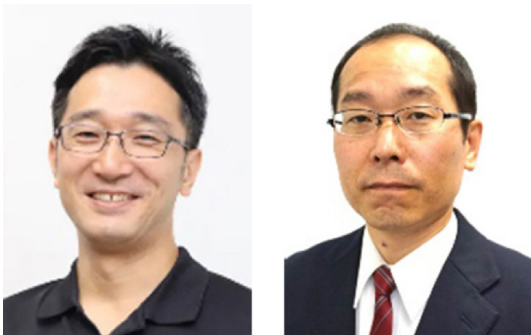
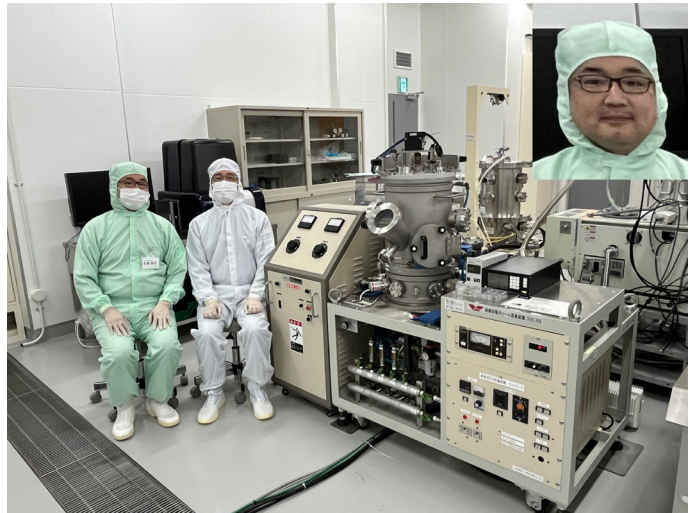


文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ 令和5年度秀でた利用成果 限界電流式の小型酸素・湿度センサ

ローム株式会社 赤坂 俊輔, 照元 幸次, 神戸大学 神野 伊策
京都大学 佐藤 政司



左から、赤坂 俊輔氏, 神野 伊策教授



螺旋薄膜形成に用いた回転斜め蒸着装置
(左, 右上) 佐藤 政司氏, (右) 赤坂 俊輔氏

1. はじめに

Yttria-stabilized zirconia (YSZ) など安定化ジルコニアによる酸素ポンプ作用については1969年Yuanらによって初めて報告された[1]。その後、酸素ポンプ作用を活用した限界電流式酸素センサが開発され、燃費効率向上のための希薄燃料エンジン向けに1984年に自動車に搭載されて実用化された[2]。長期間に渡って特性変動が無いことや干渉ガスの影響がほとんど無い優れた特性の実現や、水蒸気や二酸化炭素、酸化窒素のセンシングや極低酸素濃度での計測理論についての研究が進み、現在では産業用途や医療用途でも活用されている[3][4][5][6][7]。図1はバルクYSZを用いた限界電流式の酸素・湿度センサの断面構造と電気化学反応を表している。限界電流式酸素センサは、酸素イオン伝導体であるYSZと、酸素の酸化還元反応を促進する触媒電極、及びカソードへの酸素供給速度を制限するガス拡散層の3要素で構成される。YSZに酸素ガスが到達できるように、ポーラス形状のPt触媒電極が用いられる。ポーラスPt電極でYSZを挟んだ構造をしており、ポーラスPt電極間に電圧を印加するとカソードでは酸素ガスが酸素イオンに還元される。カソー

