

CURRENT TOPICS (1)

湿度 センサ

山 本 達 夫

静岡大学電子工学研究所 〒432 浜松市城北 3-5-1

(1984年3月2日 受理)

Humidity Sensors

Tatsuo YAMAMOTO

Research Institute of Electronics, Shizuoka University

Johoku 3-5-1, Hamamatsu 432.

(Received March 2, 1984)

The recent progress in cost and reliability of microprocessors and the interface circuits have brought more needs for every kind of reliable sensing devices. The requirements for controlling humidity as well as temperature in an ambient atmosphere have been extended to various fields such as industry, agriculture, housing and so on.

Definition and its standard are first given. Next, the present status of the art and the future trend in humidity sensors and also the related instruments are reviewed. Included are smart sensors or intelligent sensors composed of silicon micro-sensors and processing circuits, and electrolyte or ceramic sensors.

Finally, the relationships between solid surface and its moisture sensitive characteristics, that is, chemisorption and physisorption of water vapour on the solid surface are discussed.

1. はじめに

近年、マイクロプロセッサは処理速度、信頼性の向上と低価格化に伴って、測定量を電気信号に変換するセンサに対するニーズが高まってきた。湿度センサについて見れば、生産現場におけるプロセス制御あるいは居住空間の雰囲気調節は、従来その主たる対象は温度について行われてきたが、最近では、工業・農業そして住宅など多くの分野で湿度制御の重要性が認識されてきた。然しながら、これ等の分野の要求を満足させる湿度センサが少ないことも事実である。その理由は、湿度は温度と較べて顕著に変わる物象が少なく、雰囲気中に含まれる水分量も空気量に較べて著るしく少ないこと、また水蒸気の材料表面に及ぼす過程が空気中の酸素そして微量の有害ガスとの相互作用を伴ない、その現象が物理化学的に複雑であることも起因している。本文では、主として固体表面での水蒸気の物理吸着を応用した湿度センサの現状と動向について述べる。

2. 湿度について

湿度とは、大気中に含まれる水蒸気の割合のことで、気体中の水蒸気が飽和状態にどの位近いかを示すのに、気体の水蒸気圧とその気体と同じ温度の飽和水蒸気圧との比をパーセントで表わした量を相対湿度と呼び、 1 m^3 の体積の気体の中に含まれる水蒸気の質量をグラムで表わしたものを絶対湿度と呼ぶ。また、露点は気体中の水蒸気分圧が飽和水蒸気圧に等しい温度で、霜点は露点が零度($^{\circ}\text{C}$)以下の時の温度である。相対湿度は生体表面の水分の蒸発量に比較的関連する量であるので、一般に用いられてきたが、一方温度と大気圧によって変化する量である。従って、工業的には温度・圧力に無関係な絶対湿度が好ましい。気体中の水蒸気含有率を規定する湿度の弱点は、質量の標準であるキログラム原器に相当する可搬型の較正用原器が無いことである。最近になり、湿度標準に関する問題が国内を含め国際的に取上げられるようになり、我国では計量研究所において、精度の高い恒湿発生装置とその湿度の絶対測定の方法を組合せた

湿度標準器の試作研究が行われている¹⁾。国際法定計量機関で作定された勧告草案に基づく湿度標準の流れ図は Fig. 1 に示す通りである。水蒸気の質量とそれを含む気体の体積または質量を測定する秤量法が最も精度が高く湿度の絶対測定であり、これを一次標準としている。2次標準は、2点圧力法または2点温度法による恒湿発生装置である。実用標準としては、清浄な乾燥気体と水蒸気飽和気体との混合法、飽和塩による恒湿発生装置と基準湿度センサとの組合せである。2次標準に位置する基準湿度計は、通風乾湿球湿度計及び露点計である。前者は Assmann 氏の考案によるもので、木綿糸を巻きつけた湿球は風速が常に 2.5 m/s 以上の状態に保たれる。乾湿球をサーミスターまたは白金抵抗体などで置換してブリッジ構成にすれば、電気式湿度計となり湿度制御用電気信号も取り出すことができる。1例として、マイクロ・コンピュータを用いて多数の乾湿球センサ(超小型 IC 温度測定素子使用)を電気的に走査し、センサ出力を演算処理して相対湿度(RH)と温度を CRT 上に表示する多チャンネル温湿度測定装置の試作報告もある²⁾。測定原理は飽和水蒸気圧に対する温度の多項式および Sprung の水蒸気圧を求める近似式より相対湿度を算出する。測定温湿度範囲 $-10 \sim +80^\circ\text{C}$ 及び $10 \sim 100\% \text{RH}$ で誤差は $\pm 2\%$ 以内で、通風乾湿球湿度計と同程度の精度が得られている。赤外線吸収を応用する湿度計も多く、研究者によって試みられている。強度 I_0 の光束が光源より放射され、水分を含む大気を通り減衰した後、検知器に入る光束の強度を I とすると

