

ORIGINALS (4)

アルカリ炭酸塩を含浸付与した SiO_2 系 焼成皮膜の感湿特性

内川 英興・島本 幸三・西浦 久和

三菱電機株式会社材料研究所 〒661 兵庫県尼崎市塚口本町 8-1-1

(1985 年 6 月 24 日 受理)

Effect of Doping of Alkali Metal Carbonate on Humidity-Sensing Property of Heat-Treated SiO_2 Film

Fusaoki UCHIKAWA, Kozo SHIMAMOTO and Hisakazu NISHIURA

Materials & Electronic Devices Laboratory, Mitsubishi Electric Corp.,
8-1-1 Tsukaguchi-Honmachi, Amagasaki, Hyogo 661

(Received June 24, 1985)

SiO_2 film consisting of a heat-treated mixture of silicone polymer and silica gel was prepared. Alkali metal carbonates (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 and K_2CO_3) were respectively doped into the film by a surface treatment. The humidity-sensing property was examined. The effects of heat treatment and exposure to high humidity air were studied after doping. By doping with different carbonates, the impedance of SiO_2 films became low at various humidities. The impedance value of the doped films with dopant showed the order of $\text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3$. After a final heat treatment and aging in high humidity air after doping, the humidity-sensing characteristics of the films scarcely change with exposure to indoor atmosphere. This effect of aging could be caused by the stable formation of hydration water to alkali metal carbonate.

1. 緒 言

セラミック系感湿材料では、最近その細孔構造と感湿特性との相関が把握され、新規な複合酸化物が提案されている^{1,2)}。一方、通常のプロトン伝導型感湿材料では、焼結後空气中に放置すると徐々に高抵抗化して検知特性が変化するため、特性復帰用の加熱装置（ヒータ）を装備することが不可欠であった。高抵抗化現象は当初空气中の汚れによるセラミック表面の汚染が原因であると考えられていた。しかし著者ら^{3,4)}はプロトン伝導のメカニズムからその原因を調査し、表面水酸基濃度の経時的な増加によるものであることをつきとめた。他方では、高抵抗化を抑制して検知特性を安定化させるための試みが成され、アルカリ金属酸化物を添加したセラミックス^{5,6)}やガラス⁷⁾が開発された。また最近簡便な改善方法として、ステレンスルホン酸ナトリウム⁸⁾やリン酸エステル⁹⁾の溶液を用いて多孔質金属酸化物を表面処理す

ることが提案されている。

著者ら¹⁰⁾は最近、シリコンポリマーとシリカゲルとから成る焼成皮膜をマトリックスとして用い、これに水溶液から塩化ナトリウムを含浸付与した感湿皮膜の表面イオン伝導機構に関して検討した。本報では実用性の高い感湿材料を得ることを目的とし、上記焼成皮膜にアルカリ金属炭酸塩を付与した場合の効果について調査した。その結果、含浸後に熱処理および続いて高湿度中でのエージング処理を行なうことにより、低抵抗で経時的に安定した検知特性を有する感湿皮膜が得られることが明らかとなったので報告する。

2. 実験方法

2.1 感湿皮膜の試作

メチルフェニルシリコンの初期重合体をトルエンに約 25 重量 % 溶解したワニス（信越化学製 KR 211）とシリカゲル粉末（和光純薬製）とを 3:2 の重量比で

混合した。さらに皮膜の基板に対する接着性を向上させるため¹¹⁾にタルクを全重量の約5%添加し、実験用ミルを用いて十分に混練した。RuO₂ペーストにてくし形状の電極(0.2 mm 間隔, 12 対)をスクリーン印刷および焼付けした α -Al₂O₃ 基板を混練物中にディッピングして塗布層を形成した。これを 120°C, 20 分間の乾燥および 200°C, 30 分間の予備焼成後, 620°C で 2 時間焼成して平均膜厚約 25 μ m の多孔質皮膜を形成した。焼成によってポリマーの有機基の約 95 重量%は分解消失した。この焼成残留物によってシリカゲル粒子は結合され、皮膜が形成されていると考えられる¹²⁾。つぎに Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃ (いずれも和光純薬製 1 級試薬, 無水塩) の各 1, 3 および 5% 水溶液中に多孔質層を形成した基板を 2 秒間ディッピングし、それぞれの炭酸塩を付与した。つづいて最終焼成を行ない、リード線を取り付けて感湿素子とした。アルカリ炭酸塩の皮膜中への分散状態を電子プローブ微小分析法 (EPMA) によって調査した。最終焼成温度の違いによる湿度検知特性の相違およびアルカリ炭酸塩とともに皮膜内に取り込まれた水の脱離挙動を加熱重量変化一示差熱特性 (TG-DTA) を測定して調べた。

