

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-291880

(P2005-291880A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int.Cl.⁷

G O 1 N 27/12

F I

G O 1 N 27/12

H

テーマコード (参考)

2 G O 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-106527 (P2004-106527)
(22) 出願日 平成16年3月31日 (2004. 3. 31)(71) 出願人 000003067
T D K株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(74) 代理人 100088155
弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人 100092657
弁理士 寺崎 史朗
(74) 代理人 100108213
弁理士 阿部 豊隆
(74) 代理人 100129296
弁理士 青木 博昭
(72) 発明者 片桐 裕
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T
D K株式会社内

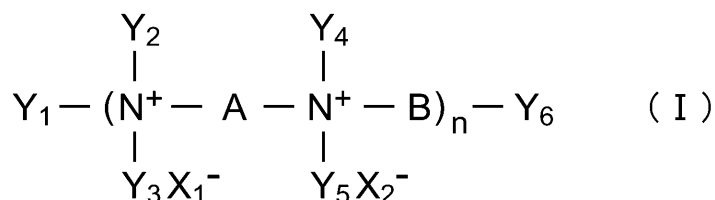
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿度センサ素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】出力値の低下を十分に防止しながら、応答速度を十分に大きくできる湿度センサ素子を提供する。

【解決手段】抵抗変化を検出する一对の電極と、前記一对の電極上に設けられる感湿膜とを備えており、前記感湿膜が下記一般式：



10

(上記一般式(I)中、A及びBはそれぞれ二価基を表す。Y₁～Y₆は各々一価基を表し、これらのうち少なくとも一つはエチレン性不飽和反応性基を末端に有する基である。Y₁～Y₅、A及びこれらの窒素原子(N)の側の一部のうちの任意の2つ以上、またはY₄～Y₆、B及びこれらの窒素原子(N)側の一部のうちの任意の2つ以上が結合して窒素原子(N)とともに環を形成してもよい。X₁⁻、X₂⁻はそれぞれハロゲン化物イオンを表す。nは2～5000である。)で表される化合物と、ジビニルベンゼンとの架橋物を含む湿度センサ素子である。

【選択図】なし

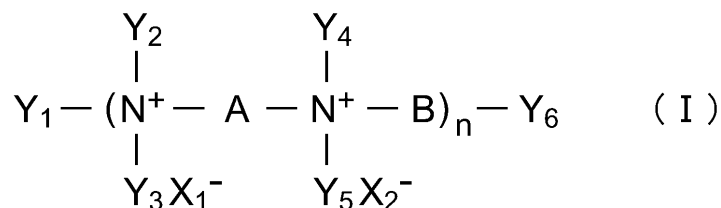
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

抵抗変化を検出する一対の電極と、
前記一対の電極上に設けられる感湿膜とを備えており、
前記感湿膜が下記一般式：

【化 1】



10

(上記一般式 (I) 中、A 及び B はそれぞれ二価基を表す。Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅ 及び Y₆ は各々一価基を表し、これらのうち少なくとも一つはエチレン性不飽和反応性基を末端に有する基である。Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅、A 及びこれらの窒素原子 (N) の側の一部のうちの任意の 2 つ以上、または Y₄、Y₅、Y₆、B 及びこれらの窒素原子 (N) の側の一部のうちの任意の 2 つ以上が結合して窒素原子 (N) とともに環を形成してもよい。X₁⁻、X₂⁻ はそれぞれハロゲン化物イオンを表す。n は 2 ~ 5000 である。)

で表される化合物と、下記一般式：

20

【化 2】



(上記一般式 (II) 中、R₇、R₈ は一価基を表し、それぞれエチレン性不飽和反応性基を末端に有する基である。R₇、R₈ は同一でも異なってもよい。また R₉ は、置換基を有していてもよいアリーレン基を表す)

で表される化合物との架橋物を含むことを特徴とする湿度センサ素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、湿度センサ素子に関する。

【背景技術】

【0002】

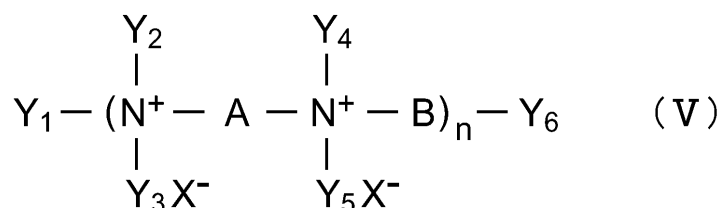
気体中の相対湿度の変化を電気抵抗の変化として湿度の値を測定する抵抗変化型湿度センサ素子が知られている。この抵抗変化型湿度センサ素子は一般に、絶縁基板と、絶縁基板の一面上に形成される一対の電極と、一対の電極上に設けられる感湿膜とを備えている。

【0003】

従来、このような抵抗変化型湿度センサ素子の感湿膜に用いる感湿材料として、出力特性に優れ且つヒステリシスも生じないことから、下記一般式：

40

【化 3】



(上記一般式 (V) 中、A 及び B はそれぞれ二価基を表す。Y₁ 及び Y₆ は各々アクリロイル基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルイミノ基、メタクリロイルイミノ基、ア

50

リルオキシ基、ビニロキシ基及びビニルベンジル基から選ばれたエチレン性不飽和反応性を末端に有する基であり、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 及び Y_5 は、各々アルキル基またはアルケニル基を表す。 Y_1 と Y_2 、 Y_1 と A 若しくは A の一部、 Y_2 と A 若しくは A の一部、 Y_3 と Y_4 、 Y_3 と A 若しくは A の一部、 Y_4 と A 若しくは A の一部、 Y_1 と Y_3 若しくは Y_4 、又は Y_2 と Y_3 若しくは Y_4 が互いに結合して窒素原子 (N) とともに環を形成してもよい。 X^- はハロゲン化物イオンを表す。 n は 2 ~ 5000 である。))

