

# 電気容量型湿度センサ用材料と感湿機構

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 4 年 9 月号抜刷

Trans. IEE of Japan, Vol. 112-A, No. 9, Sep., 1992

## 電気容量型湿度センサ用材料と感湿機構

正員 鈴木 一 博 (トウ・プラス)

Moisture Sensing Materials and Mechanism in Capacitive Humidity Sensors  
Kazuhiro Suzuki, Member (TO·PLAS CO., LTD.)

Moisture sensing mechanism in capacitive humidity sensors has been investigated in details. The infrared spectrometric analysis revealed that the water molecules were occluded in moisture-sensitive films of  $\text{CaF}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in liquid phase. They also were occluded in polymethyl methacrylate (PMMA) and cellulose triester (CTE) films in the form of rotationally restrained physisorbed water which has little interaction among them.

Relatively large hysteresis and/or complicated temperature dependence were observed in capacitance ( $C$ ) vs. relative humidity (RH) characteristics for hydrogenated carbon containing oxygen ( $\alpha$ -CHO), polyvinyl alcohol (PVA), PMMA,  $\text{CaF}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . On the other hand, temperature dependence and hysteresis in  $C$  vs. RH and  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  (Mass of water which was taken in a unit volume of sensing part) vs. RH characteristics were scarcely observed for CTE.

The desirable properties for moisture-sensitive materials which can be used under a wide range of temperature and humidity are; (1) the heat of adsorption for the 1st layer of water molecules is equal to that of  $N$ -th ( $N > 2$ ) layer, (2) no internal water molecules condense and (3) the temperature coefficient of dielectric constant is negligibly small.

キーワード：湿度センサ，容量型，感湿機構，吸着，毛管凝縮，赤外吸収スペクトル

## 1. はじめに

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<sup>(1)</sup>、露点<sup>(2)(3)</sup>、水蒸気の光学的吸収<sup>(4)</sup>、感湿材料の伸縮<sup>(5)</sup>、感湿材料の電気抵抗<sup>(6)</sup>や電気容量<sup>(7)-(10)</sup>の変化を利用した方法などに分類できる。これらのなかで、センサ素子部分の小型化およ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、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できる電気式湿度センサは得られていない。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<sup>(11)-(15)</sup>はほとんどなされていない。

そこで本論文では、電気抵抗型に比べ、感湿部の発熱が少なく高精度の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、広い温湿度範囲で使用可能な湿度センサの感湿材料が備えるべき条件を検討した。

## 2. 実験装置および方法

〈2・1〉 感湿膜に取込まれた水分子の赤外吸収スペクトルの測定 フーリエ変換赤外分光法によって感湿膜に取込まれた水分子の状態を評価した。水分子に含まれるO-Hの伸縮振動による吸収は $3,300 \sim 3,700 \text{ cm}^{-1}$ に、H-O-Hの変角振動による吸収は $1,600 \text{ cm}^{-1}$ 付近に現れる<sup>(16)</sup>。また、水分子が水素結合などを行っている場合、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。更に、 $3,200 \sim 4,000 \text{ cm}^{-1}$ の領域ではO-Hの伸縮振動による吸収のほか、それとまぎらわしい吸収はないため、赤外分光は感湿膜中に取込まれた水分子の状態を調べるために有用である。

計測にあたって、赤外線に対して透過性のあるCaF<sub>2</sub>製の窓をもつ湿度槽を作製した。窓の大きさは10×10 mm<sup>2</sup>である。相対湿度(RH)の設定にはLiCl(およそRH 11%)およびNaCl(およそRH 75%)飽和水溶液を用いた。まず、図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)図の場合のスペクトルに対する相対透過率を(b)図の配置で計測した。湿度槽外部に供給されている空気露点温度は-60°Cであり、計測時の温度である25°CにおけるRHに換算すると0.03%程度である。双方において、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込まれた水分子のスペクトルが得られる。