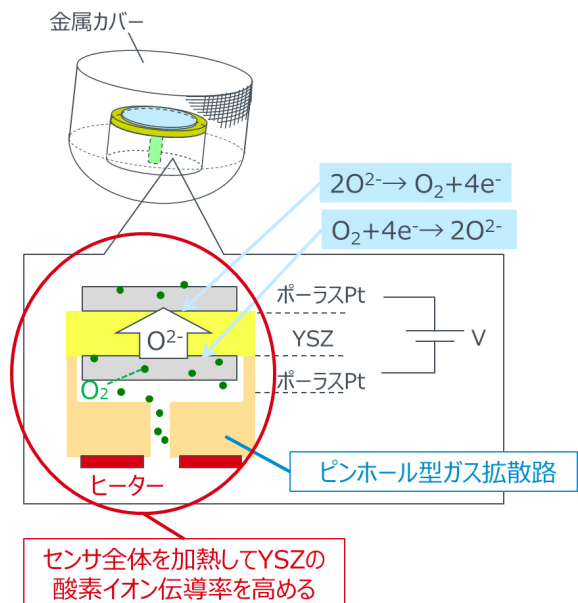


図1 バルクYSZを用いた限界電流式の酸素・湿度センサの断面構造

ドからアノードに向かって酸素イオンがYSZ中を伝導し、酸素イオン電流が発生する。アノードに到達した酸素イオンは酸化されて酸素ガスになり、大気中に放出される。

カソードでは酸素ガスが還元されて酸素イオンになるため酸素分圧が減少し、大気とカソードとの間に酸素ガスの濃度差が生じる。濃度差による化学ポテンシャル勾配を駆動力として、ピンホールを通して酸素ガスが大気からカソードに拡散する。酸素ガスがカソードで還元されて酸素濃度分布の時間変化が無くなると定常状態に達する。限界電流式のバルク YSZ センサを動作させるには、酸素イオン伝導性を高めるために YSZ を含むセンサ全体を 500℃ 以上に加熱すること、及び YSZ/Pt 界面に到達する酸素ガスの量を制限するためのガス拡散路を用いることが必要である。図 1 では、YSZ/Pt 界面への酸素ガスの拡散速度をピンホール型のガス拡散路で制限している。酸素ガス拡散速度が YSZ/Pt 界面における酸素ガスの還元速度を下回ると、酸素イオン電流は酸素ガスの拡散速度で律速されて飽和する。このような酸素イオン電流が飽和する現象は限界電流特性と呼ばれている。酸素ガス供給速度は大気中の酸素分圧に依存するため、限界電流値から酸素分圧を測定することができる。同様に、水蒸気の電気分解で酸素イオンが得られるため、水蒸気による酸素イオン電流が流れる。室温での電気分解電圧は、酸素ガス (0.284V) と水蒸気 (1.229V) とで異なるため、印加電圧を変えるだけで酸素分圧と水蒸気分圧を別々に測定することができる。

市販の限界電流式のバルク酸素・湿度 YSZ センサには大型で消費電力が高いという問題があり、自動車・産機・医療など限られた用途でしか利用されていない。そこで、microelectromechanical systems (MEMS) 技術を活用して小型化・低消費電力化した小型酸素・湿度センサの実現を目標として取り組んだ。図 2 は、市販のバルク YSZ 酸素・湿度センサの性能と本研究で取り組んだ小型酸素・湿度センサの目標性能の比較である。マイクロヒーターを用いることによって、通常の半導体チップと

同レベル (5mm □以下) への小型化、及び 0.1W 以下への低消費電力化が期待される。小型酸素・湿度センサ実現するためには 2 つの課題を克服する必要がある。1 つ目は 500℃ 以上に加熱可能な高温マイクロヒーターの実現であり、2 つ目はバルク YSZ センサの構成要素 (ポラス Pt, ガス拡散路など) を、全て薄膜で実現することである。京都大学、東京大学、広島大学の材料先端リサーチインフラのご支援により、高温マイクロヒーターの Pt 配線に最適なバリア膜を見出し、更に斜め回転蒸着法により薄膜ガス拡散層を実現した結果、小型酸素・湿度センサの試作と特性評価を実施した。

2. Pt 配線のバリア膜

本研究では Pt ヒーターのバリア層としてよく使われる TiN に加えて 2 種類の O/Ti 比の TiO_x を検討した。広島大学の支援により、2 種類の TiO_x 膜の O/Ti 比率をラザフォード後方散乱分光法 (RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry) で分析すると、 $x=1.1$ と $x=2.0$ と同定された。以下、それぞれの組成の TiO_x 膜を $TiO_{2.0}$, $TiO_{1.1}$ と表記する。SiN, SiO_2 で構成されたメンブレンの中間にバリア層 / Pt / バリア積層膜を挟んだ構造を作製し、電気炉内で大気アニールして高温安定性の評価を実施した。図 3 は、Pt を各種バリア層で挟み、700℃ で 1 時間アニールした後の断面 SEM 像および TEM 像である。TiN バリア層を使用した場合、Pt 中にボイドが発生した (図 3a)。このボイドは Pt_3Ti の形成に起因するものであり、マイクロヒーターの故障に繋がってしまう [8]。TiO₂ 膜をバリア層として使用した場合、図 3b に示すように Pt/TiO₂ 界面にボイドは観察されなかったが、Pt/TiO₂ 界面に剥離が発生した [9]。一方、還元型酸化チタン $TiO_{2.0}$ を用いた結果を

