

論 文

タンタル酸化皮膜を利用した発生ガス分析用感湿素子

寺山清志*, 山崎登志成**, 島崎利治*, 石黒隆義*

(平成8年4月15日受理)

Humidity Sensor of Tantalum Oxide Film for Effluent Gas Analysis Method

Kiyoshi Terayama*, Toshinari Yamazaki**, Toshiharu Shimazaki* and Takayoshi Ishiguro*

(Received April 15, 1996)

The present study is concerned with the fabrication of humidity sensor of Tantalum oxide film for the Effluent gas analysis. Water vapor is rapidly adsorbed on and desorbed from Tantalum oxide layer formed on the surface of Tantalum wire by high temperature oxidation.

The sensor detected the relative humidity change quickly. In the low humidity region (0 to 30 %RH), the output of sensor increased linearly with increase in the amount of humidity in atmosphere. Sensor is stable over a long period of time.

1. 緒 言

発生ガス分析法は、キャリアーガスとしてのHe, Ar, N₂などの不活性ガス中で試料をプログラム加熱し、その際に起こる化学反応に伴って発生するガスを熱伝導度検出器(TCD)に送って検出する測定法である。

これまでMn 鉱石の予備還元過程について、一連の研究を行ってきた^{1)~4)}。各種のMn 鉱石はMnO₂やMn₂O₃などの酸化物、MnCO₃を中心とする炭酸塩、その他Fe, Cr, Ni, Si, Caなどの脈石成分からなり、その予備還元過程は非常に複雑で未解明の点も多かった。特にその熱分解過程並びに、固体炭素やCOガスによる還元過程では、反応に伴って発生したH₂O, CO₂をアスカライトトラップで除去し、各

ガスの減少量としてTCDで定量的に検出を行っていた。一方、H₂ガスによる還元の場合は、(He + H₂)の混合ガスをキャリアーガスとして使用し、発生したH₂Oをトラップで除去してH₂の減少量をTCDで間接的に測定することになる。しかし、HeをキャリアーガスとしてTCDでH₂を検出する場合、H₂ガス濃度に対してTCDの出力が直線性を示さない場合や、ピークの極性反転が起こるため広範囲のH₂ガスに対する定量性がなく、H₂還元過程を直接に測定することは不可能であった⁵⁾。

このような問題点を解決するために、発生ガス分析装置に使用できる感湿素子 (Humidity sensor; HSを開発することが急務である。

しかし、これまで報告されている感湿素子は、エアコン、

* 富山大学工学部物質工学科：〒930 富山市五福3190

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Toyama University, 3190 Gofuku, Toyama 930, Japan

** 富山大学工学部電子情報工学科：〒930 富山市五福3190

Department of Electronics and Computer Science, Faculty of Engineering, Toyama University, 3190 Gofuku, Toyama 930, Japan

各種装置、設備の調湿を目的としたものが多く、一般に30～80% RHと比較的高湿度側での測定を前提としている。したがって、発生ガス分析装置に組み込み、湿度0% RHから比較的低い湿度範囲で直線的な出力を得る感湿素子は、実用化されていないのが現状である。

さらに、低湿度側での測定は小さな変化量を検出せねばならず、また、この小さな変化量を感湿素子として電気信号に変換する難しさがある。したがって感湿材料がいかに優れた湿度依存性を有していたとしても、感湿材料自身の有する温度依存性、実際の感湿面での水分の吸脱着現象の物理的、化学的な複雑さなどが微妙に絡み合い、これらを克服して低湿度域を高精度に検出することは容易ではない。

現在、陽極酸化したAlを用いた感湿素子を作製し微量水分の測定について研究を進めているが、300～400 Kという高温での使用、素子の強度や経時変化等の維持管理の面で改良が必要と思われる⁶⁾。そこで、Taの強度等の物理的、耐薬品性等の化学的性質、Ta₂O₅膜が雰囲気中の水分を可逆的にしかも高応答性で吸脱着する性質に着目し⁷⁾、Taを材料とした感湿素子を作製することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 感湿素子の作製

高純度Ta線（株）ニラコ製、純度99.95%，直径 1.5×10^{-3} m）を使用し、Fig.1に示す過程で感湿素子を作製した。Ta線を、長さ 2.5×10^{-2} mに切り取り、両端を研磨し、アセトンで洗浄、電気炉により酸化処理を行った。さらに、エポキシ樹脂で電極部および感湿部以外を被覆し、上部電極につながる導線を取付けた後、表面に金を真空蒸着して上部電極とした。また、作製した素子の外観はFig.2に示すよ

