

4 FET 一体型高感度 NO₂ ガスセンサの開発 (第 1 報)

縄稚典生, 本多正英, 伊藤幸一, 山本 晃

Development of Sensitive NO₂ Gas Sensor Using Field Effect Transistor (1st Report)

NAWACHI Norio, HONDA Masahide, ITO Koichi and YAMAMOTO Akira

This work reports the fabrication of n-channel metal-oxide-semiconductor (n-MOS) in order to develop a small sized and sensitive gas sensor using a field effect transistor (FET). Impurities doping were made by a thermal diffusion method not to use expensive equipment of ion implantation. The characteristics of fabricated n-MOS with a 100 μm channel length and a 100 μm channel width were evaluated. The n-MOS showed a low drain current due to leak current.

キーワード: MEMS, ガスセンサ, 固体電解質, マイクロヒータ

1 緒 言

大気の流れに対する関心が高まる中, 特に地球温暖化の主因物質といわれる二酸化炭素 (CO₂), 二酸化硫黄 (SO₂), 窒素酸化物 (NO_x: NO, NO₂) などの環境ガス濃度を計測することは重要である¹⁾。中でも NO₂ は人体に有害であり, わが国の環境基準では「1 時間値の 1 日平均値が 40~60ppb 以下」と定められている。現在 NO₂ の濃度計測は, オゾンとの反応を利用した化学発光法などが用いられている。しかしながら, 濃度計測装置は, 一般的に大型, 高価であるため, 家電機器や自動車に装備して, 一般家庭やオフィス, 車内でも簡単に計測できる小型で安価なガスセンサの開発が強く望まれている。

本研究では, その場計測やリアルタイム計測などにも利用できる小型, 高感度, 低コストな NO₂ ガスセンサの開発を目指す。ガス検知には, 高感度でガス選択性の高い固体電解質と電界効果トランジスタ (FET) を組み合わせた方法^{2)・3)}を採用する。ここで利用する FET は, ゲート部に金属電極がなくイオンに感応する仕組みから ISFET (Ion Sensitive FET) と呼ばれている⁴⁾。さらに, MEMS (Micro Electro Mechanical Systems: 微小電気機械システム) 技術を駆使し, ヒータを小型化することにより, FET, 固体電解質, ヒータを一体化したセンサを実現する。今年度は, プロセス技術の確立を含めて, 要素技術の一つである FET 作製に取り組んだ。

2 実験方法

2.1 不純物拡散プロセス

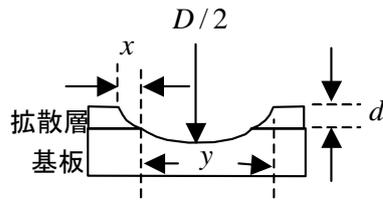
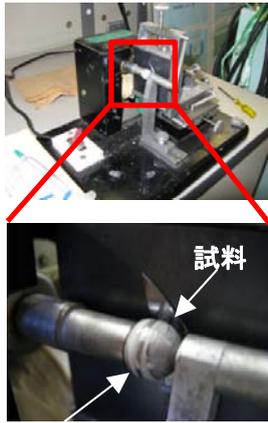
FET の作製には, 成膜, フォトリソグラフィ (写真

製版), エッチング, 不純物の拡散といった一連の半導体製造技術が必要となる。拡散プロセスは, 基板となるシリコン (Si) にリン (P) やボロン (B) を不純物として添加し, Si の導電性を制御するだけでなく, 半導体の性質を持つ Si と配線金属間の電氣的障壁を少なくし, 接触を良好にする重要な工程である^{5)・6)}。拡散プロセスに最も利用されているのが, ドープ量の精度, 濃度の制御性に優れたイオン注入法である。しかし装置が高価であることから, 少量生産ではコスト高となる。そこで本研究では, 低コスト化を図るため, 基板表面に拡散剤を塗布し, その後熱処理を行って不純物を拡散させる固相拡散法を採用した。

