

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7648606号
(P7648606)

(45)発行日 令和7年3月18日(2025.3.18)

(24)登録日 令和7年3月10日(2025.3.10)

(51)国際特許分類

F I

G O 1 N 27/12 (2006.01)

G O 1 N 27/12

B

G O 1 N 27/12

C

請求項の数 13 (全18頁)

(21)出願番号	特願2022-515322(P2022-515322)	(73)特許権者	520133916
(86)(22)出願日	令和3年4月6日(2021.4.6)		ヌヴォトンテクノロジージャパン株式会
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/014645		社
(87)国際公開番号	WO2021/210453		京都府長岡京市神足焼町1番地
(87)国際公開日	令和3年10月21日(2021.10.21)	(74)代理人	100109210
審査請求日	令和6年4月3日(2024.4.3)		弁理士 新居 広守
(31)優先権主張番号	特願2020-73461(P2020-73461)	(74)代理人	100137235
(32)優先日	令和2年4月16日(2020.4.16)		弁理士 寺谷 英作
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74)代理人	100131417
			弁理士 道坂 伸一
		(72)発明者	本間 運也
			日本国京都府長岡京市神足焼町1番地
			ヌヴォトンテクノロジージャパン株式会
			社内
		(72)発明者	片山 幸治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素センサ、水素検知方法および水素検知装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

面状の第1電極と、
前記第1電極に対向して形成され、露出部分を有する面状の第2電極と、
前記第1電極および前記第2電極の対向する2つの面に挟まれ、水素により抵抗が変化
する金属酸化物層と、
前記第2電極に接続された2つの端子と、を備える
水素センサ。

【請求項2】

前記2つの端子は、面状の前記第2電極の平面視において前記露出部分を挟む位置にある
請求項1に記載の水素センサ。

【請求項3】

前記2つの端子には、所定の電圧として、互いに逆の極性を有する電圧が印加される
請求項2に記載の水素センサ。

【請求項4】

前記露出部分の通電中に水素原子を含む気体分子が前記露出部分に触れることによって
、前記第1電極および前記第2電極間の抵抗が変化する
請求項2または3に記載の水素センサ。

【請求項5】

前記露出部分の通電中に水素原子を含む気体分子が前記露出部分に触れることによって

、前記 2 つの端子間の抵抗が変化する

請求項 2 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の水素センサ。

【請求項 6】

前記金属酸化物層の内部に、前記第 2 電極と接しかつ前記金属酸化物層に比べて酸素不足度が大きい局所領域を備える

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の水素センサ。

【請求項 7】

前記金属酸化物層の内部に、前記第 2 電極と接しかつ前記金属酸化物層に比べて電流が流れやすい局所領域を備える

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の水素センサ。

【請求項 8】

前記第 1 電極の 2 つの面のうち前記金属酸化物層と反対側の面に接続され、平面視において前記露出部分と重なりをもつ第 1 ビアと、

前記第 1 ビアに接続された接続端子と、を備える

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の水素センサ。

【請求項 9】

前記 2 つの端子は、前記第 2 電極に接続された 2 つの第 2 ビアを介して前記第 2 電極に接続され、

前記第 1 ビアは、前記平面視において、2 つの前記第 2 ビアの中央部に位置する

請求項 8 に記載の水素センサ。

【請求項 10】

前記金属酸化物層は、前記第 1 電極に接する第 1 の層と、前記第 1 の層と前記第 2 電極とに接する第 2 の層とを有し、

前記第 2 の層の酸素不足度は、前記第 1 の層に比べて小さい

請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の水素センサ。

【請求項 11】

前記金属酸化物層は、前記第 1 電極に接する第 1 の層と、前記第 1 の層に接する第 2 の層と、前記第 2 の層と前記第 2 電極とに接する第 3 の層とを有し、

前記第 3 の層の酸素不足度は、第 2 の層に比べて大きい

請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の水素センサ。

【請求項 12】

面状の第 1 電極と、前記第 1 電極に対向して形成され、露出部分を有する面状の第 2 電極と、前記第 1 電極および前記第 2 電極の対向する 2 つの面に挟まれ、水素により抵抗が変化する金属酸化物層と、前記第 2 電極に接続された 2 つの端子と、を備え、前記 2 つの端子は、面状の前記第 2 電極の平面視において前記露出部分を挟む位置で前記第 2 電極に接続される水素センサにおける水素検知方法であって、

前記 2 つの端子間に電圧を印加することにより前記露出部分に電流を流し、

前記第 1 電極と前記第 2 電極との間の抵抗値の低下を検知することにより、または、前記 2 つの端子間の抵抗値の低下を検知することにより水素原子を含有する気体を検知する水素検知方法。

【請求項 13】

面状の第 1 電極と、

前記第 1 電極に対向して形成され、露出部分を有する面状の第 2 電極と、

前記第 1 電極および前記第 2 電極の対向する 2 つの面に挟まれ、水素により抵抗が変化する金属酸化物層と、

前記第 2 電極に接続された 2 つの端子と、

前記 2 つの端子間に電圧を印加することにより前記露出部分に電流を流した状態で、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間の抵抗値の低下を検知することにより、または、前記 2 つの端子間の抵抗値の低下を検知することにより水素原子を含有する気体を検知する駆動回路と、を備える

10

20

30

40

50

水素検知装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、水素センサ、水素検知方法および水素検知装置に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1および2は、水素原子を含む気体分子を検出する気体センサを開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】国際公開第2017/037984号

【文献】特開2017-22938号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来技術によれば、特に低濃度の水素に対する検知性能が劣るという問題がある。

【0005】

そこで、本開示は、低濃度の水素に対する検知性能を向上させた水素センサ、水素検知方法および水素検知装置を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示の一態様に係る水素センサは、面状の第1電極と、前記第1電極に対向して形成され、露出部分を有する面状の第2電極と、前記第1電極および前記第2電極の対向する2つの面に挟まれ、水素により抵抗が変化する金属酸化物層と、前記第2電極に接続された2つの端子と、前記2つの端子間に電圧を印加することにより前記露出部分に電流を流した状態で、前記第1電極と前記第2電極との間の抵抗値の低下を検知することにより、または、前記2つの端子間の抵抗値の低下を検知することにより水素原子を含有する気体を検知する駆動回路と、を備える。

