

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4775708号  
(P4775708)

(45) 発行日 平成23年9月21日(2011.9.21)

(24) 登録日 平成23年7月8日(2011.7.8)

(51) Int.Cl.		F I	
GO 1 N 31/00	(2006.01)	GO 1 N 31/00	C
GO 1 N 31/22	(2006.01)	GO 1 N 31/22	1 2 1 P
GO 1 N 31/10	(2006.01)	GO 1 N 31/10	
GO 1 N 21/77	(2006.01)	GO 1 N 31/22	1 2 1 A
GO 1 N 21/78	(2006.01)	GO 1 N 21/77	A
請求項の数 9 (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2006-102809 (P2006-102809)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成18年4月4日(2006.4.4)		独立行政法人日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2007-278744 (P2007-278744A)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(43) 公開日	平成19年10月25日(2007.10.25)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成20年10月27日(2008.10.27)		弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100140109
			弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行
		(74) 代理人	100092015
			弁理士 桜井 周矩
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 水素ガス検知材とその被膜方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主成分が非晶質の酸化タングステンであり、その形状が薄膜である水素ガス検知材であって、酸化タングstenはスパッタリング法を用いて基材の表面上に被膜され、被膜時の基材温度は室温である、水素ガス検知材。

【請求項2】

上記酸化タングsten薄膜の厚さが1 μm以下である、請求項1記載の水素ガス検知材。

【請求項3】

パラジウム及び酸化タングstenの積層構造からなる、請求項1に記載の水素ガス検知材。

10

【請求項4】

酸化タングstenの被膜時に、酸素の圧力が制御されて被膜される、請求項1記載の水素ガス検知材。

【請求項5】

水素吸着により可視光域の光の吸収特性が変化することを特徴とする、請求項1記載の水素ガス検知材。

【請求項6】

酸素の圧力を制御したスパッタリング法を使用して、請求項1記載の水素ガス検知材を被膜する方法。

20

## 【請求項 7】

基材は、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレン、またはポリ塩化ビニリデンから構成される、請求項 1 記載のガス検知材。

## 【請求項 8】

スパッタリングの投入電力が 50 W、基材とスパッタリングターゲットとの距離が 10 cm であって、酸素ガス圧が 14 ~ 80 mPa、アルゴンガス圧が 130 ~ 170 mPa のアルゴンと酸素の混合雰囲気ですパッタリングを行うことにより被膜される、請求項 4 に記載の水素ガス検知材。

## 【請求項 9】

スパッタリングの投入電力が 50 W、基材とスパッタリングターゲットとの距離が 10 cm であって、酸素ガス圧が 14 ~ 80 mPa、アルゴンガス圧が 130 ~ 170 mPa のアルゴンと酸素の混合雰囲気ですパッタリングを行う、請求項 6 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本願発明は、酸化タングステンをを用いた水素ガス検知材とその被膜方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、化石燃料の大量消費に伴い温室効果ガス(CO<sub>2</sub>など)放出による地球温暖化が問題となっており、化石燃料への依存を減らしたエネルギー供給システムの実現が必要とされている。特に水素燃料電池による電力供給は、環境負荷であるCO<sub>2</sub>を排出しない電力供給システムであり、その被膜技術は、持続的な発展を目指す水素社会を実現する基盤システムとして、多方面で研究が進められている。しかしながら、燃料となる水素は爆発を伴う可燃性ガスであり、その取扱には十分な安全対策が必要とされる。このため漏洩する微量水素を安全に検出する安価な検知方法の開発が、水素社会を実現する上での最重要課題の一つとなっている。これまで水素検知計器や水素の消費量の確認により監視していたが漏洩箇所を迅速に特定することが難しく、多大の労力と時間を要している。また、水素ガス検知計器は、水素吸着による半導体表面の電気抵抗変化を検出に用いており、爆発の着火源となりうる電源回路を伴うため安全性に問題があった。そこで、酸化パラジウム、或いは酸化タングステンからなる、粒径1 μm以下の微粒子を含有した水素漏洩検知用塗料、或いは該塗料を塗布した水素ガス検知材を、水素漏洩の疑いのある箇所に貼付する水素の漏洩検知方法が提案されている(特許文献1~3)。該塗料による水素漏洩の判別は、漏洩水素の吸着により酸化パラジウム或いは酸化タングステンが変色した箇所を、視覚的な確認によるため、漏洩箇所の特定が容易であり、安全性の高い水素の漏洩検知方法である。

