

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5352049号  
(P5352049)

(45) 発行日 平成25年11月27日(2013.11.27)

(24) 登録日 平成25年8月30日(2013.8.30)

(51) Int.Cl. F I  
**GO 1 N 27/12 (2006.01)** GO 1 N 27/12 C  
 GO 1 N 27/12 B

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2006-265729 (P2006-265729)	(73) 特許権者	000177612
(22) 出願日	平成18年9月28日 (2006.9.28)		株式会社ミクニ
(65) 公開番号	特開2008-82972 (P2008-82972A)		東京都千代田区外神田6丁目13番11号
(43) 公開日	平成20年4月10日 (2008.4.10)	(74) 代理人	100083688
審査請求日	平成21年5月26日 (2009.5.26)		弁理士 高畑 靖世
審判番号	不服2012-18978 (P2012-18978/J1)	(72) 発明者	福井 克彦
審判請求日	平成24年9月28日 (2012.9.28)		岩手県岩手郡滝沢村滝沢字外山309番地
			株式会社ミクニ 盛岡事業所内
		(72) 発明者	平山 俊則
			岩手県岩手郡滝沢村滝沢字外山309番地
			株式会社ミクニ 盛岡事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素センサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板と、該基板上に形成された希土類金属からなる検知膜と、該検知膜上に形成された保護膜であって前記保護膜はセラミックス材料中に水素透過性金属粒子を分散してなる保護膜と、該保護膜上に離間して形成され該保護膜を介して検知膜と電気的に接続される一対の電極と、を有し、検知膜の電極間方向の抵抗値が保護膜の電極間方向の抵抗値の 1.25 ~ 50% である水素センサ。

【請求項2】

保護膜の電極間方向の抵抗値が 10 ~ 100000 であり、検知膜の電極間方向の抵抗値が 0.1 ~ 1000 である請求項1に記載の水素センサ。

【請求項3】

検知膜の厚さが 5 ~ 1000 nm であり、保護膜の厚さが 5 ~ 100 nm である請求項1に記載の水素センサ。

【請求項4】

保護膜中の水素透過性金属粒子の含有量が 20 ~ 70 質量% である請求項1に記載の水素センサ。

【請求項5】

検知膜がイットリウム、セリウム及びランタンよりなる群から選ばれる少なくとも1種で構成される請求項1に記載の水素センサ。

【請求項6】

水素透過性金属粒子が、パラジウム (Pd)、白金 (Pt)、ニオブ (Nb)、バナジウム (V) 及びタンタル (Ta) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種からなる請求項 1 に記載の水素センサ。

【請求項 7】

セラミックス材料が、 $AlN_{x_1}$ 、 $AlO_{x_2}$ 、 $SiN_{x_3}$  及び  $SiO_{x_4}$  (但し、 $0.5 < x_1 < 1$ 、 $0.8 < x_2 < 1.5$ 、 $0.7 < x_3 < 1.3$ 、 $1 < x_4 < 2$ ) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種で構成される請求項 1 に記載の水素センサ。

【請求項 8】

基板が、ガラス板、セラミックス板、単結晶板の少なくともいずれか 1 つからなる請求項 1 に記載の水素センサ。

10

【請求項 9】

電極が、金、白金、パラジウム、チタン、アルミニウム、銅及び銀から選ばれる少なくとも 1 種で形成された請求項 1 に記載の水素センサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車用燃料電池、家庭用燃料電池等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センサ、或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等の用途に好適な水素センサに関する。

【背景技術】

20

【0002】

ガスセンサの素子構造には、検知膜と、その出力変化を検出する素子電極とを有するものが広く採用されている。検知膜の出力変化は、検出対象とする成分以外の他の成分による影響を受ける場合が多い。そこで、検知膜上に、目的のガスを選択的に透過する保護膜が形成されたガスセンサが従来用いられている。

【0003】

検知膜上に保護膜が形成された従来のガスセンサの構造を図 7 (a) ~ (d) に示す。これらの従来のガスセンサの構造は、いずれも、電気的に絶縁性を有する基板 3 2 上に形成された検知膜 3 4 の両端に素子電極 3 6, 3 8 が密着して形成された構造である。4 0 は保護膜又は触媒層である。

30

【0004】

例えば、特許文献 1 には、基板上に一对の電極と、検知膜と、被検ガスの検出感度を高める触媒層と、被検ガス以外の媒質を選択的に燃焼させる機能を備えた保護膜とが順次積層されたガスセンサが記載されている。このガスセンサは、触媒層を有する点では異なるが、図 7 (a) の基本構造を有するガスセンサである。

