

修士学位論文

論文題目 In₂O₃系薄膜トランジスタを用いた

CO₂ガスセンサーの開発

ふりがな
氏名 の であら あゆむ
野 寺 歩 夢

専攻 電気・電子工学専攻

指導教授 相川 慎也

修了年月(西暦) 2024年 3月

工学院大学大学

修士論文概要

二酸化炭素 (CO₂) 排出量の増加は、地球環境問題として認識されている。さらなる排出量の削減に向け、あらゆる場所での CO₂ モニタリングが重要となっている。一方で、CO₂ ガスのモニタリングは私たちの日常生活において重要な役割を担っている。医療分野では空気汚染や呼吸の監視、農業分野はビニールハウス内等の室内 CO₂ 濃度を管理することで収穫量の増大が望める。他にも、化学プラントや食品産業、自動車エンジンなど様々な分野で幅広く応用されているため、CO₂ ガスセンサーの需要が高まってきている。現状の CO₂ センサーの多くは非分散型赤外方式を用いており、構造は赤外線を照射するランプとそれを検出するセンサーで構成されている。NDIR 方式はガス選択性や信頼性に優れる反面、構造上センサー自体が大型で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化や低コスト、低消費電力が求められているため、新しい CO₂ センサーが必要である。新しいガスセンサーの方式として酸化物半導体を用いたモノが提案されている。酸化物半導体である ZnO や SnO₂ などはガス雰囲気により抵抗が変化する特性があるため、ガスセンサーに向けて研究が行われている。半導体表面にガスが吸着すると、ガスが半導体中の電子を捕縛する。この時、表面のキャリア密度が変化し、バンドが傾くことで酸化物半導体の抵抗が変化するため、ガス検出を行うことができる。一方、酸化物半導体を用いた薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor : TFT) では、ガス吸着による動作不安定性が課題である。TFT はディスプレイ素子として研究が盛んに行われている。TFT の問題の一つとして、半導体層であるチャンネルにガス吸着することで電気特性が変化し、動作の安定化の妨げになる。我々は以前に In₂O₃ TFT の測定環境が電気特性に与える影響を調査した。TFT の測定環境を大気から真空雰囲気に切り替えることで、I-V 特性が半導体挙動から金属的挙動に変化した。この動作の変化は、In₂O₃ チャンネルに吸着したガスが脱離することによって引き起こされたと報告した。このため、In₂O₃ TFT の表面はガスの吸着や脱離に敏感であり、ガスセンサーへ応用が可能だと考えた。酸化物半導体ガスセンサーの多くは抵抗変化方式を採用している。これは基板上にガスを検知する半導体層と電気を流すための電極から構成される。抵抗変化方式は半導体の抵抗変化によりガスを検出している。しかし、CO₂ は非常に安定している分子のため、低い温度での動作や、高感度が困難である。これを解決するために、CO₂ との相互作用がある塩基性酸化物の CaO や La₂O₃ などのドーブを施した研究がされているが、動作温度が依然高いままである。一方、新しい酸化物半導体のガスセンサーとして、TFT を用いたガスセンサーの開発が報告されている。TFT は基板と絶縁層上に半導体のチャンネル層と電極から形成される。TFT 方式では Transfer 特性が変化することでガスを検出できる。TFT 方式では窒素酸化物ガスや水素などのガスを室温で検知でき、トランジスタの電流増幅作用により高感度が望めると報告している。そこで本研究では、酸化物半導体を用いた CO₂ ガスセンサーの低温動作に向けて、In₂O₃ TFT

を用いたガスセンサーを検討した。TFT の構造はチャンネルがガスに触れるボトムゲート構造の TFT を製作し、CO₂ 雰囲気での電気特性の変化により CO₂ ガス感度を評価した。チャンネル層はガス応答、ドープのしやすさ、高移動度に優れる In₂O₃ を用いた。さらに CO₂ の高感度化が望める CaO をコスパッタリング成膜により、CaO の添加を試みた。CaO は n 型の In₂O₃ と相性のいい広いバンドギャップを有し、In₂O₃ と近い結合長を持つことから、添加が容易だと考えた。また、TFT 方式のガスセンサーでは閾値電圧のシフトにより高感度のガス検知が可能のため、急峻なサブスレッショルドスロープ(SS)が求められる。そのため、電気特性の向上がガスセンサーの高感度化につながる。ZnO は 4 配位を有することから、In₂O₃ に ZnO を添加することで、In-In 間の距離を短くして電気特性を向上させることができる。そこで、In₂O₃ と ZnO の組成比を変化させた InZnO TFT を作製し、電気特性とガス感度の相関について調査した。酸化物半導体薄膜を用いたガスセンサーでは、膜厚によりガスセンシング特性が変化する。InZnO TFT の Zn 組成比依存では、In₂O₃ TFT が最も高い CO₂ 感度を示した。しかし、チャンネル膜厚の変化させた際における電気特性やガスセンシング特性が不明である。そこで、チャンネルの膜厚を変化させた In₂O₃ TFT を作製し、電気特性とガス感度について調べた。

本論文の構成は下記のとおりである。第 1 章では、序論として研究背景と本研究の目的について述べた。第 2 章では、実験方法として使用した装置の原理や、実験条件について述べた。第 3 章では In₂O₃ と CaO とのコスパッタリングを施した In₂O₃:Ca TFT の結果と考察を述べた。第 4 章では、In と Zn の組成比を変化させた InZnO TFT を作製し、電気特性と CO₂ 感度の Zn 組成比依存についての結果と考察について述べた。第 5 章では膜厚を変化させた In₂O₃ TFT を作製し、電気特性と CO₂ 感度のチャンネル膜厚依存についての結果と考察について述べた。第 6 章は本論文の結論として、各章のまとめを述べた。

TFT の作製は、n⁺-Si/SiO₂(200 nm)上にスパッタリング成膜で O₂/(Ar+O₂)比を 25%、RF パワーは 50 W、全圧は 0.24 Pa として、In₂O₃ を 20 nm 成膜した。CaO とのコスパッタリング成膜は、In₂O₃ ターゲット上に CaO のペレットを置いた状態で In₂O₃:Ca を成膜した。物性評価は、膜厚、表面形状、透過率、結晶構造、元素の定量分析を測定した。

ガスセンシングにおいて表面粗さはガス吸着面積に関わる重要な因子になる。例えば、ガスの吸着サイトを増やすため、微細構造の Microrods や porous structures、2D Nanomaterials などのモルフォロジーを制御する研究が行われている。本研究では、CO₂ センシングにおける表面状態の影響を調査するため、原子間力顕微鏡(AFM)により In₂O₃ と In₂O₃:Ca の表面粗さを観察した。In₂O₃ および In₂O₃:Ca 薄膜の表面の AFM イメージを示す。Roughness of root mean square (RMS)はそれぞれ In₂O₃(0.416 nm)、In₂O₃:Ca (0.472 nm)となり、同等の粗さを示した。このため、CaO コスパッタは表面粗さに影響を与えないことが分かった。

In₂O₃ ではバンドギャップの広い材料をドープした際、光学バンドギャップが増加したと報

告されている。ここで、 In_2O_3 と CaO のバンドギャップはそれぞれ、3.6 eV と 6.25 eV である。このため、膜中に CaO がドーピングされていれば、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ は In_2O_3 より光学バンドギャップが増加するはずである。そこで、紫外可視分光法により透過率測定と光学バンドギャップを評価した。作製した In_2O_3 と $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ の光学バンドギャップはそれぞれ、3.47 eV(In_2O_3)、3.51 eV($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$)と同程度の大きさとなった。これより、光学バンドギャップからは CaO のドーピングが示唆できなかった。

In_2O_3 と $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ の光学バンドギャップが同等の値を示したことから、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ 膜に CaO のドーピングが示唆できなかった。これを解明するため、X線電子分光法(XPS)とエネルギー分散型X線分光法(EDX)により元素の定量分析を行った。その結果、 In_2O_3 と $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ のCaの元素比はEDX、XPSともに1 atm.%以下となり、 CaO によるコスパッタリングでは、ほとんどCaがドーピングされていないことが分かった。これは、EDXとXPSの検出が1 atm.%程度までだと考えられる。

CaO コスパッタリングによる電気特性の影響を調査するため、室温、暗黒、窒素雰囲気条件下でTransfer特性を測定した。Transfer特性の結果から電気特性を算出したところ、 In_2O_3 TFTでは最大ドレイン電流($I_{D,\text{max}}$)が24.2 μA 、電界効果移動度(μ_{FE})が1.76 cm^2/Vs 、閾値電圧(V_{th})が-3.97 V、サブスレッショルドスロープ(SS)が0.76 V/decとなった。一方、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFTでは $I_{D,\text{max}}$ が0.34 μA 、 μ_{FE} が0.34 cm^2/Vs 、 V_{th} が-3.97 V、SSが0.76 V/decとなった。電気特性の結果から CaO コスパッタリングを施すと、 μ_{FE} が小さくなり、 V_{th} がプラス方向にシフトしたことがわかる。これは In_2O_3 に比べ $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ のチャネル表面に酸素分子が多く吸着し、キャリア密度が低下したためである。酸化物半導体に吸着した酸素は電子トラップとして作用する。さらに、 In_2O_3 系TFTはパーコレーション伝導により電子輸送されるため、キャリア密度が高いほど、移動度も大きくなる。また、 In_2O_3 と $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ のSS値の差が小さいことから、膜内の欠陥は同程度となり、キャリア密度の違いは表面で起きたと予想される。このため、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ は In_2O_3 にくらべ吸着酸素が多くなりトラップ密度が増加することで、移動度が低下し最大ドレイン電流が減少した。

CO_2 センシングはガスとの反応を促進するため、ステージを150 $^\circ\text{C}$ に加熱した状態で、不活性ガスである N_2 と CO_2 雰囲気中で測定を行った。 In_2O_3 TFTでの $I_{D,\text{max}}$ は N_2 雰囲気では35.3 μA 、 CO_2 雰囲気では26.8 μA となった。この結果より、 In_2O_3 TFTでは CO_2 雰囲気は N_2 雰囲気に比べ最大ドレイン電流が24%減少した。一方、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFTは、 $I_{D,\text{max}}$ は N_2 雰囲気では0.078 μA 、 CO_2 雰囲気では0.223 μA となった。さらに、閾値電圧のヒステリシス(V_{hys})は N_2 雰囲気下で27.2 V、 CO_2 雰囲気下で18.3 Vに減少した。この結果より、 CO_2 雰囲気は N_2 雰囲気と比べ $I_{D,\text{max}}$ が186%増加し、 In_2O_3 TFTにくらべ $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFTは CO_2 に対する高い感度を示した。 CO_2 の反応メカニズムとしては吸着酸素が脱離により電気特性が変化したと考えられる。 CO_2 雰囲気では、 CO_2 が吸着酸素やOH基と反応することで、半導体表面から吸着酸素が脱離する。このため、電子トラップとして作用するものが減少することで、 $I_{D,\text{max}}$ の増加や V_{hys} の改善が起きた。また、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ では表面に多く吸着した酸素やOH基が豊富に

存在するため、高い CO₂ 感度が得られたと考えた。

表面の構造を調査するため、XRD 測定により In₂O₃ と In₂O₃:Ca の結晶構造を解析したところ、In₂O₃:Ca では新たな酸化インジウムの結晶面の(400)面が成長していることがわかった。この(400)表面は In のみで構成され、高いイオン性を有する極性表面となる。このような極性表面は非極性表面に比べ酸素や水分子を多く吸着する。作製した TFT は、評価前に一度、大気に暴露されているため、この時に空気中の酸素や水分子が吸着し、電子トラップとして働いたと考えられる。このため、In₂O₃:Ca は In₂O₃ に比べ表面に酸素や OH 基が多く吸着しているため、CO₂ との反応が促進され高い CO₂ 感度を示した。

本研究では、酸化物半導体を用いた CO₂ ガスセンサーの低温動作に向けて、In₂O₃ TFT を用いたガスセンサーを開発した。さらに、CO₂ との反応を活性化させるため、In₂O₃ と CaO のコスパッタリングによるボトムゲート構造の薄膜トランジスタを作製し、CO₂ に対するガス応答を測定した。In₂O₃:Ca は Ca の添加が確認できなかったが、極性表面を持つ 400 面の In₂O₃ TFT が製作できた。この(400)面の表面は高いイオン性を有するため、吸着酸素や OH 基が豊富になる。そして、この In₂O₃:Ca TFT では CO₂ 雰囲気にすることで、CO₂ と吸着酸素種が反応し、CO₂ に対する高い反応を示した。この In₂O₃(400)面を有する TFT CO₂ ガスセンサーは、従来のガスセンサーと比較して、低い温度で動作することを確認した。

目次

第 1 章 序論	1
1.1 背景	1
1.2 CO ₂ ガスセンサーの種類	2
1.3 酸化物半導体	3
1.4 酸化物半導体ガスセンサー	4
1.5 薄膜トランジスタ	6
1.6 酸化インジウム	7
1.7 TFT ガスセンサー	8
1.8 本研究の目的	8
第 2 章 In ₂ O ₃ 系 TFT の作製手法及び評価手法	10
2.1 Si 基板洗浄	10
2.2 RF マグネトロンスパッタリング	11
2.3 電子ビーム蒸着	14
2.4 パターニング形成	15
2.5 アニール処理	16
2.6 膜厚測定	17
2.7 紫外可視分光法による透過率測定と光学バンドギャップ評価	18
2.8 X 線回折による膜の結晶構造評価	20
2.9 X 線電子分光法による定量分析	21
2.10 エネルギー分散型 X 線分光法による元素の定量分析	22
2.11 原子間力顕微鏡による表面粗さ評価	23
2.12 I-V 特性	24
2.13 ガスセンシング	26
2.14 測定温度依存特性	28
第 3 章 In ₂ O ₃ TFT の結晶構造変化による影響	30
3.1 はじめに	30
3.2 成膜条件	30
3.3 表面粗さ	31
3.4 光学特性	32
3.5 元素の定量分析	33

3.6	結晶構造	37
3.7	I-V 測定	38
3.8	温度特性	39
3.9	極性表面による酸素・水分子吸着	40
3.10	In ₂ O ₃ および In ₂ O ₃ :Ca TFT のガス感度	41
3.11	CO ₂ センシングメカニズム	42
3.12	まとめ	43
第 4 章 InZnO TFT の Zn 組成比による影響		44
4.1	はじめに	44
4.2	成膜条件	44
4.3	元素の定量分析	45
4.4	表面粗さ	46
4.5	I-V 測定	47
4.6	温度特性	48
4.7	N ₂ 、CO ₂ 雰囲気時の電気特性	51
4.8	Zn 組成比によるガス感度	51
4.9	まとめ	52
第 5 章 In ₂ O ₃ TFT の膜厚による影響		54
5.1	はじめに	54
5.2	成膜条件	54
5.3	I-V 測定	54
5.4	温度特性	55
5.5	N ₂ 、CO ₂ 雰囲気時の電気特性	56
5.6	膜厚によるガス感度	59
5.7	まとめ	60
第 6 章 総括		61
6.1	結論	61
6.2	今後の課題	63
参考文献		64
謝辞		73

第1章 序論

1.1 背景

二酸化炭素 (CO₂) 排出量の増加は、地球環境問題として認識されている。さらなる排出量の削減に向け、あらゆる場所での CO₂ モニタリングが重要となっている[1]。一方で、CO₂ ガスのモニタリングは私たちの日常生活において重要な役割を担っている。医療分野では空気汚染や呼吸の監視、農業分野はビニールハウス内等の室内 CO₂ 濃度を管理することで収穫量の増大が望める。他にも、化学プラントや食品産業、自動車エンジンなど様々な分野で幅広く応用されているため、CO₂ ガスセンサーの需要が高まってきている[2-5]。

近年、Internet of Thing (IoT)への関心が高まっており、小型で低コスト、低消費電力のガスセンサーが注目されている。IoT とは、電子機器、家電製品、自動車、アクチュエーター、センサーなど様々なモノがインターネットを経由して通信することで、離れたモノをコントロールすることができる[6]。そのため、IoT によって日常生活やビジネスを変革されることが予測される。Fig. 1-1 に IoT の可能性を示す。これまで見ることや聞くこと触ることによって得ていた情報がセンサーなどにより数値化され、離れた場所でも様々なモノの状態や位置を知ることができる。例えば温度や湿度、気圧などの環境やモノの位置などの情報から、工場内の装置の状況や工程管理、介護や見守りなど、離れた場所に状態を知りたいモノがある時や、離れた場所に状態を変えたいモノがある場合には全てが適用場所となる。IoT 社会の実現には、様々なものを監視する必要があるため、様々なモノを測定することのできるセンサーの開発が必要不可欠である[7, 8]。

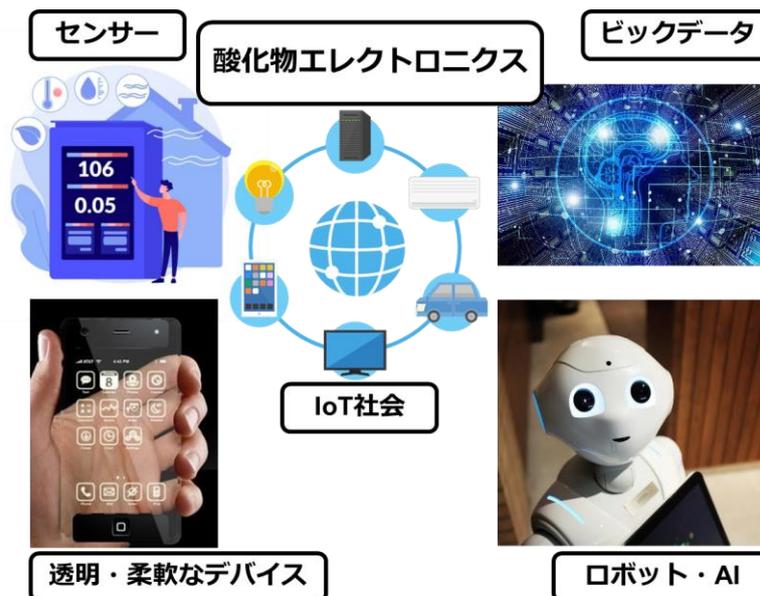


Fig. 1-1 酸化物エレクトロニクスによる IoT の可能性

1.2 CO₂ ガスセンサーの種類

CO₂ は環境計測で重要な要素となり、今までに多くの CO₂ センサーの開発が試みられてきた。しかし、CO₂ は化学的に極めて安定なガスであることから感度や安定性などが十分な小型の CO₂ センサーは困難である。

現在、CO₂ センサーで最も用いられている方式は赤外分光方式(Non Dispersive Infrared : NDIR)である。NDIR 方式は、CO₂ が赤外線を吸収するという特性を用いる。NDIR 方式の原理を Fig. 1-2 示す。CO₂ は赤外線を吸収する特性を持つため、光源から赤外線を空气中に照射し、センサーにより赤外線の量を測定することで CO₂ 濃度の検出が可能である。しかし、NDIR 方式では光源や光センサーのコストや小型化、低消費電力が困難である問題があり、IoT アプリケーションには適さない[9]。

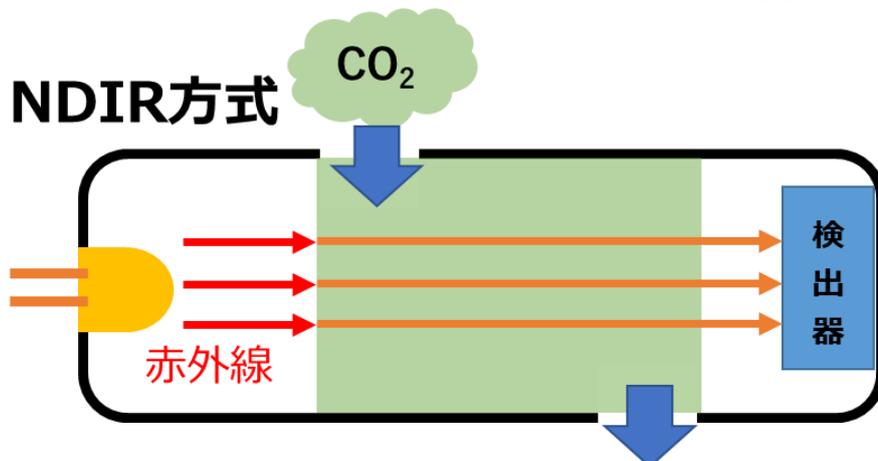


Fig. 1-2 NDIR 方式による CO₂ 検出の原理

CO₂ センサーの低価格化や低消費電力化に向けて様々な方式が開発されてきた[10]。代表的な CO₂ ガスセンサーの方式と特徴を Table 1-1 に示す。

固体電解質方式は電解質中に CO₂ が侵入し炭酸イオンを形成し起電力が生じる。この起電力を測定することで CO₂ を検知している。しかし、固体電解質方式では H₂O が固体電解質と反応するため、湿度による影響が課題となっている。

静電容量方式は高分子フィルムや酸化物などの絶縁体中に CO₂ が侵入することで、素子の静電容量が変化することで CO₂ を検知している。しかし、静電容量方式では CO₂ の吸着と脱離を繰り返すうちに素子が劣化するため、安定性の課題がある。

半導体方式は金属酸化物表面に CO₂ が吸着することで抵抗に変化が生じる。この抵抗の差分を測定することで CO₂ を検知している。しかし、半導体方式では CO₂ と反応させるために高温による動作が必要となり、低消費電力化が難しいなどの課題が存在する。

Table 1-1 CO₂ ガスセンサーの方式と特徴

タイプ	動作温度	感度	選択性	応答性	精度
NDIR	室温	◎	◎	◎	◎
電気化学	室温	○	○	○	○
固体電解質	500℃以上	◎	◎	○	○
静電容量	400℃以上	◎	◎	○	◎
半導体	300℃以上	◎	△	○	○

1.3 酸化物半導体

酸化物には特徴的な物性を持つものが多く存在する。電気特性では磁性体や誘電体、絶縁体、超伝導体などを有する酸化物が存在する。二酸化ケイ素を主成分としたガラスは可視光を透過する特性を持ち、日常生活には様々なモノに酸化物が使用されている。

今日の半導体デバイスではバンドギャップが 1.1 eV のシリコンがほとんど用いられている。しかし、微細化技術の限界やより高性能・高機能なデバイスが求められてきており、シリコンより広いバンドギャップを有する材料が注目されている。ワイドバンドギャップ半導体は電力変換の高効率化が実現できるとされ、パワーデバイスに大きく貢献できると期待されている。このため、次世代のパワーデバイス材料として SiC や GaN の研究が多くなされている。しかし、これらの材料は作製が難しく高コストとなることから、低コスト化が期待できる酸化ガリウムなどの酸化物半導体が注目されている[11]。

酸化物半導体はすでに日常生活に不可欠な材料であり、スマホなどのタッチディスプレイに使用されている。これは酸化インジウムスズ(ITO)が可視光を透過する広いバンドギャップと低い電気抵抗の性質があるためである[12]。ほかにも酸化物半導体は、ガスセンサーやディスプレイのバックプレーンに用いられている。これらは、酸化物半導体の優れた物性や、真空プロセスによる信頼性の高い成膜が可能など多くの利点

を有するためである[13]。

1.4 酸化物半導体ガスセンサー

半導体式ガスセンサーは表面に特定のガスの吸着や表面酸素の脱離が発生することで、半導体の抵抗が変化し、その差分でガスを検出している[14]。ガス検出のメカニズムを Fig. 1-3 に示す。説明のため n 型半導体に酸化性ガスが吸着した例のメカニズムを以下に示す。表面や粒界にガスが吸着すると、吸着した酸化性ガスが荷電電子を引き寄せ、空乏領域やポテンシャル障壁を形成する。その時の電気抵抗の変化をモニターすることで、ガスを検出する。Fig. 1-4 に空乏領域が変化した場合のメカニズムを示す。酸化性ガスが吸着すると半導体内の電子が吸着ガスにトラップされ、表面のキャリア密度が減少する。このため、電流が小さくなり抵抗が増加する。一方、ポテンシャル障壁が変化した場合のメカニズムを Fig. 1-5 に示す。界面に空乏領域が形成されることで、粒子同士の電子伝導の距離が長くなる。このため、ポテンシャル障壁が大きくなり抵抗が増加する。したがって、多数キャリアが電子の n 型半導体では酸化性ガスが吸着すると抵抗が増加し、還元性ガスが吸着すると抵抗が減少する。一方、p 型半導体では多数キャリアが成功となるため、n 型半導体とは逆の特性を示す。

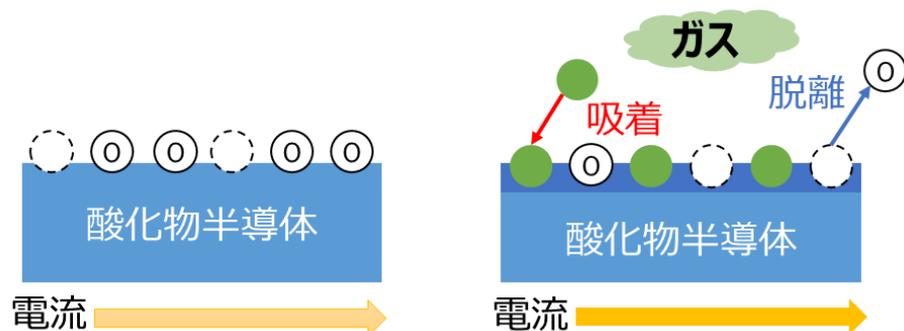


Fig. 1-3 酸化物半導体によるガス検出のメカニズム

半導体式ガスセンサーにおいて材料である金属酸化物の選択は感度やガス選択性の向上において非常に重要となる。このため、様々な金属酸化物によるガスセンサーの研究が行われてきた。ZnO や SnO₂、In₂O₃、Fe₂O₃、WO₃、CuO、NiO など非常に多くの金属酸化物による研究が行われている。特に n 型半導体である ZnO や SnO₂ は化学的安定性やコスト面などにおいて優れているため、今日のガスセンサーで非常に多く用いられている[15]。本研究で用いた In₂O₃ の物性等は後程述べる。