## 【0003】

しかしながら、該塗料は、強い酸性水溶液、強い塩基性水溶液、そして有害な有機溶媒等の多種に渡る薬品を用いた化学的製法により被膜されるため、製造コストが高いだけでなく、周囲の環境への負荷、及び作業者の環境衛生にも問題がある。また近年、粒径1 μm以下の微粒子についての、吸飲或いは曝露による人体への影響が懸念されており、該塗料の生産及びその取り扱いは、作業者の環境衛生に好ましくない。

【特許文献 1】特開平 4-279681号公報

【特許文献 2】特開平8-253742号公報

【特許文献 3】特開2005-345338号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

水素漏洩検知用塗料、或いは該塗料を塗布した水素ガス検知材を、水素漏洩の疑いのあ

10

20

30

40

50

る箇所に貼付することによる検知方法は、漏洩箇所の特特定が容易であり、安全性の高い水素の漏洩検知方法であるが、水素漏洩検知用塗料は製造コスト及び環境負荷が高く、環境衛生にも問題がある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本願発明は、上記の課題を解決するものとして、酸化タングステンの薄膜から成る水素ガス検知材、及びその被膜方法を提供するものである。上記水素ガス検知材は、(1)主成分が酸化タングステンであり、その形状が薄膜である、(2)パラジウム、酸化タングステンの積層構造からなることを特徴とする。該水素ガス検知材は、酸素圧力を制御したスパッタリング法により、基材温度が室温(20 )の状態、基材へ被膜される。

10

【発明の効果】

【0006】

本願発明によれば、有機化合物、樹脂、ビニール等の高分子材料からなる基材表面上へ、水素吸着により光の吸収特性が変化する水素ガス検知材を被膜することが可能となる。その結果、製造コストが安価で、環境負荷が低く、環境衛生上安全な水素ガス検知シートや水素ガスセンサーの製造が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本願発明の酸化タングステン薄膜を用いた水素ガス検知材の被膜方法についてさらに詳しく説明する。

20

【0008】

本願発明の水素ガス検知材は、酸化タングステン薄膜と、該酸化タングステン薄膜の表面上に堆積されたパラジウムとから構成され、該パラジウムが分子状の水素ガスを吸着して水素原子へと解離するものであることを特徴とする。本願発明の水素ガス検知材の一態様を図1に示す。酸化タングステンは、厚さが300 nm~1 μmの薄膜であることが好ましい。厚さが300nm以下では、透過光強度の変化が判別し難いことから不都合である。厚さが1 μm以上では、酸化タングステンの剥離が発生し易いことから不都合である。堆積されたパラジウムの厚さは2 nm~20 nmであることが好ましい。パラジウムの厚さが20 nmより厚い場合は、パラジウムによる入射光の遮蔽分が増加するため、透過光強度の変化が判別し難いことから不都合である。触媒金属であるパラジウムの厚さが2 nm~20 nmであれば、目視により容易に判別が可能な透過光強度の変化が得られ、水素ガスの検知が可能となる。透明基材は、400 nm以上の可視光線に対して透明又は半透明であることが好ましい。基材としては、これらに限定されないが、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン等の高分子から構成される基材が挙げられる。また透明基材は、例えば、非晶質の石英ガラス基板を使用することができる。

30

【0009】

次に、本発明の水素ガス検出材の被膜方法の好適な実施形態について説明する。本発明の水素ガス検知材の被膜方法は、タングステンから成るスパッタリングターゲットをスパッタリングして、基材の表面上に酸化タングステン薄膜を形成し、次いで、該酸化タングステン薄膜の表面上にパラジウムを堆積することを含み、酸化タングステンの被膜を行う際の酸素圧力を制御することにより、水素吸着による光吸収特性を制御することを特徴とする。スパッタリングターゲットのタングステンの純度は、特に制限はないが、高いほうが好ましい。スパッタリングはアルゴンと酸素の混合雰囲気であることが好ましい。スパッタリングを行う際の基材温度は、好ましくは室温(20 )である。視覚的な色の変化により水素漏洩の検知を判別することから、水素ガス検知材の求められる光吸収特性として、水素吸着により透過率が50 %以上変化することが好ましい。該光吸収特性を達成するためには、例えば、投入スパッタリング電力が50 W、基材とターゲットとの間の距離が10 cmで、アルゴンと酸素の混合雰囲気で行う場合、酸素ガス圧は14~80 mPa、アルゴンガス圧は130~170 mPaであればよい。好ましくは、酸素ガス圧は15~40

