

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7464121号
(P7464121)

(45)発行日 令和6年4月9日(2024.4.9)

(24)登録日 令和6年4月1日(2024.4.1)

(51)国際特許分類

F I

G 0 1 N 27/22 (2006.01)

G 0 1 N 27/22

A

請求項の数 8 (全17頁)

(21)出願番号	特願2022-532442(P2022-532442)	(73)特許権者	000006231
(86)(22)出願日	令和3年5月26日(2021.5.26)		株式会社村田製作所
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/019939		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(87)国際公開番号	WO2021/261161	(74)代理人	110000970
(87)国際公開日	令和3年12月30日(2021.12.30)		弁理士法人 楓国際特許事務所
審査請求日	令和4年8月10日(2022.8.10)	(72)発明者	白木 宏
(31)優先権主張番号	特願2020-109397(P2020-109397)		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(32)優先日	令和2年6月25日(2020.6.25)		株式会社村田製作所内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	審査官	吉田 将志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 吸湿センサ、RFIDタグ、および吸湿量測定システム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

吸湿に対する静電容量の変化量が異なる第1吸湿センサと、第2吸湿センサと、を備えた吸湿センサであって、

前記第1吸湿センサおよび前記第2吸湿センサは、それぞれ、

吸湿前後で形状を保持し、吸湿前後で誘電率が変化し、吸湿後に吸湿状態を所定時間以上保持する吸湿性材料と、

前記吸湿性材料に配置された電極と、
を備え、

前記電極および前記吸湿性材料により形成される回路の静電容量が、前記吸湿性材料の吸湿量に応じて変化する、
吸湿センサ。

【請求項2】

前記吸湿性材料は、膜厚の変化に応じて吸湿に対する前記静電容量の変化量が変わる、請求項1に記載の吸湿センサ。

【請求項3】

前記吸湿性材料は、吸湿能力の異なる複数の材料を含む、
請求項1または請求項2に記載の吸湿センサ。

【請求項4】

前記吸湿性材料は、バインダー機能を有する材料を含む、請求項3に記載の吸湿センサ。

【請求項 5】

前記吸湿性材料は、温度 25 、湿度 90 % で 24 時間吸湿した状態の後、温度 25 、湿度 50 % で 7 日経過後で前記吸湿状態を保持する、
請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の吸湿センサ。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の吸湿センサと、
アンテナと、
前記アンテナを介して通信する IC と、
を備えた RFID タグ。

【請求項 7】

前記 IC は、前記アンテナおよび前記吸湿センサにより構成される回路のインピーダンス変化の情報を送信する、
請求項 6 に記載の RFID タグ。

【請求項 8】

吸湿前後で形状を保持し、吸湿前後で誘電率が変化し、吸湿後に吸湿状態を所定時間以上保持する吸湿性材料、および前記吸湿性材料に配置された電極を備えた吸湿センサと、
前記電極および前記吸湿性材料により形成される回路の静電容量を測定する測定器と、
を備え、
前記吸湿センサは、吸湿に対する静電容量の変化量が異なる第 1 吸湿センサと、第 2 吸湿センサと、を備え、
前記第 1 吸湿センサおよび前記第 2 吸湿センサは、それぞれ、前記吸湿性材料と、前記電極と、を備え、

前記測定器は、第 1 時間における第 1 静電容量と、第 2 時間における第 2 静電容量と、に基づいて、前記吸湿性材料の吸湿量を推定する、

吸湿量測定システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、吸湿センサ、当該吸湿センサを備えた RFID タグ、および吸湿量測定システムに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、大気中の湿度に敏感な物品を保管または輸送する際に、湿度センサを用いて湿度の時間変化を監視する方法が知られている。この従来の方法は、一般的な湿度センサと、湿度センサを稼動する回路と、情報を記録・分析するための装置と、を備える。したがって、この従来の方法は、煩雑なシステムとなり、コストもかかる。また、電源にバッテリーを用いる場合には、定期的なバッテリー交換が必要になる。

【0003】

そこで、電源を用いない湿度インジケータが知られている。湿度インジケータは、湿度によって色が変化する材料を紙にしみ込ませたものである。湿度インジケータは、色が変化することで、湿度の状態を知ることができる。しかし、湿度インジケータは、色の状態を目視して確認する必要がある。したがって、湿度インジケータは、測定対象の物品の数が多くなると確認作業が大変である。

【0004】

そこで、例えば、特許文献 1、2 には、湿度によって電気抵抗や静電容量等の電気的特性が変化する材料を用いた RFID タグが提案されている。

【0005】

特許文献 1 は、アルミニウムおよびアルミニウム酸化物間の界面抵抗が、環境、温度、湿度、または雰囲気ガスによって不可逆的に変化することを利用して、一定以上の環境に一定以上の時間暴露されていたことを検出することを開示している。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

特許文献 2 は、塩化カルシウム等の潮解性材料を感湿材料に用いることを開示している。特許文献 2 の潮解性材料は、環境湿度が一定以上になった場合に液体状になる。したがって、潮解性材料を含む回路の電気的特性が変化する。特許文献 2 の構成は、この電気的特性の変化を測定することで、環境湿度がある閾値以上になったかどうか測定することができる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 文献 】特開 2 0 0 9 - 3 6 5 2 6 号公報

10

【 文献 】特開 2 0 0 7 - 3 3 3 4 8 4 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

特許文献 1 の構成は、酸化度合いにより環境の変化を検出するものであるため、湿度がある閾値を超えたか否かを検出したい場合に、当該閾値を自由に設定できるものではない。

【 0 0 0 9 】

特許文献 2 の感湿材料は、吸湿後に形状を保持することができない。そのため、液化した感湿材料を吸収するための材料が別途必要になる。また、特許文献 2 の構成も、検出したい湿度の閾値を自由に設定できるものではない。

20

【 0 0 1 0 】

そこで、この発明は、検出したい湿度の閾値を自由に設定することができる吸湿センサおよび吸湿量測定システムを提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

本発明の吸湿センサは、吸湿前後で形状を保持し、吸湿後に吸湿状態を所定時間以上保持する吸湿性材料と、前記吸湿性材料に配置された電極と、を備え、前記電極および前記吸湿性材料により形成される回路の電気的特性が、前記吸湿性材料の吸湿量に応じて変化する。

【 0 0 1 2 】

30

吸湿性材料は、吸湿前後で形状を保持することができるため、特許文献 2 の様に吸湿性材料を吸収するための材料を別途用意する必要はない。また、吸湿性材料は、形状が保持されるため、厚みまたは材料の種類等を変更する等して、吸湿量に対する電気的特性の変化量を容易に制御することができる。したがって、本発明の吸湿センサは、検出したい湿度の閾値を自由に設定することができる。なお、形状を保持するとは、固体のまま保持されることを意味し、吸湿による体積の変化があっても形状を保持する概念に含まれる。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

