

ORIGINAL

シリコン系複合焼成型ガラス皮膜の物性と その湿度センサへの応用

内川 英興・小蒲 哲夫・宮尾 国彦・堀井 弘子

三菱電機株式会社 材料研究所 〒247 神奈川県鎌倉市大船 2-14-40

(1983年5月27日 受理)

Humidity-sensitive Glass Films Using Heat-treated Silicone Composite Materials

Fusaaki UCHIKAWA, Tetsuo OGAMA, Kunihiko MIYAO and Hiroko HORII

Materials Engineering Laboratory, Mitsubishi Electric Corp, 2-14-40,
Ofuna, Kamakura 247

(Received May 27, 1983)

The new transparent glass film is obtained using a silicone polymer, metal oxides, and Na_2CO_3 as starting materials. The characterization of the glass and its humidity-sensing properties are studied. Cracks and pores exist on the glass surface. One of the main constituents of the glass is thought to be non-stoichiometric sodium silicate. The electrical resistance at each relative humidity is lower by about one order of magnitude compared with the taken in the absence of Na_2CO_3 . The dominant charge carriers of the surface electrical conduction are hydrated sodium ions. The humidity-sensitive glass film, which has a good water resistance property, is found capable of sensing humidity stably for a long time.

1. 緒 言

化学センサーの一種である湿度センサーでは、感湿材料表面と水蒸気等の外界との相互作用が起こるため、常に寿命の問題が不可避である。また、上記相互作用を中心とする諸現象の基本的解明ならびにそれに付随する材料設計基準がいまだ確立されていない。このような理由により、各種のニーズがあるにもかかわらず、物理センサーに比べると満足のいく特性を有する湿度センサーは得られていないのが現状である。とくに比較的清浄な雰囲気（室内等）でクリーニング用のヒータを装備せずに使用される非加熱型湿度センサーについては、現在各種の材料^{1)~3)}を用いたものが提案されている段階であり、加熱型のようにセラミックが主流とはなっていない。

著者らは、これまでにシリコンポリマー（以下シリコンとする）と金属酸化物との複合焼成皮膜を感湿部とする湿度センサーについて研究してきた。このセンサーの特長は、シリコンの焼成（半分解）物であるアモ

ルファス SiO_2 ⁴⁾ の表面特性、ことに表面 OH 基抑制効果によって感湿特性（抵抗値）の経時変化を生じにくい^{5), 6)} という特性を有することであった⁴⁾。今回は、従来と同様の出発原料にアルカリを添加し、抵抗値の低減化について検討した。その結果、炭酸ナトリウムを添加して 800°C で焼成することにより、新規なガラス皮膜が得られた。このガラス皮膜は、主たる出発原料としてシリコンを用いたことが特徴であり、またクラックや空隙が形成されるため、良好な湿度検知感度を有することがわかった。同時に、アルカリ塩を主体とする感湿材料は一般に耐水性が悪く経時劣化し易いが、本ガラス皮膜ではこの傾向が抑制されることを見出した。そこで、この報告では上記ガラス皮膜の化学成分と物性および感湿特性について記述する。

2. 実験方法

2.1 湿度センサーの試作

これまでに報告しているものとはほとんど同様の方法⁴⁾

により、湿度センサーを試作した。まず、出発原料としてメチルフェニルシリコーンポリマーの初期重合物をキシレンに溶解したワニス、全出発原料の約 22 wt% の Na_2CO_3 および約 23 wt% の金属酸化物 (TiO_2 , SiO_2 など) を用いた*。これらを実験用ミルにて約 3 時間混練してペースト状にした。粘度調整後、あらかじめ RuO_2 ペーストにて表面に一對のくし形電極 (0.2 mm 間隔) をスクリーン印刷、および焼付けした $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板をディッピングして皮膜を塗布した。120°C, 1 時間の乾燥を行ない、200°C で 30 分間加熱してシリコーンの初期重合物を重合、硬化させた。ついで、800°C で 2 時間焼成した後、約 1 時間で室温まで冷却した。以上の操作により、約 30 μm の厚さのほとんど透明なガラス質皮膜が得られた。これに Ag ペーストを用いて Cu 製リード線を取り付けて湿度センサーとした。

