(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
2019年8月8日(08.08.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/150631 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 27/00 (2006.01) *G01N 27/22* (2006.01)
G01N 27/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/031820

(22) 国際出願日： 2018年8月28日(28.08.2018)

(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 2018-014413 2018年1月31日(31.01.2018) JP

(71) 出願人: 日立金属株式会社(**HITACHI METALS, LTD.**) [JP/JP]; 〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉川 晃平 (**YOSHIKAWA, Kouhei**); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目６番６号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 笹子 佳孝(**SASAGO, Yoshitaka**); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目６番６号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).

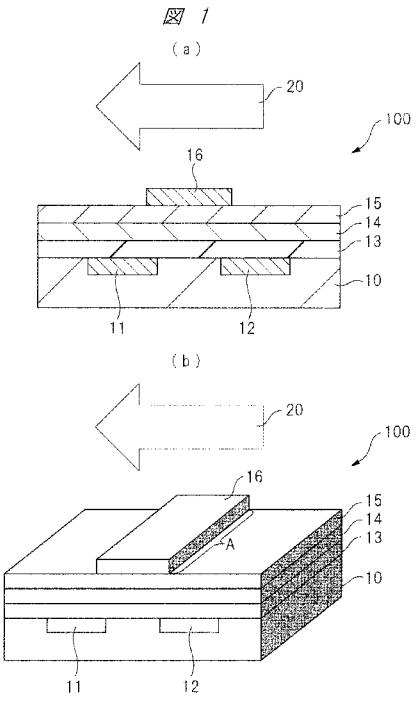
(74) 代理人: 特許業務法人筒井国際特許事務所(**TSUTSUI & ASSOCIATES**); 〒1600022 東京都新宿区新宿２丁目３番１０号 新宿御苑ビル３階 Tokyo (JP).

(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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) **Title:** GAS SENSOR

(54) 発明の名称： ガスセンサ

図 1



(57) **Abstract:** The present invention improves performance of a gas sensor. A gas sensor (100) detects concentration of a gas (20) to be detected. The gas sensor (100) has: a gate insulating film (13) formed on a semiconductor substrate (10); a metal oxide film (14) formed on the gate insulating film (13); a metal oxide film (15) formed on the metal oxide film (14); and a metal film (16) in contact with the metal oxide film (15). A part of the metal oxide film (15) is exposed.

(57) 要約：ガスセンサの性能を向上する。ガスセンサ（１００）は、被検出ガス（２０）の濃度を検出するガスセンサである。このとき、ガスセンサ（１００）は、半導体基板（１０）上に形成されたゲート絶縁膜（１３）と、ゲート絶縁膜（１３）上に形成された金属酸化物膜（１４）と、金属酸化物膜（１４）上に形成された金属酸化物膜（１５）と、金属酸化物膜（１５）と接する金属膜（１６）とを有する。そして、金属酸化物膜（１５）の一部は、露出している。

WO 2019/150631 A1

[続葉有]

(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, ST, 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, 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))

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、ガス濃度に応じて電流－電圧特性に変化が生じるガスセンサに適用して有効な技術に関する。

背景技術

[0002] 特開２０１５－１０２５３８号公報（特許文献１）には、半導体基板上に形成された金属酸化物層をガス検知層として利用し、ガス流通時のガス検知層の抵抗変化に由来する電流変化からガス濃度を検出する電界効果トランジスタ型ガスセンサが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１５－１０２５３８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 窒素酸化物（ＮＯｘ）は、バイオマスや化石燃料などの燃焼にともなって発生する人体に悪影響を及ぼすガスであるとともに、種類によっては高い地球温暖化係数を有するガスであり、その排出量の削減が求められている。

[0005] 窒素酸化物の排出量は燃焼条件などによっても変化することから、ガソリンエンジン車やディーゼルエンジン車などの内燃機関を有する自動車においては、エンジンでの燃焼制御による窒素酸化物の排出量を削減することが試みられている。このようなエンジンでの燃焼制御においては、排気ガスに含まれる窒素酸化物のガス濃度を迅速に測定して、その結果を制御系へとフィードバックする必要がある。

[0006] このようなニーズに対応する新規なガスセンサとしては、電界効果型ガスセンサに代表される仕事関数型ガスセンサが挙げられる。仕事関数型ガスセンサは、被検出ガスのガス濃度に応じてしきい値電圧が変化するガスセンサ

である。電界効果型ガスセンサと同様に、ガス濃度に応じて電流－電圧特性が変化するガスセンサには、容量型ガスセンサやダイオード型ガスセンサがある。本明細書では、電界効果型ガスセンサと容量型ガスセンサとダイオード型ガスセンサとを総称して仕事関数型ガスセンサと呼ぶ。

[0007] 金属酸化物膜をガス検出膜として利用するガスセンサにおいては、被検出ガスと金属酸化物が反応することにより、イオン伝導性が変化する必要がある。したがって、単一の金属酸化物膜を使用するガスセンサにおいては、この金属酸化物膜を構成する金属酸化物が被検出ガスとの反応性があり、かつ、この反応から得られるイオン伝導性の変化が十分に高いことが要求される。このため、単一の金属酸化物膜を使用するガスセンサにおいては、要求を満たす金属酸化物の選択肢が少ない。したがって、金属酸化物膜をガス検出膜として利用するガスセンサにおいて、ガス濃度の検出性能を向上することが難しくなる。

[0008] 本発明の目的は、ガスセンサの性能を向上することにある。

[0009] その他の課題と新規な特徴は、本明細書の記述および添付図面から明らかになるであろう。

課題を解決するための手段

[0010] 一実施の形態におけるガスセンサは、被検出ガスの濃度を検出するガスセンサである。このとき、ガスセンサは、半導体基板上に形成された絶縁膜と、絶縁膜上に形成された第１金属酸化物膜と、第１金属酸化物膜上に形成された第２金属酸化物膜と、第２金属酸化物膜と接する金属膜とを有する。そして、第２金属酸化物膜の一部は、露出している。

発明の効果

[0011] 一実施の形態によれば、ガスセンサの性能向上を図ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]（ａ）は、実施の形態におけるガスセンサの模式的な構成を示す断面図であり、（ｂ）は、実施の形態におけるガスセンサの模式的な構成を示す斜視図である。

[図2]実施の形態におけるガスセンサを使用して、電気的に被検出ガス（窒素酸化物ガス）のガス濃度を検出するための回路構成を模式的に示す図である。

[図3]図２に示す回路構成を使用して、被検出ガス（窒素酸化物ガス）のガス濃度を算出する方法を説明するグラフである。

[図4]電圧変化値と被検出ガスのガス濃度との関係を示すグラフである。

[図5]実施の形態におけるイオンポンプ部の模式的な構成を示す図である。

[図6]（ａ）は、変形例１におけるガスセンサの模式的な構成を示す断面図であり、（ｂ）は、変形例１におけるガスセンサの模式的な構成を示す斜視図である。

[図7]（ａ）は、変形例２におけるガスセンサの模式的な構成を示す断面図であり、（ｂ）は、変形例２におけるガスセンサの模式的な構成を示す斜視図である。

[図8]（ａ）は、変形例３におけるガスセンサの模式的な構成を示す断面図であり、（ｂ）は、変形例３におけるガスセンサの模式的な構成を示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下の実施の形態においては便宜上その必要があるときは、複数のセクションまたは実施の形態に分割して説明するが、特に明示した場合を除き、それらはお互いに無関係なものではなく、一方は他方の一部または全部の変形例、詳細、補足説明等の関係にある。

[0014] また、以下の実施の形態において、要素の数等（個数、数値、量、範囲等を含む）に言及する場合、特に明示した場合および原理的に明らかに特定の数に限定される場合等を除き、その特定の数に限定されるものではなく、特定の数以上でも以下でもよい。

[0015] さらに、以下の実施の形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合および原理的に明らかに必須であると考えられる場合等を除き、必ずしも必須のものではないことは言うまでもない。

[0016] 同様に、以下の実施の形態において、構成要素等の形状、位置関係等に言及するときは、特に明示した場合および原理的に明らかにそうではないと考えられる場合等を除き、実質的にその形状等に近似または類似するもの等を含むものとする。このことは、上記数値および範囲についても同様である。

[0017] また、実施の形態を説明するための全図において、同一の部材には原則として同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。なお、図面をわかりやすくするために平面図であってもハッチングを付す場合がある。

[0018] ＜ガスセンサの構成＞

図１は、本実施の形態におけるガスセンサ１００の模式的な構成を示す図である。特に、図１（ａ）は、本実施の形態におけるガスセンサ１００の模式的な構成を示す断面図であり、図１（ｂ）は、本実施の形態におけるガスセンサ１００の模式的な構成を示す斜視図である。図１（ａ）および図１（ｂ）に示すガスセンサは、例えば、被検出ガス２０である窒素酸化物ガス（ＮＯｘ）のガス濃度を検出する電界効果型ガスセンサである。

[0019] 図１（ａ）および図１（ｂ）に示すように、本実施の形態におけるガスセンサは、例えば、シリコン（珪素）やシリコンカーバイド（炭化珪素）を主成分とする半導体基板１０を有し、この半導体基板１０上には、例えば、酸化シリコン膜からなるゲート絶縁膜１３が形成されている。言い換えれば、本実施の形態におけるガスセンサは、シリコン（Ｓｉ）やシリコンカーバイド（ＳｉＣ）を母体とする半導体基板１０を有し、この半導体基板１０上には、酸化シリコン膜からなるゲート絶縁膜１３が形成されている。