この発明によれば、検出したい湿度の閾値を自由に設定することができる。

【 図面の簡単な説明 】

40

【 0 0 1 4 】

【 図 1 】図 1 (A) は吸湿量測定システム 1 の構成を示すブロック図であり、図 1 (B) は R F I D タグ 1 0 におけるセンサ部 1 3 の一部外観斜視図である。

【 図 2 】超吸水性材料を吸湿性材料 5 0 として用いた際に、9 0 % R H で 2 4 時間吸湿した場合の静電容量および電流位相の遅れ ($\tan \delta$) を示すグラフである。

【 図 3 】超吸水性材料を吸湿性材料 5 0 として用いた際に、吸湿処理日 (吸湿処理 0 日後) 、吸湿処理 1 日後、2 日後、3 日後、および 7 日後における静電容量の変化を示すグラフである。

【 図 4 】図 4 (A) および図 4 (B) は、それぞれヒアルロン酸及びポリオクタニウムを吸湿性材料 5 0 として用いた際に、吸湿処理日 (吸湿処理 0 日後) 、吸湿処理 1 日後、2

50

日後、3日後、および7日後における静電容量の変化を示すグラフである。

【図5】図5(A)、図5(B)、図5(C)および図5(D)は、それぞれ精製ペントナイトにバインダーを3、5、10重量%添加したもの及びシラン処理ペントナイトを吸湿性材料50として用いた際に、吸湿処理日(吸湿処理0日後)、吸湿処理1日後、2日後、3日後、および7日後における静電容量の変化を示すグラフである。

【図6】図6(A)および図6(B)は、それぞれ精製ペントナイト及びシラン処理ペントナイトにおいて、吸湿前後のX線回析(XRD)パターンの変化を示す図である。

【図7】吸湿量と各種条件の関係を示す図である。

【図8】吸湿量と静電容量の関係を示す図である。

【図9】図9(A)および図9(B)は、超吸水性材料を吸湿性材料50として用いた際に、吸湿性材料50の厚みとセンサ部13の感度を示す図である。

10

【図10】図10(A)および図10(B)は、超吸水性材料および精製ペントナイトの複合材料で吸湿性材料50を構成した場合の感度変化を示す図である。

【図11】図11(A)~図11(D)は、ヒアルロン酸および精製ペントナイトの複合材料で吸湿性材料50を構成した場合の感度変化を示す図である。

【図12】図12(A)および図12(B)は、アレイセンサを構成する複数のセンサ部13の時間経過による感度変化を示す図である。

【図13】湿度検出原理を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

20

図1(A)は吸湿量測定システム1の構成を示すブロック図であり、図1(B)はRFIDタグ10におけるセンサ部13の外観斜視図である。

【0016】

吸湿量測定システム1は、RFIDタグ10と、測定器30と、を備えている。RFIDタグ10は、IC11、アンテナ12、およびセンサ部13を備えている。IC11、アンテナ12、およびセンサ部13は、不図示のPETフィルム等の基材に配置されている。RFIDタグ10は、物品または物品を梱包する箱等に取り付けられる。

【0017】

測定器30は、RFIDリーダである。測定器30は、不図示のアンテナを備え、RFIDタグ10と通信する。

30

【0018】

RFIDタグ10のIC11は、アンテナ12を介して測定器30から給電を受け、測定器30と通信する。IC11は、センサ部13と接続されている。IC11は、測定器30からの指示に従って、センサ部13の電気的特性を示す情報を読み取り、測定器30に送信する。

【0019】

図1(B)に示す様に、センサ部13は、吸湿性材料50と、吸湿性材料50に配置された第1電極51および第2電極52を備えている。

【0020】

第1電極51および第2電極52は、一例として 歯型に配置されている。一例として、第1電極および第2電極52は、それぞれ幅 $D = 50 \mu\text{m}$ の細い電極を6本ずつ配列してなる。電極間のギャップ G は $50 \mu\text{m}$ である。また、電極の長さ L は 1mm である。ただし、電極の数、幅、ギャップおよび長さはこの例に限らない。また、電極の構造も 歯型に限らず、静電容量が生じる構造であればどのような構造であってもよい。

40

【0021】

吸湿性材料50は、例えばアクリル酸重合体部分ナトリウム塩架橋物の超吸水性材料からなる。吸湿性材料50は、空気中の水分を吸収し、長時間保持する。吸湿性材料50の厚みは、一例として 0.71mm である。吸湿性材料50は、水分の吸収量(吸湿量)に応じて誘電率が変化する。したがって、吸湿性材料50、第1電極51、および第2電極52により形成される回路の電気的特性は、吸湿性材料50の吸湿量によって変化する。

50

特に、図 1 (B) の例では、第 1 電極 5 1 および第 2 電極 5 2 が 歯型に配置されているため、吸湿性材料 5 0 の吸湿量により静電容量が変化する。

【 0 0 2 2 】

測定器 3 0 は、静電容量の変化を測定することにより、吸湿性材料 5 0 の吸湿量を推定する。これにより、吸湿量測定システム 1 は、R F I D タグ 1 0 を取り付けた物品が特定の閾値を超える湿度環境下に暴露されたか否かを検出することができる。以下、本発明について具体的に説明する。

【 0 0 2 3 】

まず、超吸水性材料を吸湿性材料 5 0 に用いた場合について説明する。超吸水性材料は、アクリル酸重合体部分ナトリウム塩架橋物を用いる。超吸水性材料の吸湿性材料 5 0 では、超吸水性材料の粒子同士、および吸湿性材料 5 0 の原料ペーストを基材に接着させるために、バインダーを超吸水性材料に対して 3 重量 % 添加した。超吸水性材料、バインダーおよび溶剤 (エキネン) を混合し、原料ペーストを作製した。

【 0 0 2 4 】

図 1 (B) に示した第 1 電極 5 1 および第 2 電極 5 2 は、それぞれ P E T フィルム上に印刷された銀ペーストからなる。銀ペーストは、1 3 0 、 1 0 分で乾燥させる。乾燥した第 1 電極 5 1 および第 2 電極 5 2 の上には、上記原料ペーストが塗布される。原料ペーストは、1 3 0 、 1 0 分でさらに乾燥させる。これにより、センサ部 1 3 が作製される。

【 0 0 2 5 】

センサ部 1 3 は、2 5 、 5 0 % R H に設定した恒温恒湿槽 (エスベック社製、S H - 6 4 1) 内で 2 4 時間放置した。この状態を吸湿前の初期状態とする。

【 0 0 2 6 】

その後、初期状態のセンサ部 1 3 は、7 0 % R H または 9 0 % R H で 1 時間または 2 4 時間、上記と同型の恒温恒湿槽中で保管する。これにより、センサ部 1 3 は、吸湿する。

