

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	https://hdl.handle.net/11094/1567
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

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

1981年12月

小 川 久 仁

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

目 次

内	容 梗	概	
第	1 章	序 論	1
	1 • · · 1	超微粒子化技術の沿革	1
	1 • 2	本研究の目的	4
	1 • 3	本論文の構成	5
		参考文献	
第	2 章	超微粒子膜の作製とその物性	9
	2 • 1	緒 言	9
	2 • 2	作製装置および方法	10
	2 • 3	物性の解析	16
	2 • 4	膜作製条件と物性との関係	33
	2 • 5	超微粒子膜の形成機構	47
	2 • 6	結 言	52
		参考文献	
第	3 章	超微粒子膜の電気伝導特性	55
	3 • 1	緒 言	55
	3 • 2	抵抗値の測定	55
	3 • 3	抵抗値と膜作製条件および動作温度との関係	68

	3 • 4	超微粒	子膜の電気伝導機構	75
	3 • 5	結	喜	89
		参考文	献	
			· *	
第	4 章	超微粒子	膜のガス感度特性	93
	4 • 1	緒	言	93
	4 • 2	ガス感	度と膜作製条件との関係	94
	4 • 3	ガス感	度と動作温度およびガス濃度との関係	100
	4 • 4	超微粒	子膜のガス検知機構	106
	4 • 5	結	in	117
		参考文	献	
第	5 章	超微粒子	摸のガスセンサへの応用	121
	5 • 1	緒	音	121
	5 • 2	集積化	超微粒子膜ガスセンサの位置付け	122
	5 • 3	構造と	作製方法	125
	5 • 4	センサ	特性	130
	5 • 5	結	喜	147
		参考文	献	
第	6 章	結	論 ·····	149
		謝	辞	152

内 容 梗 概

本論文は、酸化錫超微粒子膜の作製とその物性の解析から超微粒子膜のガスセンサへの応用までの一連の研究成果をまとめたもので、本文6章および 謝辞からなっている。

第1章 序 論

本章では超微粒子材料の特徴と超微粒子化技術の概略について述べ、本研究をはじめた動機を明らかにする。また超微粒子に関する研究分野の沿革と現状に触れ、本論文がこの分野において占める位置を明確にする。さらに酸化錫超微粒子膜をセンサに応用する研究の有用性についても述べている。

第2章 超微粒子膜の作製とその物性

本章では新しく開発した酸素プラズマによる活性化反応を用いたガス中蒸発法による金属酸化物超微粒子膜の作製方法について述べる。また本方法により作製した酸化錫超微粒子の粒径,組成,歪および超微粒子膜の膜構造,光吸収特性,熱反応特性などをX線回折装置,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する。さらに,これらの諸物性と作製条件との関係について詳述する。最後に,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る。

第3章 超微粒子膜の電気伝導特性

本章では異なる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粒径、膜構造,動作温度、測定雰囲気(周囲温度や湿度)との関係、およびホール効果による移動度の測定結果などについて述べる。本研究において作製した超微粒子膜は数10Å程度の非常に小さな粒子が堆積してできた多孔質の膜であるため、

その電気伝導特性は周知の単結晶や多結晶あるいは薄膜とは大きく異なる。 これらの測定結果をもとにして、超微粒子膜の電気伝導機構について考察を 加え、超微粒子の粒径および超微粒子膜の膜構造が電気伝導特性に大きな影響を及ぼしていることを結論する。

第4章 超微粒子膜のガス感度特性

本章では異なる条件で作製した酸化錫超微粒子膜の還元性ガスおよび湿度に対する感度を測定し、超微粒子膜の膜構造および膜を構成する超微粒子の粒径とガス感度との相関について述べる。超微粒子膜は、その比表面積が大きく、特異な電気伝導機構を持つためにガスセンサとして優れた特性を示す。またガス感度の動作温度依存性やガス濃度依存性についても述べる。さらにガス雰囲気中でのホール効果の測定、質量分析による反応生成ガスの測定などの結果をもとに、超微粒子膜の電気伝導度がガス吸着によって変化する機構について考察を加え、ガス検知モデルを提案する。

第5章 超微粒子膜のガスセンサへの応用

本章では温度検知素子、センサ加熱用ヒータを内蔵した 1.5×3.0 miのシリコンチップ表面にガス検知素子として酸化錫超微粒子膜を形成し、センサと周辺素子とを一体化した新しい構造の集積化超微粒子膜ガス・湿度センサについて述べる。とくに本センサの作製方法、ガス応答性、再現性および寿命について詳述する。超微粒子膜に特有の作製条件や動作温度による検知ガスの選択性、数脛の極低濃度まで測定可能な高感度といった特長は工業的に大きな価値を有するだけでなく各種の測定、制御用機器やシステムのインテリジエンス化にともなうセンサの小形化、高性能化、多機能化の要求も実現可能にするものである。また、本センサのこれらの特長を生かした新しい高精度ガス検知方法についても提案を行う。

第6章 結 論

第5章までの研究成果を総括し、本研究の結論を述べる。

第 1 章 序 論

第 1 章 序 論

1・1 超微粒子技術の沿革

粉体の工業材料としての応用は焼結部品などとして古くから知られている。これまで、粉末冶金などで工業的に大量に使用されている粉末の粒径は数10 μ m の大きさである。これに比べて、本研究で取扱う超微粒子(ultrafine particle)は、この粉体をさらに数 100 分の 1 にまで微細化したものである。超微粒子の本格的な研究が始まったのは、1960 年代に入り結晶構造の観察に電子顕微鏡が使用されるようになってからである。 $^{1-3}$ 粒径が数 μ m 以上の従来の粉体の場合には、光学顕微鏡でも個々の粒子形態が観察できたが、粒径が数 10 Å から数 100 Å である超微粒子の観察のためには電子顕微鏡の 発達が不可欠であったからである。粒子をこの程度まで小さくするとその物質の電気的、磁気的ならびに熱的物性定数を決める特性指数にサイズ効果が影響してくる。したがって、

- a) バルクとは異なった物性定数の変化
- b) 表面の影響, つまり超微粒子中の表面原子/全原子の値の増加による諸効果
- c) 粒子間の相互作用

などにより,超微粒子材料は同じ物質のバルク材料とは全く違った特異な現象を示すのである。例えば,強磁性超微粒子の抗磁力は粒径が小さくなるにつれて大きくなり, さらにある臨界粒径以下の超微粒子になると超常磁性を示すようになること, $^{4\sim6}$ 金超微粒子の融点が $50\,\mathrm{\mathring{A}}$ 以下の粒径になると急激に低下すること, 7,8 さらには金属超微粒子の可視・赤外光の吸収が大きいこと,低温での熱抵抗がほぼ零になって熱をよく通すこと。などがわかってきた。

これらの超微粒子材料に特有の物性を従来のバルク材料と比較して第1-1 表にまとめて示す。

このような優れた特性を有する超微粒子材料,あるいは超微粒子材料と他

の材料との複合化を進めることによって全く新しい機能を持った材料を作り 出すことも可能と考えられる。²¹⁾ すなわち、超微粒子というのは、興味ある 特性を豊富に有する新しい材料ということができる。

第1・1表 超微粒子材料に特有の新しい物性

注目する現象	超微粒子材料(粒径)	バルク材料
磁気的特性の向上 12,13)	Fe (50Å); 1030 Oe	~ 470 Oe
融点の降下 7,8)	Au (30Å); 900 K	1300 K
	In (40Å); 370 K	430 K
光吸収の増加 ⁹⁾ (波長: 0.6~1 0 μm)	Au (100Å); 95%	2~5%
超伝導遷移温度の上昇 14~16)	A1 (90Å); 5.3 K	3.4 K
極低温での熱伝導性の向上10,11)	Ag (100Å); 2.0 mK	20 mK
焼結温度の低下 17,18)	Ni (200 Å); ~200℃	700℃以上
	W (220Å);∼1100℃	2000℃以上
触媒効果の増大 19,200	Ni (10Å); 6 As*	~ 3 As

* As: standard activity (触媒比活性)

超微粒子の "超"という日本語は、限界的な極限を示すとともにこれを越える、超越するという意味を持っており、期待を秘めた言葉である。

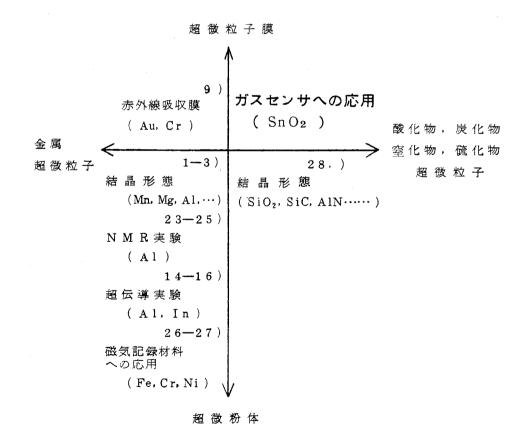
これらの超微粒子を作製する方法としては、液体中で金属間アークによりコロイドを作る電気分散法、固体塩や金属イオンの還元を用いるガス還元法、電気分解法などの化学的方法と、粒塊を激しくかくはんする機械的粉砕、ガス噴射エネルギーで溶湯流を吹き飛ばすアトマイズ法、高出力ガスレーザによる金属化合物ガスの熱分解法などの物理的方法とがある。20本研究で用いたのは、「ガス中蒸発法」と呼ばれる、低圧ガス雰囲気中での金属の蒸発ー凝

縮現象を利用した物理的方法である。この方法の特長は

- 1) 他の方法によるものよりも小さな粒径(数 $10\,\mathring{\rm A}$ ~数 $100\,\mathring{\rm A}$)の粒子を得ることができる。
- 2) 純度が高く、表面の清浄な粒子が得られる。
- 3) 広範囲な材料に適用でき、粒径の制御も可能である。
- 4)排液等の有害物の発生をともなわず、工業的規模での作業工程上多くの利点がある。

ことである。

ガス中蒸発法を用いて形成した超微粒子に関する研究の現在に至るまでの概要を第1-1図にまとめて示す。



第1-1図 ガス中蒸発法を用いて形成した超微粒子に関する 研究・開発の概要

この図から明らかのように、その研究・開発のほとんどが金属超微粒子に関するものである。金属超微粒子の結晶形態や構造の電子顕微鏡による観察 $^{1-3}$ (Mn,A1,Cr,Fe,Au など)、NMRによる久保効果の実験的確認 $^{23\sim25)}$ (A1) 超伝導効果の測定 $^{14\sim16)}$ (A1,In)といった基礎研究、および磁気記録材料への応用 26 (Fe,Ni,Co など)並びに超微粒子を効率的に多量に作製するための金属蒸発法の改良 27 といった装置開発に集約することができる。

このような金属超微粉体を大量に生産することにより価格を低減させようとする開発の流れにあっては、本研究で行なったような少量の超微粒子膜を用いて付加価値の高い超微粒子の応用製品を開発しようという発想は全く無かったと言ってよい。

1・2 本研究の目的

1980年代の代表技術のひとつであると言われているセンサ技術は、「資源・エネルギーの有効利用技術」として位置付けられる条件を満たすものでなければならない。³⁷⁾このような要求を満たすセンサ技術として、本研究では、「表面積が大きくて、かつ表面が非常に活性である」という大きな特長を持つ超微粒子材料に着目した。

酸化第2錫(SnO2)はn形の導電性を持つ金属酸化物半導体であり、³⁸抵抗体材料、³⁹⁾導電性光透過膜⁴⁰⁾などに広く用いられている。また近年、可燃性ガスセンサ材料としての研究・開発も盛んになり、すでに多結晶焼結体、⁴¹⁾薄膜^{42~44)}などで安定なガスセンサ特性を示すことが知られている。この酸化錫を超微粒子にした時の表面エネルギー、比表面積および超微粒子を構成する全原子中での表面原子の占める割合を計算すると粒径が1 μmの粒子に比べて粒径50 Åの超微粒子の表面エネルギー、比表面積は200倍も大きくなり、全原子中の表面原子の割合は36%にも達する。すなわち、従来のセンサでは実現できなかったガスに対する高感度および全く新しい機能が期待できる。

本研究の目的は、従来ほとんど手がつけられていなかった酸化物超微粒子膜の作製技術を確立し、その物性を明確にして超微粒子材料の新分野を開拓するとともに、超微粒子の表面活性度の高いことに注目し高性能、多機能の新しいタイプのセンサを実現することである。

本研究には

- 1) 超微粒子を直接,基板上に付着,堆積させることによる超微粒子膜の形成
- 2) 超微粒子の粒径、組成とともに超微粒子膜の膜構造の制御
- 3) 完全な酸化物超微粒子を形成するための活性化反応ガス中蒸発法の 確立

という新しい発想、技術が含まれている。

1・3 本論文の構成

本論文では、まず酸化錫超微粒子膜の物性を明らかにしたのち、その電気 伝導機構、ガス検知機構に対する考察を加え、最後に具体的なセンサへの応 用について論じている。

本論文は全6章からなっており、その構成を以下に述べる。

第2章では、活性化反応ガス中蒸発法による酸化錫超微粒子膜の作製方法 および X 線、電子顕微鏡、メスバウアー吸収などによる酸化錫超微粒子膜の 平均粒径、組成、膜構造などの物性の測定、解析結果を示し、超微粒子膜 作製条件と物性との相関について述べている。^{29,33)}また、超微粒子膜の光 学的、熱的特性についてもふれている。さらに、これらの測定結果に基づいて 酸化物超微粒子膜の形成機構についての考察が加えられている。

第3章では、酸化錫超微粒子膜の電気伝導特性について述べている。 $^{30,34)}$ ガスセンサはその応答性やガスとの反応性を高めるために 300 \mathbb{C} ~400 \mathbb{C} の高温で使用される。ここでは、高温用電極材料と酸化錫超微粒子膜との間の接触抵

抗、電気伝導度と動作温度および超微粒子膜作製条件との相関について述べ、また、超微粒子膜と薄膜との相違をホール効果の測定結果に基づいて明らかにしている。さらに、酸化錫超微粒子膜の電気伝導機構に考察を加え、新しい伝導モデルを提案している。34)

第4章では、酸化錫超微粒子膜のガス感度特性について述べている。^{30,32,34} ³⁶⁾各種の作製条件で作った超微粒子膜のガス感度と動作温度、ガスの種類、ガス濃度との相関を明らかにし、さらに、第3章で提案した酸化錫超微粒子膜の電気伝導モデルに従がい、雰囲気ガスが超微粒子膜の表面に吸脱着する機構、すなわちセンサとしての動作機構に考察を加えている。³⁴⁾その結果、酸化錫超微粒子膜を形成している超微粒子の粒径が50~100Åである時にバルク材料と比べて顕著に高感度になることを見出している。

第5章では、前章までに明らかにした酸化錫超微粒子膜の基礎特性に基づいて設計、試作したガス・湿度センサの特性について述べている。^{31,32,35)} 「省資源・省エネルギー、省力化効果に果す役割が極めて高い存在」³⁷⁾ と位置付けられるセンサにあって、最近では「専用のマイクロプロセッサによるセンサの動作、信号の制御、演算処理」といったシステムとしてのセンサに対する要求が強い。⁴⁵⁾このような動向の中で、集積化超微粒子膜ガスセンサ(1.5×3.0 ㎡のシリコンチップにセンサ加熱用ヒータ、温度検知素子を内蔵)は、今後のセンサ開発のための一つの方向を示したものと自負している。

第6章では、各章で得られた研究成果を総括して、本研究の結論を述べている。

参考文献

- 1) K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama and R. Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys. **2** (1963) 702.
 - 2) K. Kimoto and I. Nishida: Jpn. J. Appl. Phys. 6 (1967) 1057.
- 3) 上田良二:日本結晶学会誌 6 (1964) 106
- 4) C.P. Bean and J.D. Livinston: J. Appl. Phys. **30** (1959) 120S.
- 5) S. Takajo, S. Kobayashi and W. Sasaki: J. Phys. Soc. Jpn. **35** (1973) 712.
- 6) F. Meier and P. Wyder: Phys. Rev. Letters 30 (1973) 181.
- 7) R.P. Berman, A.E. Curzon: Can. J. Phys. **52** (1974) 923.
- 8) C.R.M. Wronski: Brit. J. Appl. Phys. 18 (1967) 1731.
- 9) G.L. Harding: Thin Solid Films 38 (1976) 109.
- 10) R. Radebaugh, J.D. Siegwarth and J.C. Holste: Proc. 5th International Cryogenic Engineering Conference, (1974) 242.
- 11) G. Frossati, H. Godfrin, B. Hebral, G. Schumacher and D. Thonlouze : Physics at Ultralow Temperatures, Proc. International Symposium at Hakone, Japan (1978) 205.
- 12) 田崎 明:自然 4月号 (1972) 50
- 13) K. Kusaka, N. Wada and A. Tasaki : Jpn. J. Appl. Phys. 8 (1969)
- 14) H.R. Zeller and I. Giaever: Physica **55** (1971) 173.
- 15) 松尾 進,野口精一郎:日本金属学会会報 13 (1974) 245
- S. Matsuo, H. Miyata and S. Noguchi: Jpn. J. Appl. Phys. 13 (1974) 351.
- 17) S. Kashu, E. Kamijo: 4th Vacuum Metallurgy Conference, Columbus, ohio, (1975) 269.
- 18) 山本博司:粉体および粉末治金 17 (1971) 198
- 19) J.W.E. Coenen: V. Internatl. Congress on Catalysis, #45 (1972).
- 20) J.R. Anderson, R.J. Macdonald and Y. Shimojawa: J. Catal., 28 (1970) 147.
- 21) 阿部 惇: National Tech. Rept. 22 (1976) 853.
- 22) 可知祐次, 坂東尚周:金属物理 10 (1964) 112
- 23) S. Kobayashi, T. takahashi and W. Sasaki: J. Phys. Soc. Jpn. 32 (1972) 1234.

- 24) T. Fujita, K. Ohshima, N. Wada and T. Sakakibara : J. Phys. Soc. Jpn. **29** (1970) 797.
- 25) Y. Masuda and A.G. Redfield: Phys. Rev. 133 (1964) A944.
- 26) A. Tasaki: Jpn. J. Appl. Phys. 4 (1965) 707.
- 27) N. Wada: Jpn. J. Appl. Phys. 8 (1969) 551.
- 28) M. Kato: Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 757.
- 29) H. Ogawa, A. Abe, M. Nishikawa and S. Hayakawa: J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 685.
- 30) H. Ogawa, A. Abe, M. Nishikawa and S. Hayakawa: J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 2020.
- 31) H. Ogawa, M. Nishikawa, A. Abe: Proc. 1st Symp. Basis and Applications of Sensor at Tsukuba (1981).
- 32) 阿部 惇, 小川久仁, 西川雅博: National Tech. Rept. **26** (1980) 457.
- 33) 小川久仁,西川雅博,阿部 惇:電子通信学会,電子部品研究会資料 CPM 81-28 (1981)
- 34) H. Ogawa M. Nishikawa and A. Abe: J. Appl. Phys. (to be published)
- 35) H. Ogawa, A. Abe, M. Nishikawa and S. Hayakawa: 158th Electrochem. Soc. Meeting at Florida (1981).
- 36) 西川雅博, 小川久仁, 阿部 惇:電子通信学会, 電子部品研究会資料 CPM 81-55(1981).
- 37) 早川 茂: National Tech. Rept. 26 (1980) 392.
- 38) Z.M. Jarzebski and J.P. Marton: J. Electrochem. Soc. **123** (1976) 299C.
- 39) 杉原寬治,前田禎造:電子材料 (1963年11月) 41
- 40) 難波 進: 理化学研究所報告 35 (1959) 183
- 41) N. Taguchi, U.S. Patent 3,697,848, Oct. 3, (1972).
- 42) G.N. Advani and A.G. Jordan: J. Electronic Mat. 9 (1980) 29.
- 43) H. Windischmann and P. Mark: J. Electrochem. Soc. **126** (1979) 627.
- 44) S.H. Chan, IEEE Trans. Electron Devices **26** (1979) 1875.
- 45) S. Middelhoek, J.B. Augell and D.J.W. Noorlag: IEEE Spectrum 17 (1980) 42.

第 2 章 超微粒子膜の作製とその物性

第 2 章 超微粒子膜の作製とその物性

2 • 1 緒 言

本研究で用いられた「ガス中蒸発法」は低圧ガス雰囲気中で蒸発した原子がガス分子と衝突することによって冷却ー凝縮される効果を利用して超微粒子を作製する方法であり、前章でも述べたように、他の作製方法に比べて多くの利点を有している。従来行なわれてきた「ガス中蒸発法」を用いた超微粒子に関する研究は、ヘリウムやアルゴンなどの不活性ガス中で金属あるいは酸化物を蒸発させることにより金属超微粒子や酸化物超微粒子を形成する方法に関するものであった。後者の場合、融点の高い酸化物材料は非常に蒸発しにくいので、加熱源として高出力の炭酸ガスレーザを用いる装置 いあるいは加熱源として電子線を用いるために非常に複雑な差圧構造を有する装置 2,3)に関する研究が行なわれてきた。しかしこれらの装置では広範囲にわたり均一な膜厚の超微粒子膜を作製することは困難であった。従来のように超微粉を粉体として利用しようとする立場では、超微粒子膜の膜厚を再現性よく均一に作製するための製造技術に関心が払われていなかったのは当然かもしれないが、本研究では、酸化錫超微粒子膜の膜厚制御技術を非常に重要な研究課題の一つとして取り上げた。

本研究では、酸化錫超微粒子膜を作製するために、ベルジュア内の酸素雰囲気中に抵抗加熱法により錫の原子を蒸発させて、この錫原子と酸素分子との衝突・反応により酸化錫超微粒子を安定に形成するための「活性化反応ガス中蒸発法」の確立も重要な課題の一つであった。ベルジュア内の酸素を13.56 MHz の高周波電力で励振して酸素プラズマ雰囲気を形成し、錫原子との酸化反応を促進させることがポイントである。20 の活性化反応ガス中蒸発法では、比較的低温で蒸発する金属を蒸発材料として用いることができるため、炭酸ガスレーザや電子ビームによる複雑な加熱装置を用いることなしに

ボートやルツボを用いた簡単な抵抗加熱装置により酸化物超微粒子膜を作製することができる。さらに装置が簡単なだけでなく、広範囲にわたり均一な膜厚の超微粒子膜を得ることができるので工業的利用価値が高いことも本方法の特長の一つである。

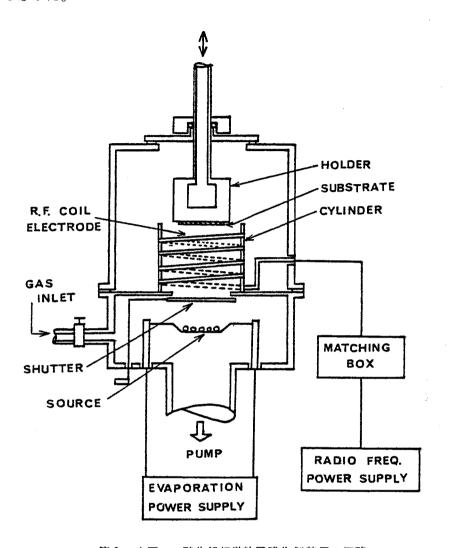
2・2 でこの作製装置および作製方法について詳しく述べる。^{5,6)} 本方法で作製した酸化錫超微粒子膜の膜構造,膜を構成する超微粒子の平均粒径,組成などの物性は超微粒子膜作製時の酸素圧力,蒸発源温度,高周波励振電力,蒸発源と基板との距離などの作製パラメータに大きく依存している。このような超微粒子膜の物性の評価法については2・3 で,膜の物性と作製パラメータとの関係については,2・4 で論じる。^{5,6)}さらに,2・5 では,前節までに得られた実験結果を検討し,酸化物超微粒子膜の作製機構について考察を加える。

2・2 作製装置および方法

活性化反応ガス中蒸発法による酸化錫超微粒子膜作製装置の概略図を第 2-1 図に示す。

通常の真空蒸着装置とは異なり、ベルジュア内に酸素を導入するためのガス導入口、この酸素を活性化するための高周波励振用コイル、超微粒子を効率よく基板まで導くための石英製円筒ガイドなどを備えている。 錫の蒸発は、アルミナコーティングを施したタングステンボート(東京カソード製:SB12)を用いて抵抗加熱法によって行った。高周波励振用コイルはベルジュア内に効率よく高周波電力を供給するためのアンテナの役割をしている。従って、巻数や形状によりその効率や放電の安定性は大きく異なる。コイル材料は、ガスイオンによるスパッタを受けにくく、かつ耐蝕性も強いことを考慮してステンレスパイプを用いた。本研究では、6 mm * のステンレスパイプを直径約 8 cm のコイル状に7回巻きしたものが効率、放電の安定性の点から

最適であった。



第2-1図 酸化錫超微粒子膜作製装置の概略

高周波電力を印加するために $13.5\,6$ MHz $-1\,K$ W の電源 (ANELVA 製: モデル $92\,2-9\,5\,3\,1$) を用いたが、実際にベルジュア内に供給する高周波電力は、

2・4 で述べるように、200 W以下で十分であった。印加電力が大きすぎると電極が加熱されたり、基板温度が上昇したりする問題が発生する。

高周波電力が有効にベルジュア内に供給されているかどうかはマッチングの

状態,すなわち入射電力/反射電力の値で判断できる。この値が10以上になるように高周波励振用コイルの形状と装置内の幾何学的配置を決める必要がある。本研究で用いた酸化錫超微粒子脹作製装置を第2-2図に示す。



第2-2図 本研究で用いた酸化錫超微粒子膜の作製装置

ベルジュアの右手に制御系があり、上から蒸発源温度と蒸発プロセスのシーケンス制御装置、ベルジュア内の真空度制御装置などである。手前は非接触温度計であり蒸発源温度の測定に用いられる。高周波電力は、前面パネルで制御している。次に作製方法を述べる。アルミナがコートされたタングステンボートに、純度99.99%以上で直径2~3㎜の錫の粒塊をセットする。次に無アルカリガラス(コーニング社製:#7059)またはシリコンウエハーなどの、その表面に超微粒子膜を付着形成させるための基板を石英製円筒の上部にある基板ホルダーにセットした後、真空蒸着の場合と同様ベルジュア内を10⁶Torr程度の圧力になるまで排気する。その後、ガス導入口より酸素を導入してベルジュア内の圧力を0.1Torrから10Torr程度の間の一定の圧力になるように調節する。この圧力が安定したところで100Wから200W程度の高周波電力をマッチング回路を調整しながら印加する。これによりベルジュア内では、高周波電界により加速され大きな運動エネルギーを得た自由電子が酸素分子と衝突を起こし、酸素分子をイオン化もしくは励起する。

この活性化された酸素分子は、その励起エネルギー準位に対応した波長の励起発光を行ない基底状態にもどる場合と、更に分子内に蓄えられた内部エネルギーにより極めて活性度の高い2個の酸素原子に解離する場合とがある。⁷⁾ これを化学式で示すと

$$O_2 + e \rightarrow O_2^* + e$$

$$O_2 + e \rightarrow O_2^* + e$$

$$O_2 + e \rightarrow O_2^* + e$$

$$O_3 + O_4 + e$$

$$O_4 + O_4 + e$$

$$O_5 + O_4 + e$$

$$O_7 + O_7 + e$$

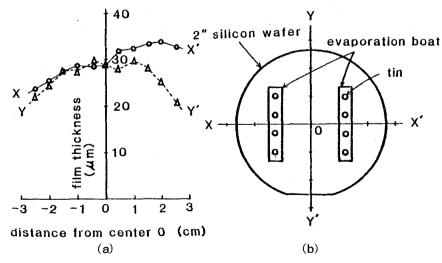
$$O_8 + O_8 + e$$

となる。(2-1)式の $h\nu$ が放電中にみられる励起発光であり、酸素の場合 白色である。(2-2)式のOが、プラズマ放電によって得られた活性な原 子状酸素である。このような状態のもとで、蒸発用ボートに電力を印加し、 ボート温度を950℃から1350℃程度の所定の値に設定する。錫の蒸発が始 まると、錫原子に対しても前述の酸素の場合と同様な活性化反応が起こる。 酸素分子または原子と錫原子の活性化が促進され、プラズマ中で酸化錫超微 粒子の合成が行なわれる。これを化学式で示すと

$$\alpha Sn + \beta O \rightarrow \Gamma SnO_2 + (100 - \Gamma)SnO$$
 (2 - 3)

となる。ここで α 、 β は定数である。 Γ は酸化錫超微粒子中に酸化第 2 錫 (SnO_2) が占める割合 (%300)を示している。また、この値は酸化錫超微粒子の組成比であり、酸化物超微粒子の酸化の程度を示す値でもある。これについては $2 \cdot 3$ で論じる。

