サブミクロンの厚さをもつ酸化スズ多結晶膜の水素ガスセンサー特性

鈴木健之・山崎 務・東谷 守

(東京農工大学工学部工業化学科, 184 東京都小金井市中町 2-24-16)

Hydrogen Gas Sensing Properties in Polycrystalline Tin Oxide Films of Submicron Thickness

Takeyuki SUZUKI, Tutomu YAMAZAKI and Mamoru AZUMAYA

(Department of Industrial Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology,)
(2-24-16, Nakamachi, Koganei-shi, Tokyo 184

The effects of thickness (2-850 nm) on the hydrogen gas sensing properties of tin oxide films were investigated. The films prepared on the optical-flat glasses showed a markedly high sensitivity of ~10000 or more to 0.47% hydrogen in the thickness range of 4 to 60 nm at 300°C. Films thinner or thicker than this were relatively insensitive. Using the relationship obtained between the film thickness and resistivity, a simulation model was proposed for predicting the sensitivity behavior of sintered porous sensors made from ultrafine particles.

[Received May 25, 1989; Accepted July 14, 1989]

Key-words : Tin oxide, Thin film, Gas sensor, Thickness dependence, Submicron, Ion-beam sputtering

1. 緒 言

可燃性ガスセンサーとしての SnO_2 は、表面の吸着酸素が可燃性ガスに接触して脱着されるとき電気抵抗変化を示す。脱着により、吸着酸素に束縛されていた電子が半導体中に注入され、電気抵抗を減少させるからである。したがって、試料寸法が空間電荷層の厚み（デバイ距離¹⁾）とほぼ等しいか、あるいはそれ以下の寸法となるとき大きな電気抵抗変化が期待できるとされている²⁾。デバイ距離 L_D は、

$$L_D = \left(\frac{\epsilon k T}{q^2 N_d} \right)^{1/2} \quad (1)$$

で与えられる。ここで ϵ は誘電率、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 q は電子の電荷、 N_d はドナー濃度である。Ogawa ら³⁾は超微粒子の多孔質焼結体について、250°C で $L_D=3$ nm とし、平均粒径がデバイ距離の2倍(6 nm)にはほぼ等しいとき、ガス濃度による易動度の変調が顕著であると報告している。酒井ら⁴⁾は薄膜について導電メカニズムを解析し、300°C で $L_D=18$ nm の Sb_2O_3 添加物では、デバイ距離より薄いと表面制御電導が支配的となることを示した。そのほか多くの研究⁵⁾があるが、十分小さな膜厚又は粒子径まで含めたセンサー特性の知見は不十分であるばかりでなく、試料寸法がデバイ距離と同程度になると空乏層近似は成り立たなくなり、(1)式は意味を失うという指摘もある⁶⁾。したがって、1 nm オーダーまでの膜厚とセンサー特性の関連を、更に系統的・実験的に明らかにする必要がある。

著者ら^{7),8)}は先に、1 nm から 500 nm の膜厚範囲でセンサー特性を調べ、寸法効果が明らかに観察できることを報告した。しかしながら、焼結アルミナ基板を使用したため、膜厚に対する基板の凹凸の影響はまぬがれない。そのため、先の結果は、不均一な厚さをもつ膜の平均化したセンサー特性とみなすべきである。本研究では、平坦な基板を使って均一な厚さをもつ試料を作製し、センサー特性に及ぼす膜厚の影響を調べた。

2. 実 験

2.1 薄膜センサーの作製

試作のイオンビームスパッタ装置を使用した^{9),10)}。ターゲットは円盤状 SnO_2 焼結体(高純度化学研究所製、純度 99.99%)である。光学研磨パイレックスガラスをイオン交換水、アセトン、メチルアルコールの順に洗浄して基板とした。真空槽を排気した後、99.9995%のアルゴンガスを導入して 1.3×10^{-2} Pa (1×10^{-4} Torr)の真空度を保ちスパッタをおこなった。スパッタ時の基板温度は、熱電対を基板に接触させた測定によれば、100°C 以下である。スパッタしたままの膜(析出膜)の熱処理は、空気雰囲気中で 500°C・50 時間、電気炉中でおこなった。熱処理後の膜(熱処理膜)に厚さ約 100 nm の二端子用白金電極をスパッタ法で形成し薄膜センサーとした(図3参照)。雰囲気と接触するセンサー表面の寸法は長さ 3.9 mm、幅 0.38 mm である。