基板には, Si (p 形 抵抗率 5Ω・cm) を, 拡散剤は, シラノールのアルコール系溶剤溶液に五酸化リン (P₂O₅) を溶解した市販の薬剤 (東京応化工業(株)製) を不純物源として用いた。拡散剤は, P₂O₅ 濃度の異なる 3 種類について, 拡散度合を比較した。拡散条件を表 1 に示す。不純物拡散の評価として, シート抵抗を測定した。また拡散層の深さは, Si 基板表面をスチールボールで削った後, フッ硝酸液 (ステイン液) で腐食し, その変色を顕微鏡観察するスフェリカルドリル法によって測定した⁷⁾。測定方法を図 1 に示す。

表 1 拡散条件

拡散剤	1g/100ml
	P ₂ O ₅ 濃度 3g/100ml
	5g/100ml
拡散温度	1100°C
拡散時間	90 分
導入ガス	酸素 1l/min



D : スチールボールの直径

d : 拡散層の深さ

$$d = \frac{xy}{D} \dots\dots(1)$$

(a) スフィカトル装置 (b) スフィカトル法の原理

図1 拡散層深さの測定方法

2.2 簡易FETの試作

一連の半導体製造工程を用いて、簡易 FET を試作した。簡易 FET の構造を図2に示す。

作製する構造は、不純物元素に P を添加する n チャンネル MOS (Metal Oxide Semiconductor) とした。本 FET は、できるだけプロセスを簡略化するために、2枚のフォトマスクで作製できるように設計した。また FET の主要なパラメータであるチャンネル長 L、チャンネル幅 W については、加工精度による動作不具合が生じにくいように、いずれも 100 μm と比較的大きめのサイズとした。

試作プロセスの概略を図3に示す。基板には、p形 Si (抵抗率 5 Ω・cm) を用いた (①)。まず初期工程として、Si 基板上に酸化膜 (SiO₂) を形成した (②)。ドレイン、ソースの形成には、前述の拡散剤を用いた。この拡散剤を Si 表面に塗布した後 (③)、不純物を堆積させ (④)、酸素 (O₂) 1l/min の雰囲気中で 1100°C × 90 分拡散処理した (⑤)。表面に形成されたリン珪酸ガラス (PSG) は、フッ酸緩衝液 (BHF) により除去した (⑥)。

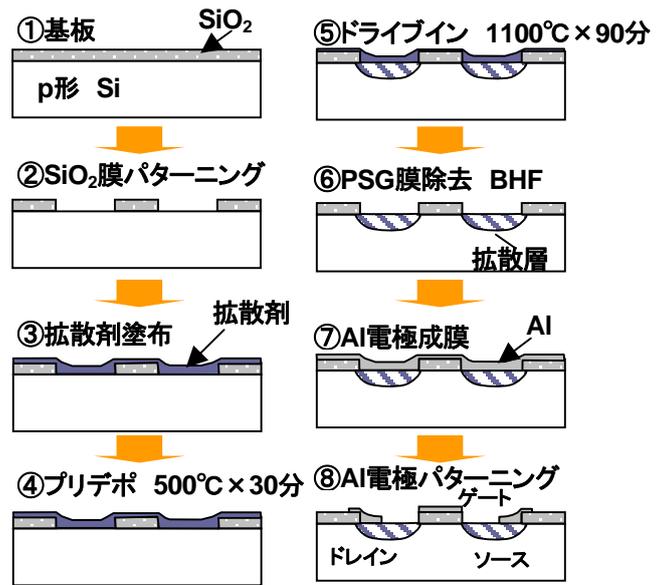
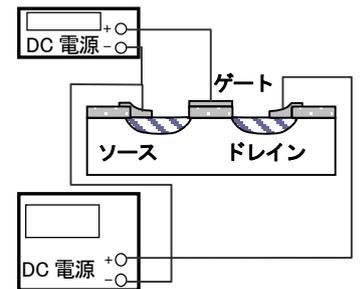


