

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-96694

(P2010-96694A)

(43) 公開日 平成22年4月30日(2010.4.30)

|                               |              |             |
|-------------------------------|--------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                  | F I          | テーマコード (参考) |
| <b>GO 1 N 27/12 (2006.01)</b> | GO 1 N 27/12 | 2 G O 4 6   |
|                               | GO 1 N 27/12 | B           |
|                               | GO 1 N 27/12 | M           |

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 12 頁)

|                                                                                                     |                              |          |                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------|--------------------|
| (21) 出願番号                                                                                           | 特願2008-269569 (P2008-269569) | (71) 出願人 | 504157024          |
| (22) 出願日                                                                                            | 平成20年10月20日(2008.10.20)      |          | 国立大学法人東北大学         |
|                                                                                                     |                              |          | 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 |
| 特許法第30条第1項適用申請有り 平成20年4月25日に社団法人腐食防食協会発行の材料と環境2008講演集にて発表 平成20年7月15日に国立大学法人東北大学主催による課程博士公開審査会において発表 |                              | (74) 代理人 | 100094514          |
|                                                                                                     |                              |          | 弁理士 林 恒徳           |
|                                                                                                     |                              | (74) 代理人 | 100094525          |
|                                                                                                     |                              |          | 弁理士 土井 健二          |
|                                                                                                     |                              | (74) 代理人 | 100106356          |
|                                                                                                     |                              |          | 弁理士 松枝 浩一郎         |
|                                                                                                     |                              | (72) 発明者 | 原 信義               |
|                                                                                                     |                              |          | 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 |
|                                                                                                     |                              |          | 国立大学法人東北大学内        |
|                                                                                                     |                              | (72) 発明者 | 武藤 泉               |
|                                                                                                     |                              |          | 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 |
|                                                                                                     |                              |          | 国立大学法人東北大学内        |

最終頁に続く

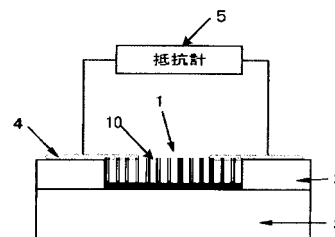
(54) 【発明の名称】 水素ガスセンサ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】簡便な構造で耐久性が高く、しかも高い検出感度と良好な応答時間を有し、水素ガス選択性に優れた水素ガスセンサを提供する。

【解決手段】水素ガスセンサは、絶縁基板上に内径500nm以下の微細孔又は外径1000nm以下の微細筒が形成されたチタン酸化物を主成分とするセンサ素子を有し、水素濃度に依存してセンサ素子の電気抵抗が変化する。センサ素子は質量百分率で0.01%以上のパラジウムあるいは白金を含むチタン合金の陽極酸化皮膜であることが好ましい。水素ガスセンサは、絶縁性基板上にチタン薄膜あるいはチタン合金薄膜を作製した後、チタン薄膜あるいはチタン合金薄膜を陽極酸化することで生成される。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

絶縁体の基板表面上に、内径500nm以下の微細孔又は外径1000nm以下の微細筒が形成され且つ前記微細孔及び前記微細筒の長軸方向が前記基板の法線方向に配向する構造のチタン酸化物を主成分とするセンサ素子を備えることを特徴とする水素ガスセンサ。

## 【請求項 2】

請求項 1 において、

前記センサ素子は、パラジウム又は白金を質量百分率 0.01% 以上含むチタン合金の陽極酸化皮膜であることを特徴とする水素ガスセンサ。

## 【請求項 3】

請求項 1 において、

前記センサ素子は、パラジウム又は白金を質量百分率 0.01% 以上含むチタン合金の陽極酸化皮膜であり、前記陽極酸化被膜には、内径50nm以下の微細孔又は外径100nm以下の微細筒が形成されることを特徴とする水素ガスセンサ。

