

(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
2013年7月18日(18.07.2013)



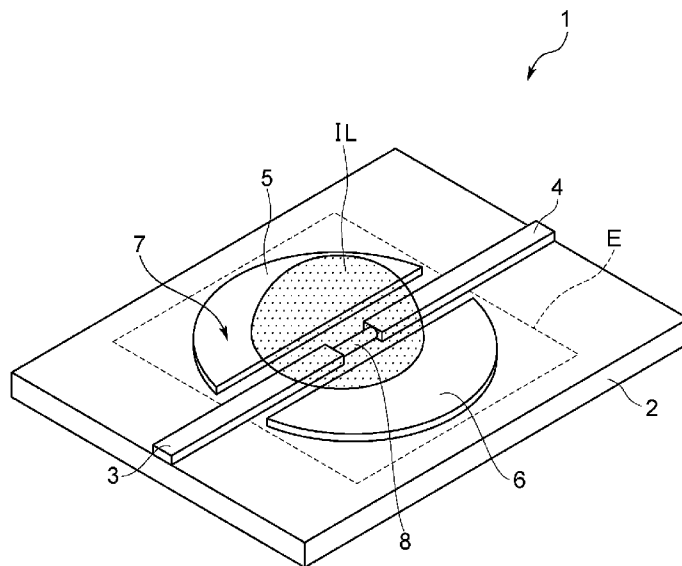
(10) 国際公開番号
WO 2013/105449 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/00 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
G01N 27/414 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/083879
- (22) 国際出願日: 2012年12月27日(27.12.2012)
- (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 2012-004963 2012年1月13日(13.01.2012) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東京大学(THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP). オムロン株式会社(OMRON CORPORATION) [JP/JP]; 〒6008530 京都府京都市下京区塩小路通堀川東入南不動堂町801番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 下山 勲(SHIMOYAMA Isao); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 松本 潔(MATSUMOTO Kiyoshi); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 竹井裕介(TAKEI Yusuke); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 高橋 英俊(TAKAHASHI Hidetoshi); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 氣駕 昇(KIGA Noboru); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 本多 祐仁(HONDA Masahito); 〒6008530 京都府京都市下京区塩小路通堀川東入南不動堂町801番地 オムロン株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 吉田 正義(YOSHIDA Tadanori); 〒1600023 東京都新宿区西新宿六丁目15番1号 ラ・トゥール新宿304号 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

[続葉有]

(54) Title: GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサ



(57) Abstract: Provided is a gas sensor which, with a simple structure, achieves higher gas detection sensitivity than conventional sensors. An electric double layer is formed comprising a gate insulation layer in an ionic liquid (IL), and state changes of the gate insulation layer in the ionic liquid (IL) resulting from adsorption of gas are directly reflected in the source-drain current (I_{sd}) flowing through carbon nanotubes (8), achieving a better-than-conventional gas detection sensitivity. Further, because it suffices to simply provide an ionic liquid (IL) on a substrate (2) such that the carbon nanotubes (8) and the gate electrode (7) are in contact, conventional configurations of polymer surface chemical modification of the carbon nanotubes are unnecessary, allowing a correspondingly simpler structure.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/105449 A1



SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

簡易な構成で、従来よりもガスの検出感度を向上し得るガスセンサを提案する。イオン液体 (IL) 中にゲート絶縁層を備える電気二重層が形成されており、ガスを吸収することにより生じるイオン液体 (IL) のゲート絶縁層の状態変化が、直接、カーボンナノチューブ (8) を流れるソースドレイン電流 (I_{sd}) に反映されるので、従来よりもガスの検出感度を向上し得る。また、単に、カーボンナノチューブ (8) とゲート電極 (7) とに接するようにイオン液体 (IL) を基板 (2) 上に設ければよいことから、従来のようにカーボンナノチューブを複数のポリマー表面化学修飾する構成が不要になり、その分だけ簡易な構成とすることができる。

明 細 書

発明の名称 : ガスセンサ

技術分野

[0001] 本発明はガスセンサに関し、例えばCO₂やNH₃等のガスの検出に適用して好適なものである。

背景技術

[0002] 近年、CO₂やNH₃等の様々なガスを検出し得るガスセンサの研究が行われており、そのうち、例えばカーボンナノチューブ (CNTs) を用いたガスセンサは、ガスの検出感度や、小型化、省エネルギー化の観点から特に注目されている (例えば、特許文献1及び非特許文献1参照)。實際上、このようなカーボンナノチューブを用いたガスセンサは、例えば検出対象であるCO₂を検出するために、ソース電極及びドレイン電極間に設けたカーボンナノチューブを2種類のポリマーによって表面化学修飾させた構成を有している。また、このガスセンサは、当該シリコンバックゲート上にシリコン酸化膜を介してカーボンナノチューブが配置され、シリコンバックゲートにゲート電圧が印加され得るように構成されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1 : 特表2007-505323号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1 : A. Star, T. R. Han, V. Joshi, J. C. P. Gabriel, G. Gruner, " Nanoelectronic Carbon Dioxide Sensors" ,Advanced Materials, Vol. 16, No. 22, 2004.

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、かかる構成でなるガスセンサは、カーボンナノチューブを用いてCO₂を検出し得るようになるためには、2種類のポリマーにより当該カ

ーボンナノチューブの表面化学修飾を行う必要があるため、その分、複雑な構成となるという問題があった。またこのようなガスセンサでは、検出対象たるガスを検出できるものの、さらに微量なガスであっても検出できるよう、検出感度の向上が望まれている。

そこで、本発明は以上の点を考慮してなされたもので、簡易な構成で、従来よりもガスの検出感度を向上し得るガスセンサを提案することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の請求項1は、検出対象となるガスを検出するガスセンサであって、基板上のソース電極及びドレイン電極間に設けられ、ソースドレイン電流が流れるカーボンナノチューブと、前記カーボンナノチューブを覆うように配置されたガス吸収液体とを備え、前記ガス吸収液体が前記ガスを吸収することにより前記カーボンナノチューブに生じる前記ソースドレイン電流の変化に基づいて前記ガスを検出することを特徴とするガスセンサである。

[0007] また、本発明の請求項2は、前記ガス吸収液体は、前記カーボンナノチューブと前記基板上のゲート電極とに接してゲート絶縁層になり、前記ガスを吸収することにより前記ゲート絶縁層の状態が変化し、該ゲート絶縁層の状態に応じて生じる前記ソースドレイン電流の変化に基づいて前記ガスを検出することを特徴とするガスセンサである。

発明の効果

[0008] 本発明の請求項1によれば、ガスを吸収することにより生じるガス吸収液体中の電荷の状態変化が、直接、カーボンナノチューブを流れるソースドレイン電流に反映されるので、従来よりもガスの検出感度を向上し得る。また、従来のようなカーボンナノチューブ自体に表面化学修飾を行う必要がなく、ガス吸収液体をカーボンナノチューブに接するように単に設ければよいことから、その分だけ簡易な構成とすることができる。

[0009] また、本発明の請求項2によれば、ガスを吸収することにより生じるガス吸収液体のゲート絶縁層の状態変化が、直接、カーボンナノチューブを流れ

るソースドレイン電流に反映されるので、従来よりもガスの検出感度を向上し得る。また、従来のようなカーボンナノチューブ自体に表面化学修飾を行う必要がなく、ガス吸収液体をカーボンナノチューブ及びゲート電極に接するように単に設ければよいことから、その分だけ簡易な構成とすることができる。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]本発明によるガスセンサの構成を示す斜視図である。
- [図2]本発明によるガスセンサの上面構成を示す概略図である。
- [図3]図2におけるA-A'部分の断面構成を示す断面図である。
- [図4]図2におけるB-B'部分の断面構成を示す断面図である。
- [図5]電気二重層の説明に供する概略図である。
- [図6]ソースドレイン電流とゲート電圧との変化を示すグラフである。
- [図7]ガスセンサの製造方法の説明(1)に供する概略図である。
- [図8]ガスセンサの製造方法の説明(2)に供する概略図である。
- [図9]ガスセンサの製造方法の説明(3)に供する概略図である。
- [図10]ガスセンサの製造方法の説明(4)に供する概略図である。
- [図11]ガスセンサの製造方法の説明(5)に供する概略図である。
- [図12]実際に製造したガスセンサの構成を示す写真である。
- [図13]図12の一部を拡大した写真と、カーボンナノチューブの詳細構成を示すSEM写真である。
- [図14]ガスセンサにて得られるソースドレイン電流 I_{sd} とゲート電圧 V_g との関係を示すグラフである。
- [図15]リーク電流 I_g とゲート電圧 V_g との関係を示すグラフである。
- [図16]実験装置の全体構成を示す概略図である。
- [図17] CO_2 及び外気の混合ガスと、外気だけのときのソースドレイン電流 I_{sd} とゲート電圧 V_g との関係を示すグラフである。
- [図18] NH_3 及び外気の混合ガスと、外気だけのときのソースドレイン電流 I_{sd} とゲート電圧 V_g との関係を示すグラフである。

[図19]シフト電圧 V_{shift} と NH_3 濃度との関係を示すグラフである。

[図20]金属製カーボンナノチューブを用いたガスセンサのソースドレイン電流 I_{sd} とゲート電圧 V_g との関係を示すグラフである。

[図21]半導体カーボンナノチューブを用いたガスセンサのソースドレイン電流 I_{sd} とゲート電圧 V_g との関係を示すグラフである。

[図22]他の実施の形態によるガスセンサ（1）の構成を示す斜視図である。

[図23]図22におけるC-C'部分の断面構成を示す断面図である。

[図24]図22におけるD-D'部分の断面構成を示す断面図である。

[図25]他の実施の形態によるガスセンサ（2）の断面構成を示す断面図である。

[図26]他の実施の形態によるガスセンサ（3）の構成を示す斜視図である。

符号の説明

- [0011] 1, 31, 41, 51 ガスセンサ
- 2 基板
 - 3 ソース電極
 - 4 ドレイン電極
 - 5 第1ゲート電極部
 - 6 第2ゲート電極部
 - 7 ゲート電極
 - 8 カーボンナノチューブ
 - IL イオン液体（ガス吸収液体）
 - 42 被覆膜（保持手段）
 - 52 枠体（保持手段）

発明を実施するための形態

[0012] 以下図面に基づいて本発明の実施の形態を詳述する。

[0013] （1）本発明のガスセンサの概略

図1において、1は本発明によるガスセンサを示し、このガスセンサ1は、例えば CO_2 や NH_3 等のガスを検出対象として検出し得るようになされている。実

際上、ガスセンサ1は、板状でなる基板2上に帯状のソース電極3及びドレイン電極4を備え、これらソース電極3及びドレイン電極4間にカーボンナノチューブ8が設けられている。これらソース電極3とドレイン電極4は、例えばTi/Au部材やCr/Au部材からなり、長手方向を揃えてほぼ直線状に配置されており、対向するソース電極3の端部とドレイン電極4の端部との間に約1 μ mの隙間が形成されている。

[0014] カーボンナノチューブ8は、一端側がソース電極3の端部に電氣的に接続されているとともに、他端側がドレイン電極4の端部に電氣的に接続され、ソース電極3及びドレイン電極4と直線状に位置するように配置されている。ここで、カーボンナノチューブ8は、炭素に六員環構造が筒状に丸まった構成を有し、比表面積が大きいことから、その分、後述するイオン液体ILと接触する接触面が広く、また優れた導電性をも備えている。

[0015] 基板2には、例えばTi/Au部材やCr/Au部材からなるゲート電極7が設けられており、イオン液体ILがこのゲート電極7に接するように載置され、このイオン液体IL内にカーボンナノチューブ8が内在し得るようになされている。ゲート電極7は、同一形状及び大きさでなる第1ゲート電極部5と第2ゲート電極部6とからなり、これら第1ゲート電極部5及び第2ゲート電極部6間の隙間G1にカーボンナノチューブ8、ソース電極3及びドレイン電極4が配置され得る。具体的に、この実施の形態の場合、図1のエリアEの上面構成を示す図2のように、第1ゲート電極部5及び第2ゲート電極部6は、半円状に形成されており、第1ゲート電極部5の直線部5aと、第2ゲート電極部6の直線部6aとが所定の隙間G1を空けて平行に配置され、これら直線部5a, 6a間の隙間G1にカーボンナノチューブ8、ソース電極3及びドレイン電極4がその長手方向を揃えて直線状に配置されている。

[0016] イオン液体ILは、カーボンナノチューブ8全体を覆うように、第1ゲート電極部5、第2ゲート電極部6、ソース電極3及びドレイン電極4上に亘って半球状に載置されており、ゲート絶縁層として機能し得るようになされている。イオン液体ILは、半球状の液表面が外気に露出しているとともに、これら第