図3 簡易FET試作プロセスの概略



(a) 電気的特性評価装置

(b) 接続図

図4 電気的特性評価

電極形成材料として、アルミニウム (Al) をスパッタリングにより成膜 (⑦)、フォトリソグラフィ、エッチングで Al を所定の形状に加工した (⑧)。

試作した簡易 FET は、図4に示すようにプローバと直流電圧・電流源を2台用いて、電気的特性を評価した。

3 実験結果及び検討

3.1 不純物拡散プロセス

拡散層の深さを測定した例を図5に示す。図5は P₂O₅ 濃度=1g/100ml を拡散処理した試料である。ステイン液により腐食され黒ずんでいる部分 (内側) が p 形層である。測定顕微鏡から y が 0.524mm、リング状の幅 x が 0.049mm という結果であった。スチールボールの直径が 10mm であることから、(1)式より拡散層の深さは 2.57 μm と求められた。

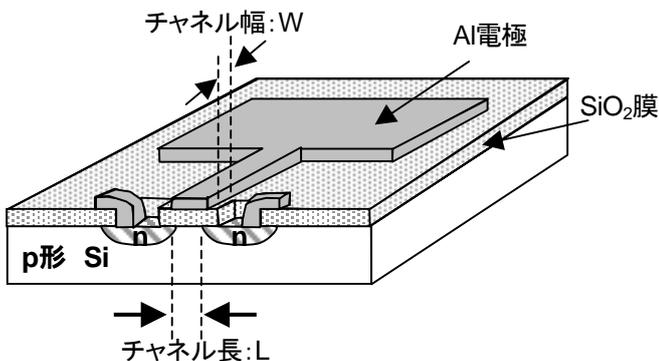


図2 簡易FETの構造

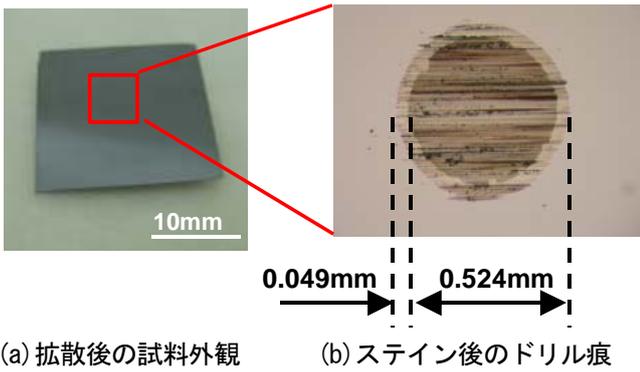


図5 拡散層の深さ測定例

次に、3種類の拡散剤（ P_2O_5 濃度=1, 3, 5g/100ml）を拡散処理後、シート抵抗を測定した結果を図6に示す。図6からシート抵抗の平均値は、1g/100mlが24.6 Ω/\square 、3g/100mlが6.4 Ω/\square と P_2O_5 濃度が高くなるにつれ、低くなっていることがわかる。このことは、不純物元素（P）がSi中に確実に添加されていることを表している。一方、5g/100mlにおいてはシート抵抗の平均値143 Ω/\square と1g/100mlよりも高い値となった。表2に各拡散剤におけるPSGの膜厚と拡散深さの平均値を示す。表2から3g/100mlよりも5g/100mlのPSG膜厚の方が薄く、拡散層も浅くなっていることがわかった。熱拡散では、不純物を含んだ層を堆積させるプリデポジションと、不純物をSi中に深く拡散させるドライブインを組み合わせ、拡散層を形成する。今回の実験では、拡散剤の濃度以外、処理条件（拡散温度1100 $^{\circ}C$ 、時間90分）を同一にしている。5g/100mlの拡散剤については、処理条件が合わず、その結果シート抵抗が高くなったと考えられる。また、1g/100ml、5g/100mlは、拡散結果に比較的ばらつきが見られた。以上の結果を踏まえ、他の拡散剤よりシート抵抗値が低く、値も安定している3g/100mlの拡散剤を用いて、簡易FETを試作した。

