(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年10月4日(04.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/181492 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 21/41 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/012805

(22) 国際出願日： 2018年3月28日(28.03.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2017-071285 2017年3月31日(31.03.2017) JP

(71) 出願人: 国立大学法人横浜国立大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒2408501 神奈川県横浜市保土ケ谷区常盤台７９番１号 Kanagawa (JP). 東京応化工業株式会社(TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 西島 喜明 (NISHIJIMA Yoshiaki); 〒2408501 神奈川県横浜市保土ケ谷区常盤台７９番１号 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP). 岩井 武(IWAI Takeshi); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 平野 勲(HIRANO Isao); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) **Title:** HYDROGEN DETECTION ELEMENT, METHOD FOR MANUFACTURING HYDROGEN DETECTION ELEMENT, AND HYDROGEN DETECTION DEVICE

(54) 発明の名称： 水素検出用素子、水素検出用素子の製造方法および水素検出装置

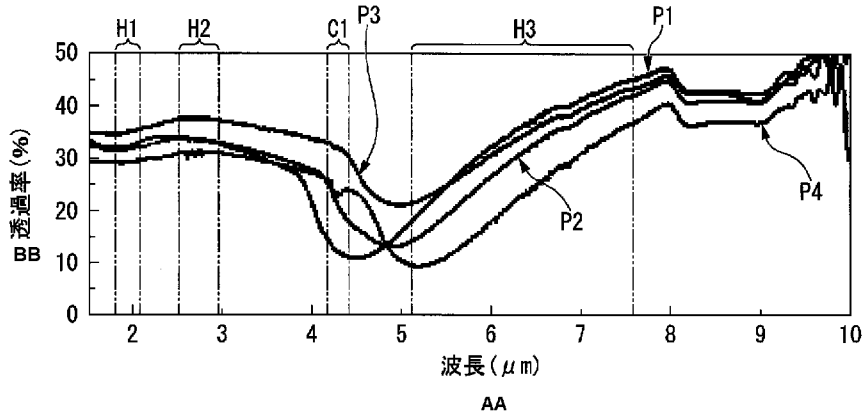


FIG. 5:
AA Wavelength (μm)
BB Transmittance (%)

(57) **Abstract:** A hydrogen storage metal of a prescribed shape and size is disposed on a substrate, and hydrogen is detected on the basis of surface plasmon resonance induced by incident light. The hydrogen storage metal is formed by a film body containing palladium and a noble metal. The light spectrum through the hydrogen storage metal in which hydrogen is stored has peaks in a wavelength band outside of an absorption spectrum C1 of carbon dioxide with respect to light, and of absorption spectrums H1-H3 of water with respect to light.

(57) 要約：基材に所定の形状および大きさで水素吸蔵金属が配置され、入射した光によって誘導される表面プラズモン共鳴に基づいて水素が検出される。水素吸蔵金属は、パラジウムと貴金属とを含む膜体で形成される。水素吸蔵した水素吸蔵金属を介した光のスペクトルは、二酸化炭素の光に対する吸収スペクトルＣ１と、水の光に対する吸収スペクトルＨ１～Ｈ３とから外れた波長帯域にピークを有する。

WO 2018/181492 A1

［続葉有］

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

水素検出用素子、水素検出用素子の製造方法および水素検出装置

技術分野

[0001] 本発明は、水素検出用素子、水素検出用素子の製造方法および水素検出装置に関するものである。

本願は、２０１７年３月３１日に、日本に出願された特願２０１７－０７１２８５号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、新しいエネルギー源としての水素の利用が注目を集めているが、安全上の配慮や水素に対する社会的な認知度の低さに起因して、水素を基盤とする産業の推進においては特に信頼性の高い水素検出技術の開発が最も重要な課題の一つとなっている。

[0003] 従来の水素検出手段としては、接触燃焼方式や半導体方式が多く用いられてきたが、これらの方式においては、センサ部に電気的な接点が存在するために発火の危険が伴い、防爆の対策が必要になるという欠点がある。そこで、上記のような欠点がなく、安全性の高さからセンサ部が全て光学系で構成される水素検出の方式が研究されている。

[0004] 例えば、特許文献１には、水素感応調光ミラーを用いて、その水素化に伴う光の反射率や透過率の変化を検出することにより水素を検出する技術が記載されている。また、特許文献２には、水素吸蔵金属であるパラジウムの薄膜に周期的な開口を形成して構成した表面プラズモン共鳴素子を利用して、その水素吸蔵に伴う光周波数特性の変化を検出することにより水素を検出する技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００５－２６５５９０号公報

特許文献2：国際公開第２０１１／０２７８９９号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上述したような従来技術では、水素吸蔵金属に対する水素の吸脱着に時間が掛かるという問題がある。また、上記の従来技術では、反射光または透過光の光路に存在する種々の物質の影響により検出される光量が変動するため水素の検出精度が低下する可能性がある。

[0007] 本発明は、以上のような点を考慮してなされたもので、水素吸蔵金属に対する水素の吸脱着に時間が掛かることなく水素を高精度に検出可能な水素検出用素子、水素検出用素子の製造方法および水素検出装置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] 本発明の第１の態様に従えば、基材に所定の形状および大きさで水素吸蔵金属が配置され、入射した光によって誘導される表面プラズモン共鳴に基づいて水素が検出される水素検出用素子であって、前記水素吸蔵金属は、パラジウムと貴金属とを含む膜体で形成され、水素吸蔵した前記水素吸蔵金属を介した前記光のスペクトルは、二酸化炭素の前記光に対する吸収スペクトルと、水の前記光に対する吸収スペクトルとから外れた波長帯域にピークを有する水素検出用素子が提供される。

[0009] 本発明の第２の態様に従えば、第１の態様において、前記水素吸蔵金属は、前記基材の表面から突出する円柱状に成膜されている水素検出用素子が提供される。

[0010] 本発明の第３の態様に従えば、第２の態様において、前記水素吸蔵金属は、正三角形の頂点の位置に複数配置されている水素検出用素子が提供される。

[0011] 本発明の第４の態様に従えば、第１の態様において、前記水素吸蔵金属は、前記基材の表面に面状に成膜され、所定の直径およびピッチで配列された複数の孔部を有する水素検出用素子が提供される。

[0012] 本発明の第５の態様に従えば、第４の態様において、前記複数の孔部は、正三角形の頂点の位置に配置されている水素検出用素子が提供される。

[0013] 本発明の第６の態様に従えば、本発明の第１から第５のいずれか一つの態様の水素検出用素子と、前記光を出射可能な光源部と、前記水素検出用素子を介した前記光を受光する受光部と、前記受光部の受光結果に基づいて水素を検出する検出部と、を備える水素検出装置が提供される。

[0014] 本発明の第７の態様に従えば、基材に所定の形状および大きさで水素吸蔵金属が配置され、入射した光によって誘導される表面プラズモン共鳴に基づいて水素が検出される水素検出用素子の製造方法であって、前記水素吸蔵金属をパラジウムと貴金属とを含む膜体で形成するとともに、水素吸蔵した前記水素吸蔵金属を介した前記光のスペクトルのピークが、二酸化炭素の前記光に対する吸収スペクトルと、水の前記光に対する吸収スペクトルとから外れた波長帯域となる前記水素吸蔵金属を形成する水素検出用素子の製造方法が提供される。

[0015] 本発明の第８の態様に従えば、本発明の第７の態様において、前記基材を所定温度に加熱した状態で前記パラジウムおよび前記貴金属をスパッタにより前記水素吸蔵金属を成膜する水素検出用素子の製造方法が提供される。

[0016] 本発明の第９の態様に従えば、第８の態様において、前記基材を２５０℃以上に加熱する水素検出用素子の製造方法が提供される。

[0017] 本発明の第１０の態様に従えば、第７から第９のいずれか一つの態様において、前記水素吸蔵金属を前記基材の表面から突出する円柱状に成膜する水素検出用素子の製造方法が提供される。

[0018] 本発明の第１１の態様に従えば、第７から第９のいずれか一つの態様において、前記水素吸蔵金属を前記基材の表面に、所定の直径およびピッチで配列された複数の孔部を有する面状に成膜する水素検出用素子の製造方法が提供される。

[0019] 本発明の第１２の態様に従えば、第１１の態様において、前記複数の孔部を正三角形の頂点の位置に配置する水素検出用素子の製造方法が提供される

。

発明の効果

[0020] 本発明では、水素吸蔵金属に対する水素の吸脱着に時間が掛かることなく水素を高精度に検出可能な水素検出用素子および水素検出装置を提供することが可能になる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]第１実施形態に係る水素検出用素子１を備えた水素検出装置１００の概略的な構成図である。

