

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年3月6日 (06.03.2003)

PCT

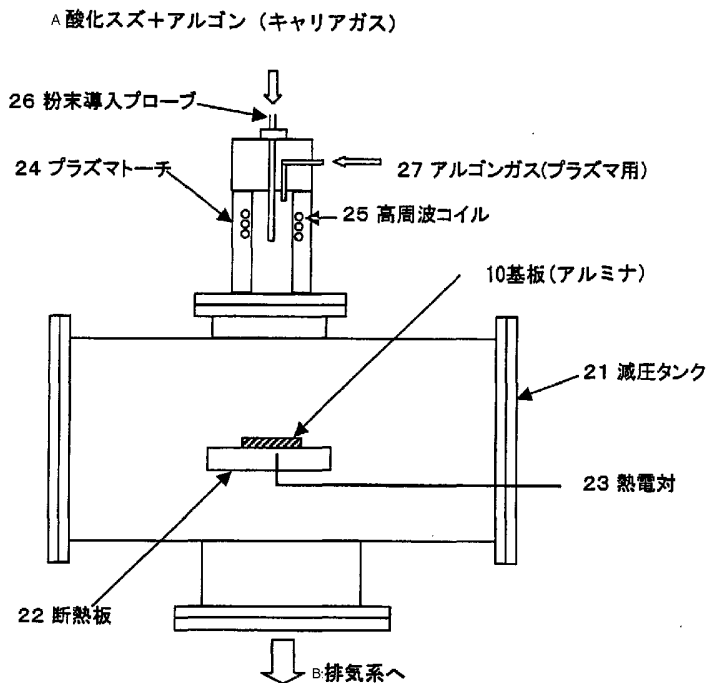
(10) 国際公開番号
WO 03/019168 A1

- | | | |
|--|------------------------|--|
| (51) 国際特許分類7: | G01N 27/12 | CO., LTD.) [JP/JP]; 〒341-0037 埼玉県 三郷市 高州 2 丁目 1 7 6 番 1 号 Saitama (JP). |
| (21) 国際出願番号: | PCT/JP02/06808 | (72) 発明者; および |
| (22) 国際出願日: | 2002年7月4日 (04.07.2002) | (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 勝部 昭明 (KAT-SUBE, Teruaki) [JP/JP]; 〒206-0025 東京都 多摩市 永山 3-1-1-2 0 5 Tokyo (JP). 尾上 公正 (ONOU, Kousei) [JP/JP]; 〒341-0037 埼玉県 三郷市 高州 2 丁目 1 7 6 番 1 号 ウチヤ・サーモスタット株式会社内 Saitama (JP). |
| (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2001-255541 2001年8月27日 (27.08.2001) JP | | (74) 代理人: 大菅 義之 (OSUGA, Yoshiyuki); 〒102-0084 東京都 千代田区 二番町 8 番地 2 0 二番町ビル 3F Tokyo (JP). |
| (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ウチヤ・サーモスタット株式会社 (UCHIYA THERMOSTAT | | (81) 指定国 (国内): US. |

[続葉有]

(54) Title: METAL OXIDE SEMICONDUCTOR GAS SENSOR

(54) 発明の名称: 金属酸化物半導体ガスセンサ



- A...TIN OXIDE + ARGON (CARRIER GAS)
- B...TO EXHAUST SYSTEM
- 10...SUBSTRATE (ALUMINA)
- 21...DEPRESSURIZING TANK
- 22...INSULATION BOARD
- 23...THERMO COUPLE
- 24...PLASMA TORCH
- 25...HIGH FREQUENCY COIL
- 26...POWDER LEADING PROBE
- 27...ARGONGAS (FOR PLASMA)

(57) Abstract: A metal oxide semiconductor gas sensor and a method of manufacturing the gas sensor, the gas sensor comprising a guided plasma thermal spraying device (20) formed of a depressurizing tank (21) having an electrode (15) formed on a substrate (10) and incorporating an insulation board (22) for placing the substrate thereon and a plasma torch (24) connected to the depressurizing tank and having a powder leading probe (26) and a high frequency coil (25), the method comprising the steps of, by using the guided plasma thermal spraying device (20), placing the substrate on the insulation board, setting a clearance between the substrate side tip of the powder leading probe and the substrate to 1000 μm or shorter, depressurizing the depressurizing tank, supplying metal oxide powder from the powder leading probe while generating high frequency guided plasma from the high frequency coil, and depositing, on the surface of the substrate, the metal oxide formed of a large grain part with large grain sizes and a large number of small grain parts formed on the peripheral surface of the large grain part.

[続葉有]



WO 03/019168 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, GB).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明の金属酸化物半導体ガスセンサは基板10上に電極15を形成し、基板を載置するための断熱板22を内蔵した減圧タンク21および減圧タンクに接続され且つ粉末導入プローブ26と高周波コイル25とを具備したプラズマトーチ24からなる誘導プラズマ溶射装置20を用い、基板を断熱板上に載置し、粉末導入プローブの基板側先端と基板との間隔を1,000mm以下に設定し、減圧タンクを減圧するとともに高周波コイルにより高周波誘導プラズマを発生させつつ、粉末導入プローブから金属酸化物粉末を供給して、基板表面に粒径の大きい大粒部および大粒部の周面に形成された多数の小粒部からなる金属酸化物を推積させて作る。

明細書

金属酸化物半導体ガスセンサ

5 技術分野

本発明はガスセンサに関する。より詳しくは、本発明は、基板上に酸化スズ (SnO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化タングステン (WO_3) 等の金属酸化物の薄膜を形成して金属酸化物に吸着したガスによる電気伝導度の変化によりガスの存在や濃度を検出するようにした金属酸化物半導体ガスセンサに関する。

10

背景技術

ガスセンサは、ガス分子を認識する機能（認識機能）と、それを電気（光）信号に変換する機能（変換機能）を持っているものである。ガスセンサとしては、ガスの検出機能が高いこととともに、長期間に亘り安定した検出が行えることが要求される。

15

半導体ガスセンサにおいて、ガスの検出感度は素子の微細構造と密接に関係している。従来の薄膜センサにおいては、ガスセンサの感度を高めるためには、センサを構成している金属酸化物の粒子をできるだけ小さくし且つ一様のものにしようとしている。しかしながら、粒の小さい金属酸化物のみを基板上に形成したのでは、金属酸化物を堆積すると、多数の小さい粒子が互いに隙間がない状態に密に堆積されてしまい、検知されるべきガスの流入が阻害されるため、結局、ガスセンサの検知性能を高めることができない。また、この粒度の小さい金属酸化物のみを堆積させたのでは、膜の機械的強度が充分ではなく、また使用による特性の変化が生じ易い。

25

この対策として、従来から種々のガスセンサが提案されている。例えば、特

公昭62-28420号公報には、不純物による汚染の少ない安定した特性を有する高信頼性のセンサを提供するものとして、電気絶縁性基体と、該基体上に形成された電極と、前記基体表面の被測定物質のガスを検知する部分に位置し、前記電極と電氣的に接触するガス感応膜を有するセンサにおいて、前記ガス感応膜が粒径 $25\mu\text{m}$ 以下のペロブスカイト構造の酸化物半導体の溶射皮膜からなり、且つ該皮膜表面にプラズマ溶射後の冷却過程で形成された多数の微細クラックを有することを特徴とするセンサが開示されている。

特公平7-31146号公報には、基板上に高さ $0.1\sim 10\mu$ 、直径 $0.02\sim 1\mu$ の繊維状微細突起を単位面積当り $2.5\times 10^5\sim 6.25\times 10^8$ 個 $/\text{mm}^2$ の範囲の個数密度で密生させておき、この突起上にスパッタリング法、真空加熱蒸着法、又はイオンプレーティング法により酸化物半導体を析出させながら隣接する突起が互いに接触するまで成長させて微粒子配向膜としたガス感応膜の製造方法が提案されている。

特開平4-212048号公報には、長期間の使用によりガス感応物質である金属酸化物半導体の結晶粒が増大し、ガス感度が低下することを防止するために、ガス感応物質の層である金属酸化物半導体の層を、その形態を異にする複層構造とすることが提案されている。すなわち、従来のガスセンサにおいては、基板上的金属酸化物をできるだけ均一な形状とすることによりガスのセンサ感度を高めようとしていたのに対し、この方法では充分に対応しきれないために、特開平4-212048号公報においては、基板上に形態の異なる複数の膜を複層構造に形成するものである。

上述のような種々の提案がされている。しかし、特公昭62-28420号公報のセンサは、特殊構造の皮膜を有するセンサであるために、その製造が難しく、また安定性が不十分である。特公平7-31146号公報に提案の方法では、基板に特殊加工を行うため、その製造が非常に難しい。

