

(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
2015 年 12 月 17 日(17.12.2015)

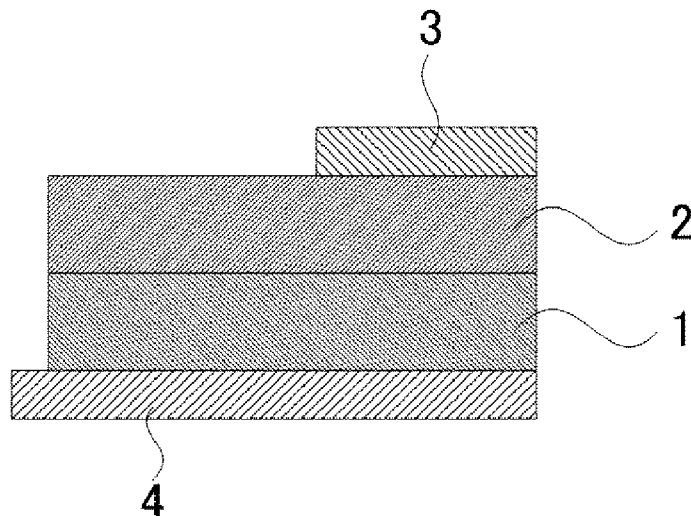


(10) 国際公開番号
WO 2015/189889 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/416 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/065213
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 9 日(09.06.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 富士通株式会社 (FUJITSU LIMITED)
[JP/JP]; 〒2118588 神奈川県川崎市中原区上小田
中 4 丁目 1 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 百瀬 悟(MOMOSE, Satoru); 〒2118588 神
奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号
富士通株式会社内 Kanagawa (JP). 壺井 修
(TSUBOI, Osamu); 〒2118588 神奈川県川崎市中原
区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内
Kanagawa (JP). 曽我 育生(SOGA, Ikuo); 〒2118588
神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号
富士通株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 廣田 浩一(HIROTA, Koichi); 〒1510053
東京都渋谷区代々木 1-24-10 TSビル
4 階 山の手合同国際特許事務所 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,
IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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.
- (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, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: GAS SENSOR AND SENSOR DEVICE

(54) 発明の名称: ガスセンサー、及びセンサー装置



(57) Abstract: Provided is a gas sensor comprising a first layer that contains copper(I) bromide and a second layer that is arranged on the first layer and that is a p-type semiconductor that differs from the copper(I) bromide. One of the first and second layers is preferentially brought into contact with a detection target gas over the other of said layers.

(57) 要約: 臭化第一銅を含有する第 1 の層と、前記第 1 の層上に配された、前記臭化第一銅とは異なる p 型半導体である第 2 の層と、を有し、前記第 1 の層、及び前記第 2 の層の一方が、他方よりも優先的に検知対象ガスと接触するガスセンサーである。

WO 2015/189889 A1

明 細 書

発明の名称： ガスセンサー、及びセンサー装置

技術分野

[0001] 本件は、ガスセンサー、及び前記ガスセンサーを備えるセンサー装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、アンモニア、窒素酸化物、一酸化窒素などのガスを検知するガスセンサーとしては、電気抵抗の変化に基づいてガスを検知するガスセンサーが用いられている（例えば、特許文献1参照）。前記ガスセンサーは、半導体の表面への前記ガスの吸着に起因する前記半導体の電気抵抗の変化に基づいて前記ガスを検知する。

電気抵抗の変化に基づいてガスを検知する前記ガスセンサーにおいては、変化する電気抵抗を測定するために定電流電源を用いて前記半導体に電流を供給する必要がある。そのため、電気抵抗の変化に基づいてガスを検知する前記ガスセンサーは、検知回路自体の消費電力が大きくなるという問題がある。

また、前記ガスセンサーにおいては、前記半導体を、良好な検知特性が得られる温度に加熱する必要がある。そのため、前記ガスセンサーは、前記ガスセンサーを加熱するためのヒーターに多くの電力を使用しなければならないという問題がある。

[0003] そこで、電気抵抗の変化ではなく、前記ガスの吸着に起因する電位差の変化に基づいてガスを検知するガスセンサーが提案されている。前記ガスセンサーとしては、例えば、多孔質シリコン基板と単結晶シリコン基板とを積層したガスセンサー、及び、酸素イオン伝導性、酸化物イオン伝導性、プロトン伝導性等のイオン伝導性を有する固体電解質を用いたガスセンサーが提案されている（例えば、特許文献2～6参照）。

しかし、多孔質シリコン基板を用いた前記ガスセンサーにおいては、単結

晶シリコン基板の表面を溶液プロセスである陽極酸化処理することで多孔質シリコン基板を作製するため、前記ガスセンサーを薄膜トランジスタなどの電子部品上で作製することが困難であるという問題がある。

また、固体電解質を用いた前記ガスセンサーにおいては、使用する前記固体電解質（例えば、ジルコニア）が良好なイオン伝導性を示す温度は、300℃以上の高温である。また、これらの提案の技術では、前記固体電解質に電位差の変化を生じさせるために、吸着するガスの酸化反応などの化学反応を利用するため、前記化学反応が生じる温度に前記ガスセンサーを加熱する必要がある。そのため、これらの提案の技術では、前記ガスセンサーを加熱するためのヒーターに多くの電力を使用しなければならないという問題がある。

[0004] また、室温でガスを検知するガスセンサーとして、高感度で、かつ高選択的に室温の NH_3 ガスを検知できる、CuBr膜を用いたガスセンサーが提案されている（例えば、非特許文献1参照）。この提案の技術では、電気抵抗の変化に基づいてガスを検知している。そのため、電気抵抗の変化を測定するために、定電流電源を用いて前記CuBr膜に電流を供給する必要がある、検知回路自体の消費電力が大きくなるという問題がある。

[0005] 従って、電子部品上でも作製が可能であり、定電流電源を用いた電流の供給が必要ではなく、かつ加熱の必要がなく、省電力で利用できるガスセンサー、及び前記ガスセンサーを備えるセンサー装置の提供が求められているのが現状である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平7-140100号公報

特許文献2：特開昭63-238545号公報

特許文献3：特開2002-031619号公報

特許文献4：特開2005-221428号公報

特許文献5：特開2007-248335号公報

特許文献6：特開2009-198346号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Pascal Lauque, Marc Bendahan, Jean-Luc Seguin, Kieu An Ngo, Philippe Knauth, Analytica Chimica Acta, 515, (2004), 279-284

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本件は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本件は、電子部品上でも作製が可能であり、定電流電源を用いた電流の供給が必要ではなく、かつ加熱の必要がなく、省電力で利用できるガスセンサー、及び、加熱の必要がなく、省電力で利用できるセンサー装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、
開示のガスセンサーは、
臭化第一銅を含有する第1の層と、
前記第1の層上に配された、前記臭化第一銅とは異なるp型半導体である第2の層と、を有し、
前記第1の層、及び前記第2の層の一方が、他方よりも優先的に検知対象ガスと接触する。

[0010] 開示のセンサー装置は、
開示の前記ガスセンサーと、
前記ガスセンサーに接続し、前記ガスセンサーの電位差の変化を検知する手段とを有する。

発明の効果

[0011] 開示のガスセンサーによれば、従来における前記諸問題を解決することが

でき、薄膜トランジスタ上でも作製が可能であり、定電流電源を用いた電流の供給が必要ではなく、かつ加熱の必要がなく、省電力で利用できるガスセンサーを提供できる。

開示のセンサー装置によれば、従来における前記諸問題を解決することができ、加熱の必要がなく、省電力で利用できるセンサー装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1A]図 1 Aは、開示のガスセンサーの第 1 の態様における一例の断面模式図である。