(2-3)式の反応が起こり始めると励起発光の色は酸素の白色から錫の紫色へと変化し、ベルジュア内の酸素圧力は低下する。酸素の供給量を調整して圧力が安定したところで、シャッターを開き、酸化錫超微粒子の基板上への付着堆積を開始する。付着量は、蒸発用ボートの温度、酸素圧力などによって異なるが、これらを $1000 \, \mathrm{C}$ 、 $0.5 \, \mathrm{Torr}$ とした場合には $90 \, \mathrm{Po}$ で約 $30 \, \mathrm{\mu m}$ の酸化錫超微粒子膜が得られる。 $2 \, \mathrm{T}$ ンサコンウェハー上に形成したこの超微粒子膜の膜厚分布およびその時の蒸発用ボートとウェハーとの位置関係を第 $2-3 \, \mathrm{Omega}$ 図に示す。

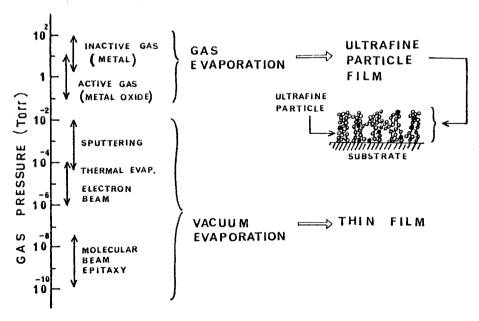


第2-3図 (a) 2インチシリコンウエハー上の超微粒子膜厚の分布

(b) 蒸発用ボートとシリコンウエハーとの位置関係を示す図

ここでは 2本の蒸発ボートを用いた。 \times $-\times$ ' 方向で右上りに膜厚が増加しているのは,第 2 -3 図の左方より酸素ガスを導入しているため超微粒子の流れが右の方へ向いたためと思われる。シリコンウェハーの周辺部 5 m を除いた直径 4 m の円内では,超微粒子の膜厚は 25 μ m から 33 μ m の間にあり,レーザー加熱や電子線加熱による微少面積からの金属の蒸発の場合に比べはるかに膜厚の均一性は良くなっている。

以上述べてきた活性化反応ガス中蒸発法と従来から周知の真空蒸着法との違いを第2-4図にまとめて示す。同図中、縦軸は膜作製時の雰囲気の真空度である。真空蒸着法では、例えばスパッタリング法の場合には $10^{-2}\sim 10^{-4}$ Torr,抵抗加熱法の場合には $10^{-5}\sim 10^{-6}$ Torr の高真空度の雰囲気が用いられる。そしてこれらの方法により作製される膜は、非晶質または多結晶からなる薄膜であり、その膜厚は通常 $0.1~\mu$ mから $1~\mu$ m程度である。一方、活性化反応ガス中蒸着法で酸化物超微粒子膜を作製する場合には、前述の如く0.1~10 Torr の酸素雰囲気を使用する。このようにして作製される膜は薄膜とは



第2-4図 膜作製時の雰囲気ガス圧力と超微粒子の 基板上への付着を示す模式図

その膜構造が根本的に異なる。すなわち、第 2 - 4 図に示す如く、非常に小さな単結晶の粒子が作製条件により決まる一定の方向性を持って、基板上に数 μ m から数 $10~\mu$ m の厚みに付着堆積したものである。

2・3 物性の解析

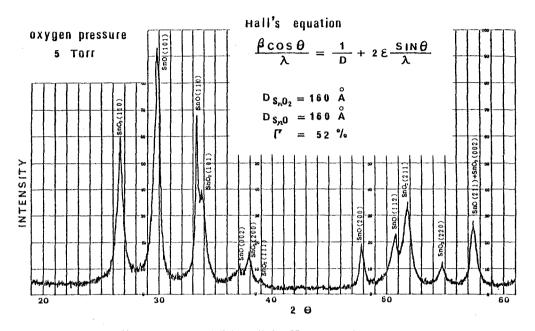
酸化錫超微粒子膜をセンサとして応用する場合に重要となる電気伝導特性やガス吸脱着特性は超微粒子膜の粒径や膜構造などに大きく依存している。超微粒子膜のこれらの物性を X 線回折装置,電子顕微鏡,熱天秤などを用いて測定解析した。^{4~6)}本研究で取り上げた物性とその解析方法とを第 2 - 1 表にまとめて示す。

第2-1表 酸化錫超微粒子膜の物性とその解析方法

	解析法	X	線	1	スバっ	透	過	電子	名線	ВЕТ	走了	査	紫夕可		示差熱	
物	性	口	折	ウ分	ア 光	電	顕	回	折	DEI	電	顕	分	視 光	天	秤
平均	均粒径					0				0						
結	晶 歪)	0				_								
組	成))			C)							
粒	子形状							_								
粒 1	径分布)									
比。	表面積									0						
膜	構造									,						
基 硫 エ ネ	を吸収端 ベルギー			_							,)	•	
熱	反 応															

2 • 3 • 1 超微粉体としての物性

ベルジュア内の酸素圧力が 5 Torr の雰囲気中で錫を蒸発させて作製した酸化錫超微粒子膜の X 線回折パターンを第 2 - 5 図に示す。



第2-5図 酸化錫超微粒子膜のX線回折パターン

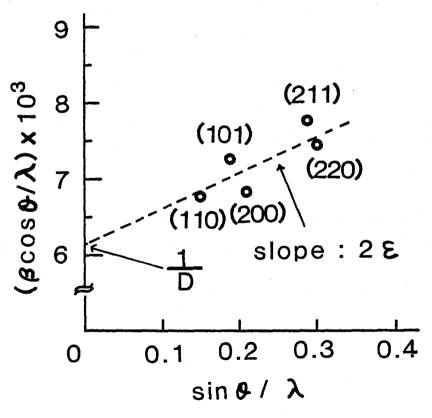
同図より、本超微粒子膜の組成はSnO2とSnOとの超微粒子から成っており、Sn 超微粒子は存していないことがわかる。すなわち、ベルジュア内で錫原子は基板に付着するまでの間に酸素分子または原子との反応により完全に酸化される。CoX線回折スペクトルの幅は結晶格子に歪があると広がり、また結晶粒子の大きさにも逆比例する。CoCOの原因による幅の広がりは回折角によるスペクトルの変化の様子が違うので区別でき、スペクトルの半値幅Bは次式で与えられる。SO

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta} + 2\varepsilon \tan \theta \tag{2-4}$$

これは変形して

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + 2\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} \tag{2-5}$$

とも書ける。ここで入は用いた X線の波長(銅の K_{α} 線で 1.5405Åを使用) θ は回折角の半分の角度である。 D は粒子の平均の大きさを表し, ϵ は結晶内部歪の分布の大きさを表す量である。(2-5)式の右辺第 1 項は粒子の大きさに帰因する項に相当し,第 2 項は歪による項である。第 2-5 図に示した X線回折パターンの SnO_2 の各ピークに(2-5)式を適用した結果を第 2-6 図に示す。 図中,各測定値を直線で結んだ時,この直線の傾きが 2 ϵ になり歪の分布の程度を,またこの直線と縦軸との切片が 1/Dとなり平均粒径の逆数を表している。

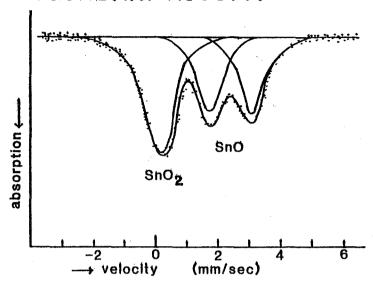


第 2 - 6 図 (2 - 5)式による第 2 - 5 図の SnO2 ピークの解析

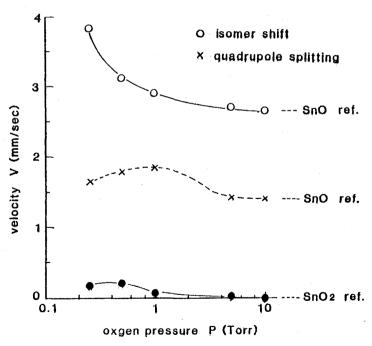
第2-6図の場合、D=160 Å、 $\epsilon=4.5\times10^{-3}$ であった。従来、ガス中蒸発法で作製した金属超微粒子は歪が少ないと言われていたが、 90 酸化錫超微粒子では少なくとも金属薄膜と同程度の歪が観察された。また X 線回折パターンから SnO_2 と SnO との組成比率も解析できる。予め組成比率が既知の試料を用いて X 線回折ピークの大きさと組成比率との関係を示す検量線を作製しておけば、未知の組成比率の試料の X 線回折パターンの SnO_2 と SnO とのピークの大きさの比率から、検量線を用いて超微粒子の中の SnO_2 と SnO との組成比率を知ることができる。本研究では、(2-3) 式に示すように酸化錫超微粒子中で酸化第 2 錫 (SnO_2) 超微粒子の占める割合を SnO_2 の存在比 Γ と定義する。第 2-5 図で示した X 線回折の測定に用いた材料の Γ は 52 %であった。

酸化錫超微粒子の組成比率や結晶歪はメスバウア分光でも測定した。 スバウア分光は¹⁰⁾原子核が基底状態と励起状態との間で γ 線を共鳴的に 吸収 する過程を測定するものであり、線源、吸収体および r線測定器から成り立 っている。本研究では、線源として 119 Sn を含む錫酸バリウムを用い、r線測定器として比例計数管を用い、錫の原子核の第1励起準位から基底状態 に移る時に放出する23.8 KeV のエネルギーのみを検出するように調整した。 試料は酸化錫超微粒子を真空グリースとねり合わせペースト状にし、アルミ 箔上に均一に塗布した。この試料を液体窒素中に入れた銅製の窓に取付けて 固定し、吸収体とした。この測定結果を第2-7図に示す。速度0付近にあ るピークはSnO2 の吸収ピークであり,右側の速度 1.9 5mm/sec および 3.35 mm/sec付近の位置にあるピークがSnOの吸収ピークである。このピーク位置 より求められるアイソマーシフトや四極子分裂の大きさから結晶歪が、また SnO2 とSnOとの吸収ピークの面積からその存在比を測定することができる。 10) 第 2 - 7 図の測定に用いた酸化錫超微粒子は酸素圧力を 5 Torr で作製した ものであり第2-5図のX線回折の測定に用いた試料と同一のものである。 メスバウア分光から求めた Γ の値は60%であり、X線回折から求めた52%

に近い値を示している。第2-8 図に酸化錫超微粒子膜作製時の酸素圧力を $0.25\,\mathrm{Torr}$, $0.5\,\mathrm{Torr}$, $1\,\mathrm{Torr}$, $5\,\mathrm{Torr}$, $1\,\mathrm{OTorr}$ として作製した試料のアイソマーシフトおよび四極子分裂の大きさを示す。



第2-7図 酸化錫超微粒子のメスバウア分光スペクトル



第2-8図 メスバウア分光スペクトルから求めたアイソマー シフトと四極子分裂の大きさの超微粒子膜作製時 の酸素圧力依存性

SnO2 の吸収ピークについて現われるアイソマーシフトは酸素圧力が低い状態で作製した試料ほど大きくなっている。このアイソマーシフトは原子核のエネルギー状態を示すものであり、標準試料の値(SnO2 では 0 mm/sec, SnOでは 2.65 mm/sec)より増加する程、核の位置での電子濃度が増加していることになる。この原因として酸化錫超微粒子の粒径が小さいことに起因する表面収縮が考えられる。この表面収縮により粒子内部の圧力は増加し、原子間距離は短かくなる。この試料の電子配置は

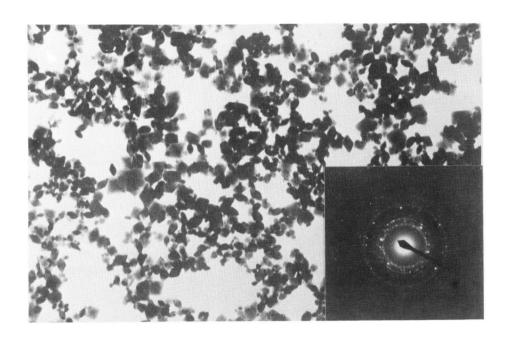
SnO2では Sn (IV): (Kr) (4d)¹⁰

SnO \mathcal{C} that Sn (II): [Kr] (4 d) 10 (5 S) 2

と考えられる。原子間距離が短かくなると4dの軌道が陰イオンの方に重なりあって4dの電子が陰イオンの方に広がるためS電子に対する遮蔽効果が減少し、核の位置での電子濃度が増し、アイソマーシフトが増加すると考えられる。四極子分裂は核の位置での電場勾配を示すものであり、SnO2の場合は非常に少なく、SnOの場合に明確に現われる。超微粒子になるにつれて、表面近くにある原子配列の乱れた部分の割合が多くなるため四極子分裂が大きくなってくる。すなわち、この四極子分裂は超微粒子化した試料の歪に起因すると考えられる。これらの測定結果より、酸素圧力が1Torr以下で作製された酸化錫超微粒子は、かなり歪の大きい粒子であると推察される。酸化錫超微粒子の形状は透過型電子顕微鏡(TEM)で観察された。超微粒子の粒径が100Å程度以下の場合には、その形状は球形に近いが、それ以上に粒径が大きくなると結晶固有の晶癖を示すようになる。酸素ガス圧力を5Torrにして作製した酸化錫超微粒子のTEM観察および電子線回折の写真を第2-9図に示す。

電子線回折パターンには超微粒子の結晶性の良さを示すスポット状の回折リングが見られる。また、TEM写真には正八面体のSnO2 の晶癖が観察される。第 2 - 9 図のTEM写真から 185 個の超微粒子を任意に選び、その

個々の粒径を測定し粒径分布を求めた。この結果を第2-10図に示す。



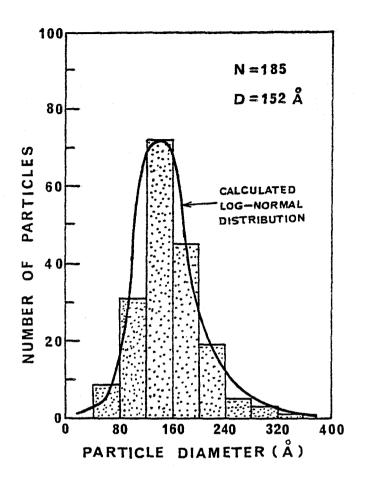
<→ . 500 Å

第2-9図 酸素ガス圧力が5 Torr で作製した酸化錫超微粒子 を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した写真およ び電子線回折パターン

図中, 実線で示した曲線は, 確率分布関数 f(x)が

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma} \exp\left(-\frac{(\ln x - \ln x)^2}{2 \ln^2 \sigma}\right)$$
 (2 - 6)

で表わされる対数正規分布である。ここでXは粒径、 \overline{X} は平均粒径、 σ は標準偏差である。対数正規分布を仮定した計算値(実線)とT E M 写真から求めた分布とがよく一致しているのがわかる。計算により求めた平均粒径は1.52 Å である。



第2-10図 第2-9図のTEM観察の写真から求めた超微粒子 の粒径分布を示すヒストグラム。 実線で示した曲線は計算より求めた対数正規分布関 数

さらに超微粒子の比表面積の測定値からも平均粒径を求めた。粉体の比表面積を簡単に測る方法の一つにBET法¹¹⁾がある。この方法では,比表面積が未知の粉体粒子表面に大きさのわかった分子(通常は窒素やクリプトン)を吸着させて,その吸着量から試料の比表面積を計算する。すなわち,粉体をある密閉形の気体中におくと,温度,圧力に応じた平衝状態となり,一定の吸着量を示す。一定温度で気体の圧力を変えると,平衝吸着量も変化し、こ

の時の圧力と吸着量との関係を示す曲線(吸着等温線)から一層だけ吸着した場合の吸着分子の量が求められ、その結果から比表面積 S は

$$S = Vm \cdot N \cdot \sigma \tag{2-7}$$

但し, Vm: 単分子吸着量

N : アボガドロ数

σ : 吸着された分子1個が粒子表面で占める面積

と求まる。また粒子の形状を球体と仮定すれば、粒子の平均粒径Dは

$$D = 6 / (S \times \rho) \qquad (2 - 8)$$

但し, ρ : SnO₂ の比重

の計算式から求めることができる。BET法を用いて求めた5 Torrの酸素中で作製した酸化錫超微粒子の比表面積は, 5×10^5 cm/g,平均粒径は200 \mathring{A} であった。

以上では**酸**化錫超微粒子の粉体としての物性およびその解析方法について述べたが、次に超微粒子膜としての物性について述べる。

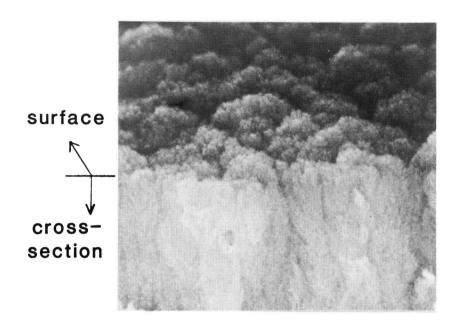
2 • 3 • 2 超微粒子膜としての物性

酸素圧力を 0.5 Torr にして作製した典形的な酸化 錫超 微粒子膜の走査型電子顕微鏡(SEM)観察の写真を第 2-11図に示す。膜断面構造は多孔性の柱状性を,膜表面は凹凸のはげしい構造をしており薄膜との違いは明白である。

次に酸素圧力を 0.1 Torr, 0.5 Torr, 1 0 Torr として作製した酸化錫超 微粒子膜の光透過特性を第 2 - 12図に示す。

測定は超微粒子膜作製直後に20℃の雰囲気で行なった。 光透過が始まる波長から、その物質の基礎吸収端のエネルギー(Eg)が求まる。酸素圧力が10

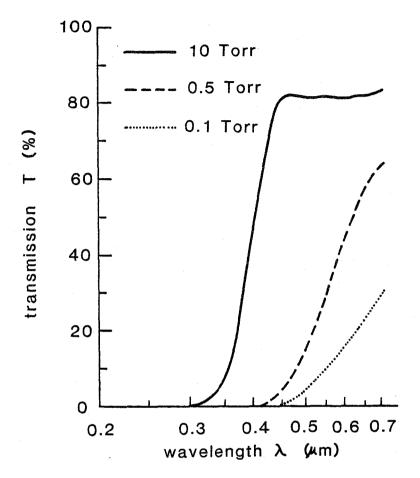
ULTRAFINE PARTICLE FILM



第2-11図 典型的な酸化錫超微粒子膜のSEM観察の写真

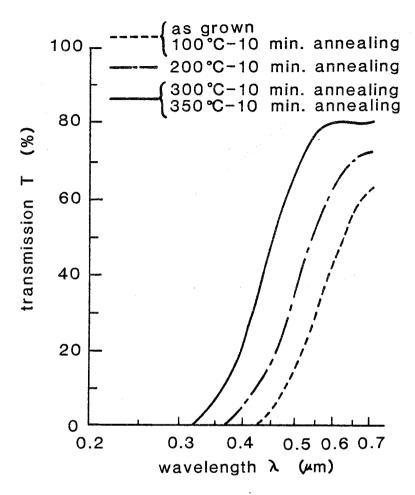
Torr で作製した試料の色は白色である。X線回折による測定結果から、 SnO_2 の存在比 Γ が 100%であることを確認した。第 2-12 図から求めた基礎吸収端のエネルギーEg($\approx 3.54 \, eV$)が、周知の単結晶 SnO_2 の Eg の値とよく一致していることも上の事実を裏付けている。

超微粒子膜の作製時の酸素圧力が低くなるにつれて,膜の色が黄色から茶色へと変化する。また Γ の値も 3.0%から数%程度に低下する。光透過特性から求まる Eg も 2.7~eV から 2.6~eV に低下した。すなわち光透過域が長波長(低エネルギー)側に移動する。次に,0.5~Torr で作製した膜に熱処理を施した時の光透過の変化を第 2-1.3~ 図に示す。



第2-12図 酸化錫超微粒子膜(as grown)の光透過特性

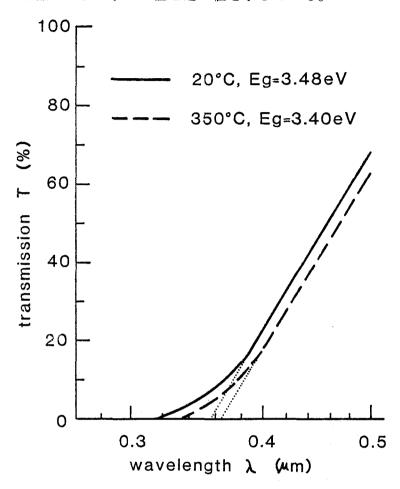
超微粒子を付着したまま(as grown)の状態では,第2-12図に示したように Eg も 2.8 eV 程度と低く $\Gamma \approx 30\%$ である。この膜に空気中で加熱処理を施していくと,100%-10%の処理では変化は見られないが,200%-10%の処理では膜の色が黄色から淡黄色に変化をしはじめ,かつ Eg も 高エネルギー側へ移行する。300%-10%,350%-10%の処理では,ともに膜の色は白色になり Eg も約3.5 eV と第2-12図において酸素圧力を10%で作製した試料と同様な膜となる。



第2-13図 熱処理による酸化錫超微粒子膜の光透過特性の変化

これは、300 C以上の熱処理により酸化錫超微粒子中のSnO 超微粒子が酸化されて SnO_2 超微粒子に変換され Γ が100%に近い値になったためと考えることができる。この事実については、後で述べる熱天秤による測定結果からも確認することができる。0.5 Torr の酸素圧力で作製した試料に350 C-10 分の熱処理を施した後、20 C および350 C の雰囲気中で光透過特性を測定した結果を第2-14 図に示す。温度上昇により基礎吸収端エネルギー(Eg)は減少する。20 C ではEg=3.48 eV であり、350 C ではEg=3.40 eV と

なる。この時の Eg の温度変化 $\triangle Eg/\triangle T$ は, $2.42\times 10^{-4} {\rm eV}/\mathbb{C}$ となり新 井 $^{12)}$ が単結晶 SnO_2 で求めた値と近い値を示している。

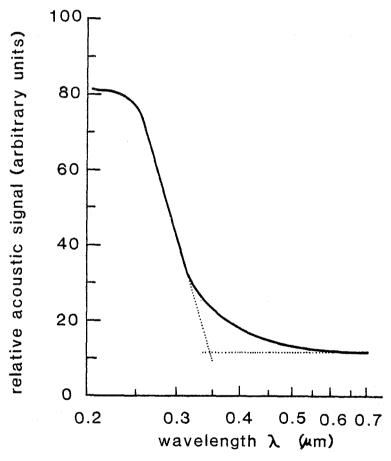


第2-14図 酸化錫超微粒子膜の光透過特性の温度による変化

今までは純光学的な手法で基礎吸収端エネルギーを調べたが、最近、光音響分光法¹³⁾という方法が盛んになりつつある。固体に吸収された光のエネルギーは、発光や欠陥の生成に消費される以外は、格子振動(フォノンまたは熱)のエネルギーに変換される。これを音波として検出するのが光音響分光法(Photoacoustic Spectroscopy: PAS)である。この方法は、散乱や反射の強い物質でも精度よく測定できるため粉体等の吸収スペクトルの測定には

有利であると言われている。

第 2-1 4 図に示した測定に用いたのと同一試料(0.5 Torr の酸素雰囲気で作製,350 C-10 分の熱処理)をこの光音響分光法により測定した結果を第 2-1 5 図に示す。波長が0.25 μ mより長くなるにつれて急激に信号が小さくなり,0.6 μ m以上では一定値になる。この二つの顕著な特性を直線で近似すると,その交点は0.3 48 μ m(3.5 6 eV)となり,基礎吸収端のエネルギーを示している。以上の結界をまとめて第 2-2 表に示す。



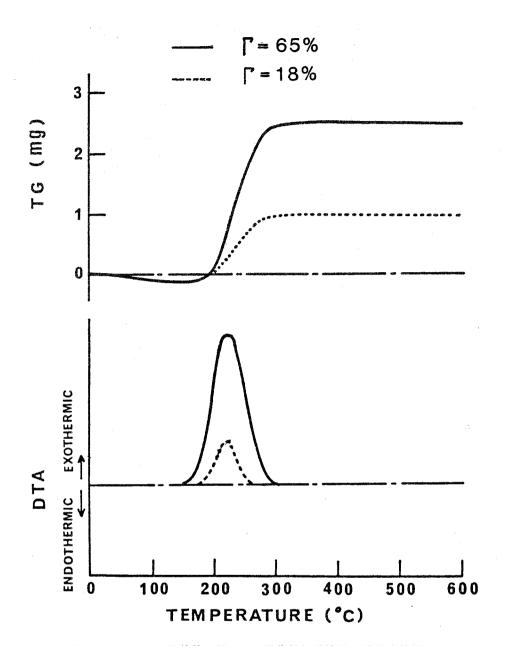
第2-15図 光音響効果法による酸化錫超微粒子膜の 光吸収特性

第2-2表 酸化錫超微粒子膜および単結晶の基礎吸収端エネルギー

		超	路 姓 目		
		1 0 Torr	0.5 Torr	0.5 Torr	単結晶
Eg	熱処理前	3.5 4	2.7 0		3.7 1
(eV)	熱処理後		3.5 2	3.5 6	± 0.0 2 5
△Eg _{∧T} (eV/℃)			-242×10 ⁻⁴		-2.0×10^{-4}
	(64/0)		-242×10		$\pm 4 \times 10^{-5}$

- * 光透過測定から求めた値
- ** 光音響測定から求めた値

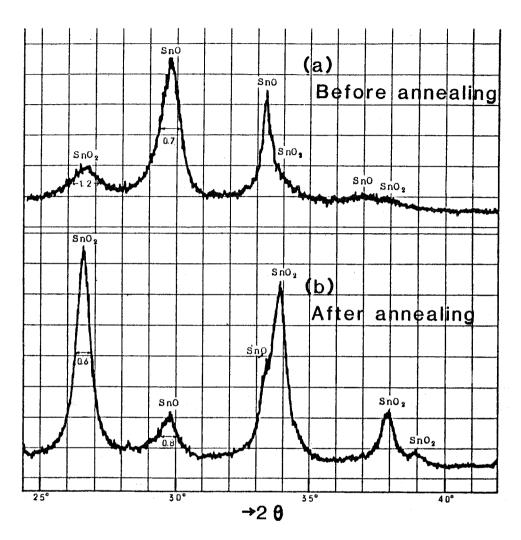
酸化錫超微粒子の熱反応特性を熱天秤を用いて測定した結果について以下に述べる。 $^{14)}$ Γ の値が18%と65%の二種類の作製直後(as grown)の酸化錫超微粒子を20℃から600℃まで10℃/分の一定速度で加熱した時の試料の重量変化(Thermogravity; TG) および示差熱解折(Differential Thermal Analysis; DTA)の測定結果を第2-16図に示す。 両試料とも160~170℃以下の温度でやや重量の減少がみられる。これは試料に含まれていたあるいは試料表面に吸着していた水分が蒸発したためと考えられる。それ以上の温度になると重量が増加しはじめ,熱特性は発熱を示す。発熱量が最大となるのは220℃付近の温度である。これ以上の温度になると発熱量が低下し約300℃で零になる。これとほぼ同じ温度で,増加し続けていた重量も一定値に飽和する。TGやDTAに見られるこの変化の傾向は Γ の値に無関係であるが、その変化量は Γ が大きい程小さくなる。これらの測定結果より200~250℃の温度でSnOが酸化されてSnO2に変化すると考えることができる。この事実をX線回折で確かめた結果が第2-17図である。同図(a)は熱処理前の試料であり、SnO2に比べて,はるかにSnOのピークが大き



第2-16図 示差熱天秤による酸化錫超微粒子の熱反応特性

い。同図(b)は空気中で 300 $\mathbb{C}-10$ 分の熱処理を施した試料の測定結果である。(a)の場合とは逆に SnO_2 のピークが主になっている。

この結果より、熱処理により酸化錫超微粒子中のSnOは、SnO2に酸化され、

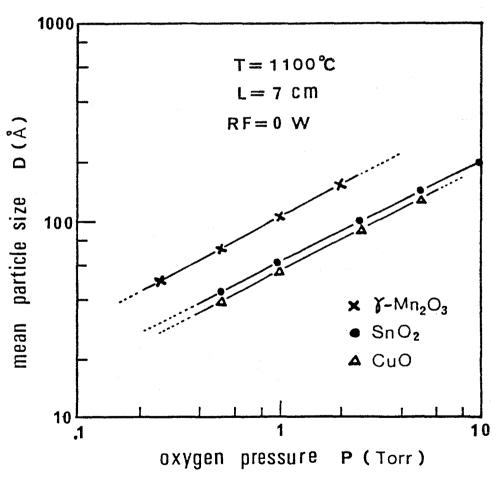


第2-17図 X線回折による酸化錫超微粒子の熱処理効果の測定

2・4 膜作製条件と物性との関係

前節で述べたような酸化錫超微粒子膜の膜構造やそれを構成する超微粒子の平均粒径あるいは組成といった物性は、超微粒子膜の作製条件、たとえばベルジュア内の酸素圧力、高周波励振電力、蒸発源温度、蒸発源と基板との距離などに依存する。本節では、これらの物性の作製条件依存性について論じる。

