



アルミニウムの陽極酸化皮膜を用いた気体分析用感湿素子

寺山清志, 山崎登志成*, 島崎利治, 石黒隆義, 玉置浩之**

(平成8年10月9日受理)

Humidity Sensor of Anodized Aluminium for Evolved Gas Analysis Method

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

(Received October 9, 1996)

This study describes the fabrication of humidity sensor of anodized aluminum oxide film for the evolved gas analysis method. Water vapor is rapidly adsorbed on and desorbed from aluminum oxide layer formed by electrolytic anodization. The sensor used in this study detected the relative humidity change quickly. In the low humidity region (0 to 20 %RH), it was found that the output of sensor increased linearly with increase in the amount of humidity in atmosphere. This sensor can be applied for analyses and measurements of the decomposition reactions involving water vapor evolution, and also of the reduction reactions of several oxides with hydrogen.

1. 緒 言

一般に、熱分析の各手法の中で最も古くかつ重要な検出パラメータは化合物の重量変化を測定する熱重量測定 (TG) で、これは気相との物質のやり取りに基づく試料側の重量変化に着目している。一方、気相側の変化に着目した発生気体分析法 (EGA) は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温度の関数として検出する高感度な測定法である^{1)・2)}。しか

し、従来の熱伝導度型検出器 (TCD) では、ほとんどのガス種に感応し、化学吸収トラップを併用しても特定ガスだけを直接検出することは困難であった^{3)・5)}。

そこで、種々の測定雰囲気中で湿度だけに選択的に感応する素子の研究を進め、分析機器等に組み込むことができる高感度の感湿素子を開発することは、各種金属酸化物をはじめとする機能性材料などの吸湿、放湿過程はもとよりそれらの水素還元過程の研究等に応用することができ、今後の熱分析測定技術の発展にとっても非常に重要である。

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.

** 富山大学大学院工学研究科：〒930 富山市五福3190

Graduate Student, Toyama University : 3190, Gofuku, Toyama 930, Japan.

従来、雰囲気中の湿度の計測方法としては、湿度変化に伴う素子の抵抗値の変化を電気信号として取り出す抵抗変化型が多く用いられ、いずれも空調、露点測定など比較的高い湿度範囲で使用することを前提とした素子の開発が中心であった⁶⁾。したがって、発生気体分析装置に組み込むためには、相対湿度 (RH) が 0 ~ 30 % 程度の低湿度側で使用することを前提とした小型、高感度、早い応答速度、他種ガスの影響を受けにくいこと、測定機器に組み込んだあと維持管理の良いことなどが条件となる。

硫酸、しゅう酸、磷酸等の電解液中で生成するアルミニウムの陽極酸化皮膜の構造は中央に六角柱のシリンダー状の孔をもつ集合体構造^{7)・9)}を示し、その孔径、セル径はほぼ電解時の電圧に依存している⁹⁾。そこで電解液、電圧条件を工夫することで生成皮膜の構造を制御することが可能である。

気体分析法にこのようなアルミニウムの陽極酸化皮膜を応用する試みが水谷、加藤ら¹⁾によって行われ、装置への組み込み方、樹脂を使用した電気的絶縁の方法、感湿特性について報告されている。

本研究では、このようなアルミニウムの陽極酸化皮膜の作製法を参考にし、樹脂を使用しない方法で電気的に絶縁するために電解液および電解条件を工夫するとともに2段階の陽極酸化処理を行って厚い酸化皮膜を形成させる方法で、より高温領域まで応用できる最適な感湿素子を開発し、発生気体分析法に应用することを目的とした。さらに、この素子を発生気体分析装置に組み込み、 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の脱水反応過程について測定し、ほぼ満足できる結果を得たので併せて報告する。

なお、Ta を素材とした感湿素子に関する研究¹⁰⁾を本研究と並行して実施しており、今後各種の機能性材料の熱分析に応用し、実用化の可否、問題点等に関する研究を進める予定である。