〈2・2〉 感湿部に取込まれる水分子の質量-相対湿度特性および電気容量-相対湿度特性の同時計測

感湿部の単位体積に取込まれる水分子の質量(M<sub>H<sub>2</sub>O</sub>)および電気容量(C)の計測に用いた素子を図

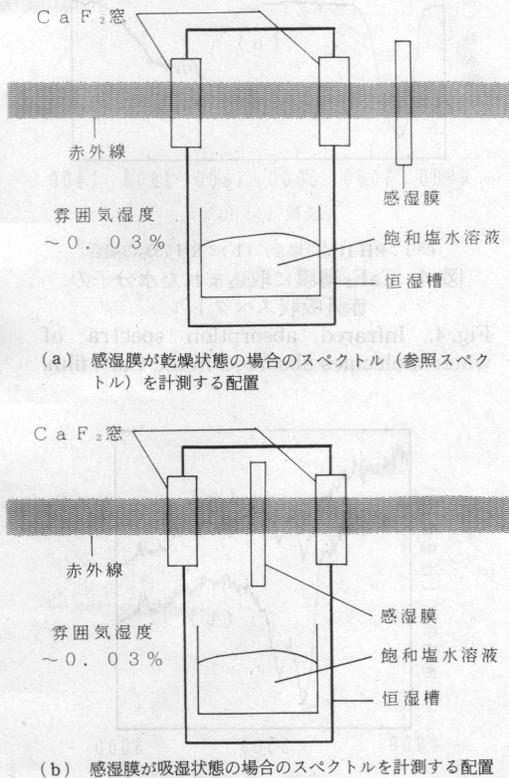


図1 感湿膜内部に取込まれた水分子の赤外吸収スペクトルの計測に用いた装置  
Fig.1. System for measuring infrared absorption spectra of water molecules occluded in the moisture-sensitive films.

2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 Ω/□程度の導電性をもつクロム薄膜(電極①)が蒸着されている。感湿膜が水分子を取込み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<sub>s</sub>)および面積(S<sub>s</sub>)から(1)式を用いてM<sub>H<sub>2</sub>O</sub>を求めることができる。

$$M_{H_2O} = \Delta f \rho_q N S_q / (f_0^2 d_s S_s) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、Δf:発振周波数変化(Hz), ρ<sub>q</sub>:水晶の密度=2.2 g/cm<sup>3</sup>, N:ATカットされた水晶の周波数定数(=1.67×10<sup>5</sup> Hz・cm), S<sub>q</sub>:水晶の面積(cm<sup>2</sup>), f<sub>0</sub>:基本共振周波数(=6×10<sup>6</sup> Hz), d<sub>s</sub>:感湿膜の厚さ(cm), S<sub>s</sub>:感湿膜の面積(cm<sup>2</sup>)

電気容量は電極①と電極②間でLCRメータを用いて計測した。このように、M<sub>H<sub>2</sub>O</sub>と電気容量を一つの感湿膜で同時に計測することによって吸湿による電気容量変化の機構を議論できる。計測は30°Cおよび60°Cで行った。任意の湿度雰囲気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を用いた。

〈2・3〉 実験に用いた感湿材料 実験に用いた感湿材料は、代表的な無機材料であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCaF<sub>2</sub>、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)、およびポリメチルメタクリレー

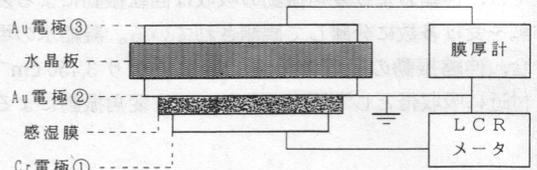


図2 M<sub>H<sub>2</sub>O</sub>-RH および C-RH 特性の同時計測に用いた素子の構造

Fig.2. A device structure used for simultaneous measurements of M<sub>H<sub>2</sub>O</sub>-RH and C-RH characteristics.

表1 感湿材料とその成膜方法  
Table 1. Moisture-sensitive materials and the deposition methods of the films.

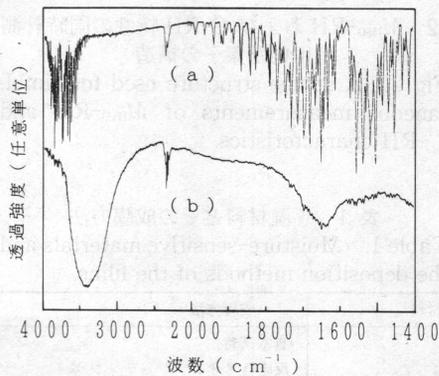
感湿材料	成膜方法
CaF <sub>2</sub>	真空蒸着
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	反応性イオンプレーティング
α-CHO	RFプラズマCVD
PMMA	スピコーティング
PVA	スピコーティング
CTE	スピコーティング