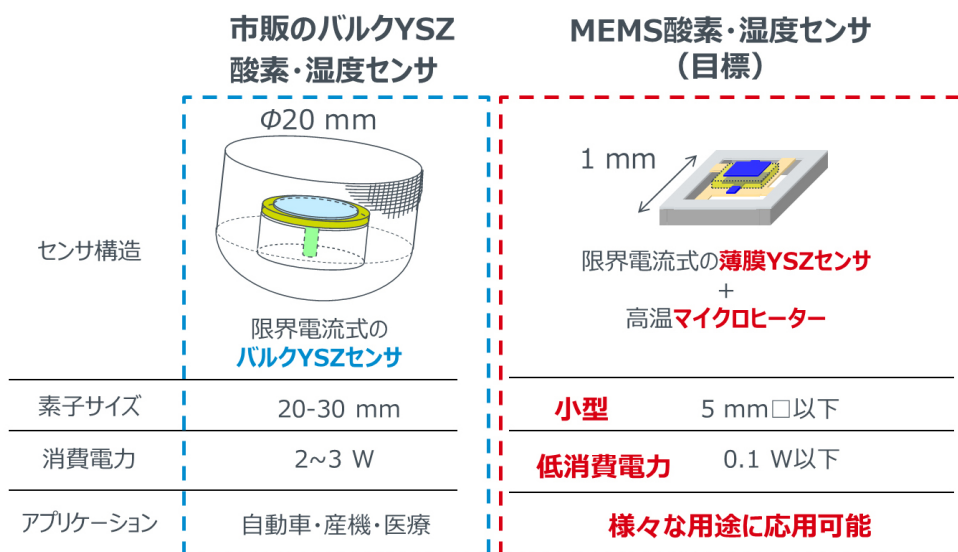


図 2 小型酸素・湿度センサの目標性能

TEMで詳細に観察したところ、ポイドもPt/TiO_{2.8}での剥離も発生しなかった(図3c)。PtとTiO_{2.8}との強い密着力のメカニズムは以下のように電気陰性度平均化の原理で説明できる。電気陰性度の低いTi原子はPtと金属結合を形成することができる。一方、電気陰性度平均化の原理により、TiO_{2.8}におけるTiイオンの伝導体電子は電気陰性度の高いO原子に引き寄せられるため、金属Tiよりも電気陰性度が高い[10]。TiO₂におけるTiイオンの電気陰性度は、TiO_{2.8}におけるTiイオンより更になるため、Ptと金属結合を形成しにくい。そのため、Pt/TiO₂界面ではPt-Ti結合力の欠如により剥離しやすい。TiO_{2.8}におけるTiイオンの電気陰性度はTiO₂より低く、伝導体電子をPtと共有して金属結合を形成できるため、Pt-Tiの結合力が高く保たれる。一方、Pt/TiO_{2.8}界面ではPt/TiO₂界面よりも相互拡散が起こりやすいはずだが、700℃以下の相互拡散は観測されておらず、本研究の目的の範囲内であれば問題にならない。広島大学の支援でRBSによるバリア膜の組成分析を実施したことで、TiO_{2.8}の優れたバリア特性の物理的な背景が明らかになった。図4は、ダイアフラム構造のマイクロヒーターの加熱特性である。図4aにマイクロヒーターの電圧電流特性とPt温度計の抵抗を示す。ヒーター印加電圧を高くすると、通電加熱によりヒーター温度が上昇してPt温度計の抵抗が上昇する。図4bは、Pt温度計の抵抗値から換算したメンブレン温度とヒーター電力の関係を示しており、ヒーター電力が120mWのときメンブレン温度は800℃に到達することが確認できる[11]。

3. ポーラス Pt 薄膜

Changらは、高圧スパッタ法によりポーラスPt薄膜の形成を実現している[12]。高圧Ptスパッタ法では、図5のように、スパッタされたPt粒子がArガスに衝突して散乱され、Pt粒子の運動の方向が変化する。その後、Pt粒子同士が衝突してPtクラスターを形成し、Ptクラスターが基板に降り積もることでポーラス薄膜を実現できる。図6にスパッタ成膜したPtの表面SEM像と断面SEM像を示す。スパッタ圧力を高めると、空孔率が高まっていく様子が見られる。図7はPt相対密度とスパッタ圧力との関係である。スパッタ圧力が高いほどPtの空孔率が高くなることが確認された[13]。

4. 螺旋構造 Ta₂O₅ 薄膜

ポーラスPt電極は500℃以上で凝集してしまうため、ガス拡散層として適していない。高温でも凝集しないように高融点の金属酸化物をガス拡散層として用いることが好ましい。回転斜め蒸着法を用いると高融点の金属酸

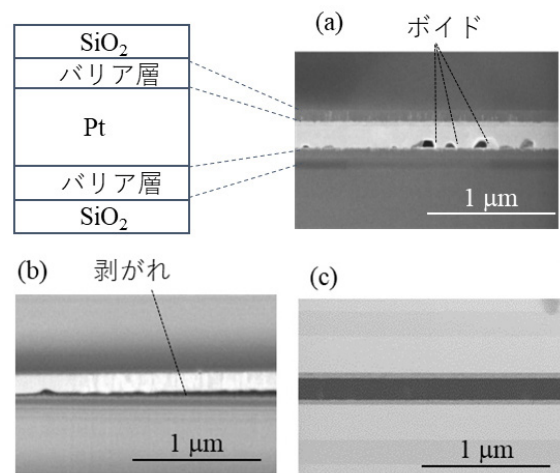


図3 Ptをバリア膜で挟んで700℃、1時間アニールした後の断面像 (a) TiN (SEM), (b) TiO₂ (SEM), (c) TiO_{2.8} (TEM) の断面構造