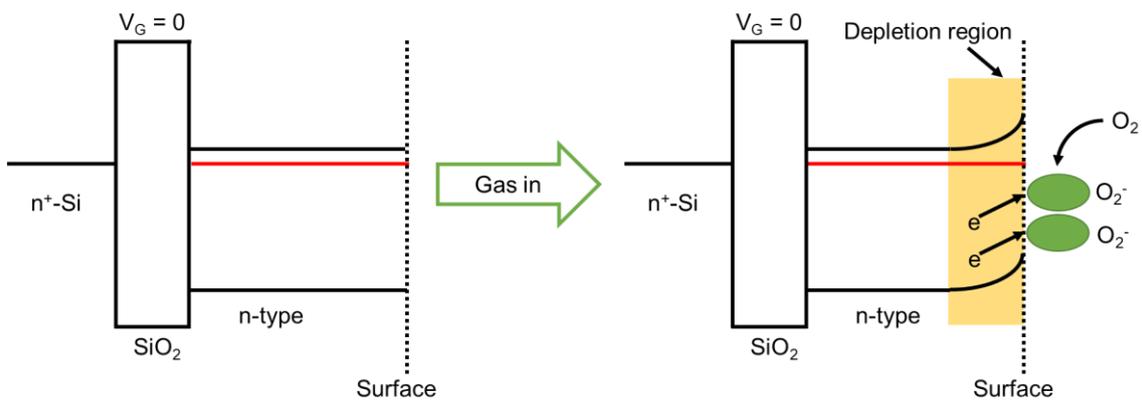


Fig. 1-4 ガス吸着による空乏領域の変化

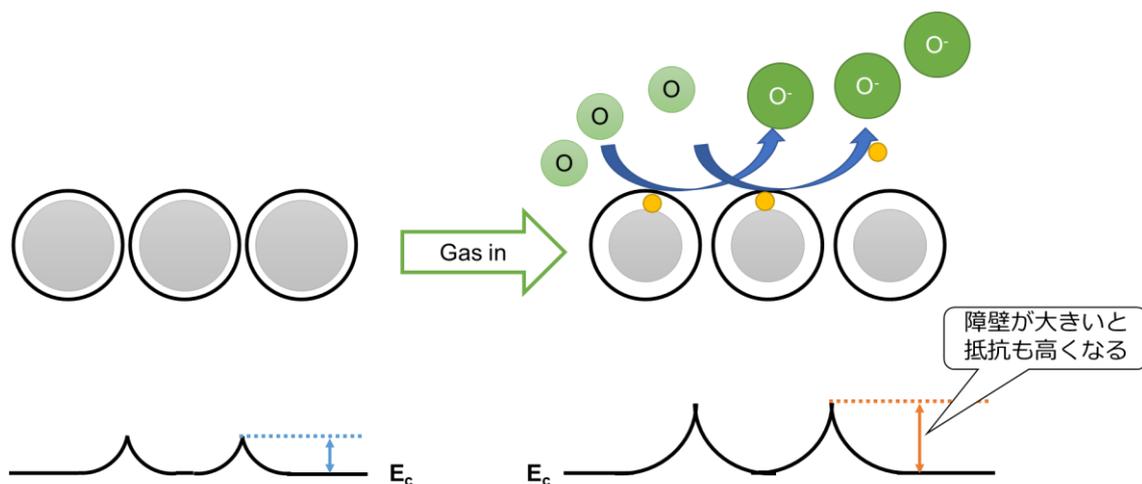


Fig. 1-5 ガス吸着によるポテンシャル障壁の変化

半導体ガスセンサーはガスに対する感度や応答性、安定性などを向上させるため、様々な構造が検討されている[16]。Table 1-2 に半導体ガスセンサーの種類と特徴を示す。半導体式ガスセンサーの方式を大きく分類すると、電極が2端子の抵抗変化方式と3端子の薄膜トランジスタ(TFT)方式に分けることができ、金属酸化物によるガスセンサーは抵抗変化方式による研究が一般的である。抵抗変化方式はシンプルな構造から製造が容易で低コスト化が可能である。一方、ガス感度が低いという問題がある。そこで、ガス感度を向上させるため半導体を多孔質や粒子などの形状にすることでガス吸着面積の増加や、触媒となる貴金属の添加によりガス吸着を促進させる研究が行われている。しかしながら、CO₂は化学的に安定しているためガス感度が低く、ガス感度を上げ

るため高い動作温度が必要になる。高温動作は消費電力の増加につながるため、低温動作が望まれている。そのため、CO₂との相互作用が望める塩基性酸化物のCaOやLa₂O₃などの添加が試みられているが、動作温度は依然として300℃以上の高温である[17-19]。TFT方式は十分な増幅能力を有するトランジスタ構造であり、動作温度を低くできると注目されている。TFT方式にも様々な種類が存在し、有機物、カーボンナノチューブ、グラフェンなどが存在する。しかし、これらのTFT方式ではデバイスの不安定性や再現性の低さなどが課題となっている。

Table 1-2 半導体ガスセンサーの種類と特徴

タイプ	感度	ノイズ	動作温度	その他
多結晶	△	△	×	応答性が悪い
多孔質	○	○	○	作製が難しい
粒子	○	○	○	再現性が悪い
有機 TFT	◎	◎	△	安定性が悪い
ナノ構造 TFT	◎	◎	----	作製が難しい
アモルファス TFT	◎	◎	◎	低い消費電力

1.5 薄膜トランジスタ

薄膜トランジスタ(thin film transistor: TFT)は電界効果トランジスタの一種であり、金属・絶縁体・半導体から作られる。TFTの構造はゲート電極が上部にあるトップゲート構造と、下部にあるボトムゲート構造がある。Fig. 1-6にトップゲート構造とボトムゲート構造の概念図を示す。

TFTはゲート電圧に電圧を印加することでスイッチング素子として機能する。Fig. 1-7にバンド図によるTFTのメカニズムを示す。ここでは、チャンネル層(半導体層)をn型半導体として説明する。ゲート電圧(V_G)が0の場合、伝導帯(E_C)にキャリアがほとんど存在しないため、チャンネルにはほとんど電流が流れない。 V_G が正の場合、ゲートのフェルミエネルギー(E_F)が下がり、チャンネル層の E_C も引っ張られるように下がる。この

ため、絶縁層とチャネル層の界面のフェルミエネルギー(E_F)が E_C と重なるため、電子が励起され電流が流れる。一方 V_G が負の場合、 In_2O_3 系半導体をチャネル層に用いると正孔の生成頻度が極めて低いため、低い電流しか流れず反転動作しない[20]。

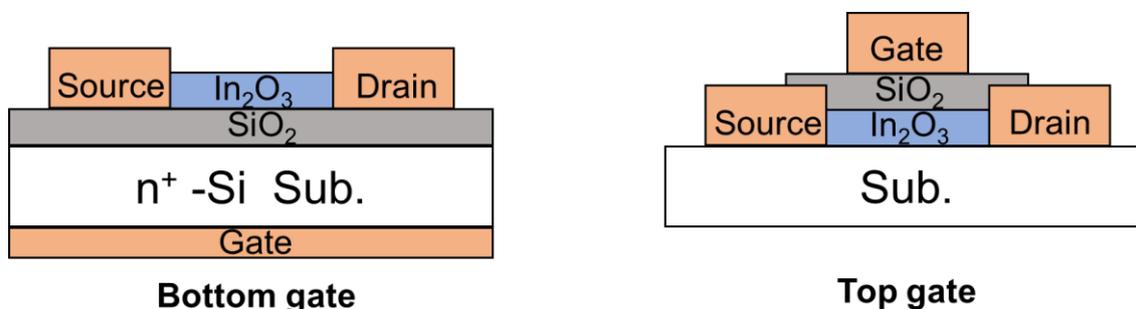


Fig. 1-6 トップゲート構造とボトムゲート構造

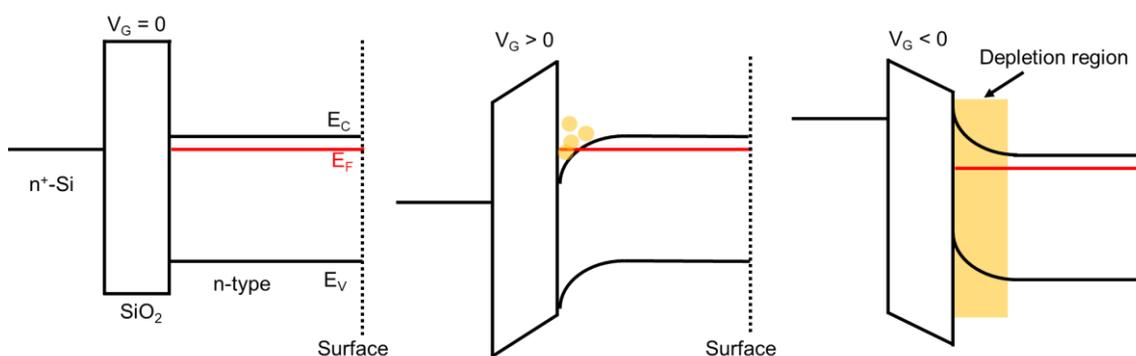


Fig. 1-7 バンド図による TFT の動作メカニズム

1.6 酸化インジウム

TFT のチャネル材料として代表的なものが In_2O_3 に Ga と Zn を添加した IGZO である。IGZO は他の材料と比較して低温成膜や大面積化、均一性、高い電界効果移動度など様々な利点を有している。これは、IGZO の持つ優れた物性とスパッタリングプロセスにより成膜できることが関係している[20]。このため、現在では IGZO TFT がディスプレイのバックプレーンやスマホに使われており、日常生活には欠かせない半導体デバイスの一つになっている。

IGZO の優れた特性の理由として、酸化インジウム(Indium Oxide: In_2O_3)の物性が大きく関係している。 In_2O_3 は直接バンドギャップが 3.6 eV、間接バンドギャップが約 2.6 eV の n 型半導体である[16]。 In_2O_3 の電子伝導メカニズムはパーコレーション伝導であり、伝導帯が金属原子の s 軌道からなる。Si のような供給結合性の半導体と異なり、空間的に広がる s 軌道が電子を輸送するため、結晶構造の乱れの影響を受けにくく、アモルファス構造でも高い移動度を実現できる。アモルファス構造の利点は、高い熱処理温度が

必要なく、スパッタ成膜で作製できることから、大面積で均一の膜が作製できる。さらに In_2O_3 は結合角の分布が広がることのできる構造柔軟性を有していると報告されており、異なるイオン半径の元素をドーピングしやすい[21-24]。

一方で、 In_2O_3 系 TFT では安定性の課題も残されている。 In_2O_3 は酸素との結合力が弱く、酸素がすぐに離れ酸素空孔を生成してしまう。酸化物半導体において酸素空孔はキャリアを生成する欠陥になるが、過剰な酸素空孔は電気特性や安定性を劣化させてしまう原因になる。そのため、 In_2O_3 に酸素との結合力が高い C や Ti, W などの材料を添加し、酸素空孔を抑制する研究が行われている[25-28]。また、酸化物 TFT の問題点の一つとして測定環境による動作の不安定性が存在する。これはボトムゲート構造のデバイスで観測され、チャンネル表面に酸素や水分子などが吸着することで電気特性が変化する。これを改善するために、パッシベーション層を形成することでチャンネルの露出部分を無くす方式が採用されている[29]。このため、 In_2O_3 系材料は高性能な TFT の実現に向け様々な研究が行われている。

1.7 TFT ガスセンサー

In_2O_3 系 TFT は測定環境により電気特性が大きく変化する特徴を持つ。ディスプレイ用途では欠点だが、このような特徴を活用して NO_x や H_2 などのガスセンシングが報告されている[30-32]。TFT 式ガスセンサーは抵抗変化方式と比較して、ガス検出の高感度化や低温動作化が望める。これはトランジスタの増幅作用により、サブスレッショルド領域での変化が大きくなるためである[33]。このため、TFT 式ガスセンサーは IoT アプリケーションに用いるセンサーとして有効である。

我々の以前の研究では、測定環境が TFT の電気特性に影響を与えるメカニズムについて報告した[34]。真空排気後に I-V 特性が半導体から金属への変化を示した。これは、 In_2O_3 に吸着したガスの脱離による変化に起因しており、 In_2O_3 系 TFT 表面はガスの吸着・脱離に敏感であることを示唆している。

そこで本研究では、測定環境に敏感な In_2O_3 をチャンネル層に用いた TFT ガスセンサーの開発を試みた。

1.8 本研究の目的

これまでに In_2O_3 系 TFT の測定環境による不安定性に注目して、室温で動作可能な NO_x や H_2 などの TFT ガスセンサーが報告されている。一方、 CO_2 ガスセンサーは抵抗変化方式による報告が多く、高温動作が課題となっている。しかし、酸化物 TFT を用いた CO_2 ガスセンサーの報告は確認されていない。

そこで本研究では、低温動作が狙える TFT 方式のガスセンサーに注目して、 In_2O_3 TFT を作製し、 CO_2 ガスセンサーの開発を試みた。 CO_2 感度向上に向け、CaO、ZnO コスパッタリング成膜、チャンネル膜厚の変化を行った。

CO₂との相互作用が望める塩基性酸化物のCaOに着目し、CaOとのコスパッタリング成膜したTFTを作製した。In₂O₃は構造柔軟性を有し、イオン半径の異なる不純物原子を取り込みやすいため、CaOをチャンネル内に取り込める可能性がある。

TFT方式のガスセンサーでは閾値電圧のシフトにより高感度のガス検知が可能なため、急峻なサブスレッショルドスロープ(SS)が求められる。そのため、電気特性の向上がガスセンサーの高感度化につながる。ZnOは4配位を有することから、In₂O₃にZnOを添加することで、In-In間の距離を短くして移動度を向上させることができる[35]。

TFTはチャンネル膜厚の変化により電気特性や動作安定性が変化することが報告されている[36]。また、酸化物半導体薄膜を用いたガスセンサーでは、膜厚によりガスセンシング特性が変化する[37]。しかし、TFTのチャンネル膜厚の変化させた際における電気特性やガスセンシング特性の報告がないため、チャンネル膜厚を変化させたTFTを作製した。

以上の方法により、In₂O₃系チャンネルを作製して物性評価した。その後、ボトムゲート構造のIn₂O₃系TFTを作製し電気特性及びガスセンシング特性を評価した。以上の物性評価、電気特性及びガスセンシング特性により、In₂O₃系TFTによるCO₂ガスセンサーの開発を行った。

第 2 章 In_2O_3 系 TFT の作製手法及び評価手法

2.1 Si 基板洗浄

TFT 用の Si 基板は熱酸化された SiO_2 厚 200 nm を有する Si の 4 inch ウェハから、Fig.2-1 に示されるダイシング装置(ディスコ株式会社、DAD-522)を用いて $15 \times 15 \text{ mm}^2$ の大きさにカットした。カットする工程で Si の削りカスによる Si 基板表面のダメージを防ぐため、レジストを塗布してからダイシング装置にセットした。



Fig. 2-1 ダイシング装置の外観写真

カットされた Si 基板は、レジストの除去のために、アセトンを用いて 10 分間の超音波洗浄を行った。続いて、Si 基板表面に残留しているアセトン由来の有機物を除去するためにイソプロパノール(IPA)で 10 分間の超音波洗浄を行った後、ドライ Air ブローによって Si 基板表面を乾燥させた。最後に、反応性イオンエッチング装置(サムコ株式会社、RIE-10NR)を用いて、 O_2 プラズマによる Si 基板洗浄を行った。

反応性イオンエッチング装置は CF_4 や CHF_3 などのエッチングガスをプラズマ化させ、Si 基板に高精度エッチングを行う装置である[38]。また、 O_2 ガスをプラズマ化させることで、気相中で基板表面に残留した有機物を CO_x や H_2O などに分解される。そこで本研究では、 O_2 ガス流量：15 sccm、ガス圧力：5 Pa、RF パワー：50 W、時間：5 min で Si 基板洗浄を行った。反応性イオンエッチング装置の外観写真を Fig. 2-2 に、概略図を Fig. 2-3 に示す。



Fig. 2-2 反応性イオンエッチング装置の外観写真

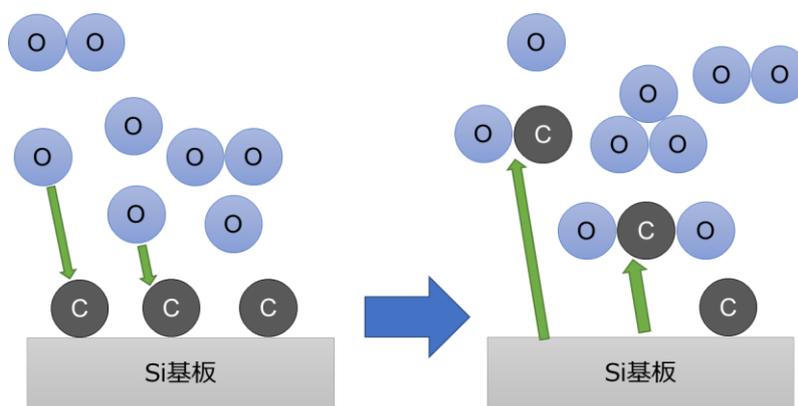


Fig. 2-2 反応性イオンエッチングによる基板洗浄のメカニズム

2.2 RF マグネトロンスパッタリング

薄膜作製の方式を大きく 2 方式に区別するとドライプロセスとウェットプロセスが存在する。ドライプロセスは PVD (Physical Vapor Deposition) と CVD (Chemical Vapor Deposition) に区別することができる。CVD は熱やプラズマ、光などを様々な種類に区別することができ、高真空を必要としないため装置を安価に製造・導入できることから、近年研究が盛んになっている[39]。PVD は真空蒸着やスパッタリング、イオン化蒸着、イオンビームに区別することができ、真空を用いて成膜する。スパッタリングは現在の薄膜作製のため、工場での大量生産に用いられており、絶縁体から金属のほぼすべての材料を成膜することができる。ここでは、RF マグネトロンスパッタリングの説明をする。

まず、スパッタリングの原理はプラズマ中のイオンがターゲットにぶつかることで、ターゲット表面の原子が跳ね飛ばされる(スパッタ)ことで基板上に付着し膜を形成させることである。Fig. 2-4 にスパッタ現象の概略図を示す。プラズマはターゲットの周りを真空にし、基板(アノード)とターゲット(カソード)間に高電圧を印加すると、ガス分子が電子衝突電離することでプラズマが発生する。スパッタリングは一様な厚さの膜やターゲットの温度を上げる必要がないことから、大量生産に用いられている。また、導入ガスをプラズマ化できることから、ガス種や流量を変化させることで膜の組成や特性を調整できるため、研究室レベルの実験でも用いられている。

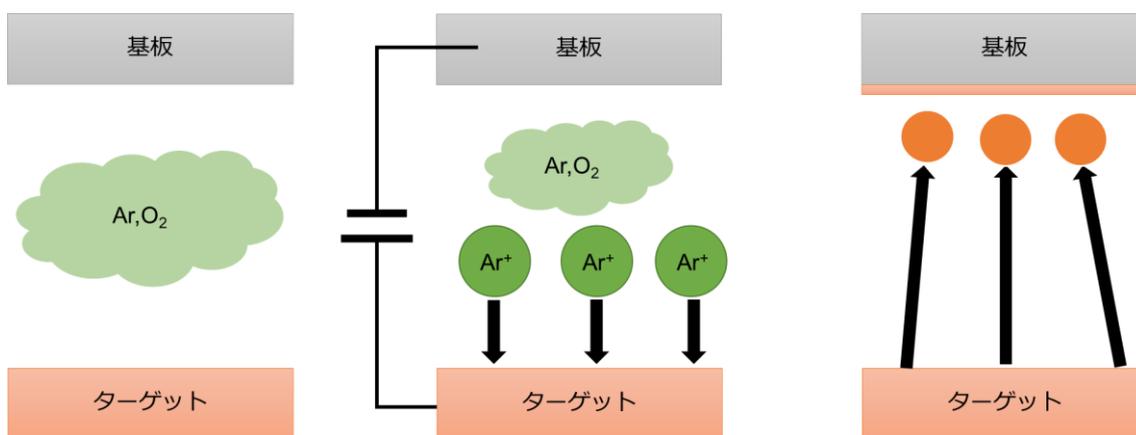


Fig. 2-3 スパッタリング成膜のメカニズム

マグネトロンスパッタとはカソード近辺に電場と直交する磁場を発生させることで、高密度のプラズマを発生させることができる。Fig. 2-5 にマグネトロンスパッタの概略図を示す。このため、プラズマをターゲット付近に集中するため、小さな印加電圧でもスパッタ速度を飛躍的に増大させることができ、スパッタ成膜における主流技術となっている。

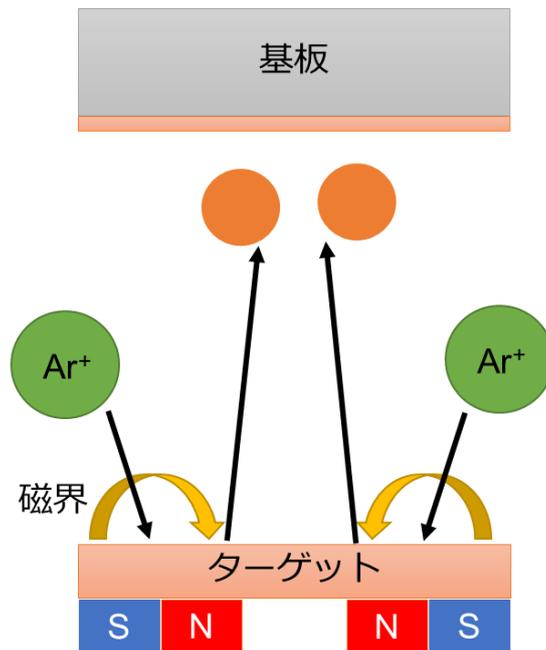


Fig. 2-5 マグネトロンスパッタのメカニズム

スパッタには印加電圧の種類により DC および RF マグネトロンスパッタリングの方式がある。DC(Direct Current)スパッタとは原理で説明した方法で、アノード-カソード間に直流電圧を印加する方法である。しかし、DC スパッタではターゲットがセラミックなどの絶縁物の場合、表面にイオンが堆積し、放電が停止してしまい成膜ができなくなる。そこで考えられたのが RF(Radio Frequency)スパッタである。Fig. 2-6 に RF スパッタの原理を示す。RF スパッタでは高周波の交流電圧を印加することで、粒子の加速方向は周波数ごとに変化する。電子とイオンでは電子のほうが移動しやすいため、基板側に到達した電子は回路に流れる。一方、カソード側の電子は逃げる場所がなくなり、電子の密度が高くなる。そのため、ターゲット側がマイナスに帯電し、イオンがターゲットに引き寄せられ、セラミックターゲットでもスパッタ成膜が可能になる[39]。そこで本研究では、TFT のチャンネル層としての In_2O_3 系の成膜には、 In_2O_3 のセラミックターゲットを使用した RF マグネトロンスパッタ法を用いた。本研究で使用した 3 元 RF スパッタ装置(キャノンアネルバ株式会社、L-332S-FH)の外観写真を Fig. 2-7 に示す。

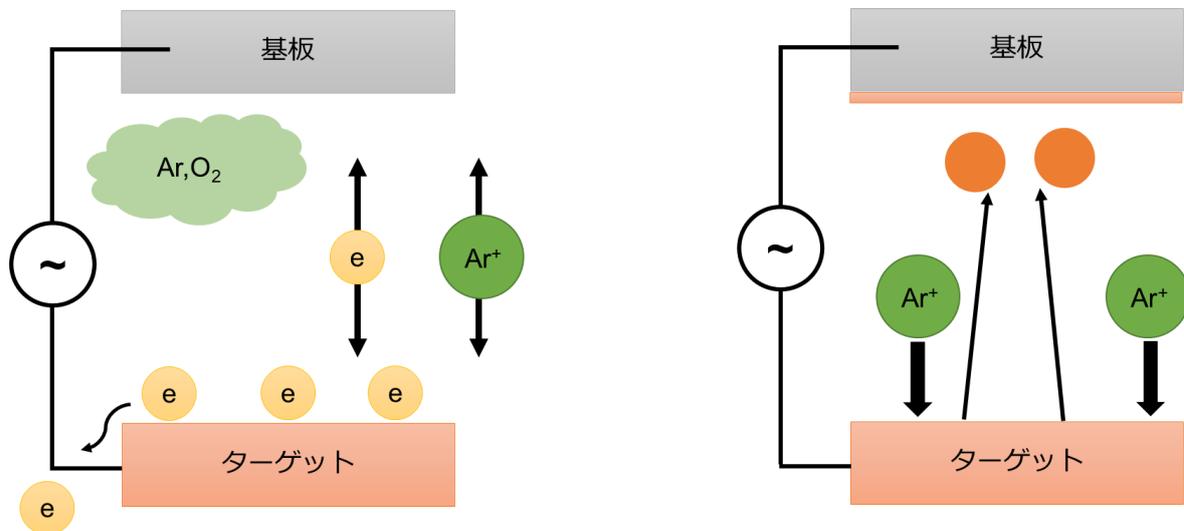


Fig. 2-6 高周波スパッタのメカニズム



Fig. 2-7 スパッタ装置の外観写真

2.3 電子ビーム蒸着

ソース/ドレイン電極の成膜は電子ビーム蒸着装置(日本電子株式会社、JBS-Z0501EVC)を用いた。Fig. 2-8 に電子ビーム蒸着装置の外観写真を示す。電子ビーム蒸着の原理は、電子ビームを直接るつぼ材料にあてて加熱し、蒸発させることで成膜する。Fig. 2-9 に電子ビーム蒸着の原理を示す。真空蒸着は抵抗加熱蒸着法が一般的で、ヒータやポートを電熱させ、その上に蒸着材料を置き、加熱させ蒸着させる方法である。しかし、抵抗加熱蒸着ではヒータやるつぼを加熱しているため、るつぼ材料の混入が問題となる。この問題解決のため、るつぼを冷却したまま蒸着材料を加熱できる電子ビーム蒸着を使用した。これにより、純度の高い電極を成膜することができる[39]。



Fig. 2-8 電子ビーム蒸着装置の外観写真

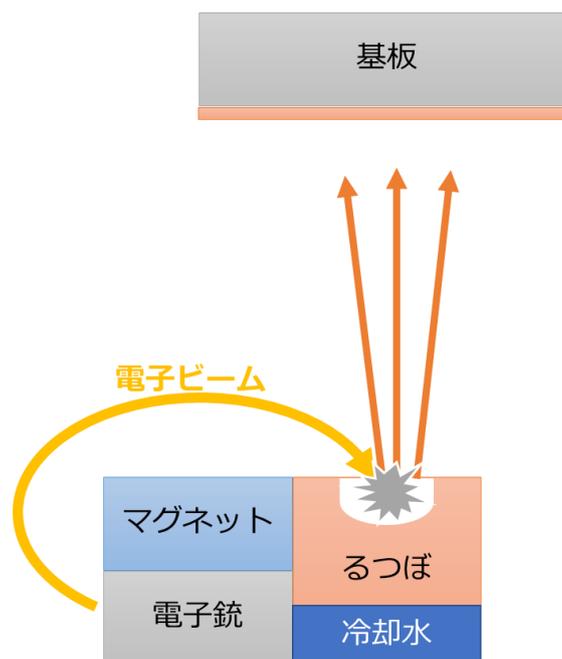


Fig. 2-9 電子ビーム蒸着のメカニズム

2.4 パターニング形成

本研究では、 In_2O_3 系 TFT を作製するにあたって、チャンネルおよびソース/ドレイン電極のパターンはメタルマスクを用いて形成した。顕微鏡により観察したチャンネル用及びソース/ドレイン電極用のメタルマスクの外観写真を Fig. 2-10 に示す。

チャンネル用メタルマスクは縦方向が $1000 \mu\text{m}$ でチャンネル幅に相当する。横方向は電極サイズに依存するため省略する。

ソース/ドレイン電極用のメタルマスクは横方向がチャンネル長に相当し、各番号×50 μm である。例えば1の場所ではチャンネル長が50 μm 、7の場所では350 μm である。縦方向はチャンネルサイズに依存するため省略する。

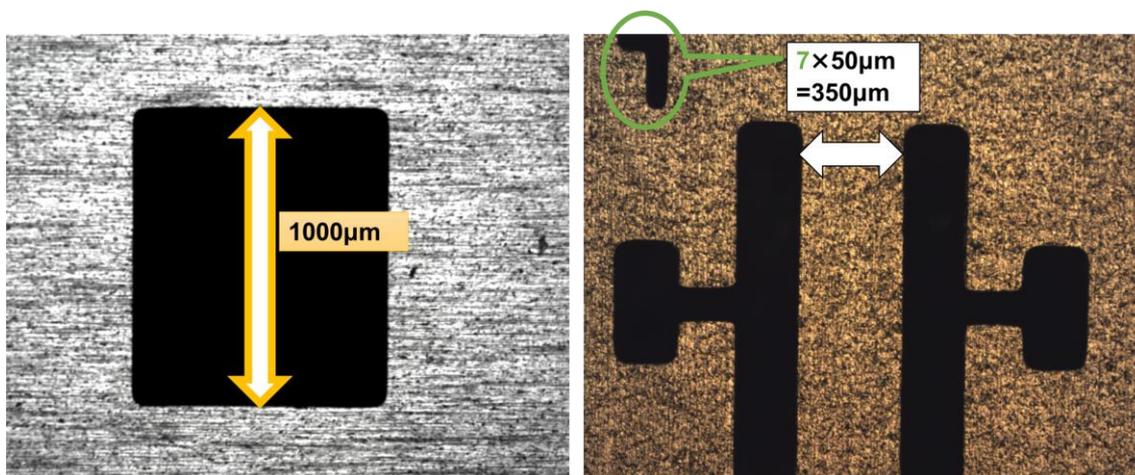


Fig. 2-10 メタルマスクの顕微鏡写真

2.5 アニール処理

本研究では試料にアニール処理を施すため、ホットプレート(MSA ファクトリー、PA4015)と急速赤外線ランプ加熱(Rapid Thermal Annealing furnace : RTA)装置(ULVAC、MILA3000)を用いた。Fig. 2-11 にホットプレート、Fig. 2-12 に RTA 装置の外観写真を示す。

