

(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2010-54355

(P2010-54355A)

(43) 公開日 平成22年3月11日(2010.3.11)

(51) Int.Cl.  
GO1N 27/18 (2006.01)F1  
GO1N 27/18テーマコード (参考)  
2G060

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2008-219893 (P2008-219893)  
(22) 出願日 平成20年8月28日 (2008.8.28)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願「平成19年度、経済産業省(地域新生コンソーシアム研究開発事業)／「燃料電池自動車用MEMS湿潤水素センサシステムの開発」、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願」

(71) 出願人 000006895  
矢崎総業株式会社  
東京都港区三田1丁目4番28号  
(71) 出願人 301021533  
独立行政法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関1-3-1  
(71) 出願人 591074736  
宮城県  
宮城県仙台市青葉区本町3丁目8番1号  
(74) 代理人 100060690  
弁理士 瀧野 秀雄  
(74) 代理人 100108017  
弁理士 松村 貞男  
(74) 代理人 100134832  
弁理士 瀧野 文雄

最終頁に続く

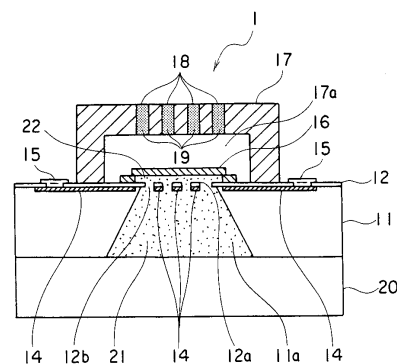
(54) 【発明の名称】 ガスセンサ

## (57) 【要約】

【課題】従来よりも単純な構造で雑ガスの影響をなくすと共にガス検出部への水分の浸入を防止して異常作動を防ぐことができるガスセンサを提供すること。

【解決手段】ガス検出室11aを構成するハウジング部材11、20と、ガス検出室11a内に配置されたガス検出部14と、ガス検出部14を空隙22を介して覆うように設けられ、外気中の被検知ガスのみをガス検出室11aに導入するためのガス分離透過膜16と、ガス検出室11aに充填され、ガス分離透過膜16により封止された不活性ガス21と、ガス分離透過膜16を覆う空洞部17aと、空洞部17aに通気する複数の通気孔18とを有する支持体17と、複数の通気孔18内に形成された水分除去層19と、を備えている。

【選択図】図1



- 1 : ガスセンサ  
 11 : 基板  
 11a : 空洞部  
 12 : 絶縁膜  
 12a : ダイアフラム  
 12b : 開口部  
 14 : ヒータ  
 15 : 電極  
 16 : ガス分離透過膜  
 17 : 支持体  
 17a : 空洞部  
 18 : 通気孔  
 19 : 水分除去層  
 20 : 封止体  
 21 : 不活性ガス  
 22 : 空隙

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ガス検出室を構成するハウジング部材と、  
前記ガス検出室内に配置されたガス検出部と、  
前記ガス検出部を空隙を介して覆うように設けられ、外気中の被検知ガスのみを前記ガス検出室に導入するためのガス分離透過膜と、  
前記ガス検出室に充填され、前記ガス分離透過膜により封止された不活性ガスと、  
前記ガス分離透過膜を覆う空洞部と、前記空洞部に通気する複数の通気孔とを有する支持体と、  
前記複数の通気孔内に形成された水分除去層と、  
を備えていることを特徴とするガスセンサ。

10

**【請求項 2】**

請求項 1 記載のガスセンサにおいて、  
水分除去層は、疎水性または親水性の材料で形成されていることを特徴とするガスセンサ。

**【請求項 3】**

請求項 2 記載のガスセンサにおいて、  
前記疎水性または親水性の材料は、ゼオライトであることを特徴とするガスセンサ。

**【請求項 4】**

請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のガスセンサにおいて、  
前記ハウジング部材は、その上に絶縁膜が形成されていると共に、その中央に絶縁膜の一部がダイヤフラムとなるように空洞部が形成された基板を含み、前記ダイヤフラム上に前記ガス検出部が形成され、前記空洞部が前記ガス検出室となっていることを特徴とするガスセンサ。