2.2 ガラス皮膜の分析

2.1 で得られたガラス皮膜について、走査型電子顕微鏡 (SEM) と X 線マイクロアナライザー (XMA) にて表面観察を行なった。また、赤外線分光分析 (IR) 装置、X 線回折 (XD) 装置および X 線光電子分光分析 (XPS) 装置を用いて材質分析を行なった。IR ならびに XD では、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上に作成したガラス皮膜を削り取って測定に用いた。XPS では、Si, O および Na の化学結合状態 (結合エネルギー) と皮膜中の深さ方向分布を主体に調査した。結合エネルギーの校正は、サンプル表面を一定時間 Ar^+ でスパッタエッチング (エッチングレートは 20~30 $\text{\AA}/\text{min}$) した後に、数 $\text{\AA}$ の厚さの Au を蒸着し、これを基準とする方法**を用いた。深さ方向の元素分布は、やはり Ar^+ でスパッタエッチングを行なって測定した。

2.3 感湿特性の測定

センサー試作後の感湿特性 (相対湿度による電気抵抗変化) は、飽和塩により所定の湿度に調湿したデシケータを用い、すべて 30°C において交流 1 V, 1 kHz 印加時の抵抗値を LCR メータにて測定した***。同様に、感湿特性のヒステリシス、周波数特性、雰囲気温度依存性、実験室内放置後の経時変化および水蒸気の吸脱着応答速度を測定した*。一定湿度中で、直流電圧 (1 V) 印加時の抵抗変化と直流電圧-電流曲線を測定した。また、センサーを高湿度中に放置ならびにイオン交換水中に浸漬した後の感湿特性変化を測定し、耐水性について

調べた。2.1 に記述したセンサー試作時において、500°C で焼成した (ガラス化していない) 皮膜の特性をそれぞれ同時に測定し、本ガラス皮膜の特性と比較検討した。

3. 結果および考察

3.1 ガラス皮膜の成分

3.1.1 表面観察

Fig. 1 に感湿皮膜表面の SEM 像を示す。感湿皮膜は前述のように、目視ではガラス質のように思われるが、一般のガラス表面との相違は、0.1~0.5 μm 幅のクラックと直径 0.1~4 μm の広い分布をもつ空孔および部分的に分相のようなものが存在することである。また、一部に空孔がクラック上に共存する部分も見られた。焼成時の昇温条件や 800°C 焼成後の冷却条件を変えて皮膜を作成したが、クラックはいずれの場合にも同様に生成した。したがって、シリコーンの熱分解もしくは Na_2CO_3 の熔融時**に皮膜の体積変化が大となって、皮膜中に粒界に似たものが生じ、これがガラス化した際にも完全に結合消滅しなかったこと、または冷却時の温度勾配のため、皮膜表面と内部との応力差による歪もしくは、基板とガラス皮膜との熱膨張率の差によって亀裂が生じたことがクラックの生成要因として考えられる。一方、空孔については微小なものが多いことから、シリコーンを構成する有機基の焼成残留物 (主として炭素分) が、 Na_2CO_3 の熔融後に酸化炭化したため、および Na_2CO_3 自体が熔融後に分解して CO_2 が発生したために生

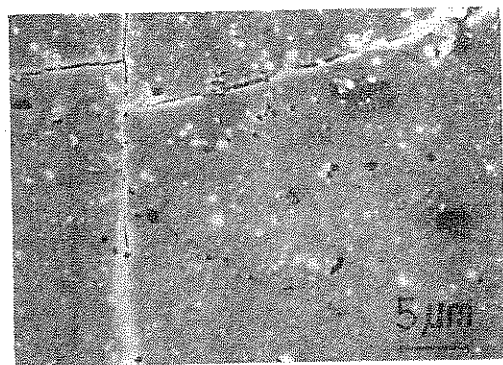


Fig. 1 SEM image of the glass surface

* 測定には乾燥空気と水蒸気を飽和した圧縮空気との混合により試験槽内を調湿する方式の市販装置を用いた。

** Na_2CO_3 の融点は通常 852°C 付近とされているが、本実験では径 1 μm 以下の Na_2CO_3 微粉末を原料として用いているため、700°C 付近で熔融するものと考えられる (700°C 焼成皮膜の表面は部分的に熔融したと見られる不均質部が存在する)。

* Na_2CO_3 , TiO_2 および SiO_2 は、いずれも市販試薬 1 級を用いた。

** $\text{Au}4f_{7/2}$ 光電子の結合エネルギーを 83.8 eV として補正した。

*** 抵抗値の測定上限は約 20 M Ω である。

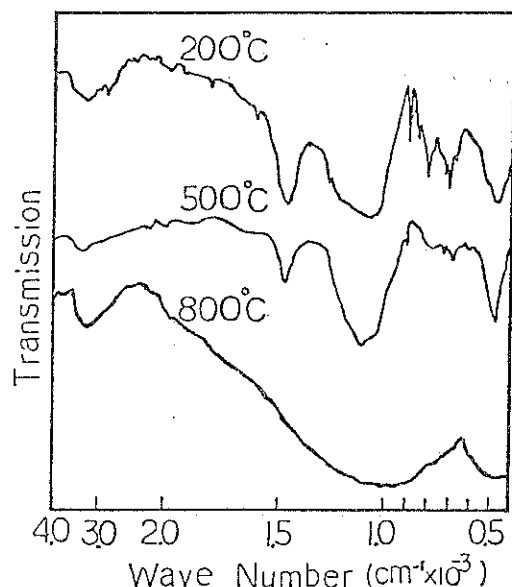


Fig. 2 Infrared spectra of the heat-treated silicone composite material.