[0020] そして、ゲート絶縁膜１３上には、ゲート電極が形成されている。具体的に、ゲート絶縁膜１３上には、金属酸化物膜１４が形成されており、この金属酸化物膜１４上には、金属酸化物膜１５が形成されている。さらに、金属酸化物膜１５上には、金属膜１６が形成されている。このように、本実施の形態におけるガスセンサ１００では、ゲート電極は、金属酸化物膜１４と、金属酸化物膜１４上に形成された金属酸化物膜１５と、金属酸化物膜１５上に形成された金属膜１６とを含む。このとき、図１（ａ）および図１（ｂ）

に示すように、ゲート電極の上方に被検出ガスである窒素酸化物ガスが流れるようになっている。そして、ゲート電極の一部を構成する金属酸化物膜１５の一部は、露出しており、金属酸化物膜１５の表面の一部に、窒素酸化物ガスが接触するように構成されている。

[0021] さらに、本実施の形態におけるガスセンサ１００は、ゲート絶縁膜１３の直下の半導体基板１０に形成されたチャネル形成領域と、このチャネル形成領域を挟むソース領域１１とドレイン領域１２とを有している。以上のようにして、本実施の形態におけるガスセンサ１００が模式的に構成されていることになる。

[0022] ＜金属酸化物膜の性質＞

次に、金属酸化物膜１４と金属酸化物膜１５の性質について説明する。本実施の形態における金属酸化物膜１４は、イオン伝導性を有する。一方、金属酸化物膜１５は、金属酸化物膜１５の表面に吸着する被検出ガスの吸着種を変化させる触媒機能を有する。具体的に、金属酸化物膜１５は、例えば、窒素酸化物ガス（ＮＯｘ）を含むガスが金属酸化物膜１５に接触すると、一酸化窒素（ＮＯ）が変性して、より吸着が容易な二酸化窒素（NO_2）などの吸着種に変化させる機能を有している。そして、金属酸化物膜１４は、金属酸化物膜１５の表面に吸着した吸着種に起因して、イオン伝導性が変化する性質を有する。

[0023] ＜ガスセンサにおける概念的なガス濃度の検出メカニズム＞

続いて、本実施の形態におけるガスセンサによって、窒素酸化物ガスのガス濃度を検出することができる概念的な検出メカニズムについて説明する。まず、図１（ａ）および図１（ｂ）に示すように、本実施の形態におけるガスセンサ１００の上方には、窒素酸化物ガスを含む被検出ガス２０が流れている。このとき、本実施の形態１におけるガスセンサ１００では、金属酸化物膜１５の表面の一部が露出している。このため、露出している金属酸化物膜１５の表面には、窒素酸化物ガスが接触する。このとき、金属酸化物膜１５は、金属酸化物膜１５の表面に吸着する窒素酸化物ガスの吸着種を変化さ

せる触媒機能を有する。言い換えれば、金属酸化物膜１５は、金属酸化物膜１５の表面に吸着した窒素酸化物ガスに対して酸素を供給する機能を有する。したがって、この金属酸化物膜１５の触媒機能によって、窒素酸化物ガスに含まれる一酸化窒素（ＮＯ）が金属酸化物膜１５に接触すると、一酸化窒素（ＮＯ）に対して、金属酸化物膜１５から酸素が供給される。この結果、一酸化窒素（ＮＯ）は、より吸着が容易な二酸化窒素（NO_2）などに変化する。そして、二酸化窒素（NO_2）などが金属酸化物膜１５から下層の金属酸化物膜１４に移動して、金属酸化物膜１４に対して、二酸化窒素（NO_2）などから、酸素イオン（O^{2-}）が供給される結果、金属酸化物膜１４のイオン伝導性が変化する。これにより、ソース領域１１とドレイン領域１２に挟まれたチャネル形成領域に加わる電界強度が変化して、ソース領域１１とドレイン領域１２との間を流れる電流およびその電流を流すためのしきい値電圧（ゲート電圧）が変化する。このことから、本実施の形態におけるガスセンサ１００においては、このしきい値電圧の変化に基づいて、窒素酸化物ガスのガス濃度を検出することができる。

[0024] ＜ゲート絶縁膜の構成材料＞

次に、本実施の形態におけるゲート絶縁膜１３を構成する材料について説明する。図１（ａ）および図１（ｂ）に示す本実施の形態におけるゲート絶縁膜１３は、例えば、酸化シリコンに代表されるシリコン（Ｓｉ）を含む酸化物から構成される。本実施の形態におけるゲート絶縁膜１３にシリコンを含む酸化物を使用することにより、ゲート電極からのリーク電流を抑制することができる。この結果、リーク電流に起因するノイズを低減できることから、本実施の形態におけるガスセンサ１００の検出精度を向上できる。

[0025] ＜金属酸化物膜の構成材料＞

続いて、本実施の形態における金属酸化物膜１４を構成する材料について説明する。イオン伝導性を有する金属酸化物膜１４は、例えば、ジルコニウム（Ｚｒ）を含む酸化物から構成される。また、イオン伝導性を有する金属酸化物膜１４は、第１金属と第２金属とを含むように構成することもできる

。このとき、第１金属は、ジルコニウム（Ｚｒ）である。一方、第２金属は、カルシウム（Ｃａ）、マグネシウム（Ｍｇ）、イットリウム（Ｙ）、ランタン（Ｌａ）、セリウム（Ｃｅ）、プラセオジウム（Ｐｒ）、ネオジウム（Ｎｄ）、プロメチウム（Ｐｍ）、サマリウム（Ｓｍ）、ユーロピウム（Ｅｕ）、ガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、イッテルビウム（Ｙｂ）、ルテチウム（Ｌｕ）、ハフニウム（Ｈｆ）から選ばれる少なくとも１種類の金属である。ここで、ジルコニウム（Ｚｒ）以外の元素の添加量は、モル比で１％以上１５％以下であることが望ましい。

[0026] 上述したように、金属酸化物膜１４は、ジルコニウムを含む酸化物から構成することができるが、この場合、金属酸化物膜１４を構成する金属酸化物の結晶構造は、単斜晶や正方晶や立方晶となる。特に、ジルコニウムだけを含む金属酸化物の結晶構造は、単斜晶となる一方、ジルコニウム（第１金属）と上述した第２金属とを含む金属酸化物の結晶構造は、正方晶や立方晶となる。このとき、正方晶や立方晶の結晶構造は、単斜晶の結晶構造と比較して、酸素欠損を生じやすく、イオン伝導性が変化しやすくなる。このため、イオン伝導性の変化を大きくする観点から、金属酸化物膜１４を、ジルコニウム（第１金属）と上述した第２金属とを含む金属酸化物から構成することが望ましい。

[0027] 続いて、本実施の形態における金属酸化物膜１５を構成する材料について説明する。金属酸化物膜１５は、例えば、ニッケル（Ｎｉ）を含む酸化物から構成される。この場合、金属酸化物膜１５に対して、金属酸化物膜１５の表面に吸着する被検出ガスの吸着種を変化させる触媒機能を実現できるとともに、金属酸化物膜１５と金属膜１６との密着性を向上することができる。さらに、金属酸化物膜１５は、ニッケルの他に、ロジウム（Ｒｈ）、パラジウム（Ｐｄ）、白金（Ｐｔ）、ルテニウム（Ｒｕ）、銅（Ｃｕ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、マンガン（Ｍｎ）、セリウム（Ｃｅ）、ジルコニウム（Ｚｒ）から選ばれる少なくとも１種類の元素を含むこともできる。この

とき、ニッケル以外の元素は、必ずしも酸化物の形態で金属酸化物膜１５に含まれていなくてもよい。

[0028] さらに、金属酸化物膜１５の表面に吸着させる吸着種の吸着量を多くする観点から、金属酸化物膜１５の表面積を大きくすることが望ましい。具体的に、金属酸化物膜１５は、少なくとも一部が多孔質であることが望ましい。ただし、金属酸化物膜１５を多孔質から構成する場合、上層の金属膜１６との接着強度が不充分となる可能性がある。このため、金属酸化物膜１５を構成する金属酸化物の粒径は、１０ｎｍ以上１０μｍ以下であることが望ましい。これにより、本実施の形態におけるガスセンサ１００によれば、金属酸化物膜１５の表面に吸着させる吸着種の吸着量を多くすることができるとともに、金属酸化物膜１５と金属膜１６との接着強度を確保することができる。

[0029] ＜金属膜の構成材料＞

次に、本実施の形態における金属膜１６を構成する材料について説明する。本実施の形態における金属膜１６は、白金（Ｐｔ）、金（Ａｕ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）から選ばれる少なくとも１種類の元素を含む膜から構成される。