2 • 4 • 1 酸素圧力依存性



第2-18 X線回折より求めた酸化物超微粒子膜の平均粒径と 作製時の酸素圧力との関係

第 2-1 8 図に X 線回折から求めた酸化物超微粒子の平均粒径と酸素圧力との関係を示す。同図中で、粒径の小さい領域で破線になっているのは、X 線回折パターンが非常に広がっておりピークの半値幅を求めることができなかったからである。酸化物超微粒子の平均粒径の大きさは、蒸発材料により異なり蒸気圧の高い材料(1100 C の蒸発温度では Mn は 1.0×10^{-1} Torr,Sn は 1.0×10^{-3} Torr,Cu は 2.8×10^{-4} Torr である)ほど平均粒径が大きくなるが、平均粒径の酸素ガス圧依存性は蒸発材料によらず

$$D = kP^{\frac{1}{2}} \tag{2-9}$$

但し, D は平均粒径

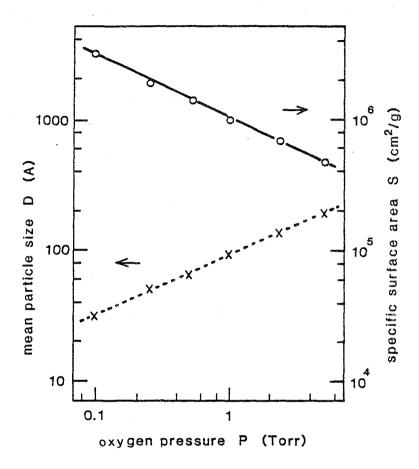
kは材料により決まる定数

P は膜作製時の酸素圧力

の関係式であらわすことができることがわかった。これらの酸化物超微粒子膜を構成する超微粒子の平均粒径は,不活性ガス中で同様な作製条件で形成した金属超微粒子の平均粒径の%~%の大きさである。この理由として,酸化物材料は融点が金属材料よりも高いために超微粒子作製過程での超微粒子相互の融合成長が起こりにくいためと推測される。

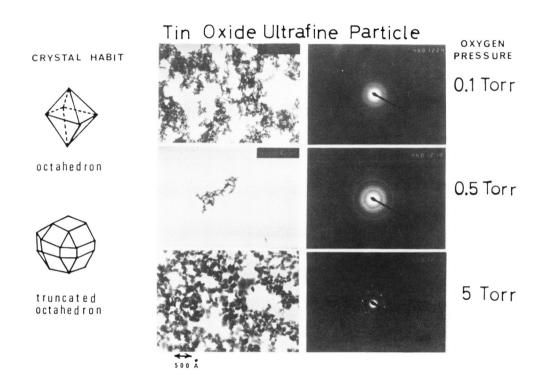
第2-19図にBET法により求めた酸化錫超微粒子の比表面積および(2-8)式を用いて計算した平均粒径の酸素圧力依存性を示す。酸素圧力が増加するにつれて,比表面積は減少し,平均粒径は増加する。この時の平均粒径の酸素圧力依存性は,先のX線回折法から求めたのと同様, $D=kP^{\frac{1}{2}}$ の関係を満足している。しかし,平均粒径の値はBET法による方が 1.5 倍程度大きくなっている。この理由として,超微粒子が全て単一の結晶からできているのではなく複数個(平均として 1.5 個程度)の結晶の集合体であると考えられる。

すなわち、 X線回折法では結晶の大きさを、 BET法では粒子の大きさを



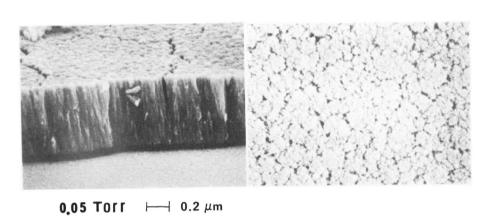
第2-19図 BET法により求めた酸化錫超微粒子の比表面積 および平均粒径の酸素圧力依存性

同様な測定結果は、シリコンやシリコン窒化物の超微粒子についても報告されている。¹⁵⁾酸素圧力を 0.1 Torr、0.5 Torr、5 Torr にして作製した酸化錫超微粒子の透過型電子顕微鏡観察および電子線回折の結果を第 2 - 2 0 図に示す。酸素圧力が高くなるにつれて、超微粒子の粒径が大きくなり、かつ粒子の形状も球形から結晶特有の晶癖を持った形状に変化してゆく様子がよくわかる。さらに、結晶性も酸素圧力の増加につれて良くなることは、酸素圧力を 5 Torr にして作製した超微粒子についての電子線回折パターンにスポット状の



第2-20図 酸素圧力を違えて作製した酸化錫超微粒子の透過型電子 顕微鏡 (TEM) による観察

以上では、粒子に注目して、その組成や粒径について述べてきたが、次に これらの粒子の集合体であると超微粒子膜について論じる。第2-21図に 酸素圧力を0.1 Torr、0.5 Torr、5 Torr として作製した酸化錫超微粒子膜の断 面および表面を走査型電子顕微鏡(S E M)で観察した結果を示す。酸素圧 力を0.1 Torr で作製した膜は、基板垂直方向に強い配向性を持って成長し、



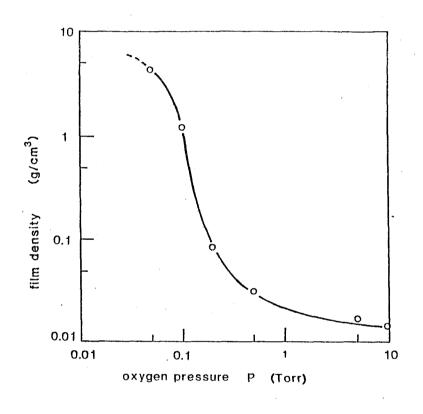
5 TOIT \longmapsto 20 μm

0.5 Torr \longmapsto 10 μm

第2-21図 走査型電子顕微鏡 (SEM) による酸化錫超微 粒子膜の表面および断面構造の観察

蒸着膜の場合と類似の柱状(columnar)構造を示す。酸素圧力が0.5 Torrになると配向性は乱れてきて多孔性柱状(porous columnar)構造に、さらに酸素圧力が増加し5 Torrになると配向性はまったくなくなり海綿状(spongy)構造になる。

これらのSEM写真から、酸素圧力を 0.5 Torr 以上で作製した超微粒子膜はかなり多孔性の度合が大きな膜になっていることがわかる。



第2-22 図 酸化錫超微粒子膜の膜比重と酸素圧力との関係

第 2-2 2 図に酸化錫超微粒子膜の膜比重と酸素圧力との関係を示す。酸素圧力が 0.1 Torr より大きくなると膜比重は急激に減少し, 1 Torr程度の酸素圧力では 0.0 2 g/cm となる。

 SnO_2 の単結晶の比重が約6.7~g/cdであるので,000 の超微粒子膜では、単

結晶の場合に比べてSnO₂ 分子の数は約 1/300 であり非常に多孔質な膜になっていることがわかる。超微粒子膜が多孔質な膜であることは第 2 - 1 2 図に示した光透過の測定からも確認される。

第 2-1 2 図中の酸素圧力が 10 Torr で作製した超微粒子膜の膜厚は 220 μ m であり,その平均光透過率は 81 % である。 SnO_2 薄膜の場合に,経験則として膜厚 t (μ m) と光透過率 T との間に

$$\log T = \log(0.92) - 0.093t$$
 (2-10)

なる関係があることが知られている。 $^{17)}$ 今,この式にT=0.81 を代入すると 膜厚 t は約 $0.6~\mu m$ になる。すなわち, $220~\mu m$ の膜厚を有する超微粒子膜と $0.6~\mu m$ の膜厚の薄膜とが等しい光透過量を持つ事になる。これは同一の膜厚であれば,光吸収に寄与する超微粒子膜中の SnO_2 の分子の数が薄膜中のそれの 1/370 である事と等価であると言える。すなわち,超微粒子膜は非常に 多くの孔(pore)を有している。

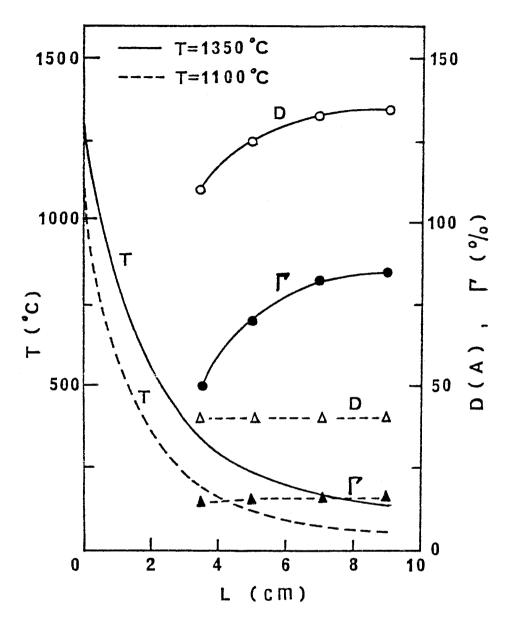
2・4・2 蒸発源温度及び蒸発源-基板間距離依存性

一定の酸素圧力($0.5\,\mathrm{Torr}$)のもとで, $1100\,\mathrm{C}$ と $1350\,\mathrm{C}$ との二つの蒸発源温度で作製した酸化錫超微粒子の平均粒径 D および SnO_2 の存在比 Γ と蒸発源 — 基板間距離 L との関係を第 2-23図に示す。蒸発源温度 T が $1100\,\mathrm{C}$ の場合には, D および $\mathrm{\Gamma}$ は L に依存せず一定であるが, T が $1350\,\mathrm{C}$ の場合には L の増加につれて D および $\mathrm{\Gamma}$ は 増加する。

この理由については, 2・5 で論じる。

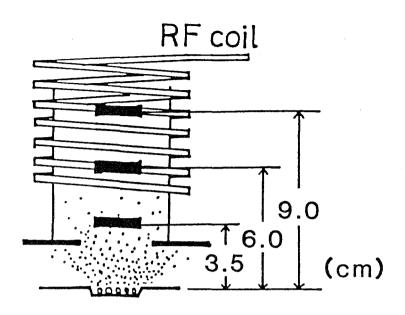
2 · 4 · 3 高周波電力依存性

つぎにベルジュア内の酸素を13.56MHzの高周波で励振して作製した酸化 錫超微粒子の特性を述べる。第2-24図に高周波励振用コイル,石英製円筒



第2-23図 酸化錫超微粒子の平均粒径 (D) 、組成比 (T) と 蒸発源-基板間距離 (L) との関係

ガイド、蒸発用ボート、基板の位置関係を示す。高周波電力RFを100W 印加した状態で、蒸発源温度Tを1100℃にして作製した酸化錫超微粒子の 平均粒径Dと組成比Γとの蒸発源-基板間距離L依存性を第2-25図に示す。

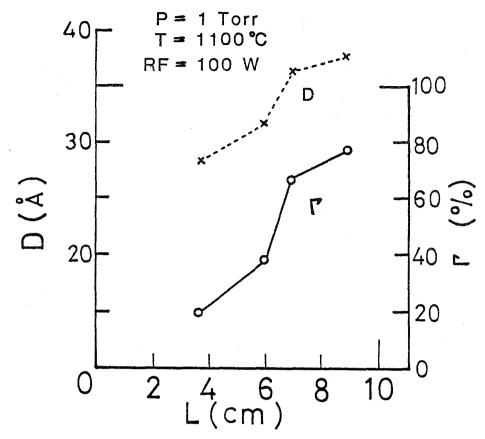


evaporation boat

第2-24図 高周波励振用コイル、蒸発源、基板の 位置関係を示す図

この結果と第 2-23図(RF=0W, T=1100 $^\circ$)の結果とを比べると高周波電力を印加した効果は非常に明確になる。すなわち,RF=0Wの場合には,Lが 3.5 cm から 9 cm の間ではDも Γ も一定であったが,RF=100 Wの場合にはLの増加につれてDも Γ も増加している。特に Γ の増加が顕著である。L=3.5 cm の位置では,プラズマの発光はほとんど観測されないが,L=6.0 cm になると暗いプラズマ発光がみられ,L=9.0 cm の位置では非常に明るくなる。このように,Dや Γ の変化とプラズマ強度とは直接大きな相関を有している。これらの各位置で作製した試料の X 線回折の結果を第 2-26 図に示す。

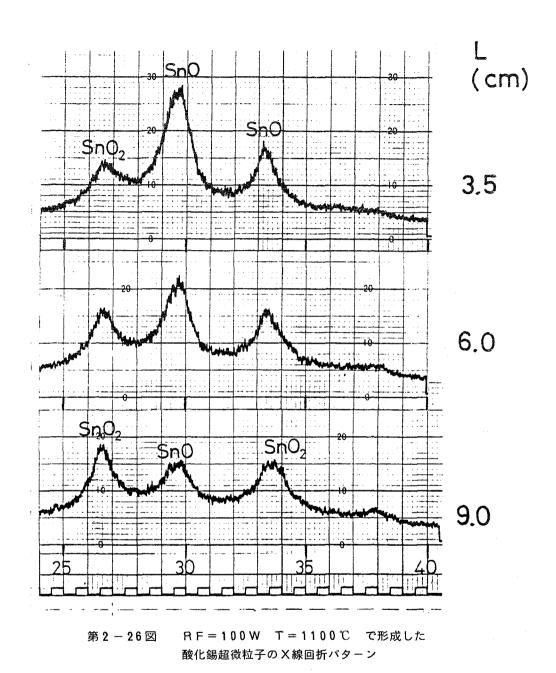
第2-27図にDおよび Γ の高周波電力R F依存性を示す。高周波電力の増加につれて、R F=150 W までは、 SnO_2 の平均粒径 $Dsno_2$ および Γ は



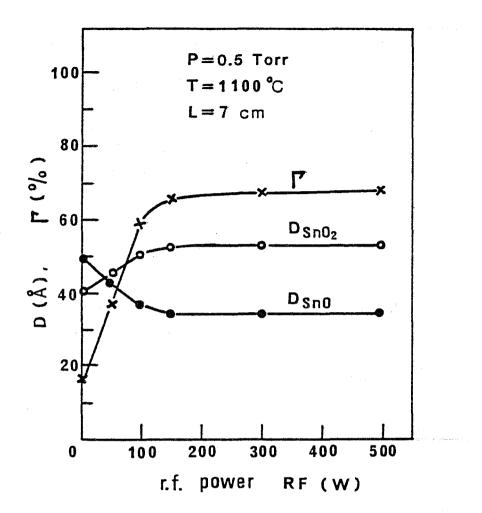
第2-25図 高周波電力を印加した状態での酸化錫超微粒子膜の平均粒径 (D)、組成比 (T) と蒸発源-基板間距離 (L) との関係

直線的に増加($Dsno_2$ は40Åから52Åへ, Γ は16%から60%へ)するが,それ以上のRFに対しては一定となる。この高周波電力の印加によりベルジュア内の温度は少し上昇するがRF=500Wの場合でも150C程度であるので,前述の $Dsno_2$ や Γ の増加は,雰囲気の温度上昇にもよるものではなく,高周波電力により酸素の活性度が高められ酸化反応が促進された結果によるものである。

第2-28図にRF=150Wと0Wとで作製した二種類の酸化錫超微粒子膜の熱処理によるDおよび Γ の変化を示す。



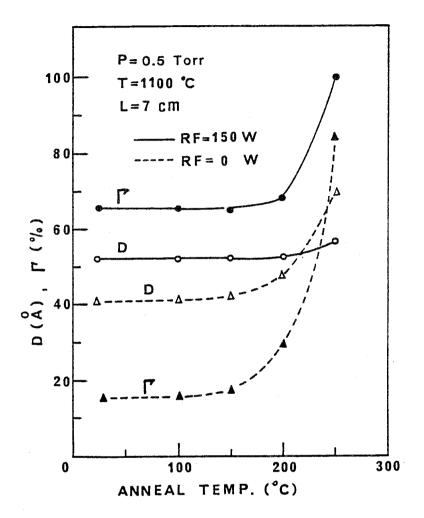
RF=150Wの試料は250C-10分の熱処理で $\Gamma=100$ %になる。この時Dの増加は52Åから55Åへ増加するだけで非常に少ない。一方RF=0W



第2-27図 酸化錫超微粒子の平均粒径 (D) および 組成比 (T) の高周波電力 (RF) 依存性

の試料では、Dは $40\,\mathring{\rm A}$ から $70\,\mathring{\rm A}$ へ大きく増加してしまうのに、 Γ は85%程度にしかならない。

酸化錫超微粒子をセンサとして使うためには、センサの安定性や感度の点から Γ が 100%で Dが 50 \mathring{A} 程度であることが好ましい。前述のRF=150 Wを印加した状態で超微粒子膜を作製後、250 $\mathbb{C}-10$ 分の熱処理を施すという方法はセンサ用材料としての好ましい製造条件($\Gamma \approx 100\%$, $D \approx$



第 2-28 図 R F = 150 W と 0 W とで作製した酸化錫超微粒子膜の平均粒径 (D) および組成比 (Γ) の熱処理による変化

以上述べてきたように酸化錫超微粒子膜の膜構造や,膜を構成する超微粒子の平均粒径,組成は膜作成時の酸素圧力,蒸発源温度,高周波電力などに大きく依存している。すなわち,これらの膜作製パラメータを制御することにより望ましいデバイス特性(電気特性,ガス吸着特性,光吸収特性など)を有するように超微粒子膜の構造因子を最適化することができることが明確

になった。すなわち、酸素圧力を増加すると、平均粒径 D、組成比 Γ はともに大きく増加し、膜構造は柱状から多孔性柱状を経て海綿状へと変化する。高周波電力を増加させると、Dは少ししか増加しないが Γ は大きく増加する。膜構造への影響はない。蒸発源温度を高くするとDも Γ も大きく増加するが、膜構造は変化しない。これらの事をまとめて第 2-3表に示す。

第2-3表 酸化錫超微粒子膜の構造因子と作製パラメータ との関係

		粒 径 D	組成比 『	膜 構 造
酸素圧力	Î	Ŷ	仓	海綿状 多孔柱状 柱 状
高周波電力	Û	1	Ŷ	変化なし
蒸発源温度	Î	Û	Ŷ	変化なし

第2-4表 制御が可能である酸化錫超微粒子膜の膜構造と 平均粒径との関係

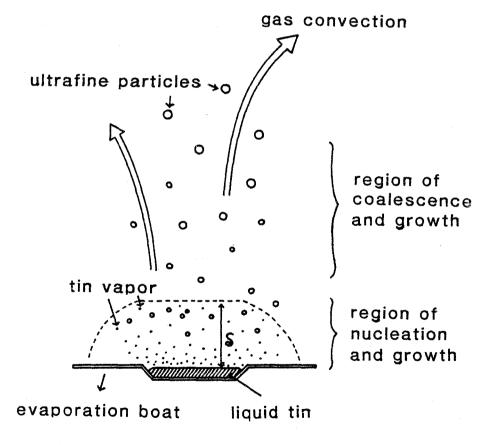
	脖	ŧ	構	道	<u></u>	平		均	粒	径	(Å)	
,	柱				状				<	4 0		
	多	孔	性	柱	状	4 0 ~ 1 6 0				0		
	海		綿		状			1 2	0 ~	5 0	0	

さらに第2-4表には、本研究により制御が可能となった。酸化錫超微粒子 膜の膜構造と平均粒径との関係を示す。

2・5 超微粒子膜の形成機構

金属酸化物超微粒子が形成される過程では、金属原子と酸素ガスとの酸化 反応、粒子相互の衝突と融合、ベルジュア内での酸素ガスの対流などの現象 が複雑に絡みあっており、現状では超微粒子膜の形成機構を理論的に明確に 説明できるにはいたっていない。

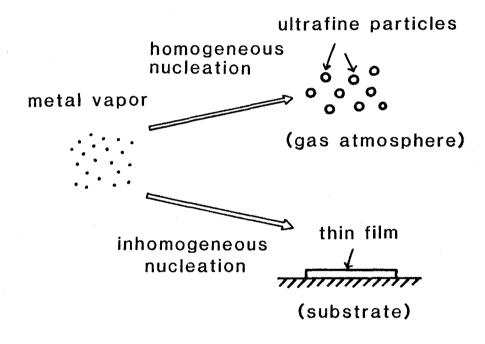
ここでは前節までに述べた測定結果を基礎にして定性的な説明を試みる。



第2-29図 超微粒子の形成メカニズムを説明するための図

超微粒子の形成メカニズムをモデル的に示したのが第2-29図である。

この図中, δ の領域では飽和蒸気圧に近い金属の蒸気が存在し,超微粒子の核生成と成長とが起っている領域である。この領域に存在する超微粒子は周囲温度が高いために,液体状超微粒子の形で存在するので超微粒子相互の融合も起こりやすいと考えられている。このような金属蒸気の気相から超微粒子が形成されるメカニズムは第2-30図に示すように均質核生成(homogeneous nucleation)とその成長過程であるから,蒸着による薄膜の場合のように基板上への不均質核生成(inhomogeneous nucleation)の場合に比べて過飽和度の高いことが必要になる。



第2-30図 気体中と基板上とでの核生成とその成長の相異を 説明するための図

核が生長するための臨界半径では

$$\gamma = \frac{2\sigma_0 \Omega}{kT} \frac{1}{\ln (P/P_0)}$$
 (2-11)

但し, σο は核の表面張力

Ω は蒸発金属の体積

k はボルツマン定数

T は核の温度

P/Po は金属蒸気圧の過飽和度

と表わすことができる。 $^{18)}$ 核はその半径が $_{7}$ よりも大きければ成長しやすく,逆に $_{7}$ よりも小さければ消滅しやすい。

したがって、このδの領域では局所的な熱または粒子密度の乱れのために瞬間的に微小核が生成、消滅を繰り返している。δの外の領域でも周囲温度が高ければ、先にδの領域内である大きさまで成長した超微粒子相互の融合が起こり更に大きな粒径をもつ超微粒子に成長すると考えられる。

超微粒子の平均粒径は蒸発源の温度が高い程、大きくなる。しかも第 2 - 2 3 図に示すように蒸発源温度が高い場合には、平均粒径は蒸発源からの距離とともに増加した後ほぼ一定値に達する。例えばアルミニウムを 5 Torrの ヘリウム中で蒸発させる時に金属蒸気が存在する領域 δ は、蒸発源から 0.5 cm以内であると報告されている。 $^{(9)}$

それにもかかわらず,第 2-2 3 図に示すように蒸発源から数 m離れた所でも粒径の増加が起こるのは超微粒子相互の融合が起こっていることを示している。酸化錫超微粒子の場合,約 170 \mathbb{C} 以上の温度で容易に SnO 超微粒子が酸化されて SnO_2 超微粒子に変換されることは $2 \cdot 3$ で述べた熱反応特性の実験結果からわかっている。第 2-2 3 図にはガス雰囲気中の温度分布も示しているが,T=135 $0\mathbb{C}$ の場合にはL=7 m付近までは雰囲気温度が 170 \mathbb{C} 以上になっている。そのために, $SnO \to SnO_2$ $\sim O$ 変換が起こりやすく, SnO_2 の平均粒径 D ,組成比 Γ が L の増加に従って増加している。一方,T=1100 \mathbb{C} の場合には,L=3 m 付近でガス雰囲気温度は 170 \mathbb{C} 以下になってしまうため,それ以上のL では粒子間の反応は起こりにくく,D , Γ は一定になる。

今,超微粒子の粒径の増加が各超微粒子の相互の融合のみにより起こっているとし、第n回目の融合により形成された超微粒子の粒径を rn とする。 このとき、融合による粒径の変化は

$$r_n - r_{n-1} = a_{n-1} \times r_{n-1}$$
 (2 - 12)

とあらわすことができ、かつ an はランダムな独立変数であると仮定する。この仮定は融合という過程が同一材料の同一現象から発生していることを考えれば妥当なものと思われる。この仮定のもとで式(2-12)は

$$r_n = r_{n-1} (a_{n-1} + 1)$$
 (2 -13)

と変形でき、さらに、最初の粒径をroとすると

$$r_n = r_0 \frac{n}{m} (a_{k-1} + 1)$$
 (2 - 14)

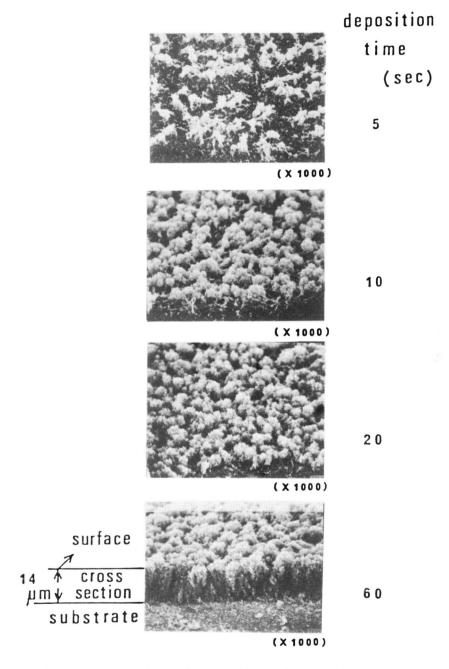
$$\log (r_n/r_o) = \sum_{k=1}^{n} (a_{k-1} + 1)$$
 (2-15)

となる。式(2-15)の右辺は正規分布になるので、超微粒子の粒径 r_n は第2-10 図に示したように対数正規分布関数であらわすことができる。

このようにして形成された酸化錫超微粒子が、ガラス基板上に付着形成する過程を示したものが第2-31図である。

ベルジュア内でのガスの対流などの要因で、 最初に超微粒子が数個凝集した形で基板上に山状に部分的に付着する。ついでこれらの周囲を立体的に広げてゆく。この過程は真空蒸着膜の場合に、最初に島状に付着した核が順次広がって行く過程によく似ている。ただし根本的に異なるのは、超微粒子膜の場合には、原子オーダーで基板に付着するのではなくすでに数 100\AA の平均粒径を持つ粒子として付着する点である。そのため膜を形成する粒子の充塡度が低くなり、また粒子相互の付着力も弱くなる。すなわち、

多孔性の度合が強くなり第2-22図に示したように膜比重が極端に小さくなる。



第2-31図 ガラス基板上への酸化錫超微粒子の付着過程の SEM観察結果

2 • 6 結 言

この章では、活性化反応ガス中蒸発法という新しい作製法による酸化錫超 微粒子膜の作製装置およびその方法を詳しく述べた。また、酸化錫超微粒子膜の膜構造、平均粒径、熱特性、光学特性などの物性を解析し、これらの 諸特性と作製条件との相関を明らかにした。 さらに酸化錫超微粒子膜の作製メカニズムについて考察を加えた。

本章で得られた結論を以下に要約する。

- (1) 酸化錫超微粒子の作製に際し、金属を蒸発させて雰囲気中で酸化させな がら超微粒子を作製するという方法にしたため、金属の蒸発源の面積を 広くとる事ができ、超微粒子膜の膜厚の均一性を大幅に改善できた。
- (2) 錫蒸発原子と酸素分子とが反応して酸化錫超微粒子膜を作製する雰囲気を13.56MHz の高周波電力で励振する事により酸化反応を促進し,酸化度の高い酸化錫超微粒子を得ることができた。
- (3) (2)で述べた方法で作製した酸化錫超微粒子に、空気中 $300 \ C-10 \ G$ の熱処理を行う事により粒径をほとんど増加させることなく $100 \ SnO_2$ の酸化錫超微粒子を得る事ができた。
- (4) 超微粒子膜作製時の酸素圧力,高周波電力,蒸発源温度などの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(粒径,膜構造,組成など)を最適化できることが明確になった。