【 0 0 2 7 】

図 2 は、9 0 % R H で 2 4 時間吸湿した場合の静電容量および電流位相の遅れ ($\tan \delta$) を示すグラフである。静電容量は、L C R メータ (K e y s i g h t 社製、E 4 9 8 0 A) により測定した。測定周波数は、1 K H z ~ 1 M H z である。図 2 に示す静電容量の変化 (以下、感度と称する。) は、吸湿後の静電容量値を吸湿前の静電容量値で除算した値である。

【 0 0 2 8 】

図 2 に示す様に、感度は、低周波数ほど高くなる。このような周波数特性は、水の配向分極による分散挙動に対応している。吸湿による静電容量変化は、吸湿性材料 5 0 が空気中の水を吸湿したことによるものであることを示す。

【 0 0 2 9 】

図 3 は、超吸水性材料を吸湿性材料 5 0 として用いた際に、吸湿処理日 (吸湿処理 0 日後) 、吸湿処理 1 日後、2 日後、3 日後、および 7 日後における静電容量の変化を示すグラフである。なお、図 2 で示した周波数特性は、1 K H z における感度が最も高いため、以下に示す感度は全て 1 K H z の値である。

【 0 0 3 0 】

図 3 に示す様に、感度は、全ての吸湿条件の場合において 1 以上となっている。したがって、センサ部 1 3 は、吸湿により静電容量が大きくなったことが分かる。さらに、感度は、少なくとも 7 日後まで、吸湿時間が 1 時間か 2 4 時間かに関わらず、9 0 % R H で吸湿した場合の方が 7 0 % R H で吸湿した場合に比べて大きい。

【 0 0 3 1 】

これらの結果から、測定器 3 0 は、例えば、閾値を感度 1 2 7 及び 2 2 4 9 に設定すると、少なくとも 7 日経過までの期間において、感度が 1 ~ 1 2 7 の範囲にあれば湿度が 5 0 ~ 7 0 % R H の範囲に保持されたことが分かり、感度が 1 2 7 ~ 2 2 4 9 の範囲にあれば湿度が 7 0 ~ 9 0 % R H の範囲に保持されたことが分かり、感度が 2 2 4 9 以上であれば湿度が 9 0 % R H 以上になったことが分かる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

次に、吸湿性材料 5 0 がヒアルロン酸である例を説明する。ヒアルロン酸は、カルボキシメチルヒアルロン酸ナトリウムを使用する。ヒアルロン酸は、バインダー機能を有するため、別途バインダーを使用しなくても基材に密着することが可能である。原料ペーストは、ヒアルロン酸を水に溶解させたものからなる。上述と同様に、第 1 電極 5 1 および第 2 電極 5 2 の上に原料ペーストが塗布される。原料ペーストは、1 3 0 、3 0 分で乾燥させる。初期状態は、上述と同様であり、2 5 、5 0 % R H に設定した恒温恒湿槽（エスベック社製、S H - 6 4 1 ）内で 2 4 時間放置した状態である。

【 0 0 3 3 】

図 4 (A) は、ヒアルロン酸を吸湿性材料 5 0 として用いた際に、吸湿処理日（吸湿処理 0 日後）、吸湿処理 1 日後、2 日後、3 日後、および 7 日後における静電容量の変化を示すグラフである。

10

【 0 0 3 4 】

図 4 (A) に示す様に、ヒアルロン酸の吸湿性材料 5 0 は、全ての吸湿条件の場合において感度が 1 以上となっている。したがって、ヒアルロン酸の吸湿性材料 5 0 は、吸湿により静電容量が大きくなっている。

【 0 0 3 5 】

また、ヒアルロン酸の吸湿性材料 5 0 は、2 日経過後まで、7 0 % R H および 9 0 % R H で感度が異なる。さらに、ヒアルロン酸の吸湿性材料 5 0 は、高湿度で長時間吸湿するほど感度が高くなる。そのため、測定器 3 0 は、例えば、閾値を感度 3 . 0 及び 3 . 8 に設定すると、吸湿処理日において、感度が 1 . 0 ~ 3 . 0 の範囲にあれば湿度が 5 0 ~ 7 0 % R H の範囲に保持されたことが分かり、感度が 3 . 0 ~ 3 . 8 の範囲にあれば湿度が 7 0 ~ 9 0 % R H の範囲に保持されたことが分かり、感度が 3 . 8 以上であれば湿度が 9 0 % R H 以上になったことが分かる。

20

【 0 0 3 6 】

吸湿性材料 5 0 がポリオクタニウムである例を説明する。ポリオクタニウムは、ポリオクタニウム - 5 1 を使用する。ポリオクタニウムも、バインダー機能を有するため、別途バインダーは不要である。原料ペーストは、ポリオクタニウムを水に溶解させたものからなる。上述と同様に、第 1 電極 5 1 および第 2 電極 5 2 の上に原料ペーストが塗布される。原料ペーストは、1 3 0 、3 0 分で乾燥させる。初期状態は、上述と同様であり、2 5 、5 0 % R H に設定した恒温恒湿槽（エスベック社製、S H - 6 4 1 ）内で 2 4 時間放置した状態である。

30

【 0 0 3 7 】

図 4 (B) は、ポリオクタニウムを吸湿性材料 5 0 として用いた際に、吸湿処理日（吸湿処理 0 日後）、吸湿処理 1 日後、2 日後、3 日後、および 7 日後における静電容量の変化を示すグラフである。

【 0 0 3 8 】

図 4 (B) に示す様に、ポリオクタニウムの吸湿性材料 5 0 は、3 日経過後まで全ての吸湿条件において感度が 1 以上になる。したがって、ヒアルロン酸の吸湿性材料 5 0 は、吸湿により静電容量が大きくなっている。

40

【 0 0 3 9 】

ポリオクタニウムを吸湿性材料 5 0 として用いた場合、測定器 3 0 は、例えば、閾値を感度 2 . 3 及び 3 . 3 に設定すると、吸湿処理日において、感度が 1 . 0 ~ 2 . 3 の範囲にあれば湿度が 5 0 ~ 7 0 % R H の範囲に保持されたことが分かり、感度が 2 . 3 ~ 3 . 3 の範囲にあれば湿度が 7 0 ~ 9 0 % R H の範囲に保持されたことが分かり、感度が 3 . 3 以上であれば湿度が 9 0 % R H 以上になったことが分かる。一方で、ポリオクタニウムの吸湿性材料 5 0 は、3 日を超えると、低湿度で短時間吸湿させたものから次第に感度が 1 に近づき、吸湿前の状態に戻っていくことが分かる。

