

二、三の金属酸化物の電気的特性 (第1報)

大久保 明 伸*・籠 田 和 徳*

Voltage and Current of Oxide Metal (No. 1)

Abstract

Regarding to movements of the conducting current through the systems Metal/oxideMetal/Metal thin film prepared by vacuum evaporated methodes, many experimental results are reported.

In this paper, V-I characteristics of the systems that oxide metales are Al_2O_3 , Ta_2O_5 , Bi_2O_3 , and the qualitative investigathion about the conducting current of the systems, are showed. As an interesting result, if the peakvalue of the input voltage exceed the constant value that is exist in the system of Bi_2O_3 , negative resistance was found in the system.

1. 序 言

2枚の電極板の間に薄い絶縁物を挟んでその両端に電圧を加えるとこれを通して電流が流れる。

R. straton はこれを理論的に求め、さらに実験的にかなりの一致を報告している¹⁾。

また T. W, Hichmott 達はこの方法による負抵抗素子を得ている²⁾。

このほか多くの論文、報告^{3),4)}があり、これ等は最近著しく発達した I. C. 技術や TFTの絶縁物の問題解決の一方法である。

さらに最近物理学上の半導体、半金属の物性の研究法として注目されてきたトンネル分光法の方法にも用いられてつある。

著者達は Al_2O_3 , Ta_2O_5 , Bi_2O_3 等の金属酸化物の実験試料の作成と電流—電圧特性を示しそれを検討した。

なおこれ等絶縁物を通して流れる電流は Al_2O_3 の場合かなり広範囲に実験値と理論値が一致する⁵⁾が、 Ta_2O_5 や Bi_2O_3 等では問題が多い。

以下それについて報告する。

2. 試料の作成

本論における試料はすべて抵抗加熱法による真空蒸着法によるもので、真空度は蒸着時 5×10^{-5} Torr で行なった。

電極リード線はデュポン社製の銀ペーストを用いて接

着した。

この銀ペーストは Al と良好なオーム接触をする。基板として用いたガラス板は化学的洗浄をほどこしさらに超音波による洗浄を行なった。

a) Al_2O_3 上記の方法で用意したガラス基板に99.99%のAlを 5×10^{-5} Torr中の真空で幅5mmの帯状に真空蒸着した。

その後空气中に24hr放置して自然酸化膜を得、さらにその上に第2電極として Fig —1 のように Al を蒸着した。

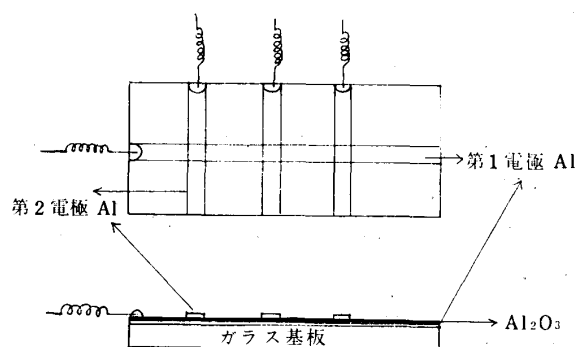


Fig. 1 Al_2O_3 素子の構造

次にガラス板の代りに Al 板を用い重クロム酸カリウムと苛性ソーダをそれぞれ2.5g, 0.5gを蒸留水100ccと共に $100^\circ C$ で反応させ Al 板上に Al_2O_3 を作りこれに電極を蒸着した。