1 ゲート電極部5、第2ゲート電極部6、ソース電極3及びドレイン電極4の中心部にあるカーボンナノチューブ8を内在し得るように構成されている。ここで、ガス吸収液体としてのイオン液体ILは、例えば[EMIM][BF₄] (1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート) や、[BMIM][BF₄] (1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート)、[BMIM][PF₆] (1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスファート)、[OMIM][Br] (1-n-オクチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド) の他、[Hmpy][Tf₂N]、[HMIM][Tf₂N]、[BMIM][Tf₂N]、[C₆H₄F₉mim][Tf₂N]、[AMIM][BF₄]、[Pabim][BF₄]、[Am-im][DCA]、[Am-im][BF₄]、[BMIM][BF₄]+PVDF、[C₃NH₂mim][CF₆SO₃]+PTFE、[C₃NH₂mim][Tf₂N]+PTFE、[H₂NC₃H₆mim][Tf₂N]+cross-linked Nylon66、P[VBBI][BF₄]、P[MABI][BF₄]、P[VBBI][Tf₂N]、P[VBTMA][BF₄]、P[MATMA][BF₄]等からなり、検出対象となるガスの種類に応じて当該ガスを吸収可能なイオン液体が適宜選定され得る。

[0017] ここで、例えば、CO₂を検出可能なガスセンサ1とする場合には、CO₂が吸収可能な[EMIM][BF₄]、[EMIM][BF₄]、[BMIM][BF₄]、[BMIM][PF₆]、[Hmpy][Tf₂N]、[HMIM][Tf₂N]、[BMIM][Tf₂N]、[C₆H₄F₉mim][Tf₂N]、[AMIM][BF₄]、[Pabim][BF₄]、[Am-im][DCA]、[Am-im][BF₄]、[BMIM][BF₄]+PVDF、[C₃NH₂mim][CF₆SO₃]+PTFE、[C₃NH₂mim][Tf₂N]+PTFE、[H₂NC₃H₆mim][Tf₂N]+cross-linked Nylon66、P[VBBI][BF₄]、P[MABI][BF₄]、P[VBBI][Tf₂N]、P[VBTMA][BF₄]、P[MATMA][BF₄]等をイオン液体ILとして用いる。また、NH₃を検出可能なガスセンサ1とする場合には、NH₃が吸収可能な[EMIM][BF₄]など、水を吸収するイオン液体全般をイオン液体ILとして用いる。

[0018] なお、このイオン液体ILには、例えばPEI (ポリエチレンイミン) を添加してもよい。PEIを添加したイオン液体ILでは、PEIのアミノ基がカーボンナノチューブ8に電荷を移動させ、カーボンナノチューブ8の抵抗値を低減し得る。PEIを添加したイオン液体ILでは、ガスを吸収した際、PEIがCO₂やH₂Oと反応し、PEIのアミノ基が減少する。従って、このようなPEIを添加したイオン液体ILを用いるガスセンサ1では、イオン液体ILがCO₂の含有量が高い外気を吸収

すると、イオン液体IL中におけるPEIのアミノ基が減少し、その結果、カーボンナノチューブ8の抵抗値が増加し得ることになり、外気中のCO₂の含有量に応じてカーボンナノチューブ8の電氣的な状態が変化し得る。

[0019] さらに、上述した実施の形態においては、ガス吸収液体として、イオン液体ILを適用した場合について述べたが、本発明はこれに限らず、例えばアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物水溶液等その他種々のガス吸収液体を適用してもよい。なお、ガス吸収液体としてアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物水溶液を用いた場合には、CO₂を吸収することができるので、検出対象をCO₂とするガスセンサを実現できる。

[0020] ここで、この実施の形態の場合、図2におけるA-A'部分の断面構成を示す図3と、図2におけるB-B'部分の断面構成を示す図4のように、イオン液体ILが載置される基板2は、シリコン基板10上にシリコン酸化膜11が形成された構成を有し、このシリコン酸化膜11上にソース電極3、ドレイン電極4、第1ゲート電極部5及び第2ゲート電極部6が設けられた構成を有する。また、図3に示すように、カーボンナノチューブ8は、一端側がソース電極3に覆われているとともに、他端側がドレイン電極4に覆われており、これらソース電極3及びドレイン電極4とに電氣的に接続し得るように構成されている。また、このようにカーボンナノチューブ8は、両端がソース電極3及びドレイン電極4により覆うことによって、両端を基板2に対して確実に固定し得、かくして、イオン液体ILが滴下された際に基板2から取れることなく、そのままソース電極3及びドレイン電極4に対する電氣的な接続状態を維持できる。

[0021] また、このようなカーボンナノチューブ8は、直径約1~10nmであり、シリコン酸化膜11上に設けた触媒部12からシリコン酸化膜11上に沿って直線状に成長して形成されている。触媒部12は、例えばCoとシリカとを所定割合で混合した部材からなり、カーボンナノチューブ8の他端とともにドレイン電極4により覆われている。このようなガスセンサ1は、図3に示すように、電源13によりソース電極3からドレイン電極4にソースドレイン電流が供給されるとともに、図4に示すように、電源15により第1ゲート電極部5及び第2ゲート

電極部6にゲート電圧が印加され得るようになされている。

[0022] これによりガスセンサ1では、図3及び図4に示すように、カーボンナノチューブ8と対向した第1ゲート電極部5にゲート電圧を印可すると、イオン液体IL内に電位差が生じ、バランスをとるために、カーボンナノチューブ8に電荷が供給される。具体的には、第1ゲート電極部5に負電圧を印可すると、図4のようにイオン液体IL内の電荷が分極し、図3及び図4のようにカーボンナノチューブ8表面に負電荷が集まる。また、逆に第1ゲート電極部5に正電圧を印可することも可能で、その場合同様にイオン液体IL内の電荷が分極するが、カーボンナノチューブ8表面には正電荷が集まる。

[0023] かくして、例えばゲート電極7に負電圧が印加されると、ガスセンサ1では、図5に示すように、イオン液体IL中のアニオンがカーボンナノチューブ8の側周面に集まるとともに、第1ゲート電極部5（第2ゲート電極部6も同様）にイオン液体IL中のカチオンが集まり、イオン液体IL中に電気二重層（図5では、 $-$ を○で囲った記号が表記された層と、 $+$ を○で囲った記号が表記された層の2層）が形成され、当該イオン液体ILがゲート絶縁層となり得る。

[0024] すなわち、このガスセンサ1では、第1ゲート電極部5及び第2ゲート電極部6に対してゲート電圧 V_g を印加し、ソース電極3及びドレイン電極4間にソースドレイン電圧 V_{sd} を印加することで、イオン液体IL中に極めて薄いゲート絶縁層が形成されるとともに、カーボンナノチューブ8にソースドレイン電流 I_{sd} が流れ、トランジスタとして動作し得る。また、これに加えて、このような構成でなるガスセンサ1は、検出対象であるガスをイオン液体ILが吸収すると、ガスの吸収量に応じてイオン液体IL中におけるゲート絶縁層の状態が変わり得るようになされており、当該ゲート絶縁層の状態変化に応じてソースドレイン電流・ゲート電圧特性も変化し得る。

[0025] ガスセンサ1では、このようなソースドレイン電流・ゲート電圧特性の変化を測定し、このソースドレイン電流・ゲート電圧特性の変化に基づいて、検出対象であるガスを検出し得るようになされている。また、このガスセンサ1では、ソースドレイン電流・ゲート電圧特性の変化量を測定し、この変化量

が大きい場合、イオン液体IL周辺の気体（以下、これを単に外気ともいう）中のガス濃度が高いことを示し、その一方、変化量が小さい場合、外気中のガス濃度が低いことを示し、外気中のガス濃度を推測し得るようになされている。

[0026] 実際上、ガスセンサ1は、カーボンナノチューブが金属性のものである場合、図6に示すように、イオン液体IL周辺の気体に検出対象であるガスが含まれていないとき、ソースドレイン電流 I_{sd} とゲート電圧 V_g の関係がほぼV字状に近い波形が得られる。これに対して、イオン液体IL周辺の気体に検出対象であるガス濃度が高い場合には、ガスセンサ1におけるゲート電圧 V_g がシフト電圧 V_{shift} だけシフトし得る。そして、このシフト電圧 V_{shift} は、外気中のガス濃度が高くなると、それに比例して増加し得る。このように本発明のガスセンサ1では、ソースドレイン電流 I_{sd} の変化や、ソースドレイン電流 I_{sd} の変化により生じるゲート電圧 V_g の変化に基づいて、外気中に含まれるガスの検出や、当該ガスの含有量を推測し得るようになされている。

[0027] なお、上述した実施の形態においては、ゲート電極7を設け、当該ゲート電極7を構成する第1ゲート電極部5及び第2ゲート電極部6に対してゲート電圧 V_g を印加し、イオン液体IL中のカーボンナノチューブ8の表面に電気二重層を形成し、イオン液体ILがガスを吸収することで電気二重層の状態が変化してカーボンナノチューブ8に流れるソースドレイン電流 I_{sd} の変化を測定するガスセンサ1について述べたが、本発明はこれ限らず、ゲート電極7を設けずに、イオン液体ILがガスを吸収することで、ソース電極3及びドレイン電極4間のカーボンナノチューブ8に流れるソースドレイン電流 I_{sd} の変化を単に測定するガスセンサとしてもよい。

[0028] すなわち、ガスセンサ1では、ゲート電圧 V_g が0[V]であっても、ホールが多いカーボンナノチューブ8がイオン液体IL中にあることから、イオン液体IL中の負電荷がカーボンナノチューブ8の表面に集まっている。これにより、ガスセンサ1では、イオン液体ILがガスを吸収することで、イオン液体IL内の負電荷及び正電荷の状態が変化し、これに応じてカーボンナノチューブ8を流れる

ソースドレイン電流 I_{sd} も変化し得る。かくして、このガスセンサ1では、ゲート電極7を設けなくても、カーボンナノチューブ8を流れるソースドレイン電流 I_{sd} の変化から、外気中に含まれるガスの検出や、当該ガスの含有量を推測し得る。

[0029] (2) ガスセンサの製造方法

次に本発明のガスセンサ1の製造方法について説明する。この実施の形態の場合、先ず初めに、シリコン基板10上にシリコン酸化膜11が形成された基板2を用意し、当該シリコン酸化膜11上に所定パターンのレジスト層を形成する。次いで、図7に示すように、基板2のレジスト層18上に触媒層19をスピコートにより形成し、当該レジスト層18に形成した開口18a内にて露出させたシリコン酸化膜11上にも触媒層19を形成する。なお、この触媒層19は、例えばCoとヒュームドシリカとを1:10で混合させて形成した触媒材料等を用いる。次いで、リフトオフによりレジスト層18を除去して、開口18a内に形成された触媒層19だけを残存させて3~7 [μm]の矩形状の触媒部12を形成する。

[0030] 次いで、化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition:CVD) により触媒部12からカーボン成長させて、図8に示すように、当該触媒部12から直進状に伸びたカーボンナノチューブ8をシリコン酸化膜11上に形成する。次いで、レジスト層を全面に塗布した後、露光によりパターニングして、図9に示すように、例えばイオン液体IL中に露出させるカーボンナノチューブ8の中央領域にレジスト層21を残存させた後、全面にTi/Au (5/50) でなる電極層22を形成する。次いで、リフトオフによりレジスト層21を除去して電極層22をパターニングして、図10に示すように、カーボンナノチューブ8の中央領域を露出させるとともに、ソース電極3、ドレイン電極4、さらには図示しない第1ゲート電極部5及び第2ゲート電極部6をシリコン酸化膜11上に形成する。

[0031] 次いで、図11に示すように、ソース電極3及びドレイン電極4間に露出しているカーボンナノチューブ8全体を覆うようにイオン液体ILを基板2上に滴下することで、図12に示すように、ソース電極3 (図中「Source」と表記)、ドレイン電極4 (図中「Drain」と表記)、ゲート電極7 (第1ゲート電極部

5及び第2ゲート電極部6であり、図中「IL-gate Electrodes」と表記、)とにイオン液体IL(図中「Ionic liquid」と表記)が接したガスセンサ1を製造し得る。このようにして製造したガスセンサ1は、図12のエリアER1を拡大した図13や、さらに図13のエリアER2を拡大したSEM写真に示すように、イオン液体IL中に内在するカーボンナノチューブ8がソース電極3及びドレイン電極4間の僅かな隙間に形成されており、カーボンナノチューブ8が極めて微小な構造を有している。なお、図13における「Catalyst」の表記は、ドレイン電極4に埋もれている触媒部12を示しており、外側に位置するドレイン電極4からも触媒部12の形状が確認できているものである。