$$I = I_0 \exp(-\epsilon Cl)$$

となる。ここで、 ϵ は吸収係数、 C および l をそれぞれ水蒸気の濃度および光路長とすると、 ϵ および l がわかっているならば I および I_0 を測定することにより C は決定

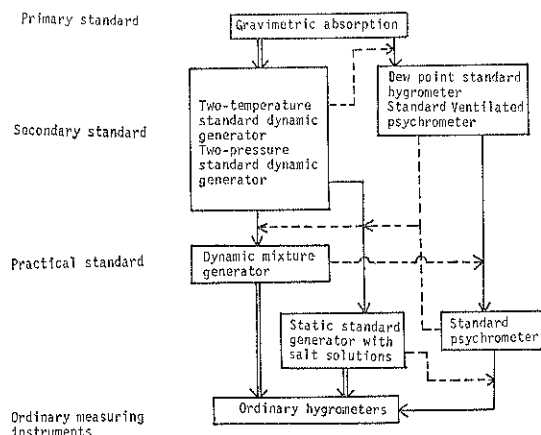


Fig. 1 Hierarchy scheme for instruments measuring humidity of gases.

できる。実際には、光束は回転するフィルターにより水蒸気に吸収の無い波長 λ_0 と強く吸収される波長 λ を選び、以後の光路には λ_0 と λ を交互に通すようにする。この方式は絶対湿度測定であり、応答速度も 0.2 秒と早く検知精度も 50 mg/m^3 と高い³⁾。これ以外にマイクロ波の吸収を利用した湿度測定装置も試作されているが⁴⁾、いずれも装置が高価であることが実用化の障害になっている。

3. 各種の湿度センサ

Fig. 1 の一般計器に相当する湿度センサないし湿度測定機器は現在市販されているかまたは研究開発段階にあるものである。センサ自体に求められる一般的要求項目としては、小型・軽量・低価格そして信頼性が高いこと、測定レンジが広いこと、共存する他ガス成分に影響されないことそして測定精度は $\pm 2 \sim 3\% \text{ RH}$ 以内であること等である。以下に主として多孔体の内部を含めた固体表面の物理吸着を応用した各種の湿度センサについて紹介する。

3.1 集積化ないし超小型センサ

最近、集積回路技術の急速な進歩により、センサの超小型化またはセンサと信号処理回路を一体化したいわゆる Smart Sensor あるいは Intelligent Transducer と呼ばれる分野が脚光を浴びてきた。一方、集積回路を含む電子回路のパッケージの故障は、密封されたケース内に浸透した水分が大きく関与する。米国 Rome Air Development Center では、質量分析器を用いて水分の電子デバイスに与える影響を定量的に解析してきたが、この方法にはいくつかの制限と欠点のあることが判った⁵⁾。すなわち、電子デバイスの信頼性を確認するには、相当数のサンプルを用意する必要のあること、パッケージに穴をあける破壊試験であること、さらに測定結果は測定者の測定技術と分析機器の性能に依存すること等からパッケージ内蔵型の超小型湿度センサが考えられた。

Fig. 2 (a) は半導体工業で Dew Point Sensor (露点センサ) と呼ばれるもので、適当な絶縁基板上にくしの歯形電極を取付けパッケージ内に組み込まれる。ある温度(露点または霜点)で水蒸気が凝結し電極間導電率が増大する。この表面効果を応用したセンサは冷却装置を必要とし、また露点が零度以下の場合、結果の解析に問題があり定量的な測定には不向きであるとしている。

