

フェノール樹脂を用いた電気容量型湿度センサ

正員 鈴木 一 博

電気学会論文誌 A
(基礎・材料・共通部門誌)
平成 5 年 2 月号 抜刷

Trans. IEE of Japan, Vol. 113-A, No. 2, Feb., 1993

フェノール樹脂を用いた電気容量型湿度センサ

正員 鈴木 一 博 (トウ・プラス)

Capacitive Humidity Sensor Using Polyphenol Resin

Kazuhiro Suzuki, Member (TO. PLAS CO., LTD.)

Capacitive humidity sensors using polyphenol resin (PPR) were fabricated. Then, the humidity characteristics of PPR were compared with that of cellulose acetate butyrate (CAB).

It is reported by several researchers that CAB is suitable to a humidity sensitizer of the capacitive humidity sensor.

Relative humidity (RH) vs. capacitance (C) curves are almost linear for PPR 72 (phenylene content of 72%), and are non-linear for CAB and PPR 66 (phenylene content of 66%). For all materials, temperature coefficient of C - RH curve is less than $1\%/^{\circ}\text{C}$. Especially the temperature coefficient is negligibly small for PPR 66. Hysteresis width against humidity cycles are 0.5%, 1.5%, 3% and 2% at maximum in RH equivalent for PPR 72, PPR 66, CAB 38 (butyryl content of 38%) and CAB 50 (butyryl content of 50%), respectively. The response duration time against humidity change is short enough at a relatively low humidity range for all materials. However, it takes 4 min, 4 min, 33 min and 28 min for -1% response in RH equivalent by increasing humidity from RH of 81.2% to RH of 90.7% for PPR 72, PPR 66, CAB 38 and CAB 50, respectively. The humidity sensors of PPR 72 and PPR 66 work stable in 3% accuracy after kept in 90% RH of 80°C for 100 days. Furthermore, the sensors of PPR 66 can be used even after kept in 150°C for 100 days.

キーワード：湿度，センサ，容量型，フェノール樹脂，セルロースアセテートブチレート

1. はじめに

各種電気式湿度センサが開発されてきた。主な電気式湿度センサは、感湿部分の電気抵抗の変化を利用した抵抗型と電気容量の変化を利用した容量型に分類できる。特に容量型は抵抗型に比べ計測による感湿部の発熱が少なく、高精度な湿度計測のためには基本的に有利である。しかし、湿度変化に対するヒステリシスおよび時間応答性、相対湿度-電気容量特性の温度依存性および高湿度、または高湿度領域における安定性などのあらゆる点において、満足がゆくセンサは得られていない。これら諸問題の解決のためには、感湿材料が以下のような性質をもつことが必要であると考えられる⁽¹⁾。

(1) 疎水基と一種類の親水基より構成されている。これは有機材料で達成されやすい。

- (2) 親水基間の距離が疎水基で隔てられている。
- (3) 無定形である。
- (4) ガラス転移温度が高い。
- (5) 水分子と親水基間の吸着熱が水の凝縮熱の二分の一程度である。

これらの条件をほぼ満たす材料としては、フェノール樹脂が挙げられる。ここでは、フェノール樹脂を感湿材料とした電気容量型湿度センサを作製し、その基礎的湿度特性を計測した。得られた湿度特性は他の感湿材料の場合と比較し評価することが重要であるが、今日までその各種湿度特性の計測方法が統一されていないため、他の研究者らによる報告例との比較は困難である。そこで、複数の研究者によって電気容量型湿度センサの感湿材料として適していることが報告^{(1)~(5)}されているセルロースアセテートブチレートをを用い、フェノール樹脂の場合と同様な形状をもつ湿

度センサも合わせて作製し、それらの湿度特性を比較した。

2. センサの構造

センサの構造を図1に示す。基板の材質は低アルカリガラスであり、その大きさは $7 \times 5 \times 0.3 \text{ mm}^3$ である。2本の下部電極はそれぞれ上部電極とコンデンサを形成している。また、それら2個のコンデンサは上部電極を介して直列に接続されている。

下部電極と上部電極は真空蒸着法によって成膜され、その平均膜厚はそれぞれ $\sim 400 \text{ nm}$ および $\sim 200 \text{ nm}$ である。電極材料としてAl, Au, Pd, Crの4種を用いた予備実験においては、Crを用いた場合に最も経時変化が少なかったため、本実験においては下部電極および上部電極ともCrを用いた。