本発明はこれらの点に鑑みて、センサとしての感度が極めて高いとともに、経時変化などによる影響を受け難いセンサを提供することを目的とする。

発明の開示

5 本発明においては、上述の目的を、基板上に金属酸化物を形成した半導体ガスセンサにおいて、前記金属酸化物は、粒径の大きい大粒部および該大粒部の周面に形成された多数の小粒部からなることを特徴とする金属酸化物半導体ガスセンサにより、達成する。

すなわち、本発明においては、基板上に堆積し形成される金属酸化物は、粒径の大きい大粒部と多数の小粒部からなっている。そして、この小粒部は大粒部の周面に形成されているものである。これにより粒度の小さい多数の小粒部は、ガスに接触する表面積が大きく、ガスセンサとして良好な検知を行い、結果として極めて高いガス検知特性が実現できる。一方、この多数の小粒部は大粒部の周面に形成されているために、金属酸化物が堆積して形成された膜の機械的強度は大粒部によって維持される。また、大粒部間の隙間が十分に保持され、その隙間にガスが容易に侵入できるので、膜内部に形成された小粒部もセンサ機能を発揮し、全体としてセンサの感度が高い状態で保たれるとともに、長期に亘り安定した特性を発揮することができる。

20 なお、本発明に係る金属酸化物半導体ガスセンサにおいては、大粒部の周面に多数の小粒部が形成されている状態は、金属酸化物半導体ガスセンサの表面を電子顕微鏡で観察することにより、確認できる。

この場合に、本発明においては、多数の小粒部の粒径は大粒部の粒径の1/5以下、より好ましくは1/8以下とすることにより、多数の小粒部が大粒部の周りに形成されるようにすることが好ましい。

25 なお、大粒部および小粒部の大きさの比率は、金属酸化物半導体ガスセンサ

の表面を適宜の倍率（例えば、5万倍）の電子顕微鏡で観察することにより、確認できる。

本発明に係る金属酸化物半導体ガスセンサにおいては、粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以上の粒子の周面に、粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の多数の微粒子が存在している。このように、粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以上の粒子の周面に、粒子が $0.1\mu\text{m}$ 以下の多数の微粒子が存在することにより、極めて高いガス感度を得られる。

更に本発明は、上述したようなガスセンサを製造する方法を提供するものであり、本発明によれば、基板上に電極を形成し、その後、前記基板を載置するための断熱板を内蔵した減圧タンクおよび該減圧タンクに接続され且つ粉末導入プローブと高周波コイルとを具備したプラズマトーチからなる誘導プラズマ溶射装置を用い、前記基板を前記断熱板上に載置し、前記粉末導入プローブの基板側先端と前記基板との間隔を $1,000\text{mm}$ 以下に設定し、前記減圧タンクを減圧するとともに、前記高周波コイルにより高周波誘導プラズマを発生させつつ、前記粉末導入プローブから金属酸化物粉末を供給して、前記基板表面に金属酸化物を堆積させることを特徴とする金属酸化物半導体ガスセンサの製造方法が提供される。

この発明においては、基板上の金属酸化物の形成は高周波誘導プラズマ溶射装置を用いて形成される。これにより粉末導入プローブから導入された金属酸化物は高周波誘導プラズマにより溶融・蒸発し、しかも粒子同士は衝突を繰り返し、基板上に例えば 10m/sec 以下の低速度で到達するために、従来の直流プラズマ溶射装置の如く溶融金属酸化物粒子が基板に極めて高速で直撃されるものではない。

このため、粉末導入プローブから導入された金属酸化物粉末は高温のプラズマにより、その一部は表面で溶融・蒸発し、飛行中に衝突を繰り返し互いに付着して大粒となる。粒子の一部は粒子同士が衝突せずエネルギーを失わずに基

板上で急速に凝固する。また、プラズマフレーム内で蒸発を免れた一部粒子は原料粉末オーダー程度の粒子となる。更に、金属酸化物粉体の一部はプラズマの高温エネルギーにより、更に細かく分解される。これらにより種々の大きさの粒子が、キャリアガス（例えば、アルゴンガス）とともに基板に搬送されるが、基板に大きな速度で衝突するのではなく、低速度で基板上に到達する。このため、本発明に係る金属酸化物半導体ガスセンサでは、大粒部と、大粒部の周面に付着した小粒部から構成される。

この場合に、従来のように高温のプラズマ雰囲気中で長時間滞在させると、粉末状の金属酸化物が均一の小粒となるため、基板とプローブの基板側先端の間隔を 1, 0 0 0 mm 以下に設定することにより、誘導プラズマ内での粒子の滞在時間を長過ぎないようにして、この本発明に係る金属酸化物半導体ガスセンサでは大粒部と大粒部の周面に付着した小粒部からなる金属酸化物が確実に堆積されるようにしている。

更に本発明においては、基板温度を 2 5 0 °C 以下に保持して上述した高周波誘導プラズマ溶射を行うことを特徴としている。このように基板温度を比較的低温に保持することによって、本発明に係る金属酸化物半導体ガスセンサにおける金属酸化物のように大粒部と小粒部の構造が確実に得ることができる。

基板温度を 2 5 0 °C 以下に保持する方法としては、基板を載置する断熱板内部に熱電対のような温度検知器と冷却装置とを設け、基板の表面温度が 2 5 0 °C 以下になるように制御してもよいし、または、基板を載置する断熱板内部に熱電対のような温度検知器を設けて基板温度が 2 5 0 °C を超えないように誘導プラズマの溶射をオン、オフするようにしてもよいし、或いは誘導プラズマ装置のコイルに流れる電流の強弱を制御してもよい。

以上のように、本発明によれば、ガスセンサを形成している酸化スズなどの金属酸化物を粒径の大きい大粒部と、その大粒部の周面に形成された小粒部と

によって構成している。これにより大粒部は強度面を担持しつつ大粒部間の隙間を保持することによりセンサとして必要な強度とガスに対する目詰まりをなくすようにしている。一方、大粒部の周面に形成された小粒部によってセンサとして必要な表面積を確保することにより十分なセンサ機能を発揮するようにしている。これにより本発明によれば極めて感度の優れた、そして安定性のよい金属酸化物半導体ガスセンサが提供される。

図面の簡単な説明

図1 Aは本発明に係る金属酸化物半導体ガスセンサの製造過程を示すフローチャートであり、図1 Bは電極を形成した基板の平面図、図1 Cは図1 BのC-C断面図である。

図2は本発明に用いる誘導プラズマ溶射装置の断面図である。

図3は本発明に係る金属酸化物半導体ガスセンサの断面図である。

図4 Aは本発明により製造した金属酸化物半導体ガスセンサの構造をSEM（走査型電子顕微鏡）で見た場合の図であり、ナノSnO₂を供給粉末として用いたもの、図4 Bは試薬SnO₂を供給粉末として用いたものである。

図5 Aは供給粉末としてナノSnO₂を用いた本発明に係る金属酸化物半導体ガスセンサ表面をSEM（走査型電子顕微鏡）で見た場合の図であり、倍率は5万倍であり、図5 Bは倍率が30万倍である。

図6 Aは供給粉末として試料SnO₂を用いた本発明に係るセンサの構造をSEM（走査型顕微鏡）で見た場合の図であり、倍率が5万倍であり、図6 Bは倍率が10万倍である。

図7 Aは本発明の金属酸化物半導体ガスセンサ（ナノ粒子を用い酸化スズ膜をガラス層上に形成したガスセンサ）を用いて、285℃において行った種々の濃度のNO₂の検知実験の結果を示す線図であり、10ppmを供給した場

合、図7Bは0.18ppmを供給した場合、図7Cは0.074ppmのNO₂を供給した場合である。

図8は本発明に係る金属酸化物半導体ガスセンサを用いて、285℃において、種々の濃度のNO₂を連続的に供給したときの金属酸化物半導体ガスセンサの出力状況を示す線図である。

図9は本発明に係る金属酸化物半導体ガスセンサを用いて、室温(25℃)において行なった50ppmNO₂の検知結果を示す線図である。

図10は酸化スズに酸化ランタンを添加、造粒した金属酸化物粉末を用いたガスセンサ素子と、酸化スズのみを用いたガスセンサ素子のガス特性の比較線図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例を図示した添付図面を参照して、本発明を詳細に説明する。本発明に係る金属酸化物半導体ガスセンサの一実施例の製造においては、
15 基板を作製し、基板を所定の大きさに裁断し、その上に楕形電極を作製し、このようにして作製した楕形電極の上に金属酸化物(本実施例においては酸化スズ)を溶射堆積するものである。