Fig. 2 (b) に示す Al_2O_3 センサは水分の物理吸着に基づく体積効果を用いたもので、すでに過去 20 年以上生物学、薬学および食品工業等のプロセス制御に用いられてきたものである。構造はアルミ基板表面を陽極酸化、アルミナ薄膜形成して上部に金電極を付けたコンデンサ

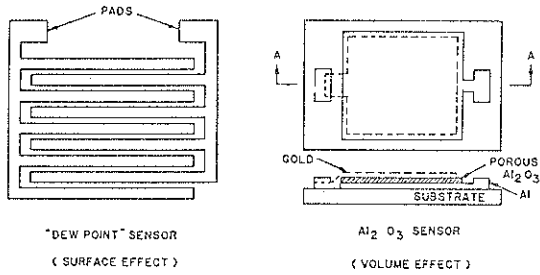


Fig. 2 Two types of humidity sensors, (a) dew point sensor, (b) Al_2O_3 sensor.

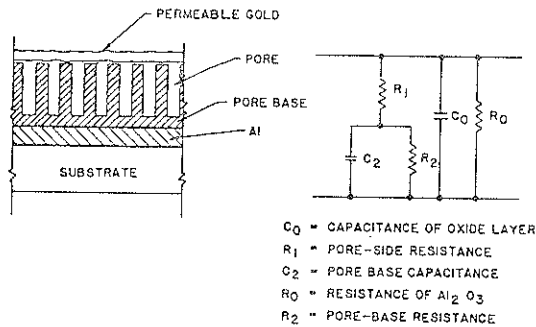


Fig. 3 (a) Cross-section and (b) equivalent circuit of Al_2O_3 sensor.

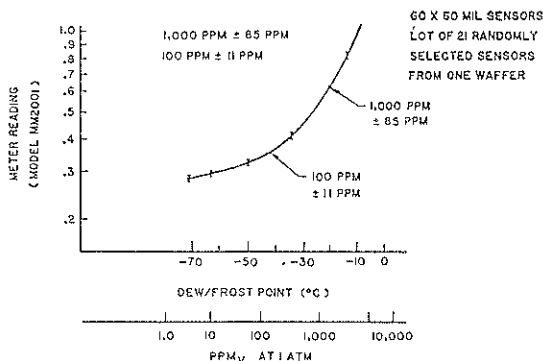


Fig. 4 Calibration curve for $152 \times 152 \mu\text{m}$ ($60 \times 60 \text{ mil}$) device.

型である。Fig. 3 (a)及び(b)はそれぞれセンサの断面図と等価回路である。本素子の特性は Fig. 4 に示す通りで、縦軸の読みはセンサのアドミタンスに比例している。素子の大きさは約 $152 \mu\text{m}$ 角で裏面はハンダ付けまたはエポキシ樹脂にマウントできるようにクロムと金が蒸着されている。1枚のウエハからランダムに選ばれた21個の素子で100 ppmの水分量で11%、1000 ppmで8.5%以内のバラツキである。

Fig. 2(a) に示した結露センサに関連して、オランダ

の Delft 工科大学で試作された集積化センサの例を述べる⁶⁾。このセンサは n on p エピタキシャル Si ウエハ上に温度及び露点センサを一緒に形成したもので、n エピタキシャル層上に厚さ $1 \mu\text{m}$ の SiO_2 膜を形成し、この上にアルミくしの歯電極(電極幅、間隔ともに $10 \mu\text{m}$)を蒸着する。温度センサは露点センサの近傍に形成する p-n 接合ダイオードの順方向電圧の温度依存性を用いる。このセンサは電子冷却装置と一体化して用いるもので、結露による電極間容量の急激な増大時の温度を測定する方式である。Fig. 2(b) のアルミナ・センサの変形として Si-MOS ダイオードの絶縁層を SiO_2 と Al_2O_3 膜の二重層にする容量型センサの報告もある⁷⁾。また、このダイオードを MIS-FET のゲート部分に使用すれば、湿度の変化に応じてチャネルコンダクタンスが変る湿度センサへの応用も可能となる。この種の新しい感湿素子としては、MIT で開発された CFT (Charge Flow Transistor) がある⁸⁾。これは Enhancement 形 n チャネル MOS トランジスタのゲート部分を Fig. 5 に示すように、ゲート電極の中央部を感湿性のポリマーで覆う。ゲート電極に正極性パルスを印加すると、正電荷は一定時間後ポリマー上に一様に分布し同時に n チャネルがゲート絶縁膜下に形成されドレン電流が流れ始める。この遅れ時間が周りの相対湿度で変化することを応用したものである。また、吸着した水分は還元性ガスと同様に表面ドナーとして働く。水の吸着により、n 形半導体は導電率を増し、p 形半導体は減少する。半導体薄膜の厚さがデバイ長と同程度またはそれ以下では、吸着によるゲート作用が期待できる。この効果を利用したトランジスタは AET (Absorption Effect Transistor) と呼ばれ、p 形半導性をもつ窒化バナジウムを用いたトランジスタが報告されている⁹⁾。以上、超小型センサないし集積化を目指したセンサの開発動向について述べた。集積回路自体は水蒸気に対して極めて弱いものであり、一方湿度センサは検出部分を雰囲気中に暴露して使用するものである。特に薄膜表面を用いる素子は、表面のガス汚染その他の吸着に敏感に反応する。従って、現状では清浄で低湿な雰囲気での使用のみに制限されよう。