じたものと推定される。前者の根拠は、皮膜作成時に N_2 ガス中にて $800^\circ C$ で焼成して有機基の熱酸化分解を抑制したところ、空孔がかなり減少し、上記残留炭素分と思われる黒色微粉がガラス皮膜内に多く残存したことによる。なお、最表面に限定すると、Na は全体に均一に存在し、クラック近傍などへの偏析はほとんどないことが XMA による表面元素分析から判明した。以上で述べた Na, クラックおよび空孔が、感湿皮膜の性能に影響を及ぼすものと考えられる。

3.1.2 構成成分

感湿皮膜の焼成温度による IR スペクトルの変化を Fig. 2 に示す。シリコンの $-CH_3$ の吸収 ($850, 1,250\text{ cm}^{-1}$) および $-C_6H_5$ の吸収 ($750, 1,400^*, 1,600\text{ cm}^{-1}$) は、焼成温度が $500^\circ C$ までは残存するが、 $600^\circ C$ の場合には消滅した^{**}。これは以前に報告した Na_2CO_3 を含有しない皮膜の場合⁷⁾と同様である。 $800^\circ C$ 焼成物は $3,300\text{ cm}^{-1}$ 付近の OH の吸収 (吸着水および表面 OH 基による) のみが明瞭なシリカガラスと似たスペクトルを呈した⁹⁾。

$800^\circ C$ 焼成物の XD パターンをナトリウムシリカガラスのものと比較して Fig. 3 に示す。両者はよく類似し

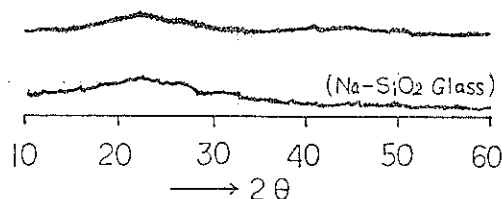


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the present glass and sodium silicate glass.

ていることがわかる。混入させた結晶性物質 (Na_2CO_3 , TiO_2 など) のピークが見られないことから、 $800^\circ C$, 2 時間の焼成および冷却の過程において、 Na_2CO_3 の溶解物と混入物との化学反応 (ガラス化) が、かなり促進されたものと考えられる。本ガラス皮膜の特徴は、前項で述べたクラックや空孔の存在とともに、主要成分を構成する主体と考えられる SiO_2 の大部分が、シリコンの焼成残留物 (アモルファス SiO_2) で補われていることである。

XPS では、まず Na1S, Si2P および O1S の光電子スペクトルからそれぞれの結合エネルギーを求めた。また、感湿皮膜を $500^\circ C$ で 2 時間焼成 (シリコンの熱分解のみが起こり、酸化物および Na_2CO_3 粒子間の焼結は進行していない) して作成したものについても同様の測定を行なった。スパッタリング時間にもなう各元素の結合エネルギー変化を Fig. 4 に示す。各元素とも両サンプル中でそれぞれ異なった化学結合状態を成していることが明らかである。O1S および Si2P では、Na1S の場合と異なり、ガラス皮膜の方が低い結合エネルギーをもつことがわかった。なお、Fig. 4 には示していないが、比較のため CVD 法で作成した SiO_2 膜 (非晶質) の結合エネルギーを同様に測定したところ、O1S および Si2P とも $500^\circ C$ 焼成皮膜の場合とほぼ同じ値が得られた。Fig. 5 は、ガラス皮膜における上記 3 元素の XPS による深さ方向分布を示したものである。Si は分布がほとんど一定であるのに対して、Na は深さ方向に分布をもち、皮膜表面から $40\sim 60\text{ Å}$ 付近までの表層に高濃度で偏析していると推定される^{*}。この結果と Fig. 4 の Na の結合エネルギーが深さ方向に変化することを考え合わせると、皮膜中の Si は SiO_2 の形のみでなく、Na を含有する化学結合 (ナトリウムシリケートなど) を形成していること、ならびに、深さ方向に各種の非化学量論的なシリケートが存在するかもしくは、Na はシ