## 【請求項 4】

絶縁体の基板表面に、微細孔又は微細筒が形成された貴金属を含むチタン合金の陽極酸化被膜からなるセンサ素子を備えることを特徴とする水素ガスセンサ。

## 【請求項 5】

請求項 4 において、

前記センサ素子は、パラジウム又は白金を質量百分率 0.01% 以上含むチタン合金の陽極酸化皮膜であることを特徴とする水素ガスセンサ。

## 【請求項 6】

絶縁体の基板表面にチタン、又は貴金属を含むチタン合金の薄膜を作製する作製ステップと、

前記薄膜を陽極酸化し、内径500nm以下の微細孔あるいは外径1000nm以下の微細筒が形成された陽極酸化被膜を生成する生成ステップとを備えることを特徴とする水素ガスセンサの製造方法。

## 【請求項 7】

請求項 6 において、

前記作製ステップでは、パラジウム又は白金を質量百分率 0.01% 以上含むチタン合金の薄膜を作製し、

前記生成ステップでは、内径50nm以下の微細孔又は外径100nm以下の微細筒が形成された前記陽極酸化被膜を生成することを特徴とする水素ガスセンサの製造方法。

## 【請求項 8】

絶縁体の基板表面に貴金属を含むチタン合金の薄膜を作製するステップと、

前記薄膜を陽極酸化し、微細孔又は微細筒が形成された陽極酸化被膜を生成するステップとを備えることを特徴とする水素ガスセンサの製造方法。

## 【請求項 9】

請求項 8 において、

前記チタン合金は、パラジウム又は白金を質量百分率 0.01% 以上含むチタン合金であることを特徴とする水素ガスセンサの製造方法。

## 【請求項 10】

請求項 6 乃至 9 のいずれかにおいて、

前記薄膜をイオンビームスパッタ法で作製することを特徴とする水素ガスセンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、水素ガスセンサ及びその製造方法に関し、自動車用燃料電池や家庭用燃料電池などの水素ガスを扱う各種装置から漏れる水素ガスを検知するのに用いる水素ガスセン

10

20

30

40

50

サ又は水素ガスを扱う装置内の水素ガス濃度を制御するなどの用途に適した水素ガスセンサ及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水素ガスセンサとしては、光学式、接触燃焼式、半導体式、起電力式、電流検知式(電池型)などの種々のものが考案されている。水素ガスセンサとしては、高い検出感度と良好な応答性を有し、水素ガス選択性に優れ、しかも高耐久性と安価であること求められている。この目標を狙った技術として、例えば、特許文献1(特開2003-166972号公報)には、水素選択性に優れるセンサとして、プロトンと酸化物イオンを伝導する固体電解質の表面に二つの電極を配置し、電極間の電流を計測し水素濃度を検知するセンサが開示されている。また、特許文献2(特開2005-172756号公報)には、一对の電極間に挟まれた水素を吸排可能な粒状の水素吸収層を有し、この層の体積と静電容量の変化を計測する技術が開示されている。さらに、特許文献3(特開2006-317196号公報)には、小型で安価なセンサとして、アモルファス合金を検出層とし水素吸蔵により電気抵抗や電磁氣的性質が変化することを利用したセンサに関する技術が開示されている。また、非特許文献1には、陽極酸化により形成された酸化チタンナノチューブアレイの表面にパラジウムをコーティングした水素ガスセンサが開示されている。

10

【特許文献1】特開2003-166972号公報

【特許文献2】特開2005-172756号公報

【特許文献3】特開2006-317196号公報

20

【非特許文献1】“Fabrication of hydrogen sensors with transparent titanium oxide nanotube-array thin films as sensing elements”(G.K. Mor et al. /Thin Solid Films 496 (2006) 42-48)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、簡便な構造で耐久性が高く、しかも高い検出感度と良好な応答時間を有し、水素選択性に優れるという実用化に十分な条件を満たす水素センサは依然として得られておらず、その製造方法も知られていない。

【0004】

30

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、その目的とするところは、簡便な構造で耐久性が高く、しかも高い検出感度と良好な応答時間を有し、水素ガス選択性に優れた水素センサを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上記未解決の課題を解決するため種々の試験研究を行い、本発明を完成させた。本発明の主旨は、以下の通りである。

【0006】

本発明の水素ガスセンサの第1の構成は、絶縁体の基板表面上に、内径500nm以下の微細孔又は外径1000nm以下の微細筒が形成され且つ前記微細孔及び前記微細筒の長軸方向が前記基板の法線方向に配向する構造のチタン酸化物を主成分とするセンサ素子を備えることを特徴とする。

