

高感度 CO₂ ガスセンサーに向けた溶液プロセス La ドープ In₂O₃ 薄膜トランジスタの作製と評価

Fabrication and Characterization of Solution Processed
La-Doped In₂O₃ Thin Film Transistors for Highly Sensitive CO₂ Gas Sensors

小林亮太

指導教員 相川慎也, 研究協力者 野寺歩夢

工学院大学 工学部 電気電子工学科 高機能デバイス研究室

キーワード: 半導体, 薄膜トランジスタ, CO₂ センサー, 溶液, Lanthanum

1. 緒言

CO₂ のモニタリングは、環境、医療、農業などのさまざまな分野で重要な役割を果たしている[1]。しかし、現状の CO₂ 検出方式である非分散型赤外方ではセンサーが大型、高コストなどの欠点がある。これからの IoT 社会に向けてガスセンサーは小型、低コスト、低消費電力が求められている。

抵抗変化式に比べ、半導体式ガスセンサーは、低コスト化や小型化が望める。金属酸化物半導体表面にガスが吸着すると、抵抗が変化し、ガスを検出することができる。しかし CO₂ は化学的に極めて安定なガスであるため、従来の半導体ガスセンサーは 300°C 以上の高温動作や感度が低いという問題点がある[2]。このセンサーの応答性を改善するために、CO₂ との相互作用が望める塩基性材料であるランタンやアルカリ土類金属の添加が報告されている[3]。

そのような半導体式ガスセンサーの構造として薄膜トランジスタ(TFT)が用いられ、In₂O₃ 系半導体が研究されている。In₂O₃ は高移動度や添加物の取り込みに優れている。また、活性な表面を有しているため、室温で動作可能な H₂[4]や NO_x[5]センサーが報告されている。さらに最近では、簡便性や低コスト性に優れた溶液プロセスによる TFT 作製が注目されている。溶液プロセスのもう1つの利点は、溶液の組成を容易に制御可能なことであり、添

加不純物としての材料選択が幅広いことである。
[6]

そこで本研究では、In₂O₃ および CO₂ に活性な La をドープした、In₂O₃:La TFT を溶液プロセスで作製し、CO₂ ガス雰囲気下での Transfer 特性を評価し、CO₂ ガスセンサーを試作することを目的とする。

2. 実験方法

SiO₂ 200nm を有する Si 基板の上に、ボトムゲート構造の TFT を作製した。硝酸インジウムを 2-メトキシエタノールに 0.1 mol/L 溶解させ In₂O₃ 前駆体溶液を作製した。さらに La ドープは、前駆体溶液に対して、硝酸ランタンを 0.5wt% 溶解した。Si 基板の上にヘキサメチルジシラザンを用いて親水性/疎水性パターンニングを施した後、スピコートによりチャンネル層を形成した。最後に、大気中 100°C で 10 分乾燥後、350°C で 60 分間焼結を行った。

電極は抵抗加熱蒸着法により Cu を 100nm 蒸着した。作製した TFT に対し、真空プローパー内で不活性ガスである N₂ 雰囲気とセンシング対象である CO₂ 雰囲気中でそれぞれ I-V 測定を行った。表面での活性化を促すためサンプルステージを 150 °C に加熱した状態で評価した。

3. 実験結果及び考察

In₂O₃:La TFT の、N₂ および CO₂ 雰囲気下での

Transfer 特性を図 1 に示す。N₂ 雰囲気では、I_{D,max} が 0.336 μA, 対して CO₂ 雰囲気では I_{D,max} が 0.281 μA となり、CO₂ 雰囲気は N₂ 雰囲気と比べ I_{D,max} が約 0.83 倍に減少し、CO₂ ガスに対する応答を確認した。

CO₂ 雰囲気下における In₂O₃ および In₂O₃:La TFT の最大ドレイン電流 (I_{D,max}) の変化を図 2 に示す。CO₂ 応答は In₂O₃:La に比べて In₂O₃ TFT のほうが高くなった。