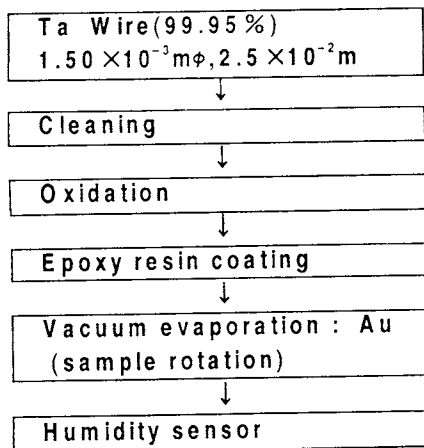


Fig.1 Flow chart for fabrication of sensor.

うに、全長 2.5×10^{-2} m、直径 1.5×10^{-3} mであり、感湿部の寸法は 5.0×10^{-3} mである。

さまざまな酸化処理で感湿素子を作製し、感湿特性を検討した結果、酸化時間が短いと感度が悪く、酸化時間が長くなるにしたがい、感度は良くなるが、応答性が悪くなり、最終的には感湿膜が下部電極から剥離してしまうことが明らかとなった。そこで、今回は感度と応答性が良好だった1073 K、酸素分圧0.2 atmで360 s間酸化処理した。

2.2 湿度発生法

作製した感湿素子は電氣的にショートしていないかを確認の後、パイレックスガラス製の測定セルに取付けた。この測定セルをシリコンパイプを介して精密湿度発生装置⁸⁾に組み込み、0% RHから10% RHごとの湿度定点で測定を行い、感湿特性、応答性、温度依存性について検討した。また、LiCl、MgCl₂・Mg(NO₃)₂およびKClの各飽和塩溶液の示す湿度定点を用いた精密湿度基準器⁹⁾も使用して、得られた結果の再確認を行った。

また、素子の経時変化の検討を行うため、デシケータ内に保管、あるいは外気にさらした状態で感湿素子を保管し、一週間ごとに精密湿度発生装置に組み込み経時変化に関する測定を行った。

2.3 感湿部の表面観察

出発材料、酸化後、金蒸着後の各処理段階における素子の表面状態について、HiROX（株）製のHi-Scope System DH-2200を用いて観察した。さらに、より詳しい検討を行うため、走査型電子顕微鏡（SEM）により感湿部の表面観察を行った。

2.4 駆動回路

静電容量変化型の感湿素子の場合、容量の変化をコイルとともに共振回路を構成しLC発振回路の周波数変化として取り出す方法や、CRの方形波発振回路の周波数、あるいは周期変化として取り出す方法⁹⁾があり、直流の印加も認

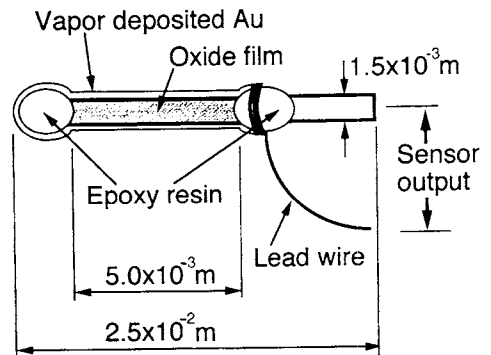


Fig.2 Schematic illustration of sensor.

められているが、静電容量が変化するため直流印加では電圧出力を取り出すことができない。そこで、温度係数が小さいという静電容量変化型の特性を生かすため、発振周期を決める二組のCR時定数の一方に、感湿素子を組み込むマルチバイブレータと類似した回路⁹⁾を使用した。この回路を使用することにより湿度の変化を直接電圧変化として取り出すことが可能となった。

3. 結果および考察

3.1 酸化皮膜の構造および感湿性

感湿素子の作製の各段階における表面状態について、マイクロハイスコープおよびSEMを使用して観察した。**Fig.3 (A)**に示すように、出発材料の表面は線引き加工の後が残った非常に粗い状態である。酸化後は全面に白色に近い酸化膜が形成されている。このような試料の断面の全体像と、一部分の高倍での観察像を**(C)**に示す。さらに、この酸化膜を上方からより詳細に観察した結果を**(D)**に示したが、 Ta_2O_5 酸化膜の厚さは約 1.0×10^{-5} mであることが明らかになった。通常のアルミニウム陽極酸化皮膜とは違い¹⁰⁾⁻¹²⁾,

