(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2011-123076
(P2011-123076A)
(43)公開日　平成23年6月23日(2011.6.23)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
G01N 27/00	(2006.01)	G01N 27/00	J	2G060

審査請求 未請求　請求項の数 17　ＯＬ　（全 14 頁）

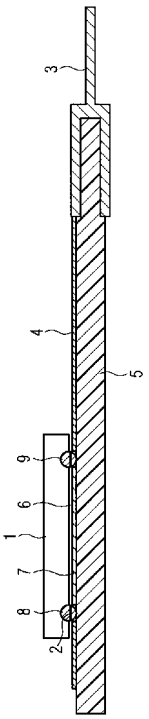
(21)出願番号　特願2010-277224 (P2010-277224)
(22)出願日　平成22年12月13日 (2010.12.13)
(31)優先権主張番号　10 2009 058 072.7
(32)優先日　平成21年12月14日 (2009.12.14)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(71)出願人　390039413
シーメンス　アクチエンゲゼルシヤフト
Ｓｉｅｍｅｎｓ　Ａｋｔｉｅｎｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ
ドイツ連邦共和国　Ｄ－８０３３３　ミュンヘン　ヴィッテルスバッハープラッツ　２
Ｗｉｔｔｅｌｓｂａｃｈｅｒｐｌａｔｚ　２，　Ｄ－８０３３３　Ｍｕｅｎｃｈｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100075166
弁理士　山口　巖
(74)代理人　100133167
弁理士　山本　浩

最終頁に続く

(54)【発明の名称】二酸化炭素センサ及びガス測定値を発生させるための付属する方法

(57)【要約】　（修正有）
【課題】測定信号に及ぼす環境変量の影響が十分に補償された、二酸化炭素の検出を可能とするガスセンサを提供する。また、空気中の二酸化炭素濃度を表すガス測定値を発生させるための方法を提供する。
【解決手段】ガス測定値を出力するための少なくとも１つのガスセンサ、湿度測定値を出力するための少なくとも１つの湿度センサ、及び前記湿度測定値を用いて前記ガス測定値を補正するための機構を有する、空気の二酸化炭素含有量を検出するための装置であって、前記ガスセンサが、二酸化炭素に応答し且つ第１級アミノ基を有するガス感知材料を備えており、ここで、前記ガスセンサが、前記材料の仕事関数を評価することによってガス測定値を発生するように構成されている装置。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
ガス測定値を出力するための少なくとも１つのガスセンサ、
湿度測定値を出力するための少なくとも１つの湿度センサ、及び
前記湿度測定値を用いて前記ガス測定値を補正するための機構を有する、
空気の二酸化炭素含有量を検出するための装置であって、
前記ガスセンサが、二酸化炭素に応答し且つ第１級アミノ基を有するガス感知材料を備えており、
ここで、前記ガスセンサが、前記材料の仕事関数を評価することによってガス測定値を発生するように構成されている装置。
【請求項２】
前記ガス感知材料が高分子を有するものである請求項１記載の装置。
【請求項３】
温度センサを有し、更に前記ガス測定値を補正するための機構が、前記温度センサによって前記ガス測定値の温度依存性を補償するように、構成されている請求項１又は２記載の装置。
【請求項４】
前記ガスセンサが、前記ガス感知材料と電界効果トランジスタ構造の導電性チャネルとの間に空隙を備えた電界効果トランジスタ構造を、有する請求項１から３のいずれか１つに記載の装置。
【請求項５】
圧力センサを有する請求項１から４のいずれか１つに記載の装置。
【請求項６】
前記ガス感知材料が、相対空気湿度の１０％の濃度変化に対する前記ガス測定値の反応が二酸化炭素の１，０００ｐｐｍの濃度変化に対する反応の強さの少なくとも５％を有するように、構成されている請求項１から５のいずれか１つに記載の装置。
【請求項７】
前記ガスセンサのガス測定値を補正するための手段を有し、前記手段が、前記ガス測定値に対する空気湿度の影響が補正されるように、構成されている請求項１から６のいずれか１つに記載の装置。
【請求項８】
前記ガスセンサのガス測定値を補正するための手段を有し、前記手段が、前記ガス測定値への二酸化炭素の影響に対する空気湿度の影響が補正されるように、構成されている請求項１から７のいずれか１つに記載の装置。
【請求項９】
前記ガスセンサ及び／又は前記湿度センサを加熱するための機構を有する請求項１から８のいずれか１項記載の装置。
【請求項１０】
加熱装置で温度信号を求めるように構成されている請求項９記載の装置。
【請求項１１】
様々な加熱段階に対する前記ガス信号及び／又は前記湿度信号の反応に基づいて温度信号を求めるように構成されている請求項１０記載の装置。
【請求項１２】
一定温度を維持するための前記加熱装置の消費電力に基づいて温度信号を求めるように構成されている請求項１０記載の装置。
【請求項１３】
前記ガスセンサのガス測定値を補正するための手段を有し、前記手段が、前記湿度センサ及び前記ガスセンサの異なる応答時間の影響が補正されるように、構成されている請求項１から１２のいずれか１つに記載の装置。
【請求項１４】

前記ガスセンサのガス測定値を補正するための手段が、正又は負の補正変量を前記ガス測定値に加算することによって異なる応答時間の影響の補正を行なうように構成されており、前記補正変量の値が指数的に低下する推移を有する請求項１３記載の装置。

【請求項１５】

前記ガスセンサの前記ガス測定値及び／又は前記湿度測定値の時間的変化が確定可能な閾値を上回るか否かを点検し、上回る場合、確定可能な待ち時間の経過後に初めて前記ガス測定値が考慮されるように、構成されている請求項１から１４のいずれか１つに記載の装置。

