

ノート (1)

アルミニウム酸化物薄膜／ 表面弾性波共振系の感湿応答

益田 秀樹・馬場 宣良

東京都立大学工学部 〒158 世田谷区深沢 2-1-1

(1988年8月26日 受理)

Effects of Humidity on the Oscillation Frequency of Surface Acoustic Wave Resonator with Aluminum Oxide Film

Hideki MASUDA and Nobuyoshi BABA

Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University
Fukasawa 2-1-1, Setagaya-ku, Tokyo 158

(Received August 26, 1988)

Effects of humidity on the oscillation frequency of a resonating system utilizing a quartz piezoelectric surface acoustic wave (SAW) delay line with a deposited aluminum oxide (AlO_x) thin film have been studied. With exposure to humid air, the frequency of the SAW resonator decreased instantaneously and the change in the frequency was found to be larger than that of the bulk wave resonator. The result obtained shows that the present AlO_x /SAW resonator has a good possibility to be applied to a highly sensitive humidity detector.

1. 緒 言

圧電体の共振現象を利用したガスセンサーデバイスがいくつか提案されている。被測定量の変化に対応し共振周波数が変化するこれらのデバイスでは、信号自体が高周波パルス列というデジタル量であり、計測におけるデジタル機器とのインターフェイスが容易である。また、対雑音性が良好なため、長距離を高 S/N 比で信号を伝送することが可能である等の特徴を有している。

これら共振系を利用したセンサの中で物質の表面付近にエネルギーが集中して伝播する波、表面弾性波 (Surface Acoustic Wave, SAW) を利用するデバイスが関心をもたれている¹⁻⁴⁾。SAW デバイスでは、バルク振動を利用する従来の共振系では実現困難な高周波域での計測が可能であることに加え、バルク振動を利用するデバイスがセンサー膜のガス吸・脱着にともなう質量変化

を検出するのに対し、SAW では膜の弾性的な性質 (ヤング率、ポアソン比等) の変化を信号に反映するという点で新しい形式のガス検出素子を生み出す可能性が期待されている。

本報告では Al 酸化物薄膜/SAW 遅延線との組み合わせによる共振素子の感湿応答について基礎的な検討を行った結果を示す。従来、表面弾性波を利用したセンサーの報告は、有機物ないしは有機高分子薄膜を用いたものがほとんどであり、無機酸化物薄膜を用いる試みは少ない。本報告では、 Al 酸化物薄膜の吸湿特性と表面波との相互作用に基づいた感湿素子の特性について、バルク振動モードとの比較をもとに検討を行った結果を報告する。

2. 実 験

表面弾性波を用いた発振系の構成としては、遅延線を用いたもの、及び共振素子を利用したものの2種類が知られている⁴⁾。発振の安定性、発振波形特性上では共振素子型が良好であるが、ガスセンサーとしてはセンサー膜と組み合わせる場合の幾何学的な自由度が大きい遅延線型のものが適用しやすい。Fig. 1 に本研究で利用した発振系の構成を示す。中心周波数約 100 MHz の石英製遅延線 ($50 \text{ mm}^L \times 5 \text{ mm}^W \times 0.3 \text{ mm}^T$; Al 製楕円電極) と広帯域増幅器 (AVANTEK GPD-203) を2ないし3段直結することにより発振系を構成した。SAW 遅延線の挿入損失は約 20 dB であり、これを上回る利得の増幅器を組み合わせることにより発振系を構成することができる。

感湿層となる Al 酸化物薄膜には、 Al アルコキシドの加水分解反応により作製されたアルミニウム酸化物薄膜を用いた⁵⁾。0.01 M 濃度の $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 水溶液を 75 °C で加水分解した後、pH を 1.5 に調整し、95 °C、4 日間熟成を行った。得られたゾル溶液を塗布、デシケータ中で自然乾燥することにより薄膜を形成した。この結果得られる薄膜は、アルミナの多孔性水和物であるベーマ

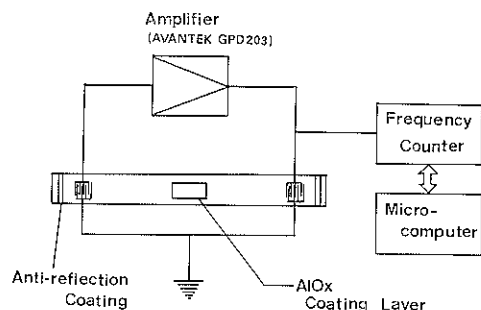


Fig. 1 Configuration of SAW oscillator.