2.2 膜厚測定

作製した膜の厚さと構造はX線回折法（理学電機製ガイガーフレックス）で評価した。一回の真空操作で6種類の異なる厚さをもつ析出膜を作製し、そのうちの一種を基準膜厚測定用に使用した。他の5種の析出膜厚は、基準膜厚から求めた析出速度とスパッタ時間の積から算出した。基準膜厚 d は小角X線回折法によって決定した。小角回折図の一例を図1に示す。ここで θ は入射角である。Kiessig¹¹⁾の方法を、空気/SnO₂膜/パイレックスガラス基板からの小角回折のピークに適用すれば次の関係が成立する。

$$\frac{(2n+1)\lambda}{2} = 2d(\theta^2 - 2\delta)^{1/2} \quad (2)$$

ここで n は回折の次数, λ はX線の波長 (0.154 nm), δ は1と屈折率との差であり, SnO₂/ガラス界面で位相が π だけ変化すると仮定してある。この式を利用した簡便な膜厚計算法として以下の手順をとった。(2)式を, n 次回折の入射角 θ_n と隣あう $n+1$ 次回折の入射角 θ_{n+1} に適用すると次式が得られる。

$$d = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{2n+2}{(\theta_{n+1})^2 - (\theta_n)^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

(3)式から膜厚を決定するためには, おおののピークに対応する n の値を知る必要がある。このため, 例えば, 図1(a)の $2\theta \sim 1.3^\circ$ のピークが $n=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ の回折のどれかであると仮定しておおのの n の値に対応する膜厚を計算する。これはマイクロコンピュータによって簡単に実行できる。図2は $n=3$ から6までの次数を仮定した場合のピーク位置 (2θ)

Fig. 1. X-ray intensity of n th order reflected from air/tin oxide/glass interface at small angles of incidence.

(a) As-deposited, 37.8 nm thick,
(b) annealed at 500°C for 50 h in air, 34.2 nm thick.

Fig. 2. An example for determining the order of reflection n . Thickness is calculated from Eq. (2) supposing that the peak at $2\theta \sim 1.3^\circ$ in Fig. 1 corresponds to either $n=3, 4, 5$ or 6. The plot indicates that the 4th reflection corresponds to the peak, because $n=4$ gives a constant value of thickness independent of angle of incidence θ .

と膜厚の関係を示す。 $n=5, 6$ では 2θ の増加に伴って膜厚は減少し, $n=3$ では逆の傾向となる。正しい次数 n のとき, 膜厚は 2θ に独立に一定となるはずである。したがって, $2\theta \sim 1.3^\circ$ のピークは $n=4$ の回折に対応すると結論できる。

2.3 センサー特性の測定

電気炉に内径 25 mm, 長さ 400 mm のアルミナ管を挿入し, その中央に薄膜センサーを設置した。雰囲気ガスの流量は毎分 50 ml とし, ガラス管によってガスを試料のごく近傍まで導いた。試料温度は, 基板に熱電対を接触させて測定した。雰囲気ガスとして, 合成空気 (O₂ 20.7%, CO₂ < 0.1%, CH₄ < 0.1 ppm, N₂ バランス) と水素入り合成空気を交互に流した。水素濃度は 0.47% と 0.05% の二種類とした。測定回路を図3に示す。回路は試料, 標準抵抗, 直流電圧電源 (アドバンテス製, TR 6141) の直列接続である。標準抵抗にかか

Fig. 3. Electrical circuit for sensor properties. Change of film resistance, R , is measured through recorded potential difference, V_x , between the standard resistance, R_x , under an applied d.c. voltage of V_A . Film sensor consists of Pt electrode, SnO₂ film and Pyrex substrate.

る電圧を V_x とすれば、試料抵抗 R 、標準抵抗 R_x 、印加電圧 V_A の間には $R = (V_A/V_x - 1)R_x$ の関係がある。雰囲気変化に対する V_x の応答をレコーダーに記録してセンサー特性をもとめた。合成空気中の試料抵抗 (R_0) と水素入り合成空気中の抵抗 (R_g) の比 (R_0/R_g) を感度とした。