* Na_2CO_3 の CO_3^{2-} (伸縮振動) の吸収と重なっている。

** この場合、 Na_2CO_3 からの脱炭酸は完了していないため、 $-C_6H_5$ の $1,400\text{ cm}^{-1}$ の吸収にかわって、上記 CO_3^{2-} の吸収がわずかに出現する。

* Na は電子やイオンの照射損傷を受け易いと言われているが、Fig. 5 で約 10 分以降の各元素分布がほぼ一定となることから、スパッタエッチによる Na の分布変化はある程度無視して良いと考えられる。

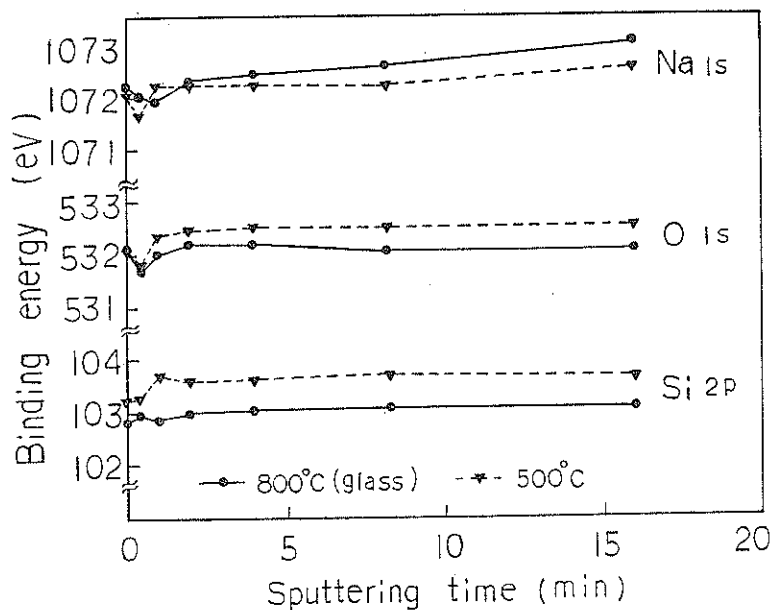


Fig. 4 Binding energies of Na1s, O1s and Si2p electrons as a function of sputtering time.

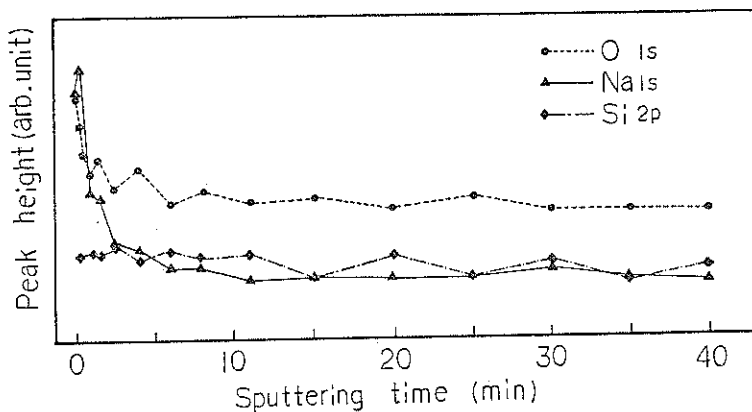


Fig. 5 XPS peak height of Na1s, O1s and Si2p electrons as a function of sputtering time.

リケート以外の化合物（出発原料から考えてチタネートなど）としても存在することが推定される。ちなみに、Carriere ら⁹⁾は、Si の結合エネルギーについて、 SiO_2 では 103.9 eV、種々のシリケートでは 103.0 eV であると報告している。また、Nefedov ら¹⁰⁾および Nordberg ら¹¹⁾はともに、 SiO_2 で 103.0 eV であるのに対して、ナトリウムシリケート (Na_2SiO_3)_n では 102.0 eV と低い値となることを示している。これらの報告は、いずれも Fig. 4 の結果および前記の推定と一致するものである。

3.2 湿度検知特性

3.2.1 感湿特性および温度等の影響

感湿皮膜作成時の焼成温度による感湿特性の変化を Na_2CO_3 無添加のものと比較して Fig. 6 に示す。なお、400°C 以下の温度で焼成した場合には、シリコンの樹脂分が多く存在するため、抵抗値がかなり高く、かつ感度が低かった。800°C の焼成でガラス化した場合には、より低温での焼成に比べて抵抗値がやや高くなった。これは、ガラス化によって多孔質皮膜が平坦化し、比表面積が低下したために吸着水量が減少したこと、および

