

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2024年8月29日(29.08.2024)

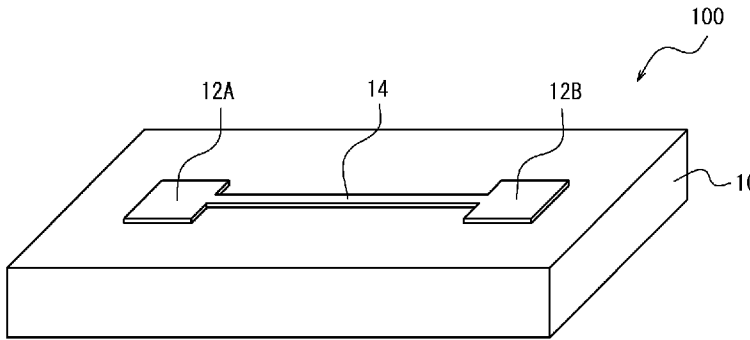


(10) 国際公開番号  
**WO 2024/177120 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*G01N 27/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/006393
- (22) 国際出願日: 2024年2月21日(21.02.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2023-027831 2023年2月24日(24.02.2023) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人科学技術振興機構(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 真島 豊(MAJIMA Yutaka); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2丁目1番2号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). ソン ヨウ ショウ(SUN Yexiao); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2丁目1番2号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 山口 航(YAMAGUCHI Wataru); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2丁目1番2号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 伊澤 誠一郎(IZAWA Seiichiro); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2丁目1番2号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

(54) Title: HYDROGEN GAS SENSOR AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 水素ガスセンサ及びその製造方法



(57) Abstract: Provided is a hydrogen gas sensor capable of detecting hydrogen gas with high sensitivity, excellent response and recovery characteristics, and low power consumption. A hydrogen gas sensor 100 according to the present invention comprises: a substrate 10 having an insulating surface; first and second pad electrodes 12A and 12B formed on the insulating surface of the substrate 10; and a nanowire 14. The nanowire 14 is formed on the insulating surface of the substrate 10 to connect the first pad electrode 12A and the second pad electrode 12B, has a line width of 50-150 nm and a thickness of 10-60 nm, and comprises a hydrogen storage metal. The hydrogen gas sensor 100 causes a current to flow between the first pad electrode 12A and the second pad electrode 12B, and detects hydrogen gas on the basis of changes in the electrical signal detected between the first pad electrode 12A and the second pad electrode 12B.

ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：感度が高く、応答・回復特性に優れ、かつ低い消費電力で水素ガスを検知することが可能な水素ガスセンサを提供する。本発明の水素ガスセンサ100は、絶縁表面を有する基板10と、基板10の絶縁表面上に形成された第1パッド電極12A及び第2パッド電極12Bと、ナノワイヤ14と、を有する。ナノワイヤ14は、基板10の絶縁表面上に、第1パッド電極12Aと第2パッド電極12Bとを連結するように形成され、50nm以上150nm以下の線幅及び10nm以上60nm以下の厚さを有し、水素吸蔵金属からなる。水素ガスセンサ100は、第1パッド電極12Aと第2パッド電極12Bとの間に電流を流し、第1パッド電極12Aと第2パッド電極12Bとの間で検出される電気信号の変化に基づいて、水素ガスを検出する。

## 明 細 書

### 発明の名称：水素ガスセンサ及びその製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、特定の金属からなるナノワイヤを用いた水素ガスセンサ及びその製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 燃料電池等、水素ガスを扱う各種装置から漏れる水素ガスを検知したり、水素ガスを扱う装置内の水素ガス濃度を測定したりする用途に適した水素ガスセンサとして、種々の方式の水素ガスセンサが開発されている。中でも、水素ガス検出部を一对の電極で挟み、電極間に定電圧を印加した状態で、電極間で検出される電流又は抵抗の変化に基づいて、水素ガスを検出する水素ガスセンサが知られている。

[0003] このような水素ガスセンサとしては、例えば非特許文献1に記載されているように、水素吸蔵金属としてのパラジウム（Pd）を薄膜状に形成してなる水素ガス検出部を有する水素ガスセンサが知られている。

#### 先行技術文献

##### 非特許文献

[0004] 非特許文献1：T. Xu and M. P. Zach, Self-assembled monolayer-enhanced hydrogen sensing with ultrathin palladium films, Appl. Phys. Lett. 86, 203104 (2005)

#### 発明の概要

##### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、Pd薄膜による水素ガスセンサを初めとする従来の水素ガスセンサでは、感度、応答・回復の速度、及び消費電力といった実用化における重要な特性に改善の余地があった。

[0006] そこで本発明は、上記課題に鑑み、感度が高く、応答・回復特性に優れ、かつ低い消費電力で水素ガスを検知することが可能な水素ガスセンサと、その好適な製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決すべく、本発明者らは鋭意検討し、以下の知見を得た。本発明者らは、パラジウム（Pd）など特定の水素吸蔵金属からなるナノワイヤを用いた水素ガスセンサを着想した。水素ガス検出部をPdなどの薄膜ではなくナノワイヤの形状とすることにより、感度、応答・回復特性、消費電力といったセンサ特性が向上することが分かった。特に、ナノワイヤの線幅及び厚さを特定の範囲とすることによって、ナノワイヤの延在方向に垂直な断面形状が適切なものとなり、推定メカニズムは後述するが、ナノワイヤに対する水素の吸蔵及び脱離が起きやすくなり、上記センサ特性が顕著に向上することが分かった。

[0008] 以上の知見に基づいて完成された本発明の要旨構成は以下のとおりである。

[1] 絶縁表面を有する基板と、

前記基板の前記絶縁表面上に形成された第1パッド電極及び第2パッド電極と、

前記基板の前記絶縁表面上に、前記第1パッド電極と前記第2パッド電極とを連結するように形成された、50nm以上150nm以下の線幅及び10nm以上60nm以下の厚さを有し、水素吸蔵金属からなるナノワイヤと、を有し、前記第1パッド電極と前記第2パッド電極との間に電流を流し、前記第1パッド電極と前記第2パッド電極との間で検出される電気信号の変化に基づいて、水素ガスを検出する水素ガスセンサ。

[0009] [2] 前記ナノワイヤの線幅が80nm以上100nm以下である、上記[1]に記載の水素ガスセンサ。

[0010] [3] 前記ナノワイヤの厚さが20nm以上50nm以下である、上記[1]又は[2]に記載の水素ガスセンサ。

- [0011] [4] 前記ナノワイヤの長さが10  $\mu\text{m}$ 以上300 mm以下である、上記 [1] ~ [3] のいずれか一項に記載の水素ガスセンサ。
- [0012] [5] 前記ナノワイヤの長さが0.07 mm以上である、上記 [4] に記載の水素ガスセンサ。
- [0013] [6] 前記ナノワイヤの長さが0.5 mm以上である、上記 [5] に記載の水素ガスセンサ。
- [0014] [7] 前記水素吸蔵金属が、  
(1) 安定な水素化物を形成しやすい発熱型金属Aとしての、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、ルテニウム (Ru)、オスミウム (Os)、バナジウム (V)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ランタン (La)、タングステン (W)、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、及びベリリウム (Be) の単体並びにこれら発熱型合金Aの固溶体合金と、  
(11) 前記発熱型金属Aと、水素と親和力を持たない吸熱型金属Bとしての、ニッケル (Ni)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、及び亜鉛 (Zn) から選ばれる一種以上とを組み合わせた  $\text{AB}_5$  型合金、 $\text{AB}_2$  型合金、AB型合金、及び  $\text{A}_2\text{B}$  型合金と、  
から選ばれる一種以上である、上記 [1] ~ [6] のいずれか一項に記載の水素ガスセンサ。
- [0015] [8] 前記水素吸蔵合金がパラジウム (Pd) である、上記 [1] ~ [6] のいずれか一項に記載の水素ガスセンサ。
- [0016] [9] 前記ナノワイヤを構成するパラジウムが多結晶化された、上記 [8] に記載の水素ガスセンサ。
- [0017] [10] 前記ナノワイヤを構成するパラジウムの格子定数が3.925  $\pm$  0.005  $\text{\AA}$  である、上記 [9] に記載の水素ガスセンサ。
- [0018] [11] 絶縁表面を有する基板を用意する工程と、  
前記基板の前記絶縁表面上に第1パッド電極及び第2パッド電極を形成する工程と、

前記基板の前記絶縁表面上に、前記第1パッド電極と前記第2パッド電極とを連結するように、50nm以上150nm以下の線幅及び10nm以上60nm以下の厚さを有し、水素吸蔵金属からなるナノワイヤを形成する工程と、

を有し、前記第1パッド電極と前記第2パッド電極との間に電流を流し、前記第1パッド電極と前記第2パッド電極との間で検出される電気信号の変化に基づいて、水素ガスを検出する水素ガスセンサを製造する、水素ガスセンサの製造方法。

[0019] [12] 水素及び不活性ガスを含む雰囲気の前記ナノワイヤを暴露する工程と、

その後、前記ナノワイヤに対して、水素及び不活性ガスを含む雰囲気下にて熱処理を施す工程と、

を有する、上記[11]に記載の水素ガスセンサの製造方法。

[0020] [13] 前記熱処理が、350℃以上650℃以下の熱処理温度にて行うRTA処理である、上記[12]に記載の水素ガスセンサの製造方法。

[0021] [14] 前記水素吸蔵合金がパラジウム(Pd)である、上記[11]～[13]のいずれか一項に記載の水素ガスセンサの製造方法。

## 発明の効果

[0022] 本発明の水素ガスセンサは、感度が高く、応答・回復特性に優れ、かつ低い消費電力で水素ガスを検知することが可能である。また、本発明の水素ガスセンサの製造方法によれば、感度が高く、応答・回復特性に優れ、かつ低い消費電力で水素ガスを検知することが可能な水素ガスセンサを製造することができる。

## 図面の簡単な説明

[0023] [図1A]本発明の一実施形態による水素ガスセンサ100の模式的な斜視図である。

[図1B]水素ガスセンサ100の模式的な上面図である。

[図1C]図1BのI-I断面図である。

[図1D]図1Bの11-11断面図である。

[図2]水素ガスセンサ100によるセンサ特性の測定の一例（抵抗分担電圧測定）を示す回路図である。

[図3]水素ガスセンサ100における、ナノワイヤ14の延在方向に垂直な断面図である。

[図4]本発明の一実施形態による水素ガスセンサ100において、ナノワイヤ14が長い場合のナノワイヤ14の配置例を示す上面図である。

[図5]（A）～（D）は、本発明の一実施形態によるガスセンサ100の製造工程を説明する図である。

[図6]実験例1における、種々の線幅のナノワイヤの延在方向に垂直な断面SEM画像である。

[図7]実験例1における、種々の線幅での、電流値の経時変化を示すグラフ（上）及び抵抗変化率の経時変化を示すグラフ（下）である。

[図8]実験例1において得られた、種々の動作温度Tでの、線幅と感度（抵抗変化率による感度）との関係を示すグラフである。

[図9]実験例1において得られた、種々の動作温度Tでの、線幅と応答時間 $t_{res50}$ との関係を示すグラフである。

[図10]実験例1において得られた、種々の動作温度Tでの、線幅と回復時間 $t_{rec50}$ との関係を示すグラフである。

[図11]実験例1において図9及び図10に示す結果から得られた、線幅と応答（水素の吸蔵反応）及び回復（水素の脱離反応）の活性化エネルギーとの関係を示すグラフである。

[図12]実験例2において、電子線リソグラフィ（EBL）を用いて作製したPdナノワイヤ（長さ：7mm）の一部を示すSEM画像である。

[図13A]実験例2において、種々のワイヤ長さでの、電流値の経時変化を示すグラフである。

[図13B]実験例2において、種々のワイヤ長さでの、電流値の経時変化を示すグラフである。

[図14]実験例2において、種々のワイヤ長さでの、抵抗変化率の経時変化を示すグラフである。

[図15]実験例2において得られた、ワイヤ長さとの関係を示すグラフ（上）及びワイヤ長さとの関係を示すグラフ（下）である。

[図16]実験例3において、種々の水素ガス濃度での、電圧変化率の経時変化を示すグラフである。

[図17]実験例4において、種々の印加電圧での、電圧変化率の経時変化を示すグラフである。

[図18]実験例5において、種々の動作温度での、電圧変化率の経時変化を示すグラフである。

[図19]実験例6において、キャリアガスを乾燥空気とした場合（上）及び窒素とした場合（下）における、抵抗値の経時変化を示すグラフである。

[図20]実験例6において、キャリアガスを乾燥空気とした場合及び窒素とした場合における、抵抗変化率の経時変化を示すグラフである。

[図21]実験例7において、種々のワイヤ厚さでの、抵抗変化率の経時変化を示すグラフである。

[図22]実験例8において、ワイヤ厚さ：30nm、ワイヤ長さ31mmでの、水素ガスのくり返し導入における抵抗変化率の経時変化を示すグラフである。

[図23]実験例8において、ワイヤ厚さ：10nm、ワイヤ長さ18mmでの、水素ガスのくり返し導入における抵抗変化率の経時変化を示すグラフである。

[図24]実験例9における、ナノワイヤの延在方向に垂直な断面SEM画像（上）と、この断面SEM画像と同じ領域のEDSによる元素マッピング（下）である。

[図25]実験例9における、動作温度：24℃での、抵抗値の経時変化を示すグラフ（上）及び抵抗変化率の経時変化を示すグラフ（下）である。

[図26]実験例9における、動作温度：50℃での、抵抗値の経時変化を示すグラフ（上）及び抵抗変化率の経時変化を示すグラフ（下）である。



[図27]実験例9における、動作温度：100℃での、抵抗値の経時変化を示すグラフ（上）及び抵抗変化率の経時変化を示すグラフ（下）である。

[図28]実験例9における、動作温度：150℃での、抵抗値の経時変化を示すグラフ（上）及び抵抗変化率の経時変化を示すグラフ（下）である。

[図29]実験例9における、動作温度：21℃（室温）での、抵抗値の経時変化を示すグラフ（上）及び抵抗変化率の経時変化を示すグラフ（下）である。

[図30]実験例9において得られた、動作温度と応答時間  $t_{res50}$  との関係を示すグラフ（上）及び動作温度と回復時間  $t_{rec50}$  との関係を示すグラフ（下）である。

[図31]実験例9において得られた、動作温度と感度（抵抗変化率による感度）との関係を示すグラフである。

[図32]実験例10において、3条件（条件1：熱処理なし、条件2：250℃、5分アニール、条件3：500℃、RTA処理）でのGI-WAXS測定により得たX線回折スペクトルを示すグラフである。

[図33]実験例10において、3条件（条件3：500℃、RTA処理、条件4：400℃、RTA処理、条件5：600℃、RTA処理）でのナノワイヤの上面SEM画像である。

[図34]実験例10の条件1～3における、抵抗変化率の経時変化を示すグラフである。

[図35]実験例10の条件2～5における、抵抗変化率の経時変化を示すグラフである。

[図36]実験例10の条件3における、抵抗変化率の経時変化を示すグラフである。

## 発明を実施するための形態

[0024] （水素ガスセンサ）

図1A、図1B、図1C及び図1Dを参照して、本発明の一実施形態による水素ガスセンサ100は、基板10と、第1パッド電極12A及び第2パッド電極12Bと、特定の水素吸蔵金属からなるナノワイヤ14と、を有する。

第1パッド電極12A及び第2パッド電極12Bは、基板10上に形成される。ナノワイヤ14は、基板10上に第1パッド電極12Aと第2パッド電極12Bとを連結するように形成される。詳細な作用効果は後述するが、本実施形態では、このナノワイヤ14の作用により、感度、応答・回復特性、及び消費電力といったセンサ特性の向上が実現される。

[0025] [水素ガス検出の機構]

水素ガスセンサ100では、第1パッド電極12Aと第2パッド電極12Bとの間に電流を流し、第1パッド電極12Aと第2パッド電極12Bとの間で検出される電気信号の変化に基づいて、水素ガスを検出する。例えば図1Bに示すように、第1パッド電極12Aと第2パッド電極12Bとの間に、直列に電源18及び電流計20を接続し、これと並列に電圧計22を接続する。この場合、電源18によって、第1パッド電極12Aと第2パッド電極12Bとの間に、電圧計22で測定可能な定電圧を印加した状態で、電流計20によって、第1パッド電極と第2パッド電極との間における電流の変化を検出し、検出される電流の変化に基づいて、水素ガスが検出される。あるいは、第1パッド電極12Aと第2パッド電極12Bとの間に定電流を流した状態で、第1パッド電極12Aと第2パッド電極12Bとの間で検出される電圧の変化に基づいて、ガスを検出することもできる。また、上記の電流又は電圧の変化に代えて、第1パッド電極12Aと第2パッド電極12Bとの間との間で検出される抵抗の変化に基づいて、ガスを検出することもできる。すなわち、上記の「電気信号」とは、電流、電圧、又は抵抗を意味する。本実施形態では、2端子でガスセンサの回路を構成できるので、配線や回路を増やすことがなく、水素ガスセンサを構築できる。

[0026] また、センサ特性の測定に際しては、図2に示すような抵抗分担電圧測定を行うこともできる。図2では、水素ガスセンサ100、電源18、及び電流計20に加えて、抵抗値が既知の抵抗24を直列に接続し、この抵抗24と並列に電圧計22を接続する。この場合、電源18によって、水素ガスセンサ100の第1パッド電極（図示せず）と第2パッド電極（図示せず）との間に定

電圧を印加した状態で、電圧計 22 によって、抵抗 24 の部分にかかる電圧の変化を検出し、検出される電圧の変化に基づいて、水素ガスが検出される。この形態でも、水素ガスセンサ 100 の部分（すなわち、第 1 パッド電極と第 2 パッド電極との間）の電圧の変化を、電圧計 22 で間接的に検出している。

[0027] さらに、図 2 の抵抗 24 と並列に接続した電圧計 22 を、水素ガスセンサ 100 に並列に接続するように変更してもよい。この場合、電源 18 によって、水素ガスセンサ 100 の第 1 パッド電極（図示せず）と第 2 パッド電極（図示せず）との間に定電圧を印加した状態で、電圧計 22 によって、水素ガスセンサ 100 の部分（すなわち、第 1 パッド電極と第 2 パッド電極との間）にかかる電圧の変化を直接的に検出し、検出される電圧の変化に基づいて、水素ガスが検出される。

[0028] [基板]

基板 10 は、第 1 パッド電極 12 A 及び第 2 パッド電極 12 B、並びに、水素ガス検出部となるナノワイヤ 14 を支持する。基板 10 は、絶縁表面を有するものであれば、特に限定されないが、例えば、ガラス基板、アルミナ基板、ジルコニア基板などの絶縁性基板や、酸化シリコン膜又は窒化シリコン膜が表面に形成されたシリコン基板などのいずれかを用いることができる。基板 10 の形状及び寸法は特に限定されないが、主表面形状が矩形である基板を用いる場合、寸法は例えば、縦：1～300mm×横：1～300mm×厚さ：0.1～1.2mm の範囲とすることができる。

[0029] [第 1 パッド電極及び第 2 パッド電極]

第 1 パッド電極 12 A 及び第 2 パッド電極 12 B は、ナノワイヤ 14 に電流を供給し、かつ、水素ガスの濃度変化に対応した電気信号の変化を検出するために必要な一対の電極である。第 1 パッド電極 12 A 及び第 2 パッド電極 12 B は、基板 10 の絶縁表面上に形成される限り、その形状及び寸法は特に限定されないが、主表面の形状を矩形とする場合、寸法は例えば、縦：30～1000 $\mu\text{m}$ ×横：30～1000 $\mu\text{m}$ ×厚さ：5～500nm の範囲とすることができる。第 1 パッド電極 12 A 及び第 2 パッド電極 12 B を構成する金属

は、特に限定されず、任意の金属であってよいが、例えば、白金、金、及びパラジウムから選択される一種以上とすることができる。プロセス簡易性の観点から、後述のナノワイヤ14と同種の金属としてもよい。

[0030] [ナノワイヤ]

ナノワイヤ14は、基板10の絶縁表面上に、第1パッド電極12Aと第2パッド電極12Bとを連結するように形成される、ガス検出部を構成する要素である。ナノワイヤ14は、水素吸蔵金属からなることが肝要である。水素吸蔵金属としては、安定な水素化物を形成しやすい発熱型金属Aとしての、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、オスミウム(Os)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ランタン(La)、タングステン(W)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、及びベリリウム(Be)の単体並びにこれら発熱型合金Aの固溶体合金から選ばれる一種以上であることが好ましい。また、水素吸蔵金属としては、前記発熱型金属Aと、水素と親和力を持たない吸熱型金属Bとしての、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、及び亜鉛(Zn)から選ばれる一種以上とを組み合わせた $AB_5$ 型合金、 $AB_2$ 型合金、AB型合金、及び $A_2B$ 型合金から選ばれる一種以上であることも好ましい。 $AB_5$ 型合金としては、 $LaNi_5$ 、 $CaNi_5$ などが挙げられ、 $AB_2$ 型合金としては、 $MaZn_2$ 、 $ZrNi_2$ などが挙げられ、AB型合金としては、TiFe、TiNiなどが挙げられ、 $A_2B$ 型合金としては、 $Mg_2Ni$ 、 $Ca_2Fe$ などが挙げられる。中でも、水素吸蔵金属はパラジウム(Pd)からなることがより好ましい。これにより、ナノワイヤ14に水素が吸蔵することで水素ガスセンサ100が応答(水素ガスを検出)し、ナノワイヤ14から水素が脱離することで水素ガスセンサ100が回復(水素ガスのオフを検出)する。

[0031] [ナノワイヤの線幅]

図1A~D及び図3を参照して、ナノワイヤ14の線幅Wは50nm以上150nm以下であることが重要である。これにより、感度が高く、応答・回

復特性に優れるとの顕著な効果を奏することができる。このような効果を奏する作用について、本発明者らは以下のように考えている。図3に示すように、ナノワイヤ14は、その幅方向両端部が曲面部分14B1、14B2となっており、一对の曲面部分14B1、14B2を連結する上面が平坦部分14Aとなる。ナノワイヤ14にかかる内部応力 $\Delta P$ は、以下の式(1)で示される。

$$\Delta P = \gamma (1/R_1 + 1/R_2) \quad \dots (1)$$

ここで、 $\gamma$ はナノワイヤ14を構成する金属の表面張力であり、 $R_1$ はナノワイヤ14の幅方向の曲率半径であり、 $R_2$ はナノワイヤ14の延在方向の曲率半径である。ナノワイヤ14は、その延在方向には曲率を持たないため、 $R_2$ は無限大となり、式(1)中の $1/R_2$ の項はゼロとみなせる。すると、内部応力 $\Delta P$ は、幅方向の曲率半径 $R_1$ が小さいほど、大きくなる。図3のように、ナノワイヤ14の延在方向に垂直な断面形状は、いわゆるかまぼこ型(semicylindrical)になっているため、内部応力は断面横方向(幅方向)に分布を持つことになる。例えば、パラジウムの清浄面の表面張力は、約1000 mN/mである。ナノワイヤ14の曲面部分14B1、14B2の曲率半径 $R_1$ を例えば5~30 nmとすると、ナノワイヤ14の曲面部分14B1、14B2にかかる内部応力は200~30 MPa程度と試算される。ナノワイヤにおいてはパラジウムの清浄面を保つことはできないが、パラジウムでは触媒作用が強いため、水素を吸着、解離させる表面は存在する。ただし、実際のナノワイヤの曲率半径をもつ表面の表面張力は、上記の試算よりも二桁近く小さい値となり、概ね0.6~1 MPa程度となる。ここで、一般的な水素吸蔵金属のPCT(P:圧力、C:水素吸蔵量、T:温度)特性曲線において、水素平衡圧が0.6~1 MPaの範囲は、吸蔵(発熱反応)及び脱離(吸熱反応)ともに、室温において水素吸蔵量の変化に対する水素平衡圧の変化が小さい領域である。このため、内部応力が0.6~1 MPa程度となるナノワイヤ14の曲面部分14B1、14B2では、水素の吸蔵・脱離がしやすい。これに対して、ナノワイヤ14の平坦部分14A(特にその中央部分)は、ほぼ薄膜と同等の状態となるため、内部応力がかからず、大気圧(約0.1 MPa)の

みがかかる状態となる。一般的な水素吸蔵金属のPCT（P：圧力、C：水素吸蔵量、T：温度）特性曲線において、水素平衡圧が0.1MPa前後の範囲は、吸蔵（発熱反応）及び脱離（吸熱反応）ともに、室温において水素吸蔵量の変化に対する水素平衡圧の変化が大きい領域（水素平衡圧の変化に対して水素吸蔵量がほぼ変化しない領域）である。このため、ナノワイヤ14の平坦部分14A（特にその中央部分）では、水素の吸蔵・脱離がしにくい。水素検出部をナノワイヤ14とすることで、薄膜に比べて、平坦部分に対する曲面部分の比率を大きくすることができる。これが、センサ特性の向上に寄与する。

別の観点では、ナノワイヤ14の曲面部分14B1、14B2には、全く水素が吸蔵していない状態であっても、その形状に由来して、すでに一定量の水素が吸蔵されているかのような内部応力がかかっている。つまり、曲面部分14B1、14B2に吸蔵され得る水素量自体は、薄膜や平坦部分14Aよりも少ないことになる。そのため、曲面部分14B1、14B2においては、水素が出し入れしやすい箇所に水素が吸蔵されるものと考えられる。

パラジウムにおける水素の吸蔵過程は、[1] H<sub>2</sub>吸着、[2] H<sub>2</sub>が原子状水素2Hに解離、[3] 原子状水素がパラジウム内を拡散するという工程を経る。パラジウムにおける水素の脱離過程は、[A] パラジウム内に吸蔵された原子状水素が表面に拡散、[B] 原子状水素が共有結合しH<sub>2</sub>になり、[C] H<sub>2</sub>が表面から脱離するという工程を経る。吸蔵・脱離ともに、原子状水素の拡散が律速過程となる。ここで、内部応力が高いと、原子状水素のパラジウム内での拡散が抑制される。そのため、曲面部分14B1、14B2においては、原子状水素の拡散が抑制され、結果として水素が出し入れしやすい箇所に水素が吸蔵されるものと考えられる。

さて、ここでナノワイヤ14の線幅Wに話題を戻す。線幅Wは50nm以上150nm以下である場合、曲面部分14B1、14B2と平坦部分14Aとのバランスが最適となり、ナノワイヤ14に対する水素の吸蔵及び脱離が起きやすくなり、センサ特性が顕著に向上するものと考えられる。線幅Wが50nm未満となると、平坦部分14に対して、内部応力が高い曲面部分14