[0030] このように構成される金属膜１６は、必ずしも、被検出ガスの雰囲気に露出させる必要はない。ただし、金属膜１６を白金に代表される貴金属から構成する場合、白金に代表される貴金属は、一酸化窒素（ＮＯ）の吸着種を変化させる触媒機能を有している。したがって、例えば、図１（ｂ）の「Ａ」で示す金属酸化物膜１５と金属膜１６との接触部位では、金属酸化物膜１５の触媒機能と金属膜１６の触媒機能との相乗効果によって、一酸化窒素（ＮＯ）から二酸化窒素（NO_2）への変化が生じやすくなると考えられる。このことから、本実施の形態のガスセンサ１００において、金属酸化物膜１５と金属膜１６との接触部分（図１（ｂ）の「Ａ」で示されている）は、露出していることが望ましい。

[0031] ＜ソース領域およびドレイン領域の構成材料＞

本実施の形態におけるガスセンサ１００は、電界効果型ガスセンサである。つまり、ガスセンサ１００は、基本的に、ｎチャネル型電界効果トランジスタやｐチャネル型電界効果トランジスタから構成することができる。

[0032] 例えば、ガスセンサ１００をｎチャネル型電界効果トランジスタから構成する場合、ソース領域１１およびドレイン領域１２は、ｎ型半導体領域から構成される。具体的に、半導体基板がシリコンから構成される場合、イオン注入法によって、リン（Ｐ）や砒素（Ａｓ）に代表されるｎ型不純物（ドナー）を半導体基板に導入することにより、ｎ型半導体領域からなるソース領域１１およびドレイン領域１２を形成することができる。

[0033] 一方、ガスセンサ１００をｐチャネル型電界効果トランジスタから構成する場合、ソース領域１１およびドレイン領域１２は、ｐ型半導体領域から構成される。具体的に、半導体基板がシリコンから構成される場合、イオン注入法によって、ボロン（Ｂ）に代表されるｐ型不純物（アクセプタ）を半導体基板に導入することにより、ｐ型半導体領域からなるソース領域１１およびドレイン領域１２を形成することができる。

[0034] ＜半導体基板の構成材料＞

続いて、本実施の形態における半導体基板１０を構成する材料について説明する。本実施の形態における半導体基板１０は、例えば、シリコン（Ｓｉ）やシリコンカーバイド（ＳｉＣ）から構成することができる。特に、本実施の形態におけるガスセンサ１００を自動車のエンジンから排気される排気ガスなどの高温ガス内で使用する場合、熱電子に起因するノイズを低減する観点から、バンドギャップの大きなシリコンカーバイド（ＳｉＣ）を使用することが望ましい。

[0035] ＜ガスセンサの電気回路構成＞

本実施の形態におけるガスセンサ１００は、上記のように構成されており、以下に、本実施の形態におけるガスセンサ１００を使用して、電気的に被検出ガス（窒素酸化物ガス）のガス濃度を検出するための回路構成について説明する。

[0036] 図２は、本実施の形態におけるガスセンサ１００を使用して、電気的に被検出ガス（窒素酸化物ガス）のガス濃度を検出するための回路構成を模式的に示す図である。図２において、ガスセンサ１００には、ソース端子１０１とドレイン端子１０２とゲート端子１０３とが電気的に接続される。具体的に、図１（ａ）および図１（ｂ）に示すガスセンサ１００のソース領域１１は、図２に示すソース端子１０１と電気的に接続され、かつ、図１（ａ）および図１（ｂ）に示すガスセンサ１００のドレイン領域１２は、図２に示すドレイン端子１０２と電気的に接続される。また、図１（ａ）および図１（ｂ）に示すガスセンサ１００のゲート電極（金属膜１６）は、図２に示すゲート端子１０３と電気的に接続される。このような接続構成において、ゲート電極として機能する金属膜１６へのゲート電圧の印加は、金属膜１６と電気的に接続されたゲート電圧印加装置１０４で行なわれる。また、ガスセンサ１００のソース領域１１と電気的に接続されたソース端子１０１は、グランド電位に接地されている。一方、ガスセンサ１００のドレイン領域１２と電気的に接続されたドレイン端子１０２は、電流測定機器１０５とドレイン電圧印加装置１０６と電気的に接続されている。以上のような回路構成において、ドレイン電圧印加装置１０６からドレイン端子１０２にドレイン電圧を印加した状態で、ゲート電圧印加装置１０４からゲート端子１０３に印加するゲート電圧を制御する。この場合、ガスセンサ１００が接触する被検出ガス（窒素酸化物ガス）のガス濃度に応じて、ガスセンサ１００のしきい値電圧が変化することを利用して、被検出ガス（窒素酸化物ガス）のガス濃度が計測される。以下では、被検出ガス（窒素酸化物ガス）のガス濃度の算出方法について説明する。

[0037] ＜ガス濃度の算出方法＞

図３は、図２に示す回路構成を使用して、被検出ガス（窒素酸化物ガス）のガス濃度を算出する方法を説明するグラフである。まず、電界効果トランジスタでは、ゲート電極にしきい値電圧よりも小さいゲート電圧を印加する場合、ソース領域１１とドレイン領域１２との間にチャネル（反転層）が形

成されずに、電流がほとんど流れない。ところが、電界効果トランジスタでは、ゲート電極にある一定以上のゲート電圧を印加すると、ソース領域１１とドレイン領域１２との間にチャネル（反転層）が形成され、急激にソース領域１１とドレイン領域１２との間に電流が流れるようになる。そこで、本実施の形態では、ある電流値をしきい値電流とし、このしきい値電流を得るためのゲート電圧をしきい値電圧と定義する。具体的に、図３において、縦軸は、ドレイン電流を示しており、横軸は、ゲート電圧を示している。そして、縦軸には、しきい値電流Ｉ１が示されている。

[0038] 本実施の形態におけるガスセンサ１００では、被検出ガス（窒素酸化物ガス）のガス濃度によって、金属酸化物膜１４のイオン伝導性が変化し、これに伴って、ガスセンサ（電界効果トランジスタ）１００のしきい値電圧も変化する。そこで、まず、既知のガス濃度を有するリファレンスガスにおけるしきい値電圧（Ｖ１）を測定しておく（曲線３０）。次に、被検出ガスを流した場合におけるしきい値電圧（Ｖ２）を測定する（曲線４０）。このとき、例えば、図３に示すように、しきい値電圧（Ｖ１）としきい値電圧（Ｖ２）との間に電位差が生じていると、被検出ガスのガス濃度がリファレンスガスのガス濃度から変化していることがわかる。

[0039] ここで、例えば、既知の被検出ガスのガス濃度とガスセンサ１００のしきい値電圧との相関関係を調べると、例えば、図４に示すグラフが得られる。図４は、電圧変化値（Ｖ２－Ｖ１）と被検出ガスのガス濃度との関係を示すグラフである。このような図４に示す相関関係を予め把握してバックデータとして取得しておけば、例えば、ガス濃度が未知の被検出ガスを流した場合に得られたガスセンサ１００のしきい値電圧から、未知の被検出ガスのガス濃度を算出することができる。

[0040] ＜実施の形態における特徴＞

次に、本実施の形態における特徴点について説明する。本実施の形態における第１特徴点は、例えば、図１（ａ）および図１（ｂ）に示すように、ガスセンサ１００において、互いに機能の異なる金属酸化物膜１４と金属酸化

物膜１５とが積層膜を構成している点にある。これにより、本実施の形態におけるガスセンサ１００によれば、ガスセンサ１００の性能向上を図ることができる。

[0041] 例えば、電界効果型ガスセンサにおいては、被検出ガスのガス濃度に応じてしきい値電圧が変化することを利用して、被検出ガスのガス濃度を検出する。このような電界効果型ガスセンサにおいては、金属酸化物膜をガス検出膜として利用する。そして、このガスセンサの構成要素となる金属酸化物膜には、被検出ガスと金属酸化物が反応することにより、イオン伝導性が変化することが要求される。したがって、例えば、単一の金属酸化物膜を使用するガスセンサにおいては、この金属酸化物膜を構成する金属酸化物が被検出ガスとの反応性があり、かつ、この反応から得られるイオン伝導性の変化が十分に高いことが要求される。このため、単一の金属酸化物膜を使用するガスセンサにおいては、要求を満たす金属酸化物の選択肢が少なくなる。このことから、単一の金属酸化物膜を使用するガスセンサにおいては、要求を満たす単一の金属酸化物膜を選択する余地が少なく、ガス濃度の検出性能を向上することが難しくなる。つまり、単一の金属酸化物膜を使用するガスセンサにおいては、イオン伝導性の変化が大きく、かつ、表面に吸着する被検出ガスの吸着種を変化させる触媒機能を有することが要求される。特に、ガスセンサにおけるガス濃度の検出感度を向上するためには、イオン伝導性の変化が大きいことが要求されるが、さらに、被検出ガスが窒素酸化物ガスの場合には、表面に吸着する被検出ガスの吸着種を変化させる触媒機能を有することも重要となってくる。なぜなら、窒素酸化物ガスに含まれる一酸化窒素（ＮＯ）は、金属酸化物膜に吸着しにくい性質を有していることから、金属酸化物膜に吸着することを前提としてガス濃度を検出するガスセンサでは、一酸化窒素（ＮＯ）では、ガス濃度の検出精度を向上することができないからである。すなわち、窒素酸化物ガスのガス濃度の検出感度を向上するためには、金属酸化物膜に吸着しにくい一酸化窒素（ＮＯ）を金属酸化物膜に吸着しやすい二酸化窒素（NO_2）のように吸着種を変化させる必要があるので

