SnO₂ 膜のガスセンサー特性*

松原 千博**・古川 公彦**・尾崎 知幸**

原田 久将**・小西 亮介**・笹倉 博**

(受付1988年12月2日, 掲載決定1989年2月4日)

Characteristics of SnO₂ Film Gas SensorsChihiro MATSUBARA**, Kimihiko FURUKAWA**, Tomoyuki OSAKI**,
Hisamochi HARADA**, Ryosuke KONISHI** and Hiroshi SASAKURA**

**(Department of Electronics, Faculty of Engineering, Tottori University, Tottori 680)

(Received December 2, 1988, Accepted February 4, 1989)

1. はじめに

近年数多くの可燃性ガスに対するガスセンサーが市販されているが、これらの製品もガス選択性という点で他のガスと反応し誤動作するものが多いため、ガス選択性のよいセンサーを開発することが注目されている。選択性を持たす手段として、特性の異なるガスセンサーを複数個組み合わせる事で、ガスによる異なった感度パターンの違いを特つ測定器を製作し、対象となるガスを同定する方法が上げられる¹⁾。SnO₂ ガスセンサーは電気抵抗変化を利用した半導体ガスセンサーであることは良く知られている²⁾。我々は抵抗率の異なる3種類のSnO₂ 膜を真空蒸着法で作成し、パターン化する事を目的とし、再現性の良い特性を得るための基礎データとして、真空装置内 (1.3×10^{-7} Pa) において抵抗変化を測定した。導入したガスは水素ガスと酸素ガスである。測定は、汎用コンピューターを用いることにより、正確なサンプリングタイムが得られる。また、作成した試料に関してXPSとX線回折測定を行い、膜の組成と結晶構造に関して評価をしたので報告する。

2. 試料と測定方法

測定に用いた試料は、SnO₂ 粉末をアルミナコート製のつばに入れ、室温のガラス基板に真空蒸着 (蒸着中の真空度 $\sim 10^{-2}$ Pa) して用いた。膜厚は1500~2000 Å

であり、その後大気中で熱処理温度と時間とを変えることによって抵抗率の異なる試料を作成した。

Fig. 1 に焼成条件を示す。焼成するときは、全ての試料において焼成温度と抵抗率をモニターし制御を行った。薄膜の抵抗率が $\sim 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ の試料(a)に関しては8°C毎分で昇温し20分間450°Cで一定に保ち自然空冷をした。抵抗率が $\sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ の試料(b)に関しても同様に8°C毎分で昇温し、500°Cで30分間一定に保った後自然空冷をした。しかし、 $\sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ の試料(c)に関しては、500°Cで80分間一定に保ったが、目的の抵抗値に下がらなかったために更に昇温し、抵抗が下がったのを確認した後自然空冷をした。今回は基板としてスライドガラスを用いたため、600°C以上の昇温は基板に影響があると考えられたので行わなかった。そして、これらの試

Fig. 1 Conditions of calcination in air.

* 昭和63年11月10日 第29回真空に関する連合講演会で講演 (10Ap-3)

** 鳥取大学工学部電子工学科 (鳥取市湖山町南四丁目101番地)

Fig. 2 Schematic diagram of apparatus for electric resistance.

料は銀ペーストを用いてワイヤーとボンディングし測定に用いた。

Fig. 2に測定装置の概略図を示す。測定は汎用コンピュータを用いて行った。コンピュータで設定したサンプリングタイム（30秒毎）でリレーをコントロールし、試料両端の電圧をデジタルマルチメーターで読み取り、その値をマイクロコンピュータで取り込み、処理をした。測定は、基板温度を室温とし、センサー特性は到達真空度 1.3×10^{-7} Paの真空装置内において二端子法で測定しガス導入とともに三種類の抵抗率の異なるセンサーについて同時に測定を行った。

