



Title	酸化錫超微粒子膜の物性ならびにガスセンサへの応用に関する研究
Author(s)	小川, 久仁
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1567">https://hdl.handle.net/11094/1567</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	小川久仁
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 5574 号
学位授与の日付	昭和 57 年 3 月 20 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	酸化錫超微粒子膜の物性ならびにガスセンサへの応用に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 浜川 圭弘 (副査) 教授 藤澤 和男 教授 難波 進 教授 末田 正 教授 桜井 良文

### 論文内容の要旨

本論文は酸化錫超微粒子膜の物性ならびにガスセンサへの応用に関する一連の実験的研究とその成果をまとめたものである。

まず初めに、新しく開発した活性化反応ガス中蒸発法による金属酸化物超微粒子膜の作製について述べ、本方法により作製した酸化錫超微粒子膜の構造因子（粒径、組成、膜構造）、光吸収特性、熱反応特性などを X 線、電子顕微鏡、熱天秤などを用いて測定・解析し、超微粒子膜の物性を明確にした。また、これらの物性と作製条件との相関を調べ、膜作製条件を制御することにより望ましいデバイス特性を与えるように超微粒子膜の構造因子を最適化する技術を確立した。さらに、上記実験結果に基づき超微粒子膜の形成機構について考察を加えた。

次に各種の条件で作製した超微粒子膜について、その電気伝導特性と膜構造因子、動作温度、測定雰囲気との関係について測定、解析し、平均粒径が増加するにつれて、膜構造が海綿状から多孔性柱状を経て柱状になるにつれて電気伝導度は増加することを明らかにした。また「酸化錫超微粒子膜の電気伝導を支配するのは、膜中で超微粒子が細長く連結したチャンネル領域であり、この領域の表面上に負電荷吸着した酸素イオンの数により伝導に寄与する実効的なチャンネル断面積が決まる。超微粒子膜の電気伝導はこのチャンネル断面積に比例する。」と推察した伝導機構のモデルを新しく提案した。

続いて超微粒子膜の湿度、還元性ガスに対する感度特性と膜作製条件、動作温度との関係について測定・解析し、これらを最適化することによりガス感度の制御や複数種類のガスの選択検知が可能なことを見出した。また超微粒子膜の高感度特性は、ガス吸着によるキャリア濃度の増加とともに、キャリア移動度も増加するためであることをホール効果の測定より明らかにした。これらの測定結果に

基づき、「超微粒子膜表面に吸着したガス分子と既に表面に吸着していた酸素イオンとが反応することにより酸素イオンが水になり膜表面から脱離する。O<sup>-</sup>イオンは、膜中に電子を与えると同時にキャリアの散乱中心としての作用も消滅する。このため実効的なチャンネル断面積が増加してキャリアの移動度も吸着ガス濃度に応じて増大する。」と推察した酸化錫超微粒子膜のセンサ動作機構のモデルを新しく提案した。本モデルおよび実験結果より、超微粒子の平均粒径がデバイ長の2倍程度であり、膜構造が多孔性柱状である超微粒子膜のガス感度が最も高くなることを結論づけた。

最後に酸化錫超微粒子ガス感応膜と温度検知素子、加熱素子とを一体化した集積化超微粒子ガスセンサを開発・試作し、その特性を評価した。本センサでは低消費電力化と速い応答特性とを実現した。また本センサの特長を生かしたガスの種類とガス濃度とを同時に測定できる新しいガス検知方法も提案した。

### 論文の審査結果の要旨

最近の情報処理技術の目覚しい進歩の中で、その入力機能素子であるセンサの性能向上が果す役割は大きく、この分野の研究開発に力が注がれている。中でもガスセンサ、においセンサ、味センサはイオンを対象としていることから、電子過程を原理とする光センサなどと比べて遅れていて、新技術の開発が望まれている。本研究はプラズマ反応を用いた新しい超微粒子酸化錫膜の製法とその物性の研究、ならびにこれを用いたガスセンサの実用化にいたる一連の研究をまとめたものである。

酸化第二錫 ( $\text{SnO}_2$ ) はn形の導電性を持つ金属酸化物半導体で、光透過性のある導電材料として知られているが、構造剛直性に富む四配位結合をしていることから、ダングリングボンドが多く、ガス吸着によってその電気伝導度が大きく変化する。本論文では、まず低圧酸素による高周波プラズマの中で錫を蒸着すると、その蒸着条件とプラズマのモードによって、柱状、多孔質の超微粒子薄膜が再現性よく成長することを見出し、この膜の成長機構、膜質、機械的性質ならびに電気伝導度など一連の物性を明らかにした。とくにその電気伝導度が雰囲気ガスとその種類、温度によって極めて敏感に変わることを確認し、ガス圧、温度、粒径、構造因子をパラメーターとしたデータの解析から、半導体の表面逆転層による一種のチャンネル伝導であるとするモデルを提案し、幾つかの方法を用いて、その論旨を確認するとともに、表面伝導機構を明らかにした。ついで、こうした基礎物性に対する知見を積極的に利用して、従来より一段と応答速度が速く、多種類のガスが検知できるセンサを開発し、実用化した。以上のように、本論文はその内容も独創性に富み、また研究の成果は半導体の表面物性とセンサ技術に貢献するところ大きく、学位論文として価値あるものと認める。