EIS 構造キャパシタを利用した高腐食性環境用 pH センサの試作*

田村 史彦**, 赤尾 昇***, 原 信義***, 杉本 克久***

** 東北大学大学院

*** 東北大学工学部金属工学科

Development of EIS Capacitor pH Sensor for Highly Corrosive Environment*

Fumihiko Tamura**, Noboru Akao***, Nobuyoshi Hara***
and Katsuhisa Sugimoto***

** Graduate School, Tohoku University

*** Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University

In order to develop pH sensors which can be used in highly corrosive solutions having pH values lower than 1 or higher than 13, electrolyte-insulator-semiconductor (EIS) capacitor pH sensors were examined. A thin oxide film was used as an insulator layer and a p-type Si semiconductor was used as a substrate. Ta_2O_5 and ZrO_2 thin films were formed by low pressure CVD technique at several deposition temperatures and used as the insulator layer. Capacitance, C , versus voltage, V , curves of the capacitors were measured in solutions of $\text{pH} = -1.9$ to 15.5 . A gate voltage value, V_R , at a given capacitance was obtained from a measured C - V curve and a V_R -pH plot was made for each insulator oxide. The pH response characteristics of the sensor were evaluated from the gradient of the V_R -pH plot. Corrosion resistances of the insulator oxides were measured by immersion tests in $10 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ and $10 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaOH}$. It has been found that a Ta_2O_5 thin film deposited at 723 K shows the large gradient of V_R -pH plot, a low limit pH for response in acid solutions, and a high corrosion resistance against acid. A ZrO_2 thin film deposited at 573 K shows a high limit pH for response in alkali solutions and relatively high corrosion resistance against alkali. EIS capacitor pH sensors using the Ta_2O_5 film as the insulator layer are suitable for measurement in strong acid and those using the ZrO_2 film are suitable for measurement in strong alkali.

Key words : pH sensor, highly corrosive environment, electrolyte-insulator-semiconductor (EIS) capacitor, Ta_2O_5 , ZrO_2 , low pressure CVD, thin film, C - V curve, immersion test

1. 緒 言

pH センサは工学, 医学, 生物学, 農学などの分野において広く使用されている。現在利用されている代表的 pH センサとして, ガラス膜の電位が外部溶液中の H^+ イオン濃度によって変化することを利用するガラス電極や, 電解液-絶縁体界面の電界効果を利用する ISFET (pH-ISFET) などがある。ガラス電極は容易に利用で

き, かつ pH に対する応答の直線性が良いことなどの利点を持つが, 強い酸性およびアルカリ性溶液中では直線性が悪くなる酸アルカリ誤差を生じる欠点がある。ISFET はガラス電極に比べ, 小型化できる, 応答が早いなどの利点を有しているが, 問題点として, 長時間使用したときのドリフトや pH を繰り返し変化させたときのヒステリシスなどが挙げられている^{1)~5)}。

上述のように, ガラス電極は強酸性, 強アルカリ性溶液中では使用できないが, pH-ISFET はイオン感応膜として Ta_2O_5 ^{2), 4), 6), 7)}, Al_2O_3 ^{2), 5)}, Si_3N_4 ^{1), 2), 4)}などが用いられているので, 強酸性溶液中で使用できる可能性

* 日本金属学会 1996 年春季大会 (千葉, 1996 年) で発表

, * 〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉 (Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980-77 Japan)

がある。しかし、現在のところ試験されている pH 範囲は 2~11 であり、これ以上の強酸性溶液や強アルカリ性溶液への適用は検討されていない。したがってそのような高腐食性環境中で簡便に使用できる pH センサはまだないと言ってよい。

電解液-絶縁体-半導体構造、すなわち EIS (Electrolyte-Insulator-Semiconductor) 構造は、金属-絶縁体-半導体構造、いわゆる MIS 構造の金属ゲートを電解液と照合電極によって置き換えた構造である。したがって、EIS 構造のキャパシタを構成し、その絶縁体層として溶液中の特定イオンに感ずる物質を用いればイオンセンサとして動作すると考えられる。絶縁体層として pH 応答を示す物質を用いれば、pH センサができる。そして、高耐食性の絶縁体薄膜を用いることにより、厳しい腐食環境での使用も可能になると考えられる。そこで本研究では、優れた耐酸性を持つ Ta_2O_5 薄膜、および優れた耐アルカリ性を有する ZrO_2 薄膜をそれぞれ絶縁体層として用いる高腐食性環境用の EIS 構造キャパシタ pH センサを試作し、それらの pH 応答特性および耐食性を調べた。