3. 結果と考察

3.1 膜厚と結晶構造

図 1(a) から求めた析出膜の厚さは 37.8 ± 0.7 nm となった。この厚さとスパッタ時間から析出速度が 0.063 nm/秒と求まった。次に同一試料の熱処理・結晶化による収縮を調べた。前述の方法を、図 1(b) に示す熱処理膜の回折図にあてはめると、膜は 9.5% 収縮し、 34.2 ± 0.8 nm となっていることがわかる。そこで、すべての析出膜は熱処理によって 10% 収縮すると仮定して、析出膜厚 $\times 0.9$ で熱処理膜の厚さを計算した。このような全膜厚に由来する回折は、膜の厚さが、20 から 60 nm の範囲で特にはっきりと観察された。センサーに供した熱処理膜の厚さは、薄い順に 2.0, 2.3, 3.3, 3.6, 4.5, 5.6, 7.1, 9.0, 14, 20, 28, 40, 60, 90, 140, 200, 260, 380, 560 及び 850 nm の 20 種であった。

これらの熱処理膜のうち、100 nm 以上の厚さをもつものは無配向の正方晶ルチル構造¹²⁾と同定できた。より薄い熱処理膜では、X 線の回折強度が不十分なため構造の同定ができなかった。しかしながら、30 nm 以上の熱処理膜は多結晶膜と考えてよい。なぜなら、約 35 nm の析出膜が、前述のように、熱処理で約 10% の収縮を示すこと及び空气中、500°C、5 時間で熱処理した 30 nm のスパッタ膜はルチル構造の SnO_2 となるという報告¹³⁾があるからである。一般にアモルファス・結晶の転移は数けたの電気抵抗変化を伴う。ところが、2 から 30 nm の範囲で空气中的膜比抵抗はほぼ一定 (図 5 参照) であった。したがって、30 nm 以下の熱処理膜も結晶化していると解釈できる。なお、100 nm 以上の析出膜は回折でブロードなハローのみを示すアモルファス膜であった。

3.3 水素ガスセンサー特性

図 4 に、水素濃度 0.47%，測定温度 300°C における膜厚と感度との関係を示す。3.6 nm から 60 nm の間の試料は、すべて 1000 以上の感度をもっている。なかには、9, 20 及び 60 nm の膜のように 10000 から 40000 以上の感度を示す試料もみられた。最小膜厚である 2 nm の試料及び 200 nm 以上の厚さの試料は、感度 10 以下で、他の膜厚と比較すれば、水素ガス検知能は低い。図 5 に合成空気中における比抵抗 ρ_0 と 0.47% 水素中での比抵抗 ρ_g を示す。 ρ_0 は 200 nm から約 30 nm まで薄くなるにつれて急峻な上昇を示すが、それ以下では一定となる。

Fig. 4. Sensitivity at 300°C as a function of film thickness. Hydrogen gas concentration is 0.47%.

Fig. 5. Resistivity at 300°C in air (○) and in hydrogen (●) as a function of film thickness. Hydrogen gas concentration is 0.47%.

水素入り合成空気における比抵抗を ρ_g とすれば、感度 S と比抵抗の間には $S = \rho_0/\rho_g$ が成立する。この関係からもわかるとおり、 ρ_g は 200 nm から 4 nm までほとんど変化しないが、膜厚が 4 nm から 2 nm へ減少するにともなって 4 けたも上昇する。これが 4 nm 以下で感度が急激に落ちる原因である。この ρ_g の変化は、4 nm より薄くなるにつれて水素の導入によって吸着酸素が脱着されにくくなるとしても説明できるが、この点は今後の検討課題である。膜厚が 30 nm から 4 nm の範囲では、ほぼ一定の高 ρ_0 と低 ρ_g が高い感度を生んでいる。200 nm から 30 nm まで薄くなるにつれて感度が約 3 けたも向上するのは、 ρ_g がほぼ一定であるから、 ρ_0 の増加に対応している。この範囲での ρ_0 (Ωm) と膜厚 d (nm) の関係は、 $\rho_0 = 6.2 \times 10^6 \times d^{-4.1}$ で近似できる。図 6 は同一水素濃度で測定温度が 200°C の場合の膜厚と感度の関係である。200°C の感度は 300°C の感度 (図 4) と極めて類似しているが、高感度領域における 200°C の

Fig. 6. Sensitivity at 200°C as a function of film thickness. Hydrogen gas concentration is 0.47%. The plot is almost the same with that at 300°C (Fig. 4).

Fig. 7. Sensitivity at 300°C as a function of film thickness. Hydrogen gas concentration is 0.05%.