ある。つまり、窒素酸化物ガスのガス濃度を検出するガスセンサにおいては、表面に吸着する被検出ガスの吸着種を変化させる触媒機能を有する金属酸化物膜を使用することによって、初めて、高感度なガスセンサを実現できるのである。

[0042] この点に関し、本実施の形態では、ガスセンサ１００において、互いに機能の異なる金属酸化物膜１４と金属酸化物膜１５とが積層膜を構成している。具体的に、本実施の形態では、イオン伝導性を有する金属酸化物膜１４と、表面に吸着する被検出ガスの吸着種を変化させる触媒機能を有する金属酸化物膜１５とが積層膜を構成している。この場合、金属酸化物膜１４に対しては、イオン伝導性の変化が大きい性質を有する観点からだけで膜の種類を選択することができる。同様に、金属酸化物膜１５に対しては、表面に吸着する被検出ガスの吸着種を変化させる触媒機能を有する観点からだけで膜の種類を選択することができる。したがって、ガスセンサ１００において、互いに機能の異なる金属酸化物膜１４と金属酸化物膜１５とが積層膜を構成しているという本実施の形態における第１特徴点によれば、金属酸化物膜１４と金属酸化物膜１５のそれぞれの材料の選択の余地が広がる。このことは、本実施の形態におけるガスセンサ１００によれば、被検出ガスのガス濃度の検出感度を容易に向上させることができることを意味する。つまり、本実施の形態における第１特徴点によれば、イオン伝導性の変化が大きい性質を有する観点と、表面に吸着する被検出ガスの吸着種を変化させる触媒機能を有する観点とを両立する材料を選択する場合に比べて、遥かに材料の選択の余地が広がる。この結果、本実施の形態における第１特徴点によれば、金属酸化物膜を構成する材料の選択の余地が広がることによって、容易にガスセンサ１００の性能向上を図ることができる。さらには、金属酸化物膜を構成する材料の選択の余地が広がることによって、性能が同等であり、かつ、製造コストの低い材料を優先的に選択できる余地が広がる。つまり、本実施の形態における第１特徴点によれば、容易にガスセンサ１００の性能向上を図ることができるとともに、製造コストの削減も可能となる点で優れた効果を得

ることができる。

[0043] 続いて、本実施の形態における第２特徴点は、例えば、図１（ａ）および図１（ｂ）に示すように、金属酸化物膜１５の表面の一部を露出する点にある。これにより、本実施の形態におけるガスセンサ１００によれば、金属酸化物膜１５の表面の一部が、被検出ガス（窒素酸化物ガス）の雰囲気に接することになるため、表面に吸着する被検出ガスの吸着種を変化させる触媒機能を有する金属酸化物膜１５の機能を充分に発揮することができる。この結果、金属酸化物膜１５の表面においては、被検出ガス（窒素酸化物ガス）に含まれる一酸化窒素（ＮＯ）に対して、酸素を供給して、二酸化窒素（NO_2）に変化させることができる。これにより、本実施の形態における第２特徴点によれば、金属酸化物膜１５の表面に二酸化窒素（NO_2）がガス濃度に応じて吸着する結果、ガスセンサ１００におけるガス濃度の検出精度を向上することができる。

[0044] 例えば、ゲート絶縁膜１３上に金属酸化物膜１５を形成し、かつ、金属酸化物膜１５上に金属酸化物膜１４を形成する構成では、金属酸化物膜１５の表面が金属酸化物膜１４で覆われることになり、表面に吸着する被検出ガスの吸着種を変化させる触媒機能を有する金属酸化物膜１５の機能を充分に発揮することができなくなる。

[0045] これに対し、本実施の形態におけるガスセンサ１００では、ゲート絶縁膜１３上に金属酸化物膜１４を形成し、かつ、金属酸化物膜１４上に金属酸化物膜１５を形成する構成が採用されている。これにより、本実施の形態におけるガスセンサ１００では、金属酸化物膜１５の表面の一部が金属膜１６から露出する構成が可能となる。したがって、本実施の形態におけるガスセンサ１００によれば、上述した第２特徴点が具現化され、表面に吸着する被検出ガスの吸着種を変化させる触媒機能を有する金属酸化物膜１５の機能を充分に発揮することができることになる。このため、本実施の形態におけるガスセンサ１００によれば、被検出ガス（窒素酸化物ガス）のガス濃度に応じた吸着種（二酸化窒素）の吸着量を確保できる結果、ガス濃度の検出精度を

向上することができる。

[0046] 特に、被検出ガス（窒素酸化物ガス）のガス濃度に応じた吸着種（二酸化窒素）の吸着量を確保する観点からは、金属酸化物膜１５の表面積を大きくすることが望ましい。具体的に、本実施の形態における第２特徴点を採用しながら、さらに、金属酸化物膜１５は、少なくとも一部が多孔質であることが望ましい。ただし、金属酸化物膜１５を多孔質から構成する場合、上層の金属膜１６との接着強度が不充分となる可能性がある。このため、金属酸化物膜１５を構成する金属酸化物の粒径は、１０ｎｍ以上１０μｍ以下であることが望ましい。これにより、本実施の形態におけるガスセンサ１００によれば、金属酸化物膜１５の表面に吸着させる吸着種の吸着量を多くすることができるとともに、金属酸化物膜１５と金属膜１６との接着強度を確保することができる。

[0047] 次に、本実施の形態における第３特徴点は、ガスセンサ１００を備えるガスセンサモジュールに、被検出ガスとは異なるガス成分を除去するイオンポンプ部を設ける点にある。これにより、本実施の形態におけるガスセンサモジュールによって、被検出ガスのガス濃度の検出精度を向上することができる。

[0048] 例えば、酸素ガスなどは、イオン伝導性を有する金属酸化物膜１４のイオン伝導性を変化させる働きを有する。したがって、被検出ガス（窒素酸化物ガス）とともに、酸素ガスが雰囲気に混入していると、あたかも、被検出ガス（窒素酸化物ガス）の実際のガス濃度よりも高い値を算出するということが生じる。つまり、被検出ガス（窒素酸化物ガス）とともに、酸素ガスが雰囲気に混入していると、ガスセンサ１００に対するノイズ成分が大きくなり、ガスセンサ１００の性能低下を招くことになる。そこで、本実施の形態では、例えば、ガスセンサ１００とともに、ガスセンサ１００が配置される雰囲気から酸素ガスを除去するイオンポンプ部を含むガスセンサモジュールを構成している。これにより、雰囲気からノイズ源となる酸素ガスに代表される妨害ガスを除去できるため、本実施の形態におけるガスセンサモジュール

によれば、被検出ガス（窒素酸化物ガス）のガス濃度の検出精度を向上することができる。

[0049] 図５は、本実施の形態におけるイオンポンプ部５０の模式的な構成を示す図である。図５において、本実施の形態におけるイオンポンプ部５０は、イオンポンプ電極５０Ａとイオン伝導膜５０Ｂと、イオンポンプ電極５０Ｃとを有する。すなわち、イオンポンプ電極５０Ａ上にイオン伝導膜５０Ｂが配置され、かつ、イオン伝導膜５０Ｂ上にイオンポンプ電極５０Ｃが配置されている。言い換えれば、イオンポンプ電極５０Ａは、イオン伝導膜５０Ｂの下面に接して形成されている一方、イオンポンプ電極５０Ｃは、イオン伝導膜５０Ｂの上面に接して形成されている。イオンポンプ電極５０Ａとイオンポンプ電極５０Ｃのそれぞれは、例えば、白金（Ｐｔ）、ロジウム（Ｒｈ）、パラジウム（Ｐｄ）などから構成される。また、イオン伝導膜５０Ｂは、例えば、イットリア（Y_2O_3）などを添加したジルコニア（ZrO_2）から構成される。

[0050] イオンポンプ部５０は、イオンポンプ電極５０Ａとイオンポンプ電極５０Ｃとの間に電圧を印加することにより、イオン電流を流すことができる。例えば、イオン伝導膜５０Ｂを、イットリア（Y_2O_3）などを添加したジルコニア（ZrO_2）から構成する場合、イオン伝導膜５０Ｂは、酸素イオン伝導体となる。イオンポンプ電極５０Ａにイオンポンプ電極５０Ｃを基準にした負電圧を印加すると、イオンポンプ電極５０Ａの下面で酸素分子（O_2）が酸素イオン（O^{2-}）に分解され、酸素イオン（O^{2-}）がイオン伝導膜５０Ｂを介して、イオンポンプ電極５０Ｃに移動する。そして、イオンポンプ電極５０Ｃに到達した酸素イオン（O^{2-}）は、電子をイオンポンプ電極５０Ｃに渡して中性となり、酸素分子となってイオンポンプ電極５０Ｃの上面から放出される。

[0051] このようにして、本実施の形態における第３特徴点によれば、ガスセンサモジュールに設けられたイオンポンプ部５０によって、被検出ガス（窒素酸化物ガス）とノイズとなる妨害ガス（酸素ガス）とを含むガス雰囲気から、

妨害ガス（酸素ガス）を除去することができる。これにより、妨害ガスに起因する、ガスセンサ１００に含まれる金属酸化物膜１４のイオン伝導性の変動を抑制することができる。したがって、本実施の形態における第３特徴点を備えるガスセンサモジュールによれば、妨害ガスの悪影響を受けることなく、被検出ガス（窒素酸化物ガス）のガス濃度の検出精度を向上することができる。

