

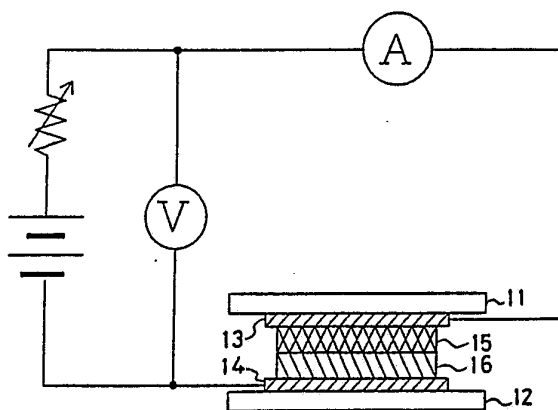


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 G01N 27/12	A1	(11) 国際公開番号 WO 93/14396 (43) 国際公開日 1993年7月22日 (22.07.1993)
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/00012 (22) 国際出願日 1993年1月8日 (08. 01. 93) (30) 優先権データ 特願平4/3294 1992年1月10日 (10. 01. 92) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ミクニ (MIKUNI CORPORATION) [JP/JP] 〒101 東京都千代田区外神田六丁目13番11号 Tokyo, (JP) 大阪瓦斯株式会社 (OSAKA GAS CO., LTD.) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 Osaka, (JP) (71) 出願人; および (72) 発明者 柳田博明 (YANAGIDA, Hiroaki) [JP/JP] 〒182 東京都調布市佐須町1-3-19 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 蓮見一久 (HASUMI, Kazuhisa) [JP/JP] 〒250 神奈川県小田原市久野728-1 Kanagawa, (JP) 長野謙太郎 (NAGANO, Kentaro) [JP/JP] 〒241 神奈川県横浜市旭区白根6-30-7 Kanagawa, (JP) 神山秀一 (KAMIYAMA, Shuuichi) [JP/JP] 〒113 東京都文京区本駒込2-4-5 Tokyo, (JP) 岡田 治 (OKADA, Osamu) [JP/JP] 〒589 大阪府大阪狭山市大野台4-17-7 Osaka, (JP)		(74) 代理人 弁理士 井出直孝 (IDE, Naotaka) 〒177 東京都練馬区関町北二丁目26番18号 Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), JP, KR, US. 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: GAS SENSOR AND ITS MANUFACTURE

(54) 発明の名称 ガスセンサおよびその製造方法



(57) Abstract

A p-type semiconductor (15) and an n-type semiconductor (16) are formed on electrodes (13 and 14) on substrates (11 and 12) respectively by a thick film formation or a flame spray formation. The films of the p-type semiconductor (15) and n-type semiconductor (16) are brought into contact with each other, and gas to be tested is introduced into the contacted part while a bias voltage is being applied between the electrodes. Then, an output corresponding to the concentration of flammable gas component in the gas is obtained. Also, if the films are made of a material produced by mixing particles of p-type and n-type semiconductors, an alternating voltage can be used as the bias voltage.

(57) 要約

p型半導体15とn型半導体16とを基板11,12の上の電極13,14上に厚膜成形または溶射成形し、p型半導体15とn型半導体16の膜を互いに接触するように形成し、両電極間にバイアス電圧を印加しつつ接触部に被検ガスを導入すると、被検ガス中の可燃性ガス成分濃度に応じて出力が得られる。

また、p型半導体の粒子とn型半導体の粒子とを混合した材料により膜を形成するとバイアス電圧を交流電圧とすることができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MW	マラウイ
AU	オーストラリア	GA	ガボン	NL	オランダ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BE	ベルギー	GN	ギニア	NZ	ニュージーランド
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	PT	ポルトガル
BJ	ベナン	IE	アイルランド	RO	ルーマニア
BR	ブラジル	IT	イタリア	RU	ロシア連邦
CA	カナダ	JP	日本	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SK	スロヴァキア共和国
CH	スイス	KZ	カザフスタン	SN	セネガル
CI	コート・ジボアール	LJ	リヒテンシュタイン	SU	ソヴィエト連邦
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TD	チャード
CS	チェコスロヴァキア	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
CZ	チェコ共和国	MC	モナコ	UA	ウクライナ
DE	ドイツ	MG	マダガスカル	US	米国
DK	デンマーク	ML	マリ	VN	ヴェトナム
FI	フィンランド	MN	モンゴル		
ES	スペイン	MR	モーリタニア		

明 細 書

ガスセンサおよびその製造方法

〔技術分野〕

本発明は気体中に微量に含まれるガスの検出に利用する。特に、一酸化炭素、二酸化炭素、水素、炭化水素その他被検ガスを検出するガスセンサに関する。

本発明は、燃料ガスを利用する一般家庭あるいは事業所、鉱業その他の地下作業を伴う作業所、ガスの製造あるいは精製を行う事業所、石油類の輸送または精製を行う設備、その他に広く利用できる。

本発明は、ガス検出に基づき制御を行うプロセス制御に利用できる。

〔背景技術〕

従来から、雰囲気中に漏洩するガスが爆発を起こすあるいは人体に有害であるなどの危険状態になる前に警報を発するガスセンサが広く知られている。特に、一酸化炭素は爆発を起こす状態よりはるかに微量に空気中に混入しても、人体あるいは生物体に危険があるため、混入量が数百PPM程度で警報を発生するものが必要とされている。

従来このためのガスセンサとして、セラミック半導体物質を用いる技術が開発された。この技術は、例えば

文献1. 宮山、柳田「酸化亜鉛ガスセンサー」

窯業協会発行：雑誌「セラミックス」第18巻第11号（1983年11月）

941 - 945 頁

に詳しい記載がある。この技術はセラミック半導体の表面に還元性のガスが接触すると、半導体の表面にある吸着酸素がそのガスと反応することにより減少し、ポテンシャル障壁の高さと幅が減少するため、電子の移動が容易になり比抵抗が減少する性質を利用するものである。

また、本願発明の発明者の一人は、整流特性のある金属と半導体、あるいは一つのセラミック半導体と異種のセラミック半導体の接合が、水素ガスまたは水蒸気に反応することに気付き、整流特性の変化を空気中の水素または水蒸気の検知

に利用することが将来有望であることを提言した。これは、

文献2. 宮山、柳田「ガスセンサー材料開発の新しい展開」

雑誌「電気化学」第50巻第1号（1982年1月）92 - 98頁

あるいは

文献3. 柳田他「半導体接合の相対湿度に対する電流電圧特性」

日本応用物理学会発行の英文論文誌 (Japanese Journal of Applied Physics) 第22巻第12号1983年12月1933頁

に記載されている。

本願発明の発明者の一人は、上記公知の文献で、整流特性のある半導体接合が空気中の水素ガスおよび水蒸気の検出に有効であることを示唆したが、この段階ではその作用が十分に解明されていなかったもので、検出できるガスの種類、工業的に利用できる方法または装置の構成などは明らかにされていない。

本願出願人の一部は、低温で被検ガスの種類を選択的に検出することができるガス検出方法およびガスセンサについて既に特許出願し、その出願が、

文献4. 特開昭62 - 90529号公報

として公開されている。この公報には、互いに接触させることにより整流特性をもつ二種類の固体物質を接触面を介して機械的に接触させ、その接触面に空隙を形成しておき、その空隙に試料ガスを導くことが示されている。このようにすると、バイアス電圧の変化により感応するガスの種類が変化する。これは、被検ガスの種類により、その半導体物質表面のポテンシャル障壁エネルギー準位が異なる値に変化するためと考えられる。

また、上記一部の出願人は、文献4に示されたと同等の構造を用いて二酸化酸素を検出できることについても特許出願し、その出願は、

文献5. 特開昭62 - 90528号公報

として公開されている。

本発明は、上述の文献4および5に開示されたガスセンサをさらに改良し、実用的な特性をもち、しかも大量生産に適したガスセンサを提供することを目的とする。さらに具体的に本発明は、安定な特性を示し、接触部に導入する被検ガスの流通をよくし、半導体接触部とガスとの接触面積を増大させ良好な特性を示すガ

スセンサを提供することを目的とする。

〔発明の開示〕

本発明の第一の観点はガスセンサであり、相互に接触するp型半導体膜およびn型半導体膜が、それぞれ基板上に厚膜として形成されたことを特徴とする。ここで厚膜とは、塗布もしくは印刷およびその後の焼成または乾燥により形成される膜、あるいは溶射により形成される膜をいう。

p型半導体としては、CuO、NiO、CoO、Cr₂O₃、Cu₂O、MoO₂、Ag₂O、Bi₂O₃、Pr₂O₃、MnO、SiCのいずれか、またはそれを組み合わせたものを用いることができる。また、n型半導体としては、MgO、Al₂O₃、SiO₂、V₂O₅、Fe₂O₃、SrO、Nb₂O₅、Nb₂O₄、Nb₂O₃、BaO、Ta₂O₃、Ta₂O₅、CeO₂、ZnO、TiO₂、SnO₂、WO₃、Nd₂O₃、SiC、BaTiO₃、PbTiO₃、SrTiO₃のいずれか、またはそれを組み合わせたものを用いることができる。これらの材料は、その多くが一般に絶縁体として分類されるものであるが、それは室温の場合であって、それより高いある程度の温度範囲では半導体としての性質を示す。

半導体膜には、Li₂O、Al₂O₃、SiO₂、Nb₂O₅、Cr₂O₃、CaO、La₂O₃、Ga₂O₃のいずれか一以上の材料を添加剤として含むことができる。

二つの半導体の接触部以外への通気を遮断する手段が設けられていることが望ましい。

本発明の第二の観点はその製造方法であり、p型半導体材料の粒子を主成分とする第一のペースト状物質とn型半導体材料の粒子を主成分とする第二のペースト状物質とを電気絶縁性の基板表面に形成された二つの電極にそれぞれ接するように、かつこの第一および第二のペースト状物質が相互に接するように塗布もしくは印刷し、そのペースト状物質を焼成することを特徴とする。この製造方法は溶射によることができる。すなわち、p型半導体材料の粒子を主成分とする第一のペースト状物質とn型半導体材料の粒子を主成分とする第二のペースト状物質とを電気絶縁性の基板表面に形成された二つの電極にそれぞれ接するように、かつこの第一および第二のペースト状物質が相互に接するように溶射することを特徴とする。