2. 実験方法

陽極酸化皮膜の作製にあたり、予備実験で種々の電解液、電解条件について検討した結果、最も良好な感湿能をもつ酸化皮膜を作製する方法の一例を Fig.1 に示す。まず、第1段階で直径 $1.5 \times 10^{-3} \text{ m}$ の高純度アルミニウム線 (99.99 %) を長さ $5 \times 10^{-2} \text{ m}$ に切り出し両端をバフ研磨後、アセトンで洗浄、5 % 水酸化ナトリウム水溶液に浸せきして脱脂を行い十分に水洗する。続いて、メタノール-過塩素酸混合液 (30 : 7) を使用して、電解浴温度 263K、印加電圧 10V の条件で 360s 間電解研磨を行う。次に、第5段階において 5 % 硫酸水溶液中で印加電圧 5V、900s で全体を陽極酸化して感湿機能をもたせる。さらに、第6段階で試料中央の感湿部 ($2 \times 10^{-2} \text{ m}$) 以外の両端部を印加電圧 20V で 3600s 間再度陽極酸化する。このようにして、素子中央の感湿部以外

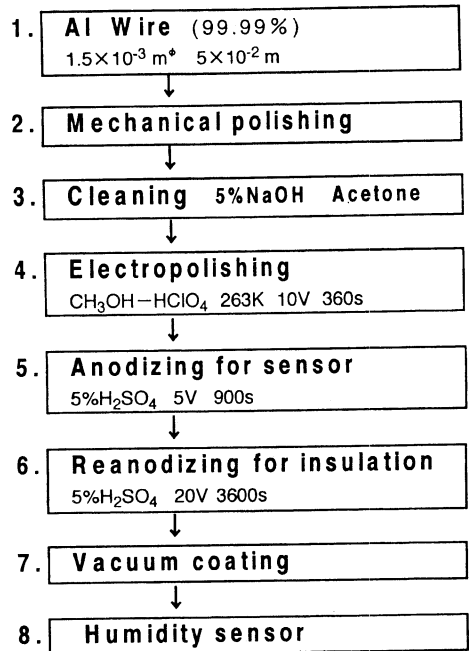


Fig.1 Flow chart for fabrication of humidity sensor with anodized oxide film.

に強硬な酸化皮膜を形成させ、これを電気的な絶縁部とする。その後、表面全体に金を真空蒸着して上部電極とし、導線を取付けた。このようにして得られた上部電極からの導線と、アルミニウム本体ベースから直接取り出した導線を検出回路に接続した。

なお、その全容および発生気体分析装置への組み込み方は、Ta を使用した感湿素子に関する報告¹⁰⁾に詳述した。

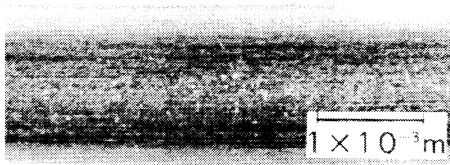
感湿素子の検出回路は、容量変化型素子用として出力電圧の直線性の良いマルチバイブレータを利用した駆動回路¹¹⁾を使用した。

なお、広範囲に任意の湿度雰囲気をつくりだせる分流法の原理を応用した精密湿度発生装置¹²⁾を使用して素子の検定を行なった。

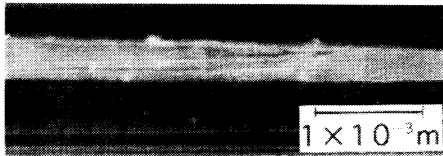
3. 結果および考察

3.1 皮膜構造

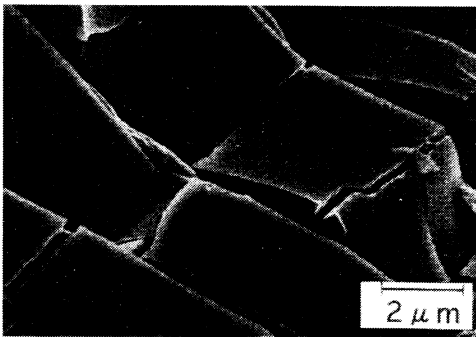
作製した素子の表面状態が本研究の目的とする感湿性能に大きな影響を及ぼすものと考えられることから、各作製段階における表面状態を光学顕微鏡およびSEMにより観察した。Fig.2 (A) に示すように、酸化皮膜作成の第3段階のアルミニウム線を切り取り脱脂を行っただけの場合、線引き加工時のすじ状の起伏が全面に観察され、表面は非常に粗い。その後、電解研磨を行うと表面はきれいな鏡面状