40

50

mPa、アルゴンガス圧は140～160 mPaである。スパッタリングをアルゴンと酸素の混合雰囲気で行う場合、水素吸着による透過率の変化が50 %以上を達成するためには、厳密には他のスパッタリング条件にも依存するが、酸素ガスの比率は、全ガス圧（酸素ガス圧とアルゴンガス圧の和）の約10 %～約30 %に制御すればよい。したがって、上記の投入スパッタリング電力が50 W、基材とターゲットとの間の距離が10 cmである場合に、全ガス圧を100 mPa に固定するときは、酸素ガスの分圧は10～30 mPa に制御すればよい。雰囲気のガス圧及び他のスパッタリング条件は、本明細書の開示に基づき当業者が適宜設定することができる。

#### 【0010】

パラジウムの堆積は、高周波スパッタリング法、直流スパッタリング法、分子線エピタキシー法、又は真空蒸着法により行うことができ、基材の耐熱温度以下にて堆積できるものであればいずれの方法でもよい。例えば、高周波スパッタリング法によりパラジウムを堆積する場合は、堆積条件として、スパッタリング電力は25 W～50 W、基材は室温で、アルゴンガス圧が130～170 mPaである雰囲気中で行うことが好ましい。パラジウムの堆積のための他の方法・条件は、本明細書の開示に基づき当業者が適宜設定することができる。

#### 【実施例】

#### 【0011】

##### （実施例1）

実施例1では、被膜した酸化タングステンの結晶構造の評価、及び水素検知特性の最適化を行うために、縦20 mm、横20 mm、厚さ 0.5 mmの石英ガラス基板の表面上に酸化タングステン薄膜を被膜した。酸化タングステンの被膜に際しては、タングステンをターゲットに使用し、基板とターゲットとの間の距離を10 cm にし、基板温度を室温に、雰囲気をアルゴンガス分圧148 mPa、及び酸素分圧 22 mPaに制御し、金属タングステンターゲットを50 W の電力にて30 分間スパッタリングを行った。酸化タングステンの膜厚さは、0.3 μm程度であった。

#### 【0012】

被膜した膜の結晶性をX線回折法により評価した結果を図2に示す。線源にはCu K 線を使用した。回折角度23度付近に幅の広い回折ピークが見られるが、他のピークは見られない。石英ガラス基板と、市販されている純度99.9%の酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)の回折ピークと比較すると、回折角度23度付近の幅広のピークは石英ガラス基板の非晶質に由来することが分かる。したがって、得られた該酸化タングステン薄膜は非晶質であると考えられる。

#### 【0013】

次に、該酸化タングステン薄膜上に高周波スパッタリング法を用いてパラジウムを15 nm堆積し、水素ガス検知材を形成した。パラジウムのスパッタリングは、金属パラジウムをターゲットに使用し、電力50 W、アルゴンガス圧148 mPaの条件の下で40秒間スパッタリングした。

#### 【0014】

該水素ガス検知材の水素に対する光吸収特性は、図3に示す測定装置を用いて、水素曝露前後の透過光強度の変化を測定することにより評価した。評価の方法は、雰囲気を制御可能なセル中の試料に、最も透過光強度が顕著に変化する波長645 nmの赤色光を照射し、分光計測器を用いて

(1) 水素吸着前の試料の透過光強度 $I_0$ を測定する。

(2) アルゴンガスで希釈した濃度1%の水素を70 ml/minの流速で、試料セル内を20分間ガス置換する。

(3) 水素が吸着した後の試料の透過光強度 $I$ を計測する。

(4)  $I$ と $I_0$ により、相対的透過率( $I/I_0$ )、すなわち水素吸着前後の光の透過率の変化を求めた。図4のAに該水素ガス検知材の相対的透過率の測定結果を示す。該水素ガス検知材の相対的透過率は14%、つまり透過率の変化は86%である。これより該水素ガス検知材は、十分に水素が検知できる性能を持つことがわかる。

10

20

30

40

50

(比較例 1、2 及び実施例 2、3)

