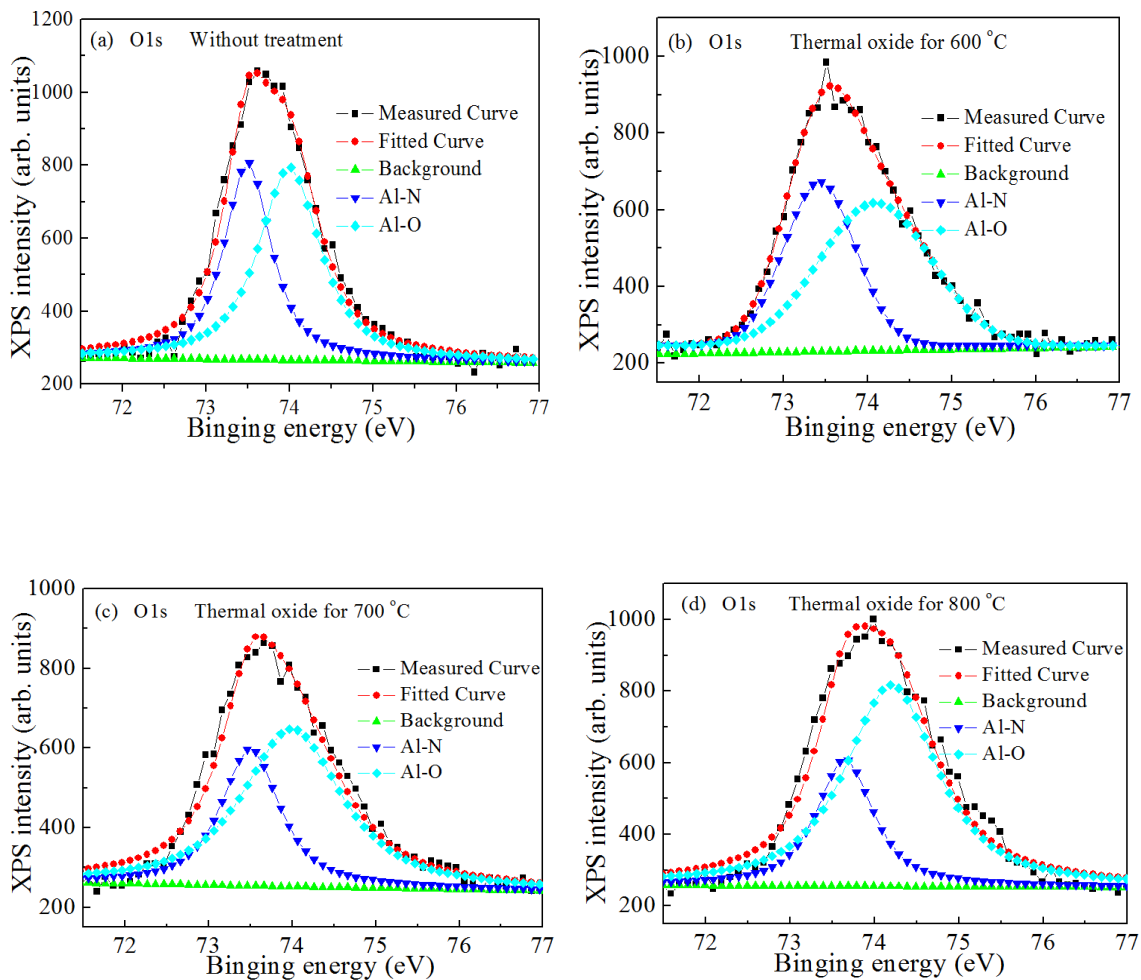


図4.13 異なる熱酸化処理温度におけるサンプル表面のAl<sub>2</sub>pスペクトル

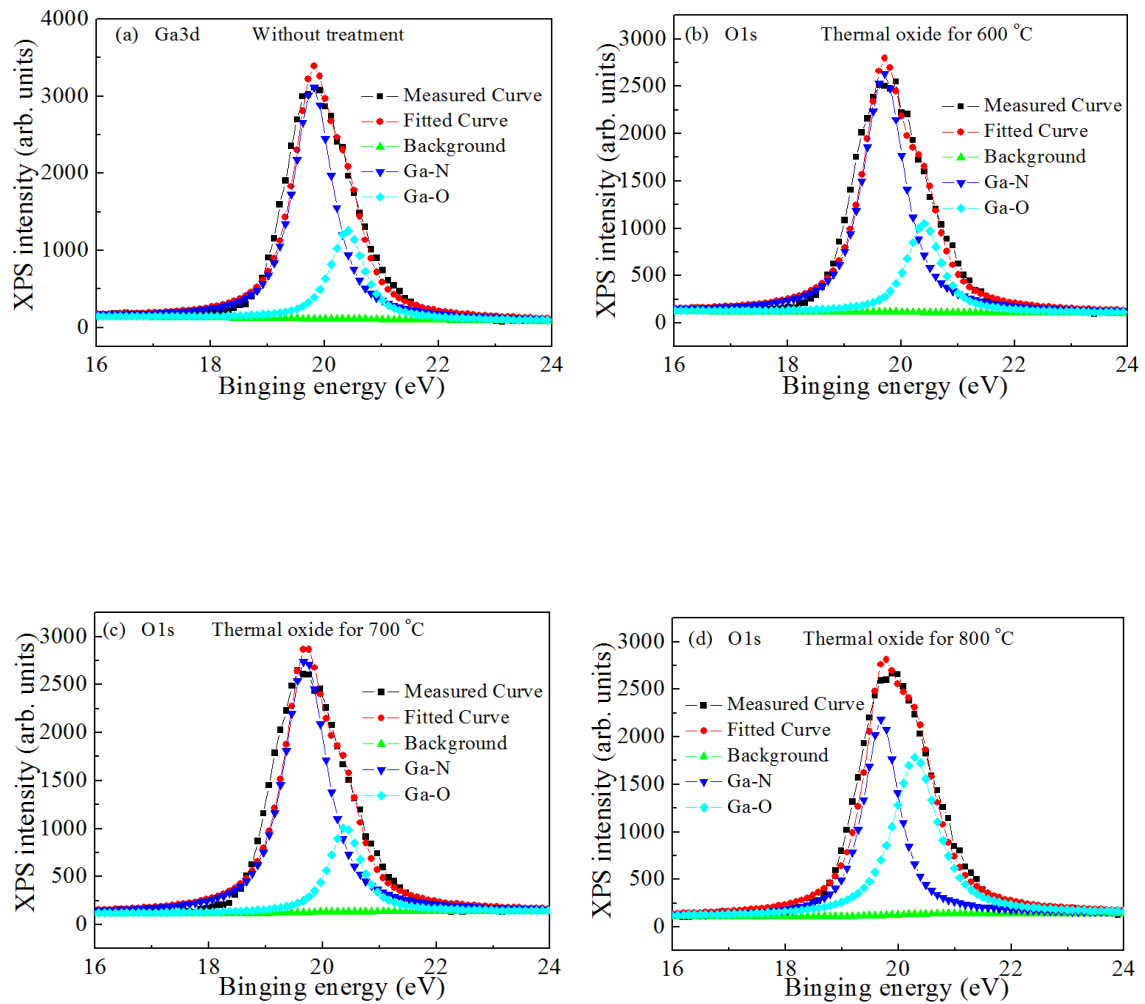


図4.14 異なる熱酸化処理温度におけるのサンプル表面のGa3dスペクトル

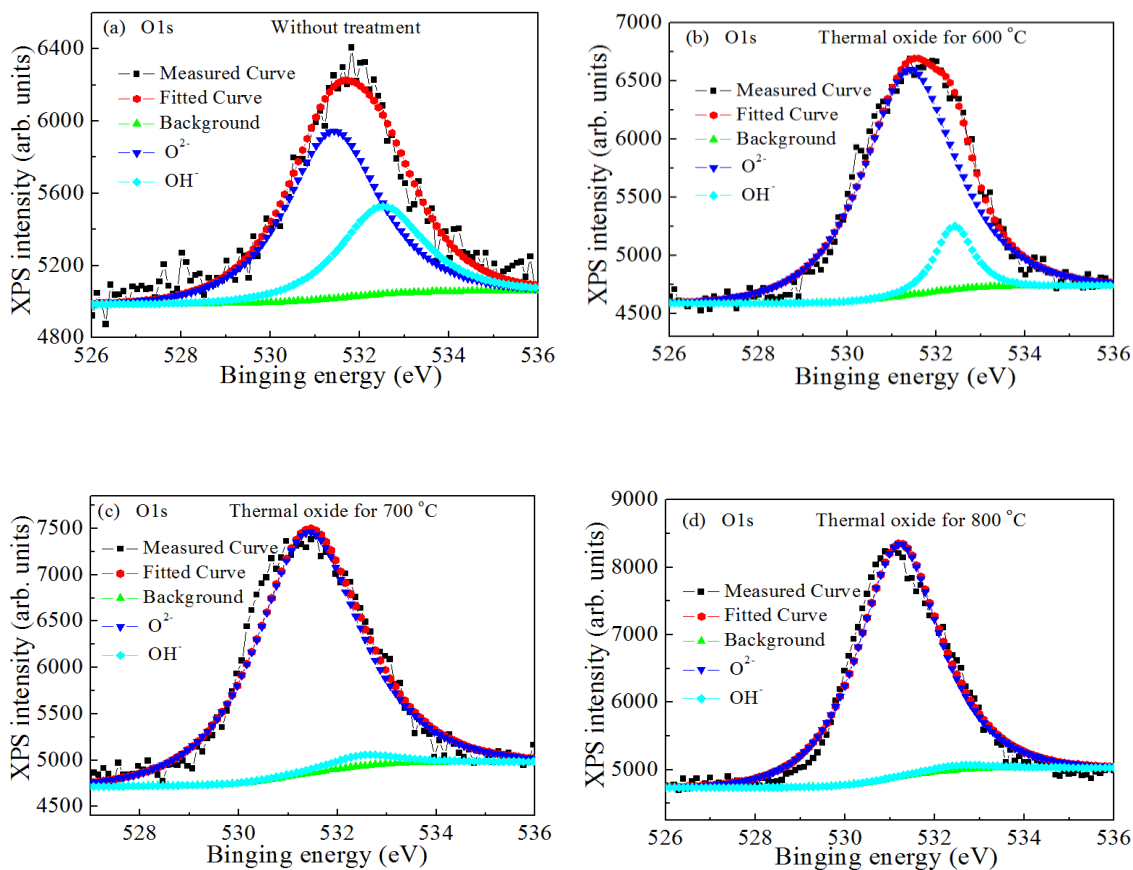


図4.15 異なる熱酸化処理温度におけるサンプル表面のO1sスペクトル

表4.1 異なる熱酸化処理温度におけるXPSピーク面積率

Peak Ratios	None treatment	thermal oxidized at 600 °C	thermal oxidized at 700 °C	thermal oxidized at 800 °C
O/N ratio	0.54	1.15	1.53	2.04
OH/O ratio	0.54	0.15	≅ 0	≅ 0
Al-O/Al-N ratio	1.25	1.36	1.73	2.33
Ga-O/Ga-N ratio	0.33	0.31	0.25	1.03

次に未処理のサンプルと 600 °C、700 °C、800 °Cで熱酸化処理したサンプルの AFM 測定による表面粗さの評価について述べる。図 4.16 に示すように、未処理サンプルの表面に細かい針のような形の自然的な突起が沢山に見られた。しかし、各温度で熱酸化処理したサン

プルの表面にその針のような形の自然的な突起がほぼ消えたと思われた。その中、700 °Cで熱酸化処理した場合、比較的スムーズな表面を得られた。800 °Cで熱酸化処理した場合、丘のような高密度の突起を存在し、より粗い表面に変化したと思われた。

以上の現象のメカニズムを前節の XPS 結果と合わせて分析すると、その針のような形の自然的な突起は自然酸化膜だと考えられ、この自然酸化膜の中に沢山の金属水酸化合物が存在し、それに各温度で熱酸化処理を加えると金属水酸化合物を金属酸化物に変化するにつれての表面状態の変化だと考えられる。

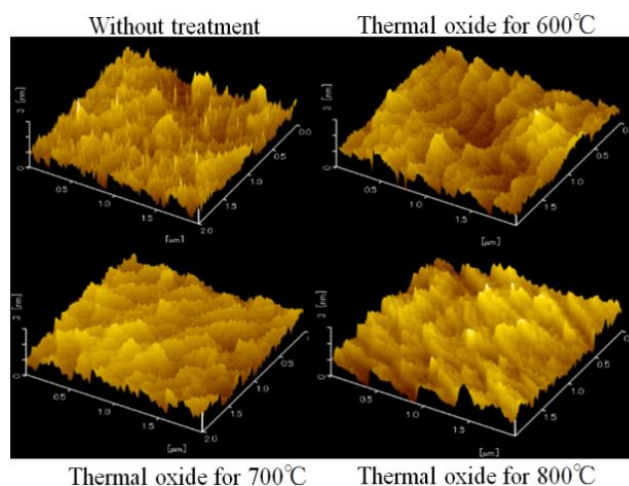


図 4.16 異なる温度で熱酸化処理における AFM によるサンプル表面の写真

最後に、未処理のサンプルと 600 °C、700 °C、800 °Cで熱酸化処理したサンプルの XRD 測定による表面の結晶構造、主に酸化膜結晶構造について述べる。図 4.17 に示すように  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (52.49°) のピークは、未処理のサンプルのスペクトルを支配することと見られた。また、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  (49.02°) のピークは、未処理のサンプル中にだけ見られたため、自然酸化膜に沢山の OH グループが存在する XPS 結果と一致した。従って、未処理のサンプルの中に沢山の金属水酸化合物が存在することは、ISFET pH センサの低性能につながる要因であると考えられる。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (52.88°) のピークは 600 °Cで熱酸化処理したサンプルの中で顕著的に見られたため、処理前に存在する  $\text{Al}(\text{OH})_3$  結晶がこの条件で熱酸化処理により、“transition alumina”と呼ばれる [109] $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  結晶に変化したと考えられる。700 °Cで熱酸化処理した場合、この $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  結晶がほぼ消えたことに伴って $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (57.91°) のピークがサンプルの中で見られたため、熱酸化処理の温度を増加するにつれて $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  結晶から熱安定性の良い $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  結晶に変化したと考えられる。この  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の形成、特に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (57.91°) の形成は、高感度となる要因であると考えられる。一方、800 °Cで熱酸化処理した場合のスペクトルにおいて $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  のピークと $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  のピークの両方が弱くなり、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (52.49°) のピークが再び強くなったことと見られた。この結果は XPS 結果と一致した。従って、800 °Cで熱酸化