【 0 0 4 0 】

なお、吸湿性材料 5 0 は、超吸水性材料、ヒアルロン酸、およびポリオクタニウムだけ

50

でなく、吸湿能力があるとして知られている有機材料であれば、同様の結果が得られる。

【 0 0 4 1 】

次に、吸湿性材料 5 0 がベントナイトである例を示す。ベントナイトは精製ベントナイトおよびシラン処理ベントナイト（層状構造をしたベントナイトの端面をシラン処理して部分的に疎水性を持たせたもの）をそれぞれ用意する。

【 0 0 4 2 】

ベントナイトの吸湿性材料 5 0 では、ベントナイトの粒子同士、および吸湿性材料 5 0 の原料ペーストを基材に接着させるために、バインダーを精製ベントナイトに対して 3 重量%、5 重量%、および 1 0 重量%をそれぞれ添加した。また、シラン処理ベントナイトは、3 重量%を添加した。原料ペーストは、ベントナイトおよびバインダーを、溶剤（エキネン）と混合したものである。超吸水性材料を吸湿性材料 5 0 として用いた際と同様に、原料ペーストは、1 3 0 、1 0 分で乾燥させる。初期状態は、上述と同様であり、2 5 、5 0 % R H に設定した恒温恒湿槽（エスベック社製、S H - 6 4 1 ）内で 2 4 時間放置した状態である。

【 0 0 4 3 】

図 5（A）、図 5（B）、図 5（C）および図 5（D）は、それぞれ精製ベントナイトにバインダーを 3、5、1 0 重量%添加したもの及びシラン処理ベントナイトを吸湿性材料として用いた際に、吸湿処理日（吸湿処理 0 日後）、吸湿処理 1 日後、2 日後、3 日後、および 7 日後における静電容量の変化を示すグラフである。

【 0 0 4 4 】

図 5（A）は、精製ベントナイトにバインダーを 3 重量%添加した結果である。図 5（B）は、精製ベントナイトにバインダーを 5 重量%添加した結果である。図 5（C）は、精製ベントナイトにバインダーを 1 0 重量%添加した結果である。図 5（D）は、シラン処理ベントナイトにバインダーを 3 重量%添加した結果である。

【 0 0 4 5 】

図 5（A）～図 5（C）に示す様に、精製ベントナイトの吸湿性材料 5 0 は、全ての吸湿条件において感度が 1 以上になる。したがって、精製ベントナイトの吸湿性材料 5 0 は、吸湿により静電容量が大きくなっている。さらに、感度は、少なくとも 7 日後まで、吸湿時間が 1 時間が 2 4 時間かに関わらず、9 0 % R H で吸湿した場合の方が 7 0 % R H で吸湿した場合に比べて大きい。精製ベントナイトの吸湿性材料 5 0 は、バインダーの量が多くなるにつれて感度が低下する。

【 0 0 4 6 】

そのため、測定器 3 0 は、例えば、バインダー量 3 重量%の場合の閾値を感度 1 . 8 及び 4 . 7、5 重量%の場合の閾値を感度 1 . 4 及び 2 . 4、1 0 重量%の場合の閾値を感度 1 . 3 及び 1 . 7 に設定すると、少なくとも 7 日経過までの期間において、それぞれ感度が 1 . 0 ~ 1 . 8、1 . 0 ~ 1 . 4、1 . 0 ~ 1 . 3 の範囲にあれば湿度が 5 0 ~ 7 0 % R H に保持されたことが分かり、感度がそれぞれ 1 . 8 ~ 4 . 7、1 . 4 ~ 2 . 4、1 . 3 ~ 1 . 7 の範囲にあれば湿度が 7 0 ~ 9 0 % R H の範囲に保持されたことが分かり、感度がそれぞれ 4 . 7、2 . 4、1 . 7 以上であれば湿度が 9 0 % R H 以上になったことが分かる。

【 0 0 4 7 】

図 5（D）に示す様に、シラン処理ベントナイトの吸湿性材料 5 0 も、全ての吸湿条件において感度が 1 以上になる。したがって、シラン処理ベントナイトの吸湿性材料 5 0 は、吸湿により静電容量が大きくなっている。測定器 3 0 は、例えば、閾値を感度 1 . 6 及び 2 . 2 に設定すると、吸湿処理日において、感度が 1 . 0 ~ 1 . 6 の範囲にあれば湿度が 5 0 ~ 7 0 % R H の範囲に保持されたことが分かり、感度が 1 . 6 ~ 2 . 2 の範囲にあれば湿度が 7 0 ~ 9 0 % R H の範囲に保持されたことが分かり、感度が 2 . 2 以上であれば湿度が 9 0 % R H 以上になったことが分かる。

【 0 0 4 8 】

シラン処理ベントナイトは、一部疎水化処理がなされているため、水が吸着しにくくな

10

20

30

40

50

る。そのため、シラン処理ペントナイトは、感度が低く、一度吸着した水も脱着しやすい。したがって、シラン処理ペントナイトは、精製ペントナイトよりも時間経過による感度低下が大きい。

【 0 0 4 9 】

図 6 (A) および図 6 (B) は、吸湿前後の X 線回析 (X R D) パターンの変化を示す図である。X R D 測定は、リガク社製の Mini f l e x 6 0 0 を使用した。測定は、 $2\theta = 3^{\circ} \sim 10^{\circ}$ の範囲で、ステップ 0.01° 、スキャンスピード $10^{\circ}/\text{minute}$ の条件で行なった。

【 0 0 5 0 】

ペントナイトは層状化合物であり、吸着した水を層間に取り込む。したがって、ペントナイトは、吸湿により、X 線回析パターンのピークがシフトする。図 6 (A) に示す様に、精製ペントナイトは、吸湿直後だけでなく吸湿 9 日後においてもピーク位置がシフトしていることが確認できる。つまり、精製ペントナイトは、吸湿後 9 日後においても層間に水を取り込んでいる。

10

【 0 0 5 1 】

一方で、図 6 (B) に示す様に、シラン処理ペントナイトの場合は、吸湿直後のピーク位置はシフトしている（層間に水が取り込まれている）が、吸湿後 9 日後にはほぼ吸湿前のピーク位置に戻っている。つまり、シラン処理ペントナイトは、9 日後には吸湿した水分はほとんど層間から脱着している。これらの結果から、同じ層状化合物でも親水性が高い場合には感度が高く、吸湿後にも層間に水を取り込み続けることができると考えられる。

20

【 0 0 5 2 】

なお、吸湿性材料は、シラン処理ペントナイトおよび精製ペントナイトに限らず、吸湿能力がある層状化合物であれば今回と同様の結果が得られる。

【 0 0 5 3 】

次に、図 7 は、吸湿量と各種条件の関係を示す図である。吸湿性材料が大気中の水分を吸収する場合、図 7 の左側グラフに示す様に、それぞれの湿度においてどの程度の量の水が吸着されるかを示す等温吸着曲線と、図 7 の中央のグラフに示す様に、ある一定湿度において時間経過とともにどの程度の量の水が吸着されるかを示す時間変化曲線がある。図 7 の右側グラフに示す様に、静電容量は、これらの湿度と時間の両方を含む吸湿量として、一般化したパラメータとすることができる。

