

9 FET 一体型高感度 NO₂ ガスセンサの開発 (第2報)

縄稚典生, 本多正英, 伊藤幸一, 塚村慶子, 山本 晃

Development of sensitive NO₂ gas sensor using field effect transistor (2nd Report)

NAWACHI Norio, HONDA Masahide, ITO Koichi, TSUKAMURA Keiko and YAMAMOTO Akira

A small sized and sensitive gas sensor using a field effect transistor (FET) has been developed. This work reports the fabrication of improved n-channel metal-oxide-semiconductor (n-MOS) and micro heaters used the thin film of Pt. The saturation current was approximately proportional to the square of gate voltage. Micro heaters raised to 150±3°C by applied constant 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

地球温暖化の主因といわれる二酸化炭素 (CO₂) など温室効果ガスの排出削減が叫ばれる中、環境に対する意識が高まりを見せている。自動車エンジン、火力発電所等から排出される窒素酸化物 (NO_x: NO, NO₂) は、高濃度では人体の呼吸器に悪影響を与えるため、環境基準を設けて測定局による監視 (モニタリング) が行われている。しかしながら、設置場所の限られている測定局だけでは、大気汚染の状況を必ずしも正確に把握できていないといった問題がある。一方、NO₂ の濃度計測装置は、一般的に大型、高価であるため、任意の場所での計測が困難である。そこで、簡易的に計測できるガスセンサの開発が近年活発に行われている^{1)・2)}。

本研究では、種々のガスセンサの中でもガス選択性が高い固体電解質をガス検知材料に用い、電界効果トランジスタ (FET) と組み合わせた高感度なセンサ^{3)・4)} の開発に取り組んでいる。固体電解質によりガスを検知するためには、固体電解質を約 120°C 以上に保持する必要がある。そこで、小型・集積化を特徴とする 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、昨年度試作した FET の改良、マイクロヒータの試作・評価を行った。

2 実験方法

2.1 簡易 FET の改良

昨年度試作した FET は、通常フォトマスク 4 枚で作製される n チャンネル MOS (Metal Oxide

Semiconductor) プロセスを簡略化するためにフォトマスク 2 枚で作製した。その結果、ある程度出力特性は得られたものの、リーク電流等によりガスセンサに適用するには不十分な特性であったことから、今年度はプロセスの改良を行った (図 1)。

図 1 ⑥~⑧が追加した工程である。改良前は、初期に形成したシリコン酸化膜 (SiO₂) をゲート酸化膜として利用していたが、不純物拡散処理 (④) によりリン (P) が含まれる SiO₂ は全て除去し (⑥)、ゲート酸化膜を再形成することとした (⑦)。ゲート酸化膜の厚み