[図2]第１実施形態に係る水素検出用素子１の厚さ方向の部分断面図である。

[図3]第１実施形態に係る水素検出用素子１を平面的に視た写真図である。

[図4]水素吸蔵金属３の水素吸蔵時間と、水素検出用素子１を透過する赤外光の波長のピーク値との関係を示す図である。

[図5]水素吸蔵金属３が配列パターンＰ１～Ｐ４で配列された場合の赤外光波長と透過率との関係を示す図である。

[図6]第２実施形態に係る水素吸蔵金属を成膜するスパッタ装置ＳＰの概略的な構成図である。

[図7]チャンバー２０に水素ガスを導入した後に窒素ガスを導入したときの経過時間とスペクトル損失との関係を示す図である。

[図8]水素吸蔵金属３においてパラジウムおよび金の含有比率を変えた場合の膜厚と水素吸蔵時間との関係を示す図である。

[図9]水素吸蔵金属３においてパラジウムおよび金の含有比率を変えた場合の膜厚と水素放出時間との関係を示す図である。

[図10]第３実施形態に係る水素検出用素子１の厚さ方向の部分断面図である。

。

[図11]第３実施形態に係る水素検出用素子１を平面的に視た写真図である。

[図12]第３実施形態に係る水素吸蔵金属３（パラジウムで形成）の水素吸蔵時間と、水素検出用素子１を透過する赤外光の波長のピーク値との関係を示す図である。

[図13]水素吸蔵金属３（パラジウムで形成）に孔部４が配列パターンＰ１１～Ｐ１４で配列された場合の赤外光波長と透過率との関係を示す図である。

[図14]第３実施形態に係る水素吸蔵金属３（パラジウムと金とで形成）の水素吸蔵時間と、水素検出用素子１を透過する赤外光の波長のピーク値との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の水素検出用素子、水素検出用素子の製造方法および水素検出装置の実施の形態を、図１ないし図１４を参照して説明する。

[0023] ［第１実施形態］

図１は、第１実施形態に係る水素検出用素子１を備えた水素検出装置１００の概略的な構成図である。

水素検出装置１００は、水素検出用素子１、窒素供給部１１、水素供給部１２、混合器１３、チャンバー２０、光源部３０、受光部４０、および演算部５０を備えている。

[0024] 混合器１３は、窒素供給部１１から供給される窒素と、水素供給部１２から供給される水素とを所定の混合比率（例えば、水素濃度が４％）に混合し、配管１４を介して所定の流量（例えば、５００ｍＬ／ｈ）でチャンバー２０に供給する。チャンバー２０は、水素検出用素子１を収納している。チャンバー２０には、窒素と水素の混合気体が導入される配管１４と、混合気体が排気される配管１５とが接続されている。

[0025] 光源部３０は、チャンバー２０内の水素検出用素子１に対して所定波長の光を出射する。光源部３０が出射する光は、一例として赤外光である。受光部４０は、光源部３０が出射し、水素検出用素子１を介した光を受光する。本実施形態における受光部４０は、水素検出用素子１を透過した光を受光する。受光部４０は、光を受光した結果を演算部５０に出力する。演算部５０は、受光部４０による受光結果から表面プラズモン共鳴（詳細は後述）に基づく演算を実施して、水素を検出する。

[0026] 図２は、水素検出用素子１の厚さ方向の部分断面図である。図３は、水素

検出用素子１を平面的に視た写真図である。

図２に示すように、水素検出用素子１は、基材２の表面２ａ上に配置された水素吸蔵金属３を有している。基材２は、例えば、シリコンウエハで形成されている。

[0027] 水素吸蔵金属３は、表面２ａから突出する直径Ｄの円柱状に成膜された膜体である。水素吸蔵金属３は、表面２ａに沿った一方向（図３中、左右方向）に、直径Ｄよりも大きな周期（ピッチ）ＰＸ（ＰＸ＞Ｄ）で配列されている。また、水素吸蔵金属３は、一辺の長さＰＸの正三角形の頂点位置に配置されている。従って、上記図３中、左右方向に並ぶ水素吸蔵金属３の列は、図３中、上下方向に$\sqrt{3}$×ＰＸ／２で表される周期ＰＹで配列されている。

[0028] 水素吸蔵金属３は、水素を吸蔵したときに誘電率（屈折率）が変化する材料であり、本実施形態では、一例として、膜厚５０ｎｍのパラジウムで形成されている。水素吸蔵金属３の直径Ｄは、検出対象（共振波長）に応じて設定され、例えば、０．５～０．９μｍである。

[0029] 上記の水素吸蔵金属３は、例えば、フォトリソグラフィ工程でパターニングされる。フォトリソグラフィ工程の一例としては、基材２の表面２ａ上にスパッタ等によってパラジウム膜を全面的に成膜した後に、スピンコート等によってネガ型のフォトレジストを塗布し、その後に、上記複数の水素吸蔵金属３の配置および直径に対応した開口部を有するマスクを介して、フォトレジストにおける水素吸蔵金属３が形成される領域を露光する。その後に、現像・エッチングにより露光領域以外のパラジウム膜を除去することにより、上記配列で水素吸蔵金属３がパターニングされた水素検出用素子１が得られる。

なお、水素吸蔵金属３のパターニングは、上記の方法に限定されない。例えば、基材２の表面２ａ上にスピンコート等によってポジ型のフォトレジストを塗布した後に、上記複数の水素吸蔵金属３の配置および直径に対応した開口部を有するマスクを介して、フォトレジストにおける水素吸蔵金属３が形成される領域を露光する。そして、現像により水素吸蔵金属３が形成され

る領域のフォトレジストを除去した後に、スパッタ等によってパラジウム膜を全面的に成膜し、その後に有機溶媒などを用いてフォトレジストおよび当該フォトレジスト上に成膜されたパラジウム膜を取り去るリフトオフ法を用いることにより、上記配列で水素吸蔵金属３がパターニングされた水素検出用素子１を得ることができる。

[0030] 上記構成の水素検出装置１００においては、光源部３０から出射された赤外光（例えば、波長１３００ｎｍ）が水素検出用素子１を照明し、赤外光の一部が水素検出用素子１を透過して受光部４０に入射する。チャンバー２０に対しては、混合器１３を介して水素が供給されているため、水素検出用素子１に収納されている水素検出用素子１の水素吸蔵金属３は水素を吸蔵することで誘電率（屈折率）が変化する。

[0031] 図４は、水素吸蔵金属３の水素吸蔵時間（水素供給開始からの経過時間）と、直径Ｄ＝０．８μｍ、周期ＰＸ＝１．５２５μｍの配列パターンで水素吸蔵金属３が配列された水素検出用素子１を透過する赤外光の波長のピーク値との関係を示す図である。図４に示されるように、水素吸蔵金属３の水素吸蔵が進むと、水素検出用素子１を透過する赤外光のピーク波長が長波長側に変化する。また、水素吸蔵金属３の水素吸蔵が進むと、水素吸蔵金属３が水素吸蔵していない場合と比較して、水素検出用素子１を透過する赤外光の透過率（すなわち、受光部４０が受光する赤外光の光量）が上昇する。

[0032] 図５は、水素検出用素子１において、水素吸蔵金属３が直径Ｄ＝０．６３μｍ、周期ＰＸ＝１．３６μｍの配列パターンＰ１で配列された場合、水素吸蔵金属３が直径Ｄ＝０．６８μｍ、周期ＰＸ＝１．４１μｍの配列パターンＰ２で配列された場合、水素吸蔵金属３が直径Ｄ＝０．７２μｍ、周期ＰＸ＝１．４９μｍの配列パターンＰ３で配列された場合、図４に示したように、水素吸蔵金属３が直径Ｄ＝０．８μｍ、周期ＰＸ＝１．５２５μｍの配列パターンＰ４で配列された場合の赤外光波長と透過率との関係を示す図である。

[0033] また、図５には、水の赤外吸収スペクトルの存在領域Ｈ１、Ｈ２およびＨ

３と、二酸化炭素の赤外吸収スペクトルの存在領域Ｃ１とが示されている。図５に示されるように、配列パターンＰ１～Ｐ４の水素検出用素子１を透過した赤外光のスペクトルは、水の赤外吸収スペクトルの存在領域Ｈ１、Ｈ２およびＨ３と、二酸化炭素の赤外吸収スペクトルの存在領域Ｃ１とから外れた波長帯域にピークを有している。そのため、水素検出時に、受光部４０は、赤外光の光路における雰囲気に含まれる水および二酸化炭素による吸光の影響を抑えた状態で水素検出用素子１を透過した赤外光を受光することができる。

[0034] 演算部５０は、水および二酸化炭素による吸光の影響を抑えて受光された情報に基づき、水素検出用素子１における水素吸蔵前の赤外光の透過率と、水素吸蔵後の赤外光の透過率との差分に応じて水素を検出する。

