

CO₂ センサー応用に向けた 溶液プロセス La ドープ In₂O₃ TFT のバイアスストレス評価

Bias stress instability of solution processed La-doped In₂O₃ TFTs for CO₂ sensors

工学院大, [○](M2)小林 亮太, 曹 博聞, 相川 慎也

Kogakuin Univ., [○]Ryota Kobayashi, Bowen Cao, Shinya Aikawa

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

近年, 様々な分野で高精度な CO₂ センサーの開発が求められている. 各種のセンサーが提案される中, 酸化物半導体薄膜トランジスタ(TFT)は構成が簡易であるとともに微細化に優れることから, IoT 用ユビキタスセンサーの有用な候補となっている. 酸化物 TFT センサーの候補材料としていくつか提案されているが, In₂O₃ は活性表面を持つため, 好感度ガスセンサーとして期待されている. しかしながら, CO₂ は化学的に極めて安定なガスであるため, ガス感度を向上させる目的で加温動作が行われている. 感度向上のために, CO₂ に活性な塩基性材料のアルカリ土類金属やランタノイドの添加が報告されており, 特に La は強塩基性材料であり CO₂ に対して高い応答性を示すことが報告されている[1]. また, La ドーピングは, TFT の bias ストレス不安定性改善にも効果がある. Wang らは In₂O₃ への La ドープにより溶液 In₂O₃ TFT の bias 安定性を大きく改善できることを報告した[2]. La は酸素結合解離エネルギーが高いため, 動作不安定性の要因となる酸素空孔を低減することができるためである. この bias ストレス不安定性改善は, TFT タイプのガスセンサーにとって非常に重要である. というのも, 閾値電圧のシフトをガス検出に用いる TFT 方式では, このシフトがガス由来のものなのか, 別の原因によるものなのか区別ができなくなってしまうからである. そこで本研究では, 先行研究を参考に溶液プロセス La-doped In₂O₃ TFT を作製し, bias ストレス不安定性評価を行うとともに, CO₂ ガスセンサー用途に向けた最適条件を見出すことを目的とする.

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. また, 硝酸ランタンを In₂O₃ 前駆体溶液に溶解させ, La-doped In₂O₃ 前駆体溶液を作製した. La モル濃度は In に対して 3 mol%とした. コントロールサンプルとして, La を添加していない In₂O₃ 前駆体溶液のみを用いた. その後, La-doped In₂O₃ 前駆体溶液にアセチルアセトンを溶解させ攪拌した. Si 基板上にヘキサメチルジシラザンをスピコートし, メタルマスクをつけ UV 照射を行い, 親水性/疎水性パターンを形成した. その後, 前駆体溶液をスピコートし, チャンネル層を形成し, 大気中 100 °C で 10 min 乾燥後, 450 °C で 60 min 焼成を行った. 最後に, 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 TFT を作製した. Transfer 特性と bias 安定性評価のため, 半導体パラメータアナライザを用いて I-V 特性評価, Negative Bias Stress (NBS)試験を行った. また, X 線光電子分光測定(XPS)を用いてチャンネル表面の結合状態を評価した.

Fig. 1 に In₂O₃ TFT (0 mol%)および La-doped In₂O₃ TFT (3 mol%)の Transfer 特性を示す. どちらの TFT においてもゲート電圧依存が見られ, TFT として動作することが確認された. 0 mol%と比較して 3 mol%は閾値電圧(V_{TH})が正方向にシフトし, 最大ドレイン電流が減少した. これは In³⁺ (0.81 Å)よりも La³⁺ (1.06 Å)のイオン半径が大きいため, La ドープにより局所的な構造の乱れが生じ, 電荷輸送の妨げに繋がったと考えられる[3]. Fig.2 に 0 mol%および 3 mol%の NBS 試験におけるストレス時間に対する ΔV_{TH}を示す. 3600 s 時の ΔV_{TH} は, 0 mol%, 3 mol%で -5.5V, -10.5 V と 3 mol%の TFT では bias 不安定性が顕著に見られた. この安定性の劣化は高濃度ドーピングに由来する過剰な-OH 基の存在に起因する [4]. そこでチャンネル表面の-OH 基を評価するために XPS を行った. Fig. 3 は 0 mol%および 3 mol%薄膜の XPS スペクトルである. 水酸化物由来の酸素ピーク(O_C)は 532.5 eV に位置し, O_C成分は 0 mol%, 3 mol%で 7.37%, 9.53%と 3 mol%の薄膜では O_C成分が増加した. これは La 元素の過剰なドーピングにより前駆体溶液内で過剰な La(OH)₃ が生成され, 不完全な脱水により-OH 基が余分に生成されたと考えられる. 余分に生成された-OH 基は不純物や散乱の原因として作用するため, bias 安定性が悪化したと考えられる[4]. このような-OH 基を取り除き, 不安定性を改善するため, アニール前の UV 処理が必要であり[3], その結果については当日報告したい.

[1] N. Mizuno, *et al.*, Sens. Actuators, B, Vol 13, No.1-3 p. 473-475 (1993)

[2] W. Wang, *et al.*, Phys. Status Solidi A, Vol. 219, No. 3 p. 2100590 (2022)

[3] J. C. Park, *et al.*, IEEE Electron Device Lett, Vol. 33, No. 5 p. 685-687 (2012)

[4] W. Cai, *et al.*, Appl. Phys. Lett. Vol. 121, No. 6 p.062108 (2022)

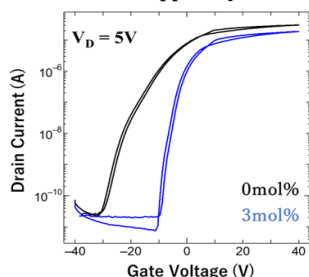


Fig. 1. Transfer characteristics of In₂O₃ and La-doped In₂O₃ TFT.

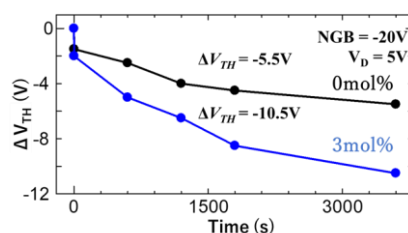


Fig. 2. Shift of threshold voltage of In₂O₃ and La-doped In₂O₃ TFT by NBS test.

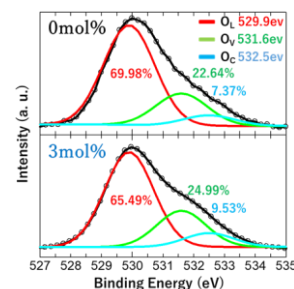


Fig. 3. Typical XPS spectrum of In₂O₃ and La-doped In₂O₃ thin film.