30

【 0 0 5 4 】

そこで、図 8 に示す様に、測定器 3 0 は、吸湿量と静電容量の関係を事前に求めておくことによって、ある任意の時間 T_0 から、 T 時間後の時間 T_1 までの静電容量変化 ($C_1 - C_0$) を検出することで、 T 時間における吸湿量の変化 ($V_1 - V_0$) を推定することができる。

【 0 0 5 5 】

これにより、吸湿量測定システム 1 は、ある測定対象物がどのような環境中に保管されたかを知ろうとする際に、それまで測定対象物がどのように保管されていたかに関わらず、測定開始時点から測定終了時点までの吸湿量を求めることができる。

【 0 0 5 6 】

40

以上の様に、本実施形態のセンサ部 1 3 は、吸湿性材料 5 0、第 1 電極 5 1 および第 2 電極 5 2、およびこれらを設置する基材だけで、ある一定以上の湿度になったか否かを測定することで検出できる。また、本実施形態のセンサ部 1 3 は、一般的な湿度センサとは異なり、過去の湿度変化の履歴を外部メモリではなく吸湿性材料が記録する。したがって、センサ部 1 3 は、無電源でありながら過去の湿度変化履歴を知ることができる。

【 0 0 5 7 】

本実施形態のセンサ部 1 3 は、吸湿性材料 5 0 の厚みを変更することにより、感度を容易に調整することができる。次に、図 9 (A) および図 9 (B) は、超吸水性材料を吸湿性材料 5 0 として用いた場合において、吸湿性材料 5 0 の膜厚とセンサ部 1 3 の感度を示す図である。図 9 (A) は、90% R H で 24 時間吸湿した後の感度変化を示すグラフで

50

あり、図 9 (B) は、70 % R H で 24 時間吸湿した後の感度変化を示すグラフである。

【 0058 】

図 9 (A) および図 9 (B) に示す様に、吸湿性材料 50 の膜厚が厚いほど低湿度でも高い感度が得られる。そのため、吸湿性材料 50 の膜厚が厚い場合には低湿度検知用、薄い場合には高湿度検知用と、検出したい湿度の閾値を吸湿材料の膜厚を変えることでコントロールできる。

【 0059 】

例えば、吸湿性材料 50 の膜厚が 1.5 mm の場合、90 % R H で吸湿した際の感度は約 8752 であり、70 % R H で吸湿した際の感度は約 635 である。いずれも、非常に高い感度を示す。したがって、吸湿性材料 50 の膜厚が厚い場合、低湿度でも高感度に測定することができる。

10

【 0060 】

一方で、吸湿性材料 50 の膜厚が 0.4 mm の場合、90 % R H で吸湿した際の感度は約 86 であり、70 % R H で吸湿した際の感度は約 8 である。つまり、吸湿性材料 50 の膜厚が薄い場合には、感度が大幅に低くなる。吸湿性材料 50 の膜厚が薄い場合には、高湿度のみに応答するセンサ部 13 となる。

【 0061 】

したがって、本実施形態のセンサ部 13 は、吸湿性材料の膜厚を調整することで、低湿度から高湿度まで反応するセンサにしたり、高湿度にのみ反応するセンサにしたりすることができる。つまり、吸湿性材料 50 の膜厚を変えることで、検出可能な閾値を容易に制御することができる。

20

【 0062 】

次に、センサ部 13 が、吸湿量に応じて電気的特性の変化量が異なる第 1 吸湿センサと、第 2 吸湿センサと、を含む、例について説明する。

【 0063 】

図 10 (A) および図 10 (B) は、超吸水性材料および精製ベントナイトの複合材料で吸湿性材料 50 を構成した場合の感度変化を示す図である。図 10 (A) は、超吸水性材料および精製ベントナイトの重量比が 1 : 1 である場合、図 10 (B) は、超吸水性材料および精製ベントナイトの重量比が 9 : 1 である場合を示す。なお、バインダー添加量は共に 3 重量 % である。

30

【 0064 】

図 3 に示した様に、超吸水性材料は、非常に高感度であるが、時間経過による感度変化が大きい。90 % R H で 24 時間吸湿させた場合に、7 日後における感度低下は約 88 % である。一方で、図 5 (A) に示した様に、精製ベントナイトは、相対的に感度は低いが、時間経過による感度変化が小さい。90 % R H で 24 時間吸湿させた場合に、7 日後における感度低下は約 58 % である。したがって、センサ部 13 は、高感度だが保水時間が短い材料と、低感度だが保水時間の長い材料を混合した材料を用いることで、感度と保水時間をコントロールすることができる。

【 0065 】

図 10 (A) および図 10 (B) に示す様に、精製ベントナイトの割合が多くなるにつれて感度が低下していく一方で、時間経過による感度の低下は小さくなる。例えば、精製ベントナイトと超吸水性材料の重量比が 1 : 1 の場合には 90 % R H で 24 時間吸湿させた場合において 7 日経過後の感度変化は、約 86 % であり、9 : 1 の場合には約 60 % である。

40

【 0066 】

図 11 (A) ~ 図 11 (D) は、ヒアルロン酸および精製ベントナイトの複合材料で吸湿性材料 50 を構成した場合の感度変化を示す図である。図 11 (A) は、ヒアルロン酸および精製ベントナイトの重量比が 10 : 0 である場合、図 11 (B) は、ヒアルロン酸および精製ベントナイトの重量比が 8 : 2 である場合、図 11 (C) は、ヒアルロン酸および精製ベントナイトの重量比が 5 : 5 である場合、図 11 (D) は、ヒアルロン酸およ

50

び精製ペントナイトの重量比が 2 : 8 である場合を示す。

【 0 0 6 7 】

これらの結果より、精製ペントナイトの割合が増えるほど感度が向上する。また、これらの結果は、いずれも図 5 (A) に示した精製ペントナイトにバインダー 3 重量 % を添加した場合の感度よりも高い。

【 0 0 6 8 】

上述した様に、ヒアルロン酸は、吸湿性を有すると同時にバインダーとしても機能する。したがって、ヒアルロン酸および精製ペントナイトの複合材料では、吸湿性の低いバインダーが不要である。そのため、ヒアルロン酸を混合することで、バインダーを添加せずに感度を向上させることができる。

10

【 0 0 6 9 】

なお、ヒアルロン酸の他にもポリオクタニウムも吸湿性を有すると同時にバインダーとしても機能する。その他にも、吸湿性を有すると同時にバインダーとしても機能する材料は、どの様なものであってもよい。