20

**【請求項 5】**

請求項 4 記載のガスセンサにおいて、  
前記基板はシリコン基板であり、前記ガス検出部は、前記シリコン基板に不純物拡散を行って形成された不純物拡散層または前記シリコン基板上に形成された金属薄膜で構成される測温抵抗体のヒータであり、ガス検出と前記ガス分離透過膜の加熱を同時に行うことを特徴とするガスセンサ。

30

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、ガスセンサに関し、特に雑ガスや水による異常作動を防止するガスセンサに関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

従来のガスセンサには、水素検出部に浸入した水蒸気を吸収すると共に外部に放出する作用をもつ吸湿部材が備えられている構造（特許文献 1 参照）や、ガス検出部を収容する空間内に水蒸気吸着剤が備えられており、吸着した水蒸気をヒータによる加熱で蒸発させる作用をもつ構造（特許文献 2 参照）等を持つものがある。

40

【特許文献 1】特開 2007 - 040757 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 284498 号公報

**【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、上述のガスセンサは、水素以外の雑ガスによる出力変動の影響があること、構成部品が多くセンサが大きくなりがちであること、また、同時に加熱機構の消費電力も大きくなることなどの問題がある。

**【0004】**

50

そこで本発明は、上述した課題に鑑み、従来よりも単純な構造で雑ガスの影響をなくすと共にガス検出部への水分の浸入を防止して異常作動を防ぐことができるガスセンサを提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題を解決するためになされた請求項1記載の発明のガスセンサは、ガス検出室11aを構成するハウジング部材11、20と、前記ガス検出室11a内に配置されたガス検出部14と、前記ガス検出部14を空隙22を介して覆うように設けられ、外気中の被検知ガスのみを前記ガス検出室に導入するためのガス分離透過膜16と、前記ガス検出室11aに充填され、前記ガス分離透過膜16により封止された不活性ガス21と、前記ガス分離透過膜16を覆う空洞部17aと、前記空洞部17aに通気する複数の通気孔18とを有する支持体17と、前記複数の通気孔18内に形成された水分除去層19と、を備えていることを特徴とする。

10

【0006】

上記課題を解決するためになされた請求項2記載の発明は、請求項1記載のガスセンサにおいて、水分除去層19は、疎水性または親水性の材料で形成されていることを特徴とする。

【0007】

上記課題を解決するためになされた請求項3記載の発明は、請求項2記載のガスセンサにおいて、前記疎水性または親水性の材料は、ゼオライトであることを特徴とする。

20

【0008】

上記課題を解決するためになされた請求項4記載の発明は、請求項1から3のいずれか1項に記載のガスセンサにおいて、前記ハウジング部材は、その上に絶縁膜12が形成されていると共に、その中央に絶縁膜12の一部がダイヤフラム12aとなるように空洞部11aが形成された基板11を含み、前記ダイヤフラム12a上に前記ガス検出部14が形成され、前記空洞部11aが前記ガス検出室となっていることを特徴とする。

【0009】

上記課題を解決するためになされた請求項5記載の発明は、請求項4記載のガスセンサにおいて、前記基板11はシリコン基板であり、前記ガス検出部14は、前記シリコン基板11に不純物拡散を行って形成された不純物拡散層または前記シリコン基板11上に形成された金属薄膜で構成される測温抵抗体のヒータであり、ガス検出と前記ガス分離透過膜16の加熱を同時に行うことを特徴とする。