以下その手順を、図1Aに示すフローチャートを参照して説明する。本発明に係る金属酸化物半導体ガスセンサの一実施例の製造においては、図1Aの左側
20 に示すように、基板10としてアルミナ基板10を用いている。まず、基板10を作製するためのアルミナ基板10として、本実施例においては、厚さ0.8mmの純度96%のアルミナ板を用いた。このアルミナ板の大きさは50×100mmである。

本発明では、基板上に形成する金属酸化物の膜の厚さが、例えば10μm程度
25 と薄い場合には、このアルミナ基板上に直接金属酸化物を膜状に堆積してもよ

い。

しかし、本実施例では、金属酸化物（酸化スズ）膜とアルミナとの密着性を高め、熱膨張係数の違いによる膜の剥離を防止するために、アルミナ基板10上に粉末ガラスを塗布している。

- 5 すなわち、粉末ガラスとアルミナと酸化スズの粉とを乳鉢で混練し、この混練物をビヒクルで溶かしてペースト状にし、刷毛でアルミナ基板10上に塗り、その後、ビヒクルを200℃で乾燥し、950℃で5時間焼成して厚さ100μmの下地11を形成した。このように形成したガラス層の成分は、ガラスが7.5wt%、アルミナが27.5wt%、酸化スズが65wt%である。
- 10 このように粉末ガラス11を塗布した基板10の原材料を所定の基板10の大きさに裁断する。本実施例においては、15×25mmに裁断し、このようにして形成した基板10の上にカプトンテープを貼付けて、電極15の幅および電極15間の距離が約0.5mmとなるように楕形状にマスキングし、この状態で98wt%Au-Pd合金を膜厚約0.5μmでスパッタコーティングし
- 15 た。図1Bはこのようにして電極を形成した基板の平面図であり、図1Cは図1BのC-C断面図である。

- このようにして楕形電極15が作製された基板10の上に、金属酸化物を高周波プラズマ溶射により堆積するものであり、金属酸化物としては酸化スズ（SnO₂）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化タングステン（WO₃）等を用いることができる。金属酸化物として、できるだけ粒径の小さいものを用いることがよい。
- 20 この粒径の程度により、得られる金属酸化物のうちの特に小粒部の粒径が影響される。この金属酸化物は、取扱いが容易なように、造粒して使用する。この造粒は、本実施例においては図1Aのフローチャートの右側に示すように行った。すなわち、PVA10%水溶液、約200ccに酸化スズ50gを攪拌混合し、水分を乾燥し、乳鉢で粉碎し、65μm以下に篩分けをし、このように
- 25

して得られたものを誘導プラズマ溶射装置 20 の粉末導入プローブから供給した。

本実施例に用いる誘導プラズマ溶射装置 20 を、図 2 を参照して説明する。この誘導プラズマ溶射装置 20 には、内容積が約 700 L の減圧タンク 21 (主 5 コーティング室) があり、その内部に前述のようにして作製した基板 10 を載置するグラファイトブロックなどからなる断熱板 22 が設けられている。

減圧タンク 21 には、排気速度が約 800 L/min の水封ポンプ (図示せず) が接続されていて、内部を減圧することができるようになっている。

基板 10 を置く断熱板 22 には、熱電対 23 が設けられていて、基板 10 の 10 温度を検出することができるようになっている。

減圧タンク 21 に直交する形で、プラズマトーチ 24 が設けられている。プラズマトーチ 24 には、高周波電流を供給する高周波コイル 25 が設けられており、高周波電流が供給されるようになっている。

このプラズマトーチ 24 の高周波コイル 25 の取り囲む空間の内部に向けて、 15 粉末導入プローブ 26 が伸びており、粉末導入プローブ 26 から基板 10 上に堆積させる金属酸化物を供給するようになっている。この供給に際しては、金属酸化物 (本実施例においては酸化スズ) をキャリアガスとしてアルゴンを用いて供給するようにしている。この場合に本発明において重要なことは、粉末 20 導入プローブ 26 の基板 10 側先端と断熱板 22 上の基板 10 との間隔を 1, 000 mm 以下に設定することであり、好ましくは 300 ~ 600 mm 程度に設定する。更に、プラズマトーチ 24 には、プラズマ用ガス導入口 27 から、アルゴンなどの不活性ガスがラジアルとスワールの 2 成分で導入されるようになっている。

本発明に用いる粉末導入プローブ 26 から供給される金属酸化物の粉末とし 25 ては、好ましくは、例えば、シーアイ化成株式会社からナノ粉末 SnO_2 とし

て市販されている酸化スズ（平均粒径が $1/100\mu\text{m}$ オーダー）が好ましいが、関東化学株式会社から試薬 SnO_2 として販売されている酸化スズ（平均粒径がミクロンオーダー）でも用いることができる。

この高周波プラズマ溶射装置20においては、高周波コイル25によって高周波プラズマが発生される。この高周波プラズマ中にキャリアガスであるアルゴンに載った状態で酸化スズが供給され、この酸化スズの粒子はプラズマ中でプラズマ粒子と相互作用をしつつ基板10上に堆積されていく。すなわち、粉末導入プローブ26から導入された金属酸化物粉末は高温のプラズマにより、その一部は表面が熔融され、熔融した粒子同士が互いに付着して大粒となったり、互いに付着しない粒子は原料粒子オーダー程度の粒子となる。更に、上述した粒子の一部はプラズマの高温エネルギーにより、更に細かく分解される。これら種々の大きさの粒子は、キャリアガス（アルゴンガス）とともに基板10に搬送されるが、基板に大きな速度で衝突するのではなく、低速度で基板10上に到達する。

この際に粉末導入プローブ26とプラズマトーチ24との間に放電によってプラズマが発生され、この発生したプラズマへは外部回路から高周波コイル25を通してエネルギーが供給され、プラズマ状態が維持される。また粉末導入プローブ26から供給される金属粉末はキャリアガスのアルゴンによって搬送され、粉末導入プローブ26と減圧タンク21内部との圧力差によって運ばれる。

本実施例においては、減圧タンク21内の到達圧力は約 6700Pa であった。また高周波コイル25に供給されるパワーは 36.3KW （ $5.5\text{KV}\times 6.6\text{A}$ ）であった。金属酸化物粉末として酸化スズを $0.1\text{g}/\text{min}$ で粉末導入プローブ26から供給した。また、粉末導入プローブ26からキャリアガスとしてアルゴン $10\text{L}/\text{min}$ を供給し、更に、プラズマ用ガス導入口27か

らアルゴンガスを55 L/minで供給した。

基板10を載置する断熱板22の内部に熱電対22を温度検知器として設けて基板10の温度が250℃を超えないように誘導プラズマの溶射をオン、オフし、これにより、基板10の温度を250℃以下に保持した。堆積時間は5
5 分間とした。このようにして基板10上に金属酸化物を堆積し、金属酸化物は、その後、600℃の温度で大気中で100分間熱処理をし、本発明に係る金属酸化物半導体ガスセンサを得た。

上述のようにして得られたガスセンサ素子の断面構造を図3に示す。図3に示すように、このガスセンサはアルミナ基板10の上にガラス層11が形成され、その上に電極15が形成され、その電極15の上を覆うようにして酸化スズ膜17が形成されている。
10

図4に本発明により製造した金属酸化物半導体ガスセンサの構造をSEM（走査型電子顕微鏡）で見た場合の図を示す。図4Aは供給粉末がナノ酸化スズ（シーアイ化成株式会社販売で平均粒径が1/100 μmオーダー）であり、
15 56 μmの厚さのガラス層の上に168 μmの酸化スズ層が形成されていた。また図4Bは試薬SnO₂（関東化学株式会社販売で平均粒径がミクロンオーダー）を用いたものであり、同様にガラス層48/μmの上に酸化スズ層（116 μm）が形成されていた。図4A、図4Bには、白い部分として酸化スズの研磨した大粒が表れている。なお、電極は見えない。

図5はナノ酸化スズを供給粉末として用いて形成した金属酸化物半導体ガスセンサ表面を顕微鏡で見た場合の図であり、図5Aは倍率が5万倍であり、図5Bは倍率が30万倍である。
20

図5Aから分かるように、基板10表面には比較的大きな粒径2 μm程度の大粒部が画面全体に見えている。この大粒部をよく見ると、その表面には60
25 ~120 nmの小径の小粒部が多数付着している。図5Aにおいては、粒径が

0.3 μm 以上の粒子の周面に、粒径が0.1 μm 以下の多数の微粒子が存在していることが分かる。この状態を更に拡大して見ると、図5Bに示すように、粒径が60～120 nm程度の大粒部の表面には10～30 nm程度の小粒部が幾つも形成されている。このように、本発明の金属酸化物半導体ガスセンサ
5 において、金属酸化物は単純に大粒部、小粒部の2種類ではなく、構造としては大粒部の周面に小粒部が形成され、この構造が多段階に構成されており、言わばフラクタル状に形成されているものである。