【0007】

また、本開示の一態様に係る水素検知方法は、面状の第1電極と、前記第1電極に対向して形成され、露出部分を有する面状の第2電極と、前記第1電極および前記第2電極の対向する2つの面に挟まれ、水素により抵抗が変化する金属酸化物層と、前記第2電極に接続された2つの端子と、を備え、前記2つの端子は、前記第2電極の平面視において前記露出部分を挟む位置で前記第2電極に接続される水素センサにおける水素検知方法であって、前記2つの端子間に電圧を印加することにより前記露出部分に電流を流し、前記第1電極と前記第2電極との間の抵抗値の低下を検知することにより、または、前記2つの端子間の抵抗値の低下を検知することにより水素原子を含有する気体を検知する。

【0008】

また、本開示の一態様に係る水素検知装置は、面状の第1電極と、前記第1電極に対向して形成され、露出部分を有する面状の第2電極と、前記第1電極および前記第2電極の対向する2つの面に挟まれ、水素により抵抗が変化する金属酸化物層と、前記第2電極に接続された2つの端子と、前記2つの端子間に電圧を印加することにより前記露出部分に電流を流した状態で、前記第1電極と前記第2電極との間の抵抗値の低下を検知することにより、または、前記2つの端子間の抵抗値の低下を検知することにより水素原子を含有する気体を検知する駆動回路と、を備える。

【発明の効果】

【0009】

本開示の水素センサ、水素検知方法および水素検知装置は、低濃度の水素に対する検知

10

20

30

40

50

性能を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1A】図1Aは、実施の形態1における水素センサの構成例を示す断面図である。

【図1B】図1Bは、実施の形態1における水素センサの構成例を示す上面図である。

【図2】図2は、実施の形態1における水素検知方法を実施する駆動回路および水素センサを含む水素検知装置の構成例を示すブロック図である。

【図3】図3は、実施の形態1における駆動回路による水素センサを用いた水素検知方法を示すフローチャートである。

【図4】図4は、比較例の水素センサの実験結果を示す図である。

10

【図5】図5は、実施の形態1における水素センサの実験結果を示す図である。

【図6】図6は、実施の形態1における水素センサの実験結果を示す図である。

【図7】図7は、実施の形態2における水素センサの構成例を示す断面図である。

【図8】図8は、比較例の水素センサの実験結果を示す図である。

【図9】図9は、実施の形態2における水素センサの実験結果を示す図である。

【図10】図10は、実施の形態3における水素センサの構成例を示す断面図である。

【図11】図11は、比較例の水素センサの実験結果を示す図である。

【図12】図12は、実施の形態3における水素センサの実験結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

20

以下、実施の形態について、図面を参照しながら具体的に説明する。

【0012】

なお、以下で説明する実施の形態は、いずれも包括的または具体的な例を示すものである。以下の実施の形態で示される数値、形状、材料、構成要素、構成要素の配置位置及び接続形態、ステップ、ステップの順序などは、一例であり、本開示を限定する主旨ではない。

【0013】

(実施の形態1)

[1.1 水素センサ1の構成]

図1Aは、実施形態1に係る水素センサ1の構成例を示す断面図である。図1Bは、実施の形態1における水素センサ1の構成例を示す上面図である。なお、図1Aは、図1BのIA-IA切断線の矢印方向を見た模式的な断面を示す。

30

【0014】

図1Aおよび図1Bに示すように、水素センサ1の主要な部分は、第1電極103、金属酸化物層104、第2電極106および第1端子111、第2端子112、および第3端子113を含む。また、水素センサ1の主要な部分は、絶縁膜102、絶縁膜107a～107c、絶縁膜109a、109bによって覆われている。ただし、これらの絶縁膜には、開口106a、開口111a、開口112a、開口113aが設けられている。

【0015】

第1電極103は、面状の電極であり、2つの面を有する。第1電極103の2つの面のうち1つの面（つまり図1Aの上面）は、金属酸化物層104に接し、もう1つの面（つまり図1Aの下面）は、絶縁膜107bおよびビア108に接する。第1電極103は、図1Bでは、第2電極106と同じ大きさの矩形状である。第1電極103は、例えば、タングステン、ニッケル、タンタル、チタン、アルミニウム、窒化タンタル、窒化チタンなど、金属酸化物を構成する金属と比べて標準電極電位が、より低い材料で構成してもよい。標準電極電位は、その値が高いほど酸化しにくい特性を表す。図1Aの第1電極103は、例えば、窒化タンタル(TaN)または窒化チタン(TiN)またはそれらの積層で形成される。

40

【0016】

金属酸化物層104は、第1電極103および第2電極106の対向する2つの面に挟

50

まれ、気体感応性を有する抵抗膜としての金属酸化物で構成され、第2電極106が接触する気体中の水素含有ガスの有無に応じて可逆的に変化する抵抗値を有する。金属酸化物層104は、水素により抵抗が変化する性質を有していればよい。金属酸化物層104は、酸素不足型の金属酸化物から構成される。金属酸化物層104の母体金属は、タンタル(Ta)、ハフニウム(Hf)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、タングステン(W)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)等の遷移金属と、アルミニウム(Al)とから少なくとも1つ選択されてもよい。遷移金属は複数の酸化状態をとることができるため、異なる抵抗状態を酸化還元反応により実現することが可能である。ここで、金属酸化物の「酸素不足度」とは、当該金属酸化物と同じ元素から構成される化学量論的組成の酸化物における酸素の量に対する、当該金属酸化物における酸素の不足量の割合をいう。ここで、酸素の不足量とは、化学量論的組成の金属酸化物における酸素の量から当該金属酸化物における酸素の量を引いた値である。もし、当該金属酸化物と同じ元素から構成される化学量論的組成の金属酸化物が複数存在しうる場合、当該金属酸化物の酸素不足度は、それらの化学量論的組成の金属酸化物のうち最も高い抵抗値を有する1つに基づいて定義される。化学量論的組成の金属酸化物は、他の組成の金属酸化物と比べて、より安定でありかつより高い抵抗値を有している。例えば、金属酸化物層104の母体金属がタンタル(Ta)である場合、上述の定義による化学量論的組成の酸化物は Ta_2O_5 であるので、 $TaO_{2.5}$ と表現できる。 $TaO_{2.5}$ の酸素不足度は0%であり、 $TaO_{1.5}$ の酸素不足度は $(2.5 - 1.5) / 2.5 = 40\%$ となる。また、酸素過剰の金属酸化物は、酸素不足度が負の値となる。なお、本開示では、特に断りのない限り、酸素不足度は正の値、0、又は負の値をとり得る。酸素不足度の小さい酸化物は化学量論的組成の酸化物により近い抵抗値が高く、酸素不足度の大きい酸化物は酸化物を構成する金属により近い抵抗値が低い。

