

(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
2025年5月15日(15.05.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/100545 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 27/04 (2006.01) G01N 27/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/039976

(22) 国際出願日: 2024年11月11日(11.11.2024)

(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 2023-192233 2023年11月10日(10.11.2023) JP

(71) 出願人: 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 (JP).

(72) 発明者: 伊藤 信行 (ITO, Nobuyuki); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 (JP). 三嶋 智 (MISHIMA,

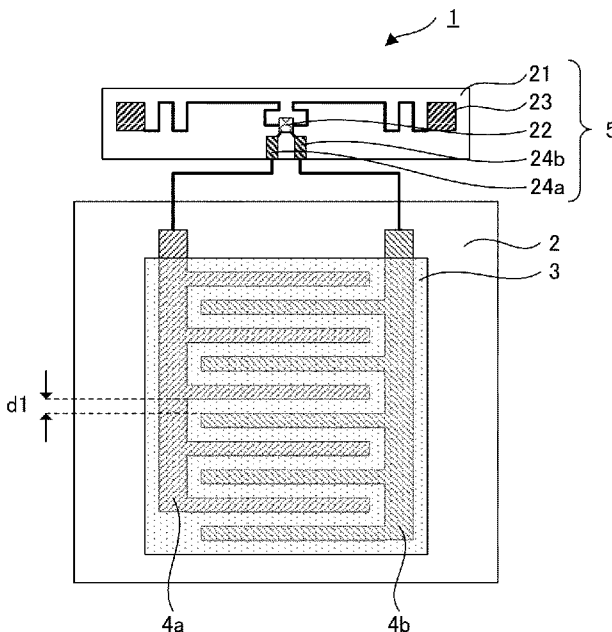
Satoru); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 (JP).

(74) 代理人: 山下 昭彦, 外 (YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 VPO京橋3階 東京セントラル特許事務所内 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) Title: HYDROGEN SENSOR AND HYDROGEN DETECTION SYSTEM

(54) 発明の名称: 水素センサおよび水素検知システム



(57) Abstract: The present disclosure provides a hydrogen sensor comprising: a substrate; a sensitive film disposed on a first surface of the substrate and including tungsten oxide and a catalyst for dissociating hydrogen molecules; a pair of electrodes disposed on the first surface of the substrate and in contact with the sensitive film; and an IC tag connected to the pair of electrodes. The IC tag: includes an IC chip, an antenna connected to the IC chip, and a pair of sensor terminals connected to the IC chip and connected respectively to the pair of electrodes; and is of an open/short type in which the IC chip is determined as being in a high resistance state when the resistance value between the sensor terminals is less than or equal to a first threshold resistance value and in a low resistance state when the resistance value between the sensor terminals is equal to or smaller than a second threshold resistance value that is smaller than the first threshold resistance value. The resistance value between the sensor terminals becomes equal to or greater than the first threshold resistance value when the hydrogen concentration is zero, and becomes equal to or smaller than the second threshold resistance value when the hydrogen concentration is a set value.

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本開示は、基板と、上記基板の第1面に配置され、水素分子を解離する触媒、および酸化タングステンを含む感応膜と、上記基板の上記第1面に上記感応膜に接して配置された一対の電極と、上記一対の電極に接続されたICタグと、を含む水素センサであって、上記ICタグが、ICチップと、上記ICチップに接続されたアンテナと、上記ICチップに接続され、上記一対の電極にそれぞれ接続された一対のセンサ用端子とを含み、上記ICチップが、上記センサ用端子間の抵抗値が第1閾値抵抗値以上のときに高抵抗状態と判定し、上記センサ用端子間の抵抗値が上記第1閾値抵抗値よりも小さい第2閾値抵抗値以下のときに低抵抗状態と判定する、オープンショートタイプであり、水素濃度がゼロのときの上記センサ用端子間の抵抗値が、上記第1閾値抵抗値以上になり、水素濃度が設定値のときの上記センサ用端子間の抵抗値が、上記第2閾値抵抗値以下になる、水素センサを提供する。

明 細 書

発明の名称：水素センサおよび水素検知システム

技術分野

[0001] 本開示は、水素センサおよび水素検知システムに関する。

背景技術

[0002] 近年、地球環境保護や化石燃料の枯渇防止の観点から、クリーンかつ循環可能なエネルギーの活用が望まれている。特に、水素ガスをエネルギー源として利用するための研究は、燃料電池を中心に活発に行われている。一方、水素ガスは、爆発限界濃度が4%から75%と広い。そのため、水素ガスをエネルギー源として普及させるには、水素の貯蔵や輸送等のハンドリングや、水素漏洩に対する安全装置が不可欠となる。

[0003] 例えば、都市ガスで用いられている付臭が考えられるが、水素ガスの場合、燃料電池の被毒、ガスタービンの劣化等の問題が生じる。そのため、付臭に代わる安全対策が求められている。そこで、安全性を確保するため、水素ガスの漏洩を検知する水素センサは、非常に重要になっている。

[0004] 従来の水素センサは、接触燃焼方式または半導体方式が主に用いられている。接触燃焼方式の水素センサは、白金やパラジウム等の触媒金属をヒータで加熱し、触媒に接触した水素ガスを空気中の酸素で酸化させる。この水素ガスの酸化作用で生ずる発熱を、触媒金属の導電率の変化として電気的に検出する。また、半導体方式の水素センサは、水素ガスの感応膜への吸着による感応膜の電気特性の変化、すなわち抵抗値の変化を検出する。この半導体式の水素センサも接触燃焼式と同様に、ヒータで加熱した状態で使用される。このように、接触燃焼方式や半導体方式等の従来の水素センサでは、加熱を行うため、防爆対応が必要な水素ガスに対してリスクがあった。

[0005] また、近年、ガスクロミック式の水素センサが注目されている。ガスクロミック式の水素センサは、水素の吸着により色が変化する三酸化タングステン等の金属酸化物と、水素ガスを水素原子に解離させる白金等の触媒とを備

えており、光学的に水素ガスを検知する。三酸化タングステン等の金属酸化物は、水素の吸着により電気特性も変化することから、ガスクロミック式の水素センサは、電氣的に水素ガスを検知することも可能である。（例えば特許文献 1 参照）

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第4496204号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献 1 に記載されている無線タグにおいては、共振回路が共振周波数の無線信号を受信すると、交流電流を誘起させ、交流電流が蓄電されて起動電力となり、データを送信する。一方、無線タグにおいては、水素が酸化タングステンに接触すると、酸化タングステンが導電化して、アンテナコイルが短絡することにより、インダクタンスが変動して、共振回路の共振周波数も変動する。その結果、無線信号を受信しても、交流電流が誘起されず、データが送信されなくなる。このように、上記無線タグは、水素の有無を、送信した無線信号に対する無線タグからの返信の有無により判断するというものである。しかし、上記無線タグでは、水素の有無しか検出できない。

[0008] 本開示は、上記実情に鑑みてなされたものであり、水素濃度を管理できる水素センサを提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本開示の一実施形態は、基板と、上記基板の第 1 面に配置され、水素分子を解離する触媒、および酸化タングステンを含む感応膜と、上記基板の上記第 1 面に上記感応膜に接して配置された一対の電極と、上記一対の電極に接続された IC タグと、を含む水素センサであって、上記 IC タグが、IC チップと、上記 IC チップに接続されたアンテナと、上記 IC チップに接続され、上記一対の電極にそれぞれ接続された一対のセンサ用端子とを含み、上

記 I C チップが、上記センサ用端子間の抵抗値が第 1 閾値抵抗値以上のときに高抵抗状態と判定し、上記センサ用端子間の抵抗値が上記第 1 閾値抵抗値よりも小さい第 2 閾値抵抗値以下のときに低抵抗状態と判定する、オープンショートタイプであり、水素濃度がゼロのときの上記センサ用端子間の抵抗値が、上記第 1 閾値抵抗値以上になり、水素濃度が設定値のときの上記センサ用端子間の抵抗値が、上記第 2 閾値抵抗値以下になる、水素センサを提供する。

[0010] 本開示の他の実施形態は、上述の水素センサを用いた水素検知システムを提供する。

[0011] 本開示の他の実施形態は、上述の水素検知システムを用いた、水素パイプラインを提供する。

発明の効果

[0012] 本開示における水素センサは、水素濃度を管理できるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本開示における水素センサを例示する概略平面図である。

[図2]本開示における水素センサにおいて、水素濃度とセンサ用端子間の抵抗値との関係を例示するグラフである。

[図3]本開示の実施形態に該当しない水素センサにおいて、水素濃度とセンサ用端子間の抵抗値との関係を例示するグラフである。

[図4]本開示における水素センサを例示する概略平面図である。

[図5]本開示における水素センサを例示する概略平面図である。

[図6]本開示における水素センサを例示する概略平面図である。

[図7]本開示における水素センサを例示する概略平面図である。

[図8]本開示における水素センサを例示する概略平面図である。

[図9]本開示における水素センサを例示する概略平面図である。

[図10]本開示における水素センサを例示する概略平面図である。

[図11]本開示における水素センサを例示する概略平面図である。

[図12]本開示における水素センサを例示する概略平面図である。

[図13]本開示における水素センサを例示する概略平面図である。

[図14]本開示における水素センサを例示する概略平面図である。

[図15]本開示における水素検知システムを例示する模式図である。

[図16]本開示における水素検知システムを例示する模式図である。

[図17]本開示における水素検知システムを例示する模式図である。

[図18]実施例1の水素センサにおいて、水素濃度とセンサ用端子間の抵抗値との関係を示すグラフである。

[図19]比較例1～2の水素センサにおいて、水素濃度とセンサ用端子間の抵抗値との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 下記に、図面等を参照しながら本開示の実施の形態を説明する。但し、本開示は多くの異なる態様で実施することが可能であり、以下に例示する実施の態様の記載内容に限定して解釈されない。また、図面は説明をより明確にするため、実施の態様に比べ、各部材の幅、厚さ、形状等について模式的に表される場合があるが、あくまで一例であって、本開示の解釈を限定しない。また、本明細書と各図において、既出の図に関して前述したものと同様の要素には、同一の符号を付して、詳細な説明を適宜省略することがある。

[0015] 本明細書において、ある部材の上に他の部材を配置する態様を表現するにあたり、単に「面側に」または「面に」と表記する場合、特に断りの無い限りは、ある部材に接するように、直上あるいは直下に他の部材を配置する場合と、ある部材の上方あるいは下方に、さらに別の部材を介して他の部材を配置する場合との両方を含む。

[0016] また、本明細書において、「シート」、「フィルム」、「板」等の用語は、呼称の違いのみに基づいて、互いから区別されない。例えば、「シート」は、フィルムや板とも呼ばれるような部材も含む意味で用いられる。

[0017] 以下、本開示における水素センサおよび水素検知システムについて、詳細に説明する。

[0018] A. 水素センサ

本開示における水素センサは、触媒および酸化タングステンを含む感応膜が、水素と反応すると、抵抗値が低下することを利用した水素センサである。本開示の発明者らは、このような水素センサにおいて、感応膜の抵抗値の変化を検出する部材について鋭意検討を行い、オープンショートタイプのＩＣチップに着目した。オープンショートタイプのＩＣチップは、端子間の抵抗値が第１の閾値以上になると高抵抗状態と判定し、端子間の抵抗値が第２の閾値以下になると低抵抗状態と判定することで、抵抗値の変化を検出するＩＣチップである。上記のような水素センサにオープンショートタイプのＩＣチップを適用する場合、空気雰囲気では、端子間の抵抗値が第１の閾値以上になり、雰囲気中の水素濃度が高くなると、端子間の抵抗値が第２の閾値以下になるように設計することが重要である。これにより、水素漏れを検知できるようになる。ここで、安価な水素センサを提供するには、市販のオープンショートタイプのＩＣチップを用いることが望ましい。しかし、市販のオープンショートタイプのＩＣチップでは、第１の閾値および第２の閾値が予め決まっている。そのため、水素センサにオープンショートタイプのＩＣチップを単に適用するだけでは、例えば、端子間の抵抗値が第２の閾値以下になったり、あるいは、雰囲気中の水素濃度が高くなっても、端子間の抵抗値が第２の閾値以下にならなかったりすることが判明した。空気雰囲気および水素雰囲気のいずれにおいても、端子間の抵抗値が第２の閾値以下になると、空気雰囲気でも水素が漏れていると判断されてしまう。また、雰囲気中の水素濃度が高くなっても、端子間の抵抗値が第２の閾値以下にならないと、水素漏れを検知できない。本開示の発明者らはさらに検討を重ね、オープンショートタイプのＩＣチップの第１の閾値および第２の閾値に応じて、感応膜の厚さや一对の電極の間隔等、感応膜および一对の電極を適宜設計することにより、水素濃度による端子間の抵抗値を調整できることを見出した。すなわち、上記のような水素センサにオープンショートタイプのＩＣチップを適用する場合において、空気雰囲気では、端子間の抵抗値が第１の閾値以

上になり、雰囲気中の水素濃度が高くなると、端子間の抵抗値が第2の閾値以下になるように設計できることを見出した。本開示は、このような知見に基づくものである。

[0019] なお、従来、オープンショートタイプのICチップは、配線や回路の断線を検知するために用いられるものである。本開示の発明者らによる報告以外に、水素センサにおいて、オープンショートタイプのICチップを用いた例は報告されていない。

[0020] 本開示における水素センサは、基板と、上記基板の第1面に配置され、水素分子を解離する触媒、および酸化タングステンを含む感応膜と、上記基板の上記第1面に上記感応膜に接して配置された一对の電極と、上記一对の電極に接続されたICタグと、を含む水素センサであって、上記ICタグが、ICチップと、上記ICチップに接続されたアンテナと、上記ICチップに接続され、上記一对の電極にそれぞれ接続された一对のセンサ用端子とを含み、上記ICチップが、上記センサ用端子間の抵抗値が第1閾値抵抗値以上のときに高抵抗状態と判定し、上記センサ用端子間の抵抗値が上記第1閾値抵抗値よりも小さい第2閾値抵抗値以下のときに低抵抗状態と判定する、オープンショートタイプであり、水素濃度がゼロのときの上記センサ用端子間の抵抗値が、上記第1閾値抵抗値以上になり、水素濃度が設定値のときの上記センサ用端子間の抵抗値が、上記第2閾値抵抗値以下になる。

[0021] 図1は、本開示における水素センサの一例を示す概略平面図である。図1に示すように、水素センサ1は、基板2と、基板2の第1面に配置され、水素分子を解離する触媒、および酸化タングステンを含む感応膜3と、基板2の第1面に感応膜3に接して配置された一对の電極4a、4bと、一对の電極4a、4bに接続されたICタグ5と、を含む。図1において、一对の電極4a、4bは、一对の櫛歯電極である。一对の電極4a、4bは、感応膜3の抵抗値の変化を検出可能な間隔d1をあけて交互に配置されている。また、ICタグ5は、第2の基板21と、第2の基板21の第1面に配置され、ICチップ22と、第2の基板21の第1面に配置され、ICチップ22

に接続されたアンテナ23と、第2の基板21の第1面に配置され、ICチップ22に接続され、一对の電極4a、4bにそれぞれ接続された一对のセンサ用端子24a、24bとを含む。ICタグ5において、ICチップ22は、オープンショートタイプであり、ICチップ22に接続されたセンサ用端子24a、24b間の抵抗値が第1閾値抵抗値以上のときに高抵抗状態と判定し、センサ用端子24a、24b間の抵抗値が第2閾値抵抗値以下のときに低抵抗状態と判定する。

[0022] 本開示における水素センサは、触媒および酸化タングステンを含む感応膜が、水素と反応すると、抵抗値が低下することを利用した水素センサである。本開示における水素センサの動作原理について説明する。

[0023] 酸化タングステン (WO_3) は、電気抵抗が高い。そのため、水素が存在しない雰囲気では、感応膜3は、電気抵抗が高く、絶縁性を有する。このとき、一对の電極4a、4bは絶縁され、非導通状態である。よって、RFIDリーダライタからICタグ5に電力が供給された場合でも、感応膜3を介して一对の電極4a、4bには電流が流れない。ICチップ22では、センサ用端子24a、24b間の抵抗値が第1閾値抵抗値以上であると、高抵抗状態になり、例えばフラグ情報が「0」になる。ICタグ5では、上記の情報がアンテナ23を介してRFIDリーダライタに送信される。この場合、水素ガスが漏れていないと判断する。

[0024] 一方、触媒に水素分子が接触すると、水素分子が解離吸着して水素原子が生じる。この水素原子が酸化タングステン (WO_3) を還元して、不定比化合物 (H_xWO_3 ($0 < x < 1$)) が生成する。不定比化合物 (H_xWO_3) は、 W^{5+} および W^{6+} の混合原子価状態にあるため、電気抵抗が低い。そのため、水素が存在する雰囲気では、上記の酸化タングステンの還元反応が起こり、感応膜3は、電気抵抗が低下し、導電性を有するようになる。このとき、一对の電極4a、4bが短絡し、導通状態になる。よって、RFIDリーダライタからICタグ5に電力が供給された場合、感応膜3を介して一对の電極4a、4bに電流が流れる。ICチップ22では、センサ用端子24a、2