40

【0007】

本発明の水素ガスセンサの第2の構成は、第1の構成において、センサ素子がパラジウム又は白金を質量百分率0.01%以上含むチタン合金の陽極酸化皮膜であることを特徴とする。

【0008】

本発明の水素ガスセンサの第3の構成は、第1の構成において、センサ素子がパラジウム又は白金を質量百分率0.01%以上含むチタン合金の陽極酸化皮膜であり、前記陽極酸化被膜には、内径50nm以下の微細孔又は外径100nm以下の微細筒が形成されることを特

50

徴とする。

【0009】

本発明の水素ガスセンサの第4の構成は、絶縁体の基板表面に、微細孔又は微細筒が形成された貴金属を含むチタン合金の陽極酸化被膜からなるセンサ素子を備えることを特徴とする。

【0010】

本発明の水素ガスセンサの第5の構成は、第4の構成において、センサ素子がパラジウム又は白金を質量百分率0.01%以上含むチタン合金の陽極酸化皮膜であることを特徴とする。

【0011】

本発明の水素ガスセンサの第1の製造方法は、絶縁体の基板表面にチタン、又は貴金属を含むチタン合金の薄膜を作製する作製ステップと、前記薄膜を陽極酸化し、内径500nm以下の微細孔あるいは外径1000nm以下の微細筒が形成された陽極酸化被膜を生成する生成ステップとを備えることを特徴とする。

【0012】

本発明の水素ガスセンサの第2の製造方法は、第1の製造方法において、前記作製ステップでは、パラジウム又は白金を質量百分率0.01%以上含むチタン合金の薄膜を作製し、前記生成ステップでは、内径50nm以下の微細孔又は外径100nm以下の微細筒が形成された前記陽極酸化被膜を生成することを特徴とする。

【0013】

本発明の水素ガスセンサの第3の製造方法は、絶縁体の基板表面に貴金属を含むチタン合金の薄膜を作製するステップと、前記薄膜を陽極酸化し、微細孔又は微細筒が形成された陽極酸化被膜を生成するステップとを備えることを特徴とする。

【0014】

本発明の水素ガスセンサの第4の製造方法は、第3の製造方法において、前記チタン合金は、パラジウム又は白金を質量百分率0.01%以上含むチタン合金であることを特徴とする。

【0015】

本発明の水素ガスセンサの第5の製造方法は、第1乃至第5の製造方法のいずれかにおいて、前記薄膜をイオンビームスパッタ法で作製することを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

本発明の水素ガスセンサは、水素検知部に非常に表面積の広い微細孔あるいは微細筒状構造を有するチタン酸化物を用いているため低濃度の水素ガスを高感度に検知することができる。また、必要に応じて微量のパラジウムや白金などの貴金属を含むチタン合金の陽極酸化皮膜を検知手段とすることで、さらに感度及び応答時間が向上し、且つ耐久性が高く実用に適している。さらに、水素ガスセンサの製造方法としても、絶縁体の基板表面にチタン薄膜又はチタン合金薄膜を形成した後、チタン薄膜又はチタン合金薄膜を陽極酸化する手法であるため、製造工程が簡便で低コスト化を図ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下に、本発明を実施するための最良の形態について述べる。しかしながら、かかる実施の形態例が、本発明の技術的範囲を限定するものではない。

【0018】

図1及び図2は、本発明の実施形態にかかる水素ガスセンサの概略構成図を示す。図1は断面図、図2は正面図である。本発明は、水素濃度に依存してセンサ素子の電気抵抗が変化することを利用した水素ガスセンサであり、電気絶縁性の基板3上のセンサ素子1、すなわち微細孔又は微細筒（いわゆるナノチューブ）10を有する構造のチタン酸化物を基本構成要素としている。

【0019】

このチタン酸化物からなるセンサ素子 1 は、絶縁体の基板 3 上に形成されている必要がある。これは、水素濃度に依存してセンサ素子 1 の電気抵抗のみを検出するために必須である。そして、センサ素子 1 の微細孔及び微細筒 10 の長軸方向が基板の法線方向に配向している必要がある。実施例で後述するとおり、微細孔及び微細筒 10 の長軸方向が基板の法線方向に配向していないと、センサ感度が低くなり、実用上十分な感度を得ることができない。