本願発明では、酸化タングステンの被膜時の酸素分圧の制御が重要である。実施例 1 の比較例、及びその他の実施例として、酸素分圧を種々の値(比較例 1 : 13 mPa、比較例 2 : 15 mPa、実施例 2 : 42 mPa、実施例 3 : 69 mPa)に制御し、酸化タングステンの膜厚と、その他の被膜条件は実施例 1 と同様にして酸化タングステン薄膜を被膜した。得られた膜についての X 線回折測定の結果は、実施例 1 の酸化タングステン薄膜と同様であり、本願発明の被膜方法にて得られた酸化タングステン薄膜は非晶質であることが分かった。実施例 1 と同様の条件にてパラジウムを酸化タングステン薄膜の表面上に堆積し、実施例 1 と同様に水素に対する光吸収特性を調べた。該水素ガス検知材の相対的透過率を実施例 1 の結果とともに図 4 に示す。酸素圧力が 14 mPa 以下の場合、本水素ガス検知材の相対的透過率は 87 %、すなわち透過率の変化が 13 %であるため水素の検知は難しい。酸素圧力が 14 mPa 以上の場合、水素ガス検知材は水素の吸着により 50 %以上透過率が変化することが分かる。したがって、酸素分圧を 14 mPa 以上に制御して被膜した酸化タングステン薄膜を用いれば、水素検知が十分可能であることがわかる。

10

(実施例 4 から 8)

1.2 mm厚のポリカーボネート板、40 μm厚のポリエチレンシート、11 μm厚のポリ塩化ビニリデン(旭化成社製サララップ)、100 μm厚のOHPシート(富士ゼロックス社製)、100 μm厚のポリエチレンテレフタレート(PET)シートをそれぞれ基材にし、被膜条件は実施例 1 と同様にして水素ガス検知材を被膜した。該水素ガス検知材に対して、実施例 1 と同様にして、水素ガスに対する光吸収特性を調べた。図 5 に、該水素ガス検知材につ

いての、水素を曝露した時の相対透過率の時間変化を示す。水素曝露から 60 秒後における、ポリカーボネート(実施例 4)、ポリエチレン(実施例 5)、ポリ塩化ビニリデン(実施例 6)、OHP(実施例 7)、PET(実施例 8)に被膜した水素ガス検知材の相対的透過率は、それぞれ 20 %、20 %、11 %、9 %、4 %である。この結果から、100 以上の温度に耐熱性の乏しい基材を用いた該水素ガス検知材は、十分に水素を検出できる性能を持つことがわかる。以上の結果から、本願発明による被膜方法により、水素の検知が可能な水素ガス検知材を、基材の種類を選ばずに被膜することができることが分かる。

20

(実施例 9)

【0015】

実施例 6 にて 100 μm厚の PET シートに被膜した水素ガス検知材に対して、実施例 1 と同様な測定条件にて、水素ガスの曝露と停止の操作を複数回にわたり行った時の透過光強度の時間変化を調べた。その結果を図 6 に示す。該水素ガス検知材は、水素ガスを停止、すなわち水素ガスが周囲に存在しなくなると透過率が復元することから、該水素ガス検知材の光の吸収特性は、水素ガスに対し可逆性があることが分かった。水素ガスの曝露と停止の操作を繰り返し行った場合、透過率の減少と復元が繰り返し再現することから、該水素ガス検知材は、繰り返しての水素ガス検知が可能である。

30

【産業上の利用可能性】

【0016】

以上詳述したように、本願発明は、光学式の水素ガス検知材、及びその被膜方法に係るものである。本願発明の水素ガス検知材は、表面に触媒金属としてパラジウムを堆積させた酸化タングステン薄膜からなり、被膜される基材には、安価な高分子材料を使用することができる。本願発明の被膜方法により、多種類の基材に被膜することができ、水素ガスの漏洩を検知するテープ、シート或いは試験紙、水素ガス検知センサーの製造が可能となる。水素製造プラントにて製造される水素ガスの監視、燃料電池自動車用の燃料電池、水素貯蔵タンクや配管における水素ガスの漏洩の監視、金属、化学、食品、製薬工場等における精製、化合或いは合成工程において使用または発生する水素ガスの監視に使用されることが期待される。本発明は、次世代の水素エネルギーの実用化技術に欠くことのできない安全性を確保した水素ガス検知材の被膜方法を提供するものとして有用である。