4 b間の抵抗値が第2閾値抵抗値以下であると、低抵抗状態になり、例えばフラグ情報が「1」になる。ICタグ5では、上記の情報がアンテナ23を介してRFIDリーダライタに送信される。この場合、水素ガスが漏れていると判断する。

[0025] このように、ICタグ5において、センサ用端子24 a、24 b間の抵抗値の変化を検出することにより、水素ガスを検知できる。

[0026] 図2は、本開示における水素センサにおいて、水素濃度とセンサ用端子間の抵抗値との関係の一例を示すグラフである。図2において、T1は第1閾値抵抗値、T2は第2閾値抵抗値、Sは水素濃度の設定値を示す。水素濃度がゼロのとき、上述したように、感応膜3の電気抵抗が高いので、一对の電極4 a、4 bが非導通状態になる。このとき、センサ用端子24 a、24 b間の抵抗値R1が、第1閾値抵抗値T1以上であるので、高抵抗状態になり、例えばフラグ情報は「0」になる。一方、水素濃度が高くなると、感応膜3の電気抵抗が低くなり、一对の電極4 a、4 bが導通状態になる。そして、センサ用端子24 a、24 b間の抵抗値が、第2閾値抵抗値T2以下になると、低抵抗状態になり、例えばフラグ情報が「1」になる。水素濃度が設定値Sのとき、センサ用端子24 a、24 b間の抵抗値R2は、第2閾値抵抗値T2以下である。そのため、水素濃度が設定値S以上になると、水素漏れを検知する。よって、本開示における水素センサにおいては、水素濃度が所定の濃度以上になると、的確に水素漏れを検知することができ、水素濃度を管理することが可能である。なお、本開示の発明者らが検討したところ、後述の実施例における図18のような両対数グラフにおいて、水素濃度とセンサ用端子間の抵抗値とは線形回帰にあることが見出された。

[0027] 図3は、本開示における水素センサには該当しない水素センサにおいて、水素濃度とセンサ用端子間の抵抗値との関係の一例を示すグラフである。図3は、水素濃度がゼロのときのセンサ用端子間の抵抗値が、第1閾値抵抗値以上にならない例、および、水素濃度が設定値のときのセンサ用端子間の抵抗値が、第2閾値抵抗値以下にならない例である。すなわち、図3は、本開

示における水素センサには該当しない例である。まず、黒色の三角形のプロットについては、水素濃度がゼロのとき、センサ用端子 24 a、24 b 間の抵抗値 R 3 は、第 1 閾値抵抗値 T 1 以上であるので、例えばフラグ情報は「0」になる。一方、水素濃度が設定値 S のとき、センサ用端子 24 a、24 b 間の抵抗値 R 4 は、第 2 閾値抵抗値 T 2 よりも高いので、例えばフラグ情報は「1」にならない。そのため、水素濃度が高く、水素漏れが発生している状態であっても、水素漏れを検知できない。次に、黒色の四角形のプロットについては、水素濃度がゼロのとき、センサ用端子 24 a、24 b 間の抵抗値 R 5 は、第 2 閾値抵抗値 T 2 以下であるので、例えばフラグ情報は「1」になる。そのため、水素濃度がゼロであっても、水素が漏れていると判断されてしまう。よって、このような場合は、水素濃度を管理することができない。

[0028] したがって、本開示における水素センサを用いることにより、的確に水素漏れを検知することができ、水素濃度を管理することが可能である。

[0029] また、従来の半導体式や接触燃焼式等の水素センサでは、上述したように、加熱が必要である。また、従来の接触燃焼方式や半導体方式等の水素センサは、設置された場所の水素ガスを検知するものである。そのため、水素センサの周囲約 10 cm の範囲のような狭い範囲でしか水素ガスを検知することができない。例えば吸引ノズル型の水素センサでは、ノズルが水素漏洩箇所に正確に向かないと水素ガスの検知が難しく、オペレーターの習熟を要する。

[0030] これに対し、上記の酸化タングステンの還元反応は、電気の供給が不要である。よって、本開示における水素センサは、大面積化が可能であり、比較的広い範囲を低コストで水素ガスを検知できる。したがって、本開示における水素センサを用いることにより、燃料電池等の小型機器だけでなく、水素製造施設、水素パイプライン、輸送タンカー、貯蔵タンク、水素発電施設、水素ステーション等の大型設備においても、水素ガスの漏洩を検知できる。

[0031] また、引用文献 1 に記載されている無線タグにおいては、共振回路の共振

周波数の変動を検知するために、回路構成が複雑になってしまい、製造コストがかかる。これに対し、本開示における水素センサにおいては、上述のオープンショートタイプのＩＣチップを用いることにより、回路構成を簡素にすることができ、製造コストを低減できる。

[0032] 以下、本開示における水素センサについて、構成毎に説明する。

[0033] １．水素センサの特性

本開示における水素センサにおいては、ＩＣチップが、センサ用端子間の抵抗値が第１閾値抵抗値以上のときに高抵抗状態、センサ用端子間の抵抗値が第１閾値抵抗値よりも小さい第２閾値抵抗値以下のときに低抵抗状態に変化する、オープンショートタイプである場合において、水素濃度がゼロのときのセンサ用端子間の抵抗値が、第１閾値抵抗値以上になり、水素濃度が設定値のときのセンサ用端子間の抵抗値が、第２閾値抵抗値以下になる。

[0034] 本開示における水素センサにおいて、水素濃度がゼロのときのセンサ用端子間の抵抗値は、第１閾値抵抗値以上になる。ここで、空気中の水素濃度は、約０．００００５％である。そのため、本明細書において、水素濃度がゼロである場合とは、水素濃度が０．００００５％以下である場合も含む概念である。

[0035] また、本開示における水素センサにおいて、水素濃度が設定値のときのセンサ用端子間の抵抗値は、第２閾値抵抗値以下になる。例えば水素濃度の設定値が１％である場合、第２閾値抵抗値を１００％としたとき、水素濃度が設定値のときのセンサ用端子間の抵抗値と、第２閾値抵抗値との差は、第２閾値抵抗値の１％以上が好ましく、第２閾値抵抗値の５％以上がより好ましく、第２閾値抵抗値の１０％以上がさらに好ましい。ＩＣチップの特性にはばらつきが生じることがある。そのため、安全性を考慮して、上記の差は上記範囲であることが好ましい。一方、例えば水素濃度の設定値が１％である場合、第２閾値抵抗値を１００％としたとき、水素濃度が設定値のときのセンサ用端子間の抵抗値と、第２閾値抵抗値との差は、第２閾値抵抗値の２０％以下が好ましく、第２閾値抵抗値の１５％以下がより好ましく、第２閾値

抵抗値の10%以下がさらに好ましい。上記の差が大きすぎると、水素濃度が設定値より大幅に低いときのセンサ用端子間の抵抗値も、第2閾値抵抗値以下になる可能性があり、水素濃度の管理が困難になるおそれがある。具体的には、水素濃度の設定値が1%である場合、第2閾値抵抗値を100%としたとき、水素濃度が設定値のときのセンサ用端子間の抵抗値と、第2閾値抵抗値との差は、第2閾値抵抗値の1%以上20%以下が好ましく、第2閾値抵抗値の5%以上15%以下がより好ましい。

[0036] 所定の水素濃度のときのセンサ用端子間の抵抗値は、以下の方法により求める。まず、水素センサからICタグを外す。次いで、水素センサを、所定の水素濃度の雰囲気中に晒しながら、ICタグの一对のセンサ用端子にそれぞれ接続されていた一对の電極に対して、LCRメータを用いて、周波数20kHzにてインピーダンスを測定し、インピーダンスから一对の電極間の抵抗値を求める。測定は5回行い、5つの測定値から最大値および最小値を除いた3つの測定値の平均値を、所定の水素濃度のときのセンサ用端子間の抵抗値とする。

[0037] 上述したように、空気中の水素濃度は、約0.00005%であり、水素濃度がゼロである場合とは、水素濃度が0.00005%以下である場合も含む。そのため、水素濃度がゼロのときのセンサ用端子間の抵抗値を測定する場合、水素センサは、空気に晒せばよい。

[0038] また、水素濃度が設定値のときのセンサ用端子間の抵抗値を測定する場合、水素センサを所定の水素濃度の雰囲気中に晒す際、水素センサは、ガス混合装置にガス配管を介して接続した密閉ガスチャンバー内に封入する。ガス混合装置としては、例えば、コフロック社製フローメータ内蔵型ガス混合装置を用いる。これにより、水素を空気と任意の濃度で精度良く安全にかつ再現良く混合することができる。水素センサの水素に対する反応は非常に速いが、抵抗値が飽和する過程では時間を要するので、所定の水素濃度の雰囲気を少なくとも10分間維持することが好ましい。密閉ガスチャンバーは、例えば、一部にガラス製または樹脂製の透明窓を有し、樹脂製またはゴム製のパ

ッキンを備えた、金属製の密閉ガスチャンバーであって、RFIDの通信を妨害しない構造を有することが好ましい。これにより、ICタグと感応膜および一对の電極が配置された基板とが別体であるICタグ別体型の水素センサだけでなく、ICタグと感応膜および一对の電極が配置された基板とが一体であるICタグ一体型の水素センサも評価することができる。また、密閉ガスチャンバーは、例えば、直径100mmφ、高さ20mmの円柱形のものを用いることができる。透明窓は、例えば、厚さ5mmのガラス板や、厚さ5mmのアクリル板を用いることができる。パッキンは、シリコンゴム、フッ素ゴム、ニトリルゴムを用いることができる。ガス配管は、樹脂製またはゴム製のフレキシブル配管であってもよく、金属製の固定配管であってもよい。ガス配管は、ステンレス製の配管や、ポリプロピレン製の配管を用いることができる。また、ガス配管は、例えば、5mmφ以上10mmφ以下のパイプを用いることができる。LCRメータは、密閉ガスチャンバー外に電気配線を通じてパッキンを介して設置する。測定条件の詳細については、後述の実施例の項に記載する。

[0039] 本開示における水素センサにおいて、水素濃度がゼロのときのセンサ用端子間の抵抗値を調整する方法としては、例えば、一对の電極の間隔、例えば一对の櫛歯電極の間隔を調整する方法、感応膜の厚さを調整する方法が挙げられる。一对の櫛歯電極の間隔が広くなると、水素濃度がゼロのときのセンサ用端子間の抵抗値が高くなり、一方で、一对の櫛歯電極の間隔が狭くなると、水素濃度がゼロのときのセンサ用端子間の抵抗値が低くなる傾向がある。また、感応膜の厚さが厚くなると、水素濃度がゼロのときのセンサ用端子間の抵抗値が高くなり、一方で、感応膜の厚さが薄くなると、水素濃度がゼロのときのセンサ用端子間の抵抗値が低くなる傾向がある。

[0040] 水素濃度が設定値のときのセンサ用端子間の抵抗値を調整する方法も、上述の水素濃度がゼロのときのセンサ用端子間の抵抗値を調整する方法と同様である。一对の櫛歯電極の間隔が広くなると、水素濃度が設定値のときのセンサ用端子間の抵抗値が高くなり、一方で、一对の櫛歯電極の間隔が狭くな

ると、水素濃度が設定値のときのセンサ用端子間の抵抗値が低くなる傾向がある。また、感応膜の厚さが厚くなると、水素濃度が設定値のときのセンサ用端子間の抵抗値が高くなり、一方で、感応膜の厚さが薄くなると、水素濃度が設定値のときのセンサ用端子間の抵抗値が低くなる傾向がある。

[0041] 水素ガスの爆発限界濃度は、上述したように、４％から７５％までである。そのため、水素濃度の設定値は、４％未満である。安全性を考慮して、水素濃度の設定値は、例えば２％以下が好ましく、１％以下がより好ましい。一方、水素濃度の設定値が低すぎると、爆発に至らないような極めて低い濃度であっても、水素漏れと判断されてしまうことになる。そのため、水素濃度の設定値は、例えば１％以上が好ましい。すなわち、水素濃度の設定値は、１％以上４％未満が好ましく、１％以上２％以下がより好ましく、１％が特に好ましい。

[0042] 水素濃度の設定値は、以下の方法により求める。水素センサでは、上述したように、水素ガスが漏れていないと判断する場合と、水素ガスが漏れていると判断する場合とがある。まず、水素センサをガス混合装置にガス配管を介して接続した密閉ガスチャンバー内に封入する。ガス混合装置、密閉ガスチャンバーおよびガス配管については、上述した通りである。ＩＣタグは、密閉ガスチャンバー内に設置してもよく、密閉ガスチャンバー外に電気配線を通じてパッキンを介して設置してもよい。設定温度は２５℃とする。対象流体は水素および空気とする。水素および空気の混合ガスの流量は、常に１０ｍＬ／ｍｉｎになるよう設定する。次に、密閉ガスチャンバーにおいて、水素および空気の混合比を、水素が０％、つまり空気が１００％になるように設定する。続いて、密閉ガスチャンバーにおいて、任意の水素濃度になるように調整する。はじめは、水素濃度が０．１％になるように調整する。上述したように、水素センサの水素に対する反応は非常に速いが、抵抗値が飽和する過程では時間を要するので、その水素濃度の雰囲気を少なくとも１０分間維持することが好ましい。次いで、ＲＦＩＤリーダライタから電波を送信して、その水素濃度の雰囲気の水素センサが反応して水素を検知するかど

うかを確認する。その後、密閉ガスチャンバーを開放して10分間維持し、空気雰囲気に戻す。次に、密閉ガスチャンバーにおいて、水素濃度を0.1%ずつ増加させ、上記の操作を繰り返し行う。そして、水素ガスが漏れていると判断されたときの最小の水素濃度を求める。測定は5回行い、最小の水素濃度の平均値を、水素濃度の設定値とする。

[0043] 2. ICタグ

本開示におけるICタグは、ICチップと、上記ICチップに接続されたアンテナと、上記ICチップに接続され、一对の電極にそれぞれ接続された一对のセンサ用端子とを含む。ICチップは、上記センサ用端子間の抵抗値が第1閾値抵抗値以上のときに高抵抗状態と判定し、上記センサ用端子間の抵抗値が上記第1閾値抵抗値よりも小さい第2閾値抵抗値以下のときに低抵抗状態と判定する、オープンショートタイプである。なお、ICタグは、RFタグ、RFIDタグ、電子タグ、無線タグ等とも称される。ICタグであれば、RFIDを利用して水素ガスを検知できる。

[0044] ICチップにおいて、第1閾値抵抗値および第2閾値抵抗値は、第2閾値抵抗値が第1閾値抵抗値よりも低ければよく、特に限定されない。第1閾値抵抗値は、例えば1MΩ以上20MΩ以下が好ましく、10MΩ以上15MΩ以下がより好ましい。第1閾値抵抗値が低すぎると、抵抗値の変化が頻繁に検出される可能性があり、頻繁に水素漏れと判断されてしまうおそれがある。また、第1閾値抵抗値が低すぎると、第1閾値抵抗値および第2閾値抵抗値の差が小さくなるため、設計が難しくなる。第1閾値抵抗値および第2閾値抵抗値の差は、例えば10MΩ以上100MΩ以下が好ましい。上記の差が小さすぎても大きすぎても、設計が難しい。

[0045] 第1閾値抵抗値および第2閾値抵抗値は、以下の方法により求める。まず、予め抵抗値の分かっている固定抵抗器と、市販のRFIDリーダライタとを準備する。また、水素センサからICタグを取り外す。上記固定抵抗器をICタグの一对のセンサ用端子に接続して、上記RFIDリーダライタで読み出し電波を送信し、反射送信される電波のフラグにより確認する。オープ

ンショートタイプのＩＣチップにおいて、オープンとは、理想的にはＩＣチップに接続された負荷（電気抵抗、インピーダンス）が無限大の状態をいい、すなわち、ＩＣチップの外部負荷接続端子間が解放されている状態をいう。また、ショートとは、理想的にはＩＣチップに接続された負荷（電気抵抗、インピーダンス）がゼロの状態をいい、すなわち、ＩＣチップの外部負荷接続端子間が導線で短絡されている状態をいう。ただし、通常の電気回路では、負荷を物理的、機械的に断続することはできないので、一定以上の抵抗値の時をオープン、一定以下の抵抗値の時をショートと判定することが一般的である。閾値抵抗値は、オープンでは一般的に絶縁状態と見なせる抵抗値、ショートでは一般的に導電状態と見なせる抵抗値、が設定される。本開示においては、オープンを高抵抗状態とし、ショートを低抵抗状態としている。そのため、第１閾値抵抗値は、絶縁状態と見なせる抵抗値が設定される。具体的には、絶縁状態と見なせる抵抗値のうち、最小値を第１閾値抵抗値とする。また、第２閾値抵抗値は、導電状態と見なせる抵抗値が設定される。具体的には、導電状態と見なせる抵抗値のうち、最大値を第２閾値抵抗値とする。なお、市販のＩＣチップについては、特性データとして第１閾値抵抗値および第２閾値抵抗値が公開されているが、個体差もあるため、上記の測定方法を採用する。