イトあるいは、擬バーマイトからなることが報告されている⁵⁾。

SAW 遅延線/広帯域増幅器からの発振信号は周波数カウンタ及び GPIB を介して接続されたパーソナルコンピュータにより計数された。周波数測定精度は、タイムベース 1 秒で 1 Hz である。発振系・周波数カウンタ間には高調波成分をカットするための高域シャ断フィルタを適宜挿入した。感湿応答測定は、発振系を設置した容器のロータリーポンプによる真空排気及び、飽和塩溶液 (NaBr) からなる恒湿空気槽 (測定容器の 5 倍容量比) からの含湿空気の送り込みにより行った。

3. 結果・考察

SAW 遅延線/増幅器閉ループによる共振系の周波数 f は閉ループの位相整合条件と遅延線の周波数帯域特性により決定される⁴⁾。すなわち、位相整合条件として次式が成り立つ。

$$\phi + 2\pi f \cdot l/v = 2n\pi$$

ここで、第 1 項 ϕ は増幅器内での位相シフト量を意味する移相量 (rad)、第 2 項は遅延線内での移相量であり、 l は送受信極形電極間隔 (cm)、 v は SAW 伝播速度 (cm/s) として n は整数である。上式を満たす共振周波数 f は、 n の値によって無数に存在する。しかし、一方で SAW 遅延線のフィルタとしての特性、すなわち、楕型電極の間隔によって定まる中心周波数近傍のみの信号を低損失に通過させるという周波数特性により n は中心周波数近傍の単一の値に決定され、それに対応する周波数での発振が可能となる。

更に、SAW 伝播速度 v は媒体の密度、弾性定数 (剛性率) の関数であり吸・脱着にともなう伝播路の物性変化に依存し変化する。SAW 遅延線上に薄膜がコートされた系では 2 層系の表面波伝達として取り扱う必要があるため定量的な取り扱いには困難であるが、この場合にもコートされた薄膜の密度だけではなく弾性的な性質の変化が共振周波数に反映するものと考えられる。

Fig. 2 には密封容器に設置した SAW 遅延線/Al 感湿膜の排気・含湿空気導入 (RH~60%) サイクルに対し測定された共振周波数変化を示す。SAW 遅延線には、膜厚約 0.5 μm の Al 酸化物層が膜面積 0.2 cm^2 に塗布されている。Fig. 2 からわかるように発振系の共振周波数は、含湿空気を導入することによりすみやかに減少することが観測された。このような振動数の応答性は、Al 酸化物塗布膜の吸湿挙動と良い対応がみられた。Fig. 2 には、ほぼ同一膜厚、膜面積のバルク振動 (Bulk Acoustic Wave, BAW) モード (AT カット石英、中心周波数 10 MHz) により得られた周波数変化応

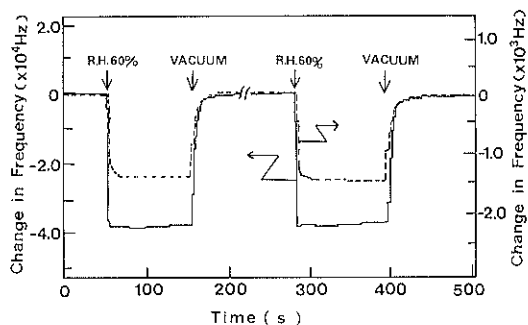


Fig. 2 Change in frequency vs. time curves for AlO_x/SAW (—) and AlO_x/BAW (.....) oscillators with humidity change.