(A) As drawn



(B) Electropolished



(C) SEM image

Fig.2 Photographs at the surface of sensor. (A) As drawn, (B) Electropolished and (C) SEM image

態となる (B)。続いて、乾湿機能を持たせるために第5段階の酸化処理を行ったが、その際の印可電圧が低いために肉眼では比較的鏡面に近い状態を保ち、SEM 観察によると試料の表面は (C) に示すように線引き加工時の幅4μm、長さ5~10μm程度の長方形に粗く折れこんだ亀裂の多い表面であった。しかしながらその表面上の陽極酸化による微小な孔はSEMによる高倍率観察が困難であったため、明瞭ではなく、今後より高倍率での観察を行う必要がある。なお、本研究よりもかなり高い80V程度の印加電圧で生成するアルミニウムの陽極酸化皮膜の孔径は非常に微小な数nm~数百nm^{7)・9)}であるとされている。

3.2 上部金電極の膜厚

本研究で作製した感湿素子の温度特性ならびに湿度変化

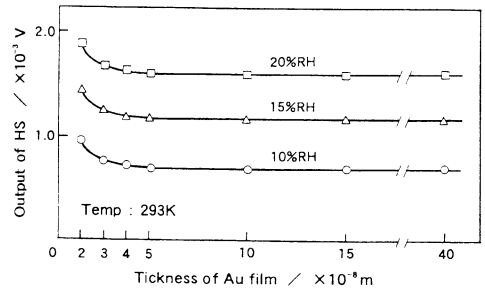


Fig.3 Relation between output of humidity sensor and thickness of Au electrode film.

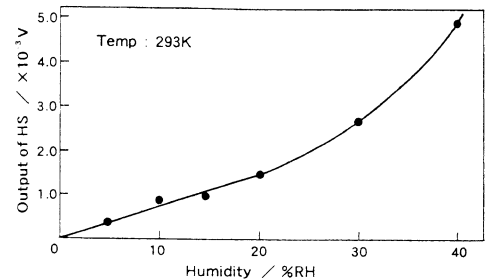


Fig.4 Relation between output of humidity sensor and relative humidity.

に対する応答性を調べるにあたり、まず、真空蒸着した金電極の膜厚による出力電圧の特性について検討した。**Fig.3**に示すように、上部金電極の膜厚が 1×10^{-8} m以下では蒸着膜が薄く、素子の表面全体を覆うことができず電極として働いていないために安定した出力は得られなかった。金電極の膜厚が $2 \sim 4 \times 10^{-8}$ mでは膜厚による依存性が認められ、出力が徐々に低下する傾向がある。だが、膜厚が $5 \sim 40 \times 10^{-8}$ mの範囲では金電極の膜厚による依存性が認められず、安定した出力が得られるため、本研究では 10×10^{-8} mの厚さに金を真空蒸着して以後の実験に使用した。

3.3 感湿特性

種々の湿度雰囲気における素子の感湿性能について検討した結果を、**Fig.4**に示す。相対湿度が0~40%までは出力電圧が低く、それ以上では急激に高くなる傾向が認められる。それぞれの定点における測定データは多少バラついてはいるが、0~20%の範囲で直線関係が認められる。また、40%程度までの範囲では比較的データの再現性がよく、それ以上では測定値からのずれが大きくなった。

次に、雰囲気中の湿度を変化させた場合の素子の応答性は非常に速く、**Fig.5**に示すように、相対湿度を0%から10%

および20%にそれぞれ変化させた場合約1秒で平衡値に達する。また、逆の放湿過程では、いずれの場合も平衡値の80%までは瞬時に応答しており、最終的に4秒程度で平衡に達している。一般に、他の高分子の感湿材の場合でも放湿過程では吸湿過程よりも平衡に到達するまでに時間がかかる傾向¹³⁾あり、本件究の感湿素子でも同じ傾向が認められた。