[0046] オープンショートタイプのＩＣチップとしては、例えば、ＮＸＰ社製のＵＣＯＤＥ Ｇ２ｉＭ＋が挙げられる。

[0047] ＩＣタグは、ＩＣチップと、上記ＩＣチップに接続されたアンテナと、上記ＩＣチップに接続され、一対の電極にそれぞれ接続された一対のセンサ用端子とを含んでいればよく、ＩＣタグの構成は、一般的なＩＣタグの構成と同様である。

[0048] ＩＣタグには、電源（電池）を内蔵するアクティブ型と、電源（電池）を内蔵しないパッシブ型とがある。中でも、自らは電源（電池）を搭載することなく、外部から供給される電波をアンテナで受信することで駆動電源を得て動作するため、パッシブ型タグが好ましい。

[0049] ICタグは、少なくとも1つである。ICタグは、1つであってよく、複数であってもよい。

[0050] ICタグは、感應膜および一对の電極が配置された基板と一体であってもよく、別体であってもよい。図1においては、ICタグ5と、感應膜3および一对の電極4a、4bが配置された基板2とは別れており、別体である。一方、図4においては、基板1の一方の面にICタグ5が配置されており、ICタグ5と、感應膜3および一对の電極4a、4bが配置された基板2とは一体である。ICタグが感應膜および一对の電極が配置された基板と別体である場合は、感應膜および一对の電極が配置された基板は、水素漏洩検知の対象物に直接配置しつつ、ICタグは、電波遮蔽性のある金属等から離したり、アンテナをRFIDリーダライタに正対させたりするなど、より電波を送受信しやすい状態に配置することができる。一方、ICタグが感應膜および一对の電極が配置された基板と一体である場合は、水素センサをより狭い場所に設置することができる。

[0051] 3. 感應膜

本開示における感應膜は、水素分子を解離する触媒と、酸化タングステンを含む。

[0052] 感應膜は、触媒および酸化タングステンを含む単層であってもよく、基板側から順に、酸化タングステンを含む酸化タングステン層と、触媒を含む触媒層とを含んでいてもよい。

[0053] 感應膜が、酸化タングステン層と触媒層とを含む場合、触媒層は、連続膜であってもよく、不連続膜であってもよい。

[0054] 触媒としては、水素分子を水素イオン（プロトン）に解離できるものであれば特に限定されず、パラジウム、白金、イリジウム等の貴金属が挙げられる。触媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0055] 酸化タングステンは、三酸化タングステン（ WO_3 ）である。

[0056] 感應膜は、一对の電極に接して配置されていればよく、感應膜の位置は特

に限定されない。例えば、基板の第1面に、一対の電極と、感応膜とがこの順に配置されていてもよく、基板の第1面に、感応膜と、一対の電極とがこの順に配置されていてもよい。

[0057] 感応膜が、触媒および酸化タングステンを含む単層である場合、感応膜の厚さは、感応膜の抵抗値の変化を検出可能な厚さであれば特に限定されず、例えば、100nm以上3000nm以下である。

[0058] 一方、感応膜が、酸化タングステン層と触媒層とを含む場合、酸化タングステン層の厚さは、酸化タングステン層の抵抗値の変化を検出可能な厚さであれば特に限定されず、例えば、100nm以上3000nm以下である。また、触媒層の厚さは、触媒層の形成方法に応じて適宜選択される。蒸着法により触媒層を形成する場合、触媒層の厚さは、例えば、1nm以上10nm以下である。一方、塗布法により触媒層を形成する場合、触媒層の厚さは、例えば、10nm以上100nm以下である。

[0059] 感応膜の平面視の面積は、特に限定されず、例えば1cm²以上9cm²以下である。

[0060] 感応膜が、触媒および酸化タングステンを含む単層である場合、感応膜の形成方法としては、例えば、ゾルゲル法が挙げられる。ゾルゲル法による感応膜の形成方法は、例えば、特許第5152797号公報、特許第5540248号公報を参照できる。

[0061] 一方、感応膜が、酸化タングステン層と触媒層とを含む場合、酸化タングステン層の形成方法としては、特に限定されず、例えば、ゾルゲル法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法が挙げられる。触媒層の形成方法としても、特に限定されず、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の蒸着法や、触媒およびバインダー樹脂を含む樹脂組成物を塗布する塗布法が挙げられる。

[0062] 4. 一対の電極

本開示における一対の電極は、基板の第1面に感応膜に接して配置される。一対の電極は、通常、感応膜の抵抗値の変化を検出可能な間隔をあけて配

置される。本明細書において、「感応膜の抵抗値の変化を検出可能な間隔」とは、上記の酸化タングステンの還元反応が起こり、感応膜の抵抗値が低下したときに、一对の電極が短絡可能な間隔をいう。

[0063] 一对の電極は、一对の櫛歯電極であることが好ましい。具体的には、図5に示すように、一对の電極4 a、4 bは、複数の第1センサ電極1 1および複数の第2センサ電極1 2と、第1センサ電極1 1に接続された第1バス電極1 3および第2センサ電極1 2に接続された第2バス電極1 4とを含んでおり、複数の第1センサ電極および複数の第2センサ電極が、基板の第1面に感応膜に接して配置され、感応膜の抵抗値の変化を検出可能な間隔をあけて交互に配置されていることが好ましい。電極4 aは、複数の第1センサ電極1 1と、第1センサ電極1 1に接続された第1バス電極1 3とを含んでいる。また、電極4 bは、複数の第2センサ電極1 2と、第2センサ電極1 2に接続された第2バス電極1 4とを含んでいる。

[0064] 一对の電極に用いられる導電性材料としては、例えば、カーボン、金属材料が挙げられる。中でも、カーボンが好ましい。カーボンは、水素ガスに対して不活性であり、安価である。上述したように、基板の第1面に、感応膜と、一对の電極との順に配置されている場合、一对の電極に用いられる導電性材料は、水素ガスに対して不活性であることが好ましい。一方、基板の第1面に、一对の電極と、感応膜との順に配置されている場合、一对の電極に用いられる導電性材料は、水素ガスに曝されないため、水素ガスに対して活性であってもよく、不活性であってもよい。

[0065] 一对の電極の厚さは、電極として機能し得る厚さであれば特に限定されず、例えば、0.1 μm 以上2 μm 以下である。

[0066] 一对の電極の形成方法としては、特に限定されず、例えば、導電膜を形成してパターニングする方法、マスク蒸着法、印刷法が挙げられる。導電膜の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、めっき法が挙げられる。パターニング方法としては、例えば、エッチング法、リフトオフ法が挙げられる。

[0067] 以下、一对の電極について、3つの態様を例示する。

[0068] (1) 第1態様

本態様の一对の電極においては、1つの第1バス電極および1つの第2バス電極が、一筆書き可能な線状に配置され、第1バス電極の一方の端部および第2バス電極の一方の端部が、上記ICタグに接続されている。

[0069] 図6および図7において、第1バス電極13および第2バス電極14は、一筆書き可能な線状に配置されている。具体的には、第1バス電極13および第2バス電極14は、蛇行線状に配置されている。図6では、第1バス電極13の一方の端部および第2バス電極14の一方の端部が、ICタグ5に接続されている。図7では、第1バス電極13の一方の端部および第2バス電極14の一方の端部が、第1のICタグ5aに接続され、第1バス電極13の他方の端部および第2バス電極14の他方の端部が、第2のICタグ5bに接続されている。

[0070] 第1センサ電極および第2センサ電極の間隔は、感応膜の抵抗値の変化を検出可能な間隔であればよい。上記間隔は、例えば、 $100\mu\text{m}$ 以上であり、 $500\mu\text{m}$ 以上であってもよい。上述したように、上記間隔が狭くなると、水素濃度がゼロのときのセンサ用端子間の抵抗値が低くなる傾向がある。そのため、上記間隔が狭すぎると、水素濃度がゼロのときのセンサ用端子間の抵抗値が、第1閾値抵抗値より低くなるおそれがある。また、上記間隔は、例えば、 10mm 以下であり、 5mm 以下であってもよい。上述したように、上記間隔が広くなると、水素濃度が設定値のときのセンサ用端子間の抵抗値が高くなる傾向がある。そのため、上記間隔が広すぎると、水素濃度が設定値のときのセンサ用端子間の抵抗値が、第2閾値抵抗値より高くなるおそれがある。すなわち、上記間隔は、例えば、 $100\mu\text{m}$ 以上 10mm 以下であり、 $500\mu\text{m}$ 以上 5mm 以下であってもよい。

[0071] 第1センサ電極および第2センサ電極の間隔とは、隣り合う第1センサ電極の端部から第2センサ電極の端部までの距離をいう。例えば図6において、第1センサ電極11および第2センサ電極12の間隔は、隣り合う第1セ

ンサ電極 1 1 および第 2 センサ電極 1 2 間を結ぶ線の最短距離 d_1 で示される。

[0072] 第 1 センサ電極の幅および第 2 センサ電極の幅は、感応膜の抵抗値の変化を検出可能な幅であればよい。上記幅は、例えば、 $100\mu\text{m}$ 以上であり、 $500\mu\text{m}$ 以上であってもよい。また、上記幅は、例えば、 10mm 以下であり、 5mm 以下であってもよい。すなわち、上記幅は、例えば、 $100\mu\text{m}$ 以上 10mm 以下であり、 $500\mu\text{m}$ 以上 5mm 以下であってもよい。例えば図 6 において、第 1 センサ電極 1 1 の幅は、第 1 センサ電極 1 1 が延びる方向に直交する方向の長さ b_1 で示される。また、第 2 センサ電極 1 2 の幅は、第 2 センサ電極 1 2 が延びる方向に直交する方向の長さ b_2 で示される。

[0073] 第 1 センサ電極の長さおよび第 2 センサ電極の長さは、感応膜の抵抗値の変化を検出可能な長さであればよい。上記長さは、例えば、 10mm 以上であり、 50mm 以上であってもよい。また、上記長さは、例えば、 500mm 以下であり、 100mm 以下であってもよい。すなわち、上記長さは、例えば、 10mm 以上 500mm 以下であり、 50mm 以上 100mm 以下であってもよい。例えば図 6 において、第 1 センサ電極 1 1 の長さは、第 1 センサ電極 1 1 が延びる方向の長さ a_1 で示される。また、第 2 センサ電極 1 2 の長さは、第 2 センサ電極 1 2 が延びる方向の長さ a_2 で示される。

[0074] 第 1 センサ電極および第 2 センサ電極の重なり長さは、感応膜の抵抗値の変化を検出可能な長さであればよい。上記重なり長さは、例えば、 9mm 以上であり、 45mm 以上であってもよい。また、上記重なり長さは、例えば、 450mm 以下であり、 90mm 以下であってもよい。すなわち、上記重なり長さは、例えば、 9mm 以上 450mm 以下であり、 45mm 以上 90mm 以下であってもよい。例えば図 6 において、第 1 センサ電極 1 1 および第 2 センサ電極 1 2 の重なり長さは、第 1 センサ電極 1 1 および第 2 センサ電極 1 2 が延びる方向において、第 1 センサ電極 1 1 および第 2 センサ電極 1 2 が対向している部分の長さ c で示される。

- [0075] 第1センサ電極の本数および第2センサ電極の本数は、水素センサの大きさ、第1バス電極の配置および第2バス電極の配置等に応じて適宜設定される。
- [0076] 第1センサ電極の形状および第2センサ電極の形状は、特に限定されず、例えば、直線状、折れ線状、曲線状が挙げられる。例えば図6において、第1センサ電極11の形状および第2センサ電極12の形状は直線状である。また、例えば図8において、第1センサ電極11の形状は直線状と折れ線状であり、第2センサ電極12の形状は直線状である。
- [0077] 第1バス電極および第2バス電極は、一筆書き可能な線状に配置されている。本明細書において、「一筆書き可能な線状」とは、連続した1本の線からなり、線が重複する部位を有しないことを意味する。
- [0078] 一筆書き可能な線状としては、第1バス電極、第2バス電極、第1センサ電極および第2センサ電極を、基板の第1面に全体的に配置できれば特に限定されず、例えば、図6および図7に示すような蛇行線状、図8に示すような渦巻状が挙げられる。中でも、第1バス電極および第2バス電極は、蛇行線状に配置されていることが好ましい。この場合、ロールツーロール方式により第1バス電極および第2バス電極を形成できるため、水素センサを効率良く量産できる。
- [0079] 第1バス電極に接続された複数の第1センサ電極と、第2バス電極に接続された複数の第2センサ電極とは、交互に配置されることから、第1バス電極および第2バス電極は、互いに沿うように配置される。
- [0080] 第1バス電極の幅および第2バス電極の幅は、電極として機能し得る幅であればよい。上記幅は、例えば、1mm以上であり、5mm以上であってもよい。また、上記幅は、例えば、50mm以下であり、10mm以下であってもよい。すなわち、上記幅は、例えば、1mm以上50mm以下であり、5mm以上10mm以下であってもよい。例えば図6において、第1バス電極13の幅は、第1バス電極13が延びる方向に直交する方向の長さe1で示される。また、第2バス電極14の幅は、第2バス電極14が延びる方向

に直交する方向の長さ e_2 で示される。

[0081] 第1センサ電極および第2センサ電極を挟んで対向する第1バス電極および第2バス電極の間隔は、第1センサ電極および第2センサ電極を配置可能な間隔であればよい。上記間隔は、例えば、11mm以上であり、55mm以上であってもよい。また、上記間隔は、例えば、550mm以下であり、110mm以下であってもよい。すなわち、上記間隔は、例えば、11mm以上550mm以下であり、55mm以上110mm以下であってもよい。例えば図6において、第1センサ電極11および第2センサ電極12を挟んで対向する第1バス電極13および第2バス電極14の間隔は、第1センサ電極11および第2センサ電極12を挟んで対向する第1バス電極13および第2バス電極14間を結ぶ線の最短距離 f で示される。

[0082] 第1センサ電極および第2センサ電極を挟まずに対向する第1バス電極および第2バス電極の間隔は、感応膜の抵抗値の変化を検出できない間隔であればよい。上記間隔は、例えば、10mm以上であり、50mm以上であってもよい。また、上記間隔は、例えば、100mm以下であり、70mm以下であってもよい。すなわち、上記間隔は、例えば、10mm以上100mm以下であり、50mm以上70mm以下であってもよい。上記間隔が小さすぎると、上記の酸化タングステンの還元反応が起こり、感応膜の抵抗値が低下したときに、第1センサ電極および第2センサ電極を挟まずに対向する第1バス電極および第2バス電極が導通しやすくなる可能性がある。上記間隔は、感応膜の厚さに応じて適宜選択される。感応膜の厚さが厚くなると、第1センサ電極および第2センサ電極を挟まずに対向する第1バス電極および第2バス電極が短絡しにくくなる傾向がある。そのため、感応膜の厚さが比較的厚い場合は、上記間隔が上記範囲内で比較的小さくてもよい。一方、感応膜の厚さが薄くなると、第1センサ電極および第2センサ電極を挟まずに対向する第1バス電極および第2バス電極が短絡しやすくなる傾向がある。そのため、感応膜の厚さが比較的薄い場合は、上記間隔が上記範囲内で比較的大きいことが好ましい。例えば図6において、第1センサ電極11およ

び第2センサ電極12を挟まずに対向する第1バス電極13および第2バス電極14の間隔は、第1センサ電極11および第2センサ電極12を挟まずに対向する第1バス電極13および第2バス電極14間を結ぶ線の最短距離 g で示される。

[0083] 隣接する第1バス電極同士の間隔および隣接する第2バス電極同士の間隔は、感応膜の抵抗値の変化を検出できない間隔であればよい。上記間隔は、例えば、10mm以上であり、50mm以上であってもよい。また、上記間隔は、例えば、100mm以下であり、70mm以下であってもよい。すなわち、上記間隔は、例えば、10mm以上100mm以下であり、50mm以上70mm以下であってもよい。上記間隔が小さすぎると、上記の酸化タングステンの還元反応が起こり、感応膜の抵抗値が低下したときに、隣接する第1バス電極同士または隣接する第2バス電極同士が導通しやすくなる可能性がある。上記間隔は、感応膜の厚さに応じて適宜選択される。感応膜の厚さが厚くなると、隣接する第1バス電極同士または隣接する第2バス電極同士が短絡しにくくなる傾向がある。そのため、感応膜の厚さが比較的厚い場合は、上記間隔が上記範囲内で比較的小さくてもよい。一方、感応膜の厚さが薄くなると、隣接する第1バス電極同士または隣接する第2バス電極同士が短絡しやすくなる傾向がある。そのため、感応膜の厚さが比較的薄い場合は、上記間隔が上記範囲内で比較的大きいことが好ましい。例えば図6において、隣接する第1バス電極13同士の間隔は、隣接する第1バス電極13間を結ぶ線の最短距離 h_1 で示される。また、隣接する第2バス電極14同士の間隔は、隣接する第2バス電極14間を結ぶ線の最短距離 h_2 で示される。