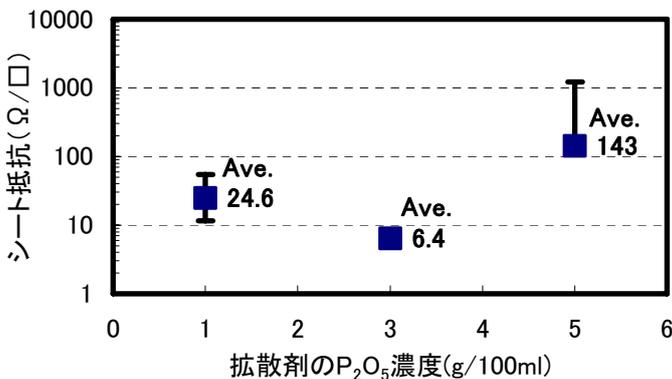


図6 各種拡散剤とシート抵抗の関係

表2 各拡散剤におけるPSG膜厚と拡散層の深さ

P_2O_5 濃度	PSG膜厚 (Å)	拡散層の深さ (μm)
1g/100ml	2780	2.77
3g/100ml	3705	3.76
5g/100ml	3382	1.96

3.2 簡易FETの試作及び評価

図3のプロセスにより試作したFETを図7に示す。ソース、ドレインにあたる2ヶ所の拡散領域の距離（チャンネル長に相当）と奥行き（チャンネル幅に相当）を顕微鏡により測長したところ、各々105 μm 、95 μm （設計値はいずれも100 μm ）とほぼ設計通りの形状を得ることができた。

次に、試作FETのドレイン電圧、電流特性を図8に示す。パラメータとして、ゲート電圧 V_G を0~5V、1V/stepで変化させた。図8からゲート電圧 V_G の増加に伴い、ドレイン電流 I_D も増加していることがわかる。また、ドレイン電流 I_D がドレイン電圧 V_D にほぼ比例して増加する線形領域、ドレイン電圧 V_D に依存せず、ドレイン電流 I_D が一定となる飽和領域が確認できる。このことから、ドレイン電流 I_D は低いもののnMOSの出力特性を有するFETを作製することができた。

3.3 理論値と実験値の比較

MOSの電気的特性を表す関係式をもとに、ドレイン電流 I_D （理論値）を計算により求めた。線形領域における I_D は、以下の式で表される。

$$I_D = \frac{W}{L} \mu_s C_{ox} \left[(V_G - V_T) V_D - \frac{1}{2} V_D^2 \right] \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 W はチャンネル幅、 L はチャンネル長、 μ_s はキャリアの表面移動度、 C_{ox} は単位面積あたりの酸化膜の静電容量、 V_G はゲート電圧、 V_D はドレイン電圧、 V_T はしきい値電圧を表している。 $V_G=2V$ 、 $V_D=0.5V$ の時の I_D を(2)式より求めると、理論値は $I_D=17.3\mu A$ となった。