で表される 4 級アンモニウム塩基を含むポリマーの架橋物を用いたものがよく知られている (例えば下記特許文献 1 参照)。

【0004】

上記のようなポリマーの架橋物で構成される感湿膜を用いると、当該ポリマー中の 4 級アンモニウム塩基部分が導電性を発現する部分となり、4 級アンモニウム塩基の対イオンが雰囲気中の水分により解離し、イオン導電性を示す。そして、雰囲気中の水分の量に応じて解離の程度が変化する現象を利用して湿度が検出される。

10

【特許文献 1】特許第 2808255 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、前述した特許文献 1 に記載の湿度センサ素子は、応答速度が必ずしも十分なものとは言えず、未だ改良の余地がある。

【0006】

20

ここで、応答速度を十分に高めるためには感湿膜の膜厚を小さくすることも考えられるが、膜厚を小さくすると、感湿膜のインピーダンスが高くなり、出力値が低下する。

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、出力値の低下を十分に防止しながら、応答速度を十分に大きくできる湿度センサ素子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】

【0008】

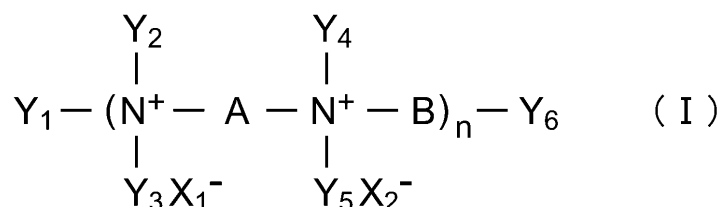
本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、以下の発明により上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

30

即ち本発明は、抵抗変化を検出する一対の電極と、前記一対の電極上に設けられる感湿膜とを備えており、前記感湿膜が下記一般式：

【化 4】



(上記一般式 (I) 中、A 及び B はそれぞれ二価基を表す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 及び Y_6 は各々一価基を表し、これらのうち少なくとも一つはエチレン性不飽和反応性を末端に有する基である。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、A 及びこれらの窒素原子 (N) の側の一部のうちの任意の 2 つ以上、または Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、B 及びこれらの窒素原子 (N) の側の一部のうちの任意の 2 つ以上が結合して窒素原子 (N) とともに環を形成してもよい。 X_1^- 、 X_2^- はそれぞれハロゲン化物イオンを表す。 n は 2 ~ 5000 である。))

40

で表される化合物と、下記一般式：

【化 5】



(上記一般式(II)中、 R_7 、 R_8 は一価基を表し、それぞれエチレン性不飽和反応性基を末端に有する基である。 R_7 、 R_8 は同一でも異なってもよい。また R_9 は、置換基を有していてもよいアリーレン基を表す)

で表される化合物との架橋物を含むことを特徴とする湿度センサ素子である。

【0010】

この湿度センサ素子によれば、感湿膜の膜厚を小さくすることなく、応答速度を十分に大きくできる。 10

【発明の効果】

【0011】

本発明の湿度センサ素子によれば、出力値の低下を十分に防止しながら、応答速度を十分に大きくできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、図面とともに本発明に係る湿度センサ素子の実施形態について詳細に説明する。なお、全図面中、同一又は同等の要素には同一符号を用い、重複する説明を省略する。

【0013】

20

まず本発明に係る湿度センサ素子の一実施形態について説明する。

【0014】

(湿度センサ素子)

図1は、本発明に係る湿度センサ素子の好適な実施形態を模式的に示す平面図である。

図2は、図1のII-II線に沿った概略断面図である。

【0015】

図1及び図2に示すように、湿度センサ素子100は絶縁基板1を有し、絶縁基板1の一面1a上には、抵抗変化を検出する一对の櫛形電極3が設けられている。一对の櫛形電極3は、それぞれ抵抗変化の検出に寄与する検出部3aと、抵抗変化の検出に寄与しない非検出部3bとで構成されている。一对の櫛形電極3の検出部3a同士は、一定のギャップGを介して互いに噛み合うように対向配置されている。これら一对の検出部3aは、後述する感湿膜9の抵抗変化を検出する検出電極部4として機能する。各櫛形電極3の端部、詳細には非検出部3bの端部には端子2が接続されている。従って、検出部3aと端子2とは非検出部3bを介して電氣的に接続されることとなる。 30

【0016】

端子2は、絶縁基板1の一面1a上に設けられた電極パッド11と、電極パッド11に対して電氣的に接続されたリード線13とを有している。電極パッド11は、半田15を介してリード線13と電氣的に接続されている。

【0017】

なお、リード線13は、本体部13aの途中から分岐する挟持部13bを有しており、挟持部13bと本体部13aの先端部13cとによって絶縁基板1の縁部及び電極パッド11が挟まれており、これによりリード線13が電極パッド11に強固に固定されることになる。 40

【0018】

また、絶縁基板1の一面1a上には、検出電極部4を取り囲む環状仕切り部5が設けられている。詳細には、環状仕切り部5は、検出電極部4が内側に配置され、端子2が外側に配置されるように設けられている。ここで、環状仕切り部5の一部は、各櫛形電極3上において櫛形電極3を検出部3aと非検出部3bとに仕切るように設けられている。また、絶縁基板1の一面1a上であって環状仕切り部5の内側には、環状仕切り部5の内側の面5aに接するように下地膜7が設けられている。この下地膜7上に感湿膜9が設けられ 50

