

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5908069号  
(P5908069)

(45) 発行日 平成28年4月26日(2016.4.26)

(24) 登録日 平成28年4月1日(2016.4.1)

(51) Int.Cl.

F I

G O 1 N 27/22 (2006.01)

G O 1 N 27/22

A

請求項の数 2 (全 17 頁)

|               |                               |           |                       |
|---------------|-------------------------------|-----------|-----------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2014-514495 (P2014-514495)  | (73) 特許権者 | 505005049             |
| (86) (22) 出願日 | 平成24年5月30日 (2012.5.30)        |           | スリーエム イノベイティブ プロパティ   |
| (65) 公表番号     | 特表2014-516165 (P2014-516165A) |           | ズ カンパニー               |
| (43) 公表日      | 平成26年7月7日 (2014.7.7)          |           | アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133  |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2012/039996             |           | -3427, セント ポール, ポスト オ |
| (87) 国際公開番号   | W02012/170248                 |           | フィス ボックス 33427, スリーエ  |
| (87) 国際公開日    | 平成24年12月13日 (2012.12.13)      |           | ム センター                |
| 審査請求日         | 平成27年5月29日 (2015.5.29)        | (74) 代理人  | 100088155             |
| (31) 優先権主張番号  | 61/494, 578                   |           | 弁理士 長谷川 芳樹            |
| (32) 優先日      | 平成23年6月8日 (2011.6.8)          | (74) 代理人  | 100128381             |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                       |           | 弁理士 清水 義憲             |
|               |                               | (74) 代理人  | 100162640             |
|               |                               |           | 弁理士 柳 康樹              |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿度センサ及びそのためのセンサ素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

湿度センサ素子であって、

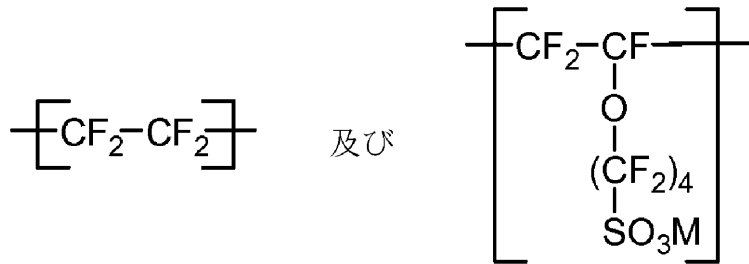
誘電性基板と、

第1の導電性部材が電氣的に接続された無孔質導電性電極であって、前記無孔質導電性電極が前記誘電性基板上に配置されている、無孔質導電性電極と、

第2の導電性部材が電氣的に接続された透過導電性電極であって、前記透過導電性電極が、4～10ナノメートルの範囲の厚さを有し、前記透過導電性電極が、前記無孔質導電性電極と平行であり、前記透過導電性電極が水蒸気に対して透過性である、透過導電性電極と、

前記無孔質導電性電極と前記透過導電性電極との間に挟まれた検出層であって、前記検出層が、

## 【化 1】



10

(式中、Mは、H又はアルカリ金属を表す)を含む単量体単位を有する共重合体を含む、検出層と、

を備える、湿度センサ素子。

## 【請求項 2】

湿度センサであって、

入口開口部を有するセンサ室と、

静電容量を有する、請求項 1 に記載の湿度センサ素子であって、前記湿度センサ素子が、前記入口開口部と流体連通している前記センサ室内に配置される、湿度センサ素子と、

前記湿度センサ素子の第 1 及び第 2 の導電性リードと電氣的に接続している操作回路であって、これによって、前記湿度センサ素子が電源に接続されると、前記操作回路が、前記センサ素子の静電容量を測定する、前記操作回路と、

20

を備える、湿度センサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## [分野]

本開示は、概して、静電容量型センサ素子及び湿度センサに関する。

## 【0002】

## [背景]

湿度センサは、工業プロセス、環境用途、電子部門及びバイオテクノロジー部門、農業、図書館、並びに家庭用途の監視及び制御において、広く使用されている。過去数年間で、需要の増加によって、高精度、良好な再現性、及び長期安定性を有する、低価格の湿度センサが開発されてきた。残念なことに、優れた湿度センサは非常に高価であり、ほとんどの低価格の湿度センサは、相対湿度が 70 % を超えるか、又は 20 % を下回ると、十分に機能しない。

30

## 【0003】

静電容量型湿度センサは、2つの平行な電極間に感湿性材料を挟んで構成されている。スルホン化フッ素重合体は、その優れた熱及び機械的安定性、並びに湿度の変化に対する非常に速くかつ正確な反応能により、感湿性材料として使用されている。

## 【0004】

40

湿度センサの構造において最も広く使用されているスルホン化フッ素重合体の一つには、 $\text{CF}_2 = \text{CF} \text{O} \text{CF}_2 \text{CF}(\text{CF}_3) \text{O} \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{SO}_3\text{H}$  とテトラフルオロエチレンとの共重合体が挙げられる。この種類の重合体は、E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware) から NAFION という商品名で入手可能である。例えば、米国特許第 4,662,220 号 (Laue) は、相対湿度の測定のために DC 電圧で作動するコンデンサとして公知の吸水性ポリマーを使用する方法及び装置について報告している。多孔質導電性電極間の層として形成され、RC 発振器回路で作動する場合、発振器周波数は、測定される水分の分圧に反比例する。好ましい実施形態において、コンデンサは、NAFION 重合体から形成される。

50

## 【 0 0 0 5 】

米国特許第 5 , 0 3 6 , 7 0 4 号 ( P u s a t c i o g l u ら ) は、厚さが約 1 マイクロメートル未満であり、かつ湿度の正確な測定、及び湿度の変化に対して非常に速い反応を提供可能な、スルホン化フルオロカーボン膜を利用する水分センサについて報告している。電気システムの好ましい実施形態は、センサでの使用について開示されており、膜のスルホン化テトラフルオロエチレンペルフルオロエーテル共重合体形態が特に好ましい。