一方、発生気体分析装置に組み込む場合は、なるべく電気炉に近接して感湿素子を設置することが多く、測定時の温度変化による湿度素子の温度依存性について検討する必要がある。Fig.6に示すように、比較的狭い293K~353Kの測定温度範囲ではほぼ一定の安定した出力が得られており、他の高分子材料等から作製した湿度素子¹⁴⁾のような温度依存性は認められない。

このように、今回作成した湿度素子の応答性は、吸湿・放湿過程においても非常に速く、急速な化学反応を伴うようなプロセスの研究や微量水分の検出に十分応用できる。しかしながら、発生気体分析法ではキャリアガスによって反応炉から運ばれてくるガスは比較的高温になることが多く、発生したH₂Oの凝縮を防止することからもより一層高温の条件下で使用可能な高温型素子の開発が必要とされる。この点からも高分子や樹脂を使用しない本研究のよう

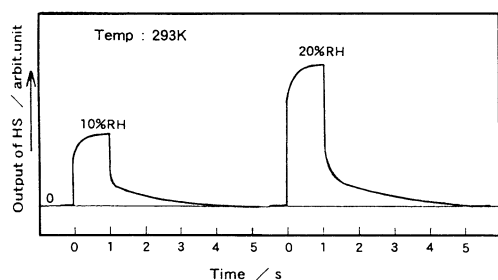


Fig.5 Relation between output of humidity sensor and response time.

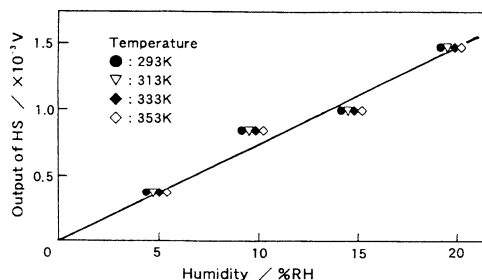


Fig.6 Effect of temperature on the output of humidity sensor

な酸化物皮膜を利用する方法はより可能性が高いものと期待される。

4. CaC₂O₄ · H₂O の脱水反応への応用

熱分析の分野で基準物質として広く使用されているCaC₂O₄ · H₂Oを室温からさまざまな昇温速度で加熱し、脱水反応に伴うH₂Oを今回作成した感湿素子で直接検知する方法で熱分析曲線を測定した。なお、この感湿素子の温度依存性は比較的小さいが、感湿素子を極力一定の低温に保つ必要がある。

まず、キャリアガスとしてのHeの流速を $1.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ 、試料温度873~1373Kの条件で、発生気体分析装置のガス流路各部における温度分布を調べた。電気炉内の試料の中心位置を基準とし、試料からの距離が $1.0 \times 10^{-1} \text{ m}$ 以内では、ガス流路の温度は500K以上であるが、樹脂等を使用しない本感湿素子ならば使用することができる。また、試料からの距離が $2.0 \times 10^{-1} \text{ m}$ 以内では、電気炉内の試料の加熱温度により温度差が見られ、感湿素子を組み込むには温度依存性の補正が必要となる。だが、これ以上の距離ではいずれの場合もほぼ室温に近い温度で安定しており、ガス流路における結露も認められなかった。そこで本研究では、試料から感湿素子までの距離を $2.5 \times 10^{-1} \text{ m}$ とし以下の測定を行った。

CaC₂O₄ · H₂Oの試料量が $1.0 \times 10^{-5} \text{ kg}$ 、Heガスの流速が $1.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ 、昇温速度 $8.3 \times 10^{-2} \text{ K/s}$ の条件における発生気体分析の測定結果をFig.7に示す。別途に測定を行ったTG-DTAの各曲線によく対応した感湿素子の出力が得られた。また、化学吸着トラップ(アスカライト)で水分を除去しているためTCDについては、まったく変化が認められ

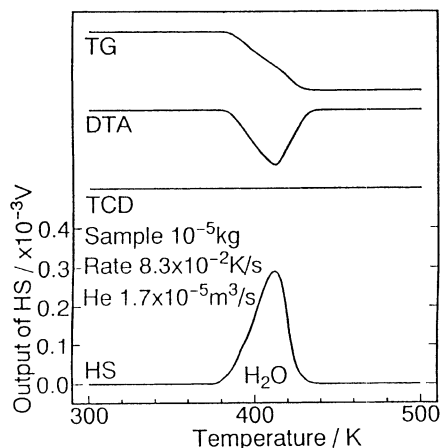


Fig.7 Thermal analytical curves for the dehydration of CaC₂O₄ · H₂O by TG, DTA and HS.

