

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3667476号

(P3667476)

(45) 発行日 平成17年7月6日(2005.7.6)

(24) 登録日 平成17年4月15日(2005.4.15)

(51) Int. Cl.⁷

G01N 27/12

F I

G01N 27/12

C

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-344065	(73) 特許権者	000153720
(22) 出願日	平成8年12月24日(1996.12.24)		株式会社白山製作所
(65) 公開番号	特開平10-185851		東京都豊島区南池袋二丁目26番5号
(43) 公開日	平成10年7月14日(1998.7.14)	(73) 特許権者	591040236
審査請求日	平成15年12月12日(2003.12.12)		石川県
			石川県金沢市鞍月1丁目1番地
		(74) 代理人	100081271
			弁理士 吉田 芳春
		(72) 発明者	坪根 大輔
			東京都豊島区高田三丁目18番14号
			株式会社白山製作所
			内
		(72) 発明者	粟津 薫
			石川県金沢市戸水町口1番地
			石川県工業試験場内
			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) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

斜方晶系ラムスデライト構造を有する三チタン酸リチウム焼結体を含む基板と、前記基板の同一面上又は対向する面上に隔離して形成された二つの電極とを有しており、前記基板の少なくとも電極形成面に注入した酸素イオン又は窒素イオンが担持されていることを特徴とする水素ガスセンサ。

【請求項2】

斜方晶系ラムスデライト構造を有する三チタン酸リチウム焼結体を含む基板と、前記基板の同一面上又は対向する面上に隔離して形成された二つの電極とを有しており、前記基板の少なくとも電極形成面が金属薄膜で被覆され、かつ注入した酸素イオン又は窒素イオンが担持されていることを特徴とする水素ガスセンサ。

【請求項3】

斜方晶系ラムスデライト構造を有する三チタン酸リチウム焼結体を含む基板の同一又は対向する面上に、二つの電極を隔離して形成する工程又は酸素イオン又は窒素イオンを注入する工程をこの順序で又は逆の順序で具備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4】

斜方晶系ラムスデライト構造を有する三チタン酸リチウム焼結体を含む基板の同一又は対向する面上に金属薄膜を形成する工程、二つの電極を隔離して形成する工程及び酸素イオン又は窒素イオンを注入する工程を具備することを特徴とする水素ガスセンサの製造方

10

20

法。

【請求項 5】

請求項 4 記載の水素ガスセンサの製造方法において、金属薄膜の形成と酸素イオン又は窒素イオンの注入を同一工程で並行して行うことを特徴とする水素ガスセンサの製造方法。

【請求項 6】

請求項 4 記載の水素ガスセンサの製造方法において、二つの電極を隔離して形成する工程及び酸素イオン又は窒素イオンを注入する工程を逆の順序で具備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】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高い検出感度でかつ広範囲濃度の水素ガスを迅速に検知できる水素ガスセンサ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

水素ガスは爆発性があるため、作業環境等において滞留した場合には非常に危険であり、正確かつ迅速にその濃度を検知する必要がある。

本出願人は、このような要請を満たすガスセンサとして、先に斜方晶系ラムスデライト構造を有するチタン酸リチウム焼結体の抵抗値の変化を利用したガスセンサを提案している（特開平 8 - 29369 号公報参照）。このガスセンサは、爆発限界濃度が約 4 % である水素ガスの性質を考慮し、1 % 以下の濃度において鋭敏な検出感度を発揮するようにしたものであり、ガスセンサとして非常に優れたものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、先に提案した特開平 8 - 29369 号公報に記載のガスセンサを更に改良し、検出感度及び検出濃度範囲をより向上させた水素ガスセンサ及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決する手段として、斜方晶系ラムスデライト構造を有する三チタン酸リチウム焼結体を含む基板と、前記基板の同一面上又は対向する面上に隔離して形成された二つの電極とを有しており、前記基板の少なくとも電極形成面に注入した酸素イオン又は窒素イオンが担持されていることを特徴とする水素ガスセンサ（以下「第 1 発明」という）を提供する。本発明は、上記課題を解決する他の手段として、斜方晶系ラムスデライト構造を有する三チタン酸リチウム焼結体を含む基板と、前記基板の同一面上又は対向する面上に隔離して形成された二つの電極とを有しており、前記基板の少なくとも電極形成面が金属薄膜で被覆され、かつ注入した酸素イオン又は窒素イオンが担持されていることを特徴とする水素ガスセンサ（以下「第 2 発明」という）を提供する。本発明は、上記課題を解決する手段として、斜方晶系ラムスデライト構造を有する三チタン酸リチウム焼結体を含む基板の同一又は対向する面上に、二つの電極を隔離して形成する工程又は酸素イオン又は窒素イオンを注入する工程をこの順序で又は逆の順序で具備することを特徴とする水素ガスセンサの製造方法（以下「第 3 発明」という）を提供する。本発明は、上記課題を解決する他の手段として、三チタン酸リチウム焼結体を含む基板の同一又は対向する面上に金属薄膜を形成する工程、酸素イオン又は窒素イオンを注入する工程及び二つの電極を隔離して形成する工程を具備することを特徴とする水素ガスセンサの製造方法（以下「第 4 発明」という）を提供する。本発明は、上記課題を解決する他の手段として、第 4 発明の水素ガスセンサの製造方法において、金属薄膜の形成と酸素イオン又は窒素イオンの注入を同一工程で並行して行うことを特徴とする水素ガスセンサの製造方法を提供する。本発明は、上記課題を解決する他の手段として、第 4 発明の水素ガスセンサの製