同様なことは、供給粉末として試薬 SnO_2 を用いた場合にも観察される(図6Aおよび図6B参照)。なお、図6Aは倍率が1万倍、図6Bは倍率が10万
10 倍のSEMで見た場合の図である。図6Aにおいては、粒径が3～4 μm の粒子の周面に粒径が0.1～1 μm の多数の小粒子が存在しており、この小粒子を拡大した図6Bによれば、粒径が約0.6 μm の粒子の周面に、粒径が0.1 μm 以下の多数の微粒子が存在しており、粒径が0.3 μm 以上の粒子の周面に、粒径が0.1 μm 以下の多数の微粒子が存在していることが分かる。

15 このように本発明によれば、金属酸化物半導体ガスセンサ表面の金属酸化物は粒の大きい大粒部と小さい小粒部とからなっており、小粒部は大粒部の周面に形成されている。これにより小粒部はガスの検知機能を担持し、これに対し大粒部は粒が大きいために十分な強度を維持するとともに、その粒間の十分な空隙を確保することにより、金属酸化物半導体ガスセンサの機能を十分に保証
20 する。

次に本発明の金属酸化物半導体ガスセンサの特性を示す。図7は本発明の金属酸化物半導体ガスセンサ(ナノ酸化スズの膜をガラス層上に形成したガスセンサ)を用いて、285℃において種々の濃度の NO_2 の検知実験を行ったものである。約500秒の時点において、 NO_2 を導入したときの抵抗変化を検
25 出して検知濃度をテストしたものであり、抵抗値測定機器として、株式会社ア

ドバンテスト社製のデンタルマルチメータTR 6 8 7 8を用いた。このテストによれば、導入したNO₂濃度は、図7 Aにおいては1 0 p p m、図7 Bにおいては0. 1 8 p p m、図7 Cにおいては0. 0 7 4 p p mであり、本発明の金属酸化物半導体ガスセンサによれば、実に、0. 0 7 4 p p mのNO₂をも
5 検知できることが分かった。

また、図8は本発明に係る金属酸化物半導体ガスセンサを用いて、2 8 5 °Cにおいて、種々の濃度のNO₂を連続的に供給したときの金属酸化物半導体ガスセンサの出力状況を示したものであり、抵抗値測定機器として、図7に示した場合と同様に、株式会社アドバンテスト社製のデンタルマルチメータTR 6
10 8 7 8を用いた。NO₂として、7 4 p p bから1 1 0、3 7 0、7 4 0、1 1 0 0、5 8 0 0 p p bの濃度のものを順次供給・停止を繰返したところ、これら濃度に応じて出力が確実に変化するとともに、ガスを止めると素子の抵抗はガス投入前の値にほぼ復帰している。これにより本発明によりセンサの繰返し性能およびそれによる濃度に対する感度が十分であり、且つ安定しているこ
15 とが示されている。

更に、図9に示すように、本発明に係る金属酸化物半導体ガスセンサは室温(2 5 °C)においても、5 0 p p mNO₂を検知できた。

上述した実施例においては、金属酸化物粉末として、酸化スズ(S n O₂)を用いていた。しかし、本発明においては酸化スズ(S n O₂)に代えて、酸化亜鉛(Z n O)、酸化タングステン(W O₃)等の金属酸化物を金属酸化物粉末として用いてもよい。更に、酸化スズを主成分として、これに、パラジウム、白金、アンチモン、ジルコニウムまたはランタンを金属または金属酸化物の形で混合、造粒して本発明の金属酸化物粉末として用いてもよい。なお、造粒方法は前述した実施例と同様に行うことができる。また、全金属酸化物に占める
20 パラジウム、白金、アンチモン、ジルコニウムまたはランタンの添加量の割合
25

は10%程度位までとする。

図10は酸化スズに酸化ランタンを4.1wt%添加し、造粒した金属酸化物粉末を本発明方法に従い溶射堆積して得たガスセンサ素子のガス特性と、酸化スズのみを造粒した金属酸化物粉末を本発明方法に従い溶射堆積して得たガスセンサ素子のガス特性とを比較した線図である。すなわち、測定温度300℃で、上述した2種類のセンサ素子につきNO₂ガスの吸着・脱離を繰返し、NO₂ガスを止めたときの素子抵抗値（素子抵抗の零点）を繰返し回数に対してプロットしたものである。

図10から、酸化ランタンを添加して得られたガスセンサ素子は、酸化スズのみ
10のみのガスセンサ素子に比べて素子抵抗が安定していること、すなわち、NO₂ガスを止めたときの素子抵抗値の変化が小さいことが分かる。

このように、酸化スズに、ランタンを金属あるいは金属酸化物の形で混合すると素子抵抗が安定する。同様に、酸化スズに、バリウムまたはジルコニウムを金属または金属酸化物の形で混合するとガスセンサ素子としての感度が増
15す（増感する）。また、酸化スズに、アンチモンを金属または金属酸化物の形で混合すると素子の低抵抗化が図れる。

以上詳細に説明したように、本発明によれば、ガスセンサを形成する酸化スズなどの金属酸化物を大粒部とその大粒部の周面に形成された小粒部とによって構成する。その結果、大粒部は強度面を担持しつつ大粒部間の隙間によりガス
20に対する目詰まりをなくし、小粒部は必要な表面積を確保することで十分なセンサ機能を発揮するという効果が得られる。これにより極めて感度が優れ且つ安定性のよい金属酸化物半導体ガスセンサを必要とする分野において寄与するところが大きい。

25 産業上の利用可能性

以上のように本発明の金属酸化物半導体ガスセンサは、センサとしての感度が極めて高く経時変化などによる影響を受け難い構成を有し、ガスの存在や濃度を検出する必要があるあらゆる産業において利用することが可能である。

請求の範囲

1. 基板上に金属酸化物を形成した半導体ガスセンサにおいて、前記金属酸化物は粒径の大きい大粒部および該大粒部の周面に形成された多数の小粒部からなることを特徴とする金属酸化物半導体ガスセンサ。
2. 前記小粒部の粒径が前記大粒部の粒径の $1/5$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の金属酸化物半導体ガスセンサ。
3. 粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 以上の粒子の周面に、粒子が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の多数の微粒子が存在していることを特徴とする金属酸化物半導体ガスセンサ。
- 10 4. 基板上に電極を形成し、その後、前記基板を載置するための断熱板を内蔵した減圧タンクおよび該減圧タンクに接続され且つ粉末導入プローブと高周波コイルとを具備したプラズマトーチからなる誘導プラズマ溶射装置を用い、前記基板を前記断熱板上に載置し、前記粉末導入プローブの基板側先端と前記基板との間隔を $1,000 \text{mm}$ 以下に設定し、前記減圧タンクを減圧するととも
- 15 に前記高周波コイルにより高周波誘導プラズマを発生させつつ、前記粉末導入プローブから金属酸化物粉末を供給して、前記基板表面に金属酸化物を堆積させることを特徴とする金属酸化物半導体ガスセンサの製造方法。
5. 前記基板温度を 250°C 以下に保持することを特徴とする請求項 4 に記載の金属酸化物半導体ガスセンサの製造方法。
- 20 6. 前記金属酸化物粉末として、酸化スズに、バラジウム、白金、アンチモン、ジルコニウムまたはランタンを金属または金属酸化物の形で混合、造粒したものをを用いることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の金属酸化物半導体ガスセンサの製造方法。

