マイクロ湿度センサへの応用を目的とした Fe-B-O 系スパッタ薄膜の 作製と感湿特性

Preparation and Humidity Sensing Characteristics of Fe-B-O Sputtered Films for Micro-Humidity Sensors

松田美也, 井上光輝, 藤井壽崇

豊橋技術科学大学, 愛知県豊橋市天伯町雲雀丘 1-1

Miya MATSUDA, Mitsuteru INOUE, Toshitaka FUJII

Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibiyaoka Tenpaku-cho Toyohashi-Shi Aichi 441-8580, Japan

(1999年10月29日受理、2000年1月25日採録)

Our previous study showed that the spontaneous electric polarization and electric coercivity of Fe-B-O sputtered films were subject to drastic change by ambient humidity, suggesting that these films are attractive as constituent materials for humidity sensors. In the studies, however, the film was maintained almost irrespective of the film composition of the sputtering target with Fe₂O₃ and B₂O₃ mixture powders, and hence, correlation between the film composition and the humidity sensing characteristics could not be studied. In this study, using the composite target with B chips that were placed uniformly on an Fe₂O₃ target to form the Fe-B-O films, the humidity sensing characteristics were investigated. The results strongly indicate that there exists an optimum composition of film for micro-humidity sensors using these films.

Key words: Fe-B-O sputtered films, film composition, composite target, interdigital electrodes, planar type

1. はじめに

我々は以前、アルゴン中に酸素、水素混合した反応雰囲気中でスパッタ成膜した Fe-B-O 系アモルファス薄膜が、室温において強磁性と強誘電性をあわせもち、周囲の湿度によって磁気ならびに誘電特性が変化することを報告した¹⁾。さらにその後の研究で、強誘電性の自発電気分極 P_s と抗電力 E_c が外界の湿度によって敏感に変化することを見出し、湿度センサへの応用を示唆した²⁾。

実際、RuO₂ 膜³⁾で Fe-B-O 薄膜をサンドイッチした積層型素子では、湿度の変化に対し3桁以上のインピーダンスの変化を示し、かつ、その湿度変化に対する応答速度は5秒と、他の湿度センサに比べ極めて速い感湿応答⁴⁾を示し、高速応答型の湿度センサとして利用できる可能性を示した⁵⁾。この際、スパッタターゲットとして Fe₂O₃、B₂O₃ の混合粉末を用いた。しかし、両粉末の混合比を変えても成膜される Fe-B-O 薄膜の B 濃度はほぼ一定な試料しか得られず、膜組成と感湿特性の関係を定量的に評価できないという問題があった。

本報では、B 濃度を変化させた Fe-B-O 薄膜を得るために、Fe₂O₃ 焼結ターゲット上に B チップ (平均粒子サイズ約 3mm) を一様に配置した複合ターゲットに改め、膜組成と感湿特性との相関を調べた結果について述べる。また、マイクロ湿度センサへの応用を目的として、これまで用いていた Fe-B-O 薄膜を RuO₂ 膜上下電極膜でサンドイッチした積層型から、線幅 44 μ m のくし形電極上に Fe-B-O 薄膜をオーバーコートしたプレーナキャパシタ型に変更し、素子性能評価を行った。プレーナ型を用いたのは、小型化やデバイス化が容易であると同時に、大気と接触する反応面積が大きくとれるため感湿特性の向上が期待でき、制御素子を一体化した感湿デバイスを構成する上でも都合がよいためである。

2. 実験方法

2.1 プレーナ型素子の作製

作製したプレーナ型素子の断面構造を Fig. 1 に示す。Fe

Fig. 1 Planar type humidity sensor

Table 1 Sputtering conditions of Fe-B-O film

Power	200W
Background pressure	$< 5 \times 10^{-7}$ Torr
Sputtering gas	Ar : 4cm ³ O ₂ : 2cm ³ H ₂ : 1cm ³
Gas pressure	10 mTorr
Sputtering time	3 h
Substrate	300°C
Sputtering targets	Composite targets with an Fe ₂ O ₃ disk upon which B chips were placed

Fe-B-O 薄膜は、膜組成の制御を目的として、スパッタターゲットとして、酸化鉄(Fe₂O₃)焼結ターゲット上にBチップを配置した複合ターゲットを用いた。Fe-B-O 薄膜のスパッタ条件を Table 1 に示す。作製した Fe-B-O 薄膜の膜厚は、約 0.5 μm である。基板には、軟ガラス基板上に Al くし形電極 (線幅 44 μm 電極対数 20) を形成したものを用いた。基板のサイズは 5×10mm、くし形電極部の大きさは 1.5×7.5mm である。