10

20

30

40

50

造方法において、酸素イオン又は窒素イオンを注入する工程及び二つの電極を隔離して形成する工程を逆の順序で具備することを特徴とする水素ガスセンサの製造方法を提供する。

【0005】

まず、第1発明の水素ガスセンサについて、図1に基づいて説明する。水素ガスセンサ1を構成する基板2は、斜方晶系ラムスデライト構造を有する三チタン酸リチウム焼結体(以下「三チタン酸リチウム焼結体」という)から形成されるものである。このような三チタン酸リチウム焼結体からなる基板2の形状、大きさなどは特に制限されるものではなく、平板状、立方体状、直方体状、円柱状など、水素ガスセンサの設置場所などに応じ、所望の形状、大きさにすることができる。

10

【0006】

基板2を構成する三チタン酸リチウム焼結体は、その製造原料として、炭酸リチウム及び二酸化チタンを用いるものであるが、焼結体において二酸化チタンが73.0~76.0モル%となり、酸化リチウムが実質的に残部を構成するように配合することが好ましい。また、三チタン酸リチウム焼結体には適当量の不純物を含有させることもできる。

【0007】

二つの電極3a及び3bは、基板2の同一面上に隔離して形成されているものであるが、そのほか二つの電極を対向する面上に隔離して形成することもできる。この電極材料としてはイオンブロック効果の高いものであれば特に制限されるものではなく、通常は白金を用いることができる。

20

【0008】

また、基板2の少なくとも電極3a及び3bの形成面には、酸素イオン又は窒素イオン等のガスイオンが担持されている。よって、電極3a及び3bが一面のみに形成されている場合には、他の面にはガスイオンが担持されていなくてもよい。このガスイオンは、基板2の表面に付着した状態で担持されていてもよく、また表面近傍(数十nm程度の深さ)に入り込んだ状態で担持されていてもよい。

【0009】

電極3a及び3bにはリード線が接続されており、実用時においては、リード線を介して交流電源及び電気抵抗の変化を計測するためのLCRメーターに接続される。

【0010】

次に、第2発明の水素ガスセンサについて説明する。この水素ガスセンサの構成は、基板の少なくとも電極形成面がチタン薄膜で被覆され、その上に電極が形成されている点を除けば、第1発明の水素ガスセンサと同じである。

30

このチタン薄膜は、基板の少なくとも電極形成面を被覆していればよく、電極が一面のみに形成されている場合には、他の面には不要である。チタン薄膜の厚さは、注入したガスイオンを担持できる厚さであれば特に制限されるものではなく、よって、数十nm程度の厚さでよい。

【0011】

次に、第3発明の水素ガスセンサの製造方法について説明する。

基板2となる三チタン酸リチウム焼結体を用意するが、この三チタン酸リチウム焼結体は、特開昭8-29369号公報の実施例に記載の方法を適用して製造することができる。以下において、その一例を挙げて製造方法を説明する。

40

【0012】

まず、炭酸リチウム及び二酸化チタンを、乾式又は湿式混合したのち(湿式混合の場合は、乾燥処理を要する)、白金容器中に入れ(好ましくは押し固めた状態で入れる)、1300以上、好ましくは1350で約1時間かけて加熱溶解する。この工程における炭酸リチウムと二酸化チタンの混合割合は、三チタン酸リチウムの生成率を高めて水素ガスセンサとしての特性を十分に発現させるため、二酸化チタンの配合量が73.0~76.0モル%で、残部が実質的に炭酸リチウムとなることが好ましい。

