

1 9 9 3

博士學位論文

電気容量型湿度センサの感湿機構と
その作製に関する研究

鈴木 一 博

目次

第1章 序論	1
1-1 本研究の意義および目的	1
1-2 湿度表示の用語	3
1-3 恒湿雰囲気の発生方法	5
1-4 感湿機構から見た湿度センサの分類	15
参考文献	18
第2章 電気容量型湿度センサの感湿機構の解明	21
2-1 実験に用いた感湿材料	22
2-2 感湿膜に取り込まれた水分子の赤外吸収スペクトルによる評価	25
2-2-1 実験装置の構造および実験手順	25
2-2-2 水蒸気と水(液体)の赤外吸収スペクトル	26
2-2-3 各種感湿膜に取り込まれた水分子の赤外吸収スペクトル	29
2-3 吸着等温線と相対湿度-電気容量特性の同時計測	34
2-3-1 同時計測用素子の構造	34
2-3-2 実験手順	36
2-3-3 各種感湿材料の吸着等温線と相対湿度-電気容量特性	36
2-4 各種材料の感湿機構モデル	48
2-5 第2章のまとめ	53
参考文献	54
第3章 電気容量型湿度センサに適した感湿材料の選択	56
3-1 感湿材料に要求される性質とその選択方法	57

3-2	選択された感湿材料の薄膜化とその性質	6 1
3-2-1	薄膜化の方法	6 1
3-2-2	水分子が凝縮しないことの確認	6 3
3-2-3	無定形であることの確認	6 3
3-2-4	ガラス転移温度が高いことの確認	6 3
3-3	第3章のまとめ	7 3
	参考文献	7 4
第4章	選択された感湿材料を用いた電気容量型湿度センサの作製とその特性	7 5
4-1	構造および作製方法	7 6
4-2	セルロースアセテートブチレートを用いたセンサの特性との比較	9 4
4-2-1	相対湿度-電気容量特性	9 4
4-2-2	湿度変化に対する時間応答性	1 0 2
4-2-3	長期安定性	1 0 8
4-2-4	計測精度	1 1 2
4-3	第4章のまとめ	1 1 5
	参考文献	1 1 6
第5章	結論	1 1 7
	謝辞	1 1 8
	本論文に関する研究業績	1 1 9

第 1 章 序論

1 - 1 本研究の意義および目的

人が快適と感じる空間を得るため、野菜の栽培、塗装、プラスチックの成型を始めとする生産管理のため、また、食料品、紙、皮革製品等の保存のためには温度と共に湿度の的確な制御が必要である。このため近年では高精度な湿度センサの需要が高まっている。これまでに研究された代表的湿度センサを原理的に分類すると、水の蒸発熱^(1,2)、露点^(3,4)、水蒸気の光学的吸収^(5,6)、感湿材料の伸縮^(7,8)、感湿材料の電気抵抗⁽⁹⁻¹²⁾や電気容量⁽¹³⁻¹⁸⁾の変化を利用した方法等に分類できる。これらの中でセンサ素子部分の小型化及びセンサ出力のフィードバックを考慮すると、感湿材料の電気抵抗や電気容量の変化を利用したものが基本的に有利である。しかし、湿度ヒステリシス、温度依存性、時間応答性、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いく電気式湿度センサは得られていないのが現状である。また、その解決には感湿機構の解明が重要であると考えられるが、その研究⁽¹⁹⁻²⁴⁾報告例は少なく統一された見解は得られていない。

そこで本研究では、電気抵抗型に比べ、計測による感湿部の発熱が少なく高精度な湿度計測が期待できる電気容量型に着目し、感湿部への水分子の取り込み方と電気容量変化の機構について調べ、広い温湿度範囲で高精度な湿度計測を可能とする湿度センサの感湿材料が備えるべき条件を明らかにした。次いで、それらの条件を備えていると考えられる材料を選択し、電気容量型湿度センサを作製し

た。作製されたセンサの湿度特性は、優れた感湿材料であることが報告^(21, 25-28)されている代表的材料であるセルロースアセテートブチレートを用いたセンサの特性と比較された。

本論文は全5章より構成されている。第1章は序論であり、本論文の構成と本研究の意義および目的を述べ、湿度の表示に使用される用語、恒湿の発生方法および、これまでに研究された代表的湿度センサを整理した。

第2章では、金属酸化物、金属ふっ化物、各種有機化合物を感湿材料として使用して、水分子がどのような状態で感湿膜に取り込まれるのかを赤外吸収法や吸着等温線等より評価し、広い温湿度範囲で使用可能な湿度センサの感湿材料が備えるべき条件を明らかにした。

第3章では、第2章で示された条件を備えていると考えられる感湿材料を理論的に選択し、湿度センサの感湿部として使用されるその”薄膜”がそれらの条件を備えていることを実験的に確かめた。

第4章では、第3章で必要条件を備えていることが確かめられた感湿薄膜を用い、実際に電気容量型湿度センサを作製した。また、いくつかの文献で優れた感湿材料であることが報告されているセルロースアセテートブチレートを用いたセンサも作製し、湿度特性の相対評価を行った。

第5章は結論であり、本研究のまとめを述べた。

1 - 2 湿度表示の用語

日常、我々は「今日は、湿度が低くて気持ちがいい。」とか「湿度が高くてじめじめする。」等の表現で“湿度”という単語を用いる。しかし、これらの場合には比較的明確である“温度”の概念等とは異なり単に“湿り気”といった不明確な意味で用いられている場合が多い。これは、通常我々は周囲の温度がおよそ20℃か、30℃か、40℃か、といった程度の判定はできるが、例えば相対湿度が40%RHか、50%RHか、60%RHか、は体感で判定できないことに起因すると考えられる。ここでは、湿度の表示に用いられる単語の意味の明確化を目的として再定義を行う⁽²⁹⁾。

・ 相対湿度

気体中の水蒸気圧 p と、それと同じ温度における飽和水蒸気圧 p_s との比で、%または%RHで表示される。通常、単に「湿度が何パーセントである。」と表現するときには相対湿度である場合が多い。物質が水分を取り込む量は相対湿度と温度の関数として表される場合が多いので、相対湿度は特に重要な表示法である。

・ 絶対湿度

単位体積中に含まれている水蒸気の質量を絶対湿度という。通常は 1 m^3 の湿り空気の中に含まれている水蒸気の質量を g で表し、 g / m^3 の単位を用いる。

・ 露点

気体中で物体を冷却していった表面に露ができ始めるときの温度で℃で表示される。霜ができる場合には霜点ということもある。露点は気体中の水蒸気圧と一対一対応するので気体温度を計測すれば各湿度を求めることができる。

・ 混合比

混合比 r は気体中に含まれる水蒸気の質量 m_w と水蒸気以外の乾き気体の質量 m_g との比で、式 (1-1) で示される。

$$r = m_w / m_g \dots \dots \dots (1-1)$$

単位は mg / kg 、 g / kg 、 kg / kg 等が用いられる。混合比は温度や圧力に依存しないので、例えば温度や圧力に分布がある容器内部において、相対湿度や絶対湿度は場所によって異なるが混合比は一定であるという特徴がある。

・ その他の表示方法

上記の湿度表示方法の他には比較湿度、比湿、飽差、モル比、モル分率等があるが実際に用いられることは少なく重要性が低いと考えられるので省略する。

1 - 3 恒湿雰囲気の発生方法

湿度計を作製する場合、まずセンサ出力の湿度特性を知る必要があるが、基準に用いようとする恒湿雰囲気の精度を確認することは容易ではない。これは、温度計測における水銀ガラス温度計や白金測温抵抗体のような温度標準の伝達に使用できる程度に信頼性が高く、小型の計器が湿度計には存在しないためである。したがって、我々は温度や圧力や流量をパラメータとした原理的な方法を用い恒湿雰囲気を得ることになる。ここでは、代表的な恒湿雰囲気発生方法⁽³⁰⁾について述べ、それらがどのような湿度特性の計測のための標準として適しているかを評価した。

・ 二温度法

二温度法の概念を図 1 - 1 に示す。飽和槽において圧力 P_s 、温度 t_s で飽和状態になっている気体を圧力 P_t 、温度 t_t の試験槽に導入する。このとき $P_s = P_t$ と仮定し、 $t_s < t_t$ に保つと相対湿度 U は式 (1 - 2) で示される。

$$U = e_s(t_s) / e_t(t_t) \times 100 \text{ [\%RH]} \dots \dots \dots (1 - 2)$$

ここで、 $e_s(t_s)$ は t_s における飽和水蒸気圧、

$e_t(t_t)$ は t_t における飽和水蒸気圧である。

設定湿度の変化には、飽和槽の温度を変化させることが必要であるので、かなりの時間を要する。また、試験槽の温度が低い場合には低湿度雰囲気を得られにくい（例えば、試験槽温度が 10°C の場合に $H = 10\% \text{ RH}$ を得ようとする、飽和槽温度は -18°C に冷却する必要がある）という問題点もある。

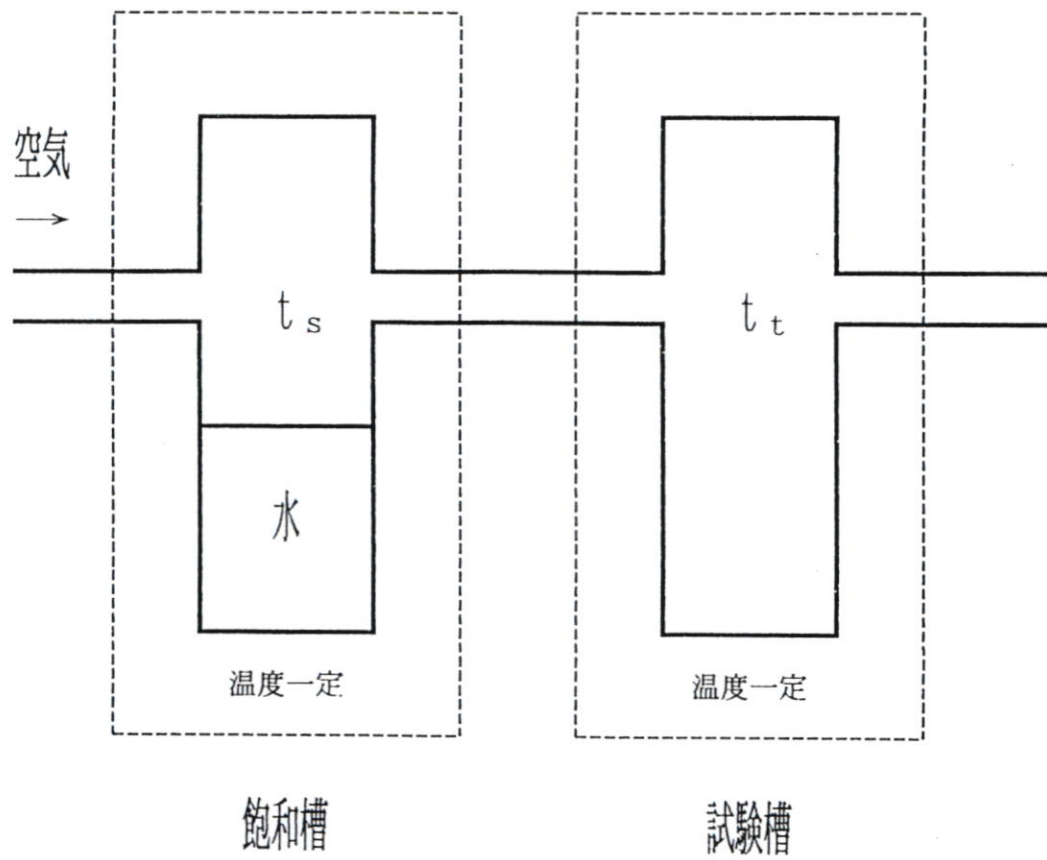


図1-1 二温度法の概念図

・二圧力法

二圧力法の概念を図1-2に示す。飽和槽において圧力 P_s で飽和状態になっている気体を、飽和槽と同じ温度に保たれている圧力 P_t の試験槽に導入する。このとき試験槽の相対湿度 U は式(1-3)で示される。

$$U = P_t / P_s \times 100 \text{ [\%RH]} \dots \dots \dots (1-3)$$

通常 P_t は大気圧である。設定湿度の制御は、 P_s を変化させることで行えるので二温度法よりも時間応答性はよい。しかし、バブリング方式などで飽和状態を実現させると p_s を一定に保つことが難しく安定性が得られにくい。また、低湿度雰囲気を得られにくい(例えば、試験槽圧力が大気圧の場合 $U = 10\%RH$ を得ようとするとき飽和槽圧力は10気圧に加圧する必要がある)という問題点もある。

・二圧力二温度法

原理的には図1-3に示されるように二圧力法と二温度法を組み合わせたものである。試験槽で得られる相対湿度 U は式(1-4)で示される。

$$U = P_t e^{s(t_s)} / (P_{set}(t_t)) \times 100 \text{ [\%RH]} \dots \dots \dots (1-4)$$

国内では最高の精度がある通産省工業技術院計量研究所の湿度発生装置^(31,32)は、この原理に理想気体からのずれに対する補正を加え精度の良い温度計測と圧力計測を行うことによって10~100%RHの範囲で0.2%RHの精度を得ている。装置は温度制御、飽和状態の実現などをできるだけ完全に行うようにしているため、大型になっている。

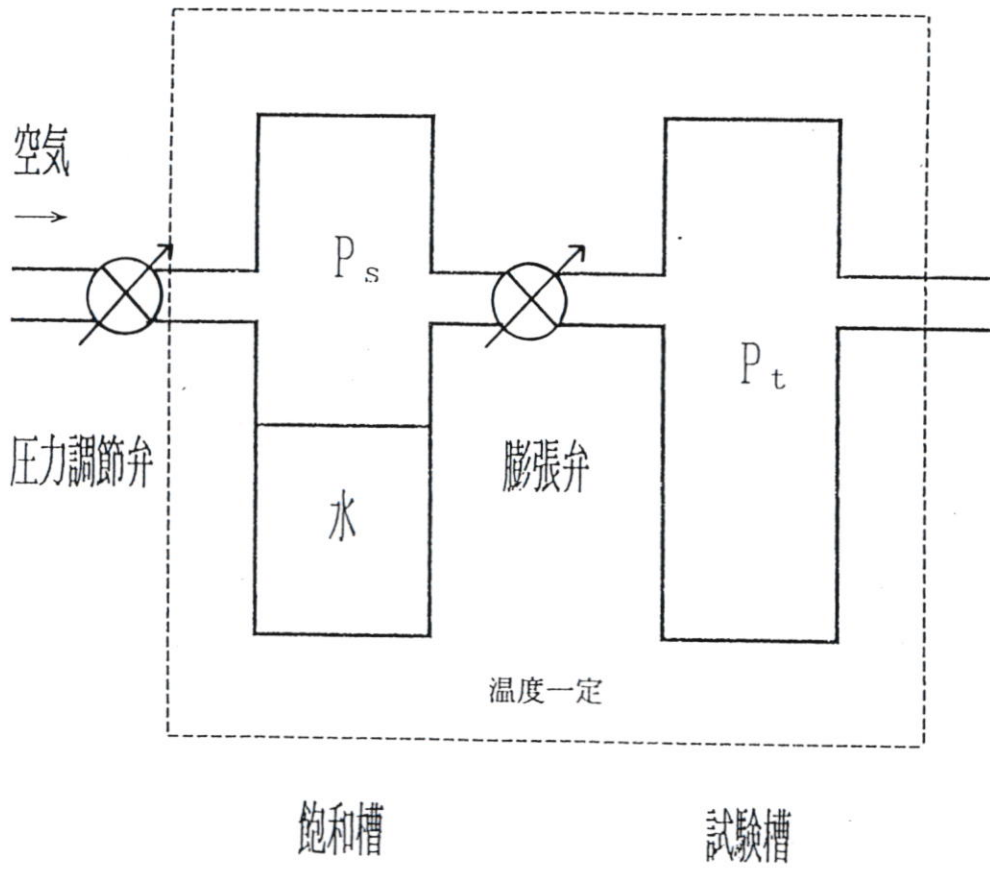


図1-2 二圧力法の概念図

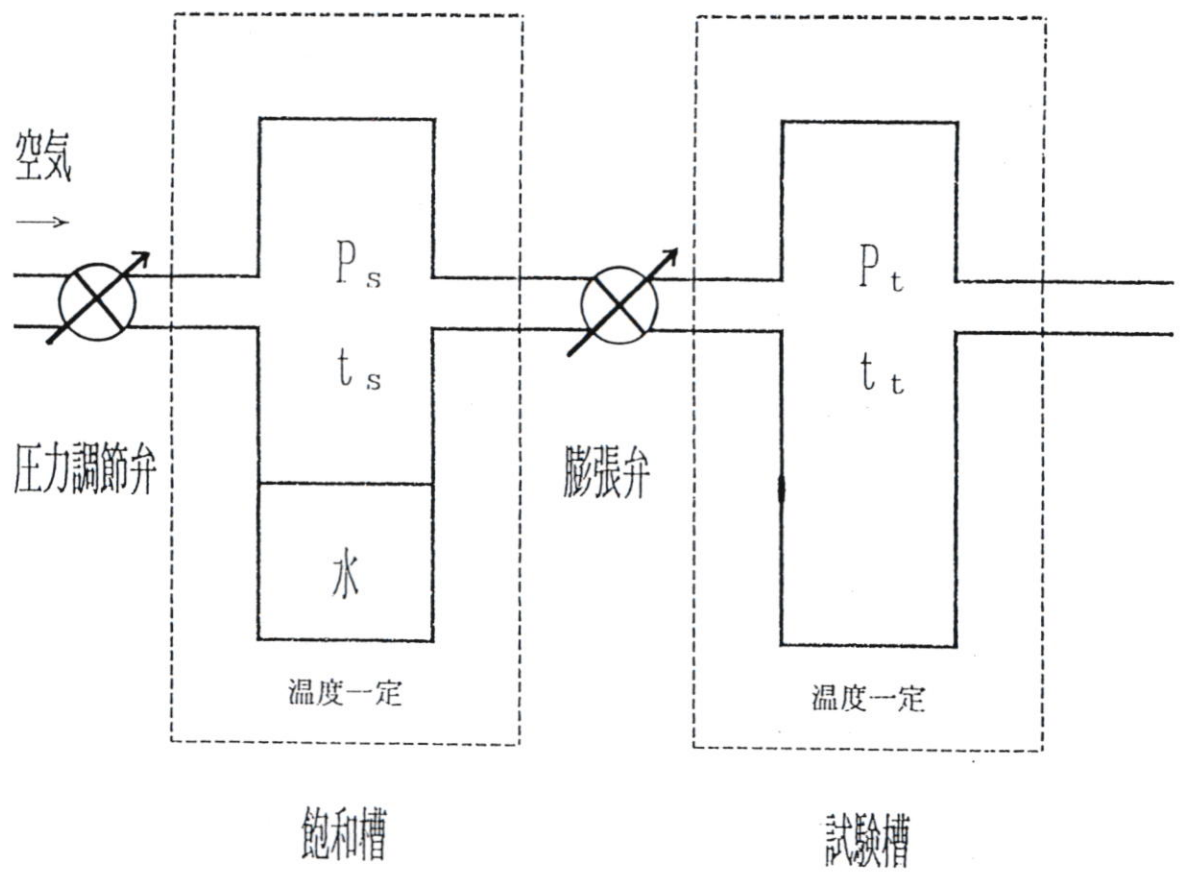


図1-3 二温度二圧力法の概念図

・ 分流法

分流法の概念を図 1 - 4 に示す。飽和槽と試験槽は同じ温度に保たれている。乾燥気体の流れを 2 分し、一方はそのまま乾燥気体として、他方を圧力 P_s の飽和槽を通過させた後、それらを混合し圧力 P_t の試験槽に導入すれば、分流した流量比から試験槽内の相対湿度 U は式 (1 - 5) で示される。

$$U = P_t \gamma / (P_s - (1 - \gamma) e_s) \times 100 \text{ [\%RH]} \dots \dots \dots (1 - 5)$$

ここで、 γ は分流比 (飽和槽に導入される空気の質量と全体の空気の質量との比) である。

また、 $P_s = P_t = P_a$ (大気圧: 1 気圧) と仮定し、 e_s の単位を [気圧] で表せば、式 (1 - 5) は簡略化され式 (1 - 6) になる。

$$U = \gamma / (1 - (1 - \gamma) e_s) \times 100 \text{ [\%RH]} \dots \dots \dots (1 - 6)$$

原理的には 0 ~ 100 % RH を発生できるという特徴を持っている。また、設定湿度変化の時間応答性は温度変化を伴わないので二圧力法と同程度によく、また装置が簡単であるので、実用標準として広く用いられている。

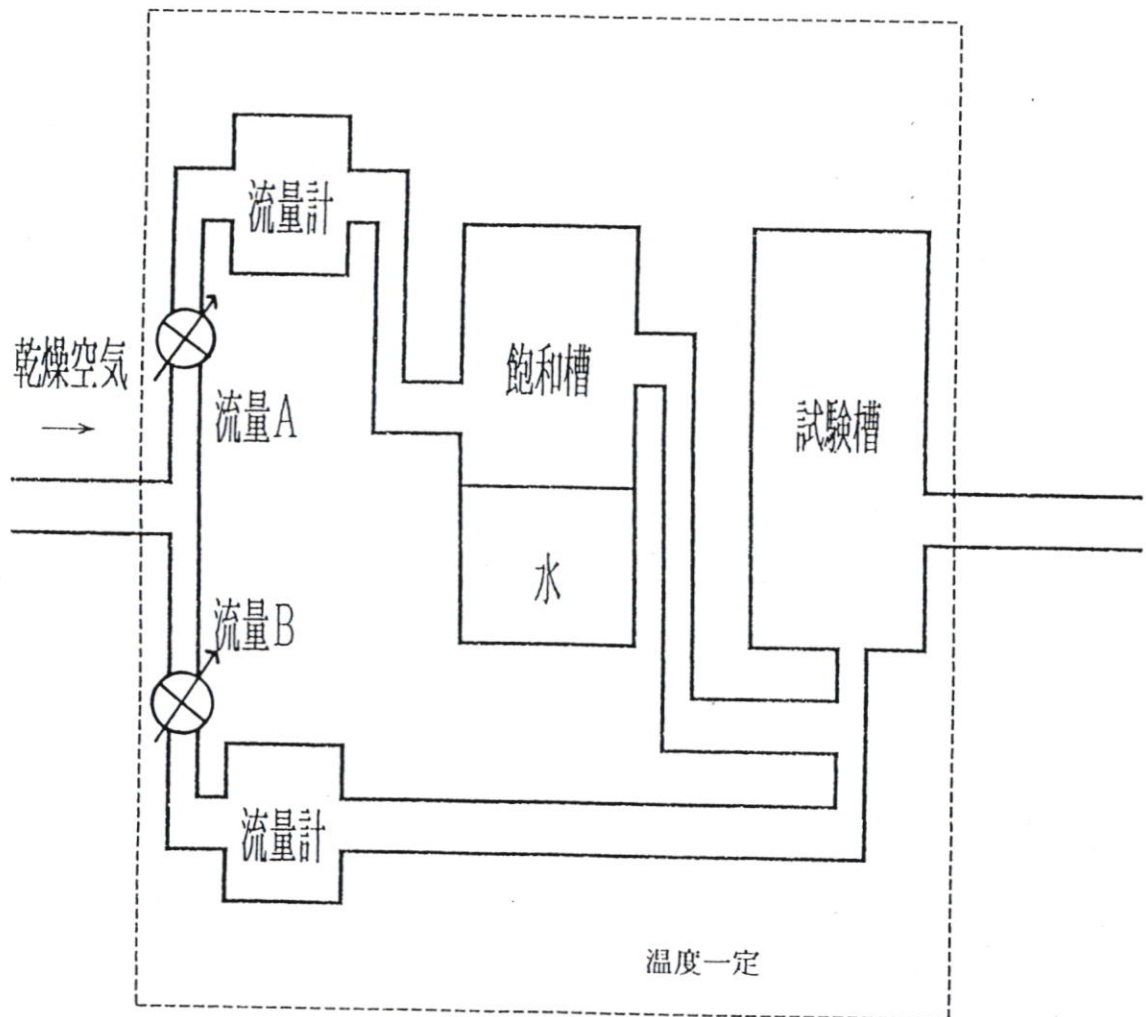
・ 飽和塩法

一定濃度の水溶液上の水蒸気圧が一定であることを利用するもので、湿度定点ともいわれている。

不揮発性の溶質 A を含む水溶液で A のモル分率を x_a とすれば、水溶液上の水蒸気圧 e は、飽和水蒸気圧 e_0 より小さくなり、蒸気圧降下 $e_0 - e$ は式 (1 - 7) で表される。

$$e_0 - e = x_a e_0 \dots \dots \dots (1 - 7)$$

これは、蒸気圧降下が溶質のモル分率に比例することを示すラウー



$$\text{流量比 } \gamma = \frac{A}{A+B}$$

図1-4 分流法の概念図

ルの法則と呼ばれるものである。水溶液中の水のモル分率を x_w とした場合 $x_a + x_w = 1$ であるので式 (1-7) より式 (1-8) が導かれる。

$$e/e_0 = x_w \dots \dots \dots (1-8)$$

ここで、 e/e_0 は水溶液上の気体中の水蒸気のモル分率に相当し 100 倍すれば相対湿度に等しくなる。式 (1-8) は希薄な溶液において成立するものであり、飽和水溶液のような濃厚な溶液の場合には一般には成立しないので補正が必要となる。しかし、溶液の水蒸気圧は基本的には水溶液中の水の濃度によって決まる。