B 1、1 4 B 2の割合が大きくなりすぎる。そのため、そもそもナノワイヤ1 4に水素が吸蔵されにくくなり、感度が十分に得られない。また、線幅Wが1 5 0 n mを超えると、曲面部分1 4 B 1、1 4 B 2に対して、大気圧のみがかかる平坦部分1 4 Aの割合が大きくなりすぎる。この場合、薄膜に近い状態となるため、ナノワイヤ1 4中で原子状水素の拡散がしやすく、水素が出し入れしにくい箇所にも吸蔵されることになり、水素の吸蔵・脱離がしにくい。よって、応答・回復特性が十分に得られない。線幅Wが5 0 n m以上1 5 0 n m以下の場合、曲面部分1 4 B 1、1 4 B 2と平坦部分1 4 Aとのバランスが最適となり、内部応力が曲面部分1 4 B 1、1 4 B 2とその近傍にかかる。この場合、原子状水素の拡散が抑制された状態で、少量の水素が出し入れしやすい箇所に吸蔵されるため、ナノワイヤ1 4に対する水素の吸蔵及び脱離が起きやすくなり、センサ特性が顕著に向上する。この観点から、線幅Wは5 0 n m以上とし、好ましくは8 0 n m以上とする。また、線幅Wは1 5 0 n m以下とし、好ましくは1 0 0 n m以下とする。

[0032] 本明細書において、ナノワイヤ1 4の線幅Wとは、図3に示すように、ナノワイヤ1 4の最下部（基板1 0との界面）における幅を意味するものとする。また、ナノワイヤ1 4の線幅Wは、ナノワイヤ1 4の延在方向に垂直な断面を延在方向に等間隔（例えば0. 1～1 0 0 μ m間隔）に1 0箇所SEM観察して、各SEM画像で得られた線幅の加算平均値を採用するものとする。なお、図4及び図1 2に示すようなナノワイヤの配置の場合、1つのSEM画像によって、等間隔の1 0箇所の断面を観察することができる。

[0033] [ナノワイヤの厚さ]

図3を参照して、ナノワイヤ1 4の厚さDは1 0 n m以上6 0 n m以下であることが重要である。厚さDが1 0 n m未満の場合、厚さが薄いことに起因して曲面部分が狭くなり、さらにパラジウムの体積が減ることになるため、感度が低下し、良好な応答・回復特性を得ることができない。よって、厚さDは1 0 n m以上とし、好ましくは2 0 n m以上とする。他方で、厚さDが6 0 n m超えの場合、原子状水素の厚さ方向への拡散距離が長くなるため、良好な応

答・回復特性を得ることができない。よって、厚さDは60nm以下とし、好ましくは50nm以下とする。

[0034] 本明細書において、ナノワイヤ14の厚さDとは、図3に示すように、ナノワイヤ14の最下部（基板10との界面）から最上部（平坦部分14A）までの距離を意味するものとする。また、ナノワイヤ14の厚さDは、ナノワイヤ14の延在方向に垂直な断面を延在方向に等間隔（例えば0.1~100 $\mu$ m間隔）に10箇所をSEM観察して、各SEM画像で得られた厚さの加算平均値を採用するものとする。なお、図4及び図12に示すようなナノワイヤの配置の場合、1つのSEM画像によって、等間隔の10箇所の断面を観察することができる。

[0035] [ナノワイヤの長さ]

図1Bを参照して、ナノワイヤ14の長さLは、特に限定されないが、水素ガスに対する応答・回復特性と感度をより向上させる観点から、10 $\mu$ m以上であることが好ましい。動作温度が室温であっても応答・回復特性を得るために、長さLは、0.07mm以上であることがより好ましく、0.5mm以上であることがさらに好ましい。長さLは、センサ特性の観点からは長い方が好ましいため、その上限も特に限定されない。しかし、製造プロセス上の制約やセンサのサイズの観点から、300mm以下であることが好ましい。なお、本実施形態の水素ガスセンサ100は、このようにナノワイヤ14の長さLが大きいことも特徴の一つである。ナノワイヤ14を長くする場合には、図4に示すように、基板10上にナノワイヤ14をつづら折り状に配置することで、センサのサイズを小さくすることができる。なお、本明細書において、ナノワイヤ14の長さLとは、第1パッド電極12Aと第2パッド電極12Bとを連結する1本のナノワイヤの長さを意味するものとする。また、ナノワイヤ14の長さLは、水素ガスセンサ100の上面をSEM観察して測定することができる。

[0036] [ナノワイヤを構成する水素吸蔵合金の結晶状態]



例えば電子ビーム蒸着法又はスパッタリング法により形成した直後 (As deposition) のナノワイヤ14では、水素吸蔵合金の結晶状態は、非晶質と多結晶とが混在した状態である。詳細は後記の製造方法及び実験例10で説明するが、ナノワイヤ14を構成する水素吸蔵合金がパラジウムである場合、パラジウムに水素を吸蔵させた状態でナノワイヤ14に対して熱処理を行うことによって、パラジウムの結晶化が進行し、パラジウムが多結晶化する。このように、ナノワイヤを構成するパラジウムが多結晶化されていると、応答・回復特性がより向上するため好ましい。なお、「パラジウムが多結晶化された」とは、パラジウムの結晶化が進行して非晶質が消失し、パラジウムの結晶状態が多結晶となった状態を意味する。パラジウムが多結晶化されたことは、微小角入射広角X線散乱 (GI-WAXS : Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering) 測定により得たX線回折スペクトルにおける、Pd (111) に起因するピークの強度及び面積に基づいて、判断することができる。熱処理前の非晶質が混在した状態よりも、熱処理後の多結晶化した状態の方が、ピーク強度及びピーク面積ともに有意に増大する。

[0037] また、詳細は後記の製造方法及び実験例10で説明するが、パラジウムに水素を吸蔵させた状態で行う熱処理がRTA (Rapid Thermal Anneal) 処理である場合、パラジウムの格子定数が増加した状態で熱処理により結晶化が進行し、しかも、熱処理後も増加した格子定数が維持されることが分かった。そして、このようなパラジウムの格子定数が増加したナノワイヤ14を用いると、応答・回復特性がより顕著に向上することが分かった。

[0038] パラジウムの $\alpha$ 相は、水素固溶相 (Pd+H) であり、PdH $_x$  ( $x$  : Pdに対するHの原子数比率) として、 $x < 0.02$ の場合に存在する。 $\alpha$ 相において、水素原子は格子内に無秩序に固溶しており、 $\alpha$ 相の格子定数は $3.90 \pm 0.02$  Åである。これに対して、パラジウムの $\beta$ 相は、水素化物相 (Pd-H) であり、 $x > 0.6$ の場合に存在する。 $\beta$ 相において、水素原子は格子内の正八面体サイト (O-site) を占有し、 $\beta$ 相の格子定数は $4.02 \pm 0.02$  Åである。すなわち、 $\beta$ 相の格子定数は $\alpha$ 相の格子定数よりも2～

3%大きい。なお、室温付近では $\alpha$ 相と $\beta$ 相の共存領域 ( $0.02 \leq x \leq 0.6$ ) が存在する。本発明者らの研究によれば、パラジウムに水素を吸蔵させた状態でRTA処理を行うと、ナノワイヤ14を構成するパラジウムの格子定数は $3.925 \pm 0.005 \text{ \AA}$ となることが分かった。つまり、ナノワイヤ14を構成するパラジウムは、 $\beta$ 相に相転移したとまでは言えないものの、 $\alpha$ 相の格子定数の上限付近の値となった。

[0039] この場合に応答・回復特性がより顕著に向上するメカニズムについて、本発明者らは以下のように考えている。パラジウムが水素を吸蔵した状態でRTA処理を行うと、パラジウムの格子定数が増加した状態で熱処理により結晶化が進行する。ここで、ナノワイヤ14には、その曲率半径に起因して大きな内部応力がかかっている。このため、熱処理後（すなわち、水素が存在しない状況）でも、大きな内部応力によって、格子定数が増加した状態が維持される。例えば薄膜のパラジウムであれば、水素を吸蔵して格子定数が増加しても、その後水素が存在しなくなれば格子定数は元に戻る。それを考慮すると、本発明では、ナノワイヤ14にかかる大きな内部応力によって、熱処理後の水素雰囲気ではない状況でも格子拡張状態を保つというのは、特異な現象である。そして、この格子拡張状態では、原子状水素が出し入れしやすいため、応答・回復特性が顕著に向上したと考えられる。

[0040] ナノワイヤ14を構成するパラジウムの格子定数は、GI-WAXS測定により得たX線回折スペクトルにおいて、Pd(111)に起因するピーク及びPd(200)に起因するピークからそれぞれ算出することができ、両者の格子定数が同一であることを確認するものとする。

[0041] [効果]

以上のとおり、本実施形態の水素ガスセンサ100は、感度が高く、応答・回復特性に優れ、かつ低い消費電力で水素ガスを検知することが可能である。また、本実施形態の水素ガスセンサ100は、動作温度が低くても（例えば室温であっても）水素ガスを検出することができるとの効果も有する。また、本実施形態の水素ガスセンサ100は、水素ガス濃度が低くても水素ガス

を検出可能であることから、検出可能な水素ガス濃度の範囲が広いとの効果も有する。

[0042] (水素ガスセンサの製造方法)

図5 (A) ~ (D) を参照して、本発明の一実施形態による水素ガスセンサ100の製造方法を説明する。本実施形態による水素ガスセンサ100の製造方法は、基板10を用意する工程と、第1パッド電極12A及び第2パッド電極12Bを形成する工程と、ナノワイヤ14を形成する工程と、を有する。この方法によって、上記した本実施形態による水素ガスセンサ100を製造することができる。

[0043] まず、基板10を用意する。基板10の詳細については既述のとおりである。次いで、第1パッド電極12A、第2パッド電極12B、及びナノワイヤ14を形成する工程の一例を説明する。

[0044] 図5 (A) を参照して、基板10上にレジスト膜30を形成する。レジスト膜30は、電子ビーム露光用のレジスト組成物を基板10上に塗布し、乾燥させることで形成することができる。塗布方法は特に限定されないが、スピコート法を好適に用いることができる。レジスト膜30の厚さは、形成しようとするナノワイヤ14の厚みよりも厚くなるように（ナノワイヤ14とパッド電極12A、12Bを一括で形成する場合には、その両者よりも厚くなるように）適宜設定すればよい。なお、スピコーティング後にレジスト膜30を適切な条件下でアニールして、溶媒を効率的に揮発させ、レジスト膜30の緻密性を高めてもよい。

[0045] 次に、図5 (B) に示すように、レジスト膜30を現像して、所定形状のマスクパターン32を形成する。マスクパターン32は、レジスト膜30を電子線リソグラフィにより露光し、現像することによって作製される。マスクパターン32においてレジスト膜が除去され、基板10が露出する部分の形状及び寸法は、形成しようとするナノワイヤ14の形状並びに寸法（線幅W及び長さL）に対応するものとする。ここで、レジスト組成物の種類、形成するレジスト膜30の厚さ、及び照射する電子線のドーズ量を適宜制御することによ

て、マスクパターン32の凹部形状を調整することができる。これにより、ナノワイヤ14の幅方向両端部の曲面部分14B1、14B2の形状及びサイズ（すなわち、曲率半径、幅方向の長さ、高さ方向の長さ等）を調整することができる。図5（B）～（D）に示すように、ナノワイヤ14及びパッド電極12A、12Bを一括で形成する場合には、マスクパターン32においてレジスト膜が除去され、基板10が露出する部分の形状は、形成しようとするナノワイヤ14及びパッド電極12A、12Bの形状及び寸法に対応するものとする。

[0046] 次に、図5（C）に示すように、例えば電子ビーム蒸着法又はスパッタリング法によって金属膜34を形成する。このとき、金属膜の第1部分34Aはマスクパターン32上に形成され、金属膜の第2部分34Bは、マスクパターン32においてレジスト膜が除去されて露出した基板10上に形成される。なお、金属膜34は、厚さ1～5nm程度のTi層、Cr層又はTa層（接着層）と、その上に形成された、ナノワイヤ14及びパッド電極12A、12Bを構成する水素吸蔵金属（例えばPd）からなる層と、を含むことが好ましい。なお、Ti層、Cr層又はTa層は、基板10上にナノワイヤ14及びパッド電極12A、12Bを構成する金属からなる層を接着させるための接着層として機能する。

[0047] 次に、図5（D）に示すように、マスクパターン32を剥離して、その上に形成された金属膜の第1部分34Aを除去するリフトオフプロセスによって、基板10上にナノワイヤ14及びパッド電極12A、12Bを形成する。本例では、図5（B）～（D）に示すように、ナノワイヤ14とパッド電極12A、12Bを一括で形成した。しかし、上記のプロセスではナノワイヤ14のみを形成し、その後別途、例えば一般的なフォトリソグラフィ法を用いて、パッド電極12A、12Bを形成することでもよい。なお、Ti層、Cr層又はTa層は、基板10上にナノワイヤ14を接着させるための接着層として形成するものであるが、ナノワイヤ14を構成する金属の蒸着の過程でTi、Cr又はTaは当該金属層中に拡散して、Ti層、Cr層又はTa層のほとんど

の部分は消失する。あるいは、接着層の膜厚は非常に薄いため、接着層はSEM画像ではほぼ確認できない。基板10とナノワイヤ14との間では、一部の箇所ではTi、Cr又はTaが島状に残存するものの、ほとんどの箇所では基板10とナノワイヤ14とが直接接している。

[0048] この後、任意の工程として、ナノワイヤ14に対して熱処理を施してもよい。熱処理によって、ナノワイヤ14の延在方向に垂直な断面形状が変化し、曲率半径が大きくなり、円の一部が欠けたいわゆる欠円形状の断面を有するナノワイヤの形状となる。その結果、ナノワイヤの広範囲に内部応力がかかり、センサ特性のさらなる向上が実現できる。熱処理条件は、水素を含有するAr等の不活性ガス雰囲気下で、熱処理温度（熱処理時の雰囲気の高温度）：250～400℃、熱処理温度での保持時間：1～90分とすることが好ましい。

[0049] また、任意の工程として、水素及び不活性ガスを含む雰囲気になノワイヤ14を暴露する工程と、その後、ナノワイヤ14に対して、水素及び不活性ガスを含む雰囲気下にて熱処理を施す工程と、を行うことが好ましい。これにより、ナノワイヤを構成する水素吸蔵合金がパラジウムである場合に、パラジウムを多結晶化することができ、既述のとおり、応答・回復特性がより向上する。

[0050] [暴露工程]

暴露工程は、水素を含み、残部が不活性ガス、及び、任意に含まれ得る不可避免的不純物ガスからなる雰囲気になノワイヤ14を暴露することにより行う。この工程により、ナノワイヤ14を構成するパラジウムに水素を吸蔵させることができる。水素の含有量は1～5体積%とすることが好ましく、残部の不活性ガスはアルゴン（Ar）、ヘリウム（He）、及びネオン（Ne）から選択される一種以上とすることができ、曝露時間は、パラジウムに十分な量の水素を吸蔵させる観点から、1分以上とすることが好ましく、パラジウムへの水素吸蔵量が飽和することから、10分以下とすることが好ましい。

[0051] [熱処理工程]

熱処理工程は、暴露工程に引き続き、水素を含み、残部が不活性ガス、及び、任意に含まれ得る不可避的不純物ガスからなる雰囲気下にて、大気圧下で行うことができる。この熱処理工程により、パラジウムの結晶化が進行する。水素の含有量は1～5体積%とすることが好ましく、残部の不活性ガスはアルゴン（Ar）、ヘリウム（He）、及びネオン（Ne）から選択される一種以上とすることが出来る。

[0052] 熱処理工程は、一般的な熱処理炉を使用してもよいが、RTA装置を用いてRTA処理により行うことが好ましい。RTA処理により、既述のとおり、パラジウムの格子定数が増加した状態で熱処理により結晶化が進行し、しかも、熱処理後も増加した格子定数が維持される。この作用を十分に得る観点から、熱処理温度（熱処理時の雰囲気の高温度）は350℃以上650℃以下であることが好ましい。熱処理温度は400℃以上であることがより好ましい。また、熱処理温度は600℃以下であることがより好ましい。上記の作用を十分に得る観点から、熱処理開始時の温度から熱処理温度までの昇温速度は、2℃/秒以上200℃/秒以下であることが好ましい。熱処理温度での保持は必須ではない。熱処理温度での保持時間は、0分以上10分以下とすることが出来る。

[0053] 以上の工程を経て、ガスセンサ100を作製することができる。

## 実施例

[0054] [実験例1：線幅Wの影響]

### <水素ガスセンサの作製>

以下の手順で水素ガスセンサを作製した。まず、表層約1μmがSiO<sub>2</sub>からなるSi基板（縦：15mm×横：15mm×厚さ：0.6mm）を用意した。

[0055] 電子線描写装置EBL（エリオニクス社製 ELS-7500EX）を用いて、基板上にPdナノワイヤを形成した。具体的には、基板上に電子線レジストZEP-520Aをスピコート法で塗布し、レジスト膜を形成した。その後、EBL装置で所定形状のマスクパターンを描いた。その後、電子ビー

ム蒸着法により、Ti層（厚さ：3 nm）とその上のPd層（厚さ：30 nm）を形成した。その後、マスクパターンを剥離するリフトオフプロセスを経て、基板上にPdナノワイヤ（線幅W：40 nm（比較例）、50 nm（発明例）、80 nm（発明例）、100 nm（発明例）、200 nm（比較例）の5条件、ワイヤ厚さD：30 nm、ワイヤ長さL：10 μm）を形成した。図6に、種々の線幅のナノワイヤの延在方向に垂直な断面SEM画像を示す。なお、Ti層は、基板上にPdナノワイヤを接着させるための接着層として形成するものであるが、Ti層は非常に薄いため、Pd層の蒸着の過程でTiがPd層中に拡散して、Ti層のほとんどの部分は消失する。基板とPdナノワイヤとの間では、一部の箇所ではTiが島状に残存するものの、ほとんどの箇所では基板とPdナノワイヤとが直接接している。

[0056] 続いて、一般的なフォトリソグラフィ法を用いて、各々Ti層（厚さ：5 nm）とその上のPt層（厚さ：40 nm）からなる第1パッド電極及び第2パッド電極（75 μm×75 μm）を作製した。このようにして、Pdナノワイヤを用いた水素ガスセンサを作製した。

[0057] <水素ガス検出試験>

Ar + 3% H<sub>2</sub> ガスを用いて水素濃度を制御可能な測定室に上記水素ガスセンサを置き、半導体パラメータアナライザシステム（キーサイトテクノロジー社製 B1500A）を用いて、第1パッド電極と第2パッド電極との間に定電圧（V = 50 mV）を印加した状態で、第1パッド電極と第2パッド電極との間で検出される電流の変化に基づいて、水素ガスを検出する試験を行い、種々のセンサ特性を評価した。回路図は図1Bに示すものである。動作温度Tは50℃とした。測定は大気圧下で行い、測定室内にはキャリアガスとしてN<sub>2</sub>ガス（流量：1 SLM）を導入し、水素ガスON時の水素濃度は1%（10000 ppm）とした。水素ガスは3回のON/OFF切り替えを実施した。すなわち、0秒でON、300秒でOFF、900秒でON、1200秒でOFF、1800秒でON、2100秒でOFFとし、3000秒まで測定を実施した。

## [0058] &lt;応答回復特性の線幅依存性&gt;

図7（上）は、種々の線幅での電流値の経時変化を示すグラフである。図7（下）は、電流値を抵抗値に換算して、抵抗変化率の経時変化を示すグラフである。ここで、縦軸の $\Delta R/R_0$ に関して、 $R_0$ は0秒での抵抗値であり、 $\Delta R$ はある時刻での抵抗値と $R_0$ との差である。いずれの線幅においても、水素ON時に電流減少（抵抗増加）、水素OFF時に電流増加（抵抗減少）が観察された。水素ON時には、原子状水素のパラジウム内への拡散による体積膨張で、電子伝導における散乱が大きくなり、抵抗が増加したものと考えられる。

## [0059] &lt;種々の動作温度での感度の線幅依存性&gt;

動作温度 $T$ を60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、及び110℃として、上記と同様の試験を行った。図8に、種々の動作温度 $T$ での、線幅と感度（抵抗変化率による感度）との関係を示す。なお、図8の縦軸の感度 $\Delta R/R_0$ は、 $R_0$ を0秒での抵抗値として固定した場合の3回のOFF時（300秒、1200秒、2100秒）の $\Delta R/R_0$ の平均値である。

図8より、感度は線幅 $W$ が80～100nmの範囲で最大となった。

線幅 $W$ が50nm未満の場合、ナノワイヤの延在方向に垂直な断面積が減るため、感度が急激に減少する。特に、線幅 $W$ が40nmの場合、ナノワイヤの平坦部分に対して、内部応力が高い曲面部分の割合が大きくなりすぎ、ナノワイヤの全体に内部応力がかかることになるため、原子状水素がナノワイヤ中に入りづらく、感度が急激に落ちる。

線幅 $W$ が200nmの場合、線幅 $W$ が100nmの場合に比べてナノワイヤの延在方向に垂直な断面積が増えるにも関わらず、感度が若干低下する。これは、以下のようなメカニズムによるものと発明者らは考えている。断面積の増加は、ナノワイヤの平坦部分の増加によるものであり、平坦部分では内部応力がかからず大気圧がかかるのみである。よって、薄膜に近い状態となるため、感度が若干低下する。

[0060] <種々の動作温度での応答時間 $t_{res50}$ の線幅依存性>



図9に、種々の動作温度 $T$ での、線幅と応答時間 $t_{res50}$ との関係を示す。応答時間 $t_{res50}$ は、電流値が「水素ガスON時の電流値」から「水素ガスON時の電流値－水素ガスOFF時の電流値」の50%だけ変化するのに要する時間であり、これが短いほど応答が速いことになる。なお、図9の縦軸は、3回のON/OFFでの各 $t_{res50}$ の平均値である。

図9より、応答時間 $t_{res50}$ は線幅 $W$ が80～100nmの範囲で最短となった。

線幅 $W$ が50nm未満の場合、線幅がナノワイヤの厚さに近くなるため、ナノワイヤの断面形状において平坦部分が減り、曲率半径の小さな曲面部分の割合が大きくなるため、内部応力がかかる断面積の割合が、線幅が広いときよりも大きくなる。この曲面部分の大きな内部応力がナノワイヤの全体にかかり、内部応力が水素吸収時の水素平衡圧に近いため、水素が吸蔵されにくく、応答時間が長くなる。

線幅 $W$ が200nmの場合、ナノワイヤの平坦部分が増加し、この平坦部分ではナノワイヤの形状由来の内部応力がかからないため、水素が平坦部分の深い方向に拡散し吸蔵され続けることになり、応答時間が長くなる。

動作温度が高いほど応答時間が短くなった。動作温度が高いと、水素吸蔵のための水素平衡圧が高くなり、水素が吸蔵されにくくなる。少量の水素しか入らなくなるため、応答時間が短くなる。これは、動作温度が高いほど感度が低くなることと整合している。

[0061] <種々の動作温度での回復時間 $t_{rec50}$ の線幅依存性>

図10に、種々の動作温度 $T$ での、線幅と回復時間 $t_{rec50}$ との関係を示す。回復時間 $t_{rec50}$ は、電流値が「水素ガスOFF時の電流値」から「次の水素ガスON時の電流値－水素ガスOFF時の電流値」の50%だけ変化するのに要する時間であり、これが短いほど回復が速いことになる。なお、図10の縦軸は、3回のON/OFFでの各 $t_{rec50}$ の平均値である。

図10より、回復時間 $t_{rec50}$ は線幅 $W$ が50～80nmの範囲で最短となった。

線幅 $W$ が50 nm未満の場合、線幅がナノワイヤの厚さに近くなるため、ナノワイヤの断面形状において平坦部分が減り、曲率半径の小さな曲面部分の割合が大きくなるため、内部応力がかかる断面積の割合が、線幅が広いときよりも大きくなる。この曲面部分の大きな内部応力がナノワイヤの全体にかかり、内部応力が水素放出時の水素平衡圧に近い場合、水素が脱離しにくく、回復時間が長くなる。

動作温度が80℃以下では、線幅 $W$ が80 nm超えの場合、回復時間が長くなった。これは、ナノワイヤの平坦部分での水素吸蔵量の割合が線幅の増加とともに多くなるため、平坦部分の深い部分にまで水素が吸蔵されており、回復しにくいものと考えられる。逆に、平坦な膜構造よりも、ナノワイヤ構造の方が、回復特性が良好となることを示唆している。

他方で、動作温度が90℃以上では、線幅 $W$ が80 nm超えの場合、回復時間が短くなった。これは、温度の上昇により、吸収時の水素平衡圧が高くなり、ナノワイヤの平坦部分ではそもそも水素吸蔵量が少なく、脱離しやすいためと考えられる。

線幅 $W$ が100 nm以上では、動作温度が高いと回復時間が短くなった。これは、温度が高いと水素脱離のための水素平衡圧が高くなり、水素が脱離しやすくなるためであると考えられる。

また、線幅 $W$ が80 nm以下で動作温度が100℃以上になると、線幅の減少に伴い回復時間が増加した。線幅が特に50 nm未満になると、形状由来の内部応力により水素が吸蔵されにくく、それでも吸蔵された水素は脱離しづらい。温度上昇による脱離のための水素平衡圧の上昇よりも形状由来の内部応力の方が大きいことが予想される。

[0062] <応答・回復の活性化エネルギーの線幅依存性>

アレニウスプロットにより、応答・回復の活性化エネルギーを求めた。

まず、図9の結果から、各線幅について、横軸に $1000/T$  ( $K^{-1}$ )、縦軸に $\log(1/t_{res50})$ をプロットし、各プロットの最小二乗法で求め

た直線の傾きを求めた。この傾きから、応答（水素の吸蔵反応）の活性化エネルギー  $E_a$  を求めた。

同様に、図10の結果から、各線幅について、横軸に  $1000/T$  ( $K^{-1}$ )、縦軸に  $\text{Log}(1/t_{rec50})$  をプロットし、各プロットの最小二乗法で求めた直線の傾きを求めた。この傾きから、回復（水素の脱離反応）の活性化エネルギー  $E_a$  を求めた。

[0063] 図11に、図9及び図10に示す結果から得られた、線幅と応答（水素の吸蔵反応）及び回復（水素の脱離反応）の活性化エネルギーとの関係を示す。応答の活性化エネルギーは、線幅  $W$  が  $100\text{ nm}$  までは線幅が広がるほど大きくなり、線幅  $W$  が  $100\text{ nm}$  を超えると一定となった。回復の活性化エネルギーは、線幅  $W$  が広いほど大きくなった。また、応答の活性化エネルギーは、回復の活性化エネルギーよりも  $3\sim 4\text{ kcal/mol}$  ほど大きくなった。これは、線幅が狭いほど、形状由来の内部応力により、水素は吸蔵されにくいいため、吸蔵量が少なく、吸蔵できる水素に対する活性化エネルギーは小さくなるものと考えられる。