なかった。このように、感湿素子は水分だけに感応しており、目的とする脱水反応に伴う水分の直接的な測定が可能である。

次に、試料量とピーク面積との関係から感湿素子の定量性について検討した。測定条件を昇温速度 $8.3 \times 10^{-2} \text{K/s}$ 、キャリアーガスとしての He を $1.7 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$ と一定にし、 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の重量を種々に変化させながら脱水反応に伴う水蒸気の分析を行った。ピーク面積は試料重量が $1.0 \times 10^{-5} \text{kg}$ の場合を1とすると、Fig.8に示すように試料重量とピーク面積との間には直線関係が明瞭に認められる。したがって、予め検量線を求めておけば、発生する水蒸気の量

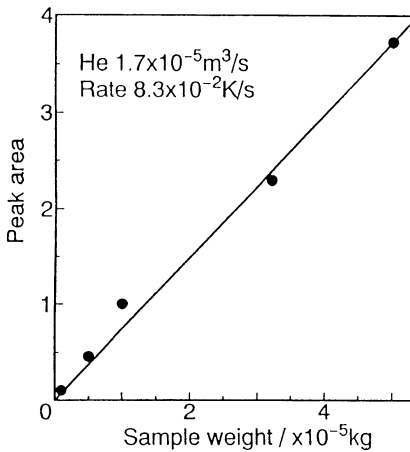


Fig.8 Relation between sample weight and peak area detected with humidity sensor for thermal dehydration of $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

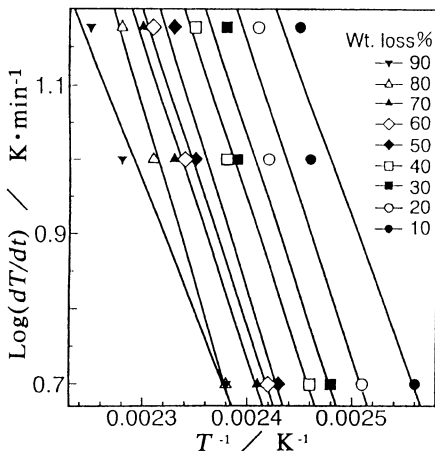


Fig.9 Relation between $\text{Log}(dT/dt)$ and T^{-1} for thermal dehydration process

を算出することが可能である。また、この感湿素子の水分に対する感度は極めて高く、 $1.0 \times 10^{-6} \text{kg}$ 程度までの水分の出入を検出することが可能である。

次に、小沢ら^{15)・16)}の方法にしたがって、昇温速度を変えた発生気体分析曲線より Fig.9 に示す計算結果が得られる。この直線の勾配より、みかけの活性化エネルギーの値として約 4.3kJ/mol が求められ、この値は従来の測定値^{17)・19)}の約 5kJ/mol と近似している。

今後、個々の素子間の特性がより均質になるように感湿素子の作製工程を再検討するとともに、より高温における定量性を高め、素子の経時変化、耐塵性、耐腐食性、ガス選択性などについて検討を進める予定である。

以上、本感湿素子を組み込んだ発生気体分析法を活用することにより、機能性材料をはじめとする各種材料の微量水分を発生するような熱分解、還元過程などの実際の熱分析に関する研究に広く応用できるものと考えられる。

5. 結 論

アルミニウムの陽極酸化皮膜を用い、樹脂を使用しないで電氣的に絶縁する方法で、比較的高い温度領域まで応用できる感湿素子を開発した。

得られた結果を要約すると次の通りである。

- (1) 相対湿度が $0 \sim 20\%$ の湿度範囲において、湿度に対応した直線的な出力電圧が得られた。
- (2) 上部電極として金を $10 \times 10^{-8} \text{m}$ の厚さに真空蒸着することにより、安定した素子の出力が得られた。
- (3) 吸湿・放湿過程における素子の応答性は速く、平衡値に達するまでの所要時間は4秒程度である。
- (4) $293 \text{K} \sim 353 \text{K}$ までの温度範囲において、その影響はほとんど認められない。
- (5) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の脱水反応過程に応用し、ほぼ満足できる測定結果が得られた。