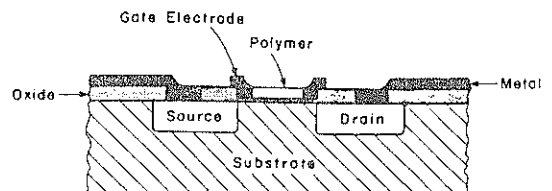


Fig. 5 Cross-sectional view of Charge Flow Transistor (CFT).

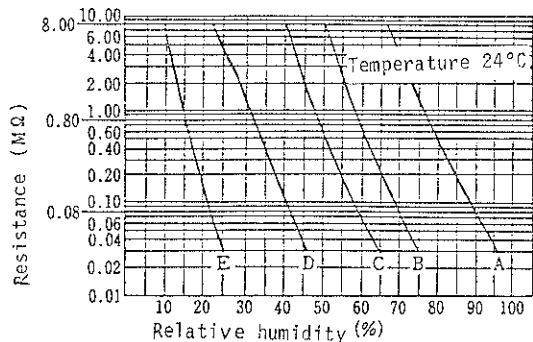


Fig. 6 Humidity-resistance characteristics of Dunmore type sensor.

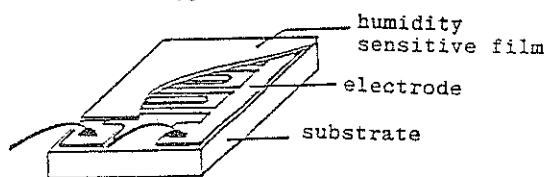


Fig. 7 Typical structure of thin film sensor composed of cross-linked polystyrene sulfonate.

3.2 電解質センサ

電解質を用いるセンサは、メタ燐酸カリ・五酸化燐膜など色々の電解質で試みられてきたが、代表的なものは、Dunmore によって開発された LiCl 電気抵抗式センサで現在も市販されている¹⁰⁾。例えば、ポリスチレンのボビンに白金線やパラ ジュウム線 2 本を平行スパイラルに巻き、その表面に部分けん化したポリビニール・アセテートと塩化リチウムの混合水溶液を塗布するもので、Fig. 6 はその電気抵抗の相対湿度特性である。図中、曲線 A はポリビニール・アセテートのみの特性で、以上曲線 B, C, D 及び E は塩化リチウムの添加量をそれぞれ 0.25, 0.5, 1.0 及び 2.2% と増加したものの特性である。最近、高分子電解質膜を用いたセンサが開発され、耐熱性・耐湿性及び耐薬品性にすぐれたものが市販されるようになってきた。Fig. 7 に示す構造のセンサはその 1 例である。アルミナ基板上にスクリーン印刷により一対のくしの筒形金電極を形成し、感湿材料であるスチレンスルホン酸塩に架橋剤を添加した溶液を基板上に塗布する。これに紫外線を照射して架橋重合を行ない、3 次元網目構造を有する薄膜を形成、さらに膜上に保護膜を積ねたものである¹¹⁾。Fig. 8 は本素子の抵抗—相対湿度特性の温度依存性である。また、第 4 級アンモニウム塩を分子中に含むアクリレート・モノマーを用いた熱硬化性樹脂を感湿膜に用いたものでは、高分子膜中に存在する $N^+(CH_3)_3Cl^-$ が水分により解離して、 Cl^- イオンがイオン伝導性に寄与するとしている¹²⁾。以