本発明の第三の観点はガスセンサであり、p型半導体材料の粒子およびn型半導体材料の粒子が相互に接触するように混練され固体に成形され、この固体に二つ

の電極が設けられ、前記粒子の接触部に被検ガスを含む気体が導入される構造を備えたことを特徴とするガスセンサが提供される。

本発明の第四の観点はその製造方法であり、p型半導体材料による粒子およびn型半導体材料による粒子を共に含む混練したペースト状物質を電気絶縁性の基板表面に形成された電極に接するように塗布もしくは印刷し、そのペースト状物質を焼成することを特徴とする。この製造方法は溶射によることができる。すなわち、p型半導体材料による粒子およびn型半導体材料による粒子を共に含む混練したペースト状物質を電気絶縁性の基板表面に形成された電極に接するように溶射することを特徴とする。

ペースト状物質の製法について説明すると（図47、図48参照）、ペースト状物質は固形粒子分とビヒクルとからなり、固形粒子分100重量部に対してビヒクルを5～200重量部の範囲で加える。これにより塗布または印刷の際の膜厚を制御することができる。また焼成のときにできる厚膜の多孔質具合を制御することができる。ビヒクルは有機溶剤にエチルセルロースその他誘導体を溶解させた溶液がよい。エチルセルロースは塗膜性状を良くする性質があり、溶剤の配合および量はペースト状物質の粘度と焼成時の温度その他を考慮して選ぶ。固形粒子分はp型半導体材料およびまたはn型半導体材料の粒子およびガラス粉その他添加材である。半導体粒子の添加材に対する配合比は5～95重量%の間に選ぶ。このように秤量された固形粒子分およびビヒクルを予備混練し、固形粒子分の二次あるいは三次凝集をほぐし、さらにビヒクルに固形粒子分を均一に分散させるための分散粉碎混練を行う。さらに均一性を高めるために仕上げ混練を行うことがよい。

予備混練は自動乳鉢あるいは擂潰機といわれる乳鉢および乳棒による自動化された混練手段を用いる。固形粒子分の二次あるいは三次凝集をほぐすには一般に3本ロールといわれるロールミルを使用した。さらに固形粒子分の均一性を高めるために仕上げ混練を行う。仕上げ混練は同じく自動乳鉢あるいは擂潰機を用いる。

ペースト状物質を厚膜に形成するにはペースト状物質を基板に印刷することがよい。一般にスクリーン印刷といわれる公知の方法で行うことができる。ペースト状物質をアプリケーションタその他で基板に塗布することによっても実現できる。

次いで塗布または印刷により形成した塗膜を予備乾燥する。これにより溶剤を

揮発させて塗膜の流れ出しを防止することができる。予備乾燥の温度は100～200℃の任意の温度で1～30分行うことがよい。次にビヒクル分を揮発させて固形分を残すために200～350℃のほぼ一定温度で1～60分程度の本乾燥を行う。続いて350～1450℃の間の任意の温度で5～180分程度の焼成を行う。

上述の文献4および文献5に示されたガスセンサでは、p型半導体およびn型半導体としてバルクまたは薄膜を用いていた。本願発明者は、バルクや薄膜の代わりに厚膜を用いてガスセンサを試作したところ、非常に優れた特性が得られることを発見し、この現象を追及して本発明を完成するに至った。厚膜は塗布もしくは印刷およびそれに続く焼成または乾燥により形成される膜、あるいは溶射により形成される膜であり、半導体の場合には、粒径が0.1 μm ～20 μm 程度の粒子を混練して得られるペースト状物質を印刷して焼成する、もしくは溶射により得られる。このようにして形成される厚膜は、従来技術であるバルクとして焼成し形成されたものを機械的に接触させた場合に比べて、

- (1) 安定したp-n接触部が形成され安定した特性を示す、
 - (2) 厚膜あるいは基板を多孔質にしてp-n接触部への被検ガスの導入を効率的にする、
 - (3) p-n接触部とガスとの接触面積を増大させて良好な特性を示す、
- など優れた特長がある。

p型半導体厚膜とn型半導体厚膜とは、同一基板上に並んで形成してもよく、別々の基板に形成した後に互いに接するように配置してもよい。

さらには、p型半導体の粒子とn型半導体の粒子とが互いに混ざりあった状態で膜の内部でp型半導体の粒子とn型半導体の粒子とを互いに接触させ、その接触部に被検ガスが導入されるような構造にしてもよいことがわかった。この構造は実用的な構造として特に安定であり優れたものである。

p型半導体厚膜とn型半導体厚膜とを別々に形成した場合には、通常は、その接触部に対して順方向バイアス電圧を与え、その電流の変化により被検ガスを検出する。p型半導体の粒子とn型半導体の粒子とを混ぜた場合には、半導体粒子間に順方向と逆方向との区別はなく、バイアス電圧として交流を利用することもできる。

電極は基板と半導体厚膜との間に設けてもよく、半導体厚膜の表面に設けてもよい。電極についても厚膜形成することが便利である。

〔図面の簡単な説明〕

図1は本発明第一実施例のガスセンサを示す図。

図2は第一実施例の使用状態を示す図。

図3は電極パターンの一例を示す図。

図4は電極パターンの別の例を示す図。

図5は電極パターンの別の例を示す図。

図6はペースト状物質の配合およびその調合の手順を説明する図。

図7は第一実施例の試験結果を示す図であり、被験ガスの種類を時間の経過に応じて切り替えたときの電流値の変化を示す図。

図8aは本発明の第二実施例を示す平面図であり、図8bはその断面図。

図9は第二実施例で用いられる電極パターンを示す図。

図10は第二実施例の試験結果を示す図であり、被験ガスの種類を時間の経過に応じて切り替えたときの電流値の変化を示す図。

図11aは第二実施例の一部変更例を示す平面図であり、図11bはその横断面図。

図12は第二実施例の試験結果を示す図であり、被験ガスの種類を時間の経過に応じて切り替えたときの電流値の変化を示す図。

図13は本発明の第四実施例を示す横断面図。

図14は第五実施例を示す横断面図。

図15は本発明の第六実施例を示す横断面図であり、ガスセンサとしての組み立て前の状態を示す図。

図16は第六実施例の組み立て後の状態を示す横断面図。

図17は第五実施例の試験結果を示す図であり、被験ガスの種類を時間の経過に応じて切り替えたときの電流値の変化を示す図。

図18は第六実施例の一部変更例を示す斜視図。

図19は図18と同じガスセンサの横断面図。

図20は本発明の第七実施例を示す横断面図であり、ガスセンサとしての組み立て前の状態を示す図。

図 21 は第七実施例の組み立て後の状態を示す横断面図。

図 22 は第七実施例の構造の一部を変更した例を示す図。

図 23 は第八実施例の構造を示す図。

図 24 は図 23 の一部変更例を示す図。

図 25 は本発明の第九実施例を示す平面図。

図 26 は電極パターンを示す平面図。

図 27 はペースト状物質の配合およびその調合の手順を説明する図。

図 28 は第九実施例の試験結果を示す図であり、横軸はバイアス電圧を示し、縦軸は電流変化率を示す。

図 29 は第九実施例の試験結果を示す図であり、被験ガスの種類を時間の経過に応じて切り替えたときの電流値の変化を示す図。

図 30 は図 28 の試験結果に対して電極間距離を変えたときの同様の試験結果を示す図。

図 31 は第九実施例の試験結果を示す図であり、横軸に Cl_2 ガスの濃度、縦軸に電流変化率を示す。

図 32 は第九実施例の一部変更例を示す断面図。

図 33 は第一実施例の構造によるガスセンサの別の試験結果を示す図であり、被験ガスの種類を時間の経過に応じて切り替えたときの電流値の変化を示す図。

図 34 は本発明の第十実施例を示す平面図。

図 35 は本発明の第十一実施例を示す平面図。

図 36 は pn 混合半導体厚膜の微視的構造を説明する図。

図 37 は pn 混合半導体厚膜に交流を印加する例を示す配線図。

図 38 は pn のそれぞれの酸化物半導体を別個に設けた場合に交流で動作させる例を示す図。

図 39 は等価回路を示す図。

図 40 はヒータパターンの一例を示す図。

図 41 は円筒形の基板と電極を示す斜視図。

図 42 は円筒形の基板と電極に pn 混合半導体厚膜を設けた例を示す斜視図。

図 43 は円筒形状の基板に溶射により pn 混合半導体材料粒子を吹きつける説明

図。

図 44 は円筒形の基板を用いた場合のヒータの例を示す図。

図 45 は円筒形の基板を用いた場合のヒータの別の例を示す図。

図 46 は CuO 厚膜と ZnO 厚膜とを圧接したガスセンサの特性例を示す図。

図 47 はガスセンサの製造方法を示す図であり、ペースト状物質の作製方法を示す図。

図 48 はガスセンサの製造方法を示す図であり、印刷工程および焼成工程の手順を示す図。

図 49 は NiO 厚膜と ZnO 厚膜とを圧接して順方向バイアスを印加したときのバイアス電圧に対する電流変化比を示す図。

図 50 は CuO 厚膜と ZnO 厚膜とを圧接して逆方向バイアスを印加したときのバイアス電圧に対する電流変化比を示す図。

図 51 は CuO - NiO 厚膜と ZnO 厚膜とを圧接して順方向バイアスを印加したときのバイアス電圧に対する電流変化比を示す図。

図 52 は CuO 厚膜と TiO_2 厚膜を圧接して順方向バイアスを印加したときのバイアス電圧に対する電流変化比を示す図。

図 53 は pn 混合半導体厚膜のバイアス電圧対電流の特性例を示す図。

図 54 は pn 混合半導体厚膜に交流電圧を印加したときの電圧変化を示す図。

図 55a は pn を別個に設けたガスセンサの構造例を示す平面図であり、図 55b はその横断面図。

図 56 は図 55a および図 55b の構造により得られた特性例を示す図。

図 57 は試作したガスセンサの特性を調べるために用いた試験装置の概略的な構成を示す図。

〔発明を実施するための最良の形態〕

〔第一実施例〕

図 1 は本発明第一実施例のガスセンサを示す図であり、図 2 はその使用状態を示す図である。これらの図では、p 型半導体厚膜と n 型半導体厚膜との接触部を横から見た構造を示す。

この実施例は、基板 11 の表面に電極 13 を備え、この電極 13 に接続されるよう

にp型半導体厚膜15を備える。また、基板11とは別個の基板12を備え、その表面に電極14を備え、この電極14の表面にn型半導体厚膜16を備える。p型半導体厚膜15とn型半導体厚膜16とは機械的に接触され、その接触部に被検ガスを含む気体が導入される構造となっている。

ここで本実施例の特徴とするところは、p型半導体厚膜15およびn型半導体厚膜16がそれぞれ厚膜形成されていることにある。すなわち、p型半導体厚膜15は、p型半導体材料の粒子を主固形成分とするペースト状物質を電極13に接するように基板11に印刷し、そのペースト状物質を焼成することにより形成された膜である。n型半導体厚膜16も同様に、n型半導体材料の粒子を主固形成分とするペースト状物質を電極14に接するように基板12に印刷し、そのペースト状物質を焼成することにより形成された膜である。