処理した場合において $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の形成が感度を減少した要因であると考えられる。

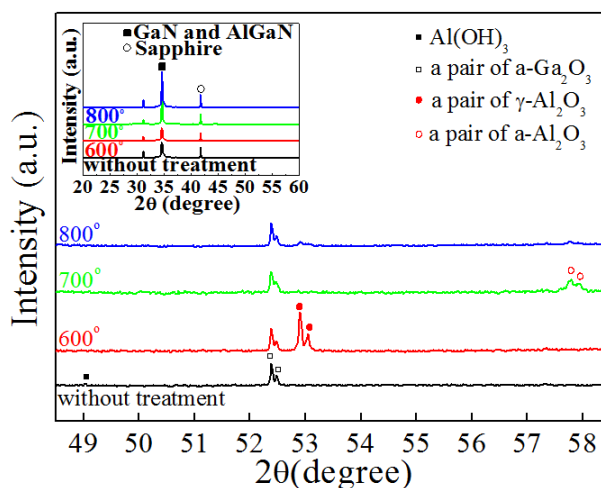


図4.17 異なる温度で熱酸化処理におけるサンプル表面の酸化膜の結晶構造

#### 4.4 まとめ

本章では、熱酸化処理による AlGaN/GaN ISFET を用いた pH センサの表面依存性について調査した。大量の金属水酸化合物が自然酸化膜に含まれることにより、高い表面準位が存在することによって AlGaN/GaN ISFET pH センサ性能の低下に影響する要因だと考えられる。異なる温度で熱酸化処理をすることによりノイズの低減や感度の向上など、AlGaN/GaN ISFET pH センサの性能を向上した。それは、主に  $\text{Al}(\text{OH})_3$  から化学的に安定する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に変化したことより生じた現象だと考えられる。特に、700°Cで熱酸化処理した場合に、AlGaN/GaN ISFET pH センサの表面において、純粋な $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶を形成することで、ネルンストの論理値に近い最高感度 57.7 mV/pH を得られたことに加えて、比較的スムーズな表面状態も得られた。

以上の結果に従って、熱酸化処理方法は AlGaN/GaN ISFET pH センサの性能を向上するに有用な技術であると言える。

## 第5章 低温オーミックを用いた $\text{Al}_2\text{O}_3$ を感応膜とする MOS 型 AlGaIn/GaN ISFET pH センサの作製と評価

前章までは、AlGaIn 表面に Al 酸化薄膜、或いは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の生成することで高感度及びノイズの低減など AlGaIn/GaN ISFET pH センサの性能が向上された結果を示した。さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、非常に化学的に安定、電気絶縁性が高い、それに加えて高い表面サイト ( $\sim 8 \times 10^{14} \text{ cm}^2$ ) を持つため、ISFET pH センサの感応膜として非常に最適である。以上のことに踏まえて、本章では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  絶縁膜を感応膜とする MOS 型 AlGaIn/GaN ISFET pH センサの作製と評価について述べる。

一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ /AlGaIn/GaN ISFET pH センサの作製において、プロセス上の都合で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  感応膜を堆積後に、オーミック電極を形成するには、高温 (800 度以上) アニールを行わなければならないため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の再結晶に伴うゲートリーク電流の増加という問題がある。この問題を解決するため低温オーミック技術を合わせて低温オーミックを用いた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を感応膜とする MOS 型 AlGaIn/GaN ISFET pH センサの作製を行い、評価した。

### 5.1 低温オーミックについて

#### 5.1.1 低温オーミックの背景と現状について

AlGaIn/GaN HFETs 性能を向上するため、アクセス抵抗を低減するため、self-aligned-gate (SAG) structure が利用されている[110]。self-aligned-gate (SAG)構造において T 型ゲートがオーミック堆積のマスクとして先堆積され、利用する。しかし、後のプロセスにおいて、オーミック接触を形成するため、ゲート金属とオーミック金属を同時に高温 (800 度以上) でアニールをしなければならないので、ゲートリークの増加など AlGaIn/GaN HFET デバイスに悪い影響に及ぼす。それを解決する方法の一つとして、低温オーミック技術或いはアニール不要の技術[111]が必要となってくる。まだ、高周波及び高パワーを持つ AlGaIn/GaN ヘテロ構造のデバイスの開発において、リーク電流やノイズを低減するため、一般的に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ [112]と  $\text{HfO}_2$ [113]が絶縁膜として使われている。しかし、上記の二つの絶縁膜の結晶温度が低いので、アニールするとき、500 °C以下[114]で制限されているため、低温オーミック技術の開発は非常に重要である。本節では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を感応膜とする MOS 型 AlGaIn/GaN ISFET pH センサの作製と評価するため、500 °Cでの低温オーミックコンタクトを形成する必要となる。

##### 5.1.1.1 メカニズムの調査と 500°Cでの低温オーミックの試作

オーミックコンタクトを形成する際に、最も一般的に AlGaIn/GaN HFET において Ti/Al/Ti/Au を用いた場合、高温 (850 °C) 程度で Ti と AlGaIn の反応による N 空孔が生成すると伴い、TiN か AlTiN を生成することで オーミックコンタクトを形成するというメカニ

ズムである。つまり、N空孔の生成はオーミックコンタクトを形成するに非常に重要である。本研究では、AlGaIn/GaN ヘテロ構造デバイスにおいては高温によるN空孔の生成の代わりに ICP(inductivity coupled plasma) ドライエッチングという方法を使ってN空孔を生成する。それに ICP 処理による AlGaIn 層を薄くなることで、トンネル効果を合わせて低温オーミックコンタクトを形成するという仕組みである。低温オーミックコンタクトを形成しやすいため融点の低い(660 °C)アルミ (Al) をオーミック金属として利用した。

本研究室では低温オーミックコンタクトの作製にアニール温度は 575 °C で、アニール時間 1 分でオーミックコンタクトを形成していたが[115]、ICP 処理において AlGaIn 層の変化による具体的な評価がされていない。さらに低温オーミックコンタクトを形成するメカニズムが十分分かっていない。上記のことを踏まえて、後節から低温オーミックコンタクトを形成するメカニズムに対する調査を行う。また、メカニズムに対する調査結果から得られた最適条件を用いて 500°Cでの低温オーミックコンタクトの試作を行う。

#### 5.1.1.2 オーミック測定について

本研究において HFET ソース・ドレイン間のコンタクト抵抗及び半導体シート抵抗を導出するには、TLM という測定法を用いて行う。

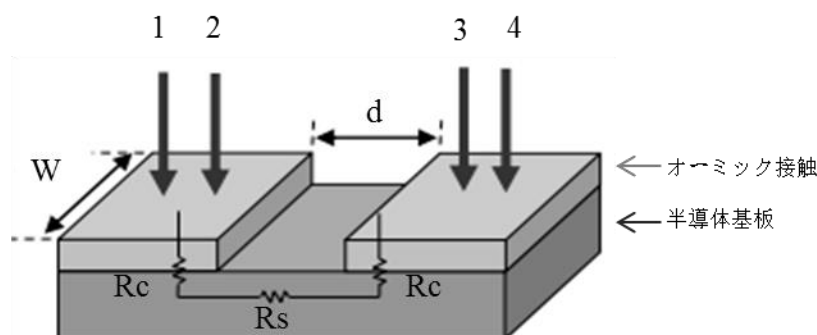


図 5.1 TLM 測定パターン断面図

図 5.1 に示すように、一般的に精度を上げるため、四端針法を利用する。半導体基板とオーミック金属の間の抵抗が 5.1 式で表すことができる。

$$R = \frac{\rho_s d}{W} + \frac{2R_c}{W} \quad (5.1)$$

ここで  $R$  は抵抗、 $d$  は電極間の距離、 $W$  は電極幅、 $\rho_s$  はシート抵抗、 $R_c$  はコンタクト抵抗である。X 軸を電極間距離  $d$ 、Y 軸を抵抗値  $R$  として線形グラフを書くことができる。 $d$  を変えることでその傾きからシート抵抗  $R_s$ 、Y 軸切片からコンタクト抵抗  $R_c$  が求められる。本研究では図 5.2 に示すように電極間距離  $d$  が 5 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ , 15 $\mu\text{m}$ , 20 $\mu\text{m}$ , 25  $\mu\text{m}$ ,  $W$  が 150  $\mu\text{m}$  長方形の電極を用いる。

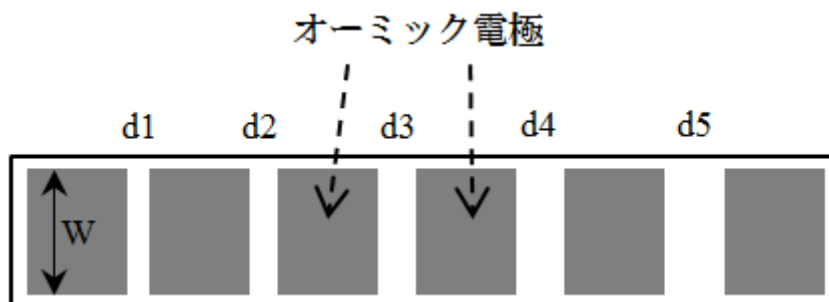
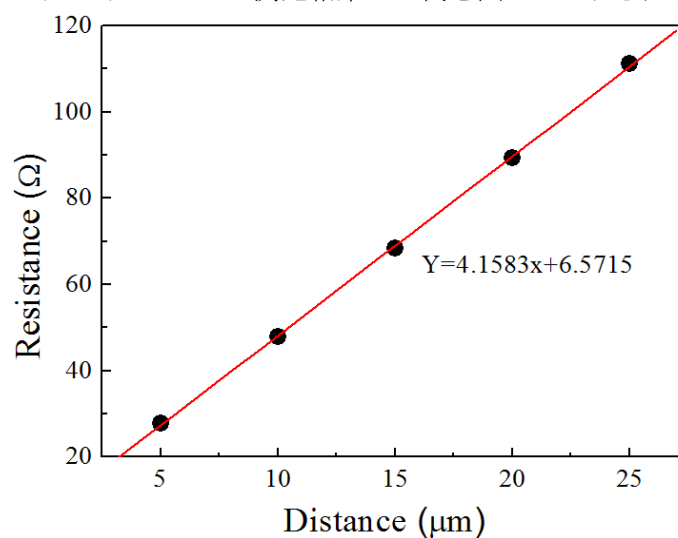


図 5.2 TLM 測定パターン平面図

本研究で作製したデバイスの TLM 測定結果の一例を図 5.3 に示される。



1 図 5.3 TLM 結果特性

この近似線の傾きと Y 軸切片からシート抵抗とコンタクト抵抗を算出するとシート抵抗は 399 [ $\Omega/\square$ ]、コンタクト抵抗は 0.315 [ $\Omega \cdot \text{mm}$ ]となる。



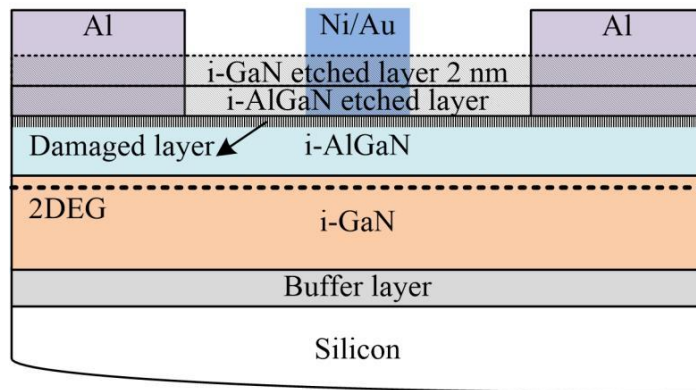
### 5.1.2 低温オーミックのプロセスについて

図 5.4 に示すように、この研究で使用した AlGaIn/GaN HFET が MOCVD 法による半絶縁シリコン (Si) 基盤の上に成長したものである。この構造は、下から上に見るとバッファ層、2  $\mu\text{m}$  の u-GaN、25.2  $\mu\text{m}$  の Al 組成 23 % の u-AlGaIn と 2 nm のキャップ層である i-GaN を含まれている。