[図1B]図 1 Bは、図 1 Aのガスセンサーの仕事関数の関係を表す模式図である。

[図2A]図 2 Aは、開示のガスセンサーの第 2 の態様における一例の断面模式図である。

[図2B]図 2 Bは、図 2 Aのガスセンサーの仕事関数の関係を表す模式図である。

[図3]図 3は、開示のセンサー装置の一例の断面模式図である。

[図4]図 4は、実施例 1 のガスセンサーの断面模式図である。

[図5]図 5は、実施例 1 のガスセンサーを作製する際に加工された銅膜の S E M写真である。

[図6]図 6は、実施例 1 のガスセンサーを作製する際に加工された銅膜の S T E M写真である。

[図7A]図 7 Aは、実施例 1 のガスセンサーを作製する際に加工された銅膜の測定点 1 における E D Xの測定結果である。

[図7B]図 7 Bは、実施例 1 のガスセンサーを作製する際に加工された銅膜の測定点 2 における E D Xの測定結果である。

[図7C]図 7 Cは、実施例 1 のガスセンサーを作製する際に加工された銅膜の測定点 3 における E D Xの測定結果である。

[図8]図 8は、実施例 1 のガスセンサーを作製する際に加工された銅膜の X R

Dの測定結果である。

[図9]図9は、実施例1のガスセンサーの電位差を測定した結果を示すグラフである。

[図10]図10は、実施例2のガスセンサーの断面模式図である。

[図11]図11は、実施例2のガスセンサーの電位差を測定した結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] (ガスセンサー)

開示のガスセンサーは、第1の層と、第2の層とを少なくとも有し、更に必要に応じて、電極などのその他の部材を有する。

前記ガスセンサーにおいて、前記第1の層、及び前記第2の層の一方は、他方よりも優先的に検知対象ガスと接触する。

前記ガスセンサーは、ガスとの接触により前記ガスセンサー内に自発的分極を生じる。

[0014] ここで、優先的に検知対象ガスが接触するとは、検知対象ガスによる電子の注入量が相対的に多いことをいう。優先的に検知対象ガスが接触する一の態様としては、例えば、前記第1の層、及び前記第2の層の一方の表面における前記検知対象ガスに対する接触面積が、他方の表面における前記検知対象ガスに対する接触面積よりも広い態様などが挙げられる。そのような態様としては、例えば、前記第1の層、及び前記第2の層の一方の表面の一部は電極により被覆されているが、残りの部分は露出しており、他方の表面の全面が電極により被覆されている態様などが挙げられる。

[0015] 前記検知対象ガスとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、窒素含有化合物などが挙げられる。前記窒素含有化合物としては、例えば、アンモニア、アミン、窒素酸化物などが挙げられる。

[0016] 以下に、開示の前記ガスセンサーの態様の一例を説明する。

[0017] <第1の態様>

開示の前記ガスセンサーの第1の態様は、前記第2の層が、前記第1の層

よりも優先的に検知対象ガスと接触する態様である。

[0018] <<第1の層>>

前記第1の層は、臭化第一銅（CuBr）を含有する。前記第1の層は、前記臭化第一銅自体で構成されていてもよい。なお、前記臭化第一銅は、p型半導体である。

前記第1の層の大きさとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0019] <<第2の層>>

前記第2の層は、前記臭化第一銅とは異なるp型半導体である。

前記第2の層は、前記第1の層上に配されている。即ち、前記第1の層と、前記第2の層とは接している。

[0020] 前記第2の層における前記p型半導体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 Ag_2O 、 Cu_2S 、 Cu_2O 、Ge、InP、Si、GaAs、SiC、及びGaNのいずれかであることが好ましい。前記p型半導体としては、銅及び銀のいずれかを含有する化合物がより好ましく、 Ag_2O 、 Cu_2S 、 Cu_2O が特に好ましい。

[0021] 前記第1の態様においては、前記第2の層における前記p型半導体の仕事関数は、前記臭化第一銅の仕事関数よりも小さい。

前記仕事関数の測定方法としては、例えば、紫外線光電子分光法（Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy、UPS）、X線光電子分光法（X-ray photoelectron spectroscopy、XPS）、サイクリックボルタンメトリーなどが挙げられる。

前記仕事関数は、前記ガスセンサーにおける前記第1の層、又は前記第2の層を直接測定して求めてもよいし、前記第1の層、又は前記第2の層に相当する層を別途作製して、それを測定して求めてもよい。

[0022] 前記p型半導体の仕事関数と、前記臭化第一銅の前記仕事関数との差としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、あまり

に差が小さいと、熱擾乱の影響を受けやすくなるために、測定の分解能が下がり、感度が実質的に低下するため、好ましくない。この意味で、前記差は、 0.5 eV 以上であることが好ましい。

[0023] 前記第1の層、及び前記第2の層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記第1の層と前記第2の層とを同時に形成してもよい。例えば、銅を臭化第二銅水溶液に浸漬して臭化第一銅の膜（第1の層）を作製する際に、共に第2の層である酸化銅（ Cu_2O ）を形成してもよい。その場合、第1の層と、第2の層との界面は明確でなくともよい。

このように、前記ガスセンサーにおいては、前記第1の層、及び前記第2の層の一方が、他方よりも優先的に前記検知対象ガスと接触するようになっていれば、前記第1の層と、前記第2の層とは、その界面が明確になっている必要はない。このことは、前記第1の態様に限定されない。

[0024] <<電極>>

前記第1の態様においては、更に、電極が設けられていることが好ましい。

前記電極は、前記第2の層上に配される。前記電極は、例えば、前記第2の層における前記第1の層側と反対側の表面の一部に配される。

[0025] 前記電極の材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、金、銀、白金などが挙げられる。

[0026] 前記電極の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法などが挙げられる。

[0027] 前記第2の層と、前記電極とは、ショットキー接合していることが好ましい。そうすることにより、センサーの感度を高めることができる。

ここで、前記ショットキー接合（Schottky barrier junction）とは、整流作用を示す接合を意味する。

[0028] <<第2の電極>>

前記第1の態様においては、更に、第2の電極を有することが好ましい。

前記第2の電極は、前記第1の層上に配される。前記第2の電極は、例えば、前記第1の層における前記第2の層側と反対側の表面の一部に配されていてよいし、全面に配されていてよい。

[0029] 前記第2の電極の材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、金、銀、白金などが挙げられる。

[0030] 前記第2の電極の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法などが挙げられる。

[0031] 前記第1の層と、前記第2の電極とは、ショットキー接合していることが好ましい。そうすることにより、センサーの感度を高めることができる。

[0032] ここで、前記ガスセンサーの第1の態様の一例について、図1A及び図1Bを用いて説明する。

図1Aのガスセンサーは、第1の層1と、第2の層2と、電極3と、第2の電極4とを有する。

第1の層1と、第2の層2とは接している。

電極3は、第2の層2における第1の層1側と反対側の表面の一部に形成されている。第2の電極4は、第1の層1における第2の層2側と反対側の表面の全面に形成されている。このような構成により、第2の層2は、第1の層1よりも優先的に検知対象ガスと接触する。

この例において、前記ガスセンサーの検知対象ガスは、アンモニアである。第1の層1は、臭化第一銅 (CuBr 、仕事関数：7.1 eV) から形成されている。第2の層2は、酸化銅 (Cu_2O 、仕事関数：4.8 eV) から形成されている。電極3及び第2の電極4は、金（仕事関数：5.1 eV）から形成されている。

[0033] 図1Aのガスセンサーは、図1Bに示すような仕事関数の関係を有している。なお、図1Bにおいて、破線の矢印の大きさが、電極及び半導体層の仕事関数の大きさを表している。

