有機高分子応用の電気抵抗式湿度センサ[†]

菅 原 徹*・土 谷 茂 樹*・金 城 徳 幸*・大 原 周 一*

Electrical Resistance Type Humidity Sensor Using Ionic Copolymers

Toru SUGAWARA, Shigeki TSUCHITANI, Noriyuki KINJO and Shuichi OHARA

An electrical resistance type humidity sensor using ionic copolymers has been studied. A humidity sensitive layer of copolymer film was placed on a pair of combshaped electrodes on a ceramic plate. The ionic copolymers were synthesized from ionic and nonionic monomers in aqueous media.

The electrical resistance of ionic copolymers depended significantly not only on relative humidity, but also on mole fraction of ionic monomer to nonionic monomer. The resistances decreased exponentially with an increase in relative humidity, and they increased with decreasing of mole fraction of ionic monomer in copolymers.

In the sorption process, the humidity sensor responded quicker than in the desorption process. The difference of response in the desorption process remarkably depended on the kind of the copolymers. The response became quicker according to the order shown by hydrophobicity of ionic monomers used. Its cause is analyzed that the diffusion coefficient of water became larger, as loosening the bind between the water molecules adsorbed by copolymers and ionic groups.

The humidity-resistance characteristics of the sensor changed when it was exposed to high temperature atmosphere. The life time of the sensors depended significantly on the kind of ionic copolymers and temperature. The life time decreased exponentially with temperature rise.

Key Words: electrical resistance type humidity sensor ionic copolymers, humidity-resistance characteristics, response characteristics, life time of

humidity sensors

1. 緒 言

環境制御および品質管理に欠くことのできない素子として、信頼性の高い湿度センサが要望されている。ルームエアコン、除湿機などの家庭電気製品やビル空調では湿度制御によって快適な環境が得られ、電子部品製造業、繊維工業および農業の分野などでは、品質を向上させるのに適する湿度範囲があるので、安定な湿度制御は重要視されている。

湿度センサは大別して、伸縮式、乾湿球式、電気抵抗式、静電容量式、露点式、電磁波吸収式があり、電気信号が得られてマイクロプロセッサとの接続容易、小形軽量、構造簡単などの特徴を持つ電気抵抗式に関する報告¹⁾が近年は多い。

電気抵抗式湿度センサとしては 1938 年に発表された Dunmore²⁾ 形に始まり、以来電解質、有機高分子、半導体、金属酸化物など各種の感湿材が開発され、最近では金属酸化物についての報告³⁾が多い。有機高分子のなかでは、従来あまり研究されていない高分子電解質を感湿膜とする湿度センサは、長期安定性にすぐれる可能性が大きいとわれわれは考えたので、これらのセンサを試作、検討した。

本論文は、感湿材として、イオン性モノマーと非イオン性モノマーの共重合体である各種の有機高分子電解質を合成し、それらの感湿材を使用して試作した電気抵抗式湿度センサの諸特性と感湿材の種類との関連性について述べている。

2. 実験方法

2.1 湿度センサの構造および製法

試作した湿度センサ^{4)~7)}の構造を Fig. 1 に示す。アルミナのセラミックス基板に、金のくし形電極(厚さ 10 μm, 間隙 200 μm)を印刷、焼成し、その上に感湿材を塗布、乾燥して感湿膜(膜厚約 10 μm)を形成

[†] 第20回計測自動制御学会学術講演会で発表 (昭 56・7)

第21回 " (昭 57・7)

第22回 " (昭 58・7)

* (株)日立製作所日立研究所 日立市久慈町 4026
Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Hitachi
(Received March 13, 1985)
(Revised September 6, 1985)

Fig. 1 Structure of humidity sensor

Table 1 Chemical formulae of the monomers used

Ionic Monomer	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ <p>(a) NaSS</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{COOC}_2\text{H}_4 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \end{array}$ <p>(c) DMAEMHCl</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{COONa} \end{array}$ <p>(b) NaMA</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{COOC}_2\text{H}_4 \quad \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \quad \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \end{array}$ <p>(d) MEDMOcACl</p>
Nonionic Monomer	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>(e) St</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ <p>(g) MA</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ <p>(f) MMA</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ <p>(h) HEMA</p>