【0017】

図1Aに示す金属酸化物層104は、第1電極103に接する第1の層104aと、第1の層104aと第2電極106とに接する第2の層104b、絶縁分離層104iとを有する。第2の層104bの酸素不足度は、第1の層104aに比べて小さい。例えば、第1の層104aは、 TaO_x である。第2の層104bは、第1の層104aよりも酸素不足度の小さい Ta_2O_5 である。また、金属酸化物層104は、第1電極103の平面視における外周に絶縁分離層104iを有する。

【0018】

ここで平面視とは、本発明に係る水素センサ1を図1Aの積層方向にある視点から見ることを、言い換えれば、面状の第1電極103、面状の第2電極106等の何れかの面の法線方向にある視点から見ることをいい、例えば、図1Bに示す水素センサ1の上面を見た場合をいう。

【0019】

このような金属酸化物層104の抵抗状態は、第2電極106に接触した水素含有ガスに応じて、抵抗値が小さくなる。詳しくは、検知対象である気体中に水素含有ガスが存在するとき、第2電極106において、水素含有ガスから水素原子が解離される。解離された水素原子は金属酸化物層104内に侵入し、不純物準位を形成する。特に、第2電極との界面近傍に集中し、見かけ上、第2の層104bの厚さを薄くしている。その結果、金属酸化物層104の抵抗値が低下する。

【0020】

第2電極106は、水素解離性を有する面状の電極であり、2つの面を有する。第2電極106の2つの面のうち1つの面（つまり図1Aの下面）は、金属酸化物層104に接し、もう1つの面（つまり図1Aの上面）は、金属層106sおよび外気に接する。第2電極106は、開口106a内に外気に露出された露出部分106eを有する。第2電極106は、例えば、白金(Pt)、イリジウム(Ir)、パラジウム(Pd)、または、ニッケル(Ni)、若しくは、これらのうちの少なくとも1つを含む合金など、水素原子を有する気体分子から水素原子を解離する触媒作用を有する材料で構成される。図1Aの

第2電極106は白金(Pt)であるものとする。第2電極106には、2つの端子、すなわち、第1端子111と第2端子112とが接続される。

【0021】

第1端子111は、ビア108を介して第2電極106に接続される。

【0022】

第2端子112は、ビア108を介して第2電極106に接続される。第1端子111および第2端子112は、開口111a、112aを介して、水素センサ1を駆動する外部の駆動回路に接続される。

【0023】

第1端子111と第2端子112とは、図1Bに示すように、第2電極106の平面視において露出部分106eを挟む位置に配置される。この配置により、第1端子111と第2端子112との間に、所定の電圧が印加されることによって、第2電極106の露出部分106eを通電する、つまり、露出部分106eに電流を流す。この第2電極106の露出部分106eの通電は、露出部分106eの水素解離作用を活性化するものと考えられる。なお、所定の電圧は、互いに逆の極性を有する電圧であってもよい。

【0024】

水素センサ1は、露出部分106eの通電中に水素原子を含む気体分子が露出部分106eに触れることによって、第1端子111と第2端子112との間の抵抗値を変化させる。この抵抗値の変化を上記の駆動回路が検知することにより、水素原子を含む気体分子を検知する。

【0025】

第3端子113は、開口113a、ビア108、配線114およびビア108を介して第1電極103に接続される。第3端子113は、開口113aを介して、水素センサ1を駆動する外部の駆動回路に接続される。水素センサ1は、露出部分106eの通電中に水素原子を含む気体分子が露出部分106eに触れることによって、第1電極103および前記第2電極106間の抵抗を変化させる。言い換えれば、水素センサ1は、露出部分106eの通電中に水素原子を含む気体分子が露出部分106eに触れることによって、第1端子111または第2端子112と第3端子113との間の抵抗値を変化させる。この抵抗値の変化を上記の駆動回路が検知することによっても、水素原子を含む気体分子を検知する。

【0026】

なお、水素センサ1の主要な部分を覆う、絶縁膜102、絶縁膜107a~107c、絶縁膜109a、109bは、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜等により形成される。

【0027】

また、開口106a以外の第2電極106の上面には、金属層106sが形成されている。金属層106sは、例えばTiAlNを材料とし、ビア108形成用のエッチングストoppaとして形成されるが、必須ではない。

【0028】

また、第1電極103、金属酸化物層104および第2電極106の積層体は、抵抗変化メモリ(ReRAM)の記憶素子として利用可能な構成である。抵抗変化メモリでは、金属酸化物層104が取りうる状態のうち、高抵抗状態と低抵抗状態の2状態を利用してデジタル記憶素子としている。本開示の水素センサ1では、金属酸化物層104の取りうる状態のうち高抵抗状態を利用している。

【0029】

なお、図1Aにおいて金属酸化物層104は、TaOxを材料とする第1の層104aと、酸素不足度の小さいTa2O5を材料とする第2の層104bとから構成される2層構成の例を示したが、酸素不足度の小さいTa2O5またはTaOxを材料とする1層構成でもよい。

【0030】

[1.2 水素検知方法および水素検知装置]

10

20

30

40

50

次に、水素センサ 1 を用いた水素検知方法および水素検知装置について説明する。

【0031】

図 2 は、実施の形態 1 における水素検知方法を実施する駆動回路 200 および水素センサ 1 を含む水素検知装置 2 の構成例を示すブロック図である。図 2 において、水素検知装置 2 は、駆動回路 200 と水素センサ 1 とを備える。駆動回路 200 は、水素センサ 1 の第 1 端子 111、第 2 端子 112、第 3 端子 113 に接続される少なくとも 3 本の配線により水素センサ 1 に接続される。駆動回路 200 は、例えば CPU、ROM、RAM を有するマイコンで構成される。少なくとも 3 本の配線は、マイコンのポートに接続される。