[0032] (3) 検証試験

次に各種検証試験について説明する。ここでは、上述した製造方法に従って、ソース電極3、ドレイン電極4、ゲート電極7をそれぞれTi/Au(膜厚5[nm]/50[nm])で形成し、Coとヒュームドシリカとを1:10で混合して形成した触媒部12からカーボンナノチューブ8を形成し、また、ソース電極3及びドレイン電極4間の隙間を1[μm]、カーボンナノチューブ8の抵抗値を5~100[k Ω]の間に選定したガスセンサ1を製造した。そして、検出対象であるガスが外気に含まれていないとき、このガスセンサ1にてソース電極3からカーボンナノチューブ8を通してドレイン電極4へ流れるソースドレイン電流 I_{sd} と、ゲート電極7に印加されるゲート電圧 V_g との関係を調べたところ、図14に示すような結果が得られた。

[0033] なお、図14では、ガスセンサ1のソース電極3及びドレイン電極4間のソースドレイン電圧 V_{sd} を10[mV]とし、ゲート電極7に印加するゲート電圧 V_g を-0.3[V]から0.3[V]まで5[mV/sec]で上げていったときのソースドレイン電流 I_{sd} とゲート電圧 V_g との関係を示している。図14から、このガスセンサ1では、検出対象であるガスが外気に含まれていないとき、なだらかなV字状に近い波形が得られることが確認できた。

[0034] また、次に、このガスセンサ1において、ソースドレイン電圧 V_{sd} を0[mV]としたときのゲート電極7に流れるリーク電流 I_g も調べたところ、図15に示

すような結果が得られた。図15に示す結果と、ソースドレイン電流 I_{sd} とを比較すると、ゲート電圧 V_g -0.3 [V] から0.3 [V] の間でリーク電流 I_g がソースドレイン電流 I_{sd} に対して0.01[%]程度となることが分かり、リーク電流 I_g が無視できる微小な値であることが確認できた。

[0035] 次に、図16に示すような実験装置24を用いて、検出対象であるガスをガスセンサ1にて検出できるか否かについて検証試験を行った。實際上、この実験装置24では、ガス貯留部27からバルブ29aを介して供給口25aから $300 \times 300 \times 100$ [mm³]のチャンバ25内に、検出対象となるガスを供給し、バルブ29bを介して吐出口25bからチャンバ25外部へ当該ガスを吐出させた。また、この実験装置24では、チャンバ25内の基台26上にガスセンサ1を載置させ、チャンバ25外部に設けた計測装置28と、チャンバ25内のガスセンサ1とを、チャンバ25の密閉状態を維持したまま接続させるようにした。

[0036] このような実験装置24において、先ず初めに、イオン液体ILとして [EMIM] [BF₄]を使用したガスセンサ1をチャンバ25内に設置した後、検出対象であるガスを含ませていない空気 (Air) で当該チャンバ25内を満たし、このときのガスセンサ1におけるソースドレイン電流 I_{sd} とゲート電圧 V_g との関係を調べた。その後、CO₂をチャンバ25内に供給して、外気 (Air : 空気) にCO₂を12[%]混合させた混合ガスでチャンバ25内を満たし、安定後にガスセンサ1におけるソースドレイン電流 I_{sd} とゲート電圧 V_g との関係についても調べた。

[0037] 具体的には、ガスセンサ1においてソースドレイン電圧 V_{sd} を10 [mV] とし、ゲート電極7に印加するゲート電圧 V_g を-0.3 [V] から0.3 [V] まで5 [mV/sec] で上げてゆき、ソースドレイン電流 I_{sd} を測定したところ、図17に示すような結果が得られた。図17から、本発明のガスセンサ1では、検出対象となるCO₂が外気に混合されていると、通常の外気のとくに比べ、ゲート電圧 V_g が-42.9 [mV]シフトすることが確認できた。従って、このガスセンサ1では、CO₂を検出対象としてイオン液体ILが吸収し、その結果、イオン液体IL中に形成されたゲート絶縁層の状態が変わり、ソースドレイン電流 I_{sd} が変化してシフト電圧 V_{shift} が発生することが確認できた。かくして本発明のガスセンサ1は、ソ

ースドレイン電流 I_{sd} の変化を測定することで、イオン液体IL周辺の外気中における CO_2 を検出できることが確認できた。

[0038] 次に、チャンバ25内をリフレッシュした後、検出対象たるガスを CO_2 から NH_3 に変更して、上述と同じ実験条件にて新たな実験を行ったところ、図18に示すような結果が得られた。この実験では、 NH_3 をチャンバ25内に供給して、外気 (Air : 空気) に NH_3 を2[%]混合させた混合ガスでチャンバ25内を満たし、安定後にガスセンサ1におけるソースドレイン電流 I_{sd} とゲート電圧との関係について調べた。図18から、本発明のガスセンサ1では、検出対象となる NH_3 が外気に混合されていると、ガスを含ませていない空気 (Air) のときに比べ、ゲート電圧 V_g が-285.7[mV]シフトすることが確認できた。従って、このガスセンサ1では、 NH_3 を検出対象としてイオン液体ILが吸収し、その結果、イオン液体IL中に形成されたゲート絶縁層の状態が変わり、ソースドレイン電流 I_{sd} が変化してシフト電圧 V_{shift} が発生することが確認できた。かくして本発明のガスセンサ1は、ソースドレイン電流 I_{sd} が変化を測定することで、イオン液体IL周辺の外気中における NH_3 を検出できることが確認できた。

[0039] 次に、チャンバ25内をリフレッシュした後、 NH_3 の濃度を40~4000[ppm]に変えてゆき、シフト電圧 V_{shift} を測定したところ、図19に示すような結果が得られた。図19から、このガスセンサ1では、 NH_3 の濃度ログに対してシフト電圧 V_{shift} が線形に変化することが確認でき、このことからソースドレイン電流 I_{sd} が変わることにより生じるシフト電圧 V_{shift} の変化を基に、 NH_3 濃度を推測できることも確認できた。

[0040] さらに、これとは別に、イオン液体ILとして [EMIM] [BF₄]にPEI (branched, M.W. 10,000) を混合させたイオン液体ILを使用し、また、カーボンナノチューブ8として金属性カーボンナノチューブを使用したガスセンサ1を用意した。因みに、金属性カーボンナノチューブであるか、或いは後述する半導体カーボンナノチューブであるかについては、カーボンナノチューブ8を生成した後に、I-V特性を計測し、そのカーブの形状から判定を行った。

[0041] そして、このような構成を有するガスセンサ1をチャンバ25内に設置した後

、当該チャンバ25内を空気 (Air) で満たし、このときのガスセンサ1におけるソースドレイン電流 I_{sd} とゲート電圧 V_g との関係を調べた。その後、 CO_2 をチャンバ25内に供給して、空気 (Air) に CO_2 を24[%]混合させた混合ガスでチャンバ25内を満たし、安定後にガスセンサ1におけるソースドレイン電流 I_{sd} とゲート電圧 V_g との関係についても調べた。この実験では、上述の実験と同じように、ガスセンサ1のソースドレイン電圧 V_{sd} を10 [mV] とし、ゲート電圧 $V_g-0.3$ [V] から0.3 [V] の間で、ソースドレイン電流 I_{sd} を測定したところ、図20に示すような結果が得られた。

[0042] 図20から、このようなガスセンサ1でも、検出対象となる CO_2 が外気に混合されていると、 CO_2 を含ませていない空気 (Air) のときに比べ、ゲート電圧 V_g がシフトすることが確認できた。従って、このガスセンサ1でも、 CO_2 を検出対象としてイオン液体ILが吸収し、その結果、イオン液体IL中に形成されたゲート絶縁層の状態が変わり、金属性カーボンナノチューブに流れるソースドレイン電流 I_{sd} が変化してシフト電圧 V_{shift} が発生することが確認でき、かくして、ソースドレイン電流 I_{sd} の変化を測定することで、外気中の CO_2 を検出することが確認できた。

[0043] また、これとは別に、イオン液体ILとして上述と同じ [EMIM] [BF₄]にPEI (branched, M. W. 10, 000) を混合させたイオン液体ILを使用し、カーボンナノチューブ8として半導体カーボンナノチューブを使用したガスセンサ1を用意した。

[0044] そして、このような構成を有するガスセンサ1をチャンバ25内に設置した後、当該チャンバ25内を空気 (Air) で満たし、このときのガスセンサ1におけるソースドレイン電流 I_{sd} とゲート電圧 V_g との関係を調べた。その後、 CO_2 をチャンバ25内に供給して、空気 (Air) に CO_2 を25[%]混合させた混合ガスでチャンバ25内を満たし、安定後にガスセンサ1におけるソースドレイン電流 I_{sd} とゲート電圧 V_g との関係についても調べた。この実験でも、上述の実験と同じように、ガスセンサ1のソースドレイン電圧 V_{sd} を10 [mV] とし、ゲート電圧 $V_g-0.3$ [V] から0.3 [V] の間で、ソースドレイン電流 I_{sd} を測定したところ、図21

に示すような結果が得られた。

[0045] 図21から、このようなガスセンサ1でも、検出対象となるCO₂が外気に混合されていると、CO₂を含ませていない空気 (Air) のときに比べ、ゲート電圧V_gがシフトすることが確認できた。従って、このガスセンサ1でも、CO₂を検出対象としてイオン液体ILが吸収し、その結果、イオン液体IL中に形成されたゲート絶縁層の電気的狀態が変わり、半導体カーボンナノチューブに流れるソースドレイン電流I_{sd}が変化してシフト電圧V_{shift}が発生することが確認でき、かくしてソースドレイン電流I_{sd}の変化を測定することで、外気中のCO₂を検出できることが確認できた。

[0046] (4) 作用及び効果

以上の構成において、このガスセンサ1では、基板2上のソース電極3及びドレイン電極4間にカーボンナノチューブ8を設け、このカーボンナノチューブ8をイオン液体ILにより覆うような構成とした。このようなガスセンサ1では、ホールが多いカーボンナノチューブ8がイオン液体IL中にあることにより、イオン液体IL中の負電荷がカーボンナノチューブ8の表面に集まる。これにより、ガスセンサ1では、イオン液体ILが検出対象たるガスを吸収すると、イオン液体IL中でカーボンナノチューブ8の表面に集まっている負電荷の狀態が変化し、これに伴いカーボンナノチューブ8に流れるソースドレイン電流I_{sd}も変化することから、このソースドレイン電流I_{sd}の変化の傾向に基づいて外気中のガスを検出することができる。

[0047] また、このガスセンサ1では、基板2上のソース電極3及びドレイン電極4間にカーボンナノチューブ8を設け、このカーボンナノチューブ8と、基板2上のゲート電極7とに接してゲート絶縁層となるイオン液体ILを設けて、このイオン液体ILに対してゲート電極7を介してゲート電圧を印加する。これによりガスセンサ1では、ガスを吸収するイオン液体IL中にゲート絶縁層を有する電気二重層を形成し、カーボンナノチューブ8に流れるソースドレイン電流I_{sd}を測定可能なトランジスタとして動作させることができる。

[0048] このようなガスセンサ1では、イオン液体ILが検出対象たるガスを吸収する

と、イオン液体IL中のゲート絶縁層の状態が変化し、イオン液体IL中のカーボンナノチューブに流れるソースドレイン電流 I_{sd} が、ゲート絶縁層の状態に応じて変化することから、当該ソースドレイン電流 I_{sd} の変化を測定し、このソースドレイン電流 I_{sd} の変化の傾向に基づいて外気中のガスを検出することができる。

[0049] ここで、特表2007-505323号公報に示す従来のバックゲート型のガスセンサ（図示せず）では、シリコンバックゲート及びカーボンナノチューブ間にゲート絶縁層として、例えば150~200[nm]の膜厚のシリコン酸化膜が用いられており、このためトランジスタとして動作させるためには最大15[V]程度のゲート電圧が必要となる。これに対して、本発明のガスセンサ1では、 SiO_2 等のシリコン酸化膜を用いることなく、カーボンナノチューブ8とゲート電極7との間に設けたイオン液体IL中に、極めて薄い数nmのゲート絶縁層が形成されることから、0.4[V]程度のゲート電圧 V_g をゲート電極7に印加してもトランジスタとして動作でき、従来よりも格段的にゲート電圧 V_g を低減させることができる。

[0050] また、このガスセンサ1では、ガスを吸収するイオン液体IL自体にゲート絶縁層が形成され、ガスを吸収することにより生じるイオン液体ILのゲート絶縁層の状態変化が、直接、カーボンナノチューブ8を流れるソースドレイン電流に反映されるので、従来よりもガスの検出感度を向上し得る。さらに、このガスセンサ1では、従来のようなカーボンナノチューブ自体に表面化学修飾を行う必要がなく、イオン液体ILをカーボンナノチューブ8及びゲート電極7に接するように単に設ければよいことから、その分だけ簡易な構成とすることができる。