Photo 1 SEM photograph of surface of ionic copolymers

した簡単な構造のセンサである。

感湿材は非イオン性モノマーと界面活性剤をかねるイオン性モノマーとの共重合体で、Table 1 に示す化学構造のモノマーを使用して、水媒体中で乳化共重合法によって合成した。イオン性モノマーとして、(a) スチレンスルホン酸ナトリウム (NaSS)、(b) メタクリル酸ナトリウム (NaMA)、(c) ジメチルアミノエチルメタクリレートクロライド (DMAEMHCl)、(d) メタクリロイルオキシエチルジメチルオクチルアンモニウムクロライド (MEDMOcACl)、非イオン性モノマーとして、(e) スチレン (St)、(f) メチルメタクリレート (MMA)、(g) メチルアクリレート (MA)、(h) ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) を使用した。イオン性モノマーは正または負に帯電したイオン基およびこの部分と静電気力によって結合する負または正の対イオンを含む。

作製した湿度センサの感湿材表面の電子顕微鏡像を Photo 1 に示す。化学的な橋かけ処理をしていない感湿材の表面であり、平滑である。

2.2 測定方法

一定の相対湿度の雰囲気を得る装置として、乾燥空気と水蒸気飽和の空気とを適当な流量比で混合するいわゆる分流式湿度発生装置⁸⁾を用いた。湿度センサの電気抵抗および静電容量は市販の LCR メータを用い、センサへの正弦波の印加電圧 1V、測定周波数 1 kHz、温度 30°C の条件で測定した。ただ、温度特性を求める時は温度条件をそれぞれ変更して測定した。これらの測定条件におけるセンサの電気抵抗値の再現性および試作センサのばらつきは、ともに相対湿度で ± 1.5% 以内である。

感湿材の吸湿率はイオン性共重合体のフィルムを別途作成し、そのフィルムを真空容器中で乾燥後、一定水蒸気圧中に放置した時の重量変化を測定する方法で求めた。ただし、経時変化時の実験時には、水晶振動子の表面にイオン性共重合体の感湿膜を形成し、感湿膜の吸湿量を水晶振動子の共振周波数に変換する測定法⁹⁾も併用して、吸湿率の経時変化量を求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 相対湿度 - 電気抵抗および吸湿特性

湿度センサのインピーダンス z の周波数特性⁹⁾を測定しその実数部 z' を横軸に、虚数部 z'' を縦軸に図示した例を Fig. 2 に示す。1 kHz 付近では半円状になり、センサのインピーダンスが電気抵抗と静電容量の並列回路で近似し得ることを示唆したので、LCR メータで電気抵抗と静電容量を測定した。

Fig. 2 Typical Cole-Cole plots for humidity sensor using *P* (NaSS-co-HEMA)

Fig. 3 Humidity-resistance characteristics of humidity sensors and moisture sorption isotherm of *P* (NaSS-co-St)

イオン性共重合体の共重合比を変えた時の、湿度センサの相対湿度に対する電気抵抗特性（白ぬきの点）および感湿材の吸湿特性（黒ぬりの点）を Fig. 3 に示す。明らかにイオン基（NaSS）の割合の多い共重合体の方が、同じ相対湿度に対して電気抵抗値が低く、吸湿率は高い。他のモノマーを使用して合成した共重合体においても同じ結果であり、非イオン性モノマー部分と比較して、イオン性モノマー部分の吸湿力が格段に強く、共重合体に吸収された水分子はイオン基の方に選択的に吸着されていることを示す。相対湿度の増加に対応して電気抵抗値は指数関数的に減少するので、湿度に対する電気抵抗の変化率は大きい。

つぎに非イオン性モノマーに MMA を使用し、イオン性モノマーの種類を変え、共重合比がほぼ同じになるように合成した共重合体の感湿特性を比較した。湿度センサの電気抵抗特性を Fig. 4 に、感湿材の吸湿特性を Fig. 5 に示す。イオン性モノマーの水に対

Fig. 4 Humidity-resistance characteristics of humidity sensors (I)

Fig. 5 Moisture sorption isotherm of ionic copolymers (I)