[0052] ＜変形例１＞

図６は、実施の形態の変形例１におけるガスセンサ１００の模式的な構成を示す図である。特に、図６（ａ）は、本変形例１におけるガスセンサ１００の模式的な構成を示す断面図であり、図６（ｂ）は、本変形例１におけるガスセンサ１００の模式的な構成を示す斜視図である。図６（ａ）および図６（ｂ）に示すように、本変形例１におけるガスセンサ１００は、金属膜１６を櫛歯形状にしたこと以外は、実施の形態におけるガスセンサ１００と同様の構成をしている。すなわち、本変形例１におけるガスセンサ１００では、図６（ａ）および図６（ｂ）に示すように、金属酸化物膜１５上に金属膜１６Ａと金属膜１６Ｂと金属膜１６Ｃとが配置され、金属膜１６Ａと金属膜１６Ｂと金属膜１６Ｃとによって、櫛歯形状の電極が形成されている。このように、櫛歯形状の電極を使用することにより、下層の金属酸化物膜１５への電圧印加および被検出ガスの流通が容易となる。この結果、本変形例１におけるガスセンサ１００によれば、応答速度および応答感度の向上を図ることができる。

[0053] ＜変形例２＞

図７は、実施の形態の変形例２におけるガスセンサ１００の模式的な構成を示す図である。特に、図７（ａ）は、本変形例２におけるガスセンサ１００の模式的な構成を示す断面図であり、図７（ｂ）は、本変形例２におけるガスセンサ１００の模式的な構成を示す斜視図である。図７（ａ）および図７（ｂ）に示すように、本変形例２におけるガスセンサ１００は、金属膜１６が金属酸化物膜１５の内部に設けられている以外は、実施の形態における

ガスセンサ１００と同様の構成をしている。言い換えれば、金属膜１６は、被検出ガス（窒素酸化物ガス）を含む雰囲気に対して未露出となっている。このように構成されている本変形例２におけるガスセンサ１００によれば、被検出ガス（窒素酸化物ガス）を含む雰囲気と接触する金属酸化物膜１５の面積が大きくなる結果、ガスセンサ１００の応答感度の向上を図ることができる。

[0054] ＜変形例３＞

図８は、実施の形態の変形例３におけるガスセンサ１００の模式的な構成を示す図である。特に、図８（ａ）は、本変形例３におけるガスセンサ１００の模式的な構成を示す断面図であり、図８（ｂ）は、本変形例３におけるガスセンサ１００の模式的な構成を示す斜視図である。図８（ａ）および図８（ｂ）に示すように、本変形例３におけるガスセンサ１００では、金属酸化物膜１５と金属酸化物膜１４とゲート絶縁膜１３と半導体基板１０とが雰囲気に曝されるように、実施の形態におけるガスセンサ１００を横転させた構成をしている。このように構成されている本変形例３におけるガスセンサ１００によれば、被検出ガス（窒素酸化物ガス）を含む雰囲気に金属酸化物膜１５が接触する面積が大きくなる結果、ガスセンサ１００の応答感度の向上を図ることができる。

[0055] ＜変形例４＞

実施の形態では、ガス濃度に応じてしきい値電圧が変化する電界効果型ガスセンサを例に挙げて説明したが、実施の形態における技術的思想は、これに限らず、例えば、ガス濃度に応じて、静電容量が変化に起因する電流－電圧特性の変化が生じる静電容量型ガスセンサにも適用することができる。例えば、静電容量型ガスセンサは、金属酸化物膜１４と金属酸化物膜１５と金属膜１６とからなる上部電極と、半導体基板１０からなる下部電極と、上部電極と前記下部電極に挟まれ、かつ、絶縁膜からなる容量絶縁膜とを有するように構成することができる。

[0056] ＜変形例５＞

実施の形態では、被検出ガスとして、窒素酸化物ガスを取り挙げて説明したが、実施の形態における技術的思想は、これに限らず、基本的に酸化還元反応を利用するガスセンサの検出対象となるガスのガス濃度の検出に幅広く適用することができる。例えば、被検出ガスとして、硫黄酸化物ガス（ＳＯｘ）やアンモニアガス（NH_3）にも適用できる。

[0057] 以上、本発明者によってなされた発明をその実施の形態に基づき具体的に説明したが、本発明は前記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることは言うまでもない。

[0058] 前記実施の形態は、以下の形態を含む。

[0059] （付記１）

被検出ガスの濃度を検出するガスセンサであって、

半導体基板上に形成された絶縁膜と、

前記絶縁膜上に形成された第１金属酸化物膜と、

前記第１金属酸化物膜上に形成された第２金属酸化物膜と、

前記第２金属酸化物膜と接する金属膜と、

を有し、

前記第２金属酸化物膜の一部は、露出している、ガスセンサ。

[0060] （付記２）

付記１に記載のガスセンサにおいて、

前記絶縁膜は、ゲート絶縁膜であり、

前記ゲート絶縁膜上に形成されたゲート電極は、

前記第１金属酸化物膜と、

前記第２金属酸化物膜と、

前記金属膜と、

から構成され、

前記ガスセンサは、さらに、

前記ゲート絶縁膜の直下の前記半導体基板内に形成されたチャネル形成領域と、

前記チャネル形成領域を挟むソース領域およびドレイン領域と、

を有する、ガスセンサ。

[0061] （付記３）

付記１に記載のガスセンサにおいて、

前記ガスセンサは、容量素子を構成し、

前記ガスセンサは、

前記第１金属酸化物膜と前記第２金属酸化物膜と前記金属膜とからなる上部電極と、

前記半導体基板からなる下部電極と、

前記上部電極と前記下部電極に挟まれ、かつ、前記絶縁膜からなる容量絶縁膜と、

を有する、ガスセンサ。

[0062] （付記４）

付記１に記載のガスセンサにおいて、

前記被検出ガスは、窒素酸化物である、ガスセンサ。

[0063] （付記５）

付記１に記載のガスセンサと、

被検出ガスとは異なるガス成分を除去するイオンポンプ部と、

を備え、

前記イオンポンプ部は、

イオン伝導膜と、

前記イオン伝導膜の下面に接するように形成された第１イオンポンプ電極と、

前記イオン伝導膜の上面に接するように形成された第２イオンポンプ電極と、

を有する、ガスセンサモジュール。

符号の説明

[0064] １０　半導体基板

１１　ソース領域

１２　ドレイン領域

１３　ゲート絶縁膜

１４　金属酸化物膜

１５　金属酸化物膜

１６　金属膜

２０　被検出ガス

１００　ガスセンサ

請求の範囲

[請求項1] 被検出ガスの濃度を検出するガスセンサであって、

半導体基板上に形成された絶縁膜と、

前記絶縁膜上に形成された第１金属酸化物膜と、

前記第１金属酸化物膜上に形成された第２金属酸化物膜と、

前記第２金属酸化物膜と接する金属膜と、

を有し、

前記第２金属酸化物膜の一部は、露出している、ガスセンサ。

[請求項2] 請求項１に記載のガスセンサにおいて、

前記第１金属酸化物膜は、イオン伝導性を有し、

前記第２金属酸化物膜は、前記第２金属酸化物膜の表面に吸着する前記被検出ガスの吸着種を変化させる触媒機能を有する、ガスセンサ。

[請求項3] 請求項２に記載のガスセンサにおいて、

前記第１金属酸化物膜は、前記第２金属酸化物膜の表面に吸着した前記吸着種に起因して、イオン伝導性が変化する、ガスセンサ。

[請求項4] 請求項１に記載のガスセンサにおいて、

前記金属膜は、前記金属膜の表面に吸着する前記被検出ガスの吸着種を変化させる触媒機能を有する、ガスセンサ。

[請求項5] 請求項１に記載のガスセンサにおいて、

前記第１金属酸化物膜は、ジルコニウムを含む酸化物からなる膜である、ガスセンサ。

[請求項6] 請求項１に記載のガスセンサにおいて、

前記第１金属酸化物膜は、第１金属と第２金属とを含み、

前記第１金属は、ジルコニウムであり、

前記第２金属は、カルシウム、マグネシウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム

、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウムから選ばれる少なくとも１種類の金属である、ガスセンサ。

[請求項7] 請求項６に記載のガスセンサにおいて、

前記第１金属酸化物膜を構成する金属酸化物の結晶構造は、正方晶または立方晶である、ガスセンサ。

[請求項8] 請求項１に記載のガスセンサにおいて、

前記第２金属酸化物膜は、ニッケルを含む酸化物からなる膜である、ガスセンサ。

[請求項9] 請求項８に記載のガスセンサにおいて、

前記第２金属酸化物膜は、ロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム、銅、鉄、コバルト、マンガン、セリウム、ジルコニウムから選ばれる少なくとも１種類の元素を含む膜である、ガスセンサ。