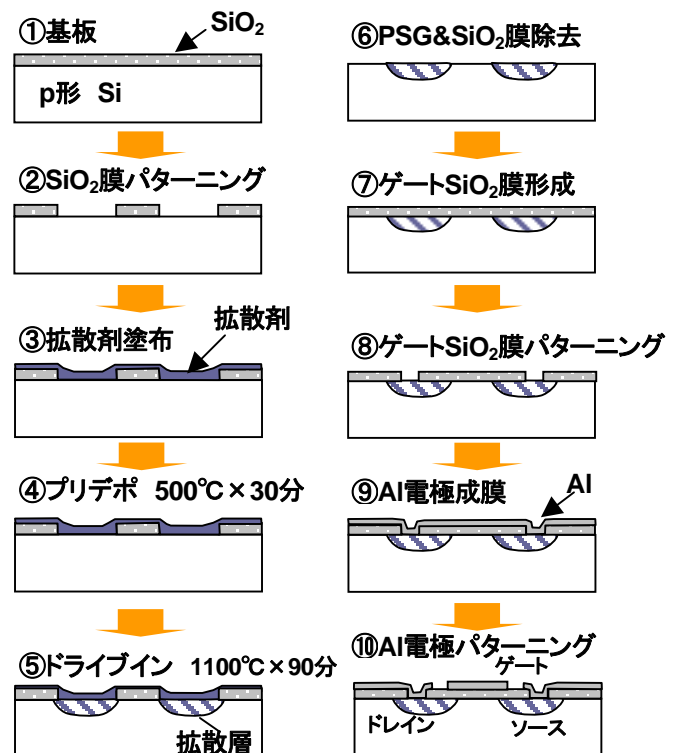


図 1 改良したプロセスの概略

表 1 酸化条件

酸化温度	1100℃
導入ガス	酸素 1l/min
酸化時間	5~60分

表 2 nMOS 設計値

No.	仕様	
	チャンネル長 L (μm)	チャンネル幅 W (μm)
①	100	500
②	50	1000
③	300	1500
④	500	2500

は FET の特性に影響を与えることから、1000Å以下の薄さで純度の高い酸化膜を得るために条件出しを行った。

表 1 に酸化形成条件を示す。

Si 基板 (20×20mm) 上に形成した酸化膜の膜厚は、9 点測定して平均値を求めた。膜厚測定には、エリプソメータ (楕溝戻光学工業所 DVA-36L3) を用いた。

作製する構造は、前回と同様に nMOS とし、最終設計のためのデータが得られるように、チャンネル長 L、チャンネル幅 W の異なる 4 種類のパターンを設計した。nMOS 設計値を表 2 に示す。

2.2 マイクロヒータの試作

設計したマイクロヒータを図 2 に示す。形状は一般的な平面コイル形で、10×10mm 内に収まるサイズとした。ヒータ材料には、測温抵抗体としても知られ、経時変化の少ない白金 (Pt) を採用した。

マイクロヒータ試作プロセスの概略を図 3 に示す。基板には、ヒータ材料との絶縁を図るために、表面に

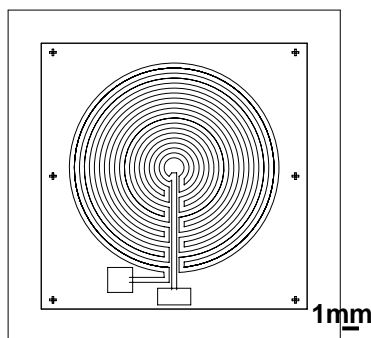


図 2 設計したマイクロヒータ

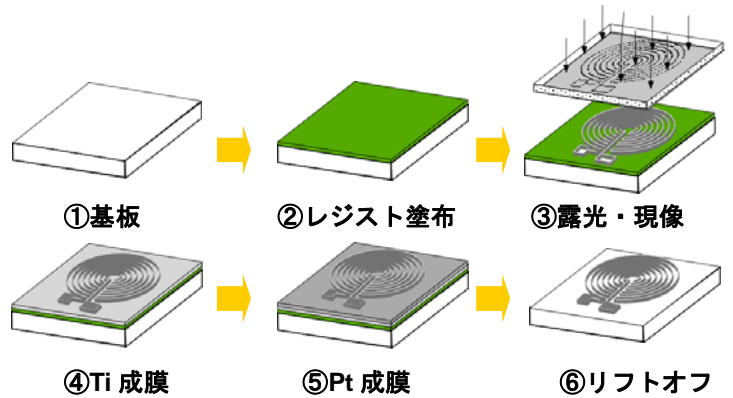


図 3 マイクロヒータ試作プロセスの概略

表 3 成膜条件

成膜材料	Ti	Pt
RF 出力 (W)	100	
圧力 (Pa)	0.6	
Ar 流量 (sccm)	15	
処理時間 (min)	1, 3	5, 10

SiO₂ 膜を形成した Si を用いた (①)。次に、レジスト (感光剤) を塗布し (②)、紫外線によりマイクロヒータパターンを転写する (③)。Pt と SiO₂ 膜は密着性が悪いので中間層として、チタン (Ti) を形成し、その後 Pt をスパッタリングにより連続成膜する (④, ⑤)。Ti/Pt 成膜条件を表 3 に示す。最後に、試料をアセトンに浸漬し、SiO₂ 膜上に堆積した Ti/Pt 膜のみが残ることで、ヒータ形状が完成する (⑥)。