[0035] 以上説明したように、本実施形態の水素検出用素子１および水素検出装置１００においては、水素検出用素子１を透過した赤外光のスペクトルが、水の赤外吸収スペクトルの存在領域Ｈ１、Ｈ２およびＨ３と、二酸化炭素の赤外吸収スペクトルの存在領域Ｃ１とから外れた波長帯域にピークを有する配列パターン（直径Ｄ、周期ＰＸ）で水素吸蔵金属３を配置することにより、赤外光の光路における雰囲気に含まれる水および二酸化炭素による吸光の影響を抑えた状態で高精度に水素を検出することが可能になる。

[0036] なお、上記実施形態では、水素検出用素子１を透過した赤外光を受光する構成としたが、例えば、水素吸蔵金属３からの反射光や回折光を受光する構成であってもよい。回折光を受光する場合、本実施形態の水素検出用素子１および水素検出装置１００においては、水素吸蔵金属３が正三角形の頂点の位置に配置されることで隣り合う水素吸蔵金属３の間隔が方向に依らず等間隔であるため一定周期の回折光がとなる。そのため、本実施形態の水素検出用素子１および水素検出装置１００においては、水素吸蔵金属３を格子状に配列した場合のように、方向に応じて水素吸蔵金属３の間隔が異なって受光した回折光の光量が変動することなく、高精度の水素検出が可能になる。

[0037] ［第２実施形態］

次に、水素検出用素子１の第２実施形態について、図６乃至図９を参照して説明する。

上記第１実施形態では、水素吸蔵金属３がパラジウムで形成される構成を例示したが、第２実施形態ではパラジウムと触媒としての貴金属とを含む構成について説明する。貴金属としては、金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、白金（Ｐｔ）等を用いることが可能であるが、本実施形態では金を用いる場合について説明する。

[0038] 図６は、基材２上に水素吸蔵金属を成膜するスパッタ装置ＳＰの概略的な構成図である。スパッタ装置ＳＰは、基板ホルダー６０、パラジウムターゲットを有するパラジウムスパッタ部６１、および金ターゲットを有する金スパッタ部６２を備えている。

[0039] 基板ホルダー６０のパラジウムスパッタ部６１および金スパッタ部６２との対向面には複数（図６では４枚）の基材２が保持される。基板ホルダー６０は、対向面の法線と平行な軸周りに回転可能である。

[0040] スパッタ装置ＳＰは、アルゴン等の不活性ガスで満たされた空間で、ターゲットに高電圧（例えば、５００ｅＶ）をかけ放電させることで不活性ガスが原子化してターゲットに衝突することでターゲットの原子が叩き出され、基板２上に付着して成膜される。また、スパッタ装置ＳＰにおいては、基板ホルダー６０が回転することによりパラジウムおよび金が基材２上に成膜される。

[0041] パラジウムターゲットおよび金ターゲットの双方に高電圧をかけることにより、基材２上には、パラジウムおよび金が同時に成膜される。また、基板ホルダー６０が回転することにより、各基材２には、パラジウムおよび金が交互に成膜されることによりパラジウムおよび金が合金のように均一に配置された膜体が形成される。また、例えば、パラジウムスパッタ部６１および金スパッタ部６２に印加する電圧やスパッタ時間を調整することにより、任意の体積比または重量比でパラジウムおよび金が含まれる膜体を形成することが可能である。さらに、パラジウムターゲットおよび金ターゲットの一方

にのみ交互に電圧を印加し、各印加時間を調整することにより、印加時間に対応した膜厚のパラジウム層および金層が交互に積層された膜体を形成することが可能である。

[0042] 図７は、水素吸蔵金属３がパラジウムおよび金を含む場合に、チャンバー２０に水素ガスを導入した後に窒素ガスを導入したときの経過時間とスペクトル損失との関係を示す図である。図７においては、導入開始時（時間０秒）から２８０秒間水素ガスを導入した後に、水素ガス導入開始から６５０秒経過までの３７０秒間窒素ガスを導入した結果が示されている。図７に示されるように、チャンバー２０への水素ガス導入に伴う水素吸蔵金属３の水素吸蔵により、スペクトル損失が低下して赤外光の透過率が上昇している。その後に窒素ガスを導入することにより、水素吸蔵金属３において水素が放出されることでスペクトル損失が増加して赤外光の透過率が水素ガス導入前のレベルに戻ることが確認できた。

[0043] 図８は、水素吸蔵金属３においてパラジウムおよび金の含有比率を変えた場合の膜厚と水素吸蔵時間との関係を示す図である。また、図８においては、パラジウムおよび金を成膜する際に基材２を２５０℃に加熱した場合と加熱しない場合（室温）とについて、膜厚と水素吸蔵時間との関係が示されている。より詳細には、基材２を２５０℃に加熱した状態でパラジウムのみを成膜した膜体Ａ（□－□で示す膜体Ａ）、基材２を加熱しないで金とパラジウムとを含有比率１：１で成膜した膜体Ｂ（▽－▽で示す膜体Ｂ）、基材２を２５０℃に加熱した状態で金とパラジウムとを含有比率２：３で成膜した膜体Ｃ（△－△で示すＣ）、基材２を２５０℃に加熱した状態で金とパラジウムとを含有比率１：１で成膜した膜体Ｄ（○－○で示す膜体Ｄ）、基材２を２５０℃に加熱した状態で金とパラジウムとを含有比率２：１で成膜した膜体Ｅ（×－×で示す膜体Ｅ）のそれぞれについて、水素吸蔵金属３の膜厚と水素吸蔵時間との関係が示されている。

[0044] また、図９は、水素吸蔵金属３においてパラジウムおよび金の含有比率を変えた場合の膜厚と水素放出時間との関係を示す図である。図９においても

パラジウムおよび金を成膜する際に基材２を２５０℃に加熱した場合と加熱しない場合（室温）とについて、上記５つの成膜条件のそれぞれで膜厚と水素放出時間との関係が示されている。

[0045] 図８に示されるように、パラジウムのみを成膜した膜体Ａに対して、加熱条件が同じでパラジウムおよび金を成膜した膜体Ｃ、Ｅは、水素吸蔵時間が短く水素を短時間で検出可能となることを確認できた。また、加熱しないで成膜した膜体Ｂに対して、加熱の有無に依らず加熱した状態で成膜した膜体Ａ、Ｃ、Ｄ、Ｅは、水素吸蔵時間が短く水素を短時間で検出可能となることを確認できた。

[0046] 図９に示されるように、パラジウムのみを成膜した膜体Ａに対して、パラジウムおよび金を成膜した膜体Ｂ～Ｅは、水素放出時間が同等（膜体Ｅ）または長くなり（膜体Ｂ～Ｄ）優位性を確認できなかった。また、加熱しないで成膜した膜体Ｂに対して、加熱の有無に依らず加熱した状態で成膜した膜体Ａ、Ｃ、Ｄ、Ｅは、水素放出時間が短く水素放出（水素の減少または消失）を短時間で検出可能となることを確認できた。

[0047] 図８および図９に示される結果から、基材２を２５０℃に加熱した状態で水素吸蔵金属３をパラジウムのみで成膜した膜体Ａ、パラジウムおよび金の両方で成膜した膜体Ｃ～Ｅはいずれも、基材２を加熱しないで成膜した膜体Ｂよりも水素吸蔵および水素放出が速く水素検出および水素放出検出が短時間で行える水素検出用素子１を構成することを確認できた。

[0048] また、図８および図９に示される結果から、金とパラジウムとを含有比率２：１で成膜した膜体Ｅは、パラジウムのみを成膜した膜体Ａよりも水素吸蔵速度および水素放出速度が同等以上であり、水素検出および水素放出検出を迅速に行える水素検出用素子１を構成することを確認できた。

[0049] ［第３実施形態］

次に、水素検出用素子１の第３実施形態について、図１０乃至図１４を参照して説明する。

上記第１実施形態では、水素吸蔵金属３が基材２の表面から突出する円柱

状である構成について説明したが、第３実施形態では、水素吸蔵金属３が孔部を有し基材２の表面２ａに面状に成膜される構成について説明する。

[0050] 図１０は、水素検出用素子１の厚さ方向の部分断面図である。図１１は、水素検出用素子１を平面的に視た写真図である。本実施形態の水素検出用素子１は、基材２の表面２ａ上に水素吸蔵金属３が面状に成膜されている。水素吸蔵金属３には、所定の位置に配置された複数の孔部４が形成されている。換言すると、水素吸蔵金属３は、基材２の表面２ａにおける孔部４を除いた領域に面状に成膜されている。