[請求項10] 請求項１に記載のガスセンサにおいて、

前記第２金属酸化物膜は、少なくとも一部が多孔質である、ガスセンサ。

[請求項11] 請求項１に記載のガスセンサにおいて、

前記金属膜は、白金、金、パラジウム、ロジウムから選ばれる少なくとも１種類の元素を含む膜である、ガスセンサ。

[請求項12] 請求項１に記載のガスセンサにおいて、

前記第２金属酸化物膜と前記金属膜との接触部分は、露出している、ガスセンサ。

[請求項13] 請求項１に記載のガスセンサにおいて、

前記金属膜は、未露出である、ガスセンサ。

[請求項14] 請求項１に記載のガスセンサにおいて、

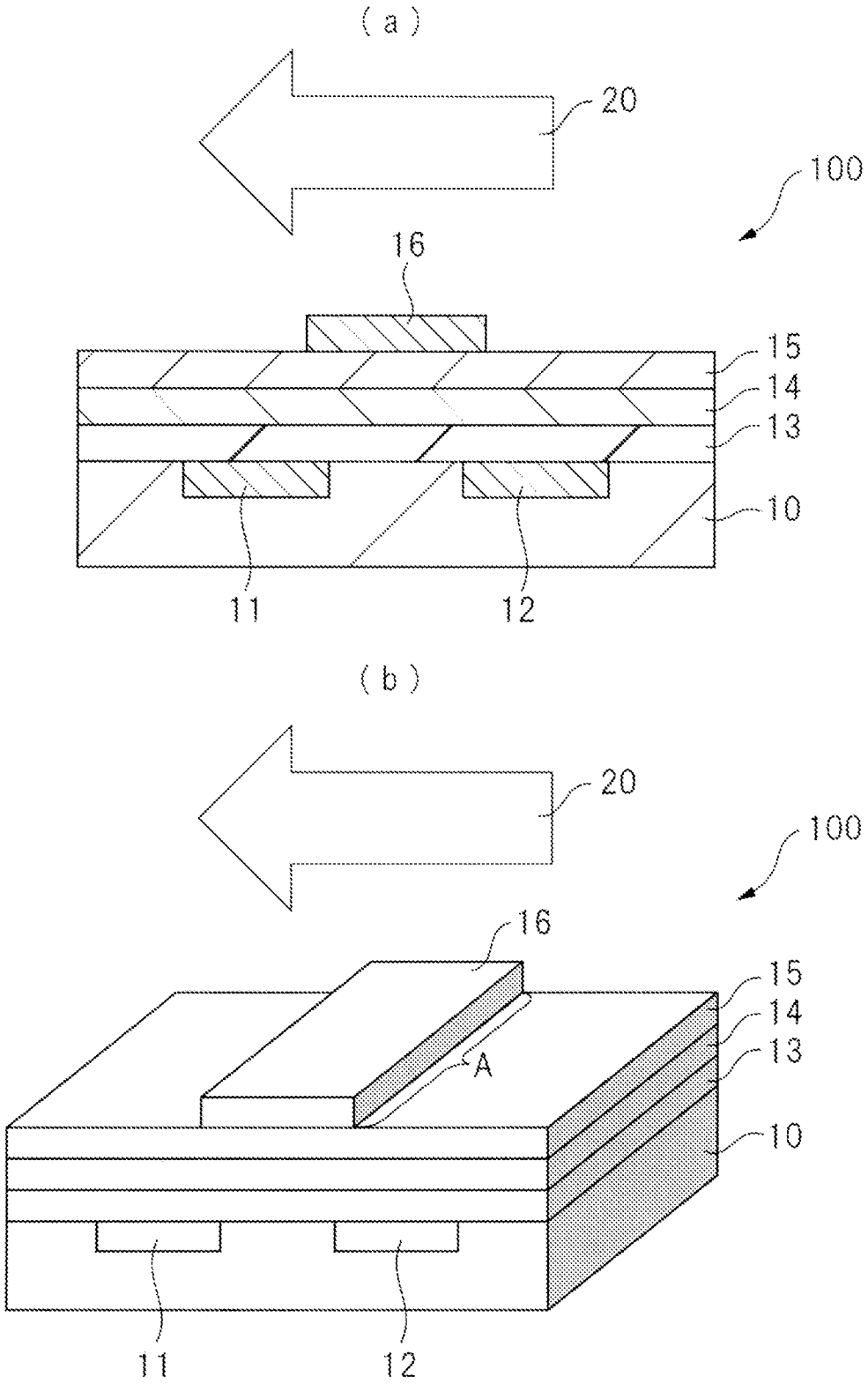
前記絶縁膜は、酸化シリコン膜である、ガスセンサ。

[請求項15] 請求項１に記載のガスセンサにおいて、

前記半導体基板は、炭化珪素を主成分として含む、ガスセンサ。

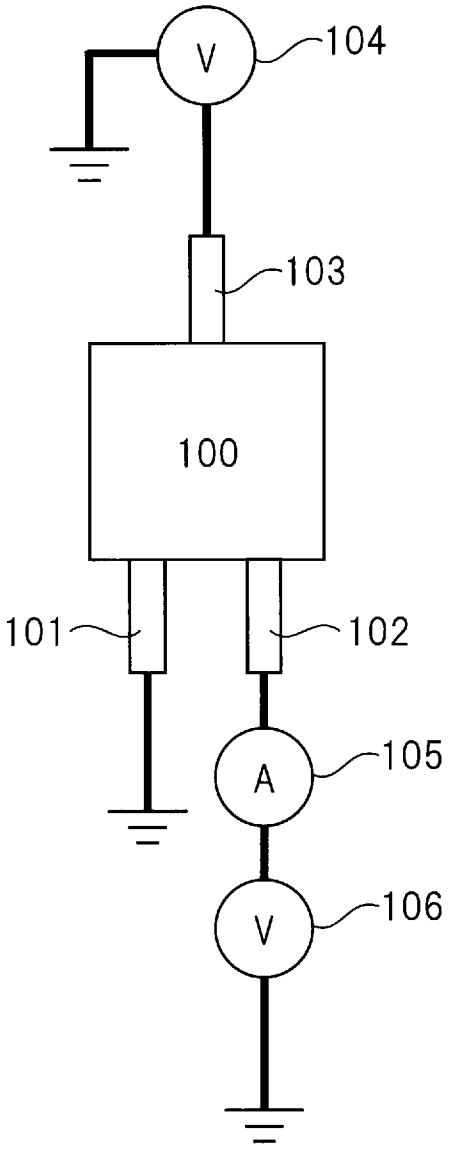
[図1]

図 1



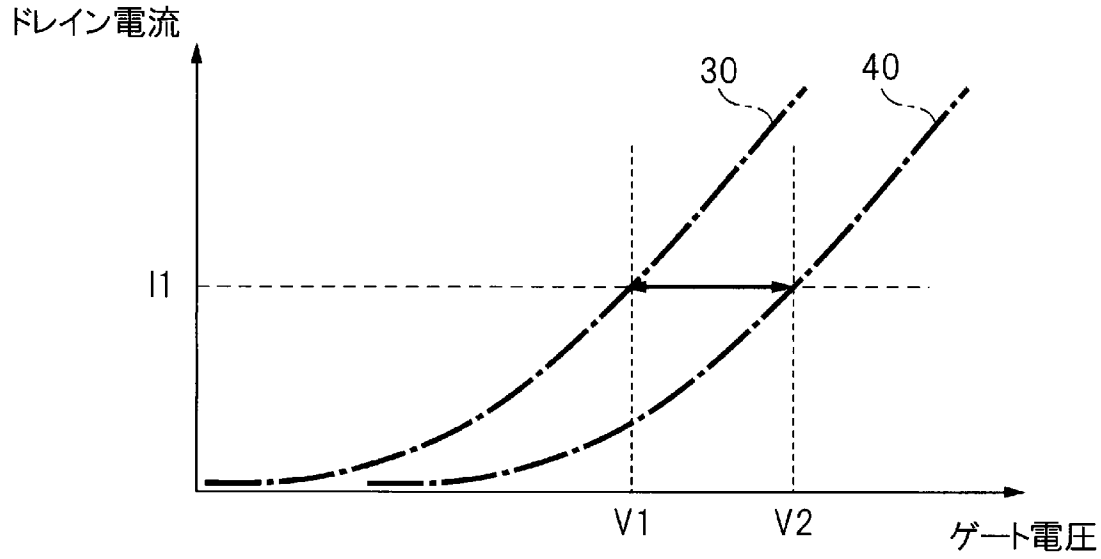
[図2]