2. 原 理

Fig. 1 (a) および (b) に EIS 構造キャパシタを用いる pH センサの原理を示す。EIS 構造は金属-絶縁体-半導体構造、いわゆる MIS 構造の金属ゲートを電解液と照合電極によって置き換えた構造を持つ。絶縁体層と H^+ イオンとの反応によって界面電位が変化すると、デバイスの特性値であるフラットバンド電圧 V_{FB} が変化する。Fig. 1 (a) のように照合電極と組み合わせるこ

とによってキャパシタを構成すると、このフラットバンド電圧の H^+ イオン濃度による変化は Fig. 1 (b) のように容量-電圧曲線、すなわち $C-V$ 曲線、のフラットバンド電圧 V_{FB} への変化として知ることができる。

EIS 構造のエネルギーバンド構造およびポテンシャル分布をそれぞれ Fig. 2 (a) および (b) に示す。

Fig. 1 Principle of electrolyte-insulator-semiconductor (EIS) capacitor pH sensor.

Fig. 2 Schematic (a) energy diagram and (b) potential diagram for EIS structure.

Fig. 3 C-V curve for ideal EIS capacitor sensor.

Fig. 2 (a) のように電解液中の電子の電気化学ポテンシャル $\bar{\mu}_e$ と半導体の仕事関数 Φ^* の大きさが異なると、絶縁体/半導体界面付近でエネルギーバンドに湾曲が生じる。その時、ポテンシャル分布は Fig. 2 (b) のようになり、ゲート電圧 V_G は式(1) で与えられる。

$$V_G = E_{\text{ref}} + 4.5 - \Phi^* / q - \phi_0 - Q_s / C_{\text{ins}} + \phi_{\text{sc}} \quad (1)$$

ここで、 E_{ref} は照合電極の電位、 Φ^* は半導体の仕事関数、 q は電子の素電荷、 ϕ_0 は Helmholtz 層の電位降下、 Q_s は空間電荷層の電荷密度、 C_{ins} は絶縁体層の容量、 ϕ_{sc} は空間電荷層の電位降下である。 V_G の電圧を変化させるとエネルギーバンドの形状は変化し、ある電圧で湾曲はなくなる。この状態がフラットバンド状態であり、この時の電圧はフラットバンド電圧 V_{FB} と呼ばれている。照合電極と組み合わせることによってキャパシタを構成すると、 V_G の大きさにしたがって Fig. 3 (a), (b) および (c) のようにキャパシタの状態が変化する。ただし反転層における電荷蓄積の緩和時間は長いので、後述の本研究の測定条件のような容量測定に用いる交流の周波数が高い場合には反転層における電荷密度は電圧変化に追従できなくなり、Fig. 3 (a) のような反転層形成によるキャパシタンスの復活は観測されなくなる。

このように EIS 構造のキャパシタンスの変化の特性値である V_{FB} は、式(2) で表されるように Helmholtz 層の電位降下 ϕ_0 によって決定される。ここで絶縁体層として酸化物を用いた場合には、 ϕ_0 は酸化物表面水和層における酸・塩基解離平衡反応である式(3) および (4)

Fig. 4 Ions, charge and potential distribution of oxide/electrolyte interface.