2.2 感湿特性およびエージング効果の測定

湿度検知特性 (相対湿度 RH 対インピーダンス Z) の測定においては、市販の湿度発生装置 (エース研究所製) を使用した。サンプルに AC 1 V (1 kHz) を印加した際のインピーダンスを 25°C において LCR メータ (YHP 4262 A) を用いて計測した。この方法におけるインピーダンスの測定上限値は $2 \times 10^7 \Omega$ である。また、相対湿度を 50 から 90% RH および 90 から 50% RH に急激に変化させた場合、インピーダンス値がほぼ平衡に達するまでの時間から水蒸気の吸脱着応答速度を求めた。

各炭酸塩を含浸付与した直後に 500°C で 1 時間熱処理を行ない、つづいて 80°C, 95% RH に調整した恒温恒湿槽中に 100 時間放置してエージングを実施したサンプルについて、湿度検知特性および室内空気中での 5 か月間放置にともなう一定湿度中でのインピーダンス値の変動を調査した。エージングの効果を明らかにするため、その実施の有無による吸着等温線ならびに等量吸着熱の相違を測定した。

3. 結果および考察

3.1 アルカリ炭酸塩の分散状態と含浸後の熱処理効果

SiO₂ 系多孔質皮膜の含浸処理によって皮膜中にアルカリ炭酸塩が付与される。例として、皮膜断面への Na₂

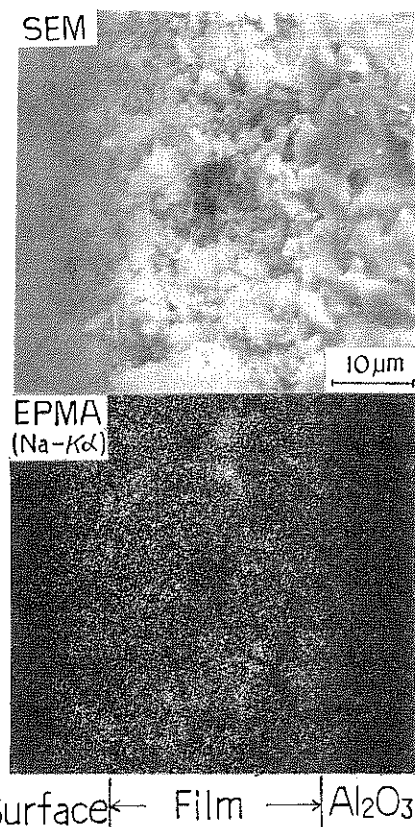


Fig. 1 SEM and EPMA (Na) images of cross section of Na₂CO₃-doped SiO₂ film.

CO₃ の分散状態を EPMA (Na-K α) によって調査した結果を SEM 像に対比させて Fig. 1 に示す。Fig. 1 では皮膜表面側に存在する Na もイメージとなって現われている。多孔質皮膜の毛细管現象によって、皮膜表面から Al₂O₃ 基板との境界面まで比較的均一に Na が分布していることがわかる。この結果は各炭酸塩とも同様であった。おそらく各炭酸塩は皮膜中の細孔内にも存在するものと考えられる。なお BET 法 (N₂ 吸脱着) によれば、多孔質皮膜の比表面積は 63 m²·g⁻¹ であった。

含浸処理後、室温で放置乾燥した皮膜は湿度検知感度が低く、水蒸気の吸脱着応答速度が遅いことが判明した。これは、イオン (アルカリイオン、炭酸イオン) とともに皮膜内に取り込まれた H₂O が多量に残存するためであると思われたので、この H₂O を揮散させるための熱処理を行なった。Fig. 2 は Li₂CO₃ 1% 溶液によって含浸を行なった場合の熱処理効果 (各 1 時間) を室温空气中放置 (5 時間) と比較して調べたものである。熱処理温度を上げるにしたがって含有水が脱離するた

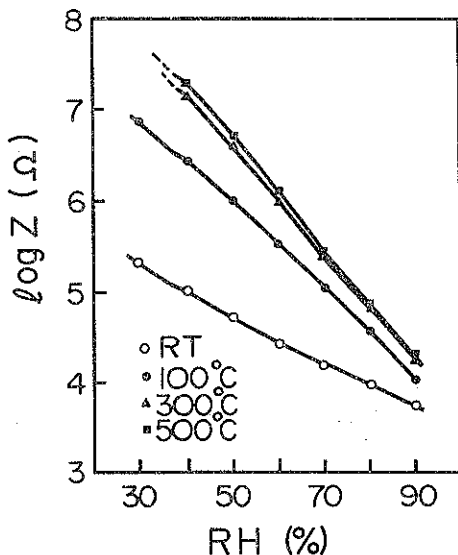


Fig. 2 Humidity-sensing characteristics of Li_2CO_3 doped SiO_2 films at various temperatures in final heat treatment after doping.