【請求項１６】

前記ガス感知材料が、二酸化炭素にも空気湿度にも応答するように、構成されている請求項１から１５のいずれか１つに記載の装置。

【請求項１７】

空気中の二酸化炭素濃度を表すガス測定値を発生させるための方法であって、

－第１級アミノ基を有する材料の仕事関数を少なくとも１つのガスセンサで評価することによってガス測定値が発生され、前記ガス測定値が二酸化炭素の存在によって影響され、

－少なくとも１つの湿度センサによって湿度測定値が発生され、

－湿度測定値を用いて、前記ガス測定値に対する空気湿度の影響が少なくとも低減するように、前記ガス測定値が補正される方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、空気の二酸化炭素含有量を検出するための装置に関する。本発明は、更に、空気中の二酸化炭素濃度を表すガス測定値を発生させるための方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

二酸化炭素の検出は一連の応用にとって大きな関心事である。その例としては、室内の空気品質の判定、空調設備のエネルギーの効率的制御又は浄化空気のコントロールが挙げられる。二酸化炭素を検出する目的は、快適性の向上であってよい。しかし、状況によっては、かなりのエネルギー節約を達成することも可能である。

【０００３】

例えば、十分に断熱された建物では、空調用に必要なエネルギーのほぼ半分は、需要に即した空調によって節約することができる。この需要は、なかんずく空気の二酸化炭素含有量に、対応している。自動車分野でも、需要に即した車内換気及び空調は有利である。自動車空調用の燃料消費量低減の推定値は、１００ｋｍ当り０．３リットルである。

【０００４】

通常の環境条件において、二酸化炭素は、空気中に約３８０～４００ｐｐｍの濃度で現れる。二酸化炭素用センサは、この基本濃度から、例えば４，０００ｐｐｍまでの、高い濃度を検出できなければならない。その際に問題となるのは、二酸化炭素分子が線状で対称な分子であり、それ故に、様々なトランスデューサ原理においてセンサ信号を引き起こすことのできる電気双極子モーメントが存在しないことである。更に、この分子は、化学的に極めて非反応性である。

【０００５】

それ故に、二酸化炭素の濃度を判定するための、目下、極めて有望な方法は、なかんずく光波分光学の分野に、見出すことができる。その際、二酸化炭素が特定波長範囲内、例えば約４．３μｍの波長、において光を吸収することが利用される。これにより、二酸化炭素濃度の正確な選択的測定が可能である。その際、二酸化炭素の化学反応性は問題でない。しかし、光波分光学の欠点は、測定システムの構造が複雑であり、測定したスペクトルを評価するのにかなりのコストが必要であることである。そのことから、結局、測定システムは、比較的大きくて高価なものとなる。

【０００６】

例えば半導体ガスセンサ等の、固体センサは、光学測定システムの諸欠点を回避し、小型であり、大量生産によって比較的安価に製造することができ、信号評価がより簡単である。しかし、固体センサの欠点は、固体センサは測定すべき分子の特定の反応性を指向しているが、しかし同時に、特定の反応性を有する全ての分子を検出することである。換言するなら、固体センサは、選択性が小さい。そのことから、なかんずく、二酸化炭素等の反応性の弱い化学種を、このようなセンサで測定することが困難となる。というのも、このようなセンサは、大抵、炭化水素又はオゾンに対して、極めて強く反応するからである。

【０００７】

潜在的干渉ガスの範囲は広く、二酸化窒素（NO_2）、一酸化炭素（ＣＯ）と水素（H_2）、アンモニア（NH_3）、エタノール又は塩酸（ＨＣｌ）、一酸化窒素（ＮＯ）、硫黄酸化物（ＳＯｘ）、酸化硫化炭素（ＣＯＳ）、一酸化二窒素（N_2O）と青酸（ＨＣＮ）、水（H_2O）、そしてメタン、エタン、エテン、アセチレン等の有機ガス、ホルムアルデヒド（CH_2O）等の別の炭化水素を含む。他の干渉ガスは、アミン（NH_2R_1、NH_1R_2、NR_3）、アミド（ＲＣ（Ｏ）NH_2、ＲＣ（Ｏ）ＮＨＲ’、ＲＣ（Ｏ）ＮＲ’Ｒ）、アクロレイン（C_3H_4O）とホスゲン（$COCl_2$）、芳香族化合物、例えばベンゼン（C_6H_6）、エチルベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、フェノール（C_6H_6O）である。更に、オゾン（O_3）、ＶＯＣ（揮発性有機化合物）の大きな群がある。

【０００８】

これらのガス、例えばオゾン、は部分的に既に通常の周囲空気中に、現れる。他のガス源は、火災、タバコの煙、人間活動、洗浄剤等の化学薬品の使用、開放状態の食品、又はプリンタ等の技術機器である。道路交通も、更に天候事情でさえ、ガスの発生をもたらす。

【０００９】

Ｈ．－Ｅ．Ｅｎｄｒｅｓ（非特許文献１）により、静電容量測定原理に依拠したCO_2センサが公知である。開示された静電容量式センサでは、湿度信号を発生するために付加的な湿度センサが使用される。

【００１０】

このために使用することのできる電位制御式湿度センサが、例えば特許文献１により、公知である。この電位制御式湿度センサは、湿度に関わりなく、分極可能なガス感知領域を有する。更に、ガス感知領域は、湿度に依存する比誘電率を有する。