作製したヒータの抵抗-温度特性を評価し、測定結果から抵抗温度係数を求めた。また、赤外線熱画像装置 (日本アビオニクス(株)製 TVS-8500) を用いて、面内の温度分布を評価した。

3 実験結果および検討

3.1 ゲート酸化膜形成プロセス

ドライ酸化における酸化膜の成長速度を図 4 に示す。ドライ酸素 (O₂) 中での酸化時間と酸化膜厚の関係は、1100℃以上において以下の式で表される⁵⁾。

$$T_{ox}^2 = 21.2t \times \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 T_{ox} は酸化膜厚 (μm)、 t は酸化時間 (min)、 T は酸化温度 (K)、 E_a は活性化エネルギー

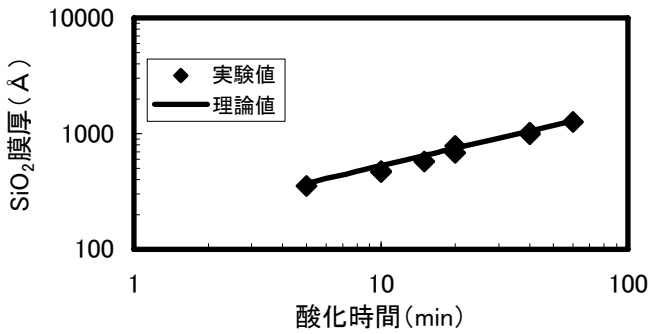


図4 ドライ酸化における酸化膜の成長速度

(この場合 1.33eV), k はボルツマン定数 8.62×10^{-5} eV/K である。図4を見ると式(1)より求めた理論値と実験値がよく一致しているのがわかる。ゲート酸化膜に適切な膜厚 (1000Å以下) での再現性も高かったことから、本結果をもとに、試作 FET のゲート酸化膜厚形成条件 (酸化時間 10 分 30 秒, 膜厚 500Å) を決定した。

3.2 改良した簡易FETの試作および評価

試作した FET の一例を図5に示す。図5に示したように (図中の番号は、表2の番号に対応), 仕様の異なる FET (1チップ約 8×8 mm) が 20×20 mm の基板上に4個作製できていることがわかる。

次に、ドレイン電圧 V_D , 電流 I_D 特性の一例 ($L=500 \mu\text{m}$, $W=2500 \mu\text{m}$) を図6に示す。パラメータとして、ゲート電圧 V_G を $0 \sim 5$ V, $1\text{V}/\text{step}$ で変化させた。

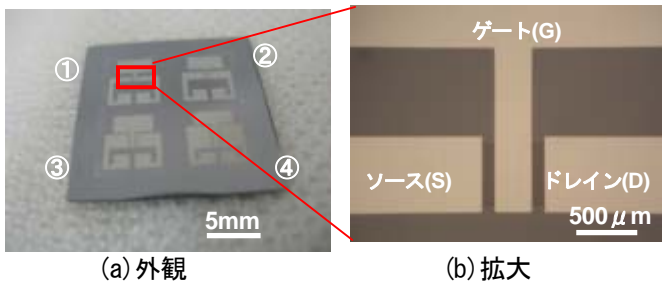


図5 改良した簡易FET

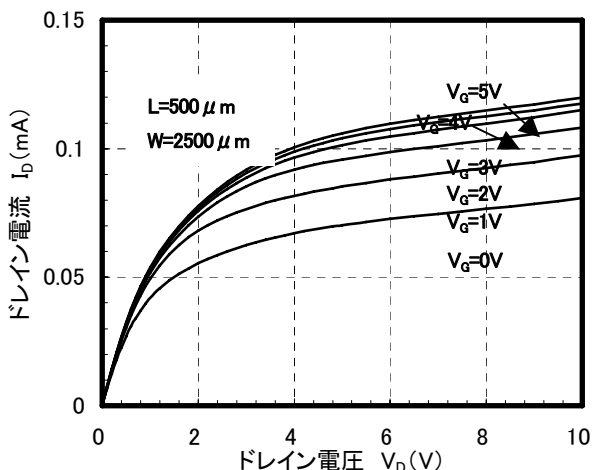


図6 ドレイン電圧-電流特性 (設計変更前)