する親和性、すなわち親水性の順位は化学構造からつぎのようになる。

しかし、イオン性モノマーを使用した共重合体の吸湿率の順序は(1)式の通りにならなかった。また、共重合比から共重合体中のイオン性モノマー当りの吸湿量を算出しても、吸湿率の大小関係は Fig. 5 の順位と同様であった。この結果は、共重合体中のイオン性モノマー部分の親水性が大きいと、共重合体の吸湿量が大きくなる傾向を持つが、イオン性モノマーの親水性によってだけで、吸湿量が決定されるものでないことを示す。他には共重合体の物理的構造によっても吸湿量が変化すると考える。

ここで、センサの電気抵抗について考察する。イオン性共重合体中のイオン基は吸湿によって解離するが、高分子の側鎖のイオン基は移動度が小さくほとんど移動しない。解離した移動度の大きい Na^+ 、 Cl^- などの対イオンが電荷のキャリアになる。相対湿度を高くすると吸湿量が増加するので解離が促進され、動ける対イオンが多くなり電気抵抗が減少するというのが、イオン性共重合体を感湿膜とする湿度センサの動作原理である。ただ、吸湿量が最大である NaMA-

Fig. 6 Humidity-resistance characteristics of humidity sensors (II)

Fig. 7 Moisture sorption isotherm of ionic copolymers (II)

MMA 共重合体を使用したセンサの電気抵抗値は Fig. 4 において最小でない。このことは、吸湿によって解離する対イオンの数だけでなく、対イオンの移動度などによって電気抵抗値が決定されることを示唆している。また、相対湿度 30% と 70% における吸湿量の変化分と電気抵抗の変化分を対比すると、吸湿量の変化が大きな共重合体の電気抵抗の変化は必ずしも大きくないことも以上の考察の裏付けとなる。これは、NaSS と MMA とからなる共重合体の吸湿量の変化分が NaMA と MMA とからなる共重合体に次いで大きいのに、電気抵抗の変化分は 4 種類のうち最小という実験結果に表われている。

続いて、イオン性モノマーとして NaSS を使用し、非イオン性モノマーの種類を変え、共重合比がほぼ同じになるように合成した共重合体の感湿特性を比較した。湿度センサの相対湿度に対する電気抵抗特性を Fig. 6 に、共重合体の吸湿特性を Fig. 7 に示

す。非イオン性モノマーの親水性はつぎの(2)式の順序で大きくなる。

$$\text{HEMA} > \text{MA} > \text{MMA} > \text{St} \quad (2)$$

しかし、吸水率は NaSS-St 共重合体で多少低い程度であとの 3 種の共重合体はほぼ同じであり、非イオン性モノマーの種類に依存しないという結果である。そして、湿度センサの電気抵抗値は吸水率の小さな NaSS と St とからなる共重合体が最小で、吸湿量の大きな共重合体が必ずしも小さくなっていない。また、電気抵抗の相対湿度に対する変化率も使用した非イオン性モノマーの種類にあまり依存していない。それゆえ、共重合体の吸湿率および電気抵抗は使用する非イオン性モノマーの種類より、イオン性モノマーの種類に依存するところ大きいと言える。

なお、イオン性共重合体に微小の電解質（塩化リチウムなど）を添加すると、電気抵抗値が減少するだけでなく、相対湿度に対する電気抵抗の変化分も変わっており、電解質の混入は湿度センサの電気抵抗特性に影響を及ぼす¹⁰⁾。

3.2 応答特性

周囲の湿度が変化した時に、その変化に対してどの位の速さで追従するかを示す応答特性は、センサの実用上重要である。湿度センサを分流式湿度発生装置（風速 70 cm/min）内に設置し、相対湿度 50% から 80% に変えた時（吸湿過程）と、相対湿度 80% から 50% に変えた時（脱湿過程）のセンサの電気抵抗値を測定し、センサの相対湿度—電気抵抗特性から相対湿度に換算して応答特性を求めた。イオン性共重合体の共重合比、イオン性モノマーの種類および非イオン性モノマーの種類をパラメータとして実測した結果を Fig. 8, Table 2 および Table 3 に示す。表中の特定数は、湿度変化させた後に湿度変化量の 63% の値