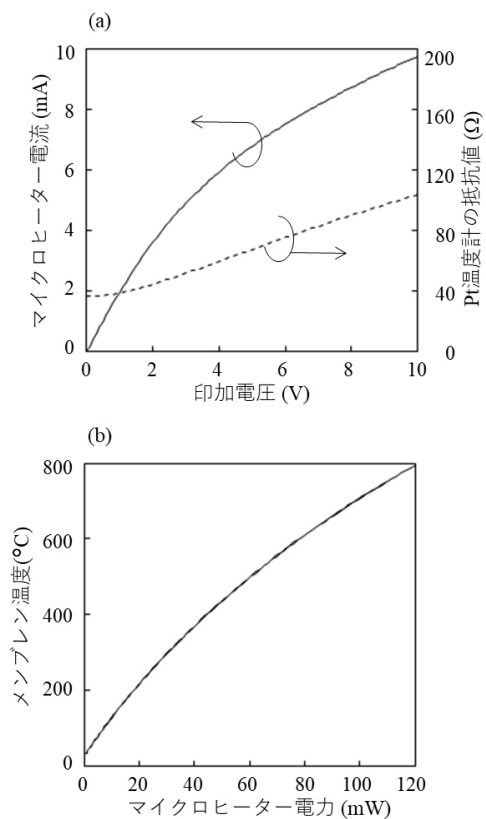


図4 (a) マイクロヒーターの電圧電流特性とPt温度計の抵抗, (b) 加熱特性

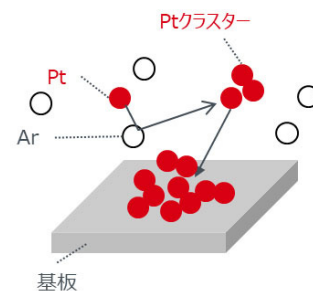


図5 高圧スパッタ法によるポーラス薄膜形成過程

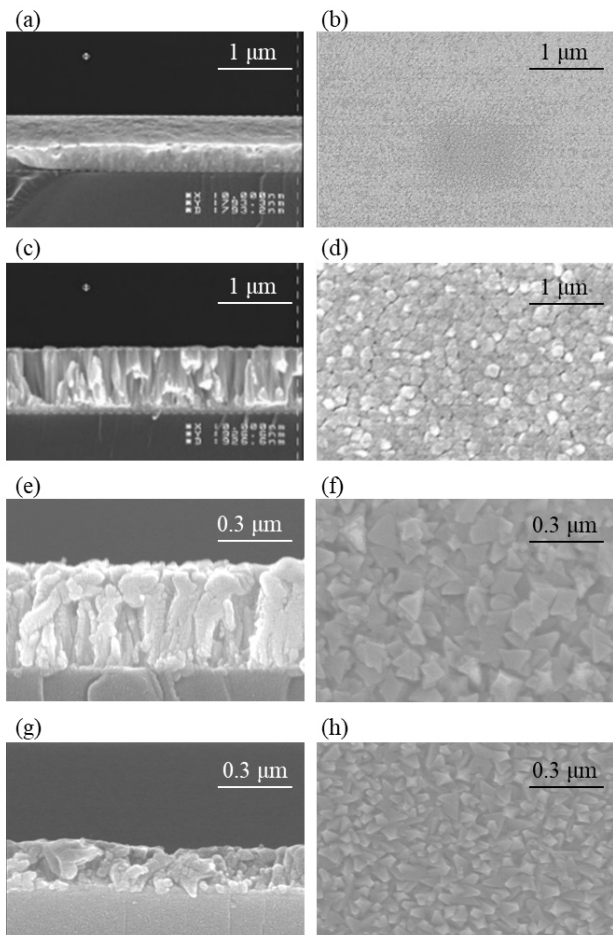


図6 スパッタ法で成膜した Pt の断面、及び表面 SEM 像。スパッタ圧力は、(a) (b) 2Pa, (c) (d) 10Pa, (e) (f) 40Pa, (g) (h) 80Pa

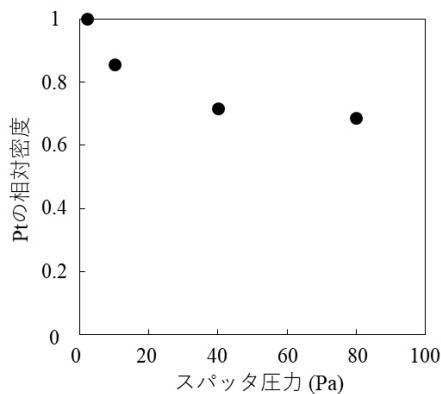


図7 スパッタ圧力と Pt 膜の相対密度の関係

化物のポーラス薄膜を形成できることが知られている [14][15][16][17]。今回、螺旋 Ta_2O_5 ガス拡散層を作るために回転斜め蒸着法を用いた。図 8 は、京都大学の支援の下、新たに構築した回転斜め蒸着装置の構成を表している。通常の電子線蒸着装置にステッピングモーターを組み込んで、蒸着角度を α 傾けた状態で任意の速度で基板を自転させることができるように改造した。図 9 は、蒸着角度が 0° 、 70° 、 75° 、 80° 、 84° のときの Ta_2O_5 膜