所々に 1.0×10^{-5} m程の大きな孔が見うけられる。全体的に 1.2×10^{-5} m程度の均一な酸化皮膜に覆われているが、その感湿部にはさらに微小な孔が存在し、水分の吸着、脱着による感湿が行われている。なお、感湿膜の構造は素子の基本特性に大きな影響を与えられと考えられるので、今後さらなる検討が必要である。

Taの酸化皮膜については、これまでも多くの研究¹³⁾が行われており、**Fig.4**は感湿素子の断面を模式的に描いたものである。Ta下部電極とガス透過性の金上部電極に挟まれた感湿膜 Ta_2O_5 膜は、図中の(b)の部分でTa下部電極と接触しており、(a)の部分で非接触(孔)となっている。この感湿素子を乾燥雰囲気中に置いた場合、(b)の部分のみの静電容量が検出される。次に水分を含んだ雰囲気中に感湿素子を置くと、水分は非接触部に吸着し、 Ta_2O_5 膜表面に広がる。この(a)の部分での面積の広がりは感湿素子の置かれている雰囲気の変化に応じて可逆的、かつ迅速に応答変化する。その結果、 Ta_2O_5 膜から取り出される静電容量が相対湿度に比例する。なお、感湿部の等価回路も併記した。 C_0 および R_S は感湿膜そのものの静電容量と抵抗であり、並列

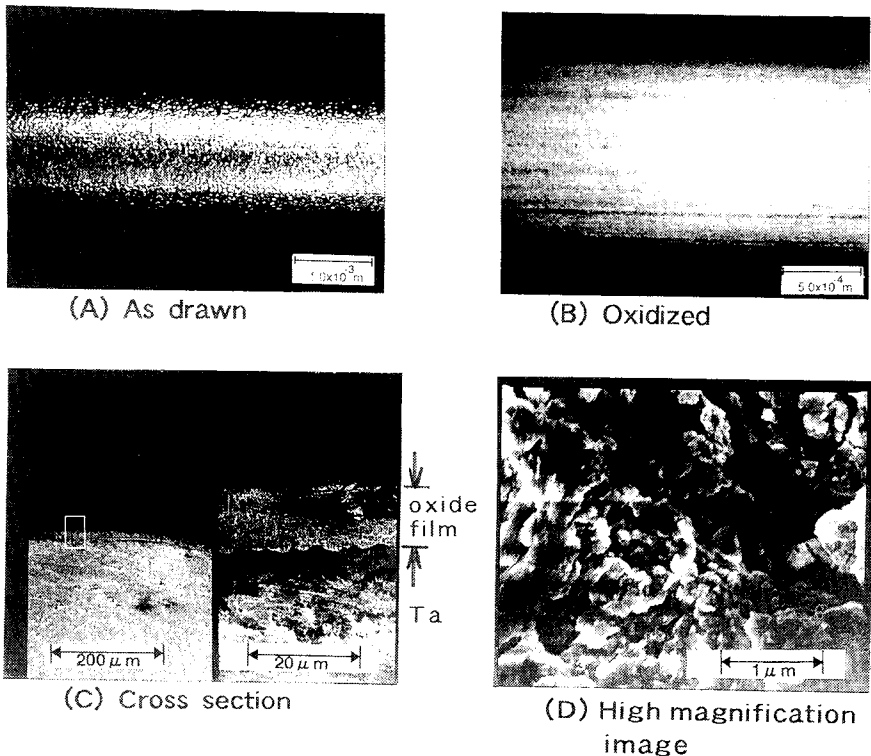


Fig.3 Photographs at the surface of sensor. (A) As drawn, (B) Oxidized (C) Cross section and (D) High magnification image.