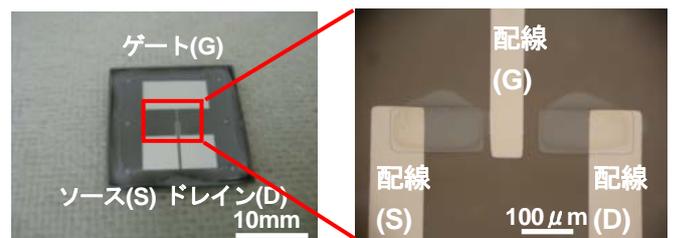


図7 簡易FETの外観

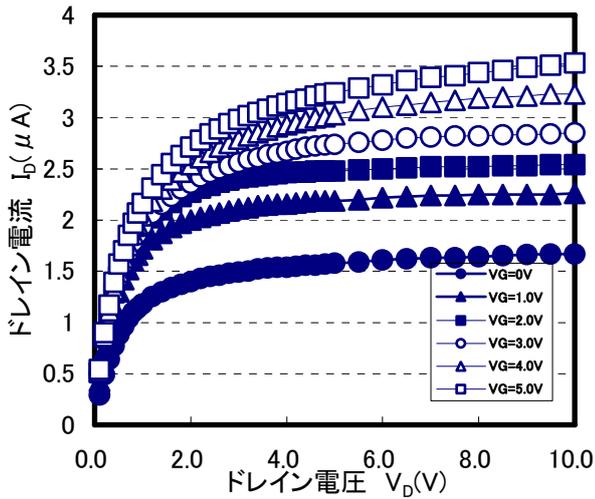


図8 簡易FETのドレイン電圧, 電流特性

一方、実験値は図9から $I_D=1.4\mu A$ と理論値の 1/10 以下になっていることがわかった。この原因を調べたところ、本来絶縁されているゲートとソース間でリーク電流が発生しており、また基板コンタクトが不十分であることが確認された。このような現象は、FET の特性に影響を与えるため、今後、ゲート酸化膜形成工程の追加を含むプロセスの改善が必要といえる。

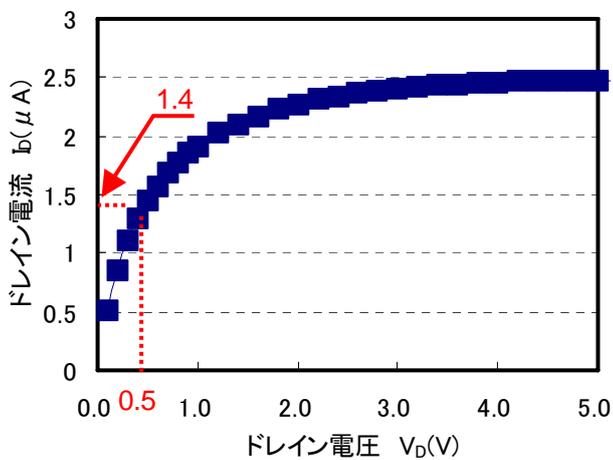


図9 $V_G=2V$ の時のドレイン電圧, 電流特性

4 結 言

FET, 固体電解質, ヒータを一体化したガスセンサの開発を最終目標として、今年度は、FET のプロセス技術の確立および試作を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1)濃度の異なる3種類の拡散剤を用いて、拡散温度 $1100^{\circ}C$ 、時間 90 分で不純物拡散を行ったところ、 P_2O_5 濃度=3g/100ml の拡散剤が最も安定して拡散でき、シート抵抗の平均値は $6.4\Omega/\square$ であった。
- (2)拡散剤 (P_2O_5 濃度=3g/100ml) を用いて、簡易 FET を作製した。その結果、ドレイン電流 I_D は理論値より低く、またリーク電流の問題はあるものの nMOS 特性を有する FET を作製することができた。

謝 辞

おわりに、本研究に対して懇切丁寧にご指導頂いた九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻 島ノ江憲剛教授、ならびにご協力を頂いたミヨシ電子(株) 西家氏に感謝致します。

文 献

- 1) 軽部ほか：バイオセンサ・ケミカルセンサ事典, (株)テクノシステム(2007)
- 2) 中田, 島ノ江, 三浦, 山添：Chemical Sensors (Supplement A), 16(2000), 58
- 3) 中田, 島ノ江, 三浦, 山添：Chemical Sensors (Supplement A), 17(2001), 55
- 4) 松尾, 江刺：DENKI KAGAKU, 53(1985)12, 53
- 5) 中村, 石田, 臼井：集積回路技術の実際, 産業図書(1987)
- 6) 柳井, 永田：改訂 集積回路工学(1), (株)コロナ社(1979)
- 7) 庄野：半導体技術 上, (財)東京大学出版会(1976), 121