【００１１】

Ｈ．－Ｅ．Ｅｎｄｒｅｓの静電容量式センサは、センサの加熱が必要であるという欠点を有する。この加熱は、持続的にエネルギーを消費する。更に、室温に比べて高いセンサ温度は、周囲ガスとの相互作用の動特性にも影響し、つまり換言するなら、より弱く又はより強く加熱される別のセンサと比べて目標ガス及び干渉ガスに対する横感度が変化する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１２】

【特許文献１】欧州特許出願公開第１１７６４１８号明細書

【非特許文献】

【００１３】

【非特許文献１】H.-E. Endres et al., "A capacitive CO2 sensor system with suppression of the humidity interference", Sensors and Actuators B57 (1999), 83-87

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１４】

本発明の課題は、二酸化炭素の検出を可能とするガスセンサを明示することである。他

の課題は、空気中の二酸化炭素濃度を表すガス測定値を発生させるための方法を明示することである。その際、特に測定信号に及ぼす環境変量の影響が十分に補償されなければならない。

【課題を解決するための手段】

【００１５】

この課題は、請求項１の特徴を有する装置によって解決される。この課題は、更に、請求項１７の特徴を有する方法によって解決される。従属請求項は本発明の有利な諸構成に関する。

【００１６】

空気の二酸化炭素含有量を検出するための本発明に係る装置は、ガス測定値を出力するための少なくとも１つのガスセンサを有する。このガスセンサは、例えばガス感知層の態様の、ガス感知材料を有する。ガス感知材料は、二酸化炭素に応答するように構成されている。換言するなら、周囲空気中の二酸化炭素の濃度が変化すると、ガス測定値は変化する。その際、この変化は特に５０ｐｐｍのCO_2濃度の変化時に測定可能であり、従って、この変化は信号雑音よりも大きいことが好ましい。別の例では、５００ｐｐｍのCO_2濃度変化時にガス測定値の変化が測定可能であれば十分でもある。本発明によれば、ガスセンサにおいて、ガス測定値は、材料の仕事関数を評価することによって発生される。

【００１７】

以下、空気中の二酸化炭素又は水分の濃度について述べる。この記述には、大抵のガス感知材料の測定方式も含まれており、そこではガスの相対割合ではなくガスの絶対的存在、即ち分圧、が測定される。つまり、ガス測定値は、好適には、二酸化炭素及び水分の分圧に依存している。

【００１８】

本発明によれば、更に、湿度測定値を出力するための少なくとも１つの湿度センサが設けられている。最後に、湿度測定値を用いてガス測定値を補正するように構成された評価装置が設けられている。この評価装置は、好ましくは、空気湿度変化のガス測定値に及ぼす影響が前記補正によって低下するように、構成されている。

【００１９】

本発明によれば、ガス感知材料は、第１級アミノ基（$R-NH_2$、Ｒ＝残基、例えばアルキル残基）を有する。この第１級アミノ基は、室温において、CO_2の存在下において、仕事関数の著しい変化をもたらす可逆的荷電種（例えば、バイカーボネート、カルバメート）を形成する。第１級アミノ基を有する材料は、二酸化炭素の分圧変化に対して顕著な可逆反応を示す。同時に、例えばNO_2等の、特定の干渉ガス、揮発性炭化水素又は溶媒に対する横感度は、大きくないことが判明した。

【００２０】

しかし、とりわけ意外なことに、測定時に、第１級アミノ基を有する材料における仕事関数測定に基づくこのCO_2センサは、状況によっては、空気湿度に応答し、しかもその他多くの干渉ガスに対するよりも一層強く応答することが判明した。このことは、仕事関数測定用に通常使用される多くの層材料において、確かに横感度が表れるが、特に水分に対しては殆ど現れないがゆえに、予想できないことであった。その例は、銅フタロシアニン（ＣｕＰＣ）、鉛フタロシアニン（ＰｂＰＣ）又はその他のフタロシアニン、酸化ガリウム（Ga_2O_3）、白金（Ｐｔ）及び窒化チタン（ＴｉＮ）である。

【００２１】

第１級アミノ基において仕事関数の変化を引き起こす干渉ガスとしては、一層容易に思いつく候補がある。空気は、第１級アミン（…$-NH_2$）と強く反応するガス、特に二酸化窒素（NO_2）、アルコール（Ｒ－ＯＨ）、一酸化窒素（ＮＯ）、オゾン（O_3）、水素（H_2）、一酸化炭素（ＣＯ）、アンモニア（NH_3）、塩酸（ＨＣｌ）、青酸（ＨＣＮ）、硫黄酸化物（ＳＯｘ）、酸化硫化炭素（ＣＯＳ）、一酸化二窒素（N_2O）及び有機ガス、等を、種々の濃度で含有している。

【００２２】

測定結果に対する水分の影響が別の源の影響よりもはっきりと明確ではあるとはいえないことが判明した。同様にそして直ちに区別可能ではないように、温度変化、汚れ、並びに、信号評価における不完全さ、ゼロドリフト及びヒステリシス効果、即ち、先行測定シリーズからの負荷によって、測定結果は変化する。それ故に、前記意外にも確認された空気湿度の効果は、一連の測定中に、発見されないままとさえなる。

【００２３】

湿度センサは、相対空気湿度を測定するように構成しておくことができる。また、絶対湿度を測定するように構成しておくこともできる。これは例えば光学測定法を用いる場合に該当する。構造をコンパクトにするには、例えば高分子系湿度センサを利用するのが有利である。これらの湿度センサ及び別の湿度センサは、明確には絶対湿度又は相対湿度ではない値を測定するので、相対値又は絶対値を求めるために、温度測定値によって補正される。湿度センサ自体は、二酸化炭素に反応しないか又は僅かに反応するだけであるのが好ましい。