ている。

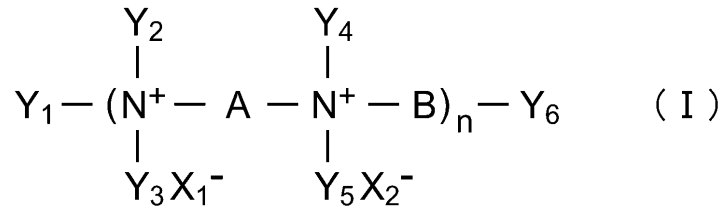
【0019】

ここで、感湿膜9について詳細に説明する。

【0020】

感湿膜9は、下記一般式：

【化6】



10

(上記一般式(I)中、A及びBはそれぞれ二価基を表す。Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅及びY₆は各々一価基を表し、これらのうち少なくとも一つはエチレン性不飽和反応性基を末端に有する基である。Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅、A及びこれらの窒素原子(N)の側の一部のうちの任意の2つ以上、またはY₄、Y₅、Y₆、B及びこれらの窒素原子(N)側の一部のうちの任意の2つ以上が結合して窒素原子(N)とともに環を形成してもよい。X₁⁻、X₂⁻はそれぞれハロゲン化物イオンを表す。nは2～5000である。)

で表される化合物と、下記一般式：

20

【化7】



(上記一般式(II)中、R₇、R₈は一価基を表し、それぞれエチレン性不飽和反応性基を末端に有する基である。R₇、R₈は同一でも異なってもよい。またR₉は、置換基を有していてもよいアリーレン基を表す)

で表される化合物との架橋物を含むものである。

【0021】

上記湿度センサ素子100によれば、感湿膜9が上記のように構成されることにより、感湿膜9の膜厚を小さくすることなく、応答速度を十分に大きくできる。従って、出力値の低下を十分に防止しながら、応答速度を十分に大きくできる。

30

【0022】

上記一般式(I)で表される化合物は、4級アンモニウム塩基を主鎖中に含む4級アンモニウム塩ポリマーであり、上記一般式(I)において、Y₁～Y₆は一価基を表し、Y₁～Y₆のうち少なくとも一つは、エチレン性不飽和反応性基を末端に有する基である。このような一価基としては、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルイミノ基、メタクリロイルイミノ基、ビニル基、アリル基、ジアリルメチル基、アリルオキシ基、ジアクリロイルイミノ基、ジメタクリロイルイミノ基等が挙げられる。

【0023】

また、Y₁～Y₆で表されるエチレン性不飽和反応性基を末端に有する基以外の基としては、アルキル基、アルケニル基、ハロゲン原子等が挙げられる。ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

40

【0024】

Aで表される二価基としては、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基またはこれらの組合せが好ましい。

【0025】

Bで表される二価基としては、アルキレン基、オキシ基(-O-)およびカルボニル基(-CO-)のうちの1種以上が介在したアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基またはこれらの組合せが好ましい。

50

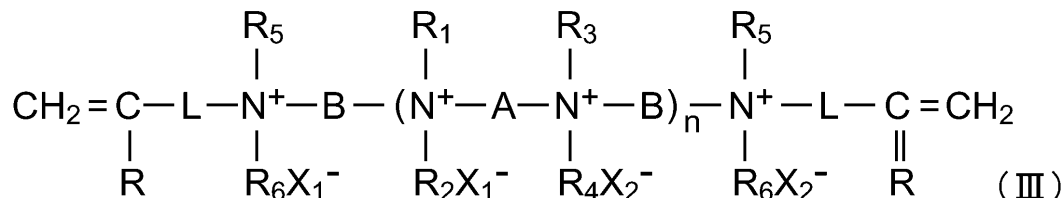
【 0 0 2 6 】

X_1^- 、 X_2^- はそれぞれハロゲン化物イオンを表し、具体的には塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等であってよいが、塩化物イオン、臭化物イオンが好ましい。これらを複数組み合わせ、所望の特性が得られるようにしてもよい。これらの X_1^- 、 X_2^- は通常同一であるが、各々異なってもよい。

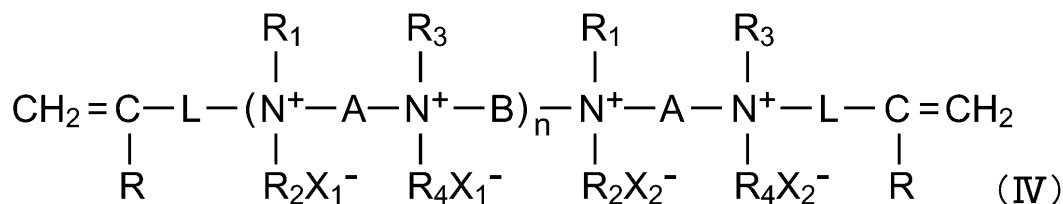
【 0 0 2 7 】

上記 4 級アンモニウム塩ポリマーとしては、好ましくは下記一般式：

【化 8】



【化 9】



で表されるものが用いられる。

【 0 0 2 8 】

上記式(III)、(IV)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は各々アルキル基またはアルケニル基を表す。 $R_1 \sim R_4$ で表されるアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

R₁ ~ R₄ で表されるアルケニル基としては、具体的にはビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

上記式(III)において、 R_5 および R_6 は、それぞれアルキル基またはアルケニル基を表す。なかでも、アルキル基が好ましく、アルキル基としては、メチル基、エチル基等が好ましいものとして挙げられる。また、 R_5 、 R_6 で表されるアルケニル基としては、 $R_1 \sim R_4$ におけるものと同様のものが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