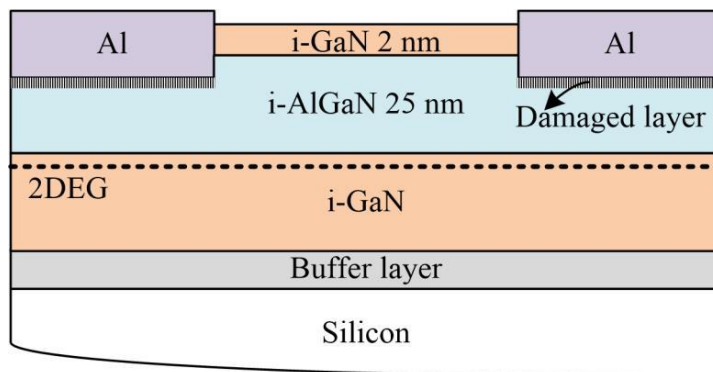
ICP 処理による異なる AlGaIn 層の厚さに対する調査と異なるバイアスパワーに対する調査を行い、低温オーミックコンタクトを形成するメカニズムを解明するため、二つのグループのサンプルを用意した。オーミックコンタクトの形成を評価する方法として TLM 測定を用いて実験を行った。ICP 処理による AlGaIn 層の厚さの変化が AFM で測定した。図 5.5 に示した主なプロセスについては、まずサンプルを洗浄した後に、グループ 1 のサンプルを ICP とバイアスパワーが同じく 100 W で ICP 処理を行ってそれぞれ残りの AlGaIn の厚さは、約 25 nm(未処理)、20 nm、17.7 nm、13.1 nm、10.8 nm、8.2 nm を全面エッチングした。グループ 2 は、AlGaIn の厚さは統一の約 10.8nm で三つのバイアスパワー条件(20 W、60 W、100 W) で ICP 効率は同じく 100 W で ICP 処理をした。そして、すべてのサンプルを ICP による素子間分離 100 nm をエッチングした。

以上の ICP によるエッチング操作は、反応気体として  $\text{SiCl}_4$  を用いて流量と圧力はそれぞれ 4 sccm と 0.3 Pa の条件に従って実験を行った。その後に、ICP エッチング後の残留した Si を除去するため、BHF/ $\text{HNO}_3$  (1:1)を使って処理した。その次に、TLM パターンを確定するため、リソグラフィを行って、そして、スパッタで 200 nm の Al 金属を堆積した後に、575  $^{\circ}\text{C}$ 、3 分でアニールを行った。最後にショットキー電極は Ni/Au (70/30 nm) を用いてアニール温度が 300  $^{\circ}\text{C}$ 、10 分でゲート金属を形成した。

実際の応用においては、低温オーミックコンタクトの評価領域はオーミック部分だけとなるので、オーミック部分だけに ICP 処理したサンプルも用意して実験した。サンプル構造と上記の全面エッチングのサンプルの構造は全く同じだが、プロセスのところは、オーミック部分だけを評価するため、サンプル洗浄し、ICP による素子間分離、Si を除去した後に ICP 処理領域は、それなりにオーミック部分だけだった。最後に 500  $^{\circ}\text{C}$ で 5 min、10 min、15 min、20 min、25 min、及び 30 min をアニールした。



(a) 全面エッチング処理



(b) オーミック部分のみエッチング処理

図 5.4 異なる部分エッチング処理した HFET の断面図

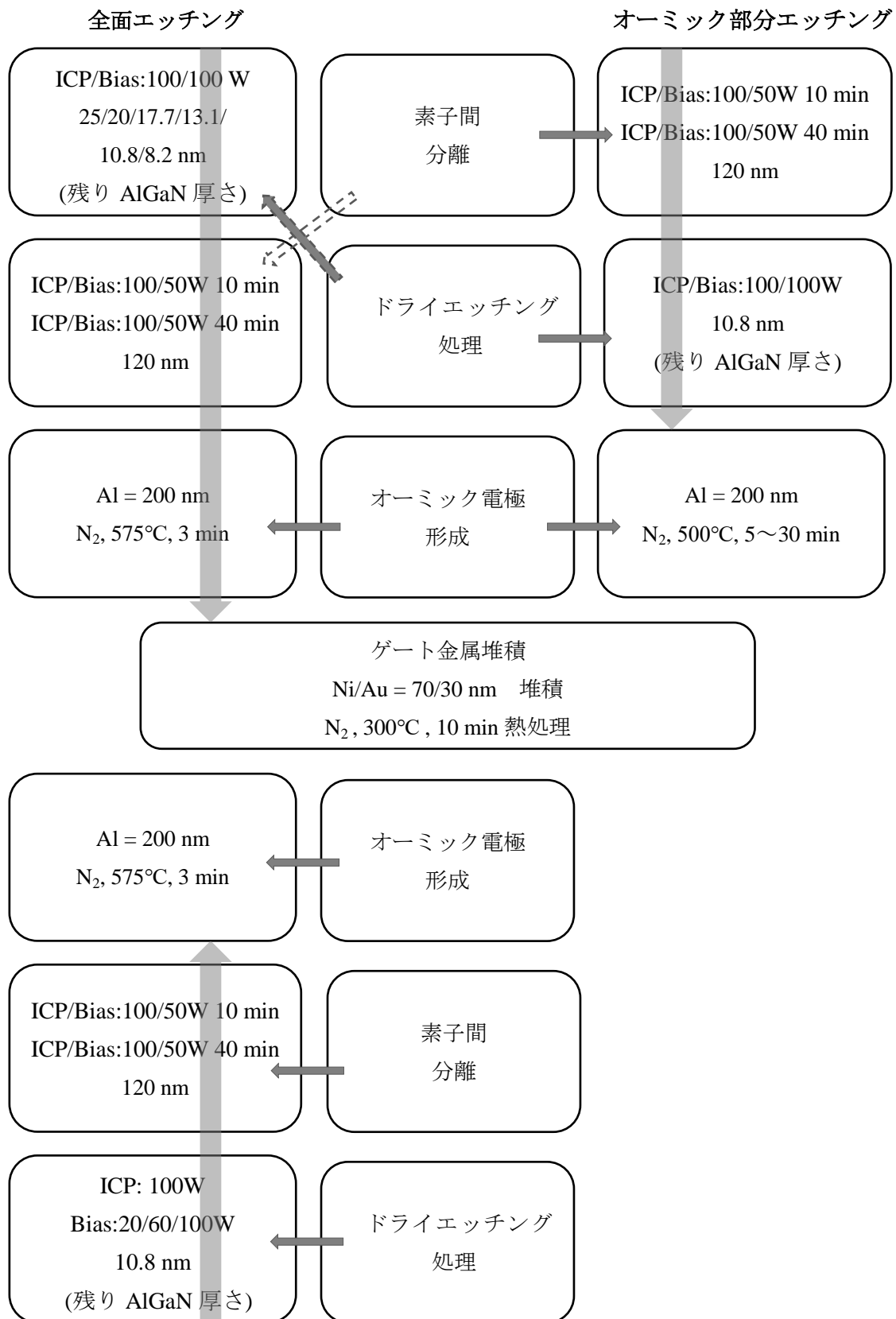


図 5.5 低温オーミックの主なプロセスフロー

### 5.1.3 実験結果について

全面エッチング処理 (ICP/Bias:100/100W) において、残りの AlGaN の厚さが異なるグループ 1 のサンプルについて評価した。図 5.6 に二つの素子間幅  $5\ \mu\text{m}$  の同じ TLM パターン ( $W = 150\ \mu\text{m}$ ) による電流-電圧 ( $I$ - $V$ ) 特性を示している。575 °C で 3 分間をアニールし、直線の具合によると全部のサンプルは、オーミックコンタクトを形成したと言える。

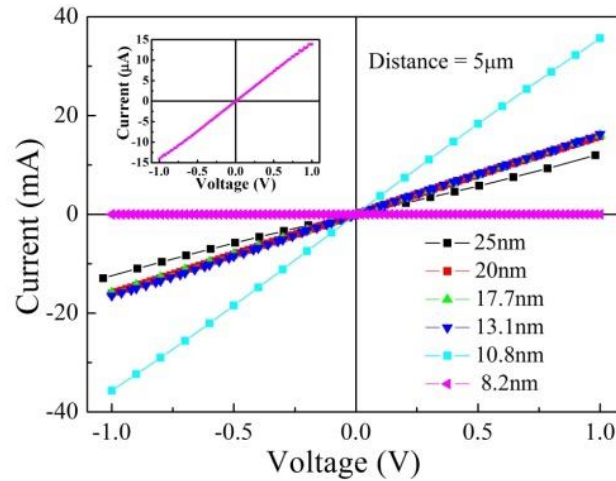


図 5.6 異なる AlGaN の厚さにおける TLM パターン ( $5\ \mu\text{m}$ ) での電流-電圧 ( $I$ - $V$ ) 特性

それと対応するコンタクト抵抗とシート抵抗の関係グラフが図 5.7 に示す。ICP 処理時間の増加とともにシート抵抗を増加する一方、コンタクト抵抗が減少することを見られた。特に、残りの AlGaN の厚さは約  $10.8\ \text{nm}$  のサンプルのコンタクト抵抗と接触抵抗率が最も低くそれぞれ、 $0.35\ \Omega\ \text{mm}$ 、 $1.10 \times 10^{-6}\ \Omega\ \text{cm}^2$  となり、良いオーミックコンタクトの特性を得られた。しかし、それより ICP 処理時間を延ばすと、AlGaN の厚さは約  $8.2\ \text{nm}$  の場合は、コンタクト抵抗とシート抵抗の両方が大幅に増加することから、2DEG チャンネルがほぼ消えたと考えられる[116]。

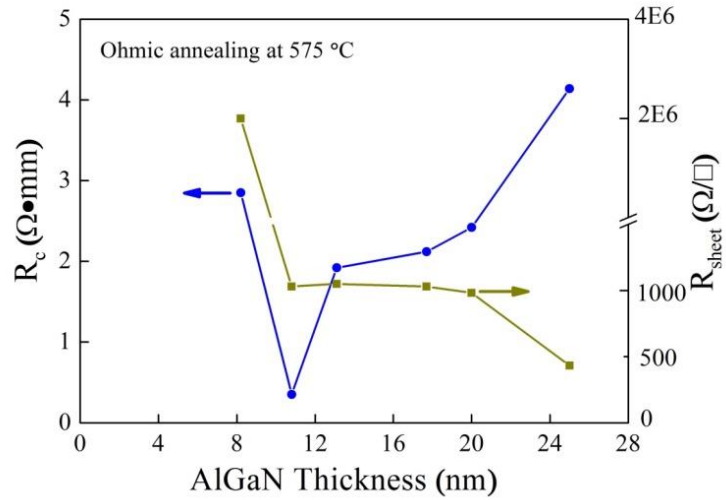


図 5.7 異なる AlGaN の厚さにおける HFET のコンタクト抵抗とシート抵抗の関係

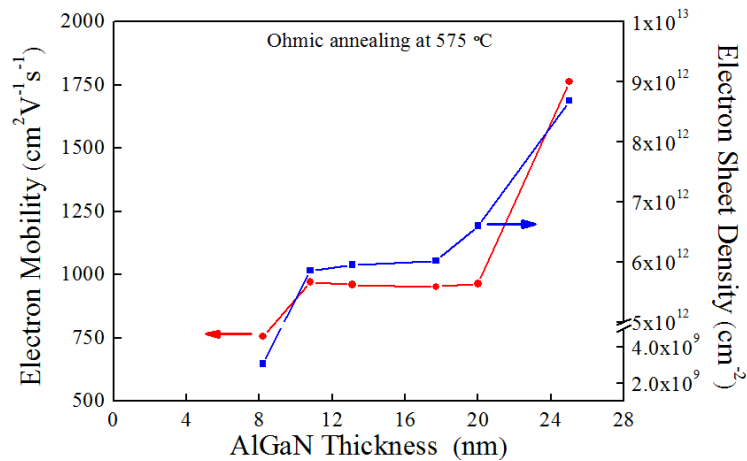
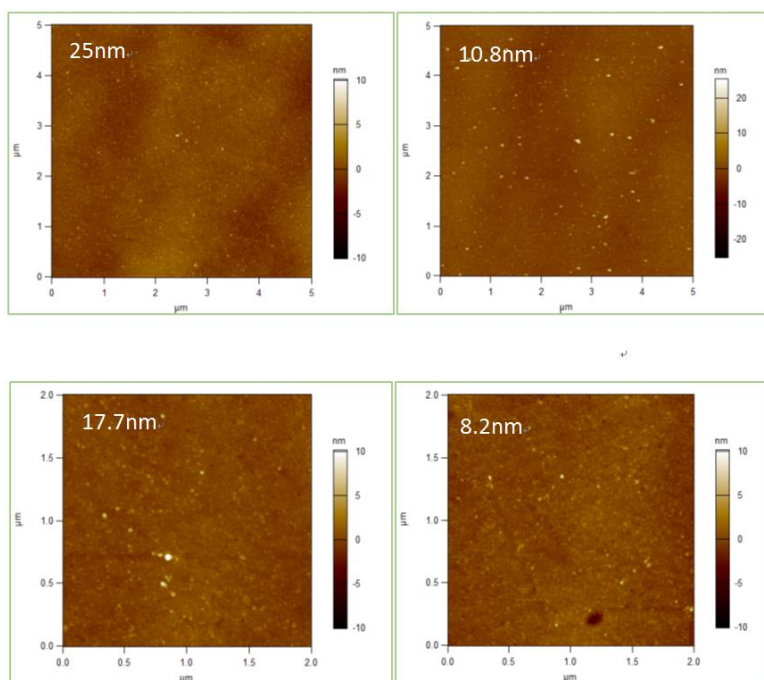