40

【図面の簡単な説明】

【0017】

50

【図1】水素ガス検知材の断面の模式図。

【図2】石英ガラス基材に被膜した酸化タンゲステン薄膜のX線回折パターン。

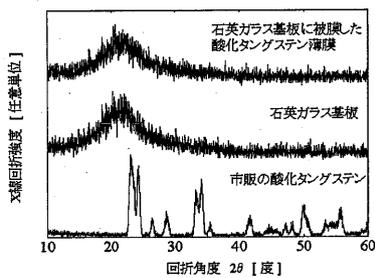
【図3】基材に被膜した水素ガス検知材の水素ガスに対する光の吸収特性の測定配置。

【図4】酸素の圧力を13 mPa、15 mPa、22 mPa (A)、42 mPa、69 mPaで堆積した酸化タンゲステンから形成される水素ガス検知材の、水素ガスに対する光の吸収特性。

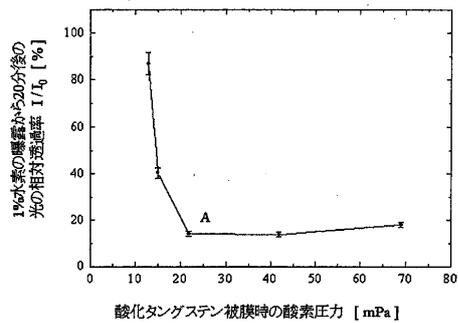
【図5】種々の基材に被膜した水素ガス検知材の1%水素ガスに対する光の吸収特性。

【図6】水素ガスの曝露と停止操作を繰り返し行った時の、100 μm厚のポリエチレンテレフタレート (PET) に被膜した水素ガス検知材の透過光強度の時間変化。

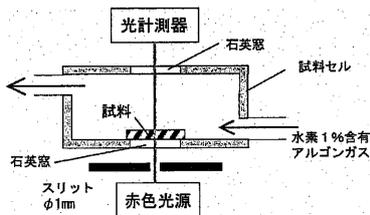
【図2】



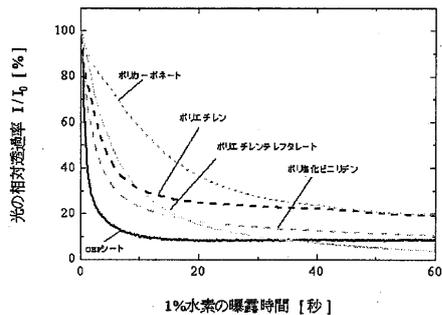
【図4】



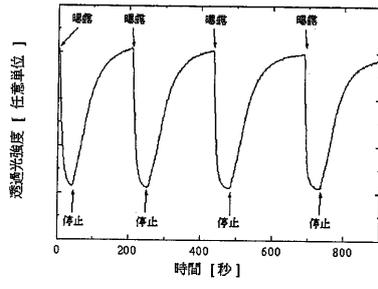
【図3】



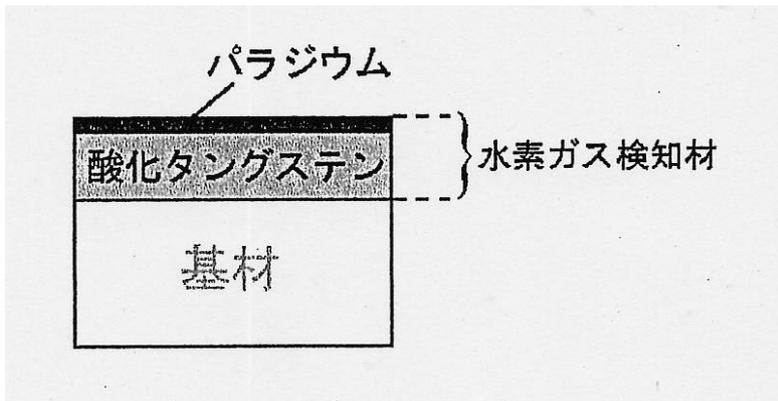
【図5】



【図6】



【図1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

G 0 1 N 21/78

Z

(72)発明者 高野 勝昌

群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内

(72)発明者 山本 春也

群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内

(72)発明者 井上 愛知

群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内

(72)発明者 杉本 雅樹

群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内

(72)発明者 吉川 正人

群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内

審査官 白形 由美子

(56)参考文献 特開昭61-201143(JP,A)

特開2005-233740(JP,A)

特開昭60-209149(JP,A)

Zhang, W., et al., A novel semiconductor NO gas sensor operating at room temperature, Sensors and Actuators, 1998年, Vol.B49, No.1/2, p.58-62

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 1 N 3 1 / 0 0 - G 0 1 N 3 1 / 2 2

G 0 1 N 2 1 / 7 7

G 0 1 N 2 1 / 7 8

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I )