上記式(III)、上記式(IV)において、Lは二価基を表す。式(III)におけるLの好ましいものとしては、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ (mは1~20の整数)などが挙げられる。また、式(IV)におけるLの好ましいものとしては、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ (mは1~20の整数)、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ (p-またはm-)などが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

上記式 (I I I)、上記式 (I V) において、R は水素原子またはアルキル基を表すが、水素原子、メチル基が特に好ましい。

【 0 0 3 3 】

上記式 (I I I)、上記式 (I V) において、 X_1^- 、 X_2^- はそれぞれハロゲン化物

イオンを表し、具体的には塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等であってよいが、塩化物イオン、臭化物イオンが好ましい。これらを複数組み合わせ、所望の特性が得られるようにしてもよい。これらの X_1^- 、 X_2^- は通常同一であるが、各々異なってもよい。

【0034】

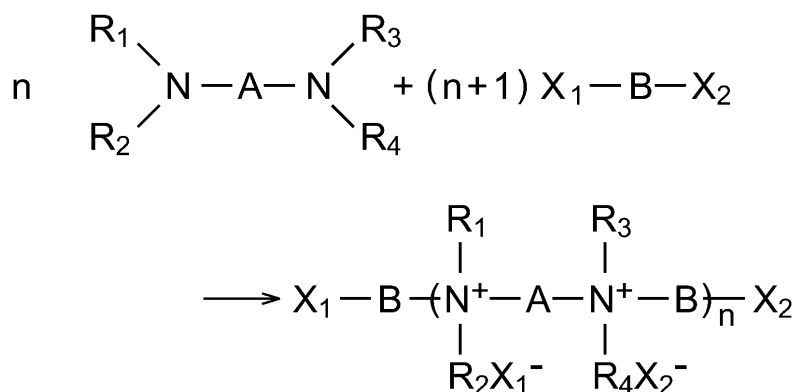
上記式 (I)、上記式 (III)、上記式 (IV) で示される重合体の数平均分子量 M_n は 500 ~ 100 万、特に 1000 ~ 100 万、さらには 500 ~ 10 万程度である。また、ハンドリング性を考慮すると分子量は小さい方が好ましく、1 万程度以下がよい。

【0035】

上記式 (III) の重合体は、化 10 に示すようなスキームに従って得られる。

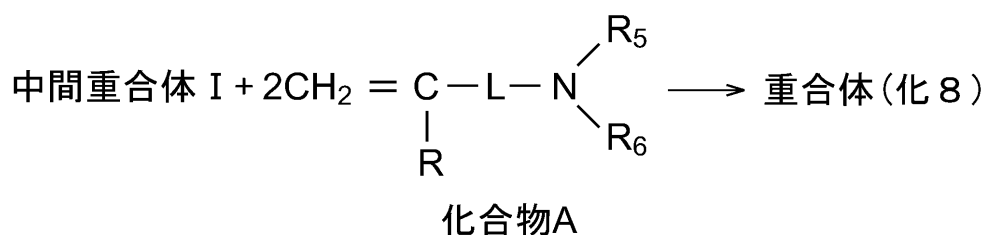
10

【化 10】



20

中間重合体 I



30

【0036】

即ちまず、ジアミン化合物とジハロゲン化合物との反応から、4 級アンモニウム塩基を有し末端基がハロゲンである中間重合体 I を得る。

【0037】

このときの反応はメタノール、イソプロパノール、メトキシエタノール、2 - エトキシエタノール等の非水溶媒中で還流温度あるいは 100 程度の温度にて 5 ~ 100 時間程度行う。

40

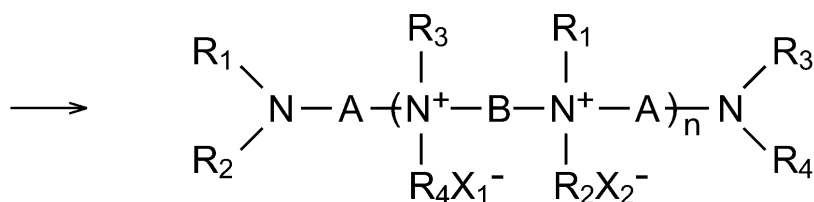
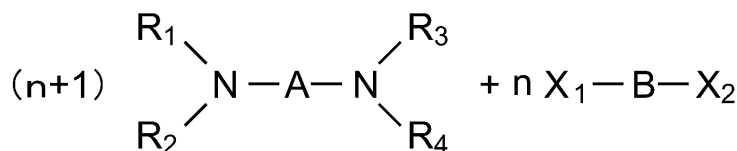
【0038】

次に、エチレン性不飽和反応性基を有する化合物 A を中間重合体 I と反応させ、中間重合体 I の両末端にエチレン性不飽和反応性基を導入して上記一般式 (III) の重合体を得る。

【0039】

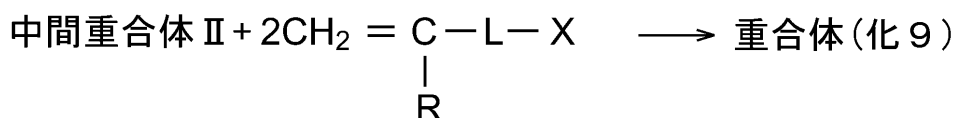
一方、式 (IV) の重合体は、化 11 に示すようなスキームに従って得られる。