1 / 10

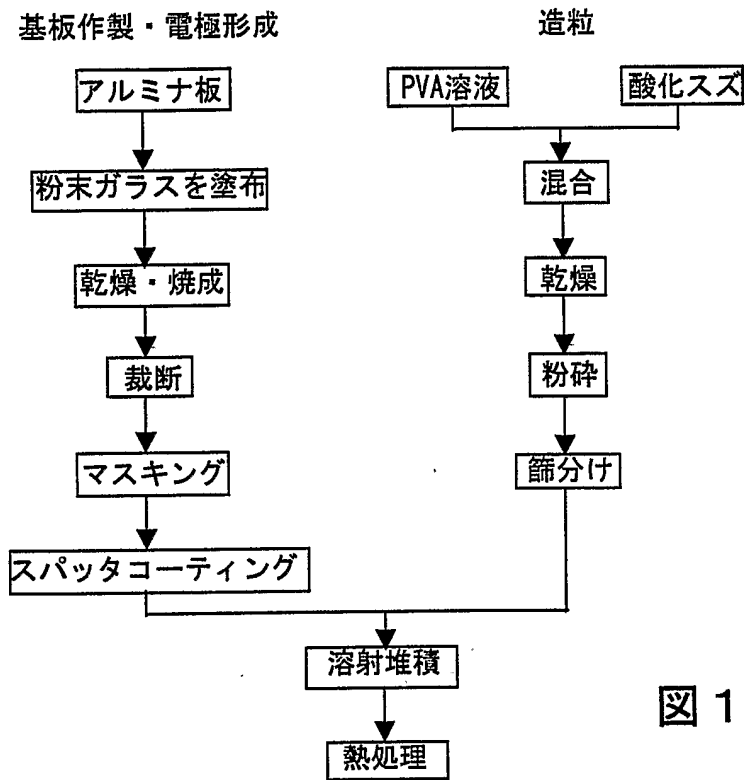


図 1 A

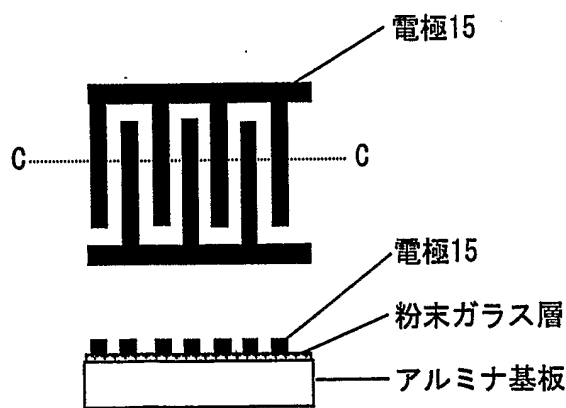


図 1 B

図 1 C

2 / 1 0

20
↙

酸化スズ+アルゴン (キャリアガス)