[0034] 第2の層2の表面にアンモニアが吸着すると、還元能力を持つアンモニア

分子から第2の層2に、電子がドーブされる。電子のドーブによって第2の層2が負電荷を持つと、より仕事関数が高い第1の層1から第2の層2に、正孔(hole)が自発的に移動する。しかし、第1の層1における臭化第一銅の仕事関数は、第2の電極4における金の仕事関数より2 eVほど大きいので、第1の層1と第2の電極4とは、ショットキー接合している。そのため、第1の層1内の負電荷が、電子として第2の電極4に流出することがより困難になる。その結果、第1の層1に接続された第2の電極4の電位は、第1の層1に接続された電極3の電位よりも、相対的に低くなる。なお、アンモニアが第2の層2の表面に吸着すると、アンモニアが持つ電子が空軌道へ供与されるため、正孔過剰状態が安定化する。その結果、アンモニアが吸着した第2の層2の表面は、正に帯電する。

以上により、検知対象ガスが第2の層2に吸着することで、電極3及び第2の電極4間の電位差に変化が生じる。

[0035] アンモニア1分子が半導体に対してドーブする電子の量は、対象となる半導体材料毎に決まっており、また、半導体表面に吸着するアンモニアの量は、低濃度領域では雰囲気中のアンモニア濃度に比例する。そのため、生み出される電位差は、雰囲気中のアンモニア濃度に略比例する。したがって、電極3及び第2の電極4（検知電極及び参照電極）間の電位差を測定することで、検知対象ガス濃度を測定することができる。

なお、アンモニア及びアミンは、p型半導体としての銅及び銀のいずれかを含有する化合物の、銅イオン及び銀イオンに対する配位能力が高い。そのため、第2の層2が、p型半導体としての銅及び銀のいずれかを含有する化合物を含有することで、アンモニアやアミンを選択的に検知するガスセンサーが得られる。

[0036] <第2の態様>

開示の前記ガスセンサーの第2の態様は、前記第1の層が、前記第2の層よりも優先的に検知対象ガスと接触する態様である。

[0037] <<第1の層>>

前記第1の層は、臭化第一銅（CuBr）を含有する。前記第1の層は、前記臭化第一銅自体で構成されていてもよい。なお、前記臭化第一銅は、p型半導体である。

前記第1の層の大きさとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0038] <<第2の層>>

前記第2の層は、前記臭化第一銅とは異なるp型半導体である。

前記第2の層は、前記第1の層上に配されている。即ち、前記第1の層と、前記第2の層とは接している。

[0039] 前記第2の層における前記p型半導体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 Ag_2O 、 Cu_2S 、 Cu_2O 、Ge、InP、Si、GaAs、SiC、及びGaNのいずれかであることが好ましい。

[0040] 前記第2の態様においては、前記第2の層における前記p型半導体の仕事関数は、前記臭化第一銅の仕事関数よりも小さい。

[0041] 前記p型半導体の仕事関数と、前記臭化第一銅の前記仕事関数との差としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、あまりに差が小さいと、熱擾乱の影響を受けやすくなるために、測定の分解能が下がり、感度が実質的に低下するため、好ましくない。この意味で、前記差は、0.5 eV以上であることが好ましい。

[0042] <<電極>>

前記第2の態様において、開示の前記ガスセンサーは、電極を有する。

前記電極は、前記第1の層上に配される。前記電極は、例えば、前記第1の層における前記第2の層側と反対側の表面の一部に配される。

[0043] 前記電極の材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、金、銀、白金などが挙げられる。

[0044] 前記電極の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法などが挙げられる。

[0045] 前記第 1 の層と、前記電極とは、ショットキー接合している。

[0046] <<第 2 の電極>>

前記第 2 の態様においては、更に、第 2 の電極が設けられていることが好ましい。

前記第 2 の電極は、前記第 2 の層上に配される。前記第 2 の電極は、例えば、前記第 2 の層における前記第 1 の層側と反対側の表面の一部に配されていてもよいし、全面に配されていてもよい。

[0047] 前記第 2 の電極の材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、金、銀、白金などが挙げられる。

[0048] 前記第 2 の電極の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法などが挙げられる。

[0049] 前記第 2 の層と、前記第 2 の電極とは、ショットキー接合していることが好ましい。

[0050] ここで、前記ガスセンサーの第 2 の態様の一例について、図 2 A 及び図 2 B を用いて説明する。

図 2 A のガスセンサーは、第 1 の層 1 1 と、第 2 の層 1 2 と、電極 1 3 と、第 2 の電極 1 4 とを有する。

第 1 の層 1 1 と、第 2 の層 1 2 とは接している。

電極 1 3 は、第 1 の層 1 1 における第 2 の層 1 2 側と反対側の表面の一部に形成されている。第 2 の電極 1 4 は、第 2 の層 1 2 における第 1 の層 1 1 側と反対側の表面の全面に形成されている。このような構成により、第 1 の層 1 1 は、第 2 の層 1 2 よりも優先的に検知対象ガスと接触する。

この例において、前記ガスセンサーの検知対象ガスは、アンモニアである。第 1 の層 1 1 は、臭化第一銅 (CuBr、仕事関数：7.1 eV) から形成されている。第 2 の層 1 2 は、p 型シリコン半導体 (p-Si、仕事関数：5.1 eV) から形成されている。電極 1 3 及び第 2 の電極 1 4 は、金 (仕事関数：5.1 eV) から形成されている。

[0051] 図2Aのガスセンサーは、図2Bに示すような仕事関数の関係を有している。なお、図2Bにおいて、破線の矢印の大きさが、電極及び層の仕事関数の大きさを表している。

[0052] 第1の層11の表面にアンモニアが吸着すると、還元能力を持つアンモニア分子から第1の層11に、電子がドーピングされる。電子のドーピングによって第1の層11が負電荷を持ち、電位が下がる。しかし、電極13における金の仕事関数は、第1の層11における臭化第一銅の仕事関数より2 eVほど小さいため、第1の層11と電極13とは、ショットキー接合している。そのため、電極13から第1の層11に正孔を注入することは困難である。また、第2の層12におけるp型シリコン半導体の仕事関数も、第1の層11における臭化第一銅の仕事関数より2 eVほど小さいため、第2の層12から第1の層11に正孔を注入することも困難である。その結果、第1の層11中の負電荷は維持され、第1の層11に接続した電極13には、第1の層11中の負電荷に対応した正電荷が現れる。そのため、例えば、第1の層11に接続された電極13を参照電極、第2の層12に接続された第2の電極14を検知電極とした場合には、検知電極の電位が、参照電極の電位に対して低くなるように動作する。

以上により、検知対象ガスが第1の層11に吸着することで、電極13及び第2の電極14間の電位差に変化が生じる。

[0053] アンモニア1分子が半導体に対してドーピングする電子の量は、対象となる半導体材料毎に決まっており、また、半導体表面に吸着するアンモニアの量は、低濃度領域では雰囲気中のアンモニア濃度に比例する。そのため、生み出される電位差は、雰囲気中のアンモニア濃度に略比例する。したがって、電極13及び第2の電極14（検知電極及び参照電極）間の電位差を測定することで、検知対象ガス濃度を測定することができる。

[0054] 以上のように、開示の前記ガスセンサーは、p型半導体に対するガス分子からの電子のドーピングと、それに起因するキャリア移動の結果として自発的に生じる分極を用いるため、デバイスを加熱する必要もなく、消費電力が小さ

い簡便な回路で、高感度なガスセンサーを実現することができる。

また、開示の前記ガスセンサーは、陽極酸化処理のような溶液プロセスを要せずに作製できるため、電子部品（例えば、電界効果型トランジスタ）の上で作製することができる。

[0055] （センサー装置）

開示のセンサー装置は、開示のガスセンサーと、前記ガスセンサーの電位差の変化を検知する手段とを少なくとも有し、更に必要に応じて、その他の手段を有する。

[0056] ＜ガスセンサーの電位差の変化を検知する手段＞

前記ガスセンサーの電位差の変化を検知する手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記センサー装置を小型化でき、かつ前記電位差変化を増幅できる点で、電界効果型トランジスタが好ましい。

