

知ってますか??



雑学講座

吸着効果トランジスタ II

作・光藤 裕之 岡山理科大学 名誉教授

〒703-8217 岡山市土田1009-3

TEL/086-279-6011

6 低密度焼結半導体とネック

1961年, N. B. Hannay 編“ Semiconductors ”を読んだ。その Chap.13 の A. R. Hutson 著“ Semiconducting Properties of Some Oxides and Sulfides ”の導入部を紹介する⁶⁾。

酸化物, 硫化物の半導体は, Ge や Si のように高純度で大きい単結晶を得るのが難しい。多くの場合, 微結晶粉を圧縮, 焼結あるいは圧縮後焼結した多孔性の多結晶試料が使われる。このような非単結晶試料で得られたデータについては怪し気な解釈に陥り易い。例えば, 実測値に補正率 = (単結晶密度) / (試料嵩密度) を乗じてバルク電導度あるいは誘電率を求める類いである。ここで「嵩」は空孔を含む外形上の体積の意味で使った。

Hutson は, 低密度焼結半導体の多孔性構造を“ Swiss cheese ”モデルとよんで表現した。ネックで 3 次元的に連結された個々の結晶粒は表面空間電荷層で囲まれている。この表皮層と内部はかなり異なった電気的性質をもつ。大きな単結晶の場合とは異なり, 小さい結晶粒では表皮層の影響を無視できない。

負の表面電荷は酸化性雰囲気によりもたらされ, 表面層の正の空間電荷でバランスされる。この層はバルク物質よりも弱い n 型であるか, 強い p 型である。同様にして, 正の表面電荷は還元性の雰囲気で形成され, 負の空間電荷でバランスされる。この表面層は内部よりも強い n 型であるか, 弱い p 型である。バルク物質が n 型であれ p 型であれ, 表面層が内部よりも電導度の高い濃縮層か, 低い空乏層あるいは極端な場合には電荷担体の異なる逆転層が形成される。表面空間電荷層の深さは nm 領域の値である。

以後, 酸素がアクセプタ吸着した n 型微結晶粒の低密度焼結体に絞って述べる。粒子間を結ぶ殆どのネックの直径は空乏層の深さ (Debye 長さ) 程度以下である。ネックで結ばれた 2 つの粒の断面を図 7 (b) に示す。

粒の内部域の点の集まりは概念的に電導電子を表す。白地域は電子空乏層を表す。

図 7 (c) は, ネックおよび粒の中央を横断する切り

口のエネルギーバンド図である。 E_F はフェルミ準位, E_c は電導帯下端である。表面の空乏層では, 電導帯下端は上に曲がり E_F (一点鎖線) から離れる。断面の全域が空乏層で覆われるネックでは電導帯の最下端が上昇する。ネックは全域で, 粒の内部域に比べて, 電導電子密度が低く, 桁違いに大きい抵抗率をもつ。

図 7 (a) は等価回路図である。粒腹部の表皮層抵抗 R_f は並列する内部抵抗 R_b により短絡される。しかし, この並列抵抗はネック抵抗 R_n に比べて桁違いに低いので無視できて, R_n だけが残る (右側の等価回路)。

低密度焼結 n 型半導体は, ネック抵抗体をそれよりも桁違いに低い抵抗の粒腹部が結節する 3 次元回路網である。形態的にはネックが粒の結節点であるが, 電気的性質を考えると逆の観点が必要である。ネック抵抗の合成抵抗が焼結体のほぼ全抵抗と電位降下を担う。

ネックでは電導帯に対するフェルミ準位の位置は表面電荷に支配される。温度あるいはガス雰囲気が変わるときの低密度焼結 n 型半導体の“電導度”の振る舞いは表面電荷の変化に帰せられる。電導度の対数を $1/T$ プロットしたときの直線の傾きは, 結晶粒内部で起こりうるプロセスよりも, 表面における吸着の活性化エネルギーに密接に関わる。

以上は, 非単結晶半導体を扱うときの注意事項として Hutson が述べたことの概要である。しかし, その内容は, 電子デバイスの観点に立つと, ネックでピンチオフするユニポーラトランジスタの記述であり, センサの観点に立つと, 吸着効果トランジスタの記述といえる。そのことに 1961 年当時の私は気付かなかった。「心焉に在らざれば, 視れども見えず, 聴けども聞こえず, 食らえども其の味を知らず」(大学)。