【0005】

水素ガスを検知するセンサに関しては、従来種々提案されている。例えば、イットリウム (Y) やランタン (La) 等の希土類金属の薄膜を水素検知膜とするセンサが提案されている (特許文献 2)。

【0006】

40

この提案においては、希土類金属が水素に暴露される際に生じる物理的性質の変化が水素の検出に利用されている。希土類金属 (M) は、水素ガスを吸着し、プロトン ( $H^+$ ) と電子 ( $e^-$ ) を生成させる触媒作用を有している。希土類金属自身はプロトンと反応して  $MH_x$  となるため、その抵抗値は変化する。希土類金属は、水素と共存する窒素、酸素、アンモニア、炭化水素等の非水素成分により有害な影響を受ける。この影響を防止するため、このセンサにおいては、希土類金属膜の表面は水素透過性のあるパラジウム (Pd)、白金 (Pt) 或いはそれらの合金等からなる保護膜で被覆されている。

【0007】

しかしながら、Pd や Pt 等の水素透過性金属は、水素の吸収、放出の度に体積の膨張、収縮を繰り返す。この膨張、収縮に起因する機械的ストレスにより水素透過性金属は経

50

時的に劣化し、亀裂等を生じる。このため、水素透過性金属を保護膜に用いた水素センサは耐久性が劣る。

【0008】

また、PdやPt等の水素透過性金属は、イットリウム(Y)やランタン(La)等の希土類金属中に拡散し易い性質がある。この拡散が進行すると希土類金属の水素検知機能が経時的に低下する。このため、水素透過性金属を保護膜に用いる水素センサは耐久性に問題がある。

【0009】

また、PdやPtは非常に高価な金属であるので、これら金属を保護膜に用いる水素センサは製造コストが高くなる。

10

【0010】

本願発明者は、上記問題を解決すべく検討を行った結果、水素透過性金属粒子を分散させたセラミックス材料を保護膜として使用することに想到し、この保護膜を使用した水素センサについて先に特許出願を行った(特許文献3)。水素透過性金属粒子はパラジウム(Pd)、白金(Pt)、ニオブ(Nb)、バナジウム(V)及びタンタル(Ta)であり、セラミックス材料は $AlN_{x_1}$ 、 $AlO_{x_2}$ 、 $SiN_{x_3}$ 及び $SiO_{x_4}$ (但し、 $0.5 < x_1 < 1$ 、 $0.8 < x_2 < 1.5$ 、 $0.7 < x_3 < 1.3$ 、 $1 < x_4 < 2$ )である。電極材料には、金、白金、パラジウム、チタン、アルミニウム、銅、銀等を使用する。この水素センサは、PdやPtの薄膜を保護膜として使用する場合に比較して保護膜中に分散させた水素透過性金属粒子の拡散が低減されるため耐久性に優れ、製造コストが低いという

20

【0011】

しかしながら、この水素センサを一般的なセンサの素子構造である図7の(a)~(d)とする場合、未だ以下の問題を有している。図7(a)~(d)に記載の従来素子構造は、いずれも検知膜と電極とが直接接した構造である。そのため、検知膜と電極との間では希土類金属と水素透過性金属との間で相互拡散が生じている。

【0012】

また、図7中、(a)、(b)に記載のセンサ構造は、一对の薄膜電極が形成された基板上に、検知膜が重ねて形成された構造となっている。電極の厚さは少なくとも10nm以上とする必要があり、検知膜の構造は、電極に相当する厚さを切り欠いたオフセット構造である。同様に、図7(d)は、検知膜上に形成された電極により保護膜の両縁側を切り欠いた構造である。図7(c)は検知膜と保護膜の両端に接して形成された電極により、これらの膜の両端の位置が固定された構造である。これらの構造は、検知膜や保護膜が熱などの要因により膨張、収縮したときに熱ストレスを受けやすく、割れが生じやすい。

30

【0013】

なお、本発明に関連する他の従来技術としては、表面にPt、Pd等の微粒子を担持させた金属酸化物粒子で形成された検知膜を使用した水素センサがある(特許文献4)。特許文献4に記載の水素センサは、水素ガスに対する選択性の高い保護膜が検知膜上に形成されていない。後述する本発明の水素センサは、希土類金属の薄膜で形成された検知膜を使用し、水素ガスに対する選択性の高い保護膜が検知膜上に形成されている点で特許文献

40

【特許文献1】特願平11-183420号公報(特許請求の範囲、図2)

【特許文献2】特表2002-535651号公報(特許請求の範囲)

【特許文献3】特願2005-274559号公報(特許請求の範囲)

【特許文献4】特願2000-162365号公報(特許請求の範囲)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