Fig. 8 Response characteristics of humidity sensors

Table 2 Time constants of response characteristics shown in Figure 8

Ionic Monomer	Nonionic Monomer	Time Constants (s)	
		50→80%	80→50%
NaSS	MMA	60	440
NaMA	MMA	80	140
DMAEMHCl	MMA	60	70
MEDMOcAcI	MMA	40	50

Table 3 Time constants of response characteristics of humidity sensors

Ionic Monomer	Nonionic Monomer	Time Constants (s)	
		50→80%	80→50%
NaSS	St	60	390
NaSS	MMA	60	440
NaSS	MA	40	240
NaSS	HEMA	60	160

をセンサが表示するまでの時間と定義した。非イオン性モノマーとして MMA を使用し、イオン性モノマーの種類を変えた時のイオン性共重合体の応答特性を Fig. 8 と Table 2 に示す。吸湿過程の方が脱湿過程より応答は速く、イオン性モノマーの種類によって脱湿過程の特性が大幅に変化するのは明らかである。応答の速い順序は前節の(1)式に記載した親水性の逆、すなわち疎水性の強い順である。親水性基と疎水性基とでは、水に対する親和力が異なり、前者の方が強い。したがって、水分子とイオン基との相互作用力は親水性になる程強くなり、水分子がイオン基に束縛されて拡散しにくくなり、その結果、応答が遅くなると考える。高分子膜中の水分子の拡散係数は高分子が疎水性なほど大きいと既に報告¹¹⁾されているので、イオン性モノマーの親水性と水分子の拡散係数に着目すれば、Table 2 に示す応答の順序は説明できる。

つぎに、イオン性モノマーとして NaSS を使用し、非イオン性モノマーの種類を変えた時の時定数を Table 3 に示す。(2)式の親水性の強弱と比較すると、St と MMA の順が逆になっているが、親水性なほど速い傾向である。この結果は、前述のイオン性モノマーの種類を変えて実験した結果と矛盾するようであるが、合成したイオン性共重合体の応答特性はイオン性モノマー部分が主体であり、イオン性モノマー部分に吸着した水分子は近接する非イオン性モノマー部分が親水性なほど移動し易いと考えれば説明できる。いずれにしても、使用するイオン性モノマーの種類は応答特性に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

なお、イオン性モノマーと非イオン性モノマーの共

Fig. 9 Temperature dependence of resistance of humidity sensor **Fig. 10** Temperature dependence of response characteristics of humidity sensor

重合比を変えた時は、イオン性モノマーの割合を小さくして、イオン性共重合体を疎水性にするほど時定数は小さくなるという結果が得られた。

3.3 温度特性

湿度センサの周囲温度が変化すると、湿度センサの電気抵抗と応答速度が変化するので、温度影響はセンサの実用化において重要な特性である。まず、試作した湿度センサの電気抵抗の代表的な温度特性を Fig. 9 に示す。イオン性共重合体の電気抵抗は負の温度係数をもち、湿度センサの電気抵抗 R と絶対温度 T は 10~50°C の範囲で次式が成り立つ。

$$R \propto \exp(a/kT) \quad (3)$$

ここに a : 材質により定まる定数

k : ボルツマン定数

相対湿度に換算した温度係数は約 0.5% RH/°C と大きいので、広い温度範囲でこの湿度センサを使用する場合、温度補償する必要も生じるが、測定回路で容易に補償できる。なお、イオン性モノマーと非イオン性モノマーの種類を変更した共重合体のいずれの感湿材を測定しても、温度係数が多少変化する程度であり、

大差のない結果が得られた。

ついで、周囲温度をパラメータとした時の湿度センサの応答特性を Fig. 10 に示す。温度が高いほど応答は速くなる。これは有機高分子中の水分子の拡散係数が温度上昇と共に増加するためと考えられ、モノマーの種類を変更して検討したものの共重合体においても温度上昇に応じて応答が速くなった。