これ等の構造は Al— Al_2O_3 —Al である。

b) Ta_2O_5 純度99.9%厚さ0.1mmのタンタ板を Fig.—2 のように切り取る。

* 宇部工業高等専門学校電気教室

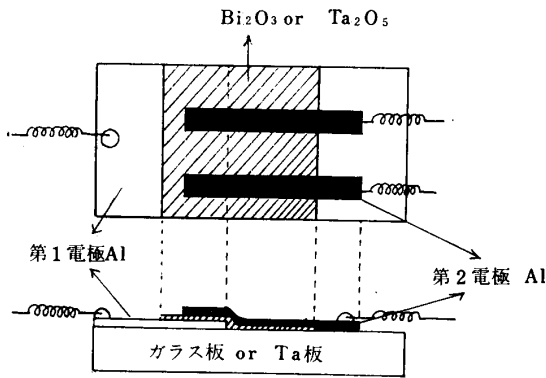


Fig. 2 Bi_2O_3 or Ta_2O_5 素子の構造

都市ガスの災の中で 直接 20秒間熱して表面を Ta_2O_5 にして上に Al を蒸着した。

Ta を酸化する場合化成処理よりも上記の方が良好な酸化膜が得られる。

c) Bi_2O_3 Fig. 2 のようなガラス基板上に Al を蒸着してその上に Bi を蒸着し、それを空中にて抵抗発熱体の上のせ約 500°C で 5分~7分間酸化すると Bi_2O_3 ができる。この上に Al を蒸着した。

さらに別の方法として、 10^{-3} Torr 位の真空中で Bi を蒸着したが完全な酸化膜は得られなかった。

Bi を蒸着する場合、ヒーターを過熱しすぎると蒸着面が不均一になり均一な酸化皮膜ができにくいのでヒーター温度はできるだけ低めにした。

また透明ガラスでは試料の密着性が悪く、酸化時における高熱のためはがれてしまうのでスリガラスを用いた。

3. 実験結果

a) Al— Al_2O_3 —Al 電流—電圧 特性は Fig—3, Fig—4 に示す。

Fig—3 は自然酸化膜であり, Fig—4 は化学酸化膜である。

自然酸化膜の場合, 化学酸化膜に比較して電流密度を増加することが出来る。

これは後者に対して前者の方が酸化膜が均一にできていると見なすことができる。

しかしこのようにして得られた酸化皮膜の内部は O_2 分子がとりこまれているものと考えられるので, 高電界が加わった場合にはプラズマ状態となり, そのため素子の電気的特性に影響をあたえることが予想される。