7 ガス雰囲気と温度に依存する巨大抵抗変化

同じ書物の Chap.16, J. T. Law 著“ Semiconductor Surfaces ”⁷⁾ 中の Catalysis の項で紹介されている

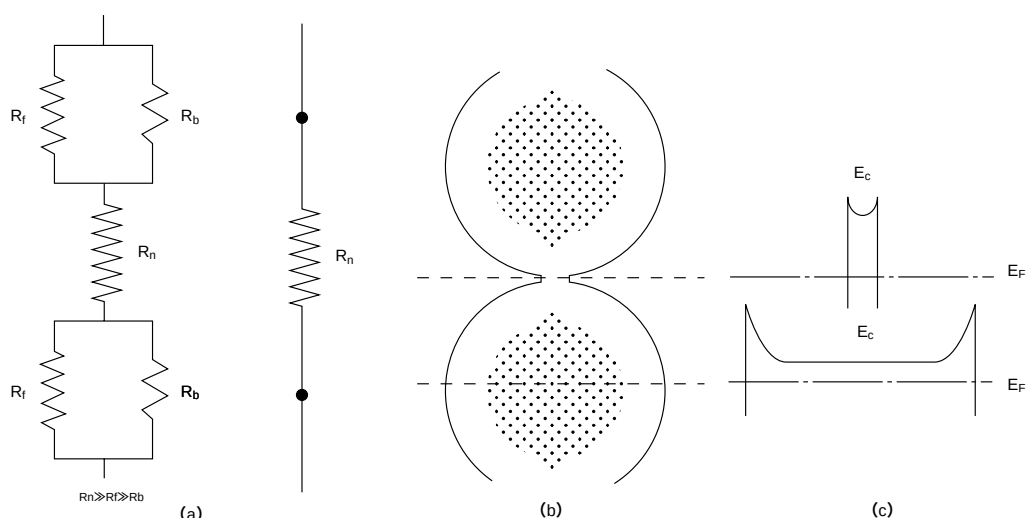


図 7 焼結体吸着効果トランジスタ要素の説明図.

(a) 等価回路. (b) 結晶粒とネックの断面図. (c) ネックと粒腹部のエネルギー帯図

Bielanski 等の実験結果⁸⁾の概要は次のようである.

彼等は, 数種の金属酸化物の電導度は, 400 °C でエタノール蒸気を導入した直後に急変 (n 型は増加, p 型は減少) し, 導入蒸気を取り除くとはじめの電導度に戻ることを観測している.

さらに彼等は, ZnO+Fe₂O₃ 触媒のエタノール蒸気が脱水素された CH₃CHO の生成量と電導度変化 $\log \Delta \sigma$ の温度依存を同時測定している (図 8) .

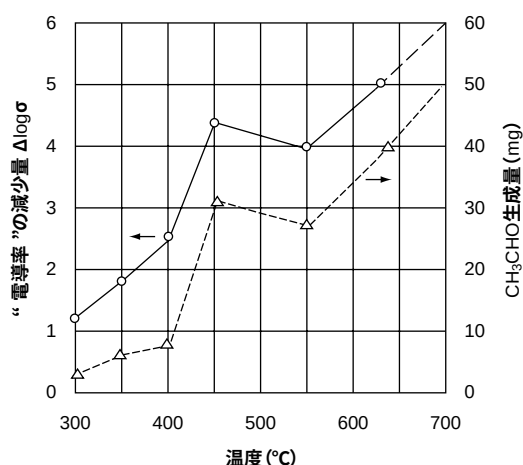


図 8 ZnO+Fe₂O₃ 触媒のエタノール脱水素生成 CH₃CHO 量 (右軸) と電導度減少量の対数 (左軸) の温度依存.

原著者は 2 つの量の強い並行性を強調し, 両者がともに電子交換にもとづく化学吸着した分子数の関数であるためと考えている. (ここでの“電導度”は嵩電導度であろう).

しかし, 私が奇異に思ったのは, 最大で 6 桁にも及ぶ電導度変化 $\Delta \sigma$ の大きさである. おそらく 600 °C 以上の高温ではバルク格子の還元による化学量論比変化も影響しているであろうが, 450 °C で 4 桁を越す巨大変化のメカニズムがわからない. なんらかの増幅機構があるに違いないとまでは考えた. しかし, 吸着効果トランジスタ概念には到達せず, 図 8 のイメージのみが心に残った.

ここで, 原著者も引用者もガスセンサへの利用には言及していない. しかし, 少なくともこの時点で, 加熱された半導体がガスセンシング機能をもつことが明らかにされたといえる. 科学は, ただちに技術になるわけではない.