【００２４】

空気中の二酸化炭素濃度を表すガス測定値を発生させるための本発明に係る方法では、少なくとも１つのガスセンサによって材料の仕事関数を評価することによって、ガス測定値が発生され、このとき、ガス測定値は、二酸化炭素の存在によって影響を受ける。更に、少なくとも１つの湿度センサによって湿度測定値が発生される。更に、ガス測定値は、湿度測定値を利用することによって、ガス測定値に対する空気湿度の影響が少なくとも低減するように補正される。

【００２５】

特別有利には、相対空気湿度の１０％の変化に対するガス測定値の反応は、二酸化炭素の１，０００ｐｐｍの濃度変化に対する反応の強さの少なくとも５％、特に少なくとも１０％、又は別の例において少なくとも２０％を有する。

【００２６】

ガスセンサ用構造としては、電界効果トランジスタ構造が特別有利である。基本的な電界効果トランジスタ構造は、電子部品から知られており、即ち、ドレイン電極とソース電極、そして導電性チャネルがゲート電極に隣接して存在する。電界効果トランジスタ構造を有するガスセンサで特別な点は、ガス感知材料が導電性チャネルに隣接して設けられていることである。これにより、ガス感知材料内での電気的変化がチャネル内の導電性に影響する。

【００２７】

例えばガス感知性電界効果トランジスタによる、仕事関数変化又は接触電位差測定に基づいた、ガスセンサの機能様式は、吸着されたガス分子が材料表面に永久双極子として存在するか又は双極子を誘発するという物理的事実に、依拠している。その場合、ガスで覆われた材料の仕事関数は、表面の双極子層の電位急変分だけ変化する。この電位変化は、電界効果トランジスタのゲート電圧に結び付けることができ、その場合、一定電流下における閾値電圧の変化を測定変量として利用することができる。

【００２８】

このような電界効果トランジスタ構造は、ガス感知材料をゲート電極に直接被着することによって実現することができる。その場合、マイクロメカニカルな製造でセンサの大量生産が可能である。その際、導電性チャネルに対するガス反応の極力大きな電気的作用を達成するために、ガス感知材料をごく薄くするか又はガス透過性にすると、有利である。

【００２９】

特別有利には、ガスＦＥＴは、ガス感知層と電界効果トランジスタ構造の導電性チャネルとの間に空隙を有して構成されている。トランジスタのゲート電極とチャネル領域との間に小さな空隙（０．５～５μｍ）が設けられたガス電界効果トランジスタ（ガスＦＥＴ）を実現するには、ゲート電極の空隙に向き合う側面がガス感知材料を備えており、例えば被覆されている。電子仕事関数のガス誘発変化によって、典型的には１０～１００ｍＶオーダーの付加的電位がガス感知層に発生し、この電位は、付加的ゲート電圧として、ト

ランジスタに作用する。

【００３０】

特別有利な構造は、第１級アミノ基を有するガス感知層を備えたガスＦＥＴ、特にハイブリッドガスＦＥＴ、を備えている。その際、仕事関数の選択により室温での作動が可能となる。これによりセンサ加熱用のエネルギーが節約されるだけでなく、加熱器が必要でないので、構造を最初から簡素化することができる。

【００３１】

更に、ガス感知材料が高分子を有すると有利である。高分子系ガス感知層の空気湿度に対する横感度の強さは、信号の選択方式に依存している。公知の静電容量式センサから仕事関数による選択、特にガスＦＥＴによる選択、へと移行する場合、まさに、室温での測定という意外で顕著な利点の他に、横感度の変化も生じる。空気湿度に対する感度は、ガスＦＥＴにおいて行われるように、仕事関数によって選択する場合、意外なほどに強い。

【００３２】

ガス測定値の補正に際して温度信号を考慮するように評価機構が構成されていると、特別有利である。付加的に、この温度信号は、湿度信号の補正時にも考慮することができる。これにより、測定に対する周囲温度の影響を減らすことができる。

【００３３】

このことは、室温又は室温近傍、例えば５０℃未満の温度、で作動するセンサに関連して、特別有利である。装置、つまりセンサ、の温度変化は、一般に、周囲温度が変化するときに、しかし当然ながら室温での作動時に最も顕著に、生じる。換言するなら、加熱されないセンサは、室温の変動の影響下にあり、この影響を受けるものとしては、吸着特性、化学平衡等の変化が含まれ、また、これによりセンサの出力信号に影響する。

【００３４】

室温で作動させることのできるセンサは、例えば第１級アミノ基を有する高分子系ガス感知層を備えたＦＥＴ型ガスセンサである。それ故に、これらのセンサでは、温度補正が特に重要となる。

【００３５】

本発明の有利な一構成によれば、この装置は、温度信号を発生するための温度センサを有する。温度センサは単純であり、予め作製したものを入手可能である。同様に、温度センサは、マイクロメカニカルに、例えば薄膜式の抵抗温度計として、又は感温ダイオードとして、又は感温ＦＥＴとしてさえ、製造することが容易にできる。こうして例えばガスセンサを備えたモノリシック集積体を、有利には湿度センサを備えたモノリシック集積体さえ、達成することができ、そのことから特別小さくて好ましい構造態様がもたらされる。類似した有利な可能性は、それ自体既に温度信号を発生する湿度センサを設け、この温度信号を一緒に利用し、例えば評価機構に提供することにある。

【００３６】

しかし、有利な一代替案では、温度センサの代わりに又は場合によっては温度センサに加えて、ガスセンサ及び／又は湿度センサを加熱するための機構を設けることも可能である。こうして例えば加熱を行なうことができる。加熱が、例えば５０℃又は４０℃に、限定され調節される場合、センサは、自動的に周囲温度には実質的に依存しない。同時に加熱機構は、温度信号判定機能を一緒に果たすように構成しておくこともできる。このため、例えば蛇行状加熱器の態様の、薄膜加熱器又は厚膜加熱器を利用することができる。