30

【0010】

なお、上述の課題を解決するための手段の説明における符号は、以下の発明の実施の形態の説明における構成要素の参照符号に対応しているが、これらは、特許請求の範囲の解釈を限定するものではない。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、外気中の被検知ガスのみをガス検出室内のガス検出部に導入するためのガス分離透過膜を備えると共に、このガス分離透過膜に、水分除去層を介して被検知ガスを含む外気を通気するようにしたので、従来よりも単純な構造で、雑ガスの影響をなくし、ガス検出部への水分の浸入を防止して水による異常作動を防ぐことができる。また、 $-30 \sim +120$  の環境で使用可能となる。また、湿潤雰囲気中で連続しようした際でも、水分によるセンサ出力の誤動作がほとんど起きないガスセンサを得ることができる。また、ガス流路からガス検出部までの経路が短く、単純な構造であるため、小型で高速応答が可能である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。なお、ここでは、本発明のガスセンサとして、FC（燃料電池）搭載車両用の水素センサに適用した場合について

50

説明する。

【0013】

図1は、本発明の実施の形態に係るガスセンサの構成を示す略断面図、図2は、部分平面図、図3は斜視図である。

【0014】

ガスセンサ1は、基板11の上に、絶縁膜12が形成され、基板11の中央に異方性エッチングで形成された空洞部11aに位置するダイヤフラム12a上に、ガス検出部として、ヒータ14が形成されている。ダイヤフラム12aには複数の開口部(穴)12bが形成されている。基板11は、例えば、シリコン(Si)等である。絶縁膜12は、例えば、二酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )や窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )等からなる薄膜である。

10

【0015】

ヒータ14は、例えばボロン等の不純物を拡散させた不純物拡散層からなる測温抵抗体であり、ガス検出部として働く。測温抵抗体をガス検出部として用いる技術は公知であり、例えば、特開平8-101156号公報に開示されている。

【0016】

ヒータ14の上には、空隙22を介してヒータ14を覆うように水素透過性のガス分離透過膜16が形成されている。ガス分離透過膜16は、水素のみを透過可能なパラジウム合金膜等からなる。水素のみを透過可能な膜材料としては、パラジウム(Pd)合金のほかに、パラジウム(Pd)と銀(Ag)の合金、あるいは炭化珪素(SiC)等が用いられる。このガス分離透過膜16は、ガスセンサ1が設置される雰囲気中の混合ガスから水素のみを分離してガス検出部であるヒータ14へ導き、雑ガスの影響を取り除き、センサの感度や耐久性を上げる効果がある。

20

【0017】

また、絶縁膜12上には、支持体17が配置されている。この支持体17は、たとえば、中央に空洞部17aを持つと共に、複数の微細な通気孔18が形成されたガラス構造体であり、インプリント技術や微細切削加工技術によってガラスウェハから一括製造され、ガス検出部であるヒータ14やガス分離透過膜16を空洞部17aで覆うように配置される。通気孔18の寸法は、たとえば、十分の1ミリメートルのオーダーに設定される。

【0018】

通気孔18内には、水分除去層19が形成されている。この水分除去層19は、センサが設置される配管中を流れたり、結露によって発生したりする水滴がガス検出部であるヒータ14へ浸入することを防ぐ役割を持つ。水分除去層19は、ゼオライトなどによって形成される。ゼオライトは、LTA(Linde Type A)型ゼオライト等の親水性材料や、疎水性ゼオライトであるシリカライト等を使用することができる。

30

【0019】

ガス分離透過膜16は、わずかな空隙22を介してガス検出部であるヒータ14と対向している。ガス分離透過膜16は、ヒータ14により加熱され、水素分離機能を発揮し、この効果によりガス分離透過膜16を透過する気体は、ほぼ完全に水素ガスのみとなり、また、ガス分離透過膜16の空洞部17a側の水素分圧と空隙22側の水素分圧は同一となる。透過した水素ガスの濃度は、穴明きダイヤフラム12a上に配置されたヒータ14を利用した熱伝導変化により計測される。ヒータ14は、水素濃度を検知するガス検出部としてのヒータと、ガス分離透過膜16を加熱するヒータの役目を兼ねている。