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、水素透過性金属粒子を分散させたセラミックス材料を保護膜として使用する水素センサであって、熱ストレ

50

ス等による割れなどの不具合が生じにくく、電極と検知膜との間で金属が相互拡散しない耐久性が高い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】

【0015】

本願発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、電極を検知膜と接することなく保護膜上に形成することにより、該保護膜を介して電極と検知膜とを電氣的に接続できることを知得した。更に、センサの構造を所定の構造とした場合には、精度よく水素ガスが検出できることを確認し、本発明を完成するに到った。

【0016】

上記課題を解決する本発明は以下に記載するものである。

10

【0017】

〔1〕 基板と、該基板上に形成された希土類金属からなる検知膜と、該検知膜上に形成された保護膜であって前記保護膜はセラミックス材料中に水素透過性金属粒子を分散してなる保護膜と、該保護膜上に離間して形成され該保護膜を介して検知膜と電氣的に接続される一対の電極と、を有する水素センサ。

【0018】

〔2〕 保護膜の電極間方向の抵抗値が $10 \sim 100000$ である〔1〕に記載の水素センサ。

【0019】

〔3〕 検知膜の電極間方向の抵抗値が保護膜の電極間方向の抵抗値より小さい値である〔1〕に記載の水素センサ。

20

【0020】

〔4〕 検知膜の電極間方向の抵抗値が $0.1 \sim 1000$ である〔1〕に記載の水素センサ。

【0021】

〔5〕 検知膜の厚さが $5 \sim 1000 \text{ nm}$ であり、保護膜の厚さが $5 \sim 100 \text{ nm}$ である〔1〕に記載の水素センサ。

【0022】

〔6〕 保護膜中の水素透過性金属粒子の含有量が $20 \sim 70$ 質量%である〔1〕に記載の水素センサ。

30

【0023】

〔7〕 検知膜がイットリウム、セリウム及びランタンよりなる群から選ばれる少なくとも1種で構成される〔1〕に記載の水素センサ。

【0024】

〔8〕 水素透過性金属粒子が、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、ニオブ(Nb)、バナジウム(V)及びタンタル(Ta)よりなる群から選ばれる少なくとも1種からなる〔1〕に記載の水素センサ。

【0025】

〔9〕 セラミックス材料が、 $\text{AlN}_{x_1}$ 、 $\text{AlO}_{x_2}$ 、 $\text{SiN}_{x_3}$  及び $\text{SiO}_{x_4}$  (但し、 $0.5 < x_1 < 1$ 、 $0.8 < x_2 < 1.5$ 、 $0.7 < x_3 < 1.3$ 、 $1 < x_4 < 2$ )よりなる群から選ばれる少なくとも1種で構成される〔1〕に記載の水素センサ。

40

【0026】

〔10〕 基板が、ガラス板、セラミックス板、単結晶板の少なくともいずれか1つからなる〔1〕に記載の水素センサ。

【0027】

〔11〕 電極が、金、白金、パラジウム、チタン、アルミニウム、銅及び銀から選ばれる少なくとも1種で形成された〔1〕に記載の水素センサ。

【発明の効果】

【0028】

本発明の水素センサは、電極が保護膜を介して検知膜と電氣的に接続されている。その

50

ため、電極と検知膜との間で金属の相互拡散がおこらない。保護膜は水素透過性金属粒子をセラミックス材料中に略均一に分散させているので、保護膜と検知膜の間でも相互拡散が低減できる。

【0029】

本発明の水素センサは、検知膜、保護膜、電極が基板上に順次形成された構造である。そのため、検知膜及び保護膜は熱ストレスを受けにくく、割れ等が生じにくい。

【0030】

また、保護膜においては、水素透過性金属粒子が水素を吸収、放出する際の水素透過性金属粒子の体積の増減は、剛性の高いセラミックス材料が受取り、生じる機械的ストレスをセラミックス材料が引受ける。その結果、水素透過性金属の水素化による劣化が少なくなる。

10

【0031】

従って、上記構造を有する本発明の水素センサは、水素ガスに対する選択性が高く、希土類金属で形成された検知膜のセンサとしての性能の非水素ガスによる低下が抑制され、耐久性に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

図1は、本発明の水素センサの一例を示す断面図であり、図2は図1に示す水素センサの平面図である。図1中、1は水素センサで、2は基板である。基板2の上面に希土類金属からなる水素の検知膜3を形成し、更に検知膜3の上面に、保護膜5が形成してある。前記保護膜5は、多数の水素透過性金属粒子13をマトリックスであるセラミックス材料15の中に略均一に分散してなる。水素透過性金属粒子13の粒子径は1~10nmで、2~6nmが好ましい。かつ、粒子径は保護膜5の厚さ $t_5$ よりも小さい。図1中の $t_3$ は検知膜3の厚みを示す。前記保護膜5上には、両端側に一对の電極7、9が平行に形成してある。電極7、9は、保護膜にのみ接して形成されており、その一部は保護膜上から水平に張り出しているが、検知膜とは直接接触していない。