2.2 特性の測定

試料の感湿特性評価に用いた測定装置の構成を Fig. 2 に示す。温度制御は、加熱にラバーヒーター、冷却にペルチェ装置を用いた。湿度制御は、加湿に超音波噴霧器、除湿にシリカゲルを用いた。この装置の利点は、温度と湿度を独立して変化させることができることである。湿度および温度は、セラミック感湿素子を備えた温湿度計測器 (神栄

Fig. 2 Measurement system for humidity sensing characteristics

TRH-CA) を用いてモニターした。この測定装置のセンサ部分は試料の直上に位置するよう配置してある。ただし、この計測器は温度 15~35°C、湿度 15~90%の雰囲気中で

は測定誤差 2%以内であるが、これ以外の雰囲気では測定誤差 5~10%以内と大きいため、今回の感湿特性は温度 25°C、湿度 15~90%の雰囲気中で行った。インピーダンスの測定には LCR メータ (日置製 3520 LCR HI TESTER) を用いて測定した。この装置には GP-IB インターフェイスが装備されており、このインターフェイスを介してマイクロコンピュータで自動計測を行うことが可能にしてある。

なお、膜の結晶構造の同定には XRD (Cu-Kα 線)、磁気特性の測定は VSM、組成の測定は ICP を用いて行った。

3. 実験結果

3.1 膜組成の制御

Fig. 3 に、複合ターゲットの B チップ数を変化させて作製した Fe-B-O 薄膜の、Fe に対する B の組成比の関係を示す。同図より、B チップ数 50 から 200 個の変化に対して、B 含有率は約 20at. % から 70at. % まで、チップ数に比例して直線的に変化している。したがって複合ターゲットを利用することによって、Fe-B-O 薄膜の膜組成の制御が可能であることが分かる。以下、B 濃度を B チップ数で表すことにする。

3.2 膜構造

Fig. 4 に、プレーナ型感湿薄膜素子の X 線回折パターンを B チップ数をパラメータとして示す。B 含有率が最も低い B チップ数 50 個の試料において、Fe₂O₃ からの強い回折ピークが見られる。B 含有率が高くなるに従って、Fe₂O₃ のピーク強度は小さくなり、B 含有率約 55at. % の B チップ 150 個の場合において、回折ピークが消失して Fe-B-O 膜はアモルファス状態になる。さらに B の含有率が高く、約 75 at. % になると、B からの弱い回折ピークが現われる

Fig. 3 Control of B content in Fe-B-O films

Fig. 4 XRD pattern of Fe-B-O films with varying B contents

ようになる。後で述べるように、このような膜組成にともなう膜構造の変化によって、膜の感湿特性は大幅に変化する。なお、これらの試料を VSM で測定したところ、室温で自発磁化が観測されなかった。

3.3 感湿特性

Fig. 5(a) に、25℃の下で相対湿度に対するインピーダンス絶対値の変化を、Bチップ数をパラメータとして示す。明らかに感湿特性に組成依存性がみられる。Bチップ数が50 (約20at.%) では相対湿度に対するインピーダンス変化は1桁以下で小さいが、Bチップ数200 (約70at.%) においては、3桁と大きく変化することが分かる。しかし、Bチップ数200の試料では、吸湿によって膜に変質がみられ、繰り返しの使用には耐えられなかった。これは、水分の吸着によって膜中の未反応の酸化ホウ素がホウ酸に変化したことによると考えられる。Bチップ数150以下の試料では、吸湿による膜の変質は見られなかった。以上より、今回の成膜条件の下では、湿度センサへ応用するには、膜中のB含有量を約55at.%(Bチップ150個)以下にする必要がある。

Fig. 5(b)は、Fig. 5(a)のインピーダンス変化を抵抗成分と容量成分に分けてプロットしたものである。B含有率の低いBチップ数50, 100の試料においては、抵抗成分と容量成分が1:1で変化しており、インピーダンス変化型の特性を示している。しかし、このような特性はコンデンサのリーク電流によるものである可能性があり、Fe-B-O膜の抵抗率や複素誘電率について、詳細な解析を現在行っている。一方、B含有率が高いBチップ数150, 200の試料においては容量の変化が大きく、容量変化型の特性がより顕著になることを示している。このことから、膜組成に応じてセンサ回路に特性を考慮して設計する必要性が明らかとなった。