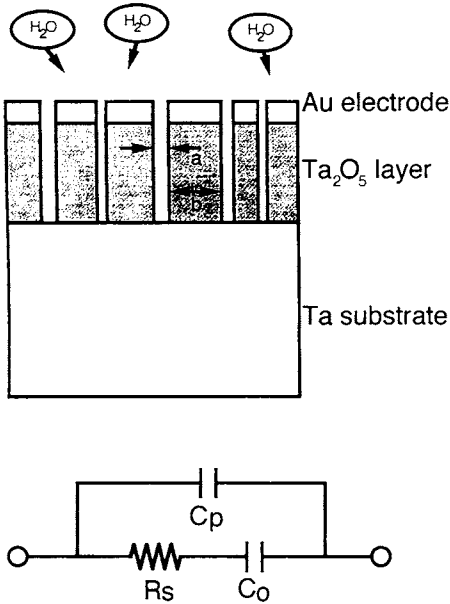


Fig.4 Humidity sensing mechanism and equivalent circuit of sensor.

容量の C_p が水分の吸着により増加するために感湿が可能になると考えられている^{14), 15)}。

3.2 感湿特性

発生ガス分析装置に組み込むため、さまざまな条件で感湿素子を作製し、基本的な感湿特性について検討を加えた。

3.2.1 上部金電極の膜厚

予備実験として、真空蒸着により感湿部表面に生成する金電極の膜厚を変え、その膜厚による素子の出力電圧に対する影響について検討した。なお、金電極の膜厚は蒸着源の量と蒸着面積から計算で求めた。その結果、金電極の膜厚が 1.0×10^{-8} m以下では金電極の蒸着膜厚が薄すぎるために表面全体を覆うことができず電極としての役割を果たしていない。また、膜厚が 2.0×10^{-8} mから 4.0×10^{-8} mの間では、膜厚による出力電圧の依存性が認められる。一方、膜厚が 5.0×10^{-8} mから 1.0×10^{-7} mの間では、出力電圧はほぼ同じ値を示し、膜厚による出力電圧の依存性が認められなかった。

以上のことから、本研究では膜厚による出力電圧の依存性が認められない範囲の 7.0×10^{-8} mの厚さに金を蒸着し、以後の研究に使用した。

3.2.2 感湿特性、応答性および温度依存性

まず感湿特性について検討した。作製した素子を使用して各湿度定点を測定した結果、Fig.5に示すように、0～40 % RH程度までは比較的输出電圧が低く、それ以上では

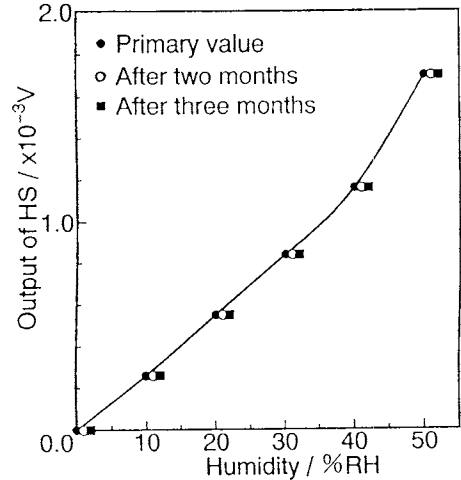


Fig.5 Humidity sensitivity at 293K.

徐々に大きくなる傾向がある。出力電圧の直線性は、0 %～30 % RHの範囲ではほぼ直線的であることが認められる。また、再現性は50 % RH程度までよく、それ以上になると出力電圧のずれが大きく再現性は悪くなる。なお本研究で使用する発生ガス分析装置に組み込む感湿素子は微量水分の検出が目的である。そのため必要とされる湿度範囲は0～20 % RH程度である。今回作製した感湿素子は、この範囲で出力電圧の直線性ならびに再現性がよく、必要とされる感湿特性を有し、十分に発生ガス分析法に应用することができると考えられる。

次に、応答性について検討した結果をFig.6に示す。

雰囲気中の湿度を0 %→10 %→0 %、および0 %→20 %→0 %と急激に変化させた場合、各湿度定点に達するまでの時間は30 s以内であり、平衡値の90 %に達するまでは、吸湿過程では4 s、放湿過程では7 sでありその応答性は非常に良好である。一般に放湿過程では吸湿過程よりも平衡に達するまでに時間がかかることが報告されており⁹⁾、今回作製した感湿素子についても同じ傾向が認められた。

また、感湿素子の温度特性について検討した。Fig.7に示すように、293 Kから343 Kの温度範囲において、温度上昇に伴う出力の変化が認められた。しかし、本研究で必要とする湿度範囲の0～20 % RHでは出力の変化量は少なく、この程度の温度範囲であれば、測定温度に対する出力補正を行えば精密な測定が可能である。