8 焼結半導体・トランジスタ・真空管の出会い

1967 年, 山口次郎・有住徹弥・田中哲郎・犬石嘉雄共著“半導体工学”が出版された⁹⁾. その 134 ページの図に“種々の接合形電界効果トランジスタの構造”が 4 種類図示してあった. そのうちの“切込形電界効果ト

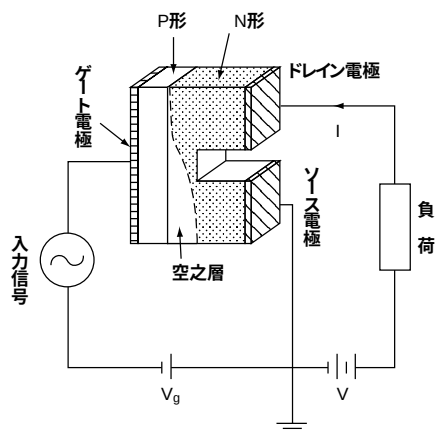


図9 切り込み型電界効果トランジスタ。

ランジスタ” (図9) にハットさせられた。

図9と図7のイメージが重なったのである。図9のFETには2つの粒部とそれらをつなぐネック部があり、“ネック部”が電場制御のゲート作用を担っているのではないか！

吸着効果が電界効果と同様にユニポーラトランジスタの制御因子になり得ることについて、私には何の違和感もなかった。先に述べたように、J. Bardeen はトランジスタに関して表面状態研究の重要性を指摘した。J. Bardeen & S. R. Morrison の gas cycling 実験 (1954 年) は有名である¹⁰⁾。p-Ge をベルジャー中に入れ、数分間隔で順次 1 気圧の $N_2 \rightarrow (N_2 + H_2O) \rightarrow N_2 \rightarrow O_2$ を循環させつつ、電場効果、表面電導および表面起電力の変化を同時測定した。ここで、表面空間電荷層は、外部電場によるのと同様にガス吸着によっても制御されることが示された。以後数年間、種々のガスを用いた gas cycling 実験は表面状態研究の手段として多用されていた。

図10は、図7のネックポテンシャル (エネルギー) の鳥瞰図である。

ネックの表面電位は粒腹部のそれよりも高い。ネック表面からの深さは半径を越えられないから、正の空間電荷たるべきドナイオンの絶対数が少ない。この絶対数に等しくなるように表面負電荷数を減さねばならない。そのため、表面アクセプタの電子占有率を下げるべく表面電位は高くなる。

結晶粒界はネックを横切って存在する。粒界に形成される洗堰型ポテンシャル障壁は電流路をいっばいに横断する (後述)。粒界面アクセプタの負電荷とこれを

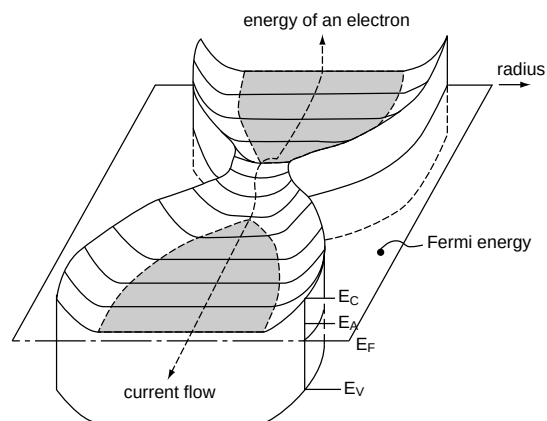


図10 焼結体吸着効果トランジスタ要素のエネルギー帯の鳥瞰図。

E_C : 電導帯下端, E_V : 価電子帯上端,

E_F : Fermi 準位, E_A : 表面アクセプタ準位。

補償する正の空間電荷を結ぶ電気力線は図7(b)の上下方向にのびる。つまり、空間電荷は複粒部の深い奥行き領域からまかなわれる。粒界ポテンシャル障壁には、ピンチオフポテンシャルを著しく高くする上述の過程はない。

図10のイメージは、真空管の制御格子付近のポテンシャル分布 (図2) と似ている。ネック表面のガス吸着はネックのポテンシャル峠の高さを制御する。制御格子電位を外部制御するのと似ている。ガス雰囲気によって数桁の“電導度”変化を生じる Bielanski 等の実験結果⁸⁾に潜んでいた“増幅機構”にも自分なりの納得が得られた。それにしても、なぜ早くに気付かなかったのか？ 不思議に思える。