40

【0020】

基板11の空洞部11a内には、予め、熱伝導率が水素ガスより相当小さい不活性ガス(窒素、キセノン、ラドンなど)がフル充填され、ガス分離透過膜16と、基板11(ハウジング部材の一部に相当)に接合された封止体20(ハウジング部材の一部に相当)とで封止されており、これにより、空洞部11aがガス検出室として働き、不活性ガスと透過した水素ガスとによる熱伝導率の変化から、測定対象ガスである水素の濃度を検出する。

【0021】

50

次に、図 1 のガスセンサの製造方法について図 4 および図 5 を参照しながら説明する。各材料は、MEMS プロセス、インプリントプロセス等によってウェハ状態で一括して製造される。水分除去層 19 として使用されるゼオライトは、水熱合成等の方法によって通気孔 18 内に充填される。

#### 【0022】

まず、図 4 に示すシリコン加工プロセスについて説明する。

ステップ(A) Si ウェハ(基板 11)を洗浄する。

ステップ(B) 表面を酸化し、絶縁膜である  $\text{SiO}_2$  層を形成し、パターニングを行う(11b, 11c)。

ステップ(C) ボロン等の不純物拡散を行い、不純物拡散層で構成される測温抵抗体のヒータ 14 となるヒータパターンを作成する。

ステップ(D) ステップ(B) で作成した  $\text{SiO}_2$  層(11b)を除去する。

ステップ(E) ダイアフラムの材料となる  $\text{Si}_3\text{N}_4$  等の絶縁膜 12 を CVD 等の方法で成膜、パターニングをする。

ステップ(F) パラジウム(Pd)合金等のガス分離透過膜の空隙となる  $\text{SiO}_2$  等の犠牲層 30 を成膜、パターニングする。

ステップ(G) パラジウム(Pd)合金等のガス分離透過膜 16 を成膜、パターニングする。

ステップ(H) 表面にパッド(電極 15)、温度センサとなる金属パターン(図示しない)等を形成する。裏面をエッチングし、空洞部 11a およびダイアフラム 12a を形成する。

ステップ(I) 裏面から犠牲層 30 を除去し、ガス分離透過膜 16 との間に空隙 22 を形成する。

#### 【0023】

次に、図 5 に示すガラス加工・接合プロセスについて説明する。

ステップ(A) ガラスウェハ(支持体 17)を洗浄する。

ステップ(B) 熱インプリント工程により、空洞部 17a を形成する。

ステップ(C) 熱インプリント工程または機械加工により通気孔 18 を形成する。

ステップ(D) 通気孔 18 にゼオライト(水分除去層 19)を成膜させ、穴を塞ぐ。

ステップ(E) 不活性ガス雰囲気中で、ガラス(支持体 17) - シリコン(基板 11) - ガラス(封止体 20)を陽極接合装置等により接合させる。陽極接合装置は、空気、窒素、真空などの任意のガス雰囲気中で、ガラスとシリコンを重ね合わせ、温度と電圧を印加し、ガラス中の陽イオンを拡散させ、静電引力を発生させて密着を促すと共に、化学反応させて強力に貼り合わせるものである。したがって、不活性ガス雰囲気中で、空洞部のあるガラスと平坦なシリコンを重ね合わせて接合すると、ガラスの空洞部には不活性ガスが封じ込められたまま貼り合わされる。

#### 【0024】

このように製造されたガスセンサにおいて、ヒータ 14 に、構成部材が熱ダメージを受けない程度の加熱温度(例えば、200 度)になるように通電した状態のガスセンサ 1 が、例えば燃料電池から排出されるオフガス等の、水素が含まれる雰囲気中に置かれると、通気孔 18 に形成された水分除去層 19 とガス分離透過膜 16 を通過してヒータ 14 と接触した際の水素ガスの熱伝導率変化によりヒータ 14 の抵抗値が水素濃度に応じて変化する。

