

感湿体としての酸化鉄(III) 薄膜の電気抵抗と 相対湿度の関係について*

北川 啓**

(昭和49年3月30日受理)

The relation of Electrical Resistance vs. Relative Humidity of an Iron Oxide Thin Film Element for Measuring Humidity

by Hiraku KITAGAWA

A new type of electric hygrometer, the "iron oxide thin film element" is described. The element covers the range from 40% to 90% of relative humidity with variance in resistance from $100\text{ M}\Omega$ to $1.5\text{ M}\Omega$. Logarithm of the resistance vs. relative humidity is nearly linear. Other features of the new element are high sensitivity to moisture changes, rapid response, little calibration independent of temperature between 0°C and about 80°C , and good solidity.

1. 緒 言

従来実用あるいは研究された電気抵抗湿度計の感湿素子の材料としては、塩化リチウム(Dunmore型湿度計)¹⁾、塩化カルシウム²⁾、メタリン酸カリなどの塩類²⁾、ある種の植物のすいを化学処理したもの(エース銳感湿度計)、アントラセン単結晶のオゾンによる酸化被膜層²⁾、セレンなどのような半導体物質の蒸着膜²⁾、金属酸化物(Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Ni_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO , $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ni}_2\text{O}_3$)粉末の塗膜²⁾、炭素膜⁸⁾、酸化アルミニウムの薄膜⁹⁾などがある。

河崎ら²⁾は Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Ni_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO , $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ni}_2\text{O}_3$ などの粉末を蒸苗水に浸漬したスラリーを基板表面に滴下して作った薄膜を乾燥させたものを素子として用いた結果、一般にこれらの電気抵抗の絶対値が高く、 Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO などは相対湿度65%付近において電気抵抗が $10^3\text{ M}\Omega$ 以上になり、また素子の安定性や再現性などの問題も残されている。

著者は基板に Fe_2O_3 を蒸着したものを素子として使用し、上述の河崎らの結果より好結果を得たので以下に報告する。

* 電気四学会北海道支部大会講演(昭和48年10月、北見)

** 北見工業大学電気工学科

2. 素子の作成

市販のすりガラスを切った表面寸法 $27\text{ mm} \times 76\text{ mm}$ 大の切片をクロム酸混液に浸漬したのち蒸苗水で十分洗浄して乾燥したものを基板として使用した。基板に鉄(試薬化学用)を蒸着したのち、電気炉で 400°C に 4 時間熱処理して酸化鉄(III)薄膜を調製し、Fig. 1 に示す感湿素子を作成した。その間の化学反応は $\text{Fe} \rightarrow (\text{Fe}_3\text{O}_4) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ (赤褐色) のように進行する。鉄の蒸着膜の膜厚は、試料基板と顕微鏡用カバーガラスを蒸着源から等距離において同時に蒸着し、カバーガラス上の蒸着膜の膜厚を重量法⁷⁾により測定して見掛けの膜厚とした。試料の見掛けの膜厚は $390\text{--}940\text{ \AA}$ である。

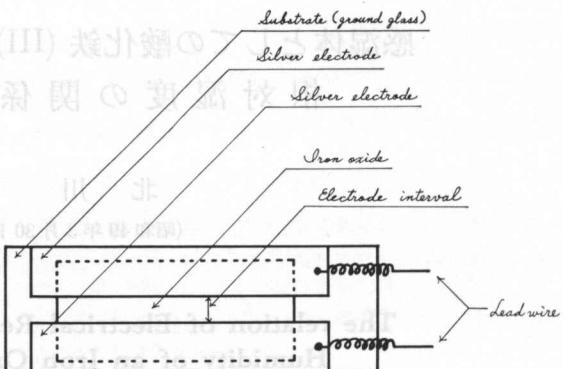


Fig. 1. The hygrometric device prepared by vacuum evaporation.