【 0 0 7 0 】

次に、吸湿量に対する電気的特性の変化（すなわち感度）が異なる複数のセンサ部 1 3 を組み合わせたアレイセンサについて説明する。

【 0 0 7 1 】

上述までのセンサ部 1 3 は、一定以上の湿度環境下に暴露されたか否かを検出することができるが、暴露されたタイミングを検出することができない。例えば、低湿度で吸湿直後に測定した場合と、高湿度である程度時間経過してから測定した場合とで、同じ感度を示す場合がある。これに対して、アレイセンサでは、一定以上の湿度環境下に暴露されたタイミングを検出することができる。

20

【 0 0 7 2 】

図 1 2 (A) および図 1 2 (B) は、アレイセンサを構成する複数のセンサ部 1 3 の時間経過による感度変化を示す図である。高感度のセンサ部 1 3 は、例えば厚みが相対的に厚く、低感度のセンサ部 1 3 は、厚みが相対的に薄い。他にも、高感度のセンサ部 1 3 は、超吸水性材料等の感度の高い吸湿性材料 5 0 を用い、低感度のセンサ部 1 3 はヒアルロン酸等の感度の低い吸湿性材料 5 0 を用いてもよい。

【 0 0 7 3 】

30

図 1 2 (A) は、高感度のセンサ部 1 3 の感度変化を示し、図 1 2 (B) は低感度のセンサ部 1 3 の感度変化を示す。時間 $t = t_3 = 0$ は、吸湿直後の時間を示す。H 1 , H 2 , H 3 はそれぞれ湿度に対応し、H 1 の湿度が最も高く、100 % RH である。

【 0 0 7 4 】

図 1 2 (A) に示す様に、1 種類の感度のセンサ部 1 3 だけでは、例えば感度 K 1 を示した場合、低湿度の H 3 で吸湿した直後の場合と、高湿度の H 1 で吸湿してから時間 t_1 経過した場合と、中湿度の H 2 で吸湿してから時間 t_2 経過した場合と、で区別できない。そのため、1 種類の感度のセンサ部 1 3 だけでは、一定以上の湿度環境下に暴露されたか否かを検出することができるが、暴露されたタイミングを検出することができない。

【 0 0 7 5 】

40

一方で、アレイセンサでは、異なる感度のセンサ部 1 3 を用いることで、一定以上の湿度環境下に暴露されたタイミングを検出することができる。図 1 2 (B) に示す低感度のセンサ部 1 3 は、湿度 H 2 の環境下では、時間 t_2 が経過した後は感度 1 . 0 以下であり、応答を示さない。また、湿度 H 3 の環境下では、吸湿直後でも応答を示さない。一方で、低感度のセンサ部 1 3 は、湿度 H 2 よりも高い湿度環境下に暴露されると、時間 t_2 経過後においてもある時間までは感度が 1 より大きい値を示す。例えば、図 1 2 (B) の例では、センサ部 1 3 は、感度 K x を示している。すなわち、アレイセンサでは、高感度のセンサ部 1 3 および低感度のセンサ部 1 3 の両方で応答を示した場合、湿度 H 2 以上の湿度環境下に暴露されたことを検出でき、高感度センサでは K 1、低感度センサでは K x の感度を示す。また、アレイセンサでは、高感度のセンサ部 1 3 および低感度のセンサ部 1 3

50

において、それぞれ感度に対する湿度および吸湿後の経過時間の関係（図中に示す H 1、H 2 のカーブ）を予め求めておくことで、実際に測定した高感度のセンサ部 1 3 の感度 K 1、および低感度のセンサ部 1 3 の感度 K x の組み合わせから、湿度および経過時間の両方を検出することができる。

【 0 0 7 6 】

なお、図 1 2（B）の例では、吸湿後経過時間も含めて測定できる湿度範囲は H 2 から H 1 の範囲である。より低い湿度の範囲を測定したい場合には、より感度の高いセンサ部 1 3 を低感度センサとして用いればよい。

【 0 0 7 7 】

また、この例は、感度の異なる第 1 吸湿センサおよび第 2 吸湿センサを用いたが、本発明は、さらに多数の吸湿センサを用いて、より高精度に時間経過も含めた湿度検知を行なってもよい。

10

【 0 0 7 8 】

上記の例では、静電容量の変化を感度として説明した。測定器 3 0 は、実際の利用時ににおいては、静電容量値を測定する必要はなく、以下に示すように、インピーダンス変化を読み取ってもよい。

【 0 0 7 9 】

図 1 3 は、湿度検出原理を説明するための図である。図 1（A）に示したセンサ部 1 3 およびアンテナ 1 2 の等価回路の共振周波数 f は、インダクタンス成分を L およびキャパシタンス成分を C とすると、 $f = 1 / (2 \pi \sqrt{LC})$ で表される。インピーダンスは、当該共振周波数 f において最大値となる。ここで、図 1 3 に示す様に、吸湿性材料 5 0 が吸湿してキャパシタンス成分 C が変化すると、共振周波数 f も変化し、インピーダンスも変化する。IC 1 1 は、当該インピーダンスの変化を読み取って、測定器 3 0 に送信する。測定器 3 0 は、予めインピーダンスと吸湿条件の関係を測定しておけば、閾値を超える湿度環境下に暴露されたか否かを検出することができる。

20

【 0 0 8 0 】

本実施形態で示した吸湿性材料の感度変化を以下の表 1 に示す。なお、表 1 に示す変化（％）とは、感度が 1 の場合に 1 0 0 ％である。すなわち、吸湿前の状態に戻ると、変化は 1 0 0 ％になる。例えば、超吸水性材料は、吸湿直後の感度が 2 2 4 9、吸湿から 7 日後の感度が 2 6 5 . 3 であるため、変化は、 $(2249.0 - 265.3) / (2249.0 - 1.0) \times 100 = 88.3$ （％）となる。

30

【 0 0 8 1 】

40

50

【表 1】

吸湿性材料	吸湿処理日の感度	吸湿日から 7日後の感度	吸湿処理日から吸湿 7日後までの変化(%)
超吸水性材料	2249.0	265.3	88.3
ヒアルロン酸	3.9	1.8	71.2
ポリオクタニウム	3.3	1.2	92.2
精製ベントナイト(バインダー 3重量%)	4.7	2.5	58.4
精製ベントナイト(バインダー 5重量%)	2.4	2.0	26.2
精製ベントナイト(バインダー 10重量%)	1.7	1.6	9.1
シラン処理ベントナイト	2.2	1.4	67.2
精製ベントナイト:超吸水性材料=1:1	300.9	42.4	86.2
精製ベントナイト:超吸水性材料=9:1	14.6	6.4	60.0
ヒアルロン酸:精製ベントナイト=10:0	3.9	1.8	71.2
ヒアルロン酸:精製ベントナイト=8:2	6.2	3.4	54.1
ヒアルロン酸:精製ベントナイト=5:5	7.5	4.2	50.8
ヒアルロン酸:精製ベントナイト=2:8	9.4	6.2	38.6