#### 【0020】

センサ素子 1 は、基板 3 上の純チタンあるいはチタン合金薄膜 2 を陽極酸化して得られる陽極酸化被膜として形成され、センサ素子 1 に導電性ペースト（例えば銀ペースト）4 を塗布してリード線を接続し、抵抗計 5 により電気抵抗変化を計測する。また、電気抵抗は計測が容易でありセンサ構造を簡易化、小型化、低コスト化することが容易である。

10

#### 【0021】

図 3 は、微細孔及び微細筒の拡大模式図である。図 2 の点線円 a の拡大模式図であり、図 3 (a) は微細孔 10 a、図 3 (b) は微細筒 10 b を示す。本明細書では、微細孔 10 a 及び微細筒 10 b を総称して、微細孔及び微細筒 10 と記載する。

#### 【0022】

図 4 は、微細筒 10 b の電子顕微鏡写真を示す図（断面図）である。図 4 は、白金が添加されたチタン合金の陽極酸化被膜であり、微細筒 10 b に含まれる白金粒子（黒粒状に見えるもの）も示される。

#### 【0023】

微細孔及び微細筒 10 の形成により、微細孔の内面及び微細筒の中空部分の内周面が、水素ガスに接触する表面積を増大させる。微細孔及び微細筒は、センサ素子 1 の水素ガスに接触する表面積を増大させる点で同一の機能を有する。また、微細筒の中空部分（内周面）の内径は微細筒の外径に相関する。従って、微細孔の内径又は微細筒の外径を小さくするほど、一定面積における微細孔又は微細筒の数は増大し、それに応じて、センサ素子（チタン酸化物）1 の表面積を増大させることができる。なお、微細筒については、隣接する微細筒との間に空間が存在する場合は、微細筒の外周面もセンサ素子 1 の表面積となる。

20

#### 【0024】

本発明では、センサ素子 1 を、内径 500nm 以下の微細孔あるいは外径 1000nm 以下の微細筒が形成されたチタン酸化物を主成分とするものとしている。ここで言う主成分とは、体積分率として 50 パーセント以上がチタン酸化物であることである。チタン酸化物に水素ガスが吸着あるいは吸蔵されると電気抵抗が変化する特性を有し、水素選択性に優れており、該特性を利用して水素ガスが検出されるが、チタン酸化物の体積分率 50 % を下回ると、水素ガス濃度に依存して抵抗値が大きく変化するセンサ素子を提供することはできなくなる。

30

#### 【0025】

また、水素ガスに接触するチタン酸化物の表面積を大きくするほど、電気抵抗の変化率も高まり、水素ガスの検出感度も高くなる。実用上十分な感度を得るためには、チタン酸化物表面に微細孔を作製する場合、その内径は 500nm 以下とする必要がある。これよりも内径が大きいと、電気抵抗の変化が小さくなり、応答時間も遅くなるので、実用には不適である。また、早い応答時間（例えば、1 桁超の抵抗値変化するまでの時間が 10 秒以内）での十分な感度を得るには、内径を 50nm 以下とすることが好ましい。

40

#### 【0026】

また、チタン酸化物表面に微細筒を作製する場合、その外径は 1000nm 以下とする必要がある。外径は小さいほど好ましいが、1000nm 以下であれば実用上十分な性能が得られる。また、早い応答時間（例えば、1 桁超の抵抗値変化するまでの時間が 10 秒以内）での十分な感度を得るには、外径を 100nm 以下とすることが好ましい。なお、ここで、実用上十分な感度とは、体積分率で 1000ppm 程度の水素ガスに対して一桁以上の抵抗値変化を得られる感度を意味している。

50

## 【0027】

センサ素子1としては、必要に応じて、質量百分率で0.01%以上のパラジウムもしくは0.01%以上の白金を含むチタン合金の陽極酸化被膜を用いることができる。パラジウムと白金は貴金属であり、水素吸着あるいは水素吸蔵反応の触媒として機能し、センサ感度及び応答時間を向上させる機能がある。チタン酸化物内には、パラジウム又は白金がナノ粒子として均一分散し、水素ガスが接触する面全域にわたってパラジウム又は白金のナノ粒子が存在するため、感度及び応答時間の向上に大きく資する。質量百分率0.01%以上の添加により、感度及び応答時間を向上させる効果が得られる。