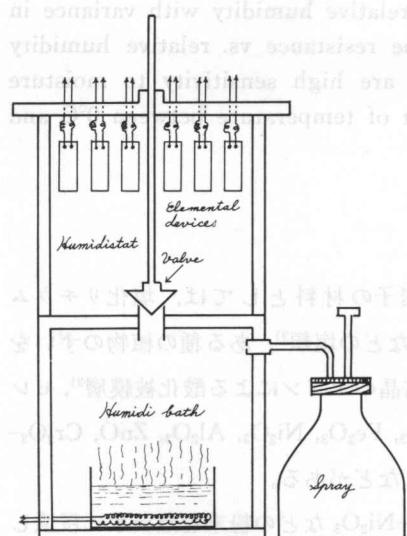


Fig. 2. Humidistat.

両方の電気抵抗の等しい数値を求めて測定値とした。メガーは $500\text{ V}/100\text{ M}\Omega$, TYPE L-5, 横河電気製作所製を使用した。

3. 装置および測定

装置は Fig. 2 に示すような蒸気発生器と恒湿槽からなる。室内湿度より高い湿度の調整はバルブを開閉し、ヒーターにより発生した水蒸気と、噴霧器により噴霧した霧を適宜恒湿槽に送って調整した。室内湿度より低い湿度を得るには、蒸気発生器内のヒーターと噴霧器を取り除き、五酸化リンの入った容器をおき、バルブを開閉して湿度調整をした。湿度測定に際しては試料を恒湿槽に入れ、電気抵抗測定の前後一定の湿度を保つようエース銳感湿度計で監視した。電気抵抗は切換スイッチで極性を変えながらメガで測定し、

4. 実験結果と考察

蒸着酸化法による酸化鉄(III)薄膜の電気抵抗一相対湿度特性を測定した結果、Fig. 3 に示す通り双曲線の関係が得られた。その結果相対湿度約 60% 以上では、相対湿度に対する電気抵抗変化は小で、約 45% 以下ではその変化は大である。Fig. 3 の結果を半対数グラフに書

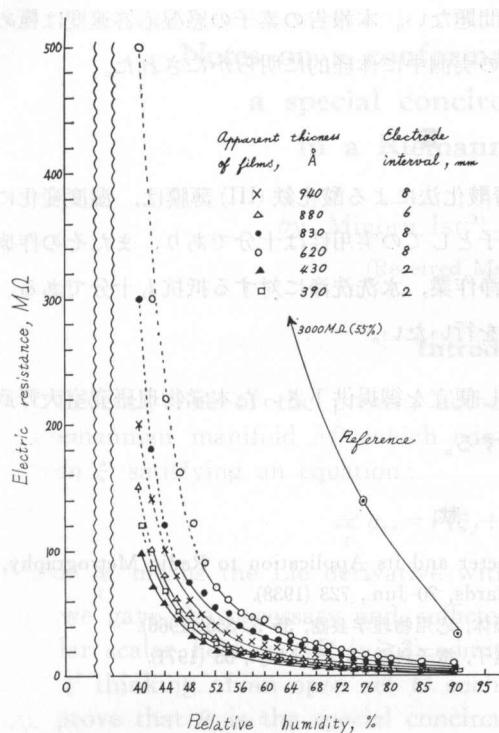


Fig. 3. Characteristics relation of the iron oxide films for electric resistance—humidity.

The values on the dotted lines were measured by extended graduation mark of a meter of insulation-resistance.

き換えたのが Fig. 4 であって、相対湿度に対する電気抵抗の変化は測定領域内で単調変化を示すことがわかる。

河崎らのスラリー法酸化鉄(III)薄膜の場合、相対湿度 90-55%において、電気抵抗の変化は約 30-3,000 $M\Omega$ に相当する。しかるに本報の蒸着酸化法による酸化鉄(III)薄膜素子は、相対湿度 90-40%において 1.5-100 $M\Omega$ 程度のものが得られ前者よりかなり小さい値を示し、実用にはむしろ好適と考えられる。