10

20

【0082】

表1に示す様に、温度25℃、湿度90%で24時間吸湿した状態の後、温度25℃、湿度50%で7日経過後の前記電気的特性の変化は、最も変化の大きい材料でも92%以下である。したがって、本実施形態に示した材料は、いずれも、吸湿後に吸湿状態を所定時間以上保持する吸湿性材料となる。なお、この実施形態では最も変化の大きい材料で電気的特性が92%戻る例を示したが、吸湿状態を保持するとは、吸湿前の状態に戻らない(変化が100%にならない)ことを意味する。

30

【0083】

本実施形態の説明は、すべての点で例示であって、制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上述の実施形態ではなく、特許請求の範囲によって示される。さらに、本発明の範囲には、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0084】

例えば、本実施形態では、RFIDタグを示したが、吸湿センサは、RFIDタグに限らない。例えば測定器30とセンサ部13とを有線で接続し、静電容量等の電気的特性を測定してもよい。また、本発明は、吸湿による静電容量変化ではなく、電気抵抗変化やインダクタンスの変化を測定してもよい。

40

【符号の説明】

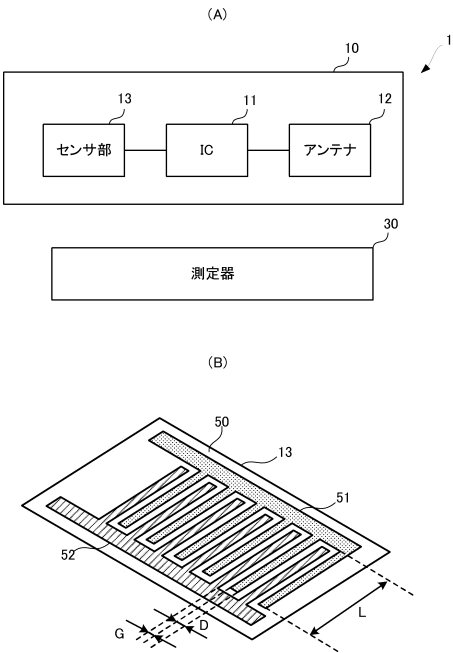
【0085】

- 1 ... 吸湿量測定システム
- 10 ... RFIDタグ
- 11 ... IC
- 12 ... アンテナ
- 13 ... センサ部
- 30 ... 測定器
- 50 ... 吸湿性材料