[0064] [実験例2：ワイヤ長さ  $L$  の影響]

線幅  $W$  を  $80\text{ nm}$ 、ワイヤ厚さ  $D$  を  $30\text{ nm}$  に固定し、ワイヤ長さ  $L$  を  $0.07\text{ mm}$ 、 $0.7\text{ mm}$ 、 $7\text{ mm}$ 、 $14\text{ mm}$ 、 $21\text{ mm}$  の5条件として、実験例1と同様にして水素ガスセンサを作製した。本実験例では、ワイヤ長さ  $L$  を長くするために、ワイヤ長さが  $0.7\text{ mm}$  以上の4条件では、図4に示すようなナノワイヤの配置を採用した。ワイヤの各列の長さは  $0.07\text{ mm}$  ( $70\text{ }\mu\text{ m}$ ) とし、最大のワイヤ長さで  $70\text{ }\mu\text{ m} \times 70\text{ }\mu\text{ m}$  の領域にナノワイヤを配置した。代表して、Pdナノワイヤ（長さ： $7\text{ mm}$ ）の一部を示すSEM画像を図12に示す。

[0065] 実験例1と同様にして、水素ガス検出試験を行った。ただし、本実験例では、図2に示す回路図を採用し、抵抗分担電圧測定を行った。動作温度  $T$  は室温  $24\text{ }^\circ\text{C}$  ( $297\text{ K}$ ) とした。印加電圧  $V$  は  $1\text{ V}$  とした。測定は大気圧下で行い、測定室内にはキャリアガスとして  $N_2$  ガス（流量： $1\text{ SLM}$ ）を導入し、

水素ガスON時の水素濃度は1% (10000 ppm) とした。水素ガスは、100秒でON、700秒でOFFとし、1300秒まで測定を実施した。

[0066] 図13A及び図13Bは、種々のワイヤ長さでの電流値の経時変化を示すグラフであり、電流値は、抵抗の部分にかかる電圧の測定値から換算した。図14に、電流値を抵抗値に換算して、抵抗変化率の経時変化を示す。ここで、縦軸の $R/R_{base}$ に関して、 $R_{base}$ は100秒（水素ガスON直前）での抵抗値であり、 $R$ はある時刻での抵抗値である。図14より、ワイヤ長さを長くするほど、感度（抵抗変化率による感度）が高くなることが分かる。また、本実験例は動作温度 $T$ を室温として行った。ワイヤ長さを長くすることにより、室温での応答・回復特性を観察することができた。

[0067] 図15は、ワイヤ長さとの関係を示すグラフ（上）及びワイヤ長さとの関係を示すグラフ（下）である。応答時間 $t_{res50}$ 及び回復時間 $t_{rec50}$ ともに、ワイヤ長さが長いほど短くなる全体的な傾向が把握できる。

[0068] [実験例3：水素濃度の影響]

線幅 $W$ を80nm、ワイヤ厚さ $D$ を30nm、ワイヤ長さ $L$ を14mmとして、実験例1と同様にして水素ガスセンサを作製した。本実験例では、ワイヤ長さ $L$ が長いため、図4に示すようなナノワイヤの配置を採用した。

[0069] 実験例1と同様にして、水素ガス検出試験を行った。ただし、本実験例では、図2に示す回路図を採用し、抵抗分担電圧測定を行った。動作温度 $T$ は室温 $21^{\circ}\text{C}$  ( $294\text{K}$ ) とした。印加電圧 $V$ は1Vとした。測定は大気圧下で行い、測定室内にはキャリアガスとして $\text{N}_2$ ガス（流量：1SLM）を導入し、水素ガスON時の水素濃度は10000 ppm (1%)、6000 ppm (0.6%)、1400 ppm (0.14%)、300 ppm (0.03%) の4条件とした。水素ガスは、100秒でON、400秒でOFFとし、700秒まで測定を実施した。

[0070] 図16は、種々の水素ガス濃度での、電圧変化率の経時変化を示すグラフである。ここで、縦軸の $V/V_{base}$ に関して、 $V_{base}$ は100秒（水素ガスO

N直前)での電圧値であり、Vはある時刻での電圧値である。図16より、水素濃度が高くなるほど、感度(電圧変化率による感度)が高くなり、水素濃度が1400ppm以上では十分な感度を得ることができた。

[0071] [実験例4：印加電圧の影響]

線幅Wを80nm、ワイヤ厚さDを30nm、ワイヤ長さLを14mmとして、実験例1と同様にして水素ガスセンサを作製した。本実験例では、ワイヤ長さLが長いため、図4に示すようなナノワイヤの配置を採用した。

[0072] 実験例1と同様にして、水素ガス検出試験を行った。ただし、本実験例では、図2に示す回路図を採用し、抵抗分担電圧測定を行った。動作温度Tは室温21℃(294K)とした。印加電圧Vは10V、1V、0.5V、0.1Vの4条件とした。測定は大気圧下で行い、測定室内にはキャリアガスとしてN<sub>2</sub>ガス(流量：1SLM)を導入し、水素ガスON時の水素濃度は1400ppm(0.14%)とした。水素ガスは、100秒でON、400秒でOFFとし、700秒まで測定を実施した。

[0073] 図17は、種々の印加電圧での、電圧変化率の経時変化を示すグラフである。ここで、縦軸の $V/V_{base}$ に関して、 $V_{base}$ は100秒(水素ガスON直前)での電圧値であり、Vはある時刻での電圧値である。図17より、印加電圧が高くなるほど、感度(電圧変化率による感度)が高くなり、印加電圧が0.5V以上では十分な感度を得ることができた。印加電圧0.5Vに相当する消費電力は0.8μWである。すなわち、本実験例の水素ガスセンサは、μWオーダーの非常に低い消費電力で動作させることができる。

[0074] [実験例5：動作温度の影響]

線幅Wを80nm、ワイヤ厚さDを30nm、ワイヤ長さLを14mmとして、実験例1と同様にして水素ガスセンサを作製した。本実験例では、ワイヤ長さLが長いため、図4に示すようなナノワイヤの配置を採用した。

[0075] 実験例1と同様にして、水素ガス検出試験を行った。ただし、本実験例では、図2に示す回路図を採用し、抵抗分担電圧測定を行った。動作温度Tは室温21℃(294K)、50℃(323K)、75℃(348K)、10

0°C (373 K) の4条件とした。印加電圧 $V$ は1 Vとした。測定は大気圧下で行い、測定室内にはキャリアガスとして $N_2$ ガス(流量: 1 SLM)を導入し、水素ガスON時の水素濃度は6000 ppm (0.6%)とした。水素ガスは、100秒でON、400秒でOFFとし、700秒まで測定を実施した。

[0076] 図18は、種々の動作温度での、電圧変化率の経時変化を示すグラフである。ここで、縦軸の $V/V_{base}$ に関して、 $V_{base}$ は100秒(水素ガスON直前)での電圧値であり、 $V$ はある時刻での電圧値である。図18より、本実験例の水素ガスセンサは、室温でも動作可能であることが分かる。

[0077] [実験例6: キャリアガスの影響]

線幅 $W$ を80 nm、ワイヤ厚さ $D$ を30 nm、ワイヤ長さ $L$ を7 mmとして、実験例1と同様にして水素ガスセンサを作製した。本実験例では、ワイヤ長さ $L$ が長いため、図4に示すようなナノワイヤの配置を採用した。

[0078] 実験例1と同様にして、水素ガス検出試験を行った。ただし、本実験例では、図2に示す回路図を採用し、抵抗分担電圧測定を行った。動作温度 $T$ は室温24°C (297 K)とした。印加電圧 $V$ は1 Vとした。測定は大気圧下で行い、測定室内にはキャリアガスとして $N_2$ ガス(流量: 500 sccm)、乾燥空気(流量: 500 sccm)の2条件を導入し、水素ガスON時の水素濃度は10000 ppm (1%)とした。水素ガスは4回のON/OFF切り替えを実施した。すなわち、乾燥空気の条件では、100秒でON、400秒でOFF、1000秒でON、1300秒でOFF、1900秒でON、2200秒でOFF、2800秒でON、3100秒でOFFとし、3700秒まで測定を実施した。窒素の条件では、150秒でON、400秒でOFF、1000秒でON、1300秒でOFF、1900秒でON、2200秒でOFF、2800秒でON、3180秒でOFFとし、3700秒まで測定を実施した。

[0079] 図19は、キャリアガスを乾燥空気とした場合(上)及び窒素とした場合(下)における、抵抗値の経時変化を示すグラフである。縦軸の抵抗値は、抵

抗部分にかかる電圧の測定値から換算した、水素ガスセンサの抵抗値である。図20は、キャリアガスを乾燥空気とした場合及び窒素とした場合における、抵抗変化率の経時変化を示すグラフである。ここで、縦軸の $R/R_{base}$ に関して、 $R_{base}$ は100秒（水素ガス初回ON直前）での抵抗値であり、 $R$ はある時刻での抵抗値である。図19及び図20より、キャリアガスが乾燥空気であっても窒素であっても、十分な感度（抵抗変化率による感度）が得られることが分かった。

[0080] [実験例7：ワイヤ厚さDの影響]

線幅 $W$ を80nm、ワイヤ厚さ $D$ を10nm、30nmの2条件、ワイヤ長さ $L$ を7mmとして、実験例1と同様にして水素ガスセンサを作製した。本実験例では、ワイヤ長さ $L$ が長いため、図4に示すようなナノワイヤの配置を採用した。

[0081] 実験例1と同様にして、水素ガス検出試験を行った。ただし、本実験例では、図2に示す回路図を採用し、抵抗分担電圧測定を行った。動作温度 $T$ は室温 $24^{\circ}\text{C}$  ( $297\text{K}$ )とした。印加電圧 $V$ は1Vとした。測定は大気圧下で行い、測定室内にはキャリアガスとして $\text{N}_2$ ガス（流量：1SLM）を導入し、水素ガスON時の水素濃度は $6000\text{ppm}$  ( $0.6\%$ )とした。水素ガスは4回のON/OFF切り替えを実施した。すなわち、100秒でON、400秒でOFF、1000秒でON、1300秒でOFF、1900秒でON、2200秒でOFF、2800秒でON、3100秒でOFFとし、3700秒まで測定を実施した。

[0082] 図21は、種々のワイヤ厚さでの、抵抗変化率の経時変化を示すグラフである。ここで、縦軸の $R/R_{base}$ に関して、 $R_{base}$ は100秒（水素ガス初回ON直前）での抵抗値であり、 $R$ はある時刻での抵抗値である。水素ガスセンサの抵抗値は、抵抗部分にかかる電圧の測定値から換算した。図21より、ワイヤ厚さが10nmであっても、十分な感度（抵抗変化率による感度）が得られ、ワイヤ厚さが30nmでは、より高い感度を得ることができた。

[0083] [実験例8：水素ガスのくり返し導入]

線幅 $W$ を80 nmとし、「ワイヤ厚さ $D$  : 30 nm / ワイヤ長さ $L$  : 31 mm」と「ワイヤ厚さ $D$  : 10 nm / ワイヤ長さ $L$  : 18 mm」の2条件として、実験例1と同様にして水素ガスセンサを作製した。本実験例では、ワイヤ長さ $L$ が長いため、図4に示すようなナノワイヤの配置を採用した。

[0084] 実験例1と同様にして、水素ガス検出試験を行った。ただし、本実験例では、図2に示す回路図を採用し、抵抗分担電圧測定を行った。動作温度 $T$ は100°C (373 K)とした。印加電圧 $V$ は1 Vとした。測定は大気圧下で行い、測定室内にはキャリアガスとして $N_2$ ガス(流量: 10 SLM)を導入した。水素ガスは4回のON/OFF切り替えを実施した。すなわち、300秒でON、600秒でOFF、900秒でON、1200秒でOFF、1500秒でON、1800秒でOFF、2100秒でON、2400秒でOFFとし、3300秒まで測定を実施した。水素ガスON時の水素濃度は、1回目は30 ppm、2回目は150 ppm、3回目は750 ppm、4回目は1500 ppmとした。

[0085] 図22は、ワイヤ厚さ: 30 nm、ワイヤ長さ31 mmでの、水素ガスのくり返し導入における抵抗変化率の経時変化を示すグラフである。図23は、ワイヤ厚さ: 10 nm、ワイヤ長さ18 mmでの、水素ガスのくり返し導入における抵抗変化率の経時変化を示すグラフである。ここで、縦軸の $R/R_{base}$ に関して、 $R_{base}$ は300秒(水素ガス初回ON直前)での抵抗値であり、 $R$ はある時刻での抵抗値である。水素ガスセンサの抵抗値は、抵抗部分にかかる電圧の測定値から換算した。図22及び図23より、水素濃度に依存した感度変化を得ることができた。図22に示す水素ガスセンサでは、動作温度: 373 K、印加電圧: 1 Vにおいて、濃度30 ppmの水素ガスを検知することができた。

[0086] [実験例9: ナノワイヤに対する熱処理の影響]

線幅 $W$ を80 nm、ワイヤ厚さ $D$ を30 nm、ワイヤ長さ $L$ を7 mmとして、実験例1と同様にして水素ガスセンサを作製した。本実験例では、ワイヤ長さ $L$ が長いため、図4に示すようなナノワイヤの配置を採用した。なお、リ



フトオフプロセスの後、ナノワイヤに対して熱処理を行った。熱処理は、赤外線ランプアニール装置（アドバンス理工株式会社製、卓上型ランプ加熱装置 M I L A - 5 0 0 0）を用いて、Ar/H<sub>2</sub>（3体積%）混合ガスを流した状態で、大気圧下、熱処理温度250℃、保持時間：5分間の条件で行った。図24に、ナノワイヤの延在方向に垂直な断面SEM画像（上）と、この断面SEM画像と同じ領域の分散型X線分光法（EDS）による元素マッピング（下）を示す。ナノワイヤは、図4に示すようにつづら折り状に配置されているため、ナノワイヤの断面が周期的に存在している。EDS元素マッピングはPdのL線の強度を示しており、明るい部分がパラジウムである。ナノワイヤは、曲率した両端部と平坦部からなる、かまぼこのような断面形状となっている。該当するSEM像では、熱処理により、曲率半径は図6と比較すると大きくなっており、曲面部分で囲まれた部分の面積割合が大きくなるため、内部応力がかかる断面積の割合は、熱処理前と比較すると大きくなるものと考えられる。

[0087] 実験例1と同様にして、水素ガス検出試験を行った。ただし、本実験例では、図2に示す回路図を採用し、抵抗分担電圧測定を行った。動作温度Tは24℃、50℃、100℃、150℃の4条件とした。印加電圧Vは1Vとした。測定は大気圧下で行い、測定室内にはキャリアガスとしてN<sub>2</sub>ガス（流量：1SLM）を導入し、水素ガスON時の水素濃度は3333ppm（0.33%）とした。水素ガスは4回のON/OFF切り替えを実施した。すなわち、100秒でON、400秒でOFF、1000秒でON、1300秒でOFF、1900秒でON、2200秒でOFF、2800秒でON、3100秒でOFFとし、3700秒まで測定を実施した。また、動作温度を上記の4条件として行った水素ガス検出試験の後、動作温度を21℃（室温）として、再度、同様の水素ガス検出試験を行った。

[0088] 図25～29は、各動作温度での、抵抗値の経時変化を示すグラフ（上）及び抵抗変化率の経時変化を示すグラフ（下）である。グラフ（上）の縦軸の抵抗値は、抵抗部分にかかる電圧の測定値から換算した、水素ガスセンサの

抵抗値である。グラフ（下）の縦軸の $R/R_{base}$ に関して、 $R_{base}$ は100秒（水素ガス初回ON直前）での抵抗値であり、 $R$ はある時刻での抵抗値である。

[0089] 図30は、動作温度と応答時間 $t_{res50}$ との関係を示すグラフ（上）及び動作温度と回復時間 $t_{rec50}$ との関係を示すグラフ（下）である。グラフ（上）の縦軸は、4回のON/OFFでの各 $t_{res50}$ の平均値である。グラフ（下）の縦軸は、4回のON/OFFでの各 $t_{rec50}$ の平均値である。図31は、動作温度と感度（抵抗変化率による感度）との関係を示すグラフである。図31の縦軸の感度 $R/R_{base}$ は、 $R_{base}$ を100秒での抵抗値として固定した場合の4回のOFF時（400秒、1300秒、2200秒、3100）の $R/R_{base}$ の平均値である。

[0090] 図30を参照すると、熱処理を行わなかった場合（図9、図10）と比べて、熱処理を行った水素ガスセンサでは、応答・回復特性が優れていた。各動作温度において、熱処理を行った場合、応答時間 $t_{res50}$ 及び回復時間 $t_{rec50}$ ともに短くなり、高速応答・高速回復が可能であった。図31を参照すると、動作温度の上昇とともに感度は低下した。この傾向は、図8の傾向と一致している。

[0091] 熱処理を行った場合に、熱処理を行わない場合よりも、応答・回復時間が短くなる理由は、熱処理により曲率半径が大きくなるものの、曲面部分で囲まれた部分の割合が大きくなるため、内部応力がかかる断面積の割合は、線幅が広いときよりも大きくなり、曲率半径により内部応力が大きくなる領域が、より最適化されたためと考えられる。

[0092] [実験例10：ナノワイヤに対するアニール処理の影響]

線幅 $W$ を55nm、ワイヤ厚さ $D$ を30nm、ワイヤ長さ $L$ を0.7mmとして、実験例1と同様にして水素ガスセンサを作製した。本実験例では、ワイヤ長さ $L$ が長いため、図4に示すようなナノワイヤの配置を採用した。なお、リフトオフプロセスの後、ナノワイヤに対して、以下の条件下で暴露工程及び熱処理処理を行った。

[0093] <条件1>

暴露工程及び熱処理工程は行わなかった。

[0094] <条件2>

ナノワイヤに対してAr/H<sub>2</sub>（3体積%）混合ガスを3分間供給する暴露工程を行った。その後、赤外ランプアニール装置（アドバンス理工株式会社製、卓上型ランプ加熱装置 MILA-5000）を用いて、Ar/H<sub>2</sub>（3体積%）混合ガス雰囲気下で、大気圧下、熱処理温度：250℃、昇温速度：10℃/分、保持時間：5分間の条件で熱処理を行った。

[0095] <条件3～5>

ナノワイヤに対してAr/H<sub>2</sub>（3体積%）混合ガスを3分間供給する暴露工程を行った。その後、RTA装置（アドバンス理工株式会社製、MILA-5000UHV）を用いて、Ar/H<sub>2</sub>（3体積%）混合ガス雰囲気下で、大気圧下、熱処理温度：500℃（条件3）、400℃（条件4）、600℃（条件5）、昇温速度：50℃/秒、保持時間：0分間の条件でRTA処理を行った。

[0096] <ナノワイヤを構成するパラジウムの結晶状態>

条件1～3のサンプルを、Spring-8のビームラインBL13XUにおいてGI-WAXS測定に供した。X線エネルギーは12.39797043082328eVとした。各サンプルにおいて、得られたX線回折スペクトルを図32に示す。図32から明らかなように、暴露工程及び熱処理工程を行わなかった条件1よりも、暴露工程及び熱処理工程を行った条件2及び条件3の方が、Pd（111）に起因するピークの強度及び面積が有意に大きかった。このことから、条件2及び条件3では、ナノワイヤを構成するパラジウムが多結晶化されていることが分かる。

[0097] Pd（111）に起因するピーク及びPd（200）に起因するピークから算出したパラジウムの格子定数は、条件1で3.909Å、条件2で3.879Å、条件3で3.923Åであった。パラジウムのα相の格子定数は3.90±0.02Åであるから、条件1～3はいずれもα相であると言えるが、パ

ラジウムに水素を吸蔵させた状態でRTA処理を行った条件3では、格子拡張状態が維持され、格子定数は $\alpha$ 相の格子定数の上限付近の値となった。

[0098] 条件3～5のサンプルにおける、ナノワイヤの上面SEM画像を図33に示す。図33に示すように、暴露工程後にRTA処理を行った条件3～5では、均一な線幅（約80nm）のナノワイヤ中にパラジウムの多数の結晶粒が視認でき、パラジウムが多結晶化されていることが分かる。

[0099] <水素ガス検出試験1>

実験例1と同様にして、水素ガス検出試験を行った。動作温度Tは室温21℃（294K）とした。印加電圧Vは1Vとした。測定は大気圧下で行い、測定室内にはキャリアガスとしてN<sub>2</sub>ガス（流量：3SLM）を導入した。水素ガスは3回のON/OFF切り替えを実施した。すなわち、100秒でON、250秒でOFF、400秒でON、550秒でOFF、700秒でON、850秒でOFFとし、1050秒まで測定を実施した。水素ガスON時の水素濃度は、1回目は500ppm、2回目は1000ppm、3回目は5000ppmとした。

[0100] 図34は、条件1～3における抵抗変化率の経時変化を示すグラフである。ここで、縦軸の $R/R_{base}$ に関して、 $R_{base}$ は100秒（水素ガス初回ON直前）での抵抗値であり、Rはある時刻での抵抗値である。図34から、暴露工程及び熱処理工程を行わなかった条件1（As deposition）よりも、暴露工程及び熱処理工程を行った条件2及び条件3の方が、高速応答・高速回復が可能であった。特に、暴露工程後にRTA処理を行った条件3では、非常に高速な応答及び回復が達成され、応答・回復特性が顕著に向上した。

[0101] 図35は、条件2～5における抵抗変化率の経時変化を示すグラフである。図35から、RTA処理の熱処理温度が400℃、500℃、及び600℃の条件3～5のいずれにおいても、条件2に比べて高速応答・高速回復が可能であったが、熱処理温度が500℃の条件3が最も応答・回復特性が優れていた。

[0102] <水素ガス検出試験2>

条件3の水素ガスセンサを用いて、実験例1と同様にして、水素ガス検出試験を行った。動作温度 $T$ は室温 $21^{\circ}\text{C}$  ( $294\text{K}$ )とした。印加電圧 $V$ は $1\text{V}$ とした。測定は大気圧下で行い、測定室内にはキャリアガスとして $\text{N}_2$ ガス(流量： $3\text{SLM}$ )を導入した。水素ガスは5回のON/OFF切り替えを実施した。すなわち、 $100$ 秒でON、 $250$ 秒でOFF、 $400$ 秒でON、 $550$ 秒でOFF、 $700$ 秒でON、 $850$ 秒でOFF、 $1000$ 秒でON、 $1150$ 秒でOFF、 $1300$ 秒でON、 $1450$ 秒でOFFとし、 $1600$ 秒まで測定を実施した。水素ガスON時の水素濃度は、1回目は $297\text{ppm}$ 、2回目は $2727\text{ppm}$ 、3回目は $4286\text{ppm}$ 、4回目は $10000\text{ppm}$ 、5回目は $30000\text{ppm}$ とした。

[0103] 図36は、抵抗変化率の経時変化を示すグラフである。ここで、縦軸の $R/R_{\text{base}}$ に関して、 $R_{\text{base}}$ は $100$ 秒(水素ガス初回ON直前)での抵抗値であり、 $R$ はある時刻での抵抗値である。図36から、条件3の水素ガスセンサは、 $297\text{ppm}$ という極低濃度の水素ガスをも高速で検出することができ、回復も高速であった。

### 産業上の利用可能性

[0104] 本発明の水素ガスセンサは、感度が高く、応答・回復特性に優れ、かつ低い消費電力で水素ガスを検知することが可能であるため、モバイルガスセンサなどに適用できる可能性がある。

### 符号の説明

[0105] 100 水素ガスセンサ  
10 基板  
12A 第1パッド電極  
12B 第2パッド電極  
14 ナノワイヤ  
14A ナノワイヤの平坦部分  
14B1 ナノワイヤの曲面部分  
14B2 ナノワイヤの曲面部分

1 8	電源
2 0	電流計
2 2	電圧計
2 4	抵抗
3 0	レジスト膜
3 2	マスクパターン
3 4	金属膜
3 4 A	金属膜の第 1 部分
3 4 B	金属膜の第 2 部分
W	ナノワイヤの線幅
D	ナノワイヤの厚さ
L	ナノワイヤの長さ

## 請求の範囲

- [請求項1] 絶縁表面を有する基板と、  
前記基板の前記絶縁表面上に形成された第1パッド電極及び第2パッド電極と、  
前記基板の前記絶縁表面上に、前記第1パッド電極と前記第2パッド電極とを連結するように形成された、50nm以上150nm以下の線幅及び10nm以上60nm以下の厚さを有し、水素吸蔵金属からなるナノワイヤと、  
を有し、前記第1パッド電極と前記第2パッド電極との間に電流を流し、前記第1パッド電極と前記第2パッド電極との間で検出される電気信号の変化に基づいて、水素ガスを検出する水素ガスセンサ。
- [請求項2] 前記ナノワイヤの線幅が80nm以上100nm以下である、請求項1に記載の水素ガスセンサ。
- [請求項3] 前記ナノワイヤの厚さが20nm以上50nm以下である、請求項1に記載の水素ガスセンサ。
- [請求項4] 前記ナノワイヤの長さが10 $\mu$ m以上300mm以下である、請求項1に記載の水素ガスセンサ。
- [請求項5] 前記ナノワイヤの長さが0.07mm以上である、請求項4に記載の水素ガスセンサ。
- [請求項6] 前記ナノワイヤの長さが0.5mm以上である、請求項5に記載の水素ガスセンサ。
- [請求項7] 前記水素吸蔵金属が、  
(1) 安定な水素化物を形成しやすい発熱型金属Aとしての、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、オスミウム(Os)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ランタン(La)、タングステン(W)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、ストロ

ンチウム (S r)、バリウム (B a)、及びベリリウム (B e) の単体並びにこれら発熱型合金 A の固溶体合金と、

(11) 前記発熱型金属 A と、水素と親和力を持たない吸熱型金属 B としての、ニッケル (N i)、鉄 (F e)、コバルト (C o)、マンガン (M n)、及び亜鉛 (Z n) から選ばれる一種以上とを組み合わせた  $A B_5$  型合金、 $A B_2$  型合金、 $A B$  型合金、及び  $A_2 B$  型合金と、

から選ばれる一種以上である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の水素ガスセンサ。

[請求項8] 前記水素吸蔵合金がパラジウム (P d) である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の水素ガスセンサ。

[請求項9] 前記ナノワイヤを構成するパラジウムが多結晶化された、請求項 8 に記載の水素ガスセンサ。

[請求項10] 前記ナノワイヤを構成するパラジウムの格子定数が  $3.925 \pm 0.005 \text{ \AA}$  である、請求項 9 に記載の水素ガスセンサ。