実験において自然酸化膜の場合では, 破壊電圧付近になると振動現象の表われるものがあった。

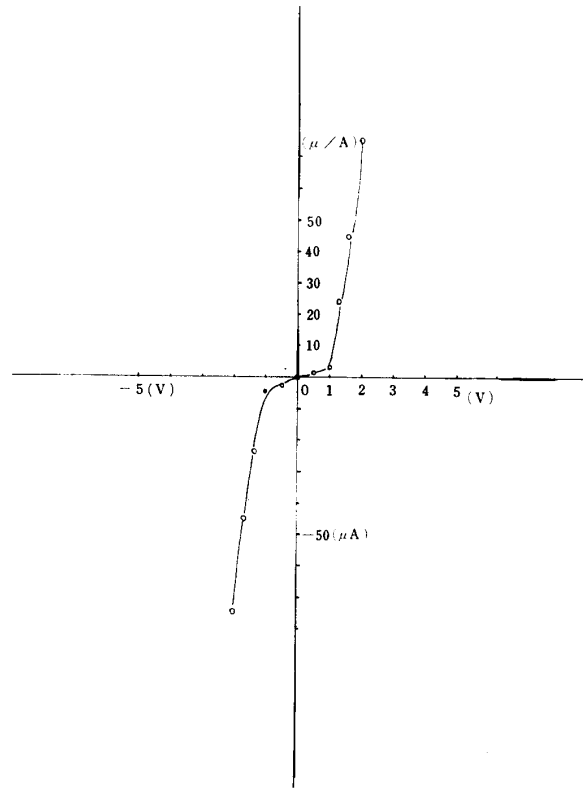


Fig. 3 Al— Al_2O_3 —Al (自然酸化) 電流—電圧特性

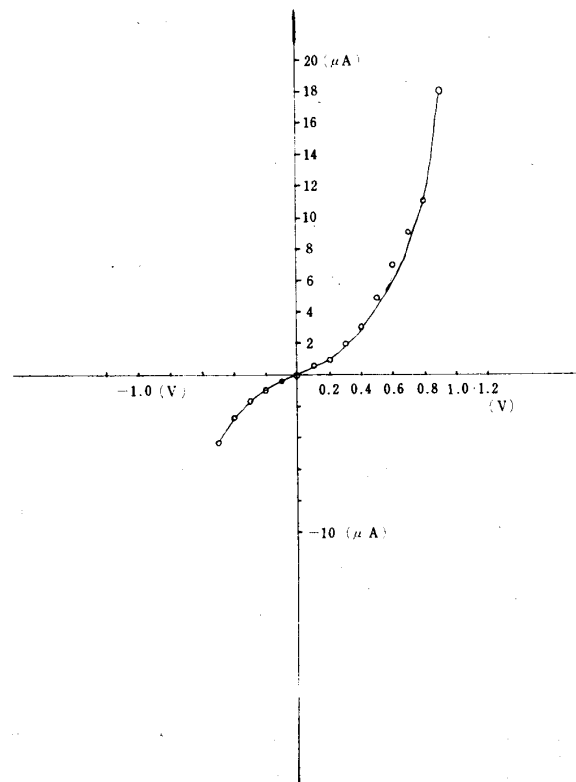


Fig. 4 Al— Al_2O_3 —Al (化学的酸化) 接合面積 $0.5 \times 0.5 \text{ (cm}^2\text{)}$ 電流—電圧特性

また化学的酸化膜の場合には印加電圧の方向でかなり電流値が異なるが、これは Al 基板側と Al 蒸着膜側とで状態が異なり、これによる非対称が現われると考えられる。さらにイオンの分布などの相異による原因も考えられる。