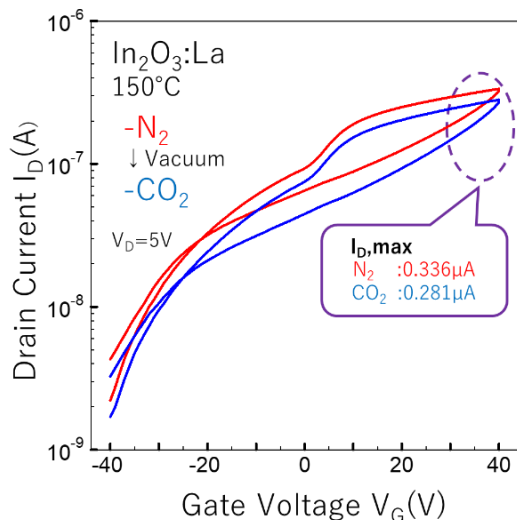


図 1 N₂ および CO₂ 雰囲気下での Transfer 特性

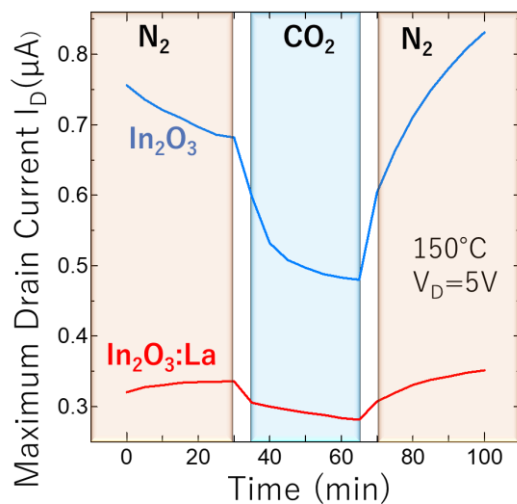
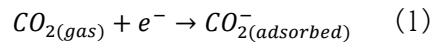


図 2 N₂ および CO₂ 雰囲気下での 最大ドレイン電流応答

電流減少のメカニズムは、CO₂ 分子がチャネル表面に吸着することでキャリア密度が減少したためと考える。CO₂ は、炭素原子の電子親和力が高く、チャネル表面から電子を受け取りやすい分子である [8]。この反応プロセスを式(1)に示す。



負の電荷がチャネル表面に吸着が起こると、伝導帯から電子が引き出され、電子がトラップされ、キャリア密度が減少する。したがって、トラップ要因が吸着することでキャリア密度が減少し、I_{D,max} が減少したと考えられる [9]。

La ドーピングより高感度を目指したが、図 2 より In₂O₃:La TFT では感度が低下した。これは、In₂O₃ と La の CO₂ 反応が異なるためである。In₂O₃ のみの CO₂ 反応では電流が減少する。一方、La ドープの CO₂ センサーでは電流が増加したと報告されている [10]。このため、La と In₂O₃ による CO₂ 反応が同時に起こり、相反する電流変化を示したため感度が低下したと考えられる。

4. 結論

本研究では、高感度 CO₂ センサーの実現のために、溶液プロセスを用いて La ドープ In₂O₃ TFT を作製した。150°C 加熱中に測定環境のガスを変化させ、Transfer 特性の測定を行った。CO₂ 雰囲気に曝すと、N₂ 雰囲気と比較して I_{D,max} が減少し、CO₂ ガスの応答を確認した。CO₂ 雰囲気では、表面に CO₂ 分子が吸着することで、伝導帯から電子がトラップされ、電流が減少したと示唆される。

5. 参考文献

- [1] T. Ishihara, et al, Electrochemistry. (2001).
- [2] P. Matheswaran, et al, Sens Actuators B. 177 (2013).
- [3] A. Marsal, et al, Sens Actuators B. 94 (2003).
- [4] W. Y. Chung, et al, Sens Actuators B. 46 (1998).
- [5] A. Gurlo, et al, Sens and Actuators B. 47 (1998).
- [6] C. H. Choi, et al, ECS J. Solid State Sci. Technol. 4 (2015).
- [7] P. Shankar, et al, Sci Lett. 4 126 (2015).
- [8] F. Bagheri, et al, Mater. Sci. Semicond. Process. 141 (2022).
- [9] A. Dey, et al, ACS Biomater. Sci. Eng. B 229 (2018).
- [10] D. H. Kim, et al, Sens and Actuators B. 62 (2000).