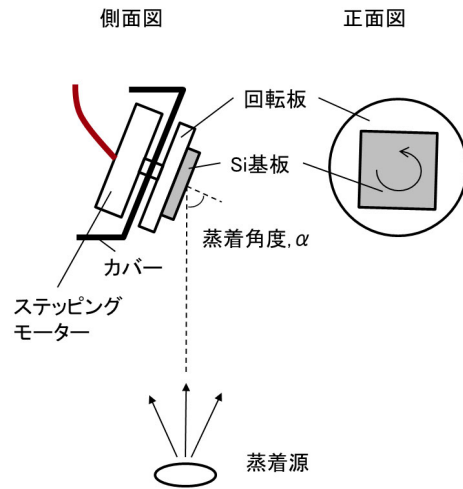


図8 (a) 側面と (b) 正面から見た回転斜め蒸着法のセットアップ

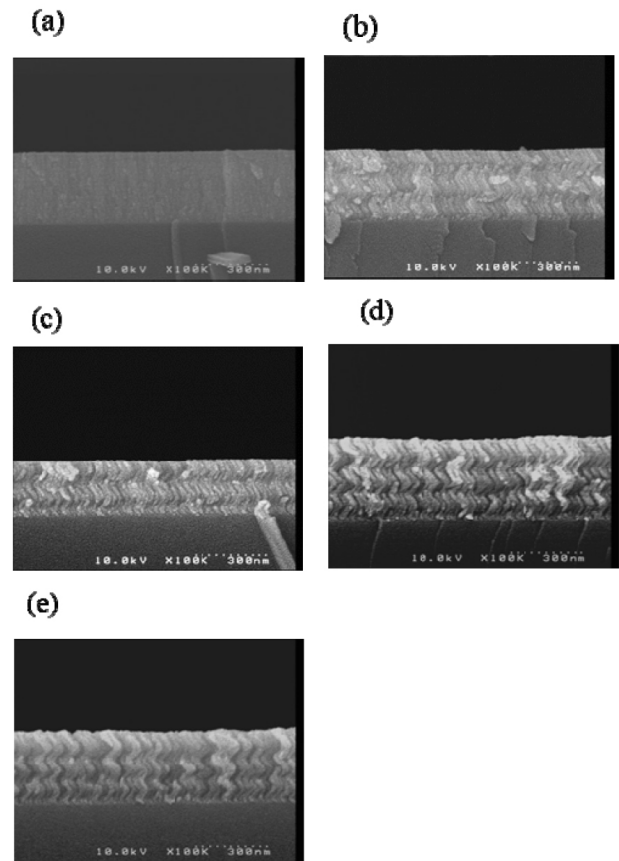


図9 蒸着角度が (a) 0° , (b) 70° , (c) 75° , (d) 80° , (e) 84° の螺旋 Ta_2O_5 膜の断面 SEM 像

の断面 SEM 像である。蒸着レートは $2 \text{ \AA} / \text{s}$ とした。螺旋の巻き数は成膜中の基板の自転回数と一致する。図 10 は、Lorentz-Lorenz の関係から導出した Ta_2O_5 膜の相対密度と蒸着角度の関係であり、蒸着角度が大きくなると Ta_2O_5 膜の相対密度が減少する傾向が見られた [18]。また、螺旋 Ta_2O_5 膜を 700°C アニールしても微細構造や膜厚は変化せず、高温で安定な構造を保つガス拡散層として利用できることも確認している。

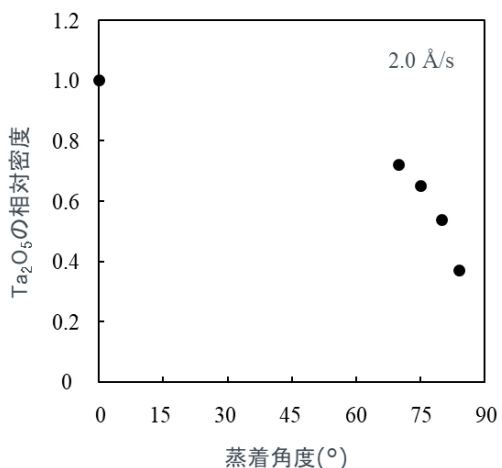


図 10 Ta₂O₅ 膜の相対密度と蒸着角度の関係



5. 限界電流式小型酸素・湿度センサ

図 11 は、本研究で作製した小型酸素・湿度センサの断面図と鳥瞰図である。図 11a の断面図には、酸素ガスと酸素イオンの流れを示している。螺旋 Ta₂O₅ とポーラス Pt 中を拡散して大気中から YSZ/ ポーラス Pt カソード界面に到達した酸素ガスが TPB でイオン化し、YSZ 中を伝導した酸素イオンがポーラス Pt アノードで酸素ガスとなって大気中に放出される。図 11b には、素子構造が理解しやすいようにいくつかの層に分解した鳥瞰図を記載した。図 12 は小型酸素・湿度センサの光学顕微鏡写真であり、青い部分は Si 基板が除去されてメンブレンだけが残っている。黒い部分はスルーホールになっており、