[請求項11] 絶縁表面を有する基板を用意する工程と、  
前記基板の前記絶縁表面上に第 1 パッド電極及び第 2 パッド電極を形成する工程と、  
前記基板の前記絶縁表面上に、前記第 1 パッド電極と前記第 2 パッド電極とを連結するように、 $50 \text{ nm}$  以上  $150 \text{ nm}$  以下の線幅及び  $10 \text{ nm}$  以上  $60 \text{ nm}$  以下の厚さを有し、水素吸蔵金属からなるナノワイヤを形成する工程と、  
を有し、前記第 1 パッド電極と前記第 2 パッド電極との間に電流を流し、前記第 1 パッド電極と前記第 2 パッド電極との間で検出される電気信号の変化に基づいて、水素ガスを検出する水素ガスセンサを製造する、水素ガスセンサの製造方法。

[請求項12] 水素及び不活性ガスを含む雰囲気中に前記ナノワイヤを暴露する工程と、



その後、前記ナノワイヤに対して、水素及び不活性ガスを含む雰囲気下にて熱処理を施す工程と、

を有する、請求項 1 1 に記載の水素ガスセンサの製造方法。

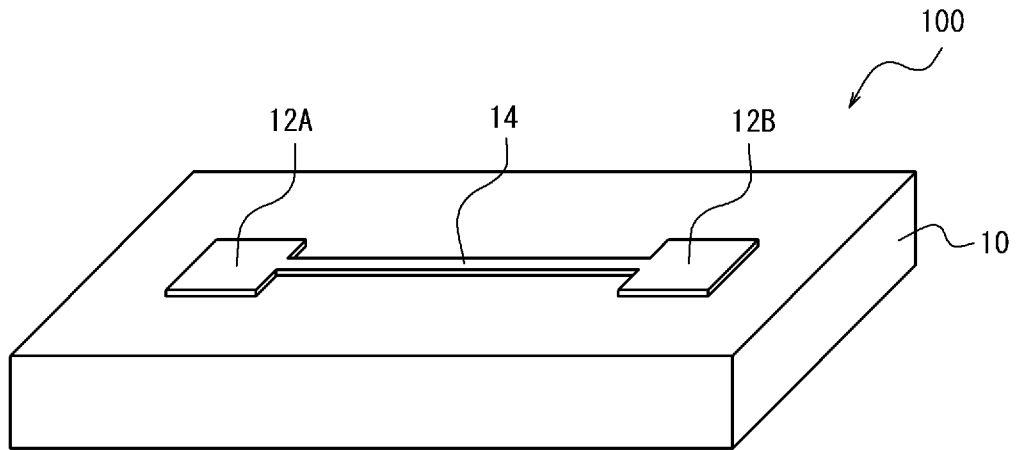
[請求項13]

前記熱処理が、350℃以上650℃以下の熱処理温度にて行うRTA処理である、請求項 1 2 に記載の水素ガスセンサの製造方法。

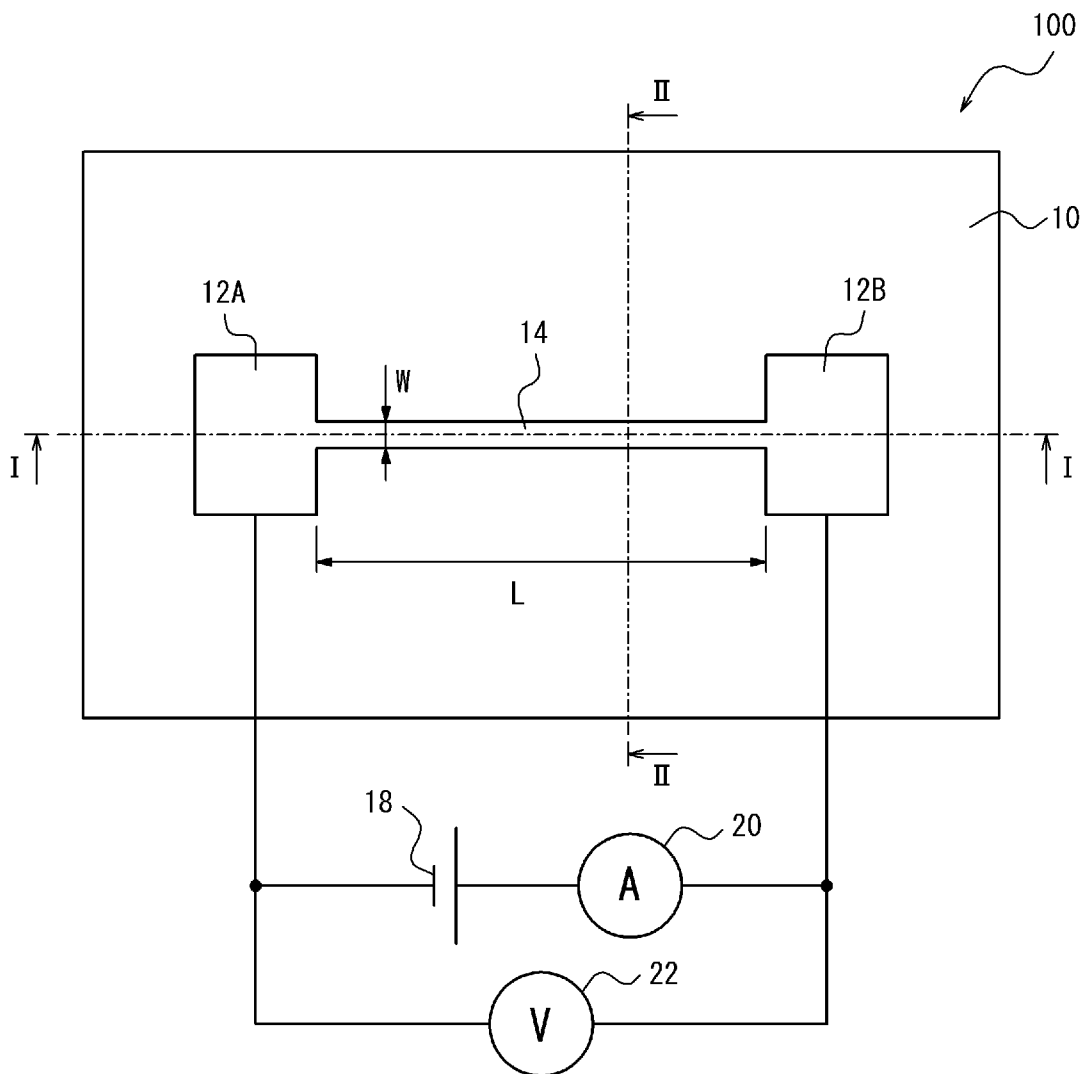
[請求項14]

前記水素吸蔵合金がパラジウム（Pd）である、請求項 1 1 ～ 1 3 のいずれか一項に記載の水素ガスセンサの製造方法。

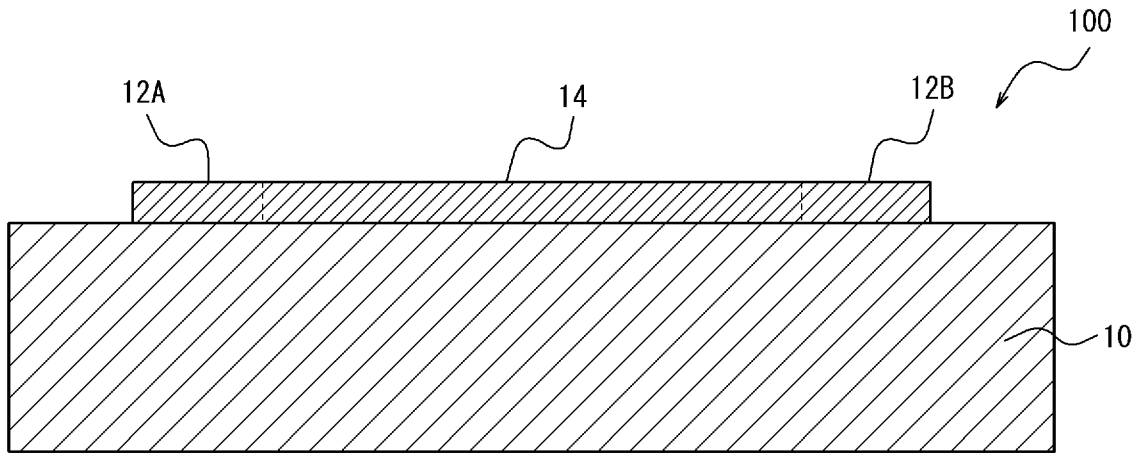
[ 1A]



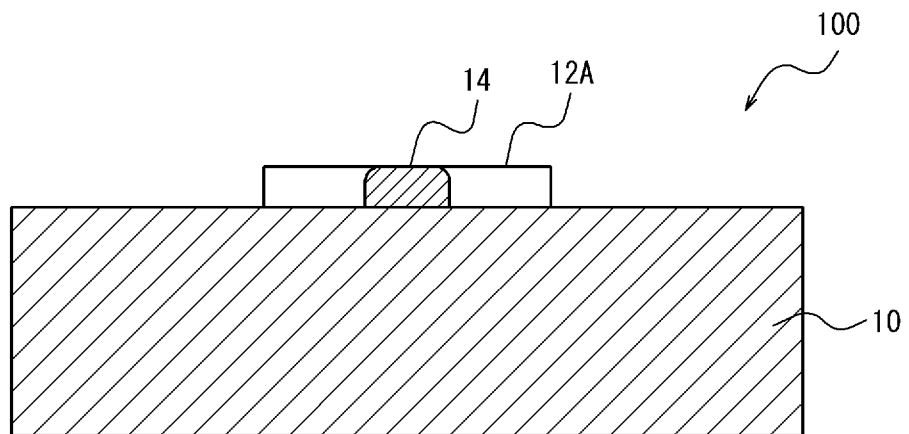
[ 1B]



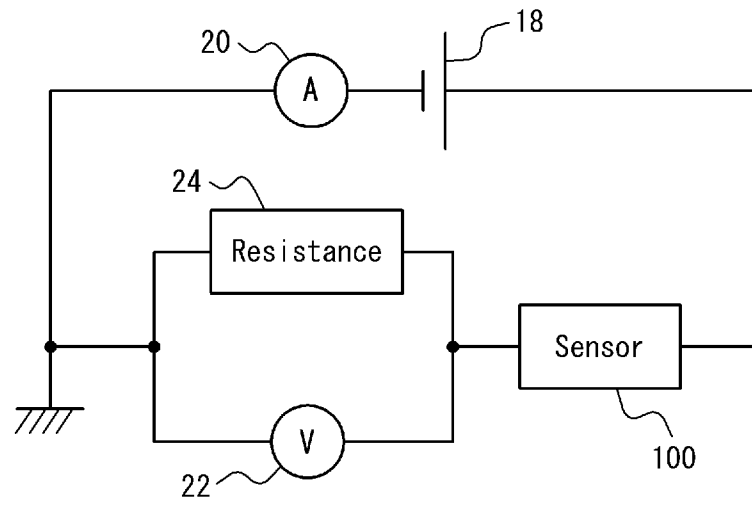
[ 1C]



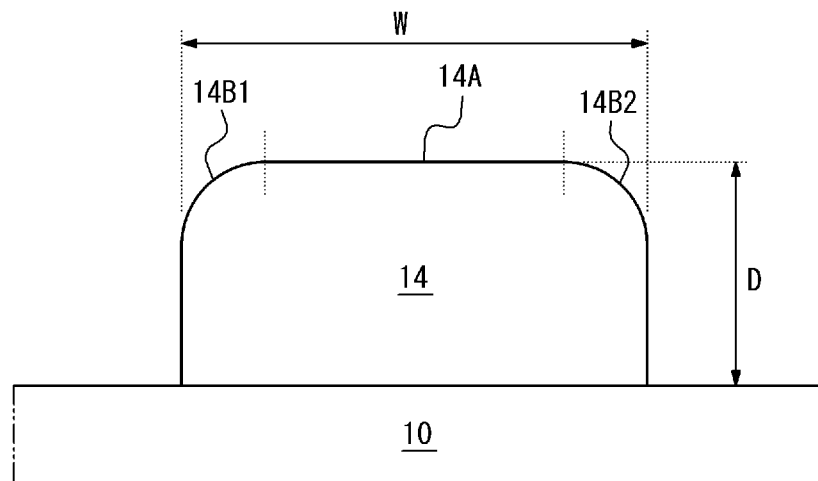
[ 1D]



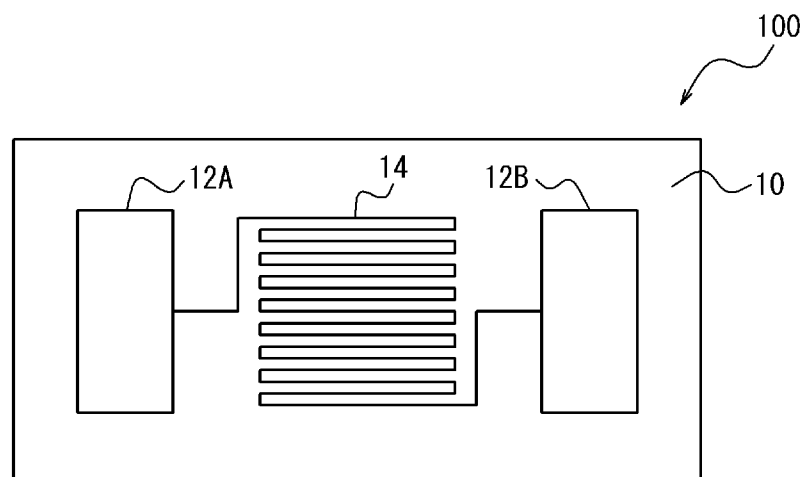
[ 図 2 ]



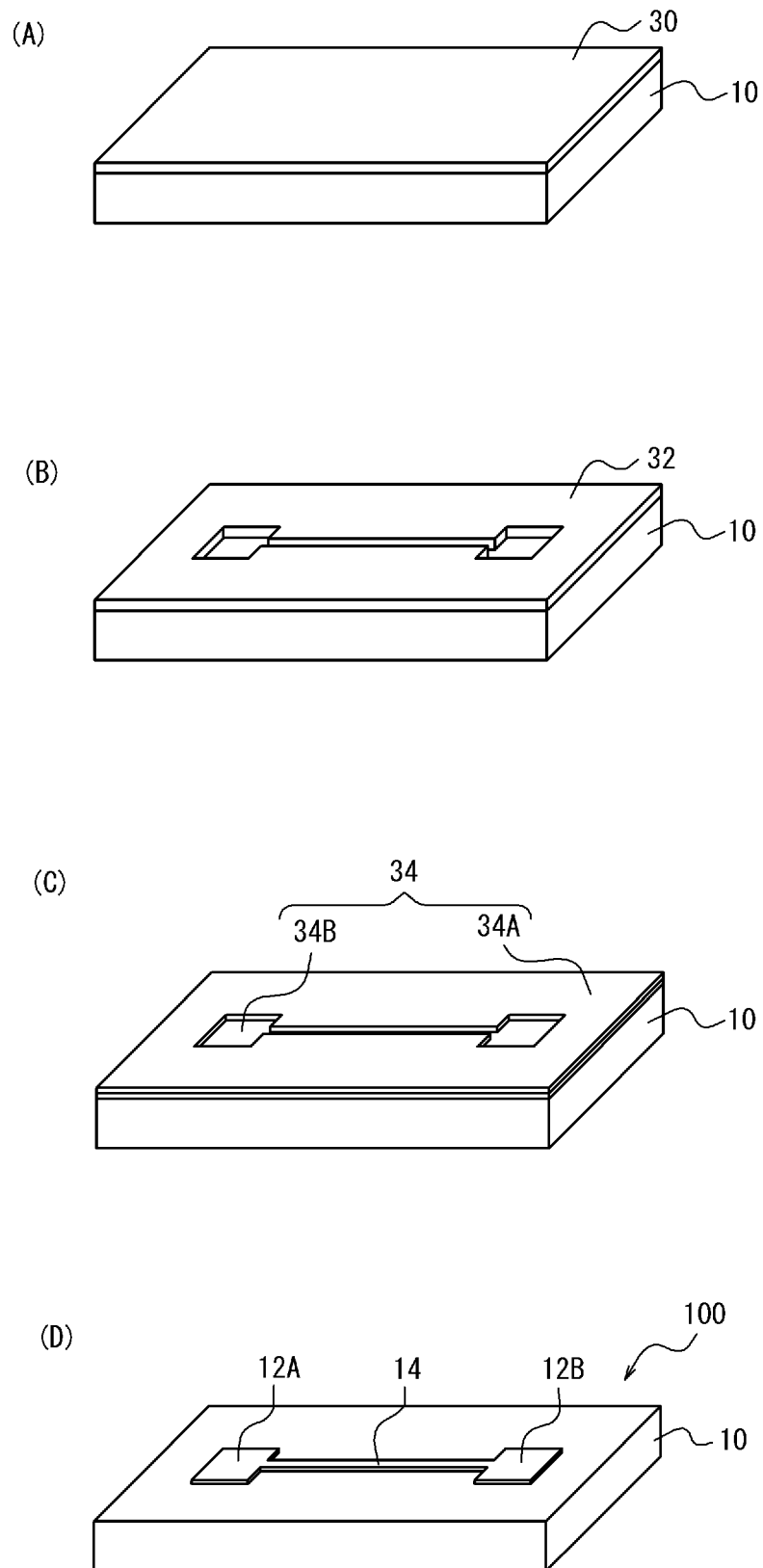
[ 図 3 ]



[ 図 4 ]



[ 5 ]



[ 図 6 ]



線幅 40nm



線幅 50nm



線幅 80nm

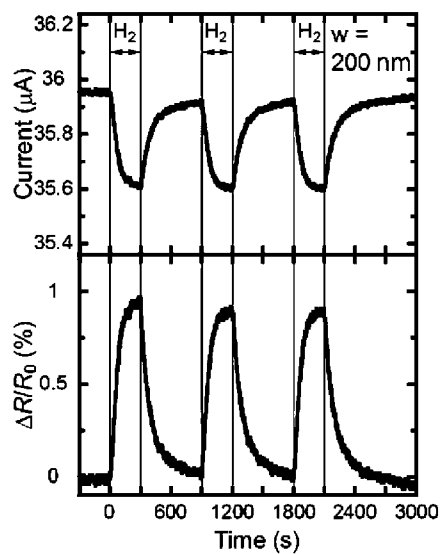
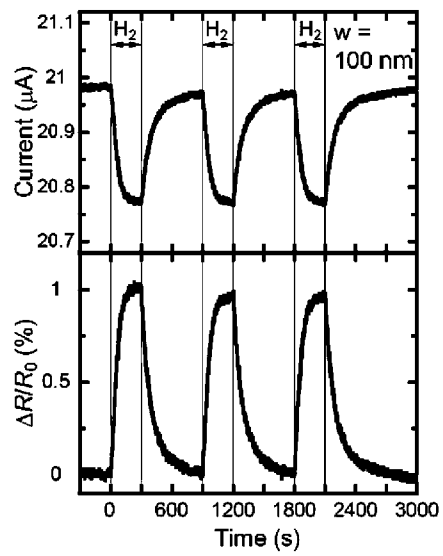
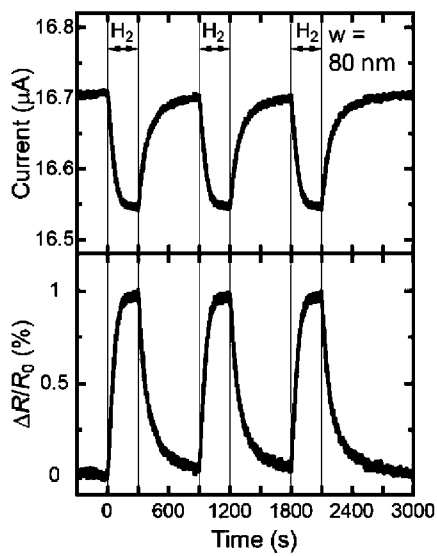
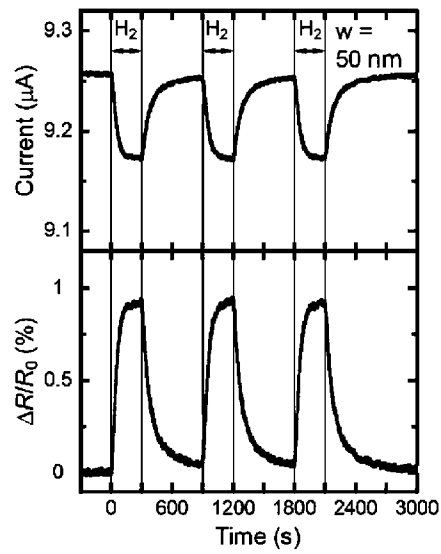
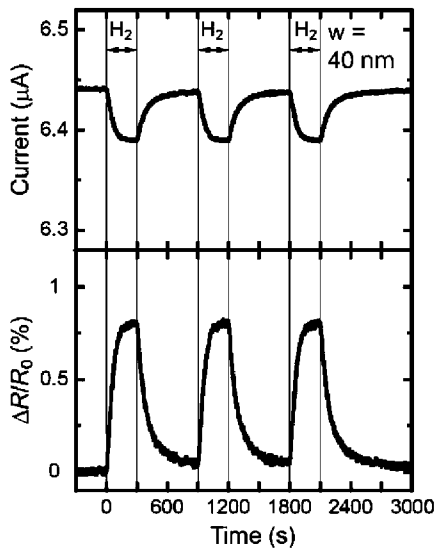


線幅 100nm

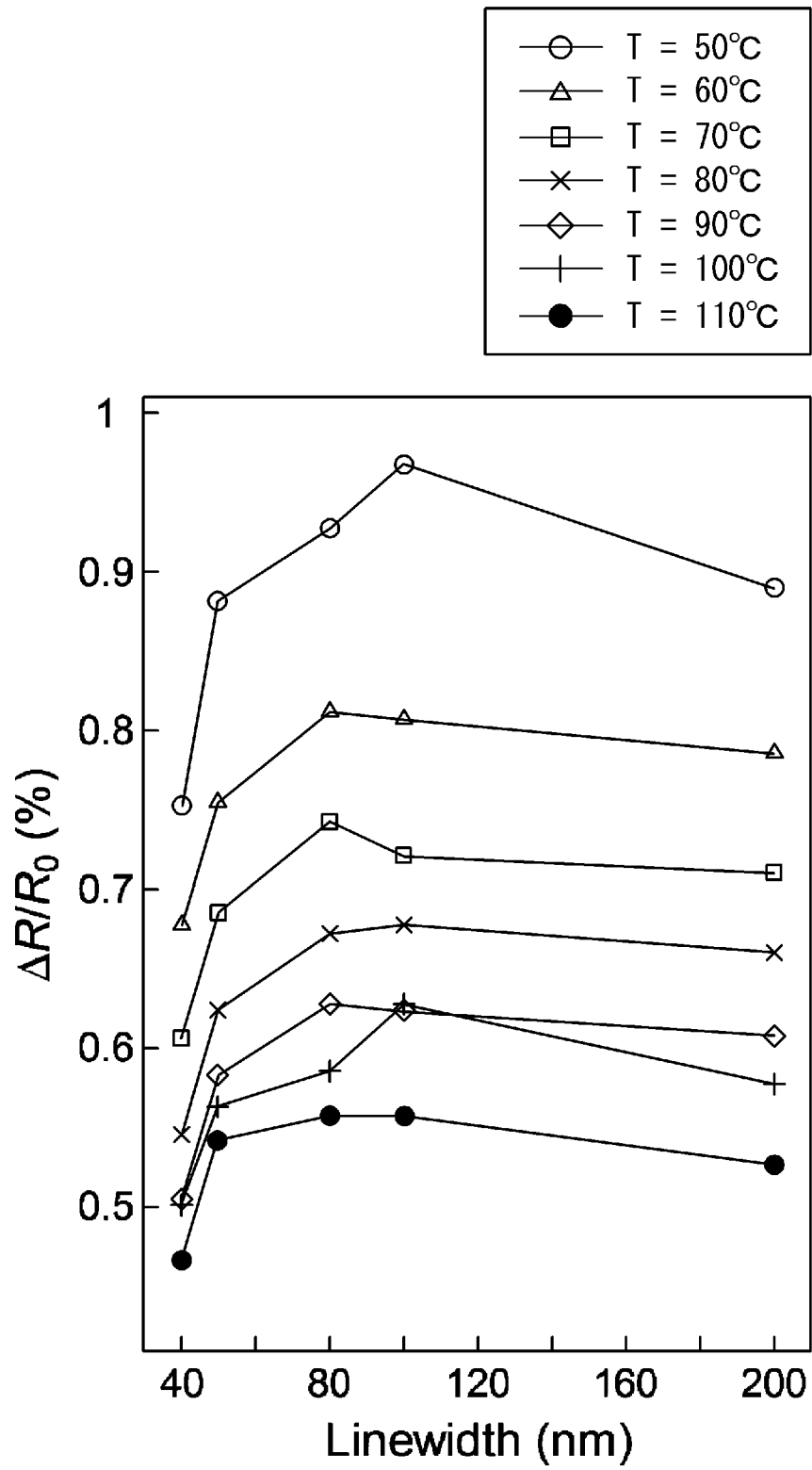


線幅 200nm

[ 7 ]