[0051] さらに、このガスセンサ1では、外気中のガス濃度に応じてソースドレイン電流・ゲート電圧特性が変わることから、このソースドレイン電流・ゲート電圧特性の変化量を測定することで、当該変化量に基づき外気中に検出対象となるガスがどの程度含まれているかを推定することもできる。

[0052] 以上の構成によれば、ソース電極3およびドレイン電極4間のカーボンナノ

チューブ8をイオン液体IL中に設けることにより、ガスを吸収することにより生じるイオン液体IL中の電荷の状態変化が、直接、カーボンナノチューブ8を流れるソースドレイン電流 I_{sd} に反映されるので、従来よりもガスの検出感度を向上し得る。また、単に、カーボンナノチューブ8をイオン液体IL中に配置させるように設ければよいことから、従来のようにカーボンナノチューブを複数のポリマーで表面化学修飾する構成が不要になり、その分だけ簡易な構成とすることができる。

[0053] また、イオン液体IL中にゲート絶縁層を備える電気二重層が形成されており、ガスを吸収することにより生じるイオン液体ILのゲート絶縁層の状態変化が、直接、カーボンナノチューブ8を流れるソースドレイン電流 I_{sd} に反映されるので、従来よりもガスの検出感度を向上し得る。また、単に、カーボンナノチューブ8とゲート電極7と接するようにイオン液体ILを基板2上に設ければよいことから、従来のようにカーボンナノチューブを複数のポリマーで表面化学修飾する構成が不要になり、その分だけ簡易な構成とすることができる。

[0054] (5) 他の実施の形態

なお、本発明は、本実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形実施が可能であり、上述した実施の形態においては、ソース電極3及びドレイン電極4上だけでなく、第1ゲート電極部5及び第2ゲート電極部6上に載置されるようにイオン液体ILを設けたガスセンサ1について述べたが、本発明はこれに限らず、図1との対応部分に同一符号を付して示す図22と、図22のC-C'部分の断面構成を示す図23と、図22のD-D'部分の断面構成を示す図24のように、ソース電極3、ドレイン電極4、第1ゲート電極部5及び第2ゲート電極部6の上面を覆うことなく、ソース電極3とドレイン電極4と第1ゲート電極部5と第2ゲート電極部6とに囲まれた領域G2にだけイオン液体IL1を設けたガスセンサ31を適用してもよい。

[0055] 実際上、このガスセンサ31では、ソース電極3、ドレイン電極4、第1ゲート電極部5及び第2ゲート電極部6の各側面と接するようにして、これらソー

ス電極3、ドレイン電極4、第1ゲート電極部5及び第2ゲート電極部6に取り囲まれた領域G2にイオン液体IL1を配置させるようにしたことから、イオン液体IL1の量を減らして小型化を図りつつ、かつ表面張力の働きによりイオン液体IL1を安定して基板2上に設けることができる。また、このガスセンサ31では、上述した実施の形態と同様に、ゲート電極7を介してイオン液体IL1にゲート電圧が印加されると、イオン液体IL1中に数nmのゲート絶縁層を備える電気二重層が形成されるが、この電気二重層の数nm程度のゲート絶縁層が形成可能な体積までイオン液体IL1を減らすことができる。

[0056] また、他の実施の形態として、上述した実施の形態においては、基板2上にイオン液体ILを単に滴下して載置させたガスセンサ1について述べたが、本発明はこれに限らず、図3との対応部分に同一符号を付して示す図25のように、イオン液体ILの湾曲状に形成された液表面を、パリレン等の外気が通過可能な被覆膜42により覆った構成を有するガスセンサ41を適用してもよく、この場合、仮に基板2に対して外力が加えられても傾く等しても、保持手段としての被覆膜42によりイオン液体ILを安定して基板2に保持させ続けることができる。因みに、このガスセンサ41は、イオン液体ILを滴下後に、パリレン等の外気が通過可能な被覆材を、例えばCVD (Chemical Vapor Deposition) 法によりイオン液体IL上に成膜し、イオン液体ILに対して直接、被覆膜42を形成することにより製造できる。またこのガスセンサ41は、パリレン等の外気が通過可能な被覆材により予め被覆膜42を基板2上に形成しておき、当該被覆膜42内にイオン液体ILを注入して密封することによっても製造できる。

[0057] そして、このようなガスセンサ41では、被覆膜42によりイオン液体ILを安定して基板2上に保持させることができるので、例えばイオン液体ILを下方に向けた状態で基板2を室内の天井に設置させることもでき、使用状況に応じてイオン液体ILを種々の方向に向けて設置させることができる。

[0058] また、このようなガスセンサ41では、ガス吸収液体を外気から隔離できることから、ガス吸収液体として水等の揮発性の液体をも用いることもできる。なお、ガス吸収液体として水を用いても、水がガスを吸収することで水内

の電荷の状態変化に応じて、カーボンナノチューブ8を流れるソースドレイン電流 I_{sd} が変化し、上述した実施の形態と同様の効果を得ることができる。

[0059] また、その他の実施の形態によるガスセンサとしては、図1との対応部分に同一符号を付して示す図26のように、イオン液体ILを覆う枠体52を基板2に設け、保持手段としての枠体52によりイオン液体ILを基板2に保持させるようなガスセンサ51を適用してもよい。この場合、枠体52は、基板2上のソース電極3及びドレイン電極4間のカーボンナノチューブ8（図示せず）を覆うとともに、カーボンナノチューブ8の周辺に配置されたソース電極3、ドレイン電極4、ゲート電極7の一部を覆うようにして基板2上に配置され、内部空間にイオン液体ILを保持し得るようになされている。

[0060] 実際上、この枠体52は、イオン液体ILを塞ぎ止める例えば四辺状の壁部52aと、この壁部52aを覆うように配置された板状の天板部52bとにより内部空間を形成し、内部空間と外部とを連通可能にした複数の微細な貫通孔53が天板部52bに穿設されている。枠体52は、基板2上に設置されることで、底面部が閉塞され、内部空間が貫通孔53のみで外部と連通し、この貫通孔53から内部空間にイオン液体ILが注入されることにより、内部空間にイオン液体ILを保持し得る。ここで、枠体52は、貫通孔53が微細であることから、貫通孔53にてイオン液体ILの表面張力が働き、内部空間に注入されたイオン液体ILが貫通孔53から外部に流出し難くなり、イオン液体ILを確実に保持し得るようになされている。

[0061] また、イオン液体ILは、枠体52の内部空間にてカーボンナノチューブを覆うとともに、ゲート電極7の第1ゲート電極部5及び第2ゲート電極部6（図示せず）とも接する。かくして、このガスセンサ51でも、ゲート電極7からイオン液体ILにゲート電圧が印加されると、イオン液体IL中にゲート絶縁層を備えた電気二重層が形成され、かくして、上述した実施の形態と同様の効果を奏し得る。

[0062] さらに、その他の実施の形態としては、イオン液体ILを貯留させた箱状の貯留部内に、カーボンナノチューブ8やゲート電極7等が設けられた基板2を設

置して、当該基板2をイオン液体IL内に設けるような構成であってもよく、使用状況に応じて、基板2とイオン液体ILとの配置関係を適宜変えた種々の構成でなるガスセンサを適用してもよい。

請求の範囲

- [請求項1] 検出対象となるガスを検出するガスセンサであって、
基板上のソース電極及びドレイン電極間に設けられ、ソースドレイン電流が流れるカーボンナノチューブと、
前記カーボンナノチューブを覆うように配置されたガス吸収液体とを備え、
前記ガス吸収液体が前記ガスを吸収することにより前記カーボンナノチューブに生じるソースドレイン電流の変化に基づいて前記ガスを検出することを特徴とするガスセンサ。
- [請求項2] 前記ガス吸収液体は、前記カーボンナノチューブと前記基板上のゲート電極とに接してゲート絶縁層になり、前記ガスを吸収することにより前記ゲート絶縁層の状態が変化し、該ゲート絶縁層の状態に応じて生じる前記ソースドレイン電流の変化に基づいて前記ガスを検出することを特徴とする請求項1記載のガスセンサ。
- [請求項3] 前記ゲート電極は第1ゲート電極部と第2ゲート電極部とから構成されており、
前記第1ゲート電極部と第2ゲート電極部との間に前記カーボンナノチューブが配置され、前記ガス吸収液体が前記第1ゲート電極部及び前記第2ゲート電極部と接するように配置されている
ことを特徴とする請求項2記載のガスセンサ。
- [請求項4] 前記ガス吸収液体が前記第1ゲート電極部及び前記第2ゲート電極部間に形成される隙間に保持されている
ことを特徴とする請求項3記載のガスセンサ。
- [請求項5] 前記ガス吸収液体を覆い、該ガス吸収液体を前記基板の上に保持させる保持手段が設けられている
ことを特徴とする請求項1～4のうちいずれか1項記載のガスセン

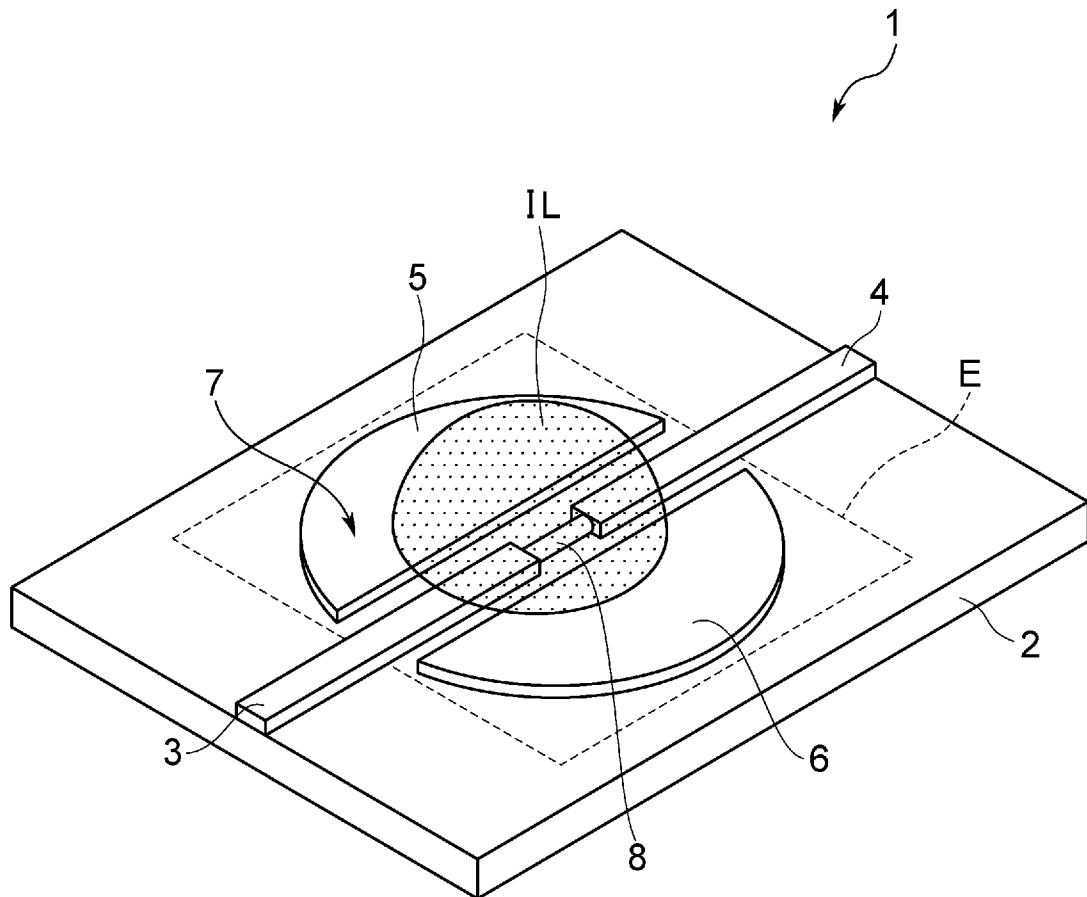
サ。

[請求項6] 前記ソースドレイン電流に対応して変化する前記ゲート電極のゲート電圧の変化に基づいて前記ガスを検出することを特徴とする請求項2～5のうちいずれか1項記載のガスセンサ。