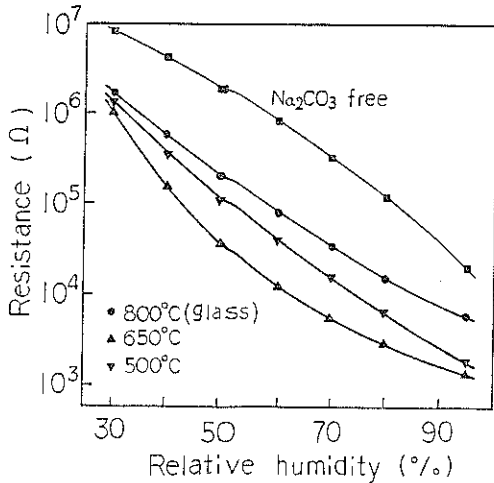


Fig. 6 Humidity-resistance characteristics with different heat treatment temperatures.

Na^+ の量 (キャリア濃度) が減少したことによるものである。Fig. 6 のうち、500°C および 650°C 焼成皮膜は、焼結がほとんど進行していないため、吸着水中へ Na_2CO_3 から Na^+ が溶出し、水和した Na^+ がチャージキャリアとなって電気伝導が成され则认为られる。ガラス皮膜については、特性曲線の形状が他の 2 つのものと同様に高湿度側で低感度となっており、しかも Na_2CO_3 無添加のものよりも約 1 桁抵抗値が低くなったことから、無添加のもののようにプロトン (H^+) 伝導⁹⁾ が主体ではなく、やはり Na^+ 伝導が主体であると推定できる⁸⁾。ただし、抵抗値から考えて、電場下で可動な Na^+ の濃度は、ガラス化によってその供給源がシリケート化合物等に変化していることもあって、他の 2 つの低温焼成皮膜と比べると減少していることは明らかである。なお、ナトリウムシリケートガラスの抵抗値 (導電率) については、 Na の拡散係数とともに含水量に強く依存するとされている¹²⁾。Martinsen ら¹³⁾ は、高含水量の場合の AC 導電率の増加は、生成した水酸イオンに起因すると想定している。

また、低湿度から高湿度へと変化させて抵抗値を測定し、続いてこれとは逆の順序で測定した場合には、 H^+ 伝導タイプの湿度センサーには見られない比較的大きなヒステリシス (湿度指示値にして最大 12% RH 程度) が観察された。このヒステリシスも Na^+ の水和エネルギーが小さいため、水和した Na^+ からの水の脱離が起りにくいことに起因するものであろう。

Fig. 7 は、感湿特性の雰囲気温度依存性を示したものである。温度の上昇にともなって抵抗値が減少し、15~45°C では $-0.4 \sim -0.7\% \text{RH}/^\circ\text{C}$ の湿度指示値変化が

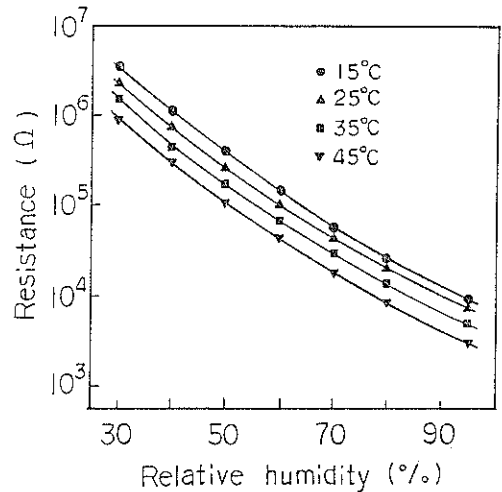


Fig. 7 Humidity-resistance characteristics of the glass film with different ambient temperatures.

見られる。この特性は、温度上昇にともなってイオンの量およびイオンキャリアの移動度が増加し、電解質溶液の伝導度が上昇するのと類似のものであり、温度による抵抗変化率は、 Na_2CO_3 を添加しない H^+ 伝導タイプのセンサー⁴⁾ よりも大である。

ところで、交流 1V 印加時における感湿特性の測定周波数依存性を調べた。その結果、依存性は 1 kHz 以下では比較的小さいが、10 kHz 以上になると、とくに低湿度側で依存性が大きくなることがわかった。これは、低湿度側では吸着水膜が少ないため、イオンキャリア (H^+ や Na^+) の移動による抵抗値への寄与よりも、電極間で構成される容量成分が抵抗値へ大きく寄与することに基づくものと考えられる。

