総説

表面吸着と電気的性質

斉藤 昇*・小林 敏志*

Adsorption and Electrical Properties of Surfaces

Noboru SAITO,* Satoshi KOBAYASHI*

1. ま え が き

吸着は一般に物理吸着と化学吸着に分類される。前者では吸着分子（あるいは原子，以下吸着種という）は吸着媒に弱い van der Waals 力で結びついており，電荷の移動は伴わない。これに対し，化学吸着では吸着種と吸着媒の間で電子交換が行なわれるので，物質の電気伝導に影響する。この変化は金属より半導体の方がもともと電子密度が少ないため顕著に表われる。

筆者らは酸化半導体のふん囲気効果の研究を続けてきたので，この立場から表面吸着をとり扱い，半導体と吸着種との相互作用を検討する。最後にこの現象を応用したガスセンサについて紹介する。なお，ここでは半導体として主に SnO_2 と ZnO を選び，その他の半導体については説明の都合上関連のあるものに限って言及することにする。

2. 半導体の化学吸着

2-1 境界層理論

半導体表面にガスがイオン化吸着すると二つの効果が生じる。第1に表面近くのパンドが曲る。すなわち表面電位が変化する。第2に不連続なエネルギー準位が形成される。これは表面準位と一般に言われ，清浄な表面でもその存在は考えられているが，ここではガス吸着によるもののみを対象とする。

化学吸着前後の半導体表面のエネルギー図を図1に示す。半導体の仕事関数 Φ は真空準位とフェル

ミ準位との差である。もしP形半導体表面にイオン化エネルギー $I < \Phi$ の吸着種が付着すると，これは半導体に電子を与え正孔を中和するので，(b)図のようにパンドが曲り，表面から深さ l まで負の空間電荷が分布し，一方吸着種は正イオンとなる。n形半導体に電子親和力 $A > \Phi$ の吸着種が付着すると(d)のように負イオンとして吸着する。図1はいずれも表面のキャリア密度 $n(x)$ （ただし $x < l$ ）がバルクのキャリア密度 n_b より低い。このような結果を導く吸着を欠損形吸着ということもある。n形半導体への正イオン吸着やP形半導体への負イオン吸着も可能である。この場合には $n(x) > n_b$ となってこれを

図1 半導体の化学吸着の例

* 新潟大学工学部電子工学科（〒950-21 新潟市五十嵐2の町8050）
 Department of Electronic Engineering
 Faculty of Engineering, Niigata Univ.
 (8050, Ikarashi-2 no cho Niigata 950-21)

蓄積形吸着という。ここにあげた境界層理論は Hauffe¹⁾ や Weisz²⁾ によって展開されたのであるが、Weiszは表面電荷それ自身によるクーロン場が単純な境界層理論を修正することを主張した。

図1のバンドの曲がり量 Ψ と単位面積あたりの表面吸着量 N_s との関係は、ポアソンの式から得られる。 $x>l$ で中性、 $0<x<l$ で電荷密度は n_b (n_b は $x>l$ 領域のキャリア密度、これはドナあるいはアクセプタ密度に等しいとする)とし、 $n_b l = N_s$ という最も単純な場合

$$N_s = \left[\frac{2\epsilon_0 \epsilon_r}{e} n_b \Psi \right]^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

と表わされる³⁾。 e は電子の電荷、 ϵ_r, ϵ_0 はそれぞれ比誘電率、真空の誘電率である。

ここに見られるように、半導体のイオン吸着はその表面電位を変化させる。実際に表面電位の変化を測定したのは Brattain と Bardeen⁴⁾ である。彼らによると、Kelvin 法で測った Ge の仕事関数は、オゾン、過酸化水素、乾燥酸素ふん囲気中で増加し、乾燥窒素中の水蒸気や、OH 基を有する蒸気たとえばメチルアルコール、酢酸で減少する。アセトンでも少し減少するが四塩化炭素、塩化メチレン、ニトロベンゼンでは変化しなかった。

2-2 電気伝導

欠損形の吸着をしている半導体のコンダクタンス変化は、電流を流す方向により二つの場合にわけられる。

その一つは、電流が表面に垂直に流れるような機構になっているもので、表面に向って流れる電子は障壁 Ψ を越さなければならないので(図1参照)、電流 i は

$$i = i_0 \exp\left(-\frac{e\Psi}{kT}\right) \dots\dots\dots (2)$$

と表わされるであろう。ここに i_0 は試料あるいは測定条

図2 SnO₂ 薄膜のコンダクタンスの温度依存性⁶⁾

件に関する定数で、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。もう一つは、電流が表面に平行に流れる場合で、全電流は表面に沿って流れるものと、内部を流れるものの和で表わされる。 n 形半導体のガス吸着によるコンダクタンスの変化 g_s は、正孔を無視できると