参考文献

- 1) M. Kato: Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 757
- 2) S. Iwama, E. Shichi and T. Sakashi: Jpn. J. Appl. Phys. 12 (1973) 1531
- 3) J.D.F. Rawsay and R.G. Avery: J. Mater. Sci. 9 (1974) 1681
- 4) 小川久仁, 西川雅博, 阿部 惇, 早川 茂:第39回応用物理学学術講演会(1978年11月)5a-R-2
- 5) H. Ogawa, A. Abe, M. Nishikawa and S. Hayakawa: J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 685
- 6) 小川久仁,西川雅博,阿部 惇;電子通信学会,電子部品材料研究会資料 CPM81-28(1981)
- 7) 町田光三, 渋谷正信, 村山洋一, 松本政之:電子通信学会論文誌 J62-C (1979)358
- 8) W.H. Hall: Proc. Phys. Soc. **A62** (1949) 741
- 9) N. Wada: Jpn. J. Appl. Phys. 8 (1969) 551
- 10) たとえば 藤田英一:応用物理 49 (1980) 432
- 11) D.M. Young and A.D. Crowell: The Physical Adsorption of Gases
 (Butterworth & Co., London, 1962)
- 12) T. Arai: J. Phys. Soc. Japan **15** (1960) 916
- 13) A. Rosencwaig: Science **181** (1975) 657
- 14) 小川久仁,西川雅博,阿部 惇,早川 茂:第26回応用物理学関係連合講演会(1979年3月) 28a-E-1
- 15) J.S. Haggerty and W.R. Cannon: M.I.T. Report, MIT-EL 79-047 (1979)
- 16) P. Buffat and J.P. Borel: Phys. Rev. A13 (1976) 2287
- 17) P. Mark: J. Chem. Phys. Solids **29** (1968) 689
- 18) J.P. Hirth and G.M. Pound: Condensation and Evaporation (Macmillan, New York, 1963)
- 19) 八谷繁樹:応用物理 42 (1973) 1067

第 3 章 超微粒子膜の電気伝導特性

第 3 章 超微粒子膜の電気伝導特性

3 • 1 緒言

酸化錫超微粒子膜は,第2章で述べたように,粒径が数10Åから数100Å の超微粒子が膜作製時の酸素圧力により決まるある方向性を持って基板上に 付着・堆積した非常に多孔性の度合の大きい膜である。先に述べたように超 微粒子膜の作製過程および独特の膜構造から,その電気特性が従来から周知 の酸化錫単結晶はもちろん多結晶や薄膜とも異なることが予想される。本章 では,酸化錫超微粒子膜の電気伝導特性に関する研究結果について述べる。

酸化錫超微粒子膜は薄膜などに比べて抵抗率が高く,しかもセンサとしての応用上,300℃程度の高温で使用するので,酸化錫超微粒子膜に対して良好なオーム性接触(ohmic contact)特性を持つ電極材料の選択が重要になってくる。酸化錫超微粒子膜の抵抗値と接触抵抗値(contact resistance)の測定方法,これらの抵抗値の周囲温度や湿度,酸素圧力などの測定雰囲気に対する依存性について3・2で詳しく述べる。また第2章で述べたように,酸化錫超微粒子膜の粒径や膜構造は膜作成条件により大きく異なるので,各種の条件で作製した試料について,抵抗値の粒径依存性,膜構造依存性,動作温度依存性について測定した結果を3・3で述べる。1)さらに3・4では,酸化錫超微粒子膜のホール効果の測定結果および前節までに得られた実験結果を基にして酸化錫超微粒子膜の電気伝導機構を考察し,新しい伝導モデルを提案する。2)

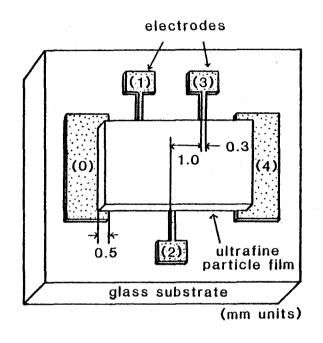
3・2 抵抗値の測定

3・2・1 酸化錫超微粒子膜と電極との接触抵抗

超微粒子膜はその多孔性のために薄膜などに比べて抵抗率が高く,かつセンサとしての応用上300℃程度の高温で使用するので電極材料の選択が重要

になってくる。ことでは、各種の条件により作製した酸化錫超微粒子膜と金、銀、アルミニウム、酸化第2錫の各種電極材料との接触抵抗の大きさ及びオーム性接触の様子を調べて最適な電極材料を決定する。

本実験に用いた試料の形状を第3-1図に示す。

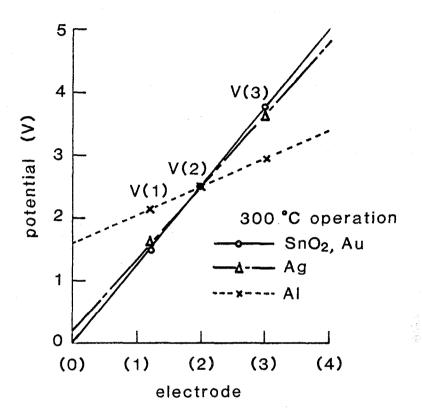


第3-1図 酸化錫超微粒子膜と各種電極材料との間の 接触抵抗測定用試料の形状

 $10 \times 10 \times 0.8$ m³ の無アルカリガラス基板上に真空蒸着法あるいはスクリーン印刷法により形成した前記電極材料からなる(0)から(4)までの5つの電極上に,活性化反応ガス中蒸発法により酸化錫超微粒子膜を作製する。この時,電極(1), (2), (3)は微小領域で超微粒子膜に接するようにして超微粒子膜中の電流の流れ,すなわち膜中の電位分布を乱さぬよう留意した。各電極の間隔は1 mmである。本試料の(0) 電極と(4) 電極との間に一定電圧を印加した時の膜中を流れる電流値 I および(1), (2), (3)の各電極での電位 $V_{(1)}$, $V_{(2)}$, $V_{(3)}$ を測

定する。

0.5 Torr の酸素圧力で作製した超微粒子膜と前記電極材料とで形成した 試料の測定結果を第3-2図に示す。



第3-2図 各種電極材料を用いた時の酸化錫超微粒子膜中の 電位分布 ((0)-(4)電極間の印加電圧は5V)

ここで金およびアルミニウム電極は真空蒸着法により形成し膜厚は $4000\,\text{Å}$ 程度である。酸化第 2 錫電極は真空蒸着法で形成した錫薄膜を空気中で $350\,\text{C}$ の加熱処理を施こしたもので膜厚は約 $3000\,\text{Å}$ である。銀電極はスクリーン印刷法により形成し膜厚は約 $4\,\mu\text{m}$ である。(0)電極と(4)電極との間には,電極材料と超微粒子膜材料との間の化学反応を避けるために $400\,\text{Hz}-5\,\text{V}$ の交流定電圧を印加した。(0)電極および(4)電極の電位を各々 $V_{(0)}$, $V_{(4)}$ とすると

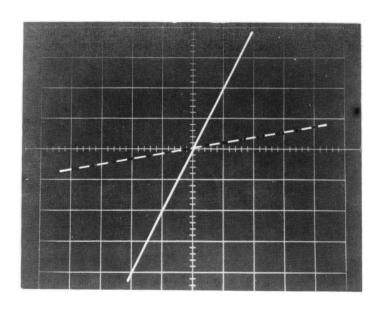
 $V_{(0)}=OV$, $V_{(4)}=5$ V である。同図において、 $V_{(1)}$, $V_{(2)}$, $V_{(3)}$ を結ぶ直線を延長し電極(0)および(4)の位置での電位を各々 $V_{(0)}$, $V_{(4)}'$ とする。この時、電極(0)おおよび(4)での接触抵抗 $Rc_{(0)}$ および $Rc_{(4)}$ は

$$Rc(0) = |V'(0) - V(0)| / I$$
 (3 - 1)

$$Rc_{(4)} = |V'_{(4)} - V_{(4)}| / I$$
 (3-2)

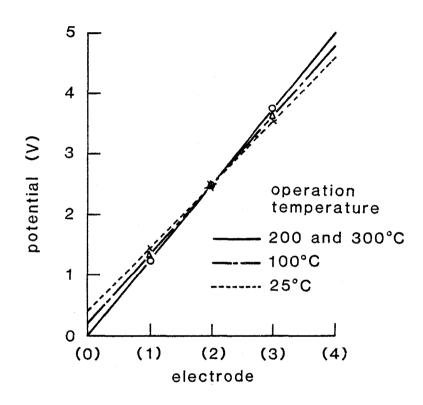
と計算できる。

試料を300 ℃で動作すると、銀やアルミニウムの場合には電極表面が酸化されてRc は大きくなる。アルミニウムは特にこの効果が顕著であった。酸化第2 錫および金の場合はRc はほとんど零であったが、電極形式の容易さ、再現性・均一性の良さ、電極抵抗値の低さから本研究では電極材料として金を採用した。第3-3 図に0.5 Torr の酸素圧力で作製した酸化錫超微粒子膜



第3-3図 酸化錫超微粒子膜の電流-電圧特性 V: 1V/div、 H: 10 μA/div 実線は動作温度が300 ℃の場合 破線は動作温度が150 ℃の場合

と金電極とで形成した試料の電流 - 電圧特性をカーブトレーサで測定した結果を示す。実線は動作温度が $300 \, ^{\circ}$ 、破線は $150 \, ^{\circ}$ の場合である。 いずれも良好なオーム性接触をしている事がわかる。第 3-3 図で示した試料の各電極における電位の動作温度依存性を第 3-4 図に示す。



第3-4図 金電極を用いた時の超微粒子膜中の電位分布の 動作温度依存性

試料の動作温度が 200 ℃未満の場合には接触抵抗が存在しているが, 200 ℃以上の動作温度ではほとんど零になる。酸素圧力を 5 Torr, 0.5 Torr, 0.1 Torr にして作製した酸化錫超微粒子膜と金電極との間の接触抵抗の動作温度依存性を第 3-5 図に示す。この測定により接触抵抗の値は

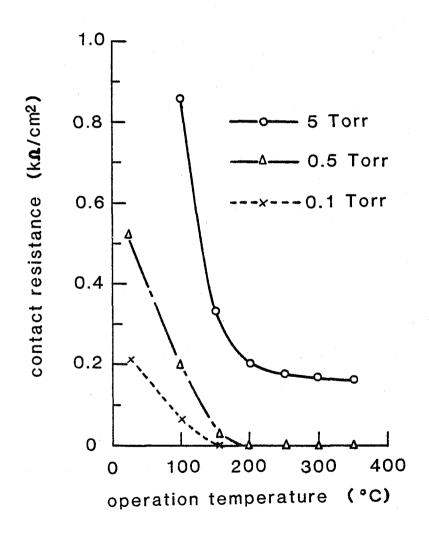
ο 試料の動作温度の低下につれて増大する。

○超微粒子膜作製時の酸素圧力の増加, すなわち超微粒子膜の多孔性度 合の増大につれて増加する。

ことが明らかになった。さらに

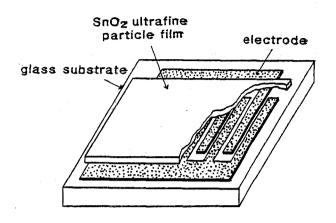
○100℃以上の動作温度では、いずれの試料の場合も接触抵抗の値は超 微粒子膜の抵抗値の数%以下であり、実用上は全く問題がない。

ことを確認できた。



第3-5図 酸化錫超微粒子膜と金電極との間の接触抵抗 の動作温度依存性

3・2・2 超微粒子膜の抵抗値の測定



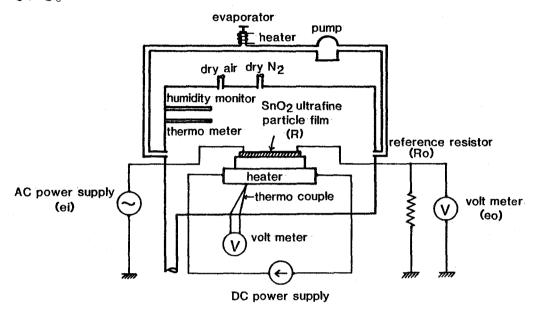
第3-6図 酸化錫超微粒子膜の抵抗値測定用 試料の形状

本実験に用いた試料の構造を第3-6図に示す。10×10×0.8 m の無アルカリガラス基板上に真空蒸着法で約4000 Åの厚さの金電極を櫛歯状に形成し、その上に活性化反応ガス中蒸発法により20μmから30μmの厚さの酸化錫超微粒子膜を作製したものである。電極間隔は0.2 mmであり、金電極と超微粒子膜との接触面積は約20 miである。

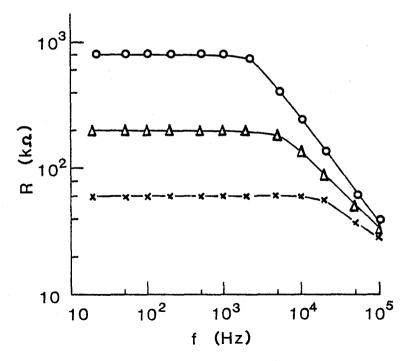
抵抗値の測定方法を第3-7図に示す。乾燥空気,乾燥窒素および水蒸気の導入口を備えた温度および湿度の制御が可能なステンレス製の真空容器(容積は約 100ℓ)中に設置されているセラミックヒータ上に前記試料を保持する。容器内の雰囲気はポンプにより循還されている。試料(抵抗値をRとする)およびそれに直列に接続された標準抵抗(抵抗値をRoとする)に交流定電圧(電圧値を e_i とする)を印加する。この時,標準抵抗の両端に現われる電圧(電圧値を e_0 とする)を測定すると,試料の抵抗値Rは

$$R = \{ (e_i/e_o) - 1 \} \times R_o$$
 (3 - 3)

と計算できる。ただしての計算では、電圧計の入力インピーダンス($10 \, \mathrm{M}\, \Omega$)は標準抵抗の値($10 \, \mathrm{K}\, \Omega$ 程度)に比べて十分大きいので R への影響は無視している。

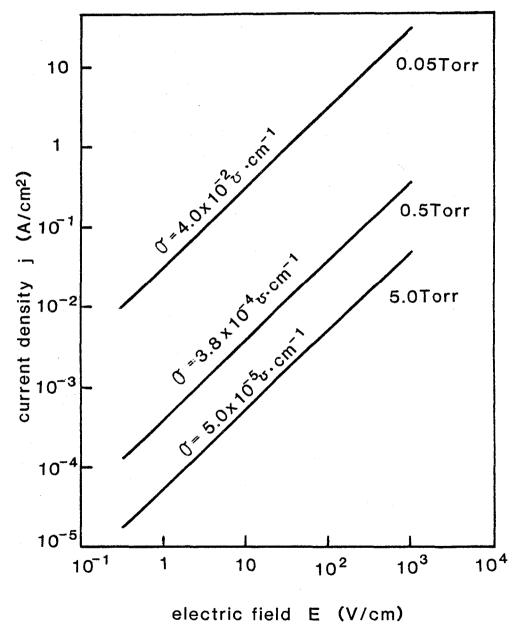


第3-7図 酸化錫超微粒子膜抵抗値の測定系



第3-8図 超微粒子膜の抵抗値と周波数との関係

第3-8図に試料に印加する交流電圧の周波数と試料の抵抗値との関係を示す。試料の抵抗値が高い場合には、数KHz以上の周波数で基板の容量成分の影響による抵抗値の低下がみられる。この結果より抵抗値の測定は1KHz以下の周波数で行なわねばならぬことがわかる。



第 3 - 9 図 酸化錫超微粒子膜の電流密度と電界強度との関係 (いずれの膜も 0.5~10³ V/cmの範囲でオーミックである)

第 3-9 図に酸素圧力を 0.05 Torr, 0.5 Torr, 5 Torr で作製した各酸化錫 超微粒子膜の電流密度 j と電界強度 E との関係を示す。いずれの超微粒子膜 6.2×10^{-1} V/cm から 1×10^{3} V/cm の電界強度の範囲でオームの法則を満たしており、その導電率は、

$$0.05$$
 Torr で作製した超微粒子膜では 4.0×10^{-2} ${ \ \, {\it Cor} \ }^{-1}$ 0.5 Torr " 3.8×10^{-4} ${ \ \, {\it Cor} \ }^{-1}$ 5 Torr " 5.0×10^{-5} ${ \ \, {\it Cor} \ }^{-1}$

であった。多孔性の度合が強くなるほど導電率は減少している。

また、 $0.5\,\mathrm{Torr}$ の酸素圧力で作製した超微粒子膜の動作温度を $3.0\,\mathrm{C}$ にして波長が $3.6\,\mathrm{S}\,0$ $\mathrm{\mathring{A}}$ の光を照射した状態での $\mathrm{j}-\mathrm{E}$ 特性も測定した。 この結果と Bube $\mathrm{^{30}}$ が測定した光照射のもとでの多結晶硫化カドミウムの $\mathrm{j}-\mathrm{E}$ 特性とをまとめて第 $3-1.0\,\mathrm{図}$ に示す。

一般に多結晶体の光電流 - 電圧特性は粒界の影響により非線型になると言われている。 $^{3)}$ 第 3-10 図中,破線で示した数 μm の粒径からなる多結晶硫化カドミウムの場合には、

2~V/cm<E \leq 30V/cm では、多結晶膜中の一つの単結晶領域でのj-E特性が現われており $j\propto E$

 $30 \text{ V/cm} < \text{E} \le 8 \times 10^2 \text{ V/cm}$ では,多結晶膜中の各粒界の界面電位が破壊され始める段階であり j $\propto \text{E}^2$

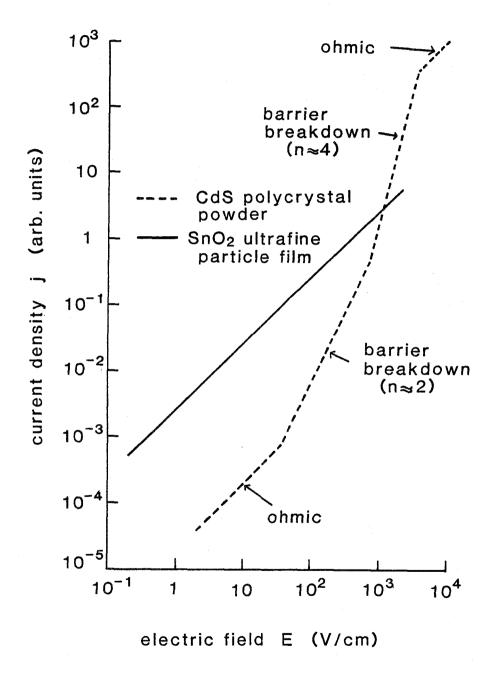
 $8 \times 10^2 \text{V/cm} < \text{E} \le 5 \times 10^3 \text{V/cm}$ では、この現象がさらに強くなりアバランシェ破壊を起こしている段階であり $\mathbf{j} \propto \text{E}^4$

 $E>5 imes10^3\,V/cm$ では、各粒界での界面電位が完全に破壊され膜全体としてオーミックな特性を示す段階 $j\propto E$

の四つの領域に区別できる。

一方,平均粒径が数10Åの超微粒子膜の場合には,光照射によりjの大きさは光を照射していない場合(第3-9図)に比べて数倍増加するが,0.2

V/cm < E < $2 \times 10^3 V/cm$ の電界強度の全領域で j - E 特性は第 3 - 9 図の場合と同様オーミックである。

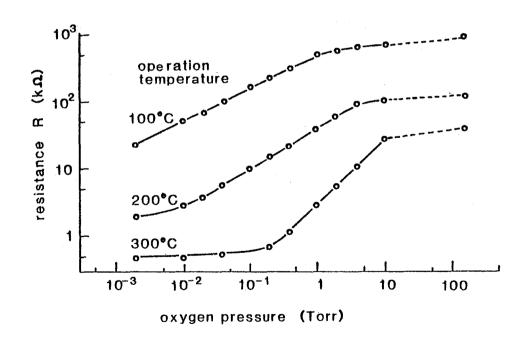


第3-10図 酸化錫超微粒子膜および硫化カドミウムに各々の 基礎吸収端付近のエネルギーを持つ光を照射して 測定した電流密度と電界強度との関係

これらの結果より,酸化錫超微粒子膜の場合には,各超微粒子の間には電気 伝導に影響を与えるほど大きな界面電位は存在せず,むしろ各超微粒子が電 気的には連続的につながっていると考える方がよい。

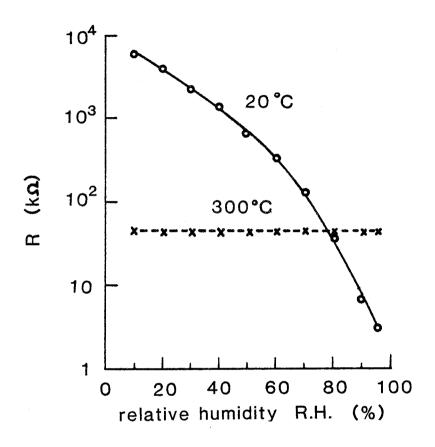
3・2・3 抵抗値の雰囲気依存性

一般に半導体表面に気体分子が吸着すると、半導体と吸着分子との間の電子エネルギーの差に基づいて半導体表面と吸着分子との間に電荷の偏在を生じる。1 n 形の電気伝導を示す金属酸化物半導体である酸化錫超微粒子膜表面に電子受容体である酸素が吸着すると、酸化錫超微粒子膜から電子が酸素に移動して、酸素は負電荷吸着状態になり、酸化錫超微粒子膜は伝導電子濃度が減少して抵抗値は増加する。したがって、雰囲気中の酸素分圧と酸化錫超微粒子膜の抵抗値との間には第3-11図に示すような関係があり、酸素分圧の低下につれて超微粒子膜の抵抗値は減少する。



第3-11図 酸化錫超微粒子膜の抵抗値と酸素分圧との関係

この抵抗値の減少には下限があり、下限の状態では表面吸着酸素はほとんど存存在していないと考えられる。また動作温度が高い程、酸素圧力の高いとこった。この下限に到達している。

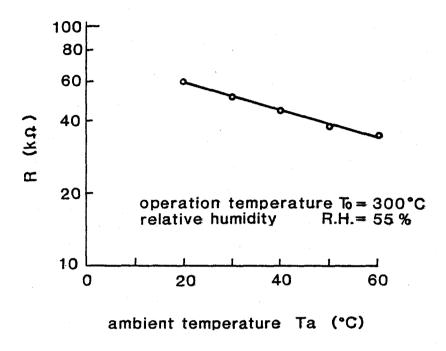


第3-12図 酸化錫超微粒子膜の抵抗値と相対湿度との関係

第3-12図に周囲の湿度に対する酸化錫超微粒子膜の抵抗値の変化を示す。試料の動作温度が20℃の場合には、相対温度が10%から95%の変化に対して抵抗値は8MΩから3KΩまで大きく変わる。一方、試料の動作温度が300℃の場合には、抵抗値は湿度に無関係になる。20℃における抵抗値の大きな変化は膜表面に物理吸着した水分の影響によるものであり、 50 300℃では、この影響は全くなくなる。超微粒子膜の持つこの特長は、セン

サのガス選択性を良くする上で重要な性質である。

第3-13図に周囲の温度Taの変化に対する超微粒子膜の抵抗値Rの変化を示す。Taの増加につれてRは減少する。



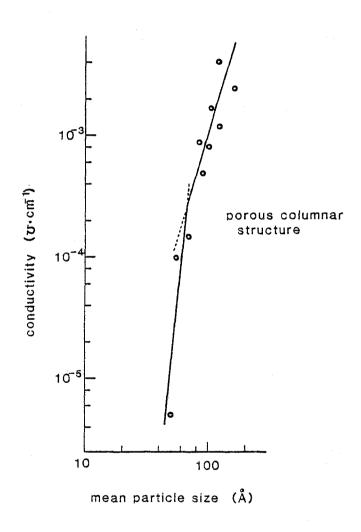
第3-13図 酸化錫超微粒子膜の抵抗値と周囲温度 との関係

以上述べたRの酸素分圧Po₂,相対湿度R.H.,雰囲気温度Ta 依存性は超微粒子膜の作製条件によらずほぼ同一の傾向を示すことが一連の実験により明らかとなった。

3・3 抵抗値と作製条件および動作温度との関係

第2章で述べたように酸化錫超微粒子膜の膜構造は膜作製時の酸素圧力により制御できる。今,超微粒子膜構造として多孔性柱状構造を形成するように酸素圧力を0.4 Torr から2 Torr の間に保ち蒸発源温度,高周波電力,蒸発

源-基板間距離を調整し、平均粒径が $50\,\text{Å}$ から $160\,\text{Å}$ の範囲にある $10\,\text{種}$ 類の試料を作製した。膜厚はいずれも $20\,\mu\text{m}$ から $30\,\mu\text{m}$ の間であった。 これらの試料の導電率を測定し、その粒径依存性を求めた結果を第 $3-14\,\text{図}$ に示す。



第3-14図 同一膜構造 (porous columnar) の酸化錫超 微粒子膜の導電率と平均粒径との関係

粒径が増加するにつれて導電率も増加するが、粒径の50 Åから160 Å までの変化に対して導電率は 5×10^{-6} $\mathbf{v}\cdot \mathbf{cm}^{-1}$ から 4×10^{-3} $\mathbf{v}\cdot \mathbf{cm}^{-1}$ まで非常に大きく変化する。各測定値は二本の直線で近似でき、その二直線が交差する粒径は約70 Åである。平均粒径が50 A0 の超微粒子膜では導電率は急激に減少している。この理由については50 A0 で考察を加える。

次に超微粒子膜作製時の蒸発源温度,高周波電力,蒸発源-基板間距離を制御して平均粒径を120Åから150Åの範囲に保ちつつ酸素圧力を0.25Torrから10Torrまで変化して,柱状,多孔性柱状,海綿状の膜構造を有する試料を作製した。これらの試料の導電率と膜構造との関係を第3-15図に示す。膜作成時の酸素圧力の増加につれて導電率は減少する。この現象は第2章の第2-22図で示した膜比重の酸素圧力依存性の結果とよく似ているが,膜比重の場合は酸素圧力に対してほぼ連続的に変化したのに対して,この導電率の場合は,ステップ状の変化をしている。すなわち,同一膜構造の中では酸素圧力の変化に対して導電率の変化はゆるやかであるが,膜構造が異なると導電率も急激に変化する。酸化錫超微粒子膜の電気伝導機構は膜構造に大きく依存していると考えられる。これについては3・4で詳しく述べる。

第3-16図に酸素圧力を0.05Torr,0.5Torr,5Torr で作製した試料の抵抗値と膜厚との関係を示す。膜厚の制御は蒸発時間の長さで行ない。膜厚の測定はSEMによる膜断面の観察で求めた。また,抵抗値の測定は表面吸着水の影響を避けるため300℃の動作温度で行なった。作製条件に関係なく各酸化錫超微粒子膜の抵抗値Rは

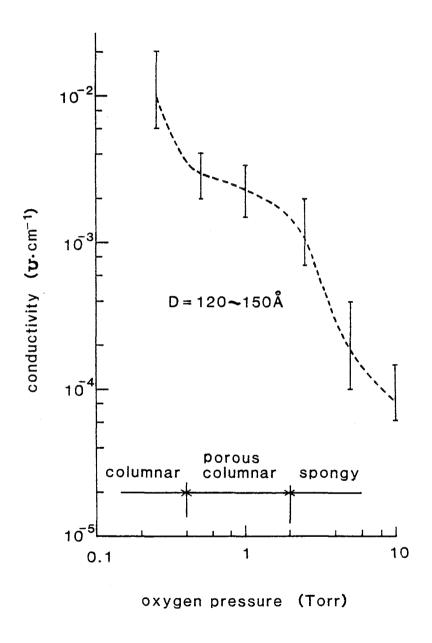
$$R = \frac{\rho \ell}{t w}$$
 (3-4)

但し、ρ : 抵抗率

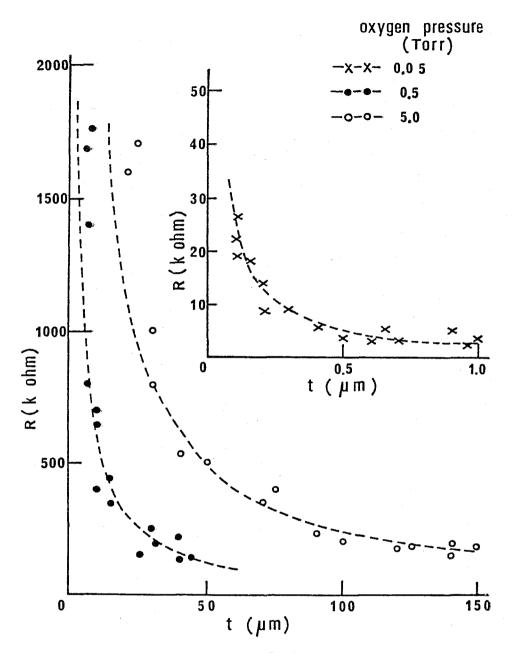
t : 超微粒子膜の膜厚

ℓ : 電極間距離

w : 電極幅



第3-15図 酸化錫超微粒子膜の導電率と膜構造との関係



第3-16図 酸化錫超微粒子膜の膜厚と抵抗値との関係

ただ各酸素圧力で作製した膜の中で膜厚の薄い超微粒子膜では、その抵抗値は(3-4)式で求まる計算値よりも大きくなっている。この原因としては、 薄膜の場合に述べられているようなキャリアの膜表面での散乱 6 あるいは多 結晶で述べられているような結晶粒界面での散乱 70 によるものではなく,第 2 章の第 2 - 3 1 図に示した如く膜成長の初期段階の膜厚の薄い領域では部分的に超微粒子膜に不連続な部分が存在するためと考えられる。本測定より求まる各超微粒子膜の抵抗率 ρ は