感湿材料には、市販の試薬であるフェニレン基を72%含んだフェノール樹脂 (polyphenol resin: PPR 72)、フェニレン基を66%含んだフェノール樹脂 (PPR 66) およびブチリル基を38%含んだセルロースアセテートブチレート (CAB 38) ブチリル基を50%含んだセルロースアセテートブチレート (cellulose acetate butyrate: CAB 50) を用いた。ガラス転移温度はPPR 72で $\sim 180^\circ\text{C}$ 、PPR 66で $\sim 230^\circ\text{C}$ 、CAB 38で $\sim 140^\circ\text{C}$ 、CAB 50で $\sim 100^\circ\text{C}$ である。セルロースアセテートブチレートにおいては、このほかにブチリル基を17%含んだ試薬も市販されているが、湿度特性のヒステリシス幅や温度係数が大きく湿度センサの感湿材料として適さないことが予備実験からわかっているため、本実験では使用しなかった。両CABの場合にはジメチルスルホキシドを溶媒として用いた。感湿膜はスピナによって形成した。感湿膜を形成後、溶媒の除去とひずみの緩和を目的として、各ガラス転移温度よりも 50°C 高い温度で100時間熱処理し徐冷した。感湿膜の平均膜厚は短絡しない範囲で、なるべく薄い

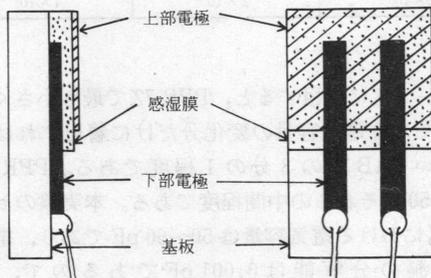


図1 センサの構造

Fig. 1. Structure of the sensor.

膜厚を選択し 500 nm 程度とした。このようにして得られたセンサの電気容量は、いずれの材料の場合も相対湿度0%時で $50 \sim 60 \text{ pF}$ の範囲である。

3. 基礎的湿度特性の計測方法

湿度雰囲気発生には、湿度変化に対する電気容量の時間的変化の計測の場合も含めて、市販の分流式精密湿度発生装置を用いた。この湿度発生装置の湿度精度は $\pm 1\%$ であるが、少なくとも再現性に関しては、 $\pm 0.2\%$ 程度の精度であることが予備実験からわかっている。試験槽は半水没式で市販品の蓋の上面は温度制御がされておらず、その温度は室温程度になる。そこで今回の実験では蓋の上面に面状ヒータを取付け、蓋の上面の温度が水槽の温度と $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の範囲で等しくなるように制御した。更に、飽和槽と試験槽の間にストップバルブを取付け0%雰囲気発生時に飽和水蒸気が拡散で試験槽に混入するのを防いだ。

電気容量の計測にはLCRメータを用いた。電気容量測定分解能は 0.001 pF である。センサへの印加電圧はサイン波で実効値 1 V である。測定に用いた周波数は 100 K , 200 K , 400 K , 1 M , 2 M および 4 MHz である。

相対湿度(RH)-電気容量(C)特性は、 30°C および 50°C で計測した。時間応答性の評価は $10.7 \leftrightarrow 90.7\%$, $10.7 \leftrightarrow 21.2\%$ および $81.2 \leftrightarrow 90.7\%$ の6通りの湿度変化で行い、試験槽内の湿度変化速度との比較もした。各種温湿度雰囲気センサを放置前後の 30°C におけるRH-C特性を比較し、その最大変化幅からセンサの長期安定性を評価した。

4. 結果および考察

RH-C特性の温度係数や直線性はいずれの材料においても測定周波数によってわずかに変化する。従って、各材料の特性を十分引き出すためには適当な周波数を選択する必要がある。各々適当な周波数で計測された湿度特性を比較することが各材料の評価として適当であると考えられる。以下では、RH-C特性の温度係数が最も小さくなる周波数を、それぞれの材料において用いた場合の測定結果を示す。

CAB 38, CAB 50, PPR 72, PPR 66の代表的RH-C特性を図2～図5にそれぞれ示す。実際の計測に用いたサンプル数は各材料の場合とも40から50個の範囲であるが、測定値には図中にエラーバーで表示する程度のばらつきはない。測定周波数はそれぞれ 2 M , 2 M , 200 K , 400 KHz である。縦軸の電気容量は0%, 30°C における電気容量を1として規格化して