$$g_s = e\mu_n dn \dots\dots\dots (3)$$

と表わされる。 μ_n は電子の移動度である。表面過剰量 Δn は、ガス吸着により増加した単位面積あたりの電子数で、次式で定義される。

$$\Delta n = \int_0^l (n(x) - n_b) dx \dots\dots\dots (4)$$

$|e\Delta n|$ は単位面積あたりの吸着イオンの電荷の絶対値に等しいので、 g_s もイオン化吸着種数に比例する。ただし、その符号は正イオン吸着で正、負イオン吸着で負(吸着によりコンダクタンスが $|g_s|$ だけ減少)となる。P形半導体でも同じ形式に書けるが、正イオン吸着で g_s は負、負イオン吸着で正となる。

このように電気伝導はイオン化吸着と対応する。ただし(3)式で移動度 μ_n は x にも吸着状態にも依存しないとして求めているが、これは厳密には正確ではないことに注意する必要がある。これに関連して、最近、移動度が表面電子密度の関数であり、しかも振動的に変化することが報告されている⁵⁾。

3. 酸化半導体のガス吸着

3-1 酸素

一般に n 形半導体では、酸素吸着によりコンダクタンスは減少する。石英ガラス板上にスプレー法で作成したSnO₂膜について、排気、酸素吸着のサイクルでコンダクタンスの温度依存性を測定した例を図2に示す。酸素吸着は0°Cで数時間酸素中にさらし、測定は真空中10⁻⁵ Pa(1 Pa=7.5×10⁻³ torr)で行なった。酸素導入後のコンダクタンスの時間変化は、図3に示されるように早い

図3 酸素導入、排気によるSnO₂ 薄膜の電流変化⁶⁾
左側の図は0～1分を拡大したもの

減衰と、それに続く遅い減衰がある。前者は吸着反応が律速段階であり、後者は拡散律速であると思われる。

なお、酸素圧を p とすれば、定常電流は $p^{\frac{1}{n}}$ に比例し、 n は温度によって異なるが 2~5.5 の値をとる。これは Baumbach・Wargner の式から説明つけられる。

早い減衰を酸素吸着によるものと仮定すると、電流の変化に従って表面コンダクタンス g_s から、(3)式が成立つとしてイオン化吸着種の数 N_s が求められる。 N_s は n_b が大きいほど、また酸素圧が高いほど大きい。試料の膜厚にはそれほど影響されないようである。この方法で求めた N_s は膜厚 2,000~13,000 Å、酸素圧 1.6~10⁵ Pa (0.012~760 torr) の範囲で $8.3 \times 10^{14} \sim 1.1 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$ となり、表面にならぶ SnO₂ 分子 1 個あたりの吸着酸素数は $10^{-4} \sim 10^{-2}$ 個となる。ところでコンダクタンスの減少は酸素が SnO₂ に負イオン吸着(欠損形吸着)するため、表面で伝導帯中の電子が減少するためであると一般に解釈されている。そこで、酸素の吸着状態を詳しく知ることが重要になってくる。

図 4 は、0°C で 10⁵ Pa の酸素に数十分間さらした純 SnO₂ 粉末を排気後昇温し、放出ガスを測ったものである(昇温脱離法)。曲線の面積より吸着酸素量を求めてみると(表面積は BET 法により求める)、吸着が O₂⁻ として行なわれるにしても、表面コンダクタンスから求めた N_s より 1 けたの程度以上多い。酸素はイオン化吸着のみでなく、物理吸着も相当起ると考えられる。また酸素の脱離の速さより脱離の活性化エネルギーは 0.26 eV と求まるが、これは化学吸着としてはかなり低い。酸素の昇温脱離スペクトルは他にも報告されているが⁷⁾、筆者らの結果とは必ずしも一致しない。しかし、これは酸素の前吸着条件などで異なり、詳細は今後の発展を待つべきであろう。

酸素の吸着状態を ESR によって解明しよう、という努力が払われている。O₂⁻ 吸着は割合早くから観察されており、van Hooff と van Helden は吸着酸素分子の三つの配列を考えたが⁸⁾、これは彼らの一人 van Hooff により否定された⁹⁾。不対電子は 2 個の酸素に等しくかわっており¹⁰⁾、O₂⁻ の分子軸は表面に平行であると解釈される¹¹⁾。Meriaudeau ら¹⁰⁾は O₂⁻ の他に、酸素吸着によって何らかの格子欠陥中に局在した電子に帰因する信号を見出したが、表面上の O₂⁺ の存在を支持する証拠は得られていない。

