

Mist-CVD 法を用いた In-Sn-Zn-O 薄膜トランジスタを用いたバイオセンサへの応用

Application to biosensors using In-Sn-Zn-O thin-film transistors by the Mist-CVD method

福田翔一*, 堀口史生、江波戸慶吾、清水 耕作

Shoichi Fukuda ^(1*), Fumio Horiguchi, Keigo Ebato, Kosaku Shimizu ⁽¹⁾⁽¹⁾ 日大 (院) 生産工学研究科 275-8575 千葉県習志野市泉町 1-2-1

Nihon Univ., 1-2-1 Izumicho Narashino Chiba, 275-8575, Japan

E-mail: cish23014@g.nihon-u.ac.jp

1 はじめに

近年、高齢化が進む中、次世代の医療システムとして、在宅医療を基礎とした予防医学、術後ケアおよび生命現象の理解のために、極微量で動作し、非侵襲かつ簡便な手法にて、患者、被験者の肉体的負担、高額な検査費用負担を軽減できるような、高感度なバイオセンサが熱望されている。

主流の生体分子を利用した計測は、化学発光イムノアッセイ、蛍光法などにより実施されている。しかしながら、これらの検査方法は、高価で大型の専用装置と専門の技師が必要となり、いわゆる大学病院などの特定の場所でしか検査を実施することができず、小型化、簡便化を追求するには不向きな手法となる。また生体分子はある程度の濃度が必要となり、採血による血液中から採取することが一般的であり、在宅医療など我々の身近で簡単に導入できる検査方法ではない。

したがって、血液以外の体液中に極微量含有する物質を高感度に検出する技術が求められており、電気特性に注目して「バイオセンサトランジスタ」の研究開発が盛んに行われている。

我々は、チャネル材料として Mist-CVD 法によって作製した ITZO 薄膜トランジスタを用い、その上にペンタセンを成膜することでバイオセンサを作製することを考えている。今回は、Mist-CVD 法による ITZO-TFT の性能向上とペンタセンの成膜条件について報告を行う。

2 実験～チャネル層成膜条件

Mist-CVD 法によるチャネル材の成膜

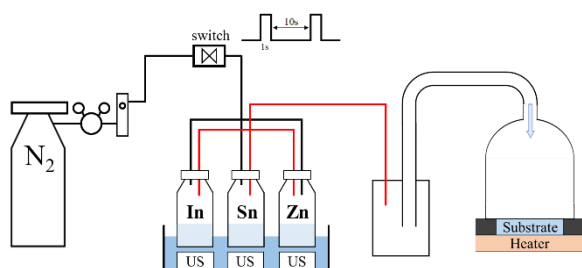


図1 Mist-CVD 装置の概要

Mist-CVD 法の装置概要を図1に示す。Mist-CVD 法とは、溶質に酢酸塩(インジウム、スズ、亜鉛)、溶媒にエタノールを用いた3種類の溶液を作製し、それらを超音波振動子によってミストを発生させる。このミストをキャリアガス(N₂)で混合室に送り出し、加熱している基板上に酢酸塩(インジウム、スズ、亜鉛)を堆積させて、成膜を行う方法である。

2-1. 先行研究の結果

昨年度の先行研究では、Mist-CVD 法による成膜時の基板温度依存によるバンドギャップと電気伝導率について報告されている。成膜時の基板温度が上昇するにつれバンドギャップが広がっている。XRD 測定にて膜質変化を確認すると、300℃以上では a-ITZO ではなく ITO 結晶が生成されることが確認できた。また XPS 測定を行ったところ、300℃以上で亜鉛成分の著しい低下も確認でき、基板温度の膜質への影響を確認することができている。

光電子物性評価装置を用いた分析においても、250℃で成膜したものは a-ITZO に近いバンドギャップを有し n 型の薄膜を得ることができたが、400℃で成膜したものは a-ITZO よりも広いバンドギャップであり、ITO が形成されることが確認できた。

そこで、250℃で成膜したものでトランジスタを作製したところトランジスタとしての動作を確認することができたと報告されている。しかしながら、移動度も低く、on/off 比も4乗以下と極めて低い値になっており、膜質に問題があることを考察することができる。

2-2. 素子プロセス

素子構造を図2に示す。N 型の Si 基板の上に Mist-CVD 法によりチャネル層である ITZO を成膜し、ソース・ドレイン(S-D)電極を蒸着、保護膜(SiO₂)を成膜した後、350℃で1時間アニールを行い、原子状酸素処理を施し、トランジスタ特性の測定を行った。