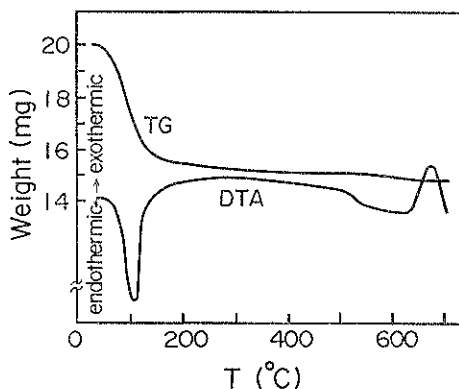


Fig. 3 TG and DTA curves of K_2CO_3 -doped SiO_2 film.

め、とくに低湿度側のインピーダンスが上昇して検知感度が向上した。ただし、 300°C と 500°C とではほとんど検知特性に差がなかった。また、他のアルカリ炭酸塩および含浸溶液の濃度を変えた場合にも Fig. 2 とほぼ同様の傾向であった。この結果を裏付けるために上記含浸後の皮膜を削り取り、静止空気中において TG-DTA 曲線を測定したところ、Fig. 3 に示す特性が得られた。室温から昇温するにしたがって 140°C 付近まで急激な重量減少が生じ、その後非常に緩やかな減少が 400°C 付近まで続いた。一方 DTA 曲線では、上記の急激な H_2O の揮散を示す吸熱ピークが 115°C に現われた。したがって含浸溶液から取り込まれた H_2O を完全に脱離させる

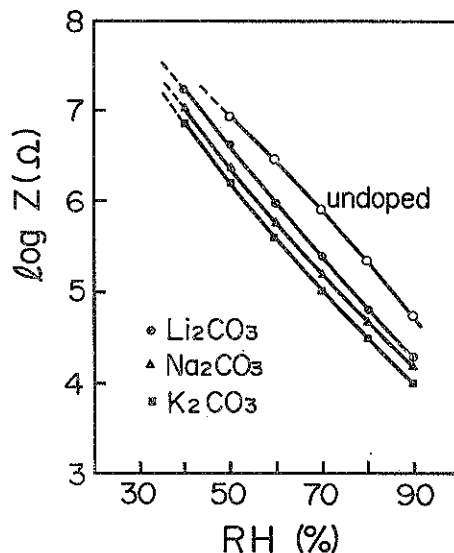


Fig. 4 Humidity-sensing characteristics of SiO_2 films doped with different carbonates.

ためには、 400°C 以上の温度での焼成が必要であることが明らかとなった。なお 550°C 付近からの TG の減少および 670°C 付近の発熱ピークは、皮膜中に残存するシリコンポリマーの主としてフェニル基の焼成残渣が熱分解および消失することに起因するものである¹²⁾。以上の結果から、本実験における以下の検討においては、アルカリ炭酸塩を含浸付与後の熱処理をすべて 500°C で行なうこととした。

3.2 感湿特性に及ぼすアルカリ炭酸塩の種類および濃度の影響

各炭酸塩の 1% 水溶液を用いて含浸付与を行ない、 500°C で熱処理した皮膜の湿度検知特性を Fig. 4 に示す。付与しない皮膜と比べていずれも各湿度におけるインピーダンスが低下した。特に K_2CO_3 においては約 1 桁の低下であった。Suzuki ら^{6,13)} はフェライトにアルカリ金属酸化物を添加した系において、吸湿による抵抗値低下効果の順は $\text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{Li}_2\text{O}$ であり、その低下効果は粒成長の抑制と組織の微細化のためであるとした。また清水ら¹⁴⁾ は、 KOH 溶液を用いて $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ セラミックを表面処理後に焼成することによって、Ti と K との複合酸化物が生成して抵抗値が低下することを見出した。定岡ら¹⁵⁾ はポリエチレンオキド等の高分子にアルカリイオンをドーピングした際の効果を調べ、イオン半径の小さい Li^+ の場合が Na^+ や K^+ に比べてインピーダンスの低下が大きいことを確認した。本皮膜では、 500°C の最終焼成後にもアルカリ金属は皮膜成分と化学的に結合していないことを X 線光電子分光分