によって決定される。

$$V_{\text{FB}} = E_{\text{ref}} + 4.5 - \Phi^* / q - \phi_0 \quad (2)$$

ここで、M は金属、 pH_{PZC} は無電荷点となる pH である。このような様子を模式的に Fig. 4 に示した。酸化物表面の水酸基 M-OH の密度が十分高い場合には、Helmholtz 層の電位降下 ϕ_0 は、式(5) のように Nernst 型の pH 依存性を示す。

$$\phi_0 = \frac{2.303RT}{F} (\text{pH}_{\text{PZC}} - \text{pH}) \quad (5)$$

その結果、 V_G が一定のとき溶液の pH が変化したとすると、まず Helmholtz 層での電位降下量が変化する。それにより半導体の空間電荷層での電位降下量が変化し、その状態が変化して半導体のキャパシタンスが変化することになる。以上から、Fig. 1 (b) に示したように C-V 曲線は溶液の pH によりシフトすることになり、C-V 曲線のシフト量 ΔV を測定することにより、溶液の pH を知ることができる⁸⁾。

3. 実験方法

3.1 EIS キャパシタ pH センサの作製

今回試作したセンサの構造の概略を Fig. 5 に示す。センサの基板には p 型 Si ウエハ (100) (信越化学製、比抵抗 = 0.10 ~ 0.12 $\Omega \cdot \text{cm}$) を用いた。このウエハの前処理として、表面の有機物を除去した後、フッ酸 (HF :

Fig. 5 Schematic of EIS capacitor pII sensor.

$\text{H}_2\text{O}=1:200$) で 120 s 表面をエッチングし、表面の自然酸化皮膜を除去した。次に 1223 K の湿潤酸素中にて 870 s 熱酸化し、膜厚 50 nm の SiO_2 皮膜を作製した。この熱酸化済み Si ウエハを 15×25 mm に切断してセンサに用いた。

続いて半導体側のオーミックコンタクトをとるために、Si ウエハ裏面の SiO_2 膜にフッ酸 ($\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:5$) を滴下し、約 120 s エッチングして Si の窓を開けた。これを純水で洗浄し、 N_2 吹きつけ乾燥後、直ちにオーミックコンタクトの Au 電極の蒸着を行った。

Au 電極は Si の窓に抵抗加熱式の真空蒸着装置により蒸着した。蒸着の際の真空度は 4.0×10^{-3} Pa 以下とし、蒸着膜の膜厚は 100 nm とした。Au の蒸着後 N_2 ($1.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) 中にて 673 K で約 1800 s アニリングを行い拡散処理を行った。その後、3.2 で詳しく述べるように、厚さ 100 nm の絶縁体層 Ta_2O_5 あるい

は ZrO_2 を SiO_2 皮膜上に形成した。

続いて Au 電極とリード線を銀ペーストによって接続した。リード線を通すガラス管をエポキシ樹脂で固定し、2 か所の感應部 (5×5 mm) を残して基板全体をエポキシ樹脂で被覆した。測定の際には一方の感應部をテフロンテープで覆い、もう一方の感應部以外の部分全体をパラフィンで被覆した。

3.2 絶縁体層の形成

Ta_2O_5 および ZrO_2 薄膜は低圧 CVD 法^{9)~12)}によって作製した。Table 1 に薄膜形成条件をまとめた。原料にはペンタメトキシタンタル $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$ (純度 99.999 %, 高純度化学研究所製) とテトラ-イソ-プロポキシジルコニウム $\text{Zr}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ (純度 99.99 %, 高純度化学研究所製) を用いた。析出温度は 473 から 723 K の範囲で変化させ、pH 応答特性と耐食性に及ぼす析出温度の影響を調べた。膜厚は、 Ta_2O_5 の場合厚い方が皮膜の欠陥が減少し、また絶縁性も向上するので好ましいが、 ZrO_2 の場合は誘電率が小さいため厚くしすぎると絶縁体層の容量 C_{ins} が小さくなり、式(6), (7), (8) から分かるように、 C - V 曲線の変化が観測しにくくなり、センサとしては好ましくない。

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{sc}}} + \frac{1}{C_{\text{ins}}} \quad (6)$$

$$\sim \frac{1}{C_{\text{ins}}} \quad (C_{\text{ins}} \ll C_{\text{sc}}) \quad (7)$$

$$C_{\text{ins}} \propto \frac{\epsilon}{d} \quad (8)$$

したがって、いずれの絶縁体層の膜厚も約 100 nm とした。ただし、式(6), (7), (8) において C は観測される容量、 C_{sc} は半導体の空間電荷層の容量、 ϵ は絶縁体層の誘電率、 d は絶縁体層の厚さである。

膜厚は当研究室で作製した回転アナライザ式自動エリブソメータ (入射角 60° 、波長 546.1 nm) により測定した。相対的位相差 Δ と振幅反射係数比 $\tan \Psi$ を測定し、測定値の解析は平らな基板上に等方均一な平行平面膜が成長するとして Drude の方程式を解くことによ

Table 1 Conditions of Ta_2O_5 and ZrO_2 film deposition.