## 【0028】

パラジウム又は白金を含むチタン合金薄膜の陽極酸化被膜とすることで、純チタン薄膜の陽極酸化被膜にパラジウム又は白金をコーティングした構成と比較して、パラジウム又は白金をコーティングする工程を省略することができ、製造工程が簡略化され、製造コストが低減される。また、パラジウム又は白金をコーティングする場合は、陽極酸化被膜に対してパラジウム又は白金層が剥離しやすい欠点を有するが、パラジウム又は白金を含むチタン合金薄膜の陽極酸化被膜とすることで、パラジウム又は白金が陽極酸化被膜と一体化して存在するので、剥離の問題は生じず、取り扱いも容易となり、耐久性が向上する。なお、当該効果は、微細孔又は微細筒の径を問わない。

## 【0029】

センサ素子1の製造方法は次の通りである。センサ素子1は、絶縁体の基板表面に純チタン薄膜又はチタン合金薄膜を形成した後、純チタン薄膜又はチタン合金薄膜の全量を陽極酸化することにより製造される。

## 【0030】

陽極酸化は電解液中で合金を陽極に接続して電圧を加える方法であり、電圧と電流を制御することでセンサ素子を、内径500nm以下の微細孔あるいは外径1000nm以下の微細筒が形成され且つ微細孔及び前記微細筒の長軸方向が基板の法線方向に配向する構造のチタン酸化物であり陽極酸化被膜を容易に作製することができる。陽極酸化処理時間を制御することで、微細孔の内径及び微細筒の外径を制御可能である。

## 【0031】

予め絶縁体の基板表面に純チタン薄膜又はチタン合金薄膜を形成した後、純チタン薄膜又はチタン合金薄膜の全量を陽極酸化することで、センサ素子と絶縁基板を一体化して製造することができ、センサ素子を作製した後、基板に貼り合わせるよりもコスト的に安価になる。また、両層の接着剤が電気抵抗変化を検出する際の障害となるという要因を排除することも可能となる。なお、微細孔配列構造又は微細筒配列構造のいずれにするかは、陽極酸化処理における各種条件（例えば、電解液組成、温度、電流密度）を制御することにより制御可能である。

## 【0032】

さらに、純チタン薄膜又はチタン合金薄膜として、イオンビームスパッタ法で作製した薄膜を用いることで組成及び厚さが面内で一定に制御される。その結果、微細孔及び微細筒の長軸方向が基板の法線方向に配向しやすくなり、感度が高くなる。

## 【実施例】

## 【0033】

表1に示す組み合わせでセンサ素子1を有する水素ガスセンサを作製し、水素ガスの検出を行った。いずれの場合も、イオンビームスパッタ蒸着装置を用い、市販のスライドガラスを基板として、純チタン、チタン-パラジウム合金及びチタン-白金合金の薄膜を基板上に170nmの厚さで形成した。その後、グリセリンと水を1:1に混合した溶液に質量百分率で0.5%の $\text{NH}_4$ を添加した溶液中で、白金を対極として試験片に3~2.5Vの電圧を加えた。試験片は基板の中央部分のみを陽極酸化した。この際、センサのセンサ素子となる試験片の中央部分については、170nmの厚さ全量を陽極酸化した。その後、500℃で5時間の熱処理を加えた。

## 【0034】

図5は、陽極酸化処理及び熱処理を行った試験片の形状を示す図（正面図）である。熱処理後、図5に示すように両端を切断し、中央部分のみとし、そこに図1及び図2に示すように銀ペースト4を塗り、そこに抵抗計測のためのリード線を取り付けた。熱処理は400～700℃で試したが、センサ特性には差異は見られなかった。水素ガスの検出試験は、水素が体積比率で1000ppmの水素－窒素混合を流し、290℃の条件でセンサ素子1の抵抗値の変化をエレクトロメータ（抵抗計）で計測した。なお、微細孔や微細筒の寸法や配向状態は走査電子顕微鏡観察により計測した。