#### 【0025】

ここで、水素濃度の検出の原理を以下に説明する。薄膜上のヒータ 14 は周囲ガスによって熱を奪われる。これによって、ヒータ 14 の温度(抵抗値)は下がる。熱伝導率の高い水素がガス分離透過膜 16 を介してガス検出室としての空洞部 11a 内に導入されると、周囲ガスが不活性ガス(窒素)のみであるときよりも、より多くの熱が水素ガスに奪われる。それにより、ヒータ 14 の温度はさらに下がる。水素の熱伝導率は、窒素などよりも遙かに高いので、ヒータから奪われる熱量を計算すれば、水素濃度が分かる。つまり、

(ヒータ１４に与えたエネルギー) - (現在のヒータ１４のエネルギー(ヒータ１４の温度に相当)) = (奪われたエネルギー)となり、この奪われたエネルギーが、水素に伝わったエネルギーであって、水素濃度に依存するからである。

【００２６】

気体は、被検知ガスである水素のほかにも色々な気体がある。しかし、センサでは特定のガス(この実施の形態では水素)濃度のみを計測したいので、本発明では、「水素ガスしか透過しない」特別な金属のフィルタ(水素分離透過膜)をガス分離透過膜１６として使用する。この実施の形態では、パラジウム合金を使用している。

【００２７】

しかし、水素しか透過しないのであれば、空洞部１１ａに不活性ガス２１を封止しない場合には、透過前の水素濃度が１０％だろうと５０％だろうと、透過後の水素濃度は常に１００％になってしまうので、これでは透過前の水素濃度が測定できず、濃度計にはならない。

【００２８】

そこで、ガス検出室としての空洞部１１ａに予め不活性ガス(窒素、キセノン、ラドンなど)を満たしておく。この不活性ガスは、ガス分離透過膜(水素分離透過膜)１６があるので、決して空洞部１１ａから外部へはでることができない。ガス分離透過膜(水素分離透過膜)１６を透過した水素は、透過前後の水素分圧(全ガス中の水素濃度)が等しくなると平衡に達し、それ以上は濃度が変化しない。

【００２９】

よって、不活性ガスに混ざった水素ガス量は、透過前ガスの水素分圧と等しいとみなすことができる。当然、空洞部１１ａに封止された不活性ガスの量は既知であるから、全ガスの熱伝導率から不活性ガスの分を引けば、水素ガスの量が分かる。これにより、周囲にある他のガス(雑ガス)の影響を受けることなく、水素ガスだけの濃度を測ることができる。

【００３０】

以上説明した原理で水素濃度に応じてヒータ１４の温度(抵抗値)が変化する。そこで、例えば、ヒータ１４の抵抗を含むホイートストンブリッジなどで構成される検出回路(図示しない)で、抵抗値を電流変化量または電圧変化量として検出することにより、水素濃度を検出することができる。

【００３１】

ガスセンサ１に付着した水蒸気や結露水は、ヒータ１４への通電時に限らず非通電時においても、水分除去層１９で除去され、ガス検出部であるヒータ１４への水の浸入・接触が防止される。

【００３２】

また、ヒータ１４への通電と同期して(または、適当な時間に)、基板１１を別個に設けたヒータで加熱することにより、ガスセンサ１全体を加熱し、水分除去層に吸着、貯蔵された水分を蒸発させて除去することができる。

【００３３】

このように、本発明によれば、外気中の被検知ガスのみをガス検出室内のガス検出部に導入するためのガス分離透過膜を備えると共に、このガス分離透過膜に、水分除去層を介して被検知ガスを含む外気を通気するようにしたので、従来よりも単純な構造で、雑ガスの影響をなくし、ガス検出部への水分の浸入を防止して水による異常作動を防ぐことができる。また、 $-30 \sim +120$  の環境で使用可能となる。また、湿潤雰囲気中で連続使用した際でも、水分によるセンサ出力の誤動作がほとんど起きないガスセンサを得ることができる。MEMSプロセスにより一括生産が可能のため、安価である。また、ガス流路からガス検出部までの経路が短く、単純な構造であるため、小型で高速応答が可能である。