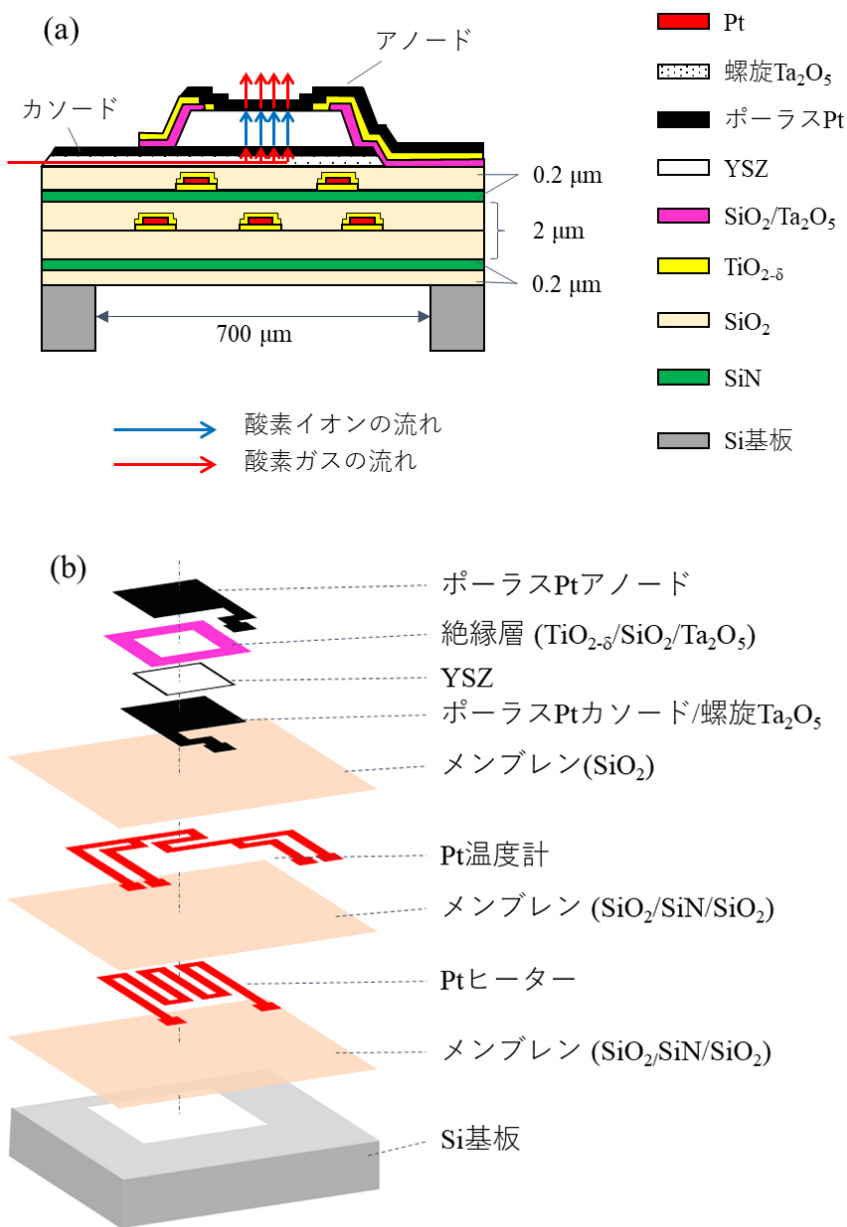


図 11 小型酸素・湿度センサの (a) 断面図と (b) レイヤー毎に分解した鳥瞰図

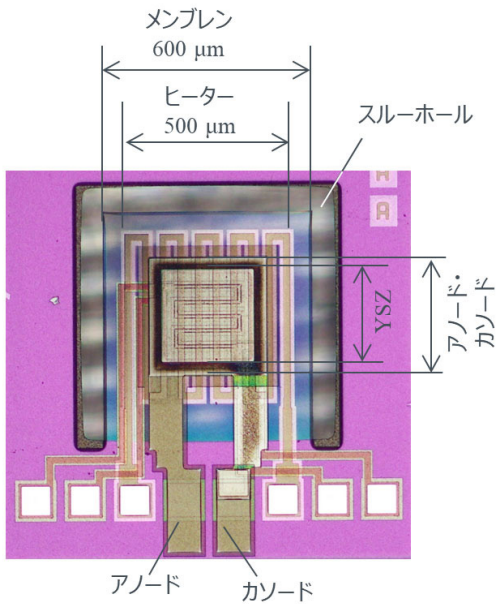


図 12 小型酸素・湿度センサの光学顕微鏡写真

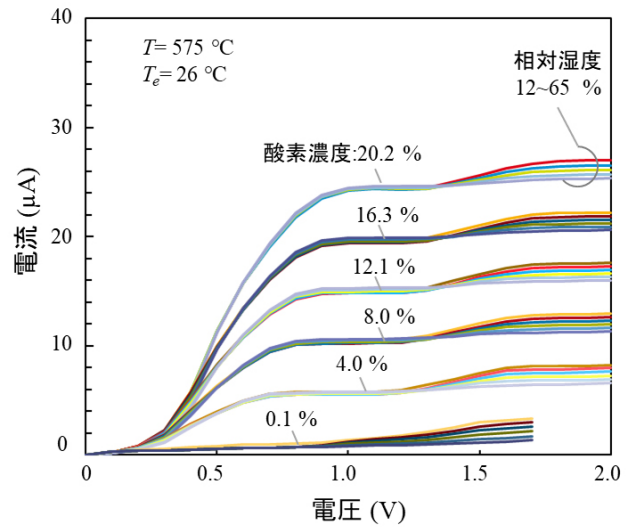


図 13 酸素濃度と湿度を変化させたときの電圧電流特性

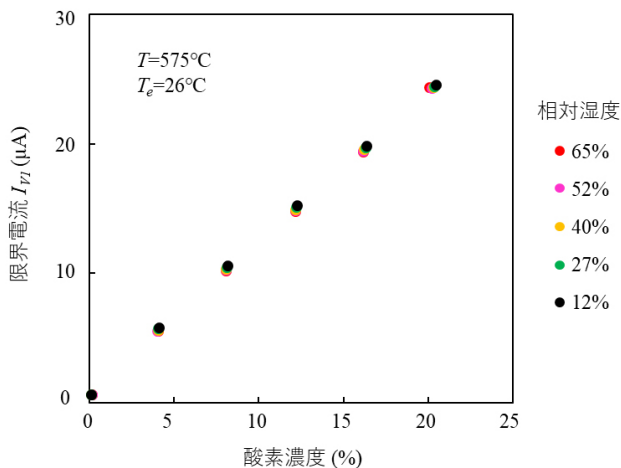


図 14 酸素濃度と低電圧側の限界電流値の関係

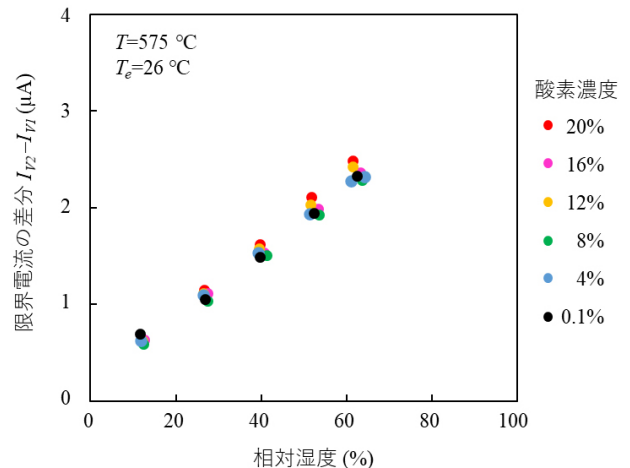


図 15 相対湿度と限界電流値の差分の関係

メンブレンが下辺だけで固定されたカンチレバー構造になっている。今回、東京大学の支援により、エッチング法でパターンニングするためのプロセス開発を実施することができた。リフトオフ法を用いていないため、量産工程にそのまま展開することが可能である。

図 13 は、酸素濃度を 0.1 ~ 20.2%，相対湿度を 12 ~ 65% の範囲で変化させて測定した電圧電流特性である。酸素濃度を変化させると低電圧側の限界電流値 I_{V1} が変化し、相対湿度を変化させると高電圧側の限界電流値 I_{V2} が変化することが分かる。図 14 は、環境温度 26℃，相対湿度 12 ~ 65% における、 I_{V1} の酸素濃度依存性である。相対湿度の影響を受けずに、酸素濃度に比例して I_{V1} が増加することがわかる。図 15 は、酸素濃度 0.1 ~ 20.2% における、温度 26℃での I_{V1} 、 I_{V2} 、及び $I_{V2} - I_{V1}$ の相対湿度依存性である。酸素濃度の影響を受けずに、相対湿度に比例して限界電流値の差分 $I_{V2} - I_{V1}$ が増加すること

表 1 センサ特性の比較

	今回	[21]	[8]
サイズ(mm ³)	0.3	0.9	35