恒湿発生装置としては最も簡易型である。温度によって水溶液中の水のモル分率が変化しない塩を用いれば常に一定の相対湿度を得ることができる。JIS規格⁽³³⁾は表1-1に示す9種類の塩による湿度を与えている。容器内の気体のかくはんを行う、温度制御に十分注意をする、塩はシャーベット状にするなどの工夫をすれば、30分で1%RHの精度で調湿が可能である⁽³⁴⁾。塩によっては金属を腐食する、塩の相転移によって湿度が不安定になる領域がある、任意の湿度設定はできない等の問題点がある。

・各恒湿発生方法の適性

湿度センサの特性の校正には計量研の二圧力二温度法による湿度発生装置を使用すれば最も信頼性が高いのは自明である。しかし、研究開発の段階では他の市販品や自作の湿度発生装置を使用せざるをえない。本研究の予備実験において二温度法、二圧力法、分流法、飽和塩法を試してみたところ、湿度センサの特性の初期校正および定期校正には0~100%RHを発生でき、安定性と時間応答性に

表1-1 塩類の飽和水溶液と共存して平衡にある気体の相対湿度

塩	温度 (°C)									
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	
K_2SO_4	99	98	98	98	98	97	97	97	96	
KNO_3	96	96	96	95	95	94	92	91	89	
KCl	89	88	87	86	85	84	84	83	82	
$NaCl$	76	76	76	76	75	75	75	75	75	
$NaBr$	--	64	62	61	59	58	56	55	53	
$Mg(NO_3)_2$	60	59	57	56	54	53	51	50	48	
K_2CO_3	43	43	43	43	43	43	43	--	--	
$MgCl_2$	34	34	33	33	33	33	32	32	32	
$LiCl$	11	11	11	11	11	11	11	11	11	

単位 (%RH)

優れる分流法が、長期安定性の測定のためには、装置の自作が容易で水の補給が不要な飽和塩法がそれぞれ適していることが明らかになった。

1 - 4 感湿機構から見た湿度センサの分類

現在最も信頼性が高い湿度計測装置は計量研の秤量法⁽³⁵⁾によるものであり、同研究所にある国家機関の標準としての湿度発生装置の精度確認にも使用されている。しかし、装置がかなり大型で汎用性がないことからここでは秤量法による湿度計測装置については触れず、ある程度汎用性のある代表的湿度センサを、感湿機構から分類し特徴を整理する。

・水の蒸発熱を利用する方法

水の蒸発速度が雰囲気湿度によって異なることを利用し、その程度を気化熱による温度低下として検出すれば各種湿度に換算できる。この原理を利用した湿度計には簡易乾湿球湿度計⁽¹⁾、アスマン通風式乾湿球湿度計⁽¹⁾、気象庁型通風式乾湿球湿度計⁽²⁾等がある。気象庁が発表する湿度はアスマン通風式乾湿球湿度計の改良型である気象庁型通風式乾湿球湿度計を基準としている。湿度ヒステリシスは無い。保守が難しい、計測することで雰囲気湿度に変化を与える、装置が比較的大型である等の問題点がある。

・露点を計測する方法

露点を計測することによって気体中の水蒸気圧がわかるので、気体温度を計測すれば相対湿度も求めることができる。光学式露点計⁽³⁾、水晶振動子型露点計⁽⁴⁾等がある。比較的低湿度領域で高感度であるという特徴がある。肉眼判定式露点計では計測することで雰囲気湿度に変化を与える、自動平衡式露点計では装置が比較的大型

である等の問題点がある。

・水蒸気の光学的吸収を利用する方法

水蒸気は可視光線に対しては透明であるが、可視光以外の領域では吸収があるので、湿度測定に適用されている。赤外線を用いたもの⁽⁵⁾、および紫外線を用いたもの⁽⁶⁾が報告されている。湿度ヒステリシスはなく時間応答性に優れているが、光学系が振動に弱い、装置が比較的大型である等の問題点がある。

・感湿材料の伸縮を利用する方法

毛髪⁽⁷⁾や竹紙⁽⁸⁾等は吸脱湿によって伸び縮みするので恒湿発生装置を用いて目盛りを振れば湿度計になる。電力や水の補給を必要としない。湿度ヒステリシスおよび経時変化が比較的大きいため目安程度の簡易湿度計に用いられる。

・感湿材料の電気抵抗や電気容量の変化を利用する方法

親水基を含む有機高分子や多孔質セラミックスは吸脱湿によってその抵抗率や誘電率が変化する。即ち、抵抗⁽⁹⁻¹²⁾や電気容量⁽¹³⁻¹⁸⁾の湿度特性を前もって計測しておけば湿度計になる。他の検出方法による湿度センサに比べ小型化しやすく局所的な湿度の計測が可能であること、応答性が比較的良好なために時間的分解能が高いこと、出力が電気信号であるので加湿器や除湿器へのフィードバックも容易であること等から有用性が高い。特に、電気容量型センサは容量計測による感湿部の発熱がないために抵抗型に比べ本質的に高精度な湿度計測が可能である。しかし、これまでに開発された電気式湿

度センサは経時変化、湿度ヒステリシス、時間応答性等の何れかに
問題点を残している。

参考文献

- (1) A. Wexler: "Humidity and Moisture vol.1 Principles and Methods of Measuring Humidity in Gases", pp.3-15 (1965) Reinhold Publishing Corp. New York
- (2) *ibid.* pp. 70-75
- (3) F. I. Woodward: *Electronic Engineering*, 49 25 (1977)
- (4) H. Ziegler and K. Rolf: *Sensors and Actuators*, 11 37 (1987)
- (5) Y. Mita, K. Ohata and S. Shionoya: *Technical Digest of The 9th Sensor Symposium, Tokyo, 1990* (IEE of Japan, Tokyo, 1990) p. 181
- (6) 北野寛, 稲松照子: 第53回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 第1分冊, p. 348 (1992)
- (7) F. K. Davey: *Humidity and Moisture*, pp. 571-573 (1965) Reinhold Publishing Corp. New York
- (8) K. Shiba, T. Ichinose, J. Kitamura and T. Yamaguchi: *Moisture Humidity*, pp. 1013-1015 (1985)
- (9) T. Nitta, Z. Terada and S. Hayakawa: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 63 295 (1980)
- (10) 定岡芳彦, 酒井義朗: *電気化学*, 53 896 (1985)
- (11) 臼井豊弘: *工業材料*, 30 77 (1982)
- (12) 定岡芳彦: *化学センサ*, 6 8 (1990)
- (13) H. Grange, C. Bieth, H. Boucher and G. Delapierre: *Sensors and Actuators*, 12 291 (1987)
- (14) E. Salasmaa and P. Kostamo : *AMS 3rd Symposium on Meteorological Observations and Instrumentation*,

- pp. 33-38 (1975) Washington D. C.
- (15) 指田孝夫, 本杉賢司, 赤羽可奈子, 川原井貢: 高分子論文集, 46 795 (1989)
- (16) K. Suzuki, Y. Ishizaka, Y. Nabeta and T. Inuzuka: Technical Digest of The 8th Sensor Symposium, Tokyo, 1989 (IEE of Japan, Tokyo, 1989) p. 271
- (17) T. Kuroiwa, A. Ito, T. Abe, T. Miyagishi, Y. Sakai, Y. Sadaoka and M. Matsuguchi: Technical Digest of The 9th Sensor Symposium, Tokyo, 1990 (IEE of Japan, Tokyo, 1990) p. 167
- (18) 阿部喜昭: 材料技術, 6 27 (1988)
- (19) K. Suzuki, K. Koyama, Y. Nabeta and T. Inuzuka: Proc. of The 4th Sensor Symposium, Tsukuba, 1984 (IEE of Japan, Tokyo, 1984) p. 287
- (20) K. Suzuki, K. Koyama, Y. Nabeta and T. Inuzuka: Technical Digest of The 10th Sensor Symposium, Tokyo, 1991 (IEE of Japan, Tokyo, 1991) p. 61
- (21) Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Sakai and K. Takahashi: J. Mater. Sci. Lett., 7 121 (1988)
- (22) 酒井義朗, 松口正信, 定岡芳彦: 高分子加工, 40 135 (1991)
- (23) 指田孝夫, 本杉賢司, 赤羽可奈子: 高分子論文集, 46 169 (1989)
- (24) 鈴木一博: 電気学会論文誌 A 112 782 (1992)
- (25) 指田孝夫, 赤羽可奈子, 川原井貢: 高分子論文集, 46 499 (1989)
- (26) P. E. Thoma: U. S. Patent 3582728 (1971)

- (27) K. W. Misevich and H. M. Sullivan: U. S. Patent 3350941 (1967)
- (28) H. Grange, C. Bieth, H. Bougher and G. Delapierre: Sensors and actuators, 12 291 (1987)
- (29) 加納 享一: “湿度計測・センサのマニュアル”, pp. 1-5 (1989) 学献社 東京都豊島区雑司が谷
- (30) (29)と同じ pp. 103-110
- (31) 稲松 照子, 高橋 千晴: 応用物理, 53 249 (1984)
- (32) 稲松 照子: 計量管理, 36 10 (1987)
- (33) 日本工業規格, J I S Z 8 8 0 6 (1981)
- (34) 北野 寛, 高橋 千晴, 稲松 照子: 計測自動制御学会論文集, 23 1246 (1987)
- (35) 高橋 千晴, 稲松 照子: 応用物理, 53 439 (1984)

第2章 電気容量型湿度センサの感湿機構の解明

電気容量型湿度センサには本来様々な長所があるが、その長所を生かすためにはいくつかの問題点を解決しなければならないことを第1章で述べた。問題の解決には電気容量型湿度センサの感湿機構を明らかにすることが重要であると考えられるが、それに関する報告例⁽¹⁻⁶⁾は少なく統一された見解は得られていない。これは、電気容量型湿度センサが秤量法を利用した湿度計および露点計等のように湿度の定義に用いられる物理量を直接計測できる方法ではないため、その感湿機構が比較的複雑であることに起因していると考えられる。そこで、本研究では、「湿度と電気容量との関係」という間接的な関係を、「湿度と、感湿部への水分子の取り込み方との関係」と「感湿部への水分子の取り込み方と電気容量の関係」という直接的な関係に分離して考えることにする。感湿部への水分子の取り込み方は赤外吸収スペクトルの湿度依存性および吸着等温線から、取り込まれた水分子の状態や量と電気容量の関係は吸着等温線と電気容量の湿度依存性から検討する。さらに、得られた結果を利用して、広い温湿度範囲で高精度な湿度計測が可能な電気容量型湿度センサの感湿材料が備えるべき条件をまとめる。

2 - 1 実験に用いた感湿材料

感湿機構を調べる実験には、無機材料では、代表的な酸化物である Al_2O_3 および代表的な塩化物である CaF_2 を、有機物では、疎水基によって適当に間隔を開けられたカルボニル基を親水基として含む材料であるセルローストリエステル (CTE)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、主としてカルボニル基を親水基として含む三次元的に架橋されている、酸素を含んだ無定形水素化炭素 ($a-CHO$)、および水酸基を親水基として含むポリビニルアルコール (PVA) を感湿材料として用いた。この中で、 Al_2O_3 と CaF_2 の単結晶は水分子を取り込まず、その誘電率は湿度に依存しないが、多孔質化し比表面積を大きくすることによって感湿材料として使用できる^(7, 8)。

各感湿薄膜の成膜方法を表 2 - 1 にまとめて示す。 CaF_2 薄膜は、 $\sim 7 \times 10^{-3}$ Pa の圧力下で CaF_2 結晶を電子ビーム蒸着することによって、 Al_2O_3 薄膜は圧力 $\sim 1 \times 10^{-1}$ Pa の高周波 (13.56 MHz) 酸素プラズマ中で純度 5 N の Al を蒸着することによって得た。 $a-CHO$ 薄膜は tert-アミルアルコール (アルドリッチ社製、試薬特級) を原料とした、対向電極型高周波 (13.56 MHz) プラズマ化学蒸着で作製された^(9, 10)。この時の反応気体圧力は ~ 7 Pa、基板位置は高周波電極表面である。PMMA (アルドリッチ社製、very high molecular weight) と CTE (コダック社製、CAB 381) の薄膜は、溶媒にジクロロエタンを用いた溶液をスピニングした後真空乾燥することによって得られた。PVA (アルドリッチ社製、平均分子量 106000 \sim 110000)

表 2 - 1 感湿材料とその成膜方法

感湿材料	成膜方法
CaF ₂	真空蒸着
Al ₂ O ₃	反応性イオンプレーティング
α-CHO	RFプラズマCVD
PMMA	スピンドーティング
CTE	スピンドーティング
PVA	スピンドーティング

薄膜は水溶液をスピニングした後、130℃で大気中熱処理を行うことによって得られた。この熱処理によって、PVAには結晶化に伴う吸水量の減少⁽¹¹⁾が起こり、少なくとも70%RH以下では相対湿度-電気容量特性を調べたり、吸着等温線を作製したりすることが可能な薄膜となる。また、PVAは水酸基を含み水分子による吸収を分離するのが困難であるため、赤外吸収スペクトルの計測には使用しなかった。

2 - 2 感湿膜に取り込まれた水分子の赤外吸収スペクトルによる 評価

水分子に含まれるO-Hの伸縮振動による吸収は $3300 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ に、H-O-Hの変角振動による吸収は 1600 cm^{-1} 付近に現れる⁽¹²⁾。また、水分子が水素結合をしている場合、その結合エネルギーに応じて、伸縮振動による吸収は水蒸気の場合よりも低波数側にシフトする。さらに $3200 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ の領域では、O-Hの伸縮振動による吸収以外に、それと紛らわしい吸収はないので、赤外分光は感湿膜中に取り込まれた水分子の状態を調べるために有用である。

2 - 2 - 1 実験装置の構造および実験手順

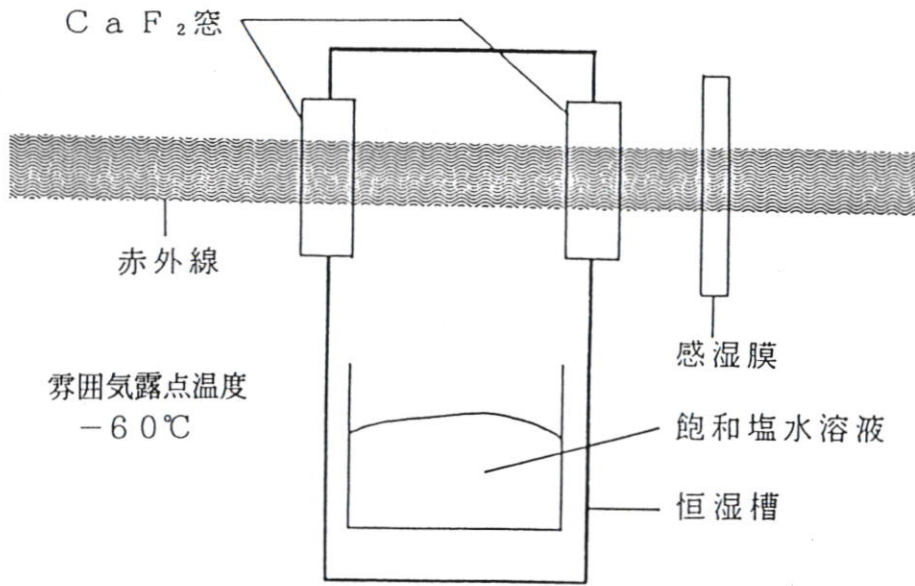
感湿膜中に取り込まれた水分子の赤外吸収スペクトルを計測するためには試料を任意の湿度雰囲気中に置く必要がある。しかし、光路の水蒸気は赤外線を吸収するので、試料近傍の気体以外はなるべく乾燥状態に保つ必要がある。そこで、本実験を行うにあたって、まず赤外線に対して透過性のあるCaF₂製の窓を持つ小型の湿度槽を作製した。赤外線が槽内の湿度雰囲気を通過する距離は約5mmである。これによって全光路の99%以上を乾燥状態に保つことが可能となる。相対湿度の設定にはLiCl（およそ11%RH）およびNaCl（およそ75%RH）の飽和水溶液を用いた。分光装置にはフーリエ変換型赤外分光分析装置（島津製作所社製、FTIR-4200）を用いた。

まず、図2-1(a)の配置で感湿膜の赤外吸収スペクトルを計

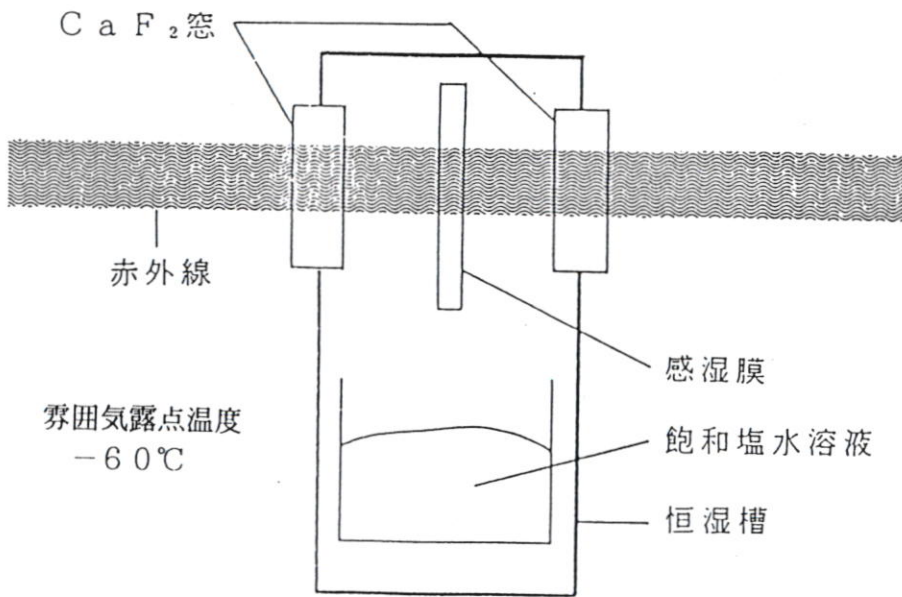
測し、参照スペクトルとした。次いで、同じ試料を用い (a) の場合のスペクトルに対する相対透過率を図 2-1 (b) の配置で計測した。両計測において湿度槽内の水蒸気の吸収は共通であるので、乾燥状態の感湿膜に対する吸湿状態の感湿膜のスペクトル、すなわち感湿膜に取り込まれた水分子のスペクトルが得られる。この時、湿度槽外部に供給されている空気の露点温度は -60°C であり、計測時の温度である 25°C における相対湿度に換算すると 0.03% RH 程度となり十分乾燥状態と見なせる程度である。

2-2-2 水蒸気と水 (液体) の赤外吸収スペクトル

感湿膜内部に取り込まれた水分子の状態を評価するための参照用スペクトルとして、水蒸気と蒸留水の赤外吸収スペクトルを計測した。図 2-2 (a) は赤外吸光分析装置の光路中に水蒸気を導入した場合のスペクトルであり”相互作用のない水分子”に対応する。図 2-2 (b) は蒸留水のスペクトルであり”凝縮状態の水分子”に対応する。相互作用のない水分子の O-H 非対称伸縮振動、O-H 対称伸縮振動及び H-O-H 変角振動の基準振動に対応する波数は 3756 、 3657 および 1596 cm^{-1} である⁽¹²⁾。水蒸気のスペクトルにおいては伸縮および変角振動の吸収は回転振動による変調を受け多数に分離して観測されている。凝縮水の場合、伸縮振動の吸収は分離できなくなり 3450 cm^{-1} 付近に吸収帯として観察されている。変角振動による吸収は 1650 cm^{-1} 付近に現れている。 2350 cm^{-1} 前後の吸収は炭酸ガスによるものである。



(a)



(b)

図2-1 感湿膜内部に取り込まれた水分子の赤外吸収スペクトル計測の原理
 (a) 乾燥状態にある感湿膜のスペクトル(参照スペクトル)を計測する配置
 (b) 吸湿状態にある感湿膜のスペクトルを計測する配置

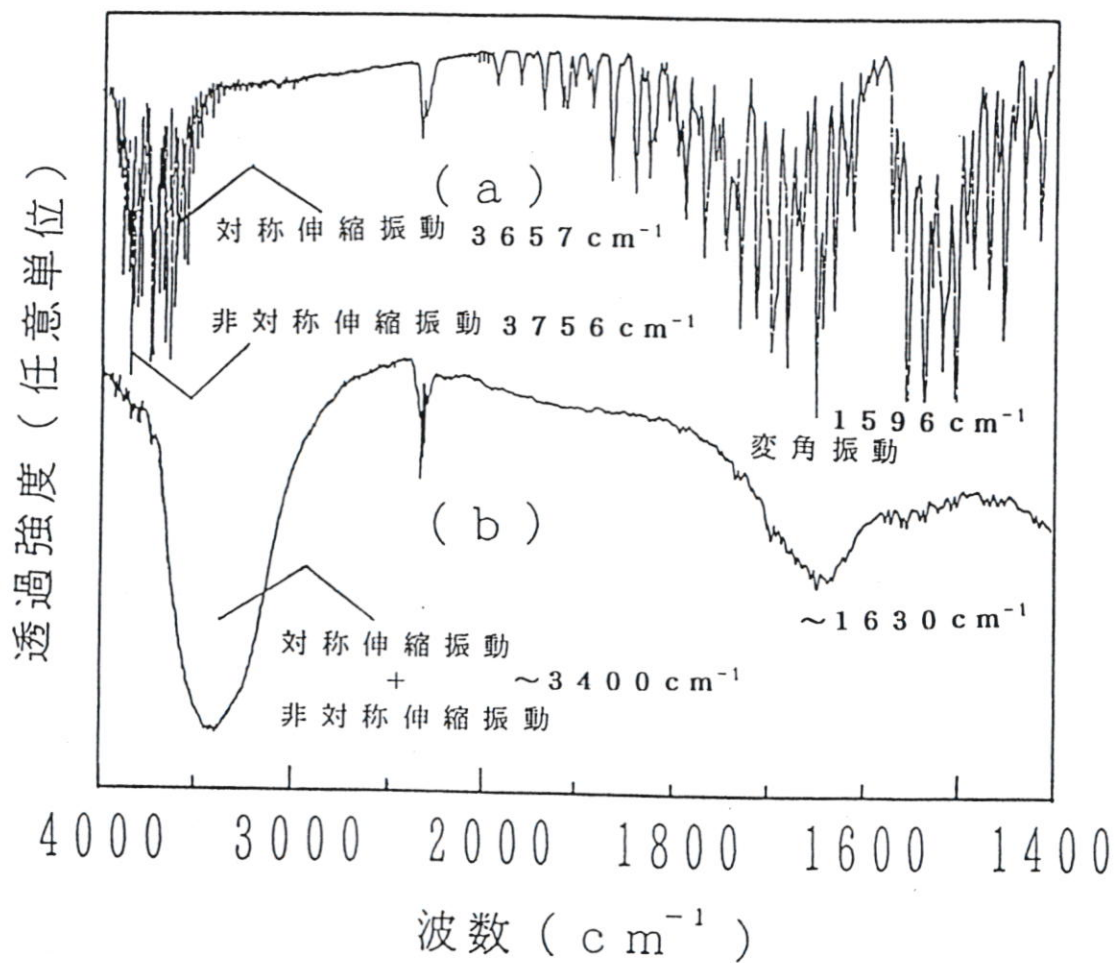


図2-2 水蒸気と水(液体)の赤外吸収スペクトル
 (a) 水蒸気のスぺクトル (b) 水のスぺクトル

2-2-3 各種感湿膜に取り込まれた水分子の赤外吸収スペクトル

6種類の感湿材料の内、特徴的であったCaF₂、CTE及びa-CHOに取り込まれた水分子の赤外吸収スペクトルを図2-3、2-4、2-5にそれぞれ示す。(a)のスペクトルは11%RHに、(b)は75%RHにそれぞれ対応する。CTEやa-CHOでは1750cm⁻¹付近に強い吸収を示すカルボニル基(C=O)やアルキル基(C_n-H_{2n+1})を含むため、変角振動モードの明確な分離は困難である。従って、これらの場合には4000~3000cm⁻¹のスペクトルのみを示した。CaF₂、CTE及びa-CHOに取り込まれた水分子の状態はそれぞれ明確に異なっていることがわかる。

CaF₂の場合には、75%RHの雰囲気において取り込まれた水分子は、ほとんど蒸留水のスペクトルと同様であり凝縮状態にあることがわかる。また、11%RHの場合においても吸収はブロードであることから、水分子とCaF₂表面との吸着エネルギーには、かなりの幅があることがわかる。Al₂O₃の場合にもCaF₂とほぼ同様なスペクトルが得られた。