20

【0033】

電極7、9と検知膜3との電気的接続は、保護膜5内に分散された多数の水素透過性金属粒子13相互の接触による導通を介して達成される。

【0034】

後述するように保護膜の厚さ $t_5$ の好ましい値は5~100nmであるので、センサを実際に製造するに際しては、図1に示す電極間距離 $d$ は保護膜の厚さより小さくなることはない。

30

【0035】

検知膜3の電極間方向の抵抗値は、保護膜5の電極間方向の抵抗値より小さい値であることが好ましい。検知膜3は、水素ガスの接触により抵抗値が増加する。検知膜3の抵抗値が保護膜5の抵抗値と同じ場合、あるいは保護膜5の抵抗値より大きい場合には、水素ガスの接触により検知膜の抵抗値が増加しても保護膜に電流が優先的に流れやすい。そのため、検知膜に流れる電流が不十分となる。検知膜3に流れる電流が少ないと、保護膜5と検知膜3の合成抵抗は保護膜5の抵抗値に近い値となり、検知膜の抵抗変化を検知することが困難になる傾向がある。

40

【0036】

一方、保護膜5が検知膜3に対し十分に大きい抵抗値を有している場合、優先的に検知膜に電流が流れやすくなっている。保護膜5と検知膜3の合成抵抗は、検知膜の抵抗値に近い値を示す。水素ガスの接触により検知膜の抵抗値が大きくなると、保護膜の抵抗値に近い値まで検知膜の抵抗変化を検知することができる。検知膜の抵抗値が保護膜の抵抗値以上になると、これらの合成抵抗は保護膜の抵抗値に近似した値を示すこととなる。

【0037】

従って、検知膜3の電極間方向の抵抗値は、保護膜5の電極間方向の抵抗値より十分に小さい値であることが好ましい。具体的には、検知膜3の電極間方向の抵抗値は、保護膜

50

5の電極間抵抗値の1.25~50%であることが好ましく、2.5~15%であることがより好ましい。

【0038】

保護膜5の電極間方向の抵抗値は、10~100000が好ましく、10~10000がより好ましく、100~5000が特に好ましい。保護膜5において多数の水素透過性金属粒子13は略均一に分散している。そのため、保護膜5の厚さを上記範囲とし、電極間方向の抵抗値を10以上とすることにより、検知膜に流れる電流を十分なものとし、検知膜の抵抗変化を拾うことができる。10未満では、検知膜の抵抗値自体を小さく設計することが必要になり、同時に水素ガス接触時の検知膜の抵抗値の変化量が小さいものとなる。保護膜の電極間方向の抵抗値が100000を超えると、保護膜を介して電極が検知膜の抵抗変化を拾うことが困難となる。なお、本発明における保護膜の抵抗値は、絶縁性基板上に保護膜のみを形成し、25中水素を含まない雰囲気下で測定した抵抗値である。

10

【0039】

希土類金属で形成される検知膜3の抵抗値は、0.1~1000とすることが好ましく、1~800がより好ましく、10~500が特に好ましい。0.1未満の検知膜は製造自体が困難で、1000を超えると検知膜を流れる電流が低下し、センサの水素ガス検出能が劣るものとなる傾向がある。なお、本発明における検知膜の抵抗値は、絶縁性基板上に、上面が保護膜(厚さ10nm、Pd含有量20%、マトリックスSiNx<sub>3</sub>(x<sub>3</sub>=1.0))で被覆された検知膜を形成し、25中水素を含まない雰囲気下で測定したときの抵抗値である。

20

【0040】

基板2の下面には、金属抵抗体で形成した加熱ヒーターが形成されていてもよい。加熱ヒーターは、白金、酸化ルテニウム、銀-パラジウム合金等の薄膜で基板表面に所定のパターンを形成した薄膜抵抗体が好ましい。

【0041】

(検知膜)

上記検知膜3は、水素検知機能を有する希土類金属を主成分とする。希土類金属はイットリウム、セリウム及びランタンより成る群から選ばれる少なくとも1種であることが、水素検知能力に優れるので好ましい。検知膜は、例えば、真空雰囲気下で基板上に希土類金属を気相成長法又はアルゴン雰囲気下でスパッタリング法で成膜することができる。