なお、より高温で使用できるように今後素子を改良、工夫する必要がある。

3.2.3 経時変化

また、素子の経時変化について検討した結果を、Fig.5に併記した。今回検討を行った期間は約3ヶ月間であるが、そ

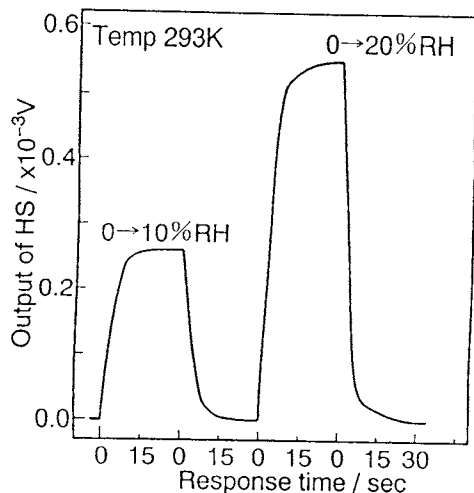


Fig.6 Adsorption and desorption response characteristics of sensor.

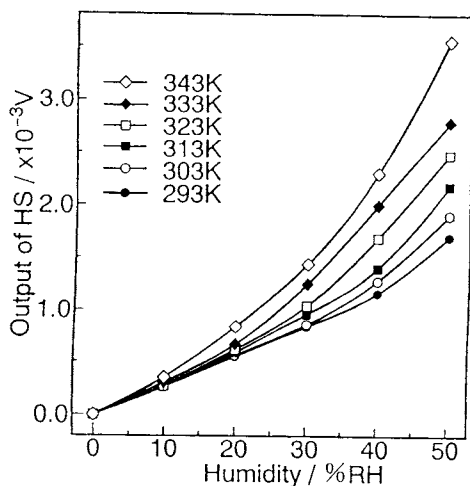


Fig.7 Temperature dependence of sensor on %RH in the temperature range 293K to 343K.

の間感湿素子の出力にはほとんど変化が認められなかった。しかしながら、実際の発生ガス分析装置では強還元性の雰囲気をはじめとする、より苛酷な状況にさらされるため、経時変化が現われる可能性がある。

したがって、実際にガス分析装置に組み込み、その有効性、耐久性、素子の特性回復（リフレッシュ法）等に関して、今後検討を進める必要があると考えられる。

特に、 H_2O 以外の各種ガスが感湿素子に及ぼす影響を明らかにすることは、発生ガス分析法に適用するうえで非常

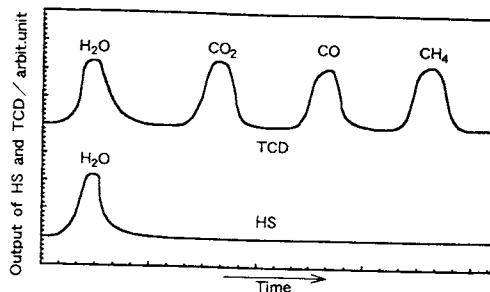


Fig.8 Output of HS and TCD for various gases.

に重要である。そこで、 CO 、 CO_2 および CH_4 の影響について検討した。Fig.8 に示すように、各ガスを注入し感湿素子と TCD を併用して検出した結果、今回作製した感湿素子は H_2O にのみ選択的に感応し、他のいずれのガスの影響もまったく認められないことが明らかになった。なお、詳細については実際の応用測定例で今後報告する予定である。

このように本研究で作製した感湿素子は、感湿特性、応答性がよく、十分に微量水分の測定に利用可能である。再現性、温度依存性には多少問題があるが、補正することで十分に補うことができる。

しかしながら、さらに厳密な測定を行うには、感湿素子を電気炉中の試料に近づけねばならず、より高温での使用に耐えうる感湿素子を作製することが必要である。特に、感湿素子にエポキシ樹脂を使用すると高温での使用は不可能でありこの点については根本的に改良する必要があると思われる。