また、湿度に対するインピーダンス変化の傾向より、Fe-B-O薄膜の感湿特性は、セラミック型湿度センサと同

(b) Change of relative resistance and reactance components

Fig. 5 Humidity response of Fe-B-O films with B contents

様に以下の機構によって生じると考えられる。

セラミックの表面に水分が吸着すると、水分が解離してプロトンを生成する。プロトンは導電性に寄与しているため、吸着水が多いほど抵抗値が下がる。一方、吸着水が多くなるにしたがって分極が起こりやすくなるため、誘電率が高くなり、容量成分は増加する。

3.4 周波数依存性

Fig. 6は、膜組成をパラメータとして感湿特性の周波数依存性を、膜組成をパラメータにしてプロットしたものである。ただし、相対湿度30%と90%におけるインピーダンス比 Z_{30}/Z_{90} を感湿特性の指標として用いた。同図より、膜組成によって、最大感度の得られる駆動周波数が大きく異なることが分かる。

この原因をより明らかにするため、駆動周波数100Hzにおいて最大のインピーダンス変化を示すBチップ150個 (B約40at.%) の試料について、駆動周波数をパラメータとして、インピーダンスの変化(Fig.7(a))と、抵抗成分及び容量

成分変化(Fig.7(b))を調べた。Fig.7(b)から、周波数が低い領域では、抵抗変化型の特性を示し、周波数が高くなるにしたがって、容量変化型に特性が推移することが分かる。

4. まとめ

Fe-B-O 薄膜をくし形電極上に成膜したプレーナ型湿度センサ素子を作製し、感湿特性について調べた。Fe-B-O 薄膜の作製に、複合ターゲットを用いることによって、膜組成の制御が可能となり、Fe-B-O 薄膜のB濃度と感湿特性の関係について調べた。その結果、膜組成と感湿特性に相関があることが明らかとなった。膜中のB濃度が高くなるとインピーダンスの変化率は大きくなったが、吸湿後の膜には変質が見られ、繰り返し使用には耐えられなかった。このことから、湿度に対するインピーダンス変化が大きく、繰り返し使用にも耐えうる最適な膜組成が存在するものと考えられる。また、感湿特性の周波数依存性を調べたところ、膜組成によって最大感度を示す駆動周波数は異なり、特に、 Z_{30}/Z_{90} が最大となる駆動周波数が低い周波数領域では抵抗変化型、高い周波数領域では容量変化型の特性を示すことが分かった。

Fe-B-O 薄膜を用いたセンサは、湿度の変化に対して高速に容量が変化することから、ブリッジ回路を構成し湿度の変化を電圧出力として取り出すことが可能であるため、高精度で高速な湿度センシングが可能になると考えられる。

今後、積層型とプレーナ型の両方において感湿特性を改善するための製膜条件を確立するとともに、温度特性⁹⁾に関する調査や繰り返し使用に対する耐久試験なども行い、高感度・高応答性をもつ多機能湿度センサの実用化を検討してゆく予定である。なお、今回作製した試料の磁化は非常に小さく、以前報告した試料¹⁾とは微視的構造が異なっているものと考えられる。この点についても今後検討してゆく必要がある。

謝辞 本研究は、(財)高橋産業経済研究財団の支援を受けて行ったものである。

文 献

- 1)加島篤, 清水正二, 見山友裕, 藤井壽崇: 日本応用磁気学会誌, **8**, 181 (1984).
- 2)加島篤, 清水正二, 広島康一, 見山友裕, 藤井壽崇: 真空, **29**, No. 3, 12 (1986).
- 3) H. Maiwa, N. Inoue, and K. Okazaki: Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 5223 (1994).
- 4)エレセラ出版委員会: セラミックセンサ, p.69 (学献社, 東京, 1980).
- 5)松田美也, 川人一雄, 藤井壽崇: 電気学会マグネティクス研究会資料, MAG-98-75 (1998).

Fig. 6 Frequency dependence of humidity Sensitivity Z_{30}/Z_{90}

(a) Change of impedance

(b) Change of relative resistance and reactance components

Fig. 7 Frequency dependence of humidity response of the film with B chips 150