30

【0042】

図3に、セラミックス基板上にイットリウムで形成した検知膜の膜厚と抵抗値の関係を示す。イットリウム膜の抵抗値は、イットリウムの膜厚が増すに従って小さくなる傾向を示す。0.1未満の検知膜は製造自体が困難であり、1000を超えると検知膜を流れる電流の低下によりセンサの水素ガス検出能が低下する傾向がある。

【0043】

検知膜の膜厚は5~1000nmが好ましい。検知膜の膜厚をこの範囲内とすることにより、検知膜の抵抗値を0.1~1000の範囲とすることができる。この膜厚が5nm未満の場合、検知膜の強度が不足することがある。一方、膜厚が1000nmを超えると、検知膜の抵抗値自体は大きく変わらないが、検知膜容量の増加に伴う応答性の低下や感度の低下、製造コストの上昇などを招く傾向がある。

40

【0044】

本発明における検知膜の厚みは目的に応じて決めることが好ましい。測定する水素ガス濃度が、例えば1容量%以下、特に5000ppm未満のような比較的低濃度の場合、好ましい厚みは100nm未満であり、50nm以下がより好ましい。このような低濃度の水素ガスを検出する用途としては、例えば水素ガス漏れ検知器を挙げることができる。測定する水素ガスが、例えば1容量%以上、特に5容積%以上のような比較的高濃度の場合、好ましい厚みは100nm以上、特に300nm以上500nm以下である。このような高濃度の水素ガスを検出する用途としては、例えば装置内の水素ガス濃度の制御用

50

の水素センサを挙げることができる。

【0045】

(保護膜)

図1中の保護膜5は水素透過性金属粒子13がセラミックス材料15中に分散した薄膜である。

【0046】

パラジウムを水素透過性金属粒子13として用いた保護膜について、パラジウムの含有量と抵抗値の関係を図4に示す。図4は、膜厚が異なる4種類の保護膜をそれぞれセラミックス基板上に形成して測定したデータである。保護膜の抵抗値は、パラジウムの含有量が増加するに従って小さくなる傾向を示す。また、保護膜の膜厚が増加するに従い、保護膜の抵抗値は小さくなる傾向がある。

10

【0047】

保護膜中の水素透過性金属粒子の含有量は20~70質量%であることが好ましく、40~60質量%がより好ましい。水素透過性金属粒子の含有量をこの範囲内とすることにより、保護膜の抵抗値を10~100000とすることができる。粒子の含有量が20質量%未満であると、保護膜を透過する水素ガス量が減少し、水素ガスを検知膜に供給する性能が不十分になると共に、電極7、9と検知膜3との電気的接続が不十分になる。一方、含有量が70質量%を超えると、保護膜の水素化に起因する保護膜の劣化が顕著となる。また、検知膜への水素透過性金属の拡散が顕著となり、その結果検知膜の水素検知性能の低下が著しくなる。

20

【0048】

更に、水素透過性金属粒子の含有量が70質量%を超える保護膜は、その膜厚を薄くすると保護膜の機械的強度が不十分となる。このため、膜厚が5~100nmの保護膜を製造することが困難となる。

【0049】

保護膜を構成する水素透過性金属粒子としては、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、ニオブ(Nb)、バナジウム(V)及びタンタル(Ta)よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属からなる粒子が好ましい。水素透過性金属粒子は上記金属の合金であっても良い。これらのうちPdの合金が特に好ましい。

【0050】

これらの水素透過性金属粒子13は、単体金属元素粒子としてセラミックス材料中に分散させても良く、前記合金の粒子として分散させても良い。水素透過性金属の合金は、従来から水素透過膜に用いられている合金が使用できる。例えば、合金元素としては、カルシウム、鉄、銅、バナジウム、ニッケル、チタン、クロム、ジルコニウム等を挙げることができる。

30

【0051】

保護膜は、前記検知膜の上にセラミックス材料と水素透過性金属を同時に気相成長させる方法、或いはスパッタリングする方法により成膜することができる。セラミックス材料が $AlN_{x_1}$ の場合は、成膜材料にAl金属を用い、水素透過性金属と共に窒素ガスの雰囲気下で成膜する。セラミックス材料が $AlO_{x_2}$ の場合は、成膜材料にAl金属を用い、水素透過性金属と共に酸素ガスの雰囲気下で成膜する。セラミックス材料が、 $SiN_{x_3}$ 、や $SiO_{x_4}$ の場合は、Al金属に替えて珪素を用いる以外は上記 $AlN_{x_1}$ 、 $AlO_{x_2}$ の場合と同様に成膜することができる。