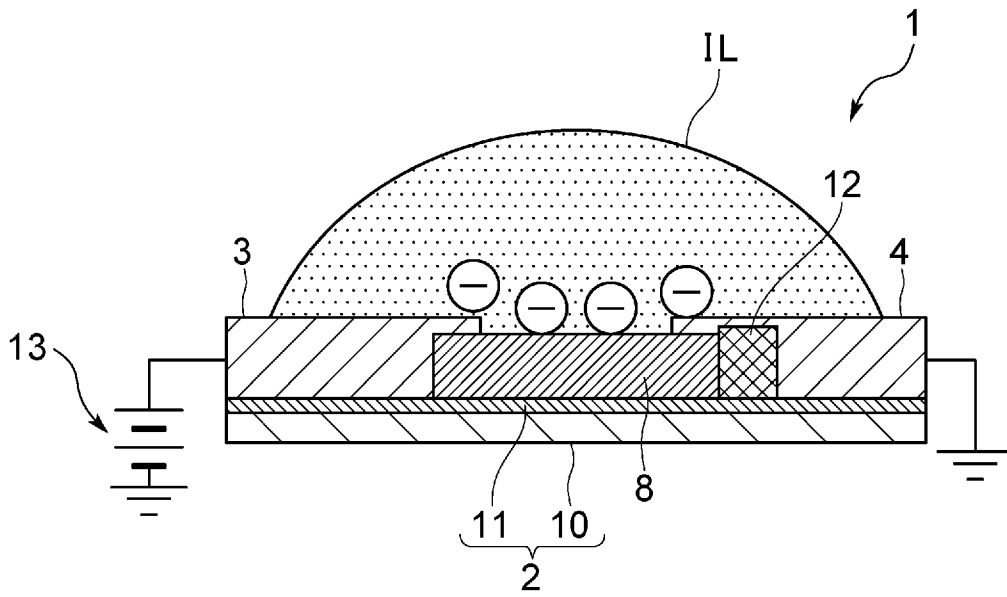
[請求項7] 前記ガス吸収液体がイオン液体であることを特徴とする請求項1～6のうちいずれか1項記載のガスセンサ。

[請求項8] 前記ガス吸収液体が、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物水溶液であることを特徴とする請求項1～6のうちいずれか1項記載のガスセンサ。

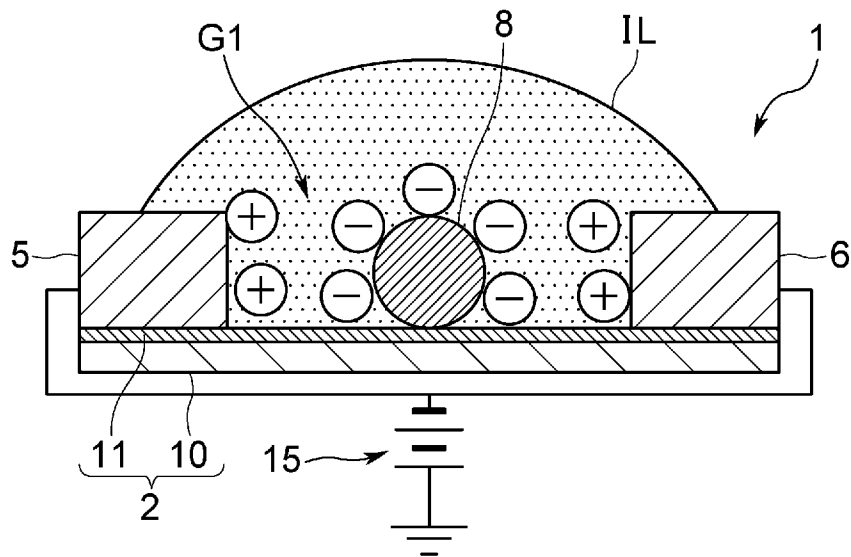
[図1]



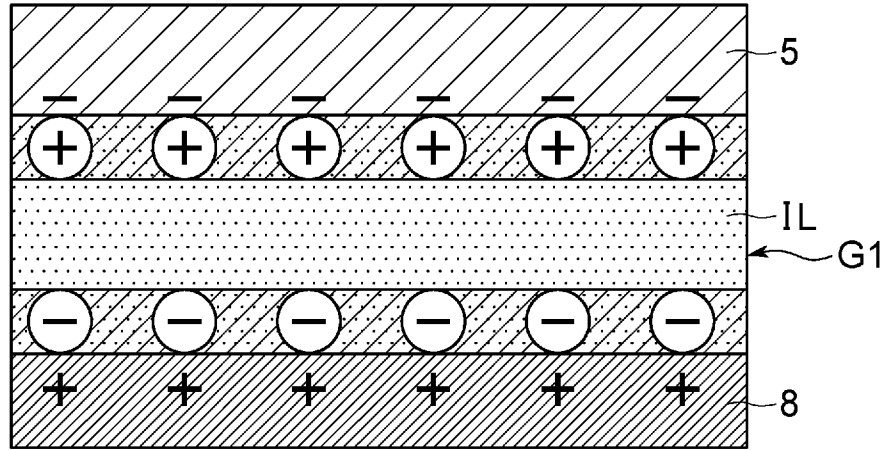
[図3]



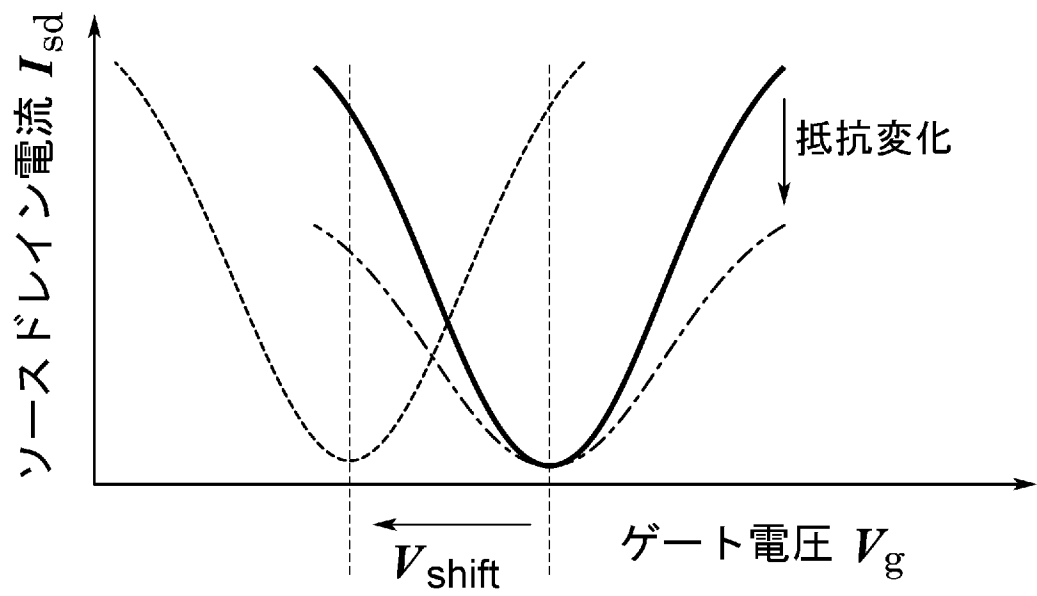
[図4]



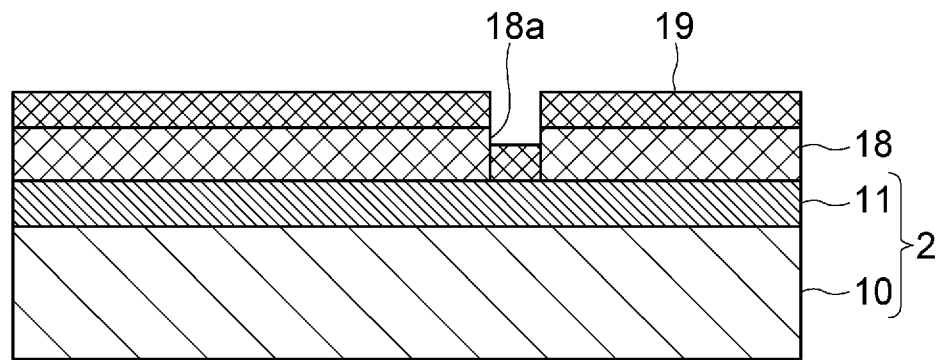
[図5]



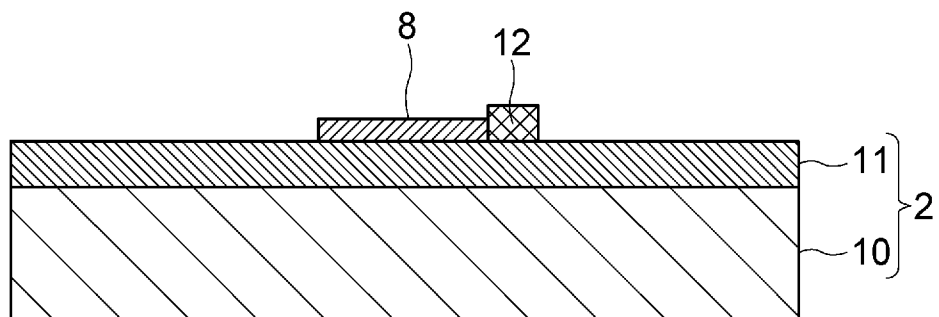
[図6]



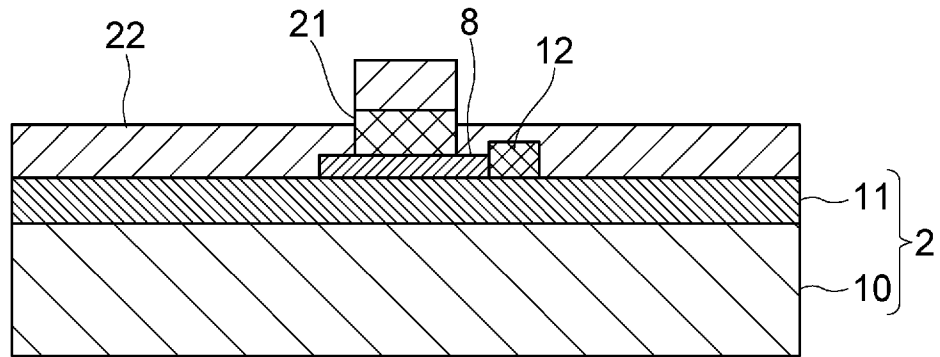
[図7]



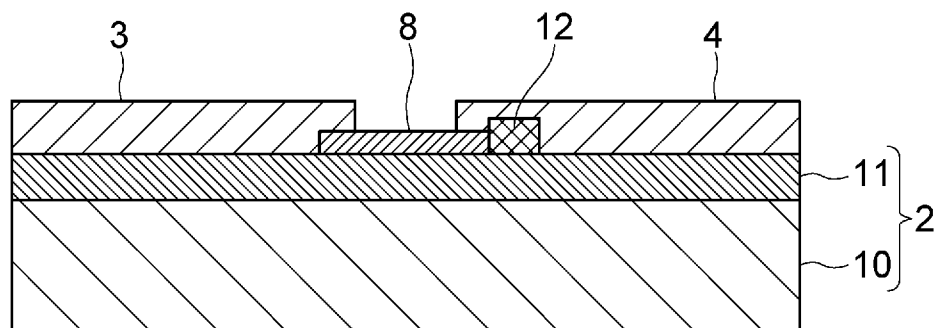
[図8]



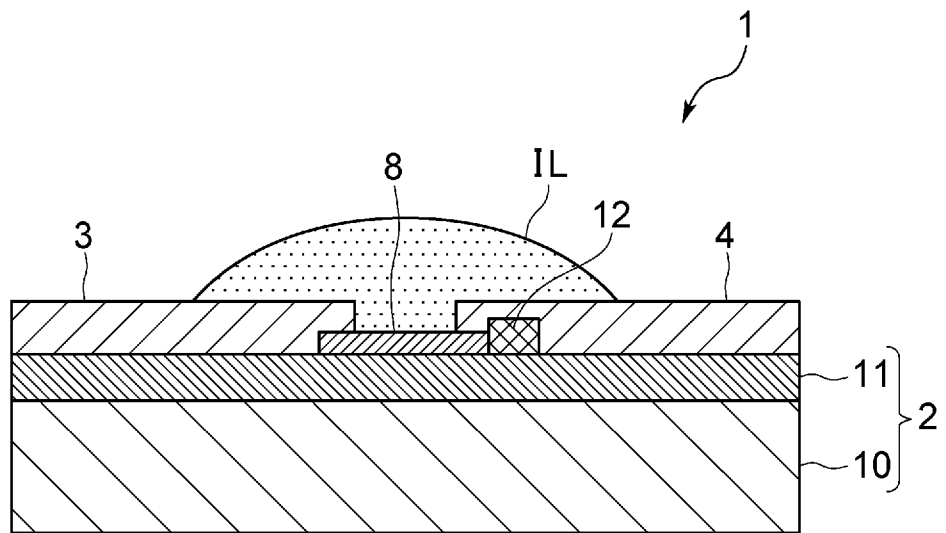
[図9]