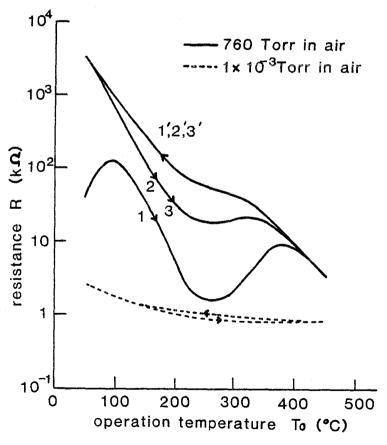
酸素圧力が 0.05 Torr で作製した膜では $\rho = 1.8 \times 1.0$ $\Omega \cdot cm$

$$\rho = 3.0 \times 1.0^3 \quad \Omega \cdot cm$$

$$\rho = 1.3 \times 1.0^4 \quad \Omega \cdot cm$$

である。

第3-17図に 0.5 Torr の酸素圧力で作製した超微粒子膜の抵抗 R の動作 温度依存性を示す。



第3-17図 酸化錫超微粒子膜の抵抗値の動作温度依存性

測定は760Torrの空気中および1×10⁻³Torrの空気中で行なった。760 Torrの空気中では,超微粒子膜の抵抗値は大きな熱履歴を示す。すなわち,動作温度が高温から低温へ変化する時は同図中1′,2′,3′で示す曲線の如く安定であるが,低温から高温へ変化する時には,抵抗値はそれ以前の熱経歴に大きく依存する。この現象は,酸化錫厚膜⁸⁰や酸化亜鉛多結晶体⁹⁾にも観測されており,膜の表面に吸着した水分の影響と考えられている。⁵⁾一方,1×10⁻³ Torrの空気中の測定では,超微粒子膜の抵抗値の熱履歴および,抵抗値の動作温度依存性は非常に小さくなっている。熱履歴の減少については減圧することにより雰囲気中の水分が少なくなり膜表面での吸着水の影響が減少したためと考えられる。また,抵抗値の動作温度依存性の減少は,酸素分圧の減少により従来表面吸着酸素により捕獲されていた電子が自由になり膜の電気伝導に寄与するようになったためキャリア濃度が増加して縮退した状態になったためと推測できる。

第 3-1 8 図は,酸素圧力が 0.0 5 Torr , 0.5 Torr , 5 Torr で作製した膜の導電率 σ と動作温度 To との関係を示している。 σ の値は膜の作製条件により異るが, To に対する σ の変化はどの試料も同一であった。 活性化エネルギー Δ Ea を

$$\sigma = C \exp\left(\frac{\Delta E_a}{2kT_o}\right) \tag{3-5}$$

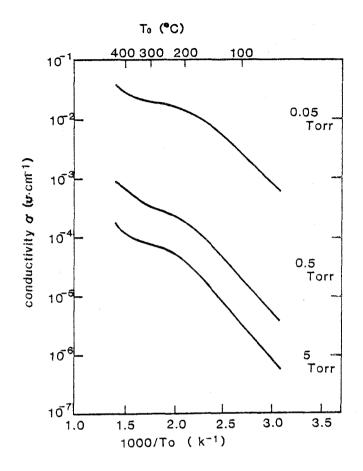
但し, k はボルツマン定数 C は定数

で表わすと,動作温度が100℃付近では △Ea ÷ 0.65 eV

" 300 C $\triangle \text{Ea} \ \ \ \dot{=} \ \ 0.55 \text{ eV}$

となる。また,第 3-1 7 図で示した 1×10^{-3} Torr の空気中での測定では 動作温度が 100 ℃付近では $\triangle Ea = 0.13$ eV

となる。



第3-18図 酸化錫超微粒子膜の導電率と動作温度 との関係

3・4 超微粒子膜の電気伝導機構

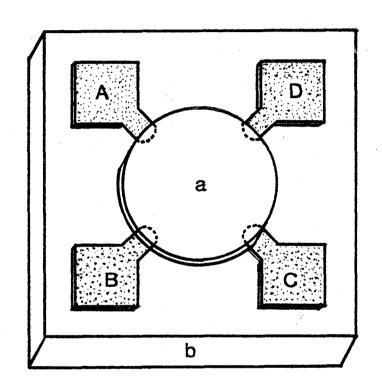
3・4・1 ホール効果の測定

一般に物質の電気伝導度 σ は、キャリア濃度 n およびキャリアの移動度 μ_H を用いて

$$\sigma=n$$
 q $\mu_{\rm H}$ (3 - 6)
但し、q は単位電荷

と表わされる。超微粒子膜の伝導機構を明確にするために、 van der pauw 法 $^{10)}$ によるホール効果の測定により σ を n と μ_H とに分離した。

第3-19図に本実験に用いた試料の概略図を,第3-20図にホール効果の測定系を示す。



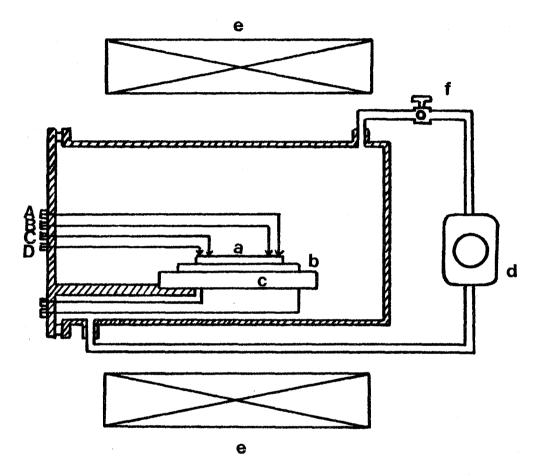
第3-19図 酸化錫超微粒子膜のホール効果測定用試料の形状

a;超微粒子膜(5 mm ♥)

b;ガラス基板(10×10mm))

A,B,C,D; 測定用電極 *

10×10×0.8 ㎡の無アルカリガラス基板 b の表面に真空蒸着法により形成した 厚さ約4000Åの金電極 A, B, C, D上に活性化反応ガス中蒸発法により酸化 錫超微粒子膜 a を直径 5 ㎜厚さ20μm程度の円板状に作製した。この試料を 第3-20図に示すようなガス導入口および蒸発器 f を備えたステンレス製のチャンバー(容積1ℓ)内に保持されたセラミックヒーターC上に固定する。チャンバー内のガスはポンプ d により循環している。このチャンバーの外部から超微粒子膜に垂直に磁場が作用するように磁極 e を調節する。



第3-20図 超微粒子膜のホール効果測定系

a:超微粒子膜, b:ガラス基板, c:セラミックヒータ

d:循環ポンプ, e:マグネット, f:ガス導入口

A,B,C,D:電気測定用端子

磁場(6500G)を印加した状態と磁場のない状態とで、試料の電極 B-C間に一定電流(50 μ A)を流した時に電極 A-D間に発生する電圧の差 V_H および磁場のない状態で電極 B-C間に一定電流を流した時に電極 A-D間に発生する電圧 V_R を測定した。磁場と電流との方向および電極を変化させて、 V_H については 1 6 点、 V_R については 8 点の測定を行ないその平均値を求めた。抵抗率 ρ およびホール係数 R_H は

$$\rho = \frac{\pi \cdot t}{\ln 2} \cdot \frac{V_R}{I} \qquad (\Omega \cdot cm) \qquad (3 - 7)$$

$$R_{\rm H} = \frac{V_{\rm H}}{I} \cdot \frac{10^8 \cdot t}{B} \qquad (cm^3/coulomb) \qquad (3-8)$$

但し, t は超微粒子膜の膜厚

となる。この ρ , R_H を用いてキャリア濃度n, ホール移動度 μ_H は

$$n = k \frac{I}{q Rn}$$
 (3-9)

但し、kは定数で格子散乱の場合には3π/8

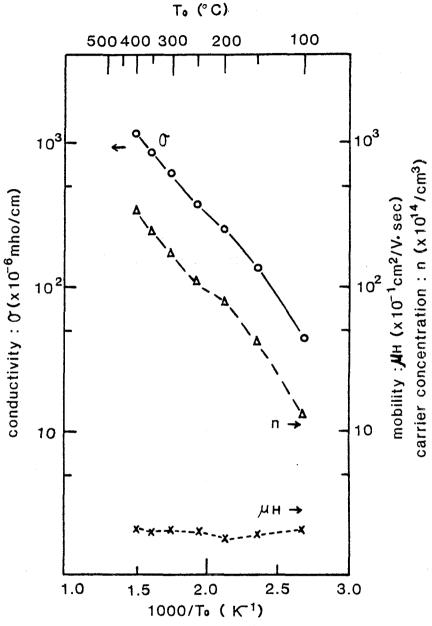
$$\mu_{\rm H} = \frac{\rm R_{\rm H}}{\rm o} \tag{3-10}$$

と計算できる。

3 • 4 • 2 測 定 結 果

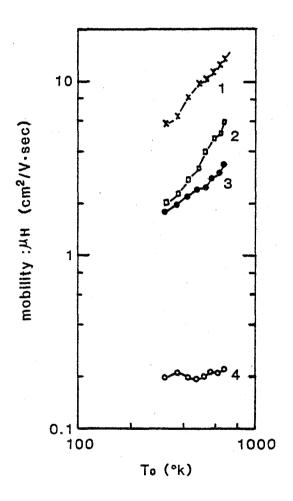
第3-21図に 0.5 Torr の酸素圧力で作製した酸化錫超微粒子膜の導電率 σ , キャリア濃度 n, ホール移動度 μ_H の動作温度 To 依存性を示す。この膜 (試料K4とする)は平均粒径が 60 Å程度の超微粒子からなり多孔性柱状 の膜構造をしている。同図において, σ とnはTo の増加に対してほぼ直線的 に増加しかつその傾きも互に等しい。一方, μ_H はTo にはほとんど依存せず

かつその値も 0.02 cm/V. sec と非常に小さい。



第3-21図 酸化錫超微粒子膜のキャリア濃度 (n)、 導電率 (σ)、ホール移動度 (μ_H) の動作 温度 (T₀) 依存性

膜作製時の酸素圧力を変えて作った他の多孔性柱状構造の酸化錫超微粒子膜のn, μ_H , σ の To 依存性も第 3-2 1 図に示したのと同様の傾向を示す。膜



第3-22図 薄膜(1,2)と超微粒子膜(3,4)の移動度の 動作温度依存性

第3-1表 薄膜 (1,2) と超微粒子膜 (3,4,5) の膜構造 とホール効果の測定結果

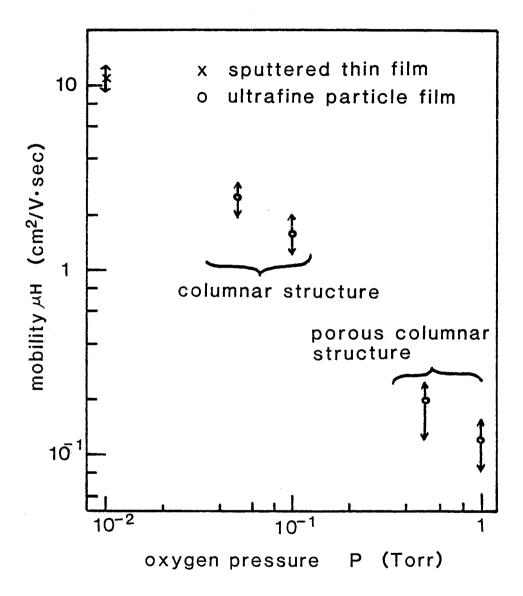
試料 番号	膜作製方法	膜構造	D (Å)	σ $(\nabla \cdot cm^{-1})$	n (cm ⁻³)	μн (cm²/v•sec)
1	スパッタリング法	柱状	-	1.6	9.0 × 1 0 ¹⁷	1 1.0
2	抵抗加熱法	柱状		8.3 × 1 0 ^{- 1}	1.3 × 1 0 ¹⁸	4.1
3	ガス中蒸発法 (005 Torr)	柱状	_	4.0×10^{-2}	1.0 × 1 0 ¹⁷	2.5
4	(05 Torr)	多孔性柱状	60	3.7×10^{-4}	1.2 × 1 0 ¹⁶	0.2
5	" (0,5 Torr)	海綿状	200	5.0 × 1 0 ^{- 5}		

$$\mu_{\rm H}={\bf k}~{
m To}^{m}$$
 , $m=1~{
m or}~3/2$ (3-11)

但し、k, mは定数である。

と表わすことができ、キャリアの散乱はイオン化した不純物 11 (このときはm=3/2)か結晶欠陥 12,13 (このときはm=1)に基づくものと同様な温度依存性を示すことがわかる。これに対して、6.4の超微粒子膜は先に述べたように6.40年は6.41年のに依存しない。6.43の超微粒子膜の場合は、6.44年の値および

μ_H の To 依存性ともに *M* 1 や *M* 2 の 薄膜の それと 非常によく似た特性を示している。 すなわち, *M* 3 の 膜は 0.0 5 Torr の 酸素 雰囲気 での ガス中蒸発法という 作製方法ではあるが 電気的特性はむしろ 薄膜に近いということができる。

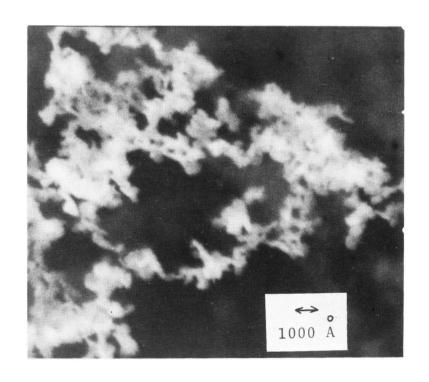


第3-23図 酸化錫超微粒子膜の移動度と膜作製時の 酸素圧力との関係

酸化錫超微粒子膜作製時の酸素圧力 P と移動度 $\mu_{\rm H}$ との関係を第 3-23 図に示す。動作温度は 250 ℃である。 P が増加するに従い $\mu_{\rm H}$ は減少する。 C の傾向は,第 2-2 2 図で示した膜比重のP依存性,第 3-1 5 図で示した伝導度の P 依存性と非常によく似ており,超微粒子膜の移動度は超微粒子の平均粒径,膜構造,膜比重と密接な関係があることを意味している。

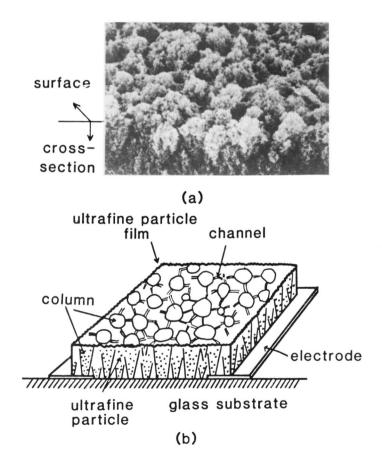
3・4・3 超微粒子膜の電気伝導機構

第3-24図に 0.5 Torr の酸素圧力で作製した酸化錫超微粒子膜の表面を 30000倍の高倍率で観察した SEM写真を示す。



第3-24図 酸化錫超微粒子膜表面のSEM観察の写真

図中、白い部分が超微粒子であり黒い部分は空孔である。この膜を構成している超微粒子の平均粒径をX線回折法で求めると60 Å,BET法で求めると80 Åである。膜中の個々の粒子あるいはそれが数個集まった二次粒子がガラス基板に平行な方向に互に結ばれて一本の細長いチャンネル(channel)を形成しているのがわかる。このチャンネルの太さは1 個あるいは $2\sim3$ 個の超微粒子の粒径に相等する。この膜構造の様子を第2-1 1 図,第2-2 1 図,第3-2 4 図で示した3 E M観察の結果を基にして模型的に第3-2 5 図に示す。



第3-25図 酸化錫超微粒子膜の膜構造を模型的に示した図

このチャンネルを形成している各超微粒子の接触界面には、本章 3・2 で述べた如く電気伝導に影響を与えるほど大きな界面電位は存在せず、むしろ各超微粒子が電気的には連続的につながっていると思われる。このような理由により、0.5 Torrの酸素圧力で作製した多孔性柱状の膜構造を有する超微粒子膜では、その電気伝導度は、ガラス基板に垂直方向は酸化錫超微粒子が高密度に堆積した円柱からなっているため大きいが、基板平行方向の電気伝導は、前記の細長いチャンネル領域で支配されるため伝導度は非常に小さくなる。すなわち、多孔性柱状構造の超微粒子膜の電気伝導はチャンネル領域の形状で決定されている。異なる作製条件の超微粒子膜の場合も含めて、電気伝導に寄与する膜構造をまとめて第3-2表に示す。

第3-2表 各種の作製条件でつくった酸化錫超微粒子 膜において電気伝導に寄与する膜構造

膜 構 造	方向	基板に平行	基板に垂直	
柱	状	面	円	柱
多孔性	柱 状	チャンネル	円	柱
海綿	状	チャンネル	チャン	/ネル

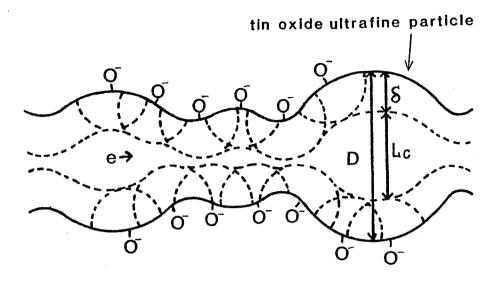
柱状の膜構造を有する超微粒子膜では、基板垂直方向は円柱状、基板水平方向は面状の電気伝導となるため膜の伝導度、移動度は大きくなり薄膜と類似の伝導機構である。一方、海綿状の膜構造を有する超微粒子膜は基板垂直、水平の両方向ともチャンネルによる電気伝導となり、その伝導度、移動度は非常に小さくなる。

0.5 Torr の酸素圧力で作製した酸化錫超微粒子膜のホール効果の測定から 求めたキャリア濃度は、第3-21図で示した如く250℃の動作温度で1.2 \times 10 16 cm $^{-3}$ である。この値は超微粒子膜全体の平均値である。第2章**2・ 4** に述べた如くこの超微粒子膜中に存在する酸化第2錫の分子の割合はバルクの状態の約1/300である。この事より、チャンネルなどの実際に酸化錫超微粒子が存在している領域での真のキャリア濃度は、ホール効果で求めた膜全体の平均値としてのキャリア濃度の300倍のキャリアが存在することになる。すなわち、チャンネル領域の真のキャリア濃度 nc は 3.6×10^{18} cm $^{-3}$ である。

$$\delta = (\frac{\epsilon \ k \ T_o}{q^2 \ n_C})^{\frac{1}{2}}$$
 (3-12) 但し、 $\epsilon \$ は誘電率(= $13.5^{\frac{15}{2}} \times 8.85 \times 10^{-12} \ F/m$) $k \$ はボルツマン定数(= $1.38 \times 10^{-23} \$ j/ok) To は動作温度 n_C は真のキャリア濃度

雰囲気中の酸素分圧が高くなり吸着 O イオンの数が増加するにしたがいキャリアの移動が妨げられる領域が増加し、ついには表面からδの厚さを有する連続的な帯を構成するようになると考えられる。チャンネル領域でも当然このような現象は発生しており、この様子を模型的に第3-26図に示す。図中、結晶学的な平均粒径 Dを持つ超微粒子が互いに連結してチャンネル領域を形成しているが、表面に吸着した O イオンのため、超微粒子の表面からδ

の距離の間はキャリア(電子)が入り込む事ができない。



第3-26図 超微粒子膜中のチャンネル領域の表面に吸着したO⁻イオンの効果を模型的に示した図

D:結晶学的な粒径, δ:デバイ長

Lc:実効的なチャンネル厚み

すなわち、キャリアにとっての実効的なチャンネルの厚み Lc は(3-13) 式で表わす値になる。

$$Lc = D - 2 \delta \tag{3 - 13}$$

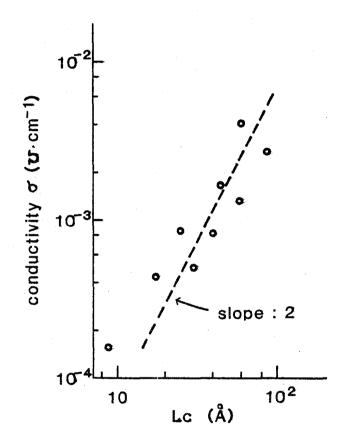
今,0.5 Torr の酸素圧力で作製した超微粒子膜を250 $\mathbb C$ の動作温度に保持した場合, $To=523\,\mathrm K$, $n_{\mathrm{C}}=3.6\times10^{-18}\,\mathrm cm^{-3}$ を $\left(3-12\right)$ 式に代入すると $\delta\approx30\,\mathrm{\mathring{A}}$ と計算できる。

Dは X 線回折法や B E T 法あるいは第 3-2 4 図から求めると, 6 0 \mathring{A} から 8 0 \mathring{A} 程度であるので,この場合の Lc は 0 から 2 0 \mathring{A} 程度と非常に狭くなる。 第 3-1 4 図で示したように,平均粒径が 7 0 \mathring{A} 以下になると急激に 膜の 導

電率が減少する測定結果もこの伝導機構でよく説明できる。さらに 3-14 図の横軸を Lc ($=D-60 \mathring{A}$)にして整理した図が第 3-27 図である。 導電率 σ は

$$\sigma \propto Lc^2$$
 (3 - 14)

となりチャンネル断面積(π Lc²)に比例していることがわかる。



第3-27図 酸化錫超微粒子膜の導電率と実効チャンネル 厚みとの関係

また、動作温度 To を変化させた時の δ の値を(3-12)式、第3-21 図の測定値を用いて計算するとTo=400℃、250℃、0 各温度で $\delta=33$ Å

30Å, となる。ただし、400 $\mathbb C$ での表面吸着酸素は O^{2-} とした。 D=70Å として(3-13)式から実動的なチャンネル厚さLc を求めると各々

 $4\,\text{\AA}$, $1\,0\,\text{Å}$ となりいずれも非常に小さくしかも互に近い値になる。第 3 $-\,2\,1\,$ 図に示した μ_{H} が非常に小さな値で温度依存性がないのは、この理由によるものと考えられる。

さらに、この超微粒子膜の伝導モデルによれば、第 3-1 1 図に示した超微粒子膜の抵抗値の雰囲気の酸素分圧依存性は、次のように説明できる。酸素分圧が低下するにつれて、表面吸着酸素の数は減少し、チャンネル中で $Lc \approx D$ となる領域が増加する。そして全チャンネル領域で $Lc \approx D$ となる酸素分圧で抵抗値は一定値になる。すなわち、この時には表面吸着酸素は全く無くなった状態であり $Lc \approx 70\,\text{Å}$ である。この時の膜の抵抗値は大気中($Lc \approx 10\,\text{Å}$)での値の約 1/100 程度に低下するが、この傾向は第 3-27 図に示した結果とよく一致している。

以上述べたように,チャンネル領域の実効的な厚さが超微粒子膜の電気伝 導度を支配しているという伝導モデルは,実験結果を矛循なく説明できるも のである。

3 • 5 結 言

この章では酸化錫超微粒子膜の電気伝導特性について実験・考察を行なった。とくに、電気伝導の雰囲気依存性、膜構造・平均粒径依存性および動作温度依存性について詳しく述べた。またこれらの実験結果とホール効果による測定結果とより、酸化錫超微粒子膜の電気伝導機構を解明し新規な伝導モデルを提案した。

本章で得られた結果を以下に要約する。

(1) 酸化錫超微粒子膜は金電極と良好なオーム性接触をしかつ接触抵抗も,

100℃から400℃の動作温度の範囲内で超微粒子膜抵抗の数%以下である。

- (2) 超微粒子膜においては、各超微粒子が接する界面には多結晶膜のように 電気伝導特性に大きな影響を与えるような界面電位は存在しない。各超微 粒子はむしろ電気的には連続につながっている。
- (3) 超微粒子膜の電気伝導度は周囲の酸素分圧に依存する。酸素分圧が低くなるほど伝導度は増加し、動作温度で決まる臨界酸素分圧以下では伝導度は飽和する。
- (4) 同一膜構造の超微粒子膜では、平均粒径が増加するにつれて伝導度も増加する。ある粒径以下では急激に伝導度が低下する臨界粒径が存在する。
- (5) 同一粒径の超微粒子膜の伝導度は、膜構造が柱状、多孔性柱状、海綿状の順序で減少する。
- (6) 柱状の膜構造を有する超微粒子膜の電気特性は薄膜のそれに近く伝導機構も薄膜と同様に考えられる。一方、多孔性柱状、海綿状の膜構造を有する典型的な超微粒子膜では、キャリアの移動度は薄膜の場合の数10分の1以下と非常に小さくかつ動作温度依存性を示さない。
- (7) 「超微粒子膜の電気伝導を支配するのは、個々の超微粒子あるいは複数 個の超微粒子が結合した 2 次粒子が細く長く連結したチャンネル領域である。このチャンネル領域の表面に大気中の酸素が負電荷吸着する。この酸素イオンの数によりキャリアが自由に移動しうる実効的なチャンネル断面積の大きさが決まる。超微粒子膜の電気伝導度は、この実効的なチャンネル断面積に比例する。」というモデルを提案した。このモデルによれば、前記(3) から(6) の測定結果を矛循なく説明できる。

参考文献

- 1) H. Ogawa, A. Abe, M. Nishikawa and S. Hayakawa: J. Electrochem. Soc. **128** (1981) 2020.
- 2) H. Ogawa, M. Nishikawa and A. Abe: J. Appl. Phys. (to be published).
- 3) R. H. Bube: Photoconductivity of Solids (J. Wiley & Sons. New York. 1960)
- 4) A. S. Grove: Physics and Technology of Semiconductor Devices (J. Wiley & Sons. New York, 1967).
- 5) 西川雅博,小川久仁,阿部 惇:電子通信学会,電子部品材料研究会資料 CPM81-55 (1981)
- 6) E. H. Sondheimer: Phys. Rev. 80 (1950) 401.
- 7) A. F. Mayadas and M. Shatzkes: Phys. Rev. **B1** (1970) 1382.
- 8) M. Nitta and M. Haradome: IEEE Trans. Electron Devices **ED-26** (1979) 247.
- 9) M. Takata, D. Tsubone and H. Yanagida: J. Am. Ceram. Soc. **59** (1976)
 4.
- 10) L. J. van der Pauw : Philips Res. Rept. **13** (1958) 1.
- 11) K. Seeger: **Semiconductor Physics** (Springer-Verlag, Wien, 1973).
- 12) D. L. Dexter and F. Seitz: Phys. Rev. **86** (1952) 964.
- 13) Y. Hamakawa and J. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys. 1 (1962) 334.
- 14) S. C. Chang: J. Vac. Sci. & Technol. 17 (1980) 366.
- 15) R. Summitt: J. Appl. Phys. **39** (1968) 3762.