4. 結 論

熱分析法の中でも特に発生ガス分析法に应用する目的で、湿度のみに感応する素子を作製することを試みた。以下に、得られた結果を要約する。

- (1) 0～30 % RH の湿度範囲において、湿度と出力電圧には直線関係が認められる。また、再現性は 50 % RH 以下の範囲で非常に良好である。
- (2) 素子の経時変化は約 3 ヶ月間認められなかった。
- (3) 30 % RH 以下の測定では応答性がよく、吸・放湿のいずれの場合も数秒以内である。
- (4) 293～343 K の温度範囲で素子に温度依存性がわずかに認められるけれども、20 % RH 以下の測定であれば簡単な補正で十分に湿度の検出器として使用可能である。

以上のように、本研究の感湿素子を発生ガス分析法に利用することができた。なお、測定精度をより向上させるため、応答性、高温での使用、多種ガスの影響等について明らかにする必要がある、今後感湿皮膜の構造ならびにエポキ

シ樹脂を使用しない素子の作製についても検討する予定である。

本研究を遂行するにあたり、終始有意義なご助言を頂きました東京工業大学工学部 水谷惟恭先生に深く感謝致します。また、本研究に熱心に協力された富山大学大学院学生 柏木実君、玉置忠之君の労を多と致します。

文 献

- 1) 寺山清志, 池田正夫, 日本金属学会誌 **47**, 729 (1983).
- 2) K. Terayama and M. Ikeda, *Trans. JIM* **25**, 356 (1984).
- 3) K. Terayama and M. Ikeda, *Trans. JIM* **26**, 108 (1985).
- 4) 寺山清志, 石黒隆義, 熱測定 **18**, 164 (1991).
- 5) 寺山清志, 池田正夫, 富山大学工学部紀要 **33**, 19 (1982).
- 6) 寺山清志, 山崎登志成, 島崎利治, 石黒隆義, 熱測定, 投稿中.
- 7) 西野敦, 吉田昭彦, 鶴ノ口武彦, 安福利行, 長谷川省朗, 藤戸克之, *National Technical Report* **26**, 442 (1980).

- 8) 稲松照子, “化学センサ実用便覧”, フジテクノシステム, 303 (1986).
- 9) 加藤高広, “温度・湿度センサ活用ハンドブック”, QC 出版社, 197 (1989).
- 10) 定岡芳彦, 酒井義郎, 電気化学, 437 (1983).
- 11) K. Wada, T. Shimada, M. Yamada and N. Baba, *J. mat. Sci.* **21**, 3810 (1986).
- 12) 小野幸子, 増子 昇, 表面 **29**, 57 (1991).
- 13) たとえば, 荒井弘通, 清山哲郎, “化学センサ実用便覧”, フジテクノシステム, 207 (1986).
- 14) 酒井義郎, 日本金属学会会報 **29**, 57 (1991).
- 15) Y. Sadaoka, Y. Sakai and S. Matsumoto, *J. mat. Sci.* **21**, 1269 (1986).

要 旨

熱分析法の中でも特に発生ガス分析法に応用する目的で、直接水分の測定が行える感湿素子の作製を試みた。293 ~ 343 K の温度範囲, 0 ~ 30 % RH の湿度範囲において、湿度と出力電圧には直線関係が認められ、再現性は非常に良好であった。また、長期にわたって素子の経時変化が認められず、十分に湿度の検出器として使用可能である。



Ninth International Conference on High Temperature Materials Chemistry

Main Topics

HTMC IX will emphasize topics related to understanding and predicting the chemistry of the processing, fabrication, behavior, and properties of high temperature gaseous and condensed materials.

Examples of topics include :

- ▼ Synthesis and Applications of Advanced High Temperature Materials
- ▼ Vaporization, Corrosion, and Oxidation Processes
- ▼ High Temperature Chemistry in Waste Disposal and Environmental Cleanup
- ▼ Measurement and Modeling of High Temperature Surface and Interface Processes
- ▼ Thermodynamic and Kinetic Measurements, Model-

ing, Databases

Important Dates

- August 15, 1996 : deadline for preliminary registration
- January 15, 1997 : deadline for one-page abstract
- February 15, 1997 : notification about the acceptance of contribution
- April 1, 1997 : deadline for the final registration

For more information about program content, contact :

Professor Karl E. Spear
Materials Science and Engineering Department
The Pennsylvania State University
118 Steidle Building
University Park PA 16802-5005, USA
Phone: (814) 863-0990
Fax: (814) 865-2917 ; (814) 865-0016
E-mail : kes@psu.edu