【００３７】

このための一つの可能性は、所定温度を維持するのに必要な加熱出力を、周囲温度の尺度として、利用することにある。加熱出力が多く必要とされる場合、熱搬出が一層大きくなり、即ち、センサは、空気流に曝されているか又は一層冷たいかである。ハウジング内では、空気流が阻止されており、空気流の影響は排除することができる。

【００３８】

最後に、温度信号を発生するための他の一代替案は、加熱機構によって、ガスセンサ及び／又は湿度センサを異なる温度に曝すことである。その場合、評価機構は、ガスセンサ

及び／又は湿度センサの反応から周囲温度を推定するように構成されていることが好ましい。

【００３９】

圧力の影響を補償できるようにするために、本発明の他の一構成において圧力センサが設けられている。空気圧力は、例えば海面からの高さ及び天候の影響によって、変化することがある。圧力センサを、ガスセンサ及び／又は他の既存のセンサと一体的に構成すると、即ち、共通の基板上に設けると、特別有利である。

【００４０】

ガス測定値に対する空気湿度の影響は、２つの作用に分類することができる。第１の作用は、ガス感知材料が湿度センサとして有するであろう機能に相当し、二酸化炭素の存在に全く依存しない。そのことが図２に示してある。３０％ｒ．ｈ．（相対空気湿度）から０％ｒ．ｈ．への変化は極端な事例であるが、しかし、図２に示した１０％ｒ．ｈ．～６０％ｒ．ｈ．の変化は、状況によって現れることがあり、このセンサ層において、４００ｐｐｍから４，０００ｐｐｍへのCO_2変化時の有効信号よりも大きなセンサ信号を生じる。両方の信号は、略線形の態様で重なり合う。その際、３つの測定（図３ａ、ｂ、ｃ）のセンサ応答は、異なるセンサ層厚が測定に利用されたので、互いに直接比較可能ではないことに注意すべきである。

【００４１】

第２の作用は、CO_2に対する測定効果の値が、その都度優勢な空気湿度に、多少依存することにある。即ち、例えば１００ｐｐｍの二酸化炭素濃度変化によって引き起こされる信号は、水分の分圧に依存している。空気湿度３０％における１００ｐｐｍの二酸化炭素濃度変化は、例えば電気信号の１０ｍＶの、変化を生じることがあるのに対して、空気湿度７０％における同じ濃度変化は、電気信号の１３ｍＶの変化を生じる。例えば４０ｍＶの信号変化をそれ自体で生じる４０％の空気湿度差は、既に考慮され補正されている。即ち、第２作用は、上述した第１作用が完全に補正される場合でも残り、二酸化炭素測定精度を高めるために、やはり補正することができる。

【００４２】

本発明の有利な一構成において第１の作用が補正される。これは、例えば表として存在する補正値に基づいて、行なうことができる。この補正は、格納された係数で分析的に実施することも可能である。

【００４３】

付加的に第２の作用が補正されると、測定精度にとって特別有利である。つまり、湿度によって引き起こされるガス測定値の振幅が算出されるだけでなく、この場合、二酸化炭素に由来する残存ガス測定値が、湿度に基づいて、付加的に補正される。この補正は、やはり、例えば表として存在する補正値に基づいて、行なうことができる。この補正は、格納された係数で分析的に行なうことも可能である。

【００４４】

例示的実施においてマイクロプロセッサ内に十分な記憶場所が設けられていると、両方の作用は、例えば２次元の数値テーブルを格納することによって、一緒に補正することもできる。その場合、この数値テーブルは、ガス測定値と湿度測定値とに基づいて、両方の作用について補正された二酸化炭素濃度値を提供する。

【００４５】

湿度センサ及びガスセンサの異なる応答時間の影響が考慮されると有利である。この考慮は、例えば、ガス測定値の時間的変化及び／又は湿度測定値の時間的変化が、確定可能な閾値を上回るか否かを点検し、上回る場合、確定可能な待ち時間の経過後に初めてガス測定値を考慮することによって行なうことができる。例えば窓の開口等によって引き起こされて信号が強く変化する場合、２分の待ち時間を守り、その後に初めて他の測定値を信頼できるものとして再び評価することができる。その場合、待ち時間内の測定値は採用しないのが好ましい。

【００４６】

時間的変化を求める場合に、ガス濃度の変動によって引き起こされるのではない信号変動が考慮されないように、ガス測定値及び／又は湿度測定値が処理されると有利である。このために利用できるのは、例えば、最新の３つ、５つ又は別の数の測定値の持続的平均値を計算することである。先ず、この移動平均値について、その時間的変化を点検する。改善された時間的変化値を得る他の方法は、測定値のフィルタリングである。このフィルタリングは、アナログ的に、例えばセンサ近傍でアナログ電子部品によって、行なうことができる。その際、例えば一次フィルタ、二次フィルタ又は別の次数のフィルタを使用することができる。アナログフィルタリングは、測定値を処理するためのマイクロプロセッサの観点から、受動的に機能するのが有利である。即ち、後にディジタル化される測定値は、他の対策なしに、マイクロプロセッサ内で既に改善されている。

【００４７】

しかし、フィルタリングはディジタル的に行なうこともできる。このために、ディジタル化された測定値は、フィルタリングするために、例えばマイクロプロセッサ内で、処理される。このとき、測定値がさしあたり変更されないで提供されるので、処理に際して一層大きな柔軟性が可能である。