【化 1 1】



10

中間重合体 II



20

【0040】

まず、ジアミン化合物とジハロゲン化合物との反応から、4級アンモニウム塩基を有し末端基がアミノ基である中間重合体 II を得る。

【0041】

次に、エチレン性不飽和反応性基を有する化合物 B を中間重合体 II と反応させ、中間重合体 II の両末端エチレン性不飽和反応性基を導入して式 (I V) の重合体を得る。なお、上記 X は、 X_1^- 又は X_2^- を表す。

【0042】

式 (I I I)、式 (I V) で示される重合体は、ジアミン化合物とジハロゲン化合物との反応によって得られるものであり、化 10、化 11 のスキームに従う反応が可能なものであれば、用いられるジアミン化合物およびジハロゲン化合物はいずれであってもよく、特に限定されるものではない。

30

【0043】

また上記一般式 (I I) において、 R_7 、 R_8 は一価基を表し、それぞれエチレン性不飽和反応性基を末端に有する基である。 R_7 、 R_8 は同一であっても異なってもよい。このような一価基としては、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルイミノ基、メタクリロイルイミノ基、ビニル基、アリル基、ジアリルメチル基、アリルオキシ基、ジアクリロイルイミノ基、ジメタクリロイルイミノ基等が挙げられる。

40

【0044】

また R_9 は、置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。置換基はエチレン性不飽和反応性基であってもよい。アリーレン基としては、例えばフェニレン基、アントラセニレン基などが挙げられる。

【0045】

上記一般式 (I I) で表される化合物としては、例えばジビニルベンゼン、1,6-ジビニル (パーフルオロヘキサン) などが挙げられ、これらのうち、化 1 の化合物と重合しやすいことから、ジビニルベンゼンが好ましい。

【0046】

また感湿膜 9 に含まれる架橋物において、上記一般式 (I) で表される化合物に対する

50

上記一般式 (I I) で表される化合物のモル比は、0 . 3 以下であることが好ましく、0 . 1 3 以下であることがより好ましい。上記モル比が 0 . 3 を超えると、混合モル比が 0 . 3 以下である場合に比べて湿度センサ素子 1 0 0 の応答速度が低下する傾向がある。また、上記モル比は、好ましくは 0 . 0 1 3 以上である。上記モル比が 0 . 0 1 3 未満では、混合モル比が 0 . 0 1 3 以上である場合に比べて湿度センサ素子 1 0 0 の応答速度が小さくなる傾向がある。

【 0 0 4 7 】

また感湿膜 9 の膜厚は、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 μm であり、より好ましくは 1 ~ 5 μm である。感湿膜 9 の膜厚が 0 . 5 μm 未満では、感湿膜 9 の膜厚が 0 . 5 μm 以上である場合に比べてインピーダンスがばらつく傾向があり、感湿膜 9 の膜厚が 1 0 μm を超えると、1 0 μm 未満である場合に比べて感湿膜が基板から剥離しやすくなる傾向がある。 10

【 0 0 4 8 】

(湿度センサ素子の製造方法)

次に、図 2 及び図 3 (A) ~ 図 3 (D) を参照して、上述した湿度センサ素子 1 0 0 の製造方法の一形態について説明する。図 3 (A) ~ 図 3 (D) は、それぞれ湿度センサ素子 1 0 0 の製造工程を示す概略図である。

【 0 0 4 9 】

まず、下記第 1 溶液と下記第 2 溶液とを混合して感湿膜溶液を調製する。

【 0 0 5 0 】

第 1 溶液は、4 級アンモニウム塩ポリマーと、これを溶解する溶媒とを含む。4 級アンモニウム塩ポリマーとしては、上述したものが用いられる。 20

【 0 0 5 1 】

上記溶媒は、4 級アンモニウム塩ポリマーを溶解できるものであれば特に制限されず、かかる溶媒としては、例えば水、メタノール、メチルセロソルブ、エタノール、エチルセロソルブ、イソプロピルアルコールなどが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

また上記第 1 溶液は重合禁止剤を更に含むことが好ましい。このような重合開始剤としては、例えば K A Y A C U R E A B Q (日本化薬社製) などが用いられる。

【 0 0 5 3 】

一方、第 2 溶液は、上記一般式 (I I) で表される化合物とこれを溶解する溶媒とを含む。 30

【 0 0 5 4 】

上記溶媒は、上記一般式 (I I) で表される化合物を溶解できるものであれば特に制限されず、かかる溶媒としては、例えばエチルセロソルブなどが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

(櫛形電極及び端子形成工程)

一方、図 3 (A) に示すように、絶縁基板 1 の一面 1 a 上に一对の櫛形電極 3、端子 2 及び環状仕切り部 5 が形成された絶縁基板 1 (以下、「構造体 A」という) を準備する。

【 0 0 5 6 】

構造体 A を製造するためにはまず絶縁基板 1 を用意する。絶縁基板 1 は、必要に応じて 40 公知の方法により洗浄及び乾燥されてもよい。

【 0 0 5 7 】

続いて、絶縁基板 1 の一面 1 a 上に一对の電極パッド 1 1 を形成した後に、一对の櫛形電極 3 を形成する。このとき、電極パッド 1 1 と櫛形電極 3 とが電氣的に接続されるように櫛形電極 3 を形成する。櫛形電極 3 は、例えばガラスフリットを含有する低抵抗ペーストをスクリーン印刷した後に高温焼結することにより得られる。ここでは、電極パッド 1 1 として、例えば銀 - 白金でコーティングされた銅パッドを用い、リード線 1 3 として、リン青銅を用いることとする。なお、櫛形電極 3 は、抵抗変化の検出に寄与する検出部 3 a をそれぞれ有している。

