

# In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系薄膜トランジスタによるCO<sub>2</sub>センシング

Carbon dioxide sensing by Indium oxide-based thin film transistors

野寺 歩夢

指導教員 相川 慎也, 研究協力者 大榮 海斗, 森 峻

工学院大学 工学部 電気電子工学科 高機能デバイス研究室

キーワード：半導体，トランジスタ，薄膜，二酸化炭素，センサー

## 1. 緒言

近年、環境・農業・医療関連分野において、CO<sub>2</sub>濃度の検出が強く求められている。<sup>[1]</sup>

半導体式ガスセンサーは金属酸化物表面にガスが吸着することによって検出が可能となり、小型で低価格のガスセンサーが望める。だが、CO<sub>2</sub>は化学的に極めて安定なガスであるため、従来の化学抵抗変化方式では検知に 300°C以上の高温動作や感度が低いという問題点がある。このセンサーの応答性を改善するため、酸性ガスのCO<sub>2</sub>との強い相互作用が期待される塩基性酸化物のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やアルカリ土類酸化物が利用されている。<sup>[2]</sup>

薄膜トランジスタ(TFT)は、新しい光電子デバイスの基盤となることが期待されている。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系をチャネル材料に用いた研究では、酸素欠損に起因する不安定性を低減せるため、酸素解離エネルギーが高いSi・Ga・W・Cなどのドーピングが盛んに行われている。<sup>[3]</sup>また、十分な增幅能力を備えたTFT方式によるH<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>O<sub>x</sub>センシングも発表されており、従来の化学抵抗変化方式に比べ、応答性や選択性に優れていることが報告されている。<sup>[4]</sup>

本研究では、インジウムより酸素解離エネルギーが高く塩基性酸化物であるCaOのコスパッタを施した、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系 TFT構造による半導体式二酸化炭素センサーの開発を目指す。

## 2. 実験方法

洗浄を行ったSiO<sub>2</sub>200nmを有するSi基板上に、ボトムゲート構造のTFTを作製した。チャネル層

はRFスパッタリングによりO<sub>2</sub>濃度25%の室温で薄膜20nmをIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ターゲットでスパッタ、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ターゲットとCaOペレットのコスパッタにより成膜した。電極は電子ビーム蒸着により、Cuを50nm蒸着した。

図1は測定環境の概略図である。作製した試料は真空プローバー内に様々なガス雰囲気Transfer特性を測定した。そして、表面での活性化を促すため150°Cに加熱した状態で測定を行った。Transfer特性は、暗所中でゲートソース電圧(V<sub>G</sub>)-40~40V、ドレイン電圧(V<sub>D</sub>)5Vと条件を固定し測定した。

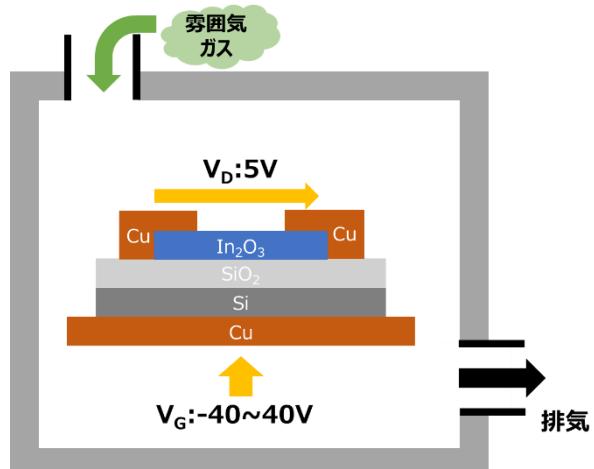


図1 測定環境の概略図

## 3. 実験結果及び考察

コスパッタを施していないIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>TFTでは、150°C加熱でTransfer特性が金属的へと変化した。

CaOコスパッタを施したIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>TFTの、150°C加熱中のN<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>雰囲気が及ぼすTransfer特性

を図2に示す。図2より、150°C加熱中のN<sub>2</sub>雰囲気では、最大ドレン電流(I<sub>Dmax</sub>)7.75×10<sup>-7</sup>A、CO<sub>2</sub>雰囲気ではI<sub>Dmax</sub>:2.23×10<sup>-7</sup>Aとなった。