【００３４】

以上の通り、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限らず、種々の変

10

20

30

40

50

形、応用が可能である。

【 0 0 3 5 】

例えば、上述の実施形態では、絶縁膜 1 2 は、窒化珪素 (  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ) の一層としているが、二酸化珪素 (  $\text{SiO}_2$  ) および窒化珪素 (  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ) を下から順に積層した二層構造としても良く、あるいは、二酸化珪素 (  $\text{SiO}_2$  )、窒化珪素 (  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ) 及び酸化ハフニウム (  $\text{HfO}_2$  ) を下から順に積層した三層構造としても良い。

【 0 0 3 6 】

また、ヒータ 1 4 は、白金 (  $\text{Pt}$  ) 等の金属薄膜を基板 1 1 上に形成したものとしても良い。なお、ヒータ 1 4 を、シリコンにボロン等の不純物を拡散させた不純物拡散層で形成したときは、白金 (  $\text{Pt}$  ) 等の金属材料のみによるヒータよりも耐熱性の点で有利である。

10

【 0 0 3 7 】

また、上述の実施の形態では、水素センサに適用した場合について説明したが、本発明は、これに限らず、水分の浸入とガス検出部への接触が問題とされる  $\text{VOC}$  センサや  $\text{CO}$  センサ等の他のガスセンサにも応用可能である。また、本発明は、 $\text{FC}$  ( 燃料電池 ) 搭載車両の配管中水素濃度を計測する水素センサのみならず、多量の水蒸気が発生する定置式を含む他の燃料電池システムにも適用可能である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 8 】

【 図 1 】 本発明の実施の形態に係るガスセンサの構成を示す略断面図である。

20

【 図 2 】 本発明の実施の形態に係るガスセンサの構成を示す部分平面図である。

【 図 3 】 本発明の実施の形態に係るガスセンサの構成を示す斜視図である。

【 図 4 】 ( A ) ~ ( I ) は、図 1 のガスセンサの製造方法の工程を示す図である。

【 図 5 】 ( A ) ~ ( E ) は、図 1 のガスセンサの製造方法の工程を示す図である。

【 符号の説明 】

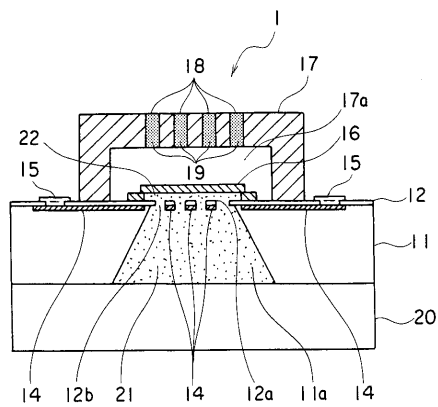
【 0 0 3 9 】

- 1           ガスセンサ
- 1 1       基板 ( ハウジング部材の一部 )
- 1 1 a     空洞部 ( ガス検出室 )
- 1 2       絶縁膜
- 1 2 a     ダイヤフラム
- 1 4       ヒータ ( ガス検出部 )
- 1 6       ガス分離透過膜
- 1 7       支持体
- 1 7 a     空洞部
- 1 8       通気孔
- 1 9       水分除去層
- 2 0       封止体 ( ハウジングの一部 )
- 2 1       不活性ガス
- 2 2       空隙