[0057] 前記ガスセンサーの電位差の変化を検知する手段は、前記ガスセンサーが有する電極に接続されている。

[0058] ＜＜電界効果型トランジスタ＞＞

前記電界効果型トランジスタとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ゲート電圧を印加するためのゲート電極と、電流を取り出すためのソース電極及びドレイン電極と、前記ソース電極及び前記ドレイン電極の間に配された活性層と、前記ゲート電極及び前記活性層の間に配されたゲート絶縁層とを有する電界効果型トランジスタなどが挙げられる。前記活性層の材質としては、例えば、シリコン、金属酸化物半導体などが挙げられる。

前記ガスセンサーが有する電極は、前記ゲート電極に接続されている。

[0059] ここで、開示のセンサー装置の一例を図を用いて示す。

図3は、前記センサー装置の一例の断面模式図である。

図3に示すセンサー装置は、ガスセンサーと、電界効果型トランジスタとを有する。

前記ガスセンサーは、第１の層１と、第２の層２と、電極３と、第２の電極４とを有する。第１の層１と、第２の層２とは、接している。電極３は、第２の層２における第１の層１側と反対側の表面の一部に形成されている。第２の電極４は、第１の層１における第２の層２側と反対側の表面の一部に形成されている。第１の層１における第２の層２側と反対側の表面の、第２の電極４に被覆されていない部分は、絶縁層５８により被覆されている。そのため、第１の層１における第２の層２側と反対側の表面は、検知対象ガスと接触しない。このような構成により、第２の層２は、第１の層１よりも優先的に検知対象ガスと接触する。

前記電界効果型トランジスタは、活性層を兼ねるシリコン基板５１と、ソース電極５２と、ドレイン電極５３と、ゲート絶縁層５４と、ゲート電極５５とを有する。ソース電極５２及びドレイン電極５３は活性層を挟んで配されている。ゲート絶縁層５４は、活性層及びゲート電極５５の間に配されている。前記ガスセンサーの第２の電極４と、前記電界効果型トランジスタのゲート電極５５とは、第１の配線５６、及び第２の配線５７を介して接続されている。そして、ゲート絶縁層５４、ゲート電極５５、第１の配線５６、及び第２の配線５７を覆うように絶縁層５８が形成されており、その上に、前記ガスセンサーが配されている。

実施例

[0060] 以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。

[0061] (実施例１)

図４に示すようなガスセンサーを作製した。具体的には、以下の方法により、前記ガスセンサーを作製した。

[0062] <第２の電極の形成>

長さ５０mm×幅１０mm×厚み０．６３mmで、表面に平均厚み１μmの熱酸化膜を形成したシリコンウェハー上に、幅１０mm×長さ２０mm×平均厚み３０nmの金電極（第２の電極４）を、真空蒸着法を用いて形成し

た。

[0063] <第1の層、第2の層の形成>

前記金電極上に、幅8mm×長さ30mm×平均厚み60nmの銅膜を、真空蒸着法を用いて形成した。続いて、前記銅膜を、濃度1mMの臭化第二銅水溶液に30分間浸漬させた。この処理により、前記銅膜は、平均厚み120nmの膜に変化した。図5に、上記作製条件で得られた前記膜の断面の走査型電子顕微鏡（SEM）像を示す。このSEM像は、前記金電極から外れた箇所で得られたものであり、ここで示されている2層構造は、前記銅膜から形成されたものである。この膜に対して、エネルギー分散型X線分光法（EDX）を用いて、元素分析を行った。図6に、測定を行った箇所の走査型透過電子顕微鏡（STEM）像と、EDXの測定点（表面側から順に1、2、3）とを示す。さらに、各測定点でのEDXの測定結果を図7A～図7Cに示す。下側から結果を見ると、測定点「3」（図7C）では臭化途上の状態であり、測定点「2」（図7B）ではより臭化が進んだ状態であり、最表面（測定点「1」）（図7A）では臭素の割合が下がる代わりに、酸素が出現していることが確認できた。さらに、この試料に対して、X線回折（XRD）による分析を行った。結果を図8に示す。下部電極である金の回折線とともに、CuBr及びCu₂Oの回折線が観測された。即ち、上述の条件で作製される膜は、p型半導体であるCuBrを主とする層の上部に、p型半導体であるCu₂Oを主とする層を有することが示された。

[0064] 上記と同じ方法により、下部電極（金電極：第2の電極4）、CuBr（第1の層1）、及びCu₂O（第2の層2）からなる積層体を形成した。

[0065] <電極の形成>

続いて、上部電極（電極3）として、幅10mm×長さ20mm×平均厚み90nmの金の膜を、下部電極とのギャップの長さが1mmとなるように真空蒸着することで、ガスセンサーを作製した。

ここで、前記ギャップとは、第2の電極4を、電極3が配された第2の層2の面に投影した時の、投影された第2の電極4及び電極3における互いに

対向する端部同士の間隔を意味する。

[0066] <電位差変化の評価>

作製したガスセンサーに、Keithley社製の196 system DMMを、第2の電極4が検知電極、及び電極3が参照電極となるように接続し、両電極間の電位差を測定する構成とした。作製直後の前記ガスセンサーでは、両電極間の電位に差はないが、室温にて濃度1 ppmのアンモニアを含む窒素気流中に20時間保持する、エージング工程の後には、検知電極の電位は、参照電極に対して、約70 mV低くなった。このガスセンサーを窒素ガス流路中に設置し、ガス源を、高純度窒素ガスと、濃度1 ppmのアンモニアを含む窒素ガスとの間で切り替えることで、前記ガスセンサーのアンモニアに対する反応を評価した。図9に、測定された電位差の、アンモニアに対する反応と時間変化を示す。気流を、高純度窒素ガスから濃度1 ppmのアンモニアを含む窒素ガスに切り替えると、検知電極の電位は更に下がり、測定される電位差は約7 mV大きくなった。そして、気流を高純度窒素ガスに切り替えると、電位差は元の状態に回復した。

このように、p型半導体である臭化第一銅（第1の層）の表面に、より仕事関数が小さいp型半導体であるCu₂O層（第2の層）を形成し、これら2種の半導体に接続した2電極間の電位差を測定する構成とすることで、高感度な電位差測定形式のガスセンサーを実現することができた。

[0067] （実施例2）

図10に示すようなガスセンサーを作製した。具体的には、以下の方法により、前記ガスセンサーを作製した。

長さ50 mm×幅10 mm×平均厚み0.6 mmのp型シリコン半導体（第2の層12）上に、スパッタリング法を用いて、長さ30 mm×幅8 mm×平均厚み240 nmのCuBr膜（第1の層11）を形成した。そして、p型シリコン半導体（第2の層12）が露出した領域と、CuBr膜（第1の層11）上に、それぞれ5 mm角×平均厚み60 nmの金電極（電極13、第2の電極14）を、真空蒸着法を用いて形成し、ガスセンサーを得た。

[0068] 作製したガスセンサーの、CuBr膜（第1の層11）上の金電極（電極13）を参照電極、p型シリコン半導体（第2の層12）上の金電極（第2の電極14）を検知電極として、実施例1と同様に、両電極間の電位差を測定する構成とした。このガスセンサーを窒素ガス流路中に設置し、ガス源を、高純度窒素ガスと、濃度1ppmのアンモニアを含む窒素ガスとの間で切り替えることで、アンモニアに対する反応を評価した。

図11に、測定された電位差の、アンモニアに対する反応と時間変化を示す。初期状態では両電極間に電位差はなく、気流を高純度窒素ガスから濃度1ppmのアンモニアを含む窒素ガスに切り替えると、検知電極の電位が低くなり、結果測定される電位差は約0.3mVとなった。そして、気流を高純度窒素ガスに切り替えると、検知電極の電位は、元の状態に回復した。