第 4 章 超微粒子膜のガス感度特性

第 4 章 超微粒子膜のガス感度特性

4・1 緒 言

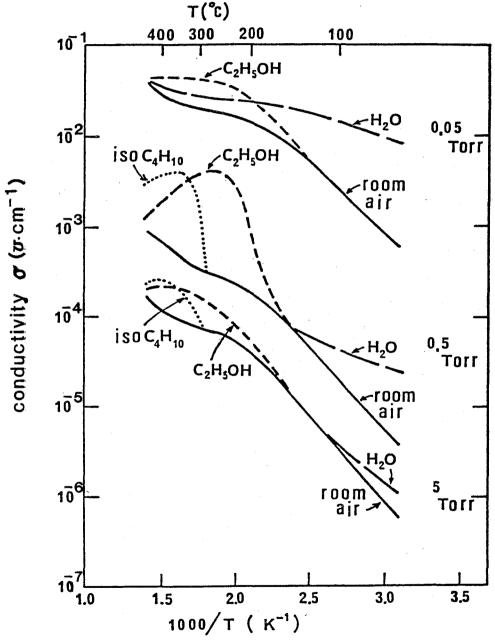
第3章で論じたように酸化錫超微粒子膜においては、その電気伝導特性は 超微粒子膜中の細くて長いチャンネル領域の特性により支配されている。こ のチャンネル領域の大さは数10 Å から 1 00 Å 程度しかないために、この領域 を移動するキャリアは表面に負電荷吸着した酸素イオンの影響を非常に受け やすい。ところで大気中の酸素分圧はほぼ一定であるため、いま、酸化錫超 微粒子膜の動作温度を一定に保持すると、超微粒子膜表面に吸着した酸素イ オンの量および吸着状態は一定の定常状態にあり、その結果、清浄な大気中 での導電率も一定に保たれている。このような状態において雰囲気中に電子 供与体であるメタンガス、プロパンガス、アルコールガスなどの環元性のガ スが存在する場合、これらのガスは酸素の場合とは逆に酸化錫超微粒子膜表 面に正電荷吸着し、超微粒子膜中のキャリア濃度を増加させる。

したがって ガスの濃度に応じて導電性が増加すると考えられる。さらに、超微粒子膜に 独特な膜構造、大きな比表面積、薄膜や多結晶焼結体とは異なる電気伝導機 構などから従来のセンサでは実現できなかったガスに対する高感度、高選択 性が期待できる。本章では、酸化錫超微粒子膜のガス感度特性について論じ る。

アルコール、イソブタンガスなどの還元性ガスに対する酸化錫超微粒子膜のガス感度の測定に基づき、超微粒子膜作製条件と検知ガスの選択性との関係 ^{1,2)}を **4 · 2** で、また超微粒子膜の動作温度とガスの選択性との関係 ^{1,3)} および導電率のガス濃度依存性 ^{1,3)}について **4 · 3** で詳しく論じる。さらに **4 · 4** では還元ガス雰囲気中におけるホール効果の測定結果および第 3 章で提案した酸化錫超微粒子膜の電気伝導モデルに従い、還元性ガス雰囲気中における超微粒子膜のセンサ動作機構に考察を加える。⁴⁾

4・2 ガス感度と膜作製条件との関係

酸化錫超微粒子膜作製時の酸素圧力を0.05 Torr,0.5 Torr,5 Torr とした三種類の試料について,還元性ガス,湿度雰囲気中における導電率の動作温度依存性を第4-1 図に示す。



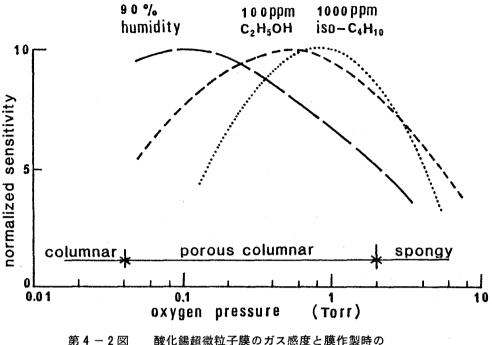
第4-1図 酸化錫超微粒子膜の還元性ガス雰囲気中での 動作温度依存性

$$S = (\sigma - \sigma_0) / \sigma_0 \tag{4-1}$$

と定義する。ガス感度は、試料の動作温度および超微粒子膜の作製条件(超 微粒子の組成と平均粒径、膜構造)に大きく依存している。

例えば、0.05 Torr の酸素圧力で作製した膜(柱状の膜構造を持ち第3章で示したようにその電気特性はむしろ薄膜に近い)は湿度に大きな感度を有するがイソブタンには感度が全くない。これとは逆に、0.5 Torr の酸素圧力で作製した膜(平均粒径が70Å程度の超微粒子が多孔性柱状の膜構造を形成している典型的な超微粒子膜)では200℃以上の動作温度でエチルアルコール、イソブタンに大きな感度を示しこの動作温度では湿度に対する感度はほとんどなくなる。5 Torr の酸素圧力で作製した膜(平均粒径が250Å程度の超微粒子が海綿状の膜構造を形成している超微粒子膜)ではそのガス感度特性は0.5 Torr で作製した膜によく似ているが全体的に感度は低くなっている。この特性を明確にするために第4-2図にガス感度と膜作製時の酸素圧力との関係を示す。この測定では、試料の動作温度は各ガスに対して最高の感度を示す温度に設定した。すなわち、湿度に対しては50℃、エチルアルコールに対しては250℃、イソブタンに対しては350℃である。この図より、0.05 Torr から0.2 Torr の酸素圧力で作製した酸化錫超微粒子膜は湿度に、03 Torr から1 Torr の酸素圧力で作製した膜はエチルアルコールに、0.6 Torr から

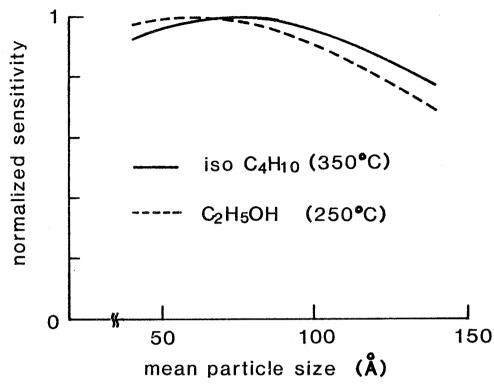
2 Torr の酸素圧力で作製した膜はイソブタンにそれぞれ高い感度を有することが明確になった。



第4-2図 酸化弱超微粒子膜のガス感度と膜作製時の 酸素圧力との関係

第4-3図に多孔性柱状の膜構造を有する超微粒子膜に関して、超微粒子膜を構成する超微粒子の平均粒径とガス感度との関係を示す。この膜は、酸素圧力を 0.4 Torr から 2 Torr の間に保ち蒸発源温度、高周波電力などを調整することにより作製した。得られた膜の平均粒径の範囲は 5 0 Åから140Åまでであった。平均粒径が5 0 Åから9 0 Åの範囲にある超微粒子膜が、エチルアルコール、イソブタンに対して高い感度を有し、平均粒径が大きくなるにつれてガス感度は低下している。このガス感度の粒径依存性およびガスの種類による最大感度を示す粒径の変化については本章 4・4 で考察を加える。今まで述べてきた如く酸化錫超微粒子膜においては、その作成条件を調整して粒径、膜構造を最適化することにより各種のガスに対する感度を制御

できる。

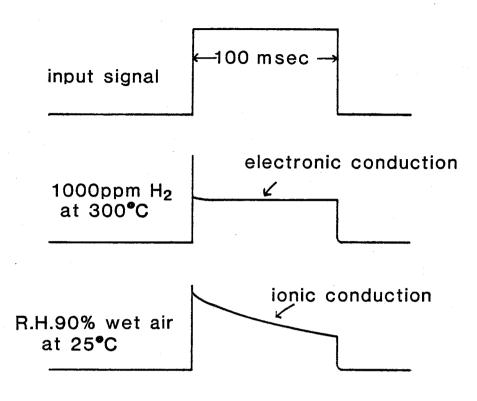


第4-3図 酸化錫超微粒子膜のガス感度と膜を構成する 超微粒子の平均粒径との関係

すなわち、酸化錫という同一の材料を用いてもその超微粒子化の条件を調整 するだけで検知すべきガスに選択的に感度を持たすことができる可能性が大 きく酸化錫超微粒子膜に独特な特長の1つになっている。

第4-4図に 0.5 Torr の酸素圧力のもとで作製した酸化錫超微粒子膜のパルス応答特性を示す。これは第3-7 図に示した試料抵抗値の測定システム中の入力電圧を正弦波から 1 V -100 m sec の矩形波パルスに置きかえたものである。 1000 m の水素雰囲気および相対温度 90 %の空気中での出力電圧の様子を図示している。水素雰囲気中では測定系の出力電圧(e_0)は数 μ sec の時間で安定しそれ以後変動していない。ところが高湿度の雰囲気では

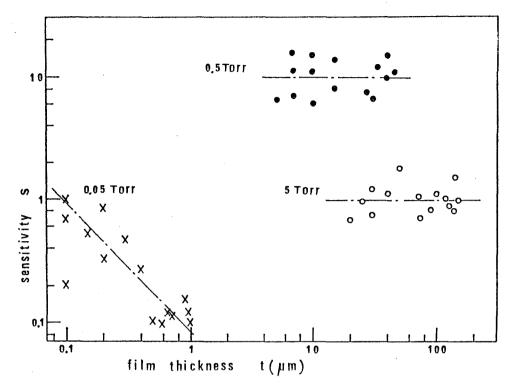
出力電圧は除々に低下し100 msec の時間では安定値に達しなかった。



第4-4図 酸化錫超微粒子膜の抵抗値のパルス応答特性 (水素雰囲気中では電子伝導のため応答は速いが高湿度雰囲気中ではイオン伝導のため応答は遅くなる)

このことより、水素、イソブタン、エチルアルコールなどの還元性ガスに対する導電率の変化は電子伝導によるが、湿度に対する変化はH⁺のイオン伝導によるものと考えられる。第4-2図において膜作製中の酸素圧力の増加にともない湿度に対する感度が低下しているのは、超微粒子膜中ではその微細構造のためイオンなどは動きにくくなる結果であると推測できる。

第 4-5 図は酸素圧力が $0.0\,5$ Torr ,0.5 Torr ,5 Torr のもとで作製した酸化錫超微粒子膜のエチルアルコールに対する感度 S の膜厚 t 依存性を示して



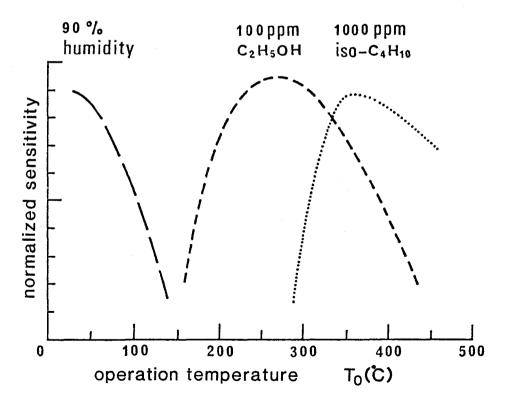
第4-5図 酸化錫超微粒子膜のエチルアルコールに対する感度と 膜厚との関係

0.05 Torr の酸素圧力で作製した膜は、膜厚の増加に対してガス感度は減少する。この理由は次のように考えられる。柱状膜構造を持つこの膜は第2-21図のSEM観察の写真、第2-22図の膜比重の値からもわかるように薄膜に近い膜質であり空孔もほとんどない。そのためにエチルアルコール分子は膜中に入り込むことができず、その吸着は膜表面だけに限定される。膜厚の増加につれて、膜抵抗値に及ぼすエチルアルコールの吸着による表面抵抗値の変化の影響は小さくなる。すなわち、ガスに対する感度が小さくなっていく。0.5 Torr と5 Torr の酸素圧力条件で作製した膜ではガス感度は膜厚にまったく依存しない。多孔性柱状や海綿状の膜構造を持つこれらの超微粒

子膜は多孔性の度合が非常に強くエチルアルコール分子は膜中にも自由に入り込める。その結果、エチルアルコール分子の吸着は膜表面だけでなく膜全体で起こるためガス感度の膜厚依存性は無くなると考えられる。このガス感度が膜厚に依存しないということは薄膜タイプの従来のセンサには見られない超微粒子膜に特有の大きな特長の一つであり、工業的には、再現性、均一性が良くしかも良品歩留りが高い製品を容易に作製できることを意味しており、製造上での大きな利点につながるものである。

4・3 ガス感度と動作温度およびガス濃度との関係

第4-1図に示した測定結果を基にして、0.5Torrの酸素圧力のもとで作製した酸化錫超微粒子膜のガス感度Sの動作温度To依存性を第4-6図に示す。

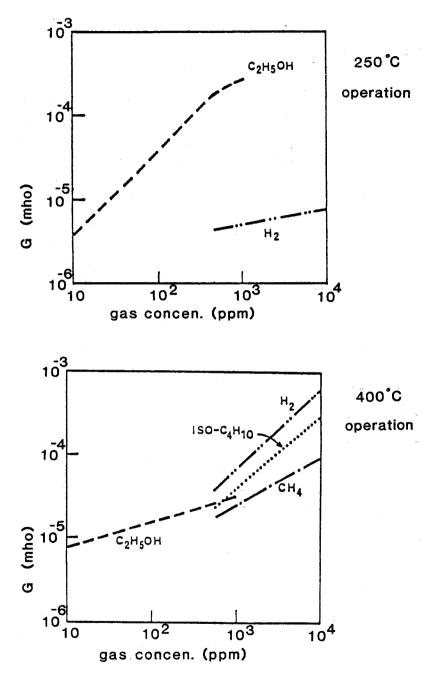


第4-6図 酸化錫超微粒子膜のガス感度と動作温度との関係

この膜はTo が50 C付近で湿度に、200 C から300 C の範囲でエチルアルコールに、350 C から450 C の範囲でイソブタンにそれぞれ高い感度を有する。このため、例えば超微粒子膜の動作温度を250 C と450 C とに設定することにより エチルアルコールとイソブタンを各々独立して選択的に測定できる。このように超微粒子膜においては、各種のガスに対する感度を膜の動作温度を変えることにより非常に明確に分離することができる。これも超微粒子膜の特長の一つである。50

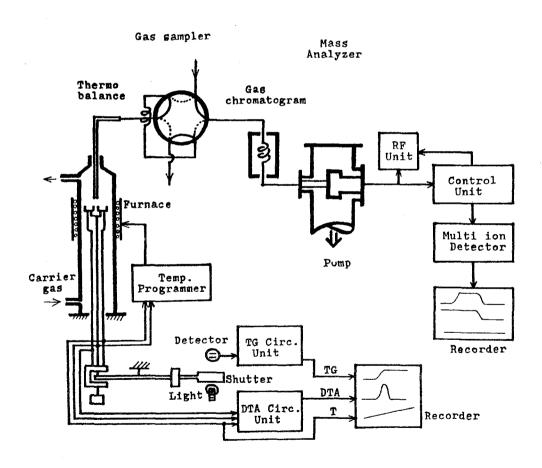
○平均粒径が数10Åという超微粒子の持つ大きな比表面積と表面エネルギー○膜比重がバルクの数100分の1という超微粒子膜の多孔性に起因すると考えている。

動作温度によってガス感度が変化する原因の一つに,酸化錫超微粒子膜表面で,ガスの吸着状態が変化することが考えられる。



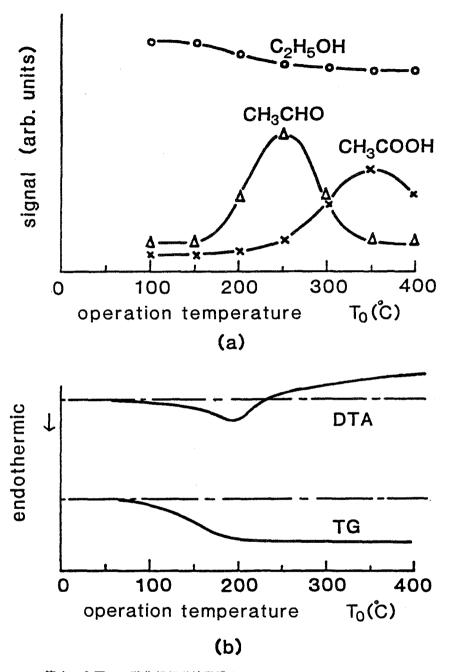
第4-7図 酸化錫超微粒子膜のコンダクタンスと還元性 ガス濃度との関係

変化の状態を明らかにするためにエチルアルコールの場合について、示差熱 天秤と質量分析装置とを併用して膜表面での反応生成物の動作温度依存性を 測定解析した。第4 - 8 図に測定系を示す。示差熱天秤の試料室に酸素圧力 が 0.5 Torr で作製した約 2 0 mg の重量の酸化錫超微粒子の粉体をセットする。 試料室にはエチルアルコールの 5 %水溶液中を通したヘリウムガスを1cc / 分 程度の速度で流す。なお、試料室の底部は大気に開放しており室中には十分 な酸素が存在している。試料室の温度を 5 $\mathbb C/$ 分の一定速度で上昇させてゆ く過程で 5 0 $\mathbb C$ 毎に試料室中のガスをサンプリングして、ガスクロマトグラ ムを経て質量分折装置に導入する。



第4-8図 示差熱天秤と質量分析装置とを用いた酸化錫超微粒子膜 とエチルアルコールとの反応生成物の測定系

第4-9図に測定結果を示す。同図(a)は質量分析の結果である。150℃以 下の温度ではエチルアルコール(C2H5OH,質量番号 46)の信号だけであ るが、200℃以上の温度になるとエチルアルコール以外に、それが酸化され た形のガスが検出される。すなわち200℃ではエチルアルコールとアセトア ルデヒド(CH₃ CHO,質量番号 44)が検出され始め,250℃になるとアセト アルデヒドの検出量が増加し,エチルアルコールの信号はやや減少する。ま た少量ではあるが酢酸(CH3COOH.質量番号60)も検出され始める。さら に温度が高くなると、アセトアルデヒドの検出量は減少し、酢酸の検出量が 増加し、350℃の温度で最高値を示す。同図(b)は示差熱天秤の測定結果であ る。 DTA(示差熱解析)は150 ℃までは緩やかな吸熱反応を,それ以上の 温度ではかなり大きな発熱反応を示している。前者は酸化錫超微粒子の表面 に吸着していた水分の脱離による熱反応を、後者は超微粒子表面でのエチル アルコールの酸化による熱反応を示していると思われる。またTG(重量変 化) は 2 0 0 ℃以下の温度での試料の重量減少を示している。これは表面吸着 水の脱離によるものと考えられる。この解折結果と第4-1図に示したアル コール雰囲気中での超微粒子膜の導電率の変化の様子を対比すると、導電率 が空気中の値から変化し始めるすなわちガス感度が現われ始める温度は約 150℃であり、この温度は質量分析による測定結果においてエチルアルコ ールが酸化されてアセトアルデヒドに変化し始める温度に一致している。す なわち酸化錫超微粒子膜表面にエチルアルコールが単に吸着している状態で は導電率の変化は起きないが、エチルアルコールが膜表面に吸着している酸 素イオンと反応してアセトアルデヒドあるいは酢酸に変化する酸化反応に際 して超微粒子膜側に電子を放出していることがわかる。このようなアルコー ルの酸化反応については 4・4 で詳しく述べる。またガスの種類によりガス 感度が現れ始める動作温度が異なるのは膜表面での電子の授受をともなう反 応の起こる温度が、それぞれのガスにより異なるため⁹⁾と理解できる。



第4-9図 酸化錫超微粒子膜とエチルアルコールとの反応生成物の 動作温度依存性

- (a) 質量分析の測定結果
- (b) 示差熱天秤の測定結果

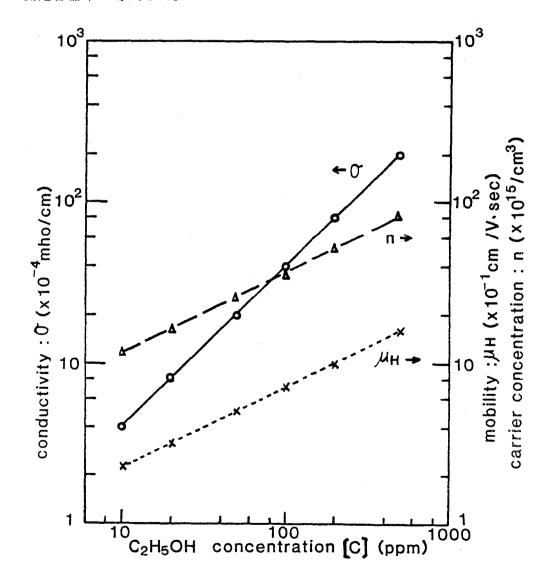
4・4 超微粒子膜のガス検知機構

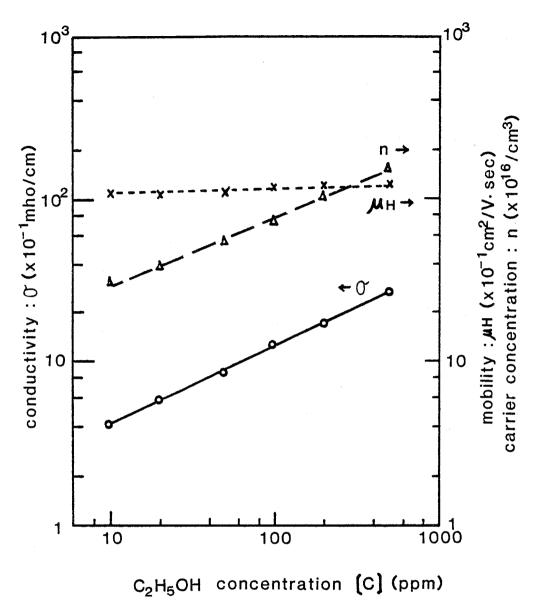
酸化錫や酸化亜鉛などの金属酸化物材料からなる焼結体や薄膜のガスセンサについて、そのガス検知機構を説明するために以下に述べるようなモデルがすでに提案されている。

- (1) 表面伝導モデル¹⁰⁾:センサ表面での、吸着ガス分子とセンサとの間の電子の授受によるキャリア濃度の変化。(キャリア移動度 μの変化は考えていない。)
- (2) ゲート作用モデル (2) 焼結体の接触粒界面でのネック部の大きさがデバイ長以下のときに、吸着ガス分子の作る電位による電気伝導度の制御。 (μ は一定と仮定)
- (3) 酸化還元モデル^{12,13)}:金属酸化物であるセンサ材料が吸着ガスにより酸化もしくは還元されて組成変化を起こす原子価制御過程による電気伝導度の変化。
- (4) 界面電位モデル^{14,15)}: 焼結体の接触粒界面での電位障壁の高さがガス分子の吸着で変化することによるキャリア濃度の変化。(μの変化は考えていない。)
- (5) 燃焼モデル (5): 吸着ガス分子とセンサとの化学反応(接触燃焼)によるセンサ温度の上昇に起因するキャリア濃度の増加。(μの変化は考えていない。)

多結晶焼結体や薄膜からなるガスセンサの伝導度変化は、上記モデルのうちいずれか1つ、あるいは複数のモデルが重畳して生じているものと考えられている。一方、前節までに述べた酸化錫超微粒子膜のガス感度特性は、上記モデルだけでは説明できない点が多い。すなわち、いままでに提案されたモデルでは、センサの伝導度の変化をキャリア濃度の変化のみで説明しており、ガス吸着によるキャリア移動度の変化を全く考えていないか、あるいは移動度は一定であると仮定していた。ところが超微粒子膜の場合には、膜を構成

している超微粒子が数10Åと非常に小さいために表面吸着ガスにより第3章で述べた電気伝導に寄与している実効的なチャンネル厚みが変化して移動度が変わることが推察される。そこで 3・4 第4 節で述べた超微粒子膜のホール効果の測定をエチルアルコール雰囲気中で行なった。測定装置は第3-20図に示したものであり所定濃度のエチルアルコールを蒸発器により気化して測定容器中に導入した。





第 4-11図 スパッタ法で作製した酸化錫薄膜の導電率 σ 、キャリア濃度 n 移動度 $\mu_{\rm H}$ とエチルアルコール濃度 n との関係

第 4-1 0 図および第 4-1 1 図に 0.5 Torr の酸素圧力のもとで作製した酸化錫超微粒子膜およびスパッタ法で作製した酸化錫薄膜のエチルアルコール濃度 [C] に対する導電率 σ , キャリア濃度 n, 移動度 μ_H の変化を示す。

試料の動作温度はともに 250℃である。いずれの試料でもその導電率 σ がエチルアチルアルコール濃度 〔C〕の増加に対して対数グラフ上で直線的に増加してゆく。すなわち

$$\sigma = \alpha \quad (C)^{N} \qquad (4-2)$$

但し、 α, Nは定数

と表わすことができる。第4-10図で示した超微粒子膜の場合にはN=1であり第4-11図に示した薄膜の場合には $N\approx0.5$ である。本章 $4\cdot3$ においても述べたようにNの値が大きい(ガス感度が大きい)ことは超微粒子膜の大きな特長の一つである。このホール効果の測定によってはじめてエチルアルコールの吸着による導電率変化の機構が超微粒子膜と薄膜とで大きく異なっている事実を明確にすることができた。

キャリア濃度nはエチルアルコール濃度[C]の増加につれて増加する。 その傾きは0.5である。すなわち

$$\triangle \left(\log n \right) / \triangle \left(\log \left[C \right] \right) = 0.5 \tag{4-3}$$

である。ガス吸着により誘起されるキャリア濃度の増加は酸化錫という固体とエチルアルコールという気体との化学反応によってのみ決定される。それゆえ,同一条件(雰囲気温度,動作温度など)で測定するならば超微粒子膜であっても薄膜であっても $\triangle(\log n)/\triangle(\log \mathbb{C})$)の値が同一になるのは当然である。第3章 $\mathbf{3} \cdot \mathbf{4}$ で述べた如く通常の大気中では膜表面にはその膜の動作温度で決まる型で酸素が吸着している。この酸素の吸着状態は次式の平衡式によって表わされている。 $\mathbb{C}^{(17)}$

$$O_2(g) \rightleftharpoons O_2(ad) \stackrel{e}{\rightleftharpoons} O_2(ad) \stackrel{e}{\rightleftharpoons} O^2(ad) \stackrel{e}{\rightleftharpoons} O^2(ad)$$
 (4 - 4)

ここでg, ad, はそれぞれガス,吸着の各状態を表わしeは伝導電子を表わす。

250℃の動作温度では酸素の吸着状態はO¯である。¹⁸⁾この膜表面に吸着しているO¯とエチルアルコール分子との反応は次のように表すことができる。

$$C_2H_5OH + O \stackrel{k_f}{\rightleftharpoons} CH_3CHO + H_2O + e$$
 (4 - 5)

すなわち、250 での動作温度では膜表面に吸着したあるいは雰囲気中にあるエチルアルコール分子は膜表面に吸着している酸素イオンにより酸化されてアセトルデヒドに変化する。この時、酸素イオンから遊離した電子が膜中に戻りキャリア濃度が増加する。この反応の妥当性は第4-8 図の質量分析計による測定結果から確かめられている。(4-5)式で示した反応の平衡状態においては、質量作用の法則 19 より

$$k_f[C_2H_5OH] [O^-] = k_b[CH_3CHO] [H_2O] [e]$$
 (4 - 6)

となる。エチルアルコール濃度が表面吸着酸素イオン濃度に比べて低い場合には(4-6)式において酸素イオン濃度 [O] は一定と考えることができる。そしてまた,水分子は空気中に十分多く存在しているので $[H_2O]$ も一定と考える。(4-5)式より

$$[CH3CHO] = [e] (4-7)$$

である。(4-5),(4-6),(4-7)式と前記仮定とから

[e] =
$$[C_2H_5OH]^{\frac{1}{2}}$$
 (4 - 8)

となる。すなわちキャリア濃度の増加はエチルアルコール濃度の平方根に比例して増加する。この解析結果は第4-10図および第4-11図の結果とよく一致している。

さらに動作温度が350℃の場合を考えてみる。第4-8図の質量分析計を 用いた測定より、この温度ではエチルアルコールは酢酸に変化することがわ かる。また表面吸着酸素の状態は O^{2-} になっている。 $^{8)}$ この時の反応式は

$$C_2H_5OH + 2O^2 \stackrel{k_f}{\rightleftharpoons} CH_3COOH + H_2O + 4e$$
 (4 - 9)

となる。質量作用の法則より

$$k_f[C_2H_5OH] [O^2]^2 = k_b[CH_3COOH] [H_2O] [e]^4$$
 (4 - 10)

アセトアルデヒドの場合と同様に $\left(O^{2-}\right)$, $\left(H_2O\right)$ は一定と仮定する。さらに $\left(4-9\right)$ 式より

$$[CH_3COOH] = [e]^4$$
 (4 - 11)

である。(4-9),(4-10),(4-11)式より

[e] =
$$[C_2H_5OH]^{1/8}$$
 (4 - 12)

すなわち、エチルアルコールは動作温度が高温になり膜表面での酸化反応が 促進され酢酸にまで変化してしまうとガス感度は低下する。この解析結果は第 4-6 図に示したガス感度の動作温度依存性とよく一致している。

一方,移動度 μ_H のエチルアルコール濃度 〔C〕依存性は超微粒子膜と薄膜とで異なっている。すなわち

超微粒子膜(第4-10図)では

$$\triangle (\log \mu_{\rm H})/\triangle (\log (C)) \approx 0.5$$
 (4 - 13)

薄膜(第4-11図)では

$$\triangle (\log \mu_{\rm H})/\triangle (\log (C)) \approx 0$$
 (4 - 14)

である。この \triangle ($\log \mu_H$)/ \triangle (\log [C]) の値は膜構造や平均粒径などの膜特性に大きく依存している。

さて、上述の実験結果をここで整理すると、膜の導電率 σ は(3-6)式

で示したように

$$\sigma = nq\mu_{\rm H} \tag{3-6}$$

で表現される。この(3-6)式の両辺をエチルアルコール濃度〔C〕で微分すると

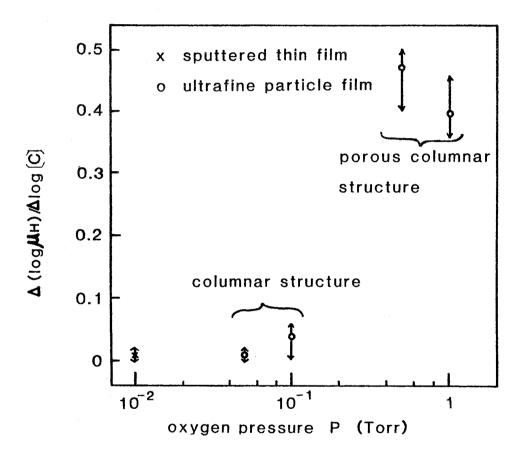
$$\frac{d \log \sigma}{d \log[C]} = \frac{d \log n}{d \log[C]} + \frac{d \log \mu_{\rm H}}{d \log[C]}$$
 (4 - 15)