30

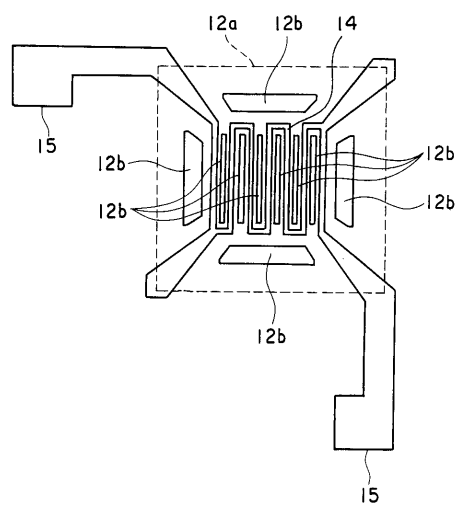
40

【図 1】

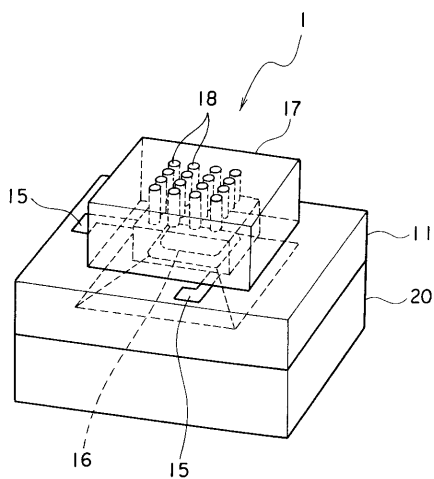


- 1 : ガスセンサ
- 11 : 基板
- 11a : 空洞部
- 12 : 絶縁膜
- 12a : ダイヤフラム
- 12b : 開口部
- 14 : ヒータ
- 15 : 電極
- 16 : ガス分離透過膜
- 17 : 支持体
- 17a : 空洞部
- 18 : 通気孔
- 19 : 水分除去層
- 20 : 封止体
- 21 : 不活性ガス
- 22 : 空隙

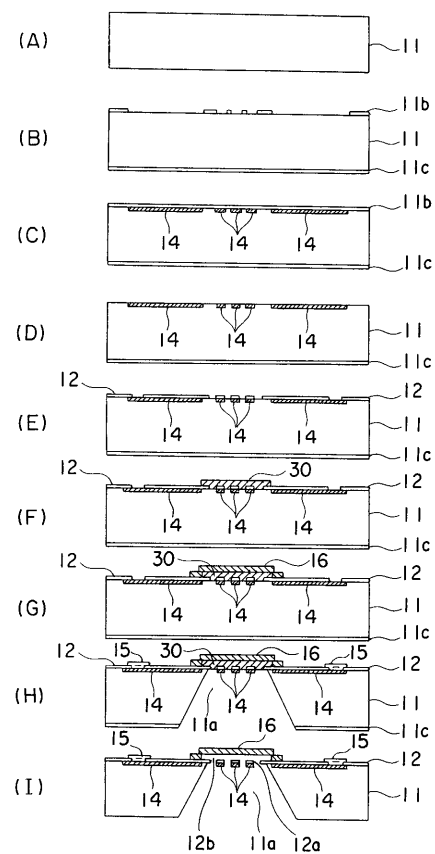
【図 2】



【図 3】



【図 4】



[illegible]

---

フロントページの続き

- (72)発明者 石居 真  
静岡県裾野市御宿 1 5 0 0 矢崎総業株式会社内
- (72)発明者 植松 彰一  
静岡県裾野市御宿 1 5 0 0 矢崎総業株式会社内
- (72)発明者 吉永 春生  
静岡県裾野市御宿 1 5 0 0 矢崎総業株式会社内
- (72)発明者 濱川 聡  
宮城県仙台市宮城野区苦竹 4 - 2 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所内
- (72)発明者 清住 嘉道  
宮城県仙台市宮城野区苦竹 4 - 2 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所内
- (72)発明者 佐藤 剛一  
宮城県仙台市宮城野区苦竹 4 - 2 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所内
- (72)発明者 家口 心  
宮城県仙台市泉区明通 2 丁目 2 番地
- (72)発明者 小松 迅人  
宮城県仙台市泉区明通 2 丁目 2 番地
- (72)発明者 阿部 宏之  
宮城県仙台市泉区明通 2 丁目 2 番地
- (72)発明者 渡邊 洋一  
宮城県仙台市泉区明通 2 丁目 2 番地
- F ターム(参考) 2G060 AA02 AB03 AE19 AF07 AG08 AG10 BA05 BB12 BB14