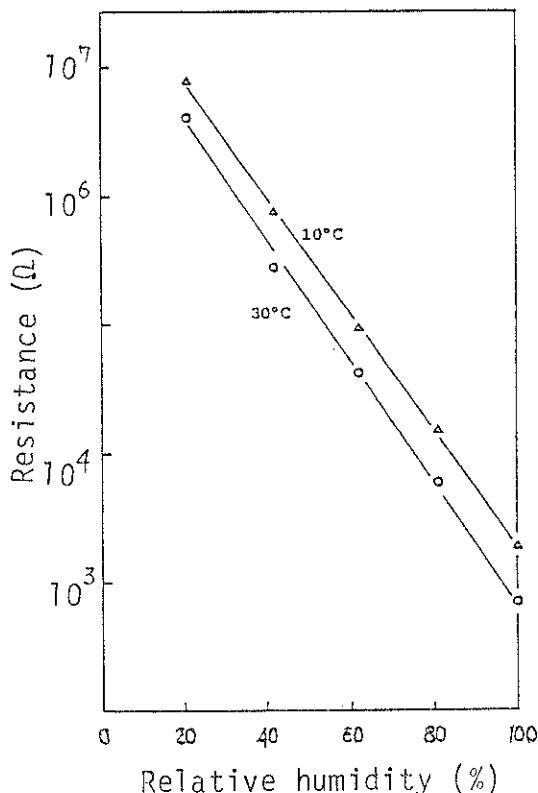


Fig. 8 Humidity-resistance characteristics after soakage in water.

上の高分子電解質センサの 2 例は、いずれも疎水性のモノマーに親水性の官能基を付与して重合したものと考えることができる。

3.3 セラミック・センサ

金属酸化物の単体あるいは複合金属酸化物の焼結体は熱的に化学的に安定な材料とされている。従って、近年各種の金属酸化物を用いて湿度センサの研究が盛んになり、一部は実用化され市販されている。然しながら、長期間に渡る安定度を問題にする場合満足すべき段階に達したとは考えられない。

金属酸化物を用いたセラミックスの清浄表面は、大気中の水分が解離吸着して金属イオンと結合して表面水酸基を形成する。この表面水酸基が時間とともに増大するか、或は他ガスの化学吸着または他物質の付着汚染などにより除々に感湿特性が劣化する。この欠点を除去する手段として、セラミックス表面を定期的にヒーターにより加熱クリーニングする方法が開発された¹³⁾。Fig. 9 に示す構造のセンサは、 Al_2O_3 を主体とした多孔質焼結体をベースにしてその両面に RuO_2 電極を付したものである。多孔質を通じて雰囲気の水蒸気量に応じた水分子が

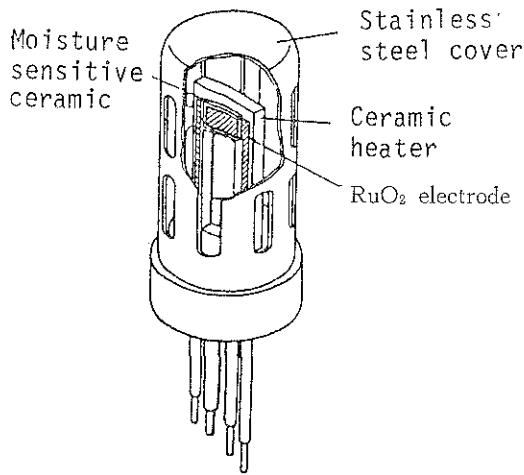


Fig. 9 Schematic structure of Al_2O_3 sensor with ceramic heater.