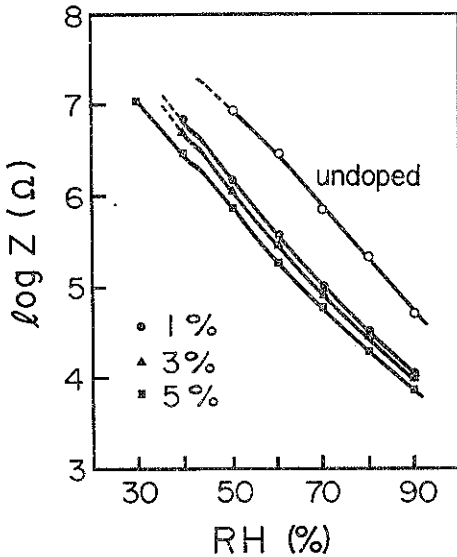
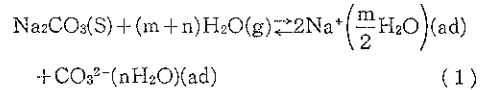


Fig. 5 Effect of concentration of doping solution on humidity-sensing characteristics of K_2CO_3 -doped SiO_2 films.

析 (XPS) により確認している。したがって、導電機構は含浸付与を行わない場合には水蒸気の解離によるプロトン伝導と考えられるのに対し、炭酸塩を付与した場合にはそれらの吸着水中への解離によりイオン伝導（特にアルカリイオンによる）が主体であると考えられる。つまり付与皮膜間のインピーダンス値の高低差は、概略的には各炭酸塩の吸着水中への溶解度およびアルカリイオンの当量伝導度の差違によると思われる。すなわち、一般に液体の水への溶解度の大小関係は $K_2CO_3 > Na_2CO_3 > Li_2CO_3$ であり、水溶液中での当量イオン伝導度は $K^+ > Na^+ > Li^+$ の順である。含浸溶液中の K_2CO_3 濃度による付与皮膜の湿度検知特性の相違を Fig. 5 に示す。ただしサンプルは含浸後 $500^\circ C$ で熱処理を行なったものである。 K_2CO_3 濃度が高くなるにしたがって、インピーダンスは低下することがわかる。この傾向は Na_2CO_3 の場合にも同様であったが、 Li_2CO_3 では飽和溶解度が 1% 程度 ($25^\circ C$) であるためにこの点は確認できなかった。

含浸溶液の濃度が高くなると、多孔質皮膜への炭酸塩の付与率が上昇する* ため、各湿度における吸着水中への溶解量が多くなってインピーダンスが低下すると思われる。ただし一般に吸着水は多くの H_2O 分子の層を形成しない限り、bulk の H_2O と同様の性質を示さないと考えられるので、溶解量つまり電気伝導に寄与するイ

オン量は水溶液の場合よりもかなり少ないと予想される。すなわち、100% RH 近傍の高湿度になると H_2O 分子の数層が形成され、これは bulk の H_2O と同様の性質を示すようになるであろうが、通常の湿度においては吸着水中へ溶解しないアルカリ炭酸塩が皮膜中に過剰に存在しているものと考えられる。しかし付与率を上げるとインピーダンスがさらに低下するのは、吸着した H_2O 分子とアルカリ炭酸塩とが接触しやすくなるため、吸着水全体の含有イオン（キャリア）量が増加することによると推察される。ここで Na_2CO_3 が一定量付与された場合を例にとり、簡単のため付与された Na_2CO_3 と水蒸気との間に (1) 式のような平衡が成立していると仮定する。



これに質量作用の法則を適用して (2) 式を得る。

$$\left[Na^+\left(\frac{m}{2}H_2O\right)\right]^2 [CO_3^{2-}(nH_2O)] / P^{(m+n)} = K \quad (2)$$

電気的な中性条件から

$$2\left[Na^+\left(\frac{m}{2}H_2O\right)\right] = [CO_3^{2-}(nH_2O)]$$

となり、 $\left[Na^+\left(\frac{m}{2}H_2O\right)\right] = A$ とおくと (2) 式より

$$A = \frac{1}{8} K^{\frac{1}{3}} \cdot P^{\frac{m+n}{3}} \quad (3)$$

よって導電率 σ は

$$\sigma = en\mu = \frac{1}{8} e\mu K^{\frac{1}{3}} \cdot P^{\frac{m+n}{3}} \quad (4)$$