ペンタセンに関しては、Hot-Wire 法を用いた成膜条件の導出を行い、 π スタックや導電性について確認を行った。

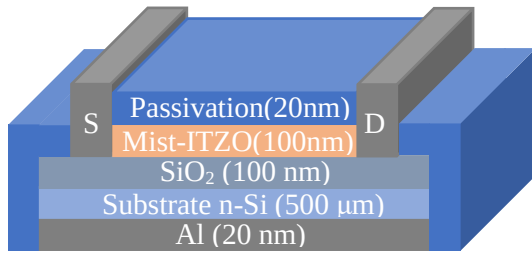


図 2 Mist-CVD 法によって作製した ITZO-TFT

2-3 XRD 測定による膜質解析

XRD(X-ray Diffraction)は結晶性試料に X 線を照射した際、原子の周りにある電子によって X 線が散乱・干渉した結果得られる回折パターンを解析する測定手法である。

先行研究では基板温度が 200℃から 50℃ステップで実験を行い、250℃の温度が最適と報告されていたが、本研究では、より最適化するために基板温度を 250～300℃の間の条件として、成膜後の結晶性について XRD にて測定を行った。

2-4. 原子状酸素処理による膜中不純物除去

本研究は、酢酸塩を利用するため、酢酸イオンが ITZO 膜中に不純物として残存することが考えられる。これは先行研究のトランジスタ特性が低いことから推測することができる。そこで、原子状酸素処理によって ITZO 膜中から酢酸イオンが除去できるのかという検討を行った。

原子状酸素処理とは、タングステンワイヤを用いた Hot-Wire 法と呼ばれ、600℃～800℃に加熱されたタングステンワイヤに酸素ガスを導入することで酸素は熱分解され、原子状酸素(酸素ラジカル)が生成される。酸素ラジカルによって膜中の不純物を除去できる方法である。

2-5. XPS 測定による膜質解析

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)は試料表面の数 nm に対して存在する元素の定性・定量分析を行うことができ、材料の特性を決める化学結合状態の分析ができる分析方法であるが、原子状酸素処理により酢酸イオンを除去できているかの測定を実施し、確認を行った。

3 結果及び考察

3-1. XRD による結晶化の分析

XRD において、250～300℃の範囲内における、基板温度依存による膜の結晶性の確認を行った。結果を図 3 に示す。

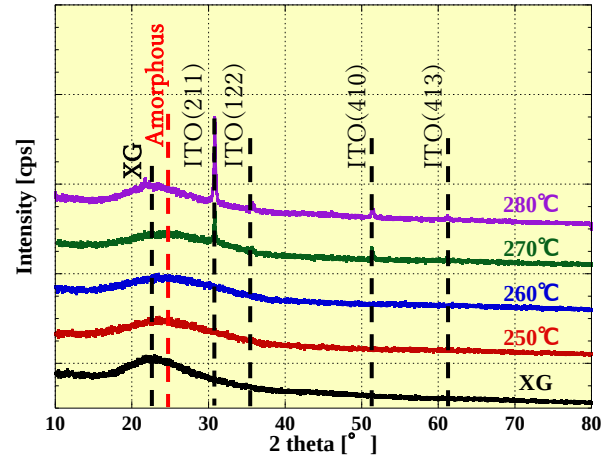


図 3 基板温度依存による XRD の変化

図 3 より、250,260℃ではガラス基板である XG のゲルパターンとは異なるアモルファスピークが確認でき、270℃以上から ITO のピークが確認できる。

よって、a-ITZO の成膜には 260℃以下での基板温度の成膜が必要であることが分かる。

3-2. XPS による酢酸の分析

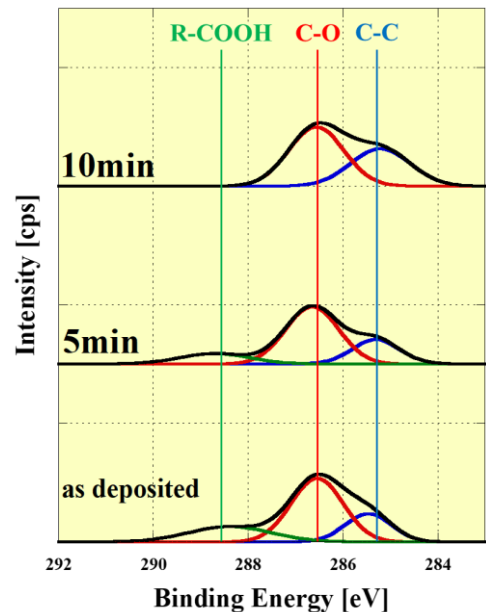


図 4 C 1s の XPS 分析

酢酸塩を利用するため、酢酸イオンが不純物となることが考えられる。そこで、酸素化を行う時間によって酢酸イオンが除去できるのか XPS にて測定を行った。結果を図 4 に示す。