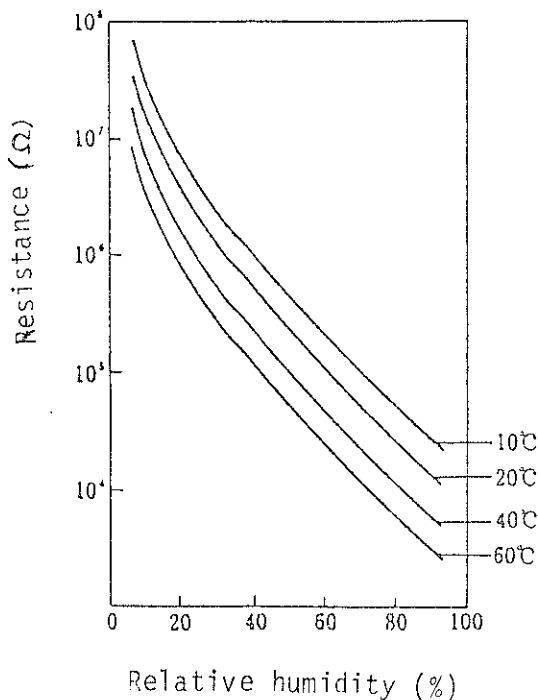


Fig. 10 Temperature dependence of Al_2O_3 sensor on humidity-resistance characteristics.

微粒子表面に物理的な吸脱着をすることにより、バルク表面の電気抵抗が指数的に変化することを応用したものである。近傍に配置したセラミック・ヒーターにより一定周期で自動的に加熱クリーニング (500°C, 1分間) するように設定され、測定誤差は $\pm 4\%$ RHとなっている。

Fig. 10 はその感湿特性の温度依存性を示し、この温度

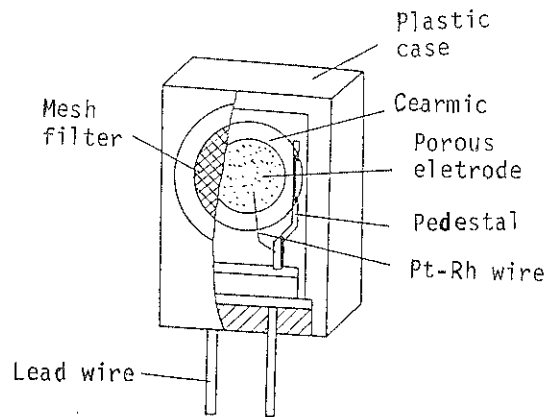


Fig. 11 Schematic structure of ZnCr_2O_4 sensor.

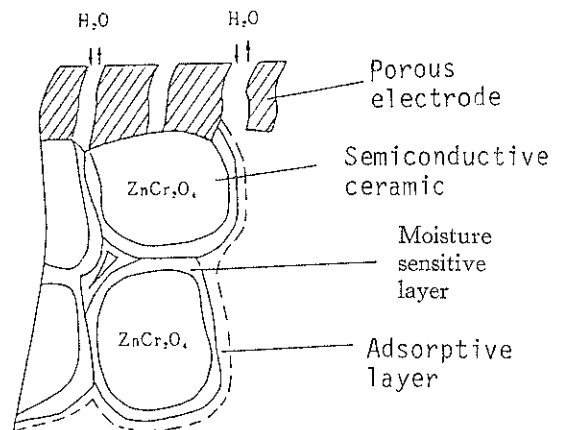


Fig. 12 Cross-sectional view of humidity sensitive ZnCr_2O_4 ceramics.

依存性は普通電子回路と温度検出素子の組合せで補償される。

加熱型センサは、センサ表面の汚染を加熱によって除去できるので、耐環境性において特にすぐれた性能を有する反面、加熱用電源・ヒーターを必要とし、電力消費量も大きくなる。また、使用環境条件によっては加熱型素子の利用が好ましくない場合も少なくないので、高分子センサとともにセラミック・センサの研究開発の分野でも非加熱型への指向が高まってきた。

Fig. 11に示す構造は非加熱型センサの一例である¹⁴⁾。感湿体は ZnO , Cr_2O_3 , Li_2CO_3 及び V_2O_5 の混合粉末を 800°C で煅焼、粉碎後ディスク状にプレス、1300°C で焼成、0.2mm 厚にラップ後両面に金電極を付したものである。Fig. 12 に示すセラミック素体の断面構造のように、ベースのセラミックスとして ZnCr_2O_4 の 2~3 μm 粒子からなる多孔質のスピンネル構造の結晶粒子からな

