タンタル酸リチウム薄膜の湿式作製とその感湿素子としての利用

井本文夫・七滝 努・塩崎 克幸・岩本 仁志・山本 達夫*

(静岡大学 工学部 工業化学科)
(* 静岡大学 電子工学研究所)

Preparation of Lithium Tantalate Thin Films by Wet Process and Its Application to a Moisture-Sensitive Device

Fumio IMOTO, Tsutomu NANATAKI, Katsuyuki SHIOZAKI, Hitoshi IWAMOTO and Tatsuo YAMAMOTO*

(Faculty of Engineering, Shizuoka University
3-5-1, Johoku, Hamamatsu-shi 432
* Research Institute of Electronics, Shizuoka University)

Thin film of lithium tantalate was prepared by the dipping process from double alkoxide of the corresponding composition. SEM-observations and the X-ray diffraction analyses showed that the film consists of a pile of micro-particles (200–300 Å in diameter), and that the particles are amorphous when baked at 450°C or below and poly-crystalline when baked at 480°C or above. These two phases showed a marked difference in Raman spectra. The amorphous film showed ionic conductivity. Behavior of the amorphous film as a moisture-sensitive device was investigated. Surface ac-resistivity of an element (3.2×3.2 mm, 1 μm thick with a pair of comb-type electrodes) covered the range 10⁷–10⁴ Ω at the relative humidities of 25–90 %. Reproducibility of the resistivity in the repeated cycles of the humidity was good, temperature-dependence was small and the response time to an abrupt change of humidity was sufficiently high. It was proved that the amorphous film is highly applicable.

[Received July 1, 1986; Accepted October 14, 1986]

Key-words : Preparation of thin film, Lithium tantalate, Alkoxide, Amorphous, Poly-crystal, Moisture-sensitive device

1. 緒 言

金属アルコキシドの加水分解及び熱分解を利用した酸化物薄膜の作製法は、組成制御が容易で処理温度が低いという特徴をもつほか、膜をアモルファスにも多結晶にもなしうることから、各種の特性を賦与できることが期待される。特に通常の雰囲気中で操作できるため生産性に優れ、またどのような種類、形状、寸法の基板にも適用が可能であるなど、実用面でも有利である。

この方法により、既に2価以上の金属の酸化物及び複合酸化物の膜が作製されており^{1),2)}、2価と4価の組み合わせのほとんどについて、複合酸化物透明薄膜の作製が可能となっている³⁾。しかし、1価と5価の組み合わせについては報告がなされていない。

当研究室では、アルカリ金属 (Li, Na, K) と Nb 又は Ta との組み合わせによる金属酸化物薄膜の作製について報告した⁴⁾が、その後特に LiTaO₃ 薄膜の作製及びその電気的特性について詳細に検討した。なおこの LiTaO₃ 薄膜が多孔性であることに着目し、薄膜型湿度センサーとしての利用についても検討したので併せて報告する。

2. 実 験

2.1 薄膜の作製

複合アルコキシド LiTa(OEt)₅ は Mehrotra ら⁵⁾の方法により合成した。すなわち市販の特級試薬 Ta(OEt)₅ のエチルアルコール溶液中に等モルの金属リチウムを加えてかくはんし、水素の発生が終了してから6時間還流して反応を完結させた。溶媒を留去して得た LiTaO₃ (白色固体) を酸化物として15~20%になるようメタノールに溶解し、急激な加水分解を抑制するため等モルのアセト酢酸エチルを添加して浸漬用溶液とした。

基板としては、表面粗度 0.5 μm 程度のアルミナ板又はコーニング No. 7059 のガラス板を用い、上記の溶液に浸漬塗布し、乾燥後 450°~600°C の所定温度で大気中30分間焼成して酸化物薄膜を作製した。膜厚は、ガラス基板の場合についてのみ多重反射干渉法により測定した。

薄膜の構造は、X線回折装置 (理学電機製新型、薄膜回折装置付き)、ラマン散乱分光装置 (日本分光製レーザーラマン分光光度計 R-300)、SEM (日本電子製走査型電子顕微鏡 T-300) などによって調査測定した。

2.2 薄膜の電気的特性の測定

導電膜 (10 Ω/□ の ITO 膜) 付きガラス基板上に作製した薄膜の表面に金電極 (10 mm²) を蒸着し、パイレックスガラス製測定管中 0.133 Pa の減圧下、25°~450°C の範囲 (昇温速度 5°C/min) で厚さ方向の電気特性を

Fig. 1. Schematic diagram of the moisture-sensitive device.