【 0 0 5 8 】

続いて、電極パッド 11 にリード線 13 を取り付ける。その後、図 3 (A) に示すように、半田 15 によりリード線 13 を電極パッド 11 に固定する。なお、この後、必要に応じて、例えば半田フラックスを除去するためにリード線 13 の周辺をアルコール洗浄してもよい。このようにして、櫛形電極 3 の検出部 3a に電氣的に接続された端子 2 が形成される。

【0059】

(仕切り部形成工程)

次に、図 3 (A) に示されるように、絶縁基板 1 の一面 1a 上に、検出電極部 4 が内側に配置され一対の端子 2 が外側に配置されるように検出電極部 4 を取り囲む環状仕切り部 5 を形成する。このとき、環状仕切り部 5 の一部が検出部 3a と非検出部 3b との間を横切るようにする。こうして検出電極部 4 と端子 2 とが環状仕切り部 5 によって仕切られることとなる。環状仕切り部 5 の形成は、例えばディスペンサ法を用いてフッ素樹脂を環状に塗布した後に乾燥させることで行うことができる。ディスペンサ法を用いると、検出電極部 4 上にマスキング材等を塗布する必要がないので、可塑剤等の有機物が検出電極部 4 上に残存することがない。このため、マスキング材等に起因する異物の混入を防止できると共に、かかる異物に起因する感湿膜 9 の剥離及び湿度センサ素子 100 の特性劣化を十分に防止できる。こうして構造体 A が得られる。

10

【0060】

(水処理工程)

次に、図 3 (B) に示されるように、水槽 b に収容された水 w に、構造体 A を浸漬させる。このとき、端子 2 が水 w に浸漬しないようにする。これにより絶縁基板 1 を水 w に浸漬させる。また構造体 A を水 w に浸漬させている間は、必要に応じて超音波をかける。その後、構造体 A を水 w から引き上げて乾燥させる。

20

【0061】

(下地膜形成工程)

次に、図 3 (C) に示されるように、絶縁基板 1 の一面 1a 上であって環状仕切り部 5 の内側に下地膜 7 を形成する。下地膜 7 は、環状仕切り部 5 の内側の面 5a に接するように形成する。下地膜 7 は、例えば下地膜形成用溶液を絶縁基板 1 上に塗布した後に乾燥することで形成することができる。この場合、下地膜 7 の厚さは環状仕切り部 5 に近づくにつれて厚くなる傾向にある。下地膜形成用溶液の塗布方法としては、浸漬法等を用いることができる。なお、こうして形成される下地膜 7 の厚さは、E P M A 等を用いて解析することができる。

30

【0062】

下地膜形成用溶液は、上述のシラン化合物を含む。このようにしてシラン化合物を用いて下地膜 7 を形成すると、絶縁基板 1 と下地膜 7 との接着性が向上する。

【0063】

(感湿膜形成工程)

次に、図 3 (D) に示されるように、環状仕切り部 5 の内側の下地膜 7 上に、感湿膜 9 を形成するための感湿膜溶液 9a を塗布する。

【0064】

感湿膜溶液 9a としては、上記第 1 溶液と上記第 2 溶液との混合液が用いられる。第 1 溶液中の 4 級アンモニウム塩ポリマーとしては、例えば上記一般式 (I) に示した 4 級アンモニウム塩ポリマーであって、一般式 (I) 中の X_1^- 、 X_2^- が、臭化物イオン又は塩化物イオン等であるものを用いる。

40

【0065】

塗布方法としてはディスペンサ法が特に好ましい。その他には、例えば浸漬 (ディッピング) 法、刷毛塗り法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、スピナー塗布法、インクジェット法等種々の方法が使用でき、工程や製品の用途・種類等により選択すればよい。浸漬法は簡便な方法であるが、ディスペンサ法に比べて塗布量の制御が困難となる傾向にある。ディスペンサ法では、感湿膜溶液 9a の滴下量の制御が可能であるので、塗布量の制

50

御も容易である。

【 0 0 6 6 】

続いて、感湿膜溶液 9 a を乾燥させる。その後、感湿膜溶液 9 a 中の感湿材料を架橋処理する（架橋工程）。架橋処理は、具体的には紫外線照射等によって行うことができる。こうして、図 2 に示すように、下地膜 7 上に感湿膜 9 が形成される。

【 0 0 6 7 】

このとき、下地膜 7 がシラン化合物を用いて形成されている場合には、シラン化合物を用いずに下地膜 7 を形成する場合に比べて、下地膜 7 と感湿膜 9 との接着性が向上する。またシラン化合物を用いて下地膜 7 を形成する場合には、上記水処理工程が行われると、水処理工程を行わない場合に比べて、絶縁基板 1 とシラン化合物を含む下地膜 7 との接着性をより十分に向上させることができる。このため、下地膜 7 の剥離に伴う感湿膜 9 の剥離を十分に防止できる。また感湿材料が架橋処理されているため、この場合、結露等により感湿膜 9 に水分が付着しても、感湿膜 9 の剥離が十分に防止される湿度センサ素子 1 0 0 を得ることができる。

【 0 0 6 8 】

上記各工程を経ることによって、湿度センサ素子 1 0 0 が得られる。

【 0 0 6 9 】

上記湿度センサ素子 1 0 0 の製造方法によれば、感湿膜 9 の膜厚を小さくすることなく、十分に高い応答速度を持った湿度センサ素子 1 0 0 を得ることができる。従って、出力値の低下を十分に防止しながら、十分に高い応答速度を持った湿度センサ素子 1 0 0 を得ることができる。