消費電力(W)	0.08	1	2.5
応答速度(s)	1	-	5
チップ温度(°C)	<30	>500	>500

がわかる。酸素濃度、及び湿度の測定が可能な小型酸素・湿度センサ特性が確認された [19][20]。表 1 に、小型酸素・湿度センサとバルク YSZ センサとの比較を示す [8][21]。製品として実用化されているバルク YSZ センサと比較すると、素子サイズはバルク YSZ センサの約 1/100 である。また、マイクロヒーターを用いて加熱部の体積を小さく

(1/35000) したことで、消費電力は約 1/30 の 0.08W に低下している。応答時間は 1 秒であり、バルク YSZ センサの 5 倍の高速応答性が確認された。

6. まとめ

本研究の遂行は一機関の支援だけでは困難であったが、マテリアル先端リサーチインフラの複数機関と連携することにより研究の遂行を実現した。各機関の支援の下、高温 Pt マイクロヒーター上に薄膜 YSZ センサを積層した小型酸素・湿度センサを作製し、限界電流特性の観測に成功した。2 段階の限界電流が観測され、酸素濃度を 0 ~ 20.2% で変化させると低電圧側の限界電流値が変化し、相対湿度を 12% から 65% で変化させると高電圧側の限界電流値が変化した。このとき、低減圧側の限界電流値 I_{V1} は酸素濃度と正の比例関係があり、高電圧側の限界電流値 I_{V2} と低電圧側の限界電流値 I_{V1} の差分 $I_{V2} - I_{V1}$ が相対湿度と正の比例関係にあることが確認された。これらの結果から、限界電流方式の小型酸素・湿度センサの実現に成功したことが分かる。市販されているバルク YSZ センサと比較すると、MEMS 酸素・湿度センサの素子サイズは約 1/100、消費電力は約 1/30 の 0.08 W と大幅な改善が達成されている。また、電源を ON にしてから測定するまでの時間は 1/100 以下の 1 秒に短縮しているためパルス駆動が可能であり、更なる低消費電力化を実現できる。