【0035】

表1において、感度の評価は、1000ppmの水素－窒素混合を導入する前（100%窒素）と後での抵抗値の変化が1桁以内のものを×とし、1桁超のものを△、○、◎とした。△、○、◎、◎◎、◎◎◎は応答時間で判別した。すなわち、ガスを切り替えた後、1桁超の抵抗値低下が認められるまでに100秒以上かかったものを△、30秒未満10秒以上のものを○、10秒未満3秒以上のものを◎、3秒未満1秒以上のものを◎◎、そして1秒未満のものを◎◎◎と示す。

【0036】

【表 1】

| 番号   | センサ素子                   |      |               |      | 感度評価 |
|------|-------------------------|------|---------------|------|------|
|      | 材質と作製方法                 | 表面形態 | 微細孔あるいは微細筒の寸法 | 配向   |      |
| 1 *  | 純チタンの陽極酸化被膜             | 平滑   | —             | —    | ×    |
| 2 *  | 〃                       | 微細孔  | 微細孔の内径：1000nm | 法線   | ×    |
| 3    | 〃                       | 〃    | 微細孔の内径：490nm  | 法線   | △    |
| 4    | 〃                       | 〃    | 微細孔の内径：250nm  | 法線   | ○    |
| 5    | 〃                       | 〃    | 微細孔の内径：45nm   | 法線   | ◎    |
| 6    | 〃                       | 〃    | 微細孔の内径：10nm   | 法線   | ◎    |
| 7 *  | 〃                       | 微細筒状 | 微細筒の外径：1350nm | 法線   | ×    |
| 8    | 〃                       | 〃    | 微細筒の外径：950nm  | 法線   | △    |
| 9    | 〃                       | 〃    | 微細筒の外径：500nm  | 法線   | ○    |
| 10   | 〃                       | 〃    | 微細筒の外径：90nm   | 法線   | ◎    |
| 11   | 〃                       | 〃    | 微細筒の外径：20nm   | 法線   | ◎    |
| 12 * | 〃                       | 〃    | 微細筒の外径：500nm  | ランダム | ×    |
| 13   | チタン-0.01%パラジウム合金の陽極酸化被膜 | 微細筒状 | 微細筒の外径：500nm  | 法線   | △    |
| 14   | チタン-0.01%パラジウム合金の陽極酸化被膜 | 〃    | 微細筒の外径：80nm   | 法線   | ◎    |
| 15   | チタン-0.01%パラジウム合金の陽極酸化被膜 | 〃    | 微細筒の外径：55nm   | 法線   | ◎    |
| 16   | チタン-0.01%パラジウム合金の陽極酸化被膜 | 〃    | 微細筒の外径：35nm   | 法線   | ◎◎   |
| 17   | チタン-0.2%パラジウム合金の陽極酸化被膜  | 〃    | 微細筒の外径：500nm  | 法線   | ◎    |
| 18   | チタン-2%パラジウム合金の陽極酸化被膜    | 〃    | 微細筒の外径：500nm  | 法線   | ◎    |
| 19   | チタン-0.2%パラジウム合金の陽極酸化被膜  | 〃    | 微細筒の外径：80nm   | 法線   | ◎◎   |
| 20   | チタン-2%パラジウム合金の陽極酸化被膜    | 〃    | 微細筒の外径：80nm   | 法線   | ◎◎   |
| 21   | チタン-0.2%パラジウム合金の陽極酸化被膜  | 微細孔  | 微細孔の内径：40nm   | 法線   | ◎◎   |
| 22   | チタン-2%パラジウム合金の陽極酸化被膜    | 〃    | 微細孔の内径：40nm   | 法線   | ◎◎   |
| 23   | チタン-2%パラジウム合金の陽極酸化被膜    | 〃    | 微細孔の内径：20nm   | 法線   | ◎◎◎  |
| 24   | チタン-0.01%白金合金の陽極酸化被膜    | 微細筒状 | 微細筒の外径：500nm  | 法線   | △    |
| 25   | チタン-0.01%白金合金の陽極酸化被膜    | 〃    | 微細筒の外径：80nm   | 法線   | ◎    |
| 26   | チタン-0.01%白金合金の陽極酸化被膜    | 〃    | 微細筒の外径：40nm   | 法線   | ◎    |
| 27   | チタン-0.01%白金合金の陽極酸化被膜    | 〃    | 微細筒の外径：20nm   | 法線   | ◎◎   |
| 28   | チタン-0.2%白金合金の陽極酸化被膜     | 〃    | 微細筒の外径：500nm  | 法線   | ◎    |
| 29   | チタン-2%白金合金の陽極酸化被膜       | 〃    | 微細筒の外径：500nm  | 法線   | ◎    |
| 30   | チタン-0.2%白金合金の陽極酸化被膜     | 〃    | 微細筒の外径：80nm   | 法線   | ◎◎   |
| 31   | チタン-2%白金合金の陽極酸化被膜       | 〃    | 微細筒の外径：80nm   | 法線   | ◎◎   |
| 32   | チタン-0.2%白金合金の陽極酸化被膜     | 微細孔  | 微細孔の内径：40nm   | 法線   | ◎◎   |
| 33   | チタン-2%白金合金の陽極酸化被膜       | 〃    | 微細孔の内径：40nm   | 法線   | ◎◎   |
| 34   | チタン-2%白金合金の陽極酸化被膜       | 〃    | 微細孔の内径：20nm   | 法線   | ◎◎◎  |