[0051] 孔部４は、直径Ｄ１の平面視円形に形成されている。直径Ｄ１は、一例として、０．５～０．８μｍ程度である。孔部４は、表面２ａに沿った一方向（図１１中、上下方向）に、直径Ｄ１よりも大きな周期（ピッチ）ＰＹ（ＰＹ＞Ｄ）で配列されている。また、孔部４は、一辺の長さＰＹの正三角形の頂点位置に配置されている。従って、上記図１１中、上下方向に並ぶ孔部４の列は、図１１中、左右方向に$\sqrt{3}\times PY/2$で表される周期ＰＸで配列されている。このように、孔部４が所定の直径Ｄ１で所定の周期で配列された水素吸蔵金属３は、表面プラズモン共鳴特性により光がサブ波長の直径Ｄ１の孔部４を特性的な波長において透過する。

[0052] 上記の水素吸蔵金属３および孔部４は、例えば、フォトリソグラフィ工程でパターニングされる。フォトリソグラフィ工程の一例としては、基材２の表面２ａ上にスパッタ等によってパラジウム膜を全面的に成膜した後に、スピンコート等によってポジ型のフォトレジストを塗布し、その後に、上記複数の孔部４の配置および直径に対応した開口部を有するマスクを介して、フォトレジストにおける孔部４が形成される領域を露光する。その後に、現像・エッチングにより孔部４の位置のパラジウム膜を除去することにより、水素吸蔵金属３に上記配列で孔部４がパターニングされた水素検出用素子１が得られる。

なお、本実施形態においても、水素吸蔵金属３および孔部４のパターニングは上記の方法に限定されず、上述したリフトオフ法を用いることができる

。例えば、基材２の表面２ａ上にスピンコート等によってネガ型のフォトレジストを塗布した後に、上記複数の孔部４の配置および直径に対応した開口部を有するマスクを介して、フォトレジストにおける孔部４が形成される領域を露光する。そして、現像により露光領域以外（水素吸蔵金属３が成膜される領域）のフォトレジストを除去した後に、スパッタ等によってパラジウム膜を全面的に成膜し、その後に、有機溶媒などを用いて孔部４が形成される領域のフォトレジストおよび当該フォトレジスト上に成膜されたパラジウム膜を取り去るリフトオフ法を用いることにより、水素吸蔵金属３に上記配列で孔部４がパターニングされた水素検出用素子１を得ることができる。

[0053] 図１２は、水素吸蔵金属３の水素吸蔵時間（水素供給開始からの経過時間）と、水素吸蔵金属３に直径Ｄ１＝０．６５μｍ、周期ＰＹ＝１．５２５μｍの配列パターンで孔部４が配列された水素検出用素子１を透過する赤外光の波長のピーク値との関係を示す図である。ここでの水素吸蔵金属３（パラジウムで形成）は、パラジウムのみを成膜した膜体で形成されている。

図１２に示されるように、水素吸蔵金属３（パラジウムで形成）の水素吸蔵が進むと、水素検出用素子１を透過する赤外光のピーク波長が長波長側に変化する。また、水素吸蔵金属３（パラジウムで形成）の水素吸蔵が進むと、水素吸蔵金属３が水素吸蔵していない場合と比較して、水素検出用素子１を透過する赤外光の透過率（すなわち、受光部４０が受光する赤外光の光量）が減少する。

[0054] 図１３は、水素検出用素子１において、水素吸蔵金属３に孔部４が直径Ｄ＝０．５３μｍ、周期ＰＹ＝１．３６μｍの配列パターンＰ１１で配列された場合、水素吸蔵金属３に孔部４が直径Ｄ＝０．５７μｍ、周期ＰＹ＝１．４１μｍの配列パターンＰ１２で配列された場合、水素吸蔵金属３に孔部４が直径Ｄ＝０．６１μｍ、周期ＰＹ＝１．４９μｍの配列パターンＰ１３で配列された場合、図１２に示したように、水素吸蔵金属３に孔部４が直径Ｄ＝０．６５μｍ、周期ＰＹ＝１．５２５μｍの配列パターンＰ１４で配列された場合の赤外光波長と透過率との関係を示す図である。いずれの場合の水

素吸蔵金属３も、パラジウムのみを成膜した膜体で形成されている。

[0055] 図１３には、水の赤外吸収スペクトルの存在領域Ｈ１、Ｈ２およびＨ３と、二酸化炭素の赤外吸収スペクトルの存在領域Ｃ１とが示されている。図１３に示されるように、配列パターンＰ１１～Ｐ１４の水素検出用素子１を透過した赤外光のスペクトルは、水の赤外吸収スペクトルの存在領域Ｈ１、Ｈ２およびＨ３と、二酸化炭素の赤外吸収スペクトルの存在領域Ｃ１とから外れた波長帯域にピークを有している。そのため、水素検出時に、受光部４０は、赤外光の光路における雰囲気に含まれる水および二酸化炭素による吸光の影響を抑えた状態で水素検出用素子１を透過した赤外光を受光することができる。

[0056] 図１４は、水素吸蔵金属３の水素吸蔵時間（水素供給開始からの経過時間）と、水素吸蔵金属３に直径Ｄ１＝０．６５μｍ、周期ＰＹ＝１．５２５μｍの配列パターンで孔部４が配列された水素検出用素子１を透過する赤外光の波長のピーク値との関係を示す図である。ここでの水素吸蔵金属３（パラジウムと金とで形成）は、金とパラジウムとを含有比率２０：８０で成膜した膜体で形成されている。

水素吸蔵金属３（パラジウムと金とで形成）および孔部４は、例えば、パラジウムのみを、パラジウムおよび金に変更する他は、上記と同様のフォトリソグラフィ工程でパターニングされる。

[0057] 図１４に示されるように、水素吸蔵金属３（パラジウムと金とで形成）の水素吸蔵が進むと、水素検出用素子１を透過する赤外光のピーク波長が長波長側に変化する。その際の変化量は、約８０ｎｍであり、水素吸蔵金属３（パラジウムで形成）に比べて減少している。また、水素吸蔵金属３（パラジウムと金とで形成）は、水素吸蔵時間が３０分程度であり、水素吸蔵金属３（パラジウムで形成）の場合（５０分程度）に比べて短く、水素をより短時間で検出可能となることを確認できる。

[0058] 本実施形態においても、演算部５０は、水および二酸化炭素による吸光の影響を抑えて受光された情報に基づき、水素検出用素子１における水素吸蔵

前の赤外光の透過率と、水素吸蔵後の赤外光の透過率との差分に応じて水素を検出する。

[0059] 以上のように、本実施形態では、水素吸蔵金属３に複数の孔部４が配列された、いわゆる、メタルホールアレイ形式の水素検出用素子１においても、水素検出用素子１を透過した赤外光のスペクトルが、水の赤外吸収スペクトルの存在領域Ｈ１、Ｈ２およびＨ３と、二酸化炭素の赤外吸収スペクトルの存在領域Ｃ１とから外れた波長帯域にピークを有する配列パターンで水素吸蔵金属３に孔部４を配置することにより、赤外光の光路における雰囲気に含まれる水および二酸化炭素による吸光の影響を抑えた状態で高精度に水素を検出することが可能になる。

[0060] また、本実施形態においては、孔部４が正三角形の頂点の位置に配置されているため、隣り合う孔部４の間隔が方向に依らず等間隔であるため、例えば、孔部４を格子状に配列した場合のように、方向に応じて孔部４の間隔が異なってプラズモン共鳴特性が変動してしまうような事態を生じさせることなく、高精度の水素検出が可能になる。

[0061] 以上、添付図面を参照しながら本発明に係る好適な実施形態について説明したが、本発明は係る例に限定されないことは言うまでもない。上述した例において示した各構成部材の諸形状や組み合わせ等は一例であって、本発明の主旨から逸脱しない範囲において設計要求等に基づき種々変更可能である。

[0062] 例えば、上記第１、第２実施形態では、基材２の表面２ａから突出する水素吸蔵金属３が複数配列される構成を例示したが、この構成に限定されない。例えば、基材２の表面２ａから突出する水素吸蔵金属３を単体で配置する構成であってもよい。

[0063] 上記第２実施形態で説明したスパッタ装置ＳＰについては、対向ターゲット法の他に、イオンビーム法、マグネトロン法、ＥＣＲ法、反応性スパッタリングなど、さまざまな方式のスパッタリングを適用してもよい。

符号の説明

[0064] １…水素検出用素子、２…基材、２ａ…表面、３…水素吸蔵金属、４…孔部、１００…水素検出装置

請求の範囲

[請求項1] 基材に所定の形状および大きさで水素吸蔵金属が配置され、入射した光によって誘導される表面プラズモン共鳴に基づいて水素が検出される水素検出用素子であって、

前記水素吸蔵金属は、パラジウムと貴金属とを含む膜体で形成され、

水素吸蔵した前記水素吸蔵金属を介した前記光のスペクトルは、二酸化炭素の前記光に対する吸収スペクトルと、水の前記光に対する吸収スペクトルとから外れた波長帯域にピークを有する水素検出用素子。