[0084] 本態様において、第1バス電極の本数および第2バス電極の本数は、通常、1本である。なお、第1バス電極および第2バス電極が、一対となっていれば、第1バス電極の本数および第2バス電極の本数は、2本であってもよい。例えば図9において、水素センサ1は、2つの第1バス電極13a、13bおよび2つの第2バス電極14a、14bを含んでおり、第1バス電極

1 3 a および第2バス電極 1 4 a が一対となっており、第1バス電極 1 3 b および第2バス電極 1 4 b が一対となっている。

[0085] (2) 第2態様

本態様の一対の電極においては、複数の第1バス電極および複数の第2バス電極が、フレキシブルプリント基板を介してICタグに接続されている。

[0086] 図10において、複数の第1バス電極13および複数の第2バス電極14は、フレキシブルプリント基板9を介してICタグ5に接続されている。図11において、複数の第1バス電極13の一方の端部および複数の第2バス電極14の一方の端部が、フレキシブルプリント基板9を介して第1のICタグ5aに接続され、複数の第1バス電極13の他方の端部および複数の第2バス電極14の他方の端部が、フレキシブルプリント基板9を介して第2のICタグ5bに接続されている。

[0087] 本態様においては、第1バス電極および第2バス電極を直線状に配置できることから、断線のリスクを軽減できる。

[0088] 第1センサ電極および第2センサ電極の間隔は、感応膜の抵抗値の変化を検出可能な間隔であればよい。上記間隔は、例えば、100 μ m以上であり、500 μ m以上であってもよい。上述したように、上記間隔が狭くなると、水素濃度がゼロのときのセンサ用端子間の抵抗値が低くなる傾向がある。そのため、上記間隔が狭すぎると、水素濃度がゼロのときのセンサ用端子間の抵抗値が、第1閾値抵抗値より低くなるおそれがある。また、上記間隔は、例えば、10mm以下であり、5mm以下であってもよい。上述したように、上記間隔が広くなると、水素濃度が設定値のときのセンサ用端子間の抵抗値が高くなる傾向がある。そのため、上記間隔が広すぎると、水素濃度が設定値のときのセンサ用端子間の抵抗値が、第2閾値抵抗値より高くなるおそれがある。すなわち、上記間隔は、例えば、100 μ m以上10mm以下であり、500 μ m以上5mm以下であってもよい。

[0089] 第1センサ電極および第2センサ電極の間隔とは、隣り合う第1センサ電極の端部から第2センサ電極の端部までの距離をいう。例えば図10におい

て、第 1 センサ電極 1 1 および第 2 センサ電極 1 2 の間隔は、隣り合う第 1 センサ電極 1 1 および第 2 センサ電極 1 2 間を結ぶ線の最短距離 d_1 で示される。

[0090] 第1センサ電極の幅および第2センサ電極の幅は、感応膜の抵抗値の変化を検出可能な幅であればよい。上記幅は、例えば、 $100\mu\text{m}$ 以上であり、 $500\mu\text{m}$ 以上であってもよい。また、上記幅は、例えば、 10mm 以下であり、 5mm 以下であってもよい。すなわち、上記幅は、例えば、 $100\mu\text{m}$ 以上 10mm 以下であり、 $500\mu\text{m}$ 以上 5mm 以下であってもよい。例えば図10において、第1センサ電極11の幅は、第1センサ電極11が延びる方向に直交する方向の長さb1で示される。また、第2センサ電極12の幅は、第2センサ電極12が延びる方向に直交する方向の長さb2で示される。

[0091] 第1センサ電極の長さおよび第2センサ電極の長さは、感応膜の抵抗値の変化を検出可能な長さであればよい。上記長さは、例えば、10mm以上であり、50mm以上であってもよい。また、上記長さは、例えば、500mm以下であり、100mm以下であってもよい。すなわち、上記長さは、例えば、10mm以上500mm以下であり、50mm以上100mm以下であってもよい。例えば図10において、第1センサ電極11の長さは、第1センサ電極11が延びる方向の長さa1で示される。また、第2センサ電極12の長さは、第2センサ電極12が延びる方向の長さa2で示される。

[0092] 第1センサ電極および第2センサ電極の重なり長さは、感応膜の抵抗値の変化を検出可能な長さであればよい。上記重なり長さは、例えば、9 mm以上であり、45 mm以上であってもよい。また、上記重なり長さは、例えば、450 mm以下であり、90 mm以下であってもよい。すなわち、上記重なり長さは、例えば、9 mm以上450 mm以下であり、45 mm以上90 mm以下であってもよい。例えば図10において、第1センサ電極11および第2センサ電極12の重なり長さは、第1センサ電極11および第2センサ電極12が延びる方向において、第1センサ電極11および第2センサ電

極 1 2 が対向している部分の長さ c で示される。

[0093] 第 1 センサ電極の本数および第 2 センサ電極の本数は、水素センサの大きさ、第 1 バス電極の配置および第 2 バス電極の配置等に応じて適宜設定される。

[0094] 第 1 センサ電極の形状および第 2 センサ電極の形状は、特に限定されず、例えば、直線状、折れ線状、曲線状が挙げられる。

[0095] 第 1 バス電極および第 2 バス電極は、一対であり、交互に配置される。

[0096] 第 1 バス電極の幅および第 2 バス電極の幅は、電極として機能し得る幅であればよい。上記幅は、例えば、1 mm 以上であり、5 mm 以上であってもよい。また、上記幅は、例えば、50 mm 以下であり、10 mm 以下であってもよい。すなわち、上記幅は、例えば、1 mm 以上 50 mm 以下であり、5 mm 以上 10 mm 以下であってもよい。例えば図 10 において、第 1 バス電極 13 の幅は、第 1 バス電極 13 が延びる方向に直交する方向の長さ e_1 で示される。また、第 2 バス電極 14 の幅は、第 2 バス電極 14 が延びる方向に直交する方向の長さ e_2 で示される。

[0097] 第 1 バス電極および第 2 バス電極の間隔は、第 1 センサ電極および第 2 センサ電極を配置可能な間隔であればよい。上記間隔は、例えば、11 mm 以上であり、55 mm 以上であってもよい。また、上記間隔は、例えば、550 mm 以下であり、110 mm 以下であってもよい。すなわち、上記間隔は、例えば、11 mm 以上 550 mm 以下であり、55 mm 以上 110 mm 以下であってもよい。例えば図 10 において、第 1 バス電極 13 および第 2 バス電極 14 の間隔は、第 1 センサ電極 11 および第 2 センサ電極 12 を挟んで対向する第 1 バス電極 13 および第 2 バス電極 14 間を結ぶ線の最短距離 f で示される。

[0098] 第 1 バス電極の本数および第 2 バス電極の本数は、複数である。第 1 バス電極および第 2 バス電極は一対となっていればよく、第 1 バス電極の本数および第 2 バス電極の本数は、同じであってもよく、異なってもよい。例えば図 10 において、第 1 バス電極 13 は 4 本、第 2 バス電極 14 は 5 本で

あり、第1バス電極の本数および第2バス電極の本数が異なっている。

[0099] 複数の第1バス電極および複数の第2バス電極は、フレキシブルプリント基板（FPC）を介してICタグに接続されている。FPCとしては、一般的なFPCを使用できる。

[0100] （3）第3態様

本態様の一对の電極においては、複数の第1バス電極が、第1方向に沿って配置され、複数の第2バス電極が、第1方向と直交する第2方向に沿って配置されている。本態様においては、上記ICタグが、複数の第1バス電極の一方の端部に接続された第3のICタグと、複数の第2バス電極の一方の端部に接続された第4のICタグとを含み、第1バス電極および第2バス電極が交差する領域では、第1バス電極および上記第2バス電極の間に絶縁膜が配置されている。

[0101] 図12において、複数の第1バス電極13は、第1方向D1に線状に配置され、複数の第2バス電極14は、第1方向D1と直交する第2方向D2に線状に配置されている。ICタグは、複数の第1バス電極13の一方の端部に接続された第3のICタグ5cと、複数の第2バス電極14の一方の端部に接続された第4のICタグ5dとを含む。第1バス電極13および第2バス電極14が交差する領域では、第1バス電極13および第2バス電極14の間に絶縁膜15が配置されている。

[0102] 本態様においては、第1バス電極および第2バス電極を一筆書き可能な線状に配置する必要がないため、断線のリスクを軽減できる。また、図12に示すように、第1センサ電極11および第2センサ電極12が重なる部分10Cの面積を一定にできるので、信号のバラツキが少なくなり、検出感度が向上する。

[0103] 第1センサ電極および第2センサ電極の間隔は、感応膜の抵抗値の変化を検出可能な間隔であればよい。上記間隔は、例えば、100 μ m以上であり、500 μ m以上であってもよい。上述したように、上記間隔が狭くなると、水素濃度がゼロのときのセンサ用端子間の抵抗値が低くなる傾向がある。

そのため、上記間隔が狭すぎると、水素濃度がゼロのときのセンサ用端子間の抵抗値が、第1閾値抵抗値より低くなるおそれがある。また、上記間隔は、例えば、10mm以下であり、5mm以下であってもよい。上述したように、上記間隔が広くなると、水素濃度が設定値のときのセンサ用端子間の抵抗値が高くなる傾向がある。そのため、上記間隔が広すぎると、水素濃度が設定値のときのセンサ用端子間の抵抗値が、第2閾値抵抗値より高くなるおそれがある。すなわち、上記間隔は、例えば、100 μ m以上10mm以下であり、500 μ m以上5mm以下であってもよい。

[0104] 第1センサ電極および第2センサ電極の間隔とは、隣り合う第1センサ電極の端部から第2センサ電極の端部までの距離をいう。例えば図12において、第1センサ電極11および第2センサ電極12の間隔は、隣り合う第1センサ電極11および第2センサ電極12間を結ぶ線の最短距離d1で示される。

[0105] 第1センサ電極の幅および第2センサ電極の幅は、感応膜の抵抗値の変化を検出可能な幅であればよい。上記幅は、例えば、100 μ m以上であり、500 μ m以上であってもよい。また、上記幅は、例えば、10mm以下であり、5mm以下であってもよい。すなわち、上記幅は、例えば、100 μ m以上10mm以下であり、500 μ m以上5mm以下であってもよい。例えば図12において、第1センサ電極11の幅は、第1センサ電極11が延びる方向に直交する方向の長さb1で示される。また、第2センサ電極12の幅は、第2センサ電極12が延びる方向に直交する方向の長さb2で示される。

[0106] 第1センサ電極の長さおよび第2センサ電極の長さは、感応膜の抵抗値の変化を検出可能な長さであればよい。上記長さは、例えば、10mm以上であり、50mm以上であってもよい。また、上記長さは、例えば、500mm以下であり、100mm以下であってもよい。すなわち、上記長さは、例えば、10mm以上500mm以下であり、50mm以上100mm以下であってもよい。例えば図12において、第1センサ電極11の長さは、第1

センサ電極 1 1 が延びる方向の長さ a_1 で示される。また、第 2 センサ電極 1 2 の長さは、第 2 センサ電極 1 2 が延びる方向の長さ a_2 で示される。

[0107] 第 1 センサ電極および第 2 センサ電極の重なり長さは、感応膜の抵抗値の変化を検出可能な長さであればよい。上記重なり長さは、例えば、9 mm 以上であり、45 mm 以上であってもよい。また、上記重なり長さは、例えば、450 mm 以下であり、90 mm 以下であってもよい。すなわち、上記重なり長さは、例えば、9 mm 以上 450 mm 以下であり、45 mm 以上 90 mm 以下であってもよい。例えば図 1 2 において、第 1 センサ電極 1 1 および第 2 センサ電極 1 2 の重なり長さは、第 1 センサ電極 1 1 および第 2 センサ電極 1 2 が延びる方向において、第 1 センサ電極 1 1 および第 2 センサ電極 1 2 が対向している部分の長さ c で示される。

[0108] 第 1 センサ電極の本数および第 2 センサ電極の本数は、水素センサの大きさ、第 1 バス電極の配置および第 2 バス電極の配置等に応じて適宜設定される。

[0109] 第 1 センサ電極の形状および第 2 センサ電極の形状は、特に限定されず、例えば、直線状、折れ線状、曲線状が挙げられる。また、第 1 センサ電極の形状および第 2 センサ電極の形状は、分岐を有する形状であってもよい。例えば図 1 2 において、第 1 センサ電極 1 1 の形状は直線状、第 2 センサ電極 1 2 の形状は分岐を有する形状である。また、例えば図 1 3 において、第 1 センサ電極 1 1 の形状は直線状、第 2 センサ電極 1 2 の形状は折れ線状である。

[0110] 複数の第 1 バス電極は第 1 方向に沿って配置され、複数の第 2 バス電極は第 1 方向に直交する第 2 方向に沿って配置されている。

[0111] 第 1 バス電極の幅および第 2 バス電極の幅は、電極として機能し得る幅であればよい。上記幅は、例えば、1 mm 以上であり、5 mm 以上であってもよい。また、上記幅は、例えば、50 mm 以下であり、10 mm 以下であってもよい。すなわち、上記幅は、例えば、1 mm 以上 50 mm 以下であり、5 mm 以上 10 mm 以下であってもよい。例えば図 1 2 において、第 1 バス

電極 1 3 の幅は、第 1 バス電極 1 3 が延びる方向に直交する方向の長さ e_1 で示される。また、第 2 バス電極 1 4 の幅は、第 2 バス電極 1 4 が延びる方向に直交する方向の長さ e_2 で示される。

[0112] 隣接する第 1 バス電極同士の間隔および隣接する第 2 バス電極同士の間隔は、第 1 センサ電極および第 2 センサ電極を配置可能な間隔であればよい。上記間隔は、例えば、11 mm 以上であり、55 mm 以上であってもよい。また、上記間隔は、例えば、550 mm 以下であり、110 mm 以下であってもよい。すなわち、上記間隔は、例えば、11 mm 以上 550 mm 以下であり、55 mm 以上 110 mm 以下であってもよい。例えば図 12 において、隣接する第 1 バス電極 1 3 同士の間隔は、隣接する第 1 バス電極 1 3 間を結ぶ線の最短距離 k_1 で示される。また、隣接する第 2 バス電極 1 4 同士の間隔は、隣接する第 2 バス電極 1 4 間を結ぶ線の最短距離 k_2 で示される。

[0113] 第 1 バス電極の本数および第 2 バス電極の本数は、複数である。

[0114] 本態様において、絶縁膜は、第 1 バス電極および第 2 バス電極が交差する領域において、第 1 バス電極および第 2 バス電極の間に配置される。絶縁膜の材料としては、絶縁性を有する材料であれば特に限定されず、例えば、無機酸化物、無機窒化物、無機炭化物、樹脂が挙げられる。絶縁膜の厚さは、第 1 バス電極および第 2 バス電極を絶縁できる厚さであれば特に限定されず、例えば、0.1 μm 以上 2 μm 以下である。絶縁膜の形成方法としては、特に限定されず、例えば、絶縁膜を形成してパターニングする方法、マスク蒸着法、印刷法が挙げられる。絶縁膜の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、めっき法が挙げられる。パターニング方法としては、例えば、エッチング法、リフトオフ法が挙げられる。

[0115] 本態様において、感応膜の位置について、例えば、基板の第 1 面に、第 1 センサ電極および第 2 センサ電極と、感応膜とがこの順に配置されていてもよく、基板の第 1 面に、感応膜と、第 1 センサ電極および第 2 センサ電極とがこの順に配置されていてもよく、基板の第 1 面に、第 1 センサ電極と感応

膜と第2センサ電極とがこの順に配置されていてもよく、基板の第1面に、第2センサ電極と感応膜と第1センサ電極とがこの順に配置されていてもよい。

[0116] 本態様において、ICタグは、複数の第1バス電極の一方の端部に接続された第3のICタグと、複数の第2バス電極の一方の端部に接続された第4のICタグとを含む。また、ICタグは、上記第3のICタグと、上記第4のICタグと、複数の第1バス電極の他方の端部に接続された第5のICタグとを含んでいてもよい。また、ICタグは、上記第3のICタグと、上記第4のICタグと、複数の第2バス電極の他方の端部に接続された第6のICタグとを含んでいてもよい。また、ICタグは、上記第3のICタグと、上記第4のICタグと、上記第5のICタグと、上記第6のICタグとを含んでいてもよい。例えば図14において、ICタグは、複数の第1バス電極13の一方の端部に接続された第3のICタグ5cと、複数の第2バス電極14の一方の端部に接続された第4のICタグ5dと、複数の第1バス電極13の他方の端部に接続された第5のICタグ5eとを含む。

[0117] 5. 基板

本開示における基板は、感応膜および一对の電極を支持し、絶縁性を有する部材である。

[0118] 基板は、絶縁性を有していれば特に限定されず、例えば、ガラス基板、樹脂基板、セラミック基板、表面に絶縁膜を含むシリコン基板が挙げられる。

[0119] 基板の厚さは、特に限定されず、例えば、10 μ m以上2mm以下である。

[0120] 6. 他の構成

本開示においては、基板の第1面に、上記の感応膜および一对の電極が配置されていればよい。基板の片面のみに、上記の感応膜および一对の電極が配置されていてもよく、あるいは、基板の両面にそれぞれ、上記の感応膜および一对の電極が配置されていてもよい。