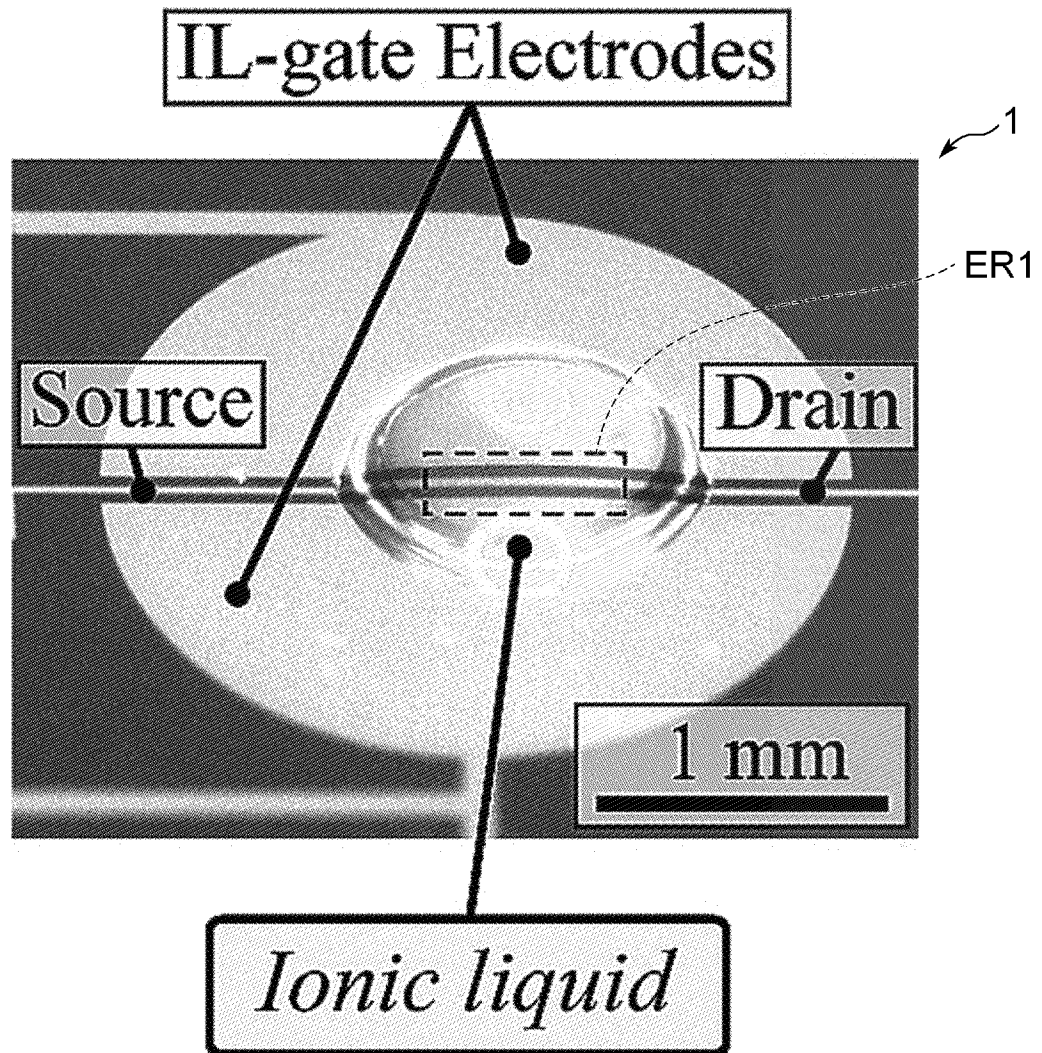
[図10]



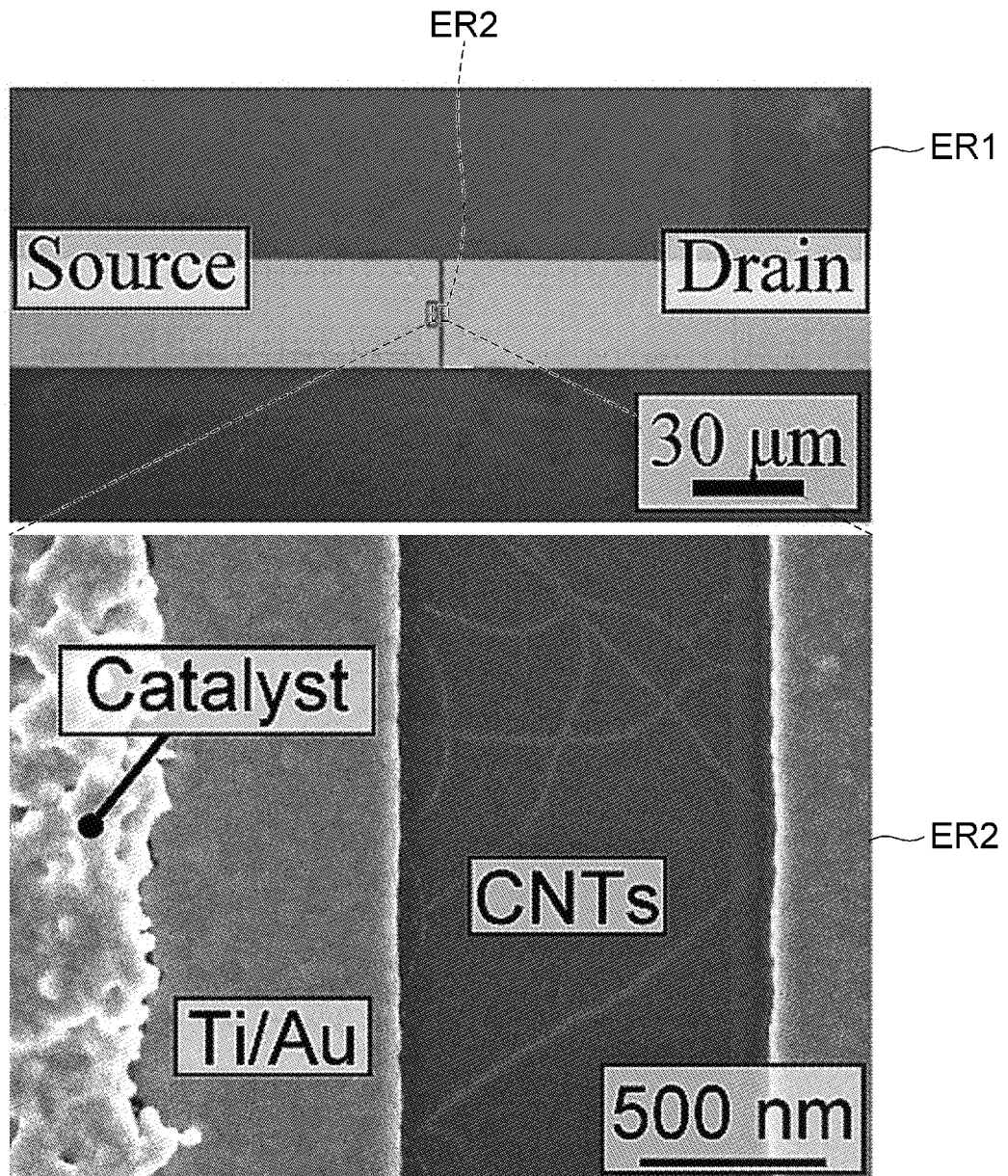
[図11]



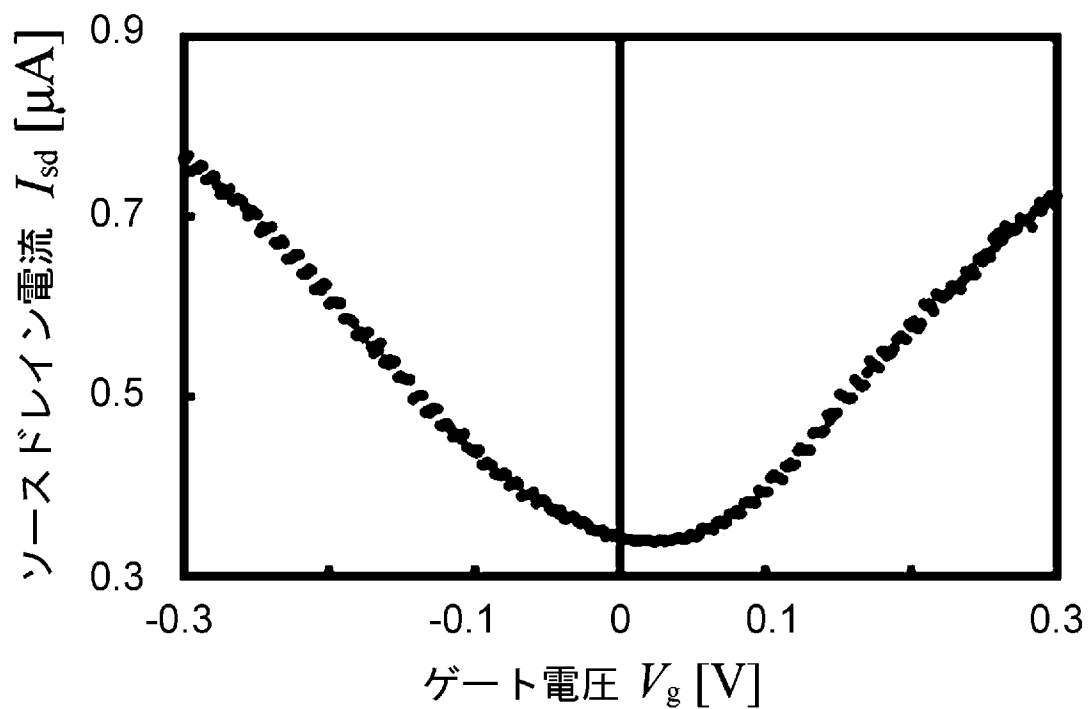
[図12]



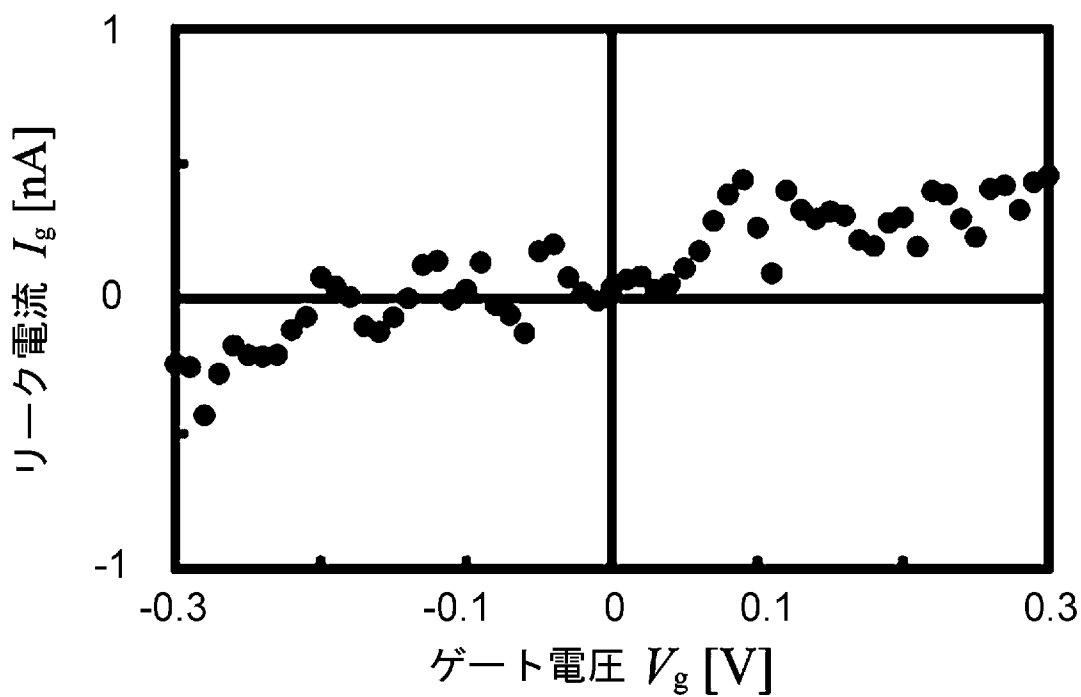
[図13]