図 2



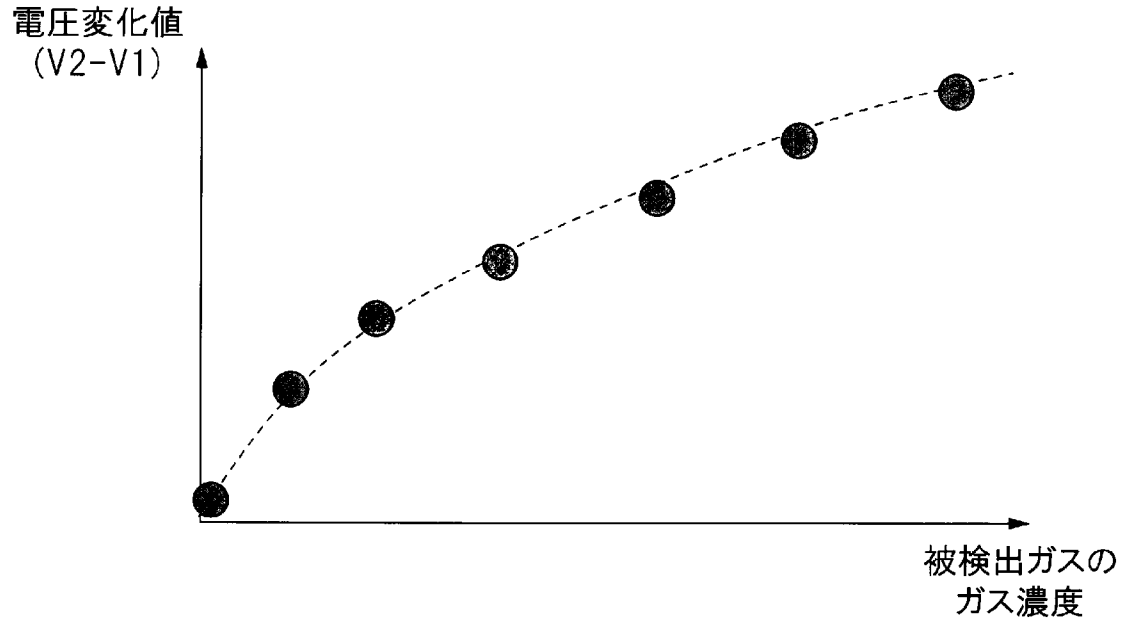
[図3]

図 3



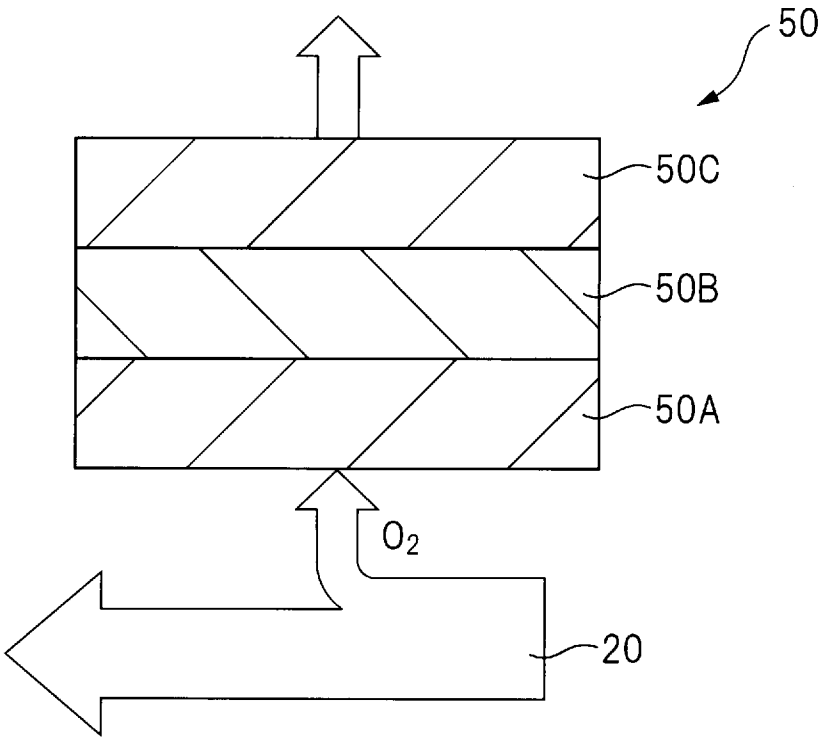
[図4]

図 4



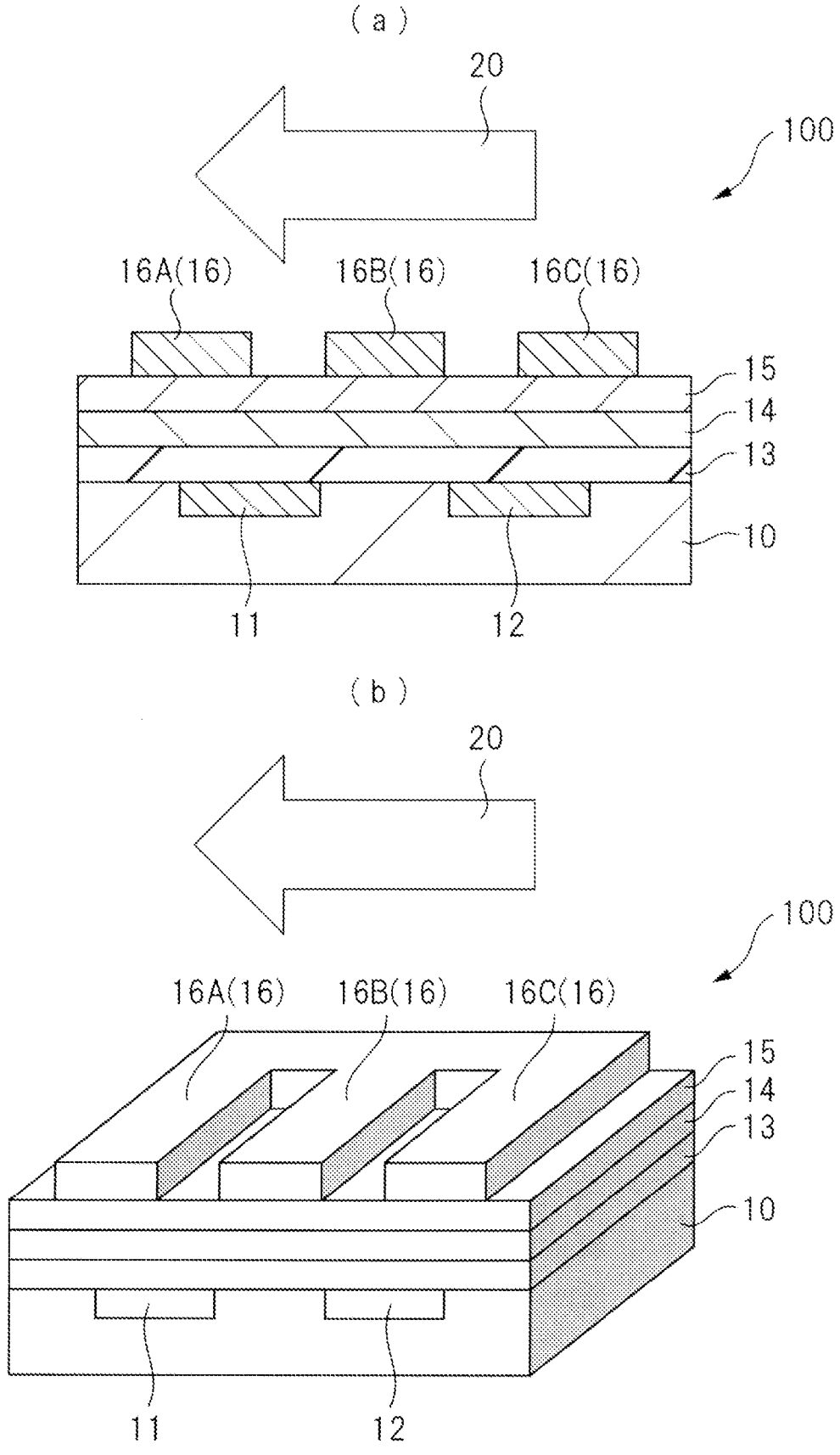
[図5]

図 5



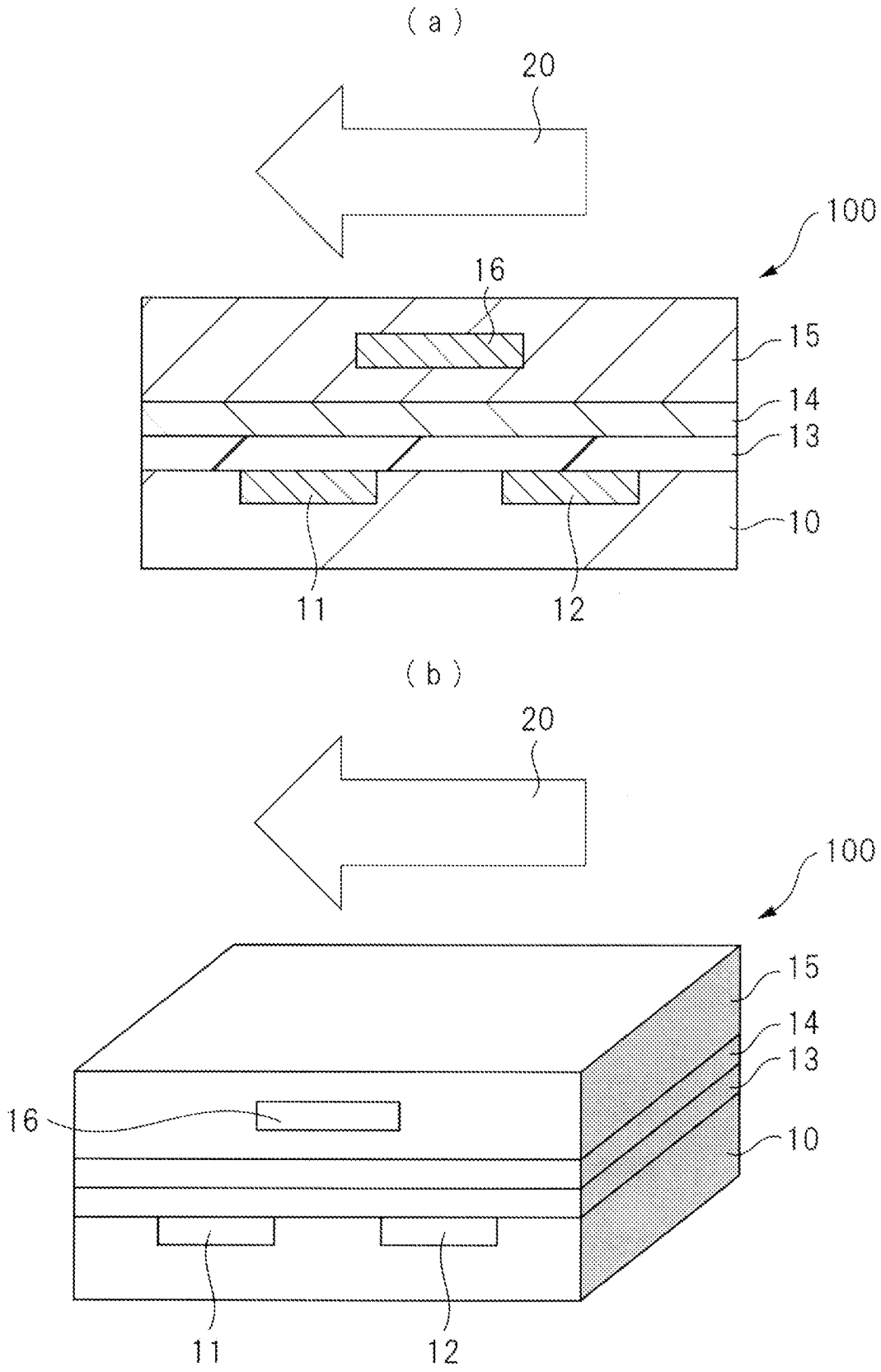
[図6]