測定した。

直流導電率は安定化電源装置を用いて試料に一定電圧を印加し、電流値を読み取ることによって測定した。膜の絶縁破壊を起こさぬよう、印加電圧は0.4 V以下にとどめた。

交流測定は、扶桑製作所製定電位電解装置 311、発振器-帯域濾波器 331、位相敏感検波器 332 を用いて周波数 $50 \sim 10^4$ Hz の範囲で同期整流法によって試料のコンダクタンス G 及びサセプタンス B を測定した。印加電圧は10 mV である。これらの測定値を(1)式によりレジスタンス R 及びリアクタンス X に変換し、複素インピーダンス法によって交流導電率を求めた。

$$R = G / (G^2 + B^2), X = -B / (G^2 + B^2) \quad (1)$$

また誘電率 ϵ_r は、試料が抵抗と容量の並列等価回路で近似できるとして(2)式により算出した。

$$\epsilon_r = C_p t / \epsilon_0 S = B t / \epsilon_0 \omega S \quad (2)$$

ただし、 t は試料膜厚 (m)、 S は電極面積 (m^2)、 ϵ_0 は真空誘電率 ($F \cdot m^{-1}$)、 C_p は等価並列容量 (F)、 ω は角周波数である。

2.3 感湿素子の作製と感湿特性の測定

基板上に作製した薄膜の上部にメタルマスクを通して金のくし型電極 (ギャップ幅 0.125 mm) を蒸着し、リード付けして感湿素子を構成した (図1)。基板上にこの電極を直接蒸着した後に薄膜をつける場合を下部電極型と称し、上述の上部電極型と区別した。素子をエタック製温湿試験槽 (JLH-300) 内に挿入し、槽内の相対湿度 (RH) を変化させて、素子の並列抵抗 R_p 及び並列容量 C_p の変化を LCR メーター (YHP-4265 A) により測定した。

3. 結果及び考察

3.1 薄膜の作製とその構造

(a) Baked at 450°C, on glass substrate

(b) Baked at 450°C, on alumina substrate

Fig. 2. Selected SEM pictures of $LiTaO_3$ films prepared by dipping process.

複合アルコキシド $LiTa(OEt)_6$ のエトキシ基の一部をアセト酢酸エチル基と置換する⁶⁾ことにより、加水分解に対して安定な浸漬用溶液を得て健全な透明薄膜を得ることができた。熱重量分析の結果より、膜の熱分解過程はほぼ450°Cで終了することが分かった。

1回の塗布による膜厚と引き上げ速度との間には、両対数軸で直線関係があると言われており⁷⁾、引き上げ速度が大きいほど厚くなるが、本研究における0.1~0.3 μm の範囲では単純な直線関係とみなしうる。焼成後厚さが0.3 μm 以上になると焼成時に亀裂を生じやすく、特にアルミナ基板上では表面粗さの関係で0.1 μm が限界であった。所定の厚さは塗布・焼成を繰り返すことによって得られた。

図2に薄膜表面のSEM写真を示す。(a)はガラス基板上、(b)はアルミナ基板上の薄膜で、いずれも450°Cで焼成した。ガラス基板上の薄膜は故意に傷を付けて示したが、均一で滑らかな外観を示すのに対し、アルミナ基板上では表面の凹凸が膜にも影響していることがうかがわれる。しかし両膜とも亀裂やピンホールを含まず、200~300 Åの微粒子の積層からなる多孔質膜であることが分かる。

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of LiTaO_3 dip films.
The bottom diagram : JCPDS File, No. 29-0836

図3に薄膜のX線回折図形を示す。450°C焼成膜(a)はX線的にアモルファスであるが、500°C焼成膜(b)は結晶化がかなり進行しており、(c)の LiTaO_3 標準パターン⁸⁾とよく一致している。なお、薄膜回折装置をつけない通常法で測定すると、各ピークの強度比が変則的であった。しかし、特定の配向性が見られるわけではなく、要は薄い膜に通常法が適していないのであろう。480°C焼成膜においても LiTaO_3 多結晶の回折ピーク位置にブロードな山が観察され、結晶化の開始温度は450°Cから480°Cの間にあるものと判断された。