Film	Ta_2O_5	ZrO_2
Reactant gas source	$\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$	$\text{Zr}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$
Reactant gas source temperature	413K	423K
N_2 carrier gas flow rate	$1.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$5.00 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
O_2 active gas flow rate	$6.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$5.00 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Pressure	2.0 kPa	2.0 kPa
Deposition temperature	623K, 673K, 723K	473K, 523K, 573K, 623K

り、薄膜の膜厚と光学定数を求めた¹³⁾。

3.3 浸漬試験用試料の作製

基板には多結晶 Pt ($15 \times 25 \times 0.5$ mm) を使用した。前処理として HF 中で表面層を除去し、 $6 \mu\text{m}$ および $1 \mu\text{m}$ ダイヤモンドペースト研磨により鏡面状に仕上げ、蒸留水で洗浄し、 N_2 吹き付け乾燥をし、さらにアセトン中で超音波洗浄を行った。

絶縁体層の耐食性を調べるための試料として、Pt 基板上にセンサに使用したのと同じ酸化物質を低圧 CVD 法で形成した。原料、装置、析出条件はすべて先に述べた絶縁体層の形成条件と同じである。試料は各原料、析出温度につき H_2SO_4 浸漬試験用、 NaOH 浸漬試験用の 2 つずつを作製した。

3.4 pH 応答特性試験

Fig. 6 に pH 応答特性試験装置の概略を示す。センサと Ag/AgCl ($3.33 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ KCl}$) 照合電極との間にキャパシタを構成し、ポテンショスタットおよび周波数応答解析器を用いて C - V 曲線を測定した。センサからの信号の制御と計測には、パーソナルコンピュータ (エプソン製, PC 386 GS) によって制御されたポテンショスタット (当研究室製), A/D-D/A 変換器 (カノーブス製, ANALOG-PRO II, DAC-98), ならびに GP-IB でコントロールされた周波数応答解析器 (エヌエフ回路設計ブロック製, 5010 A) からなる装置を用いた。

C - V 曲線の測定においては、照合電極とセンサの間に周波数 1 kHz , 振幅 $100 \text{ mV}_{\text{p-p}}$ の交流電圧を加え、そのとき流れる交流電流の大きさと位相角からセンサのインピーダンスの実部である抵抗成分と虚部であるリアクタンス成分が周波数応答解析器により得られ、このリ

Fig. 6 Schematic of experimental setup.

アクタンスからキャパシタンス C を求めた。

C - V 曲線は、センサを溶液に浸漬してから約 600 s 後に測定した。 V_0 を掃引速度 $15.26 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ で -2.0 V から $+2.0 \text{ V}$ まで変化させて C - V 曲線を得た。すべての測定はセンサに光が当たらないようにして行った。

測定は Table 2 に示すようなリン酸塩緩衝溶液 (pH 1.5~12.5) と、 0.1 , 1.0 , 3.0 , $10 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaOH}$ および H_2SO_4 を用いた。リン酸塩緩衝溶液の pH は市販のガラス電極により、また NaOH および H_2SO_4 溶液の pH は白金水素電極により求めた。溶液は脱気せずに使用し、温度は 303 K に保った。

測定は、pH 6.8 のリン酸塩緩衝溶液から pH 1.5 のリン酸塩緩衝溶液、さらに $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ から $10 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液へと溶液を交換する酸性側の

Table 2 Composition and pH of electrolyte.