【 0 0 7 0 】

なお、上記製造方法によれば、下地膜 7 が環状仕切り部 5 の内側の面に接するように形成されるため、環状仕切り部 5 と下地膜 7 との間の境界が十分にシールされることになる。このため、感湿膜溶液 9 a を用いて感湿膜 9 を形成する場合でも、感湿膜溶液 9 a が環状仕切り部 5 と下地膜 7 との間の境界から環状仕切り部 5 の外側に漏れ出すことが十分に防止され、感湿膜溶液 9 a と端子 2 との接触が十分に防止される。ここで、感湿膜溶液 9 a 中の感湿材料がハロゲン化物イオンを含んでおり、端子 2 がリン青銅を含んでいるため、仮に、感湿材料が端子 2 に接触した場合には端子 2 が腐食してしまう状況にある。しかし、上述したように、本実施形態の製造方法では、感湿膜 9 の形成時において、感湿膜溶液 9 a と端子 2 との接触が十分に防止される。このため、ハロゲン化物イオンによる端子 2 の腐食が十分に防止される。従って、信頼性が高く寿命が長い湿度センサ素子 1 0 0 を製造することができる。

【 0 0 7 1 】

また、上述した湿度センサ素子 1 0 0 の製造方法では、上記感湿膜溶液 9 a がイオン導電性高分子を含んでいるが、上述したように、感湿膜 9 の形成時において、感湿膜溶液 9 a が環状仕切り部 5 の外側に染み出すことが十分に防止される。従って、感湿膜溶液 9 a が一对の端子 2 間に広がることによるショートが発生が十分に防止され、湿度センサ素子の著しい特性劣化が十分に防止される。

【 0 0 7 2 】

更に、感湿膜溶液 9 a は、フッ素樹脂で構成される環状仕切り部 5 に対して撥液性を有する。このため、感湿膜溶液 9 a は、感湿膜 9 の形成時において、環状仕切り部 5 の中央部で環状仕切り部 5 よりも高く盛り上がることとなり、感湿膜 9 の厚さを十分に大きくすることができるとともに、感湿膜 9 の膜厚の面内バラツキを低減できる。

【 0 0 7 3 】

本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。例えば上記実施形態では、絶縁基板 1 の一面 1 a 及び検出電極部 4 の上に下地膜 7 を形成しているが、下地膜形成工程は本発明の湿度センサ素子の製造方法において必ずしも必要なものではなく、省略することが可能である。

【 0 0 7 4 】

また上記実施形態では、絶縁基板 1 の一面 1 a 上に環状仕切り部 5 が形成されているが、環状仕切り部 5 も、本発明の湿度センサ素子の製造方法において必ずしも必要なものではなく、省略することが可能である。

【実施例】

【0075】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0076】

(実施例 1)

はじめに、次のようにして式 (1) のモノマーを合成した。

10

【0077】

N,N,N',N' - テトラメチル - 1,12 - ドデカンジアミン 3.62 g (21.0 mmol) と 1,12 - ジブロモドデカン 6.92 g (21.1 mmol) を、20.2 g のメタノール中で 110 で 48 時間反応させ、アセトンによる再沈殿で 9.04 g の白色沈殿を得た。

【0078】

続いて、白色沈殿 6.92 g とジメチルアミノプロピルメタクリルアミド 3.54 g をメタノール中 90 で 24 時間反応させ、アセトン中の逆再沈操作により淡黄色沈殿物を 5.47 g 得た。この淡黄色沈殿物の数平均分子量は約 5000 であった。

【0079】

20

次に、得られた重合体 (IP) 1 g 秤量し、エチルセロソルブ 19 g に加えて溶解し、これに重合禁止剤として 0.2 % (質量百分率) の KAYACURE ABQ (日本化薬社製) を添加し、感湿膜形成用モノマー液 A 液とした。

【0080】

一方、ジビニルベンゼン (DVB) 1 g 秤量し、エチルセロソルブ 19 g に加えて溶解し、これに重合禁止剤として 0.2 % (質量百分率) の KAYACURE ABQ (日本化薬会製) を添加し、感湿膜形成用モノマー液 B 液とした。

【0081】

そして、A 液及び B 液を、表 1 に示す割合 (重量比) で混合し、この混合液を感湿膜形成用モノマー液とした。このとき、IP 及び DVB のモル比は、表 1 に示す通りとした。

30

【0082】

他方、絶縁基板としてアルミナ製の多孔性セラミック基板を用意し、絶縁基板の一面上に、 RuO_2 とガラスフリットとを含むペーストをスクリーン印刷し、高温焼成して櫛形電極を形成した。このとき、櫛形電極間のギャップは 225 μm 程度とした。こうして、絶縁基板の一面上に櫛形電極が形成された電極付き基板を得た。

【0083】

続いて、この電極付き基板をイソプロピルアルコール 100 ml に浸漬し、10 分間超音波を印加して洗浄した後、放置により乾燥した。この操作を 3 回繰り返した。

【0084】

乾燥後直ちに、上記電極付き基板を、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学製 KBM503) の 1 % (質量百分率) 酢酸水溶液で処理し、乾燥後 120、20 分放置し、基板表面にアクリロイル基を導入した。

40

【0085】

こうしてシラン処理を終えた後、上記のようにして得た感湿膜形成用モノマー液を 3 μl だけ塗布した。そして、50 の状態で 15 分放置し、乾燥させ塗膜を作成した。

【0086】

次に、この塗膜に窒素雰囲気下で 1 分間紫外線を照射し、塗膜中の混合物を架橋させて、感湿膜を得た。この時の紫外線照射量は 1000 mJ/cm^2 で、感湿膜の膜厚は約 5 μm であった。こうして湿度センサ素子を得た。

