SnO₂ 薄膜のガス検知機構についての考察*

阿部 暁**・谷岡 裕明**・芮 秉徳**

尾崎 知幸**・菅原 一孔**・小西 亮介**

(受付1994年11月30日, 掲載決定1995年3月4日)

The Study of Gas Sensing Mechanism for SnO₂ Thin-FilmSatoru ABE, Hiroaki TANIOKA, Byeongdeok YEA,
Tomoyuki OSAKI, Kazunori SUGAHARA and Ryosuke KONISHI(Faculty of Electrical Engineering and Electronic Engineering, Tottori University, 4-101,
Minami, Koyama, Tottori-shi, Tottori, 680)

(Received November 30, 1994, Accepted March 4, 1995)

1. はじめに

我々の研究室では、以前よりスパッタ法によりガスセンサ素子としてのSnO₂薄膜を作成してきた。スパッタ条件、成膜後の熱処理条件の改善により、水素、プロパン等の還元性ガスに対する感度の向上、繰り返し測定での感度のばらつきが小さくなるほど、性能均一な素子の作成が可能となってきた¹⁾。しかしながら素子作成に関する技術的な進歩は見られるものの、センサ素子のガス検知機構については未だ不明瞭な点が多い。ガスセンサは異なる雰囲気中でのセンサの抵抗変化を利用したデバイスである。そこでセンサの抵抗の決定要素であるホール移動度、キャリア密度がガス導入によりどのように変化するかを調べた。さらにPdを添加した場合とそうでない場合のセンサ特性についても比較検討を行った。本研究では基礎的実験として大気中、水素中でホール係数の測定を行い、それぞれの雰囲気中でのホール移動度とキャリア密度を求めた。

2. 実 験

2.1 試料の作成

Fig. 1に薄膜を作成する際に使用した対向ターゲット式スパッタ装置の概略図を示す。ターゲットに金属Sn板、スパッタガスにアルゴンと酸素の混合ガスを用い、全圧0.1 Pa, 分圧比Ar : O₂ = 80 : 20, スパッタ電流100 mA, 基板温度200℃にしてガラス基板上にSnO₂薄

Fig. 1 The Schematic diagram of the facing-target-type sputtering apparatus.

* 平成6年10月27日 第35回真空に関する連合講演会で講演 (27Bp-11)

** 鳥取大学工学部電気電子工学科 (〒680 鳥取市湖山町南 4-101)

Fig. 2 Sample arrangement for Hall coefficient measurement.

膜を100 nm 堆積させた¹⁾。Pdの添加は、金属Sn板にPd細線を張ったターゲットをスパッタし、SnO₂薄膜上に1 nm 程度堆積させることにより行った。膜厚の制御は水晶振動子法により行い、Pdの仕込濃度は3.3%とした。得られたPdは表面層でクラスター状で存在すると考えられる。半導体ガスセンサでは吸着種の影響は表面層で生じ、バルク内部にまで影響しないので、SnO₂薄膜上にSnO₂: Pdを1 nm だけ堆積させた。今回、このようなPdの添加方法を適用したのは、SnO₂: Pd層を含めた膜の抵抗率を小さくすることができるためである。この結果、SnO₂: Pd/SnO₂膜はSnO₂膜と同じ $\sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の低抵抗率が得られた。

2.2 ホール係数の測定

ホール起電力測定に用いた試料形状の概略をFig. 2に示す。作成した薄膜試料を磁束密度0.3 Tの電磁石間に設置し、ホール電圧 V_H を誘起させホール係数 R_H を求め、van der Pauw法によって求めた抵抗率 ρ によりホール移動度 μ とキャリア密度 n を以下に従い算出した。

$$R_H = (V_H \cdot \omega) / (I \cdot B), \mu = R_H / \rho, n = 1 / (R_H \cdot e)$$

但し、 ω : 膜厚 [nm], I : 電流 [mA], B : 磁力 [T] 水素中での測定は、32 lの容器で装置全体を密閉し注射器により10000 ppmの水素ガスを導入して行った。センサ温度はセラミックヒーター基板上に試料を密着させ定電圧電源を用いて電力を供給することで調節した。

3. 結果と検討

Fig. 3に水素導入(10000 ppm)による抵抗率の変化率の温度特性を示す。水素を導入することによりSnO₂の変化率は温度が高いほど大きい。しかもPdを添加した素子の方が大きく変化することからPdの添加効果が認められた。このときのホール移動度、キャリア密度の

Fig. 3 Temperature dependence of variation of resistivity after exposing SnO₂, SnO₂: Pd/SnO₂ sample to hydrogen atmosphere.

Fig. 4 Temperature dependence of variations of Hall mobility and carrier concentration after exposing SnO₂, SnO₂: Pd/SnO₂ sample to hydrogen atmosphere.