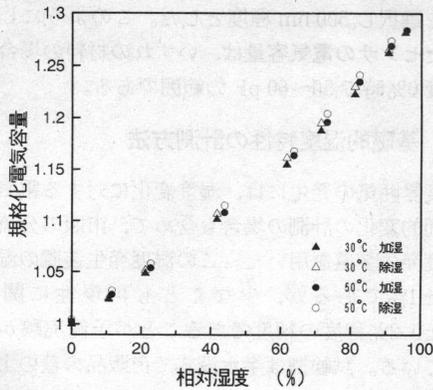


図 2 CAB 38 の RH-C 特性
Fig. 2. RH-C characteristics for CAB 38.

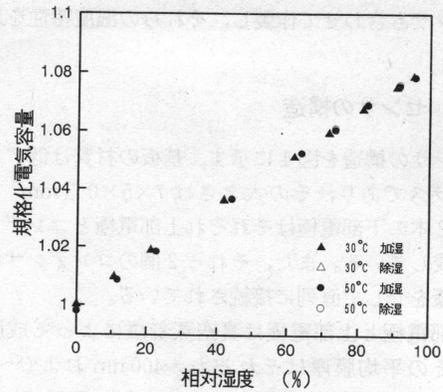


図 4 PPR 72 の RH-C 特性
Fig. 4. RH-C characteristics for PPR 72.

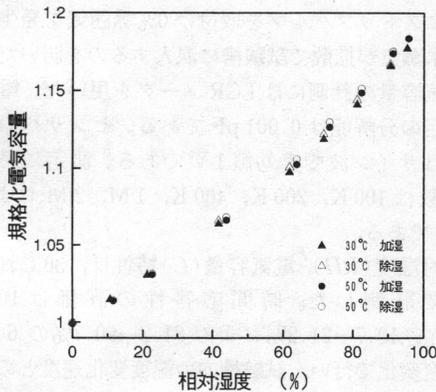


図 3 CAB 50 の RH-C 特性
Fig. 3. RH-C characteristics for CAB 50.

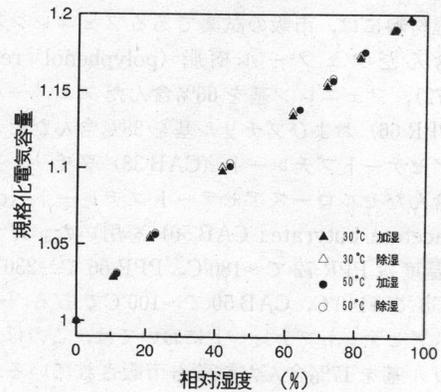


図 5 PPR 66 の RH-C 特性
Fig. 5. RH-C characteristics for PPR 66.

表 1 相对湿度-電気容量特性
Table 1. RH-C characteristics.

	CAB 38	CAB 50	PPR 72	PPR 66
$C_{95.4-30^\circ\text{C}}$	1.282	1.177	1.079	1.197
最大ヒステリシス幅 (%) [*]	3.0	2.0	~0.5	1.5
最大温度係数 (%/°C) [*]	0.08	0.1	-0.1	~0.5
直線からのずれ (%) [*]	±5.0	±4.5	±1.0	±3.0
測定周波数 (Hz)	2×10^6	2×10^6	2×10^5	4×10^5

* 相对湿度換算値

ある。図中のプロット▲, △は 30°C の加湿および除湿時に, ●, ○は 50°C の加湿および除湿時に対応する。

また, 表 1 に湿度変化に対する電気容量の変化率の目安となる, 95.4%, 30°C における規格化電気容量 ($C_{95.4-30^\circ\text{C}}$), および RH-C 特性の最大ヒステリシス幅, 最大温度係数, 直線からのずれをまとめて示す。最大ヒステリシス幅および直線からのずれは湿度差で表した。

$C_{95.4-30^\circ\text{C}}$ に着目すると, PPR 72 で最も小さく, 約 1.08 であり電気容量の変化分だけに着目すれば最も大きい CAB 38 の 3 分の 1 程度である。PPR 66 と CAB 50 はそれらの中間程度である。本実験のセンサの 0% における電気容量は 50~60 pF であり, 電気容量計測の分解能は 0.001 pF であるので, 最も $C_{95.4-30^\circ\text{C}}$ が小さい PPR 72 においても相対湿度の分解能は約 0.02% である。従って, いずれの場合も湿