応答時間は300°Cのそれよりも2から4倍長くなる。図7は水素濃度を0.05%としたときの300°Cにおける感度である。100 nm以下での感度はかなり分散するが、3から100 nmの膜厚範囲が高感度領域を形成している。図4と図7を比較すると、この高感度領域では濃度を0.1倍にしたとき感度は大略0.01倍となることがわかる。これまで、多結晶膜のもつ粒界・配向や歪み等の効果はすべて厚さの効果に含まれていると見なしてきた。しかしながら、多孔質体では、粒子寸法と粒界の相乗効果も重要であるとの指摘⁵⁾もなされている。膜センサーにおいても、今後、膜厚効果に加えて微細構造や歪みがガス検知能に及ぼす効果をあきらかにする必要がある。濃度と応答時間の関連については、系統的な実験を行わなかったため、以下に代表的な二例を示すに留める。図8は、300°Cにおいて20 nm厚センサーの、水素濃度0.47% (a) 及び0.5% (b) に対する応答時間曲線である。電位差 V_x は水素ガスの導入と同時に上昇し、空気雰囲気との置換によって降下して元の状態に復帰する。0.47%での90% 応答時間は1分以内であり、1秒以内

Fig. 8. Response characteristics of 20 nm thick film-sensor at 300°C.

(a) Hydrogen gas concentration is 0.4%. Sensitivity reaches 200 within one second on introduction of hydrogen gas. $V_A=1.59$ volts, $R_x=100$ k Ω . (b) Hydrogen gas concentration is 0.5%. 90% response time is more than 15 min. $V_A=1.38$ volts, $R_x=100$ k Ω .

で感度200に達する。これに対して、0.05%においては90% 応答時間は15分以上となった。

3.4 多孔質焼結体モデルへの応用

これまでに得られた膜の寸法効果を多孔質焼結体に適用して、焼結体センサー感度を計算してみる。多孔質体は種々の厚さをもつ熱処理膜の微小片から形成されるとする。これは、熱処理膜のもつ厚さ、微細構造や歪み等の性質が多孔質体にも存在し、それらが多孔質体のガス検知能を決定していると考えことに等しい。焼結体センサーでは粒子同士のネック（接合部分）が感度に重要な役割を果たすとされている。一般に、ネックの形状は粒子の大きさと焼結の進行程度による¹⁴⁾が、焼結の程度は多孔質度によっても示すことができる。したがって、粒子の大きさ-多孔質度-感度には密接な関係があるはずである。しかしながら、三者の関係を記述するモデルはない。そこで、図9に示す簡単な球状粒子の多孔質焼結体モデルをつくり、半径200 nm以下の超微粒子からな

Fig. 9. A schematic representation of a cylinder-like neck formed by sintering powders of radius r .

Fig. 10. Simplified relationship between resistivity at 300°C and the powder "thickness", y , as depicted in Fig. 9. ρ_0 and ρ_g are resistivity in air and in 0.47% hydrogen gas, respectively.

る焼結体センサーの挙動について考察した。そのため次の仮定を設けた。(1) 半径 r の球が単純立方充填構造をとる。(2) 焼結の進行によっても全粒子体積は変わらない。(3) ネット部は円板である。(4) 膜厚 d の比抵抗 $\rho(d)$ が焼結体にも適用できる。すなわち、図9において x 軸に垂直な半径 y の断面の x 方向の比抵抗は $\rho(y)$ である。 $\rho(y)$ は図10のように粗く近似した。図9で、 $BE=CF=p$, $CD=DE=s$ とおけば $AG=p-s$ であり以下の関係式が成立する。

$$y^2 = (2r - p) \quad (4)$$

$$s = \frac{p(3r - 2p)}{3(2r - p)} \quad (5)$$

$$x^2 + y^2 = r^2 \quad (6)$$

$$P = 1 - \frac{\pi r^3}{6(r-s)^3} \quad (7)$$

ここで P は多孔質度である。ここでは多孔質度が0.182と0.476の間を扱う。0.182はネック同士が接触し始めるときであり、0.476は未焼結の状態である。次に x 軸方向の電気抵抗を計算する。一個の粒子には6

Fig. 11. Calculated sensitivity as a function of porosity for typical powder radius of 4, 7, 100 and 200 nm at 300°C under 0.47% hydrogen gas.