\* 印：比較例



まず、番号 1 は本発明の比較例である。陽極酸化の電圧を低く、処理時間を短くすることで、陽極酸化皮膜表面が平滑なもの（微細孔又は微細筒を有しない）を作製した例であるが、センサ感度の評価が悪いことが分かる。番号 2 も比較例である。これは、微細孔を形成したものであるが、微細孔の内径が1000nmであり、必要なセンサ感度を得られなかった。

#### 【0038】

これに対して、微細孔の内径を490nmから10nmの範囲で変化させた番号 3～6 では、センサ感度が充分高くなっていることが分かる。特に、番号 5 及び 6 に示すように、微細孔の内径を50nm以下に制御すると更に応答時間も向上することが分かる。

#### 【0039】

次いで、番号 7 は、チタン酸化物を微細筒状としたものであるが、微細筒の外径が1350nmであり、センサ感度としても不十分なものとなっている。これに対して、番号 8～11 は、微細筒の外径を950nmから20nmに制御したものであるが、高いセンサ感度（抵抗値の変化が1桁超）が得られている。特に、番号 10 及び 11 に示すように、微細筒の外径を100nm以下にしたものであるが、更に応答時間も向上していることが分かる。

#### 【0040】

番号 12 は比較例である。陽極酸化の電圧は高く、処理時間を極端に短くすることで、微細筒の長軸方向が絶縁体の基板の法線方向に配向していない場合である。この場合にも必要なセンサ感度（抵抗値の変化が1桁超）を得られなかった。

#### 【0041】

番号 13～23 は、チタン－パラジウム合金の陽極酸化被膜を用いた例である。添加割合は、質量百分率で0.01%、0.2%、2%であり、それぞれ微細孔の内径又は微細筒の外径の寸法を変えて計測した。全例とも、1000ppmの水素－窒素混合ガスに対して抵抗値の変化が1桁超であるが、特に、微細筒の外径100nm以下又は微細孔の内径50nm以下のものは、その応答時間が、純チタンの陽極酸化被膜（番号 1～11）と比較して、同等又はそれ以上であり、さらに、パラジウムの添加割合が多いほど向上していることが分かる。微細筒の外径100nm以下又は微細孔の内径50nm以下であって且つパラジウムを0.2%以上含むもの（番号 19～23）は、応答時間が3秒未満と高速であり、特に、番号 23 の条件では、1秒未満という極めて高速な応答時間が得られた。

#### 【0042】

同じく、番号 24～36 は、チタン－白金合金の陽極酸化被膜を用いた例である。パラジウム添加の例（番号 13～23）と同様に、添加割合は、0.01%、0.2%、2%であり、それぞれ微細孔の内径又は微細筒の外径の寸法を変えて計測した。全例とも、1000ppmの水素－窒素混合ガスに対して抵抗値の変化が1桁超であるが、特に、微細筒の外径100nm以下又は微細孔の内径50nm以下のものは、その応答時間が、純チタンの陽極酸化被膜（番号 1～11）と比較して、同等又はそれ以上であり、さらに、白金の添加割合が多いほど向上していることが分かる。微細筒の外径100nm以下又は微細孔の内径50nm以下であって且つ白金を0.2%以上含むもの（番号 30～34）は、応答時間が3秒未満と高速であり、特に、番号 34 の条件では、1秒未満という極めて高速な応答時間が得られた。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0043】