ト (PMMA), 主としてカルボニル基を親水基として含み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 ( $\alpha$ -CHO), 水酸基を親水基として含む材料であるポリビニルアルコール (PVA) を用いた。各薄膜の成膜方法を表 1 にまとめて示す。

$Al_2O_3$  は酸素雰囲気中で Al を蒸発させることによって,  $\alpha$ -CHO は高周波 (13.56 MHz) プラズマ中でアミルアルコールを分解することによって成膜した。PMMA と CTE の溶媒にはジクロロエタンを用いた。PVA の溶媒には水を用いた。PVA は本来水溶性であるので 130°C で熱処理を行い結晶化を促進させ, 吸水量を減少<sup>(17)</sup> させることによって少なくとも RH 70% 以下では水素振動子の発振強度に影響を与えない薄膜とした。また, PVA は水酸基を含むため赤外吸収スペクトルの計測には使用しなかった。

### 3. 結果および考察

**〈3・1〉 赤外吸収スペクトル** 感湿膜内部に取込まれた水分子の状態を評価するための参照用として, 図 3 に水蒸気と蒸留水の赤外吸収スペクトルを示す。水蒸気のスペクトル (a) は“相互作用のない水分子”に, 蒸留水のスペクトル (b) は“凝縮状態の水分子”にそれぞれ対応する。相互作用のない水分子の O-H 非対称伸縮振動, O-H 対称伸縮振動および H-O-H 変角振動の基準振動に対応する波数は 3,756, 3,657 および 1,596  $cm^{-1}$  である。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 3,450  $cm^{-1}$  付近に吸収帯として観察されている。変角振動による

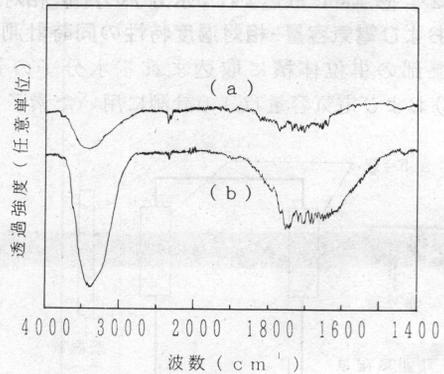


(a): 水蒸気, (b): 蒸留水  
 図 3 水蒸気と蒸留水の赤外吸収スペクトル  
 Fig.3. Infrared absorption spectra of water vapor and distilled water.

吸収は 1,650  $cm^{-1}$  付近に現れている。2,350  $cm^{-1}$  前後の吸収は炭酸ガスによるものである。

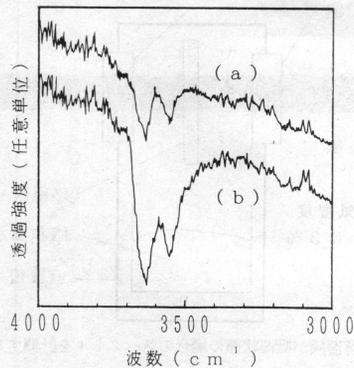
$CaF_2$ , CTE および  $\alpha$ -CHO に取込まれた水分子の赤外吸収スペクトルを図 4 ~ 図 6 にそれぞれ示す。(a) のスペクトルは RH 11% に, (b) は RH 75% にそれぞれ対応する。CTE や  $\alpha$ -CHO では 1,750  $cm^{-1}$  付近に強い吸収を示すカルボニル基 (C=O) やアルキル基 ( $C_n-H_{2n+1}$ ) を含むため, 変角振動モードの明確な分離は困難である。従って, これらの場合には 4,000 ~ 3,000  $cm^{-1}$  のスペクトルのみを示した。 $CaF_2$ , CTE および  $\alpha$ -CHO に取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。

$CaF_2$  の場合には RH 75% の雰囲気において取込まれた水分子は, ほとんど蒸留水のスペクトルと同様で



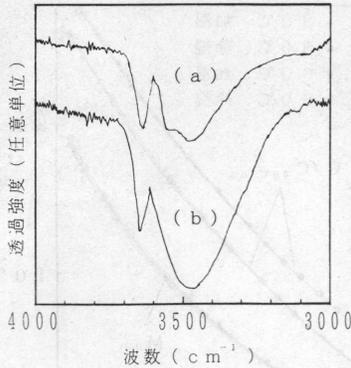
(a): RH 11% の場合, (b): RH 75% の場合  
 図 4  $CaF_2$  薄膜に取込まれた水分子の赤外吸収スペクトル

Fig.4. Infrared absorption spectra of water molecules absorbed in the  $CaF_2$  film.