答を示す。AT カット石英の厚みすべり振動モードの周波数変化は薄膜層上への吸・脱着にともなう質量変化と定量的に関係づけられるが⁶⁾、SAW モードにおける周波数応答も類似の挙動を示している。

排気~60% RH に対する周波数変化は約 40 KHz であり、バルク振動モードと比較して大きな値が得られている。これは、主として基準周波数が高いことによるものであるが、表面波モードでは更に高い周波数域での振動系が実現されており、感湿素子の高感度化をはかる上で SAW タイプが有利な手段となる可能性を示している。

Fig. 3 には伝播路上の幾何学的なコート面積を変化させた場合の周波数変化量を示す。コート面積の調整は、ゾル溶液の塗布を膜厚一定のもと、表面波伝播路方向の塗布長さを増加させる (遅延線幅方向は一定) ことにより行った。Fig. 3 より周波数変化量とコート面積とはよい比例関係を示すことがわかる。この結果は、表面波と相互作用する薄膜量が多いほど感湿素子の高感度化に寄与することを示すものである。一般に、素子の応答

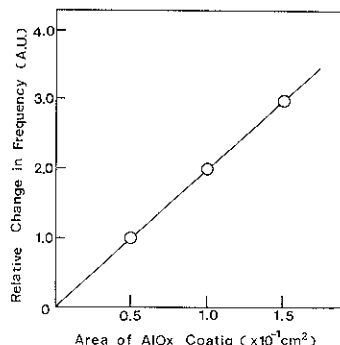


Fig. 3 Dependence of relative change in frequency upon the area of AlO_x coating layer.

速度は膜厚に依存するが、SAW 遅延線系では、薄膜化にともなう膜量の減少を膜面積の増加として補うことができることを示しており、薄膜・大面積タイプの新しい形式のデバイスへの応用が期待できる。

本 Al 酸化物薄膜/SAW 感湿系の長期経時特性については、現在のところ未検討である。また、高湿度条件下（相対湿度 60% 以上）では、発振が不安定となる現象が観測された。これは感湿膜の吸湿量が増加するにしたがって、石英/感湿膜界面での音響的な境界条件が変わり、伝播損失が大きくなることによるものと考えられ、これらの点に関しては、今後更に検討が必要であると考えられる。

以上、Al 酸化物薄膜/SAW 遅延線からなる共振系の感湿応答の測定を行い、バルク共振系に比較し、大きな周波数変化応答が観測され、SAW 遅延線により高感度

な感湿素子を構成する可能性のあることが確認された。

謝辞 表面弾性波素子を提供して下さり、SAW 発振系について御教示下さった東芝総研江畑泰男氏に深謝致します。

文 献

- 1) H. Wohltjen and R. Dessy: Anal. Chem. **51**, 1459 (1979).
- 2) C. T. Chuang and R. M. White: Proc. IEEE Ultrasonics Symp. 159 (1981).
- 3) A. Bryant, D. L. Lee and J. F. Vetelino: Proc. IEEE Ultrasonics Symp. 171 (1981).
- 4) 江畑泰男: 機械の研究 **38**, 167 (1986).
- 5) 尾崎義治, 秀島正明: 材料 **26**, 853 (1977).
- 6) G. Sauerbrey: Z. Phys. **155**, 206 (1955).

Bookstand

表面・薄膜分子設計シリーズ④

アモルファス薄膜

日本表面科学会編 馬来国弼 著

共立出版(株) B 6 判 122 頁 1,200 円

表面・薄膜分子設計シリーズの第 4 巻である。1 章 はじめに、2 章 薄膜のつくり方、3 章 薄膜の成長様式においては、基礎的ではあるが浅く広い概説ではなく、分子設計の基礎的知見という点を考慮して書かれている。膜形成物質が単原子で下地に入射すれば、下地表面での並進や回転運動が束縛されないので結晶化しやすく、Si₂などのラジカルとして入射すれば運動が束縛されるのでアモルファスになり易いという基本的視点を明確にしているので、著者の見解がよく分かる。4 章 アモルファス薄膜の構造では主として回折法による解析について述べている。5 章 アモルファス薄膜の成長では、太陽電池などに有望な水素化アモルファスシリコンを中心に反応過程を掘り下げ、6 章 アモルファス薄膜の制御では、アモルファス相を維持するための要因という観点から解説している。小冊子ながら内容は豊富で、したがって密度の高い本である。理解を容易にするため多数の図表を用い、しかし説明を簡潔にしてページ数が増えないように配慮してある。周知の事実や理論を概説した教科書ではなく、未解決の問題も取り上げている先端的内容である。このような小さい本によくこれだけの内容を盛り込めたものと感心させられる。一方、場所によっては非常に簡潔なために初心者にはやや難解ではないかと思われる部分もあるが、内容からみればやむを得ないであろう。

(池田 雄二)