【0013】

50

次に、大気中又は水中において急冷することにより三チタン酸リチウムを得たのち、粉砕分級し、所望形状に加圧下で成形する。その後、前工程で得られた三チタン酸リチウムの成形体を、940 以上、好ましくは1100 以上で約5時間焼成したのち、大気中又は水中において急冷することにより、基板2となる三チタン酸リチウム焼結体を得ることができる。

【0014】

このようにして得られた基板2上に、二つの電極を隔離して形成する工程又はガスイオンを注入する工程をこの順序で又は逆の順序で行う。

【0015】

電極3a及び3bを形成する方法には特別なものはなく、所定の面上に白金等の電極材料をスクリーン印刷等で印刷したのち、加熱焼付けし、冷却する方法を適用することができる。

10

ガスイオンを注入する方法としては、イオン注入装置を用い、注入効果が現れる10kV以上の加速電圧でガスイオンを注入する方法を適用することができる。

【0016】

電極3a及び3bには、それぞれ半田付け等によりリード線を固着する。

【0017】

次に、第4発明の水素ガスセンサの製造方法を説明する。まず、第3発明と同様にして基板となる三チタン酸リチウム焼結体を製造する。次に、基板上の電極を形成し、ガスイオンを注入する面に金属薄膜を形成する。

20

【0018】

薄膜を形成するための金属としては、チタン、ジルコニウム、ニオブ、アンチモン、タンタル、バナジウム、アルミニウム等を挙げることができる。金属薄膜を形成する方法としては、蒸着法等を挙げることができる。

【0019】

次に、金属薄膜が形成された基板の上に、二つの電極を隔離して形成したのち、ガスイオンを注入する。いずれの工程の処理も第3発明と同様に行うことができる。その後、二つの電極は、それぞれ半田付け等によりリード線を固着する。

【0020】

第4発明の水素ガスセンサの製造方法においては、他の態様として、金属薄膜を形成しながらガスイオンを注入したのち、電極を形成する方法、また、金属薄膜を形成し、ガスイオンを注入したのち、電極を形成する方法を挙げることができる。

30

【0021】

次に、本発明の水素ガスセンサの使用方法について説明する。なお、実用時において、水素ガスセンサ1は、リード線を介して交流電源及び電気抵抗の変化を測定するためのLCRメーターに接続する。まず、水素ガスセンサ1を所望の測定環境に置く。次に、交流電源より通電すると、基板2を構成する三チタン酸リチウム焼結体は、水素ガス濃度の変化に応じてその電気抵抗が変化するというセンサ特性を有しているため、測定時及びその後の水素ガス濃度変化に応じた電気抵抗値を示す。したがって、それらをLCRメーターにより読み取り、予め作成した検量線に基づいて、水素ガス濃度を求めることができる。なお、このとき、水素ガスの検知能力及び電気抵抗値の復元能力をより高めるため、基板2を予め100~300に加熱したのち、水素ガスセンサ1を所望の測定環境に置くことが好ましい。なお、水素ガス濃度と検出感度の変化を図2に示す(但し、ガスイオン未注入のセンサ例)。本発明において検出感度とは、大気中における抵抗の初期値を R_{GAS} とし、水素ガス雰囲気下における抵抗値を R_{H_2} とした場合における R_{GAS} / R_{H_2} の値をいう。よって、同一濃度の水素ガス雰囲気において検出感度の数値変化が大きいほど感度が高い、即ち、水素ガス濃度の変化に対してより鋭敏に反応し、センサとしての測定精度が高いことを意味する。

40

【0022】

本発明の水素ガスセンサは、使用后、そのまま大気中に放置することにより、電気抵抗値

50

は短時間で通電前の初期値に復元し、再度の測定に提供することができる。

【0023】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0024】

実施例 1

次の製造方法で、図 1 に示すような形状の水素ガスセンサを製造した。まず、炭酸リチウム（キシダ化学社製；特級試薬）及び二酸化チタン（キシダ化学社製；特級試薬；ルチル 89%，アナターゼ 11%）を、モル比が 1 / 3 となるように計量したのちボールミルにより湿式混合し、乾燥した。その後、白金容器中に入れて押し固め、1350、1時間の条件で電気炉を用いて加熱溶解した。次に、電気炉から取り出し、大気中に放置して室温まで急冷して、三チタン酸リチウムの塊を得た。その後、その塊をアルミナ乳鉢により粉碎し（粒径約 100 μm）、成形金型を用いて加圧下（100 kgf/cm²）で成形した。次に、成形体を 1150 で 5 時間焼成したのち、大気中で放置して室温まで急冷することにより、4 枚の三チタン酸リチウム焼結体からなる基板（基板寸法 2 × 10 × 15 mm）を得た。