Mizokawa と Nakamura¹²⁾は室温と液体窒素温度で、酸素および水素吸着に強く影響される、 $g \approx 1.90$ 付近の強い ESR 信号を観察した。彼らは上記の信号の他に、酸素吸着によって得られたスペクトルを四つの信号に分解し、それぞれを O₂⁻、中性 O₂、O⁻ および O²⁻ に帰因するものとした¹³⁾。吸着状態は次式の平衡式によって表わ

図 4 純SnO₂ 粉末のガス放出⁶⁾

される。

ここで、g, ad, lat はそれぞれガス、吸着、格子の各状態を表わし、 e^- は伝導電子を表わす。主吸着状態は 100°C 以上では O²⁻ で室温近傍では四つの信号すべてが表われるが、O⁻ 濃度は低い。室温で排気すれば中性 O₂ はほとんど脱離するというが、これは昇温脱離法などの結果と対応させることも必要であろう。

ZnO でも SnO₂ と同様に酸素は欠損形吸着をする。ZnO では吸着種として O₄⁻、O₂⁻、O⁻、O²⁻ などが考えられているが、もしこれが全部存在するとすれば、上記の順序でその安定な温度は高くなるであろう。長谷部 と 井上¹⁴⁾は、-80°C で O₄⁻ が安定であるが、25°C ではこれはやや不安定で、安定な O₂⁻ と共存する。140°C では O⁻ が、280°C 以上では O²⁻ が存在すると述べている。Chon と Prater¹⁵⁾は、In 添加した ZnO のホール効果を 200~350°C で測定し、電子密度の減少分 Δe と実際に吸着した酸素の量 ΔO の比 $\Delta e/\Delta O \approx 1$ であることより、この温度範囲で O⁻ 吸着であるという結論に至った。Ga 添加した ZnO で同様に測定した結果、100~180°C で O₂⁻、230~250°C で O⁻ であり、低温域で O₂⁻ という形に吸着しても試料の温度を上げれば O⁻ に変換されるとも述べられている^{16) 注)}。Tanaka と Blyholder¹⁷⁾は 415~435°C でガス出した ZnO を真空中で室温まで冷却した後の昇温脱離曲線にあらわれる、185°C および 290°C のピークはそれぞれ、O₂⁻ および O⁻ であるとした。しかし後に、ESR では O⁻ のスペクトルが不安定である¹⁸⁾ ことを

注) Chon らの測定は、キャリア密度を直接求めて議論できるという点で意義あるものに思われるけれども、散乱機構として格子散乱を単純に仮定していることに問題は残る。異なった散乱機構では同じホール電圧でも、キャリア密度は異なった値になる。

考慮して、290°Cのピークは O^- というよりももっと安定した形で、たとえば容易に O^- に変化し得る O^{2-} と推定している¹¹⁾。この O^- はWongら¹⁸⁾によれば、固体内部の表面近くZn空位に隣り合う位置にある。 O_3^- が光照射されたZnO上で O^- と O_2 の反応によって作られるとも報告されている¹⁹⁾。しかしこれは不安定で、 $^{16}O_2 + ^{18}O_3 \rightarrow 2^{16}O^{18}O$ 反応の中間体として考えられている。

吸着酸素種のエネルギー位置は種々の方法で検討されている。Watanabeら²⁰⁾は、伝導帯の底と吸着酸素 O_x^- の位置の差 F は約1.0~1.1eVという値を得た。Morrison²¹⁾は O_2^- について $F=0.9$ eVと述べたが自身で直接 O_2^- と同定しているわけではない。WilliamsとWillis²²⁾の測定した、電子で満たされた表面電荷分布では、 $F<0.8$ eVは熱的に測定できないが、0.9eVと2.6eV付近に準位をもつ。ここに挙げた3例ともどのような酸素吸着種か明らかではないが、いずれも F は0.9~1.1eVにあるのは興味深い。

3-2 一酸化炭素

n形ガスセンサではCO導入によりコンダクタンスは増加する²³⁾。しかし、その場合には空気中でのCO濃度を測るのが目的であるから、CO以外の特に酸素が共存していることに注意すべきである。GeにCOが吸着すると、 O_2 ほどではないが仕事関数は増加すること²⁴⁾から、 SnO_2 でもコンダクタンスはCO吸着により減少するものと類推されるが、実際に十分排気した SnO_2 膜でこれは確かめられる。CO圧とコンダクタンスの関係は、図5のようになる。

Fe, Ni, Cu, Zn 酸化物半導体触媒のCO酸化の研究は古くからなされているが、 SnO_2 についてはあまり多くない。Fullerら²⁵⁾は、COと反応する酸素は格子を形成する酸素であり、実際に表面に吸着酸素がないような条件でも CO_2 が観察され、結晶は著しく還元されるようで