## 【 0 0 0 6 】

## [ 概要 ]

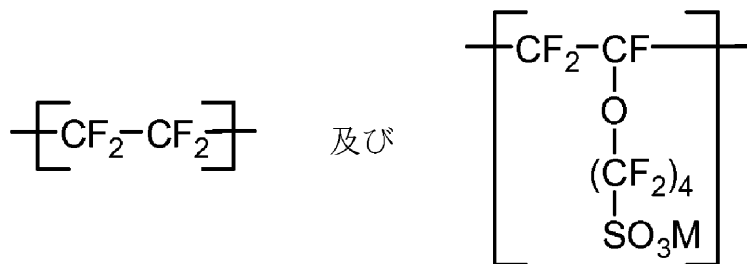
一態様において、本開示は、  
誘電性基板と、

電氣的に接続された第 1 の導電性部材を有する無孔質導電性電極であって、無孔質導電性電極が誘電性基板上に配置される、無孔質導電性電極と、

電氣的に接続された第 2 の導電性部材を有する透過導電性電極 ( permeable conductive electrode ) であって、透過導電性電極が、 4 ~ 1 0 ナノメートルの範囲の厚さを有し、透過導電性電極が水蒸気を透過させる、透過導電性電極と、

無孔質導電性電極と透過導電性電極との間に挟まれた検出層であって、検出層が、

## 【 化 1 】



( 式中、 M は、 H 又はアルカリ金属 ( 例えば、 L i 、 N a 若しくは K ) を表す ) を含む単量体単位を有する共重合体を含む、検出層と、を備える、湿度センサ素子を提供する。

## 【 0 0 0 7 】

本開示による湿度センサ素子は、例えば、湿度センサへの導入に有用である。したがって、別の態様において、本開示は、

入口開口部を有するセンサ室と、

静電容量を有する、本開示による湿度センサ素子であって、湿度センサ素子が、入口開口部と流体連通しているセンサ室内に配置される、湿度センサ素子と、

湿度センサ素子の第 1 及び第 2 の導電性リードと電気通信している操作回路であって、これによって、湿度センサ素子が電源に接続されると、操作回路が、センサ素子の静電容量を測定する、操作回路と、を備える、湿度センサを提供する。

## 【 0 0 0 8 】

本開示に使用される湿度センサ素子は、特に高温で、より優れた信頼性及び / 又は耐久性を有し得る。

## 【 0 0 0 9 】

本明細書で使用する「透過導電性電極が水蒸気を透過させる」という表現は、少なくともその完全な厚さの距離に導電性電極を備えたバルク材を、水蒸気が通過することができることを意味し、導電性電極の穿孔又はその他のそのような意図的に備えられた開口を通過することを指すものではない。

## 【 0 0 1 0 】

本明細書で使用する「スルホン酸塩当量」とは、スルホン酸とスルホン酸基との組合せ 1 モル当たりの重合体の重量 ( グラム ) をいう。

## 【 0 0 1 1 】

スルホン酸化フッ素重合体ベースの静電容量型センサは、パーセントの全範囲にわたる

10

20

30

40

50

湿度の変化に対して非常に感度が高い可能性がある。これらは、例えば、家庭用用途では相対湿度に基づいて自動的に切り替わる浴室換気扇に、又は困難な産業用途においては腐食性ガスの水分量の監視に使用することができる。これらのセンサは、良好な選択性及び水蒸気に対する浸透性を提供し、また、これらの反応時間は市販品と同等である。

【 0 0 1 2 】

本開示の特徴及び利点は、詳細な説明、及び添付の特許請求の範囲を考慮することで更に理解される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3 】

【図 1】本開示による例示のセンサ素子 1 0 0 の概略側面図。

10

【図 2】本開示による例示の湿度センサ 2 0 0 の概略平面図。

【 0 0 1 4 】

すべての例において、本開示は、代表的なものとして示され、限定されるものではない。本開示の原理の範囲及び趣旨の範囲内に含まれる他の多くの変形例及び実施形態が、当業者によって考案され得る点が理解されるべきである。図面は、縮尺どおりに描かれていない場合がある。

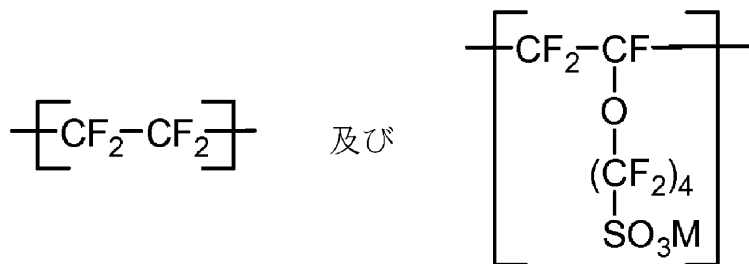
【 0 0 1 5 】

[ 詳細な説明 ]

ここで、図 1 を参照すると、例示の湿度センサ素子 1 0 0 は、誘電性基板 1 1 0 と、基板 1 1 0 上に配置された無孔質導電性電極 1 2 0 と、透過導電性電極 1 4 0 と、及び、無孔質導電性電極 1 2 0 と透過導電性電極 1 4 0 との間に挟まれた検出層 1 3 0 と、を備える。第 1 及び第 2 の導電性部材 ( 1 2 2 、 1 4 2 ) はそれぞれ、無孔質導電性電極 1 2 0 、及び透過導電性電極 1 4 0 に電気的に接続される。透過導電性電極 1 4 0 は、4 ~ 1 0 ナノメートルの範囲の厚さを有し、水蒸気を透過させる。検出層 1 3 0 は、

20

【化 2】



30

( 式中、M は、H 又はアルカリ金属を表す ) を含む単量体単位を有する共重合体を含む。

【 0 0 1 6 】

誘電性基板 1 1 0 は、センサ素子に物理的強度及び完全性を提供する役目を果たし得る、いずれかの誘電性材料を含んでいてもよい。好適な材料には、ガラス、セラミック、石材、無機質 ( 例えば、アルミナ又はサファイア ) 、熱可塑性樹脂 ( 例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、及びポリエーテルエーテルケトン ) 、並びに熱硬化性樹脂 ( 例えば、バークライト、及び硬化エポキシ樹脂 ) が挙げられる。大規模生産では、ポリマーフィルム ( ポリエステルなど ) が使用されてもよい。一部の実施形態において、誘電性基板は無孔性であるが、無孔質導電性電極を支持することができる限り、これは必要条件ではない。同様に、誘電性基板は、無孔質導電性電極と少なくとも同一の外延を有することが一般的であるが、無孔質導電性電極を支持することができる限り、これは必要条件ではない。一部の実施形態において、誘電性基板はガラス板を含む。

