ポリイミド容量型湿度センサの信頼性の向上

非会員 坂 本 哲 野 (ク ラ ベ)

非会員 兼 堀 正 史 (ク ラ ベ)

非会員 竹 上 喜 紳 (ク ラ ベ)

正 員 山 本 達 夫 (石巻専修大)

非会員 中 込 真 二 (石巻専修大)

Improvement in Reliability of a Polyimide Capacitive Humidity Sensor

Tetsuya Sakamoto, Non-member, Masasi Kanehori, Non-member, Yoshinobu Takegami, Non-member, (Kurabe Industrial Co., Ltd.) Tatsuo Yamamoto, Member, Shinji Nakagomi, Non-member (Ishinomaki Senshu University)

This paper describes reliability of a capacitive humidity sensor based on the moisture sensitivity of polyimide. The sensor consists of a simple polyimide capacitor structure fabricated directly on Si substrate which is used as a lower electrode. Polyimide layer was coated with spinner by the thickness of about $1.2\text{ }\mu\text{m}$, and then a comb-shaped upper Au electrode was attached on it, which was about 10 nm in thickness. Moreover, another type of polyimide layer was formed on the top surface as a protective one.

In order to improve the sensitivity and stability characteristics, the mixing of two different kinds of polyimide resin was considered. As a function of the polyimide mixing ratio, the sensitivity for humidity variation and the durability for high temperature and high humidity conditions were studied.

Characteristics of the sensor such as sensitivity, linearity, hysteresis, response time and durability were evaluated. The durability has been examined in various extreme environment such as high temperature, high humidity, temperature cycles and wetting cycles with dew. Long-term stability was typically less than 5%RH.

キーワード：ポリイミド、湿度、センサ、容量、信頼性

1. ま え が き

物や素材に対して最適な湿度環境を維持することは、半導体や新素材産業だけでなく、食品、繊維、機械などの分野において品質管理上重要な要素となっている。更に人間に対する快適性も求められ、ビルの空調から家庭用エアコンにも湿度を計測し制御することが必要となってきた。このような用途拡大に伴って検出条件や検出湿度範囲も多岐にわたることとなり、低湿度から高湿度までの広い湿度領域において高精度な湿度計測が可能で、かつ信頼性の高いセンサが求めら

れている。

高分子材料を感湿材としたセンサは、温度依存性やヒステリシスが小さく、常温付近で高い信頼性を有している⁽¹⁾。高分子膜を用いた湿度センサは、湿度変化に対応した交流抵抗の変化を検出する抵抗型⁽²⁾と、静電容量の変化を検出する容量型⁽³⁾とがある。抵抗型は比較的安価であるものの、抵抗値が指数関数的に変化するため、相対湿度 30%以下で感度、精度が低下し、検出できなくなるという欠点をもっている⁽⁴⁾。

一方、容量型は相対湿度に対して直線的に容量値が変化するので、10～30%の低湿度領域においても精度

良く測定ができ、しかも約10秒の応答速度である。しかし比較的高価であったため、湿度計測器のなかでセンサとして使用される程度の狭い利用範囲にとどまっていた。

高分子膜を用いた容量型湿度センサのうちSi基板を用いたものには二種類ある。一つは、Si基板を単に支持基板としてのみ使っているもの⁽⁵⁾⁽⁶⁾であり、Si基板上に絶縁層(SiO₂)を形成し、その上に金属電極/高分子膜/金属電極からなるコンデンサ領域を形成している。他方は、著者らが行ったSi基板を片側の電極とするタイプ⁽⁷⁾⁽⁸⁾であり、Si基板に直接高分子膜を形成し、Si基板と金属電極とで高分子膜を挟んだ構造である。Si基板に直接高分子膜を形成すると製作工程が簡略化でき、低価格、量産化の利点がある。本研究は後者のタイプのセンサの、特に信頼性の向上に関するものである。

感湿膜として用いたポリイミド樹脂は高耐熱、高絶縁性、耐溶剤性にも優れた樹脂である。また、湿度変化により吸着水分量が変わることで実効誘電率が変化し、静電容量の変化として湿度を検知することができる。従って、ポリイミド層の特性がセンサとしての特性に大きく影響する。そこで著者らは、性質の異なるポリイミド樹脂を配合して用いることにより、互いの性質を合わせもったセンサを製作できることを見だし、この技術を用いて感湿特性および経時特性ともに優れた湿度センサを実現したので報告する。

2. 湿度センサの構造

図1に感湿素子チップの構造を示す。低抵抗(例えば0.015Ω・cm)のn形Si(100)基板の裏面にオーミック電極作成後、表面側に樹脂のスピンコーティング

図1 感湿素子の構造

Fig. 1. Structure of the humidity sensor.