図 5.8 異なる AlGaN の厚さにおける HFET の電子移動度とシート抵抗電子濃度の関係

また、顕著的なシート抵抗の増加が AlGaN の厚さが減少するにつれて弱めた圧電効果の影響による現象だと考えられる。これを確認するため、ある Fat-Gate HFET の相互コンダクタンスとキャパシタンスの値を利用し、電子移動度と電子濃度を計算した。図 5.8 はこの電子移動度と電子濃度の関係図である。この図 5.8 に示すように、ICP 処理時間の増加に伴う 2DEG 移動度と濃度が穏やかに減少し、AlGaN の厚さは残り約 13.1 nm の場合は、2DEG 移動度と濃度それぞれ、 $961 \text{ cm}^2/\text{V}$ 、 $5.95 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  を保持し、しかし、ICP 処理時間の増加につれ、AlGaN の厚さがもっと薄くなる約 8.2 nm の場合は、圧電効果を維持する限界値を超え、2DEG 移動度と濃度が大幅に減少した原因と考えられる。一方、サンプル表面の粗さは導電率に影響するので、AFM で代表的に残りの AlGaN の厚さは 25 nm(未処理)、17.7 nm、10.8 nm、8.2 nm のサンプルを用いて表面の粗さを測定した。それぞれの AFM 写真は図 5.9 に示す。測定結果としては、残りの AlGaN の厚さに関わらずサンプルのどれでもほぼ同じ

粗さの 0.6 nm となったので、異なる表面の粗さによる導電率の変化は、あまり生じない、いわゆる、2DEG 移動度と濃度にあまり影響しないと言える。また、図 5.10 の伝達特性に示されるように ICP 処理時間が増加するにつれて、閾値の正方向にシフトすることは AlGaIn 層が薄くなると伴うゲートと 2DEG チャネルの距離が短くなったことによる現象だと考えられる。

以上の結果によると残りの AlGaIn の厚さは、低温オーミックコンタクトを形成する一つの要因である。つまり一定の AlGaIn の厚さを保つことで、一定の 2DEG チャネルの電子移動度と電子濃度を保持することが重要である。



5.9 異なる AlGaIn の厚さにおける AFM 写真

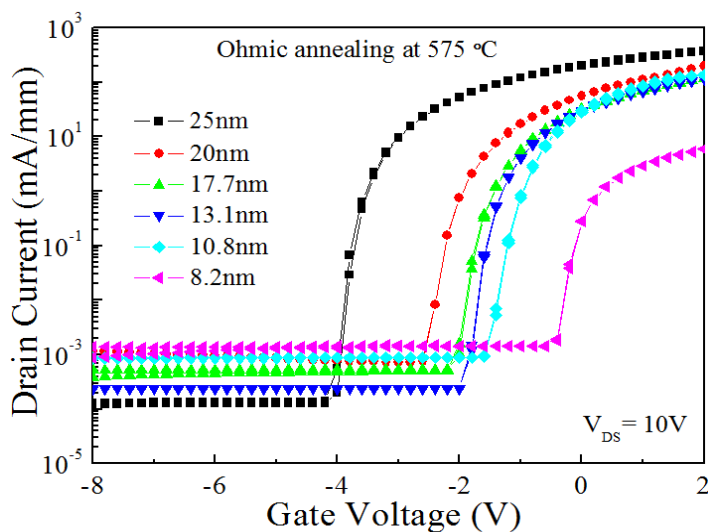


図 5.10 異なる AlGaIn の厚さにおける HFET の伝達特性

低温オーミックコンタクトを形成するにもう一つの要因である N 空孔の生成は ICP ドライエッチングダメージによるものと報道されている[110]。この N 空孔を生成することによりフェルミ準位がシフトアップされ、この場合は、伝導帯端に近いフェルミ準位が有効的なショットキー障壁高さを減少させることで、トンネル電流が流れるということである。図 5.11 は、この原理図を示す。具体的に ICP ドライエッチングダメージによる N 空孔の生成が、どのように低温オーミックコンタクトを形成するに影響することを確認するため、ICP 効率と残りの AlGa<sub>N</sub> の厚さが統一でそれぞれ 100 W と約 10.8 nm で、ICP バイアスがそれぞれ 20 W、60 W、100 W という条件を用いて実験した。結果は図 5.12 に示すように、ICP バイアスが増加するにつれて、コンタクト抵抗が減少し、一方、シート抵抗が増加することが分かった。それは、高いバイアスをかけることでより多くの N 空孔の生成に伴い、2DEG チャネルの電子移動度とシートキャリア密度が減少したと考えられる。加えて、ICP 処理時間が増加するにつれて、AlGa<sub>N</sub> 層を薄くすると伴い、ショットキーバリア厚さが減少することによってトンネル効果がより容易に果たすことができることで良いオーミックコンタクトが得られると考えられる。

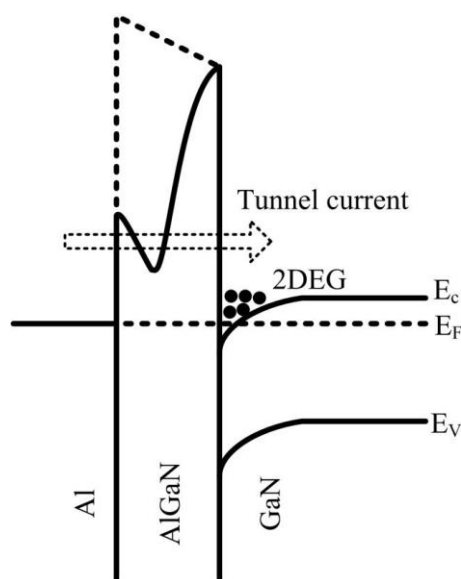


図 5.11 低温オーミックコンタクトの形成原理図

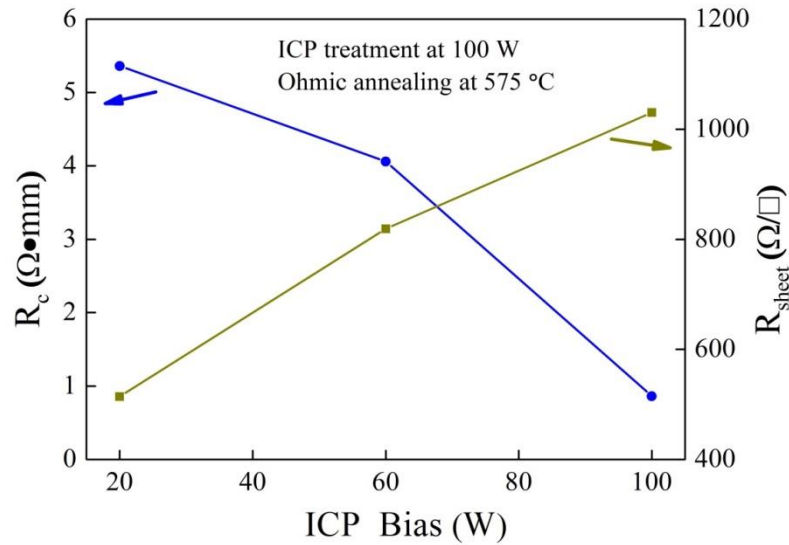


図 5.12 異なる ICP バイアスによるコンタクト抵抗とシート抵抗の関係

500°Cでの低温オーミックコンタクトの試作を行うプロセスについては、アニール時間を 5 min から 30 min で実験をした。前節で得られた最適条件の ICP 処理条件と残りの AlGaIn の厚さについては、それぞれ、ICP/Bias:100/100 W と約 10.8 nm に設定した。図 5.13 に示すようにコンタクト抵抗  $R_c$  はアニール時間 5 min から 20 min までの間に約 2.96  $\Omega \cdot \text{mm}$  から 0.69  $\Omega \cdot \text{mm}$  に低減した。この時アニール時間 20 min の場合は、接触抵抗率が最も低く  $1.18 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$  となった。一方、アニール時間 20 min 以上に伸ばしても、 $R_c$  は約 0.7  $\Omega \cdot \text{mm}$  程度の一定値に保持する状態となった。この結果によると相対的に低いアニール温度では、長時間アニールすることで良いオーミックコンタクトの形成ができると考えられる。

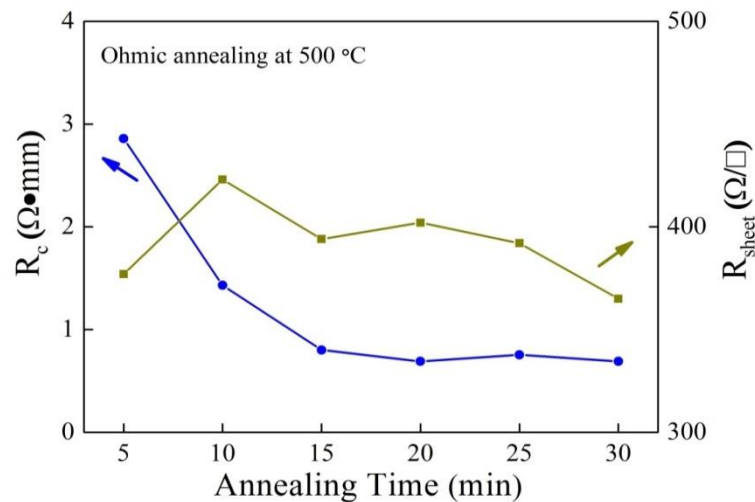


図 5.13 500°Cでのアニールに対するコンタクト抵抗とシート抵抗の依存性



#### 5.1.4 まとめ

本章では、AlGaIn/GaN ヘテロ構造を用いた HFET において ICP プラズマによる低温オーミックコンタクトを形成するメカニズムを解明した。ICP 処理のダメージによる N 空孔の生成と一定の AlGaIn の厚さを保つことが低温オーミックコンタクトを形成することに有益な要因であると分かった。それに低温オーミックコンタクトを形成するに伝統的なオーミック金属 Ti/Al を Al に変えることでコストの低減もできた。結果としては、ICP 条件と残りの AlGaIn の厚さは、それぞれ、ICP/Bias:100/100 W と約 10.8 nm の場合において最適条件としてコンタクト抵抗と接触抵抗率は  $0.35 \Omega \text{ mm}$  と  $1.10 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$  というよい結果が得られた。

また、本実験では、アニール温度は  $575 \text{ }^\circ\text{C}$  よりさらに低い  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  でも良好なオーミックコンタクトを形成し、接触抵抗率が  $1.18 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$  に達成した。この低温オーミック技術という手法を使うことで AlGaIn/GaN HFETs 性能を向上するための self-aligned-gate (SAG) 構造デバイスの製作プロセスに有益であるほか、高温でデバイスの製作プロセスが困難および不可能である場合にも有用である。例えば、MOS 型  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$  HFET などに応用ができる。

## 5.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を感応膜とする MOS 型 AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET の作製と評価

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET pH センサの作製において、プロセス上の都合で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 感応膜を堆積後に、オーミック電極を形成するには、高温（800 度以上）アニールを行わなければならないため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の再結晶に伴うゲートリーク電流の増加による MOS 型 AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET pH センサの性能を劣化する及び測定時に不安定な動作を発生するという問題がある。ここでは、それを解決するため、前節のアニール温度と時間は 500 °C と 20 min という条件で、低温オーミック技術を合わせて低温オーミックを用いた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を感応膜とする MOS 型 AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET pH センサの作製を行う。

### 5.2.1 MOS 型 AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET の構造と作製条件

この研究で使用したデバイス構造は図 5.14 に示す、サファイア基盤の上に、MOCVD によりバッファ層を成長し、その後 2 μm の i-GaN と 23.3 nm の Al 組成 23% の i-AlGa<sub>N</sub> を成長したものをを用いた。MOS 型 AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET pH センサの製作には、標準的なフォトリソグラフィ及びリフトオフ技術が適用した。図 5.15 に主なプロセス工程を示す。初めに、デバイスをクリーニングした後に、ICP システムを用いて SiCl<sub>4</sub> ガスで深さ約 100 nm エッチングをしてアイソレーションを行った。そして、感応膜 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は (ALD) 原子層堆積法で 10 nm を堆積した。オーミック電極の形成には、オーミック部分を BHF で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を除去した後に ICP 処理 (ICP/Bias: 100/100 W) を行ってから Al は 200 nm をスパッタ法で堆積した後に、窒素雰囲気の中で 500 °C、20 min のアニールを行った。最後に第 3 章と同じ実装方法で実装を行って実験した。センシングエリアは約 600 μm × 800 μm である。また、Ni/Au (70/30 nm) 金属ゲート構造を有する MOS 型 AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HFET と AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HFET は、プロセスとデバイスの性能をモニタリングするように作製した。すべての測定は遮光と室温（約 23 °C）の条件で行った。