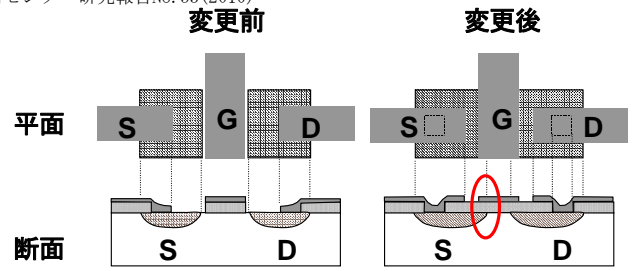


図7 設計の変更

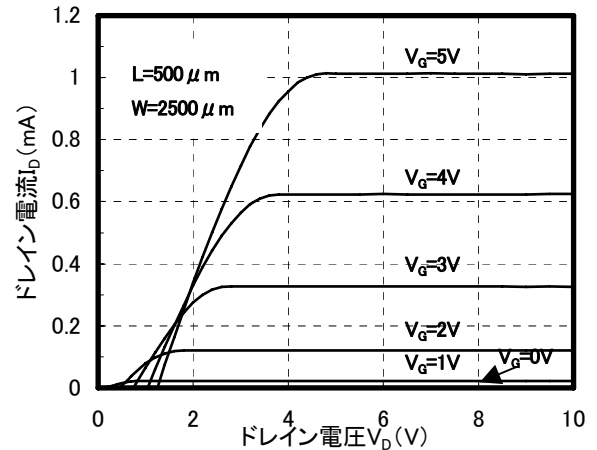


図8 ドレイン電圧-電流特性 (設計変更後)

図6を見ると、立ち上がりも良好で、前回同様、線形領域および飽和領域を有する nMOS 特性を得ることができた。しかしながら、本来 V_G によって決まる飽和電流 $I_{D\text{sat}}$ が、 V_G を増加させてもほとんど変化しておらず、特性不良が認められた。この原因として、ゲート酸化膜と拡散層にオフセットが生じたことが考えられたため、図7のように設計を変更した。

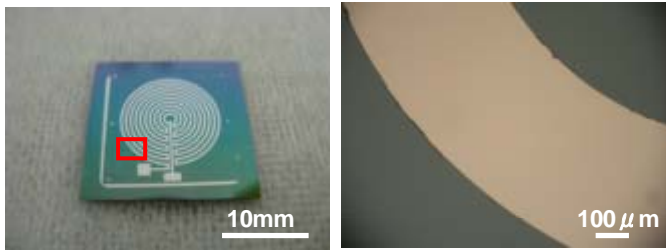
設計変更後の $V_D - I_D$ 特性 ($L=500 \mu\text{m}$, $W=2500 \mu\text{m}$) を図8に示す。コンタクト不良により I_D の立ち上がりは鈍いものの、 I_D が V_G のほぼ2乗に比例して増加する傾向を得ることができた。さらに、 $I_{D\text{sat}}$ も $V_G=5$ V の時、 $I_D=1\text{mA}$ と向上し、プロセス見直しにより FET 特性を改善することができた。

3.3 マイクロヒータの試作および評価

マイクロヒータの試作例を図9に示す。図9よりパターン縁の部分に若干欠けが認められるものの、断線のないヒータパターンを形成することができた。

次に、ヒータを室温から 150°C まで変化させた時の抵抗-温度特性を図10に示す。試料①~③の Pt 膜厚は全て 550nm である。

いずれの試料も温度に対して抵抗値が線形に変化しているのがわかる。室温での抵抗値、抵抗温度係数を求めた結果を表4に示す。表4から抵抗温度係数は純 Pt の文献値 $3900\text{ppm}/^\circ\text{C}$ より低くなっているものの、作製