ある。しかしこれではコンダクタンスの変化と一致しない。

通常、酸素が共存するときのCOによるコンダクタンス変化は、すでに吸着されている酸素との「反応を伴う置換脱離」であると考えられている^{26), 27)}。置換脱離については、金属に関してではあるが、杉田・海老沢の解説がある²⁸⁾。

すなわち、 SnO_2 表面上に吸着した酸素は前述のように欠損形の吸着をするので、 SnO_2 のコンダクタンスを下げているのであるが、ここにCOが到達すると、次式のように吸着酸素 $O(ad)^{n-}$ と反応し CO_2 を作り、遊離した電子が SnO_2 に戻り、コンダクタンスが回復するものと考えられている。たとえば O_2^- を $O^{1/2-}$ と解釈すれば一つの式で表わされる。

酸素吸着した粉末を加熱しCO導入すると、実際に CO_2 が発生することは、質量分析によっても認められる²⁹⁾。

酸素吸着した SnO_2 に、COがどのように反応するかはThorntonら³⁰⁾が検討している。彼らによると、 SnO_2 表面のOH基は除去されにくく、 $Sn-OH$ となっている。到来したCOはまずOH基と結びつくが、すぐ隣りの酸素と反応し CO_2 分子となる。これは低い原子価(II)の錫の上に吸着しているが(b)、すぐに炭酸塩に変り(c)、酸

素が導入されて $Sn(II) \rightarrow Sn(IV)$ に戻ると CO_2 放出が生じるとされている。この(c)の状態から十分排気をしたときに、 CO_2 の放出が生じるかどうか不明であるが、200°C(30分)の排気で弱い0.182eV(1470cm⁻¹)の吸収のみを残し、 CO_3 のスペクトルはほとんど消失しているところを見ると、排気によっても CO_2 が脱離しているとも思える。

空気中でのCOによるコンダクタンス変化は、一応、反応を伴う置換脱離(6)式で説明つけられるが、このCO酸化の相手になる酸素がどのようなものかは不明である。たとえばThorntonのモデルにしても、前節で述べた酸素の吸着構造との関連を検討する必要がある。

表面上でのCO酸化はZnOで古くから検討されてきたが、COガスと反応する吸着種は O_2^- であるのか O^- であるのかは、はっきりしない。たとえばDoerfflerとHauffe³¹⁾は、 O_2^- と O^- のどちらも物理吸着したCOと反応し CO_3^- が生成するが、これは電子を放出して CO_2 となり脱離すると考えたが、AmiguesとTeichner³²⁾は、

図5 SnO_2 薄膜のCO圧によるコンダクタンス変化 (室温)

吸着した CO と O^- の反応を否定し、イオン化していない O 吸着種も考慮している。Chon と Prater¹⁵⁾ は前述のようにホール効果の測定から、CO 酸化にも O^- が重要な反応相手であると考えた。ところが、Morrison と Bounelle³³⁾ はコンダクタンス変化から、 O_2^- が反応すると述べている。もっとも、彼らは自身の試料で O_2^- 吸着か O^- 吸着か確認している訳ではなく、Chon ら¹⁵⁾ の結果から酸素種を推定しているの、説得力に欠ける。Wong ら¹⁸⁾ は、CO と O^- は 77 K で反応し、CO 導入によって ESR の O^- 信号は消失するが、 CO_2^- のスペクトルは表われないことを観察している。なお O^- は前述の

図6 CdO 薄膜の CO および O_2 による抵抗変化³⁵⁾ (250°C)

図7 SnO_2 薄膜の相対湿度特性³⁷⁾ (26°C)

ように固体内部の表面近く、Zn 空位に隣り合う位置にあると考えている。Tanaka と Blyholder³⁴⁾ も中間体として O^- を考えているが、これは格子間 Zn 原子またはイオンに位置すると述べている。

CO の反応を伴う置換脱離は CdO でも認められる³⁵⁾。これを図 6 に示す。すなわち排気した CdO に CO を導入すると電気抵抗が増大するが、既に酸素吸着していると、反対に CO 導入により抵抗は減少する。粉体で同じ条件で質量分析した結果、明らかに CO_2 の放出が認められる。

3-3 水蒸気

一般に n 形半導体で H_2O は蓄積形吸着をするといわれており^{11, 36)}、初期の Ge における仕事関数の測定結果⁴⁾ もこの考えと矛盾しない。実際 SnO_2 薄膜のコンダクタンスは図 7 に示すように相対湿度とともに増加する³⁷⁾。