【0032】

図 3 は、駆動回路 200 による水素センサ 1 を用いた水素検知方法を示すフローチャートである。同図において、まず、駆動回路 200 は、第 1 端子 111 と第 2 端子 112 との間の通電を開始する (S1)。つまり、駆動回路 200 は、第 1 端子 111 と第 2 端子 112 間に所定の電圧を印加する。例えば、第 1 端子 111 と第 2 端子 112 には逆極性の電圧 +V1 と -V1 とが印加される。これにより第 2 電極 106 の露出部分 106e に通電する電流は、例えば、数 mA から数 10 mA でよい。

【0033】

次に、駆動回路 200 は、第 1 端子 111 と第 2 端子 112 との間の抵抗値 R_h を測定し (S2)、さらに、第 1 端子 111 または第 2 端子 112 と第 3 端子 113 との間の抵抗値 R_v を測定する (S3)。さらに、駆動回路 200 は、測定した抵抗値 R_h がしきい値 t_{h1} より小さいか否かを判定し、また、測定した抵抗値 R_v がしきい値 t_{h2} より小さいか否かを判定する (S4)。判定の結果、抵抗値 R_h と抵抗値 R_v の少なくとも一方が小さいと判定されたとき、「水素あり」と判定し (S5)、そうでないとき「水素なし」と判定する (S6)。

【0034】

駆動回路 200 は、ステップ S2 からステップ S6 を、例えば、数 100 m 秒から数秒の一定周期で繰り返してもよい。

【0035】

なお、図 3 では、第 1 端子 111 と第 2 端子 112 との間を常時通電する例を示したが、ステップ S2 およびステップ S3 の処理中にのみ通電するようにしてもよい。

【0036】

また、ステップ S5 では、抵抗値 R_h と抵抗値 R_v の両方がそれぞれの閾値よりも小さいと判定されたときに「水素あり」と判定してもよい。

【0037】

また、ステップ S2 とステップ S3 の一方を省略して、抵抗値 R_h と抵抗値 R_v のいずれか一方のみ判定に用いてもよい。

【0038】

[1.3 実験データ]

次に、実施の形態 1 に係る水素センサ 1 の動作について実験データを用いて説明する。

【0039】

図 4 は、比較例の水素センサの実験データを示す図である。比較例の水素センサは、実施の形態 1 の水素センサ 1 と比べて、第 2 端子 112 を備えない構成、または、実施の形態 1 の水素センサ 1 において第 1 端子 111 と第 2 端子 112 とを短絡した構成である。図 4 において横軸は、時間を示す。縦軸は、第 3 端子 113 と第 1 端子 111 との間の電流 i_3 、つまり、第 1 電極 103 と第 2 電極 106 との間を流れる電流 i_3 を示す。測定条件は、第 3 端子 113 と第 1 端子 111 の間に、通常 1.2 V の電圧が印加され、1 秒毎に 50 m 秒の間 -2.2 V の電圧が印加される。また、時刻 0 秒から 300 秒までは第 2 電極 106 の露出部分 106e には水素を 0% 含む気体が触れている。時刻 300 秒から 600 秒までは、第 2 電極 106 の露出部分 106e には水素を 1.2% 含む気体が触れている。時刻 600 秒から 900 秒までは、第 2 電極 106 の露出部分 106e には水素を 0% 含む気体が触れている。

【0040】

この測定条件の下で、比較例の水素センサは図4に示すように、水素の有無に関わらず電流 i_3 は一定であった。つまり、比較例の水素センサは、水素を1.2%含む気体に反応せず、水素を検知できなかった。

【0041】

図5は、実施の形態1における水素センサ1の実験結果を示す図である。図5の横軸は、図4と同じ時間軸を示す。縦軸は、第3端子113と第1端子111との間の電流 i_3 、つまり、第1電極103と第2電極106との間を流れる電流 i_3 を示す。測定条件は、図4と比べて、第1端子111と第2端子112との間に通電することが追加されている。つまり、図5では、第1端子111と第2端子112との間に約11mAの電流を流している。

10

【0042】

この測定条件の下での実施の形態1の水素センサ1は、時刻300秒から600秒の区間では、他の区間よりも電流 i_3 が増加している。つまり、時刻300秒から600秒の区間では、第2電極106の露出部分106eに触れた気体から水素原子が解離され、解離された水素原子は金属酸化物層104内に侵入し、不純物準位を形成し、金属酸化物層104の抵抗値が低下させる。その結果、時刻300秒から600秒の区間では、電流 i_3 が増加している。さらに、時刻600秒から900秒の区間では、直前の区間の電流 i_3 が減少している。図5によれば、水素の有無に反応して第1端子111と第3端子113の間の電流が増減している。水素センサ1は、図4の水素センサよりも水素検知性能が向上していることがわかる。

20

【0043】

図6は、実施の形態1における水素センサ1の実験結果を示す図である。図6の横軸は、図4と同じ時間軸を示す。縦軸は、図5と異なり、第1端子111と第2端子112との間の電流 i_1 を示す。測定条件は、図5と同じである。ただし、第1端子111と第2端子112とには、例えば、+0.1Vと-0.1V等の逆極性の電圧が印加され、約11mAの電流を通電しているものとする。なお、通電電流の値は、第2電極106の抵抗値により定まる。

【0044】

この測定条件の下で、実施の形態1の水素センサ1は、時刻300秒から600秒の区間では、他の区間よりも電流 i_1 が増加している。さらに、時刻600秒から900秒の区間では、直前の区間よりも電流 i_1 が減少している。図6によれば、水素の有無に反応して第1端子111と第2端子112の間の電流が増減している。

30

【0045】

図4と、図5および図6とを比較すると、第1端子111と第2端子112との間を通電することにより、水素検知能力が向上していることがわかる。しかも、露出部分106eに水素が触れることにより、第1端子111と第3端子113との間の抵抗が減少することに加えて、第1端子111と第2端子112との間の抵抗も減少する。言い換えれば、2通りの水素検知が可能である。すなわち、第1端子111と第2端子112との間の抵抗変化による水素検知と、第1端子111と第3端子113との間の抵抗変化による水素検知の2通りである。