CTEの場合には、75%RHおよび11%RHのいずれの湿度においても、水分子の非対称伸縮振動と対称伸縮振動に対応すると考えられる3630および3540cm⁻¹に鋭い吸収が観察される。いずれの吸収も相互作用のない水分子の場合と比べ約120cm⁻¹低波数側にシフトしている。また、凝縮状態の水分子の3450cm⁻¹(ν_{OH,asO})付近の吸収帯は、相互作用のない水分子の非対称伸縮振動(ν_{OH,asy})と対称伸縮振動(ν_{OH,sv})に対応する吸収

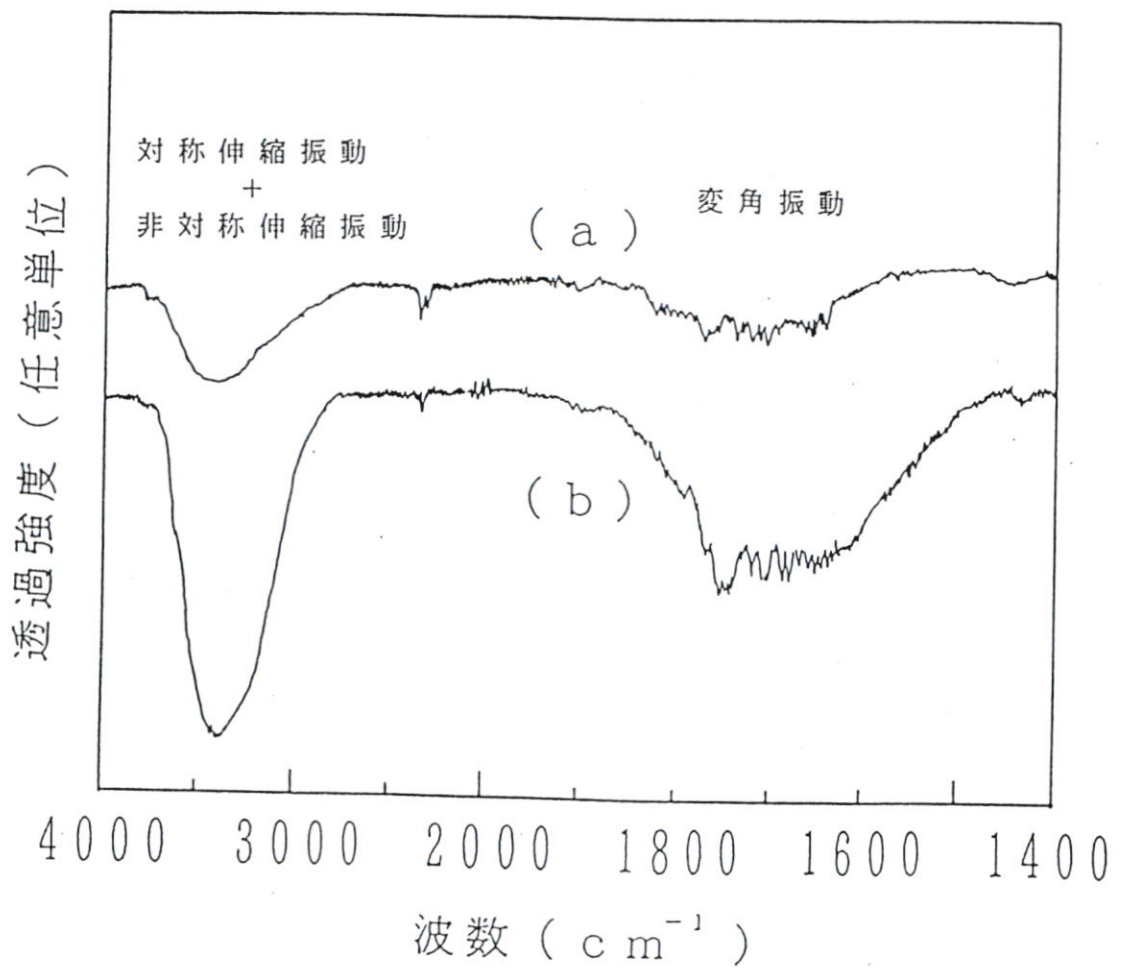


図2-3 CaF_2 薄膜に取り込まれた水分子の赤外吸収スペクトル
 (a) $\sim 11\% \text{RH}$ の場合 (b) $\sim 75\% \text{RH}$ の場合

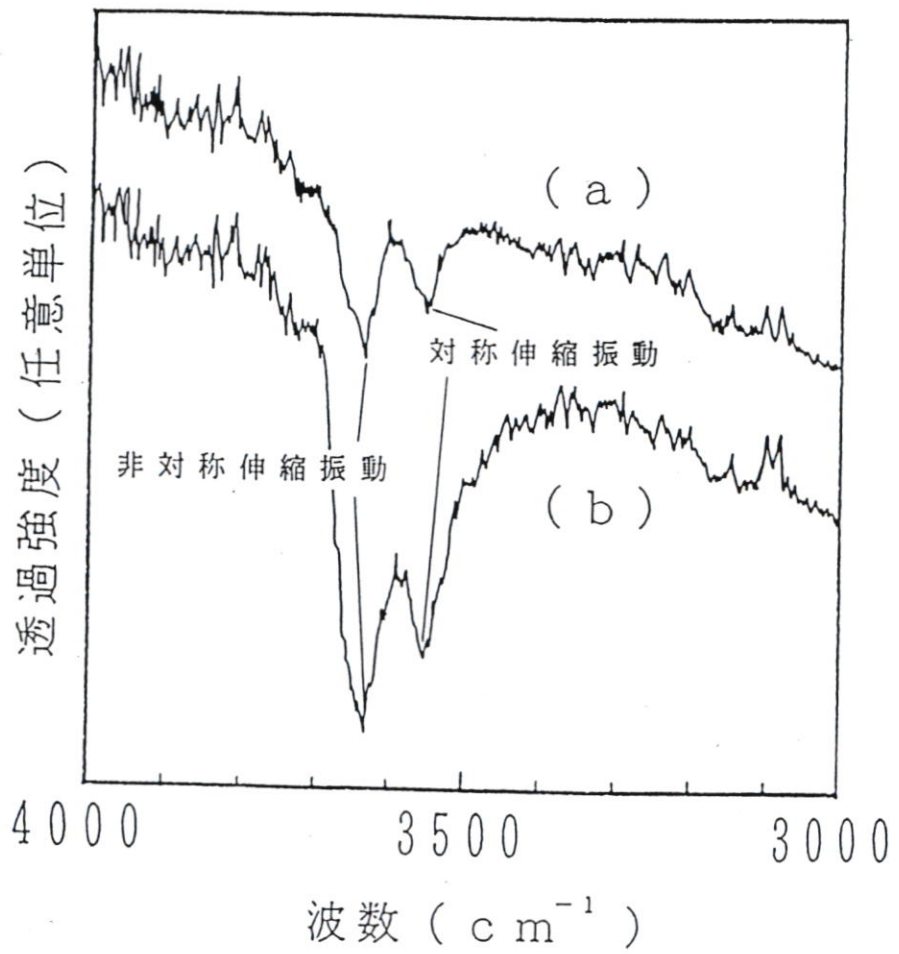


図2-4 CTE薄膜に取り込まれた水分子の赤外吸収スペクトル
 (a) ~11%RHの場合 (b) ~75%RHの場合

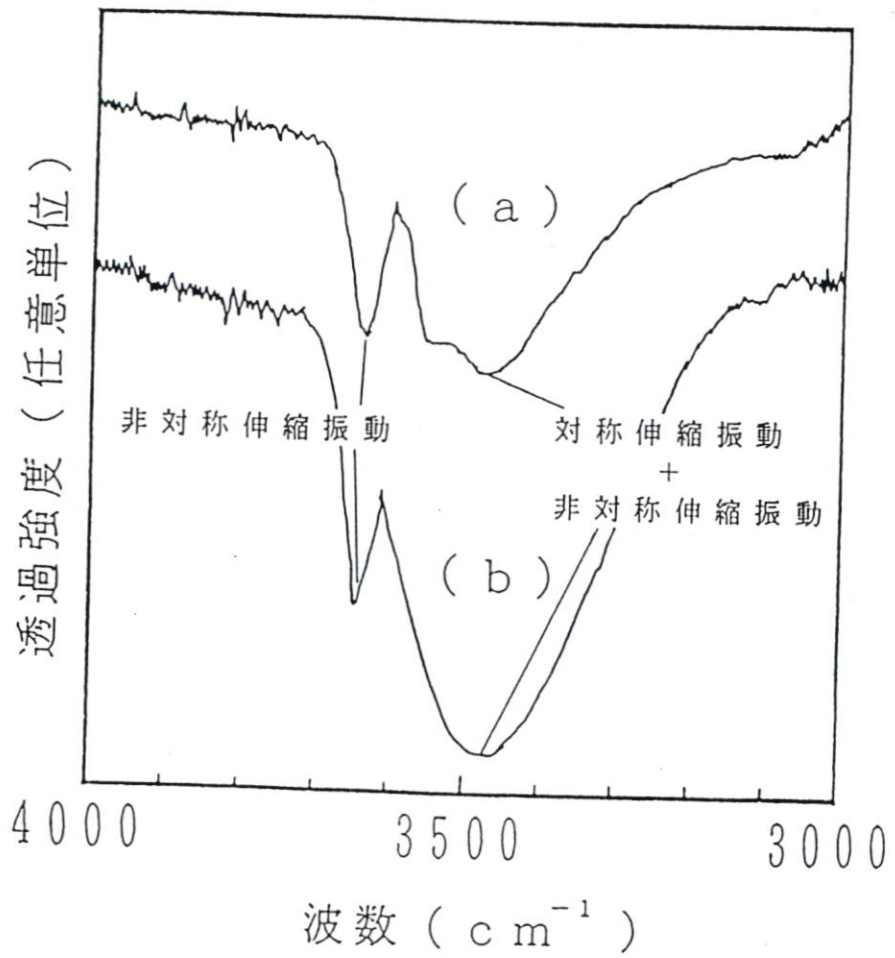


図2-5 a-CHO薄膜に取り込まれた水分子の赤外吸収スペクトル
 (a) ~11%RHの場合 (b) ~75%RHの場合

が分離できない程度にブロードになり、かつシフトした結果であると考えれば、そのシフト量 (Δ) は式 (2-1) で近似できる。

$$\begin{aligned}\Delta &= (\nu_{\text{OH,asy}} + \nu_{\text{OH,sv}}) / 2 - \nu_{\text{OH,aso}} \cdots \cdots (2-1) \\ &= (3756 + 3657) / 2 - 3450 \\ &= 256 \text{ [cm}^{-1}\text{]}\end{aligned}$$

C T E の場合のシフトは約 120 cm^{-1} であり、凝縮状態の水分子の場合のおよそ 2 分の 1 であるので、C T E 中の親水基と水分子は凝縮水中の水分子間よりも弱い力で結合されていることがわかる。吸収の鋭さは、取り込まれた水分子と C T E の親水基との結合エネルギーが一定であり、かつ水分子間の相互作用がほとんど無いことを示しているものと考えられる。水蒸気のスペクトルで観察されるような水分子の回転による変調は見られず、回転運動は束縛されていることがわかる。さらに、11% R H および 75% R H におけるスペクトルの形には、ほぼ差が見られないので少なくとも 11% R H から 75% R H までの領域で水分子は同様な状態に取り込まれていることがわかる。また、図 2-4 には示していないが、 1750 cm^{-1} に現れるカルボニル基の吸収も、吸湿によってわずかに低波数側にシフトする。これらのシフトは水分子とカルボニル基が水素結合をしていることを示すものと考えられる。このような赤外吸収スペクトルは P M M A の場合においても得られた。

a - C H O の場合には、11% R H においては C T E の場合と同様な相互作用の少ない水分子に起因すると思われる吸収が主なものであるのに対して、75% R H においては凝縮水の吸収もあわせて観察され、C a F₂ と C T E の場合の中間的な水の取り込み方をしていることがわかる。

2 - 3 吸着等温線と電気容量 - 相対湿度特性の同時計測

感湿部の吸湿による電気容量変化の機構を議論するためには吸着等温線と電気容量 - 相対湿度特性を一つの感湿素子で計測することが望ましい。というのは、吸着等温線と電気容量 - 相対湿度特性の計測に別々の素子を用いた場合、それらの感湿膜の構造が同じであるという確証を得るのは難かしいからである。

2 - 3 - 1 同時計測用素子の構造

感湿部の単位体積に取り込まれる水分子の質量 (M_{H_2O}) および電気容量 (C) の計測に用いた素子を図 2 - 6 に示す。ATカットの水晶振動子表面に感湿膜が成膜されており、その上に、水蒸気に対し透過性を持ち、かつ $100 \Omega / \square$ 程度の導電性を持つクロム薄膜 (電極①) が蒸着されている。

感湿膜が水分子を取り込むと質量が増加し水晶振動子の発振周波数は低下する。この変化 (Δf) と感湿膜の厚さ (d_s) および面積 (S_s) から、式 (2 - 2) を用いて M_{H_2O} を求めることができる。

$$M_{H_2O} = \Delta f \cdot \rho_q \cdot N \cdot S_q / (f_0^2 \cdot d_s \cdot S_s) \dots \dots \dots (2 - 2)$$

ここで、 Δf (Hz): 発振周波数変化、 $\rho_q (=2.2 \text{ g/cm}^3)$: 水晶の密度、 $N (=1.67 \times 10^5 \text{ Hz} \cdot \text{cm})$: ATカットされた水晶の周波数定数、 $S_q (\text{cm}^2)$: 水晶の面積、 $f_0 (=6 \times 10^6 \text{ Hz})$: 基本共振周波数、 $d_s (\text{cm})$: 感湿膜の厚さ、 $S_s (\text{cm}^2)$: 感湿膜の面積である。

電気容量は電極①と電極②間で計測できる。

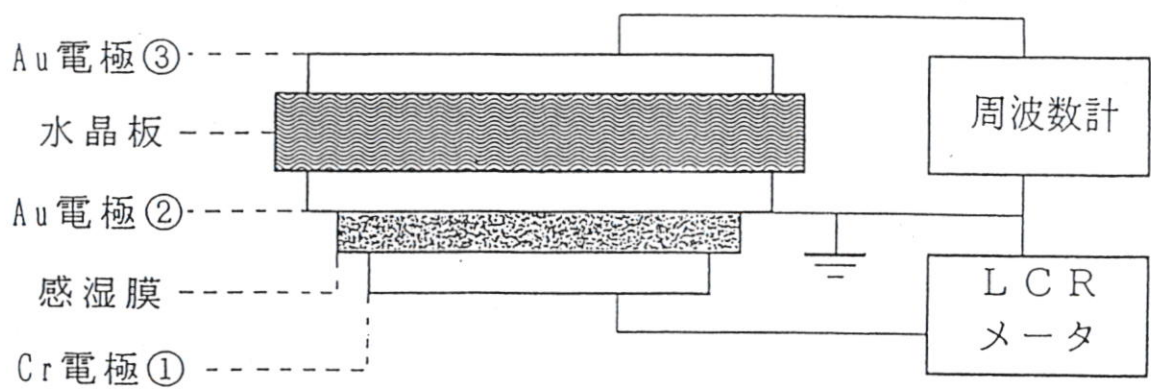


図2-6 感湿部の単位体積に取り込まれる水分子の質量と電気容量の同時計測に用いた素子

2 - 3 - 2 実験手順

電気容量測定に用いたLCRメーター（YHP、multi-frequency LCR meter 4275-A）の分解能は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および2 MHzである。

任意の湿度雰囲気の発生には、気体の流れや温度制御を改良した市販の分流式湿度発生装置（神栄株式会社、SRH-1R135ADR）を用いた。半水没式である試験槽の蓋の上面には面状ヒーターを取り付け、蓋の上面の温度が水槽の温度と ± 0.1 °C範囲で等しくなるように制御した。さらに、飽和槽と試験槽の間にストップバルブを取り付け乾燥空気を発生させる時に、飽和水蒸気が拡散で試験槽に混入するのを防いだ。この湿度発生装置の湿度精度は ± 1 % RHであるが、再現性は ± 0.2 % RH程度の精度であることを露点計（General Eastern社、HYGRO-M2）による予備実験から確かめた。

まず、湿度を0 % RHに設定し電気容量と水晶振動子の発振周波数が安定した時点で $MH_2O = 0$ とした。次に、試験槽の温度を一定に保ったまま湿度を変化させ電気容量と MH_2O を計測した。計測は30 °Cおよび60 °Cで行った。

2 - 3 - 3 各種感湿材料の吸着等温線と電気容量 - 相対湿度特性

CTE以外の場合の電気容量は測定周波数によって変化する。しかし、定性的な議論においては影響がない程度であったので以下では測定周波数が1 MHzの場合の結果をしめす。ここでは、特徴的であったCaF₂、CTEおよびPMMAの3つ感湿材料の吸着等温

線 (M H₂O - R H 特性) および C - R H 特性を図 2 - 7、2 - 8、2 - 9 にそれぞれ示す。▲は 30 °C の加湿時に、△は 30 °C の除湿時に、●は 60 °C の加湿時に、○は 60 °C の除湿時にそれぞれ対応する。電気容量は、30 °C の乾燥状態における電気容量 C_{30°C, 0%} を 1 として示してある。

C a F₂ において、30 °C の M H₂O は 60 °C の場合の M H₂O よりも常に大きい値となっている。80 % R H 以下においては高温域ほど M H₂O の差は拡大するが、90 ~ 95 % R H の領域ではその差は減少する。これは、C a F₂ 内部に存在する空間が有限であるので、高温域では、M H₂O が立体障害により制限されるためと考えられる。従って M H₂O - R H 特性に温度依存性のある感湿材料を用いてセンサを作製しようとする場合、センサ出力の温度係数は湿度領域によって異なるという問題が生じ、實際上、広い温湿度範囲における温度補正は困難になるものと考えられる。30 % R H 以上の領域には、相対湿度に換算して最大 ± 9 % R H の大きなヒステリシスが観察される。このヒステリシスは、任意の M H₂O (感湿部の単位体積中に取り込まれた水分子の体積 V が一定) において、感湿部に取り込まれた水分子の平衡蒸気圧が吸着時と脱着時で異なることを示している。この蒸気圧の差 (Δ P) は相対湿度幅で表したヒステリシス (Δ R H) と飽和水蒸気圧 (P_s) を用いて式 (2 - 3) で表せると考えられる。

$$\Delta P = \Delta R H \cdot P_s \dots \dots \dots (2 - 3)$$

また、Δ P と水の表面張力 (σ) を用いて吸着時と脱着時とのエネルギーの釣合を考えると式 (2 - 4) が得られる。

$$\Delta P (N/m^2) \cdot V (m^3) - \sigma (N/m) \cdot \Delta x (m^2) = 0 \dots \dots (2 - 4)$$

ここで x は m² の次元を持つので、S で表せば式 (2 - 3) および式

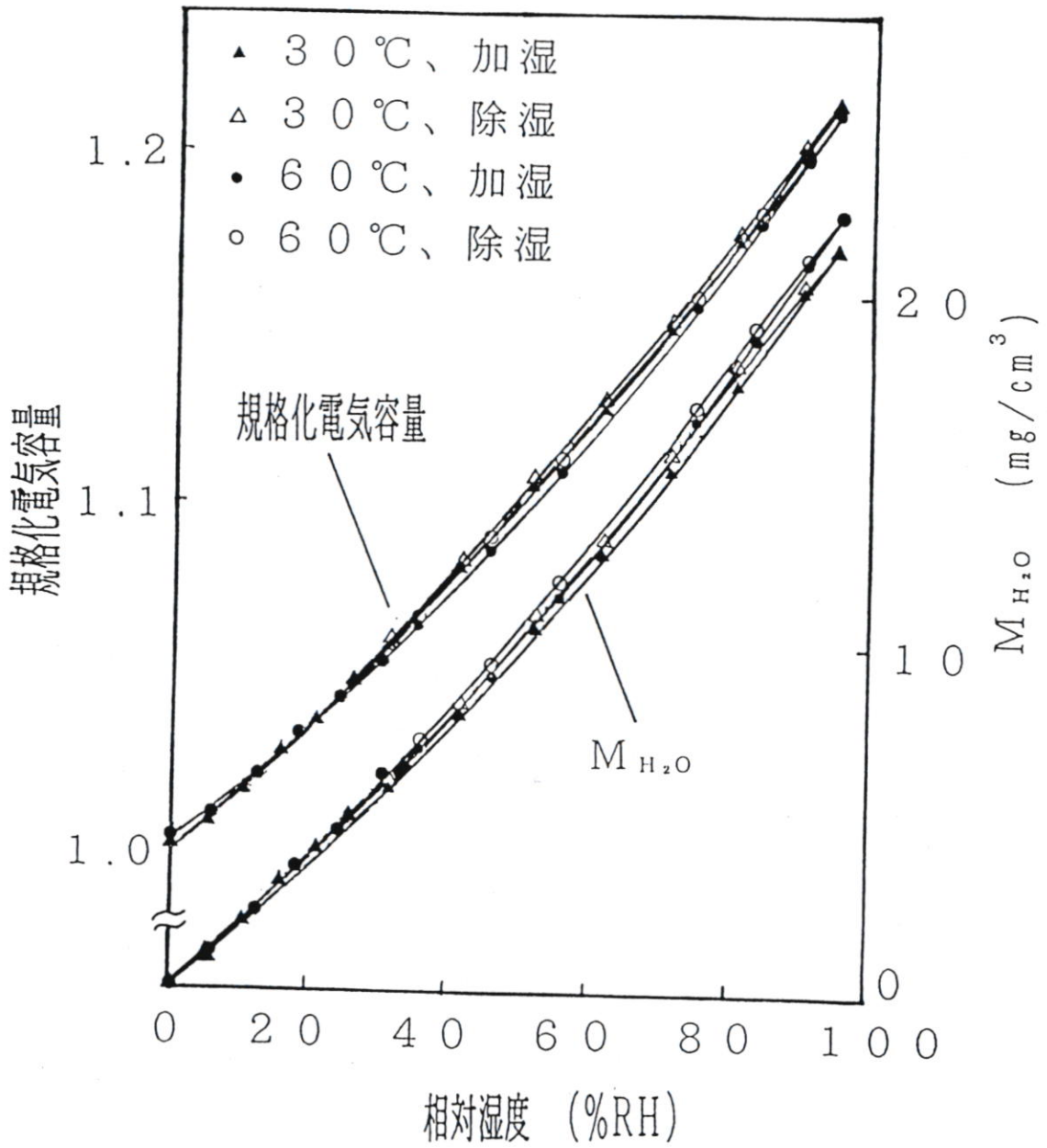


図2-8 CTE薄膜の吸着等温線と電気容量-相対湿度特性

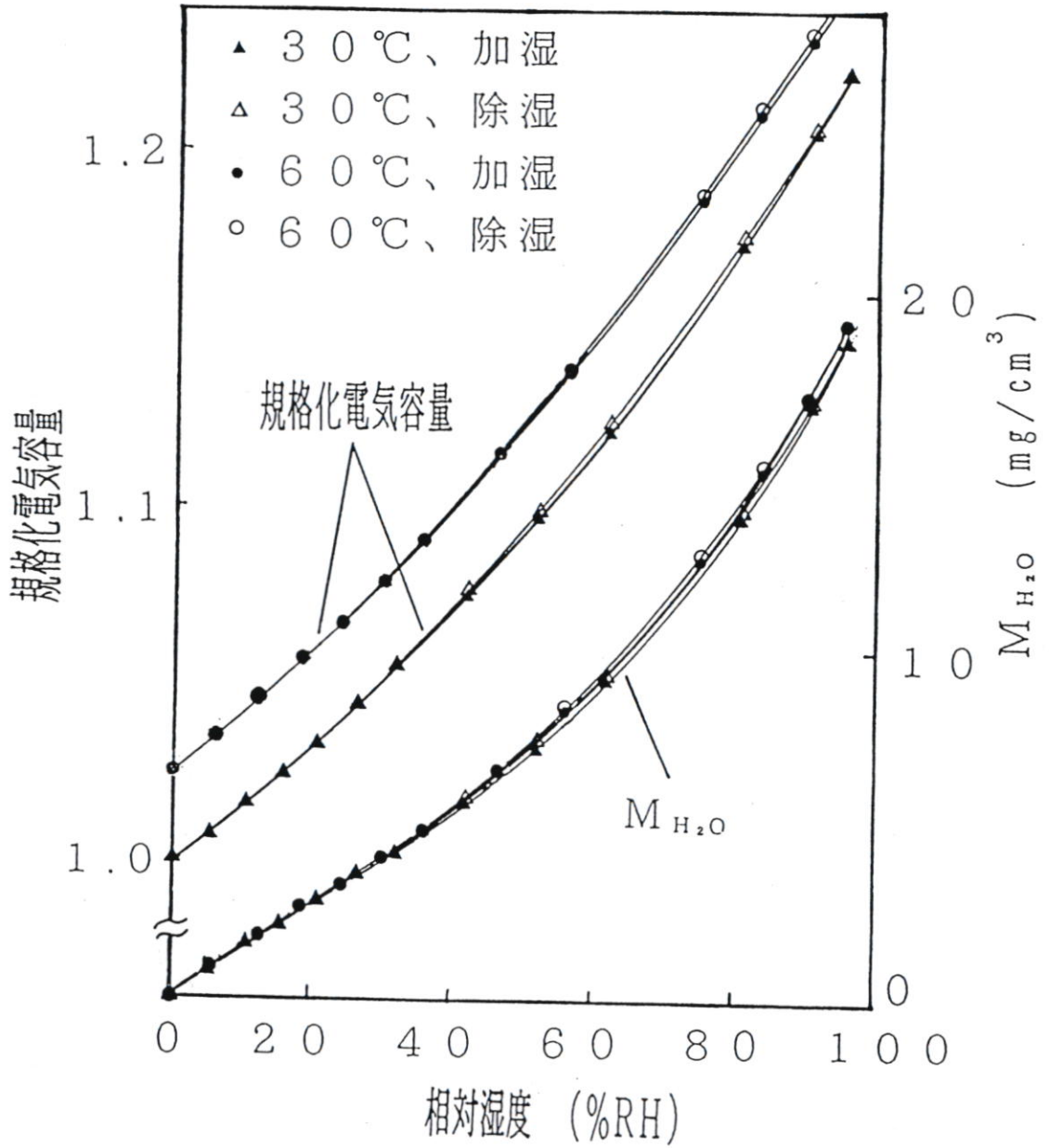


図2-9 PMMA薄膜の吸着等温線と電気容量-相対湿度特性

(2-4) から ΔRH は式 (2-5) で表される。

$$\Delta RH = \sigma (N/m) \cdot V^{-1} (m^{-3}) \cdot P_s^{-1} (m^2/N) \cdot \Delta S (m^2) \dots \dots \dots$$
$$\dots \dots \dots (2-5)$$