【００４８】

その都度の湿度レベルに依存するガス感知材料の応答特性を、評価装置内に記憶させることも可能である。次に、ガス測定値に現れた変化が、湿度測定値に依存して、重み付けされる。例えば湿度が小さいとき、ガス測定値の変化は、まず一層強く重み付けされ、次にガス測定値の応答に関する蓄えられた時定数に従って、次に、強められた重み付けが相応に弱められる。応答特性は、例えば指数関数に従って、湿度に依存した時定数で良好に記述することができる。次に、ガス測定値は、変化時に逆指数関数に相応して時間に依存して強めて重み付けされ、次に時定数の１倍又は数倍後、この強められた重み付けは再び解消される。その値がゼロに低下する指数関数、つまり

【数１】

$$K = K_F \cdot e^{-(t-t_0)/T_F}$$

の態様の関数を利用するのが有利である。

式中、

Ｋは、ガス測定値の補正のための補正値、

K_Fは、湿度に依存する前因子、

T_Fは、湿度に依存する時定数、

$t - t_0$は、応答特性の補正開始から経過した時間である。

【００４９】

この場合、Ｋは、時間と共におのずとゼロに向かう。これは、時間の経過と共に補正がおのずと弱まることを意味する。このことは、ガス測定値内の誤差が、異なる速さの応答によって、時間と共にやはり小さくなり、経過時間が十分に大きくなるとこの誤差が完全に消えるので、有意義である。

【００５０】

本発明の一構成において、応答特性の補正に際して、評価装置、例えばマイクロプロセッサ、が温度を一緒に考慮することも可能である。

【図面の簡単な説明】

【００５１】

【図１】ＳＧＦＥＴとしての二酸化炭素センサの構造を示す。

【図２】二酸化炭素に関するＡＭＯ／ＰＴＭＳ層の測定結果を示す。

【図３】CO_2及び水分に関するＡＭＯ／ＰＴＭＳ層の測定結果を示す。

【図４】ベースラインを湿度補償したＡＭＯ／ＰＴＭＳ層の測定結果を示す。

【図５】二酸化炭素測定信号の湿度依存性に関する高分子層の測定結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【００５２】

図１は、本発明に係る構造の一例によるガス感知性ＦＥＴの基本構造を示す。これはソース電極８とドレイン電極９とを有するＣＭＯＳトランジスタ１を含む。ＣＭＯＳトランジスタ１の態様のＦＥＴ構造は、フリップチップ技術で、導体路４を備えたセラミック基板５上に搭載される。この搭載は、例えば導電性接着剤２によって、行なうことができる。ガス感知層７は、部分的にセラミック基板５に被着されており、導体路４と相応に接触させられている。ガス通路は、ゲートとＣＭＯＳトランジスタとの間の空隙６である。セラミック基板５は、ガス感知層の支持体として、また同時に、センサ構造全体の支持体として機能し、この例においては、センサソケットに組込む必要はない。このセラミック基板５上に、差込ピン３を取付けることができ、電子部品は、例えばシングルインラインコネクタに、直接、差し込むことができる。その代わりに、別の実施、例えばＳＭＤ部品（表面実装デバイス）としての実施、も可能である。

【００５３】

図２にその測定結果を示しているが、第１センサはいわゆるＡＭＯ／ＰＴＭＳ層をセンサ層として有する。この材料系は、材料が２つの異なる出発シランから形成されるので、ヘテロポリシロキサンとも称される。この層を製造するために、アミノプロピルトリメトキシシラン（ＡＭＯ）及びプロピルトリメトキシシラン（ＰＴＭＳ）が、メタノールに溶解される。溶液は、ガラスフラスコ内で微量の水を添加しながら、還流下に３時間沸騰される。得られた溶液は、冷却後にスピンコーティング法によって基板（例えば金被覆Al_2O_3セラミック）に塗布され、オーブン中、１２０℃の窒素雰囲気中で１６時間硬化される。こうして得られた層は、この例においては、厚さが１２．８μｍである。

【００５４】

図２は、こうして得られたセンサ層をケルビンプローブによって測定した２つの測定結果を示す。測定時間中、第１センサは、室温で、つまり加熱することなく、作動された。第１センサは、加熱機構を有していない。センサ層の人工的に生成したガス環境は、相対湿度が４０％であった。数時間の測定の間、二酸化炭素濃度は、約４００ｐｐｍの基本レベルから間隔を置いて段階的に高められ、再び基本レベルに戻された。生成された最小濃度は、約６００ｐｐｍ、つまり基本レベルよりも約２００ｐｐｍ超、であった。生成された最高濃度は約４，０００ｐｐｍであった。

【００５５】

測定信号ＣＰＤ（接触電位差）は、４，０００ｐｐｍのCO_2濃度において顕著な振幅を示す。濃度上昇が少なくなると信号は、対応して弱くなる。約２００ｐｐｍの最小の濃度上昇時にも、信号は明確に検知可能である。

【００５６】

ガス感知層の第２実施可能性は、システアミン層にある。この層を製造するために、システアミン溶液がケルビン基板の金表面に滴下される。チオール－金結合を形成するために、試料は室温で２時間放置される。引き続いてシステアミン溶液が水で洗い落とされ、基板が窒素流中で乾燥させられる。

【００５７】

ガス感知層の第３実施可能性は、センサ層としてのいわゆるＡＭＯ層にある。この材料系は、ここでは材料がシロキサンの重合によって形成されるので、ポリシロキサンとも称される。この層を製造するために、アミノプロピルトリメトキシシラン（ＡＭＯ）がメタノールに溶解される。溶液は、ガラスフラスコ内で微量の水を添加しながら、還流下に３時間沸騰される。得られた溶液は、冷却後にスピンコーティング法によって基板に塗布され、オーブン中、１２０℃の窒素雰囲気中で１６時間硬化される。こうして得られた層は、この例においては、厚さが３．９μｍである。