と加熱硬化処理によって1~2μmのポリイミド感湿膜を形成する。その上に図のような楕円型上部電極としてAu約10nmを蒸着し、更に電極保護のためポリイミド膜約500nmを形成する。チップサイズは4.5×5.5mmである。

3. 感湿膜の評価

著者らはSi基板に直接ポリイミド樹脂の層を形成した構造をもつ容量型湿度センサの開発過程において、ポリイミド層の形成ではポリアミック酸タイプのピロメリット酸型およびビフェニル型の単一のポリマを用いてきた。しかし、ピロメリット酸型では湿度に対する容量値の変化量は大きい、高温高湿における信頼性に乏しく、ビフェニル型では高温高湿における信頼性は比較的好いものの、湿度に対する容量変化量が小さいという傾向があった。

このような問題を解決するため、特性の異なる二種類のポリイミド樹脂を適切な割合で配合したものを感湿材として用いると、互いの欠点を補うことができることが判明した。

実験には、25°C・20% RHにおける容量(例えば、237 pF)と80% RHにしたときの容量の増加割合が1.171倍であるポリイミド樹脂Aと、容量の増加割合1.097倍のポリイミド樹脂Bの二種類のポリマを混合して用いた。両者は所定の比率となるように秤量し、十分かくはん混合した後、必要に応じ粘度調整のため溶剤を加えてスピンコーティングにより塗布した。図2に二つのポリイミド樹脂の配合率と湿度変化に対する静電容量の変化率の関係を示す。配合率(固

図2 湿度変化に対する容量変化率のポリイミド配合率依存性

Fig. 2. Capacitance change with humidity as a function of the polyimide mixing ratio.

図3 経時特性のポリイミド配合率依存性
Fig. 3. Stability characteristics as a function of the polyimide mixing ratio.

形分濃度比)に応じて湿度に対する容量変化率は直線的に変化する。従って、配合割合を調節することにより湿度に対する容量の変化率を自由に設定できる。

製作した湿度センサは、信頼性試験の一つとして、高温放置では40°C・90% RH 雰囲気・200時間、高温放置では乾燥雰囲気・60°C・200時間の経時試験を行った。この高温放置時における経時変化の割合(○),および高温放置時における経時変化の割合(●)を、二種類のポリマの配合率(ポリイミドA/ポリイミドB)に対してプロットした結果を図3に示す。ポリイミドBは高温経時特性がポリイミドAに比べて良いので、○印で示されるようにBの割合増加に伴って高温経時特性が良くなる。逆にポリイミドAは高温経時特性が良いので、●印で示されるようにAの割合を増やすと高温経時特性が改善される。このことから、性質の異なるポリマを組合せることにより、単一のポリマがもつ欠点を補いながら使用環境の特異性に合わせて、経時特性の異なるセンサを作成可能となる。本研究では、高温経時特性と高温経時特性の両方を満足するように、以下に示す素子のポリイミド配合割合は50%とした感湿膜で実験を行った。

4. 製作プロセスの最適化

感湿膜の厚さが薄いほど静電容量値が大きくなり、同時に湿度変化に対する容量変化率が増加する傾向にあるが、耐圧低下を生じたり、リーク電流が発生する原因となりやすい。ここでは感湿膜厚を約1.2μmで一定として素子を作成した。

楕形の上部Au電極は水分の通り道にもなるので、その厚さがセンサの応答速度に大きく影響を与えると

図4 応答時間の上部Au電極膜厚依存性
Fig. 4. Response time as a function of the thickness of upper Au electrode.

図5 保護膜による耐久性の向上
Fig. 5. Improvement in durability by polyimide protective layer.

考えられる。Au電極膜厚を変えて製作した湿度センサの応答時間を図4に示す。Auの蒸着膜厚が約15nm以上になると急激に応答速度が遅くなっている。このことから、Au膜厚が約15nm以上の領域では、電極が水分の透過を妨げており、それ以下の場合にはポリイミド上でAuが島状となって水分の透過性が保たれていると考えられる。またAu電極のSi基板に対する面積を42~58%で変化させたが、応答時間は4.3~6.5秒の範囲でばらついており、この範囲での面積変化に対する応答速度の依存性は見られていない。このことからAu電極の水分透過性が裏付けられる。

Au電極は約10nmと薄いこともあり、機械的な保護と有害ガスなどの接触を避ける必要がある。そこで電極保護のために感光性ポリイミドを用いて500nmの保護膜をつけている。図5は保護膜を形成したこと

図 6 応答時間のポリイミド保護膜厚依存性
Fig. 6. Response time as a function of the thickness of polyimide protective layer.