[0121] B. 水素検知システム

本開示における水素検知システムは、上述の水素センサを用いる。

[0122] 図15は、本開示における水素検知システムの一例を示す模式図である。

図15において、水素検知システム30は、複数の水素センサ1と、RFIDリーダライタ31と、RFIDリーダライタ31に接続された複数のアンテナ32とを備える。水素センサ1は、地下に設置された水素パイプライン41に取り付けられている。RFIDリーダライタ31およびアンテナ32は、地上付近の任意の場所に設置されており、固定式である。

[0123] 図16は、本開示における水素検知システムの他の例を示す模式図である。

図16において、水素検知システム30は、複数の水素センサ1と、RFIDリーダライタ31と、RFIDリーダライタ31に接続されたアンテナ32とを備える。水素センサ1は、地下に設置された水素パイプライン41に取り付けられている。RFIDリーダライタ31およびアンテナ32は、移動体33に設置されており、移動式である。

[0124] 図17は、本開示における水素検知システムの他の例を示す模式図である。

図17において、水素検知システム30は、水素ステーションに用いられている。水素検知システム30は、複数の水素センサ1と、RFIDリーダライタ31と、RFIDリーダライタ31に接続されたアンテナ32とを備える。水素センサ1は、自動車等に水素を供給するディスペンサ42に取り付けられている。RFIDリーダライタ31およびアンテナ32は、キャノピ（屋根）43に設置されており、固定式である。

[0125] このような水素検知システムにおいては、非接触で水素センサのICタグを構成するICチップを駆動し、感応膜の抵抗値の変化を検出でき、水素ガスを検知できる。

[0126] 本開示における水素検知システムは、水素センサを用いるシステムであれば特に限定されないが、RFIDを用いるシステムであることが好ましい。

具体的には、本開示における水素検知システムは、水素センサと、RFIDリーダライタと、RFIDリーダライタに接続されたアンテナとを備える。

[0127] RFIDリーダライタは、固定式であってもよく、移動式であってもよい

。固定式のRFIDリーダライトを用いる場合は、常時監視が可能になる。一方、移動式のRFIDリーダライトを用いる場合は、トレース検査を行うことができ、トレース検査の高度化、スマート化、省人化が可能である。

[0128] 本開示における水素検知システムは、燃料電池等の小型機器だけでなく、水素製造施設、水素パイプライン、輸送タンカー、貯蔵タンク、水素発電施設、水素ステーション等の大型設備に用いることができる。水素パイプラインとしては、地中パイプラインの他に、空中パイプラインも用いることができる。

[0129] なお、本開示は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本開示の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本開示の技術的範囲に包含される。

実施例

[0130] 以下、実施例および比較例を示し、本開示をさらに詳細に説明する。

[0131] [実施例1]

厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に、印刷法により、一対の電極を形成した。一対の電極において、第1センサ電極の長さa1および第2センサ電極の長さa2は5mm、第1センサ電極の幅b1および第2センサ電極の幅b2は0.5mm、第1センサ電極および第2センサ電極の間隔d1は0.5mm、第1バス電極の幅e1および第2バス電極の幅e2は0.5mmとした。また、一対の電極の厚さは、0.15 μ mとした。

[0132] 次に、Tomoji Ohishi et al., Materials Sciences and Applications, “Low-Temperature Formation of a WO₃ Thin Film by the Sol-Gel Method Using Photo-Irradiation and Fabrication of a Flexible Hydrogen Sensor”、2020、1

1、p. 135-149を参考にして、上記PETフィルム上に、一对の電極を覆うように、ゾルゲル法により感応膜を形成した。具体的には、酸化タングステンの原料として、Sigma-Aldrich社製の六塩化タングステン($WC l_6$)を用い、触媒として、関東化学社製の酢酸パラジウム(PI)を用い、樹脂バインダーとして、和光純薬社製のポリスチレン(重合度2000)を用いた。上記酸化タングステンの原料をエタノールで溶液とし、上記PETフィルム上に塗布して、前駆体膜を形成した。次いで、上記前駆体膜に、波長254nmおよび185nm、照度12mw/cm²の紫外線を、100℃で20分間にて照射した。次に、10wt%のポリスチレンのトルエン溶液に、上記触媒を加えて、1wt%のPd含有溶液を調製した。このPd含有溶液を上記前駆体膜上に塗布し、100℃で10分間加熱した。感応膜は、PETフィルム側から順に、酸化タングステン層および触媒層を含んでおり、酸化タングステン層の厚さは600nm、触媒層の厚さは90nmであった。

[0133] 次に、ICチップ(NXP社製のUCODE G2iM+)およびアンテナを含むICタグを作製した。具体的には、ガラスエポキシ基板に銅箔を貼合し、設計図に従って銅箔をパターニングすることでアンテナを形成した。銅箔のパターニングはエッチングやグラインダで削ることで行った。次に、アンテナ端子とアンテナを接続する様に上記ICチップをマウントして、ICタグを作製した。アンテナは、UHF帯電波に感度が出るように設計した。次に、一对の電極にICタグを接続し、水素センサを得た。

[0134] [比較例1]

酸化タングステン層の厚さを1.5μmとしたこと以外は、実施例1と同様にして水素センサを作製した。

[0135] [比較例2]

第1センサ電極および第2センサ電極の間隔d1を1.0mmとしたこと以外は、実施例1と同様にして水素センサを作製した。

[0136] [評価]

実施例1の水素センサに、UHF帯RFIDリーダライタで読み出し電波を送信し、反射送信される電波を検出できることを確認した。また、上記水素センサを水素ガスに暴露しながら、上記と同様に電波を送信したところ、反射送信される電波の信号レベルが変化した。これにより、水素センサ自体に電源を搭載すること無く、水素ガスを検出できることを確認した。

[0137] また、以下の方法により、所定の水素濃度のときの水素センサのセンサ用端子間の抵抗値を求めた。はじめに、ガス混合装置と密閉ガスチャンバーとをガス配管を介して接続した。ガス混合装置は、コフロック社製フローメータ内蔵型ガス混合装置「GM-4B」を用いた。密閉ガスチャンバーは、一部にガラス製の透明窓を有し、ゴム製のパッキンを備えた金属製の密閉ガスチャンバーを用いた。密閉ガスチャンバーのサイズは、直径100mm ϕ 、高さ20mmの円柱形とした。ガス配管は、ステンレス製の固定配管を用いた。水素センサからICタグを外し、水素センサを、ガス混合装置に接続した密閉ガスチャンバー内に封入した。ICタグの一对のセンサ用端子にそれぞれ接続されていた一对の電極には、LCRメータ（Hiroki社製「IM3523」）を接続した。LCRメータは、密閉ガスチャンバー外に電気配線を通じてパッキンを介して設置した。設定温度は25℃とした。対象流体は水素および空気とした。水素および空気の混合ガスの流量は、常に10mL/minになるように設定した。

[0138] まず、水素および空気の混合比を、水素が0%、つまり空気が100%になるように設定した。続いて、密閉ガスチャンバー内が所定の水素濃度になるように、その水素濃度の状態を10分間維持した。そして、ICタグの一对のセンサ用端子にそれぞれ接続されていた一对の電極に対して、LCRメータ（Hiroki社製「IM3523」）を用いて、周波数20kHzにてインピーダンスを測定し、インピーダンスから一对の電極間の抵抗値を求めた。測定は5回行い、5つの測定値から最大値および最小値を除いた3つの測定値の平均値を、所定の水素濃度のときのセンサ用端子間の抵抗値とした。

[0139] 水素濃度を変えて、所定の水素濃度のときの水素センサのセンサ用端子間の抵抗値を求める際は、密閉ガスチャンバーを開放して10分間維持し、空気雰囲気に戻してから、上記の操作を繰り返し行った。

[0140] 実施例1の水素センサの結果を図18に示す。また、比較例1～2の水素センサの結果を図19に示す。

[0141] 実施例1では、水素濃度が空気中の水素濃度である0.00005%のとき、センサ用端子間の抵抗値が、第1閾値抵抗値T1以上になり、水素濃度が設定値である1%のとき、センサ用端子間の抵抗値が、第2閾値抵抗値T2以下になった。一方、比較例1では、感応膜の厚さを厚くしたため、図19に示すように、水素濃度が空気中の水素濃度である0.00005%のとき、センサ用端子間の抵抗値が、第1閾値抵抗値T1よりも低くなった。また、比較例2では、第1センサ電極および第2センサ電極の間隔d1を広くしたため、図19に示すように、水素濃度が設定値である1%のとき、センサ用端子間の抵抗値が、第2閾値抵抗値T2よりも高くなった。

符号の説明

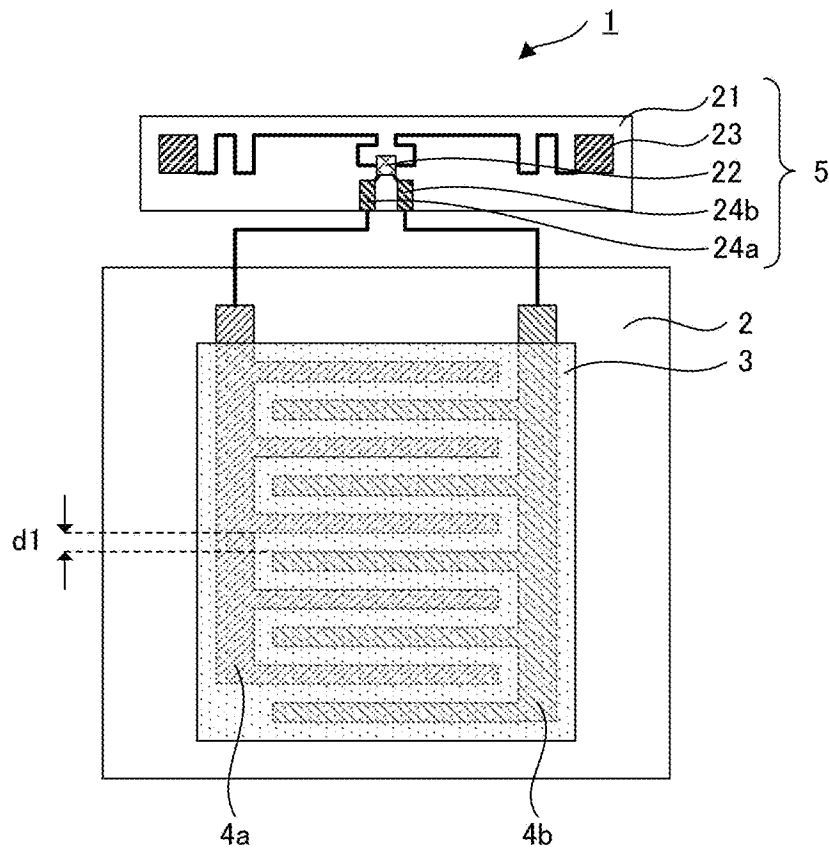
- [0142]
- 1 … 水素センサ
 - 2 … 基板
 - 3 … 感応膜
 - 4 a、4 b … 一対の電極
 - 5 … ICタグ
 - 1 1 … 第1センサ電極
 - 1 2 … 第2センサ電極
 - 1 3 … 第1バス電極
 - 1 4 … 第2バス電極
 - 2 1 … 第2の基板
 - 2 2 … ICチップ
 - 2 3 … アンテナ
 - 2 4 a、2 4 b … センサ用端子

30 ... 水素検知システム

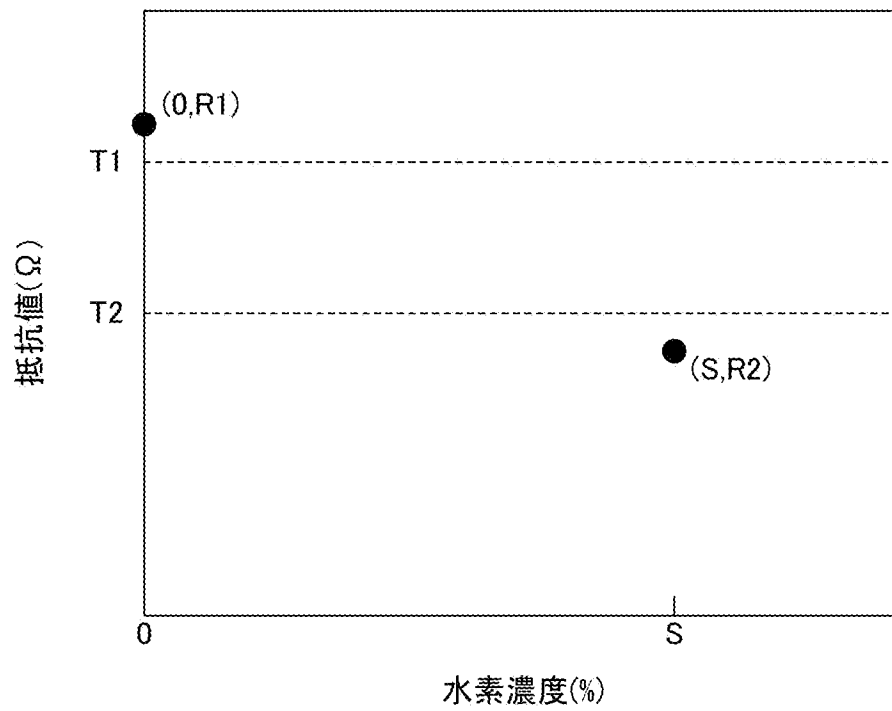
請求の範囲

- [請求項1] 基板と、
 前記基板の第1面に配置され、水素分子を解離する触媒、および酸化タングステンを含む感応膜と、
 前記基板の前記第1面に前記感応膜に接して配置された一対の電極と、
 前記一対の電極に接続されたＩＣタグと、
 を含む水素センサであって、
 前記ＩＣタグが、ＩＣチップと、前記ＩＣチップに接続されたアンテナと、前記ＩＣチップに接続され、前記一対の電極にそれぞれ接続された一対のセンサ用端子とを含み、
 前記ＩＣチップが、前記センサ用端子間の抵抗値が第1閾値抵抗値以上のときに高抵抗状態と判定し、前記センサ用端子間の抵抗値が前記第1閾値抵抗値よりも小さい第2閾値抵抗値以下のときに低抵抗状態と判定する、オープンショートタイプであり、
 水素濃度がゼロのときの前記センサ用端子間の抵抗値が、前記第1閾値抵抗値以上になり、水素濃度が設定値のときの前記センサ用端子間の抵抗値が、前記第2閾値抵抗値以下になる、水素センサ。
- [請求項2] 前記水素濃度の設定値が、1％以上4％未満である、請求項1に記載の水素センサ。
- [請求項3] 前記第2閾値抵抗値を100％としたとき、水素濃度が前記設定値のときの前記センサ用端子間の抵抗値と、前記第2閾値抵抗値との差が、前記第2閾値抵抗値の1％以上20％以下である、請求項1に記載の水素センサ。
- [請求項4] 請求項1から請求項3までのいずれかの記載の水素センサを用いた水素検知システム。
- [請求項5] 請求項4に記載の水素検知システムを用いた、水素パイプライン。

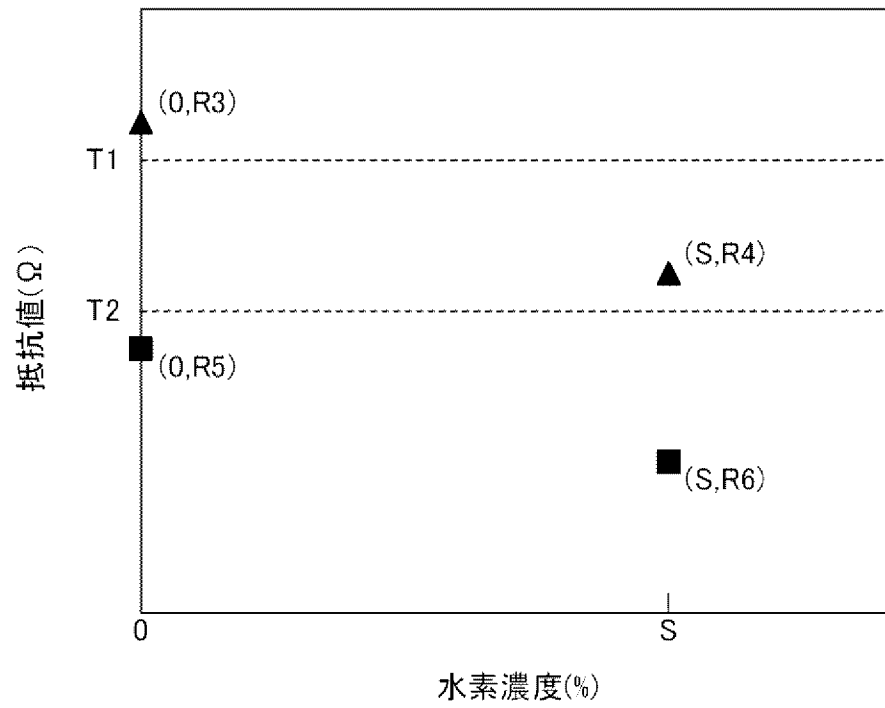
[図1]