Acid electrolyte			Alkali electrolyte		
No.	Composition	pH	No.	Composition	pH
1	$0.075 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ + $0.075 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$	6.79	1	$0.075 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ + $0.075 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$	6.79
2	$0.15 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$	4.44	2	$0.15 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$	9.17
3	$0.03 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$ + $0.12 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$	2.63	3	$0.03 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ + $0.12 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_3\text{PO}_4$	11.11
4	$0.15 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$	1.54	4	$0.15 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_3\text{PO}_4$	12.47
5	$0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$	1.01	5	$0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaOH}$	13.10
6	$1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$	0.13	6	$1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaOH}$	13.93
7	$3.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$	-0.49	7	$3.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaOH}$	14.39
8	$10.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$	-1.90	8	$10.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaOH}$	15.53

測定と、pH 6.8 のリン酸塩緩衝溶液から pH 12.5 のリン酸塩緩衝溶液、さらに $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaOH から $10 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaOH 溶液へと溶液を交換するアルカリ性側の測定とに分けて行った。測定終了後は直ちにセンサを溶液から取り出し、純水で洗浄し N_2 ガスで乾燥させた。

3.5 浸漬試験

Pt 基板上に形成した Ta_2O_5 および ZrO_2 皮膜の耐食性を評価するために浸漬試験を行った。溶液は本研究で使った溶液の中で最も高腐食性環境である $10 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 および $10 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaOH を使用した。すべての溶液は恒温槽中で 298 K の温度に保持した。いずれの皮膜についても膜厚は 80~100 nm の範囲で一定になるように作製した。この試料を各溶液中に一定時間浸漬した後取り出し、蒸留水で洗浄後 N_2 吹きつけ乾燥してから、エリプソメトリーにより膜厚を測定した。浸漬時間と膜厚減少量との関係から膜厚減少速度を求め、各皮膜の耐食性を評価した。

4. 結果および考察

Fig. 7 に、 Ta_2O_5 薄膜を絶縁体層として用いた場合の C - V 曲線の一例を示す。縦軸には絶縁体層の容量 C_{ins} で規格化した容量を示してあり、横軸には SHE 基準に換算した V_G を示してある。Fig. 7 から明らかなように、pH によって曲線は電位軸と平行な方向にシフトしているが、曲線の形は pH によらず同じである。したがって、ある一定容量値における電圧を pH に関係づけることができる。そこで、ここでは絶縁体層の容量で規格化した容量値が 0.6 となる時の電圧を応答電圧 V_R とすることにした。

このようにして求めた V_R と pH の関係を Fig. 8 に示す。 V_R は pH の上昇と共に直線的に低下しており、その傾きは $-50.5 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ であった。しかしながら、pH が 12.9 を越えると V_R は逆向きに变化している。このような現象は Bousse ら²⁾ によっても観察されており、彼らは次のように説明している。

すなわち、 Ta_2O_5 表面は pH 3 で無電荷となるため高 pH 溶液中では Ta_2O_5 表面は強く負に帯電し、式 (9) のようなイオン交換反応により陽イオン表面サイトが形成されると考えられる。

ここで陽イオンは Na^+ イオンとしている。この式 (9) の反応は、典型的 O-Na サイトが高い静電容量を持つため、中性領域では pH 応答にほとんど影響しない。しかし、非常に高い pH 範囲では影響し、pH 応答は減少する。測定される容量値および反応式 (9) の平衡定数は絶縁体の種類と陽イオンの種類に依存する。このような

Fig. 7 Capacitance-voltage curves of EIS capacitor with Ta_2O_5 insulator (deposition temperature $T_s = 623 \text{ K}$) for electrolytes with various pH's.

Fig. 8 Response voltage V_R of EIS capacitor pH sensor with Ta_2O_5 insulator ($T_s = 623 \text{ K}$) as a function of electrolyte pH.