9 境界障壁モデル

ここで、G. Heiland, E. Mollwo & F. Stockmann 著“Electronic Processes in Zinc Oxide”(1955)の節“Surface Effects”中の小節“Influence of Boundary Layers upon the Conductance”の簡潔な記載に触れておきたい¹¹⁾。これは先に引用した N. B. Hannay 編“Semiconductors”(1959)より前に書かれている。

表面電荷を中和し、内部を遮蔽する空間電荷層の厚さが電導路の厚さよりも大きいならば、表面の影響は電導路の断面の全域に及ぶ。その実例として、① 単結晶の表面電導度の大きい蓄積層、② 薄膜および③ 微粒子粉

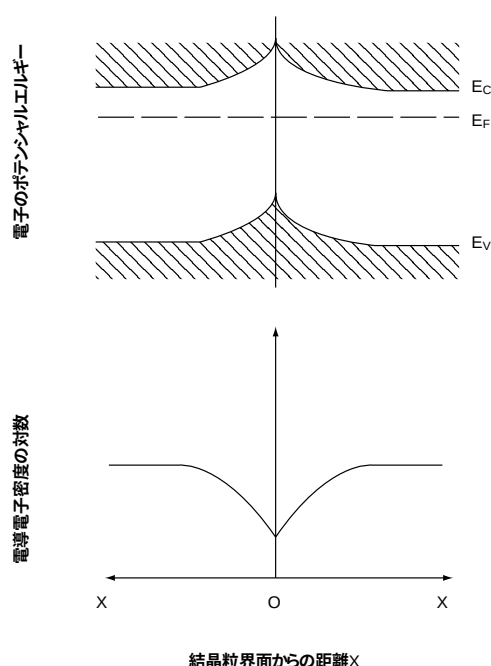


図 11 n 型半導体結晶粒界における洗堰型ポテンシャル障壁 (上図) と電子密度 (対数表示, 下図)。

が挙げられている。① は後の 2 次元電導体, ② は吸着効果トランジスタ, ③ はナノ粒子につながる。感慨深い記述である。

この記述の後には、次のことも述べられている。逆に、空間電荷層の厚さが電導路の厚さより小さいときでも、ある特定の場合には表面効果が試料のコンダクタンスに影響する。それは、2 つの結晶の接触する境界面を挟んで形成される欠乏層が電流路を横切る障壁ポテンシャルを形成する場合である (図 11)。

その実例として粗粒状試料の電気伝導を挙げている。

この粒界障壁プロセスの適用例には、酸化亜鉛バリスタ、チタン酸バリウム半導体の電気抵抗が Curie 温度の手前から急増する PTC (positive temperature coefficient) 現象および酸化物半導体のガスセンシング現象が挙げられている。

酸化亜鉛バリスタへの適用は正しい。しかし、他の 2 例は、広く受け入れられているけれども、承服しかねる。PTC 理論の誤りは、ベクトル量である分極の頭の正電荷のみを粒界面負電荷で補償するため生じる障壁ポテンシャルのみを扱い、分極の尾の負電荷を無視することにあるが、別稿で扱う。ここではガスセンシング問題のみを取り上げる。

10 流れを制御する洗堰とゲート

洗堰 (アライゼキ) は「下流の水位または水量を調節するために、川幅いっぱいに水流を横ぎってつくる堰」(広辞苑)である。必ずしもオーバーフローしない堰は堰堤 (ダム) である。電流路をいっぱいに横切る障壁ポテンシャルは高さの調節できる洗堰に相当する。

接点开閉型の電流スイッチは、on-off の 2 値制御デバイスである。物の形の変化を伴うので見た目に分かりやすい。抽象的にいえば、スイッチの開かれた空間は導体部に対して著しく高いポテンシャル障壁として一般化される。半導体・金属接触の Schottky 障壁は、整流・検波および可変容量機能をもつ。pn 接合ダイオードおよびバイポーラトランジスタも洗堰型デバイスである。

一方、通常のコック、バルブ等も物体の形の変化を直接に利用する。ピンチコックは軟質チューブを外から挟んでチューブを“くびれ”させて流路を狭くし、最終的には“ピンチオフ”する。医療用の点滴チューブに利用されている。これらは、いずれも門を閉じるように流路の幅を側面から局所的に狭めて流量を制御するから、ゲート作用ともよばれる。

制御格子をもつ真空管は vacuum valve とよばれた。格子 (図 1) 間のポテンシャル流路の幅が変わることによって底も上下する (図 2)。同様のことがユニポーラトランジスタで生じる (図 3, 図 4)。このとき、ソースからドレインまでの全流路を狭める必要のないのは当然であるが、堰 (ゲート) が薄いほど速応性に優れる。FET のゲート電極上の電荷は、AET 表面準位の電荷と同じ働きをする。ゲート電極は外付けの“表面準位”といえる。