となる。(4-15)式の右辺第1項は膜の種類,その作製条件に無関係であり膜の動作温度が250 $\mathbb C$ の場合には約0.5 である。(4-15)式の右辺第2項は膜の性質に強く関係している。最適な粒径と膜構造を有する超微粒子膜では約0.5 であるが,薄膜の場合には0 である。これらの理由により,(4-15)式の左辺は超微粒子膜の場合には1 になり薄膜の場合には0.5 になる。すなわち,超微粒子膜の高いガス感度特性はガス吸着による膜の移動度の変化に起因している。超微粒子膜におけるこの移動度のガス吸着による変化の量は膜作製条件と密接な関係がある。

第4-13図は第3章 **3・4** で述べた超微粒子膜表面にO イオンが吸着している状態での超微粒子膜の伝導機構を示したものである。同図(a)はエチルアルコールが存在しない場合,同図(b)は超微粒子膜表面あるいは雰囲気中に存在するエチルアルコールが吸着O イオンと反応した場合を模型的に示している。同図(a)の場合には,第3章 **3・4** で述べた如く,キャリアが膜中を自由に移動できる実効的なチャンネル厚みLc は

 $Lc = D - 2\delta \qquad (3 - 13)$

であるが、同図(b)で示すように、エチルアルコールが存在するために(4-5)式で示した反応が起こると超微粒子膜表面に吸着していた〇 イオンは水になって膜から脱離してゆく。この時には、キャリアを超微粒子膜中に与えると同時に、従来の散乱中心としての作用も消滅する



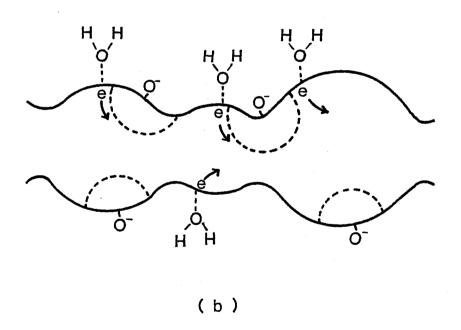
第4-12図 エチルアルコール濃度に対する酸化錫超微粒子膜 の移動度の変化と膜作製時の酸素圧力との関係

そのために実効的なチャンネル厚みLc はチャンネル領域中で部分的に

$$Lc \approx D \qquad (4-16)$$

となる。

tin oxide ultrafine particle



第4-13図 酸化錫超微粒子膜のガスセンサ動作機構を説明する図

- a) 還元性ガスが吸着前(多数のOイオンが膜表面に吸着)
- b) 還元性ガスが吸着時(Oイオンの数が減りLcは広くなる)

エチルアルコール濃度の増加につれて、(4-3)式で示した如くキャリア 濃度は

$$\Delta(\log n) / \Delta(\log [C]) = 0.5 \tag{4-3}$$

の割合で増加する。すなわち酸素イオン濃度〔〇〕は

$$\Delta(\log [O^-] / \Delta(\log [C]) = -0.5$$
 (4 - 17)

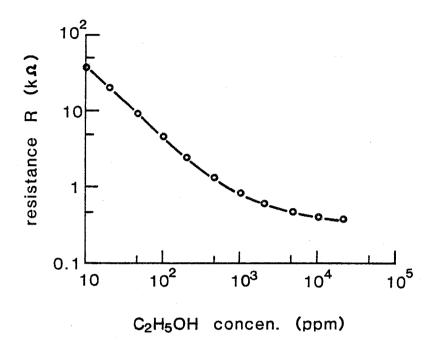
の割合で減少する。このため、超微粒子膜のチャンネル領域中で実効チャンネル厚み Lc が $Lc \approx D$ となる部分 A は

$$\Delta(\log A) / \Delta(\log[C]) = 0.5 \tag{4 - 18}$$

の割合で増加する。この結果、移動度 μ_H も (4-13)式で示したように増加する。

$$Lc \approx D$$
 (4-19)

となるため、(4-14)式に示したように $\triangle(\log \mu_{\rm H})/\triangle(\log [C]) \approx O$ となる。



第4-14図 酸化錫超微粒子膜の抵抗値とエチルアルコール 濃度との関係

第4-14図に酸素圧力が 0.5 Torr のもとで作製した酸化錫超微粒子膜の抵抗値のエチルアルコール濃度〔C〕依存性を示す。動作温度は 250 Cである。 [C〕が 1000 PP程度以下では \triangle (log R)/ \triangle (log [C〕)の値は約 1 であるが 1000 PP になるとこの値は低下してゆき 2×10^4 PP (2%)以上のエチルアルコール濃度に対してはその抵抗値は一定値に近づく。すなわ ちこの状態では超微粒子膜表面に吸着していた O イオンが完全に除去された ものと考えられる。ここで用いた試料は第 3-1 1図に示した超微粒子膜の抵抗値の雰囲気酸素圧力の測定に用いたのと同一試料である。第 3-1 1図では動作温度が 300 C の場合,酸素分圧が 10^{-1} Torr 以下になると抵抗値は

 $0.5 \text{ K}\Omega$ 程度で飽和している。第4-14図の場合にも $0.4 \text{ K}\Omega$ 程度とほぼ等しい値で飽和している。すなわち,エチルアルコールが膜表面に吸着しているO イオンと反応してO イオンを脱離させる事により膜の導電率が上がるというモデルは十分妥当なものであると考えられる。さらに,ここでは酸化錫超微粒子膜とエチルアルコールとの反応に限って述べたが,本モデルは酸化亜鉛や酸化銅などの他の金属酸化物超微粒子膜にもまた水素やイソブタンなどの他の還元性ガスとの反応にも適用できるものである。

4 • 5 結 實

この章では活性化反応ガス中蒸発法で作製した酸化錫超微粒子膜のガス感度特性について、スパッタ法や真空蒸着法で作製した酸化錫薄膜の特性と対比させながらその特長を調べた。超微粒子膜のガス感度特性は膜作製条件および膜動作温度に大きく依存していることを見出した。さらにガス雰囲気中での超微粒子膜のホール効果の測定結果と第3章で述べた酸化錫超微粒子膜の伝導度変化の機構について考察を加えた。

本章で得られた結果を以下に要約する。

- (1) 超微粒子膜の作製条件によりガス感度の制御やガスの選択検知が可能なことを見出した。すなわち、ガス感度を高めるにはガスと酸化錫との化学 反応の温度により決まる最適な超微粒子膜構造および粒径が存在する。例 えば湿度に対しては、0.05Torr の酸素圧力で作製した柱状構造の膜、アルコールに対しては 0.5Torr で作製した多孔性柱状で平均粒径が 60 Å 程度の膜、イソブタンに対しては 1 Torr で作製した多孔性柱状で平均粒径が80 Å程度の膜が各々最高のガス感度を示した。
- (2) 超微粒子膜の動作温度によりガス感度の制御やガスの選択検知が可能な ことを見出した。すなわち湿度に対しては50℃、アルコールに対しては

- 250℃, イソブタンに対しては350℃の各動作温度で最高のガス感度を示した。
- (3) 超微粒子膜はガスに対して高感度である。これは超微粒子膜を構成する 超微粒子の粒径がスパッタ法などで作製した薄膜の膜厚や多結晶焼結体を 構成している個々の粒子の粒径に比べて十分小さいことに起因し、超微粒 子膜のキャリアの移動度がガス濃度の増加につれて増加するためである事 を見出した。
- (4) (1)から(3)の実験結果より、超微粒子の粒径は、キャリア濃度と動作温度とで決まるデバイ長の2倍程度であり、かつ、超微粒子膜の膜構造は、多孔性粒状であるとき、還元性ガスに対する感度が最も高くなることを結論づけた。

参考文献

- 1) H. Ogawa, A. Abe, M. Nishikawa and S. Hayakawa: J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 2020.
- 2) 小川久仁,西川雅博,阿部 惇:第27回応用物理学関係連合講演会 (1980年4月) 3P-R-2
- 3) 小川久仁, 西川雅博, 阿部 惇: 同 上 3 P-R-1
- 4) H. Ogawa, M. Nishikawa and A. Abe: J. Appl. Phys. (to be published).
- 5) H. Ogawa, A. Abe, M. Nishikawa and S. Hayakawa: 158th Electrochem. Soc. Meeting at Florida, USA (1981) #547.
- 6) 砂原将三郎:電子技術 21 (1979) 50
- 7) H. Pink, L. Treitinger and L. Vite: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 513.
- 8) 大藪多可志:電子通信学会論文誌 J62-C (1979) 733
- 9) 清山哲郎, 二田穂積: DENKI KAGAKU 40 (1972) 244
- 10) 清山哲郎, 山添 昇, 二田穂積:電子科学 21 (1971) 51
- 11) 中川益生,光藤裕之:電子通信学会,電子装置研究会資料 SSD75-48(1975)
- 12) 田口尚義:特許公報 昭45-38200
- 13) H. Obayashi and T. Kudo: Jpn. J. Appl. Phys. **14** (1975) 330.
- 14) 溝川悠介,中村勝吾:応用物理学会,極高真空物理研究会第3回研究例 会資料(1973)27
- 15) K. Ihokura: The ACS/CSJ Chemical Congress at Hawaii (1979 Apr.).
- 16) J.C.Loh:特許公報 昭43-28560
- 17) 溝川悠介,中村勝吾:応用物理 46 (1977)580
- 18) S. C. Chan: J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980) 366.
- 19) G. W. Advani and A. G. Jordan: J. Electron. Mater. 9 (1980) 29.

第 5 章 超微粒子膜のガスセンサへの応用

第 5 章 超微粒子膜のガスセンサへの応用

5 • 1 緒 言

20世紀後半になって、システム化の思考はIC技術によるマイクロプロセッサの普及によって広く実用されるようになった。システムが元来指向する最適動作を実現するためには計測が徹底されねばならない。計測に必要なものがセンサである。¹⁾したがって、システム化の進展はセンサの開発を伴うものであり、ここに入力ー演算処理ー出力という基本システムの枠組ができあがる。現状の開発レベルは、入力部であるセンサ、制御出力部であるアクチュエータが演算処理部であるマイクロコンピュータの機能に比して、相対的に遅れている。またシステムの効率化、高精度化の点から、入力検知において単一の情報だけを検知していては片手落の場合が多い。できるだけ多くの物理量、化学量の情報を同時に検知して、総合判断のもとにシステムを運営するのが望ましい。またセンサで検知した情報からマイクロコンピュータ入力となる電気信号変換までのプロセスが簡単で小型、高信頼性かつ低価格であるということも、ますますセンサに要求されるようになってきた。²⁾集積化センサへの進展もこのような流れの中で当然の帰結として位置づけることができる。

「1980年代の代表技術のひとつであると言われているセンサ技術は、『資源・エネルギーの有効利用技術』として位置付けられる条件を満たすものでなければならない」と言われている。³⁾第4章に述べた酸化錫超微粒子膜が持つ膜作製条件や動作温度による検知ガスの選択性、ガス濃度の変化に対応する超微粒子膜の導電率の大きな変化や数mの極低濃度のガスまで検出可能な高感度といった特長は前述の要求を十分に満たすものである。本章では酸化錫超微粒子膜のガスセンサへの応用について論じる。

ガスセンサは一般にセンサ材料とガスとの化学反応を高め感度を高くし、

かつ応答速度を速めるために300℃程度の動作温度で使用される。⁴⁾本研究ではセンサ加熱用のヒータおよび動作温度検知素子を内蔵した1.5×3.0 miのシリコンチップ表面にガス検知素子として酸化錫超微粒子膜を形成し、センサと周辺素子とを一体化した新しい構造の集積化超微粒子ガスセンサについて述べる。^{5~8)}従来,単一機能の個別素子が主流であったセンサ分野の最近の動向と本集積化超微粒子膜ガスセンサの位置付け,その特長などを5・2で、また5・3 では本集積化超微粒子膜ガスセンサの構造およびその作製方法について詳しく述べる。さらに5・4では、本センサのガス応答性、再現性、寿命試験の結果などについて考察を加える。また本センサの特長を生かした新しい高精度ガス検知方法を提案する。

5・2 集積化超微粒子膜ガスセンサの位置付け

センサの集積化の概念は、個別部品的に取扱われてきた従来のガスセンサ に対する概念から大きく脱皮するものである。

この集積化センサの概念には、多機能センサ(単一の素子で複数の情報を検知できるセンサ)や複合化センサ(異種の情報を検知する単数又は複数の素子と周辺部品や処理回路を一体化したセンサ)といった考えが含まれている。

センサを集積化することの利点として

- (1) 高精度・高信頼性が得られること。
 - 一般にある事象のセンサ情報が多ければ多い程,その事象全体の姿を正し く判断して,適確な処理をとり得る。
- (2) 低消費電力化が図れること。

センサと周辺素子や回路部品とを一体化することにより、個別部品で構成しているよりもはるかに低消費電力化が図れる。

(3) 小型・軽量になること。

(4) 高いコストパーフォマンスが得られること。

集積化センサは個別部品としての単体センサに比べると幾分高いコストになるが、周辺回路あるいはシステム全体を通してみれば低コストになり、かつより高次の処理や機能をもたらす。

を挙げることができる。これらのことを第5-1図にまとめて示す。

高機能化 (インテリジエンス化)

高精度

多機能

自動補正機能

予知 • 判断機能

高信頼性化

無保守

高コストパーフォマンス化 ← システム全体

超小形 • 低消費電力化

低 価 格 化 ← 汎用化して量産

第5-1図 センサを集積化することの利点

このような「80年代におけるセンサ」という視点から本研究の集積化超 微粒子膜ガスセンサの機能上および製造上の特長を述べる。なお、詳しい素 子構造、作製方法については本章 5 • 3 で述べる。

まずはじめに、本センサの機能上の特長を列記する。

(1) ガスセンサ、湿度センサおよび温度センサが同一のシリコンチップ上に

集積化された「複合化センサ」である。これは機器としての製品のシステム化のために強く要望されている多様な計測機能を持ったセンサの実現である。

- (2) センサの動作温度を変えることにより同一の「超微粒子ガス感応膜」で 複数種類のガスを選択的に検知できる「多機能センサ」である。
- (3) 感度が高く、応答性も速い。これは超微粒子膜が、平均粒径が数10Å 程度で比表面積の極端に大きい酸化錫超微粒子で構成されており、しかも 独特の膜組織を有していることに起因している。
- (4) 測定精度を高くできる。これは超微粒子ガス感応膜とそれを加熱するためのヒータおよび温度センサが一体化されているために超微粒子ガス感応膜の動作温度を精確に制御することが可能なためである。
- (5) 低消費電力である。たとえば超微粒子ガス感応膜を $300 \, {\rm C}$ に加熱するためには約 $500 \, {\rm mW}$ の印加電力でよい。これはセンサの大きさが $1.5 \times 3.0 \times 0.15 \, {\rm mm}^3$ と微小なこと、超微粒子ガス感応膜と加熱ヒータ 用拡散抵抗とが厚さ $0.5 \, {\rm \mu m}$ 程度のシリコン酸化膜 (Si O_2 膜)を介して接しているので直接加熱できることなどのためである。

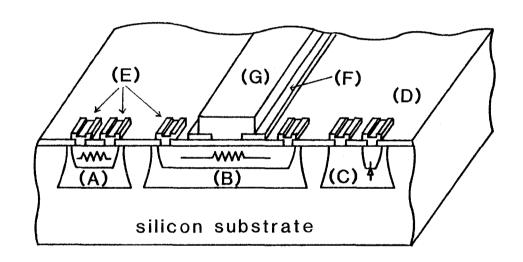
つぎに, 本センサの製造上の特長を述べる。

- (1) 超微粒子ガス感応膜を構成する酸化錫超微粒子膜の重さは100 μg 程度の微量でよい。いい換えれば1 g の原材料から1 0 万素子製造できることになる。さきに機能上の特長(5)で述べた、消費電力が少ないこと、センサーフ法が微小なこととあわせて、「省資源・エネルギー形」のセンサと言える。
- (2) 同一の原材料を用いても、超微粒子ガス感応膜を形成するときの製造条件を変えるだけで、それぞれ特色のある機能を持ったセンサを実現することが可能である。すなわち、本センサが多品種少量生産用としても適していることを示している。

(3) センサの基板として、シリコンチップを用いているために、従来のシリ コン集積回路加工技術をそのまま利用できるので、素子の小型化、特性の 均一化につながり、生産性の向上を図ることができる。

5・3 構造と作製方法

試作した「集積化超微粒子膜ガスセンサ」の構造の一例を第5-2図に示 す。



第5-2図 集積化超微粒子膜ガスセンサ

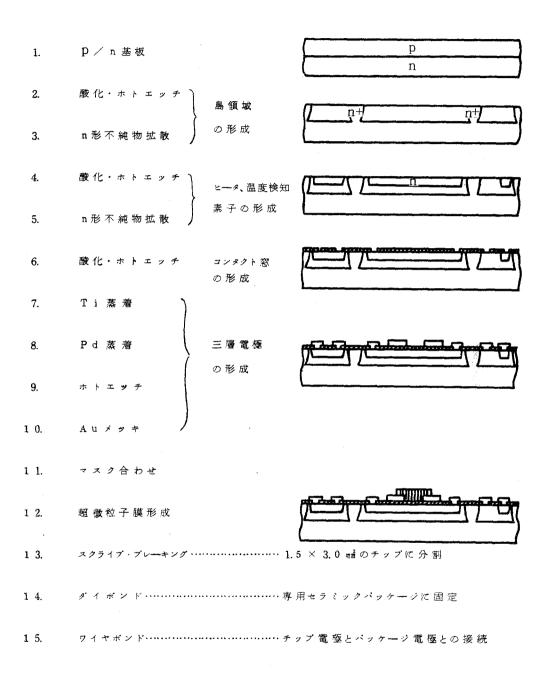
- (A) 温度検知用抵抗 (B) センサ加熱ヒータ用抵抗
- (C) 温度検知用ダイオード (D) シリコン酸化膜
- (E) (F) 電極
- (G) 酸化錫超微粒子ガス感応膜

1.5×3.0×0.15 mm³のシリコン基板中に、温度検知用の抵抗(A)、センサ加熱 ヒータ用の抵抗(B),温度検知用のダイオード(C)が集積回路技術により形成さ れている。この基板の表面に絶縁膜であるシリコン酸化膜(D)を介してチタン

-パラジウム-金からなる電極(E)および(F)が形成されている。ここで電極(E)は前記,温度検知用の抵抗やダイオード,センサ加熱ヒータ用の抵抗の電気接続を行なうためであり,櫛型電極(F)はその上に作製した酸化錫超微粒子ガス感応膜(G)の電気抵抗を測定するためのものである。

抵抗(B)の両端に電流を流して発熱させ、約0.5 μmの厚さのシリコン酸化膜 (D)を介して超微粒子ガス感応膜(G)を加熱している。抵抗(B)で発生した熱はシリコン基板中の抵抗(A)やダイオード(C)も加熱する。この部分の温度は超微粒子ガス感応膜(G)とほとんど同一である。したがって、抵抗値の変化およびダイオードの順方向電圧の温度依存性 100を測定することにより超微粒子ガス感応膜の温度を精度よくかつ迅速に測ることができる。

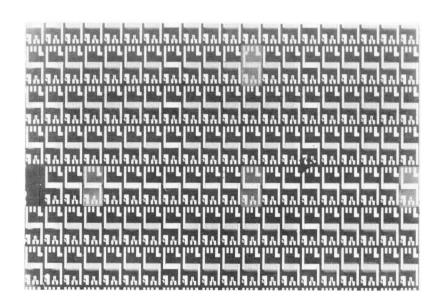
第5-3図にこの集積化超微粒子膜ガスセンサを作製する工程の流れ図を 示す。抵抗率 1 Ω - c_m , 厚さ 5 μ m 程度の p 形 エピタキシァル層を有するp/n基板(第5-3図:1)の表面からn形の導電性を与える不純物,例えばリ ンを選択的に拡散してp形の三つの島領域を形成する。(第5-3図:23) この各島領域中に n 形の導電性を与える不純物, 例えばオキシ塩化リン(POC13) を拡散源としてリンを選択的に拡散し、シート抵抗が $20\Omega/\Box$, 拡散深さが 2 μm 程度の n 形領域を形成する (第5-3図:4,5)。この n 形領域であ る第1の島は温度検知用の抵抗として、第2の島は超微粒子ガス感応膜を加 勢するためのヒータ用の抵抗として、第3の島は温度検知用のダイオードと してそれぞれ用いられる。基板表面をシリコン酸化膜で被覆した後、これら の各領域に電極配線を行うための窓を形成する(第5-3図:6)。この後, 電子ビーム蒸着法によりチタン(Ti)およびパラジウム(Pd)を連続して基 板の表面に形成する。膜厚は各々約1800Åおよび約4000Åである。 次に ホトリソグラフィ法により電極パターンを形成した後,電解メッキ法により 選択的に金を前記チタンーパラジウム上に付着形成する。この時の金の厚み は約3μmである。この後、金をマスクにしてパラジウムおよびチタンをエッ



第 5 - 3 図 集積化超微粒子膜ガスセンサを作製する工程 の流れ図

チング除去して金属三層からなる電極を形成する(第5-3図:7,8,9,10)次に基板裏面を 200μ m程度エッチング除去して基板の厚さを約 150μ mにする。 この工程を終了したシリコンウェハーが超微粒子ガス感応膜作製用の基板になる。マスク蒸発法により、この基板上の所定部分のみに多孔性柱状の膜構造を持つ酸化錫超微粒子膜を 20μ m程度の厚さに形成する(第5-3図:11,12)。

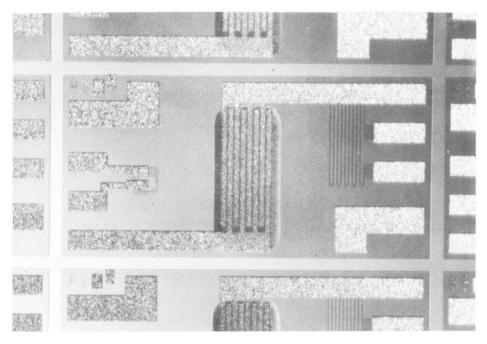
超微粒子膜ガスセンサ1素子(1チップ)の大きさは1.5×3.0 ㎡である。基板として3インチのシリコンウエハーを用いれば約900チップ/ウェハーの素子が一度に作製できる。この状態のウエハーの一部を第5-4 図に示す。



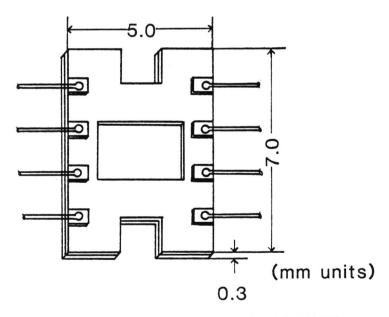
第5-4図 ウエハー状態の集積化超微粒子膜ガスセンサ

この後,スクライブ,ブレーキングという工程を経て各素子に分割する。この状態を第5-5図に示す。櫛型電極上に 1.0×0.5 m の超微粒子膜が作製さ

れている。

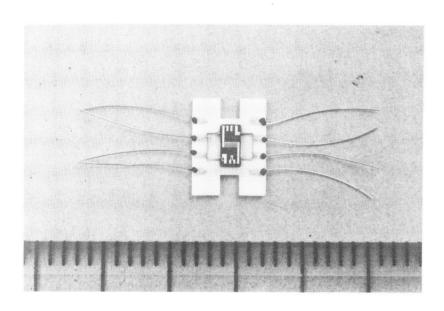


第5-5図 集積化超微粒子膜ガスセンサのチップ表面写真 (チップサイズは 3.0×1.5 mf)



第5-6図 多孔性アルミナからなる集積化超微粒子膜 ガスセンサ専用パッケージ

この素子を第 5-6 図に示した多孔性アルミナからなる熱伝導率の小さな専用パッケージに装着し、 $30 \mu m \phi$ の金線で電極部のワイヤボンドを行う。この状態の素子を第 5-7 図に示す。



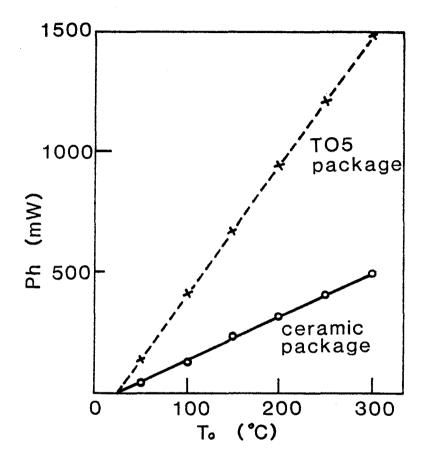
第5-7図 集積化超微粒子膜ガスセンサの完成状態 での写真

5・4 センサ特性

5・4・1 ヒータ特性

第5-8図にセンサの動作温度 To とセンサ加熱用ヒータ電力 Ph との関係を示す。図中、破線で示したのはシリコン集積回路素子の装着に通常用いられている金属パッケージ(TO-5)に集積化超微粒子センサを装着した結果であり、実線は本センサ用に特別に開発した多孔質アルミナ基板で構成されており第5-6図に示したような形状を有するセラミックパッケージにセンサを装着した時の特性である。このセラミックパッケージは熱伝導率が小さくかつ重量が 30mg程度であり熱容量が小さいため、センサを 300 Cの動作

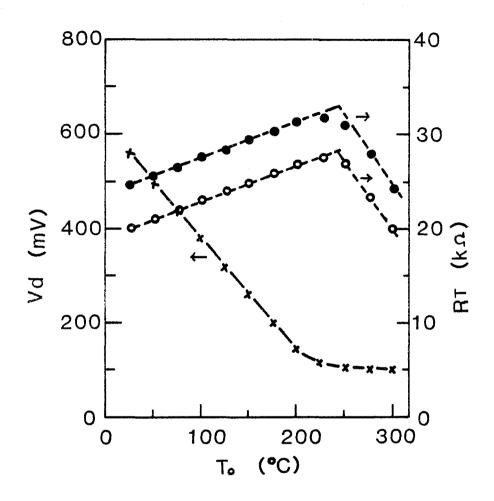
温度に保持するのに必要なヒータ電力は500mW程度である。この値はTO-5型のパッケージを用いた場合に必要な電力の約%である。



第5-8図 センサの動作温度 (T0) とセンサ加熱用ヒータ電力 (Ph) との関係

第 5-9 図はセンサ動作温度 To と温度検知素子の出力との関係を示している。温度検知にはダイオードの順方向に一定電流 $(100\,\mu\text{A})$ を流した時の電 EV_{d} 及び抵抗値 R_{T} の温度依存性を用いている。

ダイオードの順方向電流 i はダイオードに印加する電圧 V_d が kT/q の値 よりも十分に大きい場合には



第5-9図 センサ動作温度 (T₀) と温度検知用ダイオードの順方向電圧 (V_d)、抵抗値 (R_T) との関係

と表わすことができる。ここでAはp-n接合部の面積、qは単位電荷、kはボルッマン定数、mは定数である。 Io は逆方向飽和電流であり

$$I_o = qLn_i/\tau \qquad (5-2)$$

である。ここでLはキャリアの拡散長、τはキャリアの寿命, ni は真性シリコン半導体中のキャリア濃度であり

$$n_i = B \exp(-qV_G/2kT) \qquad (5-3)$$

と表わせる。ここで $B=3.87\times10^{16} T^{3/2}$ で qV_G は 0 Kにおけるシリコンのエネルギーギャップである。

(5-1), (5-2), (5-3) の各式より

$$V_d = V_G - (2.3) 2kT/q \left\{ -\log i + \log (qLBA/\tau) \right\}$$
 (5 - 4)

が導かれる。一定電流 $i = 100 \mu A$ の場合には(5-4)式は

$$V_d = V_G - 1.59 \times 10^{-3} T \{ 1 + (1/4) \log (qLBA/\tau) \}$$
 (5 - 5)

と表わすことができる。(5-5)式の最後の項は本センサの場合には約0.3であるので

$$V_d = V_G - 2.1 \times 10^{-3} \, T \tag{5 - 6}$$

となり、(5-6)式をTで微分すると

$$dV_d/dT = -2.1 \times 10^{-3} \text{ (V/°C)}$$
 (5 – 7)

となる。すなわち,この式は動作温度が 1 \mathbb{C} 上昇するにつれてダイオードの順方向電圧 V_d が 2.1 mV づつ減少することを意味している。第 5-9 図に示した測定結果によれば dV_d / $dT=-2.3\times10^{-3}$ V/ \mathbb{C} となり計算値に近い値を示している。この方法によるセンサ動作温度 T_0 の測定は,後で述べるように,素子間の V_d のバラツキも小さくて優れているのだが,第 5-9 図に示すように $200\mathbb{C}$ 以上の T_0 に対しては (5-7) 式は成立しなくなる。 V_d は一定値 $(約100\,\mathrm{mV})$ を示し T_0 に無関係になり,この方法でのセンサ動作温度の測