ここで n はキャリア濃度であり μ は移動度である。 μ は Na^+ と CO_3^{2-} とのそれぞれの移動度の和と考えられ、また自由エネルギー変化を ΔG° とすると $-\Delta G^\circ = RT \ln K$ から (4) 式は

$$\sigma = \frac{1}{8} e(\mu_{Na^+} + \mu_{CO_3^{2-}}) P^{\frac{m+n}{3}} \exp(-\Delta G^\circ / 3RT) \quad (5)$$

ところで、 ΔG° はイオン解離に要するエネルギー ΔE とポテンシャルエネルギー U との和であると考えられる。クーロン力を $f = e^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon r^2$ とすると、 ΔE は Na_2CO_3 における Na^+ と CO_3^{2-} との距離 r_0 から両イオンを ∞ の距離に解離させるに要するエネルギーであるから $\Delta E = \int_{r_0}^{\infty} f dr$ と表わせる。 r は距離、 ϵ_0 および ϵ は真空中ならびに水蒸気吸着下の誘電率である**。

** ここでは、近似のためにイオンのまわりの誘電率は系全体の誘電率と同じであるとし、電荷の単位をクーロンとした。

* Na_2CO_3 5% 溶液を用いると皮膜重量の約 1% の Na_2CO_3 が皮膜中に付与される。

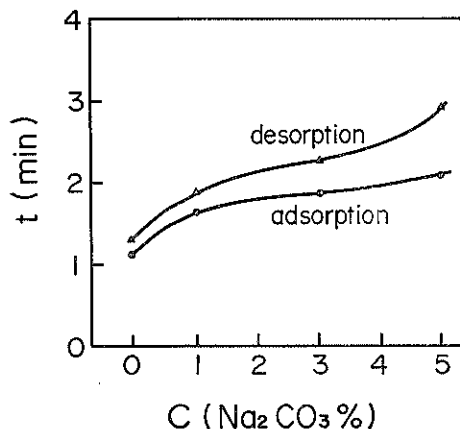


Fig. 6 Response times of water vapor adsorption and desorption of Na_2CO_3 -doped SiO_2 film as a function of concentration of doping solution.

たがって真空中でのイオン解離に必要なエネルギーを ΔE_0 とすると

$$\Delta G^\circ = \int_{r_0}^{\infty} (e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon r^2) dr + U = \Delta E_0/\epsilon + U \quad (6)$$

よって主としてイオンによって決まる各定数を K_1 , K_2 および K_3 とすると(5)式より(7)式が導かれる。

$$\sigma = K_1 \cdot P^{\frac{n+1}{3}} \exp(K_2/\epsilon T) \exp(K_3/T) \quad (7)$$

すなわち、導電率は付与されるイオンが決まれば水蒸気圧、温度および吸着にともなう誘電率によって左右される。誘電率は皮膜表面への H_2O 分子の吸着率によって変化し、真空中での値から bulk の H_2O の値 (およそ 0.9 から 80) まで変わるものと考えられる。水蒸気圧が低く皮膜の吸着率が小さい低湿度側においては、(1) 式のような理想的な平衡状態が形成されるとは限らず、この際の主たるチャージキャリアは Semi-hydrate されたイオン^{16,17)} であると推定される。

Fig. 6 は含浸溶液の Na_2CO_3 濃度 C による水蒸気の吸脱着応答時間 t を示したものである。濃度が高くなると吸脱着とも応答時間が遅くなり、かつ両時間の差違が大となることがわかった。この傾向は K_2CO_3 でも同様であった。本実験で用いた SiO_2 系多孔質皮膜は微細孔を多く有することが知られており、 H_2O 分子の細孔内拡散が吸脱着平衡を支配するとみられる。また付与されているアルカリ炭酸塩自体にも直接的に吸水が起こり、しかもチャージキャリアとなるカチオンおよびアニオンへの H_2O の水合および脱離が吸脱着応答速度を律速するために、湿度変化に対してインピーダンス値が一定になるまでの時間が長くなるもの⁷⁾ と考えられる。

3.3 エージングの効果

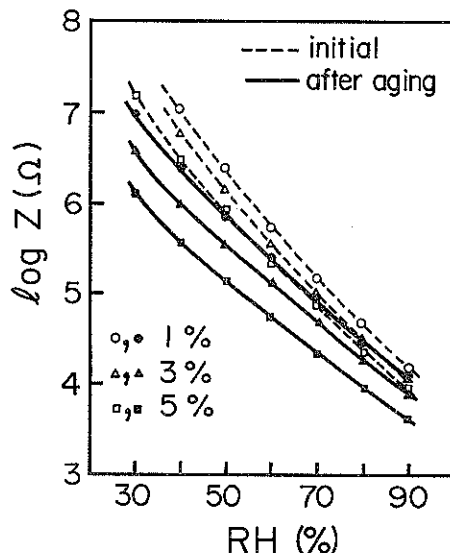


Fig. 7 Effect of aging on humidity-sensing characteristics of Na_2CO_3 -doped SiO_2 films at various concentrations of doping solution.