ここに、 ΔS : 水の表面積の変化、 σ : 一定温度下では定数、 P_s : 一定温度下では定数

すなわち上式より、ヒステリシスは体積一定の水の表面積が変化したことに起因する蒸気圧の変化と見なすことができる。具体的には吸着水等が毛管凝縮によりその表面積を減少した場合の、表面自由エネルギーの低下 ($\sigma \cdot \Delta S$) がヒステリシスの主な原因であると考えられる。これはヒステリシスが大きい CaF_2 に取り込まれた水分子が、主として凝縮水として存在するという赤外吸収スペクトルの結果と定性的に一致する。

また、凝縮が起こる毛管の最大半径は相対湿度と絶対温度の関数であり⁽¹³⁾、またその半径は $M H_2O$ に対応するので本質的にセンサ出力の温度係数は湿度領域によって異なり、温度補正の面からも水分子の凝縮は望ましくない。

次に電気容量に着目すると、ヒステリシスは $M H_2O$ の場合よりもやや小さくなっている。ある一定温度において $M H_2O$ と電気容量が一対一対応するのであれば、両者のヒステリシスは RH に換算すれば同じ値となるはずである。したがって $M H_2O$ は同じ値であっても感湿膜内部に存在する水分子の状態は加湿時と除湿時で異なり、除湿時には凝縮によって誘電率が低下した水分子が、蒸気圧の低下にともない選択的に取り残されているものと考えられる。

乾燥状態において温度依存性がほぼ見られないことから CaF_2 自身の誘電率の温度依存性は無視できる程度であることがわかる。し

かし、0%RH以外の領域では60℃の場合の電気容量が30℃の場合に比べて大きく、 MH_2O の温度依存性とは逆の傾向を示している。これより、取り込まれた水分子の誘電率は温度上昇と共に増加していることがわかる。これは、通常の凝縮水の誘電率が絶対温度の逆数に比例することとは全く異なる。90%RHにおける抵抗値は乾燥状態における抵抗値よりも2桁低下することを考え合わせると、 CaF_2 の表面電界によって発生したプロトン⁽¹⁴⁾による空間電荷分極に起因するものと考えられる。また、 Al_2O_3 およびPVAの場合にも CaF_2 と類似の特性が得られた。このように、無機材料、有機材料を問わず CaF_2 、 Al_2O_3 、PVA等のように親水基で囲まれた空間が存在し得るような場合は、センサ出力のヒステリシスおよび温度係数に問題を生ずることがわかった。

CTEの場合、 CaF_2 に見られたような MH_2O の低湿域における立ち上がりは見られない。温度係数は相対湿度に換算して $-0.1\% \text{RH} / \text{K}$ であり、 MH_2O は、ほぼ相対湿度に対応していることがわかる。また、電気容量も相対湿度に換算して $0.07\% \text{RH} / \text{K}$ の温度係数であり、ほぼ相対湿度に対応していることがわかる。すなわち、CTEに取り込まれた水分子の誘電率は温度にほとんど依存しない。CTEに取り込まれた水分子の比誘電率をG.H. Argue⁽¹⁵⁾らの方法によって求めると、CTE薄膜内部の気孔率を少なくとも3%、そして多くとも30%と幅広く仮定しても、30から40の範囲に入る。比誘電率が温度に依存しない場合、分極を主に電子分極および原子分極によると考えるのが通常であるが、その場合、水においては比誘電率は約4.2⁽¹⁶⁾でありCTEにおける電気容量変化を説明するには不適當である。このように電気容量変化が温度によらず MH_2O の

みに依存し、かつ比較的大きな値をとる例はシリカゲルに吸着した水分子^(17,18)やメタノール等⁽¹⁹⁾の場合に報告されている。J. A. Snelgrove^(18,20)らはシリカゲル表面に吸着した水分子のこの振舞いを説明するために、吸着した水分子の回転運動を禁止し、振動のみが許容されているモデルを提唱している。C T E や P M M A に取り込まれた水分子の赤外吸収スペクトルおよび M H₂O - R H 特性と C - R H 特性は、このモデルを支持するものであると考えられる。ヒステリシスは相対湿度に換算して最大±1% R H 程度であり C a F₂ や A l₂O₃ の 1 / 9 ~ 1 / 3 程度である。赤外吸収の結果を併せて考えると、C T E に取り込まれた水分子は凝縮状態にないことがわかる。

P M M A の場合、M H₂O は相対湿度にほぼ対応しているが、電気容量は 0.5% R H / K 程度の大きな温度依存性を示している。乾燥状態における電気容量の温度依存性は P M M A 自体のものであるので、一定温度下の電気容量の変化量 ΔC は取り込まれた水分子によるものであると考え、この場合も C T E と類似で 0.1% R H / K 以下の範囲で、 ΔC は相対湿度に対応している。P M M A 自体の誘電率の温度依存性が大きいということはガラス転移点 (T_g) が 114 °C と比較的低いこと、および T_g 以下においても運動可能な側鎖があることによると考えられる。一般に有機高分子の誘電率は T_g 付近で大きく変化し、側鎖を含まない場合は T_g 付近で、側鎖を含む場合は T_g 以下で最大となる。さらに、吸湿によって T_g は低下⁽²¹⁾するので、 T_g 付近の C - R H 特性の温度補正はかなり困難となる。従って広い温度範囲の相対湿度を計測できる湿度センサを作製するためには T_g が高く、側鎖のない材料が適していることがわかる。

ヒステリシスに着目すると、相対湿度に換算して、最大±0.5% RHであり、CTEとならんで実用上十分な値である。ヒステリシスの原因が、毛管凝縮であると考えられることは、CaF₂やAl₂O₃の場合で述べた。毛管凝縮が起こる半径は、水と管壁との濡れ角をθとするとcosθに比例する⁽¹³⁾。すなわち、濡れ角が90°以上の疎水性表面で囲まれている毛管は、いかに細くとも凝縮しない。CTEやPMMMAにおいてヒステリシスが小さい理由としては、親水基であるカルボニル基がいずれの場合も疎水基であるアルキル基等に囲まれ、毛管凝縮が起きない立体構造であるためと考えられる。

a-CHOの場合にはMH₂Oは相対湿度にほぼ対応するものの、電気容量においては少量の空間電荷分極に起因すると思われる温度依存性が観察された。

各感湿材料の30℃におけるMH₂O-RH特性にBETの有限層吸着式⁽²²⁾(式(2-6))を適用し求めたBET定数(B)、90%RHにおける吸着層の平均厚さ(t_{0.9})、吸着層数の最大値(n)および式(2-7)より求めた一層目の水分子の吸着熱(E₁)と二層目の以上の水分子の吸着熱(E_L)との差を表2-2に示す。

$$M_{H_2O}/M_{H_2O \cdot m} = Bx(1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}) / ((1-x)(1 + (B-1)x - Bx^{n+1}))$$

$$= t_x \dots \dots \dots (2-6)$$

$$B = \exp((E_1 - E_L)/kT) \dots \dots \dots (2-7)$$

ここに、t_x: 相対圧(相対湿度/100)xにおける吸着層の平均厚さ、M_{H₂O·m}: 単分子層吸着水の質量、k: ボルツマン定数

nは原理的には自然数であるが、ここではnが実際には分布を持つものと考えられることから実効値として小数点以下まで示した。

表2-2 BET式より求めた B , $E_1 - E_{1.}$, $t_{0.9}$, および n

感湿材料	吸着パラメータ	B	$E_1 - E_{1.}$ (KJ/ mol)	$t_{0.9}$	n
	CaF ₂	58	10.2	2.6	4.4
	Al ₂ O ₃	16	7.1	2.6	4.2
	PVA	26	8.2	-	-
	CTE	2.1	1.9	2.1	4.1
	PMMA	1.9	1.6	2.1	4.3
	a-CHO	1.8	1.5	2.7	5.0

MH₂O-RH特性は90%RH以下において、a-CHOの場合には5%以下の誤差で、CTE、PMMAおよび加湿時におけるCaF₂、Al₂O₃の場合には10%以下の誤差で、BETの有限層吸着式によって説明可能であった。PVAの場合には、膨潤に起因すると思われる比較的大きな誤差が30%RH以上の領域で見られた。CaF₂、Al₂O₃の除湿時のMH₂O-RH特性は毛管分布を反映しているものと考えられるので、少なくとも膨潤が小さい感湿材料への水分子の吸着に対しては、有機材料、無機材料のいずれにおいてもBETの有限層吸着式が適用可能であると考えられる。ここで、CaF₂やAl₂O₃の場合には、多種類の吸着点があることが赤外吸収の結果からわかっており、それらのBやE₁-E_Lは平均値に近い値であると考えられる。それに対してCTE、PMMAやPVAでは構造上親水基が明確であるので、BやE₁-E_Lは親水基そのものの性質を示す値であると考えられる。

CaF₂、Al₂O₃やPVAなどの、MH₂O-RH特性に温度依存性が見られる材料においてはBが比較的大きく、CTEやPMMA等の、MH₂OがRHに対応し温度に依存しない材料ではBが小さく、それに伴ってE₁-E_Lも小さいことがわかる。CTEやPMMAでは吸着層は高々2層であり、かつ凝縮状態にないことから、水分子は2配位で吸着されていることがわかる。E_Lは水の凝縮熱(4配位に対応する)の2分の1と仮定すると、30℃においてE_L≒22.2 KJ/m²であり、PMMAの場合にはE₁=E_L+(E₁-E_L)≒23.8 KJ/m²となり、E₁とE_Lは7%程度、同様にCTEの場合には8%程度の誤差で一致していることがわかる。BET式においてE₁=E_Lの場合には温度によらずB=1となり、吸着量は

温度によらず相対湿度だけの関数となることは式(2-6)および式(2-7)から明かであるが、CTEやPMMAでは、これに近い状態が達成されていることがわかる。 $t_{0.9}$ と n には材料による大きな差は観察されなかった。

2 - 4 各種材料の感湿機構モデル

2 - 2 および 2 - 3 で得られた結果によって、感湿材料は、感湿機構の面から大きく 3 つのグループに分類できることがわかった。分類した結果を表 2 - 3 に示す。グループ A では M_{H_2O} も電気容量 (C) も相対湿度だけの関数では表せない。これに対し、グループ C では M_{H_2O} も C も相対湿度だけの関数で表すことができる。また、グループ B はそれらの中間的なものである。ここでは、特徴が顕著であるグループ A とグループ C について感湿部の構造と水の取り込み方をモデル化した。グループ A の場合を図 2 - 1 0 に、グループ C の場合を図 2 - 1 1 に示す。

グループ A の場合、水分子の吸着点となる親水基は隣接しているが、グループ C の場合、親水基間は疎水基によって隔てられている。

低湿域 ($< 30\% RH$) では、何れの場合も水分子はほぼ単分子で吸着している。グループ A に取り込まれる水分子の量および誘電率には温度依存性がある。グループ C では、ほぼ $E_1 = E_2$ であるため、取り込まれる水分子の量は温度に依存しない。また、水分子の回転運動は束縛されており、その誘電率にも温度依存性がない。

加湿時の中湿域 ($30 \sim 70\% RH$) における場合、グループ A では吸着層数の増加に伴って凝縮相が現れる。また、凝縮によってその水分子の蒸気圧と誘電率は低下する。吸着量は原理的に温度依存性を持つ。グループ C では単分子層または 2 層程度の吸着をしており凝縮相はない。また、グループ C では凝縮相がないために低湿域と同様に E_1 と E_2 がほぼ等しいために吸着量は相対湿度だけの関数であり温度依存性はない。

表2-3 感湿材料の分類

グループ	特徴	材料例
A	$M_{H_2O} \neq f(RH)$ $C \neq f(RH)$	C_aF_2 Al_2O_3 PVA
B	$M_{H_2O} = f(RH)$ $C \neq f(RH)$	α -CHO PMMA
C	$M_{H_2O} = f(RH)$ $C = f(RH)$	CTE

	加湿時	除湿時
低 湿 域 10%RH ~ 30%RH		加湿時と同様
中 湿 域 30%RH ~ 70%RH		
高 湿 域 70%RH ~ 95%RH		

図2-10 グループA (CaF_2 、 Al_2O_3 等)における水分子の取り込み方のモデル

	加湿時	除湿時
低 湿 域 10%RH ~ 30%RH		加湿時と同様
中 湿 域 30%RH ~ 70%RH		加湿時と同様
高 湿 域 70%RH ~ 95%RH		—————

図2-11 グループC (CTE) における水分子の取り込み方のモデル

高湿域（80～90%RH）の場合、グループAではさらに凝縮相が増加する。グループCでは、低中湿域と同様に水分子を取り込む。

除湿時の中湿域における場合、グループAでは凝縮水が取り残されヒステリシスの原因となる。これに対し、グループCでは、加湿時の中湿域と同様に水分子を取り込んでおりヒステリシスはない。

除湿時の低湿域においては、グループAにおいても凝縮相は無くグループCと共に、加湿時の低湿域と可逆な水分子の取り込み方をしている。

本章の実験より以下のことが明らかになった。

- (1) 膨潤しない感湿材料に取り込まれる水分量には B E T の有限層吸着式が適用できる。
- (2) 水分子は $A l_2 O_3$ や $C a F_2$ 蒸着膜等の場合には主に凝縮水として、また、C T E や P M M A の場合には水分子間の相互作用の少ない吸着水として取り込まれる。
- (3) ヒステリシスは取り込まれた水分子の配位数の変化に起因する。
- (4) 回転運動を束縛されている吸着水分子の誘電率は温度に依存しない。
- (5) 吸湿量が相対湿度のみに依存し、かつガラス転移温度が高く、側鎖を含まない有機材料が、広い温湿度範囲で使用できるセンサの感湿材料として適している。

ここでの実験に使用した感湿材料の中では、C T E が最も優れた湿度特性を示していることは明かである。しかし、C T E の場合、比較的長鎖のエステル（ブチリル基等）を多く導入すると温度依存性およびヒステリシスは実用上十分な値となるものの、ガラス転移点の低下に伴い高温度領域（ $> 80^{\circ}C$ ）や高湿度領域（ $> 90\% R H$ ）における長期安定性に問題が生じ、応答速度も十分とは言えないことが、これまでの実験で確かめられている。従って、C T E と基本的には同様な感湿機構を持ち、ガラス転移温度および水蒸気の透過性が高い感湿材料を捜す必要がある。

参考文献

- (1) K. Suzuki, K. Koyama, Y. Nabeta and T. Inuzuka: Proceedings of The 4th Sensor Symposium, Tsukuba, 1984 (IEE of Japan, Tokyo, 1984) p. 287
- (2) K. Suzuki, K. Koyama, Y. Nabeta and T. Inuzuka: Technical Digest of The 10th Sensor Symposium, Tokyo, 1991 (IEE of Japan, Tokyo, 1991) p. 61
- (3) Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Sakai and K. Takahashi: J. Mater. Sci. Lett., 7 121 (1988)
- (4) 酒井義朗, 松口正信, 定岡芳彦: 高分子加工, 40 135 (1991)
- (5) 指田孝夫, 本杉賢司, 赤羽可奈子: 高分子論文集, 46 169 (1989)
- (6) 鈴木一博: 電気学会論文誌 A 112 782 (1992)
- (7) K. Suzuki, Y. Nabeta and T. Inuzuka: Proceedings of The 2nd Sensor Symposium, Tsukuba, 1982 (IEE of Japan, Tokyo, 1982) p. 61
- (8) K. Suzuki, K. Koyama, T. Inuzuka and Y. Nabeta: Proceedings of The 3rd Sensor Symposium, Tsukuba, 1983 (IEE of Japan, Tokyo, 1983) p. 251
- (9) K. Suzuki, K. Koyama, Y. Nabeta and T. Inuzuka: Proceedings of The 6th Sensor Symposium, Tsukuba, 1986 (IEE of Japan, Tokyo, 1986) p. 273
- (10) K. Suzuki, Y. Ishizaka, Y. Nabeta and T. Inuzuka: Technical Digest of The 8th Sensor Symposium, Tokyo, 1989 (IEE of

Japan, Tokyo, 1989) p. 271

- (11) 桜田一郎, 温田恭彦, 曾根康夫: 高分子化学, 12 510 (1955)
- (12) 鈴木啓三: “水および水溶液”, pp. 31-33 (1980) 共立出版
- (13) 慶伊富長: “吸着”, P. 42 (1983) 共立出版
- (14) 大塚礼治, 東直人, 小林純一: 触媒研究発表会講演予稿集,
P. 418 (1989)
- (15) G. H. Argue and O. Maass: Canad. J. Res., 13B 156 (1935)
- (16) G. J. Wilson, R. K. Chan, D. W. Davidson and E. Whalley: J. Chem.
Phys., 43 2384 (1965)
- (17) R. McIntosh, E. K. Rideal, F. R. S. and J. A. Snelgrove: J. A.
Proc. Roy. Soc., A208 292 (1951)
- (18) J. A. Snelgrove H. Greenspan and R. McIntosh: Canad. J. Chem.,
31 72 (1953)
- (19) J. M. Thorp: Trans. Faraday Soc., 55 442 (1959)
- (20) J. A. Snelgrove and R. McIntosh: Canad. J. Chem., 31 84 (1953)
- (21) J. M. McLoughlin and A. V. Tobolsky: Canad. J. Colloid Sci., 7
555 (1952)
- (22) S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller: J. Amer.
Chem. Soc., 62 1723 (1940)

第 3 章 電気容量型湿度センサに適した感湿材料の選択

吸湿量が相対湿度のみに依存し、かつガラス転移温度が高く、側鎖を含まない有機材料が、広い温湿度範囲で使用可能な湿度センサの感湿材料として適している、ということが第 2 章で明らかにされた。第 3 章では、これらの必要条件を満たす材料の選択方法について述べる。また、この時、湿度変化に対するセンサの時間応答性についても考慮する。

3 - 1 感湿材料に要求される性質とその選択方法

吸湿量が相対湿度のみに依存するためには、親水基と水分子との結合エネルギー (E_1) が水分子間の結合エネルギー (E_L) に等しいことが必要である。さらに、水分子が凝縮するのを防ぐために親水基は疎水基によって間隔を開けられている必要がある。

まず最初に親水基の選択方法について述べる。カルボニル基 ($>C=O$) が、 E_1 が E_L にほぼ等しくなる親水基であることは既に述べた。さらに、赤外吸収の結果からカルボニル基中の酸素原子の不飽和電子対に水分子中の水素原子が水素結合していることも明らかになった。つまり、カルボニル基中の酸素原子と同様な状態にある酸素原子が用意できれば E_1 と E_L が等しくなり、その酸素原子に吸着する水分子の量は相対湿度のみに依存すると思われる。

吸着点となる酸素原子の性質は、酸素原子に化学結合されている原子の電気陰性度⁽¹⁾とそれらの結合間隔⁽²⁾でおよそ決定されると考えられる。炭素の電気陰性度に近い電気陰性度を持つ原子にはセレンとヨウ素と硫黄がある。中でもヨウ素と硫黄の電気陰性度は炭素の2.5と同じである。また、これらの元素の中で安定な高分子の主鎖の一員となり得るものは硫黄だけである。従って、電気陰性度と安定な高分子の形成の面から炭素の代替となり得る元素は硫黄に限定される。次に、結合間隔⁽²⁾に着目すると、カルボニル基中の酸素と炭素の場合0.12 ~ 0.13 nmであるのに対して、硫黄と酸素が二重結合した場合には約0.14 nmであり、かなり近い値である。以上より、カルボニル基だけでなくスルホニル基も吸着点の候補とする。

次に、親水基間の間隔を空けるための疎水基を選択する。代表的な疎水基には、アルキル基⁽³⁾やフェニル基⁽⁴⁾等の炭化水素、またはフッ化炭素⁽⁵⁾がある。これらの中で側鎖を用いずに親水基間の間隔を確実に開けることができるものは、かさ高い構造を持つフェニル基であると考えられる。

感湿材料を薄膜化した場合、そのガラス転移温度は基板との相互作用に起因し、バルクの値とは異なる可能性がある。しかし、ここではその変化は小さいものと仮定し、バルク値から高いガラス転移温度を持つ材料の選定をする。薄膜化された感湿材料のガラス転移温度は3-2で議論する。

C T E のガラス転移温度 (1 4 1 ° C) 程度では、センサとしての耐熱性が不十分であることが第2章の予備実験からわかっているのので、ここでは150 ° C 以上のガラス転移温度を持つ材料に着目し、さらに親水基としてカルボニル基またはスルホニル基のみを、疎水基としてフェニル基を持つ樹脂が選択された。表3-1に各材料のガラス転移温度および構造式を示す。いずれの材料もフェニル基を主鎖に含むポリフェニレン系樹脂である。この中で、ポリカーボネート (ポリイソプロピリレンジフェニルカーボネート) は室温以下に副ガラス転移が存在することが報告⁽⁶⁾されているので、感湿材料として不適當であり、また、ポリスルホンC (ポリアリルスルホン) は研究段階の材料であり、入手は困難である。従って、ポリスルホンA (ポリスルホンレジジン) とポリスルホンB (ポリフェニレンエーテルスルホン) に候補が絞られる。

センサの時間応答性は、本質的に重要な性質の一つである。というのは、時々刻々変化する湿度に対応して正確な湿度を表示するこ

表3-1 カルボニル基またはスルホニル基を親水基として持つ高ガラス転移温度材料

材料名	ガラス転移温度 (バルク値)	構造式
ポリカーボネート	150℃	
ポリスルホンA	191℃	
ポリスルホンB	225℃	
ポリスルホンC	260℃	

とが良い湿度センサの条件となるからである。湿度変化に対するセンサの時間応答性を良くするためには、感湿材料が無定形（アモルファス状態）であることが重要である。これは、高分子の無定形領域における水分子の拡散速度が結晶領域における拡散速度よりも大きい^(7,8)ためである。また、感湿材料が無定形であるためには、高分子の立体対称性が欠如していることが必要である。ポリスルホンAとポリスルホンBは繰返し単位が比較的長く、結晶性高分子の代表例であるポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリテトラフルオロエチレン等のような対称性は有していない。このことからポリスルホンAとポリスルホンBは電気容量型湿度センサの感湿材料として適しているものと考えられる。

3 - 2 選択された感湿材料の薄膜化とその性質

ポリスルホン A とポリスルホン B が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 3 - 1 で推論された。ここでは、これらの材料を薄膜化して、実際に膜中に取り込まれた水分子が凝縮しないこと、ガラス転移温度が高いこと、および薄膜が無定形であることを実験的に確かめた。

3 - 2 - 1 薄膜化の方法

ポリスルホン A とポリスルホン B の何れの場合も溶媒にはジメチルスルホキシド（和光純薬工業（株） 試薬特級）を用いた。それぞれの場合の混合比を表 3 - 2 に示す。

まず、容量 100 cc のパイレックス製ビーカーに溶媒とテフロン製マグネティックスターラ用かくはん子を入れ、200 rpm で定速かくはんしながら溶質の半量を加える。24 時間かくはん後、残りの半量を加えさらにかくはんする。その後、約 24 時間で溶質の固体部分がすべて溶解するが、十分な余裕をもたせ 48 時間かくはんする。この間、ビーカーの上部をアルミ薄で密閉して溶媒の気化を防ぐ。また、ジメチルスルホキシドは吸湿性が強いので、ビーカーをスターラと共に相対湿度が 10% RH 以下に保たれているデシケーターの中に置いた。かくはん時の雰囲気温度は 25 ~ 30 °C である。かくはんを終了した後、溶液の温度を室温に等しくするため、および脱泡のために 2 時間放置する。