次に、前工程で得られた 4 枚の基板の同一面上に、スクリーン印刷法により白金ペーストを印刷したのち、1100 で 30 分間焼成し、再び室温まで急冷することにより電極を形成した（電極長さ 13 mm，電極間隔 1 mm）を得た。

その後、電極を形成した 4 枚の基板を簡易型イオン注入装置（機種名「IIM-102」）に別々にセットし、3 枚には加速電圧 40 kV で酸素イオンを 100 秒、500 秒、2000 秒注入し、1 枚には加速電圧 40 kV で窒素イオンを 500 秒注入した。

次に、それぞれの電極にリード線を半田付けし、合計で 4 つの水素ガスセンサを得た。

【0025】

本発明において、簡易型イオン注入装置によるガスイオン注入量の理論値は、照射されるイオンがすべて 1 価のものと仮定した場合、次式により求めることができる。

【0026】

【数 1】

イオン注入量 = $I \cdot t / \{ (e / m_e) \cdot m_e \}$

【0027】

式中、 I は電流密度（A / cm²）、 t は注入時間（秒）、 e / m_e は電子の比電荷及び m_e は電子の質量を表す。

【0028】

実施例 1 においては、 $I = 26.5 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ であるため、1 秒当たりのイオン注入量（理論値）は 1.65×10^{14} 個 / cm² となる。よって、100 秒、500 秒及び 2000 秒におけるイオン注入量は、それぞれ 1.65×10^{16} 個 / cm²、 8.25×10^{16} 個 / cm² 及び 3.3×10^{17} 個 / cm² となる。

【0029】

実施例 2

まず、実施例 1 と同様の方法により、同寸法の三チタン酸リチウム焼結体からなる基板を得た。

基板面上に、スクリーン印刷法により白金ペーストを印刷したのち、1100 で 30 分間焼成し、再び室温まで急冷することにより、実施例 1 と同寸法の電極を形成した。

その後、基板を蒸着装置にセットし、チタンを 50 秒間蒸着することにより、基板表面にチタン薄膜を形成した。

次に、基板を簡易型イオン注入装置にセットし、チタン薄膜及び電極の形成面に加速電圧 40 kV で酸素イオンを 500 秒注入した。

その後、それぞれの電極にリード線を半田付けし、水素ガスセンサを得た。

【0030】

試験例 1

実施例 1 及び実施例 2 で得た合計で 5 つの水素ガスセンサを用いて、検出感度の経時変化を測定した。試験は、5 つの水素ガスセンサをそれぞれ交流電源 (1 0 0 v) 及び L C R メーターに接続したものを測定環境に設置し、1 % の水素ガスを含んだ窒素ガスを 2 0 分間流した後、空気を 1 0 分間流した場合の検出感度の経時変化を測定することにより行った。対照として、ガスイオンを注入していないものについても同様に試験した。

【 0 0 3 1 】

図 3 から明らかとなり、ガスイオンを注入した水素ガスセンサは、注入しなかったものに比べて、高い検出感度を示した。これは、ガスイオンの注入により、三チタン酸リチウム焼結体と水素ガスとの反応性がより一層高まっていることを意味している。

10

実施例 1 の酸素イオンを注入した 3 つのガスセンサにおいては、注入時間が長いほど検出感度が高かった。これは、ガスイオンの注入量が多いほど水素ガスとの反応性が高くなることを示している。

チタン薄膜を形成したものとチタン薄膜を形成していないものとは、同一時間 (5 0 0 秒) 酸素イオンを注入した場合、チタン薄膜を形成したもののほうが感度が高かった。これにより、チタン薄膜を形成することにより、水素ガスセンサの検出感度が高められることが確認された。

また、1 % の水素ガスを含んだ窒素ガスを 2 0 分間流した後、水素ガスセンサを大気中でそのまま約 1 0 分間放置することにより、いずれの水素ガスセンサの電気抵抗値も初期値に戻ったことを確認した。

