

# 高感度 $\text{CO}_2$ ガスセンサーに向けた溶液プロセス La ドープ $\text{In}_2\text{O}_3$ 薄膜トランジスタの作製と評価

Fabrication and Characterization of Solution Processed  
La-Doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  Thin Film Transistors for Highly Sensitive  $\text{CO}_2$  Gas Sensors

小林亮太

指導教員 相川慎也, 研究協力者 野寺歩夢

工学院大学 工学部 電気電子工学科 高機能デバイス研究室

キーワード: 半導体, 薄膜トランジスタ,  $\text{CO}_2$  センサー, 溶液, Lanthanum

## 1. 緒言

$\text{CO}_2$  のモニタリングは、環境、医療、農業などのさまざまな分野で重要な役割を果たしている[1]。しかし、現状の  $\text{CO}_2$  検出方式である非分散型赤外線ではセンサーが大型、高コストなどの欠点がある。これから IoT 社会に向けてガスセンサーは小型、低コスト、低消費電力が求められている。

抵抗変化式に比べ、半導体式ガスセンサーは、低コスト化や小型化が望める。金属酸化物半導体表面にガスが吸着すると、抵抗が変化し、ガスを検出することができる。しかし  $\text{CO}_2$  は化学的に極めて安定なガスであるため、従来の半導体ガスセンサーは 300°C 以上の高温動作や感度が低いという問題点がある[2]。このセンサーの応答性を改善するために、 $\text{CO}_2$  との相互作用が望める塩基性材料であるランタンやアルカリ土類金属の添加が報告されている[3]。

そのような半導体式ガスセンサーの構造として薄膜トランジスタ(TFT)が用いられ、 $\text{In}_2\text{O}_3$  系半導体が研究されている。 $\text{In}_2\text{O}_3$  は高移動度や添加物の取り込みに優れている。また、活性な表面を有しているため、室温で動作可能な  $\text{H}_2$ [4] や  $\text{NO}_x$ [5] センサーが報告されている。さらに最近では、簡便性や低コスト性などに優れた溶液プロセスによる TFT 作製が注目されている。溶液プロセスのもう 1 つの利点は、溶液の組成を容易に制御可能であることであり、添

加不純物としての材料選択が幅広いことである。

[6]

そこで本研究では、 $\text{In}_2\text{O}_3$  および  $\text{CO}_2$  に活性な La をドープした、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{La}$  TFT を溶液プロセスで作製し、 $\text{CO}_2$  ガス雰囲気下での Transfer 特性を評価し、 $\text{CO}_2$  ガスセンサーを試作することを目的とする。

## 2. 実験方法

$\text{SiO}_2$  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。硝酸インジウムを 2-メトキシエタノールに 0.1 mol/L 溶解させ  $\text{In}_2\text{O}_3$  前駆体溶液を作製した。さらに La ドープは、前駆体溶液に対して、硝酸ランタンを 0.5wt% 溶解した。Si 基板上にヘキサメチルジシラザンを用いて親水性/疎水性パターニングを施した後、スピンドルコートによりチャネル層を形成した。最後に、大気中 100°C で 10 分乾燥後、350°C で 60 分間焼結を行った。

電極は抵抗加熱蒸着法により Cu を 100nm 蒸着した。作製した TFT に対し、真空プローバ内で不活性ガスである  $\text{N}_2$  雰囲気とセンシング対象である  $\text{CO}_2$  雰囲気中でそれぞれ I-V 測定を行った。表面での活性化を促すためサンプルステージを 150 °C に加熱した状態で評価した。

## 3. 実験結果及び考察

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{La}$  TFT の、 $\text{N}_2$  および  $\text{CO}_2$  雰囲気下での

Transfer 特性を図 1 に示す.  $N_2$  雰囲気では,  $I_{D,\max}$  が  $0.336 \mu\text{A}$ , 対して  $CO_2$  雰囲気では  $I_{D,\max}$  が  $0.281 \mu\text{A}$  となり,  $CO_2$  雰囲気は  $N_2$  雰囲気と比べ  $I_{D,\max}$  が約 0.83 倍に減少し,  $CO_2$  ガスに対する応答を確認した.