40

【 0 0 1 7 】

無孔質導電性電極 1 2 0 は、いずれかの導電材料、望ましくは耐腐食性導電材料を含んでいてもよい。十分な全体的導電率をもたらされる限り、種々の材料 ( 導電材料及び / 又

50

は非導電材料)の組合せを、異なる層又は混合物として使用することができる。通常、無孔質導電性電極は、約  $10^{-7}$  オーム/平方未満のシート抵抗を有するが、これよりも高いシート抵抗が用いられてもよい。無孔質導電性電極を製造するのに使用することができる材料の例には、有機材料、無機材料、金属及びその合金、並びにこれらの組合せが挙げられる。特定の実施形態において、コーティング(例えば、熱蒸気コーティング、スパッタコーティング)された金属若しくは金属酸化物、又はこれらの組合せが使用され得る。好適な導電材料には、例えば、アルミニウム、ニッケル、チタン、スズ、インジウムスズ酸化物、金、銀、白金、パラジウム、銅、クロム、炭素(例えば、カーボンナノチューブを含む)、及びこれらの組合せが挙げられる。一部の実施形態において、導電材料は、チタン、金、白金、及びこれらの組合せから選択される。腐食を回避するために、無孔質電極の貴金属成分は、検出層に接していることが望ましい。

10

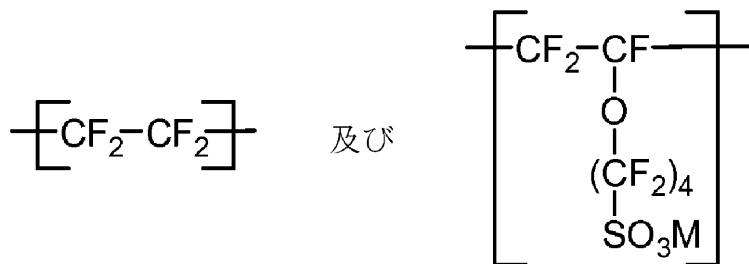
【0018】

無孔質導電性電極は、少なくとも  $4\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ 、又は  $10\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$  の範囲の厚さを有する。

【0019】

検出層120は、

【化3】



20

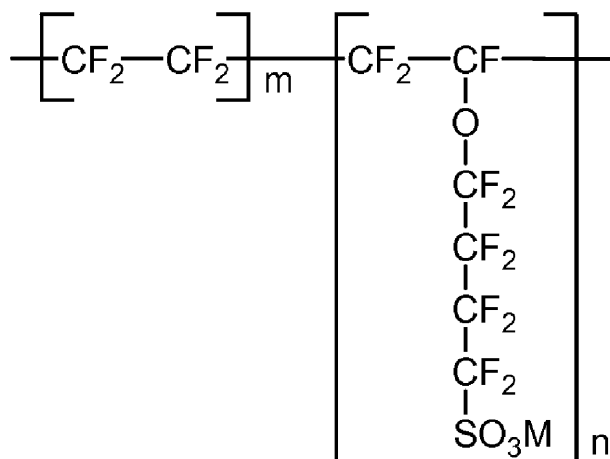
(式中、Mは、H(すなわち、水素)又はアルカリ金属(例えば、リチウム、ナトリウム、若しくはカリウム)を表す)を含む単量体単位を有する共重合体を含む。

【0020】

かかる共重合体は、例えば、米国特許第7,348,088号(Hamrockら)に記載されており、この開示は、引用により本明細書中に組み込まれる。一実施形態において、共重合体は、次に示す化学量論式

30

【化4】



40

(式中、m及びnは、正の整数(すなわち、1、2、3など)であり、Mは先に定義するとおりである)によって表される部分を有するランダム共重合体であり得る。例えば、ペルフルオロアルキル基、又はペルフルオロアルコキシル基などのその他のペンダント基

50

も含まれていてよい。一般的に、実質的に（例えば、5モル%未満の）他のペンダント基は、共重合体に存在せず、より一般的には、他のペンダント基は存在しない。

【0021】

共重合体は、テトラフルオロエチレンと、4'-フルオロスルホニル-1',1',2',2',3',3',4',4'-オクタフルオロブチルオキシ-1,2,2-トリフルオロエチレン（すなわち、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{F}$ ）との共重合、続いて、アルカリ金属スルホン酸塩形態又はスルホン酸形態へのフッ化スルホニルの塩基性加水分解によって、製造することができる。付加的なモノマーは、共重合体のペルフルオロアルキル又はペルフルオロアルキルエーテルペンダント基を提供するように含まれ得る。また、フッ化ビニリデンも単量体として使用され得る。重合は、水性乳化重合を含む、いずれかの適切な方法によって行うことができる。共重合体は、一般的に、スルホン酸塩等価物当たり少なくとも500グラム、より一般的には、スルホン酸塩等価物当たり少なくとも650グラム、より一般的には、スルホン酸塩等価物当たり少なくとも750グラムのスルホン酸塩当量（すなわち、1つの $-\text{SO}_3\text{M}$ 基を有する共重合体の重量）を有し得る。共重合体は、一般的に、スルホン酸塩等価物当たり1200グラム未満、より一般的には、スルホン酸塩等価物当たり1100グラム未満、又は更には、スルホン酸塩等価物当たり1000グラム以下のスルホン酸塩当量を有する。一部の実施形態において、共重合体は、スルホン酸塩等価物当たり500~1000グラムの範囲のスルホン酸塩当量を有する。

10

【0022】

市販されている共重合体の例には、3M Company (Saint Paul, Minnesota) から 3M PERFLUOROSULFONIC ACID IONOMER という商品名で入手可能な共重合体が挙げられる。