3.2.2 応答速度および導電キャリア

水蒸気の吸着および脱着にともなうガラス皮膜の応答速度測定結果を 500°C 焼成のものおよび Na_2CO_3 無添加のもの (500°C 焼成) と比較して Fig. 8 に示す。ガラス皮膜の応答速度は、吸着側で約 2.5 分、脱着側で約 3.5 分であって、 H^+ 伝導タイプの Na_2CO_3 無添加のものよりもかなり遅く、500°C 焼成皮膜よりも速い。500°C 焼成皮膜は多孔度が高い (比表面積 $65 \text{ m}^2/\text{g}$) ので細孔が存在し、 H_2O 分子の細孔内拡散が支配的となること、および Na_2CO_3 へ直接多量の吸水が起こるため、ガラス皮膜よりも応答が遅くなると考えられる。また、ガラス皮膜は前述のようにクラックや空孔が存在するものの、 Na_2CO_3 無添加の皮膜 (比表面積 $56 \text{ m}^2/\text{g}^*$) よりも明らかに多孔度が小さい (比表面積 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下*) にもかかわらず応答速度がかなり遅いのは、前項で推察した

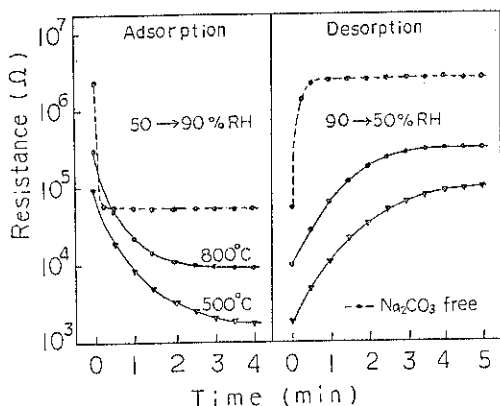


Fig. 8 Speed of response in water adsorption and desorption on the films heat-treated at 500 and 800°C.

ように、 Na^+ が支配的なチャージキャリアになっていることによると思われる。すなわち、 Na^+ への水の水和と脱離が吸脱着速度を律速し、センサーの応答速度を遅くするためである。

Fig. 6~8 の結果から、すでに記述したように本ガラス皮膜の水蒸気吸着下における表面電気伝導メカニズムは、Grotthuss 型 H^+ 伝導⁴⁾ではなく、Stokes 型 Na^+ 伝導支配であると言える。そして、伝導に寄与するガラス皮膜中のナトリウム化合物からのイオン解離は、水蒸気吸着下ではその化合物の解離度によるとともに、水の誘電率が影響するために湿度の増加による吸着水膜の増大にともなって促進されるはずである。 Na^+ の供給源は、おそらく過剰の Na を含有する表面近傍に存在する化合物（シリケートやチタネートなど）である可能性が強い。

ところで、ガラス皮膜の電極間に直流電圧 (1V) を印加すると、抵抗値の経時的な増大がすみやかに起こり、 H^+ 伝導タイプのもよりも大きな分極現象が見られた。また、直流電圧変化による電流値の変化を測定したところ、上記の大きな分極によって電圧印加後の電流値が短時間で一定にならないため、特性曲線を求めにくかった。これらの結果から、本ガラス皮膜表面のイオン性がかなり高いことがうかがわれる。

3.2.3 経時変化と耐水性

実験室内放置により、ガラス皮膜の抵抗値がわずかずつ低下する傾向が見られた。この低下は、放置後約 3 か月で飽和し、続く 6 か月後においてもほとんど変化しなかった。初期および 6 か月後の感湿特性を 500°C 焼成皮膜ならびに Na_2CO_3 無添加皮膜 (800°C 焼成) と比較し

* BET 1 点法 (N_2 ガス) によって測定。

て Fig. 9 に示す。ガラス皮膜と 500°C 焼成皮膜に見られる経時的な抵抗値の低下は、 Na^+ への安定な水和によると考えられる。一方、 Na_2CO_3 無添加のものは、 H^+ 伝導タイプであるため表面 OH 基の経時的な増大によると推定される⁴⁾ 抵抗値の増加が見られた。すなわち、本ガラス皮膜のような H^+ 以外のイオン伝導が主体の場合には、抵抗値への表面 OH 基濃度の影響は無視できるようである。

アルカリイオン伝導タイプの湿度センサーは、一般に耐水性が劣ると言われているため、本ガラス皮膜と 500°C 焼成皮膜とを高湿度中 (60°C, 95% RH) に放置

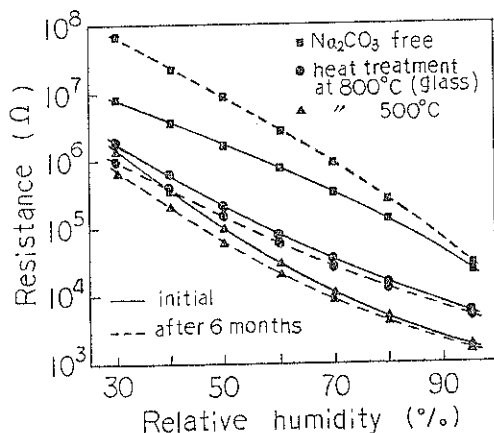


Fig. 9 Changes of humidity-resistance characteristics with time in laboratory air of the films heat-treated at 500 and 800°C.