【００５８】

図３は、ＡＭＯセンサ層での測定結果を示す。センサの構造は、図１に示してある。測定時間中、センサは室温で、つまり加熱することなく、作動された。センサ層の人工的に生成されたガス環境は、湿度及び二酸化炭素濃度が変化するように制御された。センサ層が、両方の変化に対して明確な反応を示すことを、認めることができる。空気湿度の影響

は、無視できない。

【００５９】

具体的センサ構造の一実施例において、このセンサ構造は、ＦＥＴ型ＡＭＯガスセンサの他に、湿度センサ及び薄膜金属被覆として形成された温度センサを有する。評価電子装置は、ガス測定チップと一体化しておくことも外側に実現しておくこともできるが、湿度センサの信号、温度センサの信号及びガスセンサの信号を受け取る。その場合、ガスセンサから提供されるガス測定値は、湿度信号によって補正される。

【００６０】

この補正は、各依存性について電子装置に格納されている特性曲線に基づいて行われる。第１工程では、相応するセンサ信号値が加算又は減算される。一般に、この工程において、横感度の大部分が早くも補正される。これにより湿度の影響が補正され、そこでは空気中に存在する二酸化炭素含有量が僅かであり、つまりその限りで二酸化炭素信号と湿度信号が相互に独立している。

【００６１】

次に、第２工程では、CO_2判定のためのセンサ信号の変化が、格納された特性曲線に相応する係数で補正される。つまり、この第２工程では、水分とCO_2との相互作用から生じる測定信号中の誤差が補正される。

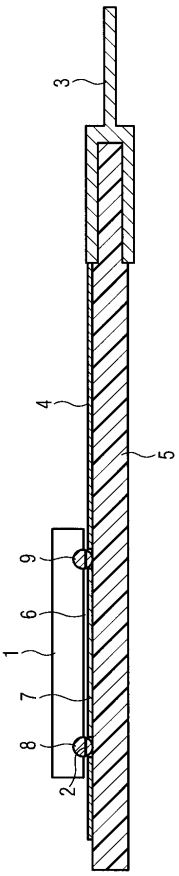
【００６２】

他の実施形態では、湿度依存性の補正に加えて、センサ信号の温度依存性が温度センサによって補償される。このため第１工程では、まず、センサ基本信号に対する湿度及び温度の影響が補償される。次に、再び第２工程により、センサ振幅が再び求められ、蓄えられた特性曲線に従って、支配的湿度レベル及び温度レベルに基づいて、再び重み付けされる。

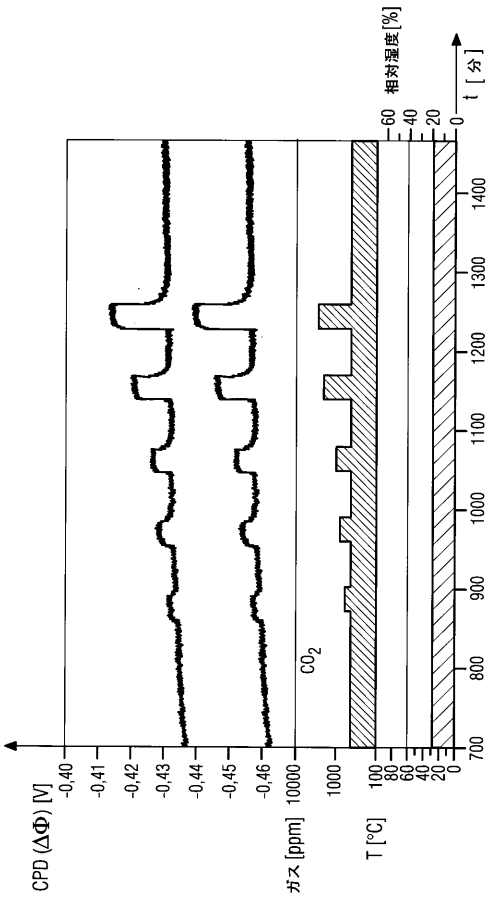
【００６３】

この措置は、温度及び湿度変化に対する両方のセンサの応答動特性が同じである場合、連続的に応用することができる。この応答動特性が理想的に与えられていない場合、例えば下記の処理方式が応用される。変量の一つが著しく（CO_2測定に対して影響を有する信号振幅を引き起こすことが知られている一定の閾値を超えて）変化したことは、温度センサ又は湿度センサの信号に基づいて、確認される。上記変動に対応すべく、次の信号出力のために、CO_2センサ及び／又は湿度センサの既知の応答時間が経過するまで待機され、次に、初めて再びCO_2信号が出力される。これにより、例えば急速な湿度変化後でも、再びCO_2値を信頼できることが保証されている。