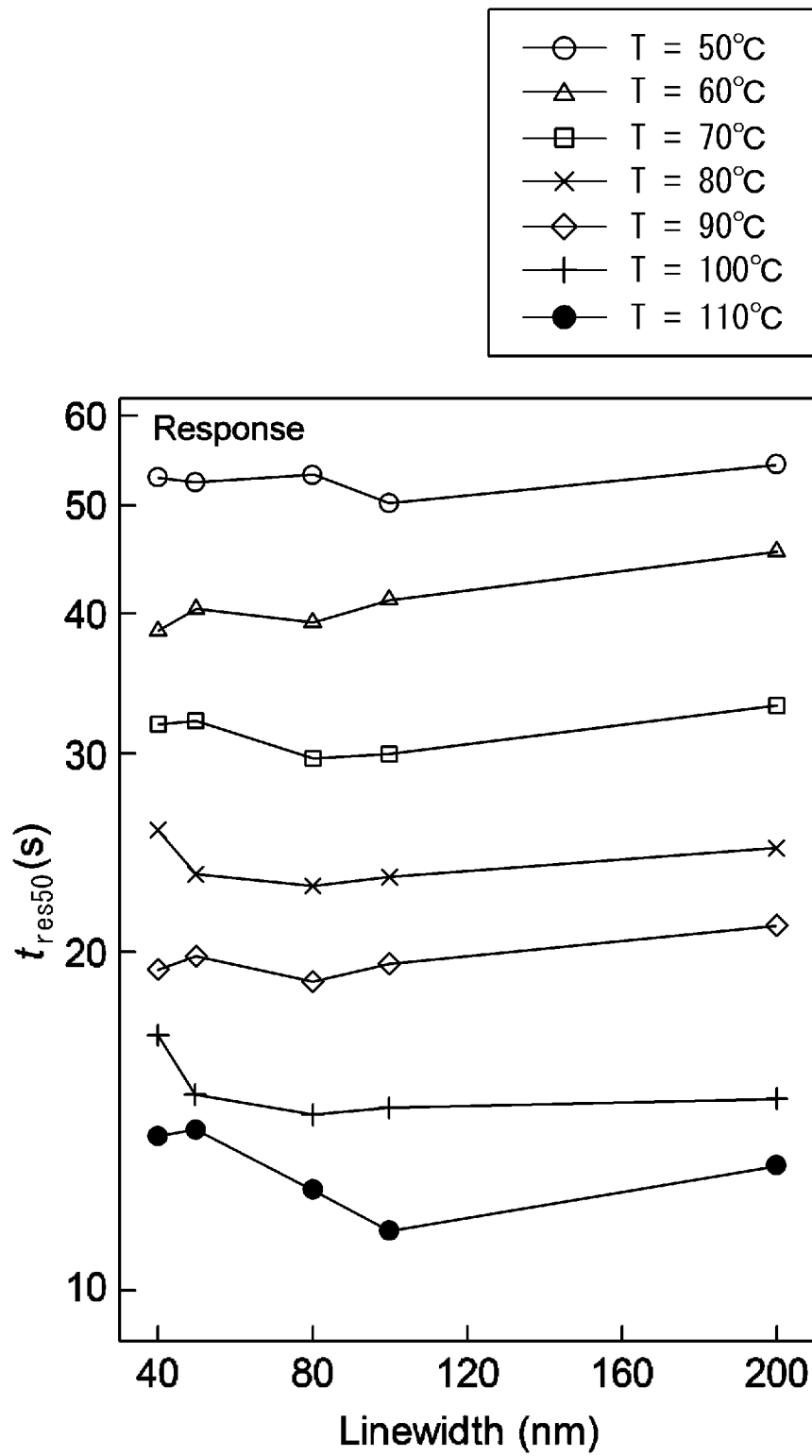
 $T = 50^\circ\text{C}$

[ 8 ]

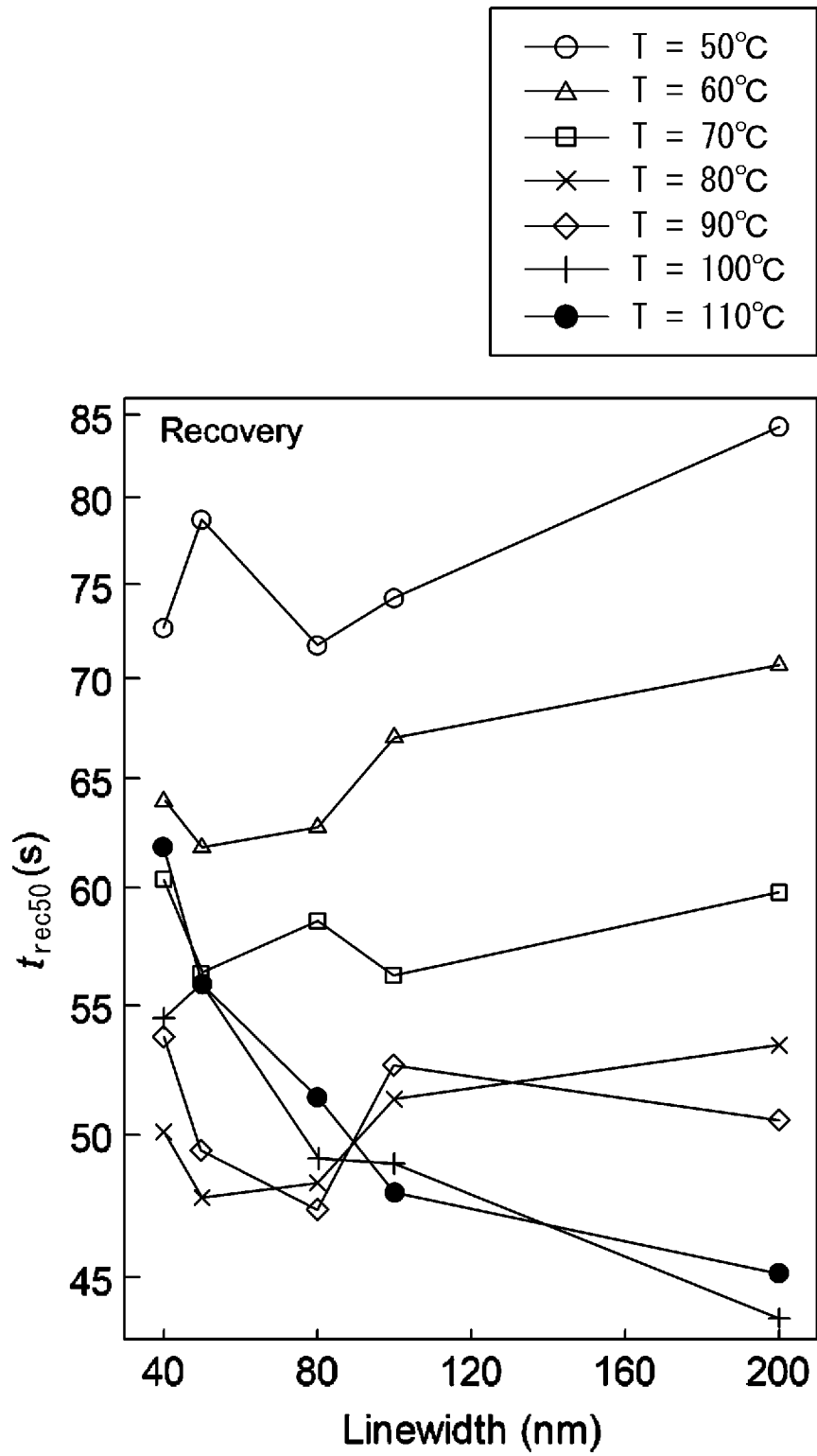




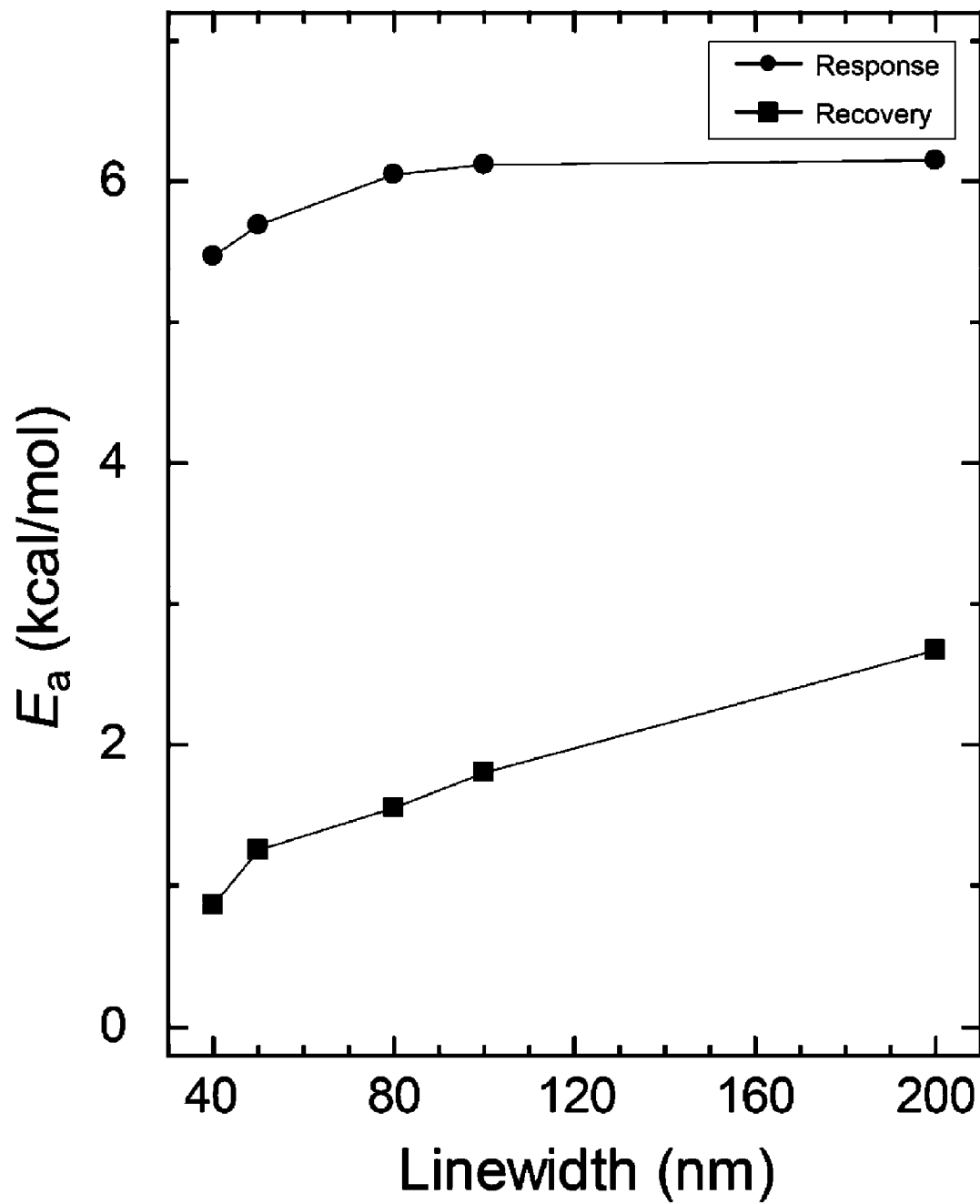
[ 9 ]



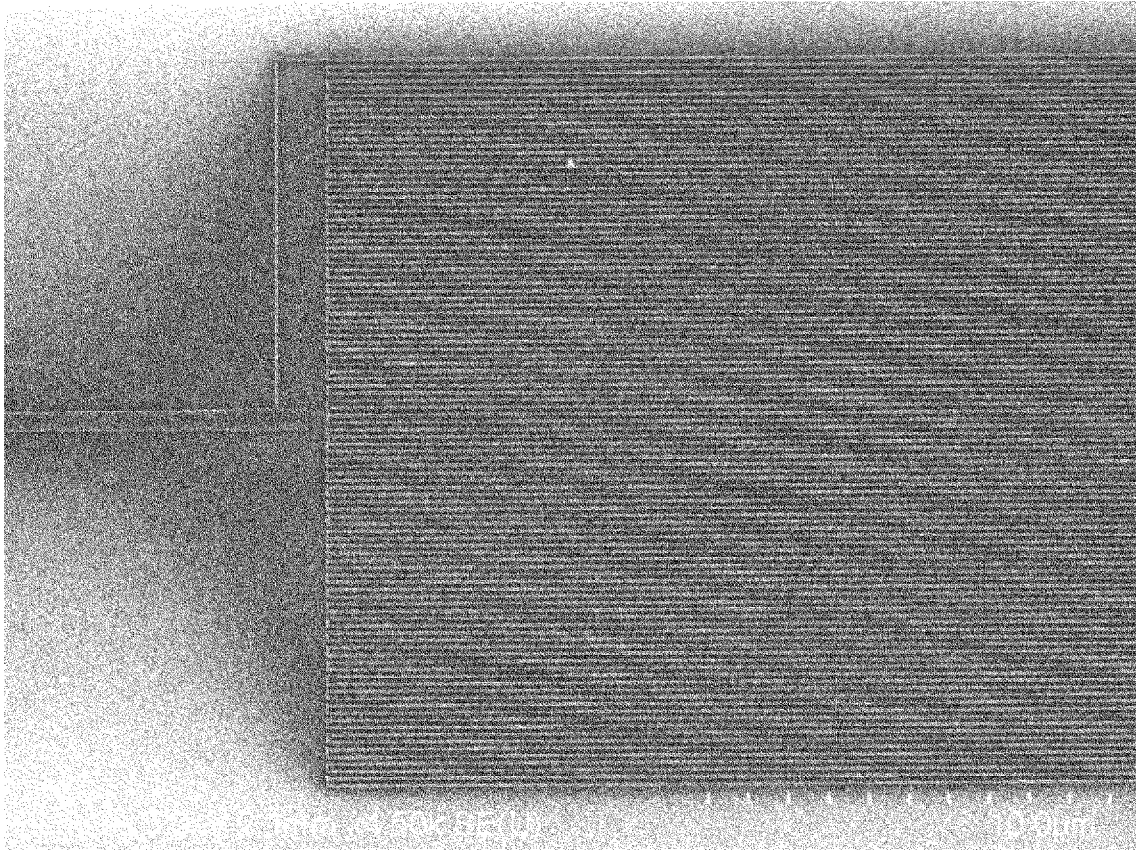
[ 10 ]



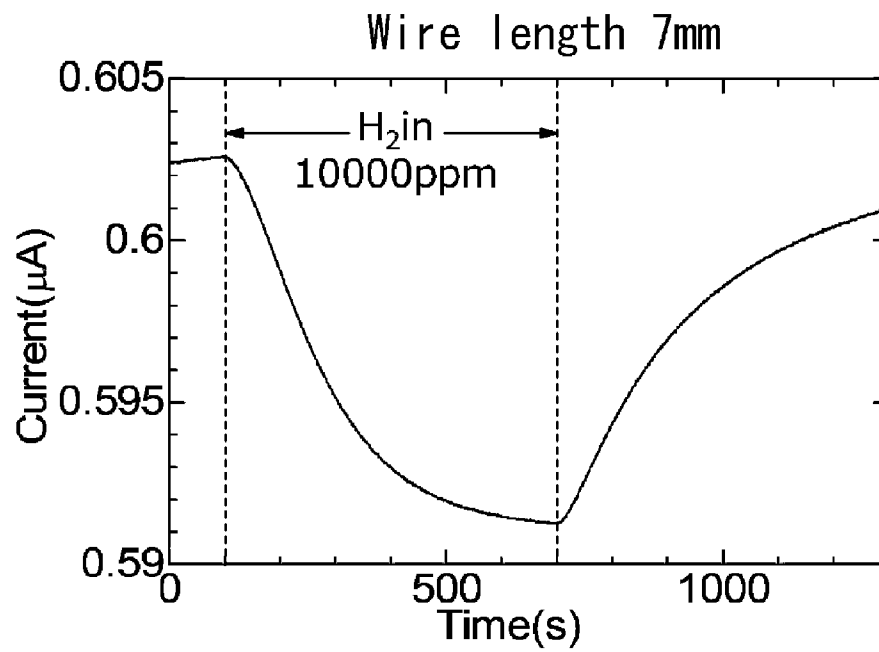
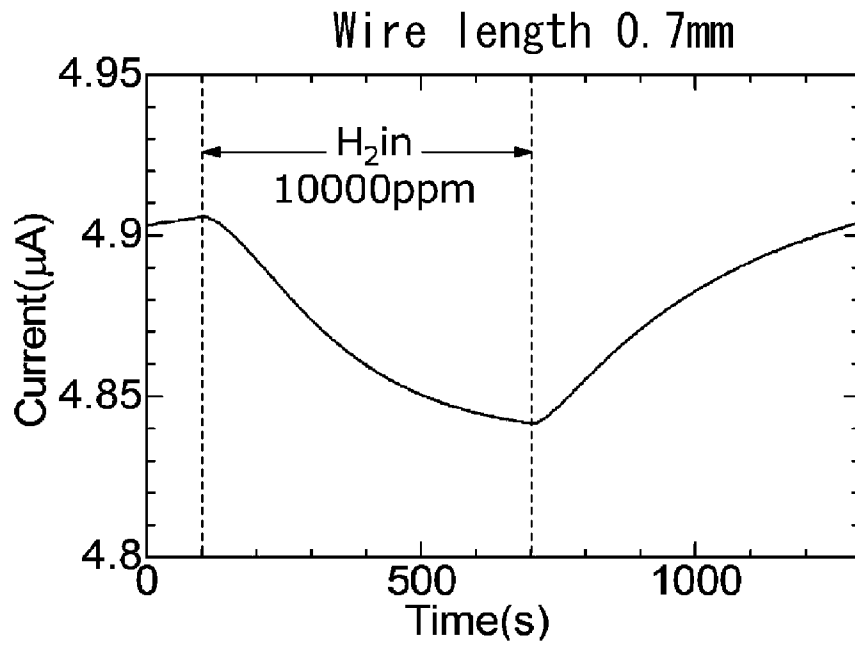
[ 11 ]



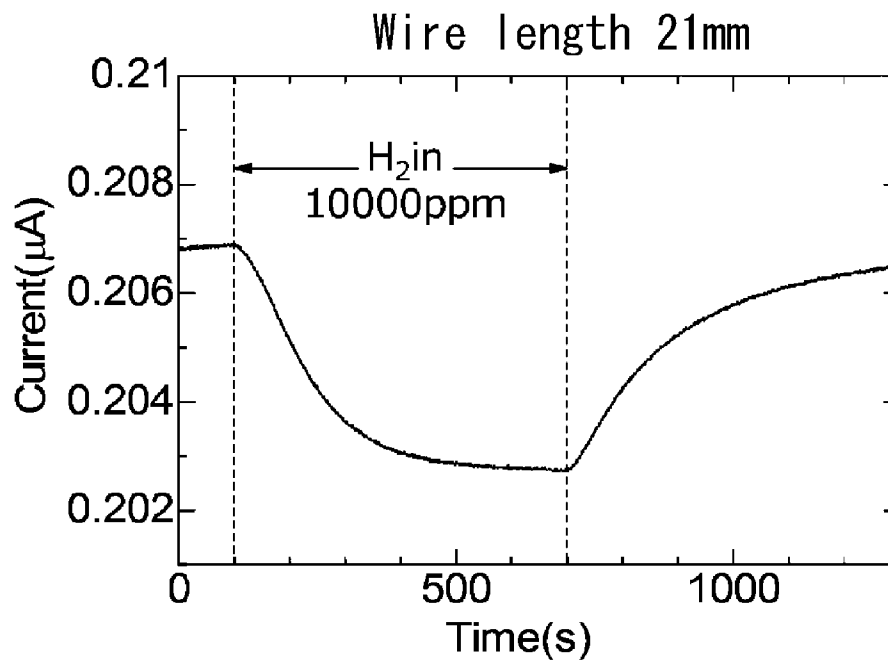
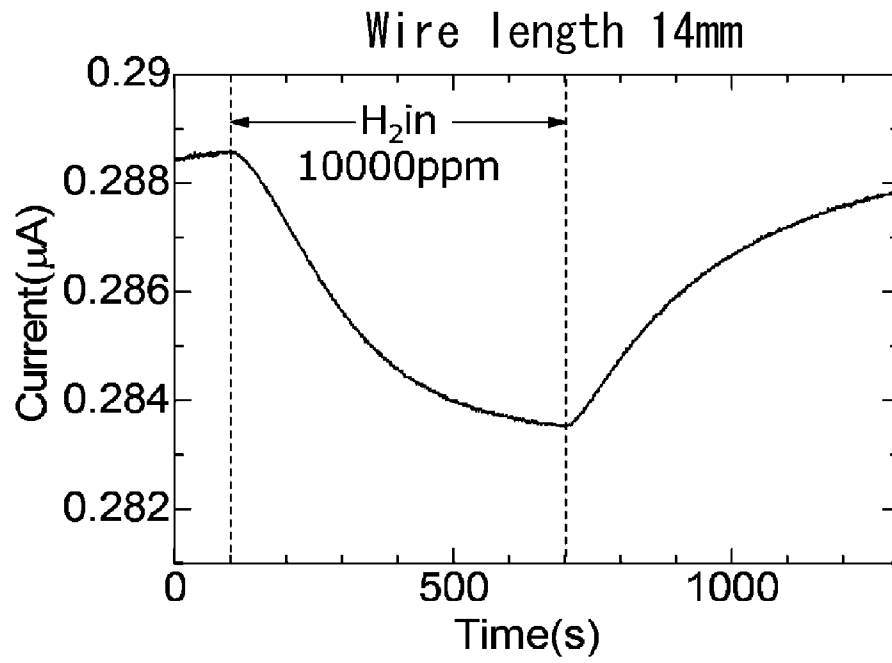
[ 12 ]



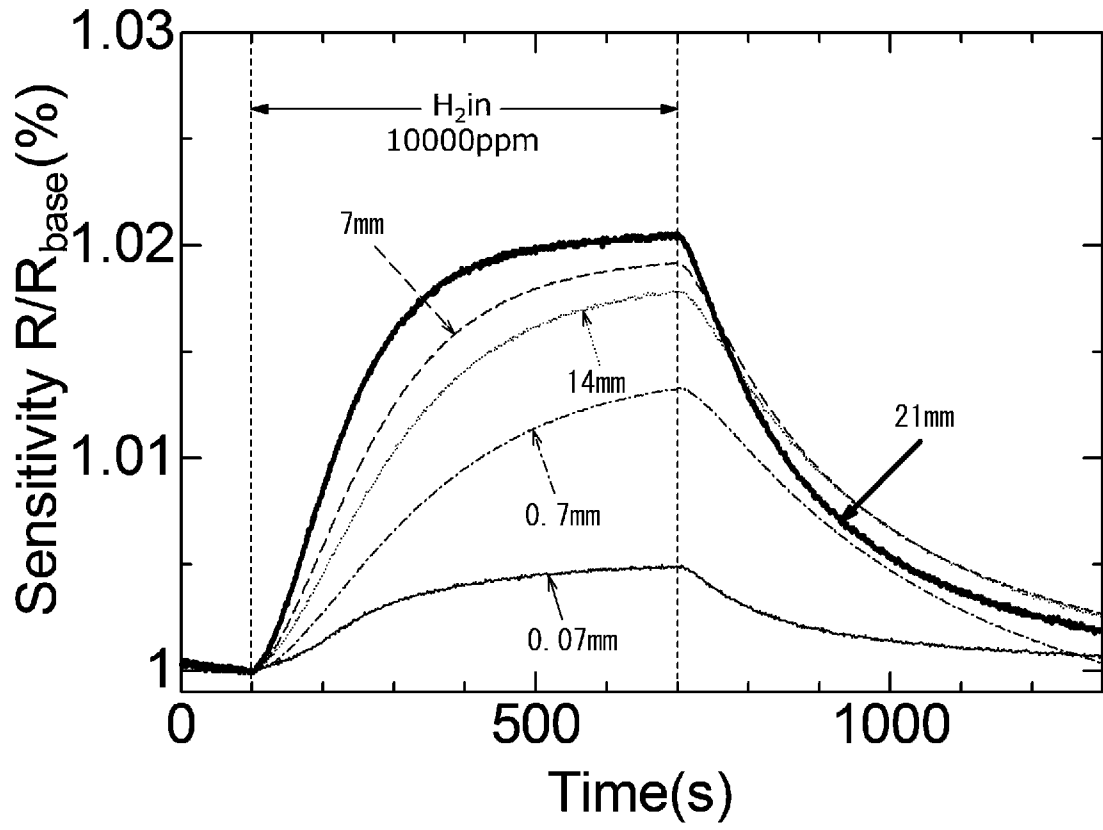
[ 13A]



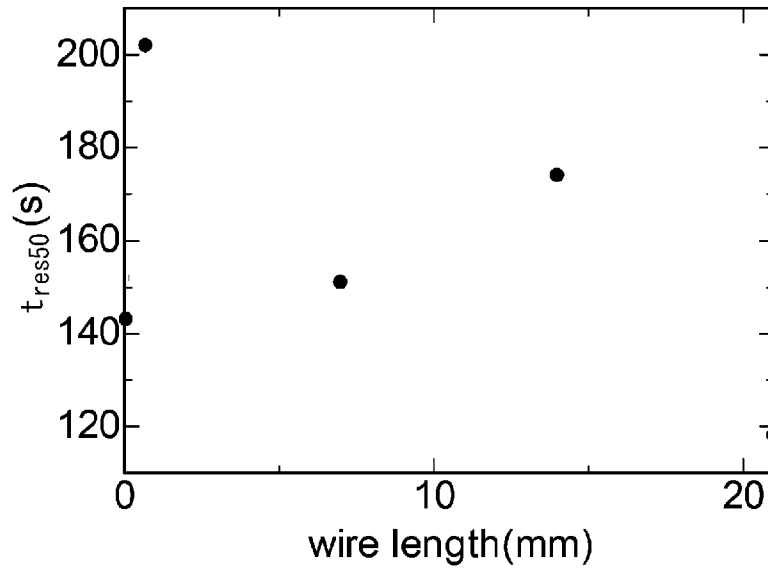
[ 13B ]



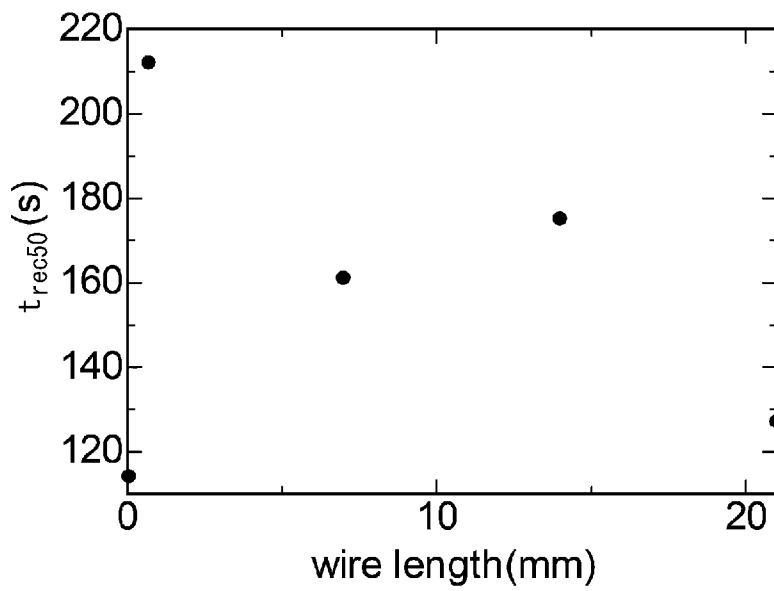
[ 14 ]



[ 15]