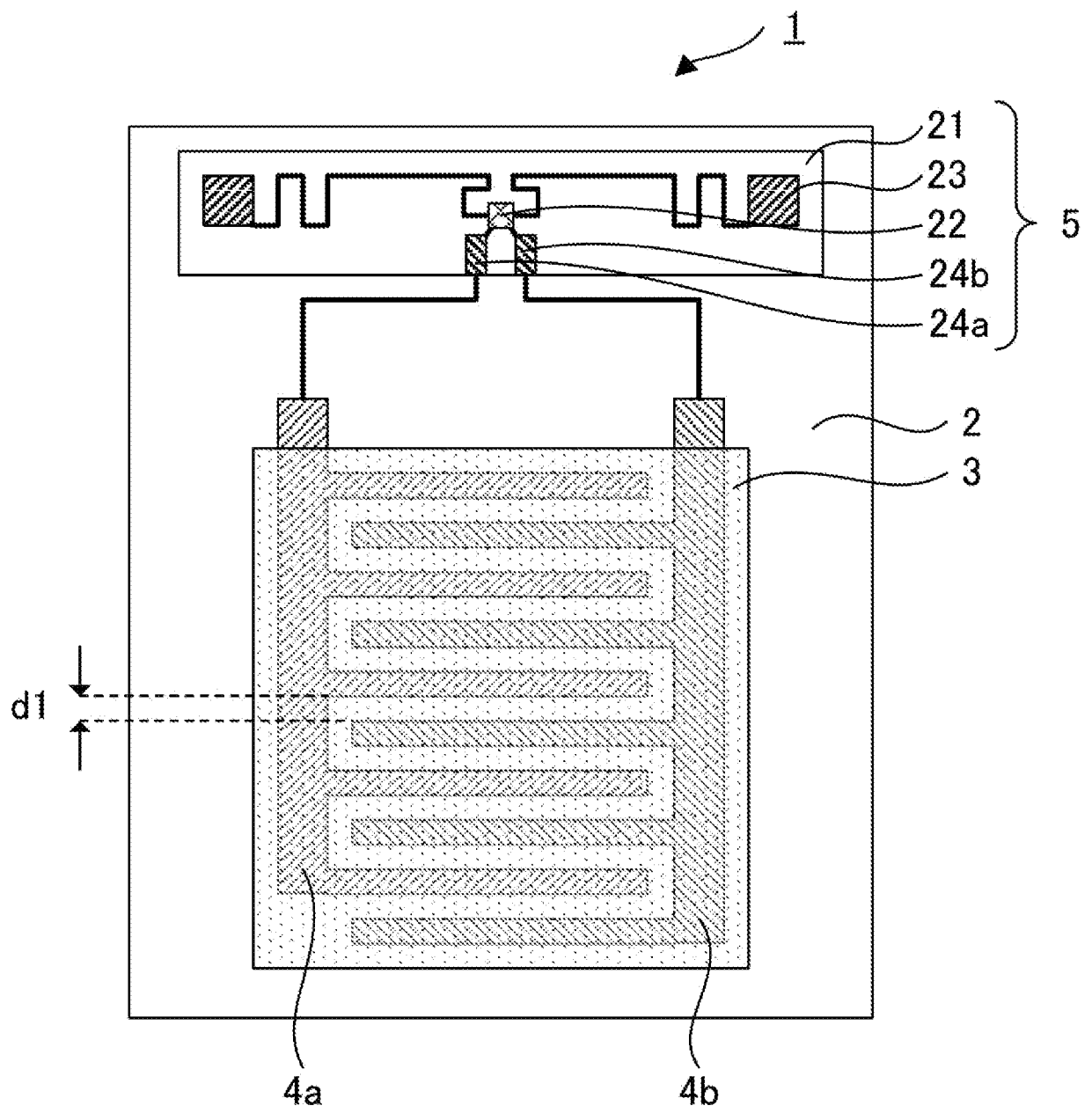
[図2]



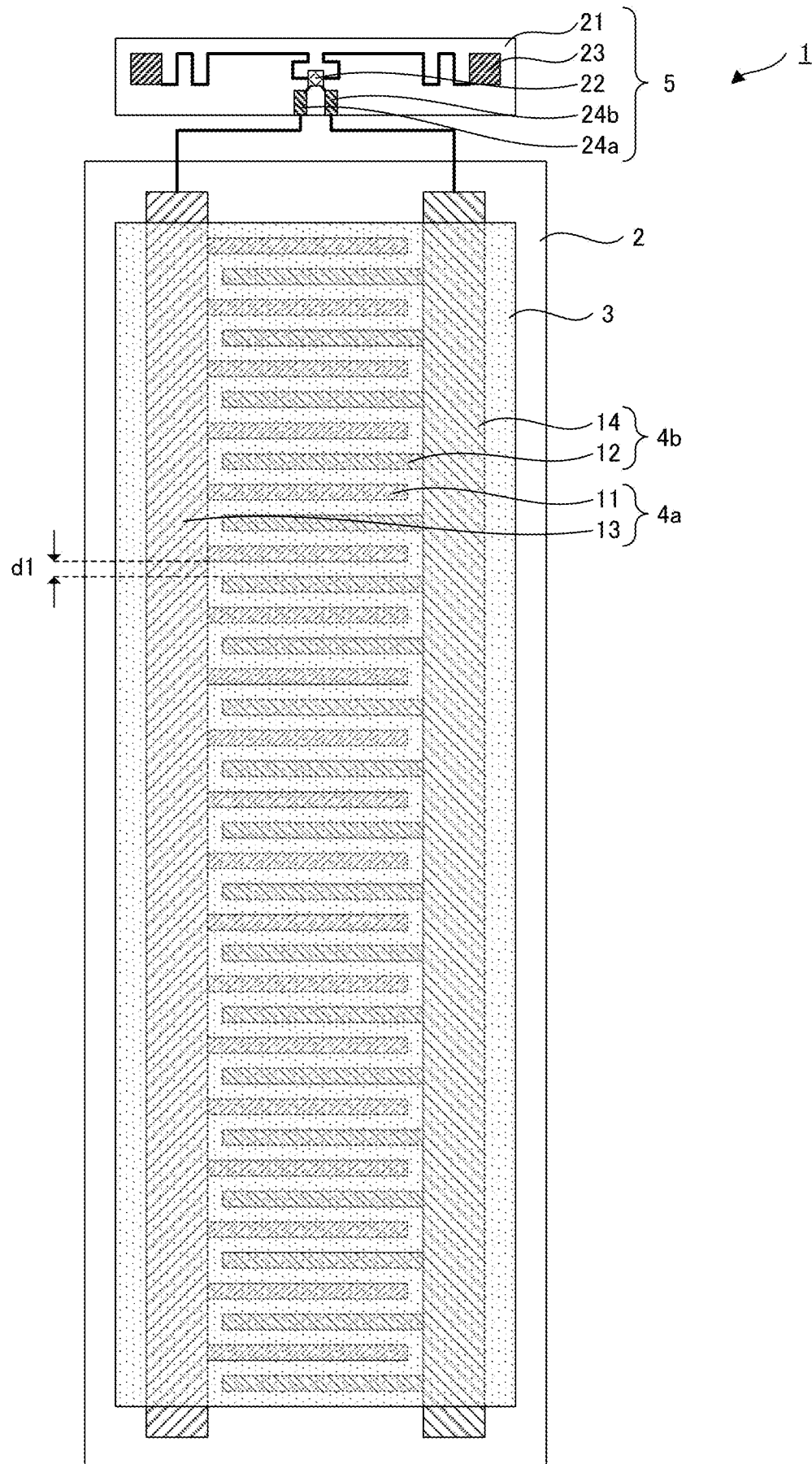
[図3]



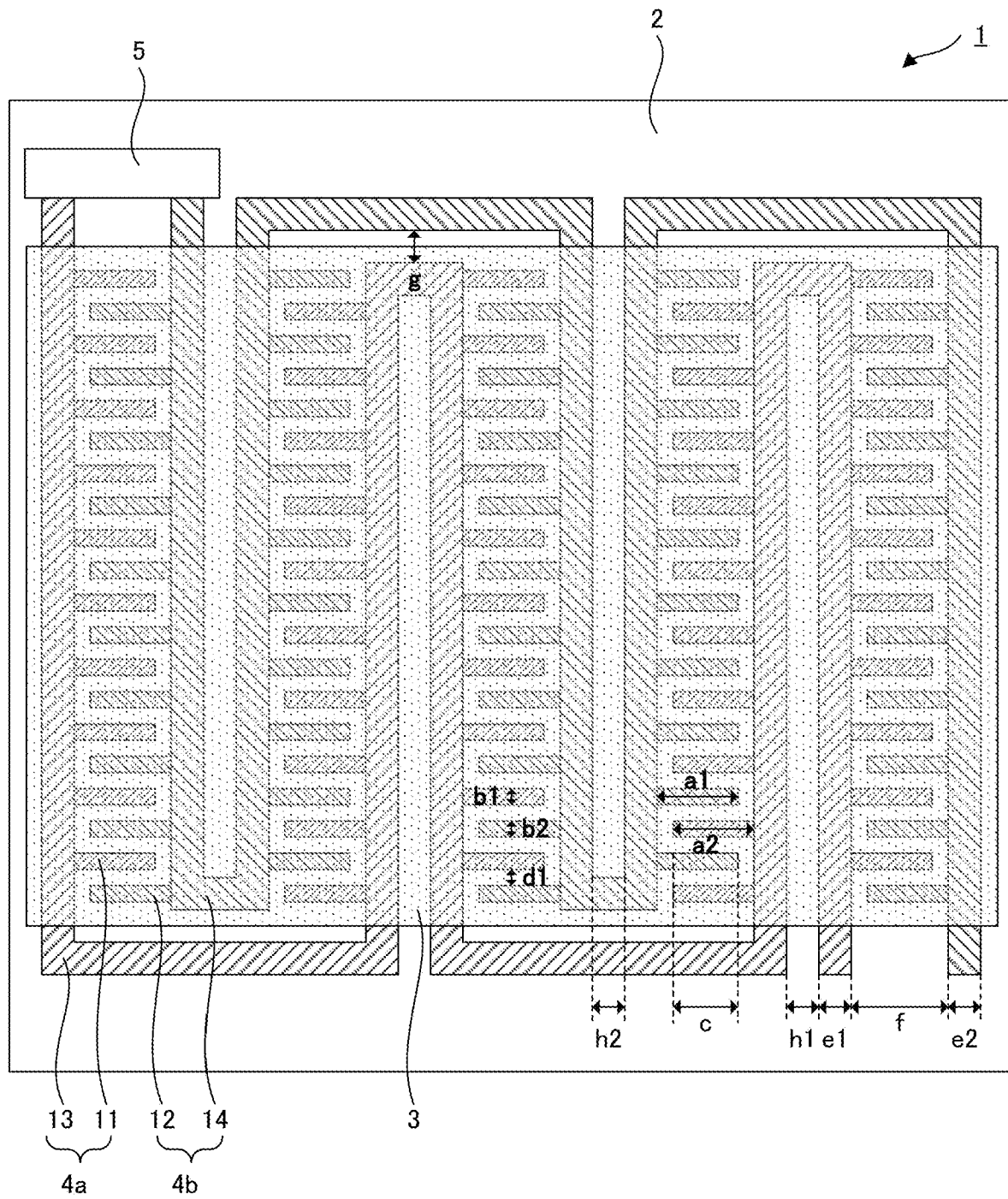
[図4]



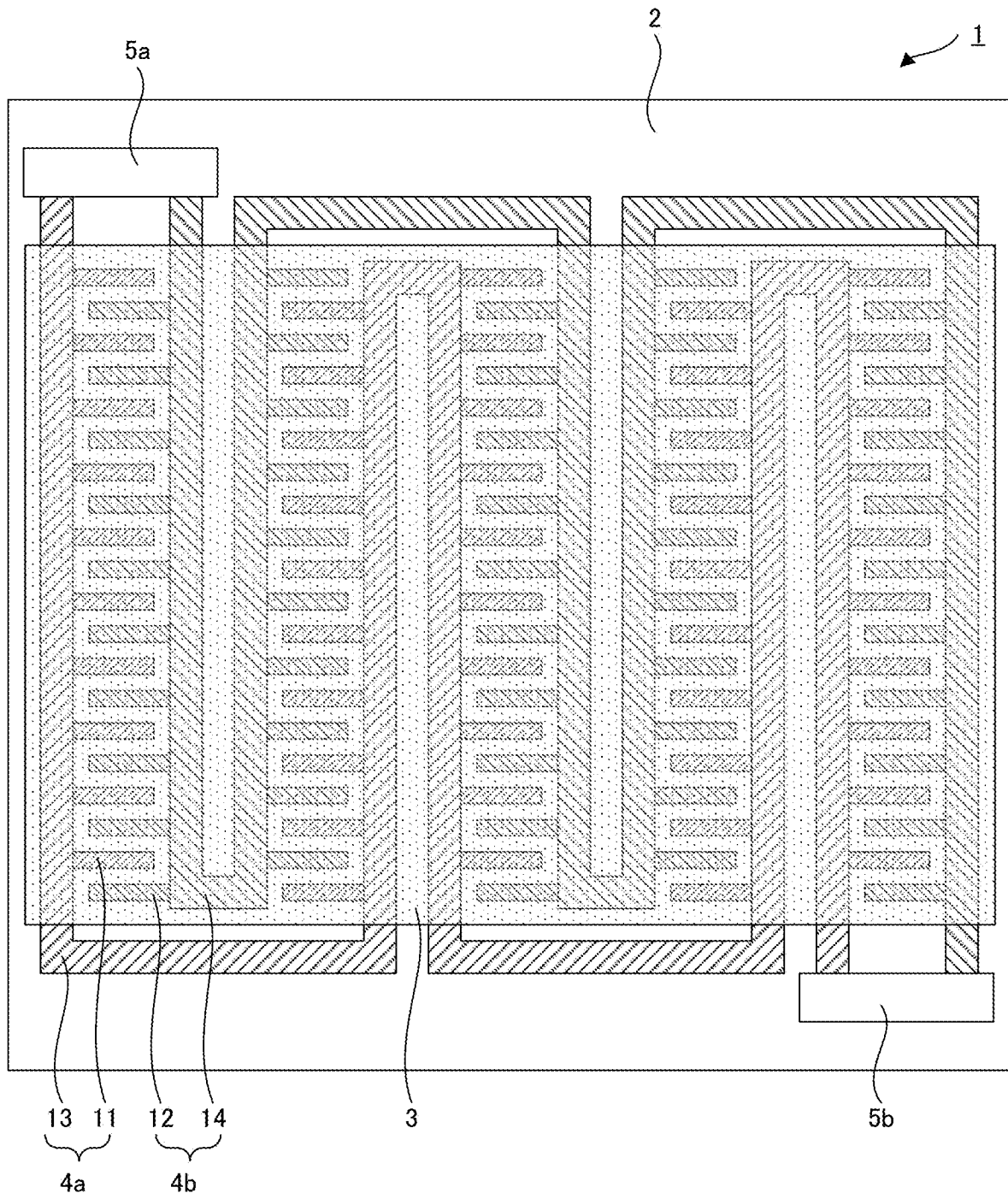
[図5]