b) Ta-Ta₂O₅-Al 電流-電圧特性は Fig-5 に示す。

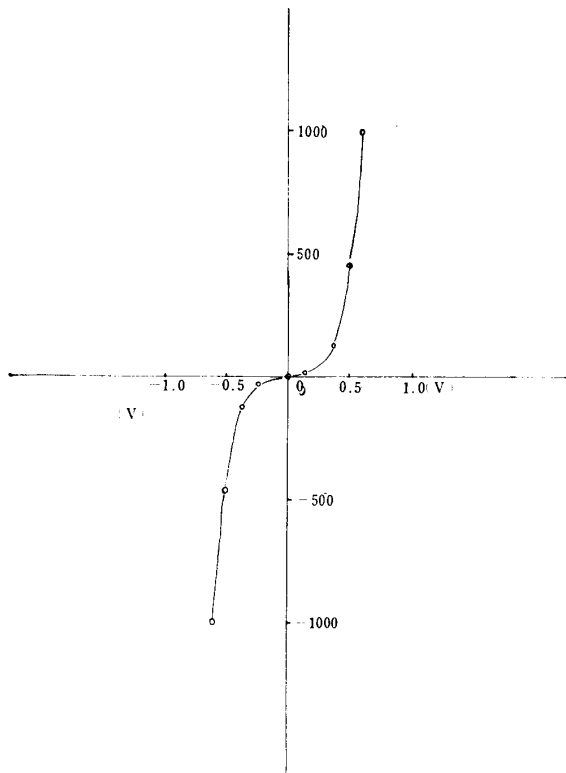


Fig. 5 Ta-Ta₂O₅-Al

Ta₂O₅ の場合には絶縁物としてよりも半導体-金属系のような特性を示す。

これが Ta₂O₅ の本質的なものか、境界面によるものであるかははっきりしていない。

c) Al-Bi₂O₃-Al Fig-6 に示す。

これは R. stratton 理論の結果のような挙動を示さず電流飽和形の特性を示した。

また入力電圧の尖頭値によって飽和電流値が変化し、ある一定値以上になるとゆるやかな負性抵抗を生じた。

一般に高抵抗の場合、これ等の現象が微少に現われる。しかし Bi₂O₃ の場合はこの現象が顕著である。

なお負抵抗の山の部分が不安定で振動していた。

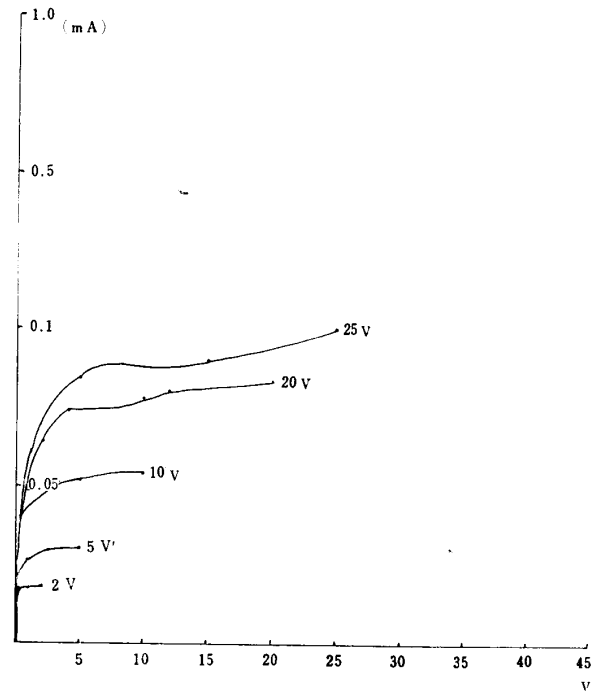


Fig. 6 Al-Bi₂O₃-Al

4. 検 討

Al₂O₃ の場合、自然酸化と化学酸化の場合特性に差異がある。

この理由としては、酸化の割合が第 1 電極と第 2 電極側とで違っているためと考えられる。このモデルは前報⁵⁾において報告した。

また R. stratton 理論による計算値との比較において差のあることも報告した。

Ta₂O₅ は絶縁物としてよりも半導体として作用している。このためにタンタルコンデンサーを作る場合にはピンホールや上記のことが十分考慮されねばならぬ。

Bi₂O₃ の場合には電流の変化は R. stratton の理論式では説明できない。

Bi を空気中で酸化した場合過剰の酸素がのこり、そのため不純物準位が増加しこれが負性抵抗の原因になっているものと考えられる。

以上述べた絶縁物の電気伝導に対する説明としてはトンネル電流によるもの、ショットキー電流によるもの、ピンホール電流によるものそれにイオン電流によるもの等が考えられるが、これをいずれのものとして決定することは非常に困難である。

さらにこの種の接合型では一般に山形のポテンシャルとなるが、トンネル効果は著しくこのポテンシャルの山の形に左右され実験値との一致は困難である。

5. 結 言

絶縁物の電気的な特性はその種類によって著しく違う。また対電極による違いは電解形のダイオード⁶⁾等と本論文とはかなり違っている。

また電極金属との反応も大きな原因となっている。

さらに負性抵抗の原因はプラズマが原因の一つであると考えられる。

絶縁物の膜厚とトンネル電流の関係、負性抵抗の要因、酸化物絶縁体とその他の絶縁体との関係をさらに研究してゆきたいと考えている。

最後に本研究において実験上兵頭氏に大変お世話になったことを深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) R. stratton, J. phys. chem. Solids 1962, Vol.23, p.1177~1190.
- 2) T. W. Hicknott Journae of Applied physics 1964, Vol.35, p.2679~2689.
- 3) 4) 林 猛: 昭和39年電気三学会連合大会論文集 p41299.
- 5) 大久保, 山口: 山口大学工学部研究報告, Vol.17, p.29~33.

(昭和42年9月10日受理)