【0087】

50

こうして得られた湿度センサ素子について、応答速度の尺度となる 90% 応答時間の測定を行った。結果を表 1 に示す。なお、表 1 中、90% 応答時間とは、温度 25 の雰囲気下、湿度 30% RH から 85% RH に切り換えた時、その湿度変化分の 90% に相当する分に到達するまでに要する時間を言う。なお、90% 応答時間のうち、「加湿時」とは 30% RH から 85% RH に切り換えた場合で、「除湿時」とは 85% RH から 30% RH に切り換えた場合を言う。

【表 1】

	A 液 : B 液 (重量比)	IP (6, 12, Br) : DVB (mol比)	90% 応答 (s)	
			加湿時	除湿時
比較例 1	1:0	1:0	92	91
実施例 1	1:1	1:0.3	78	81
実施例 2	1:0.5	1:0.13	74	82
実施例 3	1:0.1	1:0.026	77	73
実施例 4	1:0.05	1:0.013	77	75
実施例 5	1:0.01	1:0.0026	88	81
実施例 6	1:0.8	1:0.24	77	81

10

20

【0088】

(実施例 2 ~ 6 及び比較例 1)

A 液及び B 液を、表 1 に示す割合 (重量比) で混合することにより IP 及び DVB の混合モル比を表 1 に示す割合とし、この混合液を感湿膜形成用モノマー液としたこと以外は実施例 1 と同様にして湿度センサ素子を得た。

【0089】

こうして得られた湿度センサ素子について、実施例 1 と同様にして応答速度の尺度となる 90% 応答時間の測定を行った。結果を表 1 に示す。

【0090】

表 1 に示す結果より、実施例 1 ~ 6 によれば、比較例 1 に比べて、90% 応答時間が十分に短くなることが分かった。なお、感湿膜の膜厚は約 2 μm であり、一般的にみてインピーダンスが高くなる値ではないため、出力値の低下は十分に防止されるものと考えられる。

30

【0091】

このことから、本発明の湿度センサ素子によれば、十分に高い応答速度を得ることが可能となることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0092】

【図 1】本発明の一実施形態に係る湿度センサ素子の製造方法により得られる湿度センサ素子を模式的に示す平面図である。

40

【図 2】図 1 の II - II 線に沿った概略断面図である。

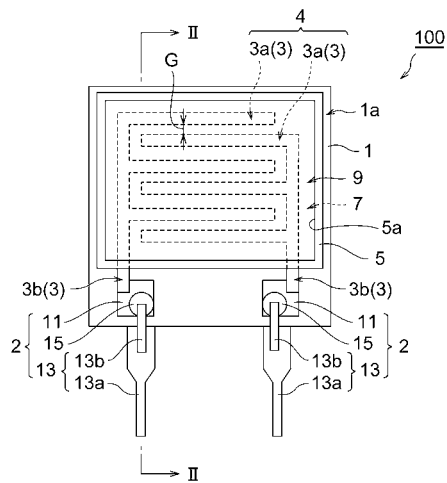
【図 3】図 3 (A) ~ 図 3 (D) は、それぞれ湿度センサ素子の製造工程を示す概略図である。

【符号の説明】

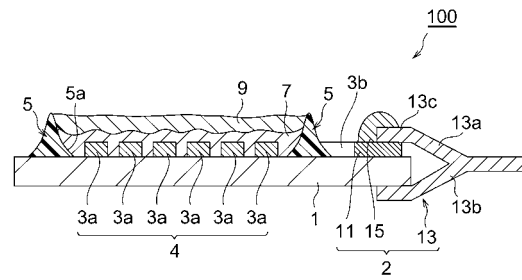
【0093】

1 ... 絶縁基板、1a ... 一面、2 ... 端子、4 ... 検出電極部、9 ... 感湿膜、9a ... 感湿膜溶液、100 ... 湿度センサ素子。

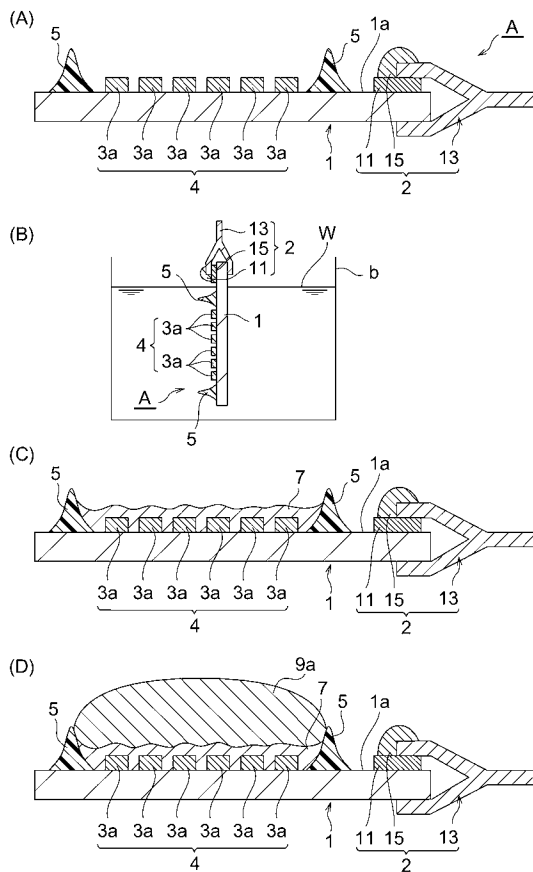
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 渋江 明

東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内

Fターム(参考) 2G046 AA09 BA01 BA09 BB02 FA01