3.4 経時変化特性

実用上、湿度センサの経時変化は非常に重要な特性であるが、それは湿度センサが外気に直接さらされるために、温度センサ、圧力センサなどの物理センサと比較して経時変化が本質的に大きいからである。しかも、有機高分子を応用する湿度センサの経時変化に関する研究も少なく、経時変化の原因や機構は未だ明確でない。そこで、長期安定性にすぐれる可能性の大きな有機高分子電解質の共重合体有感湿膜とする湿度センサを作製し、日本工業規格の電子部品の試験条件などを参考にして加速試験した。使用したイオン性モノマーと非イオン性モノマーの種類によって共重合体の経時変化特性が大幅に異なるという結果が得られたので、主な特性を以下に示す。まず、高温の雰囲気（恒温槽）に放置した時の経時変化の代表的特性例を Fig. 11 に示す。ここで湿度変化量は、相対湿度 50% における電気抵抗の変化量を相対湿度の変化量に換算した値であり、抵抗値の増加する方向を正と定義した。温度の上昇によって経時変化は加速され、各温度とも放置時間の増加とともに変化率がゆるやかになる傾向がある。Fig. 12 は Fig. 11 において、経時変化が相対湿度 7% に達するのに要する時間 t と絶対温度 T の逆数との関係を図示したものであり、時間 t の対数値と $1/T$ とは直線関係になる。時間 t を湿度

Fig. 11 Changes of humidity-resistance characteristics when exposed to high temperature atmosphere

Fig. 12 The replot of the result in Fig. 11

Fig. 13 Changes of moisture sorption isotherm when exposed to 100°C atmosphere

センサの寿命と仮定すると、この図はアレニウスプロット¹²⁾に対応づけられ、次式で示される。

$$t = A \exp(E/kT) \quad (4)$$

ここで A : 経時変化量 (湿度変化量) などで定まる定数

E : 活性化エネルギー

経時変化の速度は、温度が 10°C 上昇するごとに約 3 倍ずつ速くなっており、(4) 式の関係が室温まで成り立つと仮定すると、この湿度センサが 30°C の雰囲気中で相対湿度 7% 相当の経時変化に要する時間は約十万時間 (11 年) と予測できる。なお、試験方法から明らかに、センサの周囲の相対湿度は低湿の状態に放置した。

高温中の放置によって、試作湿度センサの相対湿度—電気抵抗特性が変化する現象についてさらに検討した。まず、常温常湿中に放置して特性変化のほとんど見られない湿度センサと、100°C の高温に放置して特性変化した湿度センサの感湿膜を走査形電子顕微鏡で観察し、また、感湿材の赤外線吸収スペクトルを比較

Fig. 14 Influence of oil on humidity sensor

した。電子顕微鏡で見た感湿膜の表面および断面構造に大きな差異はなく、また、赤外線吸収スペクトルにも大きな差異がないので、感湿材の化学変化が明瞭とは断言できない。つぎに感湿材の吸湿特性の経時変化特性を Fig. 13 に示す。これは、水晶振動子の表面に感湿膜を形成後、100°C に放置して求めた特性であり、放置時間の増加と共に感湿膜の吸湿率の低下するのがわかる。定性的には吸湿量が減少すれば、それに伴ってイオン性モノマー中の対イオンの解離度が減るため電気抵抗値は上昇する。初期と高温放置後の吸湿特性を比較し、吸湿量の減少を相対湿度の変動量に換算すると、この値は前記の相対湿度-電気抵抗特性から換算して求めた値以上になった。それゆえ、高温放置による相対湿度-電気抵抗特性の経時変化は感湿膜の吸湿量の減少に起因する。しかし、その原因はまだわからない。以上は一種類の感湿材についての実験結果であり、材質を変更すると耐熱性は大幅に異なる。今回合成した共重合体の中には 80°C や 100°C の雰囲気にて千時間程度放置しても相対湿度-電気抵抗特性がほとんど経時変化しない感湿材も含まれており、高温用湿度センサの可能性を見出した。

つぎに湿度センサの表面に付着物を塗布した時の経時変化特性について説明する。Fig. 14 は湿度センサを油に浸漬後、常温常湿中に 1 ヶ月放置したときの特性変化を示しており、親水性が大きく親油性の小さな感湿材の経時変化は少ない。実際に湿度センサの表面を光学顕微鏡で観察すると、油の付着状態に明らかな差があり、親水性の強い感湿材の場合は油の付着量が非常に少なく、親油性の感湿材の場合は油が全表面に付着している。油の通気性はよくないので、湿度センサの吸湿量が減少し電気抵抗値が上昇するため Fig. 14 のような結果になる。この他に空気中のほこりの成分であるフライアッシュなどを付着したが顕著な経