図8 SnO_2 薄膜の水蒸気によるコンダクタンス変化 測定 169°C, 酸素前吸着は $7.5 \times 10^4 Pa$

図9 S_2O_2 薄膜の抵抗変化、相対湿度や印加電圧を増すと全抵抗は減少するが、正極側では増加する。

しかし、十分加熱排気した SnO_2 薄膜に H_2O を導入すると、図8に示すように、コンダクタンスは H_2O 圧とともに減少する。ここに酸素を導入すると更に減少する。酸素を $6.4 \times 10^4 \text{ Pa}$ で吸着させた後排気して H_2O を導入したときは、逆に H_2O の増加と共にコンダクタンスはわずかながら増加する。図9は Au 探針をたて、正極側、負極側の抵抗をみたものである。正極側は水蒸気圧あるいは印加電圧を高めると抵抗が増加するが、負極側は逆である。これより吸着水蒸気の電解現象も見逃せないと思われる。

このように、水蒸気の影響は単純ではなく、伝導機構も明らかではない。Thornton³⁰⁾ は赤外透過特性より、水の吸着は弱く室温排気ではこれととり除けるが、空気の導入によりすぐに再び水和する。そして水酸基の結合は強く 773K(18h) の排気でも取除けないことを示し、水は SnO_2 上の水酸基に水素結合していると考えている。このモデルは、他の金属酸化物でも一般的なようで、この結合状態は次のように考えられる³⁸⁾。この場合 (H_2O 分子数) : (OH 基数) の比は 1 : 2 である。

しかし昇温脱離スペクトルには、物理吸着と思われる温度とともに減少する H_2O にひきつづき、 100°C 付近および 300°C 付近の脱離が認められる。恐らく水蒸気によ

図10 CdO 薄膜の表面電位および抵抗変化³⁵⁾

る電導機構は、表面水酸基が負にイオン化しており、この吸脱着に関係するものと思われる。

ZnO の場合、水吸着は先のモデルと異なり (H_2O 分子数) : (OH 基数) = 1 : 1 と考えられ、物理吸着した水分子の吸着力は弱いようである。文献 (38) が ZnO 上の水吸着を研究する糸口を与えてくれるであろう。

前述のように、一般には n 形半導体上の H_2O は蓄積形吸着をすると言われているが、欠損形吸着もする例を見てきた。 CdO (n 形) についての測定結果³⁵⁾ を図10に示しておく。これは真空蒸着膜を真空中 200°C で加熱排気後、乾燥空气中に41時間放置したものと、大気中に47時間放置したものを真空中で昇温しながら、電気抵抗の変化 (室温を基準) と表面電位 (Kelvin 法) を同時に測定したものである。また真空中で加熱排気した CdO 膜に H_2O を 133 Pa (1 torr) 導入したときも抵抗は時間とともに増加する。

他の半導体の水蒸気によるコンダクタンス変化は、たとえば加納の報告³⁶⁾ を参照されたい。

3-4 水素

一般に n 形半導体に水素は蓄積形吸着すると考えられている。実際、空気中では SnO_2 も ZnO も水素導入によりコンダクタンスは増加する。酸素を前吸着させた粉体 SnO_2 を排気後 H_2 を通じ質量分析すると、高温で H_2O スペクトルが増大するので、次の反応が生じているものと推測される²⁹⁾。

これは CO の場合と同じ形で、導電率変化も反応を伴う置換脱離によると思われる。

溝川と中村³⁹⁾ は、 O^- が吸着していると思われる SnO_2 に水素を導入したときのコンダクタンスの増加は、 O^- と H_2 の反応を考えてはいるものの、生成物の脱離は考えておらず、主として H^+ の蓄積形吸着を考えている。しかし清山⁷⁾ は、室温で水素吸着したとき導電率は減少することを報告し、水素の欠損形吸着を示唆している。ただし高温では、吸着酸素との水酸基形成 ($\text{H} \cdot + \text{O}^{2-}_{(s)} \rightarrow \text{OH}^-_{(s)} + \text{e}^-$ または $2\text{H} \cdot + \text{O}^{2-}_{(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$) によりコンダクタンスは増加するとしている。

Narayana ら⁴⁰⁾ は、 ZnO でコンダクタンスは水素吸着により増加するが、 275°C で水素圧の $1/4$ に比例することから $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ に従い、 H^+ がドナとなると考えている。 ZnO の c 面は極性があり、それぞれの面で表面コンダクタンスを測定してみると、分子状水素ではこれは変化しないが、原子状水素は O 表面と速やかに作用するという報告がある⁴¹⁾。

4. 半導体ガスセンサ

ガスセンサは種々の方式のものが開発されているが、

ここでは、半導体のガス吸着に関連したコンダクタンス変化を利用したものに限定する。なおこれに関して、最近いくつかの解説がなされているので参照されたい^{42), 43), 44)}。湿度センサにも水蒸気吸着を利用するものも考えられるが、これについて加納の報告⁴⁶⁾がある。