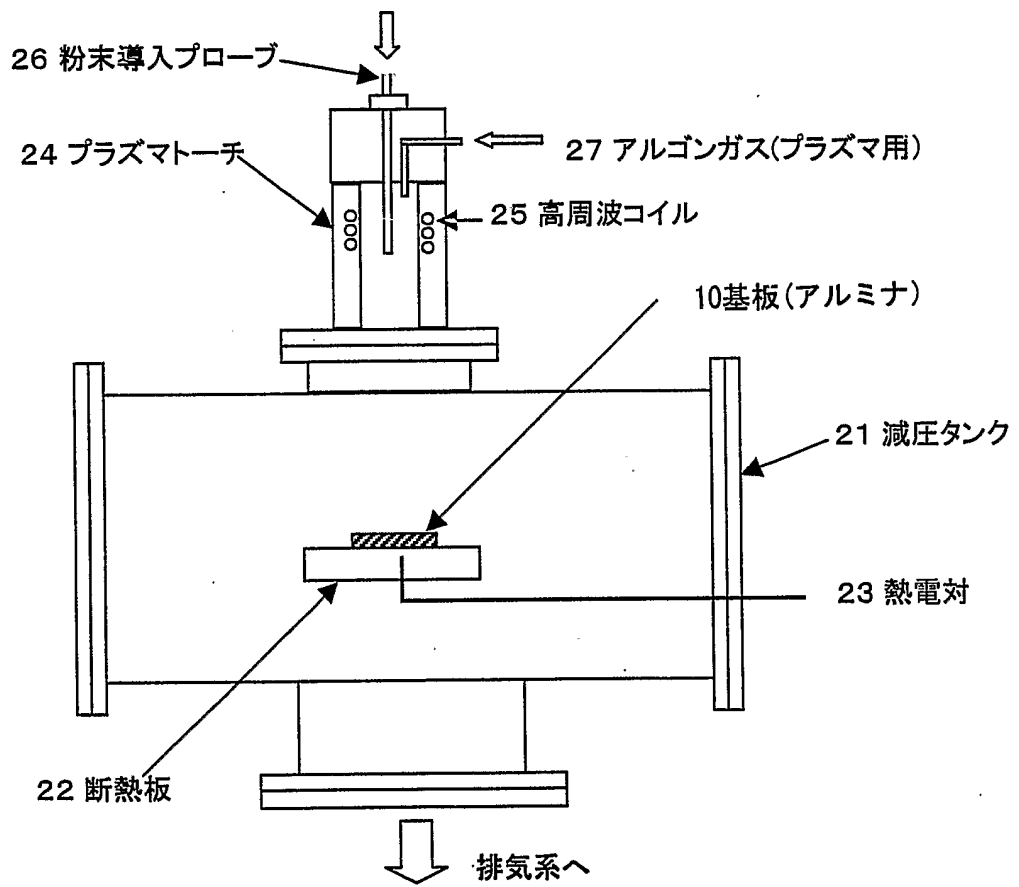


図 2

3 / 10

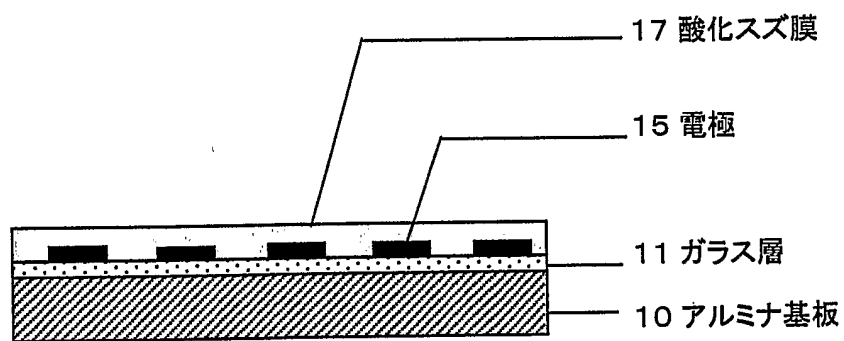


図 3

4 / 1 0

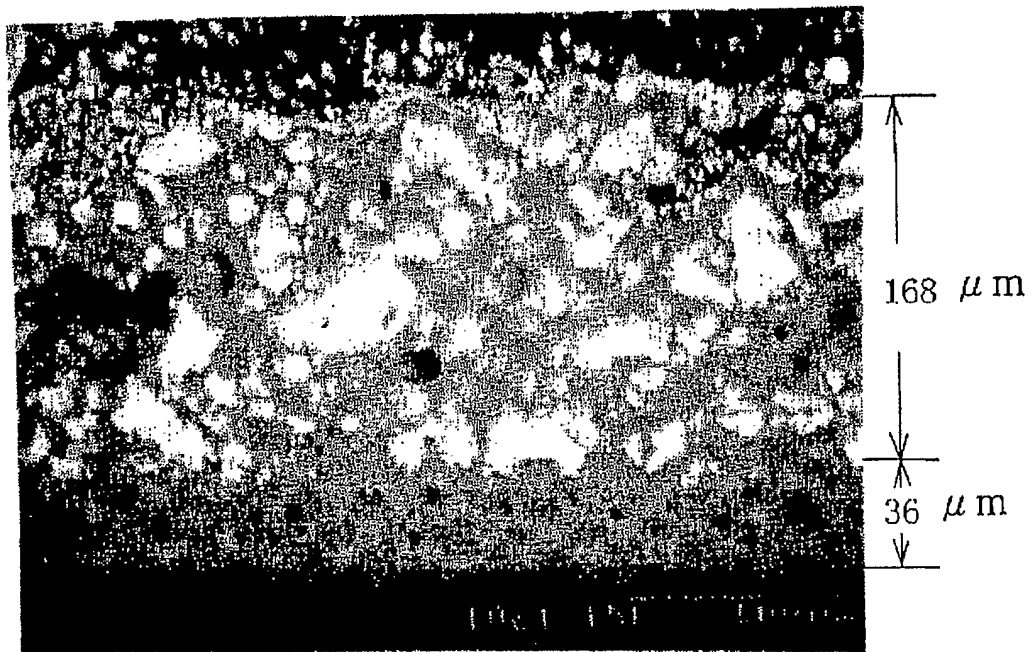


图 4 A

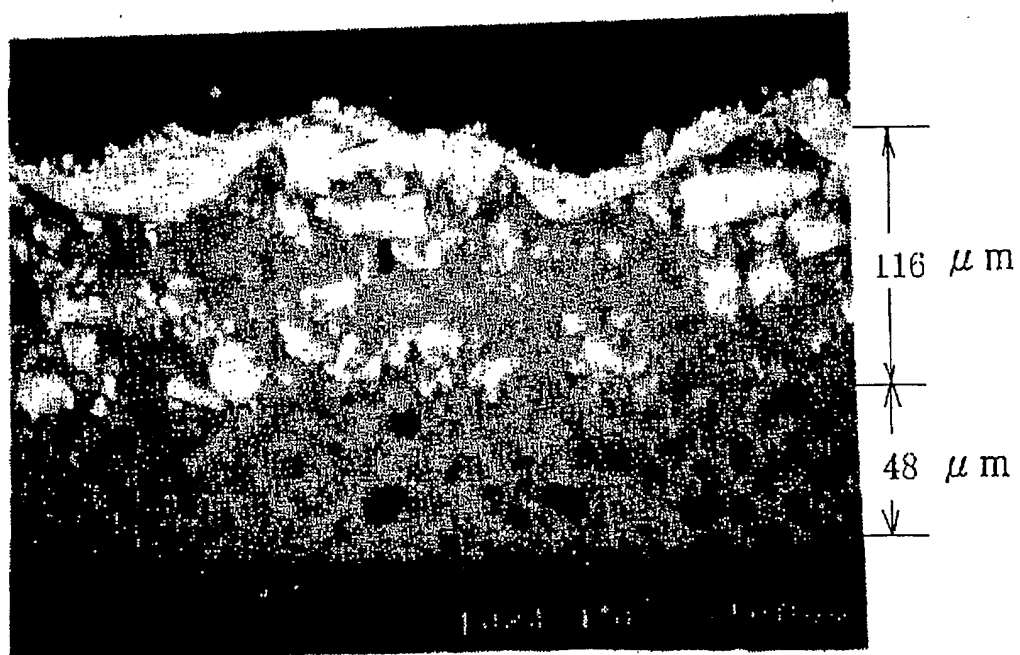


图 4 B

5/10

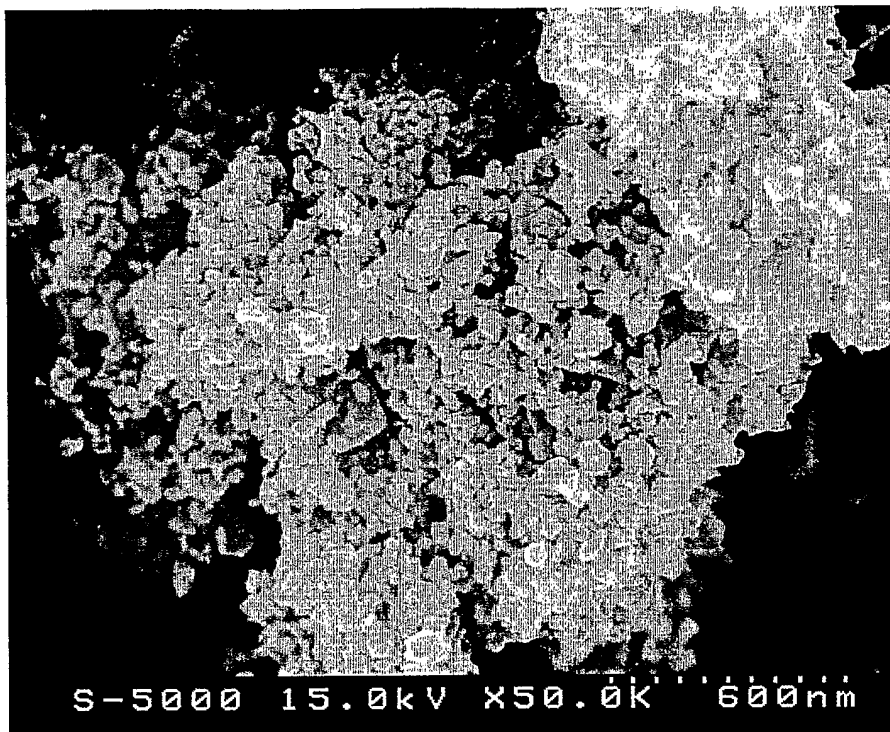


图 5 A

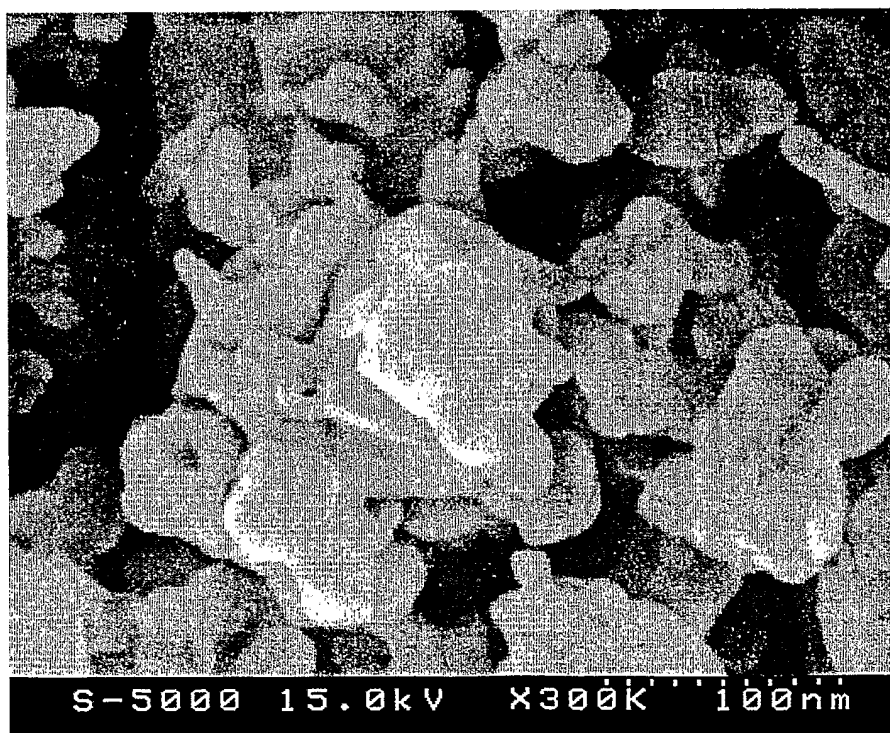


图 5 B

6 / 10

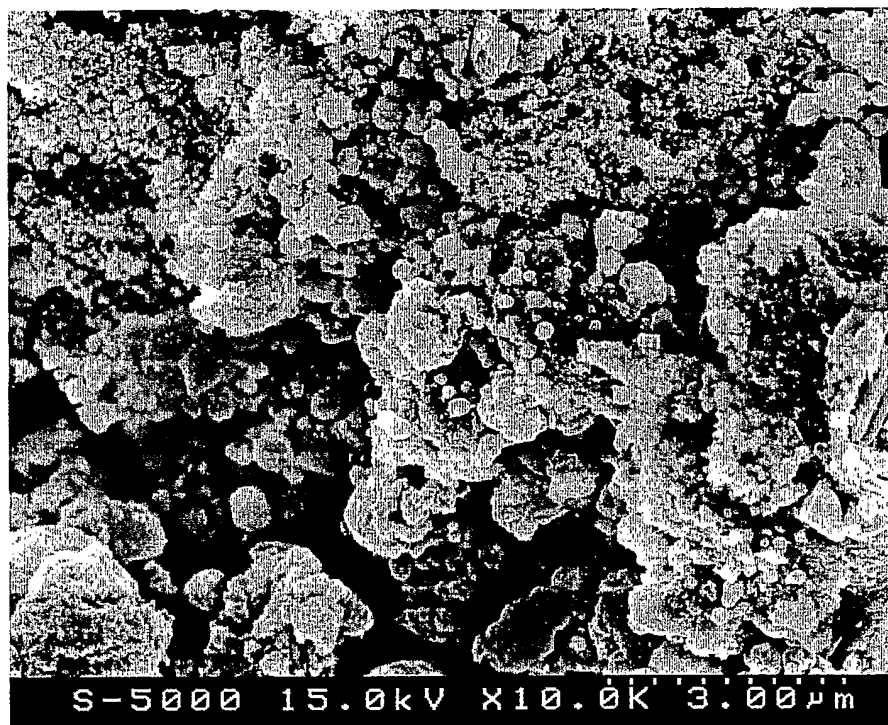


図 6 A

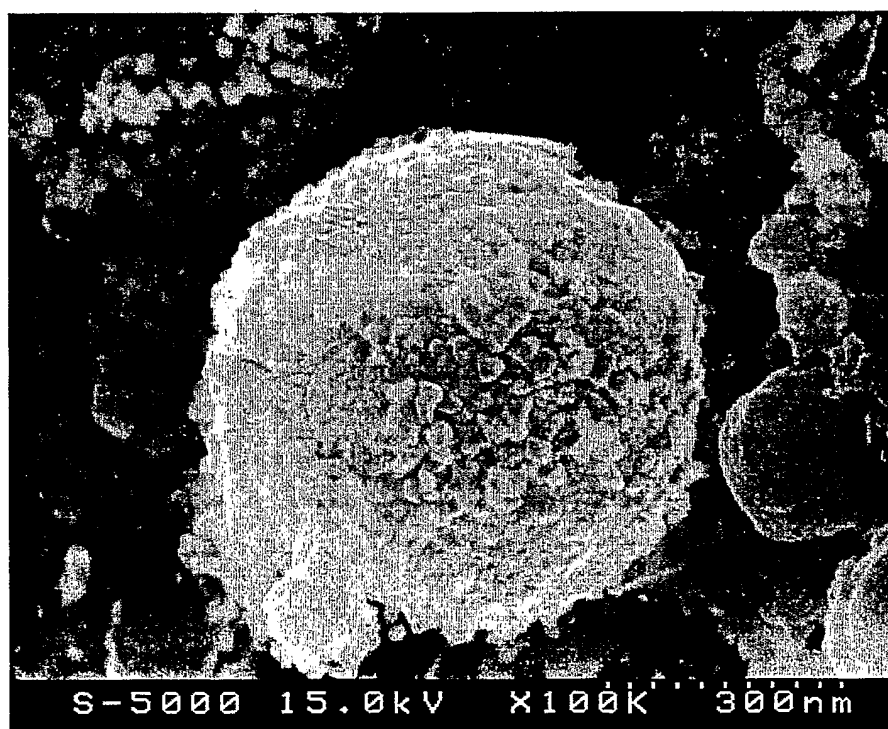


図 6 B

7 / 10

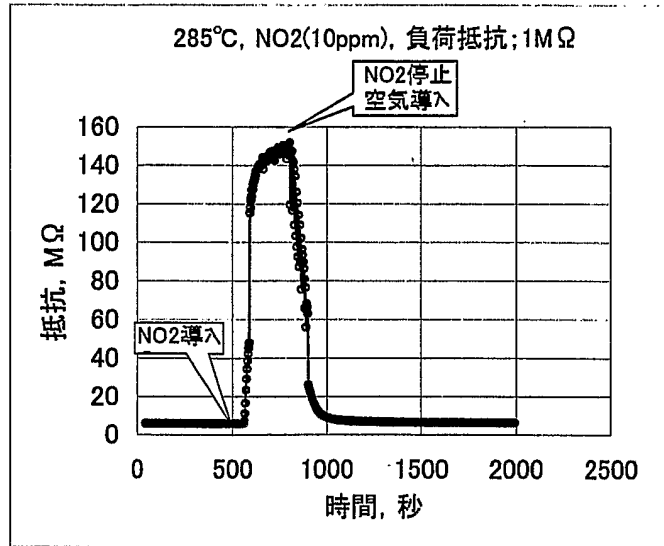


图 7 A

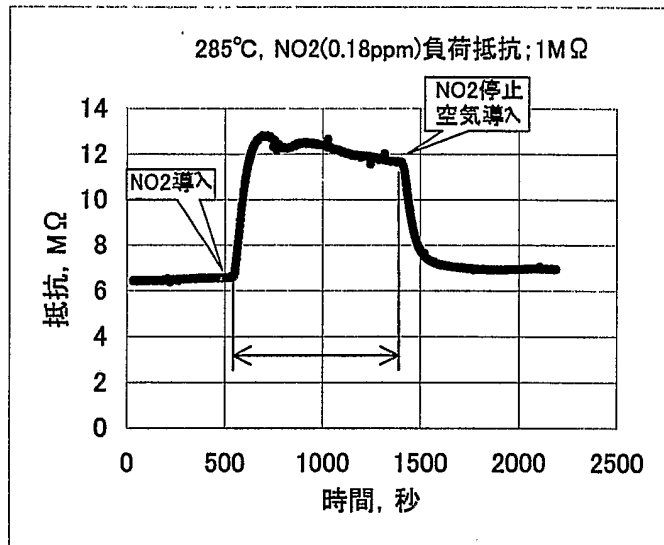


图 7 B

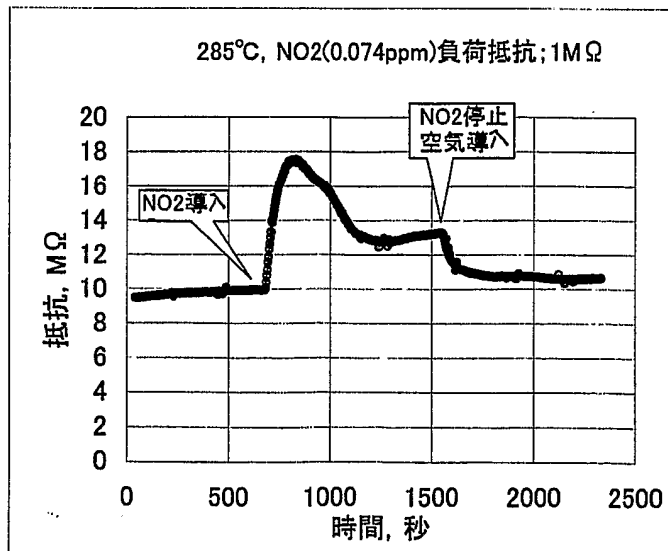


图 7 C

8 / 10

285°C, 20MΩ, NO₂

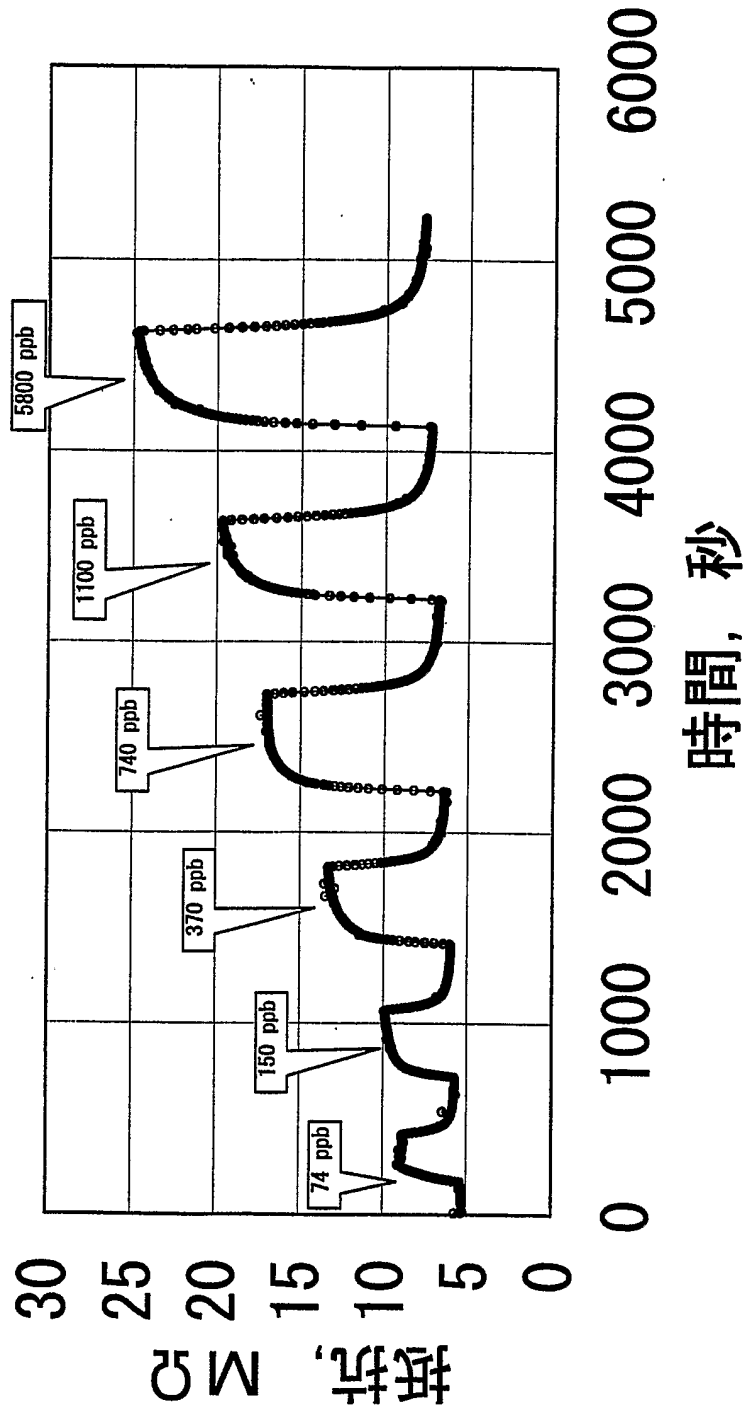


図 8

9 / 10

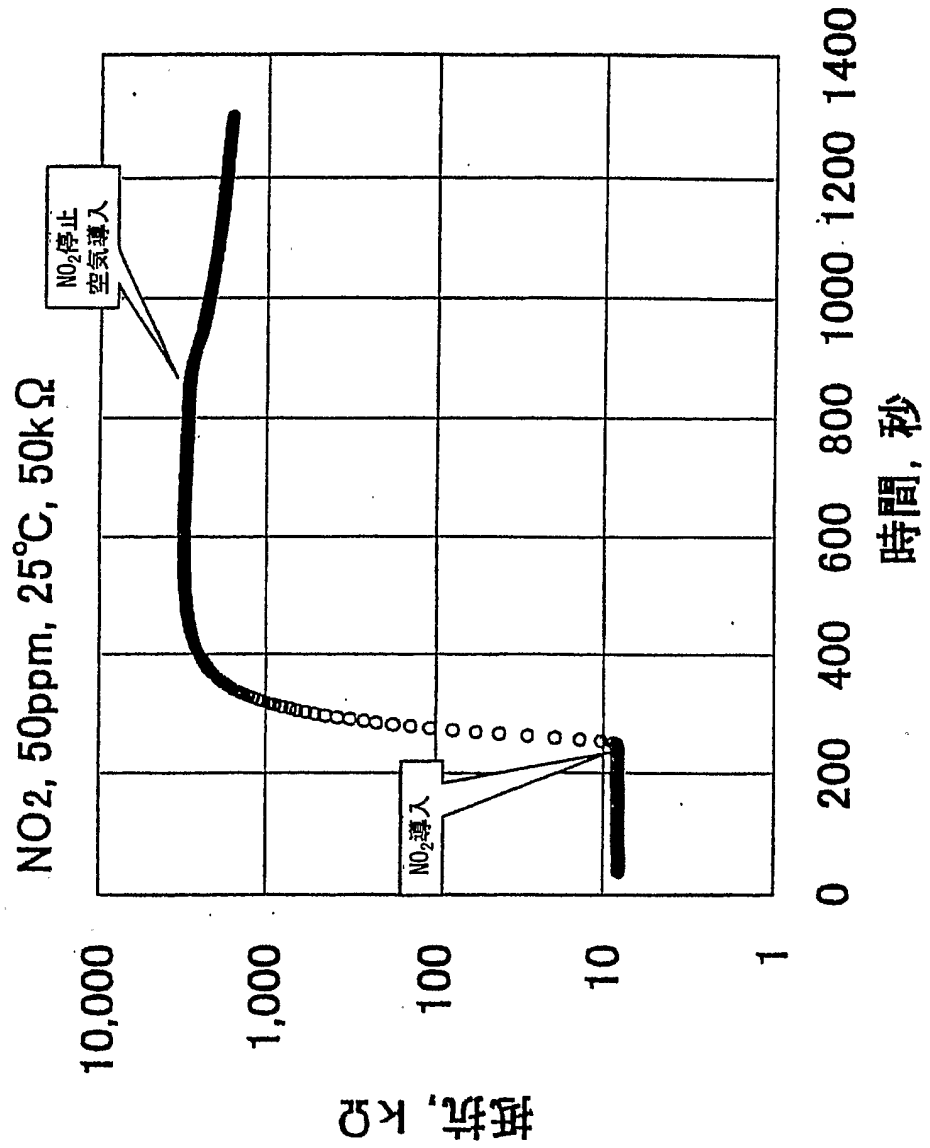


図 9

差替え用紙 (規則26)

10 / 10

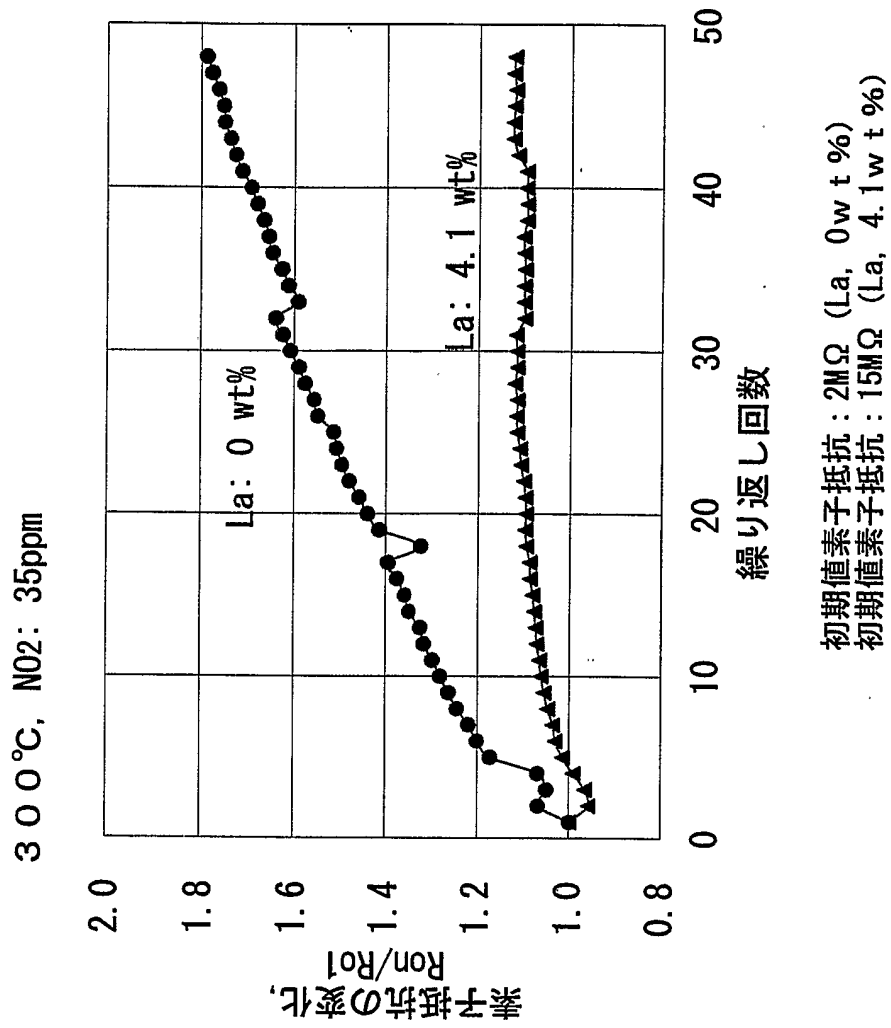


図 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ G01N27/12		
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) Int.Cl ⁷ G01N27/12, C23C4/00-6/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 5-5713 A (New Cosmos Electric Co., Ltd.), 14 January, 1993 (14.01.93), Par. No. [0005]; Fig. 1 Par. No. [0005]; Fig. 1 (Family: none)	1 2, 3