20

【0023】

検出層は、いずれかの適切な方法によって（例えば、無孔質導電層上に）配置することができる。検出層の溶媒又は水からの流込み、これに続く加熱乾燥、及び場合によりアニール化は、一般に、有効な方法である。所望により、フルオロスルホニル化前駆体共重合体は、上に論じるように、溶媒から流し込み、続いて加水分解してもよい。

【0024】

検出層は、いずれの厚さであってもよいが、一般的に、約100ナノメートル（nm）~1ミリメートルの範囲である。より一般的には、検出層は、500nm~10マイクロメートル、又は更には、700~3500nmの範囲の厚さを有する。

30

【0025】

検出層は、例えば、着色剤、残留有機溶媒、フィラー、又は可塑剤などの付加的な添加物を含有し得るが、かかる添加物が有害である場合があるので、検出層は、通常、上述の共重合体から本質的になる（又は当該共重合体からなる）。

【0026】

透過導電性電極140は、水蒸気を透過させ、また、導電性である。通常、透過導電性電極は、約 $10^7$ オーム/平方未満のシート抵抗を有するが、これよりも高いシート抵抗が用いられてもよい。

40

【0027】

一部の実施形態において、透過導電性電極は、少なくとも1つの貴金属（例えば、金、白金、パラジウム、又はこれらの組合せ）を含む。一部の実施形態において、透過導電性電極の貴金属含量は、少なくとも50、60、70、80、90、95、99、又は、更には少なくとも99.9重量%であり得る。一部の実施形態において、透過導電性電極は、金、パラジウム、白金、若しくはこれらの組合せからなるか、又は本質的になる。第2の層は、水蒸気を透過させ続ける限り、付加的な成分を含んでもよい。十分な全体的導電性及び透過性がもたらされる限り、種々の材料（導電性及び/又は非導電性）の組合せが、異なる層又は混合物として使用され得る。通常、透過導電性電極は、約 $10^7$ オーム/平方未満のシート抵抗を有する。

50

## 【0028】

透過導電性電極は、4～10ナノメートル（nm）の範囲の厚さを有する。一部の実施形態において、透過導電性電極は、5、6又は7nmから最大8、9又は10nmの範囲の厚さを有する。例えば、透過導電性電極は、5～8nm又は6～7nmの範囲の厚さを有してよい。厚さが大きいと、一般的に、望ましくないほど低レベルの透過性を有し、一方、厚さが小さいと、導電性が不十分となり、及び／又は第2の導電性部材への電氣的接続が困難となり得る。透過導電性電極は透過性であるため、第1の電極は、通常、連続的で中断のない層を含むが、必要に応じて、開口部又は他の中断部を含んでもよい。

## 【0029】

透過導電性電極は、熱蒸着法によって調製され得る。熱蒸着では、透過導電性電極を製造するのに使用される材料は、湿度センサ素子の適切な成分（例えば検出層120）上で蒸発し蒸着するまで、真空下で加熱される。任意の好適な加熱源が用いられてもよく、この加熱源には、例えば、抵抗加熱、レーザー加熱、及び電子ビーム加熱（電子ビーム蒸発とも呼ばれる）が挙げられる。熱蒸着は一般に、約 $10^{-5}$ 又は $10^{-6}$ トル（1mPa～0.1mPa）以下の圧力で行われる。

## 【0030】

熱蒸着とスパッタ蒸着とは異なる。スパッタ蒸着では、高エネルギー原子をターゲット又はソースに衝突させ、次いで基板に蒸着する材料を放出させる。スパッタ蒸着に關与する一般的な圧力は、 $10^{-2}$ ～ $10^{-4}$ トル（1Pa～0.1Pa）以上の範囲にある。

## 【0031】

第1及び第2の導電性部材（122、142）は、例えば、金属（例えば、金若しくは銅）、炭素及び／又は導電性酸化物などのいずれかの導電性材料から形成され得る。第1及び第2の導電性部材（122、142）は、例えば、ワイヤ、配線又はこれらの組合せを含み得る。これらは、センサ素子の組み立て中、任意の適切な時点において、透過性及び無孔質導電性電極に電氣的に接続されてよい。例えば、第1の導電性部材122は、無孔質導電性電極の配置直後、及び検出層の配置前に、無孔質導電性電極120に取り付けられてよい。

## 【0032】

ここで図2を参照すると、例示の湿度センサ200は、入口開口部222と任意の出口開口部224とを有する、センサ室210を含む。湿度センサ素子100は、（上述するように）センサ室210内に配置され、入口開口部222及び任意の出口開口部224が存在する場合、これらと流体連通している。通常の場合では、水蒸気を含む試料230が感知室（sensing chamber）210に入り、ここで湿度センサ素子100に接触する。操作回路240は、導電経路290を介して湿度センサ素子100と電氣通信している。電源270に接続されている場合、操作回路240は、湿度センサ素子100の静電容量を測定する。一部の実施形態において、操作回路240は、データ記憶装置250、コントローラ装置280、及び／又はディスプレイ装置260に通信可能に接続される。

## 【0033】

操作回路240は、例えば、当業者に公知になるであろういずれかの適切な設計を有し得る。例えば、操作回路は、LCRメーター、マルチメーター、又はその他の電子測定装置を備えていてもよい。

## 【0034】

作動中、操作回路240は、電源270と電氣通信している。

## 【0035】

例示の電源としては、電池、プラグイン電源、発電機、配線接続された電源、及びRF発生器（例えば、操作回路に、RFレシーバーが含まれている場合）が挙げられる。

## 【0036】

センサ室は、水蒸気に対して不透過性であるいずれかの固体材料から構成され得る。例としては、金属及び／又はプラスチックが挙げられる。例示のディスプレイ装置260としては、発光ダイオードディスプレイ、液晶ディスプレイ、陰極線管ディスプレイ、直流

10

20

30

40

50

メーター (galvanic meter)、及びプリンターが挙げられる。コントローラ装置 280 が存在する場合、これには、操作回路の動作を指示するハードウェア及び/又はソフトウェアが含まれる。例示のデータ記憶装置 250 には、フラッシュメモリカード、ハードディスク、デジタルテープ、及び CD-R 媒体が挙げられる。