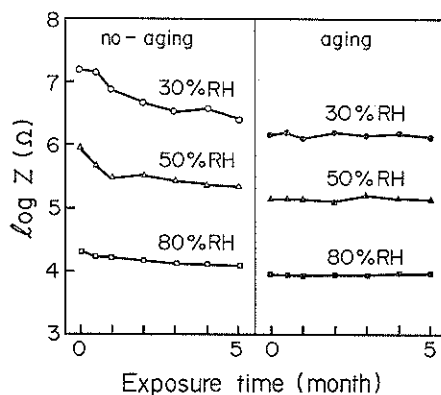


Fig. 8 Effect of aging on stability of impedance of Na_2CO_3 -doped SiO_2 film with exposure time to laboratory air.

湿度センサの経時的な特性変動は、主として感湿材料表面と水蒸気との相互作用に起因するものである。したがって、センサを製作後あらかじめ高湿度雰囲気中にて放置処理を行なうといういわゆるエージングを施すことは、特性の経時変化を抑制するために有効である。特に表面伝導におけるチャージキャリアとなるべきイオンをドーパしたものについては、エージングが不可欠と考えられる^{4,7,18)}。本研究においてもアルカリ炭酸塩を付与および熱処理した後、エージング (80°C, 95% RH 中 100 時間) による検知特性の安定化効果について調査した。

湿度検知特性に及ぼすエージングの影響を含浸溶液の

濃度別に Fig. 7 に示す。サンプルは Na_2CO_3 を付与した皮膜である。エージングによっていずれもインピーダンスの低下が生じており、濃度が高い（付与率が高い）皮膜ほどこれが著しいことがわかる。また各皮膜とも高温側よりも低温側の方が低下が大きく表われている。Fig. 8 は Na_2CO_3 5% 溶液を用いて含浸処理および熱処理した後、エージングを行なった皮膜の室内空气中放置により検知特性の変動を経時的に測定した結果である。室内放置は5か月後まで実施し、30, 50 および 80 % RH におけるインピーダンスを測定してエージングを行なわない皮膜（無処理）と比較した。無処理のものは経時的に低インピーダンス化が認められるのに対して、エージングを実施したものは各湿度においてはほぼ一定したインピーダンス値を示したため、実使用上での安定性が非常に優れていると言える。また無処理の皮膜の5か月後におけるインピーダンス値は、エージングを施したもののそれぞれの湿度における値と比べて高いため、放置期間の延長を行なうとさらに低インピーダンス化するものと予想される。エージングによる特性の安定化効果は、 Li_2CO_3 および K_2CO_3 を付与したものについても同様に表われた。ただし Li_2CO_3 については、前述の理由のために溶液濃度が1% の場合を調べたのみであり、それによると Fig. 7 のようなエージングに伴う低インピーダンス化は他の2種を付与した場合よりも小さかった。

エージングによる検知特性の安定化効果は、主としてアルカリ炭酸塩への吸着水の水和安定化に起因するものと推定される。さらに詳細に検討するために、 Na_2CO_3 5% 溶液により含浸付与を行なった皮膜をサンプルとし、水蒸気の吸着等温線を測定した。Fig. 9 はエージング前後の吸着等温線の差違を示したものである。エージングによって各相対圧 P/P_0 における吸着量 W がやや減少した。これは BET 法によればエージング前後でサンプルの比表面積が $61 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ から $56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ に減少したことがわかったことから納得できるものである。単分子吸着量はエージング前後の皮膜でそれぞれ約 $17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ および $15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。エージングによって皮膜の比表面積が減少する原因として考えられるのは、 Na_2CO_3 への結晶水等の安定な水和水の形成による体積膨張および Na_2CO_3 粒子同士の固結によって SiO_2 マトリックスの細孔が閉塞されることなどである。なお水銀圧入法による細孔分布測定によれば、 SiO_2 マトリックスは水蒸気の毛細管凝縮を生じやすい径 50 nm 以下の細孔を比較的多く有することがわかった。つぎにエージング前後のサンプルについて、それぞれ異なった温度における2本の吸着等温線を低圧側で詳細に測定し、同