XPS の測定範囲は C_{1s} 軌道について行った。また、酸素化の条件を表 1 に示す。

図 4 より、酸素化を 5 分行っただけでは酢酸イオンの存在が確認でき、酸素化が不十分である。

10 分行くと酢酸イオンの存在が確認できなくなっている。

よって、酸素化は 10 分以上行うことが必要であることが分かる。

表1 原子状酸素処理の条件

Parameters	
Gas flow rate [sccm]	6.0
Pressure [Pa]	5.0
Substrate distance [mm]	20.0
Hot-Wire Temperature [°C]	600

3-3. トランジスタ作製～原子状酸素処理温度依存性

Mist-CVD 法による成膜時の基板温度は 260℃として、原子状酸素処理温度依存性を確認した。また処理時間 10 分で酢酸イオンの除去を確認しているので、処理時間 10 分としてトランジスタを作製した。

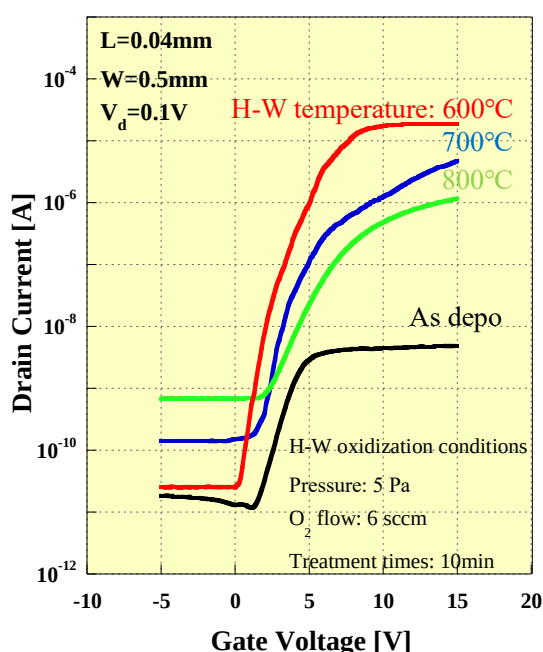


図5 H-W 温度依存によるトランジスタ特性

表2 トランジスタ特性

Conditions	μ [cm^2/Vs]	SS [mV/dec.]	V_{th} [V]
As fab	0.02	750	1.4
600°C	1.6	667	0
700°C	0.6	897	1.7
800°C	0.2	1994	3.0

※Mobility: $\mu[\text{cm}^2/\text{Vs}]$

Subthreshold Swing value: SS [mV/dec.]

Threshold: $V_{th}[\text{V}]$

ITZO トランジスタを作製した結果を図 5 に示す。また、各トランジスタ特性について表 2 に示す。

原子状酸素処理をしていない As depo の移動度はとても低く、on 電流値も低い。これは膜中に酢酸化合物が多く含まれているため電流が流れにくくなっているためだと考えられる。これに対して Hot-Wire 温度 600℃にて原子状酸素処理を実施した基板では、移動度向上、 V_{th} の 0V 付近からの立ち上がり、S 値の改善が確認できる。また on/off 比も、As depo は 2 乗程度しかないのに対して、600℃が 6 乗と導電性の改善も確認でき、トランジスタ特性の大幅な改善を実現することができた。同様に処理温度 700℃・800℃でも As depo に対する改善は確認できるが、600℃処理に対して OFF 電流値上昇、S 値劣化を確認できる。これは膜中の亜鉛が抜けたためと考察している。

4 ペンタセンの成膜

バイオセンサトランジスタとして機能させるためには、ペンタセン膜の電気的特性が必要だと考えており、ペンタセンが配向するための成膜条件を検討した。

4-1. XRD によるペンタセンの配向分析

バイオセンサを作製する上で重要なのはまず、蒸着したペンタセンが結晶化(配向)しているかである。表 2 に成膜条件を示す。この条件の下、ガラス基板に HMDS を塗布した後、ペンタセンを蒸着し、XRD においてペンタセンが配向していることを確認したところ、ピークが確認することができた。結果を図 5 に示す。この条件であれば、基板上でペンタセンが配向していることが確認できる。