この実施例において基板11および基板12にそれぞれ印刷されたペースト状物質を乾燥させてから、互いに接触させるように重ね合わせてから焼成を行うことがよい。このようにすると二つの半導体厚膜15および16を相互に接触させるとともに機械的に固定することができる。

この実施例を動作させるには、図2に示すようにp側の電極13に正、n型の電極14に負の直流電圧、すなわち順方向バイアス電圧を印加する。このときの動作は上述の文献1に示されたものと原理的に同等であり、二つの半導体厚膜15、16の接触部に被検ガスを含む気体が導入されると接触部に流れる電流値が変化することを利用する。

図3ないし図5は電極13、14のパターン例を示す。図3はある領域の全体を電極にしたものであり、図4は櫛型パターン、図5は格子の面積に変化が設けられた格子状パターンを示す。電極13、14についても厚膜形成することが便利であり、そのときには種々のパターンの電極を形成することができる。

第一実施例のペースト状物質の配合を表1に示す。

表 1

p型半導体材料粒子よりなるペースト状物質	
ビヒクル	
エチセル	7 g
BCA	35 g
α -テルピネオール	3 g
DBP	2 g
固形粒子分	
CuO	140 g
ガラス粉	14 g
p型半導体材料粒子よりなるペースト状物質	
ビヒクル	
エチセル	7 g
BCA	35 g
α -テルピネオール	35 g
DBP	23 g
固形粒子分	
ZnO	140 g
ガラス粉	14 g

ペースト状物質の調合手順を図6に示す。BCAはブチルカルビトールアセテートである。DBPはフタル酸ジ-n-ブチルである。

図4に示す電極を用いて図2に示す回路により図1の構造のガスセンサの試験結果を図7に示す。この図において横軸は時間であり、ガスセンサの温度と、ガスの切り替えタイミングを示すガス切替信号と、それに対する電流の時間変化とを示す。単位は電流がpA、温度が $\times 10^{\circ}\text{C}$ である。すなわち、ガスセンサの温度を 260°C に維持し、バイアス電圧は直流で順方向に0.7Vを印加した。被験ガスはCO、 H_2 、 C_3H_8 であり、それぞれ濃度を4000ppmとした。

図7からそれぞれの被験ガスに対して感度があることが分かる。特にこの条件ではCOに対して優れた感度があることがわかる。

〔第二実施例〕

図8aおよび図8bは本発明の第二実施例を示す図であり、図8aは平面図、図8bは横断面図である。また、図9はこの実施例で用いられる電極パターンを示す。

この実施例は、同一の絶縁性基板 21 の表面に二つの櫛型電極 23、電極 24 が設けられ、p 型半導体厚膜 25 および n 型半導体厚膜 26 がそれぞれ電極 23、24 に接するように同じ面に形成されたことが第一実施例と異なる。二つの半導体厚膜 25、26 は、互いに接し、かつその接触部に被検ガスを含む気体が導入されるようになっている。

ペースト状物質の配合は上に示した表 1 の通りである。

図 9 に示す電極を用い、図 8a および図 8b に示す構造のガスセンサを図 2 に示す回路で試験した。試験結果を図 10 に示す。図 10 の横軸は時間であり縦軸は電流および接触部の温度である。

ガスセンサの温度は 260℃ に維持され、バイアス電圧は直流であり順方向に 1V である。被検ガスは CO、 H_2 、 C_3H_8 でそれぞれ濃度を 4000ppm とした。

図 10 から各被検ガスに対してかなりの感度を示すことがわかる。

〔第三実施例〕

図 11a および図 11b は第三実施例の構造を示す図である。この第三実施例は第二実施例の一部変更例というべき構造であり、図 11a は平面図、図 11b は横断面図である。この例では、p 型半導体厚膜 25 および n 型半導体厚膜 26 の表面に、p-n 接触部を除いて保護膜 27 を設けた。この保護膜 27 はガスを遮断し、p-n 接触部以外にはガスが触れないようにしたものである。ペースト状物質の配合は上の例に示した表 1 の通りである。

図 12 にこの第三実施例についての試験結果を示す。図 12 の横軸は時間であり縦軸は電流変化量および接触部の温度である。ここでは、ガスセンサの温度と、ガスの切り替えタイミングを示すガス切替信号と、それに対する電流の変化とを示す。この試験条件は上記図 10 に示す第二実施例と同一条件である。すなわちガスセンサの温度は 260℃、バイアス電圧は順方向に 1V である。被検ガスは CO、 H_2 、 C_3H_8 でそれぞれ濃度を 4000ppm とした。

この結果から第三実施例では第二実施例に比べて CO ガスの選択性が強まり接触部の電流変化が顕著になったことがわかる。

〔第四および第五実施例〕

図 13 は本発明の第四実施例を示す横断面図である。図 14 は第五実施例を示す横

断面図である。これらの実施例は、基板に対する電極と半導体厚膜との位置関係が第二実施例と異なる例である。このように電極を形成することができる。図13に示した第四実施例では、基板31の表面に直接にp型半導体厚膜35とn型半導体厚膜36とが形成され、その表面にそれぞれ電極33、34が設けられている。図14に示した第四実施例では、基板41の表面にn側の電極44とp型半導体厚膜45とが形成され、その表面にそれぞれn型半導体厚膜46とp側の電極43とが形成されている。これらの例に示したp型とn型の配置を反転させて形成することもできる。

[第六実施例]

図15および図16はそれぞれ本発明の第六実施例を示す横断面図であり、図15はガスセンサとしての組み立て前の状態、図16は組み立て後の状態を示す。この実施例は、二つの半導体厚膜を面状ではなく離散的に形成し、p型半導体厚膜とn型半導体厚膜とを半ピッチずらして接触させたところに特徴がある。すなわち、基板51の表面には櫛型の電極53が設けられ、この電極53に接してp型半導体厚膜55が形成される。基板52の表面には、同様に、櫛型の電極54とこれに接するn型半導体厚膜56とが設けられる。p型半導体厚膜55とn型半導体厚膜56とは、図15に示すように、半ピッチずれて接触させられる。この場合には、p型半導体厚膜55およびn型半導体厚膜56をそれぞれ電極53、54の側面にも設けることが望ましい。これにより接触面積が確保されガスの流通性が良くなる。

図17はこの第六実施例の試験結果を示す図である。すなわち図16に示す構造のガスセンサを図2に示す回路で試験したものである。図17の横軸は時間であり縦軸は電流および接触部の温度である。この図にはさらに、ガス切替信号のタイミングを示す。この第六実施例のペースト状物質の配合は前記表1に示す通りである。この試験条件は上記図10に示す第二実施例と同一条件である。すなわちガスセンサの温度は260℃、バイアス電圧は順方向に1Vである。被験ガスはCO、H₂、C₃H₈でそれぞれ濃度を4000ppmとした。

この結果からこの構造では電流の絶対値が大きくなっていることが分かる。これは接触部の面積が実質的に大きくなっているものと考えられる。

図18および図19は第六実施例の一部変更例を示す図であり、図18は斜視図、図

19は横断面図を示す。この例では、二枚の基板51、52を機械的に圧接するため、ガラス粉を溶かして溶着させている。溶着部59は、ガスが通り易いように点状に形成され、かつ機械的圧接状態が安定する。この構造により製造歩留りが向上する。

〔第七実施例〕

図20および図21は本発明の第七実施例を示す横断面図であり、図20はガスセンサとしての組み立て前の状態、図21は組み立て後の状態を示す。

この実施例は、p型半導体厚膜とn型半導体厚膜とのピッチをずらさずに、その頂部が互いに接触する構造とした点が第六実施例と異なる。すなわち、基板61の表面には櫛型の電極63が設けられ、この電極63に接してp型半導体厚膜65が形成される。基板62の表面には、同様に、櫛型の電極64とこれに接するn型半導体厚膜66とが設けられる。p型半導体厚膜65とn型半導体厚膜66とは、互いに対面するように配置される。この構成では製造上の交差が大きくとれるから製造コストを小さくできる。なお、図19および図20では電極63、64の側面には半導体厚膜を設けていないが、第六実施例と同様にこの部分を半導体厚膜で覆ってもよい。

図22は第七実施例の一部変更例を示す断面図である。この例は、基板61、62、電極63、64、p型半導体厚膜65およびn型半導体厚膜66のそれぞれについて、その少なくとも一部を多孔質に形成し、この多孔質の部分を被験ガスが通過してp-n接触部に達するようにしたものである。

〔第八実施例〕

図23は第八実施例の横断面図である。この例は第七実施例の一部変更例であり、p型半導体厚膜65とn型半導体厚膜66との接触部を除いて、電極63、64および二つの半導体厚膜65、66を覆うように、保護膜67が設けられる。この保護膜67は、ガスを遮断し、pn接触部以外にはガスが触れないようにする。これにより被験ガスに対する感度がさらに向上する。

図24は図23に示す第八実施例をさらに一部変更した例である。図23の例では、p-nの接触部の側部を露出させて、その領域にガスが導入されるようにしていた。これに対して図24の例では、p-n接触部の側部まで完全に保護膜67で覆い、こ

のp-n接触部にガス通気孔68を設けて積極的にガスを導入する構造となっている。この例では被験ガスに対する感度がさらに向上する。

〔第九実施例〕

図25は本発明の第九実施例を示す平面図であり、図26はこの第九実施例の電極パターンを示す平面図である。

この実施例は、同一の絶縁性基板71の表面に電極73、74を備え、これらの電極73、74に接続されて、p型半導体材料の粒子とn型半導体材料の粒子とが混練され固体に成形されたpn混合半導体厚膜75が設けられたことを特徴とする。

このガスセンサを製造するには、基板71の表面に例えば図26に示すように二つの楕型電極73、74を形成し、その電極73、74の双方に接するように、p型半導体材料による粒子およびn型半導体材料による粒子を均一に混練したペースト状物質を塗布もしくは印刷し、それを焼成する。このペースト状物質の調合手順を図27に示す。

表2

ビヒクル	
エチセル	7 g
BCA	35 g
α -テルピネオール	35 g
DBP	23 g
固形粒子分	
CuO	70 g
ZnO	70 g
ガラス粉	14 g

図26に示す電極パターンにより図25に示すガスセンサの試験を行った結果を図28に示す。横軸はバイアス電圧〔V〕であり、縦軸は電流変化率〔%〕である。ペースト状物質の配合は表2に示す通りである。試験の継続中は接合部を260℃に維持した。被験ガスはCO、H₂とも4000ppmの空気バランスである。図28からわかるように、バイアス電圧3V近辺でCOに対して感度があり、バイアス電圧8V近辺でH₂に対して感度がある。すなわちバイアス電圧により被験ガスの種類に対して選択性があることがわかる。