40

【0046】

以上説明してきたように、実施の形態1に係る水素センサ1は、面状の第1電極103と、第1電極103に対向して形成され、露出部分106eを有する面状の第2電極106と、第1電極103および第2電極106の対向する2つの面に挟まれ、水素により抵抗が変化する金属酸化物層104と、第2電極106に接続された2つの端子として第1端子111および第2端子112と、を備える。

【0047】

これによれば、第2電極106自体を通電するための2つの端子を備えるので、通電により水素検知性能を向上させることができる。

50

【0048】

ここで、2つの端子つまり第1端子111および第2端子112は、面状の第2電極の平面視において露出部分106eを挟む位置にあってもよい。

【0049】

これによれば、気体に触れる露出部分106eに電流を流すことができ、効率よく水素検知性能の向上させることができる。

【0050】

ここで、2つの端子111、112は、所定の電圧が印加されることによって、露出部分106eを通電してもよい。

【0051】

ここで、2つの端子には、所定の電圧として、互いに逆の極性を有する電圧が印加されてもよい。

【0052】

これによれば、露出部分106eの中央部分に印加される電圧を実質0Vにすることができ、効率よく水素検知性能の向上させることができる。

【0053】

ここで、水素センサ1は、露出部分の通電中に水素原子を含む気体分子が露出部分106eに触れることによって、第1電極103および第2電極106間の抵抗が変化してもよい。

【0054】

これによれば、第1電極103および第2電極106間の抵抗変化として水素を検知することができる。

【0055】

ここで、水素センサ1は、露出部分106eの通電中に水素原子を含む気体分子が露出部分106eに触れることによって、2つの端子間の抵抗が変化してもよい。

【0056】

これによれば、第1端子111と第2端子112の2つの端子間の抵抗変化として水素を検知することができる。

【0057】

ここで、第1電極103の主面のうち金属酸化物層104と反対側の主面に接続され、面状の第2電極106の平面視において露出部分106eと重なりをもつ第1ビアと、第1ビアに接続された接続端子（つまり第3端子113）とを備えてもよい。

【0058】

ここで、2つの端子は、第2電極106に接続された2つの第2ビアを介して第2電極106に接続され、第1ビアは、2つの第2ビアの中央部分に位置してもよい。

【0059】

この構成によれば、通電される露出部分106eの周りにほぼ対称に第1端子111および第2端子112を配置されるので、第1電極103と第2電極106との間の主要な電流経路を露出部分106eの中央部分に形成することができる。こうして、水素検知性能を向上させることができる。

【0060】

ここで、金属酸化物層104は、第1電極に接する第1の層104aと、第1の層104aと第2電極とに接する第2の層104bとを有し、第2の層の酸素不足度は、第1の層104aに比べて小さくてもよい。

【0061】

これによれば、第2電極106に解離された水素原子に対する、第2の層104bの気体感応性をより高めることができる。

【0062】

また、実施の形態1に係る水素検知方法は、面状の第1電極103と、第1電極103に対向して形成され、露出部分106eを有する面状の第2電極106と、第1電極10

10

20

30

40

50

3 および第2電極106の対向する2つの面に挟まれ、水素により抵抗が変化する金属酸化物層104と、第2電極に接続された2つの端子（つまり第1端子111と第2端子112）と、を備え、2つの端子は、面状の第2電極106の平面視において露出部分106eを挟む位置で第2電極106に接続される水素センサにおける水素検知方法であって、2つの端子間に電圧を印加することにより露出部分に電流を流し、第1電極103と第2電極106との間の抵抗値の低下を検知する、または、第1端子111と第2端子112との間の抵抗値の低下を検知することにより水素原子を含有する気体を検知する。

【0063】

これによれば、2つの端子つまり第1端子111および第2端子112間の通電により水素検知性能を向上させることができる。

【0064】

また、実施の形態1に係る水素検知装置2は、面状の第1電極103と、第1電極103に対向して形成され、露出部分106eを有する面状の第2電極106と、第1電極103および第2電極106の2つの面に挟まれ、水素により抵抗が変化する金属酸化物層104と、第2電極に接続された2つの端子（つまり第1端子111および第2端子112）と、2つの端子間に電圧を印加することにより露出部分106eに電流を流した状態で、第1電極103と第2電極106との間の抵抗値の低下を検知することにより、または、2つの端子間の抵抗値の低下を検知することにより水素原子を含有する気体を検知する駆動回路200と、を備える。

【0065】

これによれば、2つの端子つまり第1端子111および第2端子112間の通電により水素検知性能を向上させることができる。

【0066】

（実施の形態2）

実施の形態2では、実施の形態1の水素センサ1に対して、さらに、金属酸化物層104の内部にフィラメントと呼ばれる局所領域を有する水素センサ1の構成例について説明する。水素センサ1は、局所領域を備えることにより、水素検知性能をより高め、水素検知の反応速度をより早くすることができる。

【0067】

〔2.1 水素センサ1の構成〕

図7は、実施の形態2における水素センサ1の構成例を示す断面図である。同図の水素センサ1は、図1Aと比べて、局所領域105が追加されている点が異なる。以下、同じ点の重複説明を避けて、異なる点を中心に説明する。

【0068】

局所領域105は、第1電極103と接しないで第2電極106と接し、かつ、その周囲の金属酸化物層104と比べて酸素不足度が大きい領域である。局所領域105は、金属酸化物層104に比べて電流が流れやすい領域をいう。つまり、局所領域105は、酸素欠陥から構成されるフィラメント（導電パス）を含む微小な領域である。また、局所領域105は、第2電極106の平面視において露出部分106eのほぼ中央部分に形成される。局所領域105またはフィラメントは、フォーミングと呼ばれる工程により形成される。フォーミング工程では、第2電極106と第1電極103との間に電氣的ストレスとなるパルスが印加される。パルスの大きさおよび時間に依存して局所領域105を形成することができる。

【0069】

なお、図7において金属酸化物層104は、 TaO_x を材料とする第1の層104aと、酸素不足度の小さい Ta_2O_5 を材料とする第2の層104bとから構成される2層構成の例を示したが、酸素不足度の小さい Ta_2O_5 または TaO_x を材料とする1層構成でもよい。