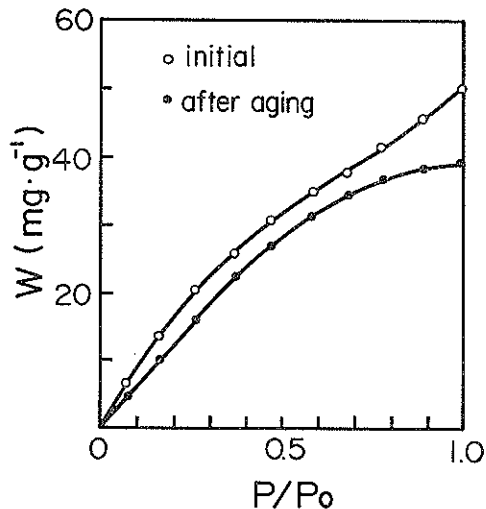


Fig. 9 Change of water vapor adsorption isotherm of Na_2CO_3 -doped SiO_2 film after aging.

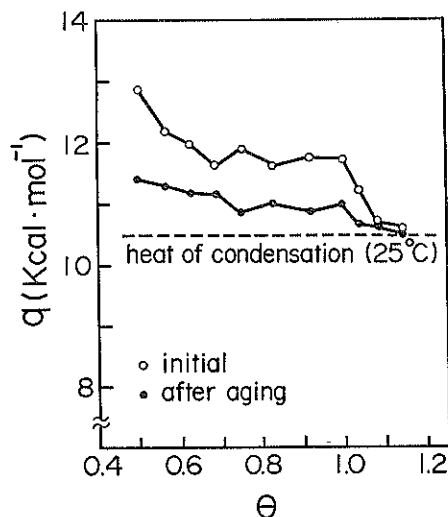


Fig. 10 Change of isosteric heat of adsorption of Na_2CO_3 -doped SiO_2 film after aging as a function of fractional surface coverage of water vapor.

一吸着量点に Clausius-Clapeyron の式を変形した(8)式を適用して H_2O の等量吸着熱 q を算出した。

$$q = -R \ln(P_2/P_1) T_1 \cdot T_2 / (T_1 - T_2) \quad (8)$$

ここで P_1 , P_2 は水蒸気圧, T_1 , T_2 は絶対温度, R は気体定数である。この結果を表面被覆率* θ の関数として Fig. 10 に示す。エージングによって吸着量の温度依存性がやや小さくなり、その結果特に単分子層形成

* H_2O 分子の表面被覆率は、吸着 H_2O 分子1個の断面積を $10.8 \text{ \AA}^2$ として比表面積と吸着量から求めた。

($\theta=1$) よりも低被覆率における等量吸着熱がエージング前よりも小さくなった。サンプルは非常に不均質な表面を有するため定量的な議論はできないが、前記のことから概して表面と水蒸気との界面相互作用がエージングによって小さくなると考えられる。これはエージングによる活性吸着点の減少ならびに付与されている Na_2CO_3 への結晶水* 等の安定な水和水の形成などによると推定される。そしてこのために、Fig. 8 に示したように安定した検知特性を有するものと思われる。著者ら¹⁰⁾は、先に本実験で用いたものと同様の SiO_2 マトリックスに NaCl を含浸付与することによって、マトリックスのみの場合よりも等量吸着熱が上昇する傾向を見出している。また、シリコンポリマー系の出発原料中に Na_2CO_3 を混入させた焼結皮膜においては、室内放置にともなう等量吸着熱が増加する現象が生じ、この原因として表面層から Na^+ が徐々に溶解析出するために表面と水蒸気との相互作用が強くなることが推察された¹⁸⁾。本研究の場合には、表面に存在するアルカリ炭酸塩はエージングによって水と安定化され、しかも皮膜内部から溶出するイオンは存在しないために等量吸着熱の増加は生じなかったのであろう。ところで Fig. 10 では、エージング前のサンプルにおいて単分子層形成よりも高被覆率での等量吸着熱が明らかに低下し、 H_2O の凝縮熱の値に近づいたが、エージング後のものはこの傾向が小さくなっている。近沢ら^{19,20)}は、 KCl および NaF の結晶では単分子層形成後の前記の低下が非常に急激に生じると報告した。また SiO_2 マトリックスのみでは、この傾向が小さいことが判明した¹⁸⁾。以上のことから、本研究の皮膜では付与された Na_2CO_3 の方が SiO_2 マトリックスに比べて H_2O 分子の吸着特性を左右しやすいことが明らかである。加えて、エージング後にはアルカリ炭酸塩に対して形成されているとみられる安定な水和水上にも H_2O 分子が吸着され、このことが系全体の平均的な吸着熱が単分子層形成以下の被覆率においてエージング前よりも明らかに小さくなったことの一因であると示唆される。