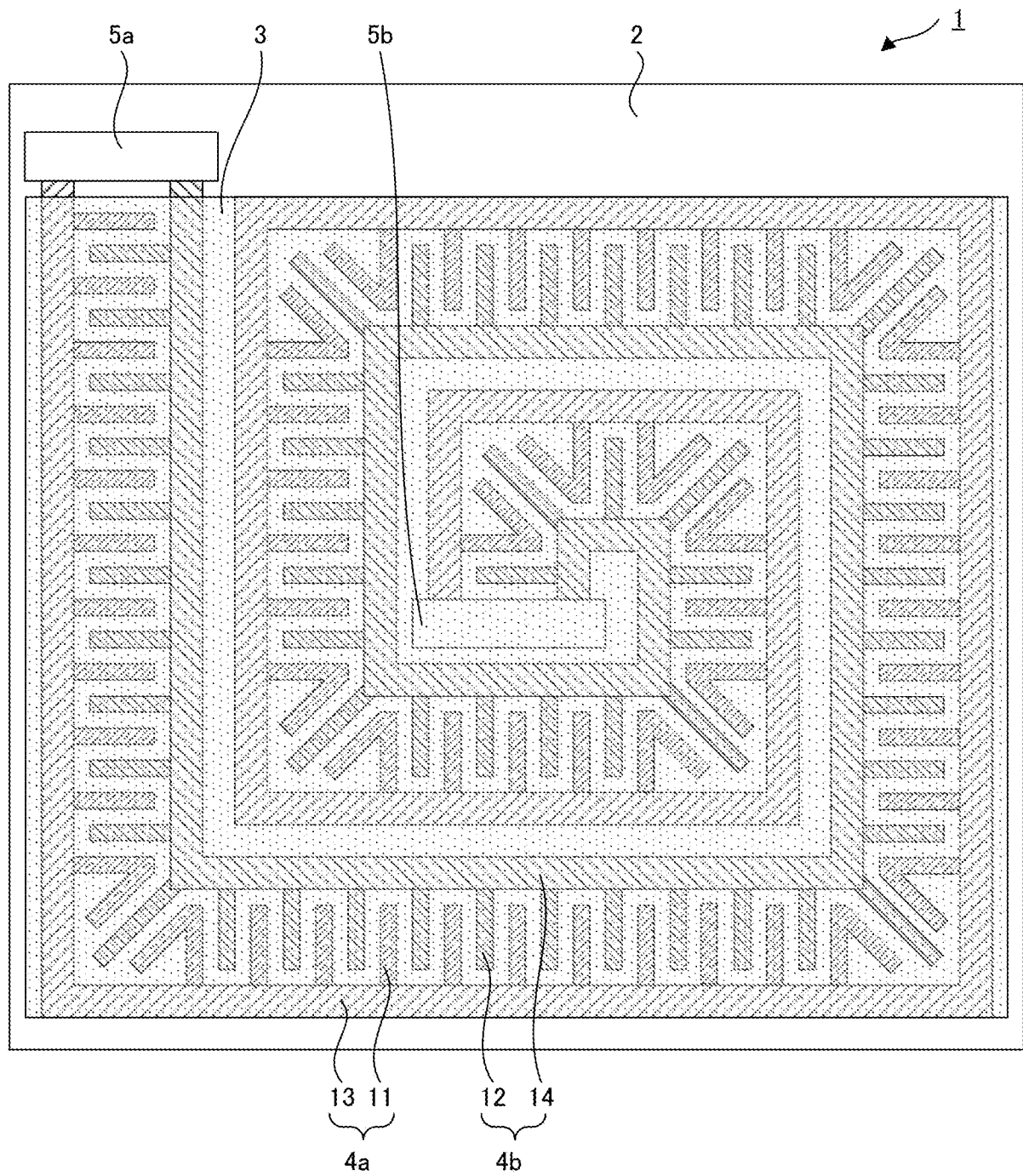
[図6]



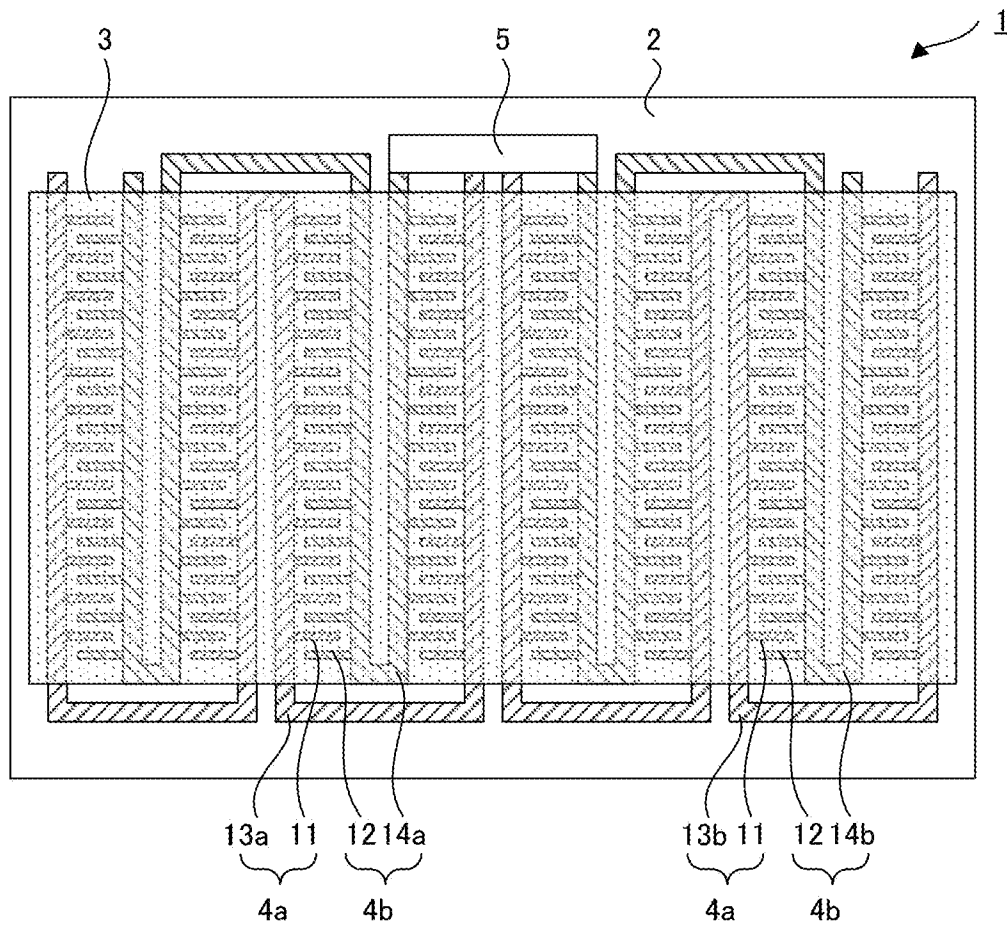
[図7]



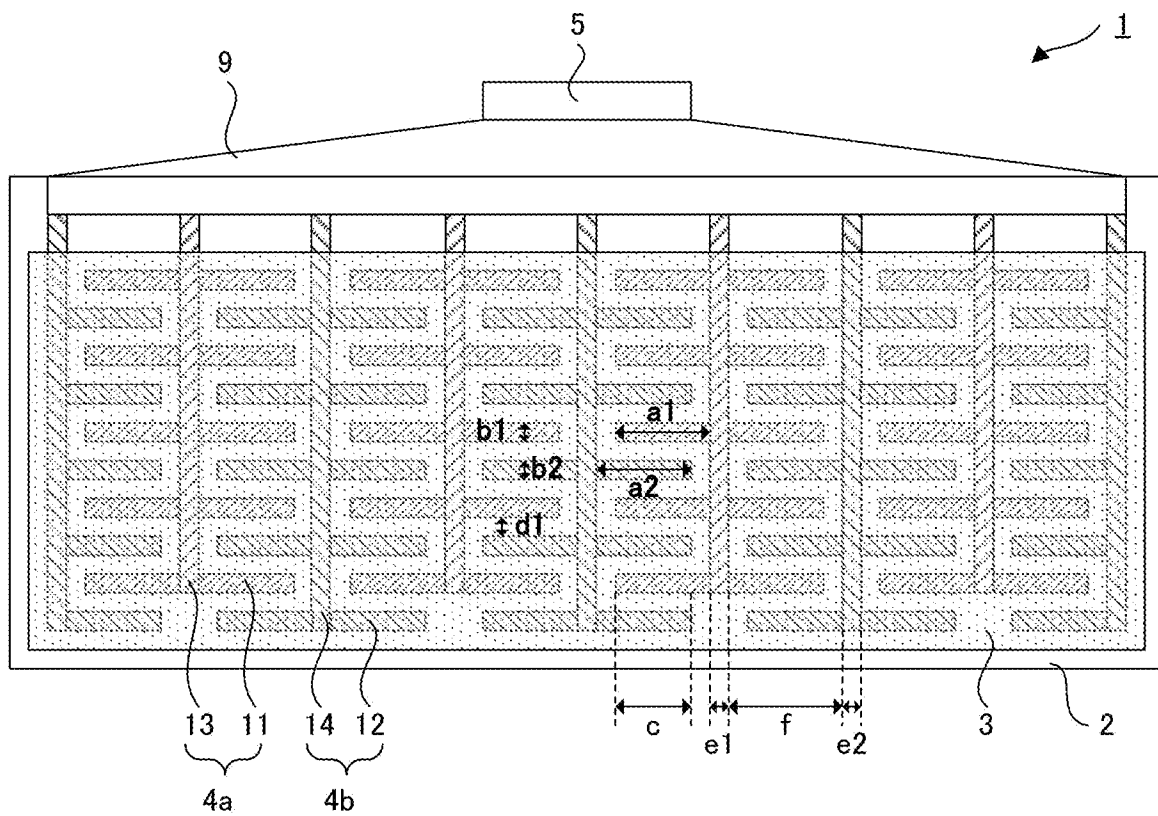
[図8]



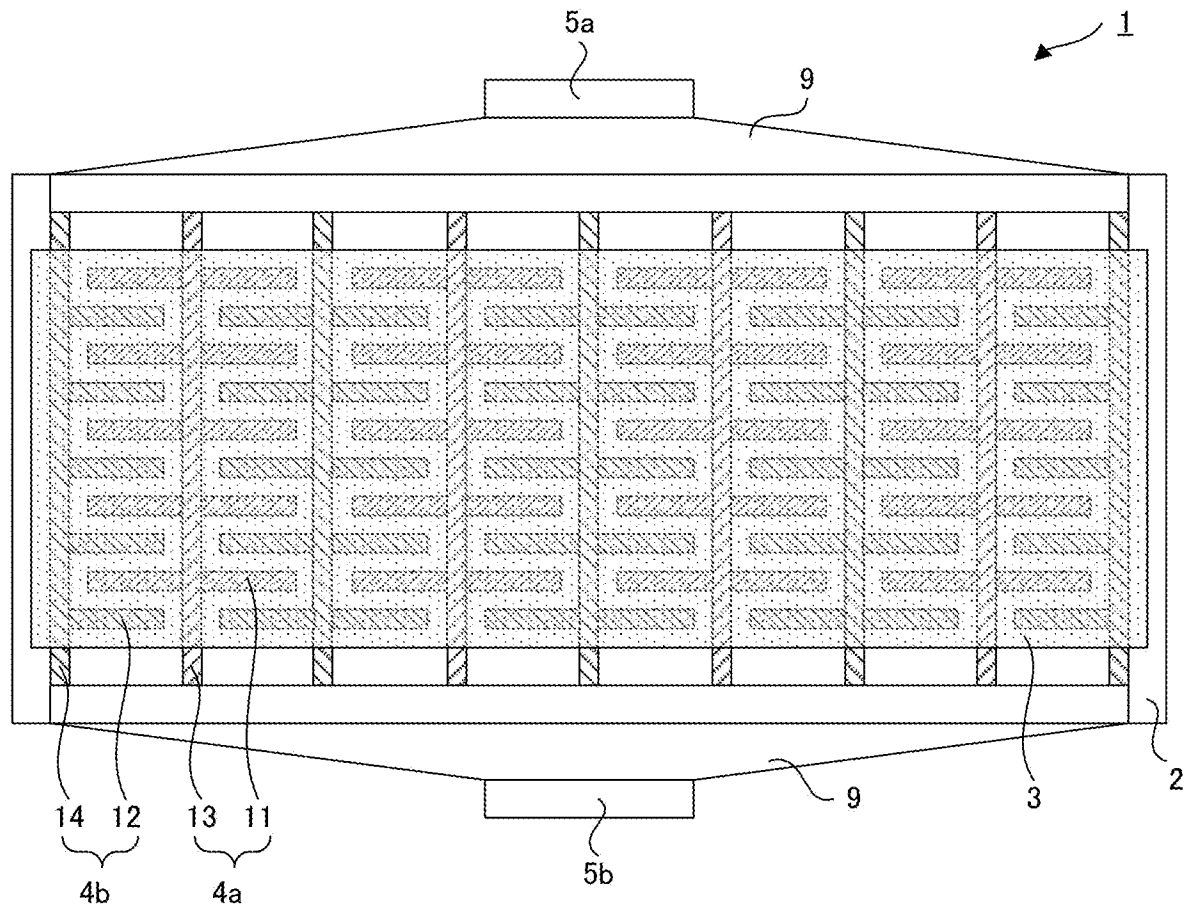
[図9]



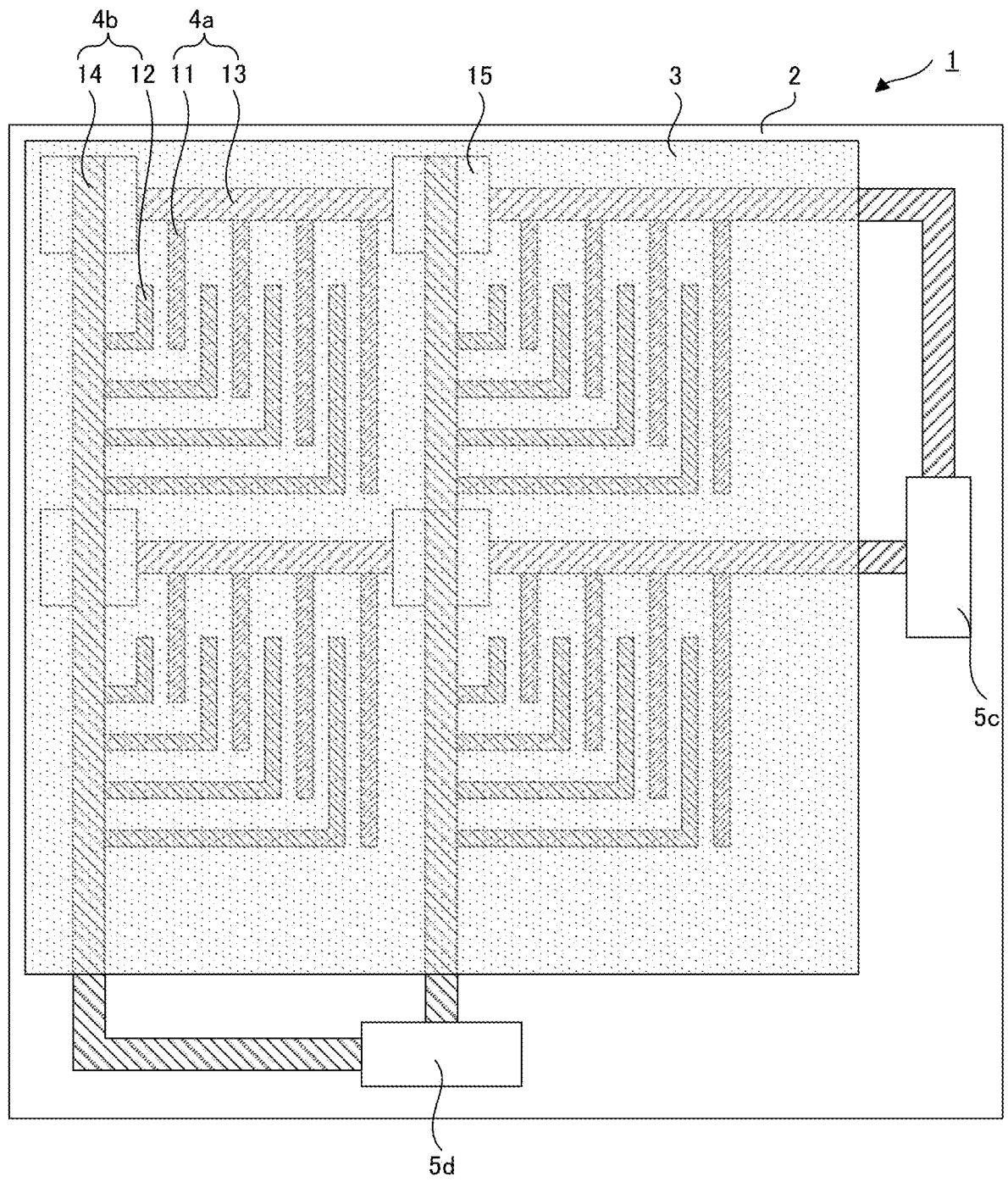
[図10]