ペースト状物質の配合を表3のように変更した別のロットについて、図26に示す電極パターンにより図25に示すガスセンサの試験を行った結果を図29に示す。図29の横軸は時間であり縦軸は電流および接触部の温度である。試験の継続中は接合部を260℃に維持した。被験ガスはCO、H₂、C₃H₈はすべて4000ppmの空気バランスである。

図29に示す結果からバイアス電圧5VではC₃H₈に対して電流が減少し、H₂およびCOに対しては増加した。すなわち感度の極性が反対になったことがわかる。COに対する変化量はH₂に対する変化量より大きい。また図28の結果と比べると、CuOとZnOとの配合比を変えると特性の調整ができることがわかる。この結果から電流変化の方向、すなわち電流変化の正負によりガスの性質もしくは種類が識別できることがわかる。この現象については材料の配合、電極間距離、バイアス電圧、加熱温度の影響を受けて識別できるガスの種類が変わる性質のあることが発明者らの試験によりわかっている。

表3

ビヒクル	
エチセル	7 g
BCA	35 g
α -テルピネオール	35 g
DBP	23 g
固形粒子分	
CuO	14 g
ZnO	130 g
ガラス粉	14 g

ペースト状物質の配合比を変える代わりに電極間を変えたときの試験結果を図30に示す。この試験では、図28の場合には電極間（+と-との間）の距離が700 μ mであったものを130 μ mとして実験した。

ペースト状物質をCuOの代わりにSiCとして配合量を表2に準じたの通りにした図26に示す電極パターンによる図25に示すガスセンサについて、Cl₂ガスに対する感度試験を行った結果を図31に示す。この試験は大気中で温度23℃、湿度40%で行いバイアス電圧は5Vである。図31の縦軸に被験ガスに対する電流変化率

を、横軸に Cl_2 ガスのエアバランス（単位 ppm）をそれぞれ示す。

このようにして得られたガスセンサでは、電極 73、74 間に整流特性は得られない。しかし、実際に作製したところ、ガスの存在による比抵抗の変化が観測され、しかも交流で動作することが確認された。これは、p 型半導体と n 型半導体とが粒子の状態で混在し、それぞれの粒子の間に p-n 接触が形成されているためと考えられる。

図 32 は第九実施例の一部変更例を示す断面図である。この例では、基板 71 とし多孔質セラミックを用い、ガスが基板 71 を透過するようにしている。これと組み合わせ、pn 半導体厚膜 75 についても多孔質とすることができる。さらに、電極 73、74 についても多孔質にすることができる。また、pn 半導体厚膜 75 だけを多孔質とすることもできる。

図 32 に示す構造で表 3 に示すペースト状物質の配合により製作したガスセンサの試験結果を図 33 に示す。図 33 の横軸は時間であり縦軸は電流および接触部の温度である。試験の継続中は接合部を 260°C に維持した。バイアス電圧は 5V である。被験ガスは CO 、 H_2 、 C_3H_8 はすべて 4000ppm の空気バランスである。

この例では全体的に電流値が大きく感度が向上していることがわかる。

〔その他の実施例〕

図 34 は本発明の第十実施例を示す平面図であり、図 35 は第十一実施例を示す平面図である。これらの実施例は、電極の配置が第九実施例と異なる。図 34 に示した実施例では、一方の電極が半導体厚膜の表面に設けられる。すなわち、基板 81 の表面に楕型の電極 83 が設けられ、それに接するように、p 型半導体材料の粒子と n 型半導体材料の粒子とが混練され固体に成形された pn 混合半導体厚膜 85 が設けられる。さらに、この pn 混合半導体厚膜 85 の表面に楕型の電極 84 が設けられる。

図 35 に示した実施例では、二つの電極の双方が半導体厚膜の表面に設けられる。すなわち、基板 91 の表面には pn 混合半導体厚膜 95 が設けられ、その表面に、楕型の電極 93、94 が形成される。

図 36 は、pn 混合半導体厚膜の微視的構造を説明する図である。

上述した第九実施例ないし第十一実施例では、p 型半導体と n 型半導体とを別個

に形成するのではなく、互いの粒子が混在するようにしている。このため、図36に示すように、対向する電極103、104のそれぞれに、p型半導体粒子とn型半導体粒子とがそれぞれ接触している。

図37は図36に示すようなp-n接触をもつp型半導体粒子とn型半導体粒子の混合半導体厚膜に交流を印加する例を示す。このような回路で電流の変化を検出することにより被検ガスを検知できる。電源あるいはバイアス電圧として交流電圧を印加できることにより、商用電源を変圧器で変換しあるいは直接に利用することにより整流装置を不要とすることができる利点がある。また、結合コンデンサにより直流成分を除去した交流信号により、検出信号の信号処理を行うことができるから、増幅器や雑音除去回路などを利用しやすく感度が実質的に向上する利点がある。

p型半導体およびn型半導体をそれぞれ別個に設けた場合にも交流で動作させることができる。この交流で動作させる場合の回路例を図38に示す。その等価回路を図39に示す。

図38に示すこのセンサの構造例は第一実施例の一部変更例であり、電極13、14がそれぞれ設けられた基板11、12の双方に、p型半導体厚膜15とn型半導体厚膜16とを設ける。すなわち、第一実施例の構造を2個用いて互いに逆方向にして並列接続したものと等価である。この場合にも、ガスセンサを交流で動作させることができる。交流により動作させると同様に上記のような利点がある。

図40はヒータパターンの一例を示す。半導体を用いたガスセンサは、動作のために加熱する必要がある。そこで、例えば図40に示したパターンのヒータを用いて、基板の裏面から加熱する構造とすることがよい。

図41は基板と電極との形状の例を示す。これまでの実施例では基板として平板状のものを使用した例について説明したが、円筒形の基板111を用い、その表面に電極113、114を設けることもできる。この場合にも、図42に示すように電極113、114の表面にpn混合半導体厚膜115を設けてもよく、電極113、114の少なくとも一方をpn混合半導体厚膜の表面に設けてもよい。基板が円筒形の場合には、塗布もしくは印刷に代えて溶射を用いると厚膜の形成が容易である。

図43に示すように、円筒形の基板をその中心軸まわりに回転させながら、溶射

ノズルを軸方向に移動させ、pn半導体材料粒子を吹きつけながら製作することができる。なお溶射については

文献6. 産業技術サービスセンター発行

「最新表面処理技術総覧」昭和62年12月21日、第4章溶射

文献7. 通産省ファインセラミックス室編、オーム社刊

「ファインセラミックスハンドブック」第8章

に詳しい記載がある。

図44および図45は円筒形の基板を用いた場合のヒータの例を示す。すなわち円筒形の基板の内部にヒータを挿入する構造を示す。基板が円筒形の場合には、コイル状のヒータを用いて均一に加熱できる。また、図45に示すようにヒータの巻き方を工夫することで、円筒形であっても電磁場の影響が少なくなるようにできる。

図46は図1に示す構造で前記例とは別のCuO厚膜とZnO厚膜とを圧接したガスセンサの特性例を示す図であり、CO、H₂およびC₃H₈のそれぞれの存在下におけるバイアス電圧に対する電流変化量を示す。

図47および図48はこの特性の測定に使用したガスセンサの製造方法を示す図であり、図47はペースト状物質の作製方法、図48は印刷工程および焼成工程の手順を示す。

図49ないし図50はCO、H₂およびC₃H₈のそれぞれに対する試作ガスセンサの特性例を示す図であり、図49はNiO厚膜とZnO厚膜とを圧接して順方向バイアスを印加したとき、図50はCuO厚膜とZnO厚膜とを圧接して逆方向バイアスを印加したとき、図51はCuO-NiO厚膜とZnO厚膜とを圧接して順方向バイアスを印加したとき、図52はCuO厚膜とTiO₂厚膜を圧接して順方向バイアスを印加したときのそれぞれバイアス電圧に対する電流変化比を示す。CO、H₂およびC₃H₈のそれぞれの濃度は4000ppm、雰囲気温度は260℃とした。

COガス感度とガス選択性は表4のとおりであった。なお、使用した添加剤を表4の中に括弧書きで示す。

表 4

CO ガス感度とガス選択性

n	p	CuO	NiO (LiO ₂)	CoO (LiO ₂)
ZnO		◎	○	○
TiO ₂ (Nb ₂ O ₅)		○	△	△
SnO ₂		○	○	○
WO ₃		○	○	○

◎：感度、選択性ともに非常に優れている。

○：感度、選択性ともに優れている。

△：感度、選択性ともにある。

×：感度、選択性ともにない。

図 53 は pn 混合半導体厚膜のバイアス電圧対電流の特性例を示す。ただし、縦軸は電流値の絶対値である。この例では、CuO と ZnO とを混合したものであり、雰囲気温度 260℃ で測定した。この図 53 に示したように、電極間では整流特性は得られない。

図 54 は図 53 と同じ pn 混合半導体厚膜に交流電圧を印加したときの電圧変化を示す。この図 54 に示したように、雰囲気が空気のみときと空気に 4000ppm の CO を混入したときとで電圧が異なっている。

pn 混合半導体膜に類似した例として、p 型の領域と n 型の領域とを混合させたガスセンサの構造例を図 55a および図 55b に示し、その構造で得られた特性例を図 56 に示す。図 55a は平面図であり、図 55b は横断面図である。図 56 の横軸は時間であり縦軸は電流および接触部の温度である。この例では、櫛型電極の表面に CuO と ZnO とを互いに接するように配置したガスセンサを用い、10V のバイアス電圧を印加し、雰囲気温度 260℃ で CO、H₂ および C₃H₈ を順番に導入したときの電流値の変化を測定した。それぞれのガスの濃度は 4000ppm とした。

図 57 は試作したガスセンサの特性を調べるために用いた試験装置の概略を示す。測定は、被測定ガスセンサ 200 を管状炉 203 内に配置し、この管状炉 203 に電

磁弁201および質量流量計202を経由して空気、CO、H₂またはC₃H₈を流し、その温度を温度コントローラ204により制御して行った。被測定ガスセンサ200への印加電圧および電流は電圧電流計205により測定し、その測定値はパーソナルコンピュータ206により処理して外部局装置207に蓄えた。

電磁弁201は空気、3レベルのCO、H₂、C₃H₈、またはNO_xのいずれかを選択して管状炉203に供給できる構成となっており、コントローラ208からリレー209を介して供給される制御信号により動作する。パーソナルコンピュータ206は、電圧電流計205の検出した電流値を取り込むと、適当な時間が経過した時点でガス切替のための制御信号をコントローラ208に出力する。