このように、p型半導体の表面に、より仕事関数が大きく、かつp型半導体であるCuBrからなる層を形成し、CuBrとの間にショットキー障壁を形成する材料を用いて、CuBrに接続する電極を形成する構成とすることで、高感度な電位差測定形式のガスセンサーを実現することができた。

符号の説明

[0069]	1	第1の層
	2	第2の層
	3	電極
	4	第2の電極
	11	第1の層
	12	第2の層
	13	電極
	14	第2の電極
	51	シリコン基板
	52	ソース電極
	53	ドレイン電極
	54	ゲート絶縁層

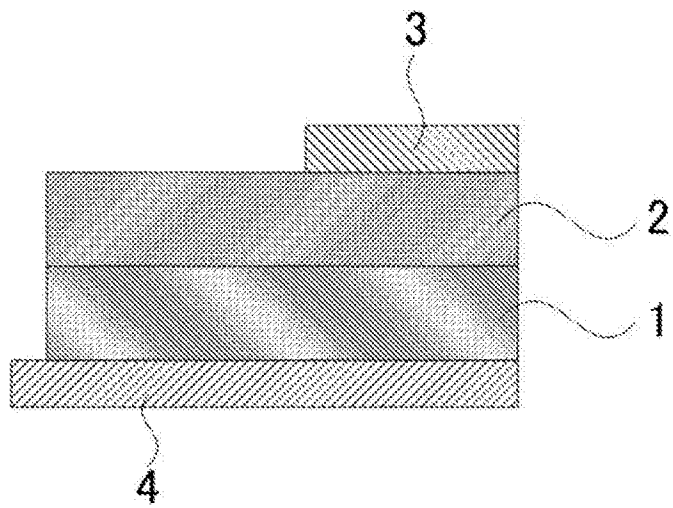
- 5 5 ゲート電極
- 5 6 第 1 の配線
- 5 7 第 2 の配線
- 5 8 絶縁層

請求の範囲

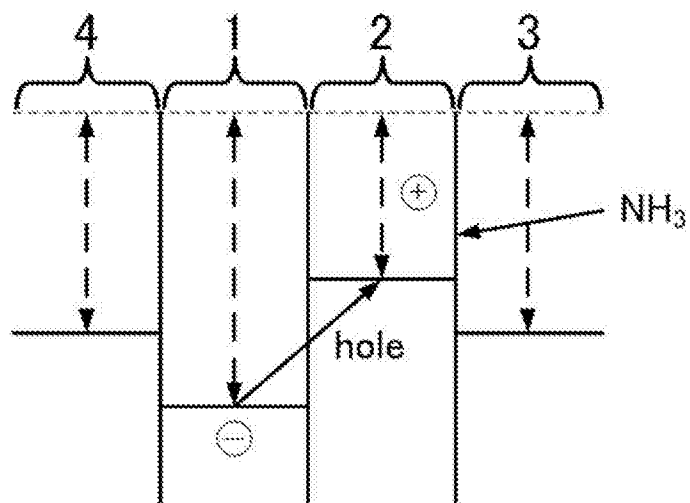
- [請求項1] 臭化第一銅を含有する第1の層と、
前記第1の層上に配された、前記臭化第一銅とは異なるp型半導体である第2の層と、を有し、
前記第1の層、及び前記第2の層の一方が、他方よりも優先的に検知対象ガスと接触することを特徴とするガスセンサー。
- [請求項2] 前記p型半導体の仕事関数が、前記臭化第一銅の仕事関数よりも小さく、
前記第2の層が、前記第1の層よりも優先的に検知対象ガスと接触する請求項1に記載のガスセンサー。
- [請求項3] 更に、前記第2の層上に配された電極を有し、
前記第2の層と、前記電極とが、ショットキー接合している請求項2に記載のガスセンサー。
- [請求項4] 更に、前記第1の層上に配された第2の電極を有し、
前記第1の層と、前記第2の電極とが、ショットキー接合している請求項2から3のいずれかに記載のガスセンサー。
- [請求項5] 更に、前記第1の層上に配された電極を有し、
前記第1の層と、前記電極とが、ショットキー接合しており、
前記p型半導体の仕事関数が、前記臭化第一銅の仕事関数よりも小さく、
前記第1の層が、前記第2の層よりも優先的に検知対象ガスと接触する請求項1に記載のガスセンサー。
- [請求項6] 更に、前記第2の層上に配された第2の電極を有し、
前記第2の層と、前記第2の電極とが、ショットキー接合している請求項5に記載のガスセンサー。
- [請求項7] 前記p型半導体が、 Ag_2O 、 Cu_2S 、 Cu_2O 、 Ge 、 InP 、 Si 、 GaAs 、 SiC 、及び GaN のいずれかである請求項1から6のいずれかに記載のガスセンサー。

- [請求項8] 請求項 1 から 7 のいずれかに記載のガスセンサーと、
 前記ガスセンサーに接続し、前記ガスセンサーの電位差の変化を検
 知する手段とを有することを特徴とするセンサー装置。
- [請求項9] 前記ガスセンサーの電位差の変化を検知する手段が、電界効果型ト
 ランジスタである請求項 8 に記載のセンサー装置。

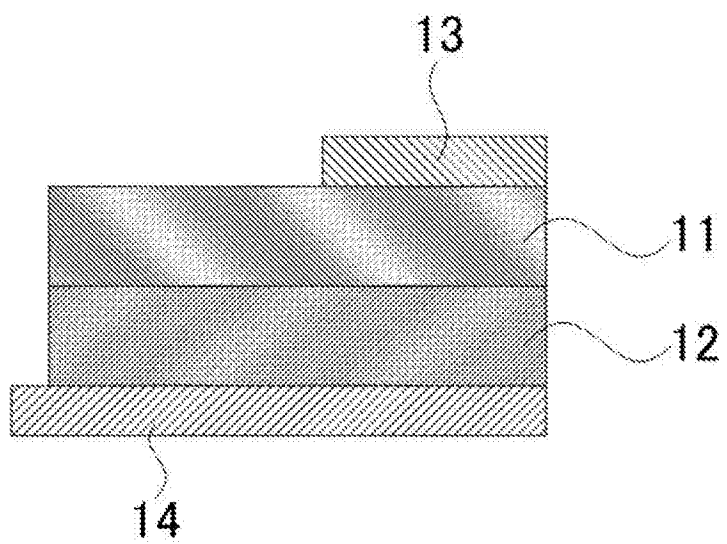
[図1A]



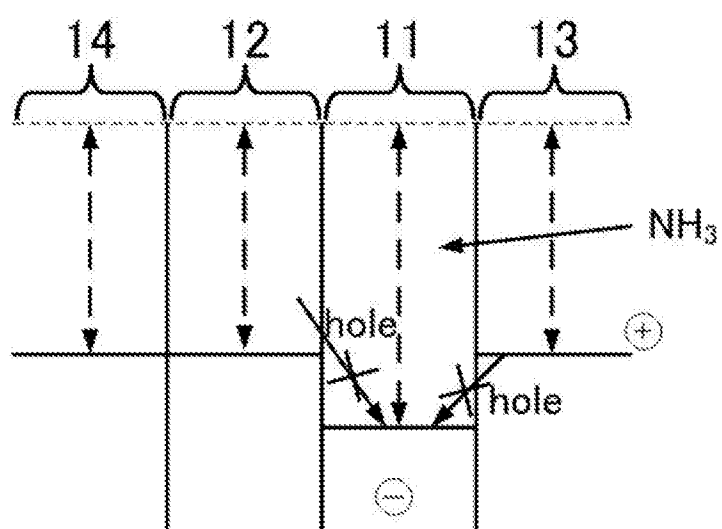
[図1B]