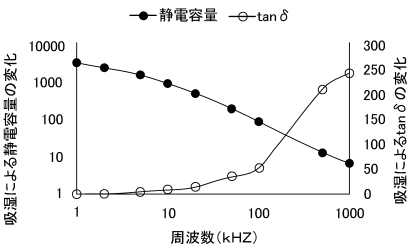
50

5 1 ... 第 1 電極
5 2 ... 第 2 電極

【 図 面 】
【 図 1 】



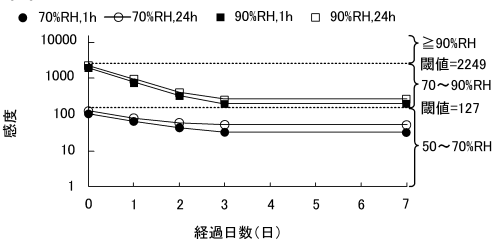
【 図 2 】



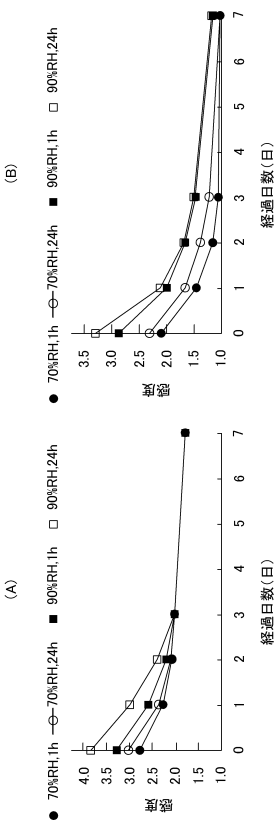
10

20

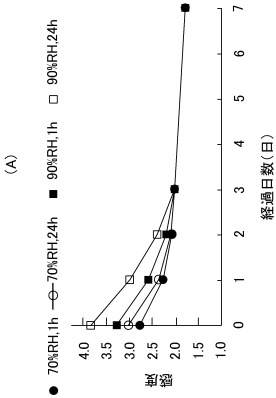
【 図 3 】



【 図 4 】



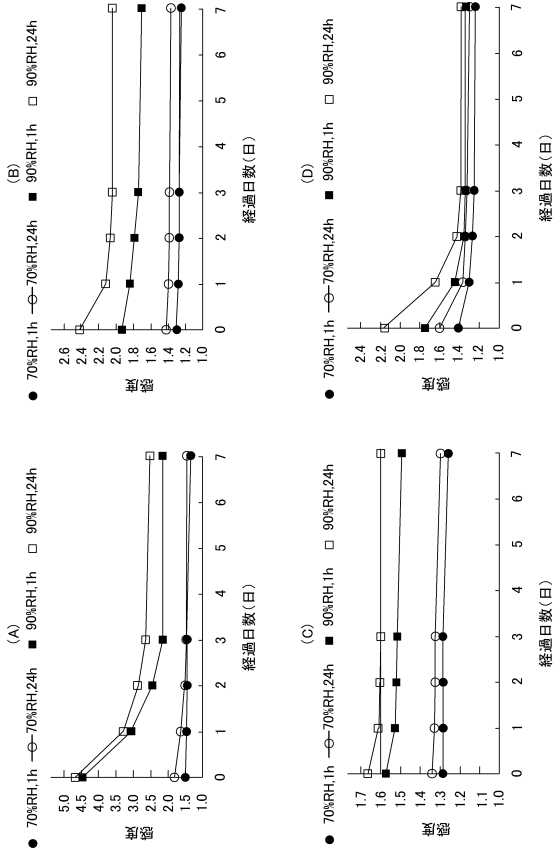
30



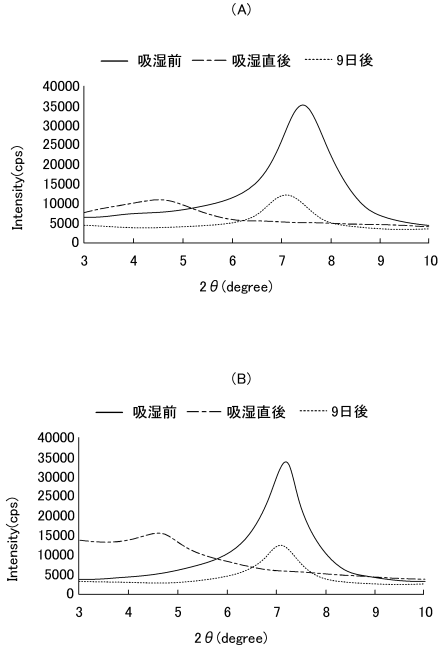
40

50

【図 5】



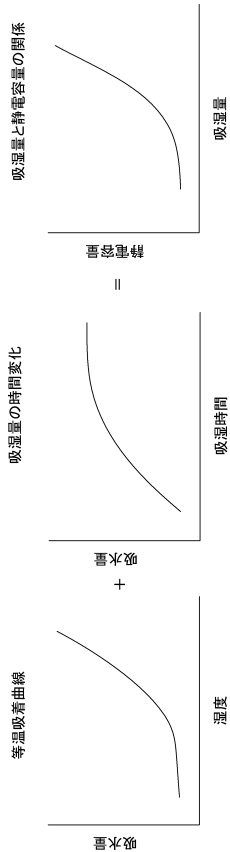
【図 6】



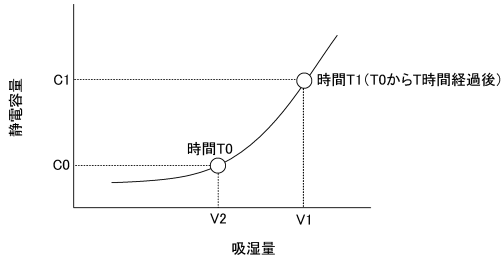
10

20

【図 7】



【図 8】

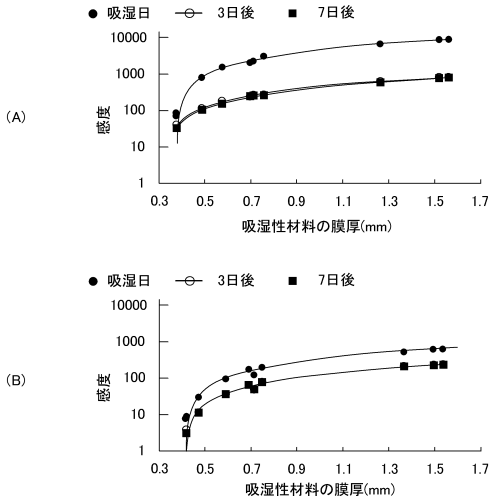


30

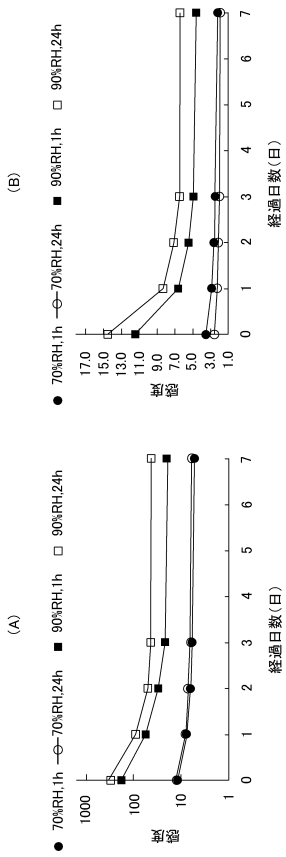
40

50

【図 9】



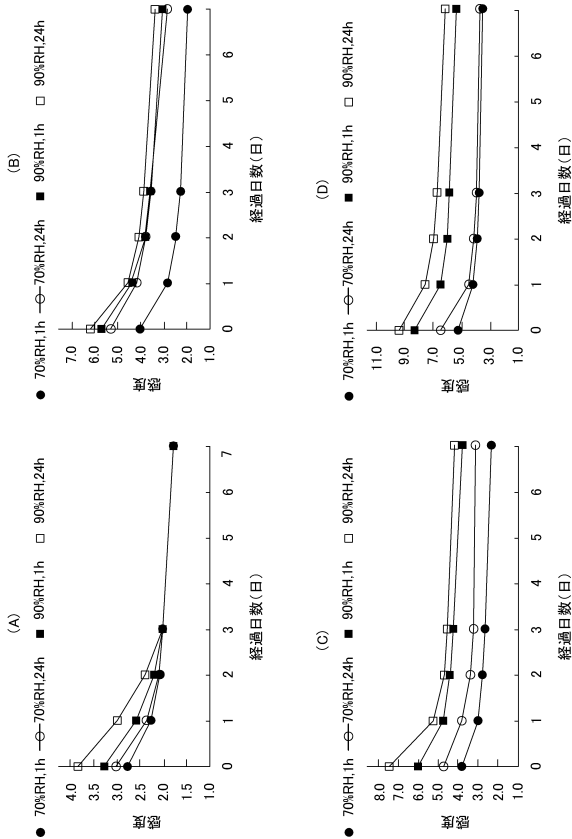
【図 10】



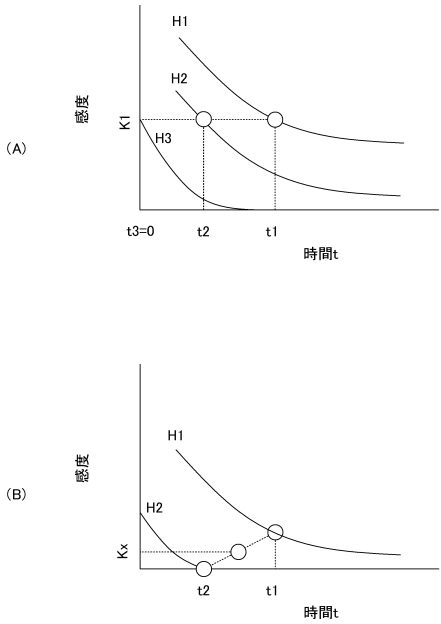
10

20

【図 11】



【図 12】

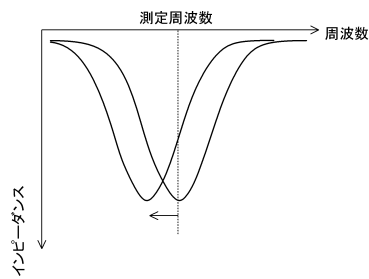


30

40

50

【図 13】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 2 4 8 0 6 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 0 0 3 5 4 3 (J P , A)
 特開 2 0 1 2 - 1 4 5 3 8 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 1 3 7 9 3 6 (J P , A)
 国際公開第 2 0 2 0 / 0 0 8 9 3 5 (W O , A 1)
 米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 0 3 2 2 7 4 (U S , A 1)
 中国特許出願公開第 1 8 8 9 1 3 8 (C N , A)
 特開 2 0 1 7 - 1 2 4 7 9 6 (J P , A)
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
 G 0 1 N 2 7 / 2 2