40

【0052】

保護膜は、例えば、アルミニウムターゲットの上にアルミニウムターゲットよりも小面積のPdチップを載置した複合ターゲットを用い、前記ターゲットの上方に基板を取付けた状態で、複合ターゲットをスパッタすることにより成膜出来る。スパッタはアルゴンと窒素の混合ガス雰囲気で行う。この方法により、Pd(水素透過性金属)と $AlN_{x_1}$ (セラミックス材料)との混合物(分散物)として、上記検知膜の上に保護膜を製作することができる。また、アルミニウムターゲット及びPdターゲットを用いた2元同時スパッ

50

タでも、混合ガス雰囲気で行うことにより保護膜の形成が可能である。

【0053】

上記保護膜の厚みは5～100nmが好ましく、7～40nmがより好ましい。この厚みが5nm未満の場合は、検知膜に対する窒素、酸素、アンモニア、炭化水素等の非水素成分の有害な影響を十分抑止できないことがある。一方、厚みが100nmを超える場合は、水素透過能が不十分となる。その結果、水素ガス濃度の測定精度が不足することがある。或は、応答時間が長くなることがある。更に、製造コストの低減効果が少なくなる。

【0054】

尚、水素透過性金属としてPdを用いると、Pdは水素ガスと他のガスの分離能に優れるので保護膜の厚みを特に薄くすることができる。

10

【0055】

(セラミックス材料)

図1中の水素透過性金属粒子を分散しているマトリックス層を構成するセラミックス材料15には、アルミニウム(Al)又は珪素(Si)の窒化物、及び/又は酸化物を用いることができる。或いは希土類金属の珪化物を用いることができる。これらのセラミックス材料のうち、 $AlN_{x_1}$ 、 $AlO_{x_2}$ 、 $SiN_{x_3}$ 、 $SiO_{x_4}$ (但し、 $0.5 < x_1 < 1$ 、 $0.8 < x_2 < 1.5$ 、 $0.7 < x_3 < 1.3$ 、 $1 < x_4 < 2$ )が好ましい。

【0056】

また、希土類金属の珪化物として、イットリウム(Y)、ランタン(La)等の珪化物を挙げることができる。

20

【0057】

これらのセラミックス材料のうち、 $AlN_{x_1}$ は、硬度が高く、強度が大きいので、水素化による水素透過性金属の粉化を効果的に抑制できるので特に好ましい。

【0058】

(電極)

電極には、金、白金、パラジウム、チタン、アルミニウム、銅、銀等の導電性材料を用いることができる。好ましい電極材料は、金、銅、白金等である。

【0059】

電極の形成方法としては、気相成長法或いはスパッタリング法を用いることができる。

【0060】

電極の厚みは5～1000nmが好ましく、50～300nmがより好ましい。厚みが5nm未満の場合には電極の形成自体が困難であり、1000nmを超える場合には製造コストが高くなる傾向がある。

30

【0061】

(水素センサの製造方法)

本発明の水素センサは、例えば以下の方法により製造することができる。最初に基板の少なくとも片面に気相成長法又はスパッタリング法により検知膜を形成させる。次いで該検知膜の上に気相成長法又はスパッタリング法により保護膜を成膜する。その後、保護膜上に気相成長法又はスパッタリング法により電極を形成する。

【0062】

基板には、ガラス板、セラミックス板、サファイア、酸化亜鉛(ZnO)、酸化マグネシウム(MgO)等の単結晶板等の絶縁性板を用いることができる。

40

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明の水素センサは、燃料電池自動車、家庭用燃料電池等で用いられる水素ガス漏れ検知用センサ、水素ガス濃度制御用センサや、携帯用又は定置用水素ガス警報器、水素ガス濃度計等に利用できる。

【実施例】

【0064】

実施例1

50

高周波マグネトロンスパッタリング装置を用い、セラミックス基板上に、図 1 に示す水素センサーを作製した。

【 0 0 6 5 】

先ず、高周波マグネトロンスパッタリング装置内に、セラミックス基板と、イットリウムターゲットと、パラジウムチップをその上面に載置したアルミニウムターゲットとを配置し、装置内を  $4 \times 10^{-5}$  Pa 程度まで減圧にした。次いで、装置内にアルゴンガスを導入し ( $9.3 \times 10^{-1}$  Pa)、室温でスパッタリングを 1 分間行った。その結果、セラミックス基板の上に厚み 30 nm の Y 薄膜 (検知膜) が成膜された。