[請求項2] 前記水素吸蔵金属は、前記基材の表面から突出する円柱状に成膜されている

請求項１記載の水素検出用素子。

[請求項3] 前記水素吸蔵金属は、正三角形の頂点の位置に複数配置されている

請求項２記載の水素検出用素子。

[請求項4] 前記水素吸蔵金属は、前記基材の表面に面状に成膜され、所定の直径およびピッチで配列された複数の孔部を有する

請求項１記載の水素検出用素子。

[請求項5] 前記複数の孔部は、正三角形の頂点の位置に配置されている

請求項４記載の水素検出用素子。

[請求項6] 請求項１から５のいずれか一項に記載の水素検出用素子と、

前記光を出射可能な光源部と、

前記水素検出用素子を介した前記光を受光する受光部と、

前記受光部の受光結果に基づいて水素を検出する検出部と、

を備える水素検出装置。

[請求項7] 基材に所定の形状および大きさで水素吸蔵金属が配置され、入射した光によって誘導される表面プラズモン共鳴に基づいて水素が検出される水素検出用素子の製造方法であって、

前記水素吸蔵金属をパラジウムと貴金属とを含む膜体で形成するとともに、

水素吸蔵した前記水素吸蔵金属を介した前記光のスペクトルのピークが、二酸化炭素の前記光に対する吸収スペクトルと、水の前記光に対する吸収スペクトルとから外れた波長帯域となる前記水素吸蔵金属を形成する水素検出用素子の製造方法。

[請求項8] 前記基材を所定温度に加熱した状態で前記パラジウムおよび前記貴金属をスパッタにより前記水素吸蔵金属を成膜する

請求項７記載の水素検出用素子の製造方法。

[請求項9] 前記基材を２５０℃以上に加熱する

請求項８記載の水素検出用素子の製造方法。

[請求項10] 前記水素吸蔵金属を前記基材の表面から突出する円柱状に成膜する

請求項７から９のいずれか一項に記載の水素検出用素子の製造方法。

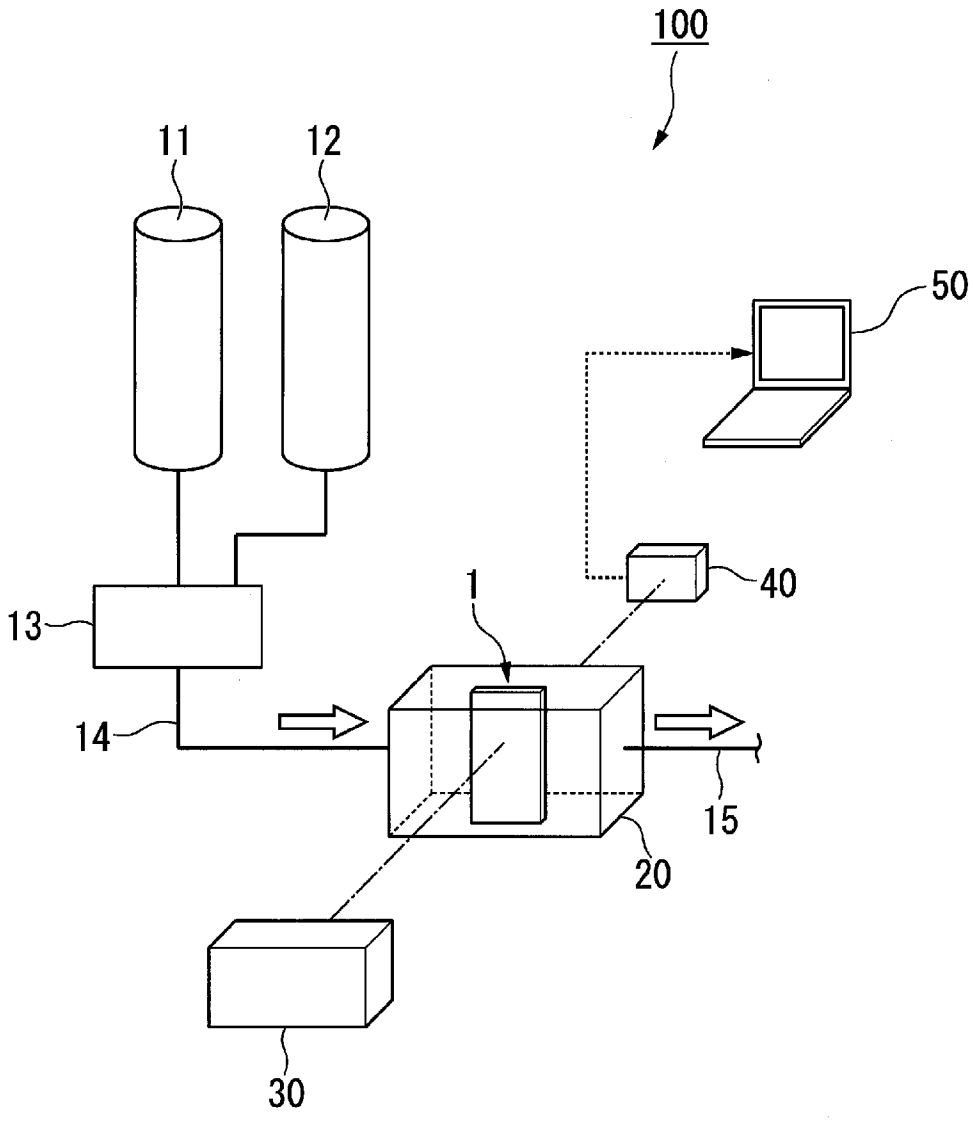
[請求項11] 前記水素吸蔵金属を前記基材の表面に、所定の直径およびピッチで配列された複数の孔部を有する面状に成膜する

請求項７から９のいずれか一項に記載の水素検出用素子の製造方法。

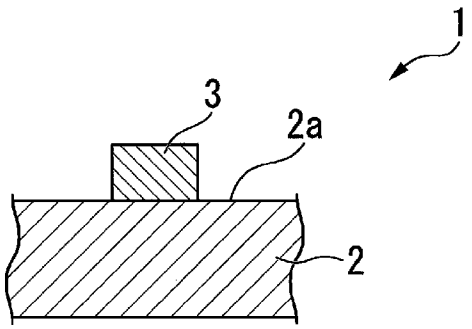
[請求項12] 前記複数の孔部を正三角形の頂点の位置に配置する

請求項１１記載の水素検出用素子の製造方法。

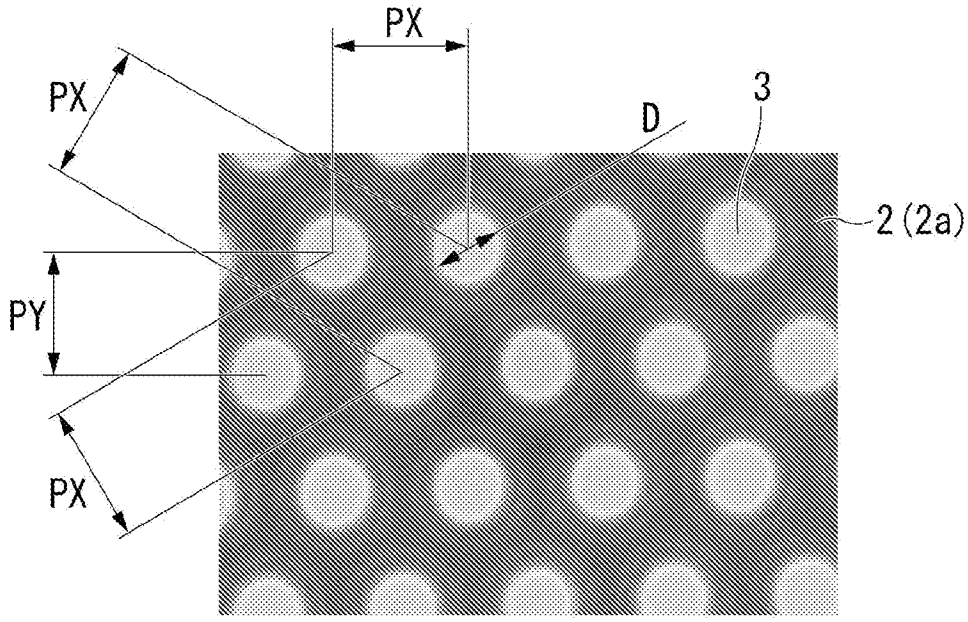
[図1]