相対湿度 0%におけるこの薄膜の電気抵抗—温度特性を測定した結果が Fig. 5 である。 0°C 付近より高温側では電気抵抗の変化が小で

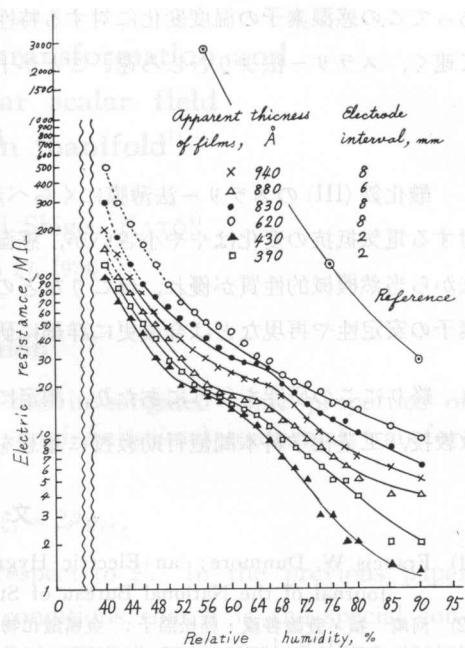


Fig. 4. Characteristics relation of the iron oxide films for electric resistance—humidity.

The values on the dotted lines were measured by extended graduation mark of a meter of insulation-resistance.

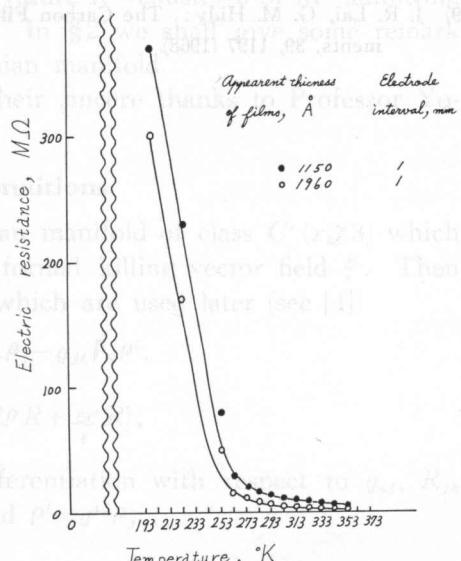


Fig. 5. Influence of measuring temperature to electric resistance of at 0% of relative humidity.

あってこの感湿素子の温度変化に対する特性は問題ない。本報告の素子の感湿応答速度は極めて速く、スラリー法よりむしろ早いことが上述の実測中に体験的に明らかにされた。

5. 結 言

酸化鉄(III)のスラリー法薄膜にくらべ蒸着酸化法による酸化鉄(III)薄膜は、湿度変化に対する電気抵抗の変化はやや小さいが、感湿素子としての実用性は十分であり、またその作成法から当然機械的性質が優れ、ほこりなどの清浄作業、水洗洗浄に対する抵抗も十分である。素子の安定性や再現などは今後更に詳細に研究を行いたい。

終りにこの研究を行うにあたり、測定に際し便宜を御提供下さった本学物理研究室大野武敏教授、工業化学科本間恒行助教授に謝意を表する。

文 献

- 1) Francis W. Dunmore: an Electric Hygrometer and its Application to Radio Metrography, Journal of the National Bureau of Standards, 20-Jun., 723 (1938).
- 2) 河崎 穎・蓑論善藏・稻松照子: 金属酸化物感湿体、応用物理学会誌、35-5, 355 (1966).
- 3) 清山哲郎・山添 昇・二田穂積: 感湿・感ガス素子、電子科学、21-5, May., 53 (1971).
- 4) 岩波書店: 理化学辞典、515 (1971).
- 5) 共立出版株式会社: 化学大辞典 (3), 923 (1959).
- 6) 日本化学会、丸善株式会社: 化学便覧応用編、427 (1965).
- 7) 金原 繁: 重量法による膜厚測定、応用物理学会誌、33-7, 484 (1964).
- 8) Walter J. Smith and Nancy J. Hoeflich: The Carbon Film Electric Hygrometer Element, Bull. Am. Met. Soc., 35-2, 60 (1954).
- 9) J. R. Lai, G. M. Hidy: The Carbon Film Electric Hygrometer Element, Rev. Sci. Instruments, 39, 1197 (1968).