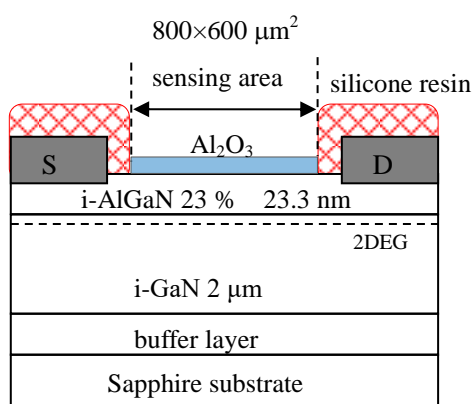


図 5.14 MOS 型 AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET pH センサ断面図

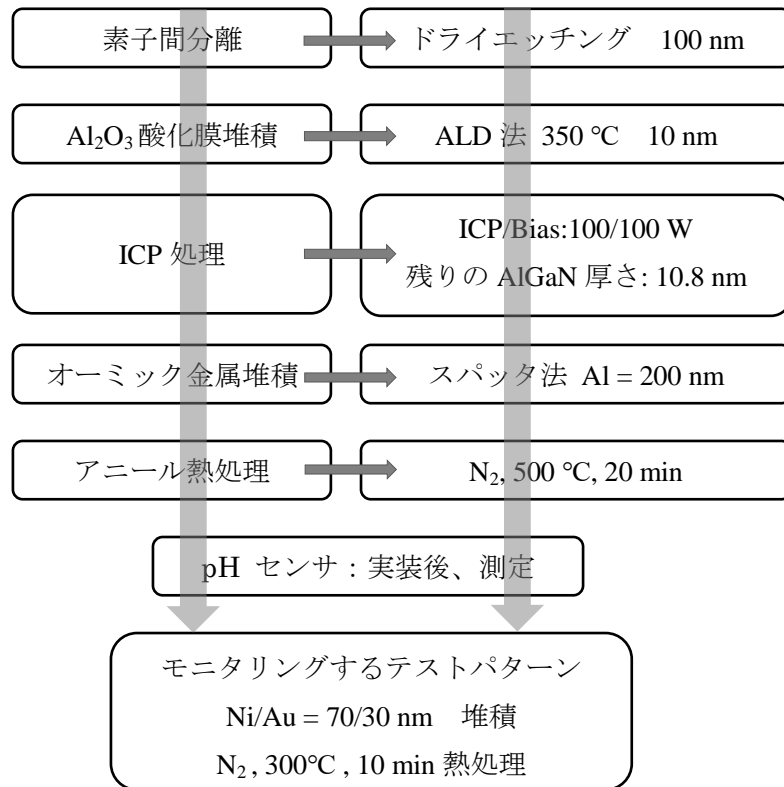


図 5.15 MOS 型 AlGaIn/GaN HFET と ISFET pH センサの主なプロセスフロー

### 5.2.2 MOS 型 AlGaIn/GaN HFET の評価について

図 5.16 に示すように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  絶縁層を堆積することでゲートリック電流が一般 HFET より MOS 型 HFET の方が二桁程度を低減したことが見られた。これは、低温オーミック法を採用することで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を劣化させずに向上したと考えられる。図 5.17 には、AlGaIn/GaN HFET と MOS 型 AlGaIn/GaN HFET の電流-電圧特性を示す。一般的な高温アニールプロセスで作製した AlGaIn/GaN HFET のように、低温オーミック法を採用した MOS 型 AlGaIn/GaN HFET において、良好な飽和特性とピンチオフ特性を示した。そこに最大電流値において、MOS 型 AlGaIn/GaN HFET の方が AlGaIn/GaN HFET に比べて大きい値を示した。これは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  酸化膜の堆積することで AlGaIn 表面の高い表面準位密度が低減し、更に、ゲートリック電流が減少したためだと考えられる。

図 5.18 の伝達特性に示すように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  酸化膜を堆積することで MOS 型 HFET の閾値が一般 HFET より負にシフトしたことが確認できた。それにメサリーク電流が減少したことが見られた。図 5.19 には、MOS 型 AlGaIn/GaN HFET の C-V 特性で示されるように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  酸化膜を堆積することで電圧が 0V の場合において MOS 型 HFET のキャパシタンスが一般 HFET より小さくそれぞれ、約 40.4 pF と 60.4 pF である。また、式 5.1 と式 5.2 により、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  酸化膜の比誘電率を計算し、 $\epsilon_{\text{oxide}}$  は約 7.5 となった。この値は理論値の 9 より小さい原因と

しては、実際の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  酸化膜の厚さは、計画の厚さより厚かったと考えられる。

$$\frac{1}{C_{\text{MOHFET}}} = \frac{1}{C_{\text{HFET}}} + \frac{1}{C_{\text{OXIDE}}} \quad (5.1)$$

$$C_{\text{OXIDE}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\text{OXIDE}} S}{d_{\text{OXIDE}}} \quad (5.2)$$

(ここで  $\epsilon_0$  は真空誘電率で、 $S$  はコンデンサ面積で、値は  $1.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$  であり、 $d$  は酸化膜の厚さで 10 nm である。)

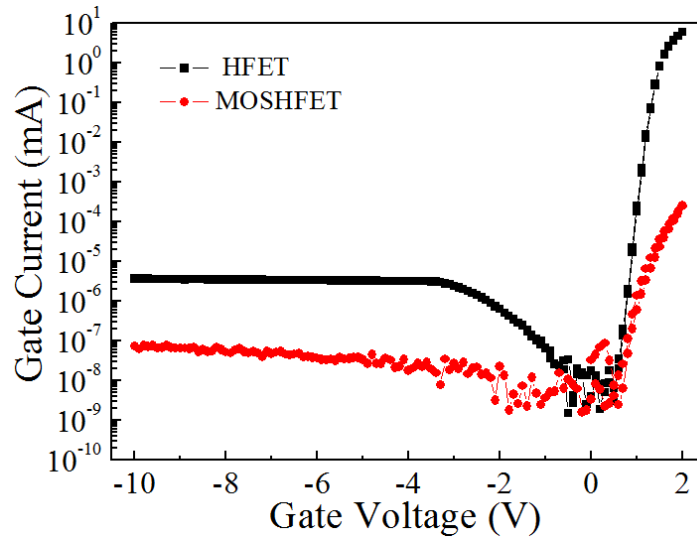


図 5.16 HFET と MOS 型 HFET のゲートリーク電流特性

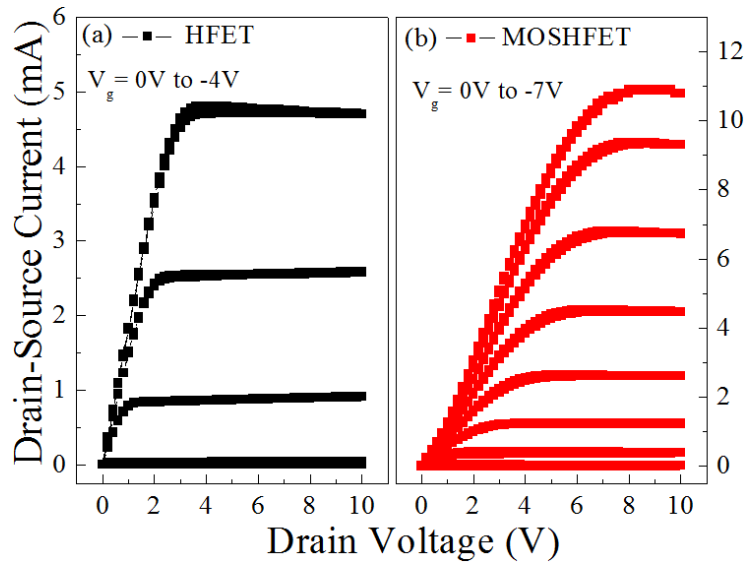


図 5.17 (a) HFET 、(b)MOS 型 HFET の電流-電圧特性

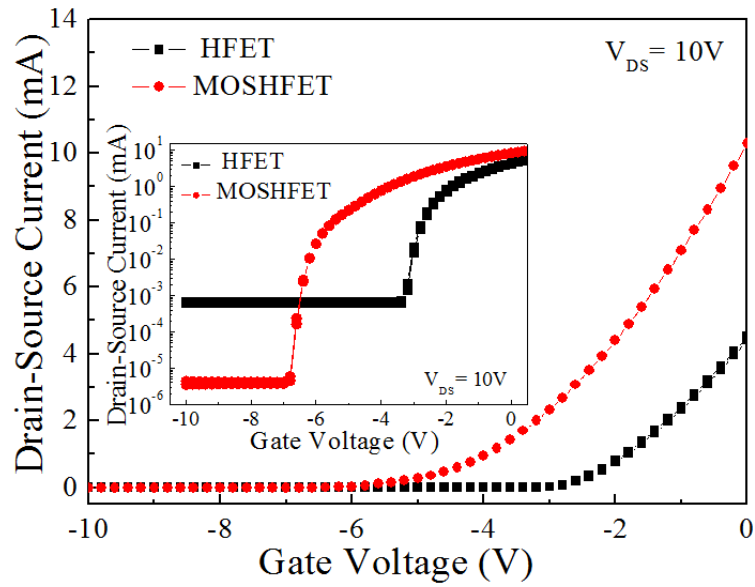


図 5.18 HFET と MOS 型 HFET の伝達特性

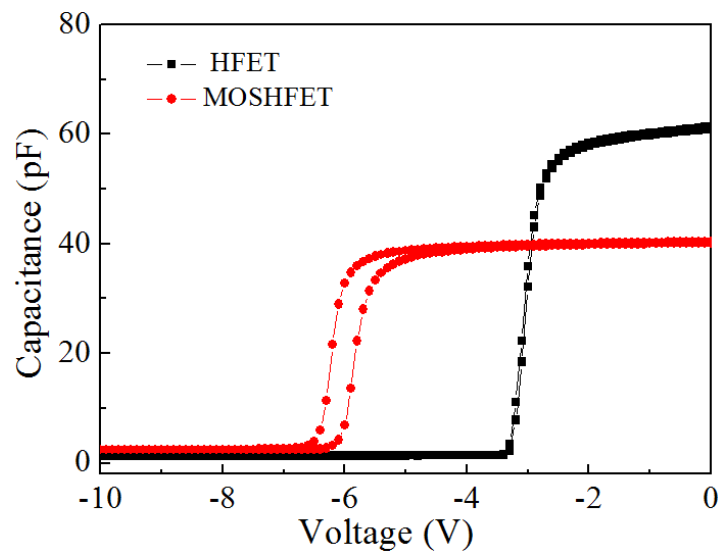


図 5.19 HFET と MOS 型 HFET の C-V 特性

### 5.2.3 MOS 型 AlGaIn/GaN ISFET の評価

図 5.20 と図 5.21 AlGaIn/GaN ISFET pH センサと MOS 型 AlGaIn/GaN ISFET pH センサの電流-電圧特性、伝達特性を示す。図 5.20 に示すように、各緩衝液中において、低温オーミック方法を利用した MOS 型 ISFET pH センサも ISFET pH センサのように pH 値の増加に伴ってドレイン電流値が減少し、良好な飽和特性とピンチオフ特性を確認できた。図 5.21 に示すように pH4 から pH9 の測定条件で MOS 型 ISFET pH センサの閾値変化が ISFET pH センサの閾値変化より大きいことに従い図 5.22 に示すように平均感度が 44.7 mV/pH から 55.2 mV/pH に向上したことを確認ができた。図 5.23 に示すように、MOS 型 ISFET pH センサのゲートリーク電流が非常に小さく数 nA で、それにランダム性が ISFET pH センサより少ないことから、MOS 型 ISFET pH センサは、ゲートリーク電流に伴う電気化学反応が MOS 型 ISFET pH センサの測定にほぼ生じないと言える。

以上の結果から、低温オーミック方法を利用した MOS 型  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$  ISFET pH センサは、各緩衝液中で良好な pH センシング動作の確認ができた。また、AlGaIn/GaN ISFET pH センサにおいて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  感応膜を利用することで、感度の向上ができた。