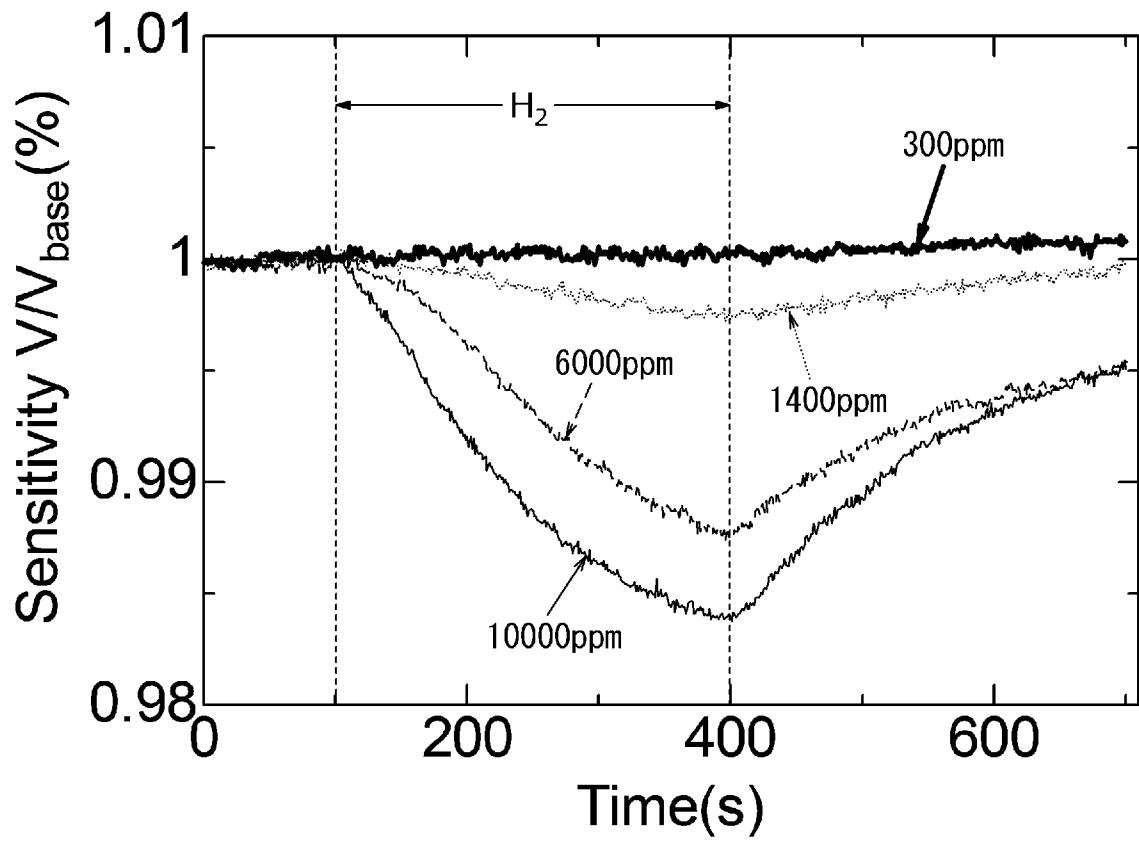
Response



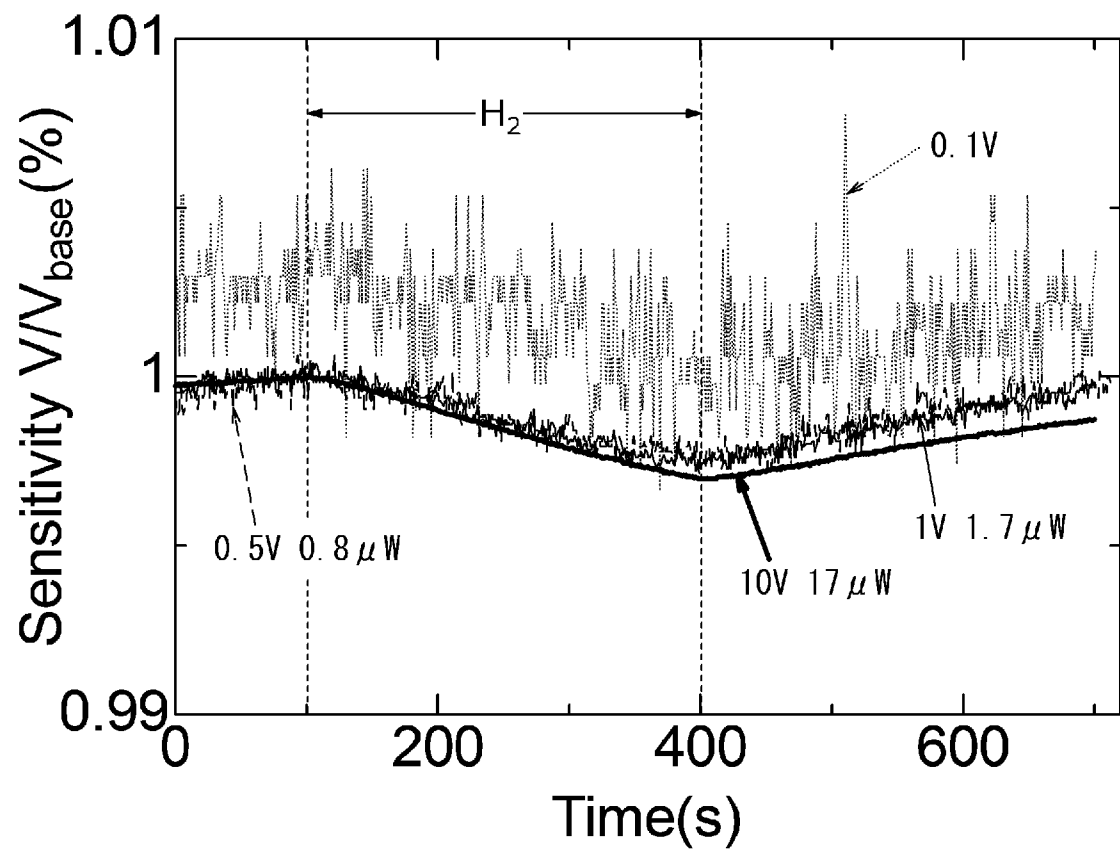
Recovery



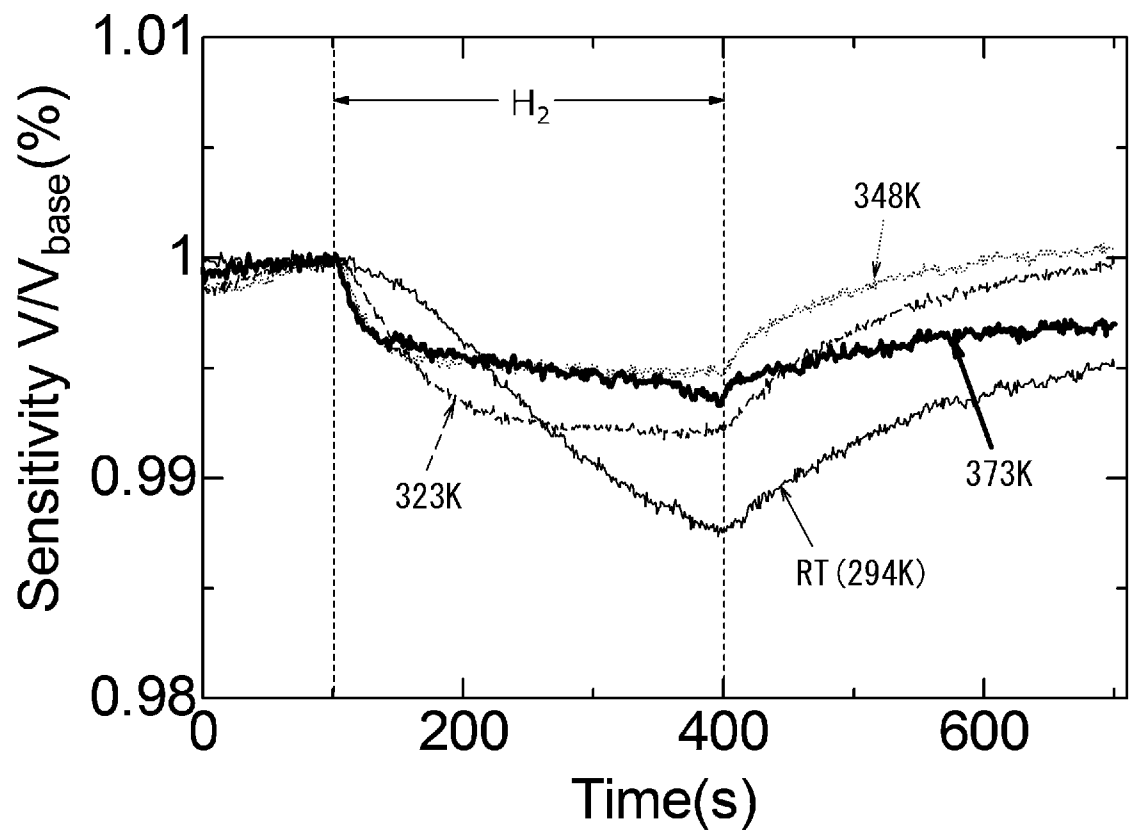
[ 16 ]



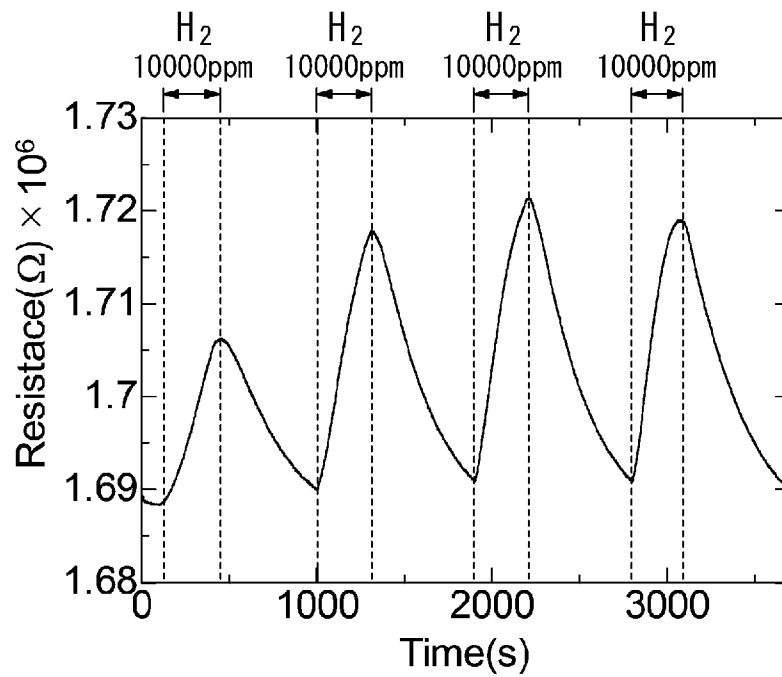
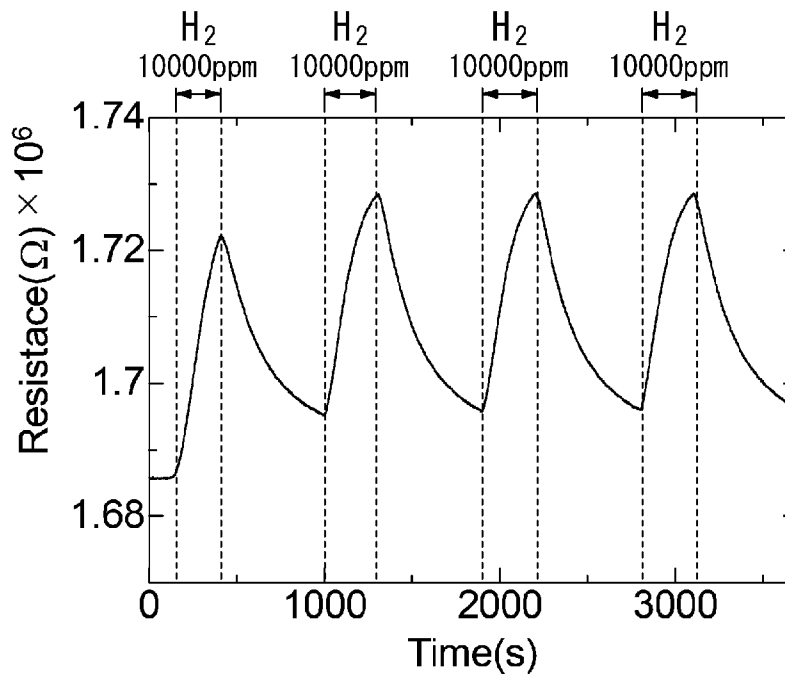
[ 17 ]



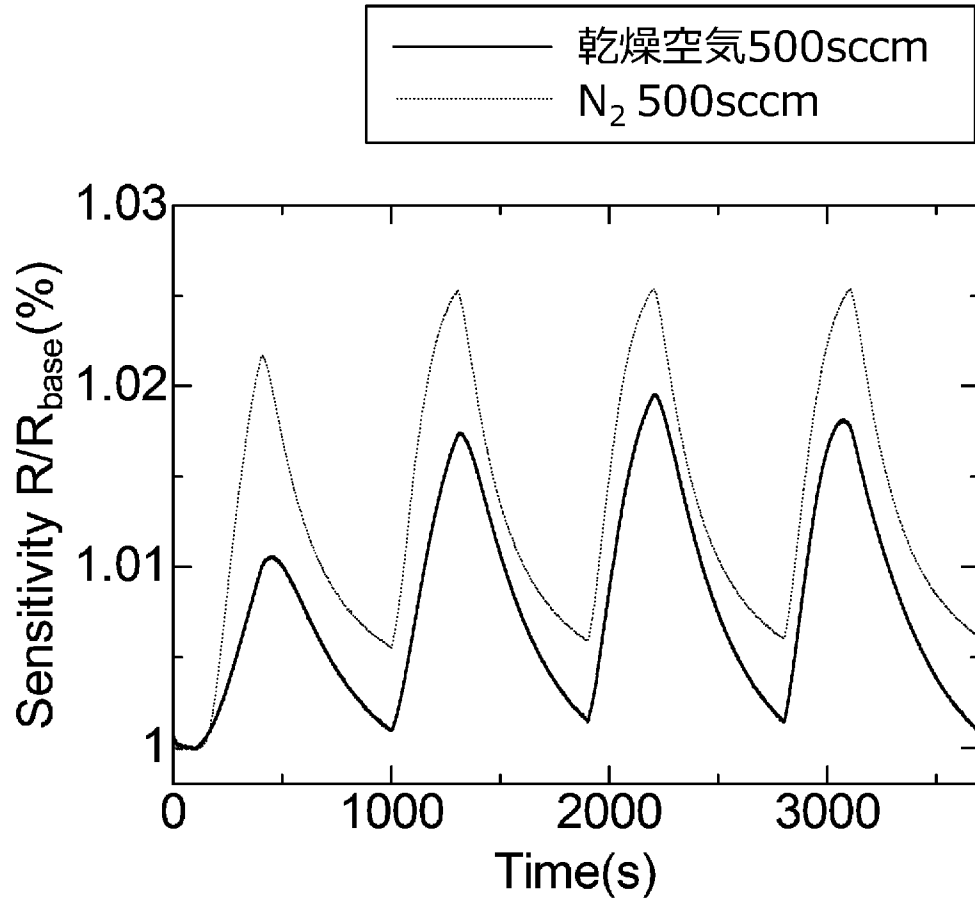
[ 18 ]



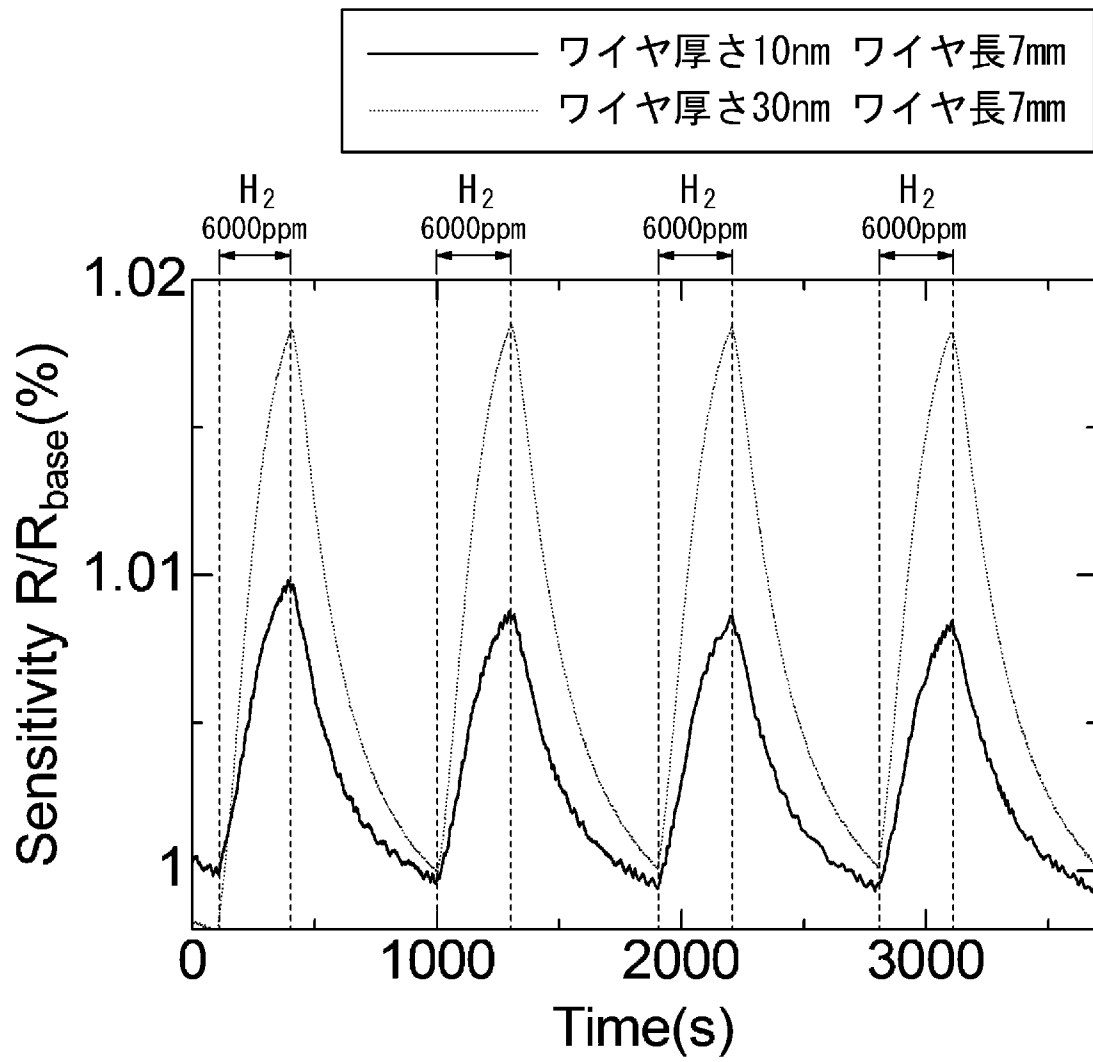
[ 19 ]

**Carrier gas : dry air 500sccm****Carrier gas :  $N_2$  500sccm**

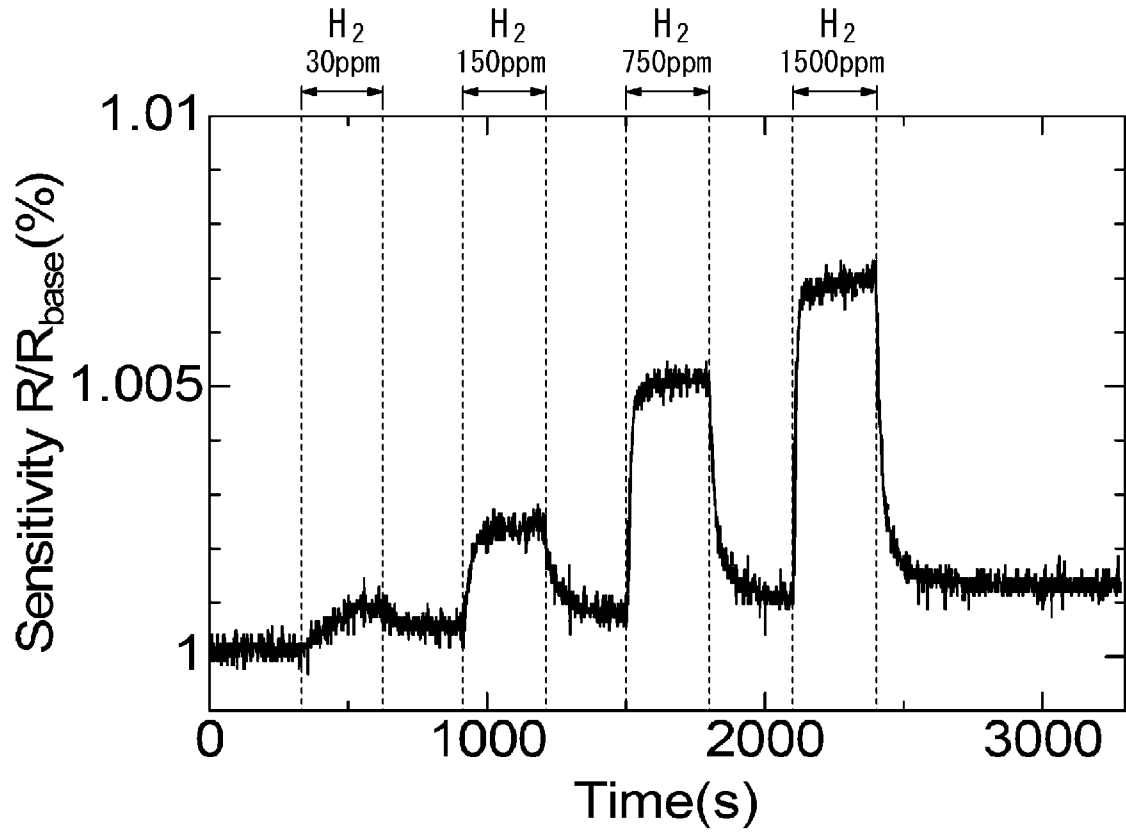
[ 図 20 ]



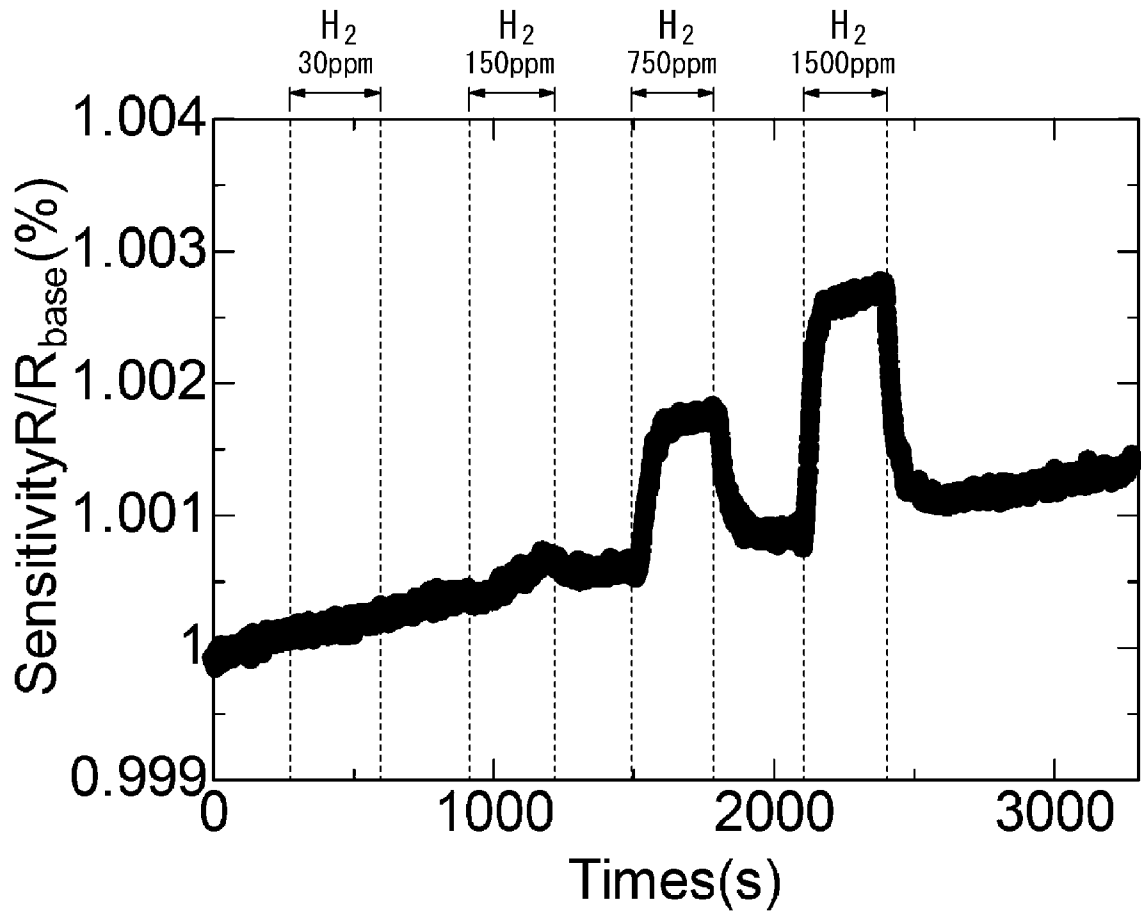
[ 21 ]



[ 22 ]



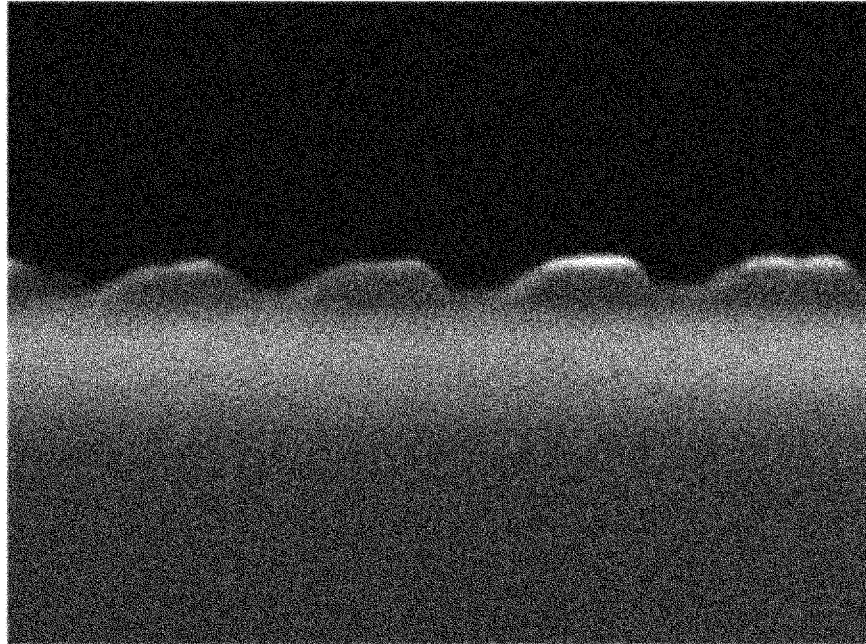
[ 23 ]