本発明の活用例としては、自動車用燃料電池、家庭用燃料電池などの水素ガスを扱う各種装置から漏れる比較的低濃度の水素ガスを検知するのに用いる水素ガスセンサ、あるいは水素ガスを扱う装置内の比較的高濃度の水素ガスを制御するなどの用途に適した水素ガスセンサおよび製造方法として利用可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0044】

【図1】本発明に実施の形態における水素ガスセンサの断面構成図および計測回路の模式図である。

10

20

30

40

50

【図 2】 本発明の実施の形態における水素ガスセンサの正面構成図および計測回路の模式図である。

【図 3】 微細孔及び微細筒の拡大模式図である。

【図 4】 微細筒の電子顕微鏡写真を示す図である。

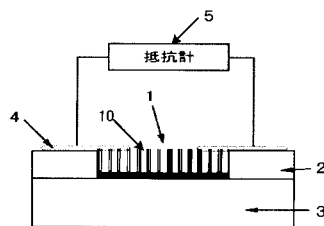
【図 5】 陽極酸化処理及び熱処理を行った試験片の形状を示す図（正面図）である。

【符号の説明】

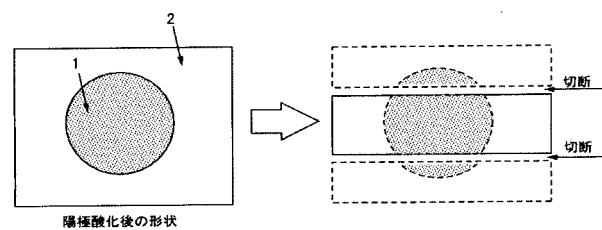
【 0 0 4 5 】

1：センサ素子、2：純チタン薄膜あるいはチタン合金薄膜、3：絶縁基板、4：導電性ペースト、5：抵抗計

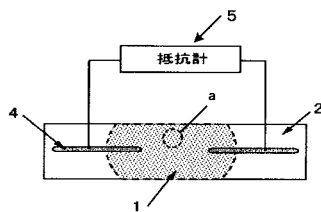
【 図 1 】



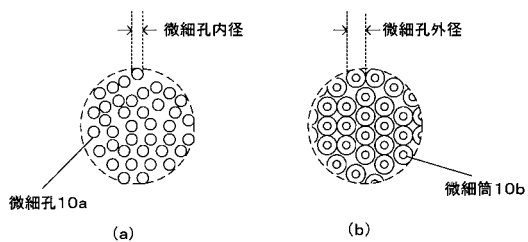
【 図 5 】



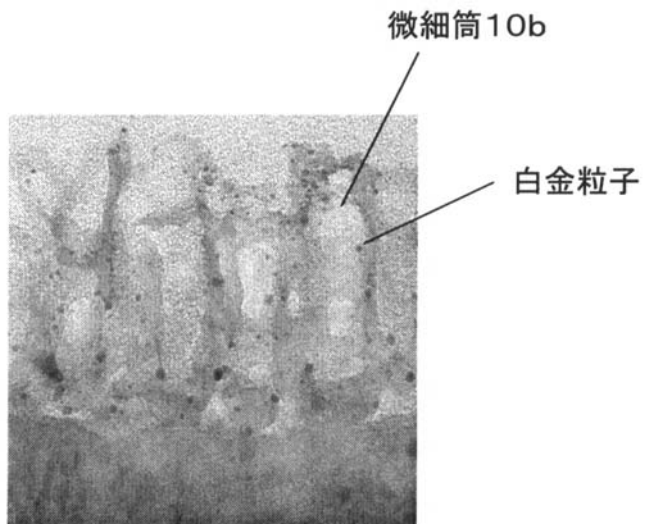
【 図 2 】



【 図 3 】



【図 4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 朱 星▲いく▼

宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

Fターム(参考) 2G046 AA05 BA01 BA09 BB02 BB04 BC05 BC09 DC13 EA02 EA04

EB01 FB02 FE02 FE29 FE31 FE44