このようにして得られた溶液を用い CaF₂ 表面およびクロムを蒸着したガラス表面に各ポリスルホン膜をスピナーで成膜した。スピ

表3-2 ポリスルホン溶液の混合比

	溶質	溶媒
ポリスルホン Aの場合	8 g	40 g
ポリスルホン Bの場合	9 g	40 g

ナー時の条件を図3-1に示す。成膜後には、溶媒の除去および膜中の歪の緩和を目的として、バルクのガラス転移温度よりも約30℃高い温度で熱処理を行った。この時、雰囲気は～10Paに排気した。冷却速度は約1℃/minとし、結晶化を妨げるような急冷過程とならないように設定した。熱処理条件を表3-3に示す。

3-2-2 水分子が凝縮しないことの確認

ポリスルホン膜に取り込まれる水分子の状態は、第2章の場合と同様に赤外吸光分析法によって評価した。飽和塩法により硫酸カリウム (K_2SO_4) を用い感湿膜の雰囲気を97%RHとした場合のポリスルホンAとポリスルホンB膜中の水分子のスペクトルを図3-2、図3-3にそれぞれ示す。何れのスペクトルにおいても非対称伸縮振動による吸収と対称伸縮振動による吸収が明確に分離され水分子は凝縮状態にないことがわかる。また、各吸収ピークの波数はCTEの場合とほぼ同じであり、ほぼ $E_1 = E_L$ であることもわかる。

3-2-3 無定形であることの確認

薄膜が無定形であることの確認は反射高速電子回折によった。ポリスルホンAの電子回折像を図3-4に、ポリスルホンBの電子回折像を図3-5に示す。いずれの場合も回折点や回折環は観察されず無定形であることがわかる。

3-2-4 ガラス転移温度が高いことの確認

薄膜状態のガラス転移温度は基板の存在によってバルク状態のガ

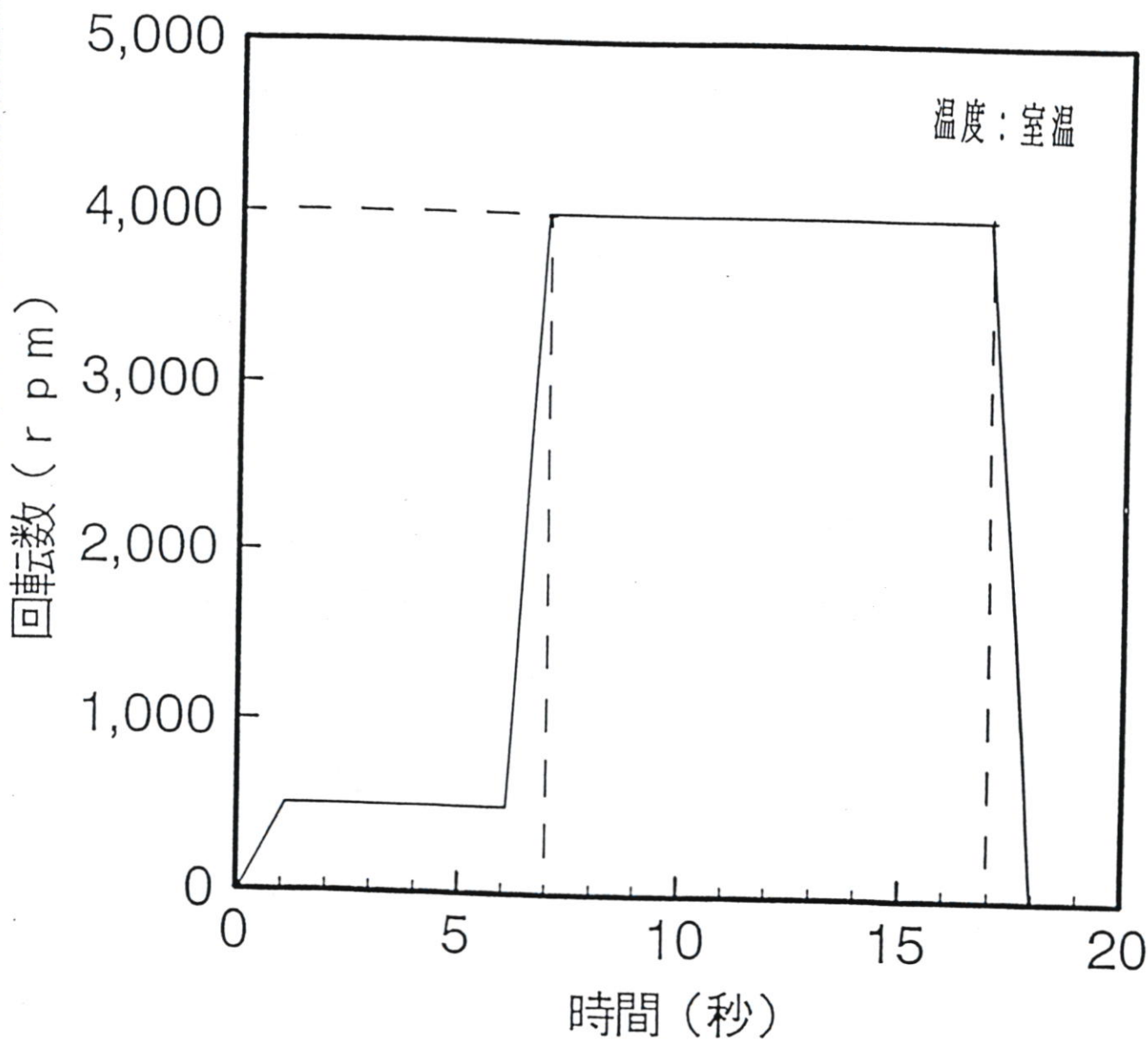


図3-1 ポリスルホンのスピナー条件

表3-3 ポリスルホン膜の熱処理条件

材料	ポリスルホンA	ポリスルホンB
温度(℃)	220	260
時間(h)	100	
圧力(Pa)	~10	

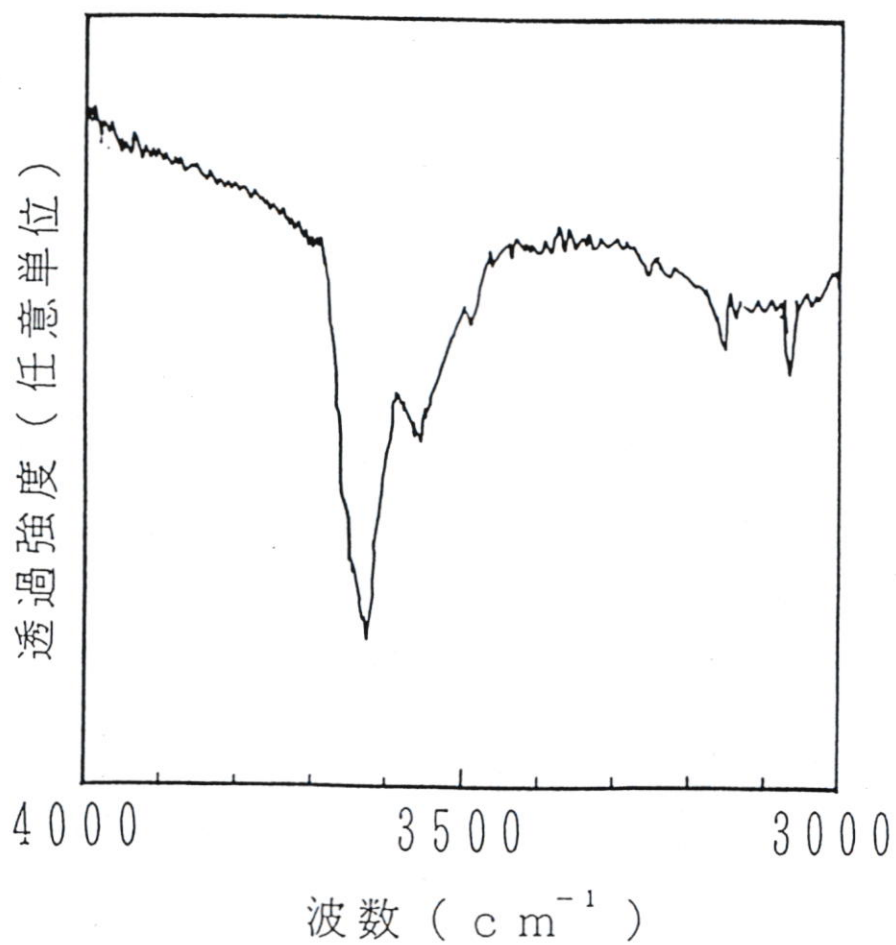


図3-2 ポリスルホンAに取り込まれた水分子の赤外吸収スペクトル

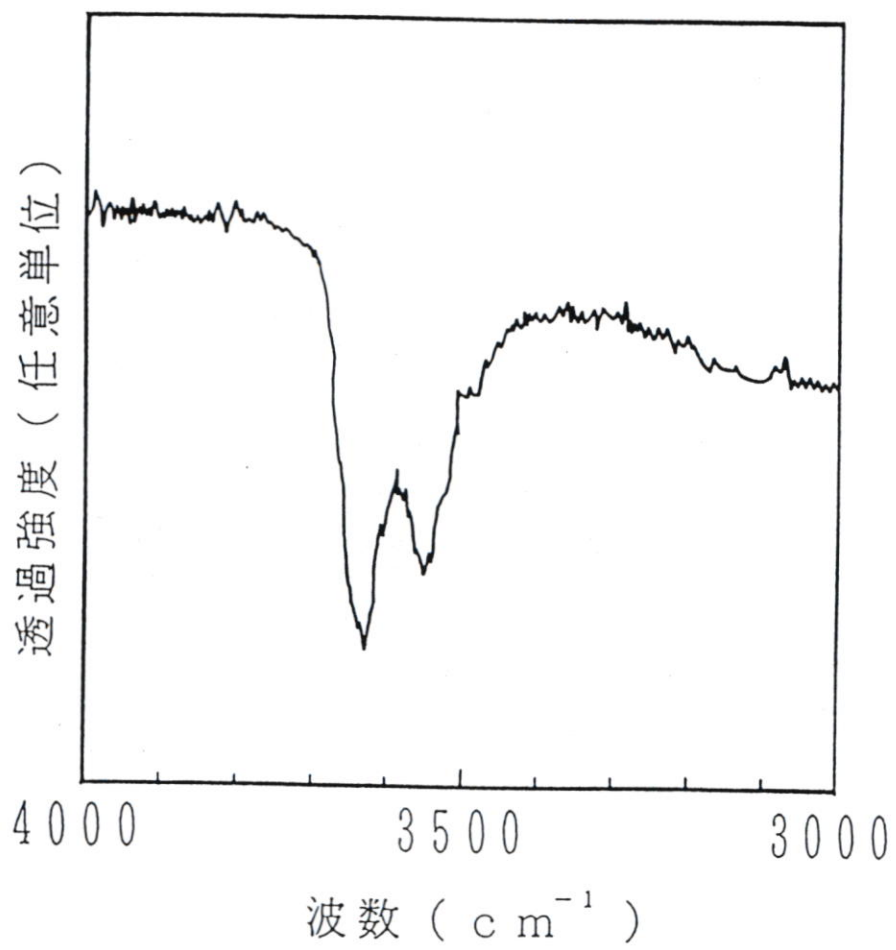


図3-3 ポリスルホンBに取り込まれた水分子の赤外吸収スペクトル



図3-4 ポリスルホンA薄膜の反射電子回折像



図3-5 ポリスルホンB薄膜の反射電子回折像

ラス転移温度とは異なる可能性がある。ポリスルホン薄膜のガラス転移温度は以下のようにして求めた。

まず、クロム薄膜表面に成膜されたポリスルホン薄膜上に、さらにクロム薄膜を成膜し、コンデンサを形成した。次に、 $\sim 10 \text{ Pa}$ 以下の圧力下で昇温時における電気容量の温度依存性を計測した。 10 Pa 下では 100°C 以上の場合でも、水蒸気量は少なく、ほぼ乾燥状態と見なせる。即ち、少なくとも、ガラス転移温度の領域においては、水分子を取り込んでいないポリスルホン薄膜そのものの温度依存性を計測できる。ポリスルホンAとポリスルホンBの誘電率の温度依存性を図3-6および図3-7にそれぞれ示す。いずれの場合も、室温からの温度上昇に伴って僅かに電気容量は低下する。この変化は薄膜の熱膨張にほぼ対応している。さらに温度を上昇させると、ポリスルホンAでは $180\sim 190^\circ\text{C}$ で、ポリスルホンBでは $230\sim 240^\circ\text{C}$ で、誘電率は極小となった後に急激な増加を示し、次いで薄膜は融液となり、素子は破壊する。この誘電率の増加は、極性基であるスルホン基の方向を変化させる熱運動、即ちミクロブラウン運動の増加に起因すると考えられる。つまり、誘電率が極小となった温度以下で薄膜はガラス状態であり、それ以上の温度ではゴム状態を経て液体となっていると考えられる。ガラス転移温度はガラス状態から液体への転移温度域の中程にあるので、誘電率が極小となった温度を下回ることはない。従って、ポリスルホンA薄膜のガラス転移温度は 180°C 以上、ポリスルホンB薄膜では 230°C 以上であり、いずれも目標値であった 150°C を超えていることがわかる。

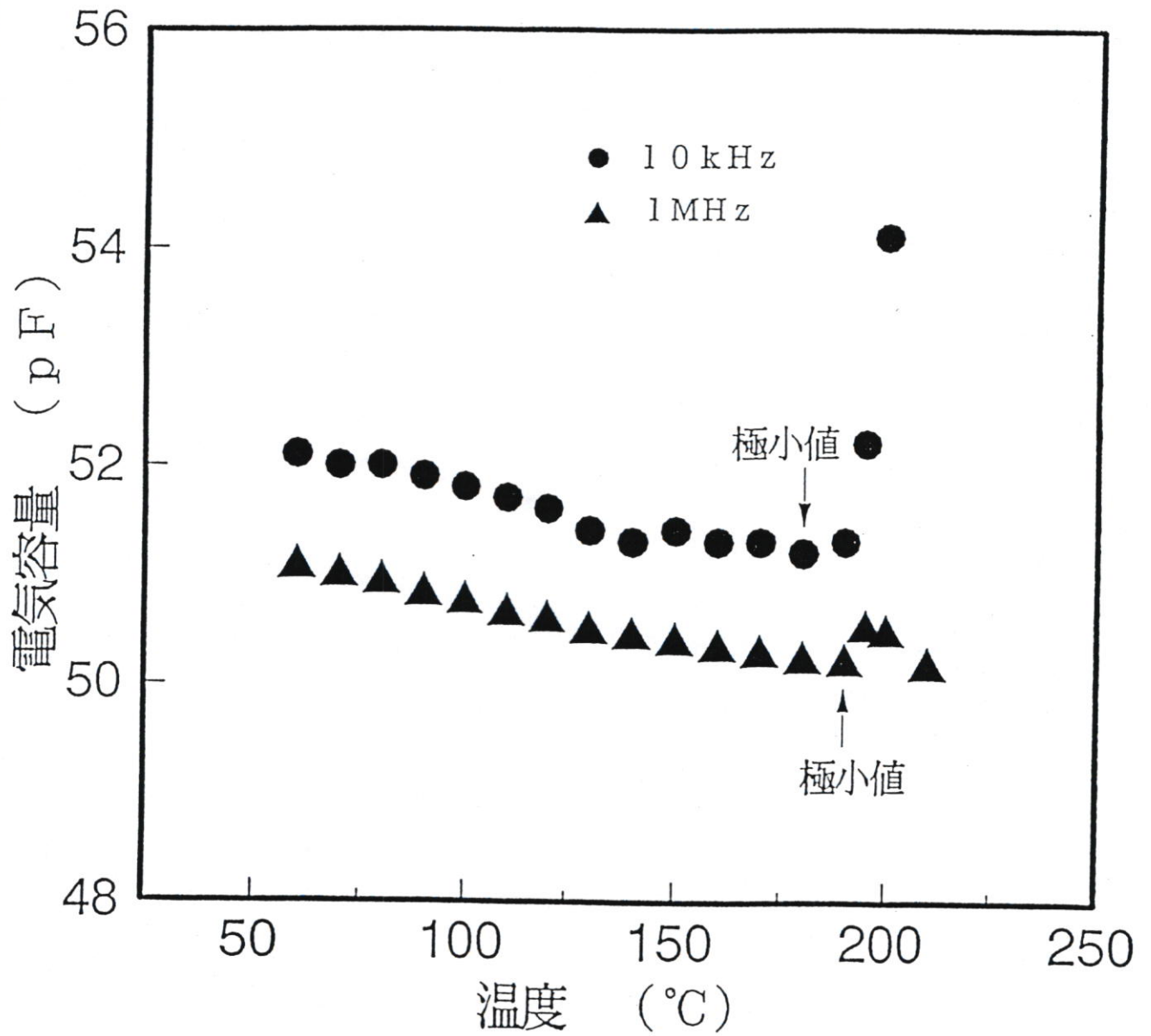


図3-6 ポリスルホンA薄膜の誘電率の温度依存性

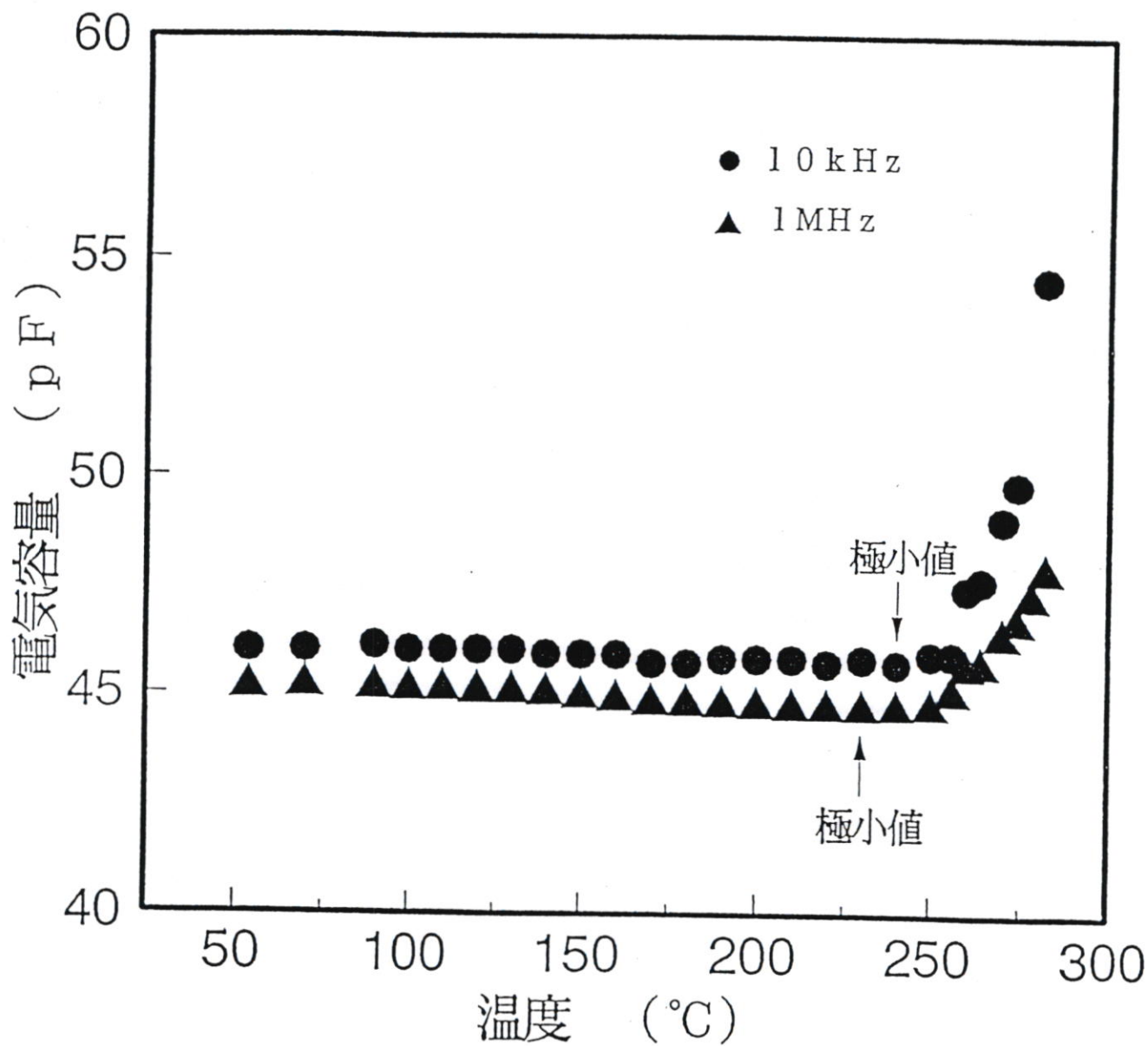


図3-7 ポリスルホンB薄膜の誘電率の温度依存性

3 - 3 第 3 章 の ま と め

電気容量型湿度センサの感湿材料として適していると考えられる材料の選択方法について述べた。ポリスルホン A およびポリスルホン B は第 2 章で明らかにされた「感湿材料が備えるべき性質」を有している材料であると推定した。また、薄膜化されたポリスルホン A およびポリスルホン B を用い、膜中に取り込まれた水分子が凝縮しないこと、ガラス転移温度が高いこと、無定形であることを実験的に明らかにし、両ポリスルホン薄膜が「感湿材料が備えるべき性質」を有していることを確かめた。

参考文献

- (1) L. Pauling, "The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals" 3rd edition, (1960) cornell university press, Ithaca, New York
- (2) 日本化学会: "化学便覧 基礎編 II", PP.1379-1400 (1975)
丸善
- (3) A. W. Myers, J. A. Myer, C. E. Rogers, V. Stannett and M. Szwarc:
Tappi, 44 58 (1961)
- (4) A. G. Day: Trans. Farad. Soc., 59 1218 (1963)
- (5) J. Chessik, F. H. Healey and A. C. Zettlemyer: J. Phys. Chem., 60
1345 (1956)
- (6) 瓜生敏之、堀江一之、白井振作: "ポリマー材料" P. 54 (1988)
東京大学出版会
- (7) P. W. Morgan: Ind. Eng. Chem., 45 2296 (1953)
- (8) S. W. Lasoski, Jr. and W. H. Cobbs, Jr.: J. Polym. Sci., 36 21
(1959)

第4章 選択された感湿材料を用いた電気容量型湿度センサの作製とその特性

この章では、第3章で電気容量型湿度センサに適当な感湿材料として選択した2種類のポリスルホンを用いた電気容量型湿度センサの作製方法、およびそれらセンサの基礎的湿度特性について述べる(1, 2)。

計測されたポリスルホンの湿度特性は、他の研究者らによって報告されている他の感湿材料の場合と比較し、評価することが本来重要である。しかし、今日まで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⁽³⁻⁷⁾されている代表的材料といえるセルロースアセテートブチレートを用い、ポリスルホンの場合と同様な形状を持つ湿度センサを作製し、両者の湿度特性を比較することによってポリスルホンの特性の評価を行った。

4 - 1 構造および作製方法

センサの構造を図4-1に示す。リード線部分を除いたセンサの大きさは $7 \times 5 \times 0.3 \text{ mm}^3$ である。下部電極と上部電極が対向している部分でコンデンサを形成している。センサの作製手順を図4-2に示す。以下では作製手順に従って作製方法を述べる。

基板の材質としては焼結アルミナ、通常のガラス（ソーダガラス）およびほう珪酸ガラス（低アルカリガラス）を検討した。この中で、焼結アルミナは表面に凹凸があるため、電極用の金属や感湿膜がアンカー効果によって比較的強い付着力を得られる利点がある。しかし、表面粗さの再現性を得ることが困難であり、これに起因して電極の電気抵抗や感湿膜の平均膜厚の再現性も得られにくいという問題点がある。また、比較的アルカリ成分が多く含まれている通常のガラスでは、水との相互作用によってアルカリイオンが薄膜中に拡散し、湿度特性に影響を与える可能性が大きい。これらのことから、基板には平滑な低アルカリガラス（マツナミ、コード番号0100）を用いた。基板の大きさは $70 \times 70 \text{ mm}^2$ であり、基板のエッジ部分を除いてもセンサが96個同時に作製できる。

電極材料としては、比較的安定であると考えられるアルミ、金、パラジウム、クロムの4種を検討した。この中で、アルミは高湿度雰囲気において酸化が進行し、また、金とパラジウムは徐々に感湿膜内部に拡散し、湿度特性の経時変化へつながることが予備実験において明らかであった。そこで、本実験においては、予備実験で最も経時変化が少なかったクロム（フルウチ化学、99.99%）を下部電極および上部電極に用いた。