(a) 外観 (b) 拡大 (枠内)
図9 試作したマイクロヒータ

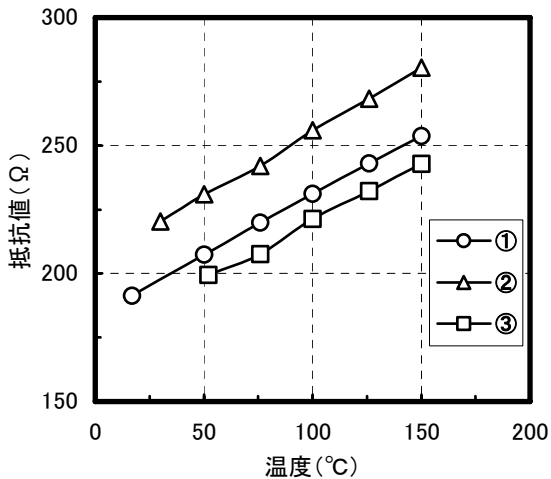


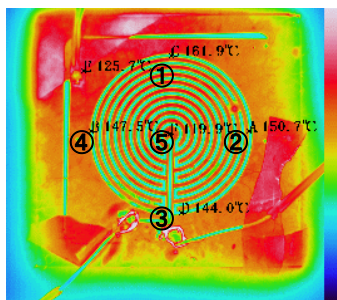
図10 抵抗-温度特性

した試料の特性は、比較的ばらつきの少ないものを得ることができた。

次に、ヒータに通電した時の熱画像分析を**図11**に示す。**図11**はヒータに電流 88mA 印加したときの温度分布を表している。計測時の Pt の放射率は 0.1 とした。ヒータは最大 150°C 近くまで上昇し、この時、ヒータパターン中央部 (測定位置⑤) と周辺部 (測定位置①～

表4 抵抗値と抵抗温度係数

試料 No.	①	②	③
抵抗値 (Ω)	195	217	186
抵抗温度係数 (ppm/°C)	2450	2275	2214



測定結果	
測定位置	温度 (°C)
①	150
②	150
③	144
④	147
⑤	147

図11 マイクロヒータの温度分布

④) の差は±3°C以内であり、固体電解質を機能させるのに十分なヒータ性能を得ることができた。

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目指し、昨年度試作した FET の改良, マイクロヒータの試作・評価を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) ゲート酸化膜形成のための条件出しを行い、実験値と理論値がよく一致する結果を得ることができた。
- (2) プロセスおよびマスクの設計を見直し、FET を再試作した結果、 I_D が V_G の 2 乗に比例して増加する特性が得られた。さらに、出力電流も向上し ($V_G=5V$ の時, $I_D=1mA$)、FET 特性を改善することができた。
- (3) 線幅 $300\mu m$ 、膜厚 $550nm$ のマイクロヒータを作製し、通電による温度特性を評価したところ、約 $150^\circ C$ まで温度上昇し、中央部と周辺部での温度差 $\pm 3^\circ C$ であったことから、固体電解質を機能させるのに十分なヒータ性能を得ることができた。

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 総合理工学研究院 エネルギー物質科学部門 島ノ江憲剛教授、ならびにご協力を頂いたミヨシ電子(株) 西家弘氏に感謝致します。

文 献

- 1) 高, Shabbir A, Liqin, 長谷川, 勝部: 電気学会論文誌 E, 125(2005)2, 57
- 2) 横山, 原: 電気学会論文誌 E, 130(2010)3, 75
- 3) 中田, 島ノ江, 三浦, 山添: Chemical Sensors (Supplement A), 16(2000), 58
- 4) 中田, 島ノ江, 三浦, 山添: Chemical Sensors (Supplement A), 17(2001), 55
- 5) 柳井, 永田: 改訂 集積回路工学(1), (株)コロナ社 (1979)