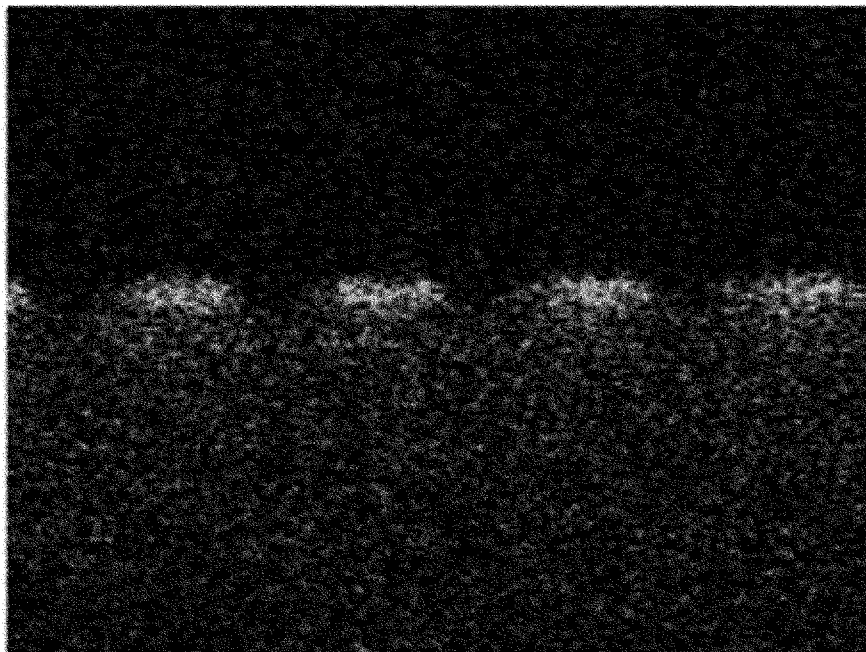


[ 図 24 ]

断面SEM像

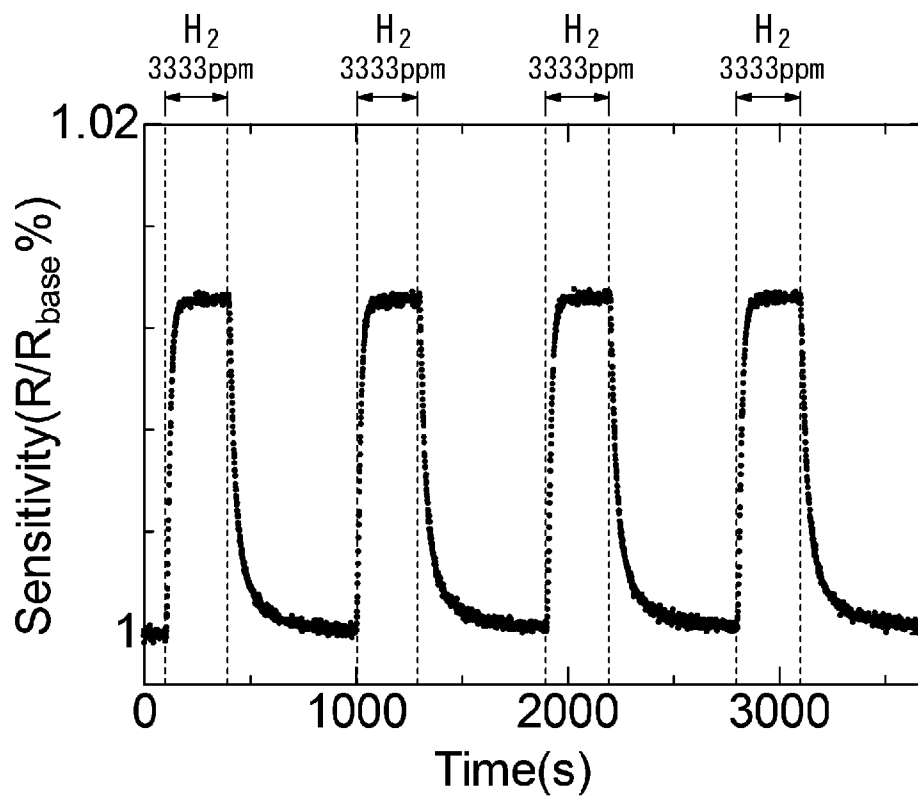
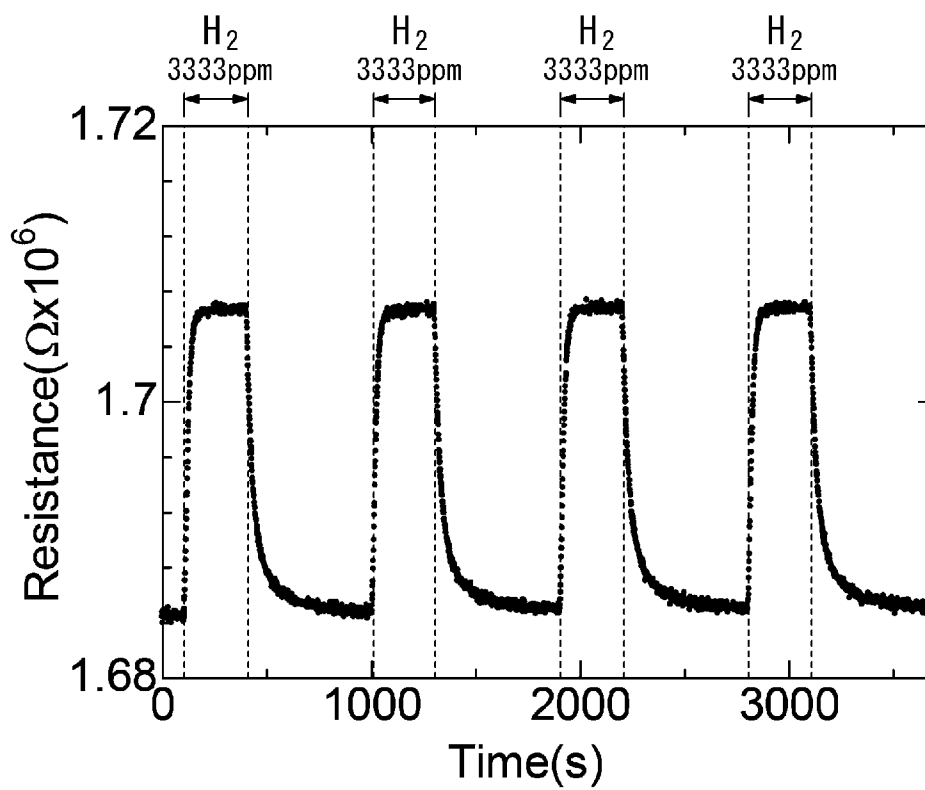


500nm

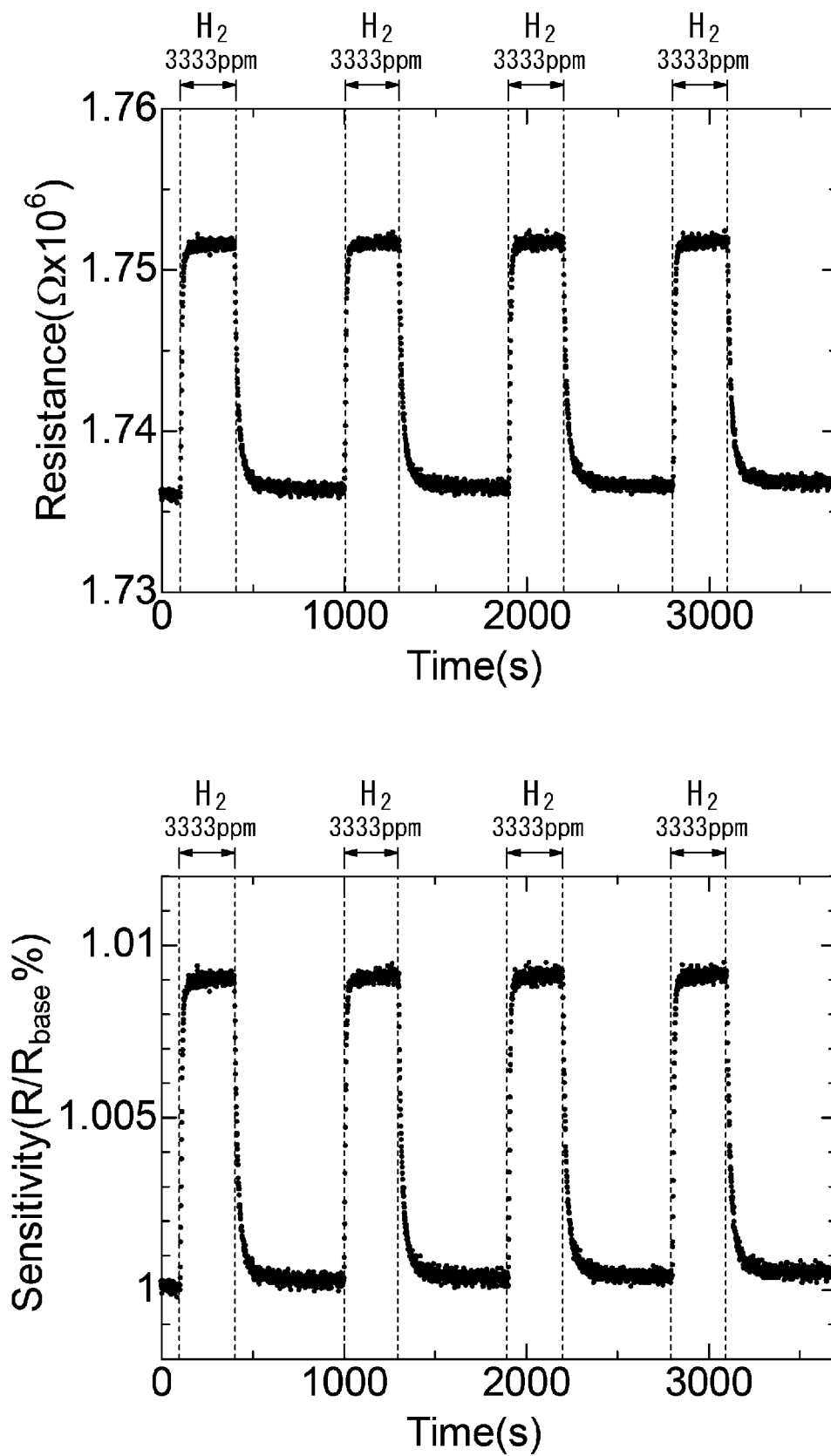
断面EDS元素マッピング像  
Pd L シリーズ

500nm

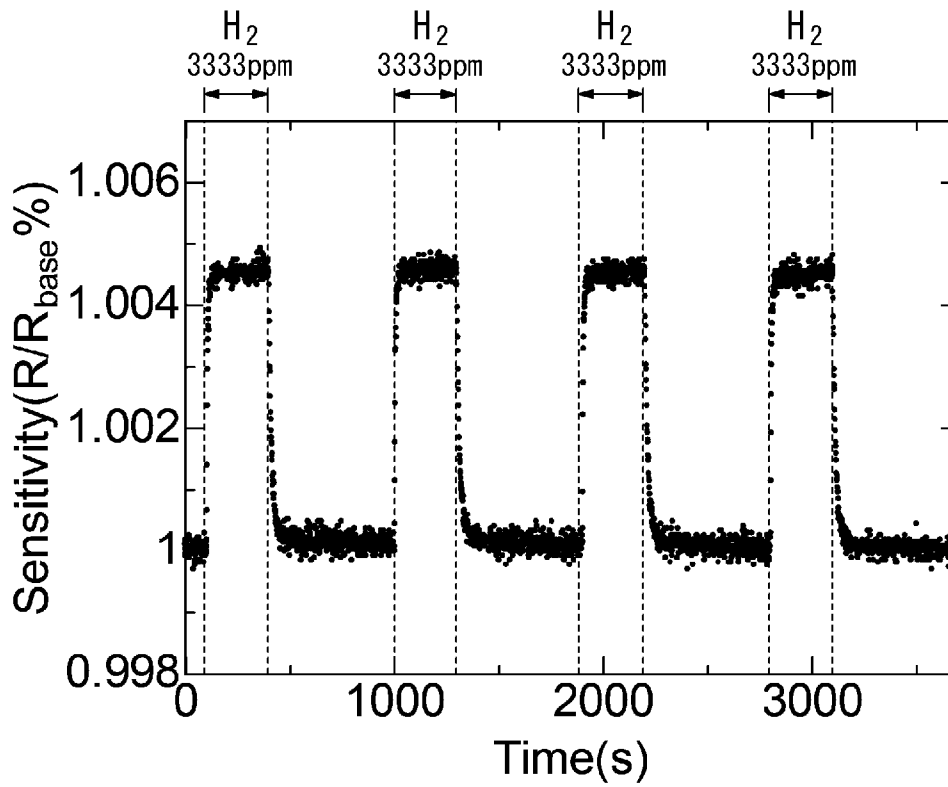
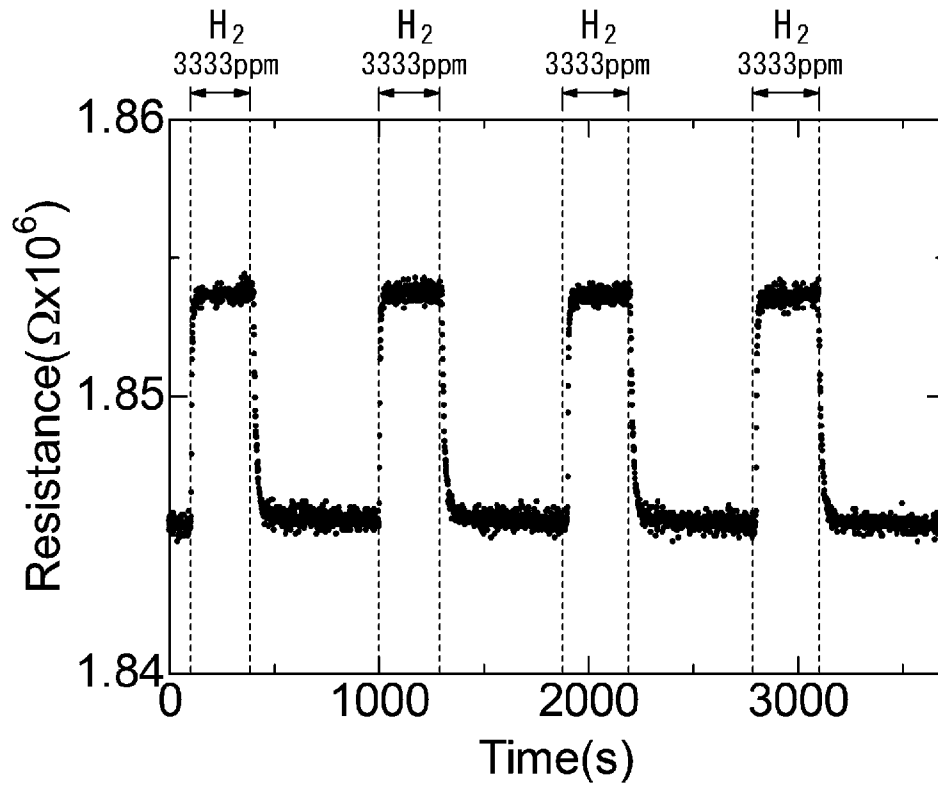
[ 25 ]



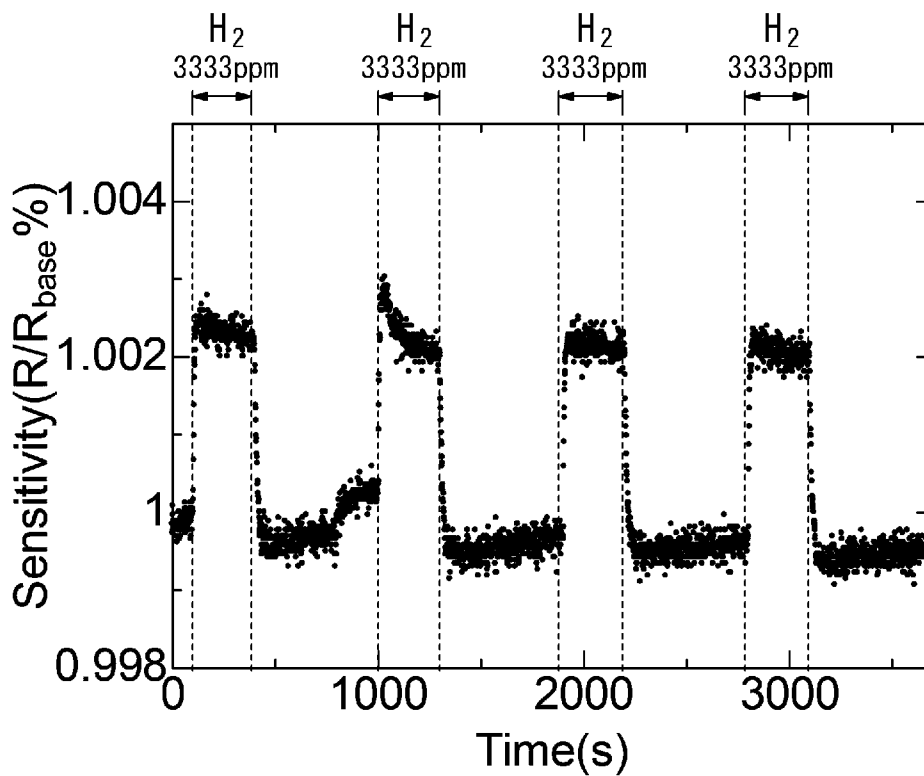
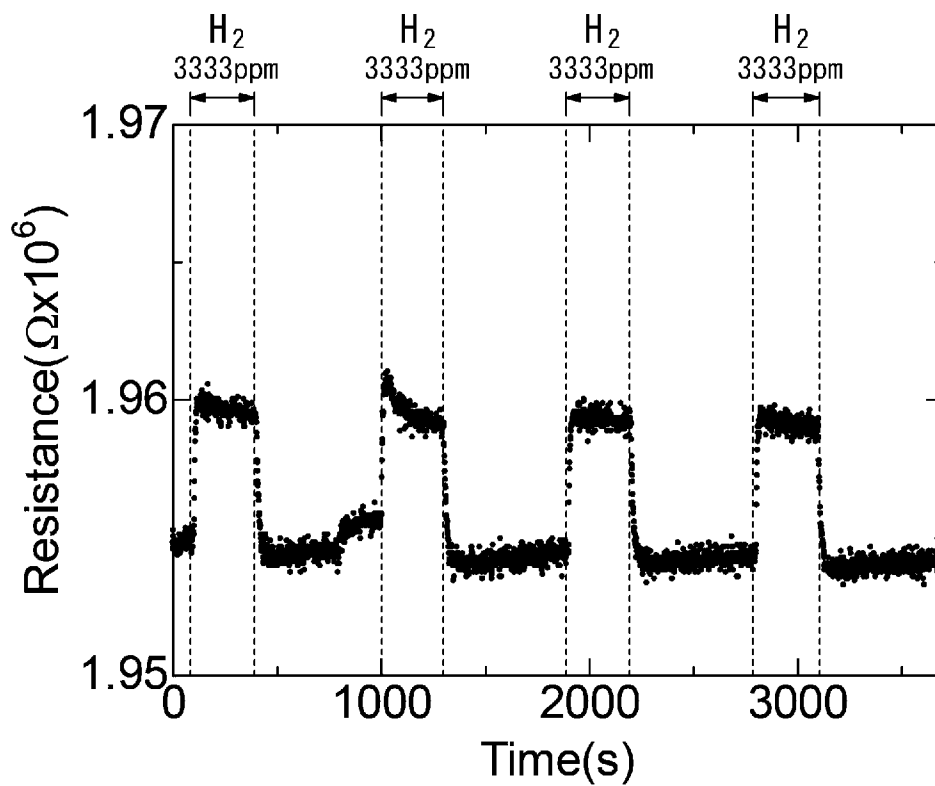
[ 26 ]



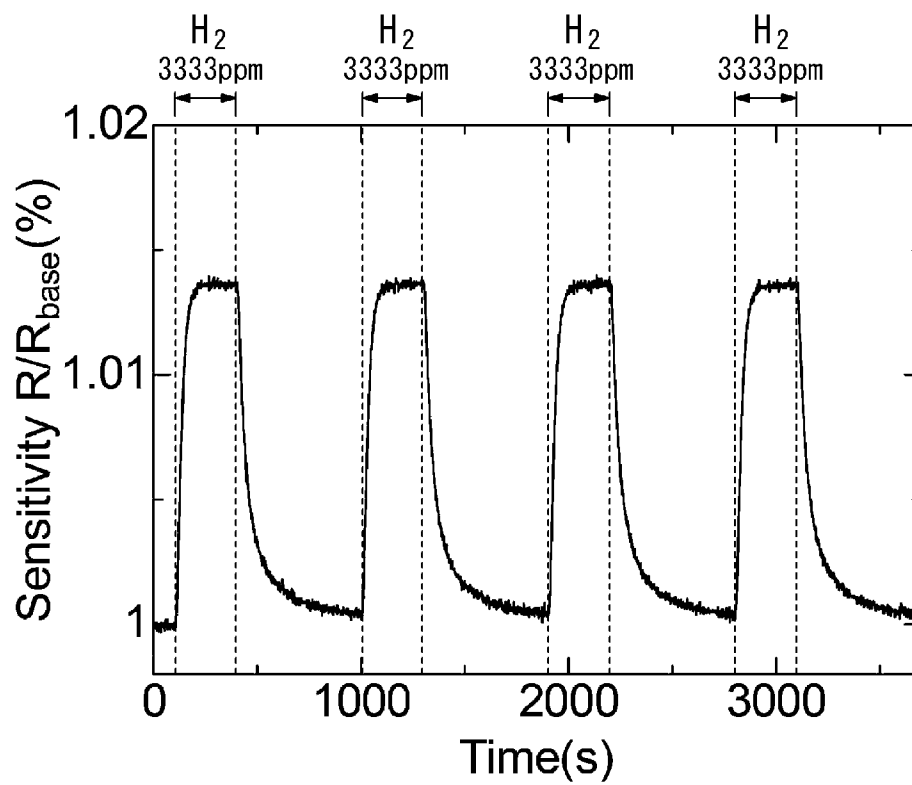
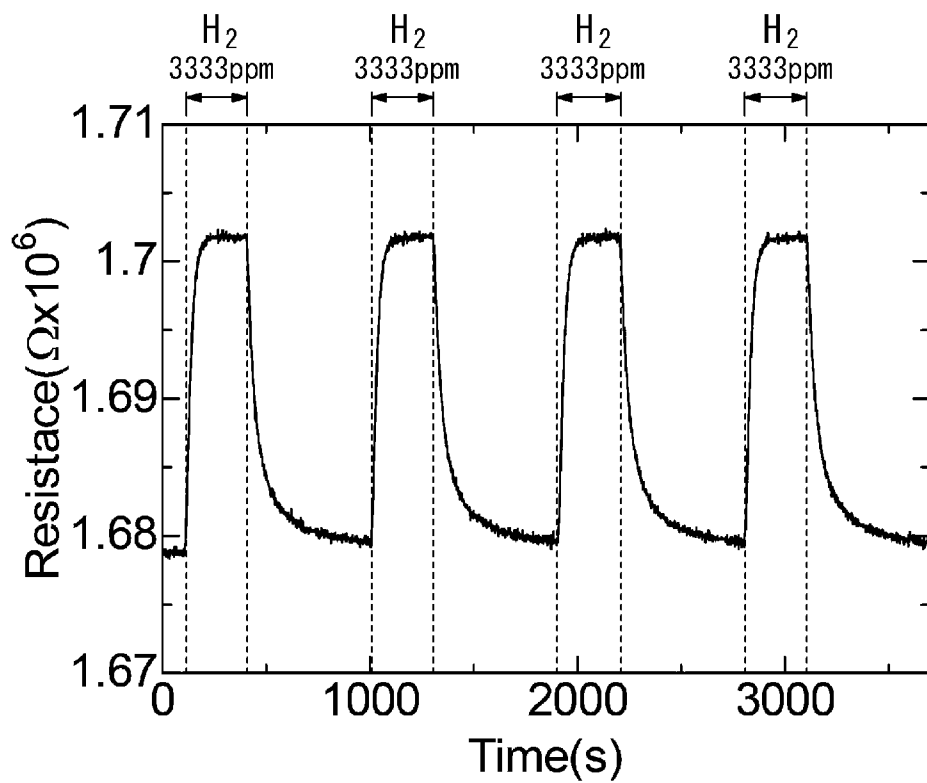
[ 27 ]



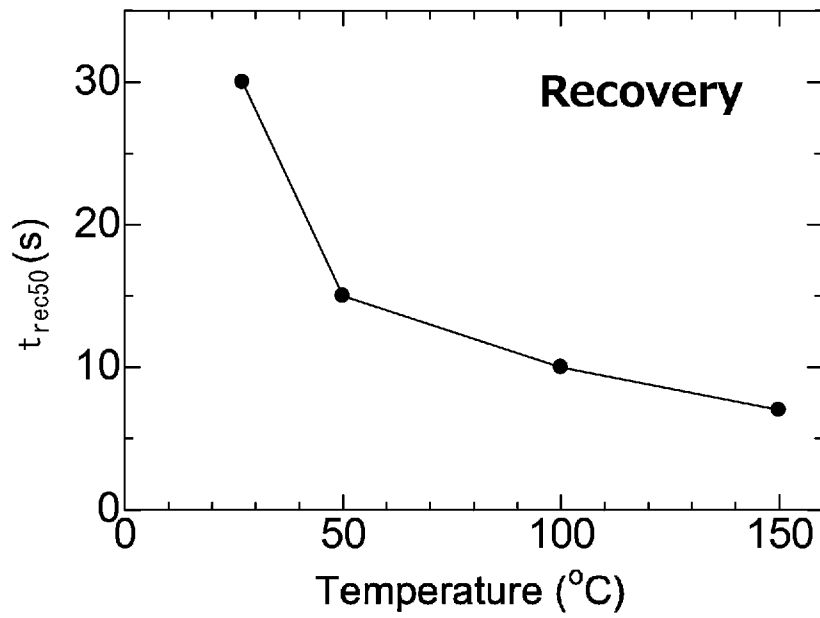
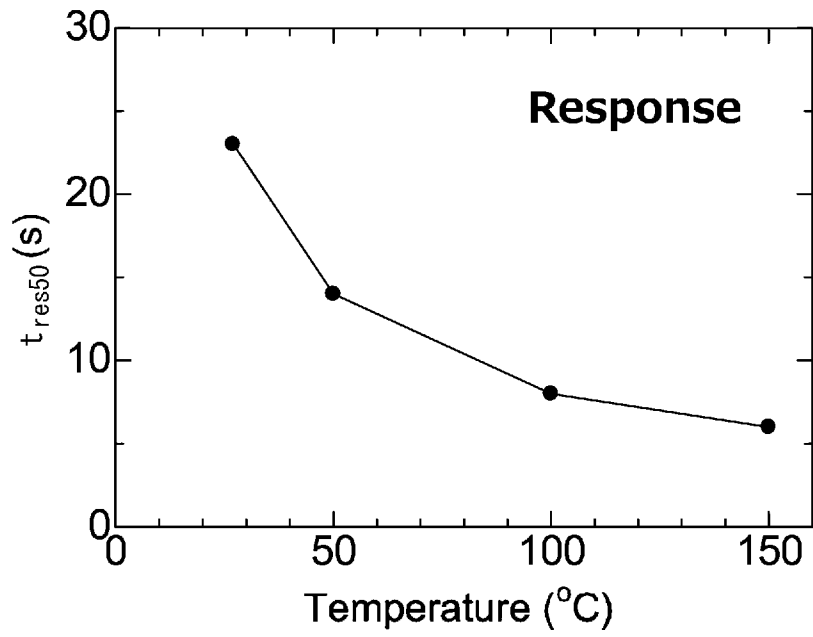
[ 28]