4-1 SnO₂ 系

通常はSnO₂を焼結してビード状にしたものや、絶縁基板上に塗布し焼結したり、真空蒸着法による平面状のものが研究されている。応答速度を速めたり感度を高めるため、素子温度は200~300°Cで使用するのが普通である。たとえばビード状のものでは、図11の挿入図のように、一対の白金線電極を埋め込むが、その片側はヒータを兼ねている。

ガス選択性を得るには、素子温度を制御することもある程度効果があるが、適当な増感剤を添加するのも一つの方法である。たとえば、筆者らの一人が飲酒運転者発見のための、アルコール検出用に開発したものの例を図11に示す。ここでは0.3%のCuOを添加してある。エチルアルコールに対する感度が高く、n-ブタン、CO、市販プロパン、煙などに対する感度が低い。CuOを添加しないと、たとえばアルコールとブタンの感度差はそれ程顕著ではない。

Nitta と Haradome⁴⁵⁾は、SnO₂ (1wt % PdCl₂, MgO, 5wt % ThO₂) の厚膜ガスセンサを疎水化されたシリカをバインダに使い作成した。素子温度200°CではThO₂添加しない試料にくらべ、H₂感度は減少するが逆にCO

感度は大きく増加した。

一般にコンダクタンスは、ガス濃度が高くなるとこれに比例せず飽和する傾向にある。しかしプロパンガスに関しては、適当量のNb(あるいはTi, V, Mo)を添加すると飽和しにくくなると報告されている⁴⁶⁾。

感度の増加や応答性の改善はPt, Pdなど貴金属を添加してなされてきた。素子の信頼性という観点からは、動作温度が低いことが望ましい。この点についてはSnO₂の方が、次節で述べるZnOより感度ピークが低温なので有利だと言われている。清山ら⁴⁷⁾は、0.5~2wt %のPdCl₂を添加した場合には、低い温度でも動作すると述べている。

大藪⁴⁸⁾は、絶縁基板上にSiO₂を予備蒸着しその上にSnO₂膜(Pd添加)を形成したところ、焼結体センサと同等の感度特性を得たと報告した。

4-2 ZnO およびその他の半導体

恐らく、半導体のガス吸着によるコンダクタンス変化を、ガス検出素子として利用する目的をもって研究されたのはZnOが最初であると思われる⁴⁹⁾。その後一ノ瀬ら⁵⁰⁾は、次のような性能の素子を発表した。ZnOにPtを添加するとイソブタン、プロパン、エタンに対する感度が高く、これは炭化水素炭素の数が増大する程感度は高い。しかし、水素、CO、メタン、煙に対する感度は非常に低い。ところがZnOにPdを添加した素子では、Ptの場合とは対照的に、水素、COの感度が高く、Ptで高感度を示した炭化水素およびメタンの感度は非常に低くなる。

CoOセラミック⁵¹⁾およびCo_{1-x}Mg_xOセラミック⁵²⁾を使った酸素センサは高温で使用することができる。自動車エンジンなど、燃焼制御用センサへの応用が考えられる。導電性はCo空位に基づくとしており、コンダクタンス変化の機構は示されていないが、Co空位の平衡濃度の変化に帰せられると思われる。

この他に、希土類と遷移金属を含むペロブスカイト形の酸化物をはじめ、種々の酸化物のガスセンサとしての応用が検討されているが省略する。

有機半導体も検討されている。定岡ら⁵³⁾は、β形フタロシアニン蒸着膜(P形)の感度はNO₂>SO₂>O₂>CO、N₂の順に应答することを示した。吸着した電子受容性ガスはアクセプタ準位として働き、価電子帯に正孔を放出するためと考えられている。

これら一連の実用化素子は色々なガス検出法に比べて、高感度であり利用する上で簡便廉価である特長を有する。しかし共通することとして、種々の条件下で使用する時、長期にわたる特性の安定化と信頼性向上およびガスに対する選択検出能力に関して十分なものが無いといってよいようである。この点に、今後の大きな発展の余地がある。

図11 SnO₂ ガスセンサの電流-ガス濃度特性
(破線はCuOを添加しないもの)

5. あ と が き

半導体、特に酸化半導体表面のガス吸着および表面上でのガス反応について、これとコンダクタンスの変化とのかかわり合いに重点を置いて、未発表のデータも含め、まとめてみた。取扱う対象があまりにも広いため、主として触媒としてまたガスセンサとして研究が進んでいる SnO_2 と ZnO に的をしぼったが、それでもなお焦点がぼけている印象である。

ZnO に関しては、電子写真の分野に関連した光導電とガス吸着の関係や、あるいは光吸脱離、光触媒作用など多くの分野があるが、今回はこれには全くといって良いほど触れることはできなかった。またガスの種類も炭化水素などは除外した。