ホットプレートは大気中で加熱することができ、熱処理時間が終了して自然冷却を待つことなくサンプルを取り出すことができる。しかし、熱処理時のガス雰囲気や加熱温度に制限がある。

RTA 装置は、チャンバー内を真空にできるため熱処理時のガス雰囲気を指定できる。ガス雰囲気時の圧力は大気圧にして、チャンバー内を指定したガスに満たして熱処理を行った。また、RTA 装置は赤外線により加熱するため、高温での熱処理も可能になる。しかし、熱処理時間が終了して自然冷却を待つ必要があるため、その冷却中の意図しない何らかの反応が起きる可能性がある。

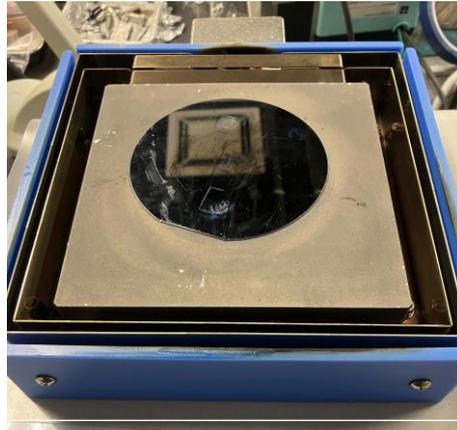


Fig. 2-11 ホットプレートの外観写真



Fig. 2-12 急速赤外線ランプ加熱装置の外観写真

2.6 膜厚測定

膜厚測定は、成膜されていない部分を作り出すため、チャンネルおよびソース/ドレイン電極のパターンはメタルマスクを用いて Si 基板上に成膜した。作製した試料は、触針式表面形状測定装置を用いて膜厚を評価した。本研究で用いた触針式表面形状測定装置(Bruker Corporation、Dektak XT-E)の外観写真を Fig. 2-13 に示す。触針式表面形状測定は基板表面上をサンプルステージが直線的に移動することにより、基板表面の段差や粗さなどの表面形状を測定することができる。Fig. 2-14 に触針式表面形状測定装置の原理を示す。針の垂直方向の動きを差動トランスにより電気信号として検出され、デジタルに変換しデータ処理を行うことで表面形状や粗さなどの解析を行うことができる。触針式表面形状測定は原子間力顕微鏡とは異なり 3D の測定はできないが、比較的長い範囲の測定が可能である [40]。



Fig. 2-13 触針式表面形状測定装置の外観写真

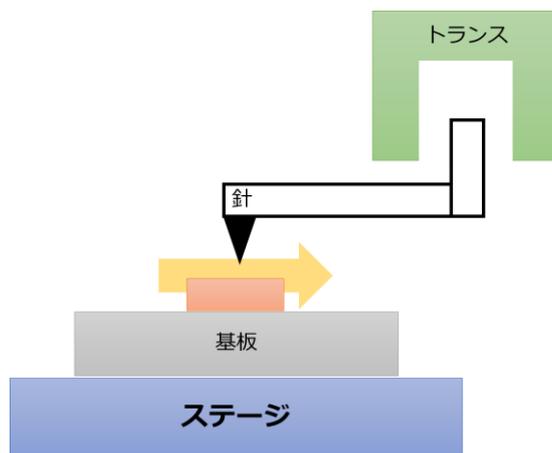


Fig. 2-14 触針式表面形状測定のマカニズム

2.7 紫外可視分光法による透過率測定と光学バンドギャップ評価

In_2O_3 系膜のバンドギャップを評価するために紫外可視近赤外(UV-vis-NIR)分光光度計を用いた。本研究に用いた UV-vis 装置(島津製作所、UVmini-1240)の外観写真を Fig.2-15 に示す。

UV-vis は試料に紫外線から近赤外線までの波長を照射し、試料を透過した波長の強度を測定することで、試料の吸光度や透過率を得ることができる。Fig. 2-16 に UV-vis の原理を示す。UVmini-1240 の光源として、紫外領域用に重水素ランプ(190~400 nm)、可視・近赤外線用にハロゲンランプ(350~1100 nm)が使用されており、2 種類の光源を用いることにより紫外線から近赤外線までの波長に対応できる。また、光源からの光を波長毎に分けて特定の単色光を取り出すため、回折格子により分光する。そして、単色光を試料に照射し、透過した波長の強度を検出することで、透過した波長の強度を測定する[41]。

透過率 T は式で示すことができ、 I_0 は入射光の強度、 I は透過光の強度とする。

$$T = \frac{I}{I_0} * 100 [\%] \quad (2-1)$$

光学バンドギャップは T_{auc} らにより提案された T_{auc} プロットにより透過率から算出することができる。 T_{auc} プロットは吸収係数 α が以下の式(2-2)で表せるという過程に基づいている[42]。

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_{pot}) \quad (2-2)$$

ここで α , $h\nu$, A および E_{pot} はそれぞれ吸収係数、入射光エネルギー、比例定数、および光学バンドギャップとなる。 n は半導体の遷移によって異なり、直接許容遷移($n=2$)、直接禁制遷移($n=2/3$)、間接許容遷移($n=1/2$)、間接禁制遷移($n=1/3$)のように決められる。ITO 膜での遷移が直接許容遷移のことから、本研究では In_2O_3 が直接許容遷移と仮定して $n=2$ を用いた。



Fig. 2-15 紫外可視近赤外分光光度計の外観写真

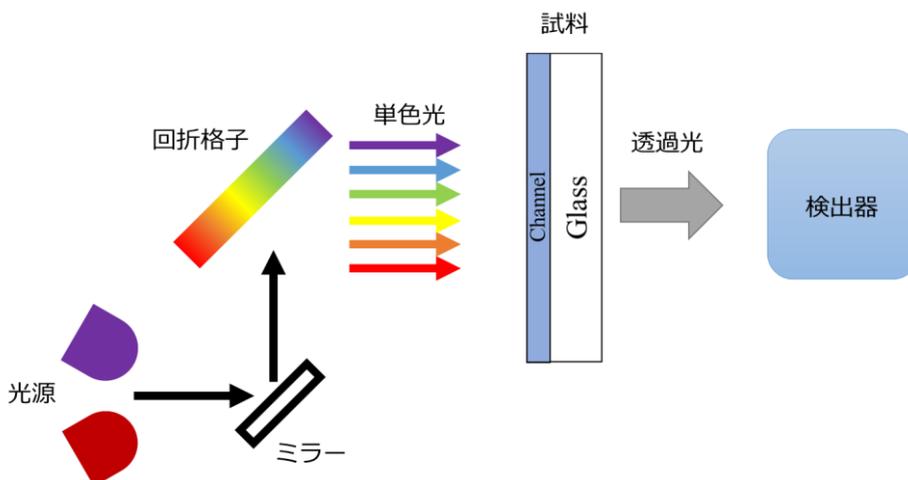


Fig. 2-16 紫外可視近赤外分光光度計のメカニズム

2.8 X線回折による膜の結晶構造評価

In₂O₃系膜の結晶性を評価するためにX線回折(X-ray diffraction : XRD)装置を用いた。本研究に用いたXRD装置(株式会社リガク、SmartLab.)の外観写真をFig. 2-17に示す。

XRDは試料にX線を照射した際、散乱されたX線が干渉しあうことで、物質の結晶構造に依存した回折パターンを得ることができる。XRDの原理をFig. 2-18に示す。試料の原子間隔と同程度の波長のX線を照射すると、原子の周りには電子によってX線が散乱される。散乱されたX線が互いに干渉し、特定の方向で強め合うことがある。これは、ブラッグの式(2-3)で示すことができ、 d は格子面感覚、 θ はブラッグ角、 2θ は回折角、波長 λ 、 n は整数とする。波長の振幅が強め合った回折角でX線を観察することができ、X線回折パターンを得ることができる[43]。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2-3)$$

本研究に用いたXRDの測定条件をTable 2-1に示す。



Fig. 2-17 X線回折装置の外観写真

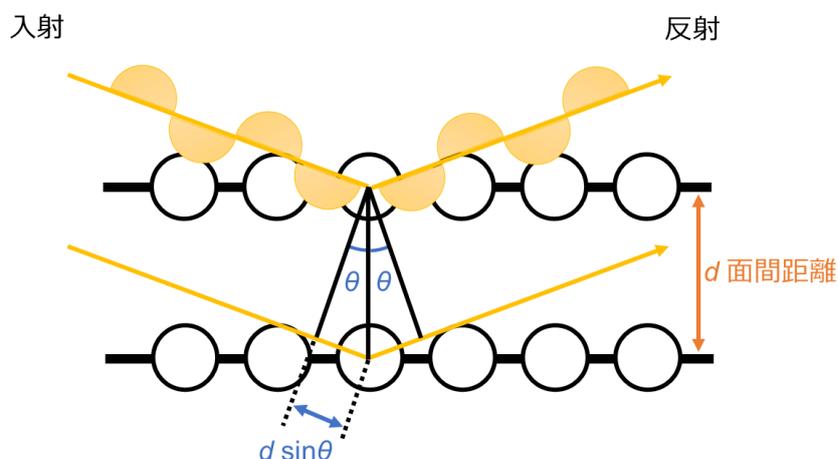


Fig. 2-18 X線回折のメカニズム

Table 2-1 X 線回折装置の測定条件

X 線源	波長 λ	X 線出力	X 線入射角 ω	スキャン ステップ	スキャン スピード
Cu-Ka	1.54 Å	45 kV - 200 mA	0.30 deg	0.05 deg	5.0 deg/min

2.9 X 線電子分光法による定量分析

In₂O₃ 系膜の元素の定量分析を行うため、X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)を用いた。本研究に用いた XPS 装置(日本電子株式会社、JPS-9030)の外観写真を Fig. 2-19 に示す。

XPS は超高真空中で試料に X 線を照射した際、試料表面から放出される光電子を検出することで、元素固有の電子軌道に対応したスペクトルを得ることができる。Fig. 2-20 に XPS の原理を示す。軌道電子の束縛エネルギー E_b は X 線のエネルギー $h\nu$ と光電子の運動エネルギー E_k を用いて式(2-4)で示すことができる。X 線エネルギーと電子の束縛エネルギーは固有の値であるため、光電子の運動エネルギーを観測することで、元素の定性分析が可能となる[44]。

$$E_k = h\nu - E_b \quad (2-4)$$

本研究に用いた XPS の測定条件を Table 2-2 に示す。

また、試料表面から放出される光電子の数をカウントすることで、他の元素との相対強度比から定量分析が可能となる。しかし、元素ごとにイオン化断面積や電子の弾性散乱が異なるため、定量分析では相対感度係数法が用いられている[45]。



Fig. 2-19 X 線電子分光装置の外観写真

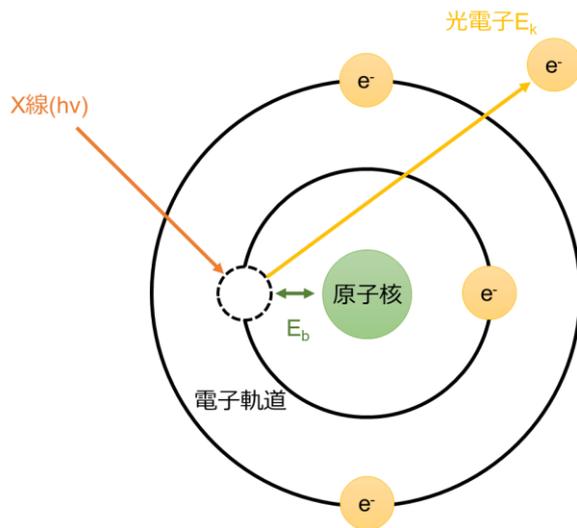


Fig. 2-20 X 線電子分光法のメカニズム

Table 2-2 X 線電子分光装置の測定条件

X 線源	X 線出力	スポット径	Dwell time	スキャン ステップ	パスエネ ルギー	積算回数
Mg-Kα	12 kV - 5 mA	6 mm	200 ms	0.1 eV/step	30 eV	4 回

2.10 エネルギー分散型 X 線分光法による元素の定量分析

In₂O₃ 系膜の定量分析を行うためエネルギー分散型 X 線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDX または、EDS)を用いた。本研究に用いた EDX-SEM 装置(日本電子株式会社、JSM6380A/LV/LA)の外観写真を Fig. 2-21 に示す。

EDX は試料に電子線を照射した際に、試料から放出される特性 X 線を検出し、それをエネルギー別で分光することで元素分析を行うことができる。Fig. 2-22 に EDX の原理を示す。基底状態の原子に電子線を照射すると、内殻電子が励起し、そこに空孔が生まれる。この空孔は不安定な状態になるため、安定な状態へ戻すため外殻電子が内殻の空孔に遷移する。このとき、遷移前後のエネルギー分に相当する特性 X 線を放出する。特性 X 線は元素によりエネルギー値が固有の値であるため、これを観測することで元素分析を行うことができる[46]。

EDS と XPS はともに 1 at.%程度 of 元素定量分析を行うことができるが、XPS は深い領域から発生した光電子は表面に出ることができないため、内部の元素を分析することができない。一方、EDX は特性 X 線を観察するため、X 線のモノを透過する特性より、内部の元素も分析することができる。さらに、EDX は SEM と同様に電子線の照射範囲を細かく調整できるため、元素分布の可視化が可能である。



Fig. 2-21 エネルギー分散型 X 線分光装置の外観写真

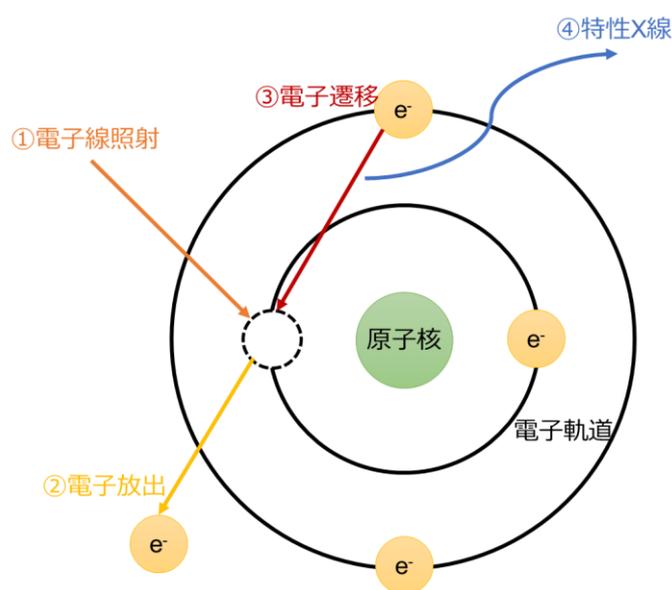


Fig. 2-22 エネルギー分散型 X 線分光法のメカニズム

2.11 原子間力顕微鏡による表面粗さ評価

In₂O₃ 系膜の表面粗さ評価を行うために原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)を用いた。本研究に用いた AFM(オリンパス株式会社、LEXT OLS4500)の外観写真を Fig. 2-23 に示す。

AFM は試料に探針を近づけた際に、原子間力による斥力を利用して、表面形状を得ることができる。Fig. 2-24 に AFM の原理を示す。AFM の探針はカンチレバーと呼ばれ、針はナノメートルサイズである。カンチレバーを試料に近づけると、カンチレバーと試料の間に原子間力が働き、斥力を受ける。この微小な変化をレーザーによって検知し、3次元画像を得ることができる。AFM は形状測定レーザーマイクロスコープと比べ、

0.1 nm 以下の分解能を得ることができる。一方、カンチレバーが消耗品であることや広い面積の測定は形状測定レーザーマイクロscopeのほうが優れている[47]。したがって、本研究では表面粗さ評価を AFM で行った。



Fig. 2-23 原子間力顕微鏡装置の外観写真

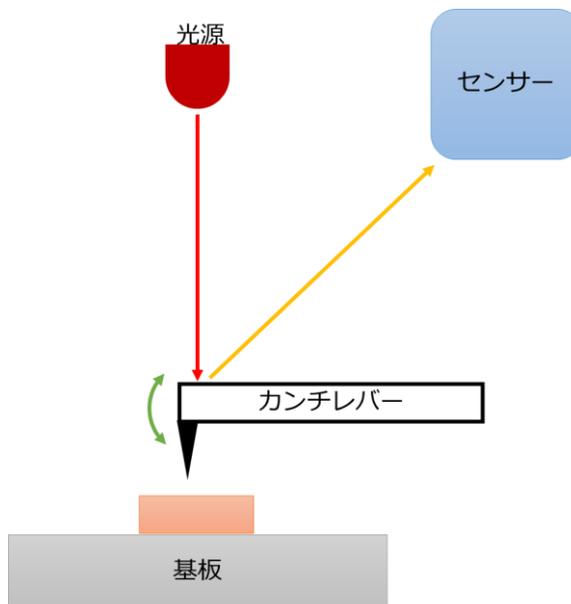


Fig. 2-24 原子間力顕微鏡のメカニズム

2.12 I-V 特性

In_2O_3 系 TFT の電流-電圧(Current-Voltage : I-V)特性の評価を行うために半導体パラメータアナライザとプローバーを用いた。本研究に用いた半導体パラメータアナライザ (Keysight Technologies、B2900A)とプローバー(特注品)の外観写真を Fig. 2-25 に示す。



Fig. 2-25 半導体パラメータアナライザとプローバーの外観写真

I-V 測定はソース/ドレイン電極間およびゲート電極に電圧を印加しながら、電流を測

定することができる。Fig. 2-26 に I-V 測定の概略図を示す。本研究の解析に必要な閾値電圧、ヒステリシス電圧、電界効果移動度およびサブスレッショルドスイングの算出方法を下記に示す。

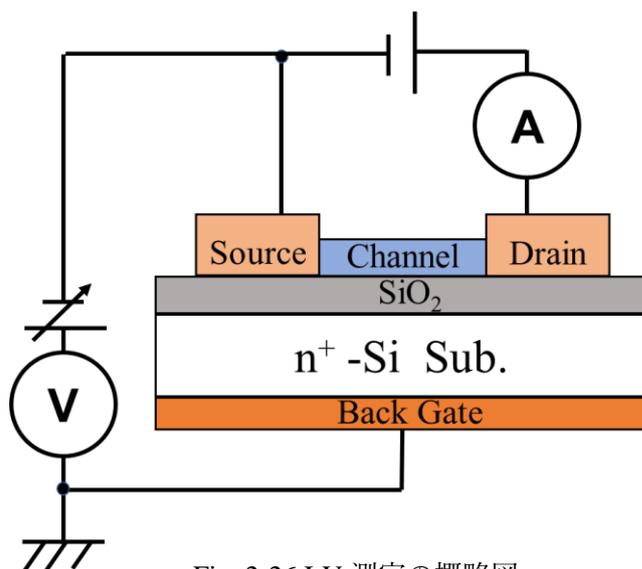


Fig. 2-26 I-V 測定の概略図

閾値電圧 V_{th} は I-V 特性より縦軸にドレイン電流 I_d 、横軸にゲート電圧 V_g を取り、直線部から直線を引き、横軸 V_g に交わった部分を V_{th} とした[21]。Fig. 2-27 に閾値電圧の評価方法を示す。ヒステリシス電圧 V_{hys} は V_g を負電圧から正電圧へ印加した際の V_{th} を V_{thA} 、 V_g を正電圧から負電圧へ印加した際の V_{th} を V_{thB} とすると、式(2-5)で算出できる。Fig. 2-28 に V_{hys} の評価方法を示す。

$$V_{hys} = V_{thA} - V_{thB} \quad (2-5)$$

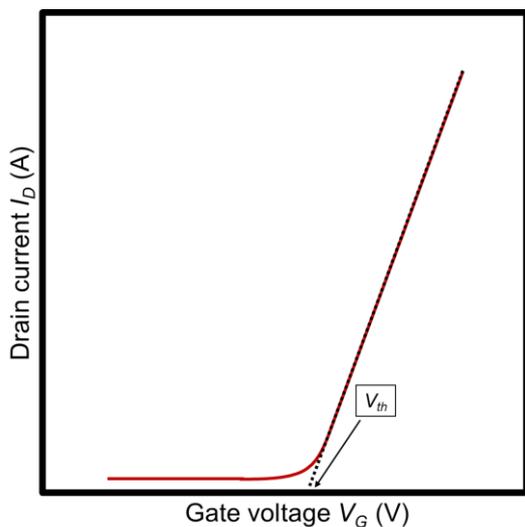


Fig. 2-27 V_{th} の算出方法

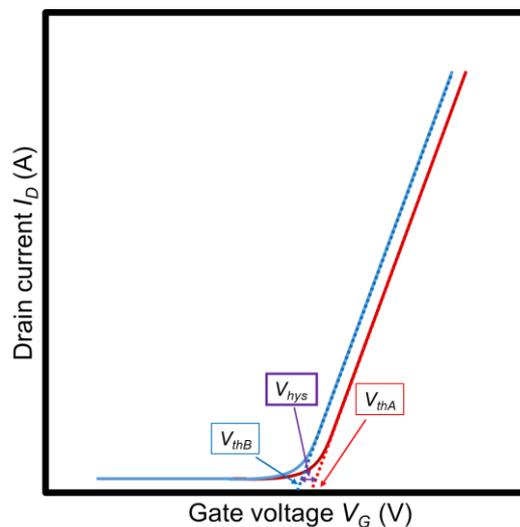


Fig. 2-28 V_{hys} の算出方法

電界効果度(field effect mobility) μ_{FE} の算出方法を以下に示す。

μ_{FE} は Fig. 2-29 に示すような縦軸 I_D 、横軸 V_G を取り、 I_D が飽和する直前の 2 点の I_D と V_G から式(2-6)によって算出した[21]。

ここで、 W はチャネル幅、 L はチャネル長、 V_D はドレイン電圧、 C_i は静電容量、 q は電気素量、 SiO_2 の誘電率は 3.9 とする。

$$\mu_{FE} = \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \times \frac{L}{W} \times \frac{1}{C_i V_D} \quad (2-6)$$

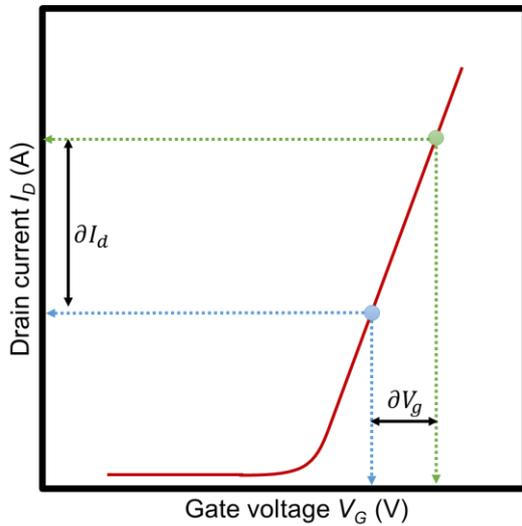


Fig. 2-29 μ_{FE} の算出方法

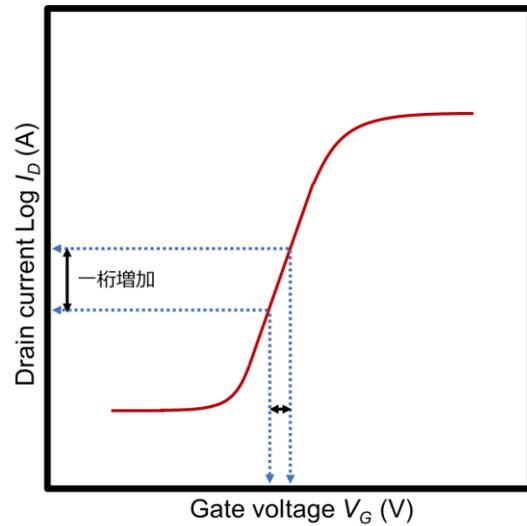


Fig. 2-30 SS の算出方法

サブスレッショルドスイング(Subthreshold Swing : SS)は Fig. 2-30 に示すように、対数グラフの傾きが最大の部分で I_D が一桁分増加するために必要な V_G として定義される [21]。このため、SS 値は式(2-7)で算出した。

$$SS = \frac{\partial V_G}{\partial \log I_D} \quad (2-7)$$

2.13 ガスセンシング

In_2O_3 系 TFT の I-V 特性からガスセンシング評価を行うため真空プローバーを用いた。本研究に用いた真空プローバー(特注品)と半導体パラメータアナライザ(Agilent、4156A)の外観写真を Fig. 2-31 に示す。

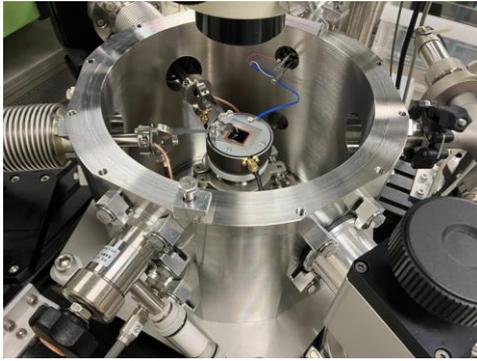


Fig. 2-31 真空プローバーと半導体パラメータアナライザの外観写真

真空プローバーは様々な測定環境中で I-V 測定を行うことができる。真空プローバーの概略図を Fig. 2-32 に示す。真空プローバーは真空装置と同じく中を密閉できるため、真空を引くことができる。そして、真空環境から様々なガスを挿入することで様々な環境を作り出すことができる。さらに、測定ステージ内にパーフルオロポリエーテル熱媒体 (Galden、HT-200) を流すことができるため、循環恒温槽 (Julabo、MA) を用いて室温から 150°C の範囲で加熱することができる。循環恒温槽の外観写真を Fig. 2-33、概略図を 2-34 に示す。本研究では、不活性ガスである N_2 ガスとセンシング対象である CO_2 ガスを大気圧で満たし、 In_2O_3 系 TFT の I-V 測定から CO_2 ガスセンシングを評価した。また、ガスとの反応を活性化させるため、ガスセンシング評価は 150°C にステージを加熱させた状態で行った。