現象は Bobrov ら⁹⁾ によっても観察されており、 Ta_2O_5 の pH 応答は高 pH 域において Li^+ イオン、 Na^+ イオン、 K^+ イオンの順に強く影響を受け、この順に pH 応答が減少することが示されている。

ZrO_2 薄膜を絶縁体層に用いた場合の C - V 曲線の例を Fig. 9 に示す。 C - V 曲線の pH による変化は、 Ta_2O_5 薄膜の場合と同様である。

ZrO_2 薄膜を用いた場合の応答電圧 V_R と pH の関係を Fig. 10 に示す。pH 0 から 14 までの範囲では、 V_R は pH の上昇と共に直線的に低下しており、その傾きは $-49.5 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ であった。 ZrO_2 薄膜では、pH が 0 以下の場合と 14 以上の場合に、本来の pH 応答とは逆向きの変化が現れ、 V_R -pH 曲線に折れ曲がりが生ずる。そこで、酸性側での折れ曲がり点を酸性側応答限界

Fig. 9 Capacitance-voltage curves of EIS capacitor with ZrO_2 insulator (deposition temperature $T_s = 573$ K) for electrolytes with various pH's.

Fig. 10 Response voltage V_R of EIS capacitor pH sensor with ZrO_2 insulator ($T_s = 573$ K) as a function of electrolyte pH.

pH とし, pH_L で表すことにした。同様に, アルカリ性側応答限界 pH は, pH_H で表すことにする。

Ta_2O_5 および ZrO_2 薄膜について V_R -pH 直線の勾配, $-\Delta V_R \cdot \Delta \text{pH}^{-1}$, と応答限界 pH, pH_L および pH_H , とを求め, 各薄膜の析出温度に関してまとめた結果を Fig. 11 に示した。 Ta_2O_5 薄膜の場合, $-\Delta V_R \cdot \Delta \text{pH}^{-1}$ の値は析出温度の上昇と共に大きくなり, 723 K で $54 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ となる。これは式 (5) から求められる 303 K における理論値 $60 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ に近い値である。他の研究^{2), 4), 6), 7)}によれば, Ta_2O_5 薄膜の pH 応答は -56 から $-59 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ 程度である。本研究での結果はそれらに比べると若干小さい値となった。 Ta_2O_5 薄膜の pH_L および pH_H は析出温度によらずほぼ同じであり, pH_L は -1.9 以下, pH_H はおよそ 12.5 である。 ZrO_2 薄膜は, Ta_2O_5 薄膜に比べると $-\Delta V_R \cdot \Delta \text{pH}^{-1}$ の

Fig. 11 Slope of V_R -pH curves and pH response limits of EIS capacitor pH sensor as a function of deposition temperatures T_s for Ta_2O_5 and ZrO_2 films.

値は小さい。析出温度 573 K において最大値をとり $50 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ となる。Vlasov ら⁷⁾は, ZrO_2 薄膜を利用した pH-ISFET での pH 応答として, $-56 \pm 0.3 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ という値を報告している。 pH_H は Ta_2O_5 薄膜よりも高く, 13 から 14 の範囲にあり, ZrO_2 薄膜はアルカリ溶液中での使用に適していることがわかる。一方, pH_L は Ta_2O_5 に比べるとかなり高く, -0.6 から 0.3 の範囲にあり, 析出温度の上昇と共に低下する傾向が見られる。

以上の結果から, Ta_2O_5 は強酸性溶液の, ZrO_2 は強アルカリ性溶液の pH 測定に適していることが分かった。しかし, これらの環境中で耐食性が良くなければ実用にはならない。そこで, 次にこれらの環境中での耐食性を調べた。

Fig. 12 に, 723 K で析出した Ta_2O_5 薄膜を $10 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaOH 溶液に浸漬した時のエリブソメータ値 ($\Delta \Psi$) の変化を示す。黒丸で示す実測値は, 薄膜の光学定数を $2.12 - 0.003i$ として計算した理論曲線上を膜厚が減少する方向に変化している。このような測定と解析によって, 浸漬時間の経過に伴う薄膜の厚さの変化を求め, 膜厚減少速度 $-\Delta d \cdot \Delta t^{-1}$ を得た。

このようにして求めた Ta_2O_5 および ZrO_2 薄膜の膜厚減少速度と析出温度の関係を Fig. 13 に示す。 Ta_2O_5 薄膜の耐食性は析出温度によらずほぼ同じで, アルカリ溶液中では溶解するが, 酸溶液中では溶解速度は $4 \times$

Fig. 12 $\Delta\psi$ plot for dissolution of Ta_2O_5 film (deposition temperature $T_s = 723$ K) in $10.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaOH at 298 K.