(a): RH 11% の場合, (b): RH 75% の場合  
 図 5 CTE 薄膜に取込まれた水分子の赤外吸収スペクトル

Fig.5. Infrared absorption spectra of water molecules absorbed in the CTE film.



(a) : RH 11%の場合, (b) : RH 75%の場合  
 図 6 a-CHO 薄膜に取込まれた水分子の赤外吸収スペクトル

Fig. 6. Infrared absorption spectra of water molecules absorbed in the a-CHO film.

あり凝縮状態にあることがわかる。また RH 11%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 CaF<sub>2</sub> 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。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合にも CaF<sub>2</sub> とほぼ同様なスペクトルが得られた。

CTE の場合には RH 75% および RH 11% 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 3,630 および 3,540 cm<sup>-1</sup> 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 120 cm<sup>-1</sup> 低波数側にシフトしている。また、凝縮状態の水分子の 3,450 cm<sup>-1</sup> 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と対称伸縮振動に対応する吸収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り、そのシフト量は近似的に (3,756 + 3,657) / 2 - 3,450 = 256 cm<sup>-1</sup> であると考えられるので、CTE の場合のシフトは凝縮状態の水分子の場合のおよそ 2 分の 1 である。従って、CTE 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、取込まれた水分子と CTE 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な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。更に、RH 11% および RH 75% 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 RH 11% から RH 75% までの領域で水分子は同様な状態で取込まれていることがわかる。また、図 5 には示していないが 1,750 cm<sup>-1</sup> 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 PMMA の場合においても得られた。

a-CHO の場合には、RH 11% においては CTE 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の、RH 75% においては凝縮水の吸収もあわせて観察され、CaF<sub>2</sub> と CTE の場合の中間的な水の取込み方をしていることがわかる。

〈3・2〉 M<sub>H<sub>2</sub>O</sub>-RH 特性および C-RH 特性

CaF<sub>2</sub>, CTE および PMMA の場合の M<sub>H<sub>2</sub>O</sub>-RH および C-RH 特性を図 7 ~ 図 9 にそれぞれ示す。▲は 30°C の加湿に、△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, RH 0% における電気容量 C<sub>30°C,0%</sub> で規格化してある。

CaF<sub>2</sub> において、30°C の M<sub>H<sub>2</sub>O</sub> は 60°C の場合の M<sub>H<sub>2</sub>O</sub> よりも常に大きい値となっている。RH 80% 以下においては高湿域ほど M<sub>H<sub>2</sub>O</sub> の差は拡大するが、RH 90~95% の領域ではその差は減少する。これは、CaF<sub>2</sub> 内部に存在する空間が有限であるために M<sub>H<sub>2</sub>O</sub> が高湿域で立体障害により制限されるためと考えられる。従って、RH-M<sub>H<sub>2</sub>O</sub> 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できなくなるものと考えられる。RH 30% 以上の領域には RH に換算して最大 ±9% 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、ある M<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (感湿部の単位体積中に取込まれた水分子の体積 V が一定) において感湿部に取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に起因している。この蒸気圧の差 (ΔP) は RH で表したヒステリシス幅と飽和水蒸気圧の積であり、この ΔP を表面張力 (σ) を使って表すと次式が得られる。

$$\Delta P(\text{N/m}^2) = \sigma(\text{N/m}) V^{-1}(\text{m}^{-3}) \Delta S(\text{m}^2) \dots\dots\dots (2)$$

ここに、ΔS : 水の表面積の変化, σ : 一定温度下では定数  
 すなわち、上式は体積一定の水の表面積が変化したことによる蒸気圧の変化とみなすことができる。具体的には吸着水など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 (σΔS) がヒステリシスの主な原因であると考えられる。これは、CaF<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に取込まれた水分子が主として凝縮水

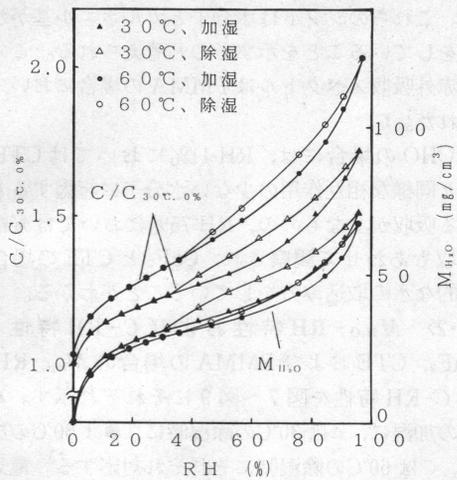


図7 CaF<sub>2</sub>薄膜の  $M_{H_2O}$ -RH および C-RH 特性  
Fig. 7.  $M_{H_2O}$ -RH and C-RH characteristics of the CaF<sub>2</sub> film.