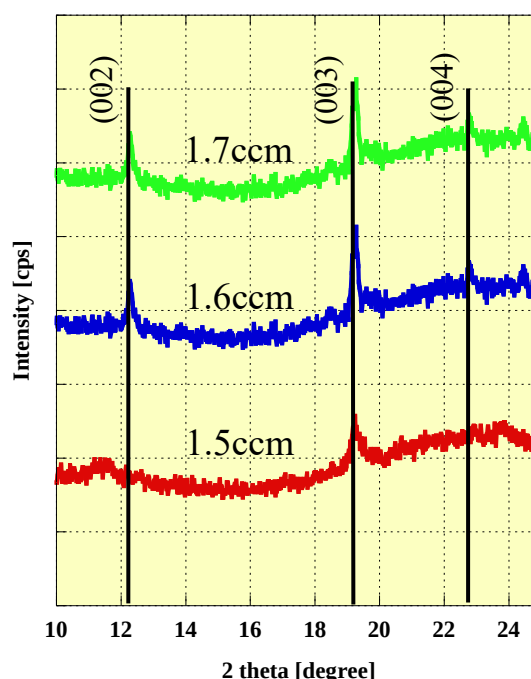


図6 ガス流量依存によるペンタセンの配向変化

表 3 ペンタセンの成膜条件

Parameters	
Gas flow rate [ccm]	1.5~1.7
Vacuum degree [torr]	1.0×10^{-3}
Substrate distance [cm]	30.0
Hot-Wire Temperature [°C]	200

4-2. ペンタセンの導通性の確認

前述の通り、ペンタセンの配向が確認できたので今度はペンタセンの上に電極を付け、電流が流れているのか pA Meter/DC Voltage Source において測定を行った。(今回の実験において、仕事関数の観点から電極には金を使用)結果を図 7 に示す。すると、電流が流れていることが確認できた。

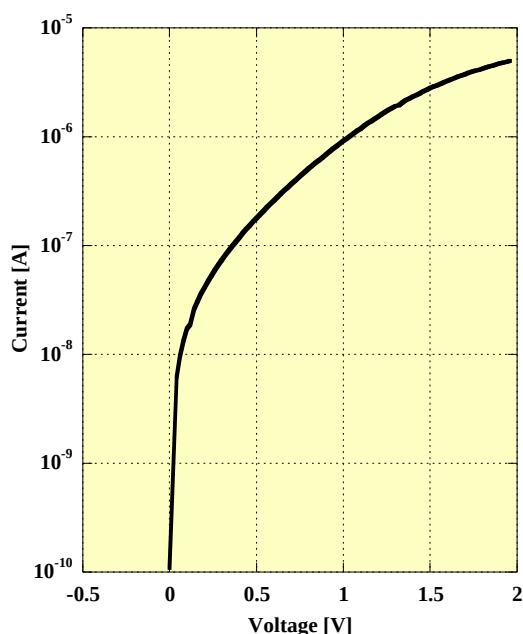


図 7 ペンタセンの導電性

5 まとめ

Mist-CVD 法による ITZO 薄膜トランジスタのチャネル層形成において、結晶化する基板温度を見出し、Mist-CVD 時の基板温度条件を決定することができた。チャネル層膜中に残存する酢酸イオンを XPS により分析することができ、原子状酸素処理にて膜中から除去できることを見出し、ITZO トランジスタを作製することに成功した。

原子状酸素処理時の温度制御によって、移動度向上、 V_{th} の 0V 付近からの立ち上がり、S 値の改善および on/off 比の改善をすることができ、トランジスタの大幅な特性向上を実現することができた。

参考文献

- [1] Shota Sato, “Fabrication of Molybdenum Disulfide (MoS₂) Layered Thin Films by Atmospheric Pressure Solution Based Mist CVD”, Journal of the Society of Materials Science, Vol.69, No.2, PP. 155-161, (2019)
- [2] Kentaro Kaneko, “Fabrication by Mist CVD Method and Evaluation of Corundum Structured Oxide Semiconductor Thin Films”, Journal of the Society of Materials Science, Vol.59, No.9, PP. 686-689, (2010)
- [3] Hiroyuki Nishinaka, “Epitaxial ZnO Thin Films on *a*-Plane Sapphire Substrates Grown by Ultrasonic Spray-Assisted Mist Chemical Vapor Deposition”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.48, PP. 121103, (2009)
- [4] Taiki Komoda, “Field-dependent Mobility of Pentacene Thin Film FETs”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.41, PP. 2767, (2002)
- [5] Masaaki Iizuka, “Vertical and Lateral-Type Organic FET Using Pentacene Evaporated Films”, IEEE Transactions on Electronics, Information and Systems, Vol.123, No.5, PP. 853-857, (2003)
- [6] K.Diallo, “Trimethylamine biosensor based on pentacene enzymatic organic field effect transistor”, Applied Physics Letters, Vol.94, No.26, PP. 263302, (2009)
- [7] Na.Liu, “A label-free, organic transistor-based biosensor by introducing electric bias during DNA immobilization”, Organic Electronics, Vol.13, No.12, PP. 2781-2785, (2012)