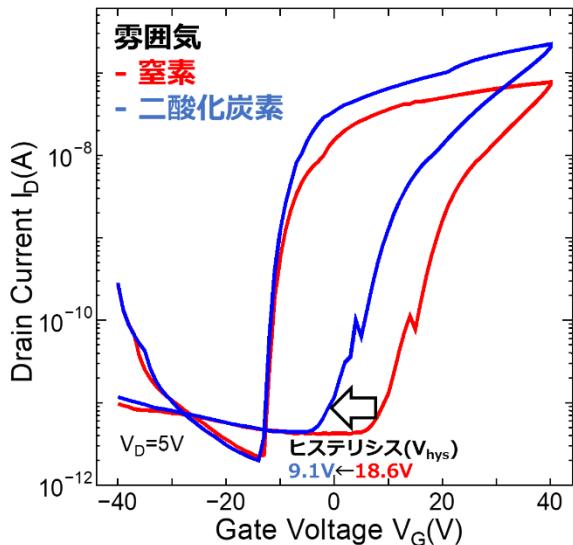
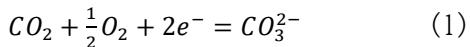


図2 窒素とCO<sub>2</sub>雰囲気中のTransfer特性および反応メカニズム

この結果から、150°C加熱中のCO<sub>2</sub>はN<sub>2</sub>雰囲気に対して、I<sub>Dmax</sub>が約3.8倍に増加することにより、CO<sub>2</sub>ガスに対する応答を確認した。CO<sub>2</sub>は、チャネル表面に吸着している活性酸素と反応しCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を形成することによって、センシングが得られたということが報告されている。<sup>[5]</sup>

酸素分子は、金属酸化物の表面と相互作用によって、電子受容体として作用し、金属酸化物表面から電子をトラップする。この際に酸素分子は様々なイオン状態(O<sub>2</sub><sup>-</sup>・O<sup>-</sup>・O<sup>2-</sup>)へと変化し、活性酸素のイオン層が表面に形成される。その結果、チャネルのキャリア密度が低下し、電流の減少や閾値電圧がプラスの方向へシフトする。<sup>[6]</sup>

CO<sub>2</sub>ではO<sup>2-</sup>と反応しCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を形成する。この反応プロセスを式(1)に示す。



ここで、CO<sub>2</sub>は電子を奪う酸化性のガスとして働くため、酸素分子と同様にキャリア密度が減少し、電流も減少する傾向になる。<sup>[5]</sup>

しかし、図2よりCO<sub>2</sub>にさらすと電流が増加した。これは、活性酸素の減少により移動度が向上し

たためと考えられる。150°C加熱中のN<sub>2</sub>雰囲気では閾値電圧(V<sub>th</sub>)-11.2V、移動度(μ<sub>FE</sub>)6.08×10<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>/V・s、CO<sub>2</sub>雰囲気ではV<sub>th</sub>:-7.3V、μ<sub>FE</sub>:2.23×10<sup>-2</sup>cm<sup>2</sup>/V・sとなり、約3.7倍に向上した。式(1)よりCO<sub>2</sub>はO<sup>2-</sup>と反応しCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を生成し表面の活性酸素を減少させる。活性酸素の減少は図2のTransfer特性のヒステリシス(V<sub>hys</sub>)からも確認できる。TFTのヒステリシスはチャネル膜に界面トラップ状態やバルクトラップ状態が存在するため、界面での電子トラップに起因する。<sup>[7]</sup>図2よりCO<sub>2</sub>にさらすと、N<sub>2</sub>雰囲気に比べヒステリシスが約9.1V小さくなったことにより、活性酸素由来の電子トラップが減少したことがわかる。このため、活性酸素が酸化物半導体表面から脱離したことにより移動度が向上し、電流が増加したと考えられる。

#### 4. 結論

本研究では、金属酸化物によるCO<sub>2</sub>センサーを実現するため、CaOコスパッタによるIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>TFTを作製した。測定環境のガスを変化する150°C加熱中でTransfer特性の測定を行った。CO<sub>2</sub>雰囲気でI<sub>Dmax</sub>が約3.8倍に増加したことにより、CO<sub>2</sub>ガスの応答を確認した。これは、CO<sub>2</sub>雰囲気では表面の活性酸素が脱離するため移動度が向上し、電流値が増加したと示唆される。

#### 5. 参考文献

- [1] T. Ishihara, et al, Electrochemistry. 69, p. 198-203 (2001).
- [2] P. Shankar, et al, Sci. Lett. 4, p. 126 (2015).
- [3] S. Aikawa, et al, Appl. Phys. Lett. 106, p. 192103 (2015).
- [4] K. S. Kim, et al, ACS Appl. 10, p. 10185-10193 (2018).
- [5] A. Ghosh, et al, Langmuir. 35, p. 10267-10275 (2019).
- [6] P. K. Kannan, et al, Ceramics International. 40, p. 13115-13122 (2014).
- [7] S. Y. Park, et al, Appl. Phys. Lett. 100, p. 162108 (2012).