【 0 0 6 6 】

次に、装置内にアルゴンガスと窒素ガス (体積比 85 : 15 Pa) を導入し、圧力  $9.3 \times 10^{-1}$  Pa、室温でスパッタリングを 1.5 分間を行った。その結果、検知膜の上に厚み 10 nm の保護膜が成膜された水素センサーが得られた。成膜された保護膜は、 $AlN_{x_1}$  ( $x_1 = 0.9$ ) マトリックス内に Pd が 2 ~ 6 nm の粒子径で均一分散されたものであった。保護膜内の Pd 含有量は 40 質量%であった。

【 0 0 6 7 】

その後、保護膜上に一对の素子電極を形成した。電極は、アルゴンガスを導入し、圧力  $9.3 \times 10^{-1}$  Pa、室温でスパッタリングを 3 分間行うことにより保護膜上に形成した。形成された電極の厚さは 200 nm であった。

【 0 0 6 8 】

得られた水素センサの Y 薄膜の抵抗値は 320 、保護膜の抵抗値は 1000 であつた。

【 0 0 6 9 】

この水素センサを用いて水素濃度が 0 ~ 4000 ppm の混合ガス (窒素ガスとの混合) 中の水素ガスの濃度を測定した。水素センサの温度を 70 に保って測定を行った。その結果、この水素センサは水素ガスの漏れ検知に要求される 1% 未満の低濃度の水素ガスを良く検知するものであった。混合ガスの水素ガス濃度に対してセンサの抵抗値をプロットしたグラフを図 5 に示す。

【 0 0 7 0 】

実施例 2

Y 薄膜の厚みを 100 nm とし、その上に厚み 20 nm の保護膜 (マトリックスとして  $SiN_{x_3}$  ( $x_3 = 1.0$ ) を使用) を形成した以外は、実施例 1 と同様にして水素センサを得た。Y 薄膜の抵抗値は 160 、保護膜の抵抗値は 300 である。この水素センサについても実施例 1 と同様に水素ガスの濃度を測定したところ、1% 未満の低濃度の水素ガスを良く検知するものであった。

【 0 0 7 1 】

比較例 1

電極を基板と検知膜との間に形成した図 7 (b) に示す構造のセンサとした以外は、実施例 2 と同様の水素センサを得た。

【 0 0 7 2 】

実施例 2 の水素センサと、比較例 1 の水素センサを、150 中、水素ガス 100% 雰囲気、繰り返し 50 回暴露した。1 回の暴露時間は大気中で 10 分、水素ガス中で 10 分とした。脱水素後のセンサの基準抵抗値 (水素ガス暴露後の乾燥空気中での抵抗値) の推移を測定した (図 6)。その結果、実施例 2 の水素センサは 50 回繰り返し暴露後も基準抵抗値はほぼ一定であった。一方、比較例 1 の水素センサは、20 回暴露後以降基準抵抗値に変化が認められ、基準抵抗値は暴露回数が増加するに従って徐々に増加する傾向が確認された。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 7 3 】

【 図 1 】 本発明の水素センサの一例を示す断面図である。

【 図 2 】 図 1 に示す水素センサの平面図である。

10

20

30

40

50

【図3】 検知膜の厚さと抵抗値の関係を示すグラフである。

【図4】 保護膜の水素透過性金属粒子の含有量と抵抗値の関係を示すグラフである。

【図5】 実施例1で得られた水素センサの水素ガス濃度に対する抵抗値の変化を示すグラフである。

【図6】 実施例2と比較例1で得られた水素センサの暴露回数に対する基準抵抗値の変化を示すグラフである。

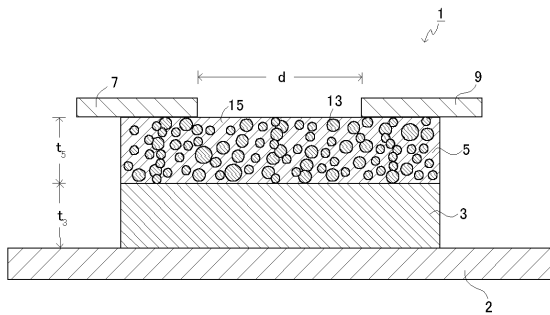
【図7】 (a) ~ (d) は、それぞれ従来の水素センサの構造を示す断面図である。

【符号の説明】

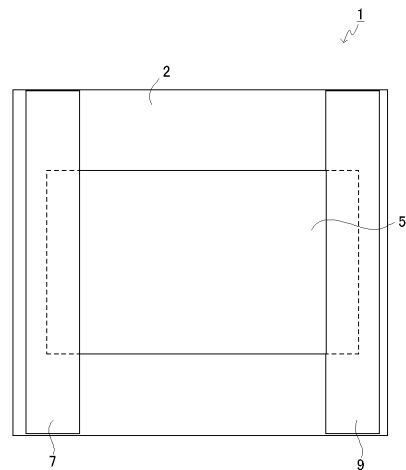
【0074】

- 1 水素センサ
- 2 基板
- 3 検知膜
- 5 保護膜
- 7、9 電極
- 13 水素透過性金属粒子
- 15 セラミックスマトリックス
- d 電極の間隔
- $t_3$  検知膜の厚み
- $t_5$  保護膜の厚み