更に別の立場から薄膜構成物の構造を検討するため、ラマン散乱の測定を行った(図4)。450°C焼成膜は Ta_2O_5 多結晶に類似した散乱を示し、 LiTaO_3 多結晶とは異なったパターンであった。すなわち、 LiTaO_3 多結晶に見られる600 cm^{-1} 付近の散乱ピークが450°C焼成膜には見られない。このピークは $[\text{TaO}_6]$ 八面体がLiの存在場の影響を受けた場合のTa-O結合に基づく散乱ピークと考えられることから、450°C焼成膜中の個々の粒子の結晶構造は $[\text{TaO}_6]$ 八面体を基本とするものの、八面体同士の結合形式に規則性を欠いてやや広がった構造となり、その中に化学量論比のLiがほぼ均一に分布

Fig. 4. Raman spectra of LiTaO_3 and Ta_2O_5 .

した、いわば結晶の前駆体のようなものになっているのであろう。

このような個々の微粒の表面には、なお微量のOH基が残留して粒界を構成しているが、焼成温度の上昇に伴って粒界が消失し、基本構造のち密化が進んで多結晶に移行していくものであろう。

3.2 薄膜の電気的性質

アモルファス膜(450°C焼成)と多結晶膜(500°C焼成)の直流導電率は、それぞれ 10^{-12} と $10^{-13} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のオーダーであった。この測定は、試料の両面に不活性電極を密着させ、分解電圧以下の電圧を印加して定常状態に達した後に電流値を求めたもので、両膜とも電子伝導性はほとんどないものと見られる。

図5にアモルファス膜の複素インピーダンスプロットを示す。(a)は50°Cでの測定結果で、この場合5 kHz以上の周波数帯域では図のように半円上にプロットされている。この半円は抵抗と容量の並列回路に起因するもので、この場合の真の抵抗値 R は、半円の実軸上での交点(低周波数側)によって求められる。(b)は350°Cでの測定で、50°Cに見られたような半円は存在せず、電極と膜の界面の二重層容量による虚数部分の立

Fig. 5. Complex impedance plots of LiTaO_3 film baked at 450°C.
(a) Measured at 50°C, (b) Measured at 350°C

ち上がりのみからなっている。これは温度上昇によるイオンの移動度の増大に基づくもので、このときの真の抵抗値 R はより高い周波数での値で与えられる。

多結晶膜についても同様の方法によって真の抵抗値を求めた。この結果、25°C における交流導電率はアモルファス膜で $5 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、多結晶膜で $1 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。このような導電率の大きな違いは、 $[\text{TaO}_6]$ 八面体とリチウムイオンとの結合の強さに対応するもので、上述のアモルファス膜によるラマン散乱の説明を裏付けるものである。

一般にセラミック半導体や絶縁体では、温度の上昇とともに導電率が增大する NTCR 特性を示すが、特にイオン導電体の場合、導電率の温度依存性は (3) 式によって表わされる。

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-E/kT) \quad (3)$$

ここで σ_0 は定数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 σ はイオン導電率、 E は導電の見掛けの活性化エネルギーである。この式に従って交流導電率の温度依存性を図 6 にプロットして示した。この図における直線の傾きより、アモルファス膜及び多結晶膜の見掛けの活性化エネルギーはそれぞれ 0.40 eV 及び 0.72 eV と計算された。この違いは 3.1 節に述べたとおりの構造の違いに起因するものと思われる。すなわちこのようなアモルファス状態はガラス状態と同様、一つの準安定状態で、処理温度及び処理時間により構造特性に多少の変化があるものと想定された。系統的測定はしていないが、図 6 における直線から外れた上部の測定点は、450°C、3 時間経

Fig. 6. Temperature-dependence of ac-conductivity of LiTaO_3 films ($\log \sigma T$ vs. $1/T$ plots).