〔産業上の利用可能性〕

以上説明したように、本発明のガスセンサは、特性が優れ、しかも大量生産に適している。さらに本発明は、安定な特性を示し、接触部に導入する被検ガスの流通をよくし、半導体接触部とガスとの接触面積を増大させ良好な特性を示すガスセンサを提供することができる。本発明は、一酸化炭素、水素、炭化水素その他の被検ガスの検出に利用でき、一般家庭あるいは事業所、鉱業その他の地下作業を伴う作業所、ガスの製造あるいは精製を行う事業所、石油類の輸送または精製を行う設備、その他で効果的に利用できる。さらに、ガス検出に基づき制御を行うプロセス制御に利用して極めて効果的である。

請求の範囲

1. p型半導体膜とn型半導体膜とが相互に接触する構造に配置され、前記二つの半導体膜にそれぞれ接続された二つの電極を備え、前記二つの半導体膜の接触部に被検ガスを含む気体が導入される構造を備えたガスセンサにおいて、

前記p型半導体膜および前記n型半導体膜がそれぞれ基板上に形成された厚膜であることを特徴とするガスセンサ。

2. 前記p型半導体膜はその材料がCuO、NiO、CoO、 Cr_2O_3 、 Cu_2O 、 MoO_2 、 Ag_2O 、 Bi_2O_3 、 Pr_2O_3 、MnO、SiCのうちから選ばれた一以上の材料である請求項1記載のガスセンサ。

3. 前記n型半導体膜はその材料がMgO、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 、SrO、 Nb_2O_5 、 Nb_2O_4 、 Nb_2O_3 、BaO、 Ta_2O_3 、 Ta_2O_5 、 CeO_2 、ZnO、 TiO_2 、 SnO_2 、 WO_3 、 Nd_2O_3 、SiC、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、 SrTiO_3 のうちから選ばれた一以上の材料である請求項1記載のガスセンサ。

4. 前記接触部以外への通気を遮断する手段を含む請求項1記載のガスセンサ。

5. 前記基板は、少なくとも被検ガスを前記接触部に導入する部分が多孔質である請求項1記載のガスセンサ。

6. 前記厚膜が多孔質である請求項1記載のガスセンサ。

7. 前記p型半導体膜および前記n型半導体膜が半導体として動作する温度に加熱する手段を備えた請求項1記載のガスセンサ。

8. 請求項1記載のガスセンサに備えられた二つの電極に前記接触部にバイアス電圧を与えるように接続された電源と、前記接触部を流れる電流の変化を検出する手段とを備えたガスセンサ回路。

9. p型半導体材料の粒子を含みn型半導体材料をほとんど含まない第一のペースト状物質およびn型半導体材料の粒子を含みp型半導体材料をほとんど含まない第二のペースト状物質を電気絶縁性の基板表面に形成された二つの電極にそれぞれ接するように、かつ前記第一および第二のペースト状物質が相互に接するように塗布もしくは印刷し、その第一および第二のペースト状物質を焼成することを特徴とするガスセンサの製造方法。

10. p型半導体材料の粒子を含みn型半導体材料をほとんど含まない第一の物質およびn型半導体材料の粒子を含みp型半導体材料をほとんど含まない第二の物質を電気絶縁性の基板表面に形成された二つの電極にそれぞれ接するように、かつ前記第一および第二の物質が相互に接するように溶射することを特徴とするガスセンサの製造方法。

11. p型半導体粒子およびn型半導体粒子を共に含み、このp型半導体粒子とこのn型半導体粒子とが相互に接触するように混練され固体に成形され、この固体に二つの電極が設けられ、前記粒子の接触部に被検知ガスを含む気体が導入される構造を備えたことを特徴とするガスセンサ。

12. 前記固体は絶縁物基板上に形成された厚膜であり、前記二つの電極の少なくとも一つはこの基板表面に形成された導体膜である請求項11記載のガスセンサ。

13. 前記基板はセラミック基板であり、前記厚膜は多孔質である請求項12記載のガスセンサ。

14. 前記基板が多孔質である請求項12記載のガスセンサ。

15. 前記基板が多孔質であり、かつ前記厚膜は多孔質である請求項12記載のガスセンサ。

16. 前記p型半導体はその材料がCuO、NiO、CoO、Cr₂O₃、Cu₂O、MoO₂、Ag₂O、Bi₂O₃、Pr₂O₃、MnO、SiCのうちから選ばれた一以上の材料である請求項11記載のガスセンサ。

17. 前記n型半導体はその材料がMgO、Al₂O₃、SiO₂、V₂O₅、Fe₂O₃、SrO、Nb₂O₅、Nb₂O₄、Nb₂O₃、BaO、Ta₂O₃、Ta₂O₅、CeO、ZnO、TiO₂、SnO₂、WO₃、Nd₂O₃、SiC、BaTiO₃、PbTiO₃、SrTiO₃のうちから選ばれた一以上の材料である請求項11記載のガスセンサ。

18. 前記p型半導体および前記n型半導体が半導体として動作する温度に加熱する手段を備えた請求項11記載のガスセンサ。

19. 請求項11または12記載のガスセンサに備えられた二つの電極に接続された電源と、その電極を通じて流れる電流の変化を検出する手段とを備えたガスセンサ回路。

20. 前記電源は交流電源である請求項19記載のガスセンサ回路。

21. p型半導体材料の粒子およびn型半導体材料の粒子を共に含む混練したペースト状物質を電気絶縁性の基板表面に形成された電極に接するように塗布もしくは印刷し、そのペースト状物質を厚膜状に焼成することを特徴とするガスセンサの製造方法。

22. p型半導体材料の粒子およびn型半導体材料の粒子を共に含み均一に混合した物質を電気絶縁性の基板表面に形成された電極に接するように溶射して厚膜を形成させることを特徴とするガスセンサの製造方法。