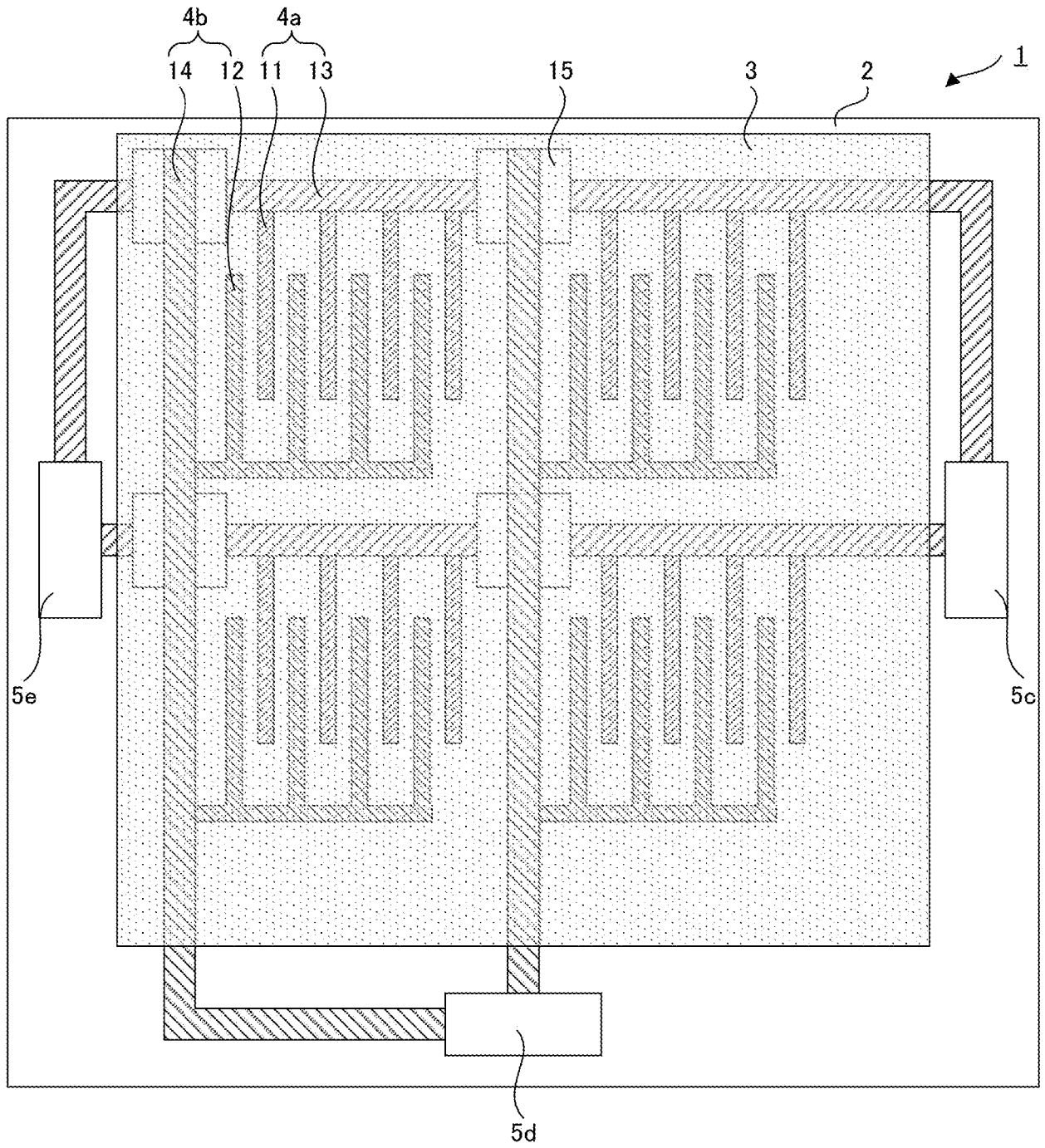
[図11]



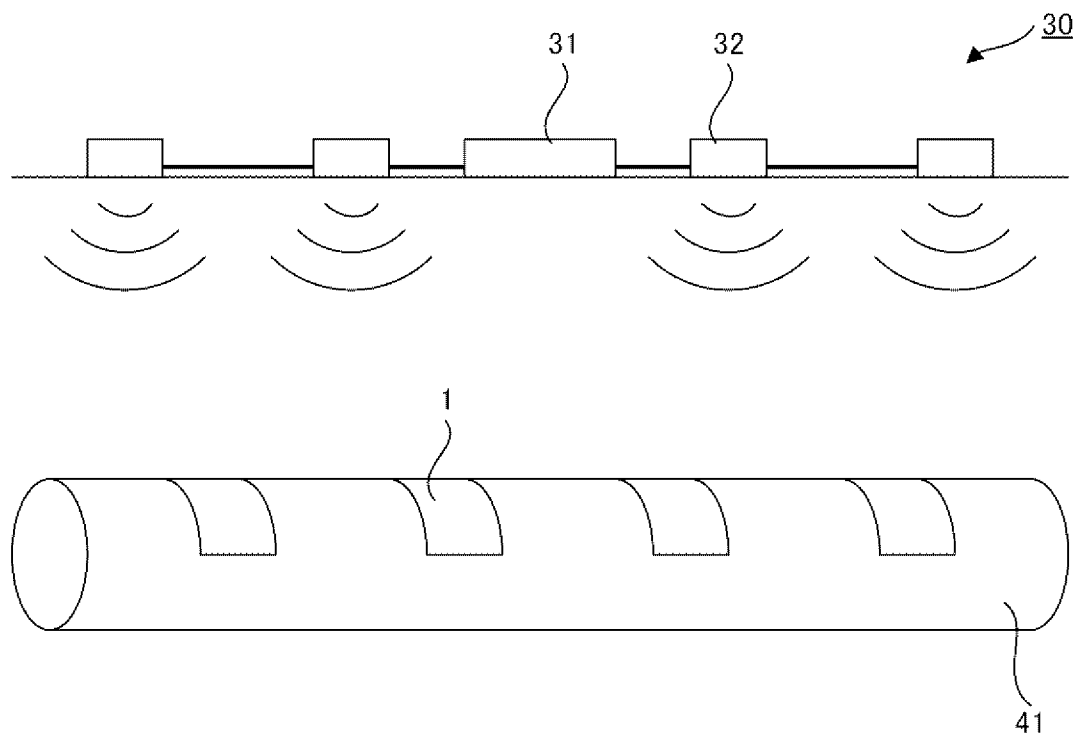
[図13]



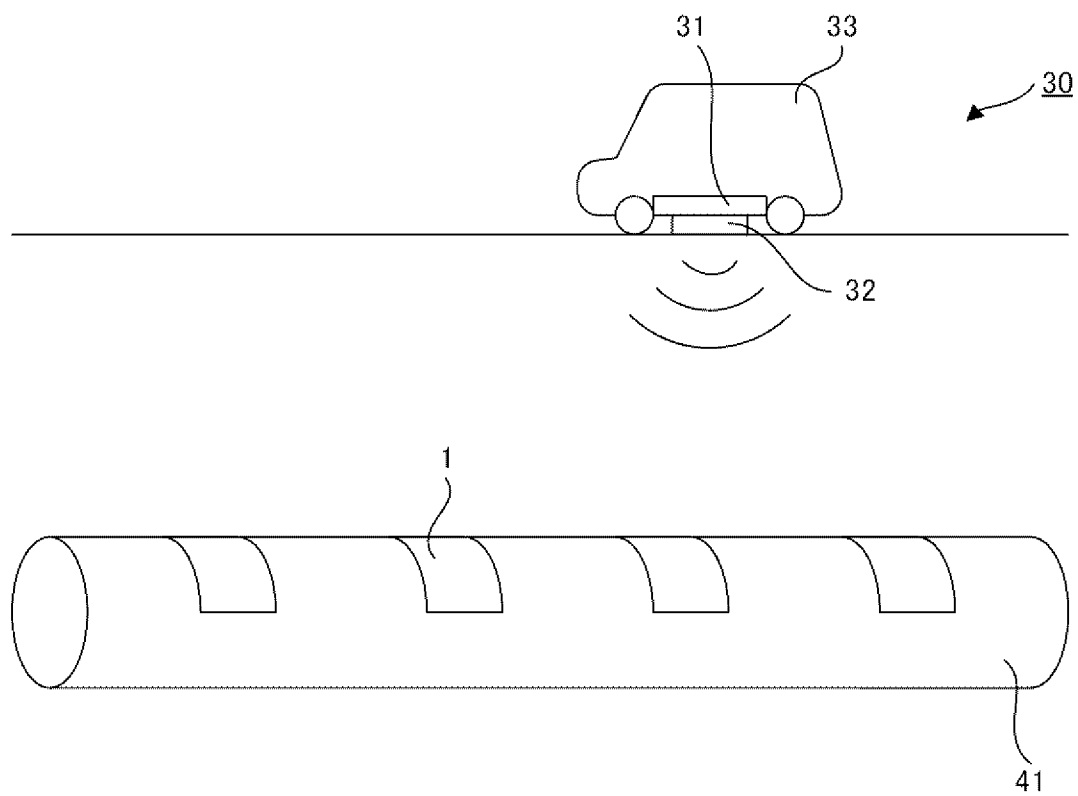
[図14]



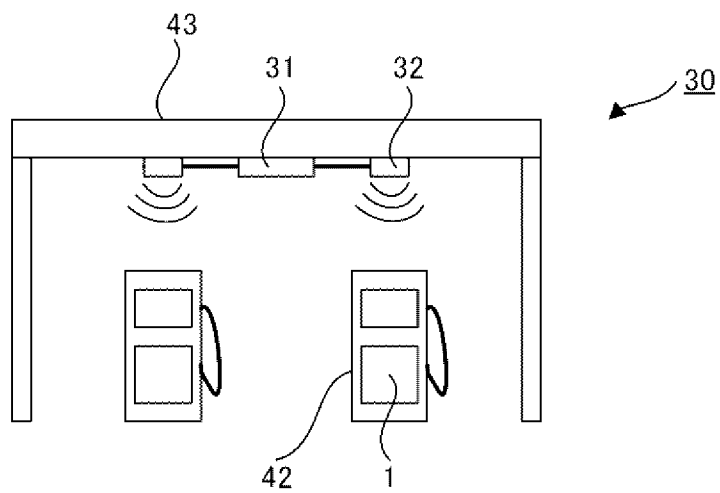
[図15]



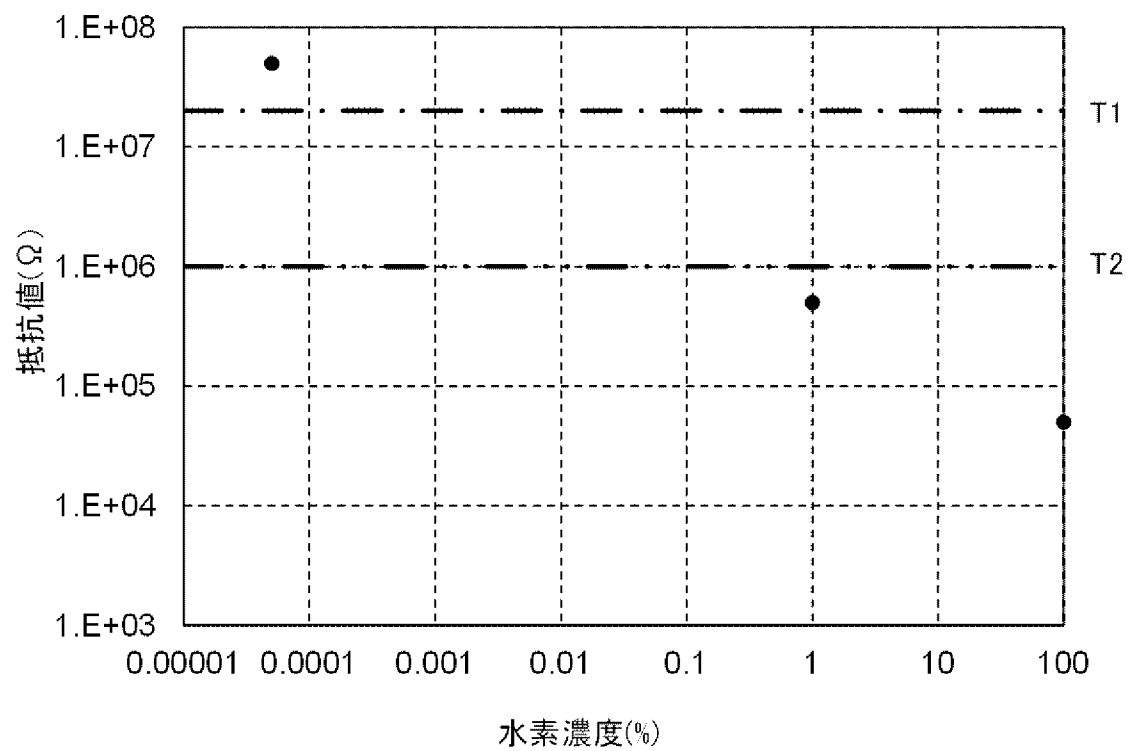
[図16]



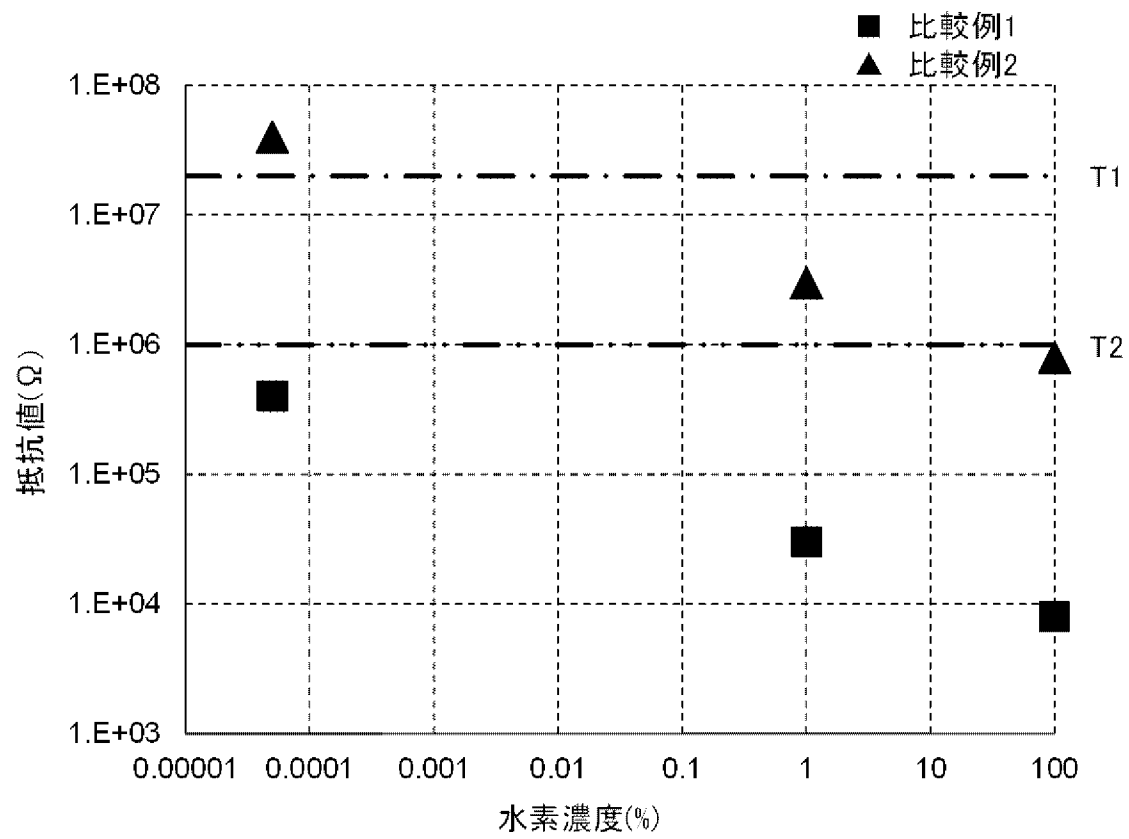
[図17]



[図18]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/039976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G01N 27/04 (2006.01)i; G01N 27/12 (2006.01)i FI: G01N27/04 F; G01N27/12 B; G01N27/12 D 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) G01N 27/00-27/24 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 1971-2025 Registered utility model specifications of Japan 1996-2025 Published registered utility model applications of Japan 1994-2025 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-168193 A (SATO, Kenji) 06 September 2012 (2012-09-06) paragraphs [0167]-[0171], fig. 77-85	1-4
Y		5
Y	WO 2018/110441 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 21 June 2018 (2018-06-21) paragraphs [0058], [0082]	5
A	JP 2009-229369 A (DIGITAL INFORMATION TECHNOLOGIES KABUSHIKI KAISHA) 08 October 2009 (2009-10-08) entire text, all drawings	1-5
A	JP 2021-174228 A (NEW COSMOS ELECTRIC CORP.) 01 November 2021 (2021-11-01) entire text, all drawings	1-5
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 09 January 2025		Date of mailing of the international search report 21 January 2025
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/039976

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-168193	A	06 September 2012	(Family: none)	
WO	2018/110441	A1	21 June 2018	US 2020/0083549 A1 paragraphs [0071], [0082] EP 3557236 A1 CN 110088608 A	
JP	2009-229369	A	08 October 2009	(Family: none)	
JP	2021-174228	A	01 November 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

G01N 27/04(2006.01)i; G01N 27/12(2006.01)i
FI: G01N27/04 F; G01N27/12 B; G01N27/12 D

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））
G01N 27/00-27/24

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 - 2025年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2025年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2025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）

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
X	JP 2012-168193 A (佐藤 謙治) 06.09.2012 (2012 - 09 - 06) 段落 [0167] - [0171]、図77-85	1-4
Y		5
Y	WO 2018/110441 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 21.06.2018 (2018 - 06 - 21) 段落 [0058], [0082]	5
A	JP 2009-229369 A (デジタル・インフォメーション・テクノロジー株式会社) 08.10.2009 (2009 - 10 - 08) 全文、全図	1-5
A	JP 2021-174228 A (新コスモス電機株式会社) 01.11.2021 (2021 - 11 - 01) 全文、全図	1-5

☐ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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抵触するものではなく、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

09.01.2025

国際調査報告の発送日

21.01.2025

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

田中 洋介 2W 3009

電話番号 03-3581-1101 内線 3258

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/039976

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2012-168193	A	06.09.2012	(ファミリーなし)	
WO	2018/110441	A1	21.06.2018	US 2020/0083549	A1
				pars. [0071], [0082]	
				EP 3557236	A1
				CN 110088608	A
JP	2009-229369	A	08.10.2009	(ファミリーなし)	
JP	2021-174228	A	01.11.2021	(ファミリーなし)	