

[2023206001]

化合物半導体を用いた IoT 向けデバイスの耐放射線特性解明 Investigation of radiation tolerance of compound semiconductors for IoT devices

杉山 睦^{A)}, 前田 拓人^{A)}, 金井 綾香^{B)},
Mutsumi Sugiyama^{A)}, Takuto Maeda^{A)}, Ayaka Kanai^{B)}
^{A)} Tokyo University of Science
^{B)} Nagaoka University of Technology

This research examines the impact of proton irradiation on SnO₂-based gas sensors used for CO₂ detection. It finds that while lower levels of irradiation have minimal effect on sensor sensitivity, higher levels lead to a notable increase in sensitivity. This enhancement is attributed to the formation of oxygen vacancies induced by irradiation, resulting in greater adsorption of oxygen and improved sensor performance. The study concludes that SnO₂-based gas sensors exhibit adequate resistance to proton radiation, making them suitable for space applications.

Keyword: SnO₂, semiconductors, CO₂ gas sensor, proton irradiation

1. はじめに

現在、世界的な規模で宇宙開発が行われており、人類の活動領域拡大と宇宙環境の本格的利用が目指されている。宇宙空間において、地上同様に生命活動や生産活動を行うために、様々な種類のガスセンサが求められており、実際に国際宇宙ステーションでも CO₂ センサが使用されている。一般的に、電気化学式、光学式非分散赤外線 (NDIR) および静電容量式が CO₂ 濃度の測定に利用されている。現在、主流となっている NDIR 式 CO₂ センサは陽子線に対する耐性が低く、複雑な機械的構成と重量のため、宇宙での利用に適していないという課題がある。一方で、酸化物半導体を用いたデバイスはワイドバンドギャップ由来の高い陽子線耐性を有することが知られている。加えて、酸化物半導体をベースとした抵抗型 CO₂ センサは、長期安定性、シンプルなデバイス構成、低い製造コストなど、様々な利点を有するため、宇宙での利用に適していると考えられる。さらに、近年では宇宙空間への輸送時の重量問題を克服するために、軽量であるフレキシブル基板への CO₂ センサの実装が報告されている。

しかしながら、陽子線照射がデバイスに与える影響は、Si や GaAs はもとより、Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)[1,2]、Cu₂ZnSnS₄(CZTS)[3]、NiO[4]ベースの太陽電池など、さまざまなデバイスを用いて報告されてきたが、酸化物半導体を用いた CO₂ センサに対する陽子線照射の報告例は少ないのが現状である。また、酸化物半導体を用いた CO₂ センサは NDIR 式と比較すると感度が低い課題がある。一般に、デバイスに陽子線照射等を行うと、はじき出し損傷効果により欠陥が生じることが報告されている。この欠陥は一般的な Si デバイスや太陽電池では抵抗の増加につながるが、デバイスの性能を劣化させることが知られている。一方、酸化物半導体を用いたガスセンサでは、ガンマ線照射による酸素欠陥により感度が向上する報告があり、同様に陽子線照射により酸化物半導体を用いたガスセンサの感度の向上が期待される。従って、本研究では半導体式 CO₂ センサに陽子線照射を行い、ガス感度等に対する影響を検討し

た。加えて、CO₂ センサの感度向上に向けた SnO₂ 薄膜への LaOCl 添加を行った。

2. 実験方法

RF マグネトロンスパッタ法により SnO₂ 薄膜をアルカリフリーガラス (AFG) 基板上に基板温度 500°C で成膜した。電極として銀 (Ag) を EB 蒸着法で堆積し、CO₂ センサを作製した[5]。

陽子線照射は、意図的な加熱を行わず、真空中で 380 kV のイオン注入装置を用いて照射した。陽子線照射量は $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ である。SnO₂ 薄膜の結晶構造及び配向面は X 線回折測定 (Rigaku, Ultima IV)、抵抗率とキャリア密度はホール測定により算出した。ガスセンサの抵抗値はデータロガーを用いて測定し、CO₂ ガスに対するセンサの応答性は、空気 (N₂:O₂ = 4:1) と CO₂ (100%) を実験チャンバーに順次流し、流している間の抵抗値を測定することで調べた。センサの CO₂ に対する感度は以下の式で計算した。

$$(\text{Sensitivity}) = R_0/R_g$$

ここで、 R_0 と R_g はそれぞれ空気中と CO₂ ガス中の CO₂ センサの電気抵抗を示す。

3. 結果及び考察

Figure 1 に照射量 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ における陽子線照射前後の感度測定結果を示す。清浄空気中におけるセンサの抵抗値の増加及び CO₂ 雰囲気中における減少を確認した。清浄空気中では酸素分子が SnO₂ 粒子表面の電子を受け取り酸素イオンとして吸着することで、SnO₂ 粒子表面の空乏層幅が広がり、電気抵抗が増加する[6]。一方 CO₂ 雰囲気中では CO₂ と吸着酸素との反応により炭酸塩が生成され、電子を放出することで空乏層幅が狭まり、電気抵抗が減少する。

Figure 2 に照射前後の SnO₂ 単体のガスセンサの感度と照射量の関係を示す。この結果より、 $1 \times 10^{13} \sim 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の照射量では照射前後で感度に大きな変化が見られないことが確認された。この値は、宇宙空間で数百年程度性能が変化せずに使用でき

[2023206001]