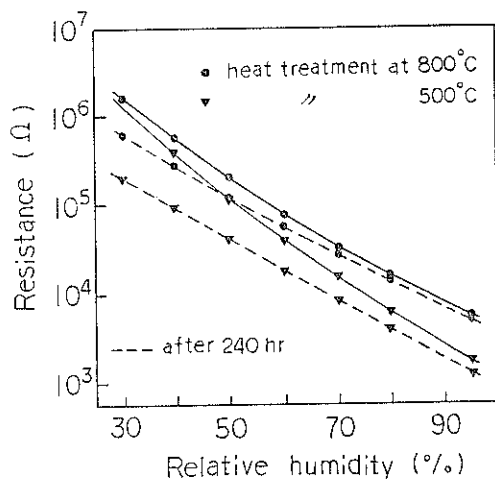
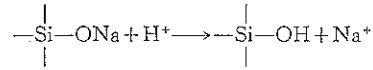


Fig. 10 Changes of humidity resistance characteristics of the films heat-treated at 500 and 800°C after moisture resistant test (60°C, 95% RH).

した場合およびイオン交換水中 (70°C) に浸漬した場合について耐水性を調査した。高湿度中放置 240 時間後、および水中浸漬 2 時間後の感湿特性変化をそれぞれ Fig. 10 ならびに Fig. 11 に示す。高湿度中の場合には、両サンプルとも放置時間にもなるとくに低湿度側で抵抗値の低下が見られたが、ガラス皮膜の方がその低下率はわずかであるため、高湿度中での耐久性が高いと思われる。両サンプルとも、放置後 100~150 時間後に抵抗値の低下がほぼ飽和する傾向を示し、240 時間放置後もほとんど変動がなかった。ただし、500°C 焼成皮膜は、240 時間後に高湿度槽中から取り出し、空气中に放置したところ、48~72 時間後に皮膜表面に Na_2CO_3 と思われる白粉が生成していることから、耐水性に劣ることがわかった。水中浸漬の場合には、両サンプルとも 2 時間後に抵抗値が増大した。ただし、Fig. 11 から明らかなように、本ガラス皮膜の方が抵抗増加率は小さいため、より安定であると思われる。この試験後、500°C 焼成皮膜では Na_2CO_3 が水中にほとんど溶出してしまっていると考えられる。これに対して、ガラス皮膜ではガラス自体の水への溶解度が小さいため、試験によって最表面、クラック近傍および空孔内壁付近に存在する Na^+ は水中に溶出されるが、皮膜内部の Na は試験後にもほとんど残存していると推定される。この推定を裏付けるために、上記試験後の両サンプルを 1 週間実験室内に放置した後の感湿特性を測定した。その結果、500°C 焼成皮膜では、Fig. 11 の 2 時間水中浸漬後の特性曲線とほとんど変わらなかったのに対して、本ガラス皮膜ではほぼ初期の特性曲線への復帰が見られた。すなわち、本ガラス皮膜の場合には試験後に空气中に放置すると、水蒸

気の吸脱着が繰り返されることによって、可動な Na^+ キャリアがたとえば下記の反応のような H_2O 中の H^+ とのイオン交換によって、最表面やクラック近傍等に再生されるものと想定される。



ガラス中のアルカリイオンは、種々の条件下で動き易いため、表面に付着した H_2O 中の H^+ とイオン交換して表面に移動し、表面でアルカリ水溶液を生成してガラスを侵食し得るという報告がある^{14), 15)}。そこで、本ガラス皮膜についても 6 ヶ月間室内放置後、高湿度中 240 時間放置後および水中 2 時間浸漬後の皮膜表面を光学顕微鏡で調査した。その結果、各試験前と比べてクラックや空孔等の表面状態に変化が見られず、耐水性が良好であることを確認した。

4. 結 論

シリコンポリマー、金属酸化物および Na_2CO_3 を出発原料とし、焼成により新規なガラス皮膜を得た。このガラス皮膜の成分ならびに湿度センサーへ応用した場合の湿度検知特性について検討し、つぎのことがわかった。