Fig. 13 Relationship between dissolution rate $-d\Delta\cdot\Delta t^{-1}$ and deposition temperature T_s for Ta_2O_5 and ZrO_2 films.

$10^{-7} \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下であり、ほとんど溶解しない。一方、 ZrO_2 薄膜の耐食性は析出温度が高いほど良くなり、623 K で形成した薄膜は濃厚アルカリ溶液中でも溶解速度は $1\times 10^{-6} \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ であり、非常に高い耐食性を示す。ただし、Fig.11 に先に示したように、pH 応答特性は 573 K で析出させた薄膜が最も良かったことから、総合的には 573 K で作製した薄膜が pH 測定には適していると考えられる。

5. 結 論

CVD 法により Ta_2O_5 および ZrO_2 薄膜を絶縁体層として形成した EIS 構造キャパシタ pH センサの pH 応答特性および耐食性を調べた。結果は次のようにまとめられる。

(1) 絶縁体層に Ta_2O_5 および ZrO_2 薄膜を用いた EIS 構造キャパシタは、 $C-V$ 曲線の pH による変化を利用することにより、pH センサとして使用できる。

(2) 温度 723 K で析出させた Ta_2O_5 薄膜を用いた pH センサは $-54 \text{ mV}\cdot\text{pH}^{-1}$ の pH 応答特性を示し、酸性側応答限界 pH は -2 以下、アルカリ性側応答限界 pH は 12.5 であった。

(3) 温度 573 K で析出させた ZrO_2 薄膜を用いた pH センサは $-50 \text{ mV}\cdot\text{pH}^{-1}$ の pH 応答特性を示し、酸性側応答限界 pH は 0、アルカリ性側応答限界 pH は 14 であった。

(4) 温度 723 K で析出させた Ta_2O_5 薄膜の $10 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (298 K) 中での溶解速度は $4\times 10^{-7} \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下であり、良い耐酸性を示す。

(5) 温度 623 K で析出させた ZrO_2 薄膜の $10 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ NaOH}$ (298 K) 中での溶解速度は $1\times 10^{-6} \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ であり、良い耐アルカリ性を示す。

(6) Ta_2O_5 薄膜を利用した pH センサは強酸性域測定用に、また ZrO_2 薄膜を利用した pH センサは強アルカリ性域測定用に、それぞれ適している。

(Manuscript received October 21, 1996 ; in final form December 26, 1996)

引用文献

- 1) L. J. Bousse, D. Hafeman and N. Tran : *Sensors and Actuators B*, 1, 361 (1990).
- 2) L. Bousse, S. Mostarshed, B. van der Schoot and N. F. de Rooij : *Sensors and Actuators B*, 17, 157 (1994).
- 3) B. H. van der Schoot, P. Bergveld, M. Bos and L. J. Bousse : *Sensors and Actuators*, 4, 267 (1983).
- 4) Y. Dun, W. Ya-Dong and W. Gui-Hua : *Sensors and Actuators B*, 3, 279 (1991).
- 5) L. Bousse, H. H. van der Vlekkert and N. F. de Rooij : *Sensors and Actuators B*, 2, 103 (1990).
- 6) P. V. Bobrov, Y. A. Tarantov, S. Krause and W. Moritz : *Sensors and Actuators B*, 3, 75 (1991).
- 7) Y. G. Vlasov and A. V. Bratov : *Sensors and Actuators B*, 10, 1 (1992).
- 8) 加藤千明, 原 信義, 杉本克久 : 材料と環境, 43, 9 (1994).
- 9) 天野浩平, 杉本克久 : 日本金属学会誌, 56, 1192 (1992).
- 10) 安 春鎬, 杉本克久 : 日本金属学会誌, 55, 58 (1991).
- 11) 石川盛夫, 杉本克久 : 防食技術, 38, 579 (1989).
- 12) 天野浩平, 杉本克久 : 日本金属学会誌, 56, 204 (1992).
- 13) 松田史朗, 杉本克久 : 日本金属学会会報, 17, 798 (1978).