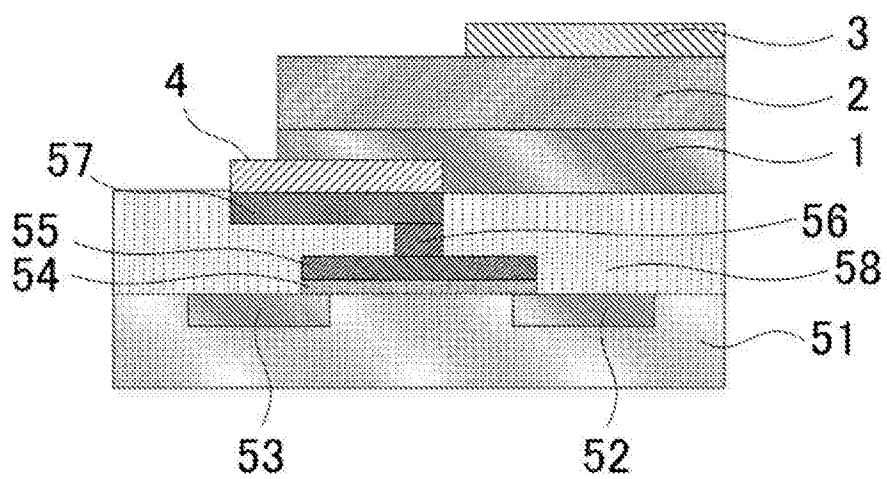
[図2A]



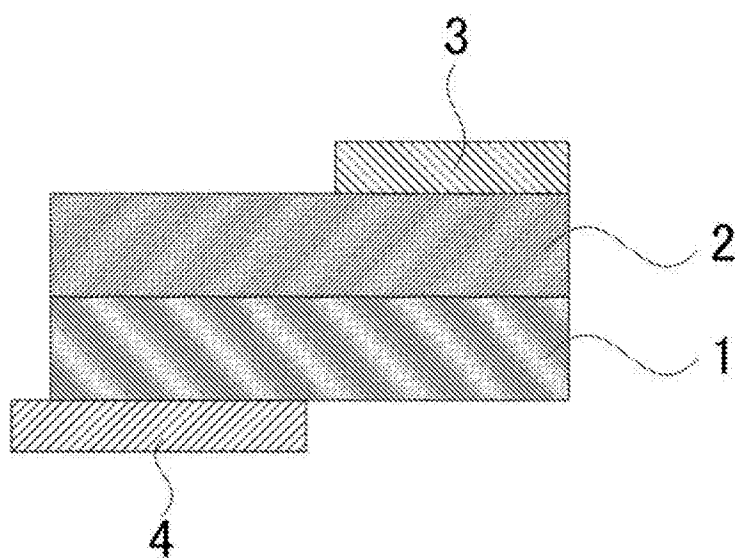
[図2B]



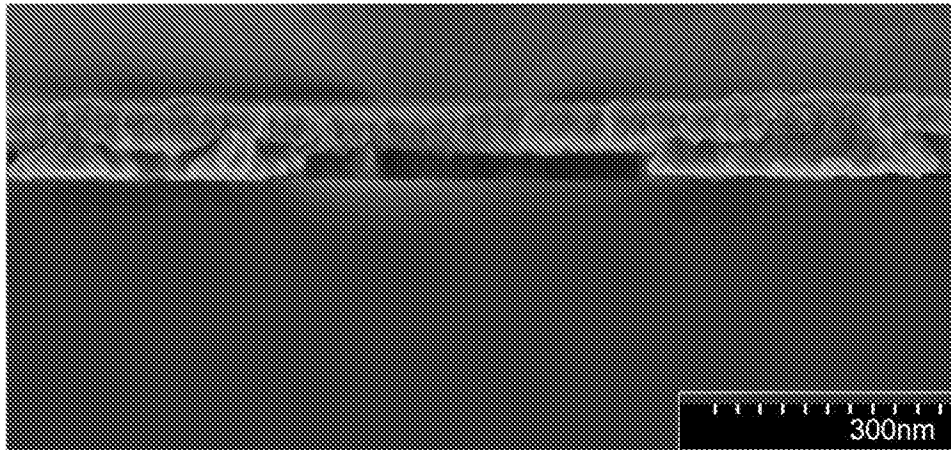
[図3]



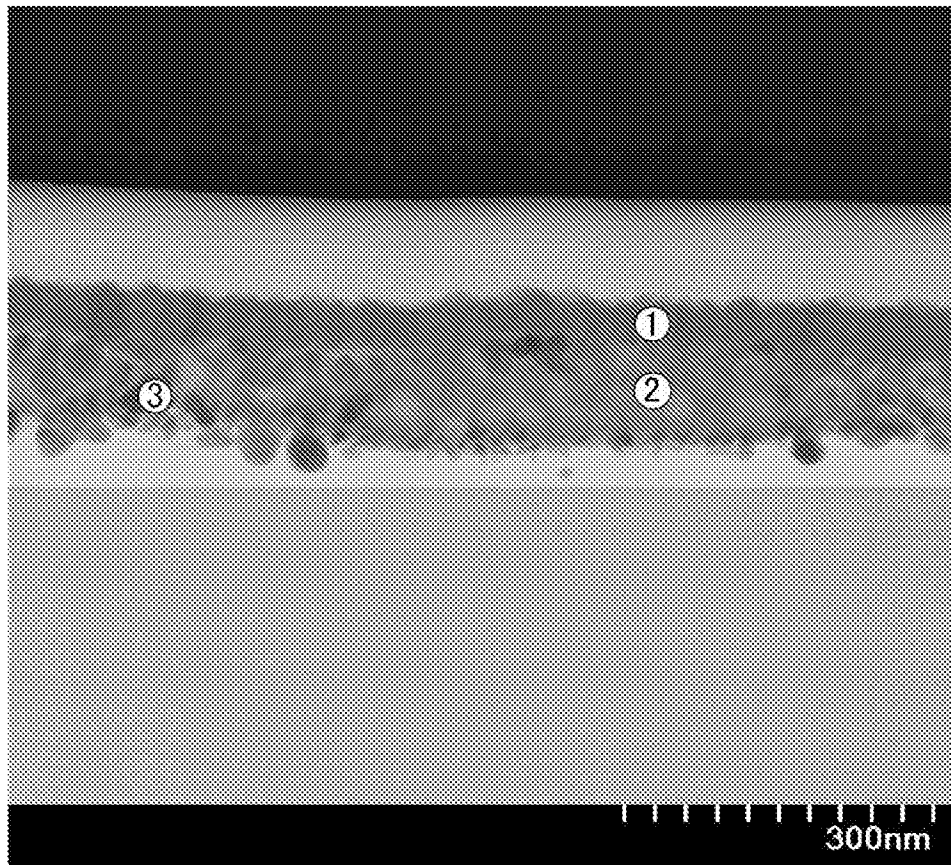
[図4]