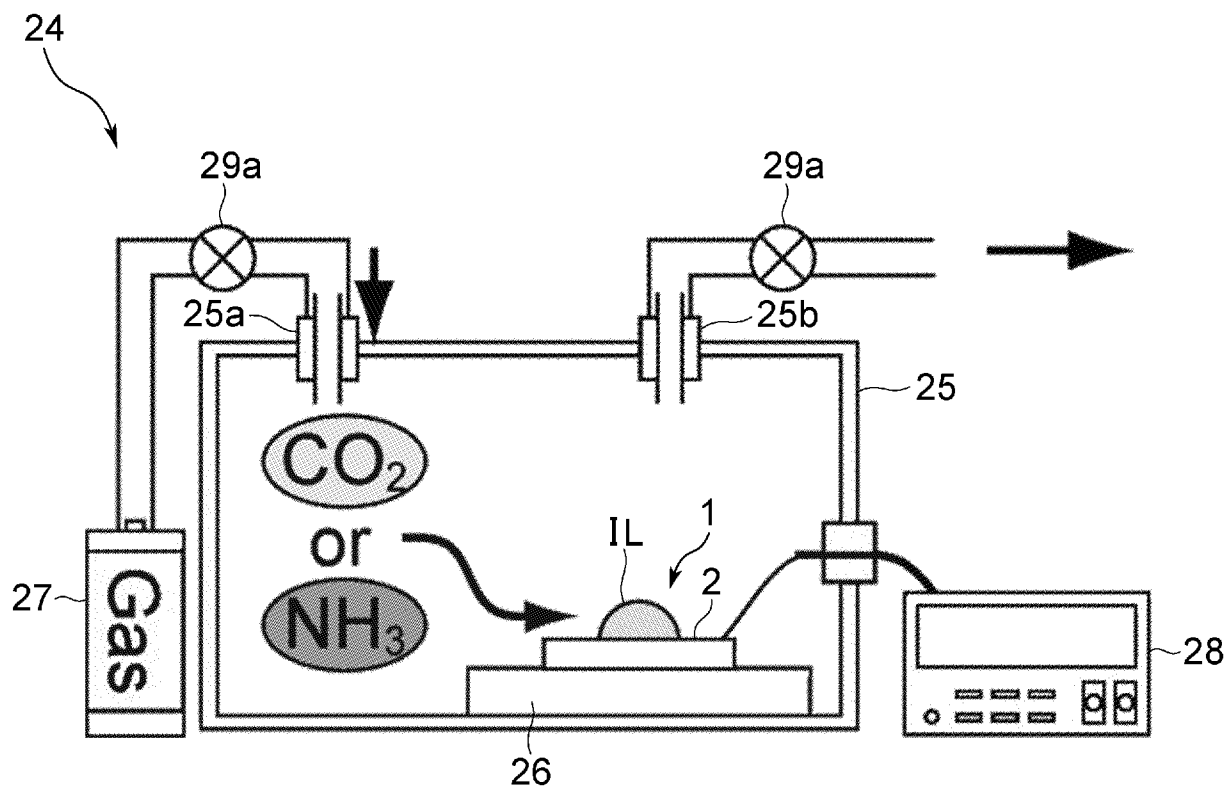
[図14]



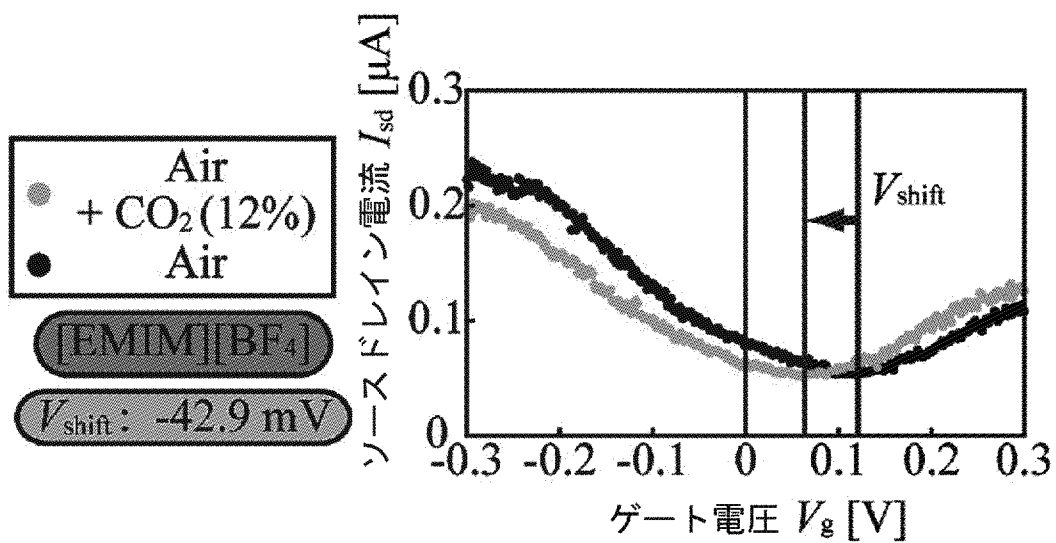
[図15]



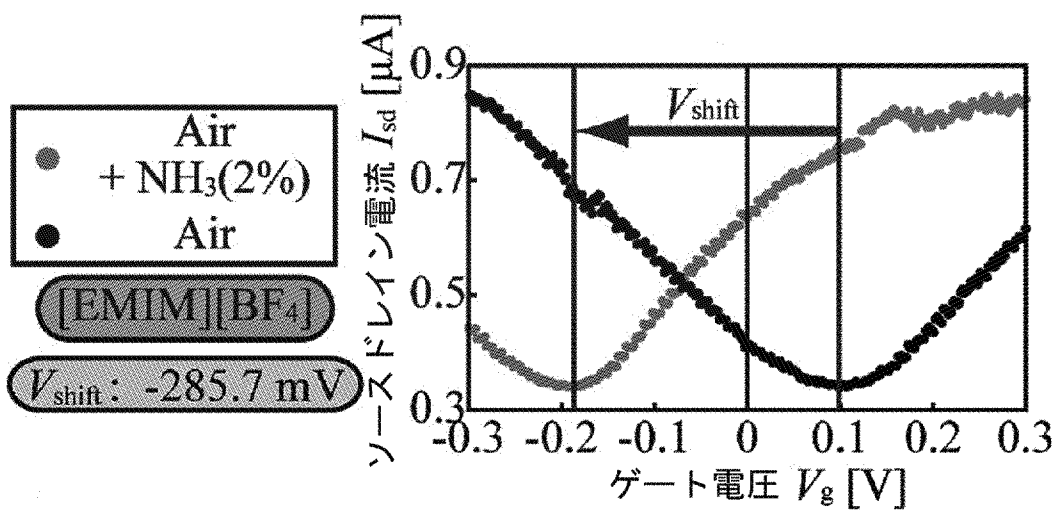
[図16]



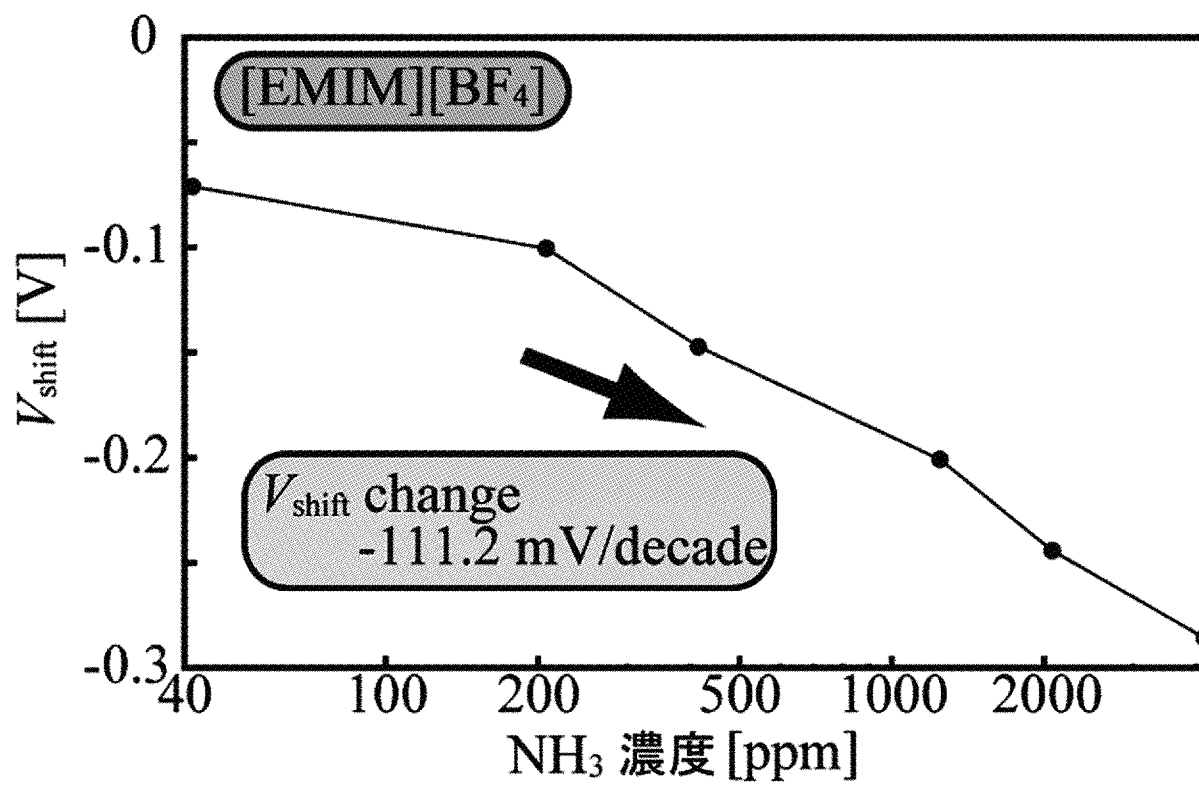
[図17]



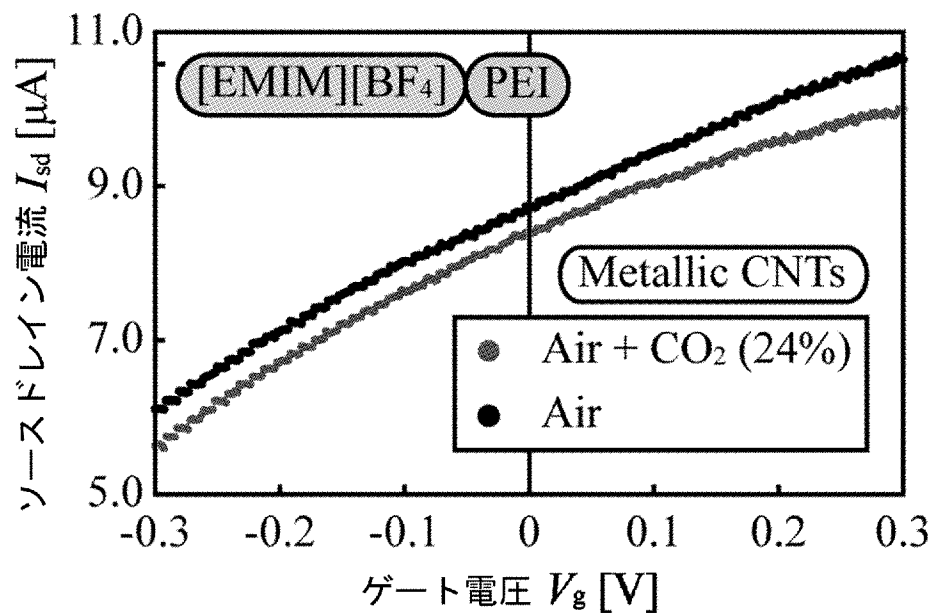
[図18]



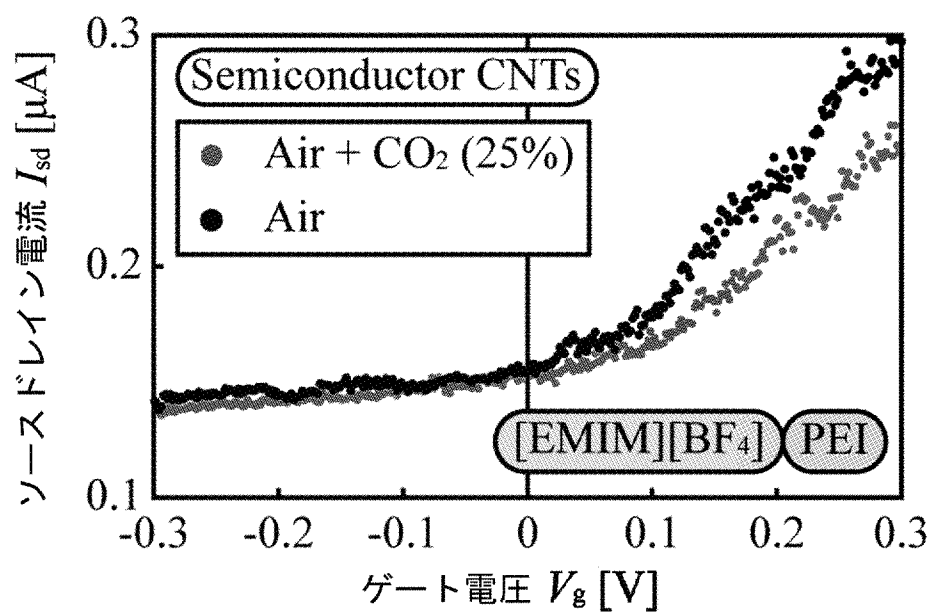
[図19]