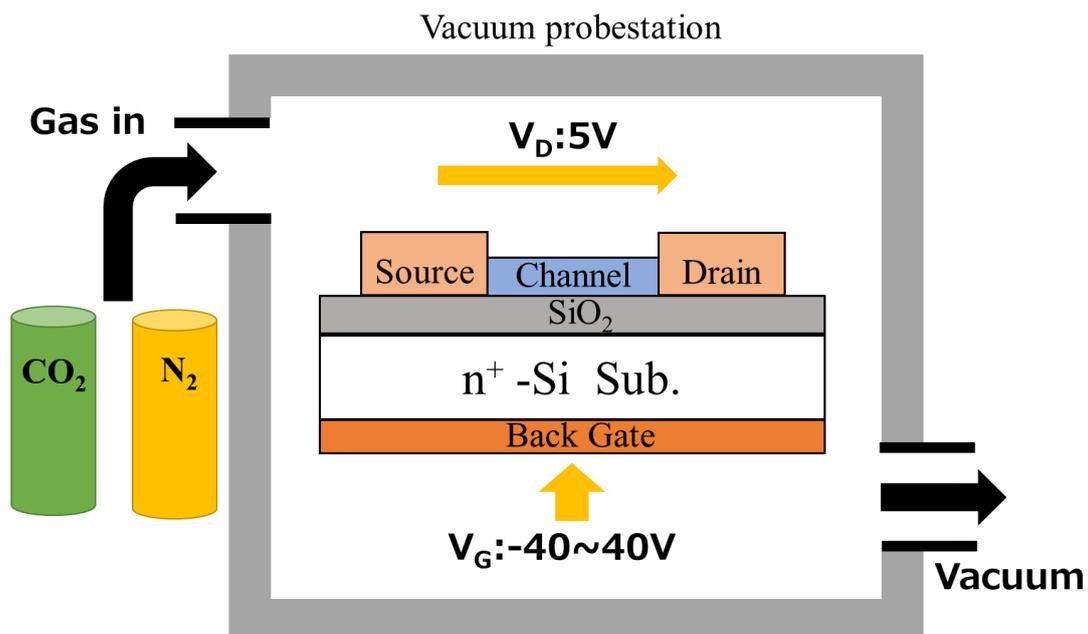


Fig. 2-32 真空プローバーの概略図



Fig. 2-33 循環恒温槽の外観写真

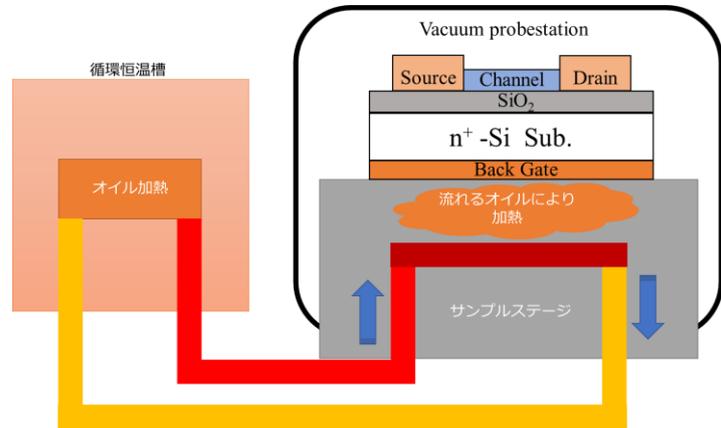


Fig. 2-34 循環恒温槽と真空プローバーの概略図

2.14 測定温度依存特性

本研究のガスセンシングにおいて、CO₂ との反応を促すため TFT を 150°C に加熱した状態でセンシング評価を行った。そのため、プローブステーションのステージを室温から 150°C に変化させた際の I-V 測定の温度依存特性を評価した。

さらに、測定温度依存特性からゲート電圧を変化させることで、ドレイン電流における活性化エネルギー E_a を求めることができる。この活性化エネルギーはドナーの種類や濃度によって決まり、伝導帯とドナー準位の差に相当する。TFT の I-V 特性からの活性化エネルギーの算出法を以下に示す。

まず、Fig. 2-35 に示すような異なる測定温度の I-V 特性からゲート電圧 V_G ごとのドレイン電流 I_D を抽出する。それを Fig. 2-36 に示すような、縦軸を I_D の対数、横軸を測定温度とボルツマン定数の積を逆数にし、ゲート電圧ごとにとる。Fig. 2-36 のドレイン電流の傾きから、アレニウスプロットにより活性化エネルギー E_a を算出できる[48]。式 (2-8) にドレイン電流におけるアレニウスプロットを示す。

$$I_D = I_{D0} \exp(-E_a/KT) \quad (2-8)$$

ここで、 I_{D0} はプレファクター、 K はボルツマン定数、 T は測定温度である。さらに、I-V 特性からの活性化エネルギーは、ゲート電圧に対する活性化エネルギーを得られるため、Fig. 2-37 にゲート電圧に対する活性化エネルギーを示す。

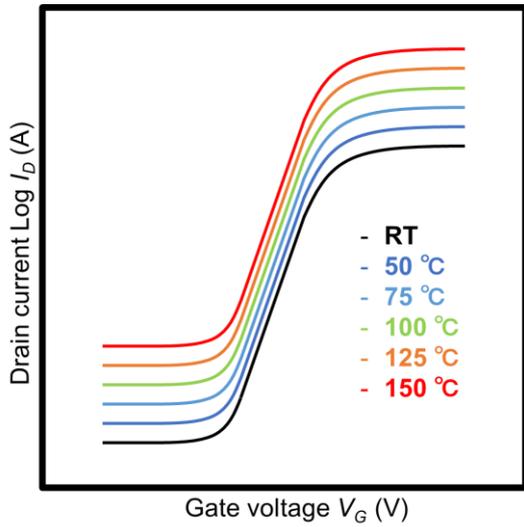


Fig. 2-35 異なる測定温度の I-V 特性

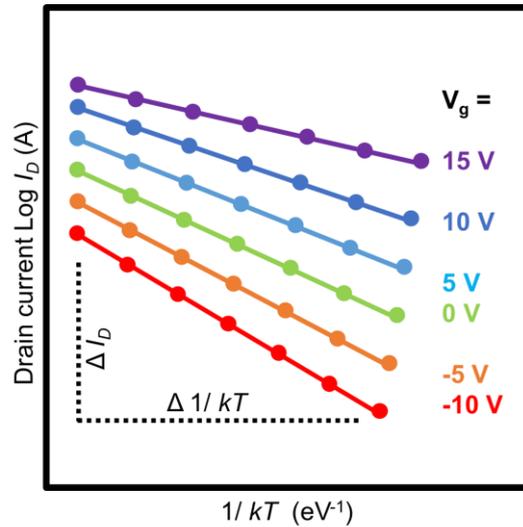


Fig. 2-36 アレニウスプロット

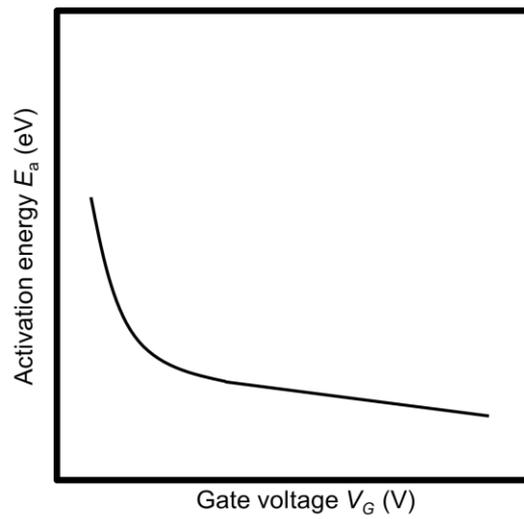


Fig. 2-37 I-V 特性から算出した活性化エネルギー

第3章 In_2O_3 系 TFT の結晶構造変化による影響

3.1 はじめに

CO_2 ガスのモニタリングは環境や農業、医療など様々な分野でのニーズが高まっている。ガスセンサーとして、半導体ガスセンサーが注目されており、小型かつ高感度で、製造が比較的容易であるとともに低消費電力化が可能であることから、IoT デバイスに搭載される有力な候補として挙げられている[7,8]。しかしながら、 CO_2 は化学的に安定であるため、表面での電荷移動が生じにくいいため、高温動作が必要になる。高温動作は消費電力の増加につながるため、低温動作が望まれている。そこで、 CO_2 との相互作用が望める塩基性酸化物(CaO 、 La_2O_3)を添加することで、 CO_2 検知感度を向上させる試みが行われているが、動作温度は依然として $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高温である[17-19]。

これを解決するものとして、半導体薄膜表面が大気暴露されたボトムゲート構造の薄膜トランジスタ(TFT)を用いた半導体ガスセンサーが提案されている。我々の以前の研究では、測定環境が TFT 特性に与える影響を報告した[34]。真空排気後に、半導体的挙動から金属的特性へと変化し、表面吸着ガスが In_2O_3 TFT の動作において重要であることが分かった。このような特徴を活用して、 NO_x や H_2 などのガスセンシングが報告されている[30-32]。

そこで我々は、表面状態に敏感な In_2O_3 TFT を用いて CO_2 ガスセンサーの開発を試みた。さらに、 In_2O_3 は構造柔軟性を有し、イオン半径の異なる不純物原子を取り込みやすいため、 CaO とのコスパッタリング成膜した TFT を作製した。本章では、 In_2O_3 と CaO コスパッタリング成膜した TFT のガスセンシング特性について調べた。

3.2 成膜条件

Fig. 3-1 に In_2O_3 および In_2O_3 と CaO コスパッタリング($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$)TFT の作製フローを示す。 $n^+\text{-Si}/\text{SiO}_2(200\text{ nm})$ 上にスパッタリング法で $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$ 比を 25%、RF パワーは 50 W、全圧は 0.24 Pa として室温で膜厚 20 nm 成膜した。その後 EB 蒸着により Cu 電極を成膜した。Fig. 3-2 に In_2O_3 TFT の概略図と顕微鏡写真を示す。 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT は In_2O_3 ターゲット上に CaO のペレットを載せることでコスパッタリング成膜した。Fig. 3-3 にコスパッタリング成膜時のターゲット写真を示す。また、物性評価用は石英ガラス基板上に膜厚 100 nm 成膜した。

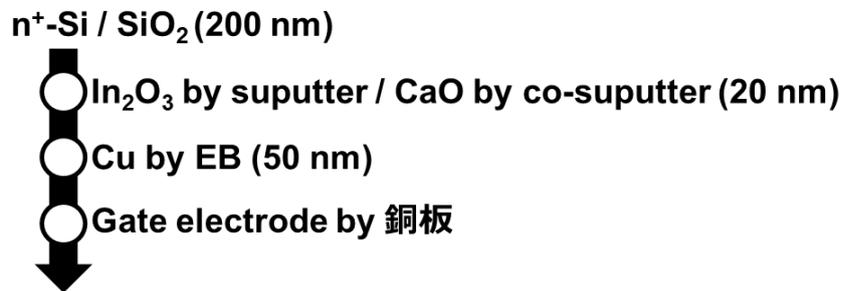


Fig. 3-1 In₂O₃ および In₂O₃:Ca TFT の作製フロー

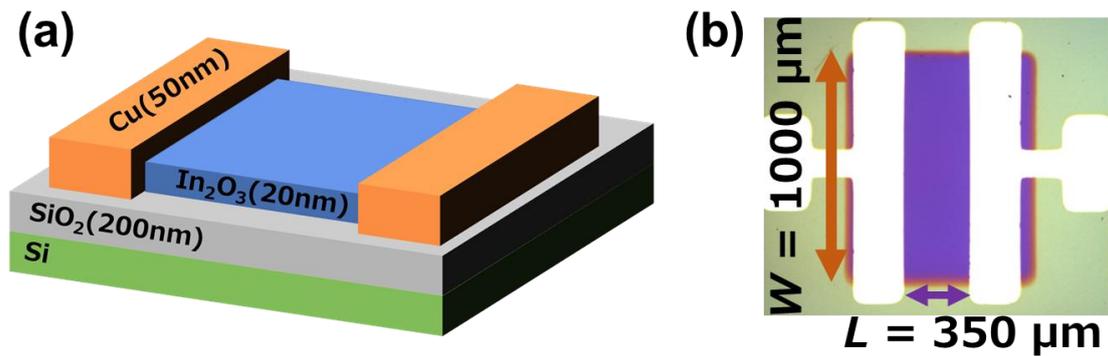


Fig. 3-2 (a) In₂O₃ TFT の概略図と(b)顕微鏡写真



CaO covered surface : 7.4%

Fig. 3-3 CaO コスパッタリング成膜時のターゲット写真

3.3 表面粗さ

ガスセンシングにおいて表面粗さはガス吸着面積に関わる重要な因子になる。例えば、ガスの吸着サイトを増やすため、微細構造の Microrods や porous structures、2D Nanomaterials などのモルフォロジーを制御する研究が行われている[59-52]。本研究で

は、CO₂ センシングにおける表面状態の影響を調査するため、原子間力顕微鏡により In₂O₃ と In₂O₃:Ca の表面粗さを観察した。Fig. 3-4 に、In₂O₃ および In₂O₃:Ca 薄膜の表面の AFM イメージを示す。Roughness of root mean square (RMS) はそれぞれ In₂O₃(0.416 nm), In₂O₃:Ca (0.472 nm) となり、同等の粗さを示した。このため、CaO コスパッタは表面粗さに影響を与えないことが分かった。

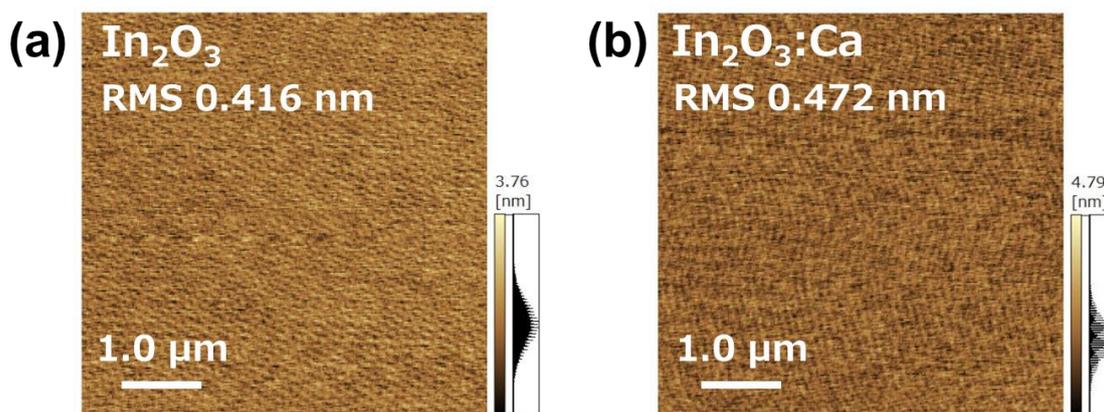


Fig. 3-4 In₂O₃ および In₂O₃:Ca 薄膜の表面の AFM イメージ

3.4 光学特性

In₂O₃ ではバンドギャップの広い材料をドーピングした際、光学バンドギャップが増加したと報告されている[53, 54]。ここで、In₂O₃ と CaO のバンドギャップはそれぞれ、3.6 eV と 6.25 eV である。このため、膜中に CaO がドーピングされていれば、In₂O₃:Ca は In₂O₃ より光学バンドギャップが増加するはずである。そこで、紫外可視分光法により透過率測定と光学バンドギャップを評価した。

Fig. 3-5 に、In₂O₃ および In₂O₃:Ca の光透過率と Tauc Plot を示す。光学バンドギャップは式(2-2)より直接遷移を算出した。RMS が非常に平坦なため、反射率は無視できるほど小さいことを考慮して、吸収係数は薄膜の透過率 T と膜厚 d から式(3-1)より決定した[55]。

$$\alpha = \frac{\ln(1/T)}{d} \quad (3-1)$$

Fig. 3-5 より作製した In₂O₃ と In₂O₃:Ca の光学バンドギャップはそれぞれ、3.47 eV(In₂O₃)、3.51 eV(In₂O₃:Ca)と同程度の大きさとなった。これより、光学バンドギャップからは CaO のドーピングが示唆できなかった。

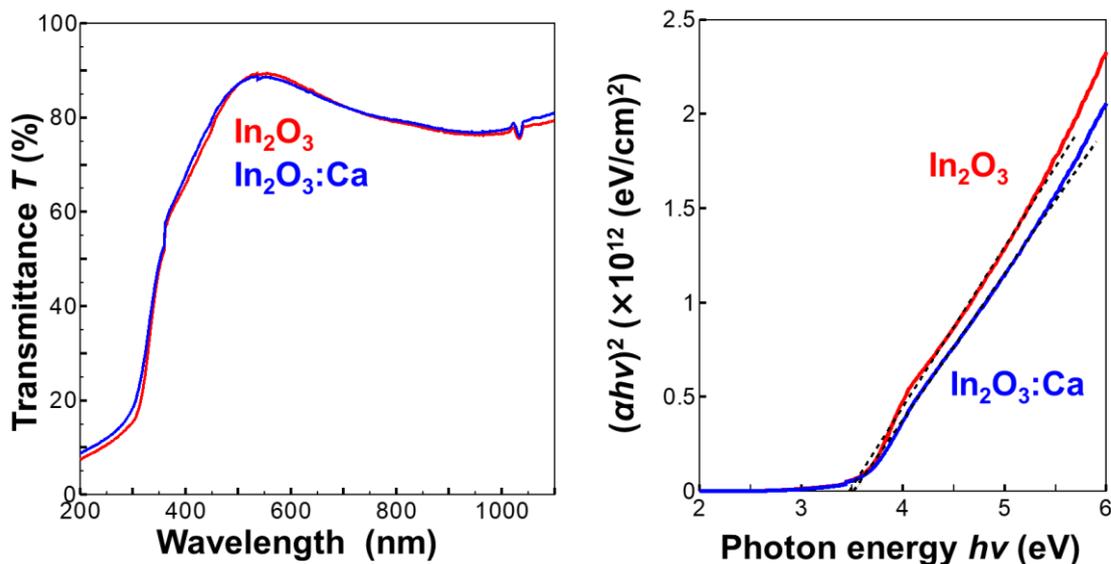


Fig. 3-5 In_2O_3 および $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ 薄膜の光透過率と Tauc Plot

3.5 元素の定量分析

In_2O_3 と $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ の光学バンドギャップが同等の値を示したことから、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ 膜に CaO のドーピングが示唆できなかった。これを説明するため、X線電子分光法(XPS)とエネルギー分散型X線分光法(EDX)により元素の定量分析を行った。

Fig. 3-6 に、 In_2O_3 および $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ 膜の EDX スペクトルを示す。 In_2O_3 および $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ 膜には膜の In と O 、試料汚染の C 、基板の Si の元素が検出されたが、 Ca は確認されなかった。Table 3-1 に EDX スペクトルによる In と Ca の元素比を示す。

Fig. 3-7 に、 In_2O_3 および $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ 膜の XPS スペクトルを示す。XPS スペクトルは、 $\text{O}1s$ 、 $\text{In}3d5/2$ 、 $\text{Ca}2p3/2$ を測定した。帯電補正は、試料表面の非晶質炭化水素汚染による $\text{C}1s$ ピーク (284.8 eV) を用いて校正した。Table 3-2 に相対感度係数法により算出した In と Ca の元素比を示す。 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ 膜では Ca ピークが非常に小さく、 Ca の存在は XPS での検出限界以下であると示唆される。

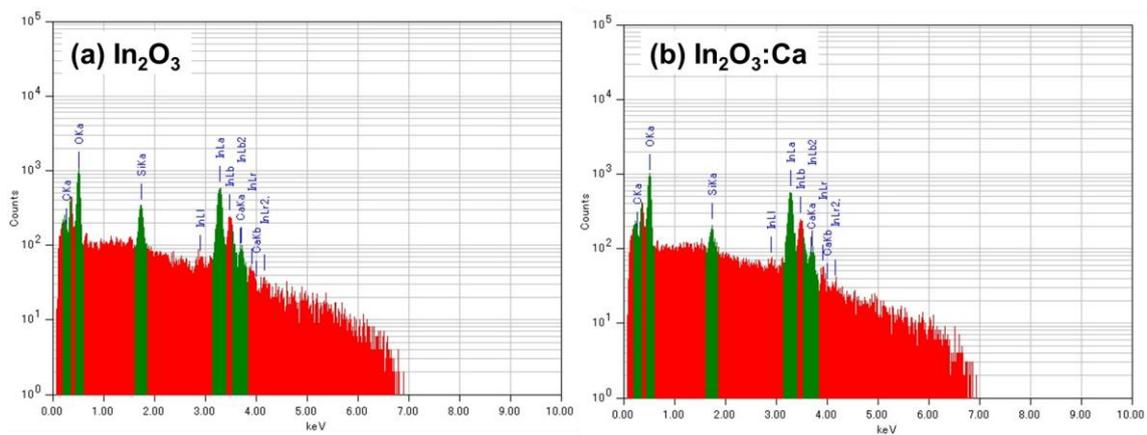


Fig. 3-6 In_2O_3 および $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ 薄膜の EDX スペクトル

Table 3-1 In_2O_3 および $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ 薄膜の EDX スペクトルによる元素比

Composition	In %	Ca %	Ca/In
In_2O_3	30.67	1.23	0.040
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$	31.08	1.48	0.048

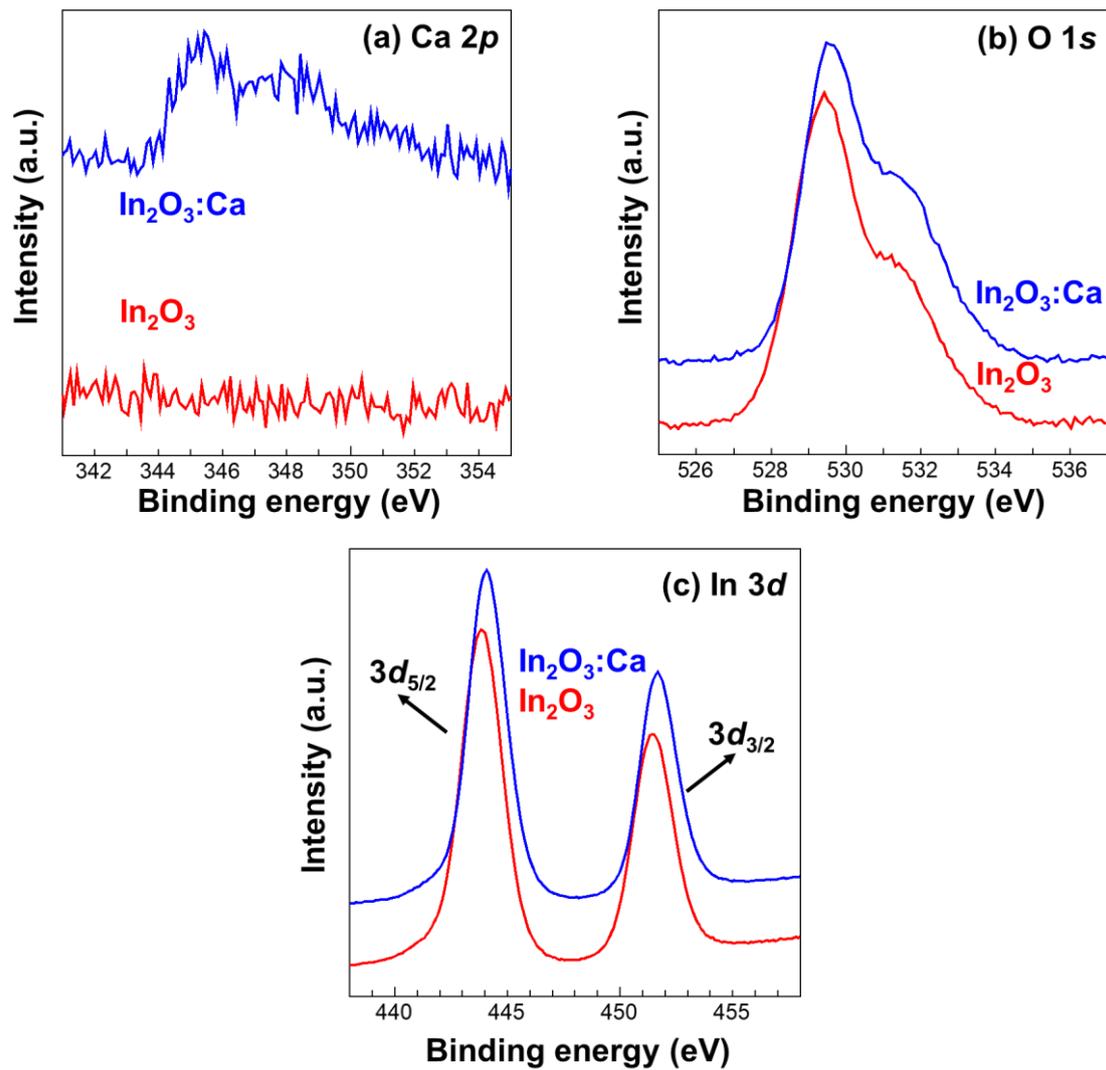


Fig. 3-7 In_2O_3 および $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ 薄膜の XPS スペクトル

Table 3-2 In_2O_3 および $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ 薄膜の XPS スペクトルによる元素比

Composition	In %	Ca %	Ca/In
In_2O_3	35.01	0.18	0.005
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$	34.31	0.52	0.015

CaO ペレットによるコスパッタリング成膜で、膜中に Ca の検出ができなかったため、CaF₂ ペレットを用いて成膜した。Fig. 3-8 に CaF₂ コスパッタリング成膜の写真を示す。In₂O₃:CaF₂ 膜の Ca2p_{3/2} スペクトルを Fig. 3-9 に示す。In₂O₃:Ca 膜に比べて明確なピークが現れ、CaF₂ コスパッタリング成膜では Ca のドーピングが確認できた。CaO と CaF₂ による Ca ドーピングの違いは材料の平衡蒸気圧が異なるためだと考えた。Fig. 3-10 に CaO および CaF₂ におけるドーピングメカニズムを示す。スパッタリング成膜では、ターゲット材料に Ar イオンが衝突することで、ターゲット表面に熱が発生する。そのため、平衡蒸気圧が高い材料では材料が蒸発する可能性がある。ここで、Fig. 3-11 に CaO および CaF₂ における蒸気圧曲線を示す[56]。Fig. 3-11 より、CaF₂ は CaO にくらべ平衡蒸気圧が高い。このため、平衡蒸気圧が高い CaF₂ は CaO にくらべ、Ca の放出が容易となり Ca のドーピングが確認できたと考えた。