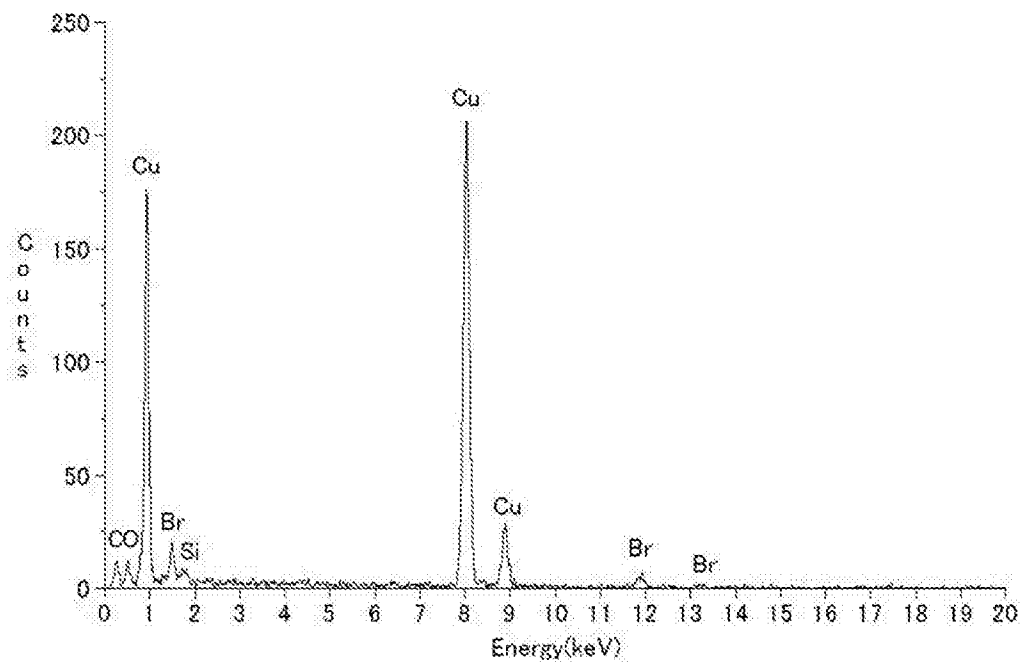
[図5]



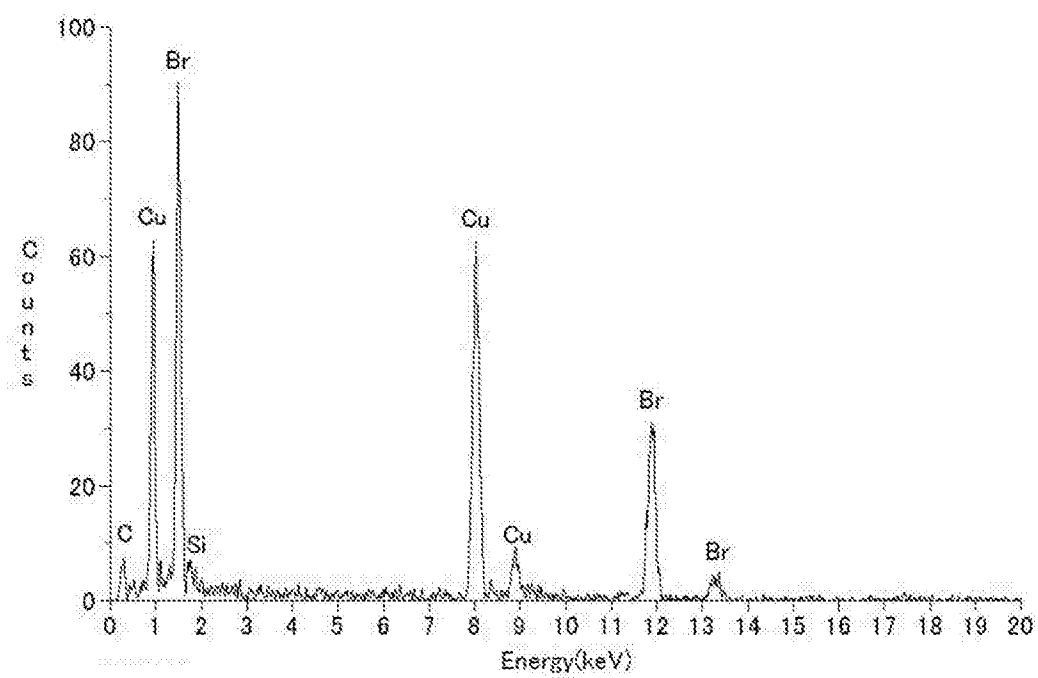
[図6]



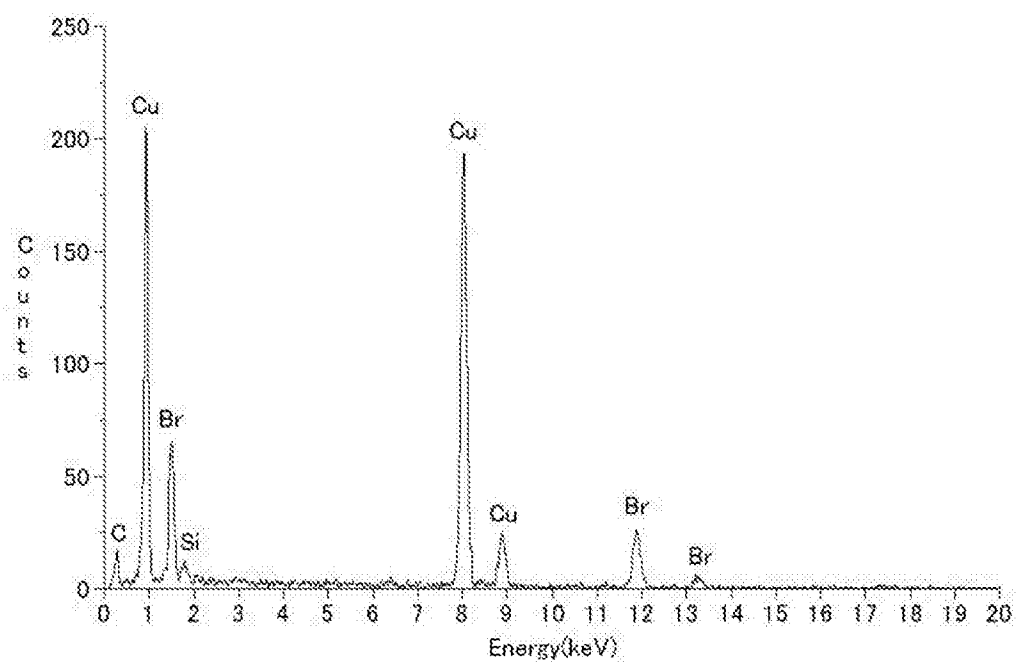
[図7A]



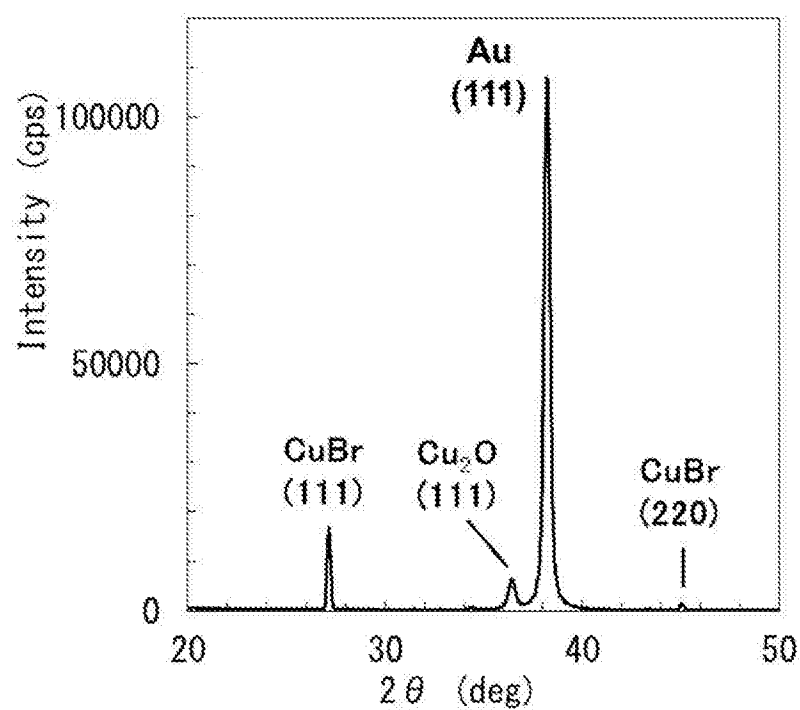
[図7B]