【0070】

〔2.2 実験データ〕

次に、実施の形態 2 に係る水素センサ 1 の動作について実験データを用いて説明する。

【0071】

図 8 は、比較例の水素センサの実験データを示す図である。この比較例の水素センサは、実施の形態 2 の水素センサ 1 と比べて、第 2 端子 112 を備えない構成、または、実施の形態 2 の水素センサ 1 において第 1 端子 111 と第 2 端子 112 とを短絡した構成である。図 8 の測定条件は図 4 と同じである。

【0072】

図 4 と同じ測定条件の下で、比較例の水素センサは、図 8 に示すように水素に反応はするものの電流 i_3 の時間的増加は緩やかであった。

【0073】

図 9 は、実施の形態 2 における水素センサ 1 の実験結果を示す図である。図 9 の測定条件は、図 5 と同じである。

【0074】

実施の形態 2 の水素センサ 1 では、図 9 に示すように、時刻 300 秒から 600 秒の区間では、他の区間よりも電流 i_3 が増加し、かつ時間的増加は急峻であった。つまり、時刻 300 秒から 600 秒の区間では、第 2 電極 106 の露出部分 106e に触れた気体から水素原子がより速く解離され、解離された水素原子は金属酸化物層 104 内に侵入し、不純物準位を形成することで、金属酸化物層 104 の抵抗値を低下させる。その結果、時刻 300 秒から 600 秒の区間では、電流 i_3 が急峻に増加している。さらに、時刻 600 秒から 900 秒の区間では、直前の区間の電流 i_3 が減少している。図 9 によれば、水素の有無に反応して第 1 端子 111 と第 3 端子 113 の間の電流が増減している。また、図 9 は、図 5 と比べて、変化量が大きくなっている。

【0075】

以上説明してきたように、実施の形態 2 に係る水素センサ 1 は、金属酸化物層 104 の内部に、第 2 電極 106 と接しかつ金属酸化物層 104 に比べて酸素不足度が大きい局所領域を備える。

【0076】

これによれば、水素検知性能を向上させることができ、加えて、水素検知の応答速度を速くすることができる。

【0077】

また、水素センサ 1 は、金属酸化物層 104 の内部に、第 2 電極 106 と接しかつ金属酸化物層 104 に比べて電流が流れやすい局所領域を備える。

【0078】

これによっても、水素検知性能を向上させることができ、加えて、水素検知の応答速度を速くすることができる。

【0079】

(実施の形態 3)

実施の形態 3 では、実施の形態 1 の水素センサ 1 に対して、さらに、金属酸化物層 104 が 3 層構成である構成例について説明する。この構成例では、水素検知性能をより高め、水素検知の反応速度をより早くすることができる。

【0080】

[3.1 水素センサ 1 の構成]

図 10 は、実施の形態 3 における水素センサ 1 の構成例を示す断面図である。同図の水素センサ 1 は、図 1A と比べて、金属酸化物層 104 内に第 3 の層 104c が追加されている点異なる。以下、同じ点の重複説明を避けて、異なる点を中心に説明する。

【0081】

第 3 の層 104c は、第 2 の層 104b と第 2 電極 106 とに接する。第 3 の層 104c の酸素不足度は、第 2 の層 104b に比べて大きくなっている。例えば、第 3 の層 104c は、Ta2O5 を材料とする第 2 の層 104b よりも、酸素不足度の大きい Ta2O5 または TaOx を材料とする。また、第 3 の層 104c の酸素不足度は、第 1 の層 10

10

20

30

40

50

4 a より小さい。

【0082】

なお、図10において金属酸化物層104は、 TaO_x を材料とする第1の層104aと、酸素不足度の小さい Ta_2O_5 を材料とする第2の層104bと、第2の層104bに比べて酸素不足度が大きい Ta_2O_5 を材料とする第3の層104cから構成される3層構成の例を示したが、酸素不足度の小さい Ta_2O_5 と、それに比べて酸素不足度が大きい Ta_2O_5 または TaO_x から構成される2層構成でもよい。

【0083】

[3.2 実験データ]

次に、実施の形態3に係る水素センサ1の動作について実験データを用いて説明する。

【0084】

図11は、比較例の水素センサの実験データを示す図である。この比較例の水素センサは、実施の形態3の水素センサ1と比べて、第2端子112を備えない構成、または、実施の形態3の水素センサ1において第1端子111と第2端子112とを短絡した構成である。図11の測定条件は図4と同じである。

【0085】

図4と同じ測定条件の下で、比較例の水素センサは、図11に示すように水素の有無に関わらず電流*i*₃は一定であった。つまり、比較例の水素センサは、水素を1.2%含む気体に反応せず、水素を検知できなかった。

【0086】

図12は、実施の形態3における水素センサ1の実験結果を示す図である。図12の測定条件は、図5と同じである。

【0087】

実施の形態3の水素センサ1では、図12に示すように、時刻300秒から600秒の区間では、他の区間よりも電流*i*₃が増加している。さらに、時刻600秒から900秒の区間では、直前の区間の電流*i*₃が減少している。図12によれば、水素の有無に反応して第1端子111と第3端子113の間の電流*i*₃が増減している。また、図12は、図5と比べて、水素検知の応答速度が速くなっている。

【0088】

以上説明してきたように、実施の形態3に係る、金属酸化物層104は、第1電極に接する第1の層104aと、第1の層104aに接する第2の層104bと、第2の層104bと第2電極106とに接する第3の層104cとを有し、第3の層104cの酸素不足度は、第2の層104bに比べて大きい。

【0089】

これによれば、第2電極106に解離された水素原子に対する、第3の層104cの気体感応性をより高めることができる。

【0090】

また、第3の層104cの酸素不足度は、第1の層104aに比べて小さくてもよい。

【0091】

なお、図2および図3に示した水素検知装置および水素検知方法は、実施の形態2および3の水素センサ1を用いて同様に実施可能であることは言うまでもない。

【0092】

なお、各実施の形態において第2電極106は、2つの端子、つまり第1端子111および第2端子112に接続される例を示したが、第2電極106に接続される端子数は2つに限らず、3つ以上でもよい。第2電極106が3つ以上の端子を備える場合は、3つ以上の端子のうちの少なくとも1つが第1端子111と同等でよく、3つ以上の端子のうちの少なくとも1つが第2端子112と同等であればよい。