個のネックが形成されるが、重要なネックは図9に示すものだけである。したがって、球部と円板部からの寄与を考慮して、OD間の電気抵抗は、

$$R = \int_0^{x_0} \rho(y) \frac{dx}{\pi y^2} + \rho(y_0) \frac{p-s}{\pi y_0^2} \quad (8)$$

であたえられる。ここで右辺第一項の積分は、 r , y , y_0 及び s の相対的な大きさによっては、いくつかの項に分かれる場合がある。センサー感度は、図10の $\rho_0(y)$ と $\rho_g(y)$ を利用して R_0 と R_g を計算し、その比 R_0/R_g をとれば求まる。代表的な粒子半径として、4, 7, 100 及び 200 nm を選び、多孔質度の関数として感度を求めた。結果を図11に示す。半径100 nm以上では焼結の進行に伴って感度が落ちている。これは、高感度のネック部(図9で $4 \text{ nm} \leq y_0 \leq 30 \text{ nm}$)の影響が支配的となるのが焼結初期だけだからである。具体的には、多孔質度0.470、すなわち図9で $CD=DE=0.40 \text{ nm}$ 、のとき感度は9420であるが、多孔質度0.291 ($CD=9.63 \text{ nm}$) のときは感度が860と低下する。粒子半径200 nmでこの低下は更に顕著となり、焼結初期にだけ高い感度が期待できる。すなわち多孔質度0.470 ($CD=0.81 \text{ nm}$) の時に感度は7350であるが、多孔質度0.291 ($CD=19.26 \text{ nm}$) での感度は7と急減する。逆に半径7 nm以下では、焼結が進むほど感度は向上している。多孔質度が高いほど感度が低いのは、粒子半径が小さいほどネック部が形成する低感度領域 ($2 \text{ nm} \leq y_0 \leq 4 \text{ nm}$) の影響が大きいためである。4 nmでは多孔質度0.204 ($CD=0.52 \text{ nm}$) でも感度は69と低い。これらの結果から、水素濃度0.47%を300°Cで検知する場合、半径200 nm以上の粉末焼結体で感度1000以上を得るのは困難であるが、10 nmオーダーの半径を持つ単分散粒子の多孔質焼結体では1000以上の感度が容易に達成できると予測できる。

4. 結 論

イオンビームスパッタ法により、光学研磨パイレックスガラス上に酸化スズ膜を析出させ水素ガスセンサー特性と膜厚の関係を調べた結果、水素濃度 0.47% で 300°C の場合について以下の結論を得た。

(1) 膜厚がほぼ 4 から 30 nm の間では感度 10000 あるいはそれ以上が得られる。膜が 30 から 850 nm まで厚くなるにつれて、あるいは 4 から 2 nm まで薄くなるとともに感度は急激に低下する。

(2) 20 nm 厚センサーの 90% 応答時間は 1 分以内であり、1 秒以内に感度 200 となる。

(3) 膜と多孔質体のガス検知機構が同じとする多孔質焼結体モデルによると、粒子半径が 10 nm オーダーであれば感度 1000 以上は容易に達成できるが、半径が 200 nm 以上の粒子ではそれは困難となる。

(本研究の一部は 1989 年 5 月日本セラミックス協会年会で発表)

文 献

- 1) 御子柴宜夫, “半導体の物理”, 培風館 (1982) pp.122-24.
- 2) 光藤裕之, セラミックス, 15, 339-45 (1980).
- 3) H. Ogawa, M. Nishikawa and A. Abe, *J. Appl. Phys.*, 53, 4448-55 (1982).
- 4) 酒井 才, 中川益生, 土井 勲, 光藤裕之, 電気学会電子装置研究会資料, EDD-75-50, 3-12 (1975).
- 5) 清山哲郎, 塩川二郎, 鈴木周一, 笛木和雄, “化学センサー”, 講談社 (1982) pp.12-73.
- 6) 金原 繁, 藤原英夫, “薄膜”, 裳華房 (1979) pp.243-44.
- 7) T. Suzuki, T. Yamazaki, H. Yoshioka and K. Hikichi, *J. Mater. Sci.*, 23, 145-49 (1988).
- 8) T. Suzuki, T. Yamazaki, H. Yoshioka and K. Hikichi, *ibid.*, 23, 1106-11 (1988).
- 9) T. Suzuki, T. Yamazaki, H. Yoshioka, K. Takahashi and T. Kageyama, *J. Mater. Sci. Lett.*, 6, 437-38 (1987).
- 10) T. Suzuki, T. Yamazaki, K. Takahashi, T. Kageyama and H. Oda, *ibid.*, 7, 79-80 (1988).
- 11) V.H. Kiessig, *Ann. Phys.*, 10, 769-88 (1931).
- 12) JCPDS 21-1250.
- 13) 栗城真也, 佐野克政, 小西 哉, 松本伍良, 電気通信学会論文誌, J 69, 754-62 (1986).
- 14) 奥野雅史, 迫川邦俊, 光藤裕之, セラミックス論文誌, 96, 1098-102 (1988).