【0037】

本開示による湿度センサ素子及びセンサデバイスは、大気の湿度レベルを(例えば、質的若しくは量的に)検出し及び/又は監視するのに使用することができ、また、検出層に吸着される/吸収される他の分析対象物を検出するのに使用することもできる。

【0038】

検出層によって十分な水蒸気が吸収されると、湿度センサ素子に関連する電気特性(例えば、静電容量、インピーダンス、インダクタンス、アドミタンス、電流又は抵抗)の検出可能な変化が生じ得る。かかる検出可能な変化は、無孔質導電性電極及び透過導電性電極と電気通信している操作回路によって検出することができる。これに関連して、「操作回路」とは、一般に、無孔質導電性電極及び透過導電性電極に電圧を印加する(したがって、電極に電荷差を付与する)、及び/又はセンサ素子の電気特性(電気特性は、水蒸気の存在に反応して変化し得る)を監視するのに使用され得る電気装置をいう。様々な実施形態において、操作回路は、インダクタンス、静電容量、電圧、抵抗、コンダクタンス、電流、インピーダンス、位相角、損失率、若しくは散逸のうちのいずれか、又はこれらの組合せを監視することができる。

【0039】

かかる操作回路は、電極に電圧を印加し、かつ電気特性を監視することを共に行う、単一の装置を備え得る。別の実施形態では、かかる操作回路は、電圧を提供するものと、信号を監視するものとの2つの別個の装置を備えていてもよい。操作回路は、通常、第1及び第2の導電性部材によって、無孔質導電性電極及び透過導電性電極に電氣的に接続される。

【0040】

本開示による湿度センサ素子は、例えば、上に論じるような、湿度センサ中のセンサ素子として有用である。

【0041】

以下に示す非限定的な実施例によって、本開示の目的及び利点を更に例示するが、これらの実施例に記載する特定の材料及びその量、並びにその他の条件及び詳細は、本開示を不当に限定するものとして解釈されるべきではない。

【実施例】

【0042】

特に断りのない限り、実施例及び本明細書の残りの部分におけるすべての部、割合及び比率などは、重量基準である。

【0043】

試料の調製

スライドガラス(ガラス番号0050-0050-0010-GF-CA、50mm×50mm、厚さ1.1mm、原料C-263、表面80/50、Precision Glass & Optics (Santa Ana, California)から入手)を、Alconox, Inc. (White Plains, New York)のALCONOX LIQUID-NOX洗剤溶液中に30~60分間浸漬することによって清浄化し、次いで毛ブラシによってスライドの各面を洗い、加温した水道水ですすぎ、続いて脱イオン水で最終的にすすいだ。表面への粉塵の堆積を防止するために、スライドを遮蔽して風乾させた。乾燥した清浄なスライドを、Entegris (Chaska, Minnesota)から入手した3インチ(7.6cm)のウエハキャリアに保存した。

【0044】

レーザーカットした厚さ1.16mmのステンレス鋼から調製した、0.46インチ(1.2cm)の上部縁、0.59インチ(1.5cm)の下部縁、並びに0.14インチ



(0.35 cm)の左縁及び右縁を備えた単一の矩形開口部を有する正方形マスク(マスクA)を使用して、5.0ナノメートル(nm)のチタン、続いて、20.0 nmの金を熱蒸着コーティングすることによって、無孔質導電性電極を清浄なスライドガラス上に蒸着させた。蒸着処理は、INFICON(East Syracuse, New York)から入手したINFICON XTC/2 THIN FILM DEPOSITION CONTROLLERを用いて制御した。

【0045】

次に、Laurell Technologies Corporation(North Wales, Pennsylvania)から入手したモデルWS 400B-8 NPP/LITEスピナーを使用して、無孔質導電性電極に、スルホン化フッ素重合体(3M PERFLUOROSULFONIC ACID IONOMER(3M Company(St. Paul, Minnesota)) (スルホン酸塩等価物当たり825グラム)、又はNAFION DE2820重合体(E. I. du Pont de Nemours & Co.(Wilmington, Delaware)))の溶液/分散液をスピナーコーティングした。コーティングする各試料をスピナーに設置し、約0.5 mLのメタノールを試料上にかけた。各試料を、示される特定の回転速度(rpm)で60秒間回転させた。その後、すべての試料において、約1 mLのスルホン化フッ素重合体溶液/分散液を試料上に分注し、特定のrpm(実施例を参照)で60秒間回転させた。スピナーコーティングの後、スルホン化フッ素重合体(すなわち、検出層)の厚さを、AMBIO Technology(Santa Cruz, California)から入手したモデルXP-1表面計を使用して測定した。コーティング後、すべての試料を150 で1時間焼いた。

【0046】

厚さ6 nmの金の熱蒸着を用いて、レーザーミリングによって24ゲージステンレス鋼から作製した、垂直方向に0.22インチ(0.56 cm)、水平方向に0.48インチ(1.2 cm)離れた、4つの高さ0.60インチ×幅0.33インチ(高さ1.5 cm×幅0.84 cm)の矩形開口部の2×2の規則的なアレイを有する、2インチ×2インチ(5 cm×5 cm)のマスク(マスクB)を介して、透過導電性電極を蒸着させた。透過導電性電極の蒸着後、レーザーミリングによって50ゲージステンレス鋼から調製した、高さ0.4インチ(1 cm)、0.14インチ(0.36 cm)の左縁及び右縁を備え、0.92インチ(2.4 cm)離れた2つの水平方向の矩形開口部を有する、2インチ×2インチ(5 cm×5 cm)のマスク(マスクC)を介して、5.0 nmのチタン、続いて20.0 nmの金を熱蒸着コーティングすることによって、接続電極を蒸着させた。蒸着処理は、INFICON XTC/2 THIN FILM DEPOSITION CONTROLLERを用いて制御した。