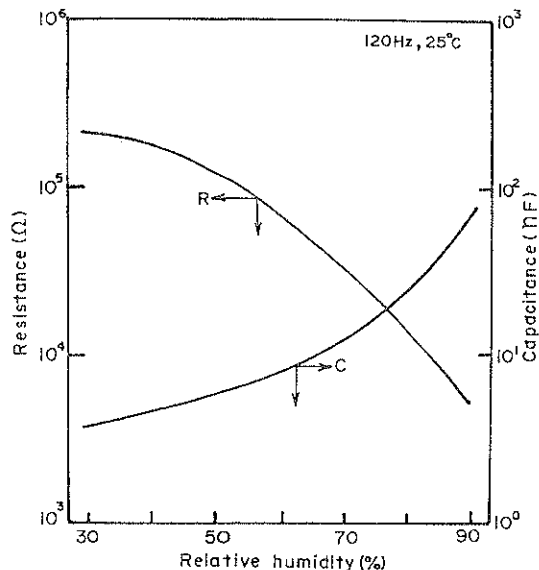


Fig. 13 Initial humidity-resistance characteristics of the sensor.

り、この粒子の表面は LiZnVO_4 からなる硝子層により覆われている。この薄膜層は感湿点となる Li-O 点をもつもので、 V-O マトリックス構造の中に固定されているため、感湿層は安定でこの表面は安定な OH 基をもちこの上に水分子吸着層が形成され、湿度に対して導電性の変化を示すとしている。Fig. 13 は本素子の相対湿度に対する抵抗値及び容量値の関係を示しており、センサの容量値はほぼ低抵抗値に反比例するような特性をもっている。

4. 固体表面と感湿特性

金属酸化物の多孔性焼結体あるいは親水性の官能基を含む高分子は水分の吸脱着を容易にする。多孔体では、水蒸気の吸着は相対湿度の増加とともに単分子層から多分子層を形成し毛細管凝縮する。そして、その細孔半径が小さい程低湿度域で水が凝縮する。完全に脱水した酸化物表面では、 H_2O が解離して H^+ と OH^- になり、 OH^- は金属イオン上に、 H^+ は酸素イオン上に化学結合し、それぞれ表面水酸基を形成する化学吸着が起こる。J. H. Anderson 等はシリカ・ゲルを用いて吸着水による電気伝導度の変化と実験と理論による解明を試みた¹⁵⁾。表面水酸基の濃度が大きい場合、吸着水は2つの水酸基を水素結合し、濃度が小さい場合は1つの水酸基とのみ結合する。2つの水酸基と結合した水分子は後者と較べて、電場内での配向が難しい。すなわち、1つの水酸基のみに水分子が吸着するような条件下のほうがプロトンによる電気伝導性が良くなる。吸着水による表面

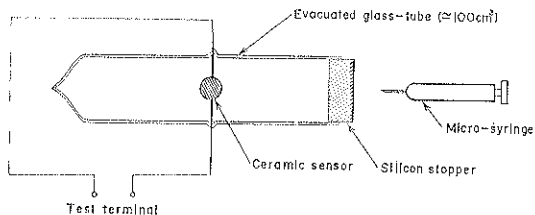


Fig. 14 Schematic diagram of the apparatus of resistance variation tests of the device in vacuum with water injection.

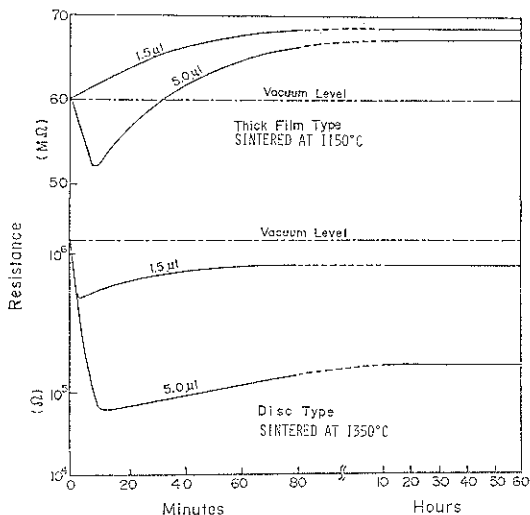


Fig. 15 Resistance variation characteristics of the devices with exposure time to water injection of $1.5 \mu\text{l}$ or $5.0 \mu\text{l}$. Upper two curves are of $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ thick film device and lower two curves are of $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ solid disc device, respectively.