読まれた方々に、何か参考になることがあれば幸いである。

文 献

- 1) K. Hauße; The Application of the Theory of Semiconductors to Problems of Heterogeneous Catalysis, *J. Adv. Catalysis*, **7**, 213 (1955)
- 2) P.B. Weisz; Effects of Electronic Charge Transfer between Adsorbate and Solid on Chemisorption and Catalysis, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1531 (1953)
- 3) J.T. Law; Semiconductors p. 692 (Edited by N.B. Hannay, 1959, Reinhold Pub. Co.)
- 4) W.H. Brattain and J. Bardeen; Surface Properties of Germanium, *Bell. Syst. Tech. J.* **17**, 1 (1953)
- 5) D. Kohl, H. Moorman and G. Heiland; Correlated Behavior of Hall Mobility and Work Function in the Case of Accumulation Layers on ZnO Crystals, *Surface Sci.* **73**, 160 (1978)
- 6) 斉藤昇, 小林敏志; 酸化第2錫の雰囲気効果(1) (酸素について), *信学技報* **77**, CPM 77-54 (1977)
- 7) 青山哲郎; ガスセンサと触媒, *触媒*, **20**, 80 (1978)
- 8) J.H. C. van Hooff and J.F. van Helden; Formation of Peroxo Radicals on Tin Oxide, *J. Catal.*, **8**, 199 (1967)
- 9) J.H.C. van Hooff; Formation of Paramagnetic Surface Species during the Oxidation of Nonstoichiometric $\text{TiO}_2(\text{A})$, SnO_2 , and ZnO , *J. Catal.*, **11**, 277 (1968)
- 10) P. Meriaudeau, C. Naccache and A. J. Tench; Paramagnetic Oxygen Species Adsorbed on Reduced SnO_2 , *J. Catal.*, **21**, 208 (1971)
- 11) 田中虔一; 吸着酸素種とその反応性, *触媒*, **17**, 141 (1975)
- 12) Y. Mizokawa and S. Nakamura; ESR and Electric Conduction Studies of the Fine-powdered SnO_2 , *Japan J. appl. Phys.*, **14**, 779 (1975)
- 13) 溝川悠介, 中村勝吾; SnO_2 上の吸着酸素の ESR, *応用物理*, **46**, 580 (1977)
- 14) 長谷部英雄, 井上英一; 酸化亜鉛上の酸素の吸着状態, *日化*, **86**, 55 (1965)
- 15) H. Chon and C.D. Prater; Hall Effect Studies of Carbon Monoxide Oxidation over Doped Zinc Oxide Catalysts., *Discuss Faraday Soc.* **41**, 380 (1966)
- 16) H. Chon and J. Pajares, Hall Effect Studies of Oxygen Chemisorption on Zinc Oxide., *J. Catal.*, **14**, 257 (1969)
- 17) K. Tanaka and G. Blyholder; Adsorbed Oxygen Species on Zinc Oxide in the Dark and under Illumination, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3184 (1972)
- 18) N. B. Wong, Y. B. Taarit and J. H. Lunsford; Formation of O^- in ZnO from the Dissociation of Adsorbed N_2O , *J. Chem. Phys.*, **60**, 2148 (1974)
- 19) K. Tanaka and K. Miyahara; Intermediate Oxygen Species of Homomolecular Oxygen Exchange and the Oxidation of Carbon Monoxide over Zinc Oxide under Illumination, *J. Phys. Chem.*, **78**, 2303 (1974)
- 20) H. Watanabe, M. Wada and T. Takahashi; The Activation Energy for Oxygen Desorption from Zinc Oxide Surface, *Japan J. appl. Phys.*, **4**, 945 (1965)
- 21) S. R. Morrison; Measurement of Surface State Energy Levels of One Fivalent Adsorbate on ZnO , *Surface Sci.*, **27**, 586 (1971)
- 22) R. Williams and A. Willis; Electron Multiplication and Surface Charge on Zinc Oxide Single Crystals, *J. appl. Phys.*, **39**, 3731 (1968)
- 23) 朝倉祝治; トランジスタ入門, *トランジスタ技術*, **13**, 193 (昭51)
- 24) J.A. Dillon and H.E. Farnsworth; Work-Function Studies of Germanium Crystals Cleaned by Ion Bombardment, *J. appl. Phys.*, **28**, 174 (1957)
- 25) M.J. Fuller and M.E. Warwick; The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Tin (IV) Oxide, *J. Catal.*, **29**, 441 (1973)
- 26) J.F. Boyle and K.A. Jones; The Effects of CO , Water Vapor and Surface Temperature on the Conductivity of a SnO_2 Sensor, *J. Electron. Mater.*, **6**, 717 (1977)
- 27) H. Windischmann and P. Mark; A Model for the Operation of a Thin-film $\{\text{SnO}_2$ Conductance-mo-