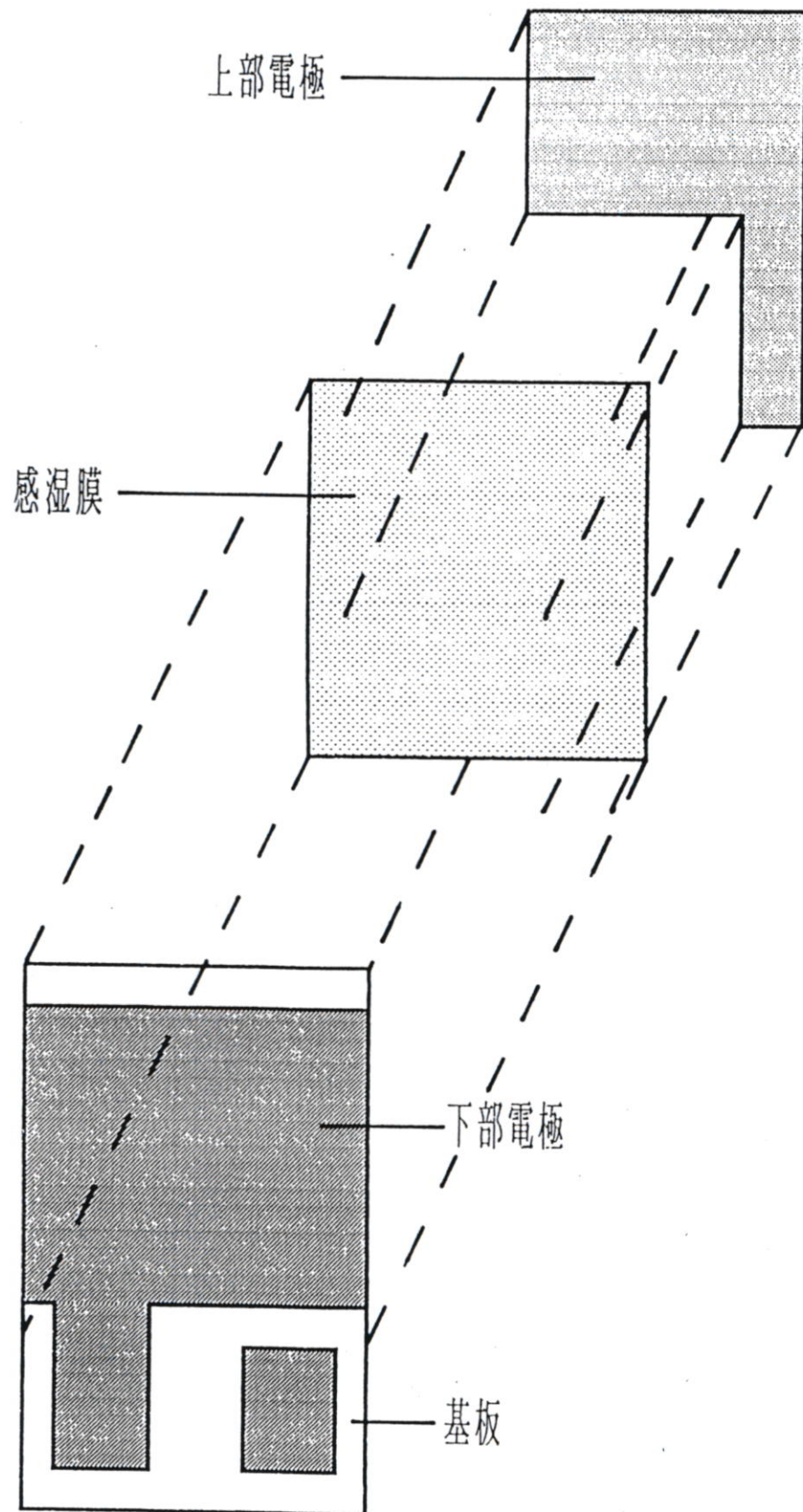


図4-1 電気容量型湿度センサの構造

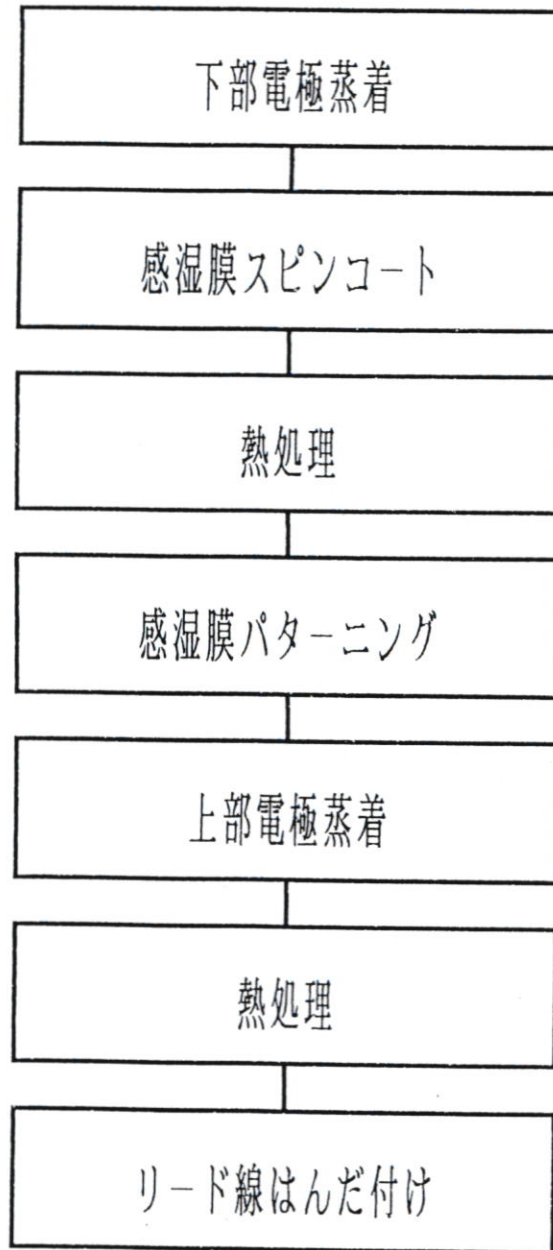


図4-2 センサの作製手順

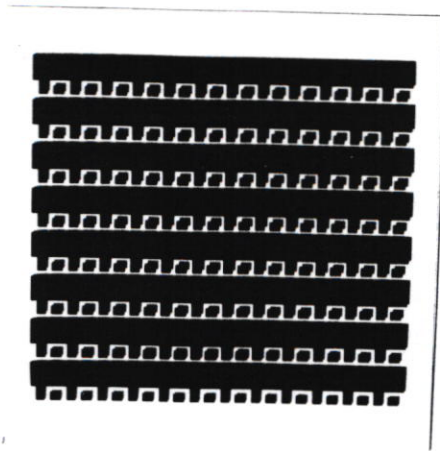
下部電極は真空蒸着法によってガラス基板に成膜した。蒸着装置はターボモレキュラーポンプを備えており、 $\sim 10^{-5}$ Paまで排気可能である。蒸発源としては、電子線を走査可能なe型電子銃を用いた。パターンニングにはステンレス製マスクを用いた。下部電極の平均膜厚が ~ 100 nm以下の場合には面抵抗率が数百 Ω/\square 以上になり、センサの特性に影響を与え、 ~ 800 nmを越えると熱処理時にクラックが入りやすい。そこで、下部電極の平均膜厚は、これらのほぼ中間値として ~ 400 nmに選んだ。成膜条件を表4-1に示す。また、下部電極を成膜した基板の様子を図4-3に示す。

感湿材料には、第3章で選択されたポリスルホンA、ポリスルホンB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 (cellulose acetate butyrate:以下ではCAB38と略、コダック社製)、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 (以下ではCAB50と略、コダック社製)を用いた。ガラス転移温度はCAB38で、 ~ 140 $^{\circ}\text{C}$ 、CAB50で ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ で、CAB38は市販の高性能湿度センサに実用されている材料である。

感湿膜はスピニング法によって形成した。ポリスルホンのコーティング条件は3-2-1の場合と同様である。CAB38とCAB50の場合には溶媒にジクロロエタンを用いた。感湿膜の平均膜厚は、電気容量を大きくする意味と湿度変化に対する時間応答性の面からは薄い方が良く、確実に短絡を防ぐ意味では厚い方が良い。ここでは短絡しない範囲でなるべく薄い膜厚を選択し、 200 nm程度とした。成膜後の熱処理条件を表4-2に示す。熱処理温度はガラス転移温度よりも約 30 K高く設定した。

表4-1 下部電極の蒸着条件

材料	Cr
予備排气压力	1×10^{-4} Pa
蒸着時雰囲気	Ar
蒸着時压力	3×10^{-2} Pa
成膜速度	~ 2 nm/sec
基板温度	室温
蒸着源-基板の距離	46 cm



1 c m

図4-3 下部電極形成後の基板

表4-2 感湿膜成膜後の熱処理条件

感湿材料 条件	CAB38	CAB50	ポリスルホンA	ポリスルホンB
温度 (°C)	170	130	220	260
時間 (h)	100			
圧力 (Pa)	~10			

熱処理の後に、リード線取り出し部分にあたる感湿膜の除去のためにプラズマエッチングを行った。エッチングに用いた装置の構造を図4-4に示す。基板ホルダーはマッチングボックスを経て、発振周波数13.56MHzの高周波電源に接続されている。従って、放電中は基板近傍にイオンシースが形成され、基板には正イオンと高速中性粒子が入射し、感湿膜はエッチングされる。エッチング条件を表4-3に示す。エッチングの回り込みや下部電極表面における残留物等の問題から気体圧力と放電電力を表の値に定めた。触針式表面形状計測装置で評価した、ポリスルホンA膜のエッチング部と非エッチング部との境界域における膜厚変化の様子を図4-5に示す。回り込みは約400 μ mであり、比較的滑らかにエッチングされていることがわかる。境界域の形状に感湿材料依存性は観察されなかった。

上部電極は真空蒸着法によって感湿膜表面に成膜された。上部電極の蒸着条件を表4-4に示す。また、上部電極まで作製された基板の様子を図4-6に示す。パターンニングは下部電極の場合と同様にステンレス製マスクを用いた。

上部電極は水蒸気に対して十分な透過性を持ち、かつ十分な導電性を持つ必要がある。さらに、感湿膜とクロムとの線膨張率の差に起因する歪に耐え得るだけの強度も要求される。これらの条件を満たすためには、平均膜厚と蒸着雰囲気圧力の制御が重要である。蒸着時の圧力である 2×10^{-1} Paにおける気体粒子の平均自由行程⁽⁸⁾は約3cmであり、基板と蒸発源との間の距離である46cmに比べて小さい。従って、蒸発源から昇華したクロムは空間で衝突を繰り返し結晶成長しながらクラスター状になり、基板に入射する。

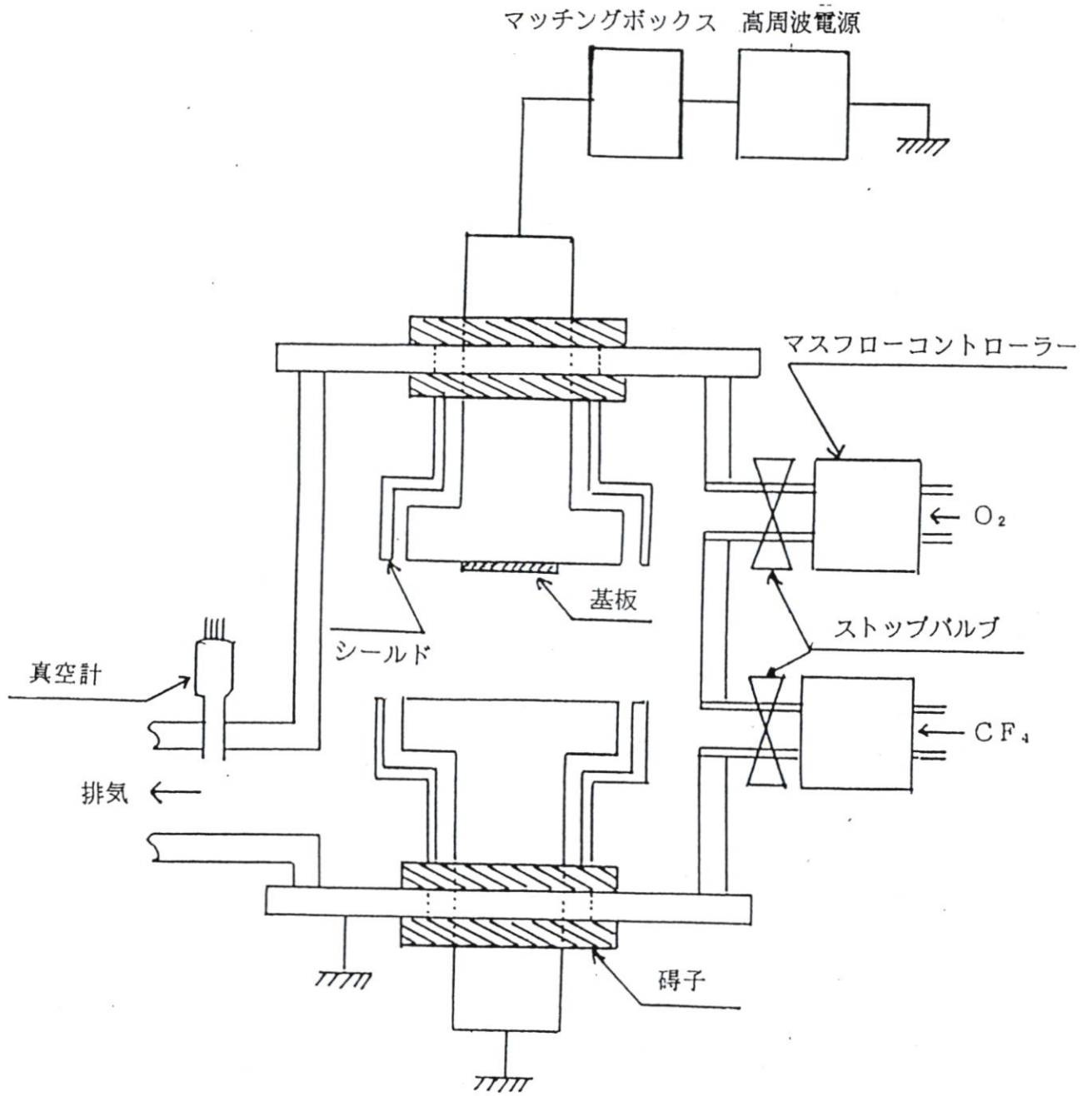


図4-4 プラズマエッチング装置

表4-3 プラズマエッチングの条件

気体	$\text{CF}_4 + \text{O}_2$
混合比	1 : 1
圧力 (Pa)	~ 27
放電電力 (W)	300
放電時間 (min)	~ 20

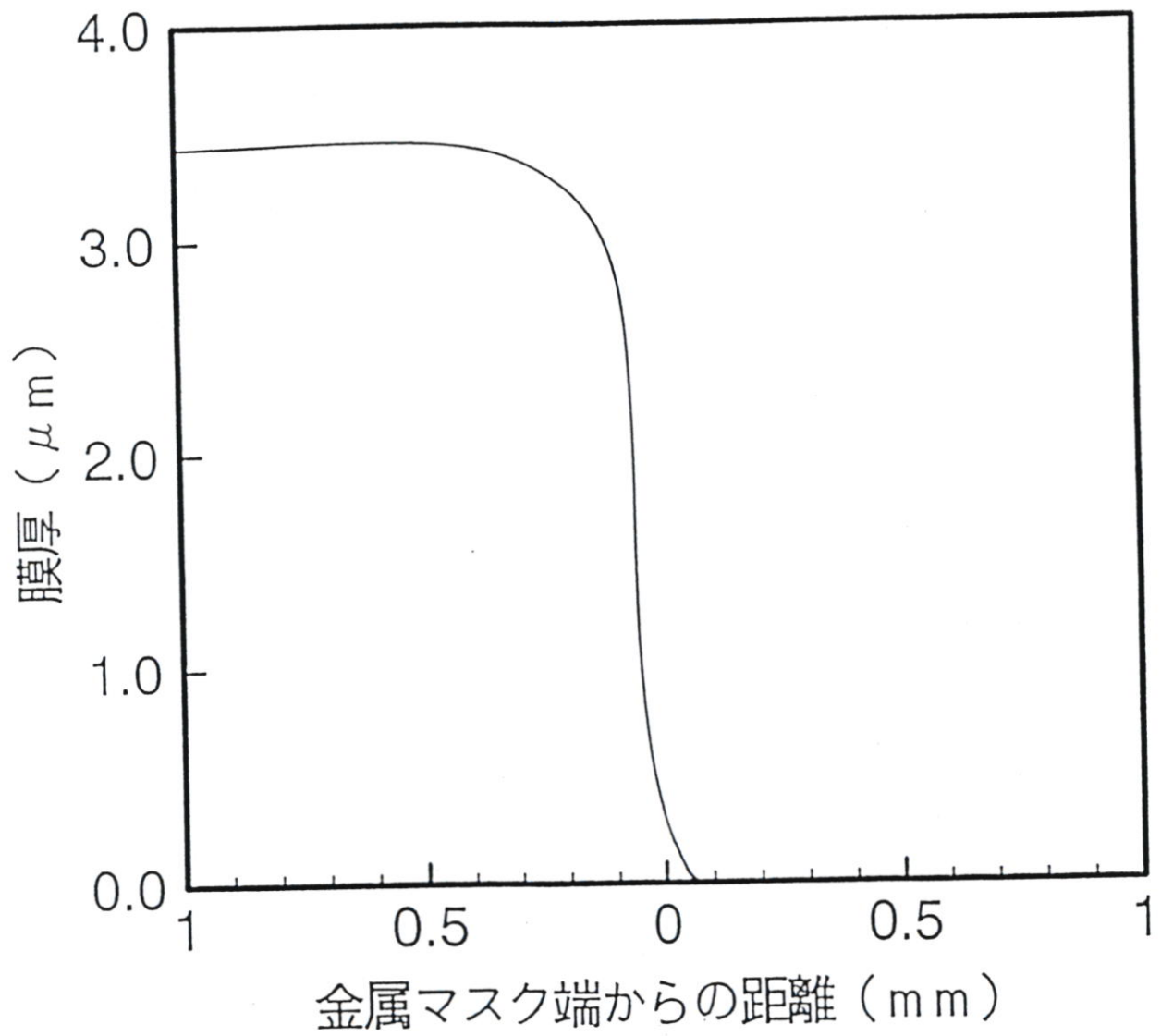
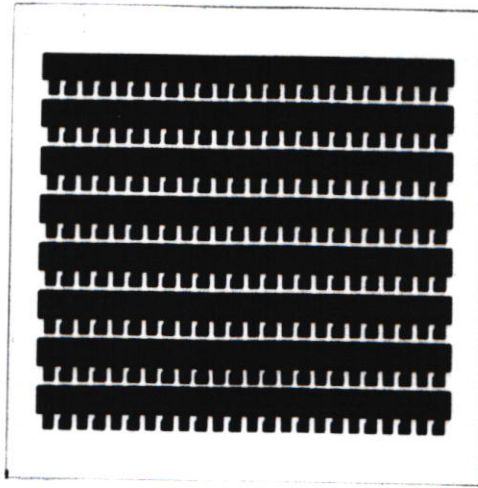


図4-5 エッチング部-非エッチング部境界域における膜厚の変化

表4-4 上部電極の蒸着条件

材料	Cr
予備排気圧力	1×10^{-4} Pa
蒸着時雰囲気	Ar
蒸着時圧力	2×10^{-1} Pa
成膜速度	$\sim 0.5 \text{ nm/sec}$
基板温度	室温
蒸着源-基板の距離	46 cm



—
1 c m

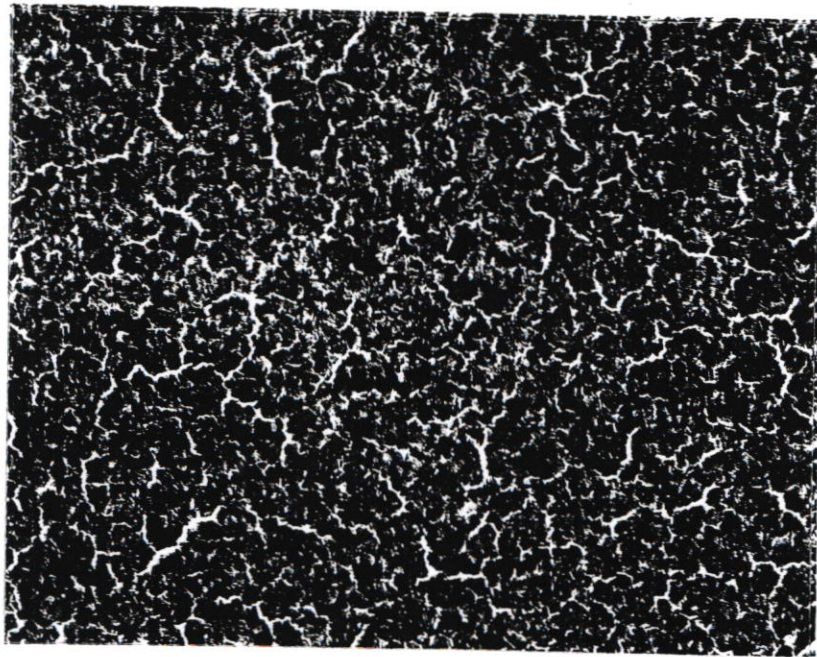
図4-6 上部電極形成後の基板

すると、基板表面には通常の連続膜ではなく、クラスター粒子間の結合が比較的緩いために歪が緩和され易く、水蒸気の透過性が良い薄膜が得られる。上部電極の透過電子顕微像を図4-7に、透過電子回折像を図4-8に示す。平均膜厚は約200nmである。透過電子顕微像から、作製された薄膜は高真空中で形成される通常の連続膜ではなく、平均粒径数十nmの結晶粒が平均粒径数百nmのクラスターを形成し、それらが敷き詰められた構造となっていることがわかる。また、透過電子回折像から、薄膜はクロムの多結晶質であり、結晶質の酸化物等は含んでいないことがわかる。

上部電極を作製した後に、再度真空中で熱処理を行った。熱処理温度は上部電極が断裂しない限度の高温で行った。熱処理条件を表4-5に示す。

リード線には、熱伝導率が低く半田付けが可能な材料としてNiを用いた。半田部分の経時変化を防ぐために、半田にはフラックスを含まない物を用いた。

以上の過程を経て作製されたセンサの外観を図4-9に示す。



1000 nm

図4-7 上部電極に用いたCr薄膜の透過電子顕微鏡像

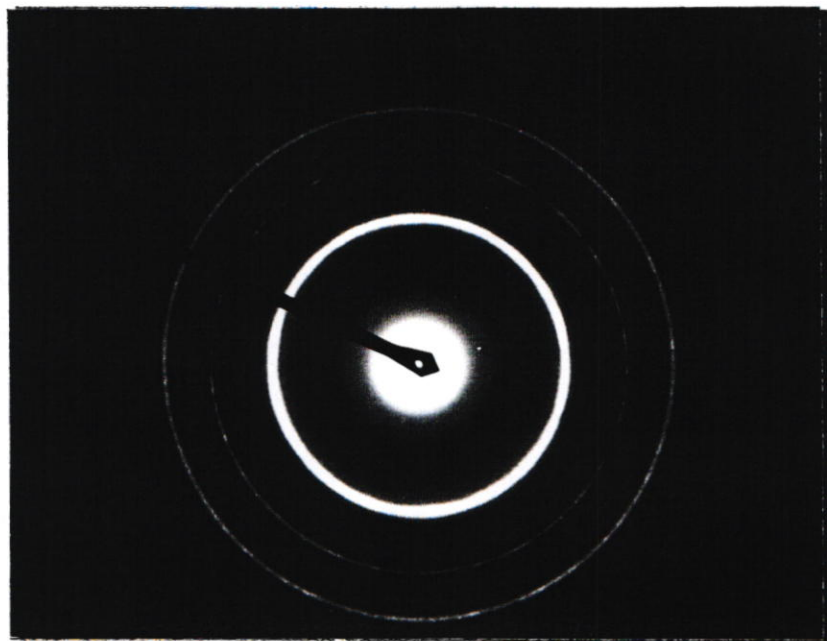
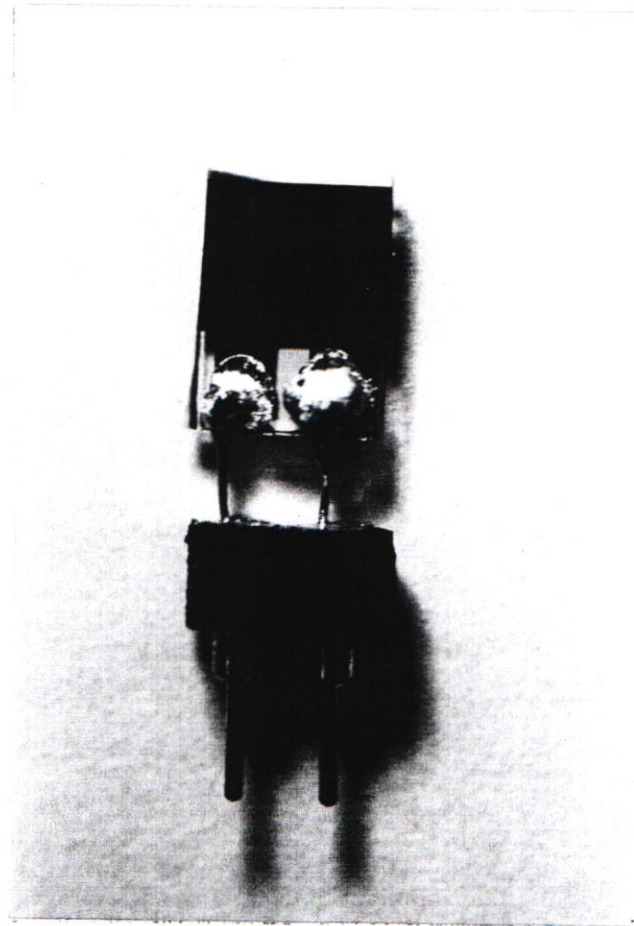