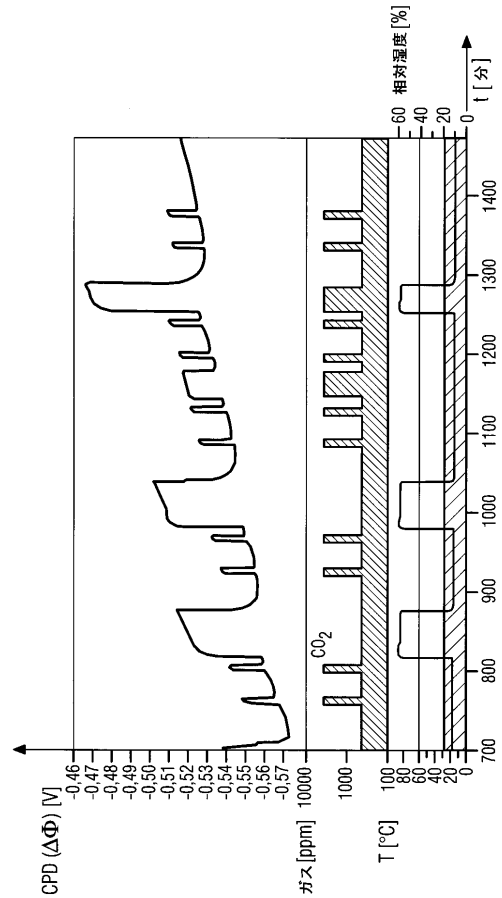
【図１】


1
2
3
4
5
6
7
8
9

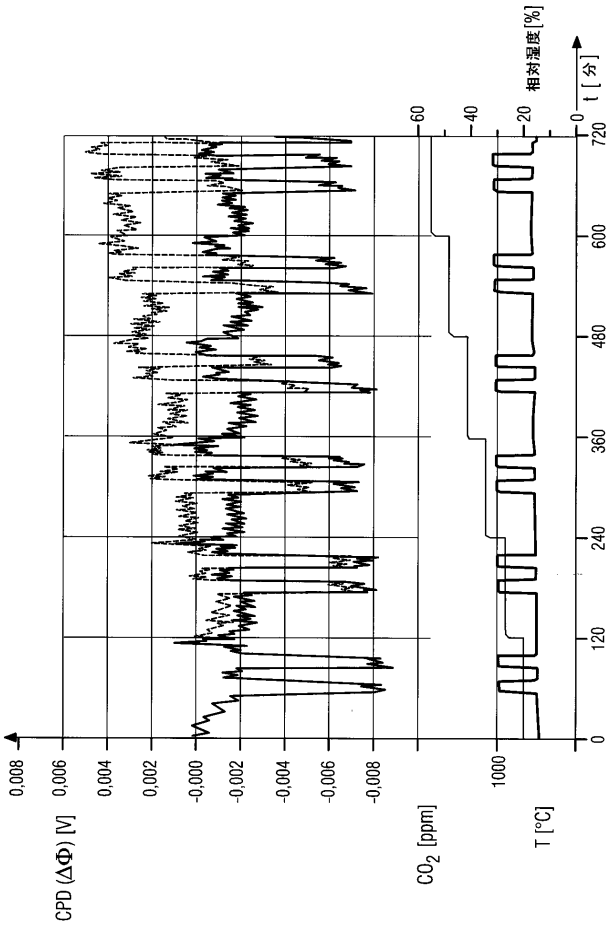
【図２】


CPD (ΔΦ) [V]
-0,40
-0,41
-0,42
-0,43
-0,44
-0,45
-0,46
ガス [ppm]
10000
1000
CO2
T [°C]
100
80
60
40
20
0
相対湿度 [%]
60
40
20
0
t [分]
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400

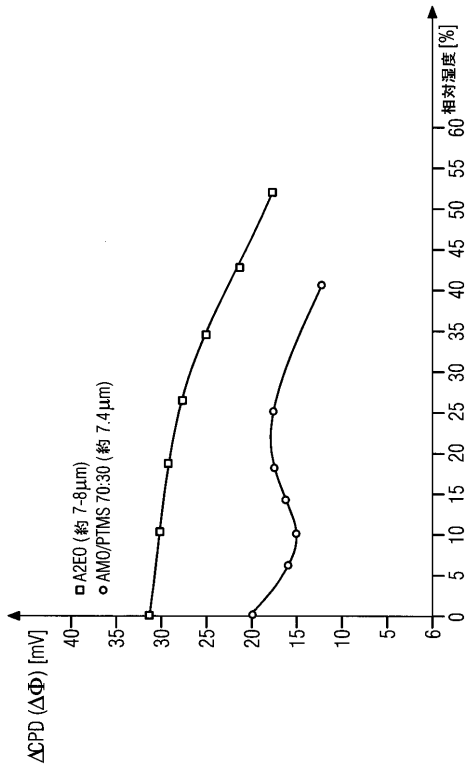
【図３】


CPD (ΔΦ) [V]
-0,46
-0,47
-0,48
-0,49
-0,50
-0,51
-0,52
-0,53
-0,54
-0,55
-0,56
-0,57
ガス [ppm]
10000
1000
CO2
T [°C]
100
80
60
40
20
0
相対湿度 [%]
60
40
20
0
t [分]
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400

【図４】


CPD (ΔΦ) [V]
0,008
0,006
0,004
0,002
-0,000
-0,002
-0,004
-0,006
-0,008
CO2 [ppm]
1000
T [°C]
60
40
20
相対湿度 [%]
0
t [分]
0
120
240
360
480
600
720

【図５】


ΔCPD (ΔΦ) [mV]
40
35
30
25
20
15
10
5
0
□A2EO (約 7-8μm)
○AMO/PTMS 70:30 (約 7.4μm)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
相対湿度 [%]

フロントページの続き

(72)発明者　マクシミリアン　フライシャー
ドイツ連邦共和国　８５６３５　ヘーエンキルヒェン　シュロッスアンガーヴェーク　１２
(72)発明者　ローラント　ポーレ
ドイツ連邦共和国　８５５７０　ヘルトヴェーク　フィヒテンシュトラーセ　２２
(72)発明者　シュテファン　シュテークマイアー
ドイツ連邦共和国　８１５４３　ミュンヘン　ゾンマーシュトラーセ　４２

Ｆターム(参考) 2G060 AA01 AB02 AB09 AE19 AE33 AG06 AG08 BA07 DA15 HC02
HC04