11 焼結体ネックのゲート作用

焼結体 AET のゲートであるネックは短い円柱形である。表面負電荷と正の空間電荷を結ぶ電気力線は、平行線束 (図 3 および図 4) ではなく、軸対称に放射分布する。中心軸に近付くと力線密度が急増するが、バルクドナイオン分布は均一であるから、鋭くピンチオフする (シャープカットオフ特性)。FET の短い円柱導電路を輪状ゲート電極で制御すれば 2 値動作の高速化がはかれる。

図 7 は、焼結体 AET の要素部分のみを示す。粒形は球に限定されないし粒寸法は分布する。これらが径の異なるネックで結ばれ 3 次元ネットワークをつくる。

◎雑学講座

ピンチオフ臨界はネックごとに異なる。この状況は、精細に整形されたトランジスタのイメージにてらして奇異に感じる。AET 概念が世に受け入れられ難いのは無理からぬことである。

しかし、この非精細・無秩序性に起因する“あいまいさ”は、近年のランダム系の理論により取り除かれる。不規則粉粒とそれらを結ぶネックの半径分布とその平均値は、確率密度関数をつかって、計測可能な相対密度および平均粒径と関係付けられる¹²⁾。ネック抵抗のつくる無秩序回路網に有効媒質近似法を適用して、焼結体の嵩比抵抗を求めることができる。このときピンチオフの効果を浸透理論で取り扱う¹³⁾。

李、浜野&中川は ZnO および ZnO (Sm₂O₃) 焼結体について調べた。相対密度、走査電子顕微鏡像による粒径および焼成線収縮率の計測値から算出したネック半径の関数として電気抵抗を計測した。空气中試料の電気抵抗は、ネック半径とともに急減するが臨界半径を越すと緩慢な減少に移る。この臨界半径が Debye 長さを与えたとした¹⁴⁾。試料雰囲気空气中にプロパンガスを混入したときの電気抵抗変化は、ネック半径が Debye 長さより小さい試料にのみ認められた¹⁵⁾。

一方、ガスセンシングに関する洗堰型粒界ポテンシャル障壁モデルでは、雰囲気中に混入したドナ性ガスが粒界面に侵入して障壁を低くすると考えられている。一般に、外部熱源による均一加熱は、焼結を進行させネック半径を太らせ粒界面積を増す。しかし、抵抗変化率は、粒界面積に依存しないはずである。

ところが、ある時期ある社が大量に生産・販売したガスもれ警報機が誤警報を頻発し社会問題となった。正常

空气中での待機状態で成長したネックの半径が Debye 長さを越し、焼結体センサの抵抗が急減したのである。

さて、ネック成長を抑制する加熱方法はあるのか？

[参考文献]

- 6) A. R. Hutson: “Semiconducting Properties of Some Oxides and Sulfides” Chap.13 in “Semiconductors” ed. by N. B. Hannay, Reinhold Publishing Corp., New York. (1959).
- 7) J. T. Law: “Semiconductor Surfaces” Chap.16 in “Semiconductors” ed. by N. B. Hannay, Reinhold Publishing Corp., New York. (1959).
- 8) W. Bielanski, J. Deren & J. Haber: *Nature*, **179** (1957) 668.
- 9) 山口次郎, 有住徹弥, 田中哲郎&犬石嘉雄著“半導体工学”(1967).
- 10) J. Bardeen & S. R. Morrison: *Physica* **20** (1957) 873.
- 11) G. Heiland, E. Mollwo & F. Stockmann “Electronic Processes in Zinc Oxide” in “Solid State Physics Vol. 8” ed. by F. Seitz & D. Turnbull, Academic Press. London (1955).
- 12) 奥野雅史, 迫川邦俊&光藤裕之: “ZnO 初期焼結体のネック半径”, 日本セラミックス協会学術論文誌, **96**, (1988) 1098.
- 13) 奥野雅史, 迫川邦俊&光藤裕之: “ZnO 焼結体の吸着効果トランジスタ作用” 日本セラミックス協会学術論文誌, **98**, (1990) 370.
- 14) 李成元, 浜野健也&中川善兵衛: “Sm₂O₃ を添加した ZnO 焼結体の電気抵抗” 窯業協会誌, **93**, (1985) 230.
- 15) 李成元, 浜野健也&中川善兵衛: “Sm₂O₃ 添加及び無添加 ZnO 焼結体のデバイ長さとガスセンサー機構” 窯業協会誌, **94**, (1986) 419.