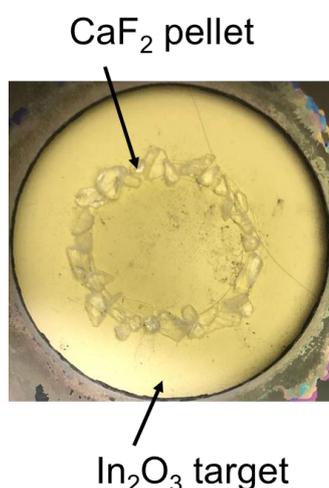


Fig. 3-8 CaF₂ コスパッタリング成膜時のターゲット写真

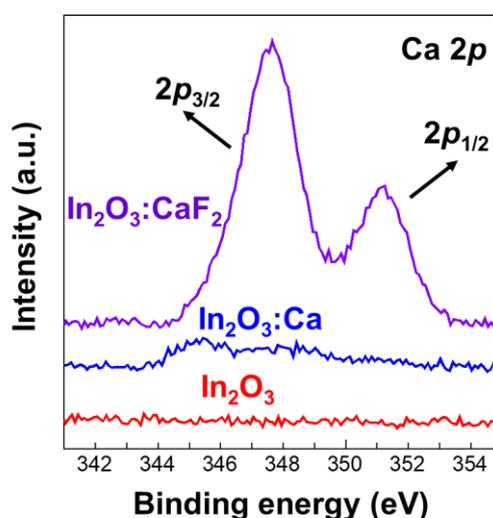


Fig. 3-9 In₂O₃:CaF₂ 薄膜の XPS スペクトル

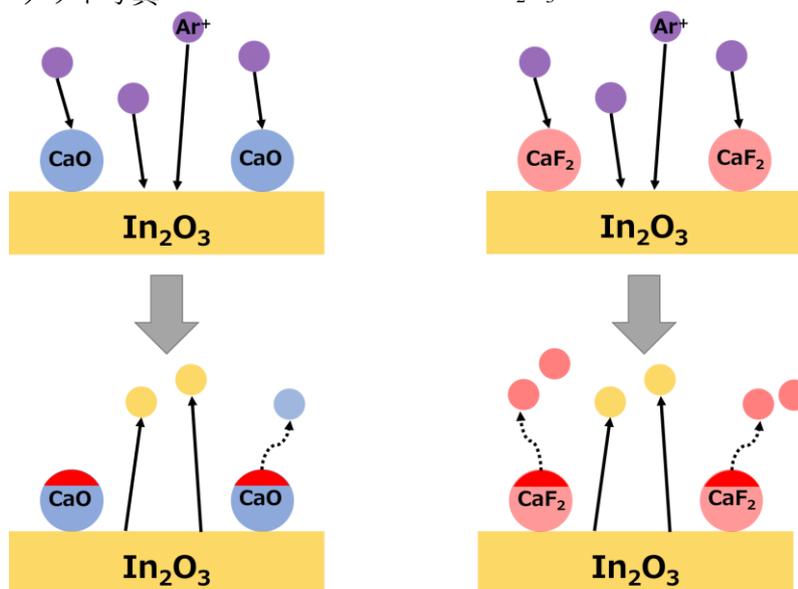


Fig. 3-10 CaO および CaF₂ におけるドーピングメカニズム

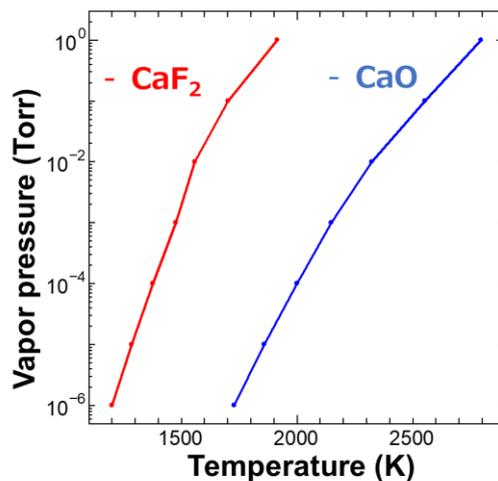


Fig. 3-11 CaO および CaF₂ における蒸気圧曲線

3.6 結晶構造

CaO コスパッタリング成膜による結晶構造の影響を調査するため、X線回折法(XRD)により膜の結晶構造を測定した。Fig. 3-12 に、In₂O₃ および In₂O₃:Ca 薄膜の XRD パターンを示す。In₂O₃ 薄膜の XRD スペクトルでは(222)面、In₂O₃:Ca 薄膜では(222)面と(400)面のピークが確認できた。通常、スパッタ成膜による In₂O₃ の結晶構造は表面エネルギーが最も低い(222)面が優先的に成長する。一方、相変化に必要な活性化エネルギーが大きければ、In₂O₃(400)面の成長が促進されたと ITO の研究で報告されている。例えば、成膜時の酸素分圧の低下、RF パワーの増加では成膜速度が上がり、基板表面に到達する分子が多くなることで活性化エネルギーが増加する。また、基板加熱では熱により基板へ活性化エネルギーが供給される[57-59]。

本研究では CaO ペレットを置いた以外の成膜条件は同じである。しかし、In₂O₃ と In₂O₃:Ca の成膜レートはそれぞれ、0.131 nm/s と 0.151 nm/s となり、CaO コスパッタを施した In₂O₃:Ca のほうが In₂O₃ に比べ増加した。これは、スパッタ成膜時の自己バイアス電圧が増加した可能性がある。絶縁体である CaO ペレットをターゲット上に置くことで、プラズマとターゲット間の静電容量が変化する。静電容量が変化することで高周波マッチングの値が変化し、自己バイアス電圧が高くなる。このため、CaO ペレットを置くことで成膜速度が上がり、活性化エネルギーが増加することで、(400)面ピークが成長したと考えられる。

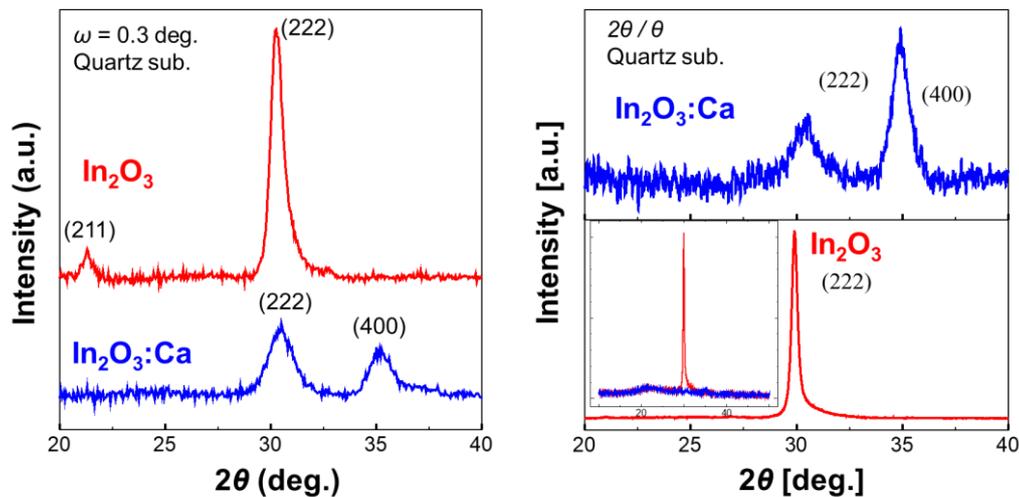


Fig. 3-12 In_2O_3 および $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ 薄膜の XRD パターン

3.7 I-V 測定

CaO コスパッタリングによる電気特性の影響を調査するため、室温、暗黒、窒素雰囲気条件下で Transfer 特性を測定した。Fig. 3-13

にドレイン-ソース間電圧(V_D)5 V 下での In_2O_3 と $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT の Transfer 特性を示す。 In_2O_3 に比べ $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ はドレイン電流が減少し、曲線がプラス方向にシフトしていることがわかる。Table 3-3 に In_2O_3 と $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT の電気パラメータ(最大ドレイン電流、電界効果移動度、閾値電圧、サブスレッショルドスロープ)を示す。

CaO コスパッタリングを施すと、移動度が小さくなり、閾値電圧がプラス方向にシフトしたことがわかる。これは In_2O_3 に比べ $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ のチャネル表面に酸素分子が多く吸着し、キャリア密度が低下したためである。酸化物半導体に吸着した酸素は電子トラップとして作用する[23, 60]。さらに、 In_2O_3 系 TFT はパーコレーション伝導により電子輸送されるため、キャリア密度が高いほど、移動度も大きくなる[24, 61, 62]。ここで、Fig. 3-12 の結晶ピークは小さく、アモルファスに近いいため、伝導メカニズムは結晶粒界ではなく、パーコレーション伝導で電子輸送を行っていると思われる。また、 In_2O_3 と $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ のサブスレッショルドスロープ値の差が小さいことから、膜内の欠陥は同程度となり、キャリア密度の違いは表面で起きたと予想される。このため、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ は In_2O_3 にくらべ吸着酸素が多くなりトラップ密度が増加することで、移動度が低下し最大ドレイン電流が減少した。

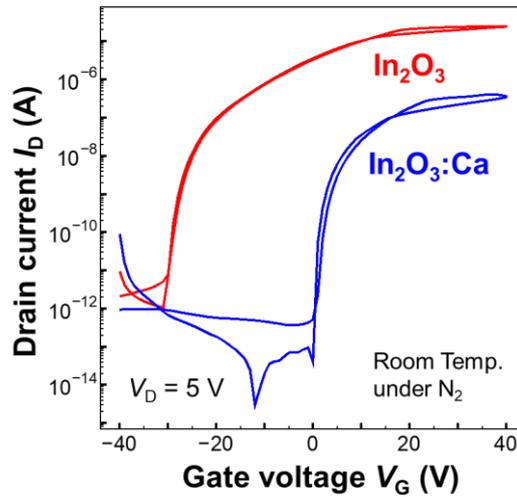


Fig. 3-13 In₂O₃ と In₂O₃:Ca TFT の Transfer 特性

Table 3-3 In₂O₃ と In₂O₃:Ca TFT の電気パラメータ

Composition	Max. Drain Current $I_{D,max}$ (μ A)	Field-Effect	Threshold	SS (V/dec)
		Mobility μ_{FE} (cm^2/Vs)	Voltages V_{th} (V)	
In ₂ O ₃	24.2	1.76	-3.97	0.76
In ₂ O ₃ :Ca	0.34	0.05	+4.97	0.67

3.8 温度特性

半導体式ガスセンサーではガスとの反応性を高めるため、加熱による表面の活性化が行われている[15]。一方で、In₂O₃系 TFT では温度により電気特性が大きく変化することが知られている[63]。そこで、ステージの温度を室温から 150 °C に変化させ Transfer 特性を測定した。Fig. 3-14 に暗黒、窒素雰囲気条件下での In₂O₃ と In₂O₃:Ca TFT の温度特性を示す。

Fig. 3-14 より、In₂O₃ TFT は加熱温度が上昇するとしきい値電圧のマイナスへシフト、off 電流の増加より明確なスイッチング特性を示さなかった。この半導体状態から金属状態への遷移は、酸素空孔の活性化によりキャリア密度が増加した可能性がある。IGZO TFT では測定温度を上昇に伴い、膜内に存在する不活性状態の酸素空孔が温度上昇と

ともに活性化する。この際、電子を放出することでキャリア密度が増加し、閾値電圧がマイナスシフトしたと報告している[65]。このため、 In_2O_3 TFT では膜内に存在する酸素空孔の活性化により、キャリア密度が増加することで、閾値電圧のマイナスシフト、off 電流の増加を示した。

一方、Fig. 3-14 より $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT は、明確なスイッチング特性を示し、ヒステリシス電圧(V_{hys})が増加、on 電流が減少した。この挙動は、吸着酸素の活性化によりトラップ密度が増加したためだと考えた。時計回りのヒステリシスは、吸着酸素の電子トラップにより発生したと報告されている[65]。また、吸着酸素は温度上昇により、電子のトラップ数が増加する[66, 67]。このため、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT では豊富に存在する吸着酸素の活性化により、キャリア密度が減少することで、ヒステリシスの増加、on 電流の低下を示した。

In_2O_3 と $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT では室温・温度特性が異なった。これは、表面のイオン性により吸着酸素の量が増加した可能性がある。

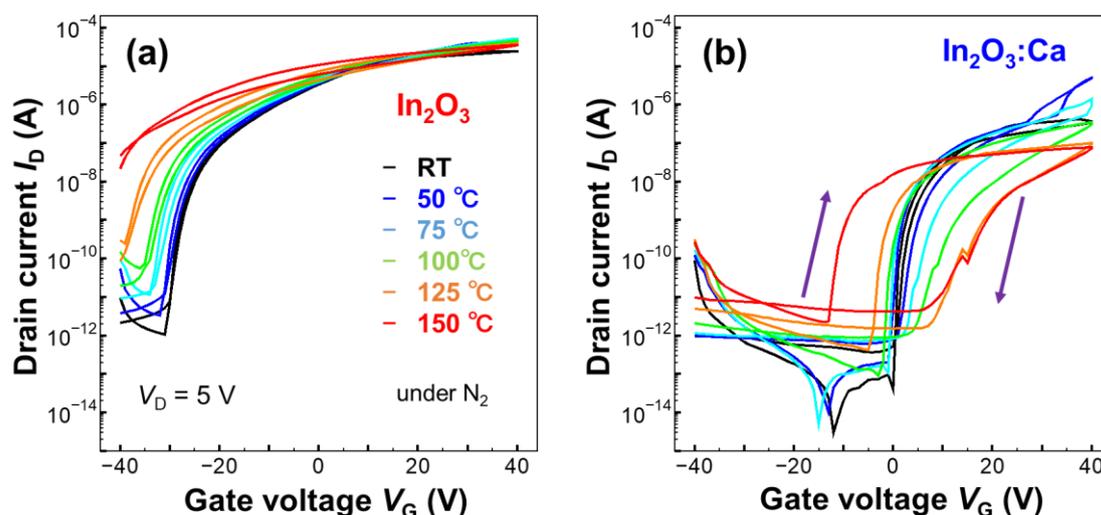


Fig. 3-14 In_2O_3 と $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT の温度特性

3.9 極性表面による酸素・水分子吸着

吸着量の違いを解明するため、結晶構造による表面の違いを調査した。Fig. 3-15 に In_2O_3 の(111)、(100)面の構造モデルを示す。(111)表面はアニオンである酸素原子とカチオンであるインジウム原子の繰り返しで構成される非極性表面である。一方、(100)表面はインジウム原子のみで構成され、表面双極子を生じさせる極性表面である。極性表面である(100)表面は他の酸化物に比べて高いイオン性を有する[68]。このような極性表面は非極性表面に比べ酸素や水分子が多く吸着する[69]。また、 ZnO の極性表面では酸素や水分子の吸着が非極性表面に比べ起こりやすいと報告されている[70-72]。

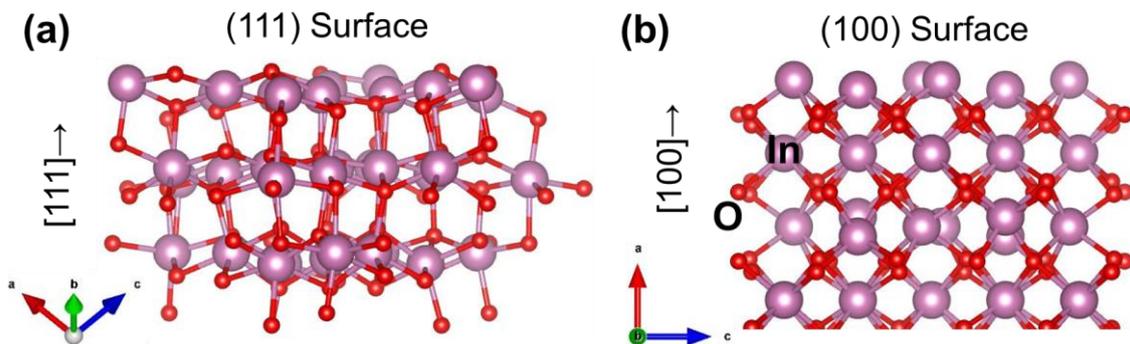


Fig. 3-15 In_2O_3 の(111)、(100)面の構造モデル

本研究では、TFT 作成後、チャネル表面は大気に暴露される。この時に空気中の酸素や水分子がチャネル表面に吸着し、電子トラップとして働く可能性がある [73, 74]。

ここで、Fig. 3-13 の室温特性より、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ は In_2O_3 にくらべ吸着酸素が多くなることで、キャリア密度が低い電気特性を示した。同様に Fig. 3-14 の温度特性では、 In_2O_3 TFT では吸着酸素が少ないため、酸素空孔が支配的要因となる。一方で $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ では吸着酸素が多くなることで、吸着酸素が支配的要因になる。したがって、非極性表面の In_2O_3 (222) に比べ極性表面である $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ (400) TFT は、チャネル表面の吸着酸素や水分子が豊富となる。

3.10 In_2O_3 および $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT のガス感度

Fig. 3-16 に In_2O_3 と $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT のガス雰囲気特性を示す。ステージを 150°C に加熱した状態で、不活性ガスである N_2 と CO_2 雰囲気中で測定をした。ガス雰囲気の変更は室温に戻し、約 5.0×10^{-2} Pa まで真空にした状態で行った。

Fig. 3-16 より、 In_2O_3 TFT での $I_{D,\text{max}}$ は N_2 雰囲気中で $35.3 \mu\text{A}$ 、 CO_2 雰囲気では $26.8 \mu\text{A}$ となった。この結果より、 In_2O_3 TFT では CO_2 雰囲気は N_2 雰囲気に比べ最大ドレイン電流が 24% 減少した。

一方、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT は Fig. 3-16 より、 $I_{D,\text{max}}$ は N_2 雰囲気中で $0.078 \mu\text{A}$ 、 CO_2 雰囲気中で $0.223 \mu\text{A}$ となった。さらに、 V_{hys} は N_2 雰囲気下で 27.2 V 、 CO_2 雰囲気下で 18.3 V に減少した。この結果より、 CO_2 雰囲気は N_2 雰囲気と比べ最大ドレイン電流が 186% 増加し、 In_2O_3 TFT にくらべ $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT は CO_2 に対する高い感度を示した。 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT の高い CO_2 応答は、(400) 表面に豊富に吸着した OH 基により、 CO_2 反応が促進されたからだと考えた。

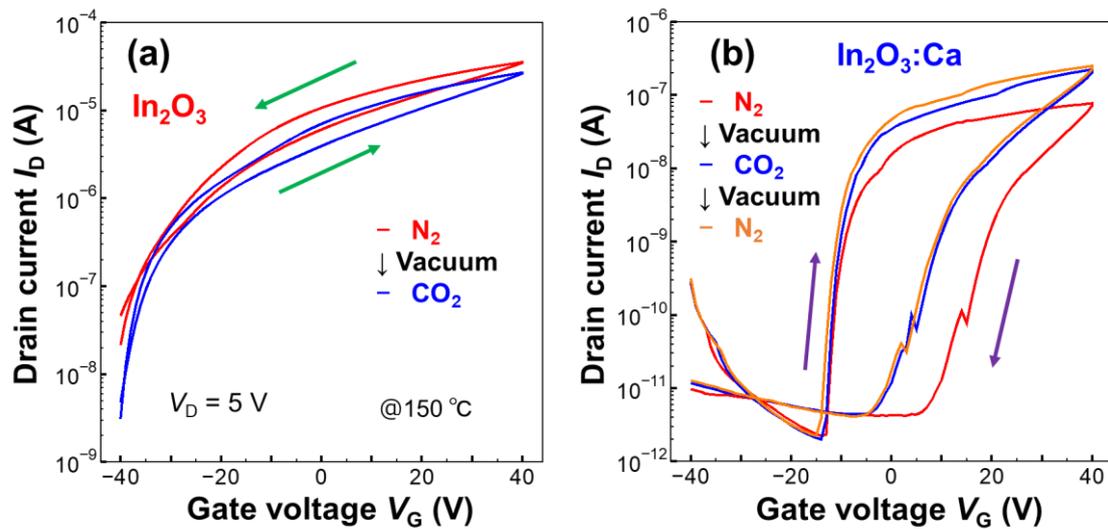
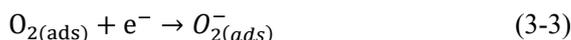
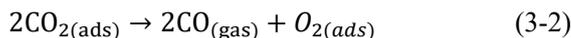


Fig. 3-16 In₂O₃ と In₂O₃:Ca TFT のガス雰囲気特性

3.11 CO₂ センシングメカニズム

n 型酸化物半導体であるノンドーパの SnO₂ や ZnO を使用した CO₂ センサーでは、CO₂ が表面に吸着することで抵抗が増加したと報告されている[75, 76]。これは、高温下で吸着した CO₂ が以下の反応をたどり、電子トラップとして作用し、キャリア密度が減少するからである[15]。しかしながら、ステージ温度が 150 °C と抵抗変化方式の CO₂ センサーで報告されている動作温度より低温で測定したため、CO₂ の吸着が少ない。このため、In₂O₃ TFT ではチャネル表面に直接 CO₂ が吸着することで、キャリア密度が低下し、I_{D,max} がわずかに減少したと考えられる。



一方、In₂O₃:Ca TFT ではヒステリシスの改善、ドレイン電流の増加より、キャリア密度が増加する傾向を確認した。これは、(400)表面に豊富に吸着した OH 基に CO₂ が吸着した可能性がある。

まず、N₂ 雰囲気では N₂ は不活性ガスなので酸素や水分子が吸着したままとなる。一方、CO₂ 雰囲気では CO₂ とチャネル表面に吸着した酸素や水分子が反応し、CO₂ が電子を放出する可能性がある。SnO₂ の CO₂ センサーでは湿度雰囲気はドライに比べ抵抗が減少し、CO₂ 感度が増加した[77, 78]。この挙動は、表面に吸着した OH 基に CO₂ が反応することで、CO₂ が SnO₂ に電子を供給したと報告している。また、無吸着の表面に比べ OH 基が存在する表面は、CO₂ との反応が起こりやすい。

このため、In₂O₃:CaTFT では豊富に存在する OH 基と CO₂ が反応し、電子を放出することで、ドレイン電流の増加を示した。さらに、電子供給により、酸素による電子トラ

ップの影響が低減され、ヒステリシスが改善した。

また、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT における反応は粒界ではなく表面に起因していると考えた。Fig. 3-4 の AFM 像では非常に滑らかな表面を観察でき、多結晶のような表面は観察できなかった。このため、本研究で作製した TFT には粒界より表面の割合が多いため、ガス吸着による反応は表面に起因している。

3.12 O_2 雰囲気後の CO_2 センシング

3.11 より $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT における CO_2 の反応は表面に吸着した酸素種に由来することが分かった。そこで、吸着酸素の影響を調査するため、Fig. 3-16 のガス雰囲気後に O_2 、 N_2 、 CO_2 雰囲気で測定した。Fig. 3-17 に $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT における O_2 雰囲気後のガス雰囲気特性を示す。 O_2 雰囲気では最大ドレイン電流の低下と閾値電圧のヒステリシスが増加した。その後の N_2 雰囲気では最大ドレイン電流と閾値電圧のヒステリシスが改善した。これは、雰囲気切り替え時の真空により吸着した O_2 が脱離したことに起因する。さらに、 CO_2 雰囲気では最大ドレイン電流と閾値電圧のヒステリシスが改善し、閾値電圧も負方向へシフトした。これは、真空下で除去されなかった O_2 と CO_2 が反応し、吸着酸素が脱離したと考える。このため、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT における CO_2 の反応は表面に吸着した酸素種によるものだと考えられる。

一方で、 CO_2 雰囲気による電気特性の変化は N_2 雰囲気から切り替えの真空雰囲気で行った可能性もあるため、注意が必要である。

3.13 まとめ

本章では In_2O_3 および CaO コスパッタリング成膜の $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT を用いた CO_2 ガスセンシングについて議論した。 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT は CO_2 との相互作用が期待できる Ca の添加を試みたが、XPS と EDX の測定から Ca の添加が確認できなかった。しかし、XRD により結晶構造が $\text{In}_2\text{O}_3(400)$ となり $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ チャネルは極性表面を形成した。この極性表面は、大気暴露により酸素や OH 基が吸着しやすい表面であり、温度依存 I-V 特性より $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT は吸着酸素や OH 基が多いことが示された。 CO_2 ガスを導入すると、 CO_2 分子が吸着 OH 基と反応し、TFT の電気特性が変化する。その結果、極性表面を有する $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT では $150\text{ }^\circ\text{C}$ の動作温度にもかかわらず、不活性の窒素雰囲気下と比較して 2.9 倍の CO_2 感度を示した。一方、 $\text{In}_2\text{O}_3(222)$ の無極性表面では、 CO_2 感度は 1.3 倍にとどまった。したがって、酸化物半導体の極性表面を用いて作製した TFT は、ガスセンシング用途において有用であると考えられる。

第4章 InZnO TFT の Zn 組成比による影響

4.1 はじめに

TFT ガスセンサーは抵抗変化方式にくらべ、低温動作や高感度化を解決できるデバイスとして提案されている。前章では結晶構造を変化させて CO₂ ガス感度を向上させた。しかし、スパッタリング成膜では結晶構造の変化に限界があり、さらなる高感度化が困難である。TFT 方式のガスセンサーでは閾値電圧のシフトにより高感度のガス検知が可能のため、急峻なサブスレッショルドスロープ(SS)が求められる。そのため、電気特性の向上がガスセンサーの高感度化につながる。ZnO は 4 配位を有することから、In₂O₃ に ZnO を添加することで、In-In 間の距離を短くして電気特性を向上させることができる[35]。そこで本章では、In₂O₃ と ZnO の組成比を変化させた InZnO TFT を作製し、電気特性とガス感度の相関について調べた。

4.2 成膜条件

Fig. 4-1 に InZnO TFT の作製フローを示す。n⁺-Si/SiO₂(200 nm)上にスパッタリング法で O₂/(Ar+O₂)比を 25%, RF パワーは 50 W, 全圧は 0.24 Pa として室温で膜厚 20 nm 成膜した。InZnO TFT は In₂O₃ ターゲット上に ZnO のペレットを載せることでコスパッタリング成膜した。Fig. 4-2 に ZnO コスパッタリング成膜時のターゲット写真を示す。ZnO ペレットはエロージョンラインに 2、4、6 個を配置し、Zn 組成比の調整を行った。さらに、In₂O₃ ターゲット、ZnO ターゲットのみで成膜を行い、In₂O₃、ZnO TFT も作製した。電極は EB 蒸着により Cu を成膜した。その後、ガスセンサーのエージングとして、RTA 装置を用いて N₂ 雰囲気、300 °C、3 時間のアニール処理をした。また、物性評価用は石英ガラス基板上に膜厚 100 nm 成膜した。

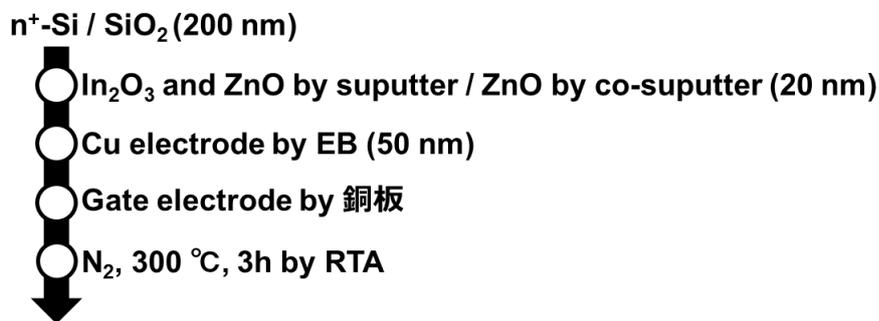


Fig. 4-1 InZnO TFT の作製フロー

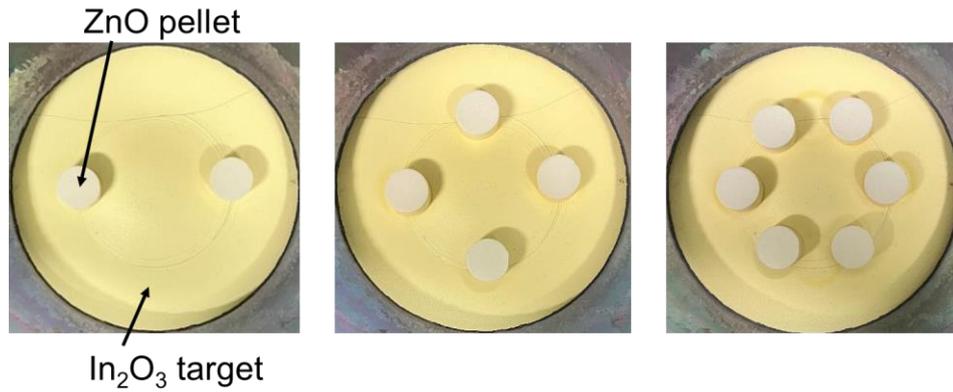


Fig. 4-2 ZnO コスパッタリング成膜時のターゲット写真

4.3 元素の定量分析

InZnO TFT の In/Zn 組成比を調査するため、X 線電子分光法(XPS)により元素の定量分析を行った。Fig. 4-3 に InZnO 膜の XPS スペクトルを示す。XPS スペクトルは、O1s、In3d_{5/2}、Zn2p_{3/2} を測定した。帯電補正は、試料表面の非晶質炭化水素汚染による C 1s ピーク (284.8 eV) を用いて校正した。Table 4-1 に相対感度係数法により算出した In と