3. 実験と結果

Fig. 3に水素導入時の SnO_2 膜の抵抗変化を示す。基板温度を室温とし、導入ガスは真空度が 6.7×10^{-4} Paになるまで導入し、この状態を15分間一定に保った後導入を止めている。この時用いた試料のシート抵抗は○： $1.119 \text{ k}\Omega$ ($5.47 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$)， Δ ： $15.00 \text{ k}\Omega$ ($7.02 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$)， $\times$ ： $185.9 \text{ k}\Omega$ ($3.72 \times 10^{-0} \Omega \cdot \text{cm}$)である。抵抗値は H_2 を導入する事により減少し、その度合はシート抵抗が大きい試料の方が大きい変化を示した。これまでに、 SnO_2 の焼結体においては大気圧に近い状態で試料を加熱し水素を導入した場合の抵抗の減少については報告されており、この原因として水素の正電荷吸着が考えられている。すなわちFig. 4の場合である²⁾。電子供与性のガスが吸着すると吸着分子から半導体の導電帯に電子が放出され、半導体の伝導電子の数が増えるため導電度が増加する。したがって、この場合も同様に正電荷吸着が起きている事が予想される。また、この方法で真空中の水素を測定する時には、抵抗変化のパーセントが測定量となるため、ガス導入前におけるシート抵抗の大きな試料が感度が大きくなる事が分かる。次に酸素ガス導入時の抵抗変化をFig. 5に示す。酸素ガスにおいても導入することにより抵抗は減少を示した。しかし、感度の点では先ほどの水素と比べるとかなり小さな変化である事が分かる。これまでに焼結体においてはではある

Fig. 3 Variation of $\Delta R/R$ with H_2 exposure time for SnO_2 films.

Fig. 4 Model of Positive charge adsorption for n-type semiconductor.

Fig. 5 Variation of $\Delta R/R$ with O_2 exposure time for SnO_2 films.

が、大気圧に近い状態で試料を加熱し酸素を導入した場合、抵抗の減少については報告されていない。しかし、仮に酸素ガスが水素ガスのように表面に正電荷的に吸着していれば抵抗の減少も考えられる。一般に正電荷吸着は A (吸着種の電子親和力) $< W_s$ (半導体の仕事関数) の時に起こる。たとえば Fig. 4 に示すように、電子供与性のガスが吸着すると吸着分子から半導体へ電子が供与されるためにフェルミレベルが上がり、平衡状態では表面付近で仕事関数は減少すると考えられる。抵抗の減少を説明するためには、酸素がこの様な吸着状態にあると考えざるを得ない。この事を調べるために仕事関数の測定を行い吸着の状態を調べた。水素または酸素を導入した時の仕事関数の測定結果を Fig. 6 に示す。仕事関数はケルビン法で行い³⁾、ガス導入は抵抗測定と同様に、真空度が 6.7×10^{-4} Pa になるまでガスを導入し、この状態を15分間一定に保った後導入を止めた。水素導入の時は $6.49 \text{ k}\Omega$ の試料、酸素導入の時には $1.96 \text{ k}\Omega$ の試料を使用している。この時、水素は減少を示し正電荷的に吸着していることが分かった。また、酸素ガス導入による変化の傾向は水素と同じで減少を示した。これは表面に酸素が水素と同様に正電荷的に吸着している事を示していると考えられる。一般に、薄膜においてドナー濃度の低い膜であるならフェルミレベルが低い位置にくると考えられているので、仕事関数が大きくなる事や、熱処理などの表面処理が膜の仕事関数に影響を及ぼすことなどが十分に考えられる⁴⁾。仮に我々の作成した膜が仕事関数の大きな膜であったために、ガス吸着は正電荷的になったとも考えられたので、XPS 測定と X 線回折測定を行い、膜の組成及び構造の評価を行った。その結果を