4. 結 論

シリコンポリマーとシリカゲルとの混合焼成物から成る多孔質皮膜をマトリックスとして用い、これに水溶液からアルカリ金属炭酸塩 (Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3) を含浸付与した感湿皮膜を試作した。感湿特性に及ぼす含浸後の熱処理および高湿度雰囲気中でのエージングの影響について調査したところ、下記の結論が得られた。

(1) 水溶液からアルカリ炭酸塩を含浸付与した後、 400°C 以上の温度で熱処理することによって皮膜中に取り込まれた水が完全に脱離するため、湿度検知感度の良好な感湿皮膜となった。

(2) 各炭酸塩を付与することによって、湿度検知特性はいずれも低インピーダンス化し、この効果は含浸溶液の濃度が高くなるにしたがって大きくなった。同一濃度の溶液を用いた場合、インピーダンスの低下効果は $\text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Li}_2\text{CO}_3$ の順に大きかった。また濃度が高くなると水蒸気の吸脱着応答速度が遅くなり、特に脱着の際にこの傾向が著しかった。

(3) 含浸付与後に 500°C で1時間の熱処理を行ない、つづいて 80°C , 95% RH 雰囲気中で100時間のエージングを実施するとさらに低インピーダンスとなり、室内放置テストの結果非常に安定した検知特性を有するものが得られた。したがって、このプロセスを経た皮膜は湿度センサ用の感湿皮膜として実用性が高いものである。

(4) エージング後、水蒸気吸着量がやや減少して H_2O の等量吸着熱が減少した。このことから上記の安定な特性は、付与されたアルカリ炭酸塩への安定な水和水の形成等による表面と H_2O 分子との相互作用の低減に基づくと推察される。

文 献

- 1) T. Seiyama, N. Yamazoe and H. Arai: *Sensors and Actuators*, **4**, 85 (1983).
- 2) 清水康博, 荒井弘通, 清山哲郎: *電気化学*, **53** (1985) 印刷中.
- 3) F. Uchikawa, K. Miyao, K. Shimamoto and K. Nakanishi: *Am. Ceram. Soc. Bull.* **63**, 1043 (1984).
- 4) 内川英興, 島本幸三, 長谷川知治, 吉田 隆: *表面科学*, **5**, 特集号 233 (1984).
- 5) Y. Yokomizo, S. Uno, M. Harata and H. Hiraki: *Sensors and Actuators*, **4**, 599 (1983).
- 6) T. Suzuki and N. Matsui: *Proc International Meeting on Chemical Sensors* (1983) p 381.
- 7) 内川英興, 小蒲哲夫, 宮尾国彦, 堀井弘子: *表面科学*, **4**, 141 (1983).
- 8) 酒井義郎, 定岡芳彦, 大村 宏, 渡辺 昇: *高分子論文集*, **41**, 205 (1984).
- 9) H. Hiraki, M. Harata, K. Sakuma and S. Uno: *Proc. 3rd Sensor Symp.* (1983) p 235.
- 10) F. Uchikawa and K. Shimamoto: to be published in *Solid State Ionics*.
- 11) 内川英興, 島本幸三: *電気化学*, 投稿中
- 12) 内川英興, 宮尾国彦, 堀井弘子, 島本幸三: *表面科学*, **3**, 189 (1982).
- 13) 岡本篤彦, 鈴木俊彦, 松井 昇: 第4回表面科学討論会予稿 (1984) p 30.

* Na_2CO_3 では一般に1水塩, 7水塩, 10水塩などが知られている。

- 14) 清水洋美, 稲本祐一, 山本達夫: 静岡大学電子工学研究所研究報告, **19**, 31 (1984).
- 15) 定岡芳彦, 秋山 久, 酒井義郎: 第 51 回電気化学協会大会要旨集 (1984) p 137.
- 16) G. Simkovich: *J. Phys. Chem.* **67**, 1001 (1963).
- 17) 金澤孝文, 近沢正敏, 海保 守, 藤巻達雄: 日化誌, 1669 (1973).
- 18) F. Uchikawa and K. Shimamoto: to be published in *Am. Ceram. Soc. Bull.* **64** (1985).
- 19) 近沢正敏, 金澤孝文: 第 2 回表面科学討論会予稿 (1983) p 14.
- 20) 近沢正敏, 金澤孝文: 第 3 回表面科学討論会予稿 (1983) p 46.