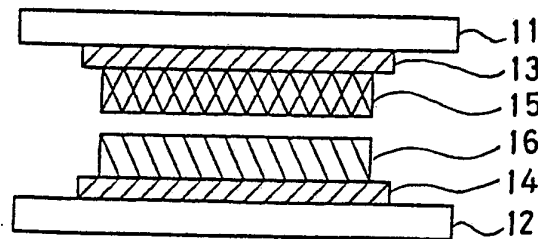


FIG. 1

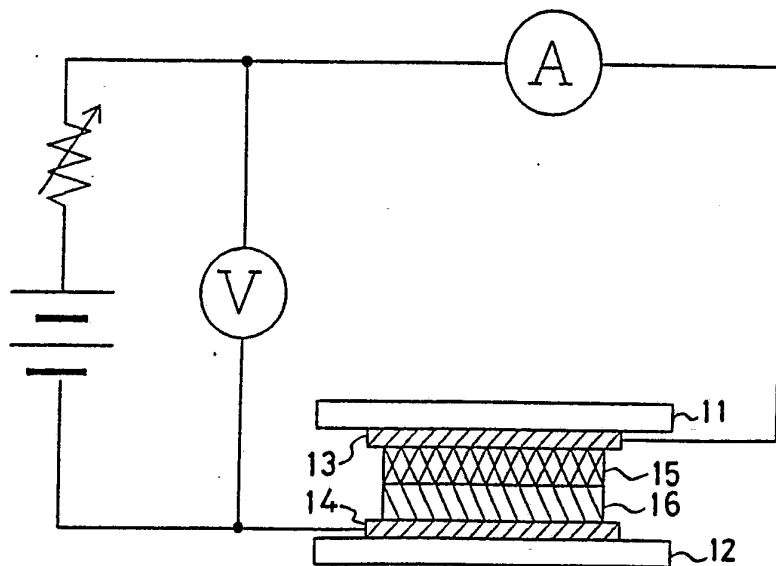


FIG. 2

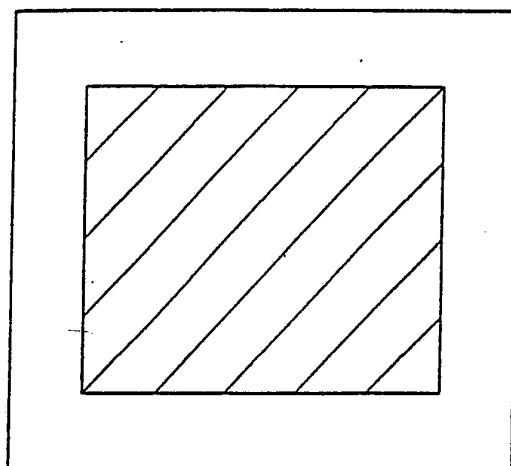


FIG. 3

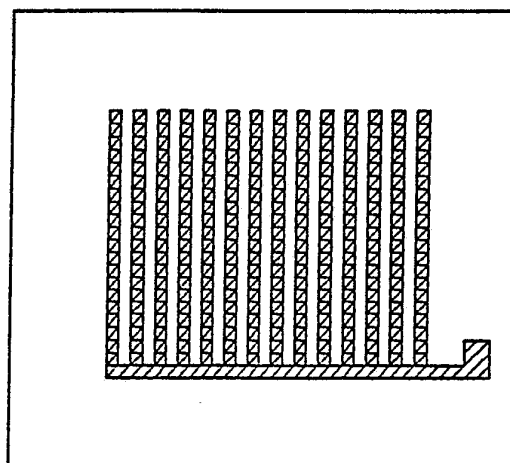


FIG. 4

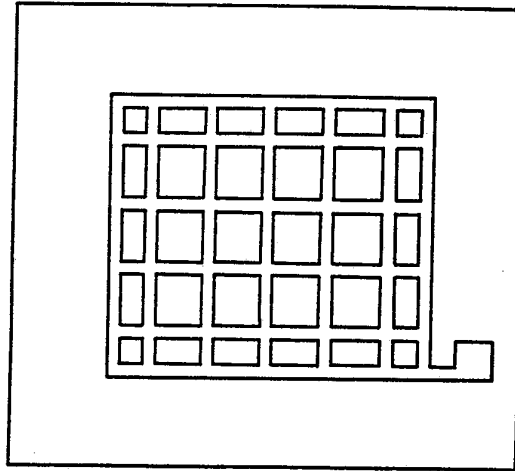


FIG.5

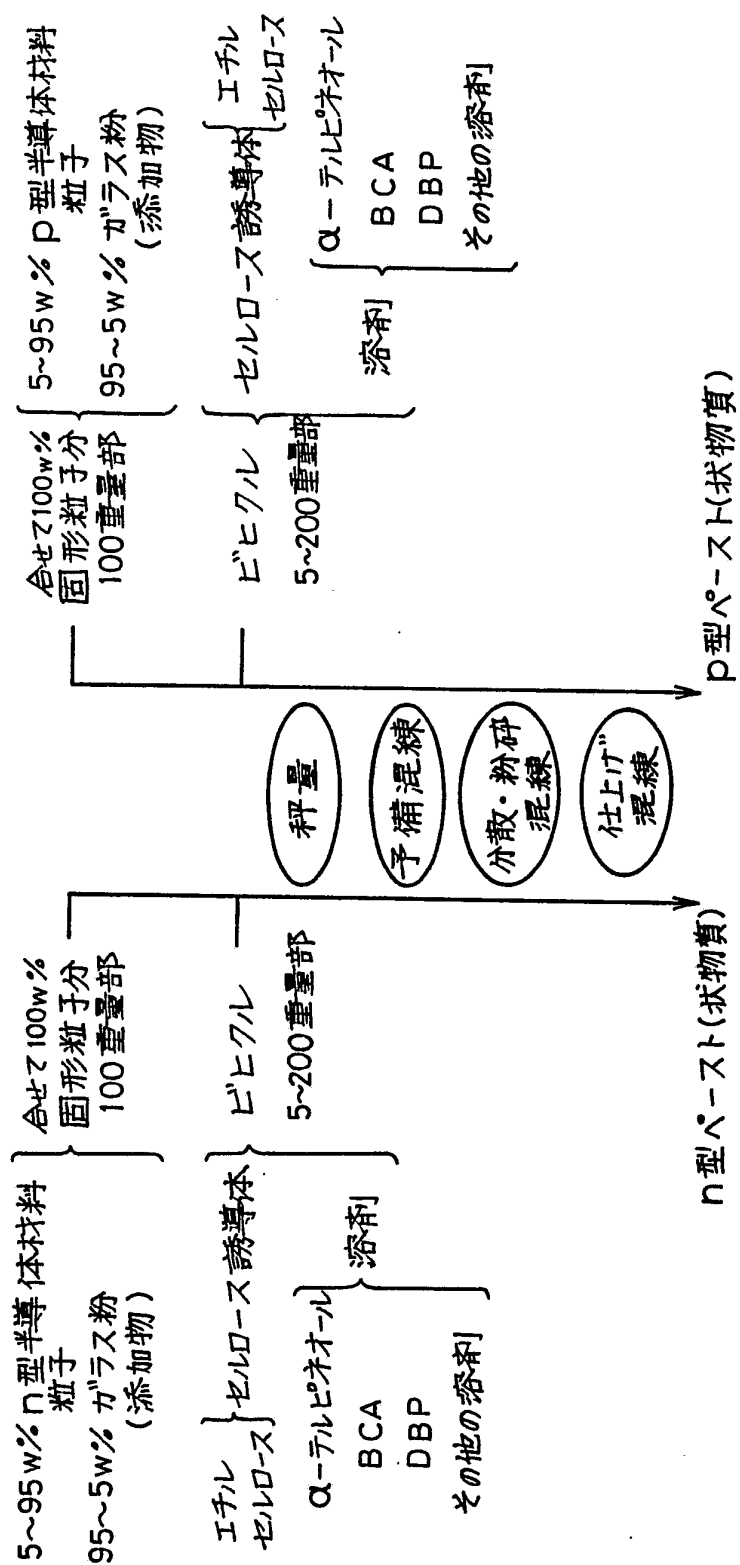


FIG. 6

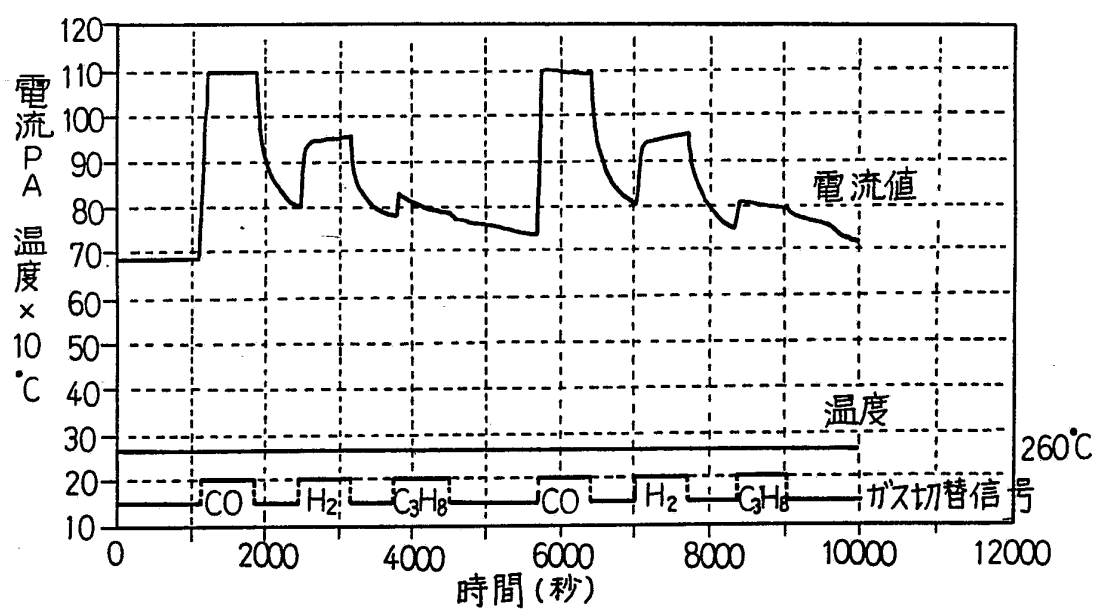


FIG. 7

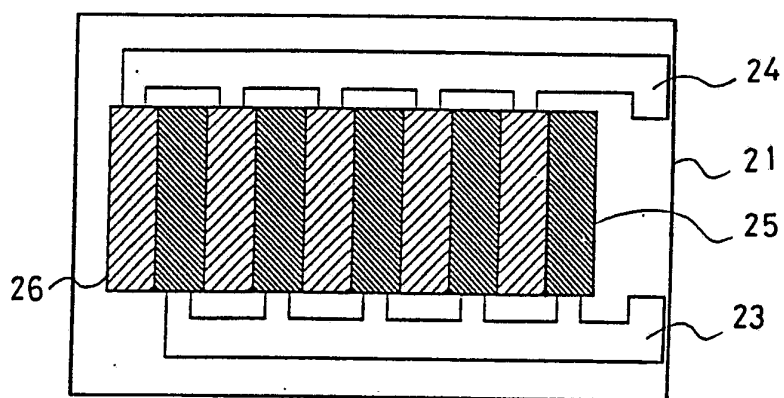


FIG. 8a

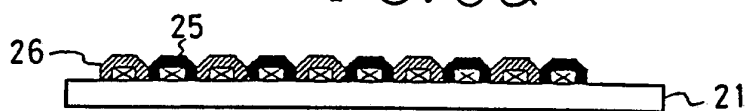


FIG. 8b

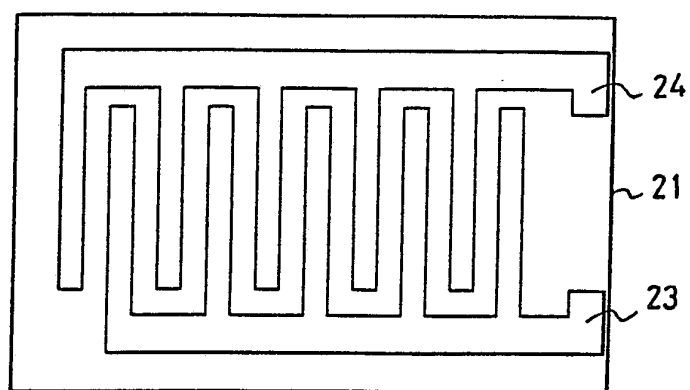


FIG. 9