【0047】

この試料調製方法によって、およそ50 mm×50 mmのガラス基板上に配置された、およそ5 mm×6 mmの作動領域(透過導電性電極と無孔質導電性電極との間に挟まれた領域)の4つの試料一組が製造された。個々の試料は、前(作動)面が損傷しないように試料を支持しながら、後(非作動)面で標準的なガラススコアリングカッターを用いて試料をさいの目状に切断することにより製造した。さいの目状に切断した後、Protekマルチメーター(Protek Test and Measurement(Englewood, New Jersey)から入手したモデル1の6300 5、デジタルマルチメーター)を使用して、個々の試料を電氣的短絡について試験した。

【0048】

W. A. Hammond Drierite Co. Ltd.(Xenia, Ohio)から入手したDRIERITE乾燥剤上に通過させて水分を除去し、更に活性炭上に通過させて有機汚染物質を除去した空気中で、全ての試験を行った。蒸気試験は、相対湿度レベルを変化させた空気を導入した試験室内に配置した試料を使用して行った。

【0049】

10

20

30

40

50

周囲温度における様々なレベルの相対湿度に対する反応について、試料を試験した。単純なフロールー送達システムを使用して、公知のレベルの相対湿度を測定のために静電容量型センサに送達した。送達システム全体にわたって、P T F Eチューブを使用した。曝露濃度を、蒸留水を収容した温度制御蒸発フラスコを通る10 L / 分の空気流によって発生させた。二重壁フラスコ中の水の温度を、V W Rからの加熱 / 冷却サーキュレーターによって制御し、乾燥空気流を、M a t h e s o n気体流量計によって調節した。気体流の相対湿度を、O m e g a E n g i n e e r i n g I n c . ( S t a m f o r d , C o n n e c t i c u t ) から入手可能なi T H X - M湿度計で監視した。加湿した空気を、湿度センサ(上で調製したもの)を含む(制御温度に保持された)試験室に導入した。ばね荷重式プローブ(spring loaded probe)を使用して、湿度センサの電極を、L C R

10

【0050】

試料(すなわち、導電性部材のない湿度センサ素子)を、(以下の)表1に示すように上述の手順によって調製した。

20

【0051】

【表1】

表1

| 試料 | 検出層の厚さ、ナノメートル | 相対湿度0%における基礎静電容量、pF |
|----|---------------|---------------------|
| 1  | 708           | 1.6                 |
| 2  | 5084          | 1.8                 |
| 3  | 2456          | 0.8                 |
| 4  | 3361          | 1.8                 |
| 5  | 2038          | 1.6                 |

30

【0052】

(実施例1)

10重量%固形物の3M P E R F L U O R O S U L F O N I C A C I D I O N O M E R (スルホン酸塩等価物当たり825グラム)の溶液を、メタノールで希釈することによって調製した。スピンコーティングを2000 r p mで行った。試験前に、試料(試料1)を150 で15分間オープン内に置いた。I n s t e kモデル821 L C Rメーターのスプリングクリッププローブを無孔質導電性電極及び透過導電性電極に取り付けることによって、試料を評価した。湿度曝露は、広範囲の相対湿度にわたって非常に良好なセンサ感度を示し、これは、O m e g a i T H X - M湿度計と同等であった。O m e

40

【0053】

【表 2】

表 2

| OMEGA ITHX-M湿度計、%相対湿度 | 試料1の静電容量、ピコファラド |
|-----------------------|-----------------|
| 1. 7                  | 1. 59           |
| 8. 2                  | 1. 76           |
| 10. 9                 | 1. 79           |
| 12. 5                 | 1. 83           |
| 18                    | 2. 11           |
| 27. 8                 | 4. 23           |
| 42. 3                 | 17              |
| 60. 6                 | 75              |
| 81. 5                 | 321             |
| 61. 1                 | 100             |
| 18. 1                 | 2. 13           |
| 15. 4                 | 2. 02           |
| 10. 6                 | 1. 77           |
| 6. 6                  | 1. 67           |
| 1. 4                  | 1. 58           |
| 1. 1                  | 1. 57           |

【 0 0 5 4 】

( 実施例 2 )

60 / 40 ( 重量 / 重量 ) n - プロパノール / 水中 20 . 2 重量 % 固形物の 3 M P E R F L U O R O S U L F O N I C A C I D I O N O M E R ( スルホン酸塩等価物当たり 825 グラム ) の溶液を、本試料 ( 試料 2 ) の調製に使用した。スピンコーティングを 1000 r p m で行った。試験前に、試料を 150 で 15 分間オープン内に置いた。I n s t e k モデル 821 L C R メーターのスプリングクリッププローブを無孔質導電性電極及び透過導電性電極に取り付けることによって、試料を評価した。湿度曝露は、広範囲の相対湿度にわたって非常に良好なセンサ感度を示し、これは、O m e g a i T H X - M 湿度計と同等であった。O m e g a i T H X - M 湿度計を使用して測定した湿度、及び同じ条件下における湿度センサの測定静電容量値を、表 3 に報告する。

【 0 0 5 5 】

( 実施例 3 )

60 / 40 ( 重量 / 重量 ) n - プロパノール / 水中 20 . 2 重量 % 固形物の 3 M P E R F L U O R O S U L F O N I C A C I D I O N O M E R ( スルホン酸塩等価物当たり 825 グラム ) の溶液を、本試料 ( 試料 3 ) の調製に使用した。スピンコーティングを 2000 r p m で行い、試料 2 よりも薄い検出層を得た。試験前に、試料を 150 で 15 分間オープン内に置いた。I n s t e k モデル 821 L C R メーターのスプリングクリッププローブを無孔質導電性電極及び透過導電性電極に取り付けることによって、試料を評価した。湿度曝露は、広範囲の相対湿度にわたって非常に良好なセンサ感度を示し、これは、O m e g a i T H X - M 湿度計と同等であった。O m e g a i T H X - M 湿度計を使用して測定した湿度、及び同じ条件下における湿度センサの測定静電容量値を、( 以下の ) 表 3 に報告する。