$CO_2$  雰囲気下における  $In_2O_3$  および  $In_2O_3:La$  TFT の最大ドレイン電流( $I_{D,\max}$ )の変化を図 2 に示す.  $CO_2$  応答は  $In_2O_3:La$  に比べて  $In_2O_3$  TFT のほうが高くなつた.

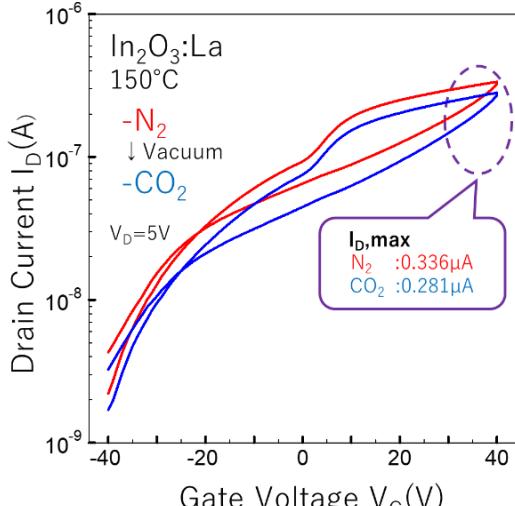


図 1  $N_2$  および  $CO_2$  雰囲気下での Transfer 特性

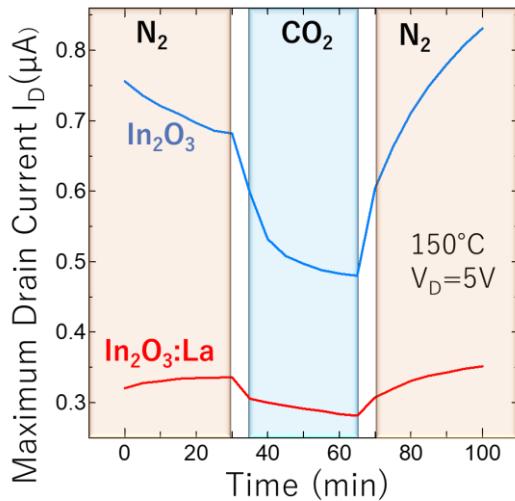


図 2  $N_2$  および  $CO_2$  雰囲気下での最大ドレイン電流応答

電流減少のメカニズムは,  $CO_2$  分子がチャネル表面に吸着することでキャリア密度が減少したためと考える.  $CO_2$  は, 炭素原子の電子親和力が高く, チャネル表面から電子を受け取りやすい分子である [8]. この反応プロセスを式(1)に示す.



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

La ドーピングより高感度を目指したが, 図 2 より  $In_2O_3:La$  TFT では感度が低下した. これは,  $In_2O_3$  と La の  $CO_2$  反応が異なるためである.  $In_2O_3$  のみの  $CO_2$  反応では電流が減少する. 一方, La ドープの  $CO_2$  センサーでは電流が増加したと報告されている [10]. このため, La と  $In_2O_3$  による  $CO_2$  反応が同時に起こり, 相反する電流変化を示したため感度が低下したと考えられる.

#### 4. 結論

本研究では, 高感度  $CO_2$  センサーの実現のために, 溶液プロセスを用いて La ドープ  $In_2O_3$  TFT を作製した. 150°C 加熱中に測定環境のガスを変化させ, Transfer 特性の測定を行った.  $CO_2$  雰囲気に曝すと,  $N_2$  雰囲気と比較して  $I_{D,\max}$  が減少し,  $CO_2$  ガスの応答を確認した.  $CO_2$  雰囲気では, 表面に  $CO_2$  分子が吸着することで, 伝導帯から電子がトラップされ, 電流が減少したと示唆される.

#### 5. 参考文献

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