図4-8 上部電極に用いたCr薄膜の透過電子回折像

表4-5 上部電極成膜後の熱処理条件

条件 \ 感湿材料	CAB38	CAB50	ポリスルホンA	ポリスルホンB
温度 (°C)	150	90	170	190
時間 (h)	100			
圧力 (Pa)	~10			



—
1 mm

図4-9 作製した湿度センサ

4 - 2 セルロースアセテートブチレートを用いたセンサの特性との比較

4 - 2 - 1 相対湿度 - 電気容量特性

相対湿度 - 電気容量特性の測定に用いた周波数は 1 0 0 K、 2 0 0 K、 4 0 0 K、 1 M、 2 M および 4 M H z である。計測は 3 0 °C および 5 0 °C で行った。一回の湿度サイクルでは、図 4 - 1 0 に示すようにロータリースイッチを用いて、9 6 個のセンサの特性計測を行った。

相対湿度 - 電気容量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僅かに変化する。従って、各材料の特性を十分引き出すためには適当な測定周波数を選択する必要がある、それらの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必要であると考えられる。相対湿度 - 電気容量特性の温度係数が最も小さくなる周波数を選択し、それぞれの材料に用いた場合の測定結果を示す。

C A B 3 8、C A B 5 0、ポリスルホン A、ポリスルホン B の相対湿度 - 電気容量特性を図 4 - 1 1、4 - 1 2、4 - 1 3、4 - 1 4 にそれぞれ示す。その時の測定周波数はそれぞれ 2 M、2 M、2 0 0 K、4 0 0 K H z である。縦軸の電気容量は 0 % R H、3 0 °C における電気容量を 1 として規格化されている。図中のプロット ▲、△ は 3 0 °C の加湿および除湿時に、●、○ は 5 0 °C の加湿および除湿時に対応する。また、表 4 - 6 に湿度変化に対する電気容量変化の割合の目安となる 9 5 . 4 % R H、3 0 °C における規格化電気容量 (C _{95.4%-30C})、および相対湿度 - 電気容量特性の最大ヒステ

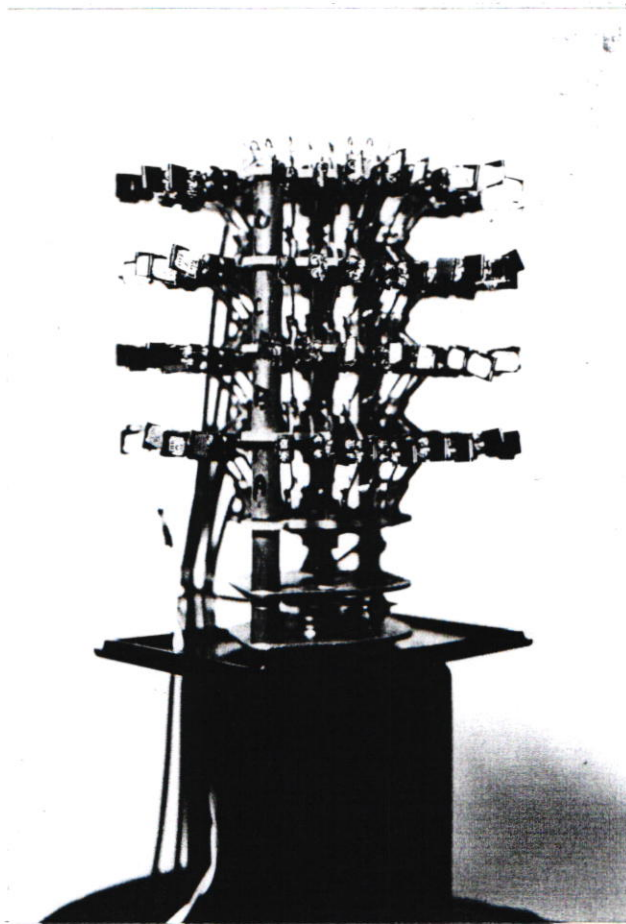


図4-10 相对湿度-電気容量特性の計測に用いた
ロータリースイッチ部と湿度センサ

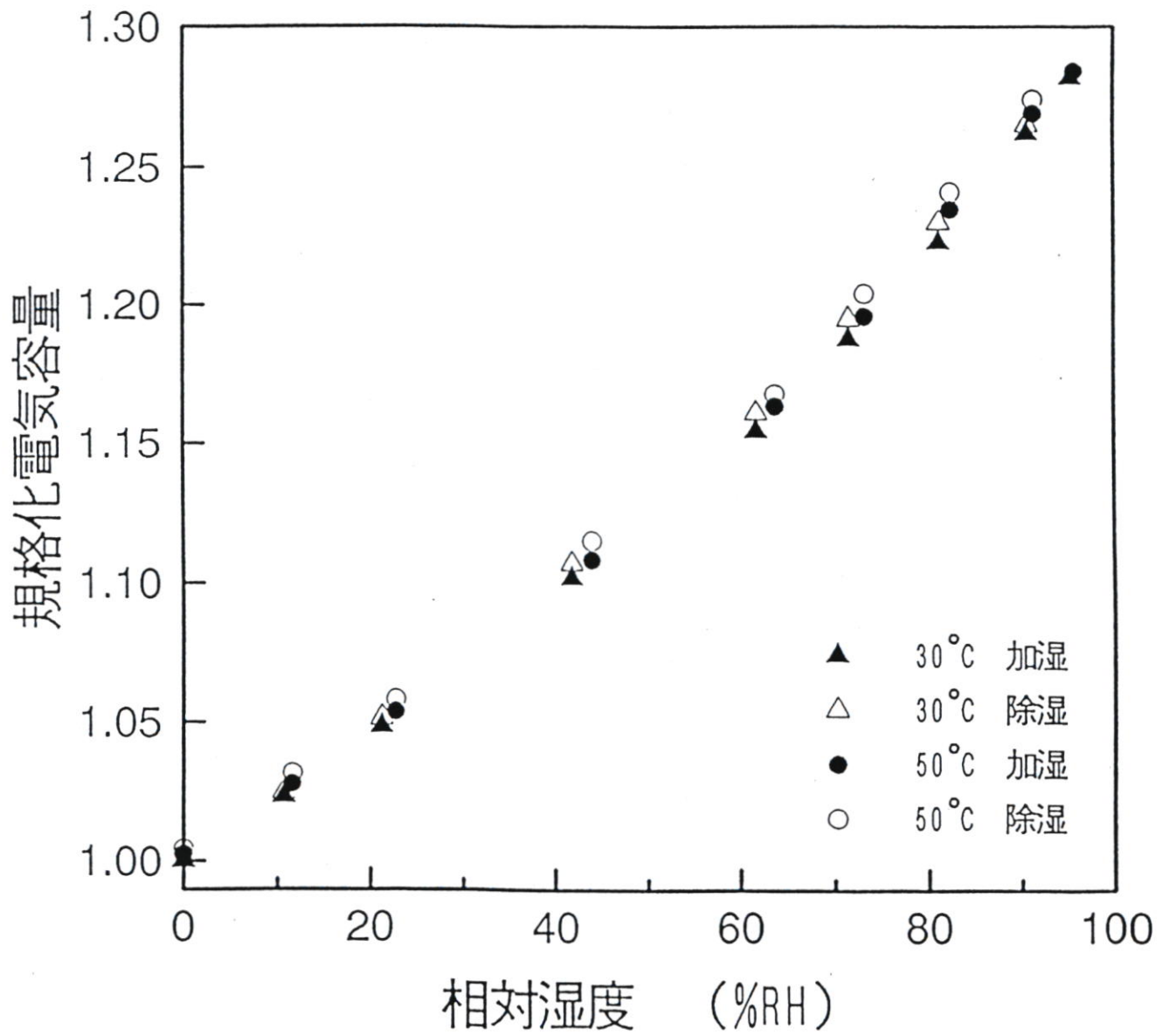


図4-11 CAB38の相对湿度-電気容量特性

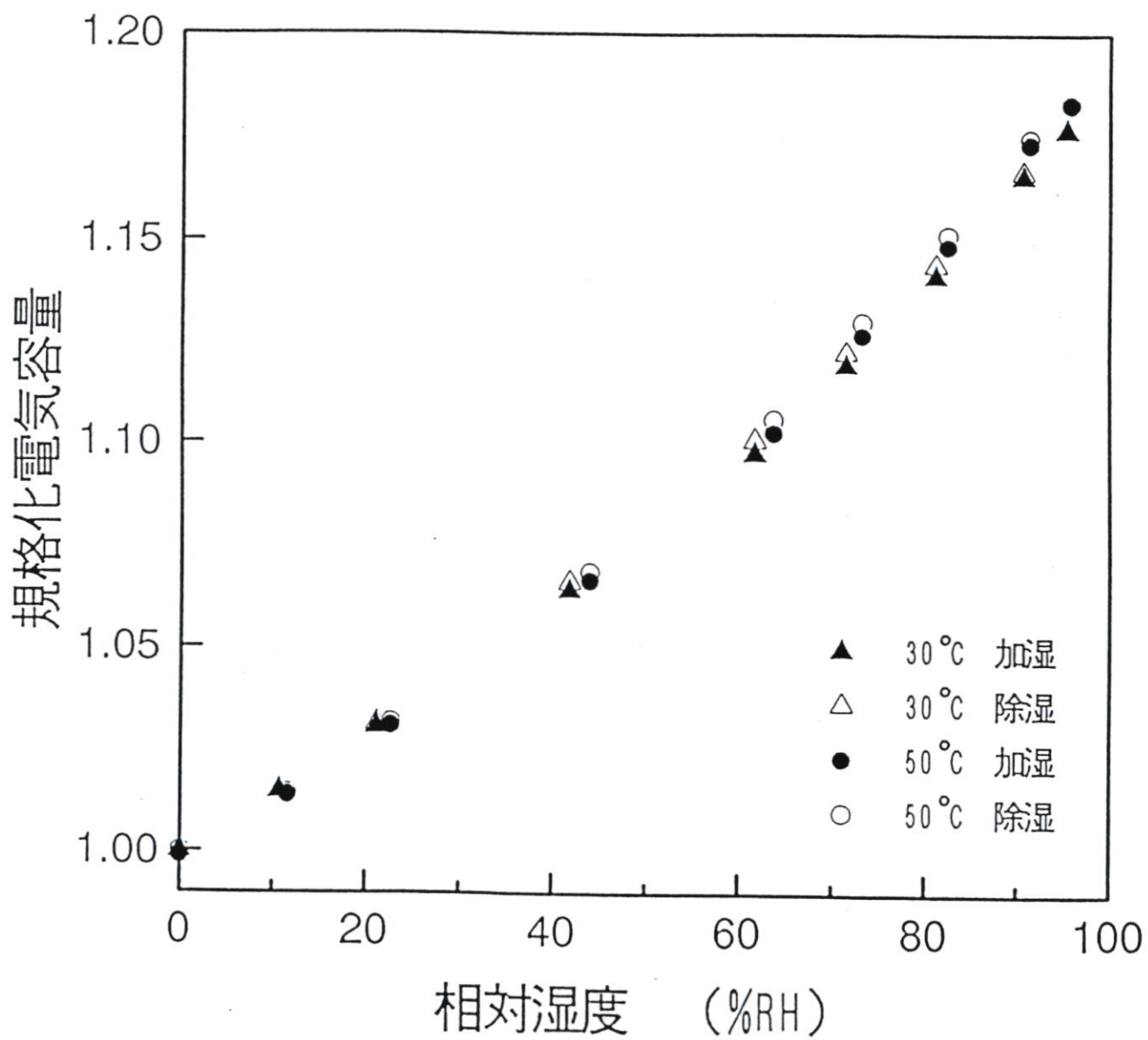


図4-12 CAB50の相对湿度-電気容量特性

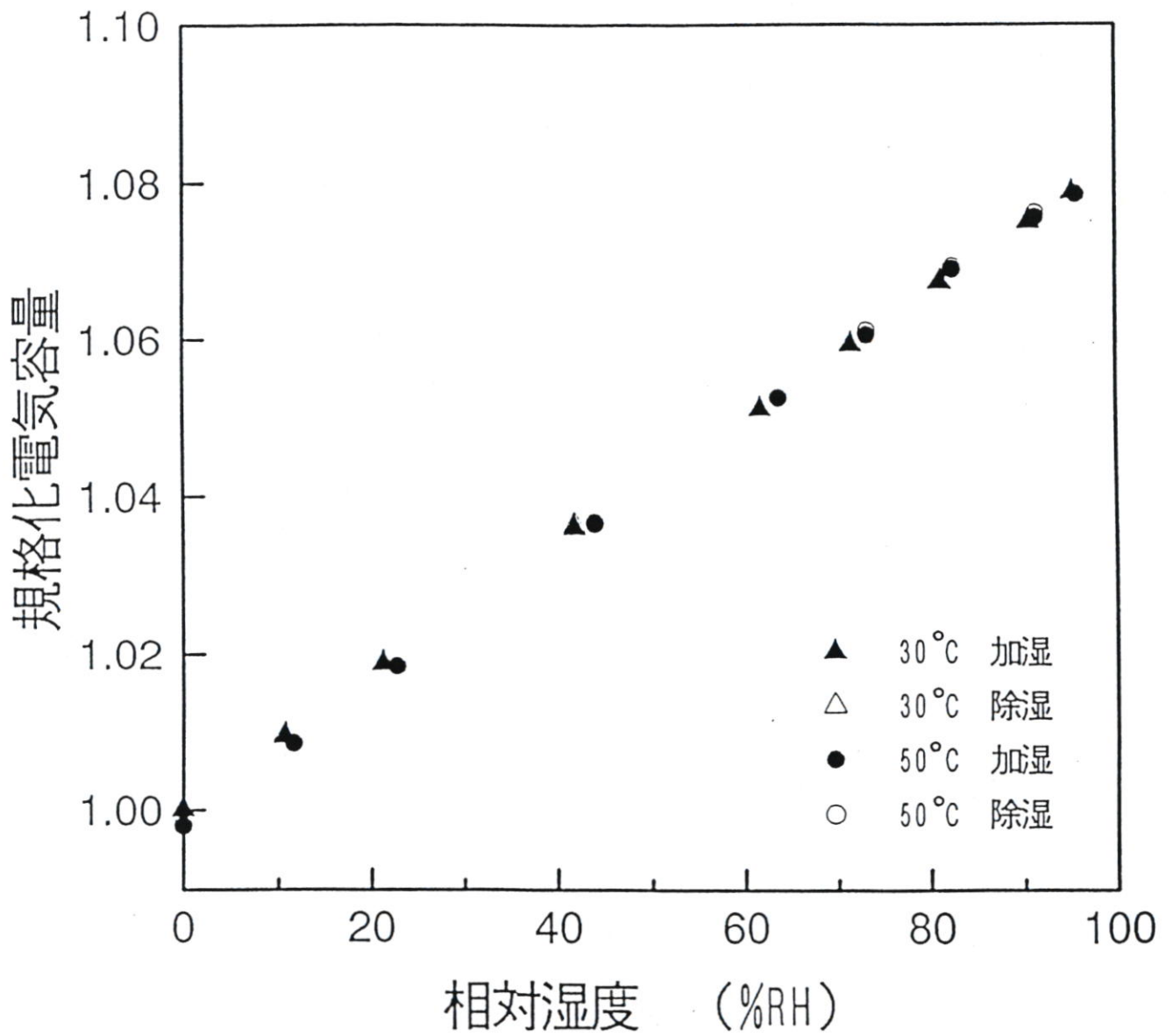


図4-13 ポリスルホンAの相対湿度-電気容量特性

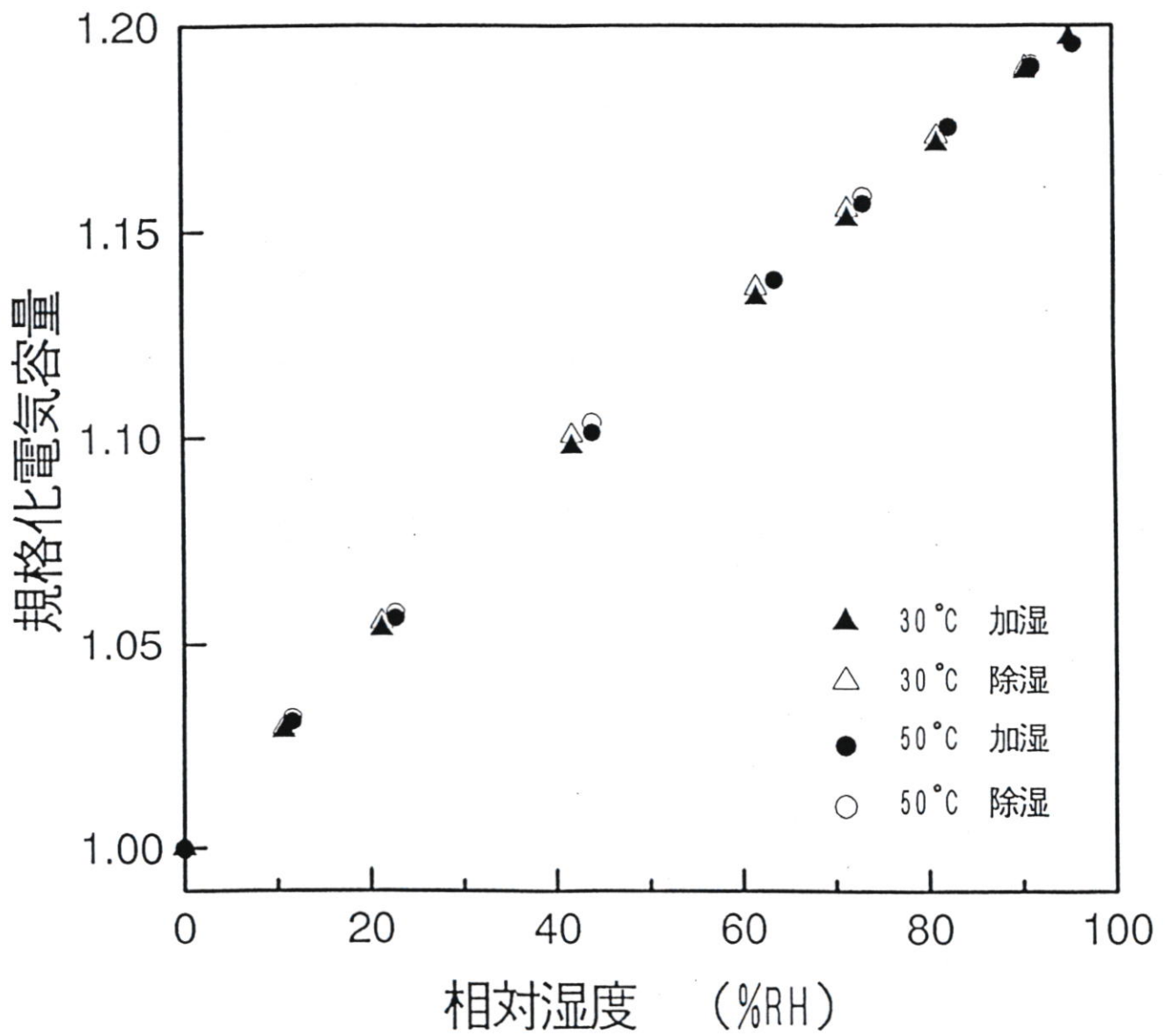


図4-14 ポリスルホンBの相対湿度-電気容量特性

表4-6 相对湿度-電気容量特性

特性 \ 感湿材料	CAB38	CAB50	ポリスルホンA	ポリスルホンB
$C_{95.4\%-30C}$	1.282	1.177	1.079	1.197
最大ヒステリシス幅 (%RH)	3.0	2.0	~0.5	1.0
最大温度係数 (%RH/K)	0.08	0.1	-0.1	~0.05
直線からのずれ (%RH)	±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

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相対湿度幅で表している。

C_{95.4%-30C}は、ポリスルホンAで最も小さく、約1.08であり、電気容量の変化分(1.08 - 1 = 0.08)だけに着目すれば最も大きいCAB38の3分の1程度である。ポリスルホンBとCAB50はそれらの中間程度である。本実験のセンサの乾燥状態における電気容量は約100 pFであり、電気容量の差の計測においては、0.001 pFの分解能が十分得られる⁽⁹⁾ので、最もC_{95.4%-30C}が小さいポリスルホンAにおいても、相対湿度の分解能として約0.01%RHを得ることができる。従っていずれの場合も相対湿度が電気容量変化として計測可能であると考えられる。

C_{95.4%-30C}のばらつきは、各300個のサンプル全数に対して、ポリスルホンAでは±1.5%RHの範囲に、ポリスルホンBでは±0.7%RHの範囲に入っていた。CABの場合には100個のサンプル数に対してCAB38で±1.5%RH、CAB50で±2.5%RHの範囲であった。

両ポリスルホンのヒステリシスは、両CABのヒステリシスに比べて小さい。特に、ポリスルホンAでは約0.5%RH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%RH/K以下である。特に、ポリスルホンBでは0~95%RHの範囲で、30℃と50℃における相対湿度-電気容量特性は±0.5%RHの幅で一致しており、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、相対湿度-電気

容量特性は全湿度域で一次関数等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 C A B では下に凸の、ポリスルホン B 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 C A B で $\pm 4.5\%$ RH 以上、ポリスルホン B で $\pm 3\%$ RH である。これに対してポリスルホン A では、 $0 \sim 95\%$ RH の範囲で $\pm 1\%$ RH の範囲で直線に近似することが可能である。この程度の相対湿度 - 電気容量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、ポリスルホン A では両 C A B に比べ、相対湿度 - 電気容量特性のヒステリシスおよび直線性が、ポリスルホン B 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。

4 - 2 - 2 湿度変化に対する時間応答性

分流式湿度発生装置を用い、 $10.7\% \text{ RH} \leftrightarrow 90.7\% \text{ RH}$ 、 $10.7\% \text{ RH} \leftrightarrow 21.2\% \text{ RH}$ および $81.2\% \text{ RH} \leftrightarrow 90.7\% \text{ RH}$ の 6 通りの湿度変化で時間応答性の評価を行い、試験槽内の湿度変化速度との比較もした。

30°C における各種湿度変化に対する時間応答性を表 4 - 7 に示す。応答速度の表示方法は様々であるが、ここでは、如何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。許容誤差湿度幅を $\pm 1\% \text{ RH}$ 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、 $10.7\% \text{ RH}$ から $21.2\% \text{ RH}$ に湿度設定を変えた場合には $20.2\% \text{ RH}$ に対応する電気容量

表4-7 分流式湿度発生装置を用いた場合の各種湿度変化に対する時間応答性

湿度変化	感湿材料	CAB38	CAB50	ポリスホンA	ポリスホンB	試験槽
10. 7%RH→21. 2%RH		<1	<1	<1	<1	0. 81*
21. 2%RH→10. 7%RH		<1	<1	<1	<1	0. 81*
81. 2%RH→90. 7%RH		33	28	4	4	0. 77*
90. 7%RH→81. 2%RH		9	6	12	6	0. 77*
10. 7%RH→90. 7%RH		35	25	12	10	1. 50*
90. 7%RH→10. 7%RH		6	10	4	7	1. 50*

単位：分 *計算値

になるまでの時間であり、10.7%RHから90.7%RHへの変化の場合には89.7%RH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、上記の湿度になるまでに要する時間を計算し、合わせて表4-7に示した。

低湿度域間の湿度変化(10.7%RH \leftrightarrow 21.2%RH)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対応している。しかし、少なくともどちらか一方の湿度が高湿域(90.7%RH)の場合には、いずれの材料も試験槽内の湿度変化に追随しなくなる。特に、湿度を高湿域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内で最も大きな値を用いるべきであると考えられるので、この実験の範囲ではCAB38では35分、CAB50では28分、ポリスルホンAでは12分、ポリスルホンBでは10分となり、ポリスルホンはCABよりも時間応答性に優れていることがわかる。

分流式の湿度発生装置は気体流量が明確であるので、このような相対評価には適しているが、ステップ状の湿度変化が行えないので真の時間応答性を調べることはできない。そこで、ポリスルホンについては真の時間応答性に近い結果を得るために、さらに次のような簡易実験を行った。乾燥空気気流(露点温度:-60℃)中に置かれているセンサを約80%RHに調湿された室内にすばやく取り出し(または、逆の順に)、電気容量の時間的变化を調べた。ポリスルホンAおよびポリスルホンBの電気容量の変化の様子を図4-15、図4-16にそれぞれ示す。また、 $\pm 1\%$ RH応答に要する時間を表4-8に示す。いずれの場合も5秒以内に $\pm 1\%$ RHの応