- dulation Carbon Monoxide Sensor, J. Electrochem. Soc, **126**, 627 (1979)
- 28) 杉田利男, 海老沢重雄; 化学吸着における置換脱離, 応用物理, **46**, 106 (1977)
- 29) 森啓治, 斉藤昇; 酸化スズ薄膜の一酸化炭素及び水素混合空気中における導電機構について, 昭和50年度電子通信学会信越支部大会 (講演番号 6)
- 30) E.W. Thornton and P. G. Harrison; Thin Oxide Surface Part 1.-Surface Hydroxyl Groups and the Chemisorption of Carbon Dioxide and Carbon Monoxide on Tin(IV) Oxide, J.Chem. Soc. Faraday Trans. 1., **71**, 461 (1975)
- 31) W. Doerffler and K. Hauffe; Heterogeneous Photocatalysis II. The Mechanism of the Carbon Monoxide Oxidation at Dark and Illuminated Zinc Oxide Surface, J. Catal., **3**, 171 (1964)
- 32) P. Amigues and S. J. Teichner; Mechanism of the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Zinc Oxide, Discuss. Faraday Soc., **41**, 362 (1966)
- 33) S.R. Morrison and J.P. Bonnelle; Surface State Additives in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide, J. Catal., **25**, 416 (1972)
- 34) K. Tanaka and G. Blyholder; Photocatalytic Reaction on Zinc Oxide II. Oxidation of Carbon Monoxide with Nitrous Oxide and Oxygen, J.Phys. Chem., **76**, 1807 (1972)
- 35) 黒田榮寿, 斉藤昇, 小林敏志; 酸化カドミウム薄膜の電気伝導度に及ぼす H_2O 及び CO の効果, 信学論 (c), **J61-C**, 753 (1978)
- 36) 加納享一; 電気材料の水蒸気吸着特性ならびに湿度計測に関する研究, 電試研700, 47 (昭44-05)
- 37) 佐藤正勝, 斉藤昇; 酸化スズ薄膜の水蒸気雰囲気効果について, 昭和51年度電子通信学会信越支部大会 (講演番号 1)
- 38) 森本哲雄; 金属酸化物の表面水酸基, 触媒, **18**, 107 (1976)
- 39) 溝川悠介, 中村勝吾; 酸化第IIスズ (SnO_2) 上への酸素水素の吸着現象, 真空, **15**, 292 (1972)
- 40) D. Narayana, V. S. Subrahmanyam, J. Lal, M. Mohamood Ali, and V. Kesavulu; Effect of Hydrogen Chemisorption on the Electrical Conductivity of Zinc Oxide Powder, J. Phys. Chem., **74**, 779 (1970)
- 41) G. Heiland and P. Kunstmann; Polar Surface of Zinc Oxide Crystals, Surface Sci., **13**, 72 (1969)
- 42) 松本忠恕; 半導体ガスセンサーの開発動向, 電子技術, **18**, 93 (1976)
- 43) 一ノ瀬昇, 大熊英夫; ガスセンサ, 応用物理, **45**, 1183 (1976)
- 44) 新田正義, 原留美吉; 半導体ガスセンサー, 応用物理, **48**, 977 (1979)
- 45) M. Nitta and M. Haradome; Thick-Film CO Gas Sensors, IEEE, ED-26, 247 (1979)
- 46) M. Nitta, S. Kanefusa and M. Haradome; Propane Gas Detector Using SnO_2 Doped with Nb, V, Ti or Mo, J. Electrochem. Soc., **125**, 1676 (1978)
- 47) 清山哲郎, 二田穂積, 江良筆子, 山添昇; 活性化半導体素子によるガスの検出, 電気化学, **40**, 244 (1972)
- 48) 大藪多可志; SnO_2 薄膜ガスセンサーの作成, 信学論 (c), **J62-C**, 733 (1979)
- 49) T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi and M. Nagatani; A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films, Anal. Chem., **34**, 1502 (1962)
- 50) 一ノ瀬昇, 横溝雄二, 桂正樹; 高性能プロパンガス検知素子, 東芝レビュー, **30**, 585 (1975)
- 51) E. M. Logothetis, K. Park, A. H. Meitzler and K. R. Laud; Oxygen Sensors Using CoO Ceramics, Appl. Phys. Lett. **26**, 209 (1975)
- 52) K. Park and E. M. Logothetis; Oxygen Sensing with $Co_{1-x}Mg_xO$ Ceramics, J. Electrochem. Soc., **124**, 1443 (1977)
- 53) 定岡芳彦, 山添昇, 清山哲郎; フタロシアノン蒸着膜を用いたガス検出素子, 電気化学, **46**, 597 (1978)