被覆率が一定の場合、表面水酸基が増大すれば誘電率は減少し、表面電気抵抗は増大する¹⁶⁾。Fig. 14 はセラミック表面での水分子の化学吸着及び物理吸着の過程を観測するための実験装置である¹⁷⁾。あらかじめ、試料表面を清浄化するため 450°C 、5分間赤外線で加熱後直ちに約 100 cm^3 の硝子管に入れ、約 10^{-5} Torr の真空中にして封じ切る。他端のシリコンゴム栓を通してマイクロシリンジにより真空中に純水を規定量注入して素子の電気抵抗の計測を開始する。Fig. 15 はその経時特性の1例で、上部の2つの曲線は沈澱法で作成した厚膜型センサ¹⁸⁾、下の2つの曲線はディスク型素子の特性である。いずれの素子も TiO_2 と SnO_2 を主体にした焼結体である。

この場合、電気抵抗の経時変化に厚膜型とディスク型で大きな相違が見られる。すなわち、厚膜型では水分が導入されても飽和時の抵抗は真空レベル以下にはならな

い。この原因の一つは、焼成温度の違いによるもので、焼成温度の高いディスク型では粒成長が進み、粒子間を結合するネック部の断面積が大きいため水分の化学吸着による電子空乏層のひろがりによる電気抵抗の増大が余りないためである。また、電気抵抗の水分導入時の急速な低下は勿論水のプロトン電導の増加によるものであるが、抵抗値は一定時間後再び上昇反転する。これは、水分の解離吸着による水酸基の表面被覆率の経時変化とプロトン電導による表面電気抵抗の変化の競合関係によって決まるもので、この機構は複雑であり、解明できる段階にはない。

また、多孔体表面は油・塵埃等による目づまり等の汚染以外に、大気中の CO 、 NO_x 及び SO_x 等の化学吸着による表面伝導度の変化もあるので、特に非加熱型センサの場合信頼性に大きな影響がある。

5. む す び

一般計器に対応する小型・軽量・安価で信頼性の高い湿度センサの出現が望まれているが、現状では長期に渡って $\pm 2\%$ RH 以内の測定精度を保証するセンサないし測定機器は極めて少ないように思われる。なお、紙数の関係で、私見によって選んだ少数のセンサの紹介に止どまったことをお詫びするとともに、日頃有益な御助言を賜っている本学工学部合成化学科小林純一教授に深謝する。

文 献

- 1) 稲松照子：電子通信学会技術研究報告 82 (1982) 25.
- 2) 南任靖雄：電子通信学会論文誌 J-65-C (1982) 17.
- 3) 木村茂行，市村 勉：計測技術 701 (1970) 日本工業出版.
- 4) 三浦太郎，山本隆洋：電気学会研究資料 EDD-79 (1979) 83.
- 5) M. G. Kovac et al: Solid State Technology (Fed, 1978) 35.
- 6) 例えば，NIKKEI ELECTRONICS (Oct. 1981) 142.
- 7) 稲垣慎太郎外：第1回「センサの基礎と応用」シンポジウム講演予稿集 (1981) 83.
- 8) S. D. Senturia et al: Appl. phys. Letters 30 (1977) 106.
- 9) 光藤裕之：セラミックス 15 (1980) 339.
- 10) F. W. Dunmore: J. Res. NBS 23 (1939) 701.
- 11) 杉原孝志，実吉秀治：センサ技術 3 (1983) 41.
- 12) 坂東勝正，前橋康治：センサ技術 3 (1983) 50.
- 13) 新田恒治他：National Technical Report 24 (1978) 422.
- 14) S. Uno et al: proceeding of the 2nd Sensor Sgmposium (1982) 85.
- 15) J. H. Anderson et al: J. phys, Chem. 72 (1968) 3662.
- 16) 清山哲郎他：化学センサ，講談社サイエンティフィク，93.
- 17) T. Yamamoto et al: IEEE Trans. on CHMT, CHMT-5 (1982) 238.
- 18) 山本達夫，清水洋美：電子通信学会論文誌 J64-C (1981) 9.