による耐久性の改善を示す図である。400 nm 厚のポリイミド層を保護膜としてつけたセンサと、180 nm 厚のレジストをつけたセンサについて、40°C・90% RH・500 時間放置後および 60°C・500 時間放置後の処理前との変化分 (% RH) を各相対湿度について示してある。いずれの耐久試験においても、400 nm 厚のポリイミド保護膜を有するセンサは経時変化が小さくなり耐久性が向上している。

一方、図 6 に示すように保護膜の厚さを変えて応答時間を測定すると、約 850 nm 以下では保護膜を付けたことによる応答速度の低下はほとんどないので、この領域では保護膜が多孔質のように水分を透過し、応答性の鈍化なしに耐久性の改善が可能となる。

5. 湿度センサの特性

〈5・1〉 感湿特性 素子の雰囲気温度を一定にしたまま、相対湿度を 10~90% RH の範囲で増加または減少させたときの静電容量の変化を図 7 に示す。湿度の発生には、所定の温度で飽和水蒸気圧に保った相対湿度 100% の空気と乾燥空気とを適当な割合で混合し、所望の相対湿度雰囲気を得る分流式湿度発生装置を用いた。容量の測定は LCR メータを用い、peak-to-peak 1 V、周波数 1 kHz で行い、各湿度での保持時間は 10 分間とした。容量値は相対湿度に対してほぼ直線的に約 0.7 pF/% RH で変化し、10~90% RH の広い湿度領域でほとんど補正が不要で、またヒステリシスも 2% RH 以下である。

〈5・2〉 温度特性 図 8 に 10~60°C の範囲で測定した感湿特性を示す。温度上昇に伴って静電容量値は減少する方向に移動するが、特性の直線性とその勾配は変わらない。この温度領域において湿度の変化は 0.2% RH/°C 以下と小さく、ほぼ常温 $\pm 30^\circ\text{C}$ では湿度

図 7 感湿特性のヒステリシス
Fig. 7. Typical graph of capacitance as a function of relative humidity cycle.

図 8 温度依存性
Fig. 8. Typical graph of capacitance as a function of relative humidity for several values of temperature.

補償なしに高精度の測定に利用できる。

〈5・3〉 応答特性 図 9 に相対湿度を 30% RH から 90% RH に増加もしくは 90% RH から 30% RH に減少させたときの容量変化を相対湿度に換算して応答特性として示す。加湿、除湿ともほぼ 10 秒以下で応答しており、十分な応答速度を有している。

〈5・4〉 信頼性 図 10 に 40°C・90% RH に放置したときの経時特性を示す。信頼性試験では実験に先だって、まず 25°C における 20~80% RH の各容量値を測定する。続いて 40°C・90% RH の雰囲気中に所定時間放置し、室内に取出して 1 時間後、各相対湿度で容量値を再び測定する。最初に測っていた容量と湿度の関係を使って、測定された容量値がどれくらいの相対湿度を示すことに相当するかを求め、放置時間に対

図 9 応答特性

Fig. 9. Time response curves of the sensor.

図 10 高温高湿放置経時特性

Fig. 10. Long term durability of the sensor in a high temperature and high humidity atmosphere.

する湿度変化として示している。図中の数字は初期値からの変化分 (% RH) を表している。図から明らかなように、初期において、どの湿度においても 3~4 % RH 程度の容量増加を起こすが、その後約 500 時間まではゆっくりした増加で、その以降は 5,000 時間を経過してもほとんど変化がなく、5% RH 以内の経時変化にとどまって安定している。

図 11 に 60°C 乾燥雰囲気中に放置したときの経時特性を示す。測定法およびグラフの表示法は図 10 と同様である。初期において、図 10 の場合とは逆に 2~3 % RH 程度の容量値の減少を示すが、その後、初期値から 3~4% RH の経時変化のまま安定している。

図 12 に熱衝撃に対する経時特性を示す。25°C・60 % RH で容量値を測定後、10°C・30 分間と 60°C・30 分間とを 1 サイクルとして所定のサイクル後に再び測定した容量値を湿度に換算して示してある。この範囲の熱衝撃に対してはほとんど影響されずに約 1% RH 以内の変動で安定に動作している。従って、通常の室内で経験する温度および湿度の範囲内では、容量値が初期の値から大きく変化してしまうといった特性劣化

図 11 高温放置経時特性

Fig. 11. Long term durability of the sensor in a high temperature and dry atmosphere.

図 12 温度サイクル試験

Fig. 12. Effects of the temperature cycles.

図 13 結露サイクル試験

Fig. 13. Effects of the wetting cycles with dew.

