

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

Fabrication and Characterization of La-doped In₂O₃ Thin Film Transistors

for Highly Sensitive CO₂ Gas Sensors

小林 亮太(電気電子工学科)

Ryota Kobayashi

高機能デバイス研究室 指導教員 相川 慎也 准教授

1. 緒言

CO₂ モニタリングは、環境、医療、農業などの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線(NDIR)方式ではセンサーが大型、高コストになるなどの課題がある。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[2]。

NDIR 方式に比べ、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問題点がある。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(La)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。また、TFT 作製において、簡便性や低コスト性に優れた溶液プロセスが注目されている。さらに、溶液の組成が容易に制御可能であり、不純物添加としての材料選択を幅広くできる[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 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 200 nm 付き 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 の濃度で溶解させ In₂O₃ 前駆体溶液を調整した。前駆体溶液に対して、硝酸ランタンを 0.75wt% 溶解し、La ドープ In₂O₃ (In₂O₃:La)前駆体溶液とした。Si 基板の上にヘキサメチルジシラザンを用いて親水性/疎水性パターニングを施した後、前駆体溶液をスピコートし、チャンネル層を形成した。大気中 100°C で 10 分乾燥後、350°C で 60 分間焼成をした。その後、抵抗加熱蒸着法により Cu を 100 nm 蒸着し、ソース/ドレイン電極とした。作製した TFT は、真空プローブ内で不活性 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。さらに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. 実験結果および考察

Fig. 1 に In₂O₃:La TFT の N₂ および CO₂ 雰囲気下での、Transfer 特性を示す。N₂ 雰囲気下では最大ドレイン電流(I_{D,max})が 4.46 nA に対し、CO₂ 雰囲気下では I_{D,max} が 1.39 nA となり CO₂ ガスに対する応答を示した。電流減少のメカニズムは、炭酸イオン生成による電子トラップによるものだと考えられる。酸素は電気陰性度が高いため、電子受容体として表面に容易に吸着される。また、CO₂ 分子は、炭素原子の電子親和力が高く、チャンネル表面から電子を受け取りやすい分子である[7]。CO₂ が表面吸着酸素と相互作用し炭酸イオンを形成するため

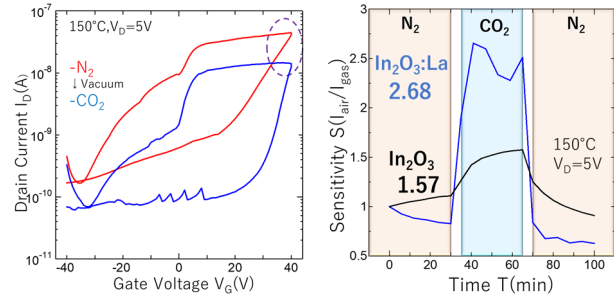
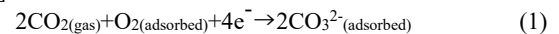


Fig. 1 In₂O₃:La TFT の N₂ および CO₂ 雰囲気下での Transfer 特性

Fig. 2 In₂O₃ と In₂O₃:La の各雰囲気における感度

I_{D,max} が低下する。その過程における表面での反応を式(1)に示す[8]。



このように、CO₂ が吸着し、陰イオンが形成され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]。

Fig. 2 に In₂O₃ および In₂O₃:La TFT の感度の比較を示す。縦軸の感度は I_{air}/I_{gas} の電流比で定義され、I_{air} は N₂ 雰囲気下における初期の I_{D,max}、I_{gas} はガス雰囲気下での I_{D,max} である。CO₂ に対する感度はそれぞれ、In₂O₃ TFT では 1.57、In₂O₃:La TFT では 2.68 となり、In₂O₃:La TFT の方が高感度となった。La ドーピングによる感度向上は、表面の吸着酸素が増加したためだと考えられる。La の酸素結合解離エネルギーは 799 kJ/mol であり、In のそれ(320 kJ/mol)に比べて高い。このため、表面に酸素を吸着しやすく、感度向上につながったと考えられる[10]。

4. 結言

高感度 CO₂ センサーの実現に向けて、溶液プロセスを用いて La ドープ In₂O₃ TFT を作製した。N₂ および CO₂ 雰囲気下での Transfer 特性での測定の結果、CO₂ 雰囲気下では N₂ 雰囲気下と比較して I_{D,max} が減少し CO₂ ガスの応答を確認した。これは、表面に CO₂ 分子が吸着し炭酸イオンが形成されることで、伝導帯から電子がトラップされ電流が減少したためだと示唆される。La を高濃度ドープすることで、CO₂ 吸着が促進されるため、応答時間の改善に向けて、La 濃度の最適化を行っていく。

5. 参考文献

- [1] 石原達己, Electrochemistry Vol. 69, pp.198-203 (2001).
- [2] J. B. A. Gomes, *et al.*, J. Sens. Actuator Netw. Vol. 8, p.57 (2019).
- [3] N. Mizuno, *et al.*, Sens. Actuators, B. Vol. 13, p.473-475 (1993).
- [4] M. T. Vijjapu, *et al.*, Sens. Actuators, B. Vol. 331, p.129-450 (2021).
- [5] B. Li, *et al.*, IEEE Electron Device Lett. Vol. 39, p.10 (2018).
- [6] C. H. Choi, *et al.*, ECS J. Solid State Sci. Technol. Vol. 4, pp.30-44 (2015).
- [7] F. Bagheri, *et al.*, Mater. Sci. Semicond. Process. Vol. 141, p.106422 (2022).
- [8] A. Dey, *et al.*, Mater. Sci. Eng., B. Vol. 229, p.206-217 (2018).
- [9] P. Shankar, *et al.*, Sci. Lett. J. Vol. 4, p.126 (2015).
- [10] W. Wang, *et al.*, Phys. Status Solidi A. Vol. 219, p.2100590 (2022).