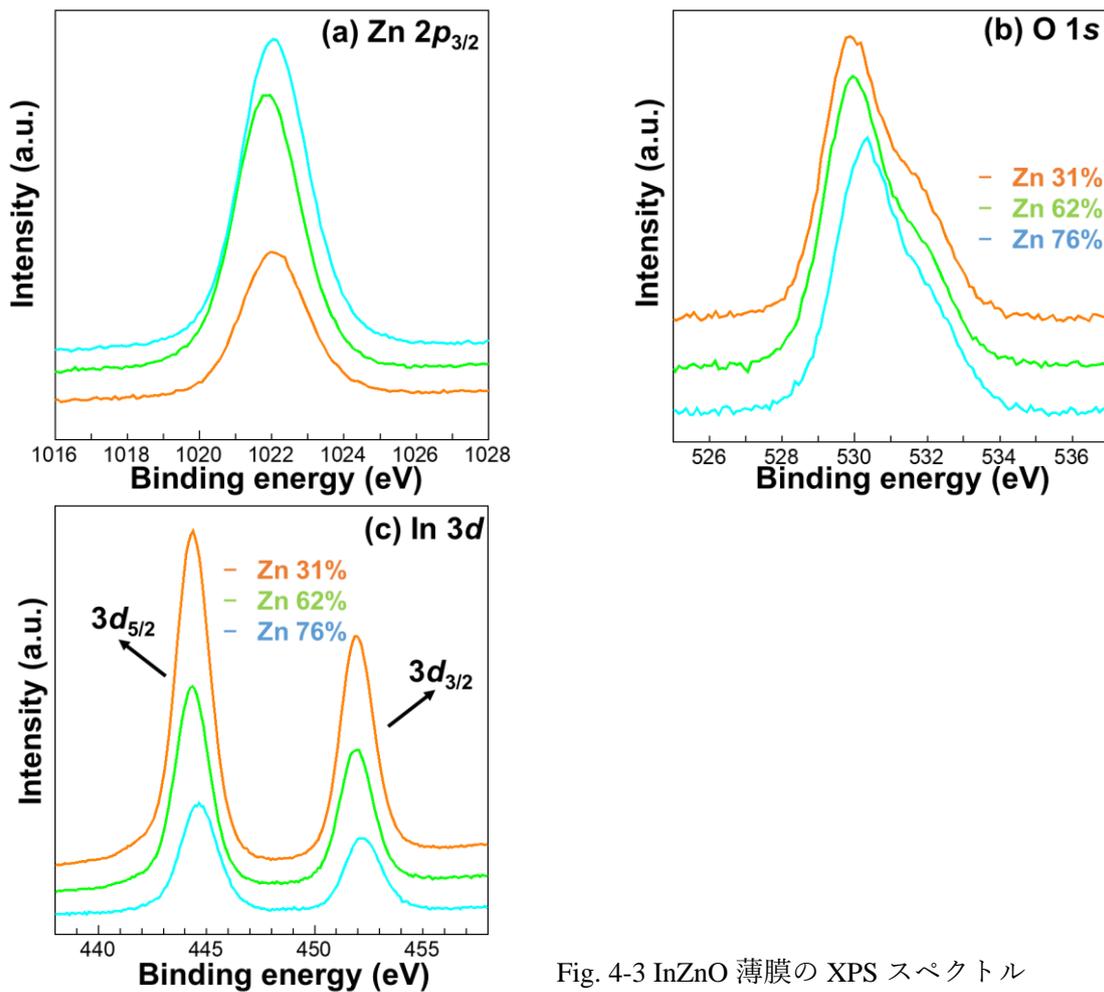


Fig. 4-3 InZnO 薄膜の XPS スペクトル

Zn の元素比を示す。

Table 4-1 InZnO 薄膜の XPS スペクトルによる元素比

Co-sputter	In %	Zn %	Zn/(In+Zn) %
$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} \times 2$	29.29	13.46	31.4
$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} \times 4$	16.22	26.33	61.8
$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} \times 6$	9.04	28.63	76.0

4.4 表面粗さ

ガスセンシングや電気特性において表面粗さはガス吸着面積やキャリア伝導に関わる重要な因子になる。そこで本研究では、表面状態の影響を調査するため、原子間力顕微鏡により InZnO の表面粗さを観察した。Fig. 4-4 に、InZnO 薄膜の表面の AFM イメージを示す。roughness of root mean square (RMS)はそれぞれ In_2O_3 (0.157 nm)、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zn}$ 31% (0.116 nm)、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zn}$ 62% (0.162 nm)、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zn}$ 76% (0.143 nm)、 ZnO (0.163 nm) となり、同等の粗さを示した。このため、ZnO 添加は表面粗さに影響を与えないことが分かった。

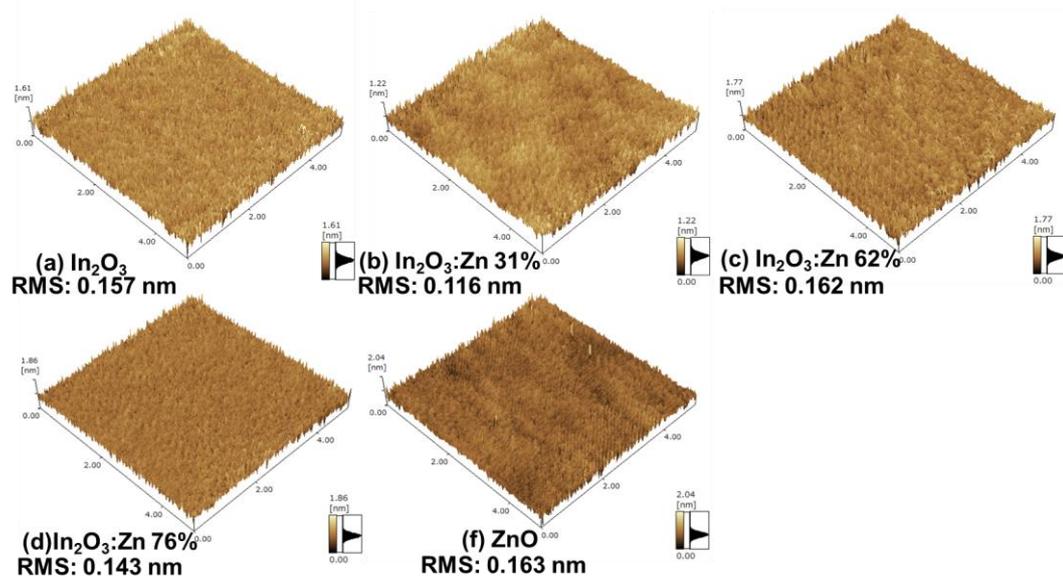


Fig. 4-4 InZnO 薄膜の表面の AFM イメージ

4.5 I-V 測定

ZnO 添加による電気特性の影響を調査するため、室温、暗黒、窒素雰囲気条件下で Transfer 特性を測定した。Fig. 4-5 にドレイン-ソース間電圧(V_D)5 V 下での InZnO TFT の Transfer 特性を示す。Table 4-2 に Transfer 特性から算出した電気パラメータを示す。

Zn 31%では In_2O_3 に比べ最大ドレイン電流($I_{D,\text{max}}$)が増加し、閾値電圧(V_{th})が負にシフトした。これは、酸素空孔(V_O)の増加によりキャリア密度が増加したためだと考えられる。一般に、酸化物半導体の伝導メカニズムはパーコレーション伝導とされ、キャリア密度の増加により移動度も増加する[21-24]。酸化物半導体のキャリア供給源は酸素空孔が担っている[20]。ここで、In と Zn の酸素結合解離エネルギーに着目すると、In-O は 414 kJ/mol、Zn-O は 250 kJ/mol となり、ZnO は酸素との結合が弱く酸素空孔を発生しやすい[79]。このため、 In_2O_3 に比べ Zn 31%では酸素空孔が多くなり、キャリア密度が増加することで電流が増加したと考えた。

一方、Zn 62%および 76%では $I_{D,\text{max}}$ が低下し、 V_{th} が正にシフトした。これは、ドナー準位の低下によりキャリア密度が低下したためだと考えられる。ZnO の伝導帯は In_2O_3 よりも高い位置に存在し、 In_2O_3 にくらべ ZnO では酸素空孔のドナー準位が深くなり、酸素空孔由来のキャリアは導電への寄与が困難になる[80, 81]。このため、Zn の組成比が増加するとドナー準位が深くなり、キャリア密度が低下するため電流が減少したと考えた。

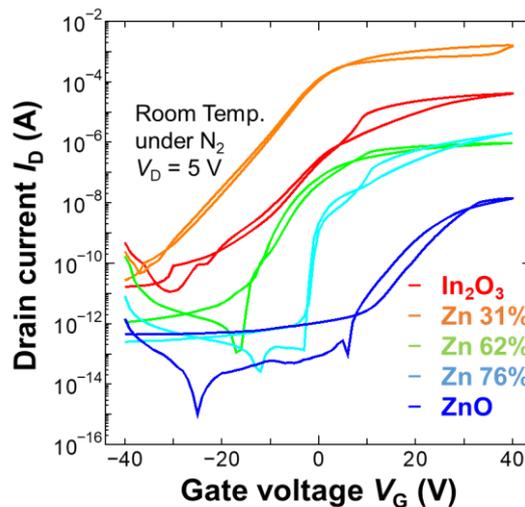


Fig. 4-5 InZnO TFT の Transfer 特性

Table 4-2 InZnO TFT の電気パラメータ

Composition	$I_{D,max}$ (μA)	μ_{FE} (cm^2/Vs)	V_{th} (V)	SS (V/dec)	ON/OFF
In_2O_3	4.12×10^{-5}	6.510	14.7	4.1	3.56×10^6
$In_2O_3:Zn$ 31%	1.63×10^{-3}	170.952	-2.81	4.4	6.14×10^7
$In_2O_3:Zn$ 62%	9.56×10^{-7}	0.102	-2.15	0.8	8.61×10^6
$In_2O_3:Zn$ 76%	2.01×10^{-6}	0.451	22.28	0.4	7.71×10^7
ZnO	1.42×10^{-8}	0.003	22.83	0.9	1.42×10^7

4.6 温度特性

室温の I-V 特性より Zn の組成比が増加するとドナーレベルが深くなることが示唆された。そこで、InZnO TFT の活性化エネルギーを調査するため、ステージの温度を室温から 150 °C に変化させ Transfer 特性を測定した。Fig. 4-6 に暗黒、窒素雰囲気条件下での InZnO TFT の温度特性を示す。測定温度の上昇とともに V_{th} が負方向へシフト、ON/OFF 比とサブスレッショルドスロープ(SS)の劣化が確認された。 In_2O_3 系半導体において V_0 は浅いドナー準位と深いトラップ準位を形成する[20]。熱により活性化された電子は深い準位のトラップサイトから伝導体に移る[82]。したがって、温度上昇による電気特性の劣化は、活性化された電子によるキャリア密度の増加に起因する。

活性化エネルギー E_a は、熱により活性化されたドレイン電流から、式(2-8)のアレニウスプロットより算出した。Fig. 4-7 に異なる V_G 下でのアレニウスプロットを示す。Fig. 4-8 に Fig. 4-7 のアレニウスプロットから算出した、ゲート電圧に対する E_a を示す。Fig. 4-8 より、最大活性化エネルギーは Zn 組成比の増加とともに大きくなった。これは、酸素空孔の準位が In_2O_3 と ZnO で異なるためだと考えられる。酸化物半導体では膜のトラップ密度が高いほど、活性化エネルギーも増加する[83]。ZnO における V_0 の準位は In_2O_3 に比べ深い準位に形成する。そのため、Zn 組成比が多い膜では熱活性化による電子の移動が少なく、高いトラップ状態を維持するため最大活性化エネルギーが大きくなり、室温の I-V 特性も $I_{D,max}$ が低下した。

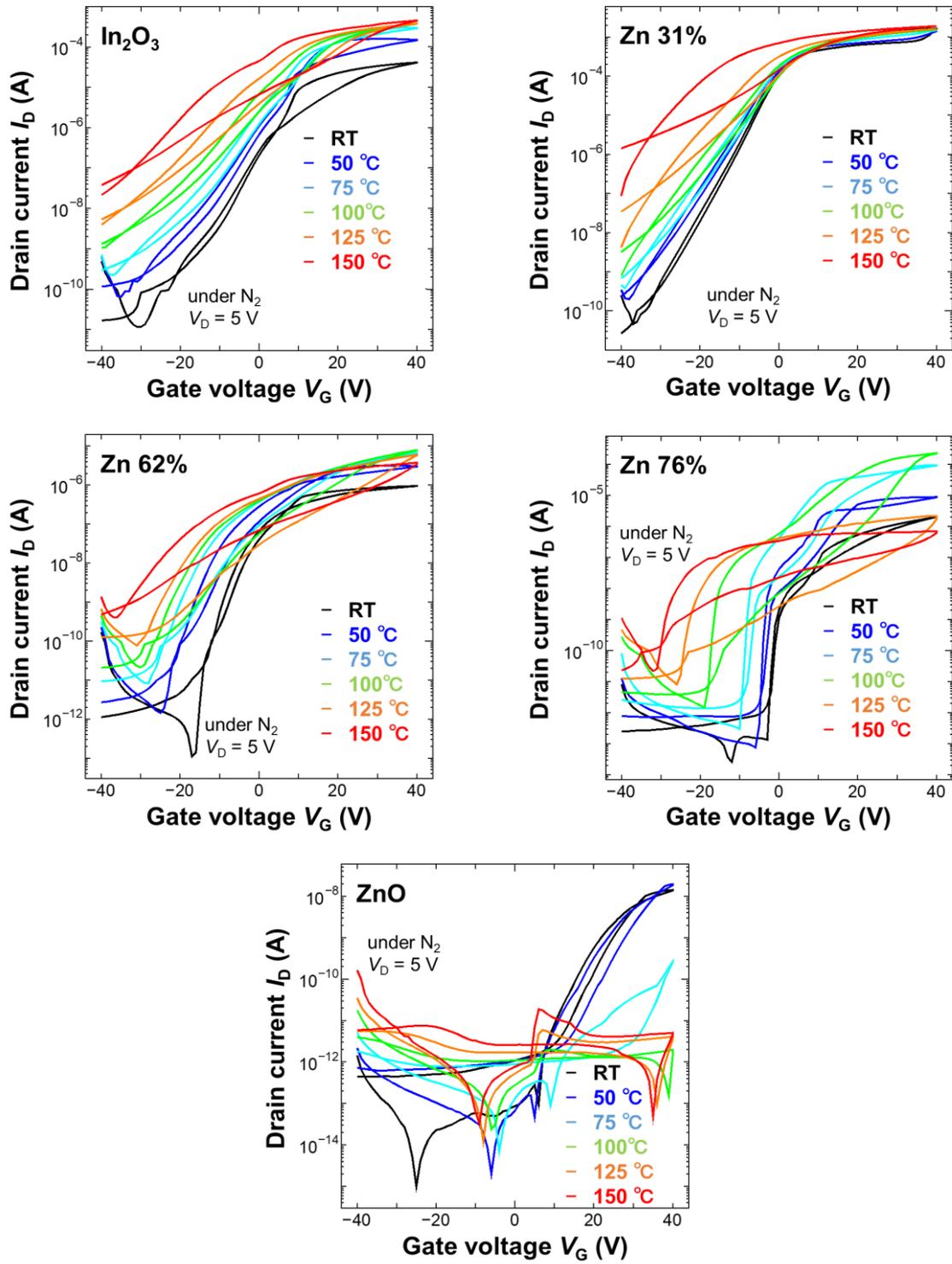


Fig. 4-6 InZnO TFT の温度特性

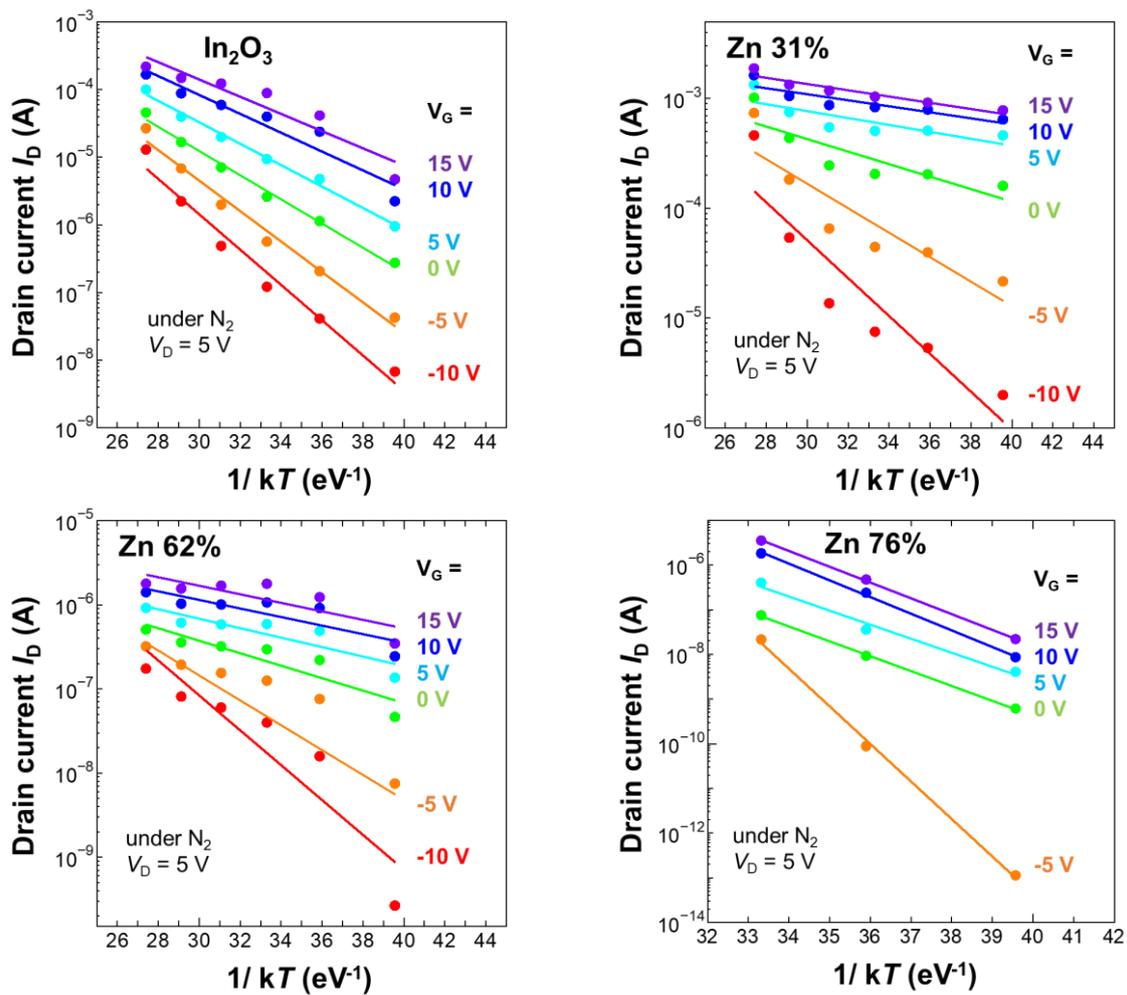


Fig. 4-7 InZnO TFT のアレニウスプロット

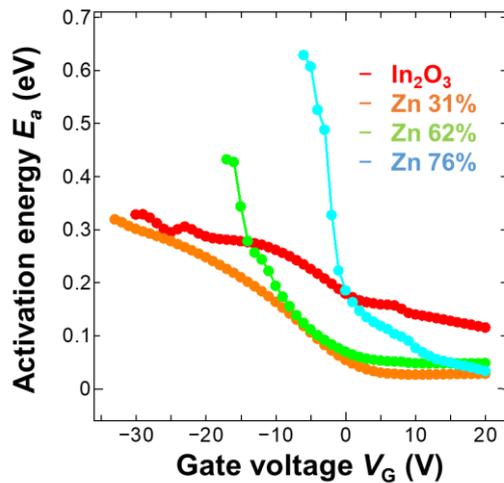


Fig. 4-8 InZnO TFT のゲート電圧に対する活性化エネルギー

4.7 N₂、CO₂ 雰囲気時の電気特性

Fig. 4-9 に In₂O₃ TFT のガス雰囲気特性を示す。ステージを 150 °C に加熱した状態で、不活性ガスである N₂ と CO₂ 雰囲気中で測定をした。ガス雰囲気の変更は室温に戻し、約 5.0×10^{-2} Pa まで真空にした状態で行った。Fig. 4-9 より N₂ から CO₂ 雰囲気に変化させると電流が減少したことから、CO₂ ガスによる反応を確認した。酸化物半導体では膜中の電子が吸着ガスに移動することでキャリア密度が変化する。CO₂ 分子が表面に吸着すると、式のように半導体中の電子を補足し、CO₂⁻となる。このように、CO₂ 吸着後はキャリア密度が減少し、電流が減少する[15]。

Fig. 4-10 に In₂O₃ TFT におけるゲート電圧に対する CO₂ 感度と N₂ 雰囲気での SS を示す。CO₂ 感度は N₂、CO₂ 雰囲気におけるドレイン電流の比から算出した。高い CO₂ 感度は SS 値が小さい領域で確認できた。一般に、TFT の V_{th} はチャネル材料のキャリア密度によって決定され、SS 値は V_{th} 近傍で最も低い値を示す[84]。V_{th} がシフトを起こせば、SS 領域での電流の変化は大きくなる[30]。そのため、CO₂ ガス吸着によりキャリア密度が変化し、SS 領域のゲート電圧で高感度を示した。

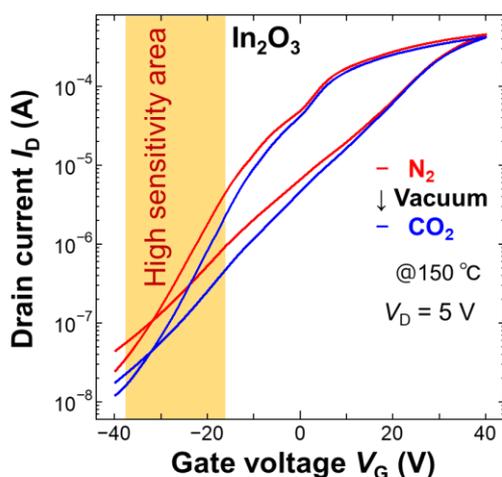


Fig. 4-9 In₂O₃ TFT のガス雰囲気特性

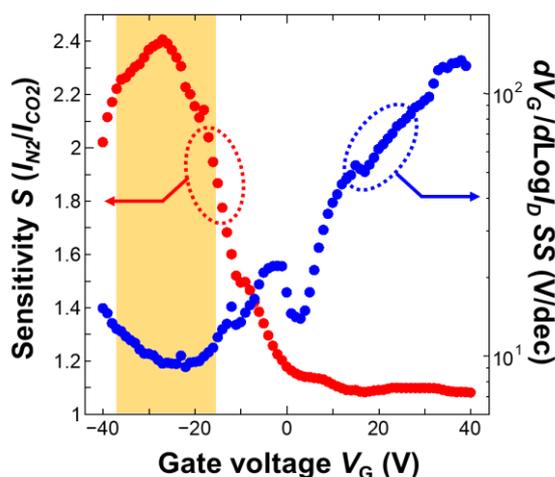


Fig. 4-10 In₂O₃ TFT におけるゲート電圧に対する CO₂ 感度と N₂ 雰囲気での SS

4.8 Zn 組成比によるガス感度

Fig. 4-11 に Zn 含有量の変化による CO₂ 感度を示す。Zn 含有量が増加すると CO₂ 感度が低下し、In₂O₃ TFT で 2.40 倍の最も高い感度を得た。これは、In₂O₃ の小さい活性化エネルギーと低いキャリア密度によりガス吸着の影響が大きくなったからだと考える。活性化エネルギーが小さいほうが半導体と吸着ガス間での電子の移動が容易になり、電子トラップが起こりやすい[85,86]。一方、Fig. 4-8 より Zn 31%は In₂O₃ と同程度の活性化エネルギーを示したが、感度が低下した理由はキャリア密度が高いためだと

考えられる。半導体ガスセンサーにおいてキャリア密度が低いほうがガス吸着によるキャリア密度の変化が大きくなり、電流の変化も大きくなる[30]。Table 4-2 より In_2O_3 と Zn 31%の V_{th} は Zn 31%のほうが小さいことからキャリア密度が高いと示唆される。このため、活性化エネルギーが小さくキャリア密度が低い In_2O_3 で最も高い感度を示した。

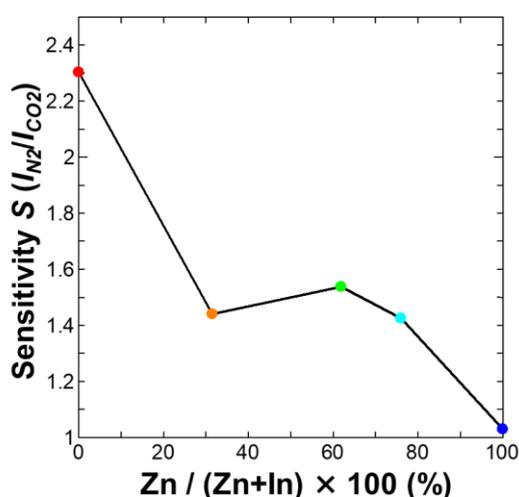


Fig. 4-11 Zn 含有量の変化による CO_2 感度

4.9 まとめ

本章では In_2O_3 と ZnO の組成比を変化させた InZnO TFT を作製し、電気特性と CO_2 ガス感度の相関について議論した。ZnO コスパッタリング成膜の In/Zn 組成比は、XPS の定量分析より 31%、62%、76%であることが確認できた。

電気特性は Zn 31%の TFT で最も優れた特性を示し、さらに Zn 組成比を増加させると電気特性は劣化した。これは、酸素空孔の増加とドナー準位の低下によりキャリア密度が変化したためだと考えられる。温度特性のアレニウスプロットから活性化エネルギーを算出したところ、Zn 組成比の増加により活性化エネルギーが増加した。ZnO は In_2O_3 に比べ伝導帯が高い位置に存在し、酸素空孔の準位が低下する。このため、Zn 組成比が増加すると伝導に寄与する電子が減少し、電気特性が劣化した。一方 Zn 組成比が低い場合、 In_2O_3 に比べ ZnO の酸素結合解離エネルギーが小さいため、酸素空孔を発生しやすくなり、キャリア密度が増加することで電気特性が向上した。

CO_2 ガスセンシングでは In_2O_3 TFT で最も高い感度を示し、Zn 組成比が増加すると CO_2 感度が低下した。これは In_2O_3 の小さい活性化エネルギーと低いキャリア密度によりガス吸着の影響が大きくなったからだと考えた。活性化エネルギーが低い場合、半導体と吸着ガス間での電子の移動が容易となり、電子トラップが起こりやすい。一方、キャリア密度が低い場合、ガス吸着によるキャリア密度の変化が大きくなり、電流の変化

も大きくなる。したがって、CO₂ガスセンシングにおいて小さい活性化エネルギーと低いキャリア密度を有する In₂O₃ TFT が最適であると示された。

第5章 In_2O_3 TFT の膜厚による影響

5.1 はじめに

TFT はチャンネル膜厚の変化により電気特性や動作安定性が変化することが報告されている[36]。また、酸化物半導体薄膜を用いたガスセンサーでは、膜厚によりガスセンシング特性が変化する[37]。前章では InZnO TFT 作製し、 In_2O_3 TFT が最も高い CO_2 感度を示した。しかし、チャンネル膜厚の変化させた際における電気特性やガスセンシング特性が不明である。そこで本章では、チャンネルの膜厚を変化させた In_2O_3 TFT を作製し、電気特性とガス感度について調べた。

5.2 成膜条件

Fig. 5-1 に In_2O_3 TFT の作製フローを示す。 $\text{n}^+\text{-Si/SiO}_2(200\text{ nm})$ 上にスパッタリング法で $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$ 比を 25%、RF パワーは 50 W、全圧は 0.24 Pa とした。チャンネル膜厚は成膜時間を最適化することで 10~100 nm の範囲で調整した。電極は EB 蒸着により Cu を成膜した。その後、ガスセンサーのエージングとして、RTA 装置を用いて N_2 雰囲気、 300°C 、3 時間のアニール処理をした。