【0093】

以上、一つまたは複数の態様に係る水素センサ、水素検知方法および水素検知装置について、実施の形態に基づいて説明したが、本開示は、この実施の形態に限定されるもので

10

20

30

40

50

はない。本開示の趣旨を逸脱しない限り、当業者が思いつく各種変形を本実施の形態に施したものや、異なる実施の形態における構成要素を組み合わせて構築される形態も、一つまたは複数の態様の範囲内に含まれてもよい。

【産業上の利用可能性】

【0094】

本開示に係る水素センサ、水素検知方法および水素検知装置は、例えば、水素含有ガスの漏洩の検知に広く利用できる。

【符号の説明】

【0095】

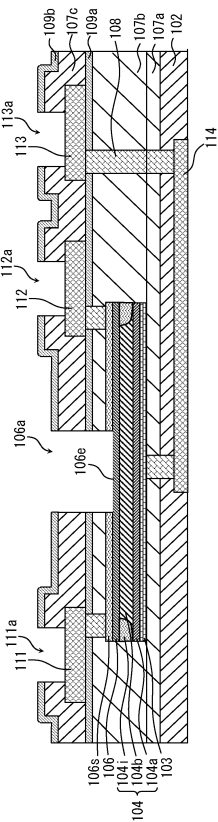
1	水素センサ	10
102	絶縁膜	
103	第1電極	
104	金属酸化物層	
104a	第1の層	
104b	第2の層	
104c	第3の層	
105	局所領域	
106	第2電極	
106a、111a、112a	開口	
106e	露出部分	20
106s	金属層	
107a、107b、107c、109a、109b	絶縁膜	
108	ビア	
111	第1端子	
112	第2端子	
113	第3端子（接続端子）	
200	駆動回路	