- (1) 表面には、クラックおよび空孔が存在し、これらの生成はシリコンポリマーの焼成による分解に起因すると推定される。
- (2) 構成成分はナトリウムシリカガラスと類似のものであり、 Na は表層に偏析していると考えられる。主成分の構成要素である SiO_2 は、主としてシリコンポリマーの分解残留物によって充足されており、この SiO_2 の一部は、 Na を含有する非化学量論的化合物として存在すると推定される。
- (3) 表層に偏析している Na および (1) のクラックや空孔が存在するため、ガラス皮膜の抵抗値は Na_2CO_3 無添加の皮膜と比べると、約 1 桁低下しかつ湿度検知感度も良好であった。
- (4) 水蒸気吸着下におけるガラス皮膜の表面電気伝導は、水和 Na^+ が主たるチャージキャリアとなって成され则认为られる。このため、感湿特性の温度依存性がやや大きく、応答速度は H^+ 伝導タイプのものよりも遅くなった。
- (5) 同一原料を用いたガラス化させない皮膜と比べると、同様の Na^+ 伝導タイプであるにもかかわらず応答速度が速く、感湿特性の経時変化が小さく、耐水性に優れているため、低抵抗な非加熱型湿度センサーとして有用なものである。

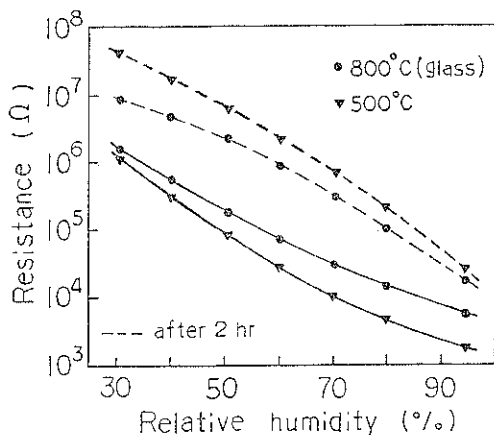


Fig. 11 Changes of humidity-resistance characteristics of the films heat-treated at 500 and 800°C after water dipping test (100°C).

なお、今後は、クラックや空孔の制御および組成、アルカリの種類、焼成プロセスなどのガラス化条件ならびに用いるシリコンポリマーの種類による影響について検討する予定である。

謝 辞

本研究について曰頃から御指導、激励をいただいている九州大学総合理工学研究科の山添昇教授および横浜国立大学工学部の中西和美助教授に感謝致します。また、実験に御協力いただいた当研究所の井戸猛夫主任研究員、渡井久男研究員ならびに加峯茂行技師に感謝致します。

文 献

- 1) 白井豊弘：センサ技術，**1** (1981) 28.
- 2) 実吉秀治，杉原孝志，舩川正也：第1回化学センサー研究発表会予稿 (1981) p. 35.
- 3) 結城経治，構溝雄二：センサ技術，**1** (1981) 23.
- 4) 内川英興，宮尾国彦，島本幸三：応用物理，**52** (1983) 451.
- 5) 内川英興，宮尾国彦，島本幸三：第29回応用物理学会関係連合講演会予稿 (1982) p. 836.
- 6) 内川英興，宮尾国彦，島本幸三：電気化学協会第

- 49 回大会要旨集 (1982) p. 222.
- 7) 内川英興，宮尾国彦，堀井弘子，島本幸三：表面科学，**3** (1982) 189.
- 8) 内川英興，宮尾国彦，堀井弘子，加峯茂行，島本幸三：電気化学協会第50回大会要旨集 (1983) p. 182.
- 9) B. Carriere and J.P. Deville: J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **10** (1977) 85.
- 10) V.I. Nefedov, E.F. Shubochkina, I.S. Kolomnikov, I.B. Baranovskii, V.P. Kukolev and M.A. Golubnichaya: Zh. Neorg. Khim. **18** (1973) 845.
- 11) R. Nordberg, H. Brecht, R.G. Albridge, A. Fahlman and J.R. Van Wazer: Inorg. Chem., **9** (1970) 2469.
- 12) M. Takata, M. Tomozawa and E.B. Watson: J. Am. Ceram. Soc. **65** (1982) 91.
- 13) W.E. Martinsen and T.D. McGee: J. Am. Ceram. Soc. **54** (1971) 175.
- 14) S.M. Wiederhorn and H. Thonson: J. Am. Ceram. Soc. **56** (1973) 108.
- 15) R.H. Doremus: J. Non-Cryst. Solids. **19** (1975) 137.