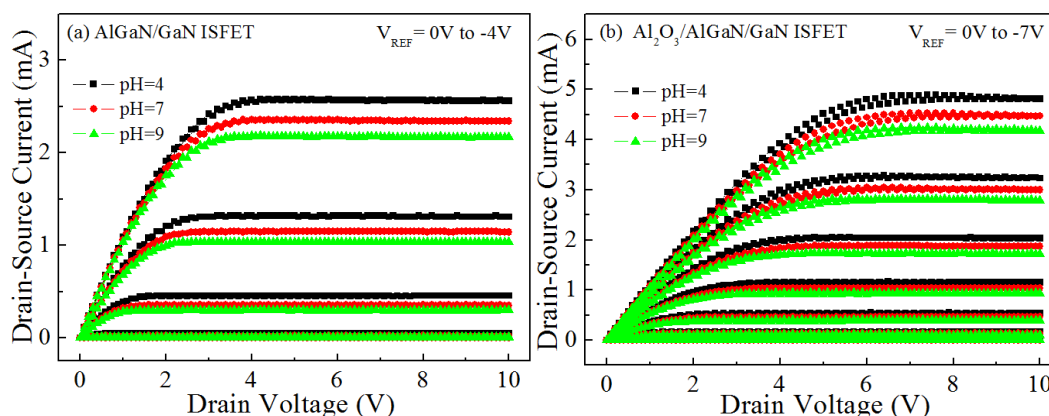


図 5.20 ISFET と MOS 型 ISFET pH センサの電流-電圧特性

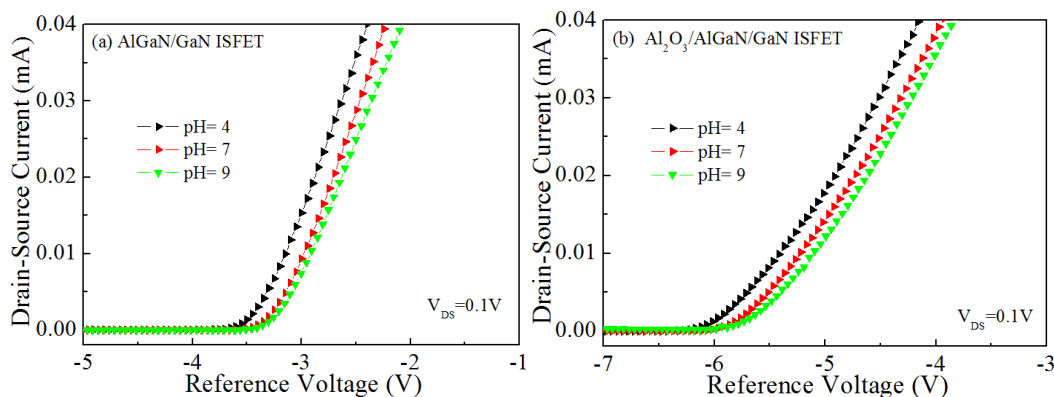


図 5.21 ISFET と MOS 型 ISFET pH センサの伝達特性

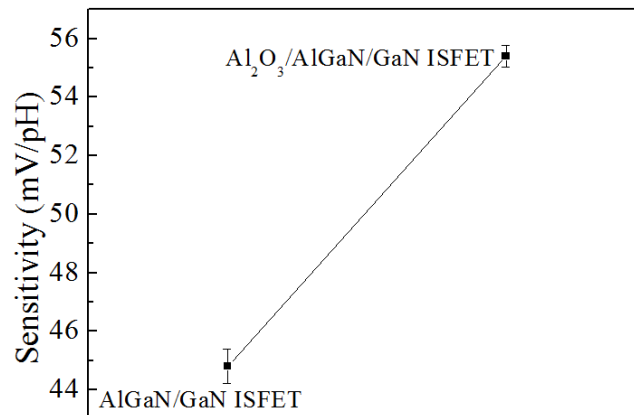


図 5.22 ISFET と MOS 型 ISFET pH センサ平均感度

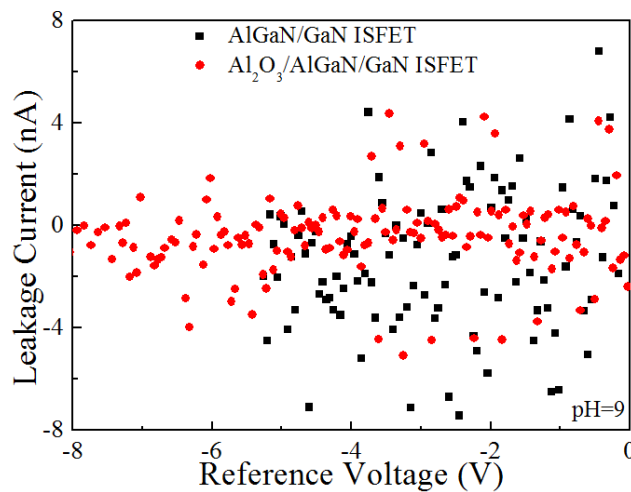


図 5.23 ISFET と MOS 型 ISFET pH センサのゲートリーク電流特性

### 5.3 まとめ

本章では AlGaIn/GaN ヘテロ構造を用いた HFET において ICP プラズマによる低温オーミックコンタクトを形成するメカニズムを解明した。それは、トンネル効果が発揮できる上に一定の AlGaIn の厚さによる 2DEG 移動度と濃度の保持が重要である。また、ICP バイアス高いほど多くの N 空孔が生成するのは、良いオーミックコンタクトが得られる要因でもある。最適条件として 575 °C で 3 分、Icp/Bias: 100/100 W と残りの AlGaIn の厚さは約 10.8 nm においてコンタクト抵抗と接触抵抗率は 0.35 Ω mm と 1.10×10<sup>-6</sup> Ω cm<sup>2</sup> という良い結果

が得られた。それに、アニール温度を 500 °C に下げ、長時間でも接触抵抗率が  $1.18 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$  に達成した。この低温オーミック技術という手法を使うことで AlGaIn/GaN HFET pH センサ性能を向上するために応用した self-aligned-gate (SAG) 構造デバイスの製作プロセスに有益であるほかに、高温でデバイスの製作プロセスが困難および不可能である場合にも有用である。また、最適条件を用いて 500 °C での低温オーミック方法利用し、低温オーミック法を用いた MOS 型  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$  ISFET pH センサを製作し、評価した。結果としては、低温オーミック方法を利用した MOS 型  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$  ISFET pH センサは、各緩衝液中で良好な pH センシング動作の確認ができた上に AlGaIn/GaN ISFET pH センサにおいて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  感応膜を利用することで、感度の向上も確認できた。



## 第6章 研究のまとめと今後の課題

### 6.1 本論文のまとめについて

Si-MOSFET 構造を基づいた pH センサは、低コストや再現性の良いことなどの特徴を持つため現在でも多く利用され、商品化もされている。しかし、この Si 材料特性の欠点により、Si-MOSFET 構造を基づいた pH センサは、一般的に高温、高圧や腐食性環境などの過酷な環境に適用することができないため、代用材料が必要となってくる。窒化ガリウム (GaN) は、ワイドバンドギャップ(3.4 eV)を持つ上に、化学的に安定することにより、高温動作 pH センサなどの開発に可能となり、Si 材料の代用材料として利用ができる。それに、AlGaIn/GaN ヘテロ構造で形成される 2 次元電子ガス (2DEG) は、高電子移動度、高い電子飽和速度、高電子密度の提供ができるため、AlGaIn/GaN ヘテロ構造において高い相互コンダクタンスの確認もできた。pH センサの開発に AlGaIn/GaN ヘテロ構造を利用することで、高い出力電流か高出力電圧が期待され、高感度及び反応速度の速い pH センサの開発に有益であると考えられる。しかし、現状では、AlGaIn/GaN ISFET pH センサは、高い表面準位密度を持っているため、ノイズの発生による解像度の低下及び感度の不安定やフェルミ準位ピンニングによる低感度などの課題がある。そこで本研究では、感度の安定・向上を重要な問題と捉えており、以上の内容を踏まえて研究目的の設定を行った。故に本論文において O<sub>2</sub> プラズマ処理、熱酸化処理、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 感応膜の堆積を三つの方法を利用し、表面処理による AlGaIn/GaN ISFET を用いた pH センサを製作し、検証した。

まず、O<sub>2</sub> プラズマ処理による AlGaIn/GaN ISFET を用いた pH センサの試作と評価をした。短時間で O<sub>2</sub> プラズマ処理することで、感度が未処理のサンプルより 16% を増加し、最高感度は 55.7 mV/pH に向上した。さらに、短時間で O<sub>2</sub> プラズマ処理した場合において、約 5° ぐらいまで AlGaIn/GaN ISFET pH センサ表面と水の接触角度を減少したことを確認し、親水性も向上した。

一方、長時間で O<sub>2</sub> プラズマ処理した場合に、感度が未処理のサンプルより減少したことを確認した。この感度が増加するメカニズムについて、AlGaIn/GaN ISFET pH センサ表面を XPS で分析した。XPS 結果によると AlGaIn 表面において酸化アルミニウムの量が支配的に多いことは、AlGaIn/GaN ISFET pH センサの感度を向上した要因であり、処理時間の増加に伴う長時間で O<sub>2</sub> プラズマ処理の場合、AlGaIn 表面において酸化アルミニウムの量が支配的に多いことから、酸化アルミニウムの量が支配的に多いことに変化することで感度が低下した要因であることを検証できた。従って、短時間での O<sub>2</sub> プラズマ処理方法は AlGaIn/GaN ISFET pH センサの性能を向上するため、迅速及び簡単な技術で有用な表面処理技術である。

次に、熱酸化処理による AlGaIn/GaN ISFET を用いた PH センサの表面依存性について調査した。大量の金属水酸化合物が自然酸化膜に含まれることにより、高い表面準位が存在することによって AlGaIn/GaN ISFET pH センサ性能の低下に影響する要因だと考えられる。異なる温度で熱酸化処理をすることでノイズの低減や感度の向上など AlGaIn/GaN ISFET

pH センサの性能を向上した。これらの現象を起さるメカニズムについては、主に金属水酸化合物から化学的に安定する金属酸化膜に変化したことに伴って生じたことが要因であると考えられる。特に、700 °Cで熱酸化処理した場合に、AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET pH センサ表面において、純粋な $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶を生成することで、ネルンストの論理値に近い最高感度 57.7 mV/pH を得られたことに加えて、比較的スムーズな表面状態も得られた。従って、本実験において 700 °Cでの熱酸化処理は最適条件であることを検証した。以上の結果から、熱酸化処理方法は AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET の性能を向上するに有用な技術であることと言える。

最後に、低温オーミック法を用いた MOS 型 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET pH センサを製作し、評価した。結果としては、低温オーミック方法を利用した MOS 型 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET pH センサは、各緩衝液中で良好な pH センシング動作の確認ができた上に感度の向上も確認できた。

従って、低温オーミック技術は、MOS 型 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET pH センサの製作に有用である。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 絶縁膜が AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> 系 ISFET pH センサにおいて有用な感応膜として利用できる。

## 6.2 今後の課題

AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET を用いた pH センサの表面処理において低コスト、効率の高い及び環境に優しい処理方法が必要となってくる。故に電気化学技術を合わせた表面処理方法が有用であると考えられる。

AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET を用いた pH センサの高温、高圧などの残酷な環境で、正常に動作するかどうかの実際的な検証が必要となる。

AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET pH センサの出力電流値を向上するため、寸法をさらに縮小する必要がある。

AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET pH センサの感度において AlGa<sub>N</sub> 表面に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が多いほど、感度が良いとしたメカニズムを調査する必要がある。

## 参考文献

- [1] 飯野 靖彦 “酸塩基平衡” 日腎会誌 43(8) (2001) 621-630.
- [2] Cremer M, “Ueber die Ursache der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, zugleich ein Beitrag zur Lehre von den polyphasischen Electolytketten,” Z Biol. 47 (1906) 562 – 608.
- [3] ACUTECARE “pH 測定の歴史：ハーバーのガラス電極発明とベックマンの商品化” .
- [4] 野村 聡 “pH 計測の新たなる挑戦 ガラス電極の次に来るものは何か?” HORIBA Technical Reports.
- [5] P. Bergveld, “Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements,” IEEE Trans. Biomed. Eng. BME-17 (1970) 70-71.
- [6] B. D. Liu, Y. K. Su and S. C. Chen, “Ion-sensitive field-effect transistor with silicon nitride gate for pH sensing,” Int. J. Electron. 67 (1989) 59.
- [7] L. Bousse, H. H. Van Den Vlekkert, N. F. DE Rooij, “Hysteresis in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gate ISFET,” sens. & Actuat. B 2 (1990) 103.
- [8] A. S. Poghossian, Sens. & Actuat. B (1992) 367.
- [9] J. C. Chou and J. L. Chiang, “Ion sensitive field effect transistor with amorphous tungsten trioxide gate for pH sensing,” Sens. & Actuat. B 62 (2000) 81.
- [10] J. C. Chou and J. L. Chiang, Journal Technol. 13 (1998) 419.
- [11] J. C. Chou and C. N. Hsiao, “Drift behavior of ISFETs with a-Si : H-SiO<sub>2</sub> gate insulator,” Mater. Chem. & Phys. 63 (2000) 270.
- [12] J. C. Chou, Y. S. Li and J. L. Chiang 1998 Proc. 1998 Annu. Symp. Biomedical Engineering Society (BMES'98), National Yang Ming University, Taiwan, R.O.C., December 18–19, p. 471.
- [13] H. K. Liao, J. C. Chou, W. Y. Chung, T. P. Sun and S. K. Hsiung, “Study of amorphous tin oxide thin films for ISFET applications,” Sens. & Actuat. B 50 (1998) 104.
- [14] H. K. Liao, L. L. Chi, J. C. Chou, W. Y. Chung, T. P. Sun and S. K. Hsiung, “Study on pH<sub>pzc</sub> and surface potential of tin oxide gate ISFET,” Mater. Chem. & Phys. 59 (1999) 6.
- [15] H. K. Liao, J. C. Chou, W. Y. Chung, T. P. Sun and S. K. Hsiung 1997 Proc. 3rd East Asian Conf. Chemical Sensors (EACCS-3), Seoul, Korea, November 5–6, p. 394.
- [16] L. Chiang, Y.C. Chen, J.-C. Chou, Simulation and Experimental Study of the pH-Sensing Property for AlN Thin Films, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 5900-5904.
- [17] P Duroux, C Emde, P Bauerfeind, C Francis, A Grisel, L Thybaud, D Arstrong, C Depeursinge, A L Blum, “The ion sensitive field effect transistor (ISFET) pH electrode: a new sensor for long term ambulatory pH monitoring,” Gut., 32 (1991)240-245.
- [18] Hon-Sum Wong, M.H. White, “A self-contained CMOS integrated pH sensor,” IEEE (1998) IEDM 88 658-661.
- [19] Norman F. Sheppard Jr, Matthew J. Lesho, Philip McNally, A. Shaun Francomacaro, “Microfabricated conductimetric pH sensor,” Sensors and Actuators B 28 (1995) 95-102.