Fig. 7 に示す。Fig. 7 には XPS 測定による深さ方向の組成比が示してある。焼成処理前の試料(a)については $\text{Sn} : \text{O} = 50 : 50 \sim 48 : 52$ で、その組成を SnO_x で示すと $x = 1.0 \sim 1.1$ と示せる組成であることが分かる。また、シート抵抗 $185.9 \text{ k}\Omega$ ($3.72 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$) の試料(b)では内部の組成を SnO_x で示すと、 $x = 0.8 \sim 1.3$ であることが分かる。シート抵抗が、 $15.00 \text{ k}\Omega$ ($7.02 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$) の試料(c)では組成を SnO_x で示すと $x = 1.1 \sim 2.1$ であることが分かる。 $1.119 \text{ k}\Omega$ ($5.47 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) の試料(d)では $x = 1.4 \sim 1.9$ と SnO_2 に近い組成であることが分かった。しかし、バルク内部の表面付近における酸素に関する組成比は $\text{Sn} : \text{O} = 1 : 2$ より僅かに O の比率が小さいことが分かる。

Fig. 8 に X 線回折の測定結果を示す。焼成処理前の試料(a)はアモルファスと言うことが分かった。シート抵

Fig. 6 The change of Work function. $\times$: H_2 exposure, $\circ$: O_2 exposure.

Fig. 7 XPS depth profiles for SnO_2 films. (a) AS-DEPOSITED, (b) $185.9 \text{ k}\Omega$, (c) $15.00 \text{ k}\Omega$, (d) $1.119 \text{ k}\Omega$.

Fig. 8 X-ray diffraction pattern of SnO_2 films. (a) AS-DEPOSITED, (b) 185.9 $\text{k}\Omega$, (c) 15.00 $\text{k}\Omega$, (d) 1.119 $\text{k}\Omega$.

抗が185.9 $\text{k}\Omega$ ($10^0 \Omega \cdot \text{cm}$) (b)の試料においては、組成比から考えると Sn_3O_4 の (200), 15.00 $\text{k}\Omega$ ($10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$) (c)の試料においては Sn_3O_4 の (200) または SnO_2 の (002) と考えられるピークが観察された。また、シート抵抗が1.119 $\text{k}\Omega$ ($10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) (d)の試料においては SnO_2 の (211), (310), (301) と SnO の (200) と考えられるピークが観察された。(d)の SnO のピークに関しては、 SnO_2 のピークに比べ小さく、 SnO_2 に SnO が混在していると考えられる。蒸着後の SnO_2 薄膜は SnO_2 , SnO , そして Sn などが混在した状態であり、これを空気中の焼成を行うことにより、主たる成分が SnO_2 である薄膜ができ結晶化が進むと考えられている⁵⁾。

以上の XPS 測定と X 線回折測定により、焼成時間が長く抵抗率の低い膜ほど、膜に含まれる酸素の含有率が、 SnO_2 に近くなる傾向が見られる事が分かった。また、結晶構造も焼成時間が長い試料ほど、 SnO_2 に近くなって行く傾向も見られた。

4. ま と め

(1) 水素及び酸素の導入により抵抗は減少した。そして仕事関数の測定により正電荷吸着をしている事を確認した。

(2) 感度の点では酸素ガスより水素ガスの方が感度が良いことが分かった。この方法で真空中の水素を測定するときには抵抗変化のパーセントが測定量となるため、最初のシート抵抗の大きな試料が感度が大きいことになる事が分かった。

(3) XPS 測定と X 線回折測定により、焼成時間が長く抵抗率の低い薄膜程、膜中に含まれる酸素の含有率が SnO_2 に近くなり、結晶構造も SnO_2 の結晶構造に近くなる傾向が見られた。

(4) 膜質がセンサーの特性を左右すると考えられるため、センサーのパターン化に用いるには安定な SnO_2 膜を作成する必要がある。

【文 献】

- 1) 山崎弘郎：電子情報通信学会誌 **70** (1987) 2-14.
- 2) 新田正義等：ガスセンサーとその応用 (パワー社, 1987).
- 3) Paul. P. Craig: Rev. Sci. Instrum. **41** (1970) 258.
- 4) 河口武夫：半導体の化学 (丸善株式会社, 1985).
- 5) 大藪多可志：電子通信学会文誌 **J-65-C** (1982) 104.