水素導入による変化率の温度特性をFig. 4に示す。またこのときの抵抗率、ホール移動度、キャリア密度をTable 1に示す。各温度において水素が導入されるとキャリア密度は増加、ホール移動度は減少する傾向が見られた。またガスセンサの抵抗率の変化は、ホール移動度

Table 1 The changes of resistivity, Hall mobility and carrier concentration of SnO₂ and SnO₂: Pd/SnO₂ films with hydrogen adsorption.

Sensor Temperature [°C]	Resistivity × 10 ⁻² [Ω·cm]	Hall Mobility [cm ² /Vs]	Carrier Concentration × 10 ²⁰ [cm ⁻³]
50 (Before H ₂ Exposure)	2.04	1.76	1.74
50 (After H ₂ Exposure)	2.02	1.75	1.77
200 (Before H ₂ Exposure)	1.44	11.7	0.37
200 (After H ₂ Exposure)	1.24	7.00	0.72
250 (Before H ₂ Exposure)	1.47	19.3	0.22
250 (After H ₂ Exposure)	1.23	6.60	0.77

SnO ₂ : Pd/SnO ₂			
50 (Before H ₂ Exposure)	1.87	3.10	1.13
50 (After H ₂ Exposure)	1.83	3.09	1.15
200 (Before H ₂ Exposure)	1.99	64.1	0.05
200 (After H ₂ Exposure)	1.30	28.0	0.17
250 (Before H ₂ Exposure)	1.97	34.4	0.09
250 (After H ₂ Exposure)	0.98	5.63	1.14

Fig. 5 Grain boundary model of prepared SnO₂ thin-film and the model of potential barrier on grain boundary. (a) Potential barrier height in air. (b) Potential barrier height in hydrogen atmosphere.

Fig. 6 XPS spectra (3d_{5/2}, 3d_{3/2}) of (a) pure Pd and (b) Pd on SnO₂ surface.

よりもキャリア密度の変化に大きく依存して現れた。これらの結果に対して **Fig. 5** に示す図に基づいて考察を行う。図は SnO₂ の接触粒界面の様子をモデル図的に示したもので、微結晶粒子の接触部を表している²⁾。水素導入前において素子は大気にさらされているので酸素による吸着を受ける。SnO₂ は n 型半導体であるので、吸着している酸素は SnO₂ のキャリア電子と結合していると考えられる³⁾。酸素は SnO₂ 側から電子を受け取り負

電荷吸着するので SnO₂ では電子不足により表面近傍に空間電荷層を形成し、電子に対して電位障壁を形成する。つまり大気中において電位障壁が形成されるため電子は粒子と粒子の間を移動しにくい状態にある。この状態に水素が導入されると、表面上の吸着酸素は水素と反応し電子を残して取り除かれる。この反応式を式(1)に表すと、

と表せる。また水素が解離して電子を放出していることも考えられる。この反応を式(2)に表すと、

と表せる。これらの反応で電子が放出され膜に取り込まれることにより空間電荷層は緩和され、電子に対する障壁も低くなると考えられる。そのとき障壁を乗り越えて移動する電子の数すなわちキャリア電子が増加する。ホール移動度については、解離吸着した水素 H^+ が粒界等へ拡散し電子の移動を妨げたため、ホール移動度は減少したのではないと思われる。

Pd を添加した薄膜でキャリア密度の増加が著しいのは SnO_2 上に添加した Pd の存在によると考えられる。XPS による SnO_2 表面上の Pd3d スペクトルの測定結果を Fig. 6 に示す。(a) の Pd3d の基準スペクトルに対し (b) の表面上の Pd3d スペクトルのピーク位置が高エネルギー側にシフトしており、添加した Pd は PdO として存在していることが示唆される。この状態で水素が吸着すると、Pd 酸化物の一部は Pd に還元されると考えられる。Pd 上での水素を解離吸着するため (2) の反応が促進され、キャリア電子が著しく増加すると考えられる。Table 1 に示すように、 SnO_2 膜よりホール移動度の変化が大きいのは、(2) の反応が促進され、解離吸着

した H^+ イオンが増加し粒界を通じての拡散が大きいためと考えられる。

4. ま と め

1) 水素導入によりホール移動度は減少、キャリア密度は増加する。キャリア密度の増加は電子に対する電位障壁の緩和と水素の正電荷吸着による電子の増加によると考えられる。ホール移動度は H^+ の粒界等への拡散により電子の移動が妨げられ、減少したと考えられる。

2) Pd を添加することによって水素導入によるキャリア密度の増加が著しい。これは表面層の PdO が初期段階の水素導入により一部還元され Pd になると考えられる。Pd の添加によるホール移動度の変化は添加しなかった場合と比べて、 H^+ の粒界を通じての拡散に差が生じることによると考えられる。

〔文 献〕

- 1) 渡邊啓央, 阿部 暁, 小谷昌弘, 溝口英二, 尾崎知幸, 小西亮介: 真空, **37**, 3 (1994) 333.
- 2) 新田正義, 武田義章, 原留美吉: “ガスセンサとその応用” (パワー社, 1987) 61.
- 3) 大藪多可志: 信学論 (C), **J65-C**, 2 (1982) 104.