過後に測定したもので、構造の緊密化の影響が現れたものと考えられる。なお結晶化物でも、480°C 焼成の場合は、処理時間による変化が同様に観測されている。

図 7 に導電率の温度依存性を示す。アモルファス膜の誘電率は低温においても周波数分散が見られ、すべての周波数において 425°C で極大値を示し、高温低周波数域 (1 kHz 以下) では 10^4 以上の高誘電率を示した。このように結晶化温度付近で誘電率が極大を示す現象は、超急冷タンタル酸リチウム⁹⁾や、ニオブ酸リチウムのアモルファススパッター膜¹⁰⁾においても観察され、リチウムイオン伝導による共通現象として理解される。

Fig. 7. Temperature-dependence of dielectric constant of LiTaO_3 films measured at 100 Hz, 1 kHz and 10 kHz.

Fig. 8. Variation of electrical resistance with relative humidity ($1 \mu\text{m}$ on glass, upper electrode).

3.3 薄膜の感湿特性

図8に感湿素子(ガラス基板, 上部電極型)のRH(相対湿度)の変化に対応する抵抗変化を示す。アモルファス膜は25% RHで $10^7 \Omega$ の表面抵抗を示したものが加湿に伴って減少し, 90% RHで $10^4 \Omega$ と約3けたの変化する良好な感湿特性を示した。これに対し膜の焼成温度が高くなるにつれて低湿度側での抵抗値は増大し, 実用的測定範囲($10^7 \Omega$ 以下)を超える結果となった。これは

Fig. 9. Hysteresis curve of humidity-dependence of electrical resistance ($1 \mu\text{m}$ on glass, upper electrode).

Fig. 10. Variation of electrical resistance with relative humidity at various temperature ($1 \mu\text{m}$ on glass, upper electrode).

膜の結晶性が増してリチウムイオン伝導が失われたためと考えられる。アルミナ基板を使用した場合もほぼ同様の結果を示した。以上より多結晶膜は感湿素子として不適当と判断し, 以下の感湿特性の測定はすべてアモルファス膜について行ったものである。

図9は感湿素子(ガラス基板, 上部電極型)の加湿・除湿サイクル(20% RH $\leftrightarrow$ 95% RH)における抵抗値のヒステリシス特性を示している。高湿度域ではRHで1%, 低湿度域では2%のヒステリシスを示したが, 実用上問題のない程度と思われる。

次に槽内温度を30°, 40°, 50°Cと変えて同様の測定を行い図10に示した。最高4% RH程度の違いはあったが, 温度依存性は小さいことが分かった。これはアモルファス膜の導電の活性化エネルギーの小さいことから

Fig. 11. Response time to sudden change of relative humidity ($1 \mu\text{m}$, on alumina substrate).

Fig. 12. Variation of moisture-sensitive characteristic after aging ($1 \mu\text{m}$ on glass, upper electrode).

も予想されたところである。

図 11 に感湿素子(アルミナ基板, 上部及び下部電極型)の応答特性を示す。すなわち, 98 % RH の試験槽に約 55 % RH の大気雰囲気から試料を出し入れすることにより, 抵抗値が平衡に達するまでの経過を観測したわけである。上部電極型(1)の増湿応答時間は 10 秒, 減湿応答時間は 14 秒であるのに対し, 下部電極型(2)ではそれぞれ 2~3 秒の遅れが加わっている。これより, 水蒸気は多孔質膜中を速やかに拡散するため, 電極が膜で覆われていても応答時間には大きな差がないことが分かった。また, これらの値はいずれも実用上適当なものと考えられる。

図 12 に標準的な方法で作製した感湿素子の経時変化を示した。室内放置 1 か月後の素子について測定した感湿特性曲線(2)は, 初期のそれ(1)に比べて全般的に抵抗値として半けた程度低下していることが分かる。

一般にセラミック湿度センサーと呼ばれるものの感湿特性における経時変化は高抵抗化を示すものが多いが, その原因は, 主成分である不定比酸化物(ZnO , Cr_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 など)に対する添加成分の原子価制御効果によって生じた荷電担体(電子又は正孔)の数が, 時間の経過とともに表面に吸着した水酸基や酸素の影響を受けて減少するためと考えられる。これに対し, アモルファス LiTaO_3 からなる感湿素子の経時変化が低抵抗化を示す理由は, その導電機構の違いに基づいて説明されなければならない。