時変化はみられなかった。それゆえ、通気性の良い物質がセンサの表面に単に付着するだけであれば、湿度センサの相対湿度-電気抵抗特性にあまり影響を及ぼさないことが判った。

以上のほか、低温や高温中に放置したり、温度と湿度の増減を繰り返すサイクル試験などを行い、経時変化特性を測定した結果、耐久性は感湿材の種類に強く依存することがわかった。

4. 結 言

有機高分子電解質の共重合体を感湿膜とする電気抵抗式湿度センサを試作し、湿度センサの諸特性と感湿材との関連を検討し、以下の結論を得た。

(1) 試作した湿度センサの電気抵抗は、合成した全ての感湿材において、相対湿度の増加に対応して指数関数的に減少する。イオン基の割合の多い共重合体の方が、電気抵抗値は低く、吸湿率は大きい。

(2) 使用するイオン性モノマーの種類によって共重合体の感湿膜の吸湿量と電気抵抗値は変化するが、非イオン性モノマーの種類の依存性は少ない。

(3) 湿度センサの応答は、共重合体のイオン性モノマー部分の種類、特に疎水性の程度に強く依存し、疎水性にするほど応答が速くなる。非イオン性モノマー部分の種類によって速さは変わるが、イオン性モノマー部分ほどの影響力はない。

(4) 湿度センサの電気抵抗は負の温度係数を持ち、共重合体のイオン性モノマー部分および非イオン性モノマー部分の種類にさほど依存しない。また、応答は温度が高いほど速くなる。

(5) 湿度センサの高温放置時の経時変化が設定値に達するまでの時間は、絶対温度の逆数の指数関数で表わされる。高温放置による相対湿度-電気抵抗特性の経時変化は感湿膜の吸湿量の減少に起因し、共重合体の種類に強く依存する。

以上のほか、各種の耐久試験の結果をふまえ、長期安定性のある有機高分子電解質の感湿材を開発し、この感湿材を使用した電気抵抗式湿度センサの実用化を達成した。

参 考 文 献

- 1) 高橋：センサ技術入門，131/141，工業調査会（1978）
- 2) F. W. Dunmore: J. Res. Nat. Bur. Stand. **20**, 723 (1938)
- 3) 定岡，酒井：Sb₂ZrO_x 焼結体を用いた湿度センサ，表面科学，**5**，特集号，34/40（1984）
- 4) 大原，金城，菅原，土谷：イオン性共重合体の電気抵抗に及ぼす吸湿の影響，第 31 回高分子学会年次大会予稿，2021（1982）
- 5) N. Kinjo, S. Ohara, T. Sugawara and S. Tsuchita-

- ni: Changes in Electrical Resistance of Ionic Copolymers Caused by Moisture Sorption and Desorption Polymer Journal, **15**-8, 621/623 (1983)
- 6) S. Tsuchitani, T. Sugawara, N. Kinjo and S. Ohara: Response Properties of Humidity Sensors Using Copolymers, Proceeding of the 3rd Sensor Symposium, 239/242 (1983)
- 7) 大原, 金城, 菅原, 土谷: ラテックス膜を用いた湿度センサ, 化学センサー研究発表会予稿, (1983)
- 8) 稲松照子: 湿度のわかっている気体の発生方法, センサ実用便覧 (大森豊明), 148/151, フジ・テクノシステム (1978)
- 9) 新田恒治: 水晶振動式湿度センサ, 新しいセンサの技術開発と最適な選び方・使い方 (豊田 実), 244/248, 経営開発センター出版部 (1978)
- 10) 小宮山, 岩渕, 菅原: 塩化リチウムを使用した最近の湿度計, 日立評論, **46**-4, 116/121 (1964)
- 11) 滝沢 章: 高分子と水 (高分子学会編), 204, 幸書房 (1972)
- 12) 向井淳二, 金城徳幸: 技術者のための実学高分子, 234, 講談社 (1981)
-