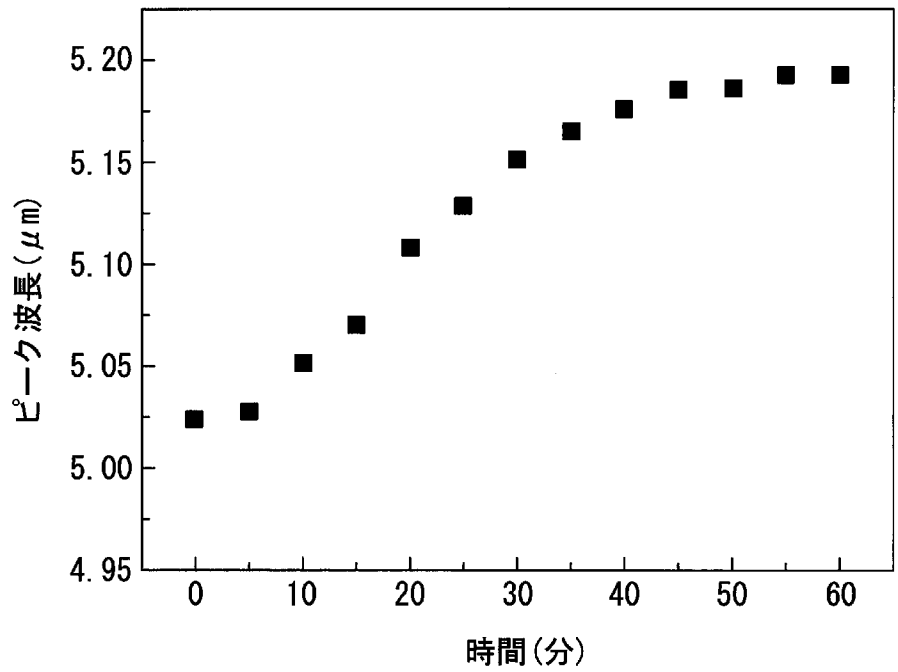
[図2]



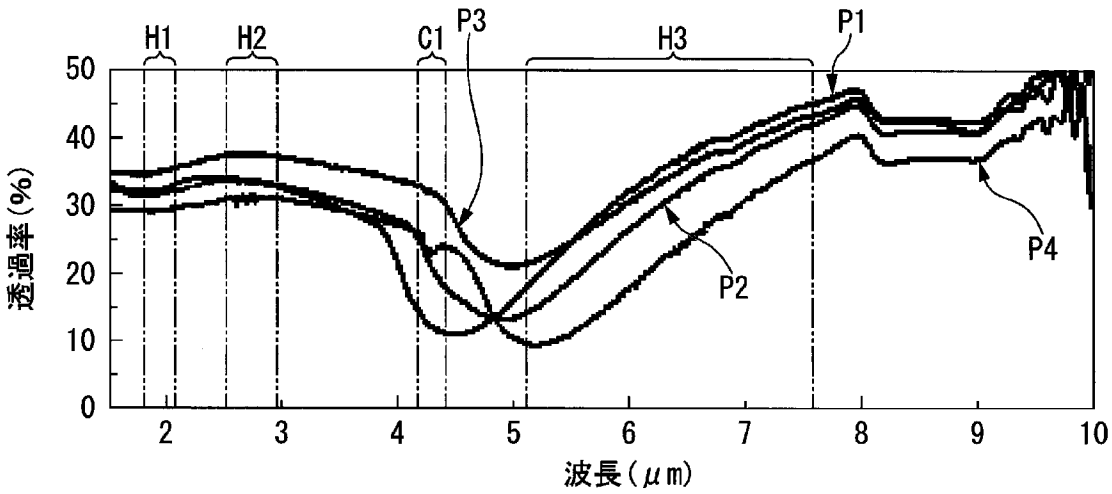
[図3]



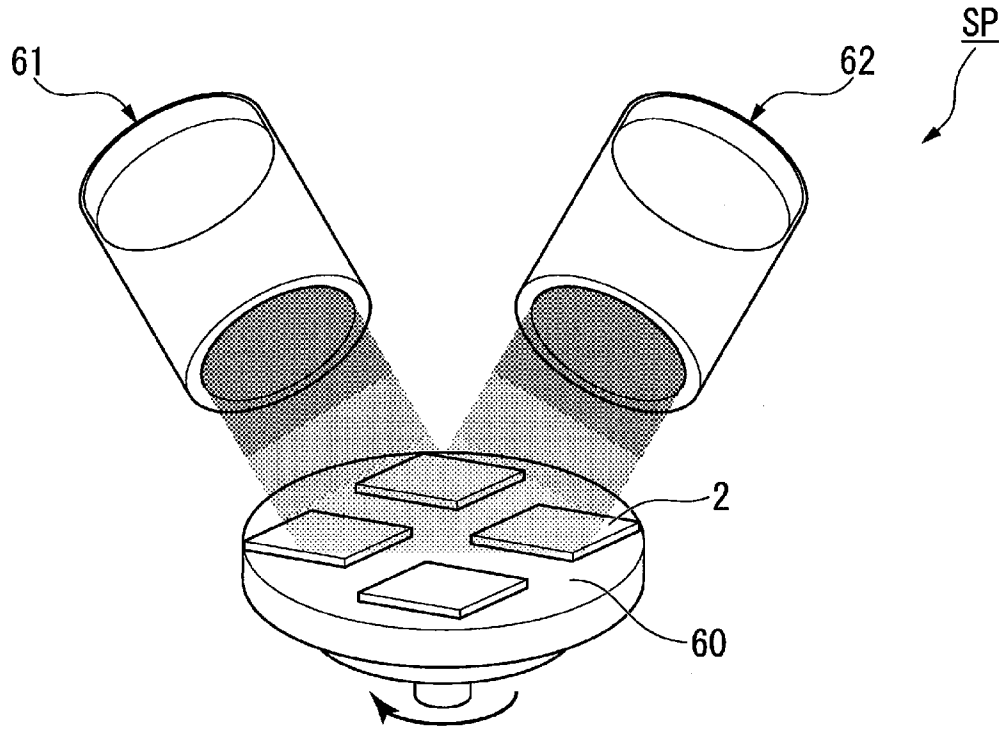
[図4]


5.20
5.15
5.10
5.05
5.00
4.95
ピーク波長(μm)
0
10
20
30
40
50
60
時間(分)

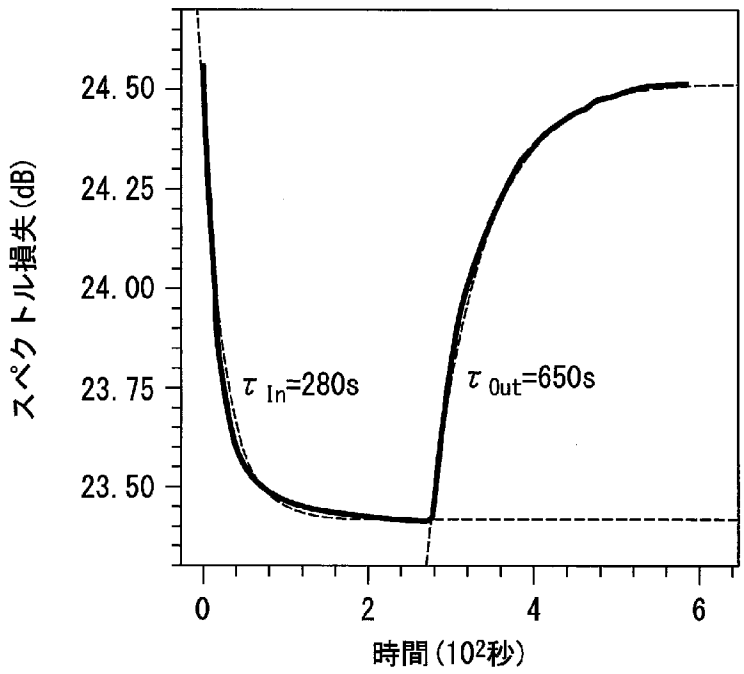
[図5]


H1
H2
C1
P3
H3
P1
P2
P4
50
40
30
20
10
0
透過率(%)
2
3
4
5
6
7
8
9
10
波長(μm)