- [20] Y. L. Chin, J. C. Chou, T. P. Sun, H. K. Liao, W. Y. Chung, S. K. Hsiung, "A novel SnO<sub>2</sub>/Al discrete gate ISFET pH sensor with CMOS standard process," *Sensor and Actuators B* B75 (2001) 36-42.
- [21] W. Oelßner, J. Zosel, F. Berthold, H. Kaden, "Investigation of the dynamic response behaviour of ISFET pH sensors by means of laser Doppler velocimetry (LDV)," *Sensors and Actuators B: Chemical* 26-27(1995) 345-348.
- [22] S. Caras and J. Janata, "Field effect transistor sensitive to penicillin," *Anal. Chem.*, 52 1935-1937, 1980.
- [23] P.A. Hammond, D. Ali, D.R.S. Cumming, "Design of a single-chip pH sensor using a conventional 0.6-µm CMOS process," *IEEE Sensors Journal* 4 (2004) 706-712.
- [24] Takeshi Hizawa, Kazuaki Sawada, Hidekuni Takao, Makoto Ishida, "Fabrication of a two-dimensional pH image sensor using a charge transfer technique," *Sensors and Actuators B* B117(2006) 509-515.
- [25] [<http://www.horiba.com/>]
- [26] P. Bergveld, "Thirty years of ISFETOLOGY-what happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years," *Sens. Actuators B-Chem.*, 88 (2003), pp. 1–20.
- [27] G.F. Eriksen, K. Dyrbye, "Protective coatings in harsh environments," *J. Micromech. Microeng.*, 6 (1996), pp. 55–57.
- [28] S. Jamasb, S.D. Collins, R.L. Smith, "Correction of instability in ion-selective field effect transistors (ISFETs) for accurate continuous monitoring of pH," *Eng. Med. Biol. Soc.*, 2335 (1997), pp. 2337–2340.
- [29] Kazunari Ozasa, Shigeyuki Nemoto, Masahiko Hara, Mizuo Maeda, Katsumi Mochitate, "The passivation/modification of AlGaAs/GaAs surfaces by amorphous TiO<sub>2</sub> for the bio-sensing use in electrolytes," *Surface Science* 601 (2007) 4536-4540.
- [30] Kazunari Ozasa, Shigeyuki Nemoto, Yuanzhi Lee, Katsumi Mochitate, Masahiko Hara, Mizuo Maeda, "The surface of TiO<sub>2</sub> gate of 2DEG-FET in contact with electrolytes for bio sensing use," *Applied Surface Science* 254 (2007) 36-39.
- [31] Kazunari Ozasa, Shigeyuki Nemoto, Masahiko Hara, Mizuo Maeda, "Modification/oxidation of GaAs surface in electrolytes for cell-culture bio-sensing devices," *Phys. Stat. sol. (a)* 203, No 9 (2006) 2287-2293.
- [32] Nakamura S, Mukai T, Senoh M, "Candela - class high - brightness InGaN/AlGaN double - heterostructure blue - light - emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, 64 (1994) 1687-1689.
- [33] Jiang H X, Jin S X, Li J, et al. III-nitride blue microdisplays. *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 1303-1305.
- [34] Kong X, Wei K, Liu G, "Improvement of breakdown characteristics of AlGaN/GaN HMET with U-type gate foot for millimeter-wave power application," *Chin. Phys. B.*, 21 (2012) 128501.

- [35] M. E. Lin, Z. Ma, F. Y. Huang, Z. F. Fan, L. H. Allen, and H. Morkoç, "Low resistance ohmic contacts on wide band - gap GaN," *Appl. Phys. Lett* 64 (8), 21 (1994) 1003-1005.
- [36] S J Pearton, C R Abernathy, G T Thaler, R M Frazier, D P Norton, F Ren<sup>2</sup>, Y D Park, J M Zavada, I A Buyanova, W M Chen, "Wide bandgap GaN-based semiconductors for spintronics," *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) R209-R245.
- [37] Jose Millan, Philippe Godignon, Xavier Perpina, Amador Perez-Tomas, Jose Rebollo, "A Survey of Wide Bandgap Power Semiconductor Devices," *IEEE T POWER ELECTR* 29 (2014)2055-2163.
- [38] Jungwoo Joh, Jesus A. del Alamo, "Critical Voltage for Electrical Degradation of GaN High-Electron Mobility Transistors," *IEEE Electron Dev. Lett* 29 (2008) 287-289.
- [39] Mishira U K, Parikh P, Wu Y F, "AlGaIn/GaN HEMTs-an overview of device operation and application," *Proceedings of The IEEE.*, 90 (2002)1022-1031.
- [40] Bykhovski A, Gelmont B, Shur M, "The influence of the strain-induced electric field on the charge distribution in GaN-AlN-GaN structure," *J. Appl. Phys.*, 74 (1993) 6734-6739.
- [41] Binari S C, Rowland L B, Kruppa W, "Microwave performance of GaN MESFETS," *Electronics Letters.*, 30 (1994)1248-1249.
- [42] Khan M A, Kuznia J N, Olson D T, "Microwave performance of a 0.25  $\mu\text{m}$  gate AlGaIn/GaN heterostructure field effect transistor," *Appl. Phys. Lett.*, 65 (1994)1121-1123.
- [43] Binari S C, Redwing J M, Kelner G, "AlGaIn/GaN HEMTs grown on SiC substrate," *Electronics Letters.*, 33 (1997) 242-243.
- [44] Koudymov A, Wang C X, Adivarahan V, "Power stability of AlGaIn/GaN HFETs at 20 W/mm in the pinched-off operation mode," *IEEE Electron Device Lett.*, 28 (2007) 5-7.
- [45] Kanamura M, Ohki T, Kikkawa T, "Enhancement-Mode GaN MIS HEMT With n-GaN/i-AlN/n-GaN Triple Cap Layer and High-k Gate Dielectrics," *IEEE Electron Device Lett.*, 31(2010) 189-191.
- [46] Ueda T, Tanaka T, Ueda D, "Current Status on GaN-based RF-Power Devices," *Solid-State Device Research Conference (ESSDERC), 2011[C], Helsinki: IEEE, 2011.*
- [47] D. Qiao, L.S. Yu, and S.S. Lau, J.M. Redwing J.Y. Lin and H.X. Jiang "Dependence of Ni/AlGaIn Schottky barrier height on Al mole fraction," *J. Appl. Phys.*, 87 (2000) 801-804.
- [48] C.J. Kao, M.C. Chen, C.J. Tun, G.C. Chi, J.K. Sheu, W.C. Lai, M.L. Lee, F. Ren and S.J. Pearson, "Comparison of low-temperature GaN, SiO<sub>2</sub>, and SiN<sub>x</sub> as gate insulators on AlGaIn/GaN heterostructure field-effect transistors," *J. Appl. Phys.*, 98 (2005) 064506.
- [49] M.L. Lee, J.K. Sheu, W.C. Lai, S.J. Chang, "GaN Schottky barrier photodetectors with a low temperature GaN cap layer," *App. Phys. Lett.*, 82, (2003) 2913-2915.
- [50] 和則 麻埜、"半導体装置およびその製造方法" WO2013046863 A1 (2013).
- [51] S.N. Mohammad and H. Morkoc, "Progress and prospects of group-III nitride semiconductors,"

Progress in Quantum Electronics., 20 (1996) 361-525.

[52] Ying jiang, "Development of deveses isolation technologies for gan-based field-effect transistors," 博士論文 2015 年

[53] O. Ambacher, J. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W.J. Schaff, L.F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stuzmann, W. Rieger, and J. Hilsenbeck, "Two dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGa<sub>x</sub>N/GaN hererostrucrures," J.Appl. Phys., 85, (1999) 3222-3233.

[54] A. Supryadkina K. K. Abgaryan D. I. Bazhanov I. V. Mutigullin, "Study of the polarizations of (Al,Ga,AlGa)<sub>x</sub>N nitride compounds and the charge density of various interfaces based on them," SEMICONDUCTORS 47 (2013) 1621-1625.

[55] G. Steinhoff and M. Hermann W. J. Schaff and L. F. Eastman M. Stutzmann and M. Eickhoff, "pH response of GaN surfaces and its application for pH-sensitive field-effect transistors," Appl. Phys. Lett., 83 (2007) 177-179.

[56] Y. Maeda, K. Niigata, K. Narano, L.Wang, J.-P. Ao, "Surface Dependence of pH Sensor on AlGa<sub>x</sub>N/GaN Heterostructure," ECS Trans. 61 (2014) 65-71.

[57] Chun-Chia, Chena, Huey-Ing Chenb, Hao-Yeh Liua, Po-Cheng Choua, Jian-Kai Lioua, Wen-Ch Au Liua, "On a GaN-based ion sensitive field-effect transistor (ISFET) with a hydrogen peroxide surface treatment," Sensors and Actuators B. 209 (2015) 658-663.

[58] R. Mehandru , B. Luo , B.S. Kang , Jihyun Kim , F. Ren a,\* , S.J. Pearton ,C.-C. Pan , G.-T. Chen , J.-I. Chyi, "AlGa<sub>x</sub>N/GaN HEMT based liquid sensors," Solid-State Electronics 48 (2004) 351-353.

[59] G. Steinhoff, O. Purrucker, M. Tanaka, M. Stutzmann, M. Eickhoff, "Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N—A New Material System for Biosensors," Adv. Funct. Mater. 13 (2003) 841-846.

[60] Takuya Kokawa, Taketomo Sato, Hideki Hasegawa, and Tamotsu Hashizume, "Liquid-phase sensors using open-gate AlGa<sub>x</sub>N/GaN high electron mobility transistor structure," J. Vac. Sci. Technol. B 24(4), (2006) 1972-1976.

[61] B. S. Kang, H. T. Wang, and F. Ren, B. P. Gila, C. R. Abernathy, and S. J. Pearton, J. W. Johnson, P. Rajagopal, J. C. Roberts, E. L. Piner, and K. J. Linthicum "pH sensor using AlGa<sub>x</sub>N/GaN high electron mobility transistors with Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the gate region," Appl. Phys. Lett. 91, (2007) 012110 1-3.

[62] B. S. Kang, H. T. Wang, F. Ren, M. Hlad, B. P. Gila, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, C. Li, Z.N. Low, J. Lin, J.W. Johnson, P. Rajagopal, J.C. Roberts, E.L. Piner, and K.J. Linthicum, "Role of Gate Oxide in AlGa<sub>x</sub>N/GaN High-Electron-Mobility Transistor pH Sensors," J ELECTRON MATER. 37 (2008) 550-553.

- [63] K. Nigata, K. Narano, Y. Maeda, J.P. Ao, Temperature dependence of sensing characteristics of a pH sensor fabricated on AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructure, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013) 11NH01.
- [64] Tamotsu Hashizume, a) Shinya Ootomo, Susumu Oyama, Masanobu Konishi, and Hideki Hasegawa, “Chemistry and electrical properties of surfaces of Ga<sub>N</sub> and Ga<sub>N</sub>O<sub>2</sub>/AlGa<sub>N</sub> heterostructures,” *J. Vac.Sci. Technol. B* 19 (2001) 1675-1681.
- [65] Sten Heikman, Stacia Keller, Yuan Wu, James S. Speck, Steven P. DenBaars, and Umesh K. Mishra, “Polarization effects in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> and Ga<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures,” *J.Appl.Phys.*, 93 (2003) 10114-10118.
- [66] Tamotsu Hashizume, Hideki Hasegawa, “Effects of nitrogen deficiency on electronic properties of AlGa<sub>N</sub> surfaces subjected to thermal and plasma processes,” *Appl. Surf. Sci.* 34 (2004) 387-394.
- [67] D. Segev and C. G. Van de Walle, “Origins of Fermi-level pinning on Ga<sub>N</sub> and In<sub>N</sub> polar and nonpolar surfaces,” *Europhys. Lett.*, 76 (2006) 305-311.
- [68] Masataka Higashiwaki, Srabanti Chowdhury, Brian L. Swenson, and Umesh K. Mishra, “Effects of oxidation on surface chemical states and barrier height of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures,” *Appl. Phys. Lett.* 97, 2010 222104 1-3.
- [69] Michael J. Uren, Janina Möreke, and Martin Kuball, “Buffer Design to Minimize Current Collapse in Ga<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> HFETs,” *IEEE Trans. Electron Devices* 59 (2012) 3327-3333.
- [70] H.Y. Liu, W.C. Hsu, C.S. Lee, B.Y. Chou, W.F. Chen, “Enhanced Performances of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Ion-Sensitive Field-Effect Transistors Using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Grown Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Sensing Membrane and Surface Passivation Applications,” *IEEE Sensors J.* 15 (2015) 3359-3366.
- [71] H.Y. Liu, W.C. Hsu, W.F. Chen, C.W. Lin, Y.Y. Li, C.S. Lee, W.C. Sun, S.Y. Wei, S.M. Yu, “Investigation of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Ion-Sensitive Heterostructure Field-Effect Transistors-Based pH Sensors With Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surface Passivation and Sensing Membrane,” *IEEE Sensors J.* 16 (2016) 3514-3522.
- [72] “アモルファスシリコン電極の水溶液中における電気化学的挙動” 雑化学ノート 修士論文.
- [73] 春山 志郎 “表面処理技術者のための電気化学” 第2版 丸善株式会社 平成17年.
- [74] Sumitada Asano, and Yasuo Tomishima, “Calculation of the Cohesive Energy of Zincblende,” *J. Phys. Soc. Jpn.* 11 (1956) 644-653.
- [75] Yoshio Ishida, “A New Method to Determine Hydration Energy of Ion,” *J.Phys. Soc. Japan*, 15 (1960) 1707.
- [76] A.K. Covington, R.G. Bates, R.A. Durst, “Definitions of pH scales, standard reference values, measurement of pH, and related terminology,” *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985)531-542.
- [77] 大塚利行、加納健司、桑畑 進、“ベーシック 電気化学” 化学同人 (2009) p33-34.
- [78] 澤田清、大森大次郎“緩衝液 その原理と選び方・作り方”、講談社 (2009) p51-54.