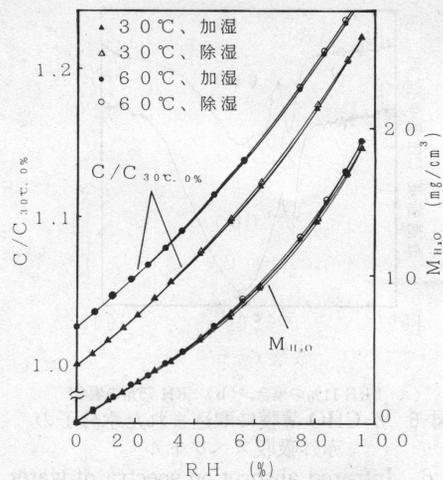


図9 PMMA薄膜の  $M_{H_2O}$ -RH および C-RH 特性  
Fig. 9.  $M_{H_2O}$ -RH and C-RH characteristics of the PMMA film.

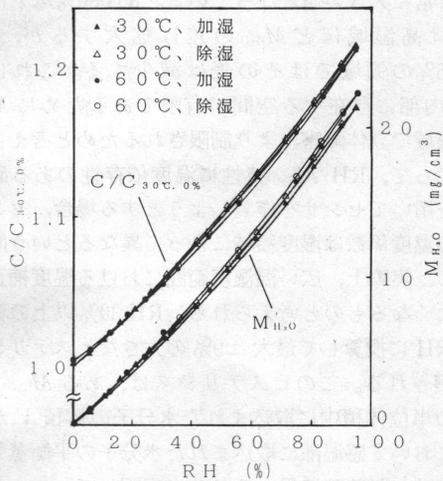


図8 CTE薄膜の  $M_{H_2O}$ -RH および C-RH 特性  
Fig. 8.  $M_{H_2O}$ -RH and C-RH characteristics of the CTE film.

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半径はRHと絶対温度の関数であり<sup>(18)</sup>、また毛管の半径は  $M_{H_2O}$  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  $M_{H_2O}$  と電気容量が一一対一対応するのであれば、それらのヒステリシスはRHに換算すれば同じ

値となるはずである。従って、 $M_{H_2O}$  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伴い選択的に取り残されているものと考えられる。

RH 0%において、温度依存性がほぼ見られないことからCaF<sub>2</sub>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、RH 0%以外の領域では60°Cの場合の電気容量が30°Cの場合に比べて大きく、 $M_{H_2O}$ とは逆の傾向を示している。これより取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。RH 90%における抵抗値はRH 0%における抵抗値よりも2桁低下することを考え併せるとCaF<sub>2</sub>の表面電界によって発生したプロトン<sup>(19)</sup>による空間電荷分極に起因するものと考えられる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびPVAの場合にも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<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PVAなど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<sub>2</sub>に見られたような  $M_{H_2O}$  の低湿度における立上りは見られない。温度係数はRHに換算して0.1%/°Cであり、ほぼRHに対応している。また、CもRHに換算して0.07%/°Cの温度係数でRHに対応していることがわかる。すなわち、CTEに取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 に取込まれた水分子の誘電率を Argue<sup>(20)</sup> 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。誘電率が温度に依存しない場合、電子分極または原子分極を考えるのが通常であるが、水分子の分極が主に電子分極および原子分極によると考えられる場合の誘電率は約 4.2<sup>(21)</sup> 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  $M_{H_2O}$  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<sup>(22)(23)</sup> や、メタノールなど<sup>(24)</sup> の場合にも報告されている。Snelgrove<sup>(24)(25)</sup> 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、吸着した水分子は回転運動を禁止されており、振動のみが許容されているとするモデルを提唱している。CTE や PMMA に取込まれた水分子の赤外吸収スペクトルおよび  $M_{H_2O}$ -RH 特性と C-RH 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 RH に換算して最大 ±1% 程度であり  $CaF_2$  や  $Al_2O_3$  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 CTE に取込まれた水分子は凝縮状態にないことがわかる。