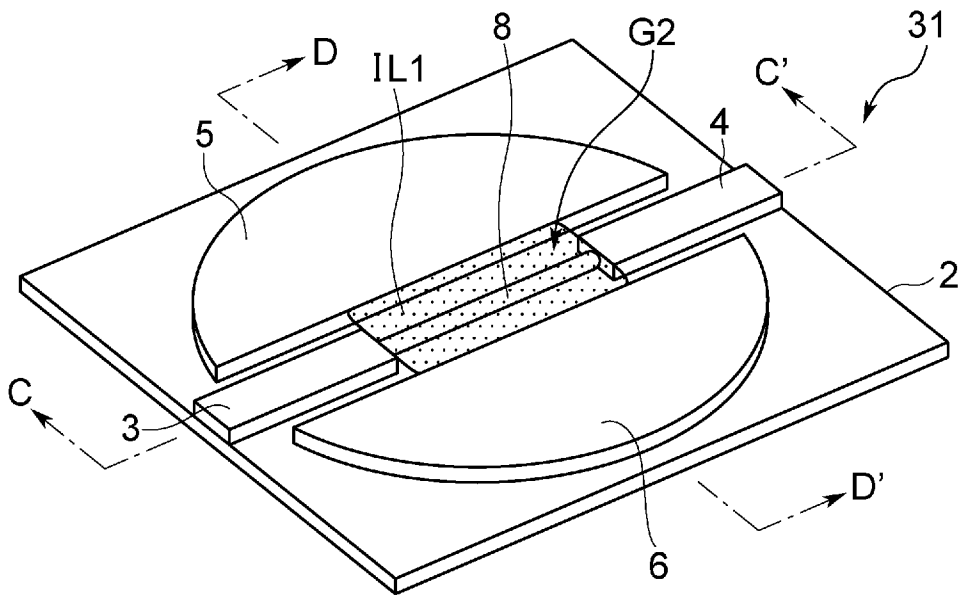
[図20]



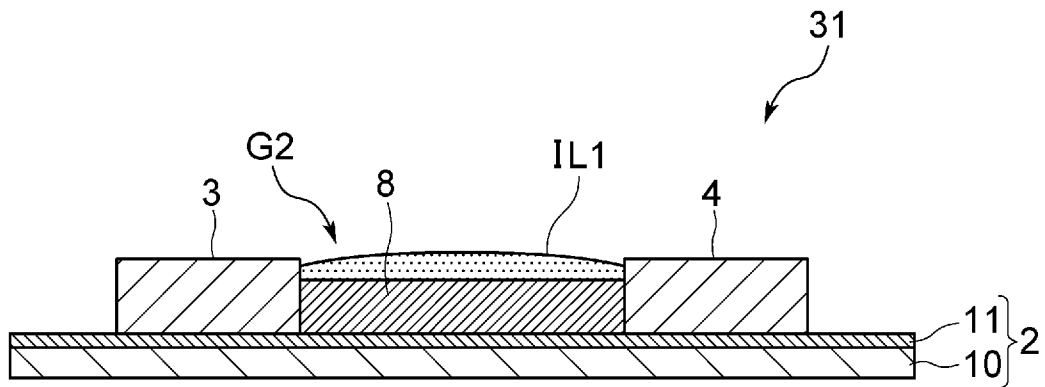
[図21]



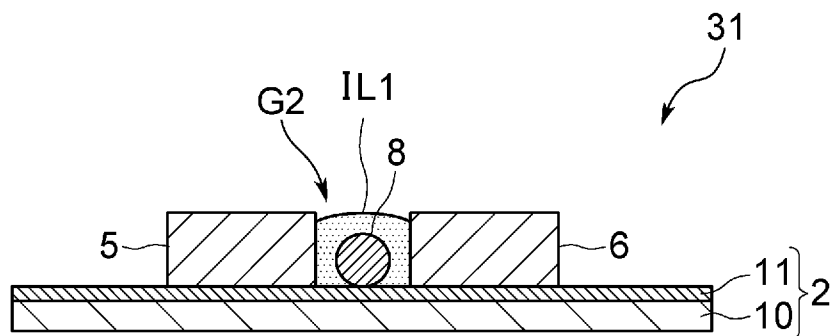
[図22]



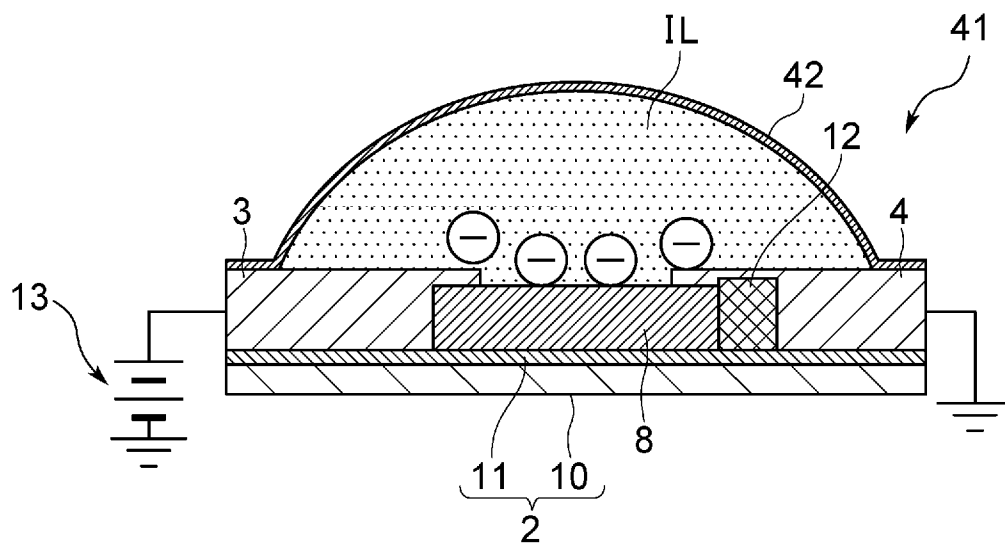
[図23]



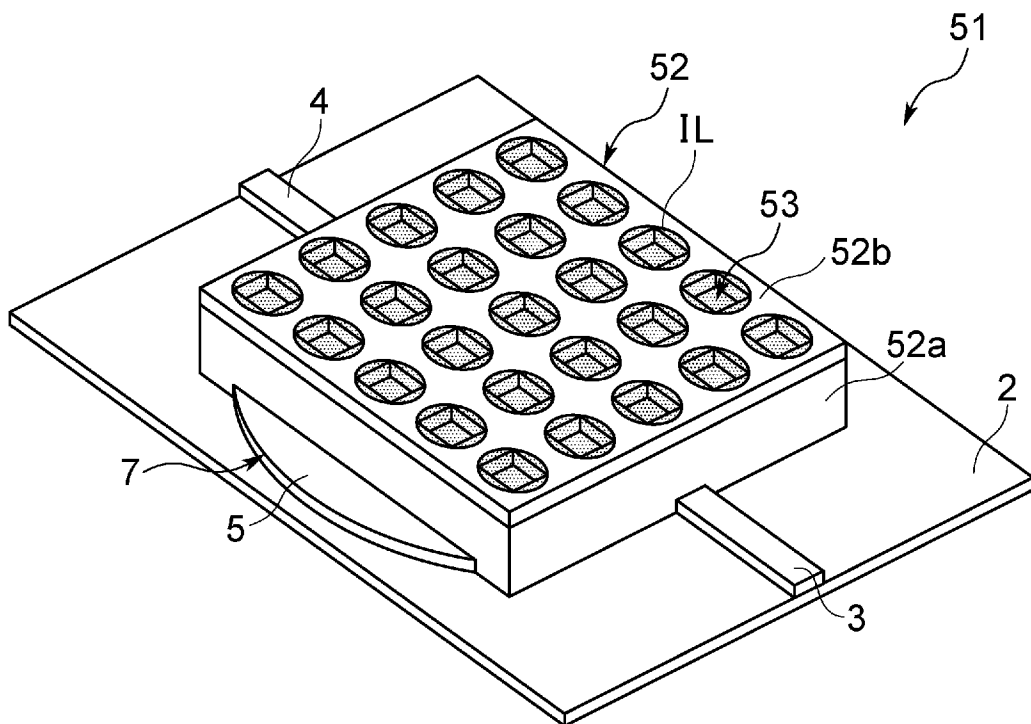
[図24]



[図25]



[図26]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/083879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/00(2006.01)i, G01N27/414(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i,
H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N27/00-27/24, G01N27/414, H01L29/786

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2006-222279 A (Japan Science and Technology Agency), 24 August 2006 (24.08.2006), entire text; all drawings; particularly, paragraphs [0015], [0028] to [0031], [0088] to [0091]; fig. 1 & US 2009/0008629 A1 & US 2011/0068324 A1 & WO 2006/085611 A1 & KR 10-2007-0095991 A & KR 10-0924668 B1	1, 5-8 2-4
Y A	JP 06-079009 B2 (Toshiba Corp.), 05 October 1994 (05.10.1994), claim 1; column 10, lines 10 to 12; fig. 4 & EP 192488 A2 & DE 3681938 A & DE 3681938 C & CA 1251514 A	1, 5-8 2-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. 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

"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
19 March, 2013 (19.03.13)Date of mailing of the international search report
02 April, 2013 (02.04.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/083879

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 03-237350 A (Terumo Corp.), 23 October 1991 (23.10.1991), page 2, lower right column, lines 9 to 20 (Family: none)	8
Y	JP 04-000223 B2 (Nihon Kohden Corp.), 06 January 1992 (06.01.1992), claim 1; column 7, lines 17 to 19 (Family: none)	8
Y	JP 2007-505323 A (Nanomix, Inc.), 08 March 2007 (08.03.2007), claim 8; paragraphs [0021] to [0028] & WO 2005/026694 A2 & US 2005/0129573 A1 & EP 1664724 A & BRA PI0417802	8
A	JP 02-138857 A (Shindengen Electric Mfg. Co., Ltd.), 28 May 1990 (28.05.1990), claim 1 (Family: none)	1-8
A	JP 2004-085392 A (Fujitsu Ltd.), 18 March 2004 (18.03.2004), paragraphs [0019], [0025] (Family: none)	1-8
A	JP 2010-192599 A (Olympus Corp.), 02 September 2010 (02.09.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G01N27/00(2006.01)i, G01N27/414(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i

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))
 Int.Cl. G01N27/00-27/24, G01N27/414, H01L29/786

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
 日本国实用新案公報 1922-1996年
 日本国公開实用新案公報 1971-2013年
 日本国实用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録实用新案公報 1994-2013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
Y A	JP 2006-222279 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2006.08.24, 全文、全図、特に【0015】、【0028】-【0031】、【0088】-【0091】、図1 & US 2009/0008629 A1 & US 2011/0068324 A1 & WO 2006/085611 A1 & KR 10-2007-0095991 A & KR 10-0924668 B1	1,5-8 2-4
Y A	JP 06-079009 B2 (株式会社東芝) 1994.10.05, 【請求項1】、第10欄第10行-第12行、第4図 & EP 192488 A2 & DE 3681938 A & DE 3681938 C & CA 1251514 A	1,5-8 2-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。 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
 「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矛盾するものではなく、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 19.03.2013	国際調査報告の発送日 02.04.2013
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 豊田 直樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3292	2W	3720
---	--	----	------

C (続き) . 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
Y	JP 03-237350 A (テルモ株式会社) 1991. 10. 23, 第 2 頁右下欄第 9 行-第 2 0 行 (ファミリーなし)	8
Y	JP 04-000223 B2 (日本光電工業株式会社) 1992. 01. 06, 特許請求の範囲 1、第 7 欄第 1 7 行-第 1 9 行 (ファミリーなし)	8
Y	JP 2007-505323 A (ナノミックス・インコーポレーテッド) 2007. 03. 08, 【請求項 8】、【0 0 2 1】 - 【0 0 2 8】 & WO 2005/026694 A2 & US 2005/0129573 A1 & EP 1664724 A & BRA PI0417802	8
A	JP 02-138857 A (新電元工業株式会社) 1990. 05. 28, 特許請求の範囲 1 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2004-085392 A (富士通株式会社) 2004. 03. 18, 【0 0 1 9】、【0 0 2 5】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2010-192599 A (オリンパス株式会社) 2010. 09. 02, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8