すなわち, 本研究における薄膜素子は 3.1 節及び 3.2 節に述べたとおり Li^+ イオンを荷電担体とする固体電解質であるが, この基本的なイオン伝導に加えて, LiTaO_3 の粒界に化学吸着された水分子が Li^+ イオンの影響を受けてより動きやすいプロトン H^+ を生成するものと考えられる。

更に, その表面に物理吸着した水分子の量に応じて導電率が変化し, センサーとしての機能を果たすのであるが, 上記の反応は表面がある程度安定化するまで進行して, ベースとしての抵抗値の低下をきたすものと考えられる。

なお, このように変化した素子を, 大気中で 150°C , 20 分間加熱することにより, 図 12(3)のようにほぼ初期値に近い特性曲線に回復させることができた。しかし, 更に 40°C , 95 % RH のような高湿度雰囲気中に 1 か月ほど放置した試料の抵抗値は不安定で, 加熱処理によっても初期値に回復させることができなかった。この場合は LiOH の溶液膜が表面に形成されたものと思われる。

以上のように本研究では, 目的組成に該当する複合アモルコキシドを出発物質として, 原子規模の均一性をもつ電解質型の感湿素子を目標として, アモルファス

LiTaO_3 の薄膜を作製し, 主としてその電気特性を測定した。得られた膜は健全で, その特徴ある構造に基づく幾つかの優れた特性が見いだされた。しかし, 経時変化に関してはなお課題が残されている。

多結晶膜についても検討したが, 低湿度側での表面抵抗値が実用測定範囲($10^7 \Omega$ 以下)を超えるため, 詳細は示さなかった。

4. 総 括

タンタル酸リチウムの薄膜が, 相当する組成の複合アルコキシドから浸漬法によって調製された。SEM 観察と X 線回折法により, この薄膜は微小粒子(200~300 Å 径)の集積からなること, またその粒子の結晶構造は, 450°C 以下で焼成されたときはアモルファスに, 480°C 以上では多結晶体になることが分かった。ラマンスペクトルを比較すると, 両者の間に明確な差異が見られた。このアモルファス物は結晶質と同様, $[\text{TaO}_6]$ 八面体の配列を基本とするが, 八面体同士の結合様式はやや広がったものとなり, リチウムイオンは定位置に強く固定されていないと判断された。また, このアモルファス膜はイオン伝導性をもつことが確認された。

このアモルファス膜の感湿素子としての挙動が検討された。素子(3.2×3.2 mm, 厚さ 1 μm , くし型対電極付き)の表面交流抵抗値は, 相対湿度の 25~90 % に対して, $10^7 \sim 10^4 \Omega$ の範囲に変化することが示された。また, 増湿減湿のサイクルに伴う抵抗値の再現性は良く, 温度依存性も小さく, 湿度の急変に対する応答は 10~14 秒と速かった。これらの結果は, この素子の実用性の高いことを示すものである。しかし, 経時変化に関してはなお課題が残されている。

謝 辞 本研究の遂行に当たり, 原料薬品そのほかについて格別の御援助を頂いた日本曹達(株)新材料研究室の方々に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 神谷寛一, 横尾俊信, 表面, 24, 131-42 (1986).
- 2) 加藤石生, 吉本哲夫, エレクトロニクセラミクス, 16, 41-47 (1985).
- 3) 井本文夫, 木村信夫, 窯業協会昭和 57 年年会講演予稿集 A-27 (1982) p. 68.
- 4) 井本文夫, 塩崎克幸, 七滝 努, 窯業協会昭和 59 年年会講演予稿集 C-26 (1984) p. 221.
- 5) R. C. Mehrotra, M. M. Agrawal and P. N. Kapoor, *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 2673-76 (1968).
- 6) R. C. Mehrotra, P. N. Kapoor and S. Prakash, *Aust. J. Chem.*, 19, 2079-81 (1966).
- 7) H. Dislich and E. Hussmann, *Thin Solid Films*, 77, 129-36 (1981).
- 8) JCPDS File, No. 29-0836.
- 9) A. M. Glass, M. E. Lines, K. Nassau and J. W. Shiever, *Appl. Phys. Lett.*, 31, 249-50 (1977).
- 10) M. Kitabatake, T. Mitsuya and K. Wasa, *J. Appl. Phys.*, 56, 1780-84 (1984).