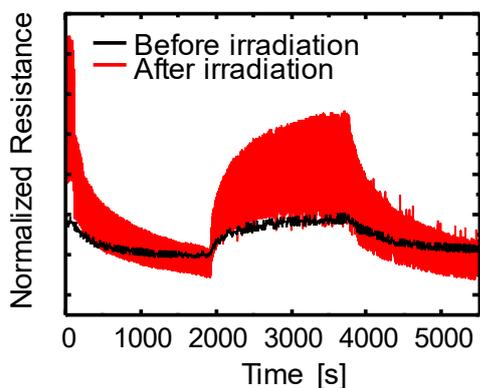


Figure 1. Resistance changes in air and CO₂ atmosphere before and after proton irradiation by $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

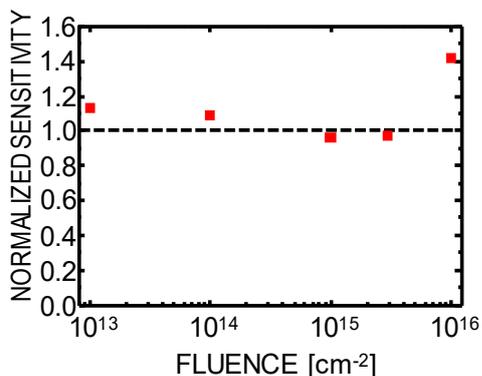


Figure 2. Relationship between sensitivity of SnO₂ gas sensor and irradiation fluence.

る可能性を有するほど SnO₂ 単体のガスセンサは十分な陽子線耐性があることを確認した。一方、 $3 \times 10^{15} - 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の照射量では感度が向上することを確認した。また、照射量 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ において、照射後に感度が向上することを確認した。

SnO₂ 単体のガスセンサにおいて $3 \times 10^{15} - 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の照射量で感度が向上した要因について検討を行う。Figure3 に照射前後の SnO₂ 薄膜の比抵抗と照射量の関係を示す。 $1 \times 10^{13} - 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の照射量では照射前後で比抵抗の変化は少ないことを確認した。一方、 $1 \times 10^{15} - 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の照射量では照射後に比抵抗の増加が確認され、電気特性の劣化が認められた。この電気特性の劣化の要因は、陽子線照射によるはじき出し損傷効果が主な要因であると推測される。また、比抵抗及び感度の照射量依存性を比較すると、電気特性の劣化と感度の向上に相関関係を確認した。従って、SnO₂ 単体のガスセンサにおいて感度が向上した主な要因は、はじき出し損傷効果による影響と考えられる。また、はじき出し損傷効果による配向面の変化等がガス感度に与える影響について検討する。一般に、ガスセンサにおいて、配向面に

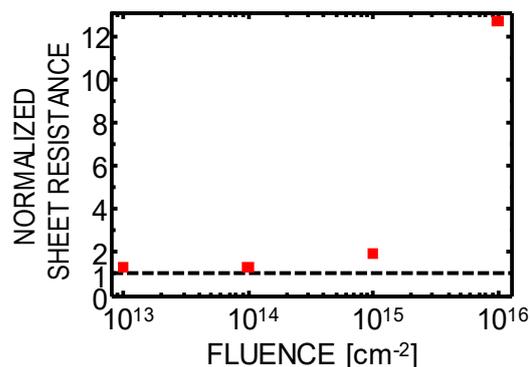


Figure 3. Relationship between resistivity of SnO₂ thin films and irradiation fluence.

よってガス吸着量や反応サイト数に関わる表面の原子密度が変化するため、配向面はガス感度に違いをもたらすことが知られている。XRD 測定より、照射前後で配向面や結晶性に大きな変化は確認されなかった。従って、陽子線照射による SnO₂ 薄膜の結晶性や配向面の変化が感度に与える影響は少ないと考えられる。上記の結果より、 $3 \times 10^{15} - 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の照射量において感度が向上したのは、はじき出し損傷効果による影響と考えられる。

4. 結論

SnO₂ で構成される半導体式ガスセンサでは、 $1 \times 10^{13} - 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の照射量まで照射前後で感度の変化が少なかったことから十分な陽子線耐性があることが確認された。また、 $3 \times 10^{15} - 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の照射量で感度が向上することを確認した。これは、陽子線照射によるはじき出し損傷効果により酸素空孔が発生し、吸着酸素が増加し感度が向上したと推測される。ただし、陽子線照射前後で配向面や結晶性に大きな変化は確認されなかったため、SnO₂ 薄膜の結晶性や配向面の変化が感度に与える影響は少ないと考えられる。本実験で得られた結果は、CO₂ センサに限らず様々な酸化物半導体を用いたガスセンサの宇宙利用への第一歩となると考えられる。

参考文献

- [1] Y. Hirose, M. Warasawa, I. Tsunoda, K. Takakura, and M. Sugiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 111802 (2012).
- [2] I. Khatri, T. Y. Lin, T. Nakada, and M. Sugiyama, *Phys. Status Solidi RRL* **13**, 1900519 (2019).
- [3] M. Sugiyama, S. Aihara, Y. Shimamune, and H. Katagiri, *Thin Solid Films.* **642**, 311 (2017).
- [4] N. Kato and M. Sugiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 048001 (2021).
- [5] T. Maeda and M. Sugiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, 115502 (2023).
- [6] D. D. Trunga, L. D. Toana, H. S. Hongb, T. D. Lamc, T. Trungd, N. V. Hieuc, *Talanta* **152**, 88 (2012).