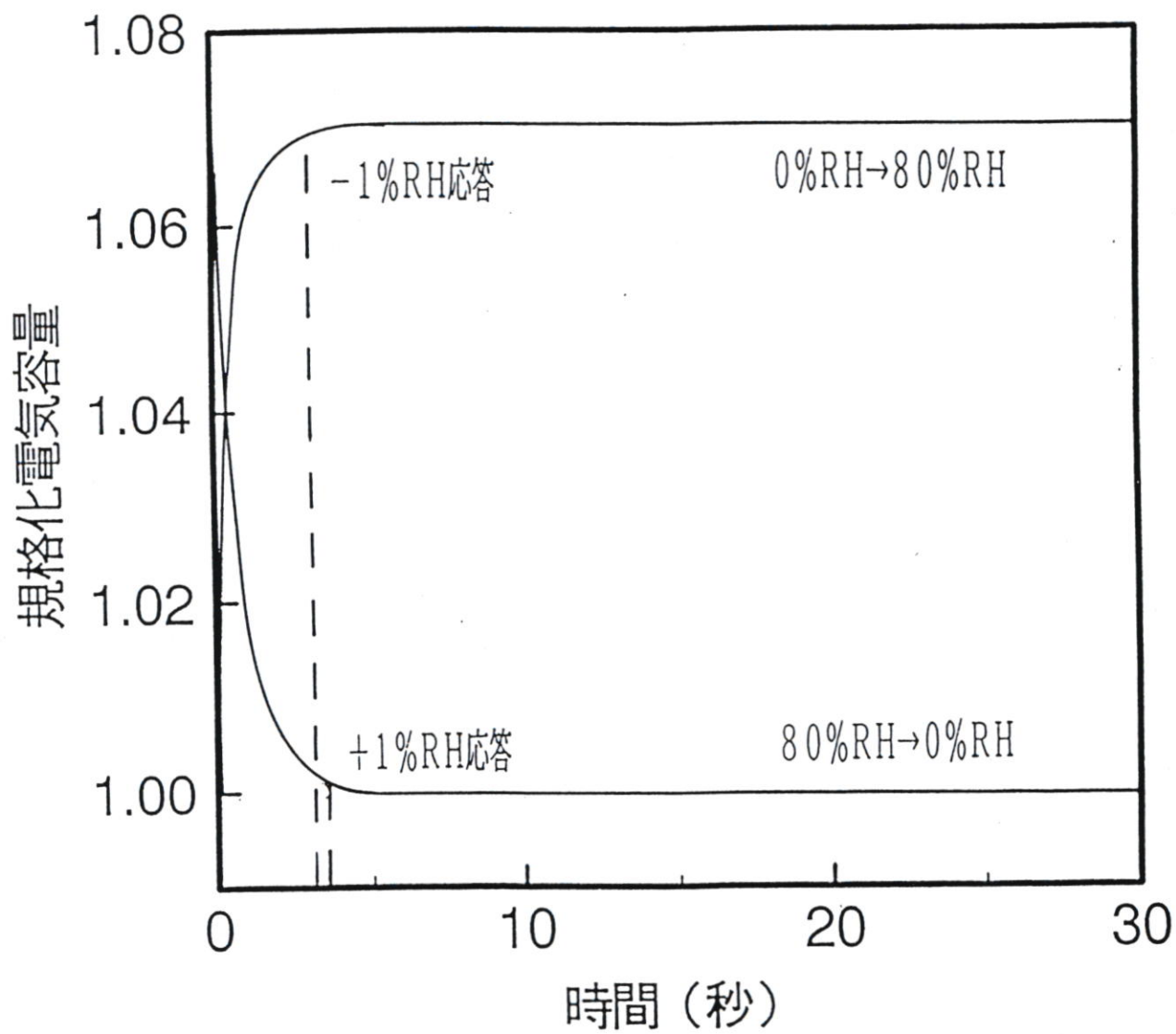


図4-15 ポリスルホンAを用いたセンサのステップ状湿度変化に対する時間応答性

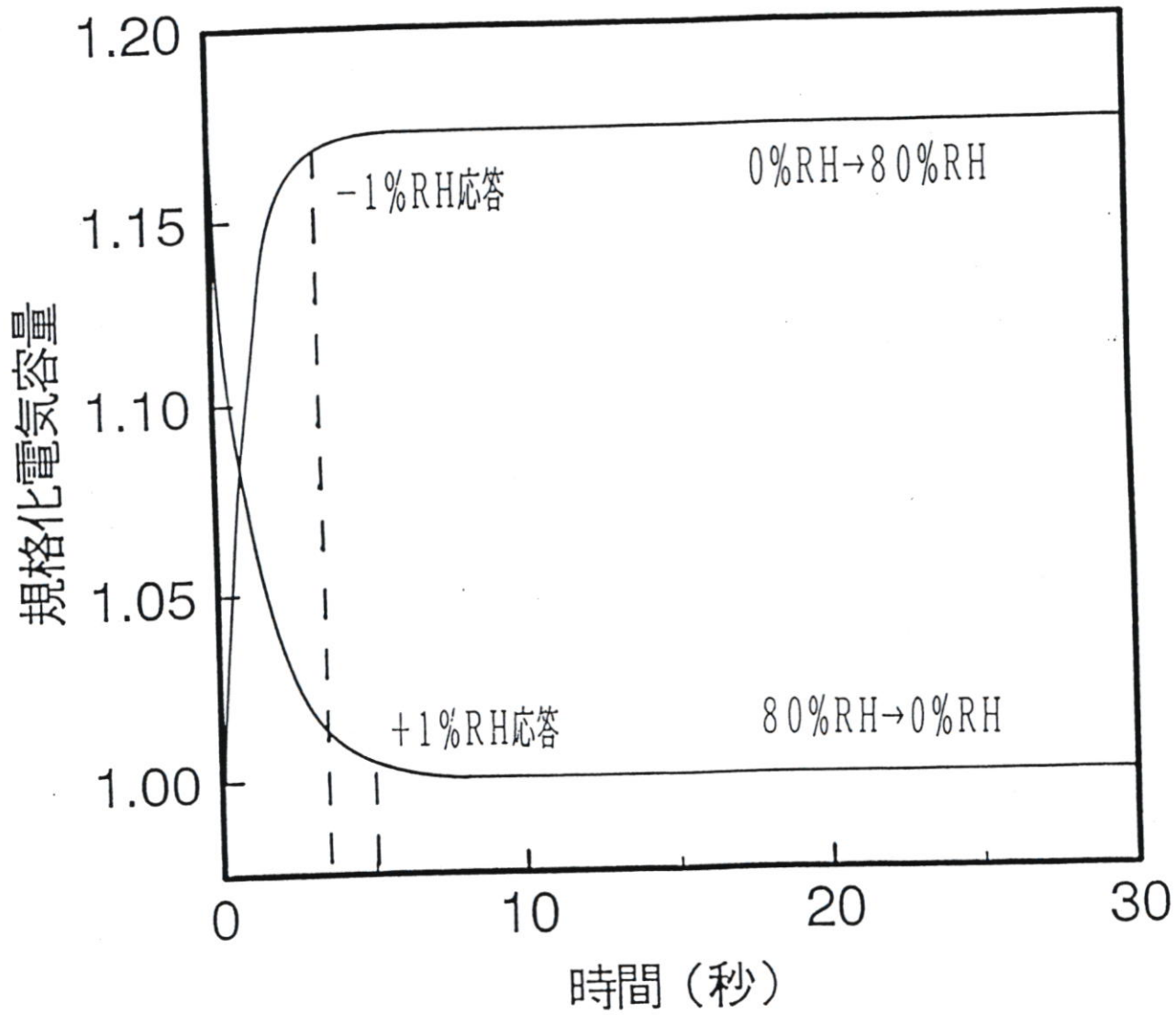


図4-16 ポリスルホンBを用いたセンサのステップ状湿度変化に対する時間応答性

表4-8 ポリスルホンを用いたセンサのステップ的湿度変化に対する時間応答性

湿度変化 \ 感湿材料	ポリスルホンA	ポリスルホンB
~0%RH → ~80%RH	~4	~4
~80%RH → ~0%RH	~4	~5

単位：秒

答を示しており、分流式の湿度発生装置を用いた場合よりも明らかに速いことがわかる。これより、両ポリスルホンの80%RH以下の湿度のステップ状変化に対する±1%RH応答時間は5秒以下であることがわかる。

4-2-3 長期安定性

上記の各センサの相対湿度-電気容量特性を30℃において測定し、その後、種々の温湿度雰囲気それぞれにセンサを放置した後、再び30℃における相対湿度-電気容量特性を測定し、その最大変化幅からセンサの長期安定性を評価した。

各センサを一定温湿度雰囲気中に放置した場合の、相対湿度-電気容量特性の変化を表4-9に示す。放置期間中、センサに電圧は印加されていない。表中の値は相対湿度-電気容量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%RH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℃および30℃の場合は各センサ共×はなく、高々3%RHの変化である。80℃以上の場合ではCABとポリスルホンで明確な差異が見られる。80℃で相対湿度が~90%RHの場合には両CABが10日目において、相対湿度が~0%RHの場合にはCAB50が30日目において、5%RHを超えた変化をしている。これに対して両ポリスルホンでは、400日目においても両湿度域において3%RH以内の変化幅である。100℃の場合にはCAB38で100日目に、CAB50では30日目に5%RHを超えた

表4-9 各種温湿度雰囲気センサーを放置した場合の相対湿度-電気容量特性の変化

		CAB38			CAB50			ポリスルホンA			ポリスルホンB						
雰囲気	放置時間 (日)	10	30	100	400	10	30	100	400	10	30	100	400	10	30	100	400
		~0%RH (150℃)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	-1	-3	-3
<2%RH (100℃)	-1	-2	X	X	X	-3	X	X	X	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
<5%RH (80℃)	-2	-2	-2	-2	-2	-4	X	X	X	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
~90%RH (80℃)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	-2	-2	-3	-3	-2	-3	-3	-3
~0%RH (30℃)	-1	-1	-1	-1	-1	~0	~0	1	1	0	0	0	0	0	-1	-1	-1
~98%RH (30℃)	1	2	2	2	2	1	2	2	2	3	3	3	3	2	2	3	3
~0%RH (-24℃)	1	1	1	1	1	~0	~0	~0	~0	1	1	1	1	1	1	1	1
~100%RH (-24℃)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1
水没 (室温)	2	3	3	3	3	2	-3	-4	X	1	1	2	2	2	2	2	2

単位：%RH (相対湿度幅) Xは絶対値5%RHを超える変化を表す

変化をしているが、両ポリスルホンでは400日目においても1%RH以下の変化である。150℃の場合には両CABでは10日目においてすでに5%RHを超えた変化をしているが、両ポリスルホンでは30日以内に変化が飽和し、その幅は高々3%RHである。これよりポリスルホンの100~150℃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、或は電極表面の酸化などであると考えられる。

表4-10に放置雰囲気の温湿度を変化させた場合の特性の変化を示す。温湿度のサイクルは表4-9中の条件を組み合わせる2通りでおこなった。1サイクルの時間は2~4日である。温湿度を変化させる場合にはセンサを恒温恒湿槽から一度取り出し、他の温湿度設定が異なる恒温恒湿槽に移動した。移動に要する時間は約5分である。CABの場合は、10サイクル時においてすべて5%RHを超えた変化をしたので、表には示さなかった。一方、ポリスルホンの場合は100サイクル時においても、ポリスルホンAでは高々3%RHの、ポリスルホンBでは高々2%RHの変化幅であった。また、20サイクル時と100サイクル時で変化幅が同じであり、特性の変化は飽和に向かっていることがわかる。従って、この場合にも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、電極表面の酸化などであると考えられる。

経時変化は、電極の種類(例えば金)によっては、容量計測のための電圧を長時間印加すると促進されることがある。しかし、本研究におけるクロム電極を用いたセンサでは、150℃の乾燥雰囲気または80℃、90%RH雰囲気での保存の場合に実効値3.6V、

表4-10 温湿度サイクルによる相対湿度-電気容量特性の変化

	ポリスルホンA			ポリスルホンB		
温湿度サイクル \ サイクル回数 (回)	10	20	100	10	20	100
~0%RH. 150℃ ↑ ↓ ~90%RH. 80℃	-3	-3	-3	-1	-2	-2
~100%RH. -24℃ ↑ ↓ ~90%RH. 80℃	-1	-2	-2	1	-2	-2

単位：%RH (相対湿度幅)

10 KHz の電圧を、印加し続けても、経時変化に影響を与えることはなかった。

4 - 2 - 4 計測精度

計測器の精度は、センサの精度と電気回路の精度で決まる。ここでは、湿度計測の場合に特に重要であると考えられるセンサの精度について議論する。

通常、センサの精度には、短期的にはヒステリシスで、長期的にはヒステリシスと経時変化による誤差が含まれると考えられる。しかし、ヒステリシスと経時変化は電気回路で補正できない。また、第1章で述べたように、本実験で用いた分流型の湿度発生装置が発生する雰囲気湿度の誤差は無視できない程度であるので、作製したセンサの精度にはそれも加算する必要がある。発生装置の精度が $\pm 1\% \text{RH}$ 以内⁽¹⁰⁾であることを考慮すると、 30°C から 50°C の計測におけるセンサの精度は表4-11のようにまとめられる。校正直後の精度はポリスルホンAで $\pm 1.3\% \text{RH}$ 以内、ポリスルホンBで $\pm 1.5\% \text{RH}$ 以内であり、CABの場合よりも良い。また、 -24°C から 30°C で保存の場合はCABとポリスルホンの精度は同程度であるが、 30°C 以上で保存の場合にはポリスルホンの精度がよいことがわかる。

-24°C から 80°C までの全湿度域と、 80°C から 150°C までの低湿域で約1年間保存した場合の総合的な精度は、ポリスルホンAで $\pm 4.3\% \text{RH}$ 以内、ポリスルホンBで $\pm 4.5\% \text{RH}$ 以内である。

一般的に、湿度センサの精度は、一定湿度雰囲気において十分な

表4-11 作製した湿度センサの精度

使用時期 \ 感湿材料	CAB38	CAB50	ポリスルホンA	ポリスルホンB
校正直後	±2.5	±2.0	±1.3	±1.5
400日後*	不可	不可	±4.3	±4.5

単位：%RH

* -24℃～80℃の全湿度域と、80℃～150℃の低湿度域で保存の場合

計測時間をかけた後にどの程度正しい値を出力できるかが目安とされている。しかし、実際の計測において湿度は時々刻々変化する場
合が大半であると思われるので時間応答性も現実には出力の正しさを決める重要な性質である。時間応答性の面からもポリスルホンを用いたセンサはC A Bを用いたセンサに比べ優れていることがわかる。

4 - 3 第 4 章 の ま と め

第 3 章 で 選 択 さ れ た 感 湿 材 料 で あ る ポ リ ス ル ホ ン と、 一 般 に 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 プ チ レ ー ト の 湿 度 特 性 の 比 較 を 行 っ た。 ポ リ ス ル ホ ン を 用 い た 電 気 容 量 型 湿 度 セ ン サ は、 セ ル ロ ー ス ア セ テ ー ト プ チ レ ー ト を 用 い た 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、 使 用 可 能 な 温 湿 度 領 域 が 広 い こ と が わ か っ た。

参考文献

- (1) 鈴木一博; 電気学会論文誌 A, 113 98 (1993)
- (2) K. Suzuki, Y. Ishizaka, K. Inoue, Y. Nabeta and T. Inuzuka:
Technical Digest of The 11th Sensor Symposium, Tokyo, 1992
(IEE of Japan, Tokyo, 1992) p. 233
- (3) 鈴木一博; 電気学会論文誌 A, 112 782 (1992)
- (4) 指田孝夫, 赤羽可奈子, 川原井貢; 高分子論文集, 46 499
(1989)
- (5) Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Sakai and K. Takahashi; J. Mater.
Sci. Lett., 7 121 (1988)
- (6) P. E. Thoma; U. S. Patent 3582728 (1971)
- (7) H. Grange, C. Bieth, H. Bougher and G. Delapierre; Sensors and
Actuators, 12 291 (1987)
- (8) Brian Chapman; Glow discharge processes, P. 14 (1980)
A Wiley-Interscience Publication, New York
- (9) 白井稔人、裏則岳、江刺正喜; 電気情報通信学会論文誌 C - II,
J75-C-II 554 (1992)
- (10) 精密湿度発生装置 S R H - 1 R 1 3 5 A D R の取扱説明書
株式会社神栄

第 5 章 結 論

本研究の要約は以下の通りである。

これまで、研究報告例が少なく統一された見解が得られていなかった電気容量型湿度センサの感湿機構を調べることによって、高精度な電気容量型湿度センサの感湿材料が備えるべき性質を明らかにした。次に、それらの性質を有していると考えられる感湿材料の候補として、2種類のポリスルホンを選択した。さらに、新しい感湿材料であるポリスルホンを用いた電気容量型湿度センサを作製し、その湿度特性を計測した。その結果、ポリスルホンを用いたセンサの特性は、これまで多く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と報告されてきた、代表的材料であるセルロースアセテートブチレートを用いたセンサの特性に比較し、時間応答性、使用可能温湿度領域、相対湿度－電気容量特性のヒステリシス、温度係数、直線性のいずれにおいても優れていることが明らかになった。

謝 辞

本研究を進める上で、終始変わらぬ御指導と激励を賜りました青山学院大学理工学部電気電子工学科 犬塚直夫教授に深く感謝の意を表します。

さらに、本論文をまとめるにあたり貴重な御助言、御批判を賜りました通産省工業技術院計量研究所 稲松照子博士、高橋千晴博士、並びに青山学院大学理工学部の諸先生がたに深く感謝致します。

また、研究の遂行と論文作成の機会を与えて頂きました(株)フェニクス 今井淑夫社長、(株)トゥプラス 浅賀朗夫社長、同研究センター 鍋田庸一所長に心から感謝致します。本研究における実験の一部はトゥプラス研究センター 小山恭吾氏、石坂洋介氏、井上勝己氏の協力を得てなされたものであり、感謝の意を表します。

本論文に関する研究業績

<論文>

- (1) K. Suzuki, Y. Nabeta and T. Inuzuka: "Fabrication and Characteristics of Thin Film Humidity Sensor" Proc. of The 2nd Sensor Symposium, Tsukuba, 1982 (IEE of Japan, Tokyo, 1982) p. 61
- (2) K. Suzuki, K. Koyama, T. Inuzuka and Y. Nabeta: "Alumina Thin Film Humidity Sensor Controlling of Humidity Characteristics and Aging" Proc. of The 3rd Sensor Symposium, Tsukuba, 1983 (IEE of Japan, Tokyo, 1983) p. 251
- (3) K. Suzuki, K. Koyama, Y. Nabeta and T. Inuzuka: "Mechanism of Moisture Sensing by Thin Film Humidity Sensor" Proc. of The 4th Sensor Symposium, Tsukuba, 1984 (IEE of Japan, Tokyo, 1984) p. 287
- (4) K. Suzuki, K. Koyama, Y. Nabeta and T. Inuzuka: "Humidity Sensing Mechanism of Hydrogenated Carbon Films Containing Oxygen" Proc. of The 6th Sensor Symposium, Tsukuba, 1986 (IEE of Japan, Tokyo, 1986) p. 273
- (5) K. Suzuki, Y. Ishizaka, Y. Nabeta and T. Inuzuka: "Fabrication and Characterization of Thin Film Humidity Sensor Using Hydrogenated Carbon Containing Oxygen" Technical Digest of The 8th Sensor Symposium, Tokyo, 1989 (IEE of Japan, Tokyo, 1989) p. 271
- (6) S. Koizumi, K. Suzuki, A. Sawabe and T. Inuzuka: "Growth of Diamond by Atomic Vapor Deposition" J. Cryst. Growth 99 (1990) 1188
- (7) K. Suzuki, Y. Nabeta and T. Inuzuka: "Mechanism of Moisture Sensing in Organic Polymer" Technical Digest of THE 10th Sensor Symposium, Tokyo, 1991 (IEE of Japan, Tokyo, 1991) p. 61
- (8) K. Suzuki, Y. Ishizaka, K. Inoue, Y. Nabeta and T. Inuzuka: "Capacitive Humidity Sensor Using Polyphenol Resin" Technical Digest of The 11th Sensor Symposium, Tokyo, 1992 (IEE of Japan, Tokyo, 1992) p. 233
- (9) 鈴木一博: 「電気容量型湿度センサ用材料と感湿機構」 電気学会論文誌A、112 (1992) 782
- (10) 鈴木一博: 「フェノール樹脂を用いた電気容量型湿度センサ」 電気学会論文誌A、113 (1993) 98

- (11) K. Suzuki: "Capacitive Humidity Sensor by Polyphenol Resin" IEEE Trans. Instrum. Meas., (in progress)

<研究会資料>

- (1) 鈴木一博、澤辺厚仁、沼尻憲二、犬塚直夫: 「イオンプレーティングにおける薄膜形成過程」 電子通信学会技術研究報告、CPM81-23, (1981) pp. 1-8
- (2) 鈴木一博、犬塚直夫、鍋田庸一: 「容量型薄膜湿度センサ」 電子通信学会技術研究報告、CPM82-43, (1982) pp. 9-16
- (3) 鈴木一博、澤辺厚仁、犬塚直夫: 「電子線CVD法による炭素薄膜の作製とその電子材料への応用」 マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集 (1985) pp. 201-204
- (4) A. Sawabe, K. Suzuki and T. Inuzuka: "Initial Growth Process of Au Films Formed by Plasma-Assisted Deposition" Proc. 6th Symp. on ISLAT '82 (1982) pp. 321-324

<解説>

- (1) 犬塚直夫、鈴木一博、鍋田庸一: 「金属酸化物を用いた薄膜湿度センサ」 センサ技術、2 (1982) 84

<書籍>

- (1) 鈴木一博 「薄膜材料の測定、評価」 (1991) pp. 204-215 技術情報協会

<学術講演会、研究会発表>

- (1) 1981年4月1日
「金属酸化物薄膜を用いた容量型湿度センサーの試作」
第28回応用物理学関係連合講演会 法政大学工学部 応用物理学会
- (2) 1981年8月19日
「イオンプレーティングにおける薄膜形成過程」
電子部品、材料研究会 CPM81-23 機械振興会館 電子通信学会
- (3) 1981年10月8日
「金属酸化物薄膜を用いた容量型湿度センサーの試作(II)」
第42回応用物理学会学術講演会 福井大学 応用物理学会

- (4) 1981年10月8日
「プラズマを用いた薄膜作製における初期成長過程の観察」
第42回応用物理学会学術講演会 福井大学 応用物理学会
- (5) 1982年4月3日
「金属酸化物薄膜を用いた容量型湿度センサの試作(Ⅲ)」
第29回応用物理学関係連合講演会 東京理科大学 応用物理学会
- (6) 1982年5月28日
「金属酸化物薄膜を用いた容量型湿度センサの試作」
第2回「センサの基礎と応用」シンポジウム 工業技術院筑波研究センター 電気学会
- (7) 1982年6月7日
"INITIAL GROWTH PROCESS OF Au FILMS FORMED BY PLASMA ASSISTED DEPOSITION"
第6回 シンポジウム 「イオン源とイオンを基礎とした応用技術」 I S I A T' 82
野口英世記念館 イオン工学懇談会、電気学会電子デバイス技術委員会
- (8) 1982年9月20日
「容量型薄膜湿度センサ」-感湿部の評価-
電子部品、材料研究会 CPM82-43 機械振興会館 電子通信学会
- (9) 1983年4月7日
「金属酸化物薄膜を用いた容量型湿度センサの試作(Ⅳ)」
第30回応用物理学関係連合講演会 千葉大学 応用物理学会
- (10) 1983年6月10日
「アルミナ薄膜湿度センサの感湿部の構造と特性制御」
第3回「センサの基礎と応用」シンポジウム 工業技術院筑波研究センター 電気学会
- (11) 1984年6月1日
「容量型薄膜湿度センサの感湿機構(1)」
第4回「センサの基礎と応用」シンポジウム 工業技術院筑波研究センター 電気学会
- (12) 1985年7月25日
「電子線CVD法による炭素薄膜の作製とその電子材料への応用」
第1回マイクロエレクトロニクスシンポジウム 早稲田大学理工学部
国際ハイブリッドマイクロエレクトロニクス協会日本本部 (ISHM JAPAN)
- (13) 1986年5月30日
「無定型炭素薄膜を用いた湿度センサの作製と評価」
第6回「センサの基礎と応用」シンポジウム 工業技術院筑波研究センター 電気学会

- (14) 1987年10月18日
「原子蒸着法による炭素薄膜の作製」
第48回応用物理学会学術講演会 名古屋大学 応用物理学会
- (15) 1988年3月29日
「原子蒸着法による炭素薄膜の作製(Ⅱ)」
第35回応用物理学関係連合講演会 法政大学 応用物理学会
- (16) 1988年5月10日
「無定型炭素薄膜を用いた容量型湿度センサ」
第8回「センサの基礎と応用」シンポジウム 私学会館、東京 電気学会
- (17) 1988年10月5日
「原子蒸着法によるダイヤモンドの合成」
第49回応用物理学会学術講演会 富山大学 応用物理学会
- (18) 1989年4月1日
「原子蒸着法によるダイヤモンドの合成 Ⅱ」
第36回応用物理学関係連合講演会 千葉大学 応用物理学会
- (19) 1989年8月23日
"Growth of Diamond by Atomic Vapor Deposition"
9th International Conference on Crystal Growth 仙台 ICCG-9
- (20) 1991年5月30日
「高分子湿度センサの感湿機構に対する検討」
第10回「センサの基礎と応用」シンポジウム アルカディア市ヶ谷、東京 電気学会
- (21) 1992年6月5日
「フェノール樹脂を用いた容量型湿度センサ」
第11回「センサの基礎と応用」シンポジウム アルカディア市ヶ谷、東京 電気学会