La ドープ In₂O₃ 薄膜トランジスタ特性の測定環境依存

Environment-dependent electrical properties of La-doped In₂O₃ thin-film transistors

工学院大, ^O(B)小林 亮太, 野寺 歩夢, 相川 慎也

Kogakuin Univ., ^ORyota Kobayashi, Ayumu Nodera, Shinya Aikawa

E-mail: aikawa@cc.kogakuin.ac.jp

CO2モニタリングは、環境、医療、農業などの分野で重要な役割を果たしている. CO2検出方式としてはいくつ か知られているが、半導体式ガスセンサーは、低コスト化や小型化の点で優位性が高い. 特に、金属酸化物半 導体はガス吸着に敏感なため、高感度なガスセンサーが期待できる. しかし CO2 は化学的に極めて安定なガス であるため、従来の半導体ガスセンサーでは 300℃以上の高温動作や感度が低い問題点がある. このセンサー の応答性を改善するために、CO2 との相互作用が望める塩基性材料 La やアルカリ土類金属の添加が報告さ れている[1]. 半導体としての特長を活用するため薄膜トランジスタ(TFT)構造が用いられている. 特に、In2O3 は 移動度や添加物の取り込みに優れるとともに、活性な表面を有しているため、室温で動作可能な H2[2]や NOx[3]センサーが報告されている. また、TFT 作製において、簡便性や低コスト性とともに、溶液の組成制御が 容易であり、かつ不純物添加としての材料選択を幅広くできる溶液プロセスが注目されている[4]. 本研究では、 In2O3 および CO2 に活性な La をドープした In2O3 TFT を溶液プロセスで作製し、CO2ガス雰囲気下での Transfer 特性を測定することで、その測定環境依存性を評価することを目的とする.

SiO₂ 200 nm 付き 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 の濃度で溶解させ In₂O₃ 前駆体溶液を調整した. 前駆体溶液に対して, 硝酸ランタンを 0.75wt%溶解 し, La ドープ In₂O₃ (In₂O₃:La)前駆体溶液とした. Si 基板上にヘキサメチルジシラザンを用いて親水性/疎水性 パターニングを施した後,前駆体溶液をスピンコートし,チャネル層を形成した. 大気中 100℃で 10 分乾燥後, 350℃で 60 分間焼成をした. その後, 抵抗加熱蒸着法により Cu を 100 nm 蒸着し, ソース/ドレイン電極とした. 作製した TFT は, 真空プローバ内で不活性 N₂雰囲気とセンシング対象である CO₂雰囲気中でそれぞれ I-V 測 定を行った. さらに表面での活性化を促すためサンプルステージを 150 ℃に加熱した状態で評価した.

Fig.1に In₂O₃:La TFT の N₂および CO₂雰囲気下での, Transfer 特性を示す.N₂雰囲気下では最大ドレイン 電流(I_{D.max})が4.46 nA に対し, CO₂雰囲気下では I_{D.max}が1.39 nA となり CO₂ガスに対する応答を示した.電流 減少のメカニズムは, 炭酸イオン生成による電子トラップによるものだと考えられる.酸素は電気陰性度が高い ため,電子受容体として表面に容易に吸着される.また, CO₂ 分子は, 炭素原子の電子親和力が高く, チャネル 表面から電子を受け取りやすい分子である.CO₂ が表面吸着酸素と相互作用し炭酸イオンを形成するため I_{D.max} が低下する.その過程における表面での反応を式(1)に示す[5].

 $2CO_{2(gas)}+O_{2(adsorbed)}+4e^{-\rightarrow}2CO_{3}^{2-}_{(adsorbed)}$ (1) このように、CO₂が吸着し、陰イオンが形成されることでキャリア密度が減少し、I_{D. max}が減少したと考えられる[6].

Fig. 2 に In₂O₃ および In₂O₃:La TFT の感度の比較を示す. 縦軸の感度は I_{air}/I_{gas}の電流比で定義され, I_{air}/I N₂雰囲気下における初期の I_{D,max}, I_{gas}はガス雰囲気下での I_{D,max}である. CO₂に対する感度はそれぞれ, In₂O₃ TFT では 1.57, In₂O₃:La TFT では 2.68 となり, In₂O₃:La TFT の方が高感度となった. La ドーピングによる感度 向上は, 表面の吸着酸素が増加したためだと考えられる. La の酸素結合解離エネルギーは 799 kJ/mol であり, In のそれ(320 kJ/mol)に比べて高い. このため, 表面に酸素を吸着しやすく, 感度向上につながったと考えられる [7]. 他グループとの CO₂ 感度の比較について, 当日議論する.

[1] N. Mizuno, *et al.*, Sens. Actuators, B. Vol. 13, p.473-475 (1993).

[2] M. T. Vijjapu, *et al.*, Sens. Actuators, B. Vol. 331, p.129-450 (2021).

[3] B. Li, *et al.*, IEEE Electron Device Lett. Vol. 39, p.10 (2018).

[4] C. H. Choi, *et al.*, ECS J. Solid State Sci. Technol. Vol. 4, pp.30-44 (2015).

[5] A. Dey, *et al.*, Mater. Sci. Eng., B. Vol. 229, p.206-217 (2018).

[6] P. Shankar, *et al.*, Sci. Lett. J. Vol. 4, p.126 (2015).

[7] W. Wang, *et al.*, Phys. Status Solidi A. Vol. 219, p.2100590 (2022).



Fig. 1 Transfer characteristics of In₂O₃:La TFT under N₂ and CO₂.



Fig. 2 Sensitivity of In₂O₃ and In₂O₃:La TFTs under N₂ and CO₂.