度を計測可能な電気容量変化であると考えられる。

ヒステリシスは電気回路で補正できないので、湿度計測の本質的な精度を決める。従って、ヒステリシスが十分小さいことが高精度な湿度計測のための感湿材料の必要条件となる。両 PPR のヒステリシスは両 CAB のヒステリシスに比べて小さい。特に PPR 72 では約 0.5% であり無視できる程度であると思われる。

温度係数はいずれの場合もかなり小さく 0.1%/°C 以下である。特に、PPR 66 では 30°C における RH-C 特性と 50°C における RH-C 特性は 0~95% の範囲で ±0.5% 以内の湿度幅で一致しており、少なくともこの温度範囲内ではセンサ出力の温度補償は不要である。

電気回路の簡素化やそれに伴う誤差の低減から、RH-C 特性は全湿度域で一次関数などの簡単な関数に近似できることが望ましい。ここでは、最も簡単な関数である一次関数からのずれを評価した。両 CAB では下に凸の、PPR 66 では上に凸の変極点のない曲線であり一次関数からのずれは両 CAB で ±4.5% 以上、PPR 66 で ±3% である。これに対して、PPR 72 では 0~95% の範囲で ±1% の精度で直線に近似することが可能である。PPR 72 程度の RH-C 特性の直線性を有する材料の報告例は、これまで見あたらない。

以上のことより、PPR 72 は CAB に比べ RH-C 特性のヒステリシスおよび直線性が、PPR 66 ではヒステリシスおよび温度係数が優れていることがわかった。

30°C における各種湿度変化に対する時間応答性を表 2 に示す。応答速度の表示方法は様々である。ここでは、いかなる湿度変化の場合にも、設定変化後の湿度に一定の許容誤差を加えた湿度に対応する電気容量になるまでの時間が重要であると考えた。ここでは許容誤差湿度幅を ±1% と仮定し、湿度設定を変化した後にセンサの電気容量が湿度幅 1% の誤差に対応する値

になるのに要する時間を応答性の指標に用いた。すなわち、10.7% から 21.2% に湿度設定を変えた場合には 20.2% に対応する電気容量になるまでの時間であり、10.7% から 90.7% への変化の場合には 89.7% に対応する電気容量になるまでの時間である。また、試験槽内部の湿度はステップ状に変化しないので、試験槽内の気体の拡散は十分速いとする仮定に基づいて計算した上記の湿度になるまでに要する時間も合わせて表 2 に示した。

低湿度域間の湿度変化 (10.7→21.2%) の場合は、いずれの材料の場合も試験槽内の湿度変化にほぼ追従している。しかし、少なくともどちらか一方の湿度が高湿度 (90.7%) の場合には、いずれの材料も試験槽内の湿度変化に追従しなくなる。特に、湿度を高湿度へと変化させた場合には両 CAB において応答が鈍くなる。総合的な応答時間としては、各種湿度変化に対する応答時間のうちで最も大きな値を用いるべきであると考えられるので、今回の実験の範囲では CAB 38 では 35 分、CAB 50 では 28 分、PPR 72 では 12 分、PPR 66 では 10 分となり、PPR は CAB よりも時間応答性に優れていることがわかる。

各センサを様々な温湿度雰囲気中に放置した場合の RH-C 特性の変化を表 3 に示す。表中の値はセンサを一定期間任意の雰囲気中に放置前後の 30°C における RH-C 特性の最大変化幅を湿度幅で表したものである。また、この場合各計測には 4 または 5 個のセンサを用い、それぞれの最大変化幅を平均して結果とした。平均値が絶対値で 5% を超えた場合には実用に適さないものと考え × で表示した。

-24°C および 30°C の場合は各センサとも × はなくただか 3% の変化である。80°C 以上の場合では CAB と PPR で明確な差異が見られる。80°C で相対湿度が ~90% の場合には両 CAB が 10 日目において、相対湿度が ~0% の場合には CAB 50 が 30 日目において、5% を超えた変化をしている。これに対して、両 PPR では 100 日目においても両湿度域において 3%

表 2 各種湿度変化に対する時間応答性
Table 2. Time response against humidity change.