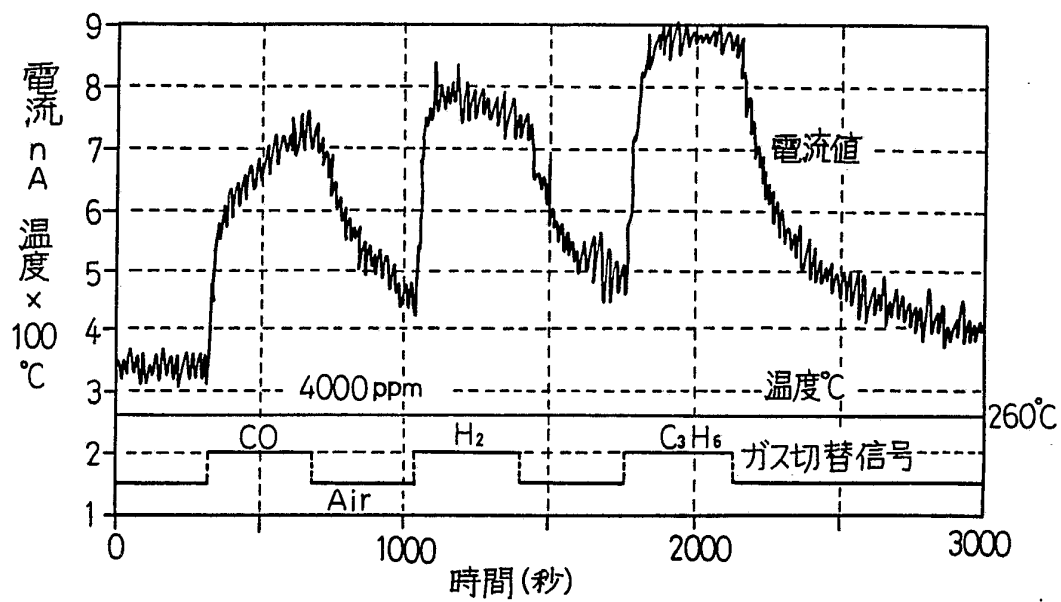


FIG.10

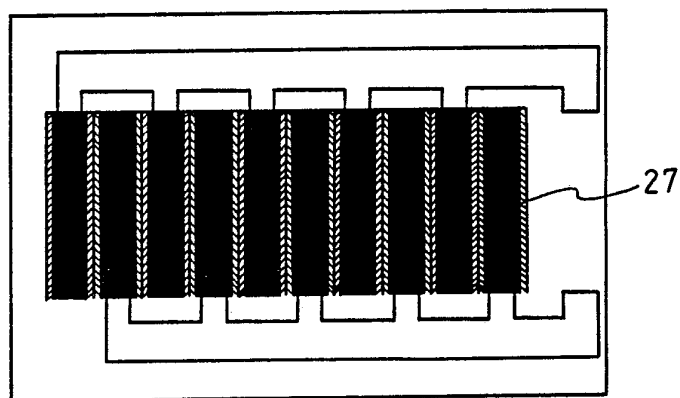


FIG.11a



FIG.11b

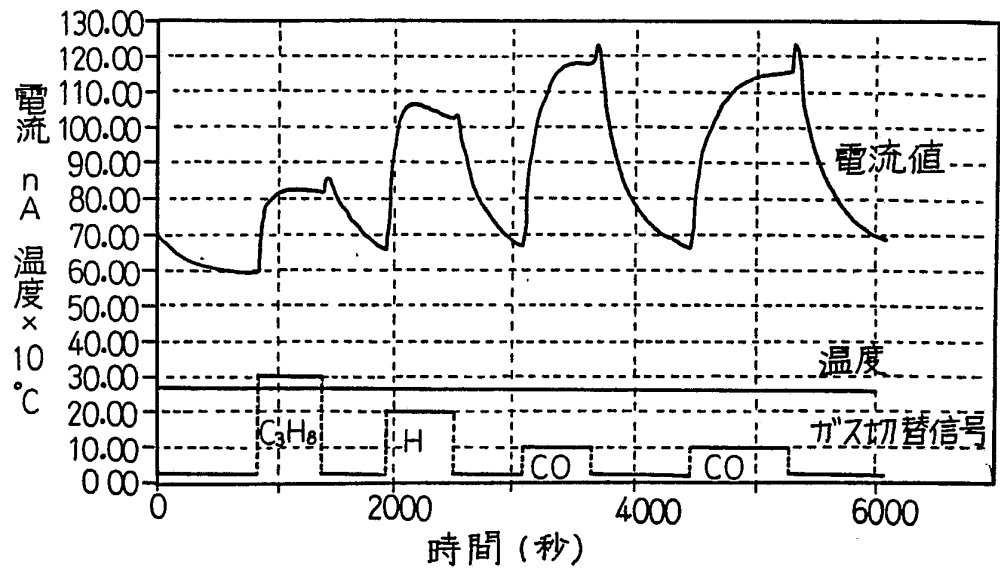


FIG.12

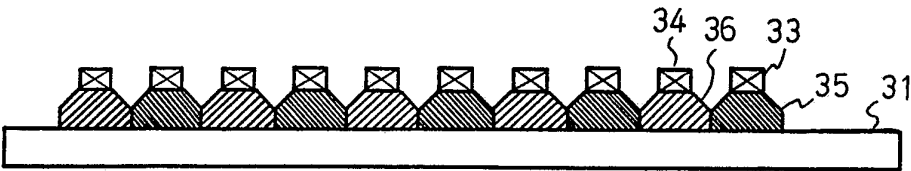


FIG.13

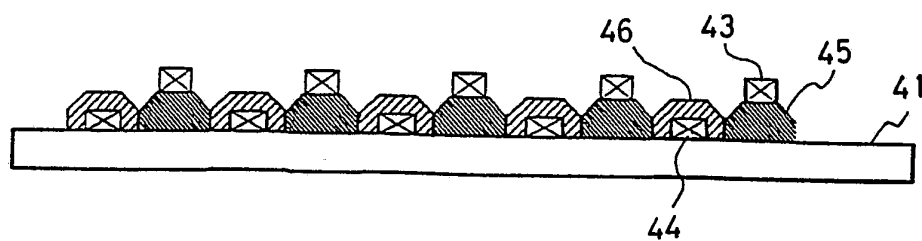


FIG. 14

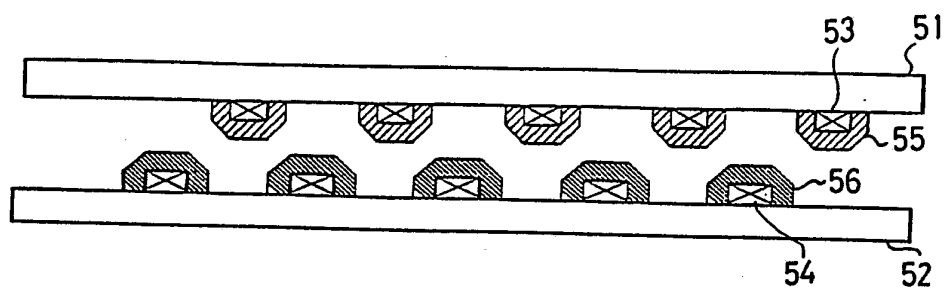


FIG. 15

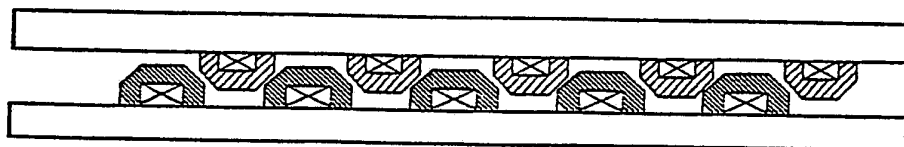


FIG. 16

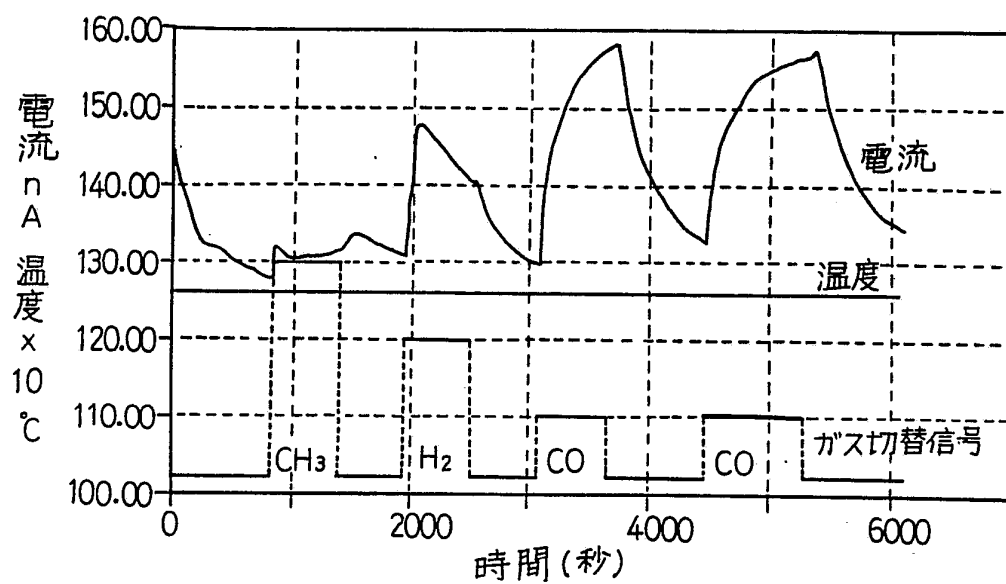


FIG. 17

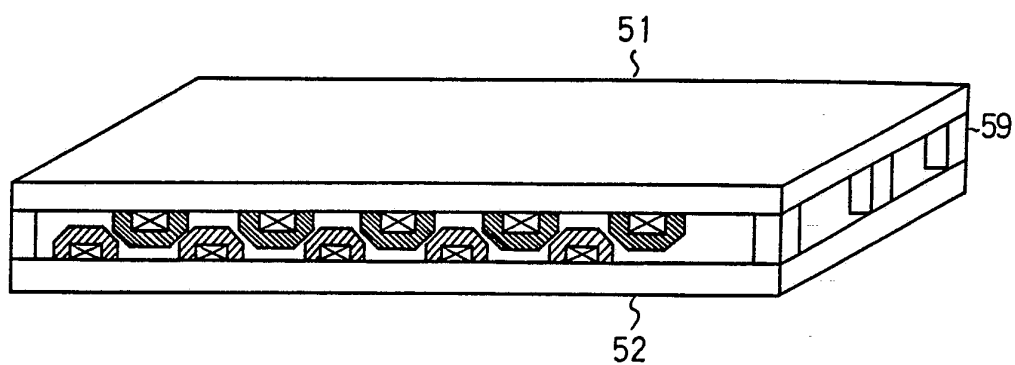


FIG. 18

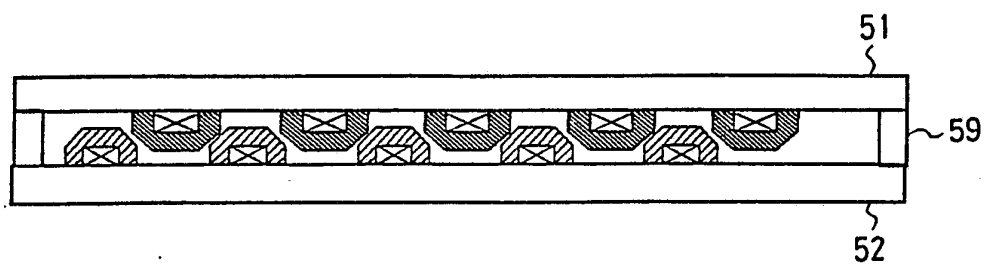


FIG. 19