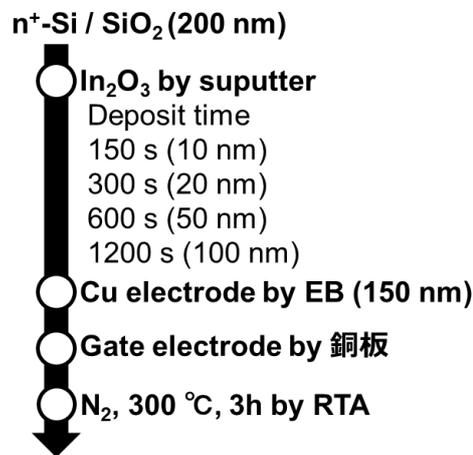


Fig. 5-1 膜厚変化 In_2O_3 TFT の作製フロー

5.3 I-V 測定

チャンネル膜厚の変化による電気特性の影響を調査するため、室温、暗黒、窒素雰囲気条件下で Transfer 特性を測定した。Fig. 5-2 にドレイン-ソース間電圧(V_D)5V 下での In_2O_3 TFT の Transfer 特性を示す。Table 5-1 に Transfer 特性から算出した電気パラメータを示す。

チャンネル膜厚の減少とともに最大ドレイン電流($I_{D,\text{max}}$)が増加した。一般に、TFT のチ

チャンネル膜厚を減少させると表面および界面散乱の影響が大きくなり、移動度が減少する[87,88]。しかし、本研究では $I_{D,max}$ が大きくなり、移動度が増加する傾向が確認できた。これは、正電荷イオンの数が増えたことによる、散乱の増加による可能性がある。厚い膜では In_2O_3 チャンネルの体積が増加し、正電荷イオンの数が多く形成される[34,89]。その結果、正電荷による散乱減少が増大し、チャンネル膜厚が増加するにつれて $I_{D,max}$ が減少した。

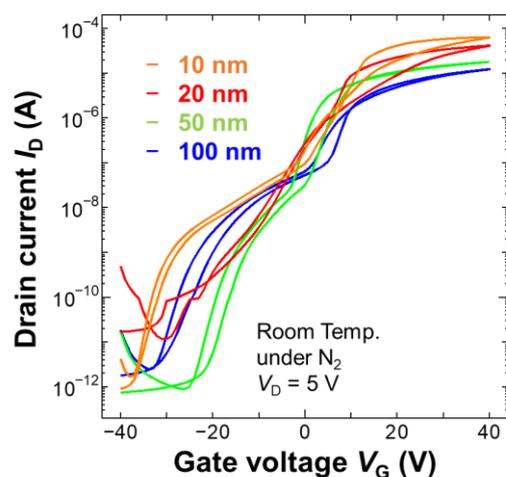


Fig. 5-2 膜厚変化させた In_2O_3 TFT の Transfer 特性

Table 5-1 膜厚変化させた In_2O_3 TFT の電気パラメータ

Thickness (nm)	$I_{D,max}$ (mA)	μ_{FE} (cm^2/Vs)	V_{th} (V)	SS (V/dec)
10	63.5	8.34	10.3	1.8
20	41.2	6.51	14.7	4.1
50	17.9	1.85	-2.2	1.9
100	12.3	1.47	6.3	1.5

5.4 温度特性

In_2O_3 TFT のガスセンシング特性は 150°C にステージを加熱させた状態で測定した。そこで、TFT の測定温度による影響を調査するため、ステージの温度を室温から 150°C に変化させ Transfer 特性を測定した。Fig. 5-3 に暗黒、窒素雰囲気条件下での、各チャンネル膜厚における In_2O_3 TFT の温度特性を示す。

測定温度の上昇とともに V_{th} が負方向へシフト、ON/OFF 比とサブスレッショルドスロープ(SS)の劣化が確認された。 In_2O_3 系半導体において V_0 は浅いドナー準位と深いトラップ準位を形成する[20]。熱により活性化された電子は深い準位のトラップサイトか

ら伝導体に移動する[82]。したがって、温度上昇による電気特性の劣化は、活性化された電子によるキャリア密度の増加に起因する。

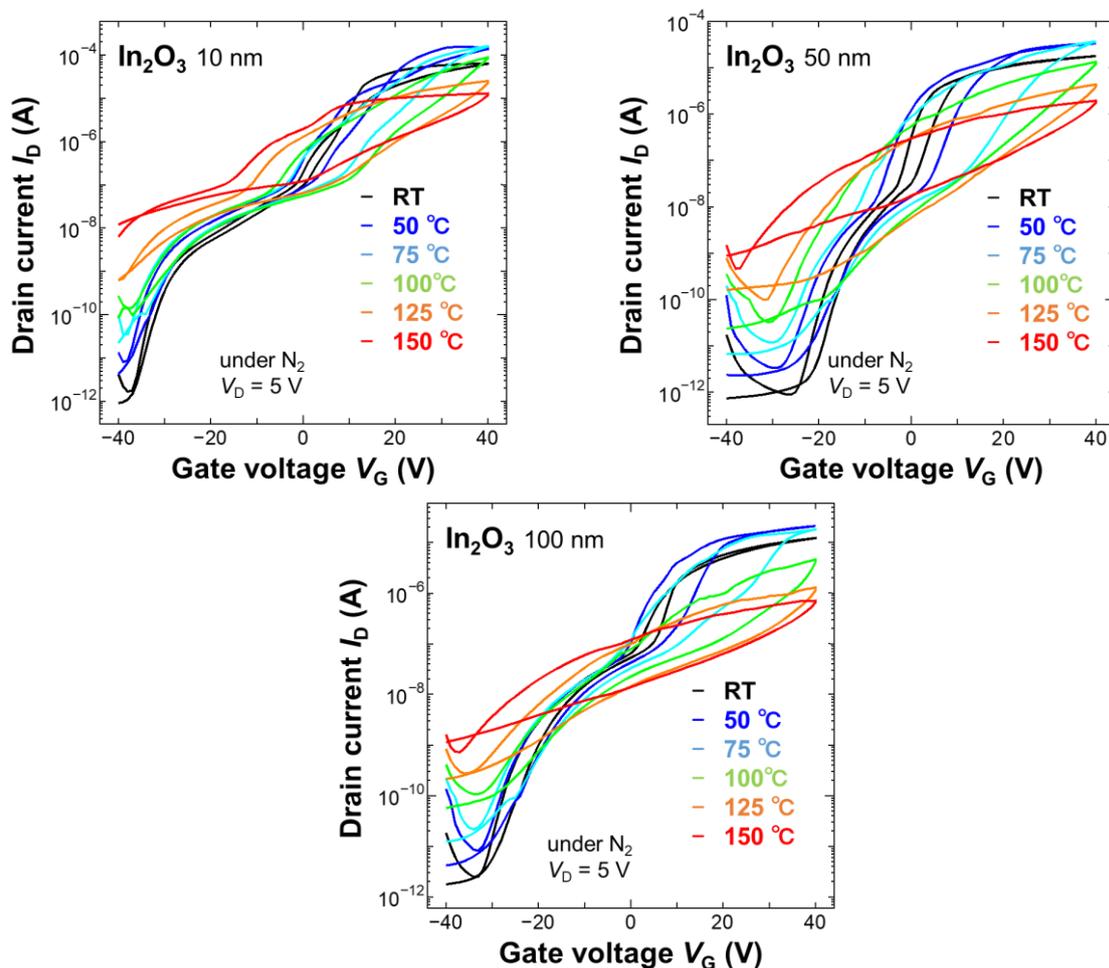


Fig. 5-3 膜厚変化させた In_2O_3 TFT の温度特性

5.5 N_2 、 CO_2 雰囲気時の電気特性

Fig. 5-4 に各チャネル膜厚における In_2O_3 TFT のガス雰囲気特性を示す。ステージを $150\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱した状態で、不活性ガスである N_2 と CO_2 雰囲気中で測定をした。ガス雰囲気の変更は室温に戻し、約 5.0×10^{-2} Pa まで真空にした状態で行った。Fig. 5-4 より N_2 から CO_2 雰囲気に変化させると電流が減少したことから、 CO_2 ガスによる反応を確認した。

Fig. 5-5 に In_2O_3 TFT の各チャネル膜厚におけるゲート電圧に対する CO_2 感度と N_2 雰囲気での SS 値を示す。 CO_2 感度は N_2 、 CO_2 雰囲気におけるドレイン電流の比から算出した。高い CO_2 感度は SS 値が小さい領域で確認できた。

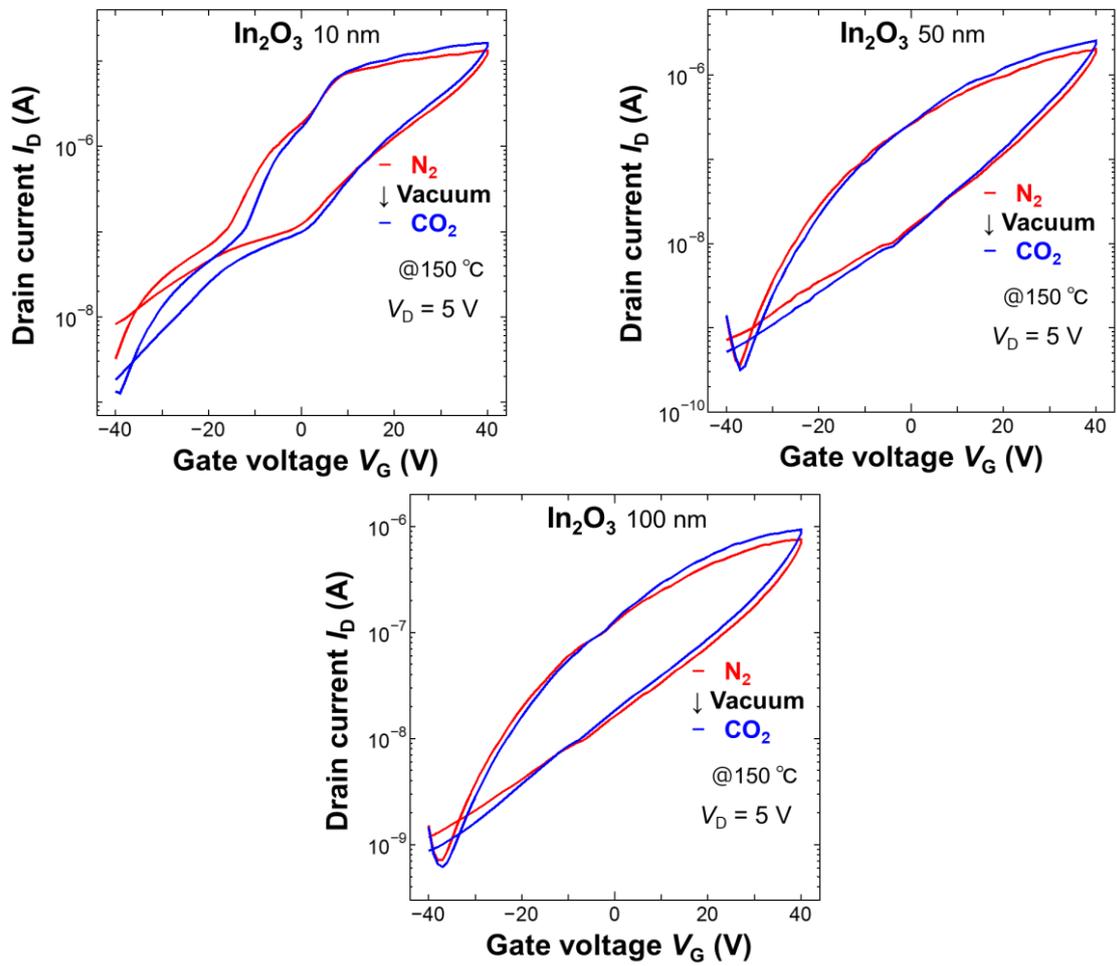


Fig. 5-4 膜厚変化させた In_2O_3 TFT のガス雰囲気特性

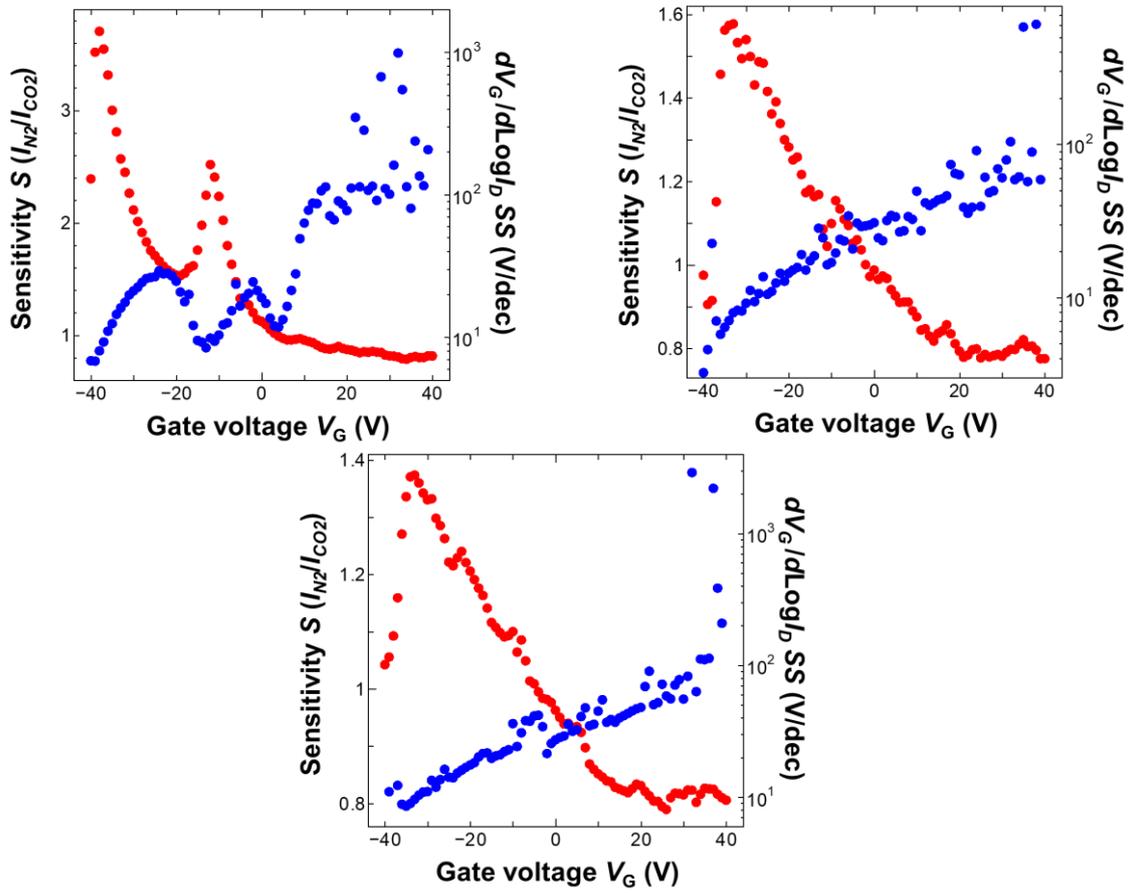


Fig. 5-5 膜厚変化させた In_2O_3 TFT におけるゲート電圧
 に対する CO_2 感度と N_2 雰囲気での SS

5.6 膜厚によるガス感度

Fig. 5-6 に In_2O_3 TFT における膜厚を変化させた際の CO_2 感度を示す。膜厚減少に伴い CO_2 感度が増加し、10 nm で最大感度を示した。これは、 In_2O_3 /絶縁層界面の空乏層が最表面まで形成されるためだと考えられる。

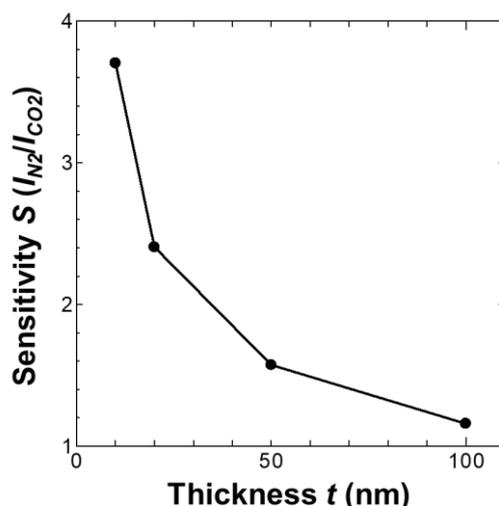


Fig. 5-6 膜厚の変化による CO_2 感度

Fig. 5-7 にセンシングメカニズムを示す。まず、ゲート電圧が 0V においては電界の影響がないため膜全体が半導体状態の中性領域である(Fig. 5-7(a))。ここに、 CO_2 ガスを導入すると最表面に空乏層が形成される可能性がある。酸化物半導体では膜中の電子が吸着ガスに捕捉されることでキャリア密度が減少する[14]。 CO_2 分子が表面に吸着すると、式(3-4)のように半導体中の電子を捕捉し、 CO_2^- となる。このように、 CO_2 吸着後はキャリア密度が減少する。さらに、IGZO TFT では酸素分子の吸着による電子トラップで最表面に空乏層が形成される[90, 91]。そのため、 CO_2 吸着による電子トラップでも同様に、最表面に空乏層が形成される(Fig. 5-7(b))。この表面に形成された空乏層は In_2O_3 /絶縁層界面に影響を与える可能性がある。負のゲート電圧を印加すると電界効果により In_2O_3 /絶縁層界面に空乏層を形成する。

厚膜の場合、表面と In_2O_3 /絶縁層界面の距離が長い間中性領域が存在したままとなり、 In_2O_3 /絶縁層界面の空乏層形成には表面の影響が小さくなる(Fig. 5-7(c))。

一方、薄膜では表面と In_2O_3 /絶縁層界面の距離が短いため、 In_2O_3 /絶縁層界面の空乏層形成時に表面の影響が大きくなる(Fig. 5-7(d))。ここで、チャンネル全体が完全に空乏となる厚さが IGZO の場合 20 nm 程であり、我々の In_2O_3 (10 nm)では最表面まで完全に空乏化する可能性がある[92]。

感度向上には V_{th} の大きなシフトが必要であり、 V_{th} のシフトは空乏層領域でのキャリア密度の変化量に起因する[93]。薄膜では表面まで空乏化するため、 CO_2 ガス吸着

による空乏層の厚さ分だけ V_{th} が小さくなる。このため、Fig. 5-4 では I-V 特性がプラスにシフト、Fig. 5-5 で空乏層が形成される直前の SS 領域で CO_2 感度が高くなった。したがって、膜厚減少に伴い表面状態に敏感になるため、10 nm で最も高い CO_2 感度を示した。

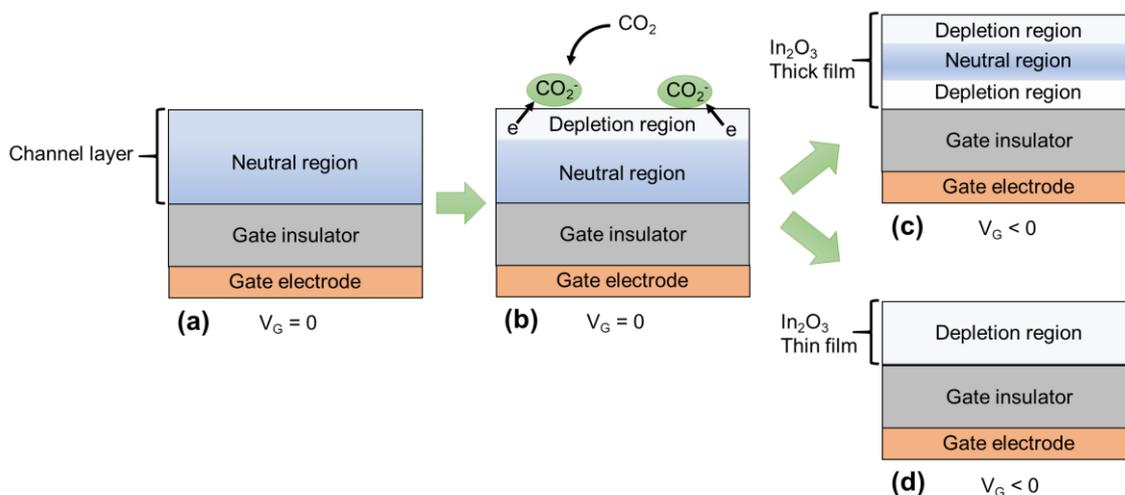


Fig. 5-7 膜厚の変化によるセンシングメカニズム

5.7 まとめ

本章では In_2O_3 チャンネルの膜厚を変化させた In_2O_3 TFT を作製し、電気特性と CO_2 ガス感度について議論した。

電気特性では膜厚が薄くなるにつれて $I_{D,max}$ と μ_{FE} が増加したが、これは In_2O_3 膜中の正イオンが減少したためと考えられる。

CO_2 感度では膜厚が薄くなるにつれて CO_2 感度が増加し、10 nm の TFT が最も高い CO_2 感度を示した。これは、膜厚が薄いほど、吸着分子への電荷移動により、より小さな V_G で活性チャンネルを完全に空乏化できるためである。したがって、 CO_2 ガスセンシングにおいてチャンネル層を完全に空乏化できるチャンネル膜厚が 10 nm の In_2O_3 TFT が最適であると示された。

第6章 総括

6.1 結論

第1章のまとめ

第1章ではCO₂モニタリングの必要性やCO₂センサーの種類、半導体ガスセンサーの原理や問題点についてまとめた。

二酸化炭素(CO₂)は温室効果ガスのひとつであり、CO₂排出量の増加は地球温暖化という深刻な環境破壊の要因として認識されている。さらなる排出量の削減に向け、あらゆる場所でのCO₂モニタリングが重要となっている。CO₂検出方法として、非分散型赤外線、固体電解質、静電容量、半導体などを用いた各種方式のセンサーが報告されている。中でも半導体ガスセンサーは、小型かつ高感度で、製造が比較的容易であるとともに低消費電力化が可能であることから、IoTデバイスに搭載される有力な候補として挙げられている。

これを解決するものとして、半導体薄膜表面が大気暴露されたボトムゲート構造の薄膜トランジスタ(TFT)を用いた半導体ガスセンサーが提案されている。TFTは電流が急激に変化するサブスレッショルド領域が存在する。この領域でガス吸着による電流の変化を観察することで、TFT型は2端子型より高感度化を狙うことができる。このようなガスセンサー用TFTの半導体材料としては、イオン半径が大きく移動度が高いIn₂O₃が適している。In₂O₃TFTは、周囲環境により電気特性が大きく変化する特徴を持つからである。

そこで本研究では、In₂O₃系TFTを作製し、物理特性、電気特性及びガスセンシング特性を評価し、In₂O₃系TFTによるCO₂ガスセンサーの開発を行った。

第2章のまとめ

第2章では本研究におけるIn₂O₃系TFTを作製・評価するために用いた装置の原理や、電気特性の評価方法についてまとめた。作製装置やプロセス、評価手法についてガスセンサーに向けたTFTの重要なデータを得るために、有効な手段であることが認識できた。TFTの作製から分析およびCO₂センシングの評価まで一貫して研究を進めるため、系統的に調査する体制を構築することにつながった。

第3章のまとめ

第3章ではIn₂O₃およびCaOコスバタリング成膜のIn₂O₃:CaTFTを用いたCO₂ガスセンシングについて議論した。In₂O₃:CaTFTはCO₂との相互作用が期待できるCaの添加を試みたが、XPSとEDXの測定からCaの添加が確認できなかった。しかし、XRDにより結晶構造がIn₂O₃(400)となりIn₂O₃:Caチャンネルは極性表面を形成した。この極性

表面は、大気暴露により酸素や OH 基が吸着しやすい表面であり、温度依存 I-V 特性より $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT は吸着酸素や OH 基が多いことが示された。 CO_2 ガスを導入すると、 CO_2 分子が吸着 OH 基と反応し、TFT の電気特性が変化する。その結果、極性表面を有する $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ca}$ TFT では $150\text{ }^\circ\text{C}$ の動作温度にもかかわらず、不活性の窒素雰囲気下と比較して 2.9 倍の CO_2 感度を示した。一方、 $\text{In}_2\text{O}_3(222)$ の無極性表面では、 CO_2 感度は 1.3 倍にとどまった。したがって、酸化物半導体の極性表面を用いて作製した TFT は、ガスセンシング用途において有用であると考えられる。

第 4 章のまとめ

第 4 章では In_2O_3 と ZnO の組成比を変化させた InZnO TFT を作製し、電気特性と CO_2 ガス感度の相関について議論した。 ZnO コスパッタリング成膜の In/Zn 組成比は、XPS の定量分析より 31%、62%、76% であることが確認できた。電気特性は Zn 31% の TFT で最も優れた特性を示し、さらに Zn 組成比を増加させると電気特性は劣化した。これは、酸素空孔の増加とドナー準位の低下によりキャリア密度が変化したためだと考えられる。 ZnO は In_2O_3 に比べ伝導帯が高い位置に存在し、酸素空孔の準位が低下する。このため温度特性のアレニウスプロットから活性化エネルギーを算出したところ、 Zn 組成比の増加により活性化エネルギーが増加した。 CO_2 ガスセンシングでは In_2O_3 TFT で最も高い感度を示し、 Zn 組成比が増加すると CO_2 感度が低下した。これは In_2O_3 の小さい活性化エネルギーと低いキャリア密度によりガス吸着の影響が大きくなったからだと考えた。活性化エネルギーが低い場合、半導体と吸着ガス間での電子の移動が容易となり、電子トラップが起りやすい。一方、キャリア密度が低い場合、ガス吸着によるキャリア密度の変化が大きくなり、電流の変化も大きくなる。したがって、 CO_2 ガスセンシングにおいて小さい活性化エネルギーと低いキャリア密度を有する In_2O_3 TFT が最適であると示された。

第 5 章のまとめ

第 5 章では In_2O_3 チャンネルの膜厚を変化させた In_2O_3 TFT を作製し、電気特性と CO_2 ガス感度について議論した。電気特性では膜厚が薄くなるにつれて $I_{D,\text{max}}$ と μ_{FE} が増加したが、これは In_2O_3 膜中の正イオンが減少したためと考えられる。 CO_2 感度では膜厚が薄くなるにつれて CO_2 感度が増加し、10 nm の TFT が最も高い CO_2 感度を示した。これは、膜厚が薄いほど、吸着分子への電荷移動により、より小さな V_G で活性チャンネルを完全に空乏化できるためである。したがって、 CO_2 ガスセンシングにおいてチャンネル層を完全に空乏化できるチャンネル膜厚が 10 nm の In_2O_3 TFT が最適であると示された。

6.2 今後の課題

本研究では、 In_2O_3 系 TFT を作製し、 CO_2 ガスセンサーにおける結晶構造、電気特性、チャンネル膜厚の最適な条件について調査した。今後の課題として以下の 3 つが挙げられる。

(1) TFT 作製条件の最適化

TFT をガスセンサーとして製品化する際にはゲート電圧とドレイン電圧を固定し、その際の電流変化を測定する必要がある。しかし、TFT はバイアスストレスにより I-V 特性が変化する可能性がある。これは、ガスによる I-V 特性の変化と混同してしまうため、バイアスストレスによる変化を低減させなければならない。そこで、バイアスストレスの低減に向けた、スパッタリング成膜時の圧力やパワー、酸素比などの条件や、ポスト・プレアニール処理の時間や温度、雰囲気などを最適化することで TFT 作製条件の最適化が必要である。

(2) ガス選択性

本研究では CO_2 センシングの評価にあたり不活性ガスの N_2 と比較した。しかし、実際に成果として用いる際には大気中での使用が想定されるため、他のガスとの比較が必要である。

(3) CO_2 と相互作用のある材料の添加

ガス選択性やさらなる高感度化には、 CO_2 に反応しやすい材料の添加が必要である。本研究では CO_2 との相互作用をもつ塩基性酸化物の CaO をコスパッタリング成膜で添加しようと試みたが、 CaO の添加は確認できなかった。そこで私は、溶液プロセスによる TFT の作製を提案する。溶液プロセスでは材料の調合により組成比を調整できるため、異なる元素の添加がように行えるためである。