を生じないといえる。

次に、素子に結露を発生させたときの耐久性について図 13 に示す。超音波加湿器を用いて 15 秒間センサに噴霧結露後、30 分間自然乾燥するのを 1 サイクルとし、静電容量測定は 24 時間の自然乾燥後に行った。容量の増加による相対湿度の変化割合は、図 10~図 12 に示した信頼性試験の場合に比べわずかに増加しているが、結露 500 サイクルでも約 7% RH の増加と

小さく、耐水性に優れている。

ポリイミド感湿膜の最適化や上部 Au 電極の保護膜形成を行っていない従来のポリイミド容量型湿度センサ⁽⁵⁾では、結露していない 85°C・85% RH の環境下での試験においてさえも、初期において約 12% RH 相当の変動を示し、約 2,000 時間後から急速な劣化が更に進み 20% RH 以上の変化となる。また、85°C・100% RH の環境下では最初から劣化が進み、約 1,000 時間で 20% RH も初期値から変化してしまっている。

今回の実験では全く同一の試験は行っていないが、図 13 に示したように結露をさせるという過酷な環境を加えているにもかかわらず、約 7% RH の経時変化であり、感湿膜の最適化や電極保護膜の形成によって信頼性が向上したことは明らかである。また、特殊な環境の例として、H₂S ガス・100 ppm・24 時間や、アセトン・1%・24 時間の放置後の特性変化などについても評価したが、3% RH 以内の変化にとどまっております⁽⁸⁾、信頼性が高いことを示している。

6. む す び

本研究では、裏面に電極をつけた Si 基板上に約 1.2 μm のポリイミド層を直接形成し、その上に楕型 Au 電極をもつ構造の容量型湿度センサにおいて、その信頼性向上を図るため、異なる性質をもつポリイミド樹脂を配合して用いることを検討した。その結果、各々のポリマがもつ欠点を補いながら、互いの長所を合わせもつ特性の湿度センサが製作できることを見いだした。

この技術を用いて容量型湿度センサを作成し、感湿特性をはじめ種々の負荷に対する安定性の評価を行った結果、高精度な湿度計測が広い湿度範囲で可能で、かつ信頼性も高い湿度センサを実現できた。

(平成 4 年 5 月 22 日受付, 同 5 年 1 月 22 日再受付)

文 献

- (1) 佐藤:「高分子湿度センサ」, センサ技術, 9, No. 7, 80 (平元)
- (2) 坂東・前橋:「熱硬化型湿度センサとその特性」, 同上, 3, No. 7, 80 (昭 58)
- (3) H. Grange, C. Bieth, H. Boucher & G. Delapierre: "A capacitive humidity sensor with very fast response time and very low hysteresis", *Sensor & Actuators*, 12, 291 (1987)
- (4) 桜井:「ヒューミキャップ湿度センサ」, センサ技術, 2, No. 6, 175 (昭 57)
- (5) M. C. Glenn & S. A. Schuetz: "An IC compatible polymer humidity sensor", *Digest of Technical Papers of Transducer '85*, p. 217 (1985)
- (6) P. J. Schubert & J. H. Nevin: "A polyimide-based capacitive humidity sensor", *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-32, No. 7, 1220 (1985)
- (7) 村上・山本・清水・高井:「Si 基板上にポリイミドを塗布した容量型湿度センサ」, 第 47 回応用物理学会秋季予稿集, 29 a-ZB-8 (昭 61)
- (8) T. Takai, T. Sakamoto, H. Shimizu, K. Murakami & T. Yamamoto: "A capacitive polymer humidity sensor using silicon substrate", *Technical Digest of the 7th Sensor Symposium*, p. 185 (1988)

坂 本 哲 野 (非会員)

昭和 24 年 9 月 22 日生。47 年静岡大学工学部工業化学科卒業。52 年(株)クラベ入社。高分子応用製品の開発およびセンサデバイスの開発に従事。

兼 堀 正 史 (非会員)

昭和 39 年 11 月 17 日生。62 年工学院大学工学部電子工学科卒業。同年(株)クラベ入社。センサデバイスの開発に従事。

竹 上 喜 紳 (非会員)

昭和 40 年 10 月 19 日生。63 年愛知工業大学工学部電気工学科卒業。同年(株)クラベ入社。センサデバイスの開発に従事。

山 本 達 夫 (正員)

大正 14 年 12 月 1 日生。昭和 25 年東北大学工学部電気工学科卒業。38 年静岡大学工学部附属電子工学研究施設助教授, 49 年同大学電子工学研究所教授。

平成元年石巻専修大学理工学部電子材料工学科教授。主として、化学センサの研究に従事。

中 込 真 二 (非会員)

昭和 31 年 2 月 12 日生。53 年山梨大学工学部電子工学科卒業。59 年東北大学大学院博士課程修了。同年(財)半導体研究振興会半導体研究所研究員。平成元年石巻専修大学理工学部電子材料工学科助教授。工学博士。機能素子の研究に従事。