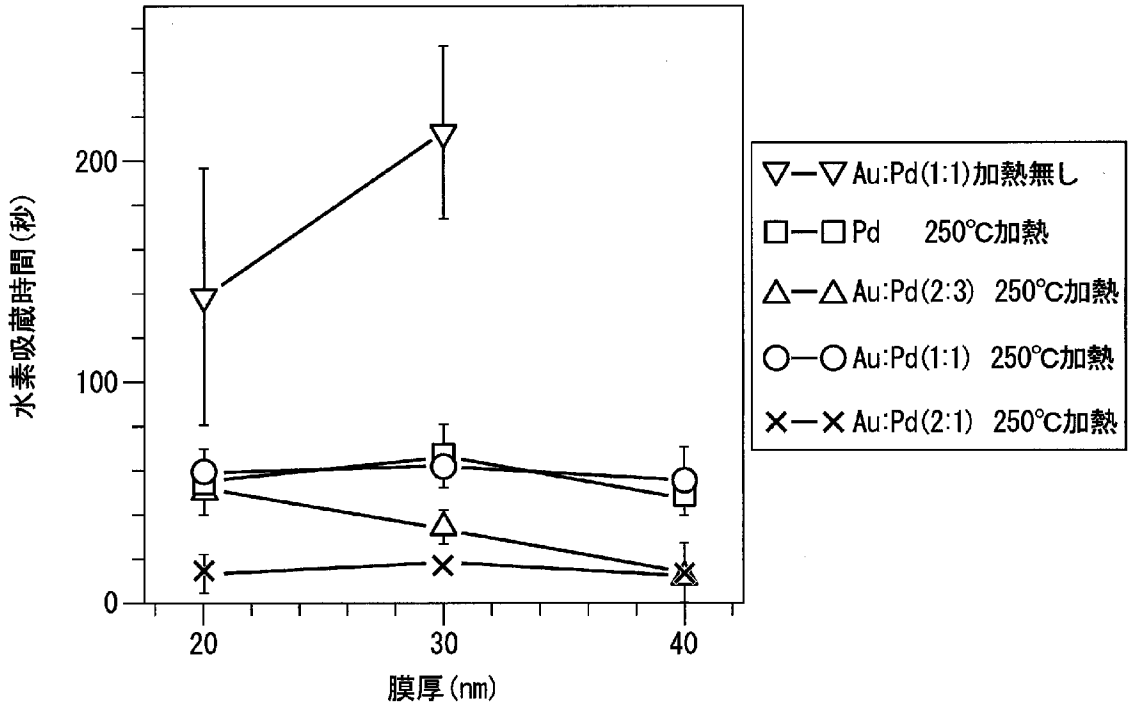
[図6]


61
62
SP
2
60

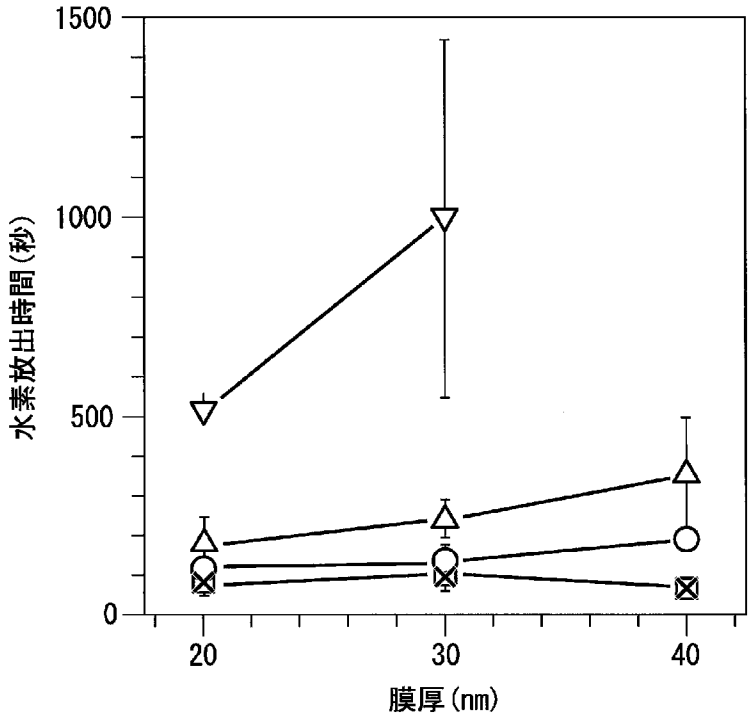
[図7]


24.50
24.25
24.00
23.75
23.50
スペクトル損失(dB)
τ In=280s
τ Out=650s
0
2
4
6
時間(10²秒)

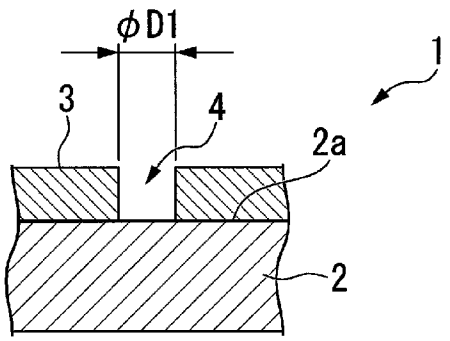
[図8]


水素吸蔵時間(秒)
200
100
0
20
30
40
膜厚(nm)
▽—▽ Au:Pd(1:1)加熱無し
□—□ Pd 250℃加熱
△—△ Au:Pd(2:3) 250℃加熱
○—○ Au:Pd(1:1) 250℃加熱
×—× Au:Pd(2:1) 250℃加熱

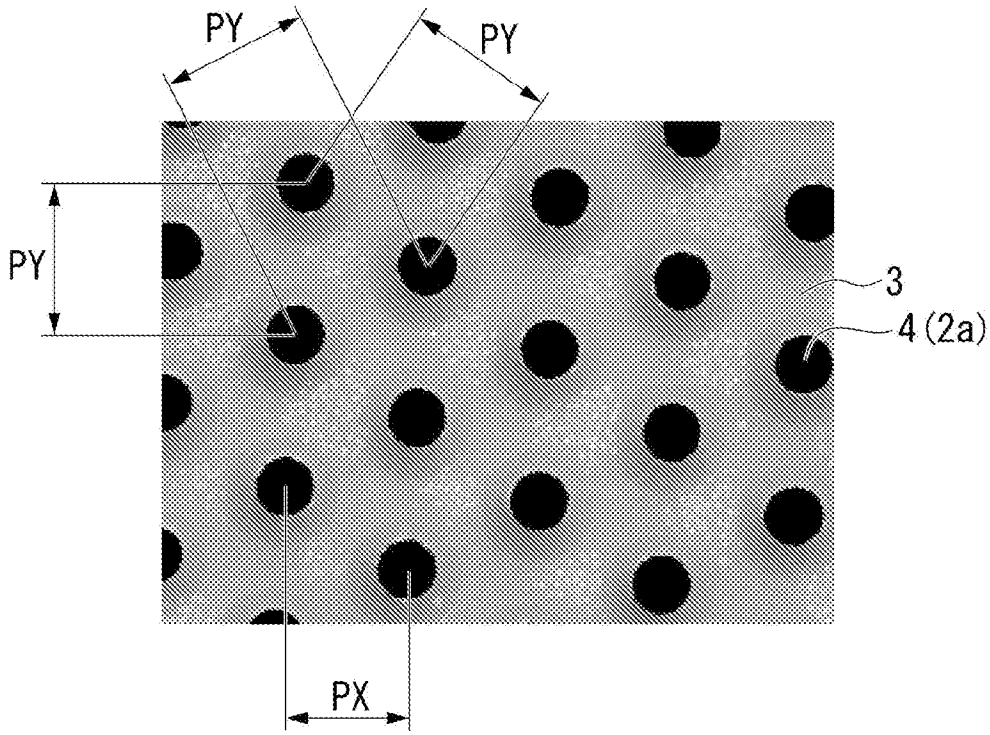
[図9]


水素放出時間(秒)
1500
1000
500
0
20
30
40
膜厚(nm)

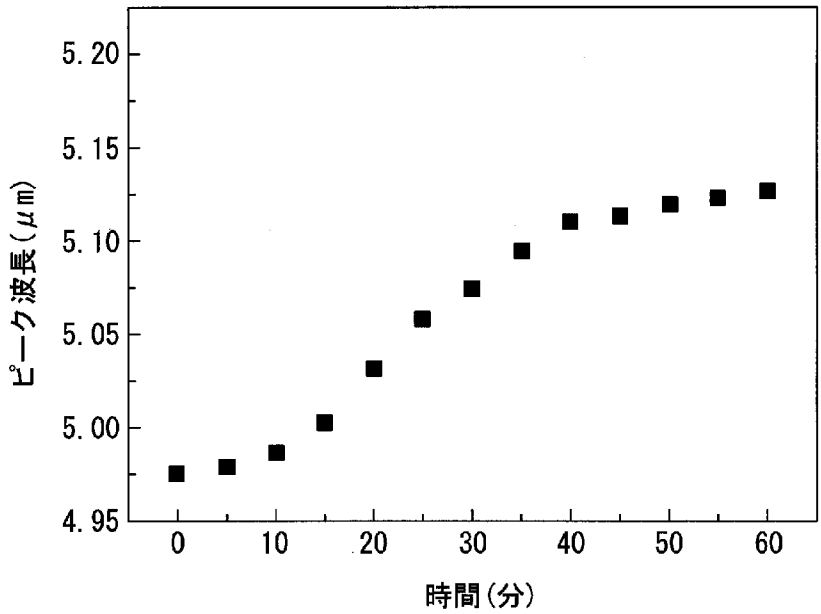
[図10]