参考文献

- [1] Neethirajan, S., D. S. Jayas, and S. Sadistap. "Carbon Dioxide (co₂) Sensors for the Agri-food Industry: A Review." *Food and Bioprocess Technology*. 2/2 (2009). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1007/s11947-008-0154-y>.
- [2] Lin, Y., and Z. Fan. "Compositing Strategies to Enhance the Performance of Chemiresistive Co₂ Gas Sensors." *Materials Science in Semiconductor Processing*. 107 (2020). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104820>.
- [3] Amarnath, M., and K. Gurunathan. "Highly Selective Co₂ Gas Sensor Using Stabilized NiO-nanospheres Coated Reduced Graphene Oxide Sensing Electrodes at Room Temperature." *Journal of Alloys and Compounds*. 857 (2021). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157584>.
- [4] Altun, B., I. K. Er, A. O. Çağırtekin, A. Ajjaq, F. Sarf, and S. Acar. "Effect of Cd Dopant on Structural, Optical and Co₂ Gas Sensing Properties of ZnO Thin Film Sensors Fabricated by Chemical Bath Deposition Method." *Applied Physics A*. 127/9 (2021). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04843-9>.
- [5] Tanuma, R., and M. Sugiyama. "Polycrystalline SnO₂ Visible-light-transparent Co₂ Sensor Integrated with NiO/ZnO Solar Cell for Self-powered Devices." *Physica Status Solidi (a)*. 216/15 (2019). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800749>.
- [6] Somayya Madakam, R. Ramaswamy, and Siddharth Tripathi. "Internet of Things (IoT): A Literature Review." (website), *Journal of Computer and Communications*. Accessed January 25, 2024. <https://www.scirp.org/journal/paperinformation>.
- [7] Chaudhary S., R. Johari, R. Bhatia, K. Gupta, and A. Bhatnagar. "CraIoT: Concept, Review and Application(s) of IoT." *2019 4th International Conference on Internet of Things: Smart Innovation and Usages (IoT-SIU)* (2019). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1109/IoT-SIU.2019.8777467>.
- [8] Gomes J. B. A., J. J. P. C. Rodrigues, R. A. L. Rabêlo, N. Kumar, and S. Kozlov. "IoT-enabled Gas Sensors: Technologies, Applications, and Opportunities." *Journal of Sensor and Actuator Networks*. 8/4 (2019). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.3390/jsan8040057>.
- [9] Yasuda T., S. Yonemura, and A. Tani. "Comparison of the Characteristics of Small Commercial NDIR Co₂ Sensor Models and Development of a Portable Co₂ Measurement Device." *Sensors*. 12/3 (2012). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.3390/s120303641>.
- [10] Ishihara T. "Co₂ センサの現状と「計測への応」." *Electrochemistry*. 69/3 (2001). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.69.198>.
- [11] Higashiwaki M., and G. H. Jessen. "Guest Editorial: The Dawn of Gallium Oxide

- Microelectronics." *Applied Physics Letters*. 112/6 (2018). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1063/1.5017845>.
- [12] Betz U., M. K. Olsson, J. Marthy, M. Escolá, and F. Atamny. "Thin Films Engineering of Indium Tin Oxide: Large Area Flat Panel Displays Application." *Surface and Coatings Technology*. 200 20-21 (2006). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.144>.
- [13] Park J. W., B. H. Kang, and H. J. Kim. "A Review of Low-temperature Solution-processed Metal Oxide Thin-film Transistors for Flexible Electronics." *Advanced Functional Materials*. 30/20 (2020). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904632>.
- [14] Dey A. "Semiconductor Metal Oxide Gas Sensors: A Review." *Materials Science and Engineering: B*. 229 (2018). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>.
- [15] Shankar, Prabakaran & Rayappan, John Bosco Balaguru. (2015). Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases -A review. *Science Letters*. 4. 126.
- [16] Kim, Kyung & Ahn, Cheol & Jung, Sung & Cho, Sungwoon & Cho, Hyungkoun. (2018). Toward Adequate Operation of Amorphous Oxide Thin-Film Transistors for Low-Concentration Gas Detection. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 10. 10.1021/acsami.7b18657.
- [17] Ghosh A., C. Zhang, H. Zhang, and S. Shi. "Co₂ Sensing Behavior of Calcium-doped ZnO Thin Film: A Study to Address the Cross-sensitivity of Co₂ in H₂ and Co Environment." *Langmuir*. 35/32 (2019). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00724>.
- [18] Ehsani M., M. N. Hamidon, A. Toudeshki, M. H. S. Abadi, and S. Rezaeian. "Co₂gas Sensing Properties of Screen-printed La₂O₃ /SnO₂ Thick Film." *IEEE Sensors Journal*. 16/18 (2016). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2016.2587779>.
- [19] Prim A., E. Pellicer, E. Rossinyol, F. Peiró, A. Cornet, and J. Morante. "A Novel Mesoporous CaO-loaded In₂O₃ ; Material for Co₂ Sensing." *Advanced Functional Materials*. 17/15 (2007). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1002/adfm.200601072>.
- [20] Wang C., L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, and R. Gao. "Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors." *Sensors*. 10/3 (2010). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.3390/s100302088>.
- [21] Kamiya T., K. Nomura, and H. Hosono. "Present Status of Amorphous InGaZnO Thin-film Transistors." *Science and Technology of Advanced Materials*. 11/4 (2010). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/4/044305>.
- [22] Utsuno F., H. Inoue, I. Yasui, Y. Shimane, S. Tomai, S. Matsuzaki, and T. Honma. "Structural

- Study of Amorphous In₂O₃ Film by Grazing Incidence X-ray Scattering (gixs) with Synchrotron Radiation." *Thin Solid Films*. 496/1 (2006). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.256>.
- [23] Ide K., Y. Kikuchi, K. Nomura, M. Kimura, T. Kamiya, and H. Hosono. "Effects of Excess Oxygen on Operation Characteristics of Amorphous In-ga-zn-o Thin-film Transistors." *Applied Physics Letters*. 99/9 (2011). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1063/1.3633100>.
- [24] Aikawa S., N. Mitoma, T. Kizu, T. Nabatame, and K. Tsukagoshi. "Suppression of Excess Oxygen for Environmentally Stable Amorphous In-si-o Thin-film Transistors." *Applied Physics Letters*. 106/19 (2015). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1063/1.4921054>.
- [25] Yang B., P. Li, Z. Chen, H. Xu, C. Fu, X. Ding, and J. Zhang. "Effect of Titanium Cation Doping on the Performance of In₂O₃ Thin Film Transistors Grown Via Atomic Layer Deposition." *Coatings*. 13/3 (2023). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.3390/coatings13030605>.
- [26] Kurishima K., T. Nabatame, T. Kizu, N. Mitoma, K. Tsukagoshi, T. Sawada, and A. Ogura. "Prospectively of Carbon-doped Indium-tungsten-oxide Channel Tft for Bias Stress Instability." (website), *ECS Transactions*. Accessed January 25, 2024. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/07510.0149ecst>.
- [27] Aikawa S., N. Mitoma, T. Kizu, T. Nabatame, and K. Tsukagoshi. "Suppression of Excess Oxygen for Environmentally Stable Amorphous In-si-o Thin-film Transistors." *Applied Physics Letters*. 106/19 (2015). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1063/1.4921054>.
- [28] Kobayashi, Riku & Nabatame, Toshihide & Onaya, Takashi & Ohi, Akihiko & Ikeda, Naoki & NAGATA, Takahiro & TSUKAGOSHI, Kazuhito & Ogura, A.. (2021). Influence of adsorbed oxygen concentration on characteristics of carbon-doped indium oxide thin-film transistors under bias stress. *Japanese Journal of Applied Physics*. 60. 10.35848/1347-4065/abe685.
- [29] Nomura K., T. Kamiya, and H. Hosono. "Stability and High-frequency Operation of Amorphous In-ga-zn-o Thin-film Transistors with Various Passivation Layers." *Thin Solid Films*. 520/10 (2012). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.068>.
- [30] Vijjapu M. T., S. Surya, M. Zalte, S. Yuvaraja, M. S. Baghini, and K. N. Salama. "Towards A Low Cost Fully Integrated In-ga-zn-o Tft No₂ Detection and Quantification: A Solution-processed Approach." *Sensors and Actuators B: Chemical*. 331 (2021). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129450>
- [31] Li B., P. T. Lai, and W. M. Tang. "Hydrogen Sensors Based on Tft's with Catalytic

- Source/drain Electrodes: Igzo vs. Pentacene." IEEE Electron Device Letters. n.d. Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1109/LED.2018.2865743>.
- [32] Nodera A., and S. Aikawa. "In₂O₃-based Thin-film Transistors with A (400) Polar Surface for Co₂ Gas Detection at 150°C." Materials Science and Engineering: B. 299 (2024). Accessed January 26, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.117034>.
- [33] Singh A. K., N. K. Chowdhury, S. C. Roy, and B. Bhowmik. "Review of Thin Film Transistor Gas Sensors: Comparison with Resistive and Capacitive Sensors." Journal of Electronic Materials. 51/5 (2022). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09485-y>.
- [34] Nakamura, Keisuke & Sasaki, Keisuke & Aikawa, Shinya. (2020). Gas adsorption effects on electrical properties of amorphous In₂O₃ thin-film transistors under various environments. Japanese Journal of Applied Physics. 59. 10.35848/1347-4065/ab7413.
- [35] Nomura, Kenji & Takagi, Akihiro & Kamiya, Toshio & Ohta, Hiromichi & Hirano, Masahiro & Hosono, Hideo. (2006). Amorphous Oxide Semiconductors for High-Performance Flexible Thin-Film Transistors. Japanese Journal of Applied Physics. 45. 4303. 10.1143/JJAP.45.4303.
- [36] Nakata, Mitsuru & Takechi, Kazushige & Eguchi, Toshimasa & Tokumitsu, Eisuke & Yamaguchi, Hirotaka & Kaneko, Setsuo. (2009). Flexible High-Performance Amorphous InGaZnO₄ Thin-Film Transistors Utilizing Excimer Laser Annealing. Japanese Journal of Applied Physics. 48. 10.1143/JJAP.48.081607.
- [37] Chang J., H. Kuo, I. Leu, and M. Hon. "The Effects of Thickness and Operation Temperature on ZnO:Al Thin Film Co Gas Sensor." Sensors and Actuators B: Chemical. 84 2-3 (2002). Accessed January 25, 2024. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(02\)00034-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(02)00034-5).
- [38] Yamaguchi T., S. Takahashi, T. Kiguchi, A. Sekiguchi, K. Kaneko, S. Fujita, and T. Honda. "Impact of Hydrochloric Acid on the Epitaxial Growth of In₂O₃ ; Films on (0001)α-Al₂O₃ Substrates by Mist Cvd." Applied Physics Express. 13/7 (2020). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.35848/1882-0786/ab9a90>.
- [39] 麻蒔立男. (2005). 薄膜作成の基礎.
- [40] 吉田 一朗, 表面粗さ—その 4 触針式の表面粗さ測定用センサーの設計機構・原理とその上手な使い方—, 精密工学会誌, 2016, 82 巻, 2 号, p. 142-147, 公開日 2016/02/05, Online ISSN 1882-675X, Print ISSN 0912-0289, <https://doi.org/10.2493/jjspe.82.142>, https://www.jstage.jst.go.jp/article/jjspe/82/2/82_142/_article/-char/ja
- [41] 池田 英柱, 分光装置の原理と実際 I. 紫外・可視分光光度計, 分光研究, 2009, 58 巻, 1 号, p. 14-, 公開日 2023/10/04, Online ISSN 1884-6785, Print ISSN 0038-7002, https://doi.org/10.5111/bunkou.58.1_14, https://www.jstage.jst.go.jp/article/bunkou/58/1/58_14/_article/-char/ja

- [42] Tauc, J., Grigorovici, R. and Vancu, A. (1966), Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *phys. stat. sol. (b)*, 15: 627-637.
<https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
- [43] 宮坂 啓象, X線回折法[I], 繊維学会誌, 1967, 23 巻, 9 号, p. S275-S281, 公開日 2009/03/26, Online ISSN 1884-2259, Print ISSN 0037-9875,
<https://doi.org/10.2115/fiber.23.S275>,
https://www.jstage.jst.go.jp/article/fiber1944/23/9/23_9_S275/_article/-char/ja
- [44] 吉田 能英, 表面分析—XPS : X線光電子分光—, 日本画像学会誌, 2011, 50 巻, 5 号, p. 463-469, 公開日 2011/10/13, Online ISSN 1880-4675, Print ISSN 1344-4425,
<https://doi.org/10.11370/isj.50.463>,
https://www.jstage.jst.go.jp/article/isj/50/5/50_5_463/_article/-char/ja
- [45] 吉田明彦. (2012). X線電子分光法.
- [46] 中村 誠, 表面の材料同定～分析原理と最適分析法～, 精密工学会誌, 2019, 85 巻, 4 号, p. 327-331, 公開日 2019/04/05, Online ISSN 1882-675X, Print ISSN 0912-0289,
<https://doi.org/10.2493/jjspe.85.327>,
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jjspe/85/4/85_327/_article/-char/ja
- [47] 菅原 康弘, STM および AFM, 原理と応用, 電子顕微鏡, 2003, 38 巻, 1 号, p. 13-18, 公開日 2009/06/12, Print ISSN 0417-0326, <https://doi.org/10.11410/kenbikyo1950.38.13>,
https://www.jstage.jst.go.jp/article/kenbikyo1950/38/1/38_1_13/_article/-char/ja
- [48] C. Chen, K. Abe, H. Kumomi and J. Kanicki, "Density of States of a-InGaZnO From Temperature-Dependent Field-Effect Studies," in *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 56, no. 6, pp. 1177-1183, June 2009, doi: 10.1109/TED.2009.2019157.
- [49] Suche M., S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis, and G. Kiriakidis. "Zno Transparent Thin Films for Gas Sensor Applications." *Thin Solid Films*. 515/2 (2006). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.295>.
- [50] Choi S., and I. Kim. "Recent Developments in 2d Nanomaterials for Chemiresistive-type Gas Sensors." *Electronic Materials Letters*. 14/3 (2018). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1007/s13391-018-0044-z>.
- [51] Han D., L. Zhai, F. Gu, and Z. Wang. "Highly Sensitive No2 Gas Sensor of Ppb-level Detection Based on In2o3 Nanobricks at Low Temperature." *Sensors and Actuators B: Chemical*. 262 (2018). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.052>.
- [52] Xie J., X. Liu, S. Jing, C. Pang, Q. Liu, and J. Zhang. "Chemical and Electronic Modulation Via Atomic Layer Deposition of Nio on Porous In2o3 ; Films to Boost No2 Detection." *ACS Applied Materials & Interfaces*. 13/33 (2021). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c11262>.
- [53] Kim D. N., D. L. Kim, G. H. Kim, S. J. Kim, Y. S. Rim, W. H. Jeong, and H. J. Kim. "The

- Effect of La in In₂O₃ Systems for Solution-processed Amorphous Oxide Thin-film Transistors." *Applied Physics Letters*. 97/19 (2010). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1063/1.3506503>.
- [54] Wang W., G. He, H. Yu, Q. Gao, L. Wang, X. Xu, and B. He. "Enhanced Electrical Performance and Stability of La-doped Indium Oxide-based Thin-film Transistors and Application Explorations." *Physica Status Solidi (a)*. 219/3 (2022). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1002/pssa.202100590>.
- [55] Fallah H. R., M. Ghasemi, A. Hassanzadeh, and H. Steki. "The Effect of Annealing on Structural, Electrical and Optical Properties of Nanostructured ITO Films Prepared by E-beam Evaporation." *Materials Research Bulletin*. 42/3 (2007). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.06.024>.
- [56] アルバック, 新版 真空ハンドブック, オーム社, (2019).
- [57] Kim J., J. Lee, Y. Heo, J. Kim, and J. Park. "Effects of Oxygen Partial Pressure on the Preferential Orientation and Surface Morphology of ITO Films Grown by RF Magnetron Sputtering." *Journal of Electroceramics*. 23 2-4 (2009). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9351-8>.
- [58] Akhmedov A. K., A. S. Asvarov, A. E. Muslimov, and V. M. Kanevsky. "A Multi-position Drum-type Assembly for Simultaneous Film Deposition at Different Temperatures in a Single Sputter Cycleapplication to ITO Thin Films." *Coatings*. 10/11 (2020). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.3390/coatings10111076>.
- [59] Bhorde A., A. Jadhavar, R. Waykar, S. Nair, H. Borate, S. Pandharkar, and S. Jadkar. "(400)-oriented Indium Tin Oxide Thin Films with High Mobility and Figure of Merit Prepared by Radio Frequency Magnetron Sputtering." *Thin Solid Films*. 704 (2020). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137972>.
- [60] Kang D., H. Lim, C. Kim, I. Song, J. Park, Y. Park, and J. Chung. "Amorphous Gallium Indium Zinc Oxide Thin Film Transistors: Sensitive to Oxygen Molecules." *Applied Physics Letters*. 90/19 (2007). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1063/1.2723543>.
- [61] Kamiya T., K. Nomura, and H. Hosono. "Electronic Structures Above Mobility Edges in Crystalline and Amorphous In-ga-zn-o: Percolation Conduction Examined by Analytical Model." *Journal of Display Technology*. 5/12 (2009). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1109/JDT.2009.2022064>.
- [62] Abe K., K. Takahashi, A. Sato, H. Kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono. "Operation Model with Carrier-density Dependent Mobility for Amorphous In-ga-zn-o Thin-film Transistors." *Thin Solid Films*. 520/10 (2012). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.060>.
- [63] Charnas A., Z. Lin, Z. Zhang, and P. D. Ye. "Atomically Thin In₂O₃ Field-effect Transistors

- with 1017 Current On/off Ratio." *Applied Physics Letters*. 119/26 (2021). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1063/5.0075166>.
- [64] Takechi K., M. Nakata, T. Eguchi, H. Yamaguchi, and S. Kaneko. "Temperature-dependent Transfer Characteristics of Amorphous InGaZnO₄ Thin-film Transistors." *Japanese Journal of Applied Physics*. 48 1R (2009). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1143/JJAP.48.011301>.
- [65] Chen Y., T. Chang, H. Li, W. Chung, S. Chen, C. Wu, and F. Yeh(huang). "Characterization of Environment-dependent Hysteresis in Indium Gallium Zinc Oxide Thin Film Transistors." *Surface and Coatings Technology*. 231 (2013). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.02.057>.
- [66] Gautam Y. K., K. Sharma, S. Tyagi, A. K. Ambedkar, M. Chaudhary, and B. P. Singh. "Nanostructured Metal Oxide Semiconductor-based Sensors for Greenhouse Gas Detection: Progress and Challenges." *Royal Society Open Science*. 8/3 (2021). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1098/rsos.201324>.
- [67] Saruhan B., R. L. Fomekong, and S. Nahiriak. "Review: Influences of Semiconductor Metal Oxide Properties on Gas Sensing Characteristics." *Frontiers in Sensors*. 2 (2021). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.3389/fsens.2021.657931>.
- [68] Zhang K. H. L., A. Walsh, C. R. A. Catlow, V. K. Lazarov, and R. G. Egdell. "Surface Energies Control the Self-organization of Oriented In₂O₃ ; Nanostructures on Cubic Zirconia." *Nano Letters*. 10/9 (2010). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1021/nl102403t>.
- [69] Brinzari V., G. Korotcenkov, and V. Matolin. "Synchrotron Radiation Photoemission Study of Indium Oxide Surface Prepared by Spray Pyrolysis Method." *Applied Surface Science*. 243 1-4 (2005). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.09.078>.
- [70] Tian S., F. Yang, D. Zeng, and C. Xie. "Solution-processed Gas Sensors Based on ZnO Nanorods Array with an Exposed (0001) Facet for Enhanced Gas-sensing Properties." *The Journal of Physical Chemistry C*. 116/19 (2012). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1021/jp2123778>.
- [71] Han, Xi-Guang & He, Hui-Zhong & Kuang, Qin & 匡勤, & Zhou, Xi & Zhang, Xian-Hua & Xu, Tao & Xie, Zhao-Xiong & 谢兆雄, & Zheng, Lan-Sun & 郑兰荪,. (2008). Controlling Morphologies and Tuning the Related Properties of Nano/Microstructured ZnO Crystallites. *The Journal of Physical Chemistry C*. 113. 10.1021/jp808233e.
- [72] Liu J., X. Chen, W. Wang, Y. Liu, Q. Huang, and Z. Guo. "Self-assembly of [1010] Grown ZnO Nanowhiskers with Exposed Reactive (0001) Facets on Hollow Spheres and Their Enhanced Gas Sensitivity." *CrystEngComm*. 13/10, n.d. Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1039/C0CE00821D>.

- [73] Choi S., J. Jang, J. Kim, and M. Han. "Low-temperature Organic (cytop) Passivation for Improvement of Electric Characteristics and Reliability in Igzo Tfts." *IEEE Electron Device Letters*. 33/3 (2012). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1109/LED.2011.2178112>.
- [74] Yang B. S., S. Park, S. Oh, Y. J. Kim, J. K. Jeong, C. S. Hwang, and H. J. Kim. "Improvement of the Photo-bias Stability of the Znsno Field Effect Transistors by an Ozone Treatment." *Journal of Materials Chemistry*. 22/22, n.d. Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1039/C2JM30242J>.
- [75] Kannan P. K., R. Saraswathi, and J. B. B. Rayappan. "Co₂ Gas Sensing Properties of Dc Reactive Magnetron Sputtered ZnO Thin Film." *Ceramics International*. 40/8 (2014). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.011>.
- [76] Karthik T., L. Martinez, and V. Agarwal. "Porous Silicon ZnO/sno₂ Structures for Co₂ Detection." *Journal of Alloys and Compounds*. 731 (2018). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.070>.
- [77] Wang D., Y. Chen, Z. Liu, L. Li, C. Shi, H. Qin, and J. Hu. "Co₂-sensing Properties and Mechanism of Nano-sno₂ Thick-film Sensor." *Sensors and Actuators B: Chemical*. 227 (2016). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.025>.
- [78] Chiang C., K. Tsai, Y. Lee, H. Lin, Y. Yang, C. Shih, and C. Dai. "In Situ Fabrication of Conducting Polymer Composite Film as A Chemical Resistive Co₂ Gas Sensor." *Microelectronic Engineering*. 111 (2013). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2013.04.014>.
- [79] Luo, Yu-ran. "Bond dissociation energies." (2010).
- [80] Kim, Dongwook, Hyeonju Lee, Bokyung Kim, Sungkeun Baang, Kadir Ejderha, Jin-Hyuk Bae, and Jaehoon Park. 2022. "Investigation on Atomic Bonding Structure of Solution-Processed Indium-Zinc-Oxide Semiconductors According to Doped Indium Content and Its Effects on the Transistor Performance" *Materials* 15, no. 19: 6763. <https://doi.org/10.3390/ma15196763>
- [81] Wang H., J. He, Y. Xu, N. André, Y. Zeng, D. Flandre, and G. Li. "Impact of Hydrogen Dopant Incorporation on Ingazno, ZnO and In₂O₃ ; Thin Film Transistors." *Physical Chemistry Chemical Physics*. 22/3, n.d. Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1039/C9CP05050G>.
- [82] Ding X., J. Zhang, W. Shi, H. Zhang, C. Huang, J. Li, and Z. Zhang. "Extraction of Density-of-states in Amorphous Ingazno Thin-film Transistors from Temperature Stress Studies." *Current Applied Physics*. 14/12 (2014). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.09.028>.
- [83] Li J., X. Ding, J. Zhang, W. Zhu, X. Jiang, and Z. Zhang. "Improving the Electrical Performance of Hfinzno-tfts by Introducing A Thin Ito Interlayer." *Current Applied Physics*.

- 14/8 (2014). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.05.003>.
- [84] Yap B. K., Z. Zhang, G. S. H. Thien, K. Chan, and C. Y. Tan. "Recent Advances of In₂O₃-based Thin-film Transistors: A Review." *Applied Surface Science Advances*. 16 (2023). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100423>.
- [85] Kakati N., S. H. Jee, S. H. Kim, J. Y. Oh, and Y. S. Yoon. "Thickness Dependency of Sol-gel Derived ZnO Thin Films on Gas Sensing Behaviors." *Thin Solid Films*. 519/1 (2010). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.08.005>.
- [86] Singh G., Virpal, and R. C. Singh. "Highly Sensitive Gas Sensor Based on Er-doped SnO₂ Nanostructures and Its Temperature Dependent Selectivity Towards Hydrogen and Ethanol." *Sensors and Actuators B: Chemical*. 282 (2019). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.086>.
- [87] Noh J. H., S. Y. Ryu, S. J. Jo, C. S. Kim, S. Sohn, P. D. Rack, and H. K. Baik. "Indium Oxide Thin-film Transistors Fabricated by Rf Sputtering at Room Temperature." *IEEE Electron Device Letters*. 31/6 (2010). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1109/LED.2010.2046133>.
- [88] Lee S. Y., D. H. Kim, E. Chong, Y. W. Jeon, and D. H. Kim. "Effect of Channel Thickness on Density of States in Amorphous InGaZnO Thin Film Transistor." *Applied Physics Letters*. 98/12 (2011). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1063/1.3570641>.
- [89] Barquinha P., A. Pimentel, A. Marques, L. Pereira, R. Martins, and E. Fortunato. "Influence of the Semiconductor Thickness on the Electrical Properties of Transparent TFTs Based on Indium Zinc Oxide." *Journal of Non-Crystalline Solids*. 352 9-20 (2006). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.067>.
- [90] Jeong J. K., H. W. Yang, J. H. Jeong, Y. Mo, and H. D. Kim. "Origin of Threshold Voltage Instability in Indium-gallium-zinc Oxide Thin Film Transistors." *Applied Physics Letters*. 93/12 (2008). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1063/1.2990657>.
- [91] Kang D., H. Lim, C. Kim, I. Song, J. Park, Y. Park, and J. Chung. "Amorphous Gallium Indium Zinc Oxide Thin Film Transistors: Sensitive to Oxygen Molecules." *Applied Physics Letters*. 90/19 (2007). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1063/1.2723543>.
- [92] Nakata, Mitsuru & Takechi, Kazushige & Eguchi, Toshimasa & Tokumitsu, Eisuke & Yamaguchi, Hirotaka & Kaneko, Setsuo. (2009). Flexible High-Performance Amorphous InGaZnO₄ Thin-Film Transistors Utilizing Excimer Laser Annealing. *Japanese Journal of Applied Physics*. 48. 10.1143/JJAP.48.081607.
- [93] Jeong J., and Y. Hong. "Debye Length and Active Layer Thickness-dependent Performance Variations of Amorphous Oxide-based TFTs." *IEEE Transactions on Electron Devices*. 59/3 (2012). Accessed January 25, 2024. <https://doi.org/10.1109/TED.2011.2180908>.

謝辞

この修士論文を製作するのにあたり、工学院大学、電気電子工学科、相川慎也准教授には甚大なる協力をいただきました。3年次の研究室配属時から半導体のプロセスや材料、装置など様々な知識をご教示していただきました。先生なしでは、この修士論文は完成しませんでした。深く感謝いたします。

本論文を発表するにあたり、副査をして頂きました、工学院大学、先進工学部、応用物理学科、山口智広教授及び永井裕己准教授に心より感謝いたします。

また、永井先生には、分析装置をお貸ししていただきまして、厚く御礼申し上げます。

本研究を進める上で重要な要であったクリーンルームの装置や設備を管理していただいた伊藤勝利様に深く感謝申し上げます。

研究室に配属されてから切磋琢磨していただいた高機能デバイス研究室の皆様にも心より感謝いたします。

本研究は以上のような多くの方々のご協力によって完成したものであり、ここに改めて心からの感謝を表します。