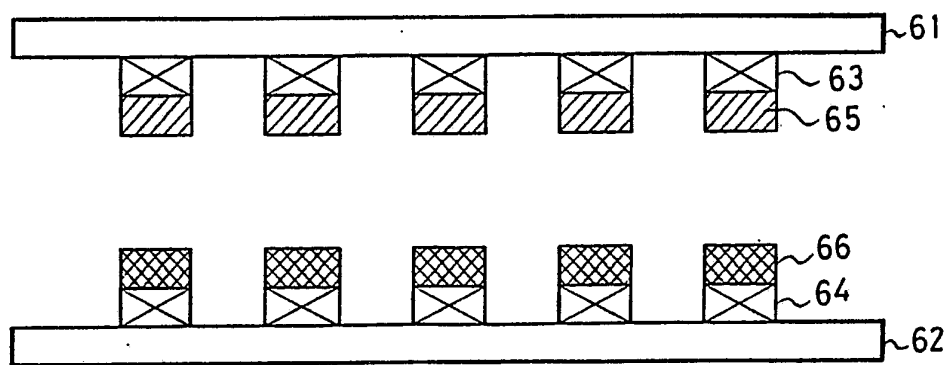


FIG. 20

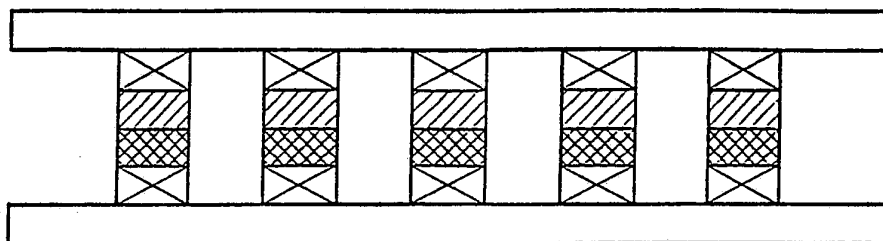


FIG. 21

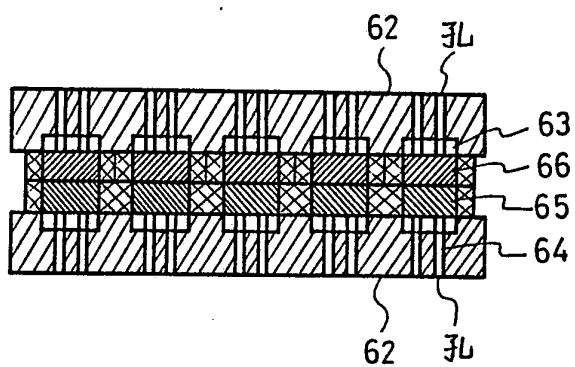


FIG. 22

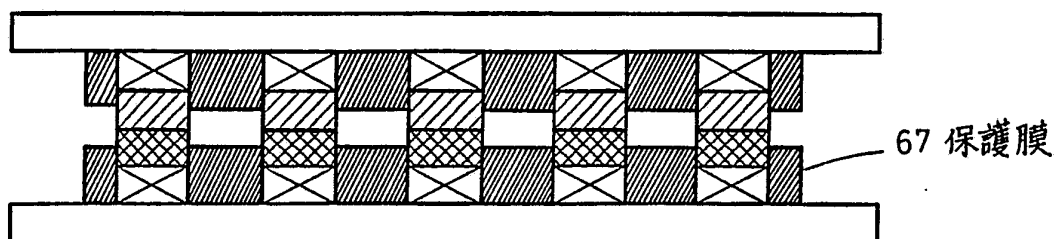


FIG. 23

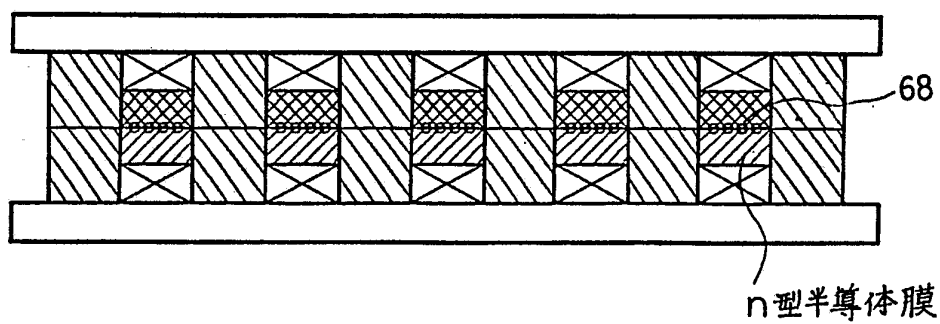


FIG. 24

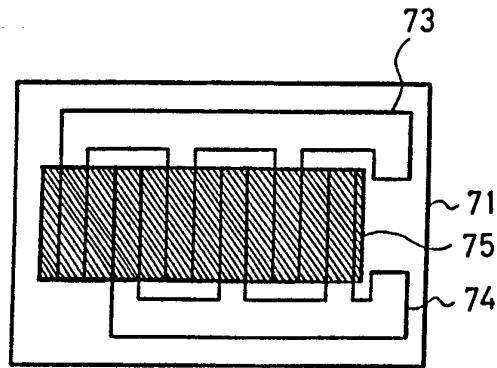


FIG. 25

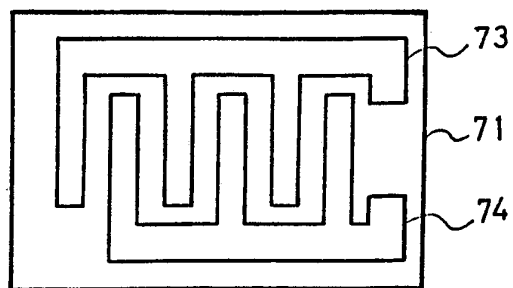


FIG. 26

ガスセンサーペースト(状物質)の製作

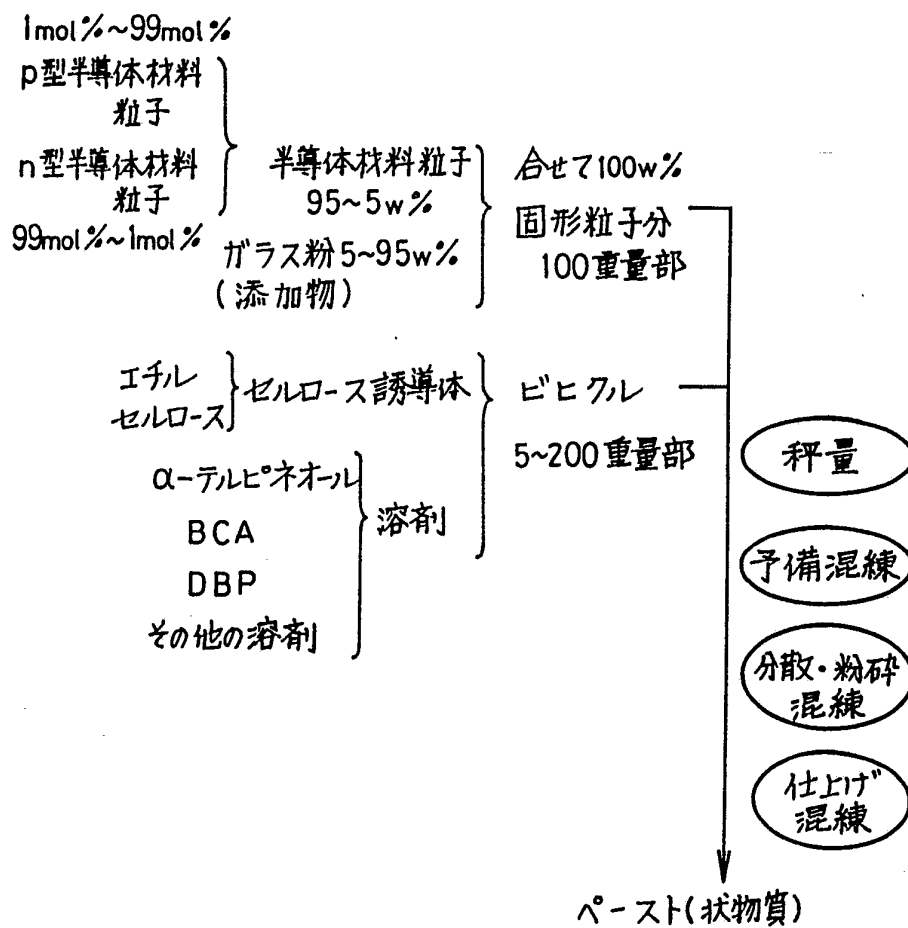


FIG. 27

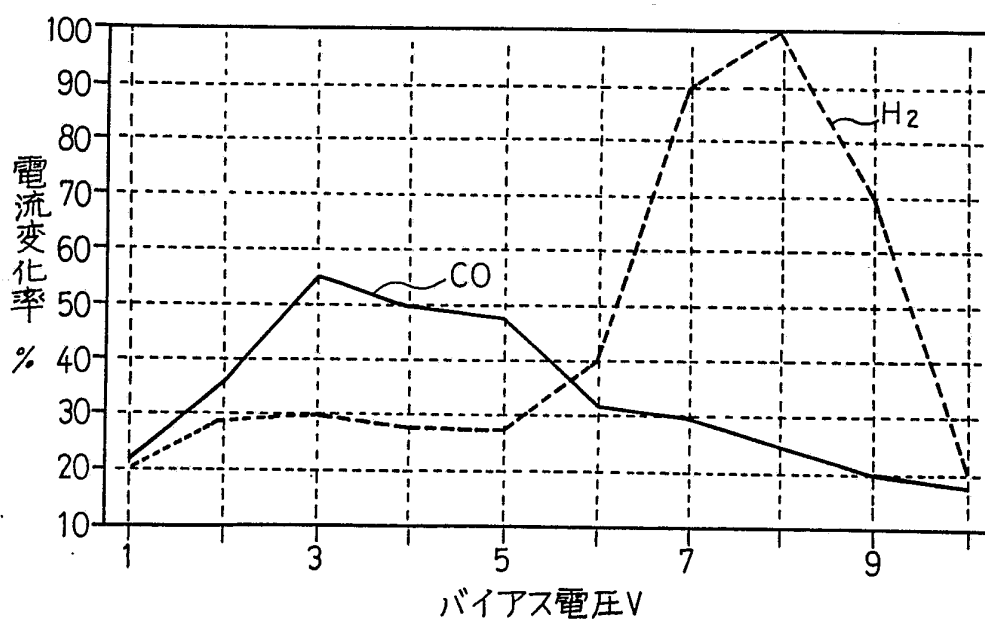


FIG. 28

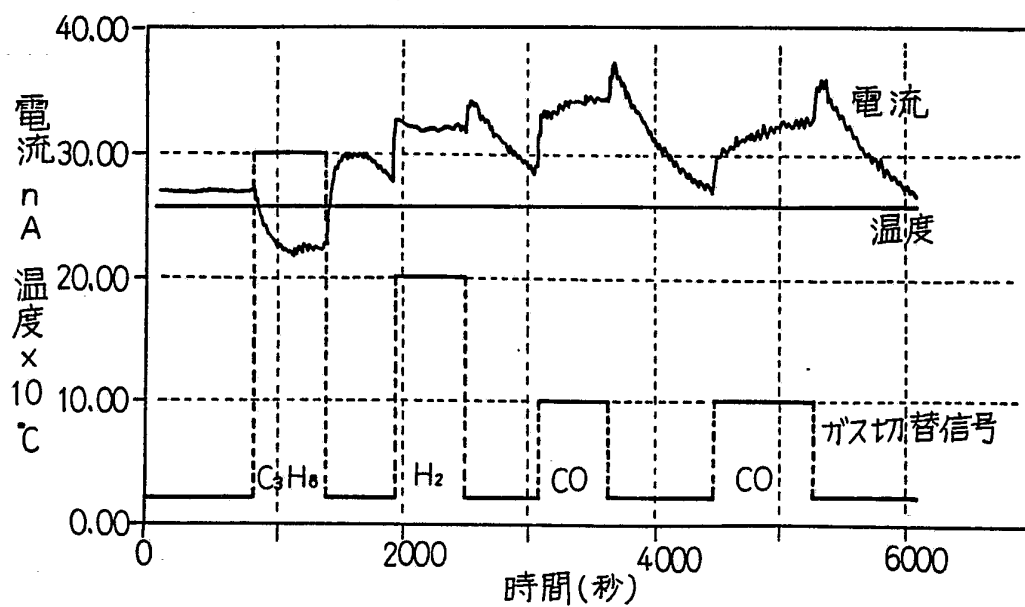


FIG. 29