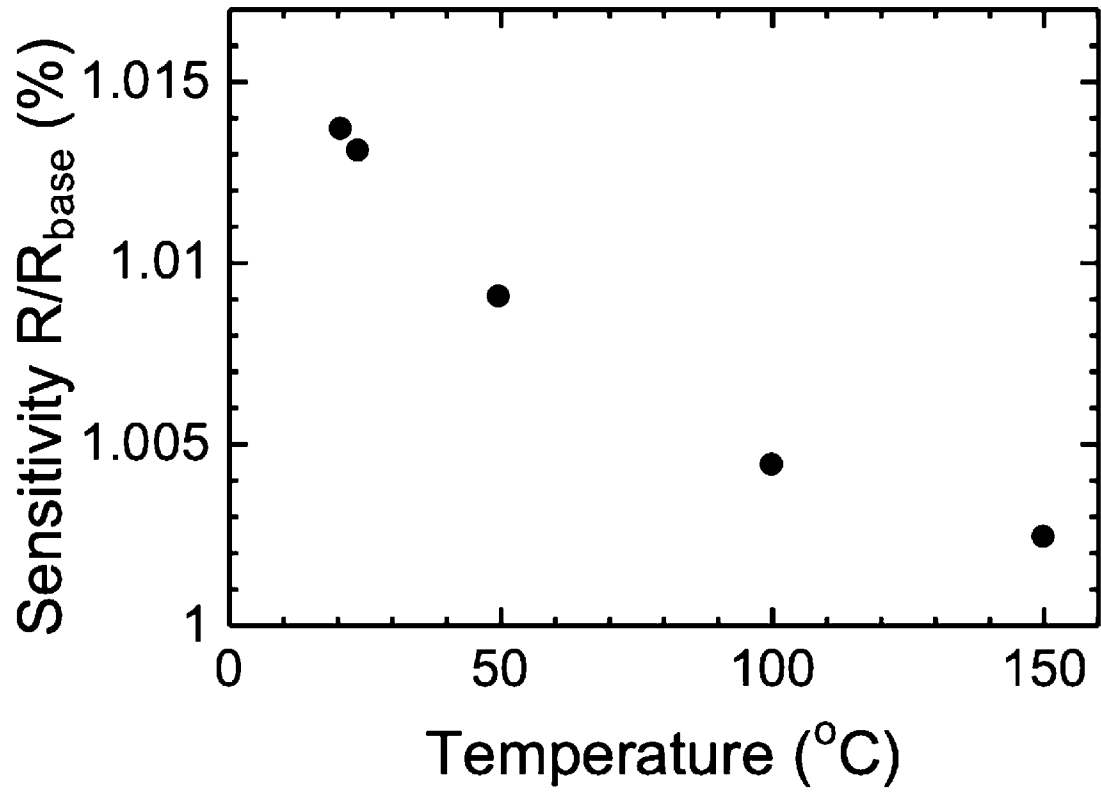
[ 29 ]



[ 30 ]

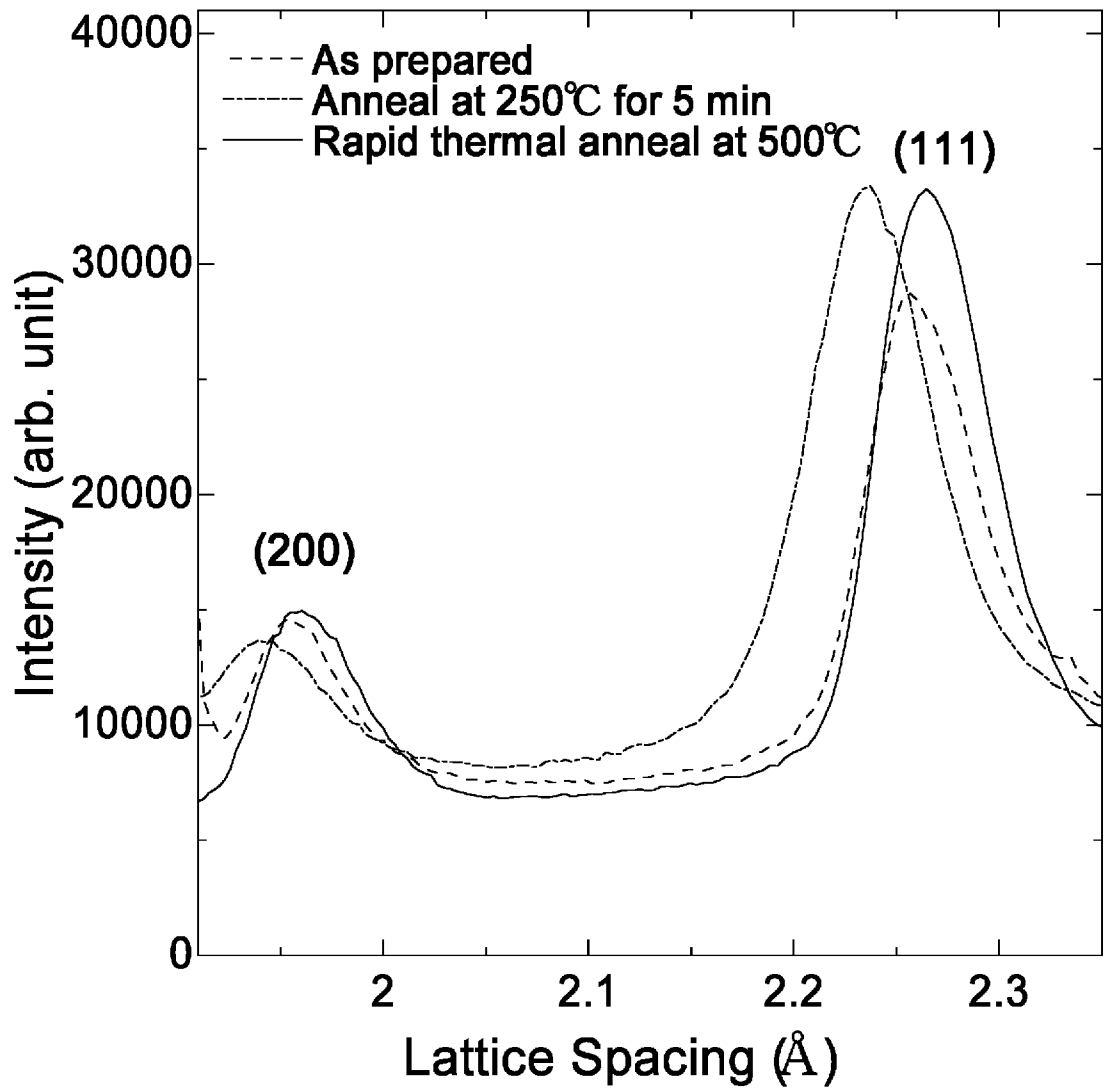


[ 31 ]

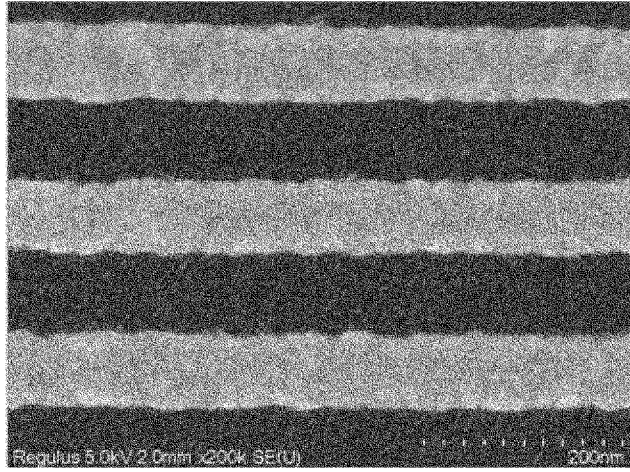
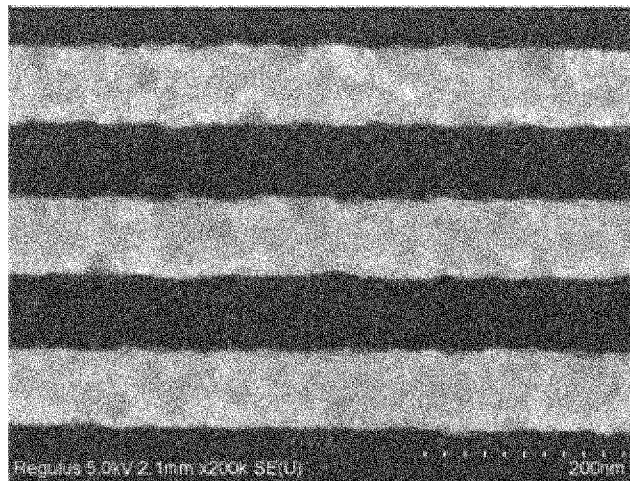
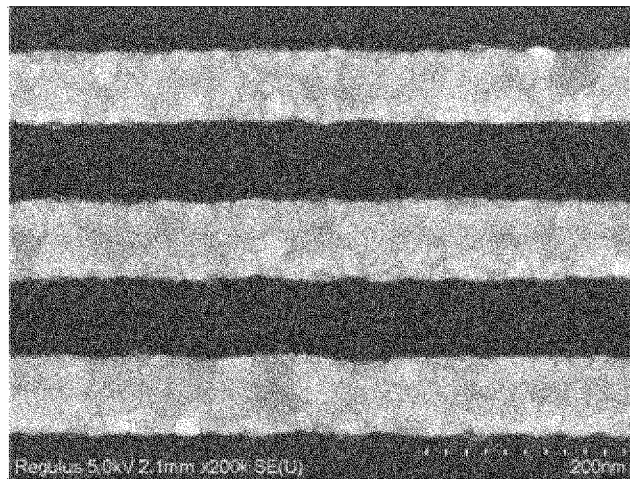




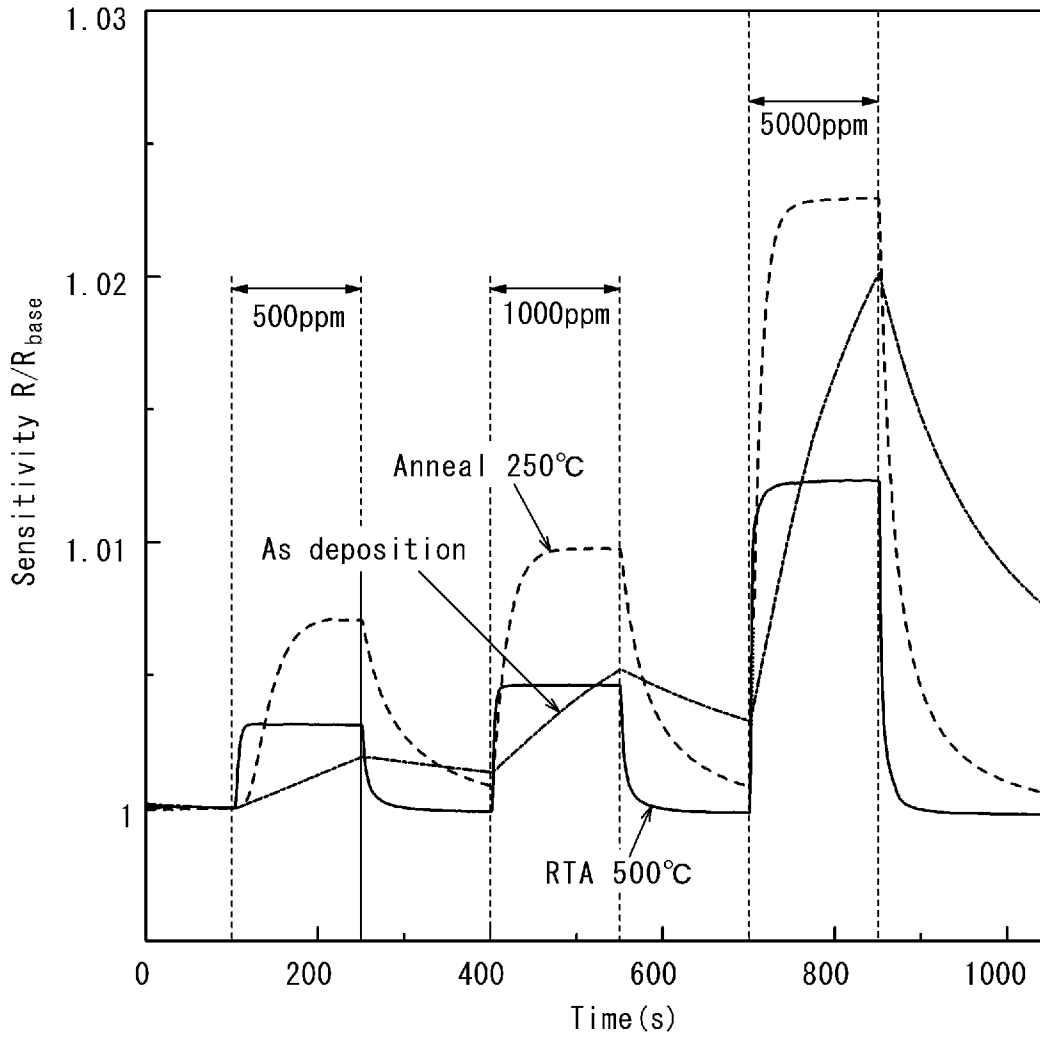
[ 32 ]



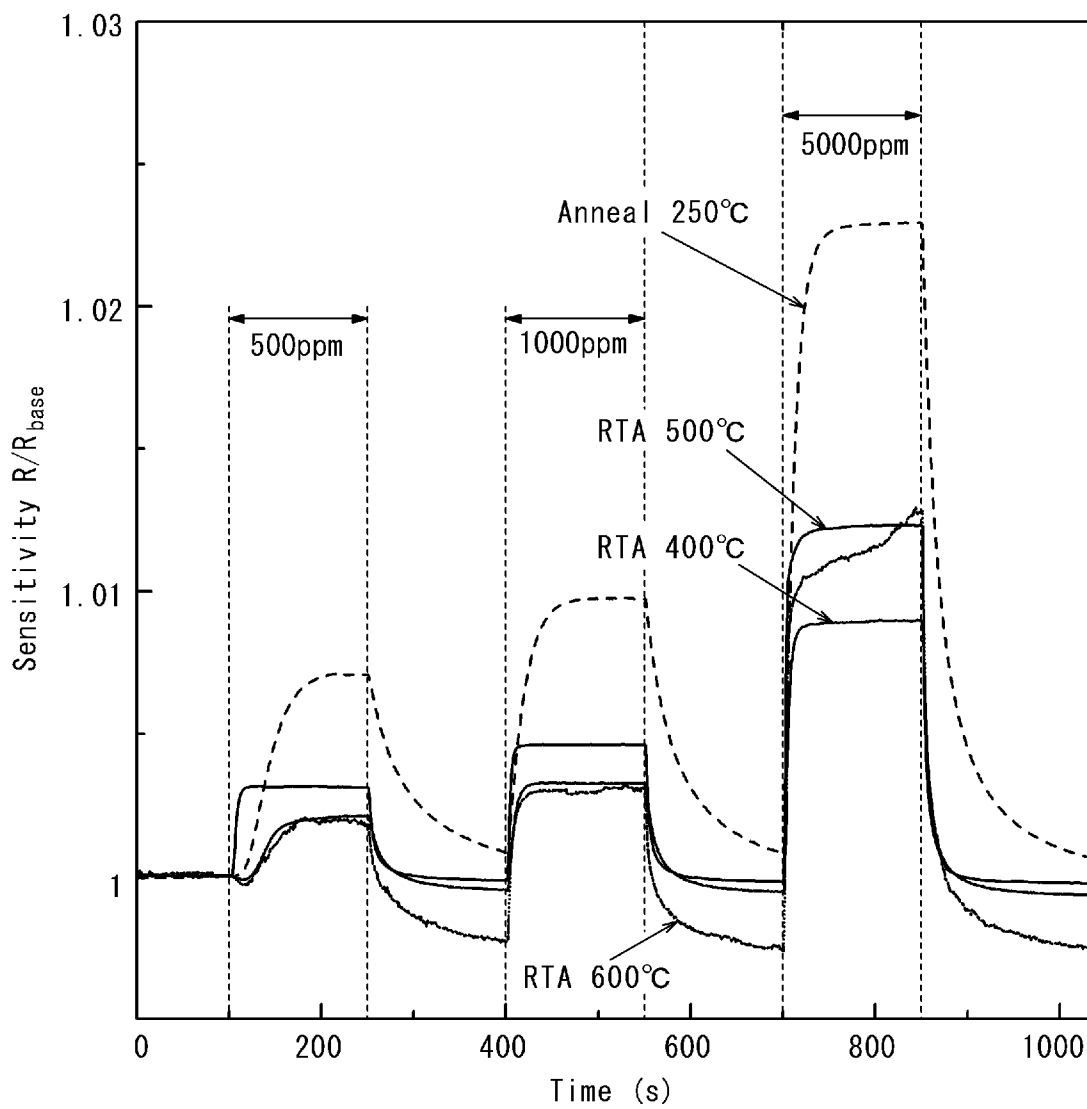
[ 33 ]

熱処理温度:400°C熱処理温度:500°C熱処理温度:600°C

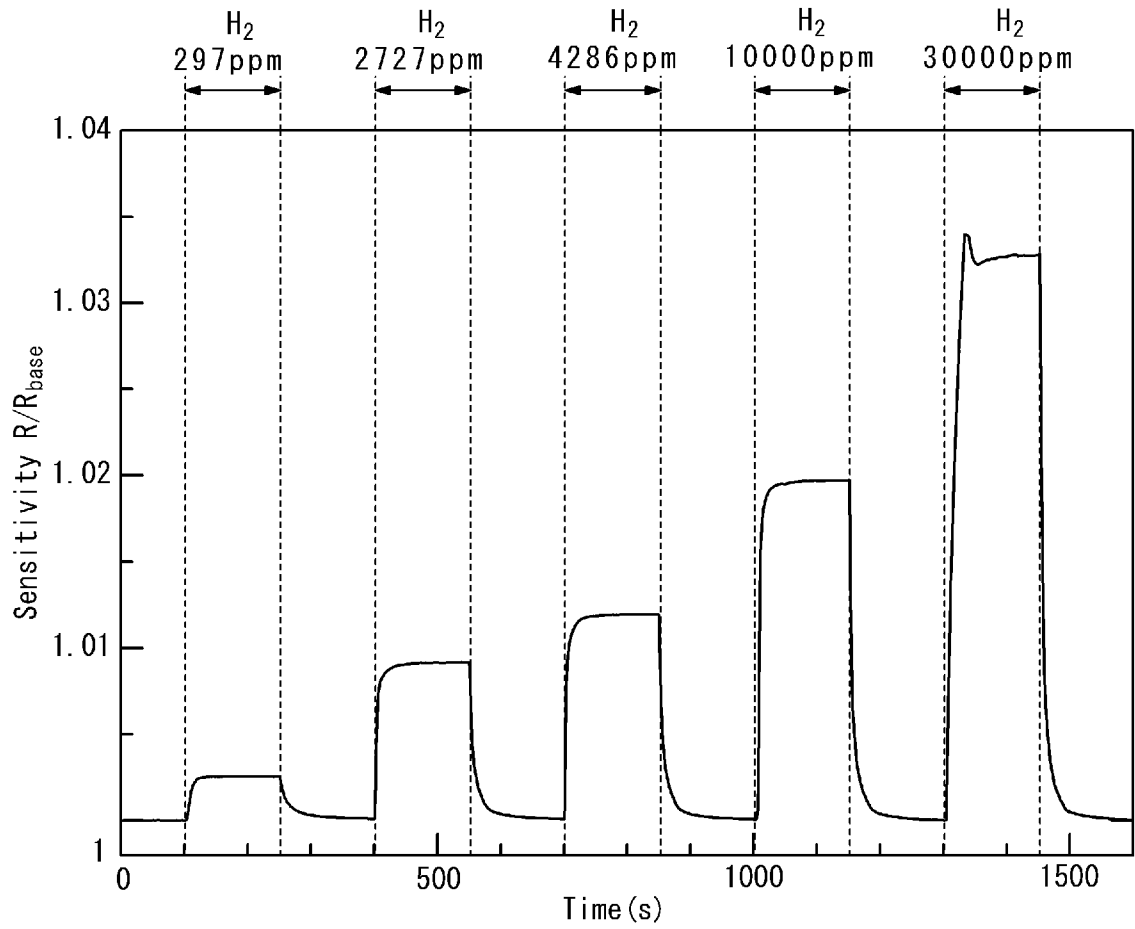
[ 34 ]



[ 35 ]



[ 36 ]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/006393

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
G01N 27/12(2006.01) FI: G01N27/12 B; G01N27/12 C		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G01N27/00-27/24		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2005-537469 A (NANO PROPRIETARY INC.) 08 December 2005 (2005-12-08) claims, paragraph [0022], fig. 3	1-6, 8, 11, 14 7, 9-10, 12-13
X A	US 2008/0106276 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 08 May 2008 (2008-05-08) paragraphs [0033]-[0038], fig. 1-3	1-6, 8-11, 14 7, 12-13
A	CN 111487289 A (NANJING UNIVERSITY) 04 August 2020 (2020-08-04) entire text, all drawings	1-14
A	CN 106018490 A (HUBEI UNIVERSITY) 12 October 2016 (2016-10-12) entire text, all drawings	1-14
A	US 2010/0005853 A1 (NANO-PROPRIETARY, INC.) 14 January 2010 (2010-01-14) entire text, all drawings	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>02 May 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>14 May 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2024/006393**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-138876 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 06 September 2018 (2018-09-06) entire text, all drawings	1-14
A	JP 2018-071975 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 10 May 2018 (2018-05-10) entire text, all drawings	1-14
A	JP 2009-025229 A (SEIKO INSTRUMENTS INC.) 05 February 2009 (2009-02-05) entire text, all drawings	1-14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/006393**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2005-537469	A	08 December 2005	US 2004/0070006 A1 claims, paragraph [0029], fig. 3	
				US 2005/0005675 A1	
				US 2005/0155858 A1	
				US 2008/0078234 A1	
				WO 2004/020978 A2	
				WO 2006/091553 A2	
				KR 10-2005-0071483 A	
				CA 2596129 A1	
				KR 10-2007-0113223 A	
				CN 101124476 A	
-----					
US	2008/0106276	A1	08 May 2008	US 2003/0079999 A1	
				US 6843902 B1	
				US 2004/0238367 A1	
				US 2008/0128284 A1	
				WO 2003/008954 A1	
-----					
CN	111487289	A	04 August 2020	(Family: none)	
-----					
CN	106018490	A	12 October 2016	(Family: none)	
-----					
US	2010/0005853	A1	14 January 2010	JP 2009-534670 A	
				US 2007/0125153 A1	
				US 2007/0240491 A1	
				WO 2007/019244 A2	
				WO 2007/124408 A2	
				CA 2615107 A1	
				KR 10-2008-0036627 A	
				CN 101501480 A	
				CA 2649557 A1	
				KR 10-2009-0007443 A	
				CN 101467030 A	
-----					
JP	2018-138876	A	06 September 2018	(Family: none)	
-----					
JP	2018-071975	A	10 May 2018	(Family: none)	
-----					
JP	2009-025229	A	05 February 2009	(Family: none)	
-----					



A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 27/12(2006.01)i FI: G01N27/12 B; G01N27/12 C		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G01N27/00-27/24 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JST7580 (JDreamII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X  A	JP 2005-537469 A (ナノプロプライエタリー、インコーポレイテッド) 08.12.2005 (2005 - 12 - 08) 特許請求の範囲、[0022]、第3図	1 - 6、8、 11、14  7、9 - 1 0、12 - 13
X  A	US 2008/0106276 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 08.05.2008 (2008 - 05 - 08) [0033]-[0038]、第1 - 3図	1 - 6、8 - 11、14  7、12 - 13
A	CN 111487289 A (NANJING UNIVERSITY) 04.08.2020 (2020 - 08 - 04) 全文、全図	1-14
A	CN 106018490 A (HUBEI UNIVERSITY) 12.10.2016 (2016 - 10 - 12) 全文、全図	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 02.05.2024	国際調査報告の発送日 14.05.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 黒田 浩一 2J 9218 電話番号 03-3581-1101 内線 3252	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 2010/0005853 A1 (NANO-PROPRIETARY, INC.) 14.01.2010 (2010 - 01 - 14) 全文、全図	1-14
A	JP 2018-138876 A (株式会社東芝) 06.09.2018 (2018 - 09 - 06) 全文、全図	1-14
A	JP 2018-071975 A (株式会社東芝) 10.05.2018 (2018 - 05 - 10) 全文、全図	1-14
A	JP 2009-025229 A (セイコーインスツル株式会社) 05.02.2009 (2009 - 02 - 05) 全文、全図	1-14

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/006393

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2005-537469 A	08.12.2005	US 2004/0070006 A1 特許請求の範囲、[0029]、第3図	
		US 2005/0005675 A1	
		US 2005/0155858 A1	
		US 2008/0078234 A1	
		WO 2004/020978 A2	
		WO 2006/091553 A2	
		KR 10-2005-0071483 A	
		CA 2596129 A1	
		KR 10-2007-0113223 A	
		CN 101124476 A	
US 2008/0106276 A1	08.05.2008	US 2003/0079999 A1	
		US 6843902 B1	
		US 2004/0238367 A1	
		US 2008/0128284 A1	
		WO 2003/008954 A1	
CN 111487289 A	04.08.2020	(ファミリーなし)	
CN 106018490 A	12.10.2016	(ファミリーなし)	
US 2010/0005853 A1	14.01.2010	JP 2009-534670 A	
		US 2007/0125153 A1	
		US 2007/0240491 A1	
		WO 2007/019244 A2	
		WO 2007/124408 A2	
		CA 2615107 A1	
		KR 10-2008-0036627 A	
		CN 101501480 A	
		CA 2649557 A1	
		KR 10-2009-0007443 A	
		CN 101467030 A	
JP 2018-138876 A	06.09.2018	(ファミリーなし)	
JP 2018-071975 A	10.05.2018	(ファミリーなし)	
JP 2009-025229 A	05.02.2009	(ファミリーなし)	