- [79] Ryo Kanzaki “ガラス電極の原理”
- [80] L. Bousse, N.F. De Rooij, and P. Bergveld, *IEEE Trans. Electron Devices* ED-30 (1983)1263.
- [81] “温度補償電極” 東亜ディーケーケー株式会社
- [82] 吉村壽人, 松下寛, 森本武利 共著 “pH の理論と測定法” 丸善、1968 年
- [83] 日本化学会編 “改訂 4 版 化学便覧 基礎編” 丸善
- [84] 田村英雄・松田好晴 共著 “現代電気化学” 培風館、1978 年
- [85] pH 測定ガイド “研究実験における pH の理論と実践” メトラー・トレド株式会社
- [86] V. Peykov A. Quinn J. Ralston, “Electrowetting: a model for contact-angle saturation,” *Colloid Polym Sci* 278: (2000) 789-793.
- [87] Jean-Pierre Raymond and Muthusamy Vanninathan, “Exact controllability in fluid – solid structure: The Helmholtz model,” *EDP Science*, 11(2005) 180-203.
- [88] Guangming Luo, Sarka Malkova, Jaesung Yoon, David G. Schultz, Binhua Lin, Mati Meron, Ilan Benjamin, Petr Vanyšek, Mark L. Schlossman, “Ion Distributions near a Liquid-Liquid Interface,” *SCIENCE* 311 (2006) 216-218.
- [89] Christophe Tournassat, Yves Chapron, Philippe Leroy, Mohamed Bizi, Faïza Boulahya, “Comparison of molecular dynamics simulations with triple layer and modified Gouy–Chapman models in a 0.1 M NaCl–montmorillonite system,” *J. Colloid Interface Sci.* 339 (2009) 533-541.
- [90] G. Massobrio, M. Grattarola, G. Mattioli, F. Mattioli Jr., “ISFET-based biosensor modeling with SPICE,” *Sensors and Actuators B* 1 (1990) 401–407.
- [91] Xinrong Yang, William R. Frensley, Dian Zhou, Wenchuang Hu, “Performance Analysis of Si Nanowire Biosensor by Numerical Modeling for Charge Sensing,” *IEEE T NANOTECHNOL* 11 (2011) 501-512.
- [92] Benedikt Lübbers, “AlGaN-based pH-Sensors,” 2013 Universitätsverlag Ilmenau 博士論文
- [93] P. Bergveld, A. Sibbald, “Analytical and Biomedical Applications of ISFETs,” Elsevier Amsterdam (1988).
- [94] R.E.G. van Hal, J.C.T. Eijkel, P. Bergveld, “A novel description of ISFET sensitivity with the buffer capacity and double-layer capacitance as key parameters,” *Sensors and Actuators B* (1995) 201–205.
- [95] D.E. Yates, S. Levine, T.W. Healy, “Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 70 (1974) 1807–1818.
- [96] R.E.G. van Hal, J.C.T. Eijkel, P. Bergveld, “A general model to describe the electrostatic potential at electrolyte oxide interfaces,” *Adv. Colloid Interface Sci.* 69 (1996) 31-62.
- [97] L.Bousse, N.F. De Rooij and P. Bergveld, “The influence of counter-ion adsorption on the  $\psi_0$ /pH characteristics of insulator surfaces,” *Surface Science* 135 (1983) 479-496.
- [98] Fan Ren & Stephen J. Pearton, “Semiconductor Device-Based Sensors for Gas, Chemical, and Biomedical Applications,” 2011 CRC Press.



- [99] 逢坂 直也, “AlGaIn/GaN HFET を用いた pH センサの温度依存性に関する研究” 平成 24 年修士論文
- [100] 渡辺正、中林誠一郎, “電子移動の化学-電気化学入門” 朝倉書店 1996 p45-47.
- [101] 新瀨一字, “AlGaIn/GaN HFET を用いた pH センサの表面依存性の研究” 平成 25 年修士論文
- [102] J.-P. Ao, D. Kikuta, Y. Naoi, Y. Ohno, “Copper gate AlGaIn/GaN HEMT with low gate leakage current,” *IEEE Electron Device Lett.* 24, (2003) 500-502.
- [103] T. Hashizume, H. Hasegawa, “Effects of nitrogen deficiency on electronic properties of AlGaIn surfaces subjected to thermal and plasma processes,” *Appl. Surf. Sci.* 234 (2004) 387-394.
- [104] F. Roccaforte, P. Fiorenza, G. Greco, M. Vivona, R. L. Nigro, F. Giannazzo, A. Patti, M. Saggio, “Recent advances on dielectrics technology for SiC and GaN power devices,” *Appl. Surf. Sci.* 301(2014) 9-18.
- [105] F. Roccaforte, F. Giannazzo, F. Lucolano, C. Bongiorno, and V. Raineri, “Electrical behavior of AlGaIn/GaN heterostructures upon high-temperature selective oxidation,” *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 023703.
- [106] F. L. M. Khir, M. Myers, A. Podolska, T. M. Sanders, M. V. Brker, B. D. Nener, G. Parish, “Synchrotron-Based XPS studies of AlGaIn and GaN surface chemistry and its relationship to ion sensor behavior,” *Appl. Surf. Sci.* 314 (2014) 850-857.
- [107] S. Ozaki, T. Ohki, M. Kanamura, N. Okamoto, and T. Kikawa, “Effect of Atomic-Layer-Deposition Method on Threshold Voltage Shift in AlGaIn/GaN Metal-Insulator-Semiconductor High Electron Mobility Transistors,” *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013) 11NG04.
- [108] Z. Shen, L. He, G. Zhou, Y. Yao, F. Yang, Y. Q. Ni, Y. Zheng, D. Q. Zhou, J.-P. Ao, B. J. Zhang, and Y. Liu, “Investigation of O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectric bilayer deposited by atomic-layer deposition for GaN MOS capacitors,” *Phys. Status Solidi A* (2016) 1-6.
- [109] J. Chaudhuri, L. Nyaliti, R. G. Lee, Z. Gu, J. H. Edgar, J. G. Wen, “Thermal oxidation of single crystalline aluminum nitride,” *Mater. Charact.* 58 (2007) 672-679.
- [110] Wang Q, Jiang Y, Zhang J, Kawaharada K, Li L, D. Wang J, and Ao J.-P, *Semicond. Sci. Technol.* 30 (2015) 075003.
- [111] Wang Q, Jiang Y, Zhang J, Li L, Kawaharada K, Wang D, and Ao J.-P, *Appl. Phys. Express* 8 (2015) 046501.
- [112] Quah H J, and Cheong K Y, *Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 6860-6863.
- [113] Seok O, Ahn W, Han M.-K. and Ha M.-W, *Semicond. Sci. Technol.* 28 (2013) 025001.
- [114] Neumayer D A, and Cartier E, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 1801-1808.
- [115] Zhang J, Wang L, Wang Q, Jiang Y, Li L, Zhu H C, Ao J.-P, *Semicond. Sci. Technol.* 31 (2016) 035015.

[116] Ambacher O, Foutz B, Smart J, Shealy J R, Weimann N G, Chu K, Murphy M, Sierakowski A J, Schaff W J, Eastman L F, Dimitrov R, Mitchell A, and Stutzmann M, *Journal of Applied Physics* 87 (2000) 334.

## 謝辞

本研究に進めるにあたり始終懇切なるご指導を賜りました徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部先進物質材料部門 敖金平 准教授に心より深く感謝を申し上げます。本研究室で博士後期課程を終えるまでの3年間、指導教官として研究においても生活面においても様々の状況に応じてのご助言、ご指導や、人生の経験や意義などの有意義な話を聞かせていただき深く感謝申し上げます。

論文の審査ならびに適切なお助言、ご指導を頂きました徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部先進物質材料部門 酒井士郎 教授、ならびに同部門の 直井美貴 教授、ならびに徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部ライフシステム部門 安澤幹人 教授に感謝申し上げます。

試料の測定及び評価においてご尽力を頂きました徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部先進物質材料部門 永瀬雅夫 教授、大野恭秀 准教授、ならびに徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 植木智之 技術員、ならびに九州大学分子システムデバイス国際リーダー教育センター 王胖胖 助教に深く感謝いたします。

国際発表会、講義や就職活動などでお助言とご指導を頂きました徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部先進物質材料部門 西野 准教授、ならびに同部門の川上烈生 助教ならびに福岡教育大学 遠藤秀治 名誉教授に深く感謝いたします。

装置運営及びクリーンルームの保守管理においてご尽力を頂きました徳島大学ソシオテクノサイエンス研究総合技術センター 技術職員 北島孝弘 氏、東知里 氏、片山貴文 氏に深く感謝いたします。

同研究グループで、本研究に関する有益な議論、実験を補助して頂いた檜野和宏 氏、前田祐太郎 氏に感謝いたします。

同研究室内で作製プロセス、実験に助言して頂いた 李柳暗 氏、补钰煜 氏、张家琦 氏、王青鹏 氏、江莹 氏、张彤 氏、蒲涛飞 氏、後藤和也 氏に感謝いたします。

有益な意見を頂いた大野泰夫 氏(現 株式会社レーザーシステム)に感謝いたします。

最後に研究室生活を支えて頂いた敖研究室の皆様、物性デバイス講座の皆様に感謝いたします。

## 研究業績

### I. 主著論文

- [1] Lei Wang, Yuyu Bu, Jin-Ping Ao  
“Effect of oxygen plasma treatment on the performance of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ion-sensitive field-effect transistors”  
Diamond & Related Materials 73(2017) 1-6.
- [2] Lei Wang (王磊), Jiaqi Zhang (张家琦), Liuan Li (李柳暗), Yutaro Maeda (前田裕太郎), Jin-Ping Ao(敖金平)  
“Plasma-assisted surface treatment for low-temperature annealed ohmic contact on AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructure field-effect transistors”  
To be published in Chin. Phys. B, Vol. 26, Issue 3 (2017).
- [3] Lei Wang, Yuyu Bu, Liuan Li, and Jin-Ping Ao  
“Effect of thermal oxidation treatment on pH sensitivity of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructure ion-sensitive field-effect transistors”  
Submitted to Applied Surface Science.

### II. 主著國際會議

- [1] L. Wang, J. Zhang, Q. Wang, Y. Maeda, J. -P. Ao  
Investigation on recess processing on AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructure field-effect transistors, *The 37th International Symposium on Dry Process*, 5-6 Nov.  
2015, Awaji Island, Japan.
- [2] Lei Wang, Yuyu Bu, Jin-Ping Ao  
“Effect of oxygen plasma treatment on the performance of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ion-sensitive field-effect transistors ” (Poster)  
*10<sup>th</sup> International Conference on New Diamond and Nano Carbons*, 22-26 May 2016, Xi’an, China.

### III. 共著論文

- [1] Yutaro Maeda, Kazutaka Niigata, Kazuhiro Narano, Lei Wang, and Jin-Ping Ao  
“Surface Dependence of pH Sensors on AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Heterostructure”  
*ECS Trans.* 2014 61(19): 65-71.
- [2] Jiaqi Zhang, Lei Wang, Qingpeng Wang, Ying Jiang, Liuan Li, Huichao Zhu and Jin-Ping Ao  
“Plasma-assisted ohmic contact for AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructure field-effect transistors”  
*Semiconductor Science and Technology*, Vol. 31, No. 3 (2016) 035015 (5pp).
- [3] Jiaqi Zhang, Lei Wang, Qingpeng Wang, Ying Jiang, Liuan Li, Huichao Zhu and Jin-Ping Ao,  
“Self-Aligned-Gate AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Heterostructure Field-Effect Transistors with Titanium Nitride Gate”  
*Chinese Physics B*, Vol. 25, No. 8 (2016) 087308.

#### IV. 共著国際会議

[1] Tong zhang, Luan Li, Lei Wang, and Jin-Ping Ao

“Metal-oxide-semiconductor AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> hererostructure field-effect transistors using TiN/HfON stack gate layer deposited by reactive sputtering”

8<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 9<sup>th</sup> International Confernce on Plasma-Nano Technology & Science March 2016, Nagoya, Japan.

#### V. 国内発表

[1] 王 磊、张 家琦、前田 祐太郎、敖 金平

“ICP 処理を用いた AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HFET の低温オーミックコンタクトの研究”

2015 年度応用物理学会中国四国支部若手半導体研究会、8 月 2 日

[2] 檜野 和宏、前田 祐太郎、新潟 一字、王 磊、敖 金平

“AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HFET を用いた pH センサへの表面処理の影響”

2014 年度応用物理学会中国四国支部若手半導体研究会、7 月 27 日

[3] 前田 祐太郎、新潟 一字、檜野 和宏、王 磊、敖 金平

“AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ヘテロ構造を用いた pH センサの表面依存性”

2015 年度応用物理学会中国四国支部若手半導体研究会、8 月 2 日