30

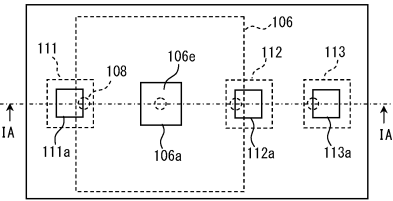
40

50

【図面】
【図 1 A】



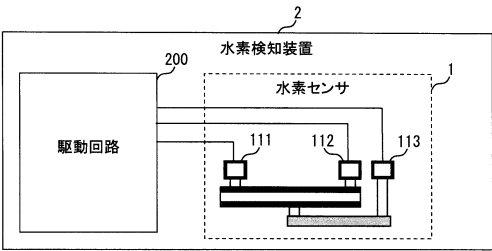
【図 1 B】



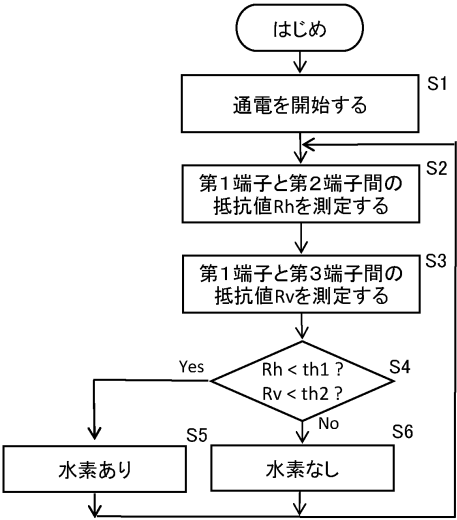
10

20

【図 2】



【図 3】

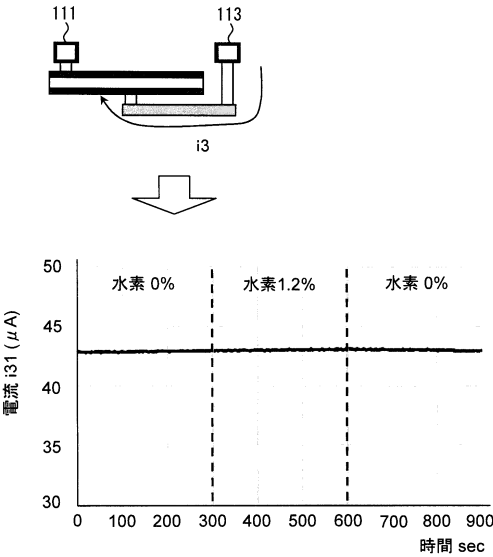


30

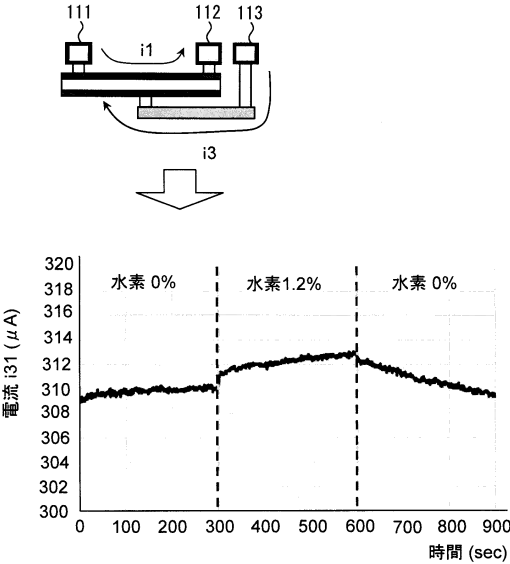
40

50

【図 4】

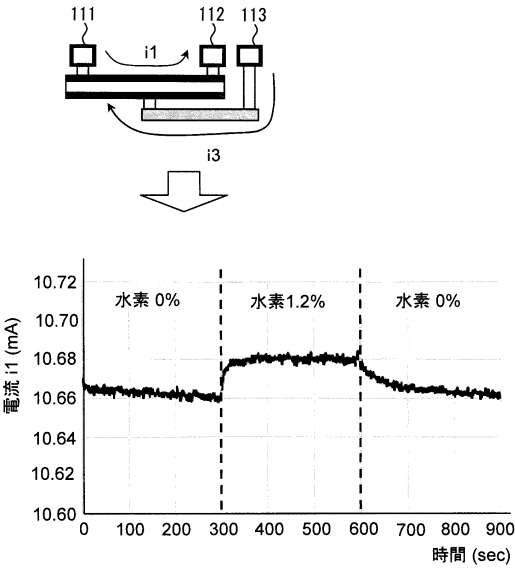


【図 5】

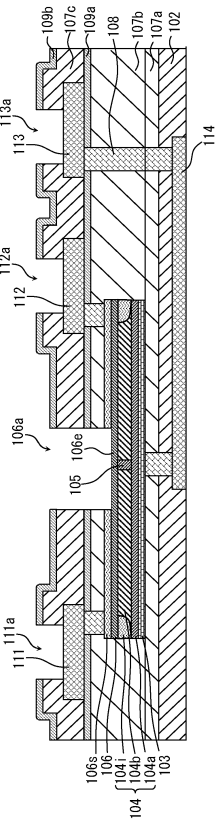


10

【図 6】



【図 7】

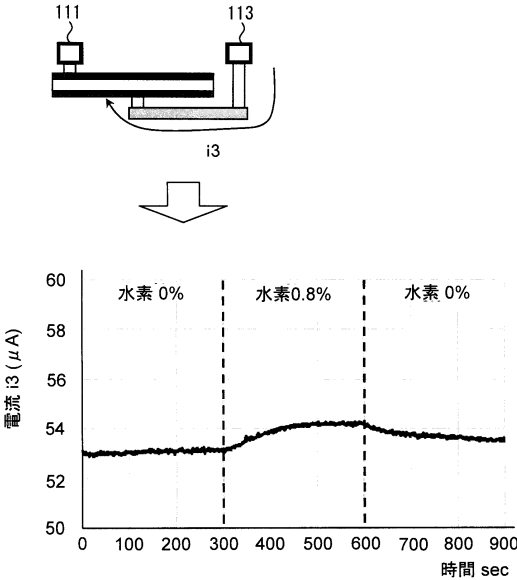


30

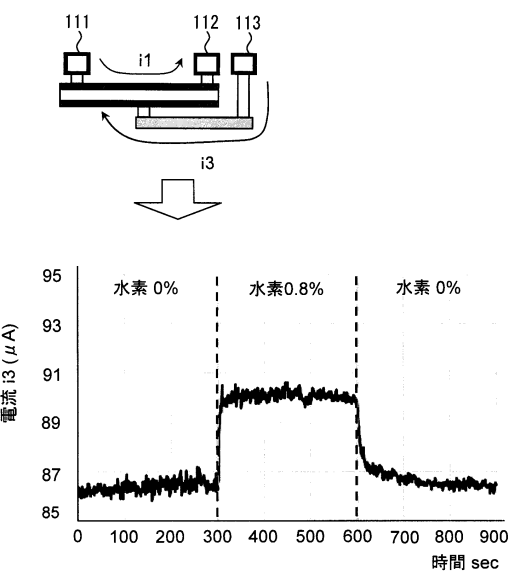
40

50

【図 8】



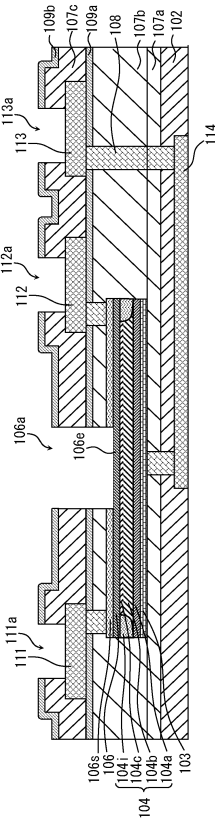
【図 9】



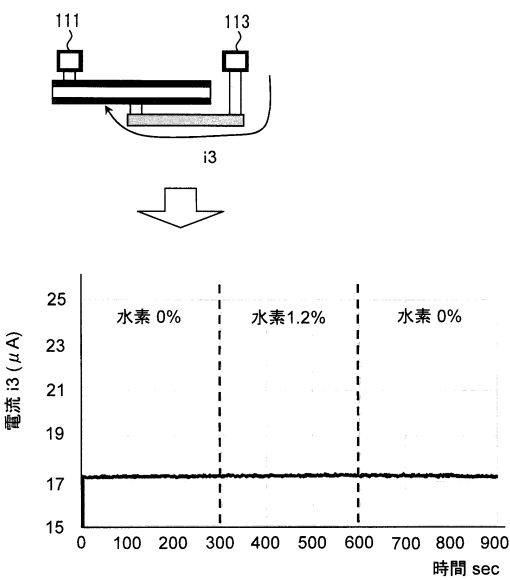
10

20

【図 10】



【図 11】

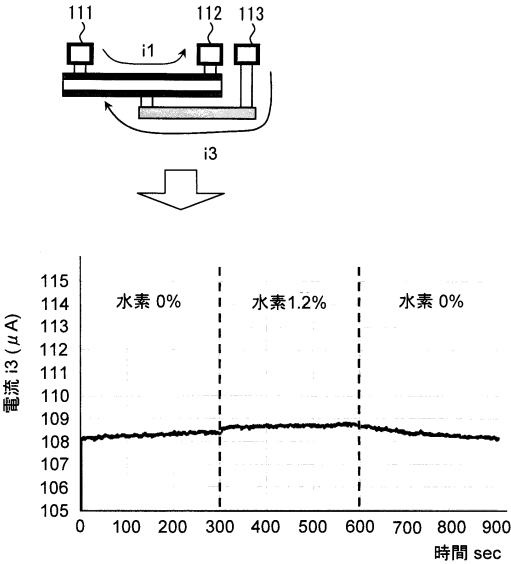


30

40

50

【図 1 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 日本国京都府長岡京市神足焼町1番地 ヌヴォトンテクノロジージャパン株式会社内
(72)発明者 河合 賢
日本国京都府長岡京市神足焼町1番地 ヌヴォトンテクノロジージャパン株式会社内
審査官 黒田 浩一
(56)参考文献 特開2017-173307 (JP, A)
特開2017-181494 (JP, A)
特開2017-215312 (JP, A)
特開昭59-058348 (JP, A)
特開昭60-040945 (JP, A)
国際公開第2018/143016 (WO, A1)
国際公開第2019/044256 (WO, A1)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
G01N 27/00-27/24