PMMA の場合、電気容量は 0.5%/°C 程度の大きな温度依存性を示している。また、 $M_{H_2O}$  は RH にほぼ対応している。RH 0% における電気容量の温度依存性は PMMA 自体のものであり、各温度における電気容量の変化量  $\Delta C$  は取込まれた水分子によるものであると考え、この場合も CTE と類似で 0.1%/°C 以下の範囲で  $\Delta C$  は RH に対応している。PMMA 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。更に、吸湿によって  $T_g$  は低下<sup>(26)</sup> するので  $T_g$  付近の C-RH 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 RH 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 RH に換算して最大 ±0.5% 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は、毛管凝縮であると考えられることは  $CaF_2$  や  $Al_2O_3$  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  $\theta$  とすると  $\cos \theta$  に比例する<sup>(18)</sup>。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、いかに細い毛管においても

凝縮しない。CTE や PMMA 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などに囲まれ、毛管凝縮が起きにくい立体構造であるためと考えられる。

$\alpha$ -CHO の場合には  $M_{H_2O}$  は RH 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°C における  $M_{H_2O}$ -RH 特性に BET の有限層吸着式<sup>(27)</sup>[(3)式]を適用し求めた BET 定数 ( $B$ )、RH 90% 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 (4) 式より求めた 1 層目の水分子の吸着熱 ( $E_1$ ) と 2 層目の以上の水分子の吸着熱 ( $E_L$ ) との差を表 2 に示す。

$$t_x = M_{H_2O} / M_{H_2O \cdot m} = Bx \{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}\} / [(1-x) \times \{1 + (B-1)x - Bx^{n+1}\}] \dots\dots\dots (3)$$

$$B = \exp\{(E_1 - E_L) / kT\} \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 $t_x$ : 相対湿度  $x$  における吸着層の平均厚さ、 $M_{H_2O \cdot m}$ : 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  $n$  が実際には分布をもつものと考えられることが実効値として小数点以下まで示した。 $M_{H_2O}$ -RH 特性は RH 90% 以下において、 $\alpha$ -CHO の場合には 5% 以下の誤差で、CTE、PMMA および加湿時の  $CaF_2$ 、 $Al_2O_3$  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 RH 30% 以上の領域で観察された。 $CaF_2$ 、 $Al_2O_3$  の除湿時の  $M_{H_2O}$ -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 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、 $CaF_2$  や  $Al_2O_3$  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

表 2 BET 式より求めた  $B$ ,  $E_1 - E_L$ ,  $t_{0.9}$  および  $n$   
Table 2.  $B$ ,  $E_1 - E_L$ ,  $t_{0.9}$  and  $n$  values calculated from BET equation.

感湿材料	$B$	$E_1 - E_L$ (kJ/mol)	$t_{0.9}$	$n$
$CaF_2$	58	10.2	2.6	4.4
$Al_2O_3$	16	7.1	2.6	4.2
PVA	26	8.2	—	—
$\alpha$ -CHO	1.8	1.5	2.7	5.0
CTE	2.1	1.9	2.1	4.1
PMMA	1.9	1.6	2.1	4.3

ており、それらの  $B$  や  $E_1 - E_L$  は平均値に近い値であると考えられる。それに対し、CTE、PMMA や PVA では構造上親水基が明確であるので、 $B$  や  $E_1 - E_L$  は親水基そのものの性質を示す値であると考えられる。CaF<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や PVA などの  $M_{H_2O}$ -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 などの、 $M_{H_2O}$  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  $E_1 - E_L$  も小さいことがわかる。CTE や PMMA では吸着層はたかだか 2 層であり、かつ凝縮状態になら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 とすると、30°C において  $E_L = 22.2$  kJ/mol であり、PMMA の場合には  $E_1 = E_L + (E_1 - E_L) = 23.8$  kJ/mol となり  $E_1$  と  $E_L$  は 7% 程度、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  $E_1 = E_L$  の場合には温度によらず  $c = 1$  となり、吸着量は温度によらず RH だけの関数となることは (3) 式および (4) 式から明らかであるが、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。