20

【 0 0 3 2 】

【 発明の効果 】

本発明の水素ガスセンサは、基板として注入したガスイオンを担持した三チタン酸リチウム焼結体を用いている。この三チタン酸リチウム焼結体は、注入したガスイオンを担持させないものに比べて、より高い検出感度及び広い検出濃度範囲を示すものであり、測定環境の水素ガス濃度を、簡便な測定方法により、迅速にかつ高い信頼性で測定することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の水素ガスセンサの一実施例の平面図である。

【 図 2 】 本発明の水素ガスセンサの水素ガス濃度変化における感度変化を示す図である。

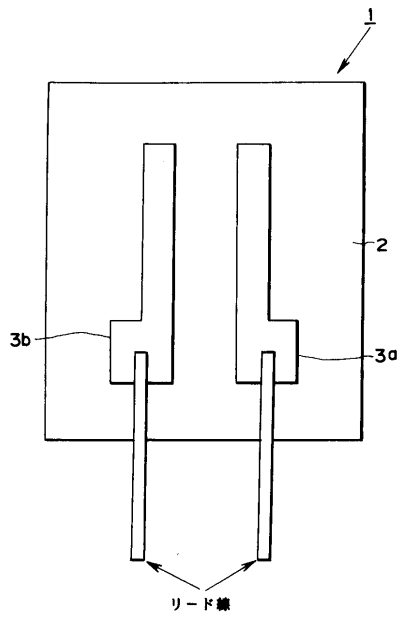
30

【 図 3 】 本発明の水素ガスセンサの検出感度の経時変化を示す図である。

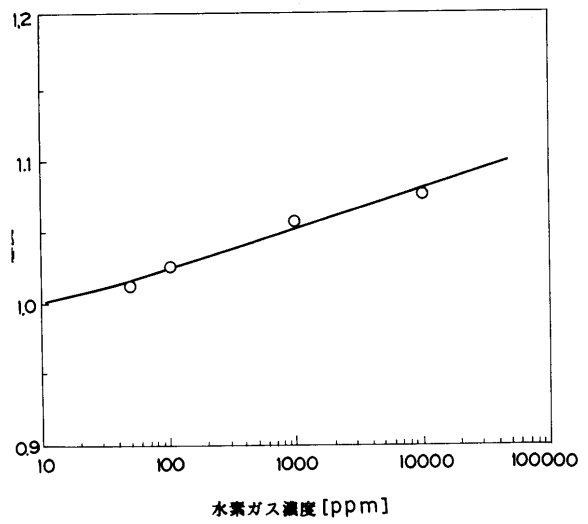
【 符号の説明 】

- 1 ... ガスセンサ
- 2 ... 基板
- 3 a , 3 b ... 電極

【 図 1 】

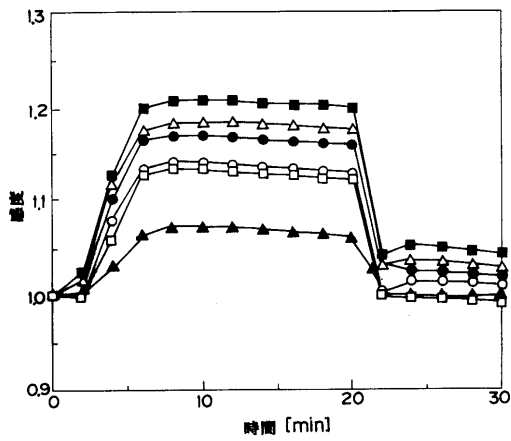


【 図 2 】



ガス流量 200ml/min
 測定温度 200°C
 測定周波数 100Hz
 試料組成 75.25mol%TiO₂
 電極間距離 1mm

【 図 3 】



▲:標準 (無注入)
 □:酸素イオン 100sec 注入 (加速電圧 40kV)
 ●:酸素イオン 500sec 注入 (加速電圧 40kV)
 ■:酸素イオン 200sec 注入 (加速電圧 40kV)
 ○:酸素イオン 500sec 注入 (加速電圧 40kV)
 △:Ti 150sec 蒸着後、酸素イオン 500sec 注入 (加速電圧 40kV)

フロントページの続き

(72)発明者 舟田 義則

石川県金沢市戸水町口1番地

石川県工業試験場内

(72)発明者 清水 紀夫

東京都日野市南平5丁目3番45号

審査官 谷垣 圭二

(56)参考文献 特開平08-029369(JP,A)

特開平08-254517(JP,A)

特開平04-012057(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

G01N 27/12

JICSTファイル(JOIS)