X A	JP 59-119253 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 10 July, 1984 (10.07.84), Page 2, lower right column, lines 14 to 19; page 3, lower left column, lines 9 to 19; Fig. 2 Page 2, lower right column, lines 14 to 19; page 3, lower left column, lines 9 to 19; Fig. 2 (Family: none)	1 2, 3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* "A" "E" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date 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) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" "X" "Y" "&"
Date of the actual completion of the international search 02 October, 2002 (02.10.02)		Date of mailing of the international search report 15 October, 2002 (15.10.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.


INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06808

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 6-288953 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 18 October, 1994 (18.10.94), Par. No. [0019] Par. No. [0019]	1 2, 3
A	WO 01/31324 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 03 May, 2001 (03.05.01), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 6-160324 A (Yamatake-Honeywell Co., Ltd.), 07 June, 1994 (07.06.94), Par. Nos. [0004], [0010] Full text (Family: none)	4-6
A	JP 8-109463 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 30 April, 1996 (30.04.96), Par. Nos. [0004], [0010]; full text (Family: none)	4-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ G01N27/12		
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 ⁷ G01N27/12 C23C4/00-6/00		
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 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002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)		
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 請求の範囲の番号
X A	JP 5-5713 A (新コスモス電機株式会社) 1993. 01. 14 【0005】、図1 【0005】、図1 (ファミリーなし)	1 2, 3
X A	JP 59-119253 A (日本特殊陶業株式会社) 1984. 07. 10 第2頁右下欄第14行~19行, 第3頁左下欄第9~19行, 第2図 第2頁右下欄第14行~19行, 第3頁左下欄第9~19行, 第2図 (ファミリーなし)	1 2, 3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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 「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	02. 10. 02	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 宮澤 浩
		2J 3010 
		電話番号 03-3581-1101 内線 3250

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 請求の範囲の番号
X	JP 6-288953 A (富士電機株式会社) 1994. 10. 18 【0019】	1
A	【0019】	2, 3
A	WO 01/31324 A (日本特殊陶業株式会社) 2001. 05. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 6-160324 A (山武ハネウエル株式会社) 1994. 06. 07 【0004】, 【0010】 全文 (ファミリーなし)	4-6
A	JP 8-109463 A (工業技術院長) 1996. 04. 30 【0004】, 【0010】 全文 (ファミリーなし)	4-6