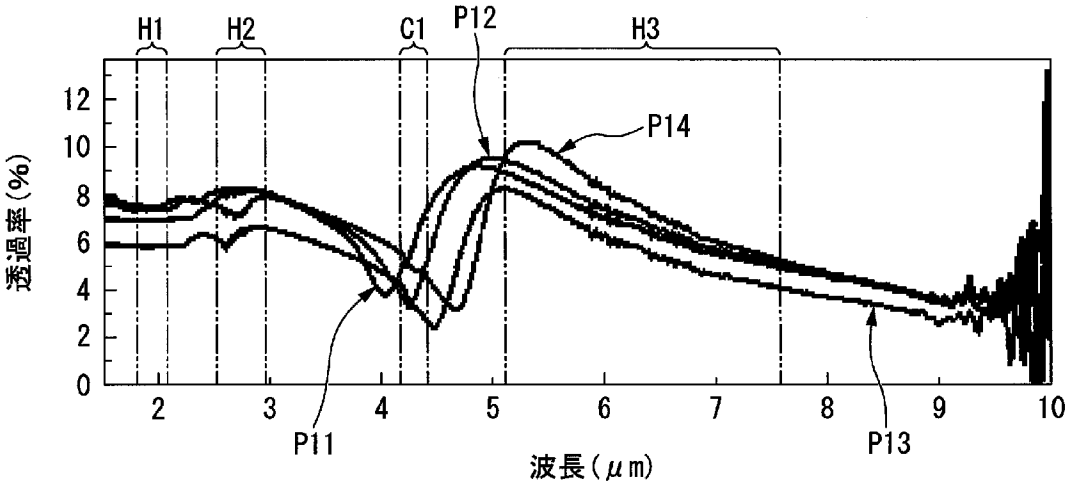
[図11]



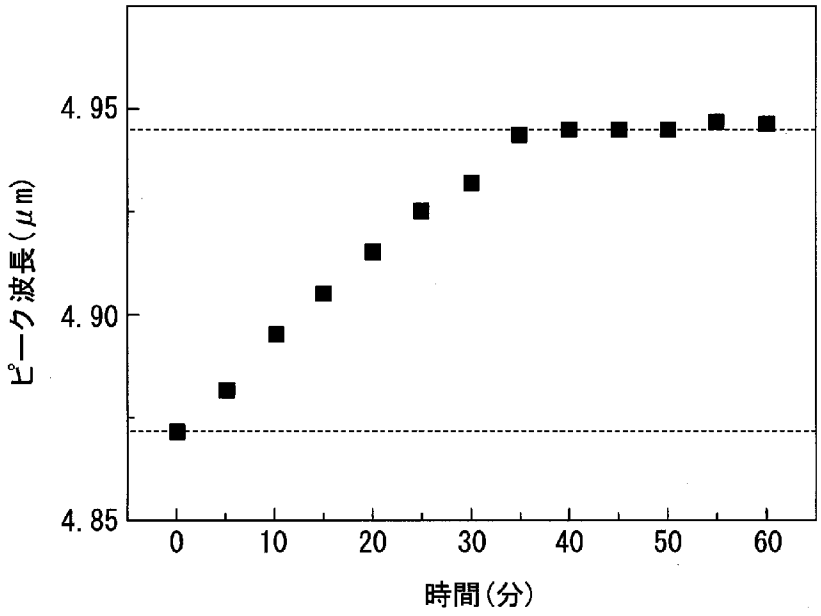
[図12]


5.20
5.15
5.10
5.05
5.00
4.95
ピーク波長(μm)
0
10
20
30
40
50
60
時間(分)

[図13]


H1
H2
C1
P12
H3
P14
12
10
8
6
4
2
0
透過率(%)
2
3
4
5
6
7
8
9
10
P11
P13
波長(μm)

[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/012805

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. G01N21/41(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. G01N21/00-21/01, G01N21/17-21/61, G01N27/00-27/10, G01N27/14-27/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDreamIII), JMEDPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/027899 A1 (JAPAN AVIATION ELECTRONICS INDUSTRY LTD.) 10 March 2011, column 4, line 24 to column 5, line 9, column 6, line 13 to column 11, line 18, fig. 1-9 & US 2012/0113424 A1, paragraphs [0020], [0039]-[0066], fig. 1-9	1-12
Y	ZHAO, Z. and CARPENTER, M. A., Annealing enhanced hydrogen absorption in nanocrystalline Pd/Au sensing films, Journal of Applied Physics, 15 June 2005, vol. 97, issue 12, pp. 124301-1-124301-7, INTRODUCTION(pp. 124301-1-124301-2)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07.06.2018	19.06.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/012805

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-216055 A (OMRON CORP.) 18 September 2008, paragraphs [0063]-[0104], [0139]-[0144], fig. 9-25, 40-43 & US 2008/0218761 A1, paragraphs [0097]-[0139], [0178]-[0183], fig. 9-25, 40-43 & CN 101261227 A	1-12
Y	JP 2017-49253 A (THERMO FISHER SCIENTIFIC (BREMEN) GMBH) 09 March 2017, paragraph [0046] & US 2017/0059403 A1, paragraph [0057] & GB 2541903 A & CN 106483097 A	1-12
Y	WO 2011/149031 A1 (HAGIWARA, Nobuko et al.) 01 December 2011, paragraph [0099] (Family: none)	1-12
Y	US 2008/0212102 A1 (NUZZO, Ralph G. et al.) 04 September 2008, paragraphs [0099]-[0114], fig. 1A (Family: none)	2-5, 10-12
Y	JP 2014-211362 A (YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) 13 November 2014, paragraphs [0038]-[0042], fig. 2 & US 2016/0054220 A1, paragraphs [0052]-[0056], fig. 2	2-5, 10-12
Y	JP 2008-196898 A (OSAKA PREFECTURE) 28 August 2008, paragraphs [0010]-[0014], fig. 1, 2 (Family: none)	2-5, 10-12
Y	US 7340941 B1 (FRUHBERGER, Bernd et al.) 11 March 2008, column 1, line 13 to column 2, line 32, column 6, line 57 to column 8, line 47, fig. 1-3 (Family: none)	8-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０１２８０５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01N21/41(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01N21/00-21/01, G01N21/17-21/61, G01N27/00-27/10, G01N27/14-27/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamIII), JMEDPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｙ	WO 2011/027899 A1（日本航空電子工業株式会社）2011.03.10, 第４欄第２４行－第５欄第９行、第６欄第１３行－第１１欄第１８行、図１－９ ＆ US 2012/0113424 A1, 段落［００２０］、［００３９］－［００６６］、図１－９	1-12

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０７．０６．２０１８	１９．０６．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｗ　１１２８
塚本　丈二
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５８

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	ZHAO, Z. and CARPENTER, M.A., Annealing enhanced hydrogen absorption in nanocrystalline Pd/Au sensing films, Journal of Applied Physics, 2005.06.15, vol.97, Issue 12, pp.124301-1－124301-7, INTRODUCTION(pp. 124301-1－124301-2)	1-12
Y	JP 2008-216055 A（オムロン株式会社）2008.09.18, 段落［００６３］－［０１０４］、［０１３９］－［０１４４］、図９－２５、図４０－４３ & US 2008/0218761 A1, 段落［００９７］－［０１３９］、［０１７８］－［０１８３］、図９－２５、図４０－４３ & CN 101261227 A	1-12
Y	JP 2017-49253 A（サーモ　フィッシャー　サイエンティフィック（ブレーメン）　ゲーエムベーハー）2017.03.09, 段落［００４６］ & US 2017/0059403 A1,段落［００５７］& GB 2541903 A & CN 106483097 A	1-12
Y	WO 2011/149031 A1（萩原　信子　他１名）2011.12.01, 段落［００９９］（ファミリーなし）	1-12
Y	US 2008/0212102 A1 (NUZZO, Ralph G. et al.) 2008.09.04, 段落［００９９］－［０１１４］、図１Ａ－Ｑ（ファミリーなし）	2-5, 10-12
Y	JP 2014-211362 A（国立大学法人横浜国立大学）2014.11.13, 段落［００３８］－［００４２］、図２ & US 2016/0054220 A1, 段落［００５２］－［００５６］、図２	2-5, 10-12
Y	JP 2008-196898 A（大阪府）2008.08.28, 段落［００１０］－［００１４］、図１－２（ファミリーなし）	2-5, 10-12
Y	US 7340941 B1 (FRUHBERGER, Bernd et al.) 2008.03.11, 第１欄第１３行－第２欄第３２行、第６欄第５７行－第８欄第４７行、図１－３（ファミリーなし）	8-12