【 0 0 5 6 】

【表 3】

表 3

| OMEGA ITHX-M湿度計、%相対湿度 | 試料3の静電容量、ピコファラド | 試料2の静電容量、ピコファラド |
|-----------------------|-----------------|-----------------|
| 0. 6                  | 0. 78           | 1. 42           |
| 10. 1                 | 2               | 7. 2            |
| 16. 4                 | 8. 3            | 42              |
| 33. 2                 | 96              | 457             |
| 46. 9                 | 302             | 1377            |
| 57. 3                 | 573             | 2698            |
| 75. 6                 | 1798            | 7830            |
| 58. 2                 | 776             | 3581            |
| 47. 6                 | 420             | 2024            |
| 33. 4                 | 128             | 657             |
| 18. 5                 | 14. 3           | 79              |
| 10. 4                 | 2. 4            | 8. 6            |
| 1. 1                  | 0. 81           | 1. 46           |

10

## 【0057】

(実施例4)

60/40(重量/重量)n-プロパノール/水中20.2重量%固形物の3M P E R F L U O R O S U L F O N I C A C I D I O N O M E R(スルホン酸塩等価物当たり825グラム)の溶液を、本試料(試料4)の調製に使用した。スピンコーティングを4000rpmで行った。試験前に、試料を150で15分間オープン内に置いた。I n s t e kモデル821 L C Rメーターのスプリングクリッププローブを無孔質導電性電極及び透過導電性電極に取り付けることによって、試料を評価した。湿度曝露は、広範囲の低相対湿度にわたって非常に良好なセンサ感度を示し、これは、O m e g a i T H X - M湿度計と同等であった。O m e g a i T H X - M湿度計を使用して測定した湿度、及び同じ条件下における湿度センサの測定静電容量値を、表4に報告する。

20

## 【0058】

(実施例5)

60/40(重量/重量)n-プロパノール/水中20.2重量%固形物の3M P E R F L U O R O S U L F O N I C A C I D I O N O M E R(スルホン酸塩等価物当たり825グラム)の溶液を、本試料(試料5)の調製に使用した。スピンコーティングを8000rpmで行い、試料4よりも薄い検出層を得た。試験前に、試料を150で15分間オープン内に置いた。I n s t e kモデル821 L C Rメーターのスプリングクリッププローブを無孔質導電性電極及び透過導電性電極に取り付けることによって、試料を評価した。湿度曝露は、広範囲の低相対湿度にわたって非常に良好なセンサ感度を示し、これは、O m e g a i T H X - M湿度計と同等であった。O m e g a i T H X - M湿度計を使用して測定した湿度、及び同じ条件下における湿度センサの測定静電容量値を、(以下の)表4に報告する。

30

## 【0059】

40

## 【表 4】

表 4

| OMEGA ITHX-M湿度計、%相対湿度 | 試料5の静電容量、ピコファラド | 試料4の静電容量、ピコファラド |
|-----------------------|-----------------|-----------------|
| 0.6                   | 1.562           | 1.549           |
| 3.9                   | 1.635           | 1.694           |
| 6.6                   | 1.752           | 2.045           |
| 9                     | 1.963           | 2.774           |
| 11.3                  | 2.348           | 4.081           |
| 14.7                  | 3.53            | 7.724           |
| 15.7                  | 3.973           | 8.997           |
| 14.1                  | 3.148           | 6.539           |
| 12                    | 2.449           | 4.421           |
| 9.2                   | 1.973           | 2.871           |
| 7.7                   | 1.819           | 2.355           |
| 1.1                   | 1.578           | 1.588           |

10

## 【0060】

(実施例6)

金透過導電性電極の厚さが7nmであったこと、及び接続電極を50nmの金から製造したこと以外は、実施例6は、実施例1と同様に行った。60/40(重量/重量)n-プロパノール/水中20重量%固形物の3M PERFLUOROSULFONIC ACID IONOMER(スルホン酸塩等価物当たり825グラム)の溶液を、本試料(試料6)の調製に使用した。スピンコーティングを2500rpmで行い、厚さ1.444nmの検出層を得た。試験前に、試料を150で15分間オープン内に置いた。Instekモデル821LCRメーターのスプリングクリッププローブを無孔質導電性電極及び透過導電性電極に取り付けることによって、試料を評価した。OmegaitHX-M湿度計を使用して測定した湿度、及び同じ条件下における湿度センサの測定静電容量値を、表5に報告する。

20

## 【0061】

比較例A

3M PERFLUOROSULFONIC ACID IONOMERの代わりにNAFION DE2820を使用したこと以外は、比較例Aは、実施例6と概して同様に調製し、スピンコーティング条件を変更して、同様の検出層厚さを得た。20重量%固形物のNAFION DE2820共重合体の溶液を、60/40(重量/重量)n-プロパノール/水で希釈することによって調製した。スピンコーティングを8000rpmで行い、厚さ1.433nmの検出層を得た。試験前に、試料(比較試料A)を150で15分間オープン内に置いた。Instekモデル821LCRメーターのスプリングクリッププローブを無孔質導電性電極及び透過導電性電極に取り付けることによって、比較試料Aを評価した。湿度曝露は、非常に良好な感度を示したが、同等の3M PERFLUOROSULFONIC ACID IONOMERベースの試料(試料6)よりも低い反応であった。

30

40

## 【0062】

OmegaitHX-M湿度計を使用して測定した湿度、並びに同じ条件下における試料6及び比較試料Aの測定静電容量値を、(以下の)表5に報告する。

## 【0063】

## 【表 5】

表 5

| OMEGA ITHX-M湿度計、%相対湿度 | 試料6の静電容量の<br>変化、ナノファラド | 比較試料Aの静電容量の<br>変化、ナノファラド |
|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| 0.1                   | 657                    | 475                      |
| 0.5                   | 723                    | 512                      |
| 2.1                   | 824                    | 545                      |
| 6.3                   | 1040                   | 659                      |
| 12.0                  | 1266                   | 787                      |
| 25.0                  | 1720                   | 1238                     |

10

## 【0064】

[ 本開示の選択された実施形態 ]