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元富山大学大学院生 森村剛君の労を多と致します。

文 献

- 1) 水谷惟恭, 北沢章生, 加藤誠軌, 日本化学会誌, 1925, No.10 (1972).
- 2) 水谷惟恭, “熱分析の基礎と応用”, 日本熱測定学会編, 化学技術社, 26 (1985).
- 3) 寺山清志, 池田正夫, 日本金属学会誌 **47**, 729 (1983).
- 4) K. Terayama and M. Ikeda, *Trans. Jim* **26**, 108 (1985).
- 5) 寺山清志, 石黒隆義, 熱測定 **18**, 164 (1991).
- 6) 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, 46, 207 (1986).
- 7) 定岡芳彦, 酒井義郎, 電気化学 437 (1983).
- 8) K. Wada, T. Shimohira, M. Yamada and N. Baba, *J. Mater. Sci.* **21**, 3810 (1986).
- 9) 小野幸子, 増子昇, 表面 **29**, 57 (1991).
- 10) 寺山清志, 山崎登志成, 島崎利治, 石黒隆義, 熱測定 **23**, 111 (1996).
- 11) 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).
- 12) 稲松照子, “化学センサ実用便覧”, フジテクノシステム, 303 (1986).
- 13) 酒井義郎, 日本金属学会会報 **29**, 57 (1991).
- 14) 加藤淳一, “湿度計測・センサのマニュアル”, 学献社, 2 (1989).
- 15) 小沢丈夫, 日本金属学会会報 **24**, 797 (1985).
- 16) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 1881 (1958).
- 17) E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Chem.* **62**, 394

- (1958).
- 18) P. K. Chatterjee, *Polymer Sci.* **A3**, 4253 (1965).
- 19) 前園明一, 村上行正, “熱分析実験技術入門”, 真空理工株式会社, 119 (1979).

要 旨

アルミニウムの陽極酸化皮膜を用い, 樹脂を使用しない方法で電氣的に絶縁する方法で, 比較的高い温度領域まで応用できる感湿素子の開発を行った。相対湿度が0~20%の範囲において, 本感湿素子は湿度に対応した直線的な出力電圧を示し, 吸湿・放湿過程における応答性も非常に良好である。本感湿素子を組み込んだ発生気体分析法を活用することにより, 金属酸化物を含む各種材料について, 微量水分を発生するような熱分解過程や水素還元過程の測定が可能である。



25th Annual Conference

North American Thermal Analysis Society

Deadlines

Short Abstracts : March 28, 1997

Long Abstracts : May 27, 1997

September 7-9, 1997

McLean Hilton at Tysons Corner

McLean, Virginia, U.S.A

Program Chair

Tammy M.Chalmers 3M Center, Bldgs.260-3B-08

St.Paul, MN 55144-1000, U.S.A

Symposia

1. "Environmental and Geological Activities in Thermal Analysis"

David Dollimore

2. "Thermal Analysis and the Glass Transition"

Gregory B.McKenna

3. "Biomedical Applications of Thermal Analysis"

Ernesto Freire

4. "Thermal Analysis of Explosives, Munitions, and Pyrotechnics"

John Conkling

5. "Rheology"

Jim Ferrara

6. "Modulated Temperature DSC and Its Applications"

Mike Reading

7. "Thermal Analysis in Forensic Applications"

Monica Knuckles and Kelly Mount

8. "Thermal Analysis and Rheology of Asphalts"

Brain H.Chollar and Mohammed Memon

9. "Applications of Microcalorimetry/Solution Calorimetry"

Suk-Fai Lau

10. "Thermal Analysis of Inorganics/Ceramics"

TBD

11. "First Order Phase Transitions"

Manika Varma-Nair

12. Poster Session

Tammy Chalmers

13. General Session

David Dollimore