(単位: 分)

湿度変化	CAB 38	CAB 50	PPR 72	PPR 66	試験槽
10.7→21.2%	<1	<1	<1	<1	0.81*
21.2→10.7%	<1	<1	<1	<1	0.81*
81.2→90.7%	33	28	4	4	0.77*
90.7→81.2%	9	6	12	6	0.77*
10.7→90.7%	35	25	12	10	1.50*
90.7→10.7%	6	10	4	7	1.50*

*計算値

表 3 各種温湿度雰囲気中にセンサを放置した場合の相対湿度-電気容量特性の変化
 Table 3. Irreversible change of RH-C characteristics due to exposure to various temperature and humidity ambients.

単位: % (相対湿度幅)

雰囲気	CAB 38			CAB 50			PPR 72			PPR 66		
	10	30	100	10	30	100	10	30	100	10	30	100
~0% (150°C)	×	×	×	×	×	×	×	×	×	-4	-4	-4
<2% (100°C)	-1	-2	×	-3	×	×	2	5	×	-2	-2	-2
<5% (80°C)	-2	-2	-2	-4	×	×	-1	-3	-3	-1	-1	-1
~90% (80°C)	×	×	×	×	×	×	2	2	3	-2	-3	-3
~0% (30°C)	-1	-1	-1	~0	~0	1	0	0	0	0	-1	-1
~98% (30°C)	1	2	2	1	2	2	3	3	3	2	2	3
~0% (-24°C)	1	1	1	~0	~0	~0	1	2	1	1	2	1
~100% (-24°C)	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1
水没 (室温)	2	3	3	2	-3	-4	1	1	2	2	2	2

×は絶対値5%を超える変化を表す

以内の変化幅である。100°Cおよび150°Cの場合にはガラス転移温度が最も高いPPR 66のみが100日目においても5%未満の変化である。また、その変化幅は10日目と100日目では変化がない*。これよりPPR 66の100~150°Cにおける特性変化の原因は感湿材料の熱分解や電極材料の感湿膜内部への拡散ではなく、一定時間で変化がほぼ停止する、薄膜の内部応力の緩和あるいは電極表面の酸化などであると考えられる。

4. 結 論

2種類のフェノール樹脂を用いた電気容量型湿度センサは、優れた感湿材料であることが知られているセルロースアセテートブチレートを用いた電気容量型湿度センサに比べ、相対湿度-電気容量特性のヒステリシスが小さく、湿度変化に対する時間応答性に優れ、80°C、90%の雰囲気中に100日間放置した後も安定に動作する。特に、フェニレン基を72%含むPPR 72では相対湿度が0~95%の範囲で相対湿度-電気容量特性が±1%の精度で直線に近似でき、最大ヒステリシスは0.5%と無視できる程度である。また、フェニレン基を66%含むPPR 66では相対湿度が0~95%の範囲で、相対湿度-電気容量特性の温度係数は約0.05%/°Cと小さく、150°Cの乾燥雰囲気中に100日間放置した後も使用可能である。

終りに、日ごろ貴重な御教示をいただいている、青山学院大学 犬塚直夫教授、当社 鍋田庸一研究センター所長に感謝します。また、本実験の遂行ならびにデータ整理などでご協力いただいた当社 小山恭吾氏、石坂洋介氏、井上勝己氏に感謝します。

(平成4年5月21日受付, 同4年7月22日再受付)

文 献

- (1) 鈴木一博: 電学論 A, 112, 782 (平4-9)
- (2) 指田孝夫・赤羽可奈子・川原井貢: 高分子論文集, 46, 499 (平元)
- (3) Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Sakai & K. Takahashi: *J. Mater. Sci. Lett.*, 7, 121 (1988)
- (4) P. E. Thoma: U. S. Patent 3582728 (1971)
- (5) H. Grange, C. Bieth, H. Bougher & G. Delapierre: *Sensors & actuators*, 12, 291 (1987)



鈴木一博 (正員)

昭和33年5月17日生。56年3月青山学院大学電気電子工学科卒業。同年4月(株)フェニクス入社。58年9月(株)トウ・プラス〔旧(有)協栄プラスチック工業社〕に転入、現在に至る。主として、薄膜成長に関する研究に従事。

* 30日目と100日目の値がほぼ等しい場合、経時変化は停止し少なくともその後1年間は安定とみなせることが経験的にわかっている