第1の実施形態において、本開示は、  
誘電性基板と、

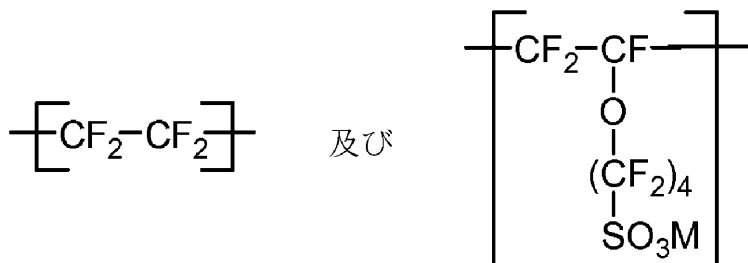
電氣的に接続された第1の導電性部材を有する無孔質導電性電極であって、無孔質導電性電極が誘電性基板上に配置される、無孔質導電性電極と、

電氣的に接続された第2の導電性部材を有する透過導電性電極であって、透過導電性電極が、4～10ナノメートルの範囲の厚さを有し、透過導電性電極が、無孔質導電性電極と平行であり、透過導電性電極が水蒸気を透過させる、透過導電性電極と、

20

無孔質導電性電極と透過導電性電極との間に挟まれた検出層であって、検出層が、

## 【化 5】



30

(式中、Mは、H又はアルカリ金属を表す)を含む単量体単位を有する共重合体を含む、検出層と、を備える、湿度センサ素子を提供する。

## 【0065】

第2の実施形態において、本開示は、誘電性基板が無孔性である、第1の実施形態による湿度センサ素子を提供する。

## 【0066】

第3の実施形態において、本開示は、誘電性基板がガラス板を含む、第1又は第2の実施形態による湿度センサ素子を提供する。

## 【0067】

第4の実施形態において、本開示は、透過導電性電極が金を含む、第1～第3の実施形態のうちのいずれか1つによる湿度センサ素子を提供する。

40

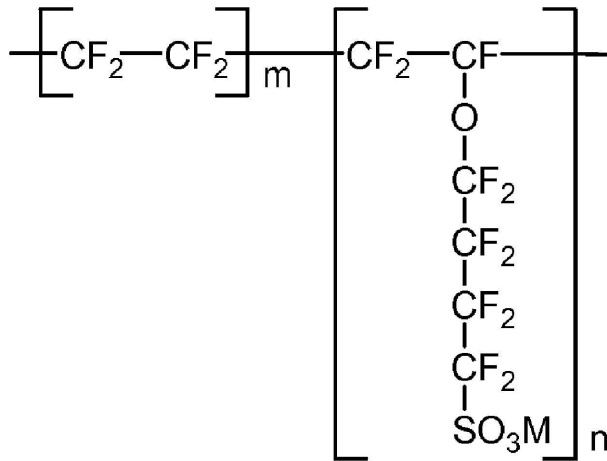
## 【0068】

第5の実施形態において、本開示は、無孔質導電性電極が金を含む、第1～第4の実施形態のうちのいずれか1つによる湿度センサ素子を提供する。

## 【0069】

第6の実施形態において、本開示は、共重合体が、次に示す化学量論式

【化 6】



10

(式中、 $m$ 及び $n$ は正の整数であり、 $M$ は $H$ 又はアルカリ金属である)によって表される部分を有するランダム共重合体である、第1～第5の実施形態のうちのいずれか1つによる湿度センサ素子を提供する。

【0070】

第7の実施形態において、本開示は、共重合体が、スルホン酸塩等価物当たり500～1000グラムの範囲のスルホン酸塩当量を有する、第1～第6の実施形態のうちのいずれか1つによる湿度センサ素子を提供する。

20

【0071】

第8の実施形態において、本開示は、  
入口開口部を有するセンサ室と、  
静電容量を有する、第1～第7の実施形態のうちのいずれか1つによる湿度センサ素子であって、湿度センサ素子が、入口開口部と流体連通しているセンサ室内に配置される、湿度センサ素子と、

湿度センサ素子の第1及び第2の導電性リードと電気通信している操作回路であって、これによって、湿度センサ素子が電源に接続されると、操作回路が、センサ素子の静電容量を測定する、操作回路と、を備える、湿度センサを提供する。

30

【0072】

第9の実施形態において、本開示は、センサ室が、入口開口部と流体連通している出口開口部を更に備える、第8の実施形態による湿度センサを提供する。

【0073】

第10の実施形態において、本開示は、操作回路と通信可能に接続されたディスプレイ装置を更に備える、第8又は第9の実施形態による湿度センサ素子を提供する。

【0074】

当業者であれば、本開示の範囲及び趣旨から逸脱することなく、本開示の種々の改変及び変更を行うことが可能であり、また、本開示は、本明細書に示す例示的な実施形態に過度に限定されるべきではない点が理解されるべきである。

40

【図 1】



FIG. 1

【図 2】

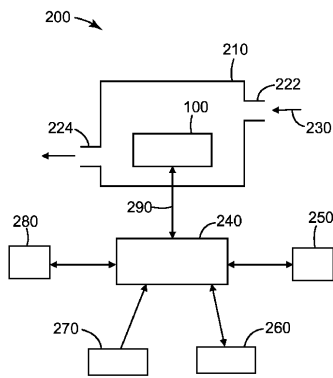


FIG. 2



## フロントページの続き

- (72)発明者 ギルスカ, ステファン, エイチ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
, スリーエム センター
- (72)発明者 パラゾット, マイケル, シー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
, スリーエム センター
- (72)発明者 ルウインスキー, クシシュトフ, エー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
, スリーエム センター

審査官 佐々木 龍

- (56)参考文献 特開2006-071647(JP,A)  
特表2006-511919(JP,A)  
特表2007-517088(JP,A)  
米国特許第4662220(US,A)  
山中 厚 他, ナフィオン膜の感湿電導特性, 電気化学および工業物理化学, 1988年, Vol. 56, No. 3, pp. 200-201  
Hui Wang et al., Comparison of conductometric humidity-sensing polymers, Sensors and Actuators B Chemical, 1997年 5月15日, Vol. 40, No. 2/3, pp. 211-216  
F. Tailoka et al., Application of Nafion electrolytes for the detection of humidity in a corrosive atmosphere, Solid State Ionics, 2003年 8月, Vol. 161, No. 3/4, pp. 267-277
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G01N 27/00 - 27/49