定は不可能である。

一方,抵抗値 Rr は

$$R_{T} = \ell/ng\mu tW \qquad (5-8)$$

と表わすことができる。ここでn はキャリアの濃度, μ はキャリアの移動度 ℓ , t , \mathbb{W} は各々抵抗領域の長さ,厚さ,幅である。To が 20 \mathbb{C} から 240 \mathbb{C} の範囲では μ の減少が支配的であるため R_T はTo の上昇につれて増加する。第 5-9 図に示した実験結果より

$$R_T = R_{20} + 0.036 (T_0 - 20), \quad 20 < T_0 < 240 \quad (5 - 9)$$

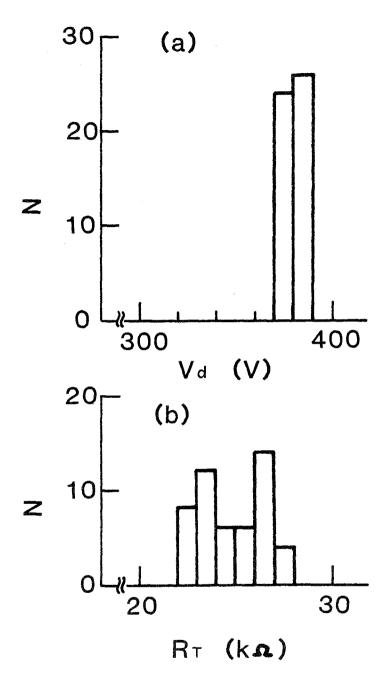
と表わすことができる。ここで R_{20} は 20 $\mathbb C$ での抵抗値を示す。 T_0 が 240 $\mathbb C$ 以上になると,シリコンの価電子帯から伝導体へのキャリアの直接励起が起こり始め n が急激に増加する。 R_T は R_T は R_T は R_T は R_T は R_T の上昇につれて減少する。第 R_T の R_T は R_T は R_T は R_T は R_T は R_T は R_T での R_T は R_T は R_T に R_T の R_T に R_T の R_T に R_T に

$$R_T = R_{20} + 40 - 0.133T_0, \quad T_0 > 240$$
 (5 - 10)

と表わすことができる。後で述べるように、この R_T の温度に対する傾き (dR_T/dT_0) はほぼ均一であるがその絶対値はダイオードの V_d に比べて素子間のバラツキが大きい。第5-9図に50素子を測定した結果、 R_T の最大値を示した特性を \blacksquare 印で、最小値を示した結果を \bigcirc 印で示している。

本研究で用いた動作温度の測定方法は,20 $\mathbb C$ から200 $\mathbb C$ の温度範囲では V_d の値を用いた。この時,同時に20 $\mathbb C$, 100 $\mathbb C$, 150 $\mathbb C$ における R_T の値 も測定し,その温度補正を行う。200 $\mathbb C$ 以上の温度範囲では先に補正を済ませた R_T を用いた。また R_T の温度勾配 (dR_T/dT_0) も同時に測定し T_0 が240 $\mathbb C$ 以上であるか否かを判定した。

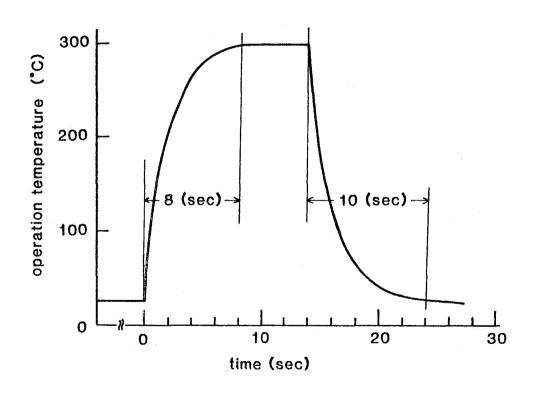
第5-10図に100℃の動作温度でのVd およびRTの度数分布を示す。



第5-10図

- (a) 温度検知用ダイオードの順方向電圧(Vd)および
- (b) 温度検知用抵抗 (R_T) の値の度数分布

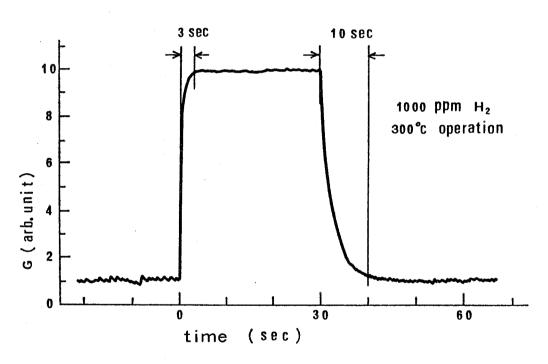
第5-11図にヒータ電力印加に対する本センサの温度応答性を示す。



第5-11図 集積化超微粒子膜ガスセンサのヒータ電力印加に対 する温度応答性

同図中, 0 秒時に 5 0 0 mWの電力をヒータ用拡散抵抗に印加するとセンサの温度は約 8 秒後に安定し 3 0 0 ℃に達する。また 1 4 秒時にヒータ電力を遮断すると約 1 0 秒後には 2 0 ℃に達する。このように専用のセラミックパッケージを用いた本センサはヒータ電力の変化に対する動作温度の追随性が極めて良好である。この特性は、センサの動作温度を走査してガス検出の選択性を図る上で大切な要素である。

第5~12図は本センサの導電率のガスに対する応答性を示している。

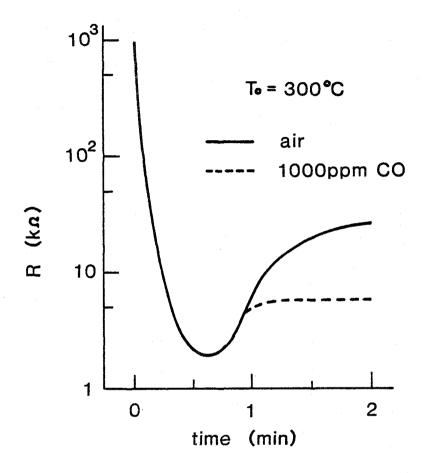


第5-12図 集積化超微粒子膜ガスセンサのガスに対する 導電率(G)の応答性

センサの動作温度が300℃の時,0秒時に1000 mの水素を測定雰囲気中に 導入するとセンサの導電率は上昇し約3秒後一定値に達して安定する。また 30秒時に導入ガスを排出すると約10秒後に安定しガス導入前の導電率に

復帰する。

第5-13図はセンサの抵抗値のヒータ電力印加に対する応答性を示す。



第5-13図 集積化超微粒子膜ガスセンサのヒータ電力印加 に対する抵抗値の応答性

0 秒時に $500 \, \mathrm{mWo} \, \mathrm{L} - 9$ 電力を印加すると空気中では $2 \, \mathrm{分後}\, \mathrm{c}$, $1000 \, \mathrm{m}$ の一酸化炭素を含む空気中では約 $1 \, \mathrm{ \, J}$ 役に抵抗値が安定することを示している。 この抵抗値が安定するまでに要する時間は,センサの前回測定時からの放置期間に大きく依存する。第 $5-1 \, \mathrm{3}\, \mathrm{2}$ 区示した測定結果は,センサを無バイアス状態で空気($25 \, \mathrm{C}$, $40 \, \mathrm{\%}\, \mathrm{R}$. H.)中に二週間放置した場合である。放

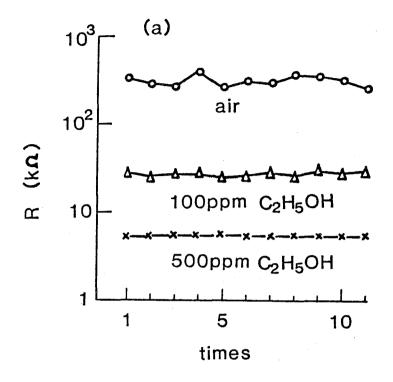
置期間が、これより長くても応答特性はほとんど変化しないが、放置期間がこれより短かくなると抵抗値の安定までに要する時間も短かくなる。放置期間が零、すなわちセンサの温度変化を繰返し行なう時には、抵抗値の安定までの時間は第5-11図に示した素子の温度が安定するまでの時間にほぼ等しく10秒程度になる。

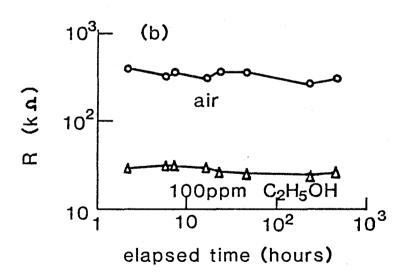
5 • 4 • 3 再 現 性

第5-14図にガス感度特性の再現性を示す。同図中(a)は、センサ動作温度が250Cのもとでのエチルアルコールに対する測定結果である。11回の測定を連続して繰返した。空気(25C,40 % R.H)中での測定値は270K Ω から350K Ω とやや変動が大きいが、100 Р のエチルアルコール中では抵抗値は25K Ω から29K Ω の範囲内に入り、さらに500 P のエチルアルコール中では抵抗値は5.4K Ω と一定になる。また同図(b)は、エチルアルコールに対するガス感度特性の経時変化を示している。試料は測定時以外は無バイアス状態で空気(25C,40.% R.H.)中に放置している。センサ抵抗値は同図(b)とほぼ同様な変動を示しておりガス感度の再現性は十分にある。

5 • 4 • 4 経時変化

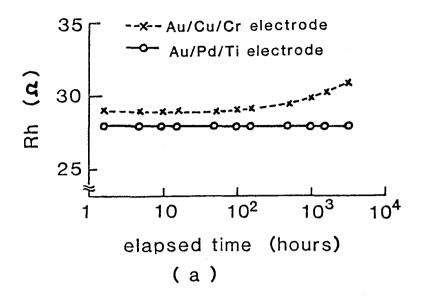
第5-15図に本センサのヒータ用拡散抵抗 Rh および超微粒子ガス感応膜の抵抗値 R の経時変化を示す。センサ動作温度は250℃である。通常の集積回路素子の動作温度は125℃以下であるのに対して本センサの場合には300℃程度の高温でも使用する。第3章3・2で述べたように金電極が超微粒子膜との接触には最適であった。基板がガラスの場合にはこれで問題がなかったが、集積化超微粒子センサでは基板がシリコンなので、シリコンに金を直接接触させるとシリコン中に金が拡散して、シリコン中のキャリアの寿命を減少させることが知られている。そこでシリコン基板と金電極との間に金が減少させることが知られている。そこでシリコン基板と金電極との間に金が

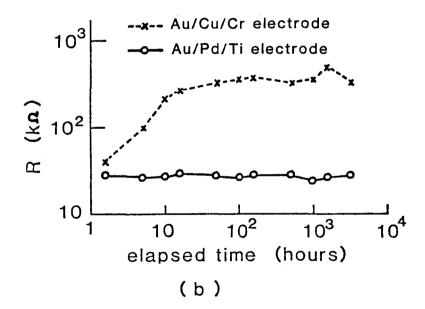




第5-14図 ガス感度特性の再現性

- (a)連続繰返し測定 (60分/11回)
- (b) 断続測定





第5-15図

- (a) ヒータ用抵抗の抵抗値(Rh) および
- (b) 超微粒子ガス感応膜(R) の経時変化

シリコン中へ拡散するのを妨ぎしかもシリコンと密着性がよく,オーム性接触をする材料を介在させる必要がある。ここでは下記の2種類の電極構造を

用いた。

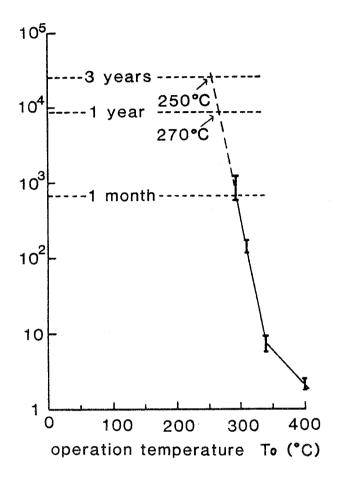
金(メッキ; 3 μm)/銅(蒸着; 1 μm)/クロム(蒸着; 800Å)…… Au/Cu/Cr 系電極

金(メッキ; 3 μm)/パラジウム(蒸着; 4000Å)/チタン(蒸着; 1800Å)…… Au/Ti/Pd 系電極

第5-15図(a)に示すように、Au/Ti/Pd系電極で作成したセンサのRh は3000時間経過後もほとんど変化しないが、Au/Cu/Cr 系電極の場合には100時間経過後ぐらいからRh は除々に増加し始める。同図(b)で示した超微粒子感応膜についてもその抵抗値はAu/Pd/Ti 系電極ではほぼ一定であるが、Au/Cu/Cr 系電極の場合には、抵抗値は測定開始時より増加し始め数10時間経過後に測定開始時の10倍程度の抵抗値で飽和する。Au/Cu/Cr 系において抵抗値が変化するのは、銅が金の中を拡散して金の表面に折出したのち酸化されて超微粒子膜と金電極との間に酸化銅の膜を形成したために超微粒子膜と電極との間の接触抵抗が増加したためである。この現象は、第3章3・1で述べた接触抵抗の測定およびオージエ分光による電極材料の深さ方向の分布から確認している。この測定結果より集積化超微粒子膜ガスセンサの電極としてはAu/Pd/Ti系が優れていることが明らかになった。

第5-16図はAu/Pd/Ti 系電極を有する集積化超微粒子膜ガスセンサの寿命の動作温度 To 依存性を示している。To が400℃の場合には寿命は約2時間である。この時の劣化のモードはセンサとパッケージとの間の金線の熔断である。To が340℃、310℃、290℃の場合、寿命は各々80時間、150時間、1000時間となる。これらの劣化モードはともにセンサの電極部の接触不良である。すなわち高温で長時間保持することにより金がパラジウム、チタンの層を通り越してシリコン中に拡散した結果、電極とシリコンとの接触抵抗が増大する。いま一定電流を印加しているためこの電極接触部での電力消費が異常に増大し温度が上昇したものと思われる。To が290℃以下の

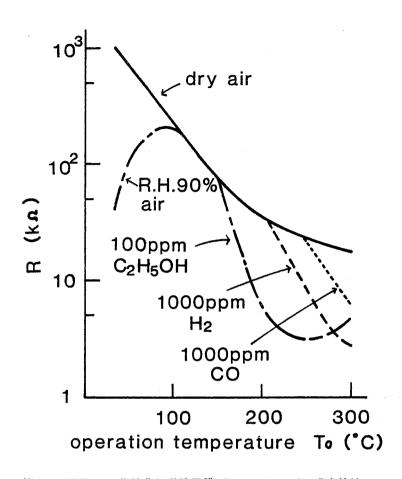
場合でもこの劣化機構は同一であると考えられるので各測定点を直線で結んで To の低温側へ延長する。本センサを To=270 C で連続動作させる場合には、その寿命は約 1 年、 To=250 C の場合には寿命は約 3 年と推定できる。



第5-16図 集積化超微粒子膜ガスセンサの寿命の 動作温度(T₀)依存性

5 • 4 • 5 ガス検知方法

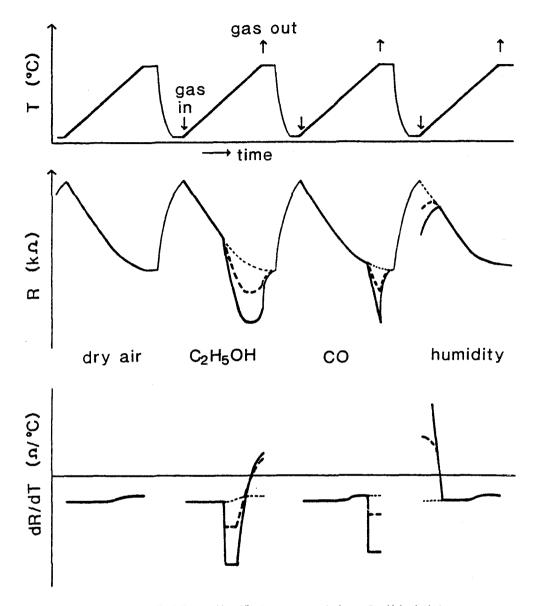
0.5 Torr の酸素圧力のもとで作製した酸化錫超微粒子膜をガス感応膜とする集積化超微粒子膜ガスセンサのガス感度特性を第5-17図に示す。



第5-17図 集積化超微粒子膜ガスセンサのガス感度特性

その基本的な特性は第3章および第4章で述べた特性と同一である。動作温度度 To が20 $\mathbb C$ から100 $\mathbb C$ の範囲で湿度に、150 $\mathbb C$ 以上の To でエチルアルコールに、200 $\mathbb C$ 以上の To で水素に、250 $\mathbb C$ 以上の To で一酸化炭素に各々感度を示し始める。

従来から一般に用いられていたガス検知方法は,¹²⁾ガス感応体の抵抗値の変化を一定の動作温度のもとで測定していた。そのため、ガスの種類の識別は不可能でありかつ検知可能なガスの種類も限定されていた。また妨害ガスの影響も大きかった。



第5-18図 集積化超微粒子膜ガスセンサの新しいガス検知方法を 説明するための図

第5-18図に集積化超微粒子膜ガスセンサを用いた新しいガス検知方法を示す。この方法ではセンサの動作温度は時間で走査される。すなわち,同図(a)に示す如く測定ガス雰囲気中でヒータに電流を印加して $20\,\mathrm{C}$ から $30\,\mathrm{0}\,\mathrm{C}$ まで例えば $10\,\mathrm{C}$ /sec の割合でセンサ動作温度 To を上昇させる。 $30\,\mathrm{0}\,\mathrm{C}$ でガスを排気して数秒後にヒータ電流を遮断するとセンサの To は約 $10\,\mathrm{D}$ 秒後に $20\,\mathrm{C}$ に復帰する。この動作温度サイクルを繰返す。この時の超微粒子ガス感応膜の抵抗値の変化を同図(b)に示す。エチルアルコール ($\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\mathrm{OH}$),一酸化炭素(CO),湿度の影響による抵抗値の変化を示した図において実線は上記ガスの高濃度雰囲気中,破線は低濃度雰囲気中,点線は乾燥空気中での各々ガス感応膜の抵抗値を示している。これらの抵抗値の変化をマイクロコンピュータにより記憶させ,かつ抵抗値の動作温度変化(dR/dTo)の演算処理を行う。すなわち n 回目と $\mathrm{n}-\mathrm{1}$ 回目の R の測定値を用いて

$$\frac{dR}{dT_0} = \frac{R(n) - R(n-1)}{\Delta T} \tag{5-11}$$

である。この演算処理の結果を同図(c)に示す。ガスに対する感度が現われ始めると dR/dTo は負のピークを示す。このピークが出始める温度 To を知ることによりガスの種類を識別でき、またピークの大きさよりそのガス濃度を求める事ができる。

このようなガス検知方法は,集積化超微粒子膜ガスセンサのもつ

- 熱容量が小さく、ヒータ電力の変化に対す動作温度の応答速度が速い
- 各ガスに対する感度がセンサの動作温度により異なる
- ・センサの動作温度が精確に測定できる

という特長と

- 。信号の微分値を検出することによる測定精度の向上
- 。マイクロコンピュータによる信号の演算処理

という従来のガスセンサには無かった新しい方法を採用することにより実現

されたものである。

5 • 5 結 言

この章では前章までに得られた酸化錫超微粒子膜の作製方法,電気特性,ガス感度特性などに対する知見を基にして酸化錫超微粒子ガス感応膜,温度検知素子,ガス感応膜加熱素子を一体化した 3.0×1.5 ㎡ のシリコン基板からなる集積化超微粒子膜ガスセンサを開発・試作し,その特性を評価した。本センサは熱応答特性,ガス応答特性,動作温度の違いによるガス選択性などの点で独自の優れた特徴を有することを見出した。さらに本センサが持つ種々の特長を生かしながらマイクロコンピュータによる演算機能を付加した新しいガス検知方法を提案した。

本章で得られた結果を以下に要約する。

- (1) センサの小形・集積化および熱容量の小さな専用パッケージの開発により、本センサでは動作温度を300℃に保持するのに必要な電力が500mWという低消費電力化と、20℃から300℃までの動作温度の変化が約10秒という速い熱応答特性を達成した。
- (2) 二種類の温度検知方法(ダイオード方式,抵抗方式)を用いることにより 20 ℃から 300℃まで精度よくセンサの動作温度を測定できる。
- (3) ガス濃度の変化に対するセンサの応答性は数秒と非常に速いことを確認した。
- (4) 加速寿命試験の結果より、本センサの動作寿命は250℃の動作温度で連続3年間と推定された。
- (5) 上記(1)から(3)までの本センサの特徴を生かしてセンサの動作温度を測定 ガス雰囲気中で20℃から300℃まで走査して各動作温度での抵抗値の温 度に対する微分量をマイクロコンピュータの手助けにより測定・演算し、

ガスの種類とガス濃度とを高精度に識別するという新しいガス検知方法を 提案した。

参考文献

- W.G. Wolber and K.D. Wise: IEEE Trans. Electron Devices **ED-26** (1979) 1864.
- 2) S. Middelhoek, J.B. Angell and D.J.W. Noorlag: IEEE spectrum 17 (1980) 42.
- 3) 早川 茂: National Tech. Rept. 26 (1980) 392.
- 4) 山添 昇:昭和50年電気4学会連合大会 #159
- 5) H. Ogawa, M. Nishikawa and A. Abe: Proc. 1st Symp. Basis and Application of Sensors at Tsukuba (1981).
- 6) 阿部 惇, 小川久仁, 西川雅博: National Tech. Rept. 26 (1980) 457.
- 7) H. Ogawa, A. Abe, M. Nishikawa and S. Hayakawa: 158th Electrochemical Soc. Meeting at Florida (1981) #547.
- 8) 小川久仁,西川雅博,阿部 惇:第41回応用物理学学術講演会 (1980年10月) 17P-X-10
- 9) 阿部 惇:電子通信学会関西支部専門講習会講演論文集 将来のセンサ技術 (1981年2月) 8
- 10) N. Schlar and D.B. Pollock: Solid-State Electron. 15 (1972) 473.
- 11) H.F. Wolf: Silicon Semiconductor Data (Pergamon Press, 1969).
- 12) 小笠原 憲之:トランジスタ技術(1977年6月) 156

第6章結論

第 6 章 結 論

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。 全5章にわたって系統的に記述してきたこれら酸化錫超微粒子膜についての研究結果は、それぞれ各章の最終節で述べたとおりであるが、本研究によって新しく得られた成果を総括すると、つぎのようになる。

- (1) 高周波電力で励振した低圧力の酸素プラズマ雰囲気中で錫を蒸発させると、粒径が数 $10\,\mathrm{\mathring{A}}$ から数 $10\,\mathrm{\mathring{A}}$ の酸化錫超微粒子が得られ、膜厚が数 $\mu\mathrm{m}$ から数 $100\,\mu\mathrm{m}$ の超微粒子膜を作製することができることを見出した。
- (2) 酸化錫超微粒子膜の構造因子(粒径,組成比,膜構造)は膜作製条件に依存していることを明らかにした。すなわち、
 - ① 膜作製時の酸素圧力を 0.05 Torr から 10 Torr まで増加するにつれて,膜の多孔性の度合は大きくなり;膜構造は柱状→多孔性柱状→海綿状へと変化する。また平均粒径(D),組成比($\Gamma = SnO_2/(SnO_2 + SnO)$) はともに増加する。
 - ② 蒸発源温度が 800 \mathbb{C} から 1350 \mathbb{C} に上昇するにつれて,D Γ はともに増加するが膜構造の変化はない。
- ③ 酸素プラズマ形成のための高周波電力が0Wから150Wまで増加するにつれて、Γは大幅に増加するが、Dおよび膜構造の変化は小さい。これらの膜作製パラメータを制御することにより、望ましいデバイス特性を有する超微粒子膜の作製を可能にした。
- (3) 酸化錫超微粒子膜の電気伝導度は膜構造因子,測定時の酸素圧力や温度,湿度などの雰囲気条件,動作温度に大きく依存することを見出し,さらに酸素圧力が低下,平均粒径が増加,および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、伝導度は増加することを明らかにした。

- (4) 超微粒子の粒径がある値以下になると電気伝導度が急激に低下する臨界 粒径が存在することを見出した。
- (5) 酸化錫超微粒子膜のキャリア移動度はスパッタ法で作製した薄膜の数10 分の1以下と非常に小さく、かつキャリア移動度は温度によって変化しないことを見出した。
- (6) 「酸化錫超微粒子膜の電気伝導を支配するのは,膜中で個々の超微粒子 あるいは2次粒子が細く長く連結したチャンネル領域であり,この領域の 表面に吸着した酸素イオンの数が伝導に寄与する実効的なチャンネル断面 積を決める。超微粒子膜の電気伝導度はこのチャンネル断面積に比例する」 と推察して,酸化錫超微粒子膜の電気伝導機構に関するモデルを提案した。
- (7) 酸化錫超微粒子膜の構造因子や動作温度を最適化することによりガスセンサの検知感度の向上や複数種類のガスの選択検知が可能なことを見出した。
- (8) 超微粒子膜のガスに対する高感度特性は、ガス吸着によるキャリア濃度とキャリア移動度の増加によるものであることを明らかにした。
- (9) 酸化錫超微粒子膜のガス検知機構について「超微粒子膜表面に吸着した 還元性ガス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。この結果,酸素イオンが膜中 の SnO₂ に電子を与えると同時にキャリアの散乱中心として作用していた 効果も消滅する。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 移動度も還元性ガス濃度に応じて増大する。」と考えたモデルを提案した。
- (10) 上記モデルにより超微粒子膜のガス感度は、超微粒子の平均粒径がデバイ長の2倍程度で、 その膜構造が多孔性柱状である場合に最も高くなる ことを結論づけた。
- (11) 酸化錫超微粒子ガス感応膜,温度検知素子および加熱素子を一体化した 集積化超微粒子ガスセンサを開発・試作した。本センサでは低消費電力化

(動作温度を300℃に保持するのに必要な電力が500mW)と,速い熱応答特性(20℃から300℃までの動作温度の変化が約10秒)を実現した。

(12) ガスの種類とガス濃度とを同時に高精度に識別できる新しいガス検知方法、すなわち、ガス雰囲気中で、センサの動作温度を20℃から300℃まで走査してセンサの抵抗値の温度に対する微分量をマイクロコンピュータを用いて測定・演算する方法を提案した。

以上を要約すれば、本研究において、酸化錫超微粒子膜の作製、その物性の解析、電気特性とガス感度特性との関係などについて系統的に行なった結果を記述し、その電気伝導機構、ガス検知機構を考察するとともに、酸化錫超微粒子膜を用いたガスセンサの試作結果について述べた。超微粒子材料を直接膜状に形成し、その電気伝導特性をデバイスに応用する試みは、まだ緒についたばかりであり、超微粒子材料を多方面に応用展開するための今後の重要な課題であろう。本研究はその1つのステップとしての意義を持つものと思われる。

謝辞

本研究は、松下電器産業株式会社 材料研究所で行なわれたものである。 本研究をまとめるにあたり、懇篤なる御指導と御鞭撻を賜わりました、大阪大学基礎工学部教授 浜川圭弘博士に衷心よりの感謝の意を表します。また御親切なる御討論、御教示を賜わりました大阪大学基礎工学部教授 桜井良文博士、難波進博士、藤沢和男博士、末田正博士に心から感謝いたします。本研究の場を与えていただきました松下電器産業株式会社取締役・技術本部長 早川茂博士、同材料研究所 所長 深井正一博士、同所次長 広田栄一博士、同部長 関戸聡博士、同中央研究所 部長 三小田真彬博士に深甚なる謝意を表わします。

また、本論文の作成にあたり有益な御助言を賜わりました大阪大学基礎工学部助教授 西野種夫博士、同助手 奥山雅則博士、さらに日常御指導、御鞭撻いただきました松下電器産業株式会社材料研究所主任研究員 阿部惇博士、本研究の遂行に御協力いただきました同材料研究所 高山良一氏、西川雅博氏、研究員 川崎修氏、オージェ分光分析、メスバウア分光分析、電子顕微鏡による測定・解析に御協力いただきました同材料研究所 室長 草尾健司氏、主任研究員 中村英氏、研究員 棚橋正和氏、胡桃沢利光氏、超微粒子膜の高温用電極の作製に御協力いただきました同半導体研究所 主任技師 畑田賢造氏、高橋弘氏、センサ用シリコン基板の作製に御協力いただきました同半導体研究所 主任技師 出忠央氏、技師 黒田啓氏の方々に深く感謝いたします。