図 6


(a)
20
100
16A(16)
16B(16)
16C(16)
15
14
13
10
11
12
(b)
20
100
16A(16)
16B(16)
16C(16)
15
14
13
10
11
12

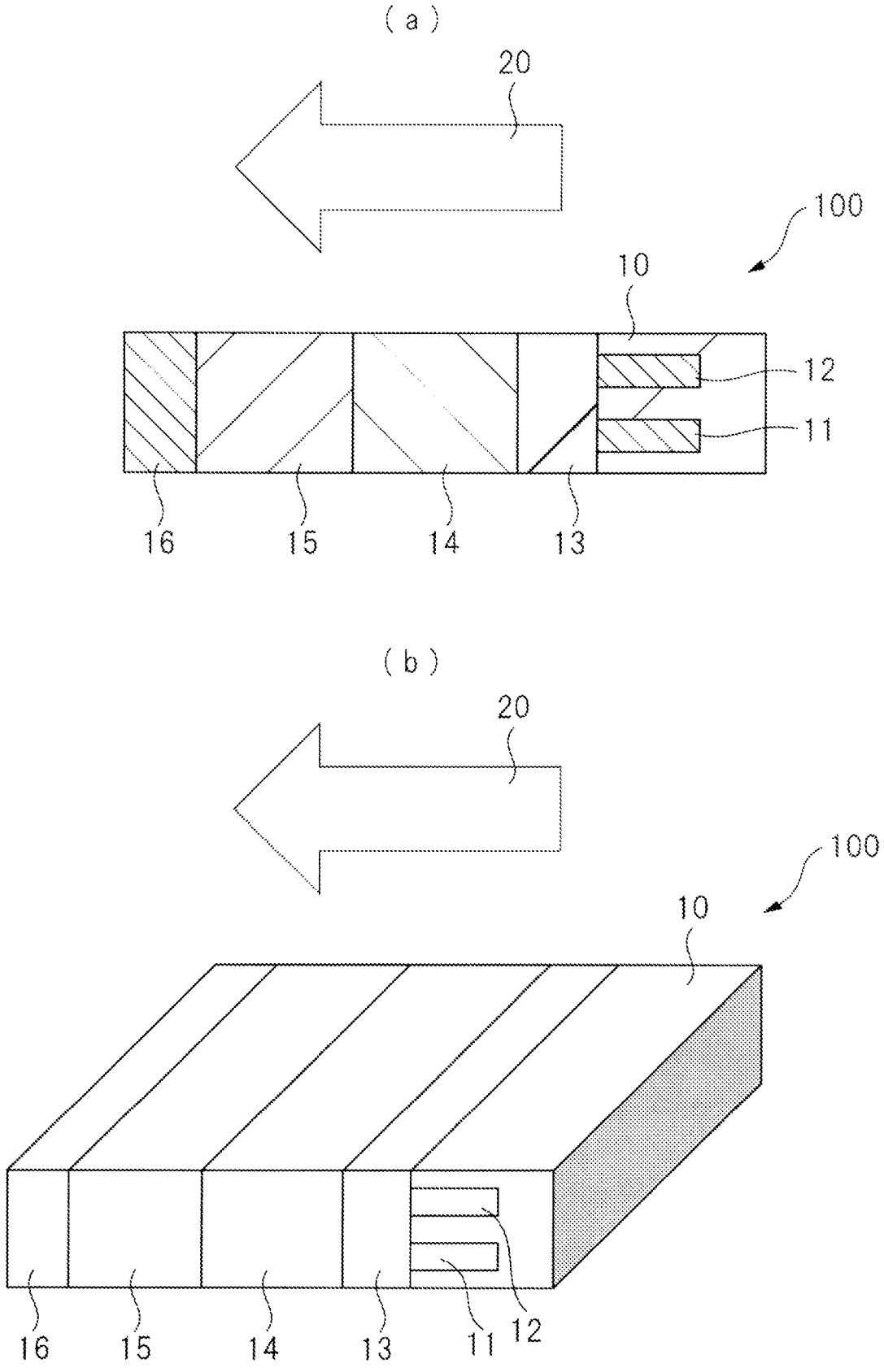
[図7]

図 7



[図8]

図 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/031820

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G01N27/00(2006.01)i, G01N27/12(2006.01)i, G01N27/22(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)
Int.Cl. F01N3/00, 3/02, 3/04-3/38, 9/00-11/00, 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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
Y	US 2018/0011052 A1 (ANDERSSON et al.) 11 January 2018, paragraphs [0044]-[0055], fig. 1-2 & EP 3267187 A1 & CN 107589164 A	1-15
Y	JP 2002-174617 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 21 June 2002, paragraphs [0022]-[0033], fig. 1 (Family: none)	1-15

☒ 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	Date of mailing of the international search report
15 November 2018 (15.11.2018)	27 November 2018 (27.11.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/031820

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-218178 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 19 August 1997 (Family: none)	1-15
A	JP 10-505911 A (FORSKARPATENT I LINKÖPING AB) 09 June 1998 & US 6109094 A & WO 1996/009534 A1	1-15
A	JP 4-50755 A (HITACHI, LTD.) 19 February 1992 (Family: none)	1-15
A	JP 2008-145128 A (OKAYAMA UNIVERSITY) 26 June 2008 (Family: none)	1-15
A	JP 63-128246 A (SEITAI KINOU RIYOU KAGAKUHIN SHINSEIZOU GIJUTSU KENKYU KUMIAI) 31 May 1988 (Family: none)	1-15
A	JP 2001-281213 A (FIGARO ENG INC.) 10 October 2001 (Family: none)	1-15
A	US 2017/0343503 A1 (WIDENMEYER et al.) 30 November 2017 & WO 2016/102103 A1 & DE 102014226810 A1	1-15
A	US 2012/0247186 A1 (SANJEEB et al.) 04 October 2012 (Family: none)	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０３１８２０

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, G01N27/12(2006.01)i, G01N27/22(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.　F01N3/00, 3/02, 3/04-3/38, 9/00-11/00, 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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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	関連する請求項の番号
Y	US 2018/0011052 A1 (ANDERSSON et al.) 2018.01.11, 段落[0044]-[0055], 図 1-2 & EP 3267187 A1 & CN 107589164 A	1-15
Y	JP 2002-174617 A (松下電器産業株式会社) 2002.06.21, 段落[0022]-[0033], 図 1 (ファミリーなし)	1-15

☑　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	国際調査報告の発送日
１５．１１．２０１８	２７．１１．２０１８

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）　２Ｗ　６００３
小澤　瞬
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５８

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
A	JP 9-218178 A (日本特殊陶業株式会社) 1997.08.19, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 10-505911 A (フオルスカルパテント　イ　リンケピング　アクチボラゲット) 1998.06.09, & US 6109094 A & WO 1996/009534 A1	1-15
A	JP 4-50755 A (株式会社日立製作所) 1992.02.19, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2008-145128 A (国立大学法人　岡山大学) 2008.06.26, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 63-128246 A (生体機能利用化学品新製造技術研究組合) 1988.05.31, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2001-281213 A (フィガロ技研株式会社) 2001.10.10, (ファミリーなし)	1-15
A	US 2017/0343503 A1 (WIDENMEYER et al.) 2017.11.30, & WO 2016/102103 A1 & DE 102014226810 A1	1-15
A	US 2012/0247186 A1 (SANJEEB et al.) 2012.10.04, (ファミリーなし)	1-15