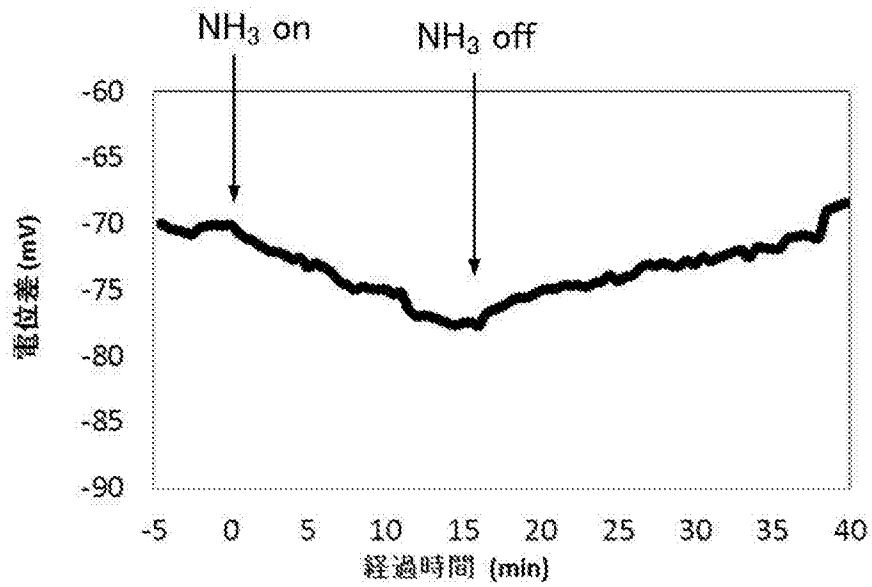
[図7C]



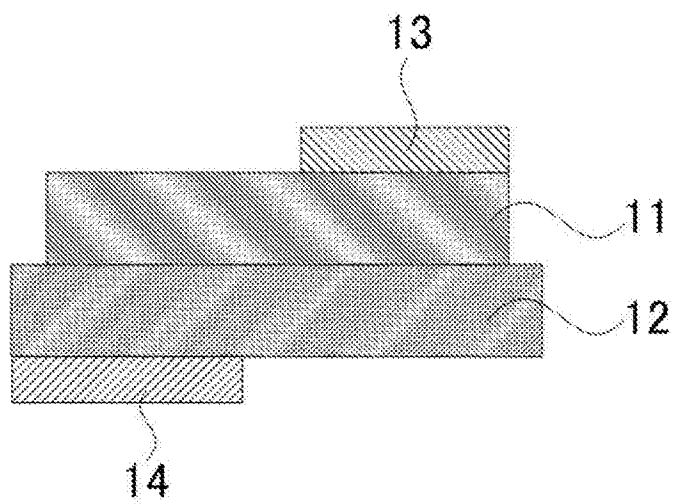
[図8]



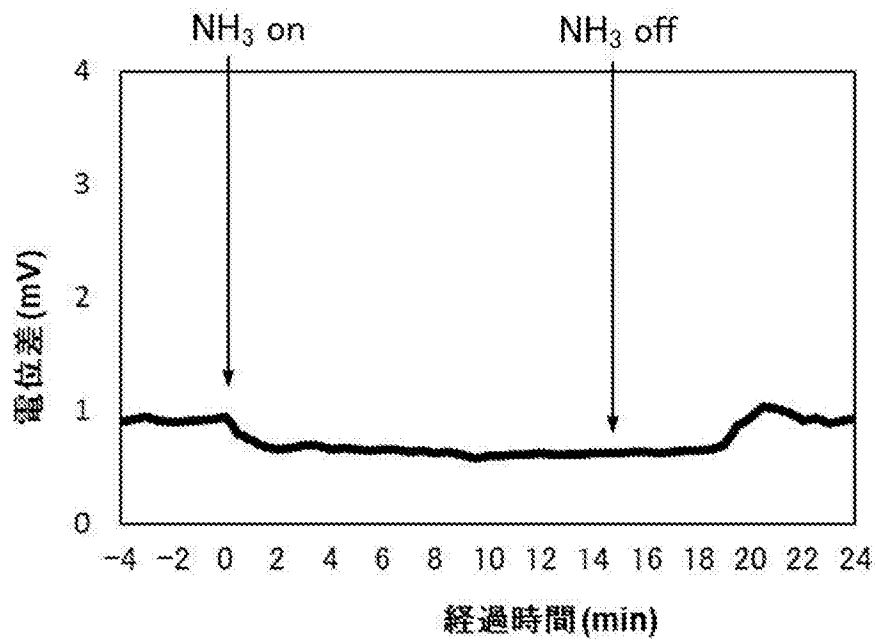
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/416(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)

G01N27/00-27/49

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	P. Lauque et al., Electrical properties and sensor characteristics for NH ₃ gas of sputtered CuBr films, Sensors and Actuators B, 1999, Vol.59, p.216-219	1-9
A	Marc Bendahan et al., Development of an ammonia gas sensor, Sensors and Actuators B, 2003, Vol.95, p.170-176	1-9
A	P. Lauque et al., Electrical Properties of Thin-films of the Mixed Ionic-electronic Conductor CuBr: Influence of Electrode Metals and Gaseous Ammonia, Journal of the European Ceramic Society, 1999, Vol.19, p.823-826	1-9

☒ 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
21 August, 2014 (21.08.14)

Date of mailing of the international search report
02 September, 2014 (02.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065213

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Pascal Lauque et al., Highly sensitive and selective room temperature NH ₃ gas microsensor using an ionic conductor(CuBr) film, Analytica Chimica Acta, 2004, Vol.515, p.279-284	1-9
A	Benjamin Wolpert et al., Chemosensitive properties of electrically conductive Cu(I) compounds at room temperature, Sensors and Actuators B, 2008, Vol.134, p.839-842	1-9
A	US 2011/0124113 A1 (Abdul-Majeed Azad), 26 May 2011 (26.05.2011), entire text; all drawings & US 2012/0196379 A1 & EP 2504692 A1 & WO 2011/066383 A1	1-9
A	JP 2003-315299 A (Kenshiro NAKASHIMA), 06 November 2003 (06.11.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2008-145128 A (Okayama University), 26 June 2008 (26.06.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N27/416(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（I P C））

Int.Cl. G01N27/00-27/49

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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(JDreamIII)

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
A	P. Lauque et al., Electrical properties and sensor characteristics for NH ₃ gas of sputtered CuBr films, Sensors and Actuators B, 1999, Vol.59, p.216-219	1 - 9
A	Marc Bendahan et al., Development of an ammonia gas sensor, Sensors and Actuators B, 2003, Vol.95, p.170-176	1 - 9

☒ 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

2 1 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

黒田 浩一

2 J

9 2 1 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2

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	P. Lauque et al., Electrical Properties of Thin-films of the Mixed Ionic-electronic Conductor CuBr: Influence of Electrode Metals and Gaseous Ammonia, Journal of the European Ceramic Society, 1999, Vol.19, p.823-826	1 - 9
A	Pascal Lauque et al., Highly sensitive and selective room temperature NH ₃ gas microsensor using an ionic conductor (CuBr) film, Analytica Chimica Acta, 2004, Vol.515, p.279-284	1 - 9
A	Benjamin Wolpert et al., Chemosensitive properties of electrically conductive Cu(I) compounds at room temperature, Sensors and Actuators B, 2008, Vol.134, p.839-842	1 - 9
A	US 2011/0124113 A1 (Abdul-Majeed Azad) 2011.05.26, 全文、全図 & US 2012/0196379 A1 & EP 2504692 A1 & WO 2011/066383 A1	1 - 9
A	JP 2003-315299 A (中嶋堅志郎) 2003.11.06, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2008-145128 A (国立大学法人 岡山大学) 2008.06.26, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 9