以上のことより広い温湿度範囲で高精度な湿度計測が可能なセンサの感湿材料は、(1)疎水基と  $E_1 = E_L$  となる親水基から構成されていること、(2)水分子の凝縮が起こらない立体構造を有すること、(3)高いガラス転移温度を有すること、(4)側鎖を含まないこと、が必要であることが明らかになった。今回の実験に使用した感湿材料のなかでは CTE が最も優れた湿度特性を示していることは明らかである。しかし CTE の場合、比較的長鎖のエステル (プチリル基など) 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、 $T_g$  の低下に伴う高温領域 (>80°C) や高湿度領域 (>RH 90%) における長期安定性に問題が生じ、応答速度も十分とはいえないのが実状である。従って、CTE と基本的には同様な感湿機構をもち、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探す必要がある。このような材料としては一部のフェノール樹脂などが考えられる。

#### 4. 結 論

(1) 水分子は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や CaF<sub>2</sub> 蒸着膜などの場合には主に凝縮水として、また CTE や PMMA 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込まれる。

(2) ヒステリシスは取込まれた水分子の凝縮に起

因する。

(3) 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。

(4) 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湿度範囲で湿度計測ができるセンサの感湿材料として適している。  
(平成 3 年 12 月 4 日受付)

#### 文 献

- (1) H. H. Bindon: Humidity and Moisture, p. 3 (1965) Reinhold Publishing Corp. New York
- (2) H. Ziegler & K. Rolf: *Sensors & Actuators*, **11**, 37 (1987)
- (3) F. I. Woodward: *Electronic Engineering*, **49**, 25 (1977)
- (4) Y. Mita, K. Ohata & S. Shionoya: Technical Digest of 9th Sensor Symposium, p. 181 (1990)
- (5) F. K. Davey: Humidity & Moisture, p. 571 (1965) Reinhold Publishing Corp. New York
- (6) H. Noguchi, Y. Uchida, A. Nomura & S. Mori: *J. Mater. Sci.*, **8**, 1278 (1989)
- (7) H. Grange, C. Bieth, H. Boucher & G. Delapierre: *Sensors & Actuators*, **12**, 291 (1987)
- (8) E. Salasmaa & P. Kostamo: AMS 3rd Symposium on Meteorological Observations and Instrumentation, p. 33 (1975) Washington D. C.
- (9) 指田・本杉・赤羽・川原: 高分子論文集, **46**, 795 (平成)
- (10) K. Suzuki, Y. Ishizaka, Y. Nabeta & T. Inuzuka: Technical Digest of The 8th Sensor Symposium, p. 271 (1989)
- (11) K. Suzuki, K. Koyama, Y. Nabeta & T. Inuzuka: Proceedings of The 4th Sensor Symposium, p. 287 (1984)
- (12) K. Suzuki, K. Koyama, Y. Nabeta & T. Inuzuka: Technical Digest of The 10th Sensor Symposium, p. 61 (1991)
- (13) Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Sakai & K. Takahashi: *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 121 (1988)
- (14) 酒井・松口・定岡: 高分子加工, **40**, 135 (平 3)
- (15) 指田・本杉・赤羽: 高分子論文集, **46**, 169 (平成)
- (16) 鈴木啓三: 水および水溶液, p. 33 (昭 55) 共立出版
- (17) 桜田・温品・曾根: 高分子化学, **12**, 510 (昭 30)
- (18) 慶伊: 吸着, p. 42 (昭 58) 共立出版
- (19) 大塚・東・小林: 触媒研究発表会講演予稿集, 418 (平成)
- (20) G. H. Argue & O. Maass: *Canad. J. Rec.*, **13B**, 156 (1935)
- (21) G. J. Wilson, R. K. Chan, D. W. Davidson & E. Whalley: *J. Chem. Phys.*, **43**, 2384 (1965)
- (22) R. Mcintosh, E. K. Rideal, F. R. S. & J. A. Snelgrove: *J. A. Proc. Roy. Soc.*, **A208**, 292 (1951)
- (23) J. A. Snelgrove, H. Greenspan & R. Mcintosh: *Canad. J. Chem.*, **31**, 72 (1953)
- (24) J. M. Thorp: *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 442 (1959)
- (25) J. A. Snelgrove & R. Mcintosh: *Canad. J. Chem.*, **31**, 84 (1953)
- (26) J. M. McLoughlin & A. V. Tobolsky: *J. Colloid Sci.*, **7**, 555 (1952)
- (27) S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming & E. Teller: *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940)



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, 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。