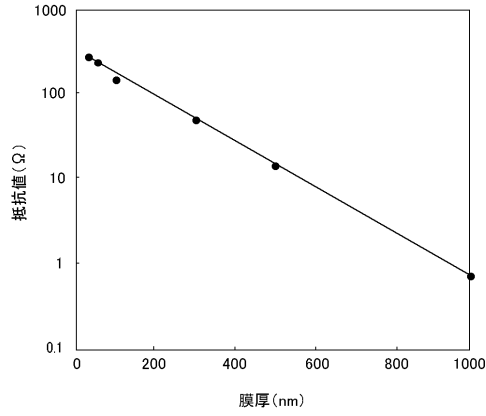
【図1】



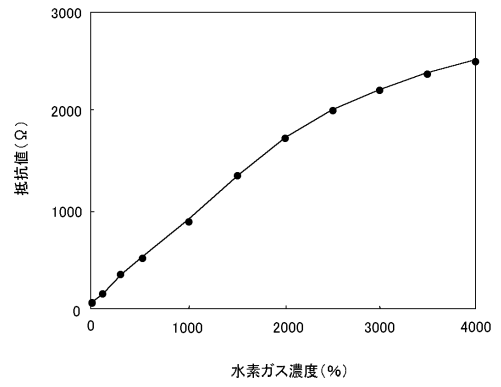
【図2】



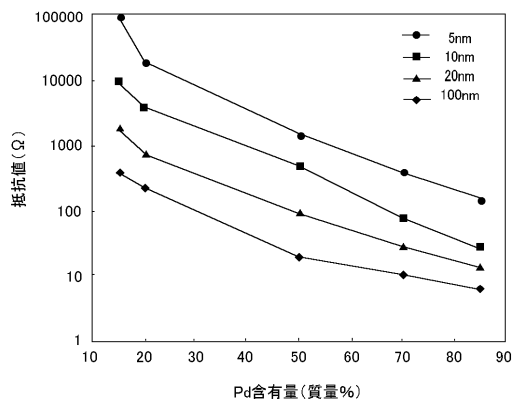
【図3】



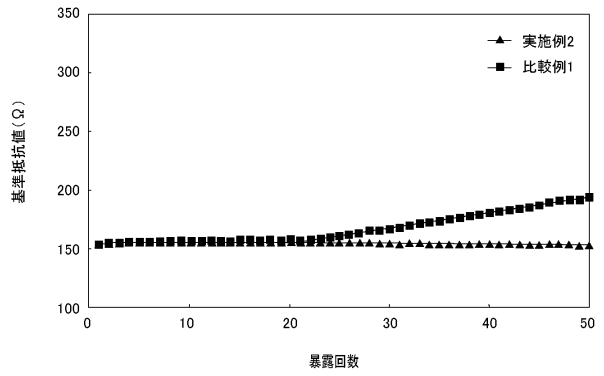
【図5】



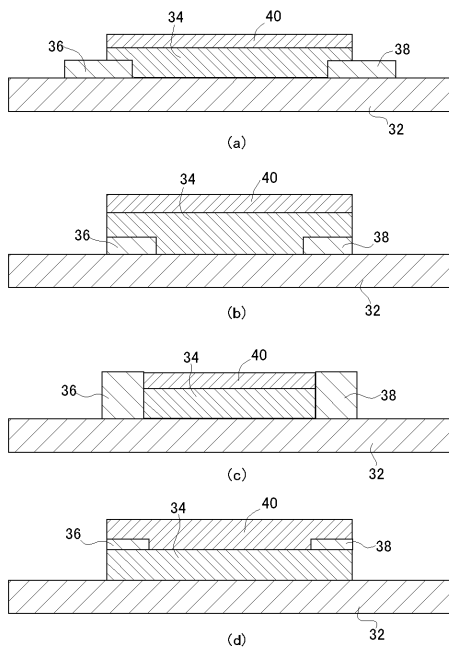
【図4】



【図6】



【図7】



---

フロントページの続き

合議体

審判長 森林 克郎

審判官 藤田 年彦

審判官 岡田 孝博

- (56)参考文献 特開2005-274559(JP,A)  
特開2003-279522(JP,A)  
特開平11-326257(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G01N27/12