7. 謝辞

本研究の一部は、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」の支援を受けて実施されました。京都大学の佐藤 政司先生、土屋 智由先生、東京大学の水島 彩子先生、三田 吉郎先生、広島大学の西山 文隆先生、黒木 信一郎先生には大変お世話になりました。深く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] D. Yuan, F. A. Kroger, Stabilized zirconia as an oxygen pump, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 594.
- [2] K. Saji, H. Takahashi, H. Kondo, T. Takeuchi, I. Igarashi, Limiting current-type oxygen sensor, *電気通信学会技術研究報告* 85 (1985) 179.
- [3] K. Saji, H. Kondo, H. Takahashi, T. Takeuchi, I. Igarashi, Influence of H₂O, CO₂, and various combustible gases on the characteristics of a limiting current-type oxygen sensor, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 757-762.
- [4] H. Yagi, K. Horii, Humidity sensing characteristics of a limiting current type plane oxygen sensor in high temperature environment, *Denki Kagaku* 3 (1992) 220-225.
- [5] H. Taimatsu, Y. Matsuki, S. Kato, K. Osanai, R. Nagano, Measurement theory of a limiting current type oxygen sensor in ultralow-concentration area and its verification, *フジクラ技報告* 112 (2007) 49-52.
- [6] T. Usui, A. Asada, M. Nakazawa, H. Osanai, Gas polarographic oxygen sensor using an oxygen/zirconia electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 534-542.
- [7] T. Usui, A. Asada, Y. Isono, Limiting current type multifunctional sensor: oxygen-humidity sensor, *Conference Proceedings. IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference* (1987) 305-310.
- [8] T. Usui, A. Asada, Operating temperature of a limiting-current oxygen sensor using a zirconia electrolyte, *Adv. Ceram.* 24 (1988) 845-853.
- [9] K. Sreenivas, I. Reaney, T. Maeder, N. Setter, C. Jagadish, R. G. Elliman, Investigation of Pt/Ti bilayer metallization on silicon for ferroelectric thin film integration, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 232-239.
- [10] A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, first ed., Wiley, Section 2.2.4.
- [11] S. Akasaka, E. Boku, Y. Amamoto, H. Yuji, I. Kanno, Ultrahigh temperature platinum microheater encapsulated by reduced-TiO₂ barrier layer, *Sens. Actuators A Phys.* 296 (2019) 286.
- [12] I. Chang, S. Woo, M. H. Lee, J. H. Shim, Y. Piao, S. W. Cha, Characterization of porous Pt films deposited via sputtering, *Applied Surface Science* 282 (2013) 463-466.
- [13] S. Akasaka, Thin film YSZ-based limiting current type oxygen sensor on thermally oxidized silicon substrates, *Sens. Actuators B Chem.* 236 (2016) 499.
- [14] K. Robbie, L. J. Friedrich, S. K. Dew, T. Smy, M. J. Brett, Fabrication of thin films with highly porous microstructures, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) 1032-1035.
- [15] G. B. Smith, Theory of angular selective transmittance in oblique columnar thin films containing metal and voids, *Appl. Opt.* 29 (1990) 3685-3693.
- [16] J. J. Steele, M. J. Brett, Nanostructure engineering in porous columnar thin films: recent advances, *J. Mater. Sci. Electron.* 18 (2007) 367-379.
- [17] K. Robbie, L. J. Friedrich, S. K. Dew, T. Smy, M. J. Brett, Fabrication of thin films with highly porous

microstructures, J. Vac. Sci. Technol. A 13 (1995) 1032–1035.

[18] S. Akasaka, Y. Amamoto, H. Yuji, I. Kanno, Limiting current type yttria-stabilized zirconia thin-film oxygen sensor with spiral Ta₂O₅ gas diffusion layer, Sens. Actuators B Chem. 327 (2021) 128932.

[19] S. Akasaka, I. Kanno, Oxygen and humidity sensing property of a limiting current-type thin-film YSZ-based sensor on a micro-hotplate, Proceedings of IEEE Sensors (2022).

[20] S. Akasaka, I. Kanno, Extremely small limiting-

current-type oxygen sensor with a wide range proportionality of the oxygen concentration, International Conference on The 22nd International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2023).

[21] H. Takahashi, K. Saji, H. Kondo, Thin-film limiting-current type oxygen sensor, Toyota Cent. Res. R D Labs Rev. 27 (1992) 47-57.

(ローム株式会社 赤坂 俊輔)



Nanotechnology Hub
KYOTO UNIVERSITY

【お問い合わせ】

京都大学 ナノテクノロジーハブ拠点

☎ 075-753-5231

E-mail kyodai-hub@saci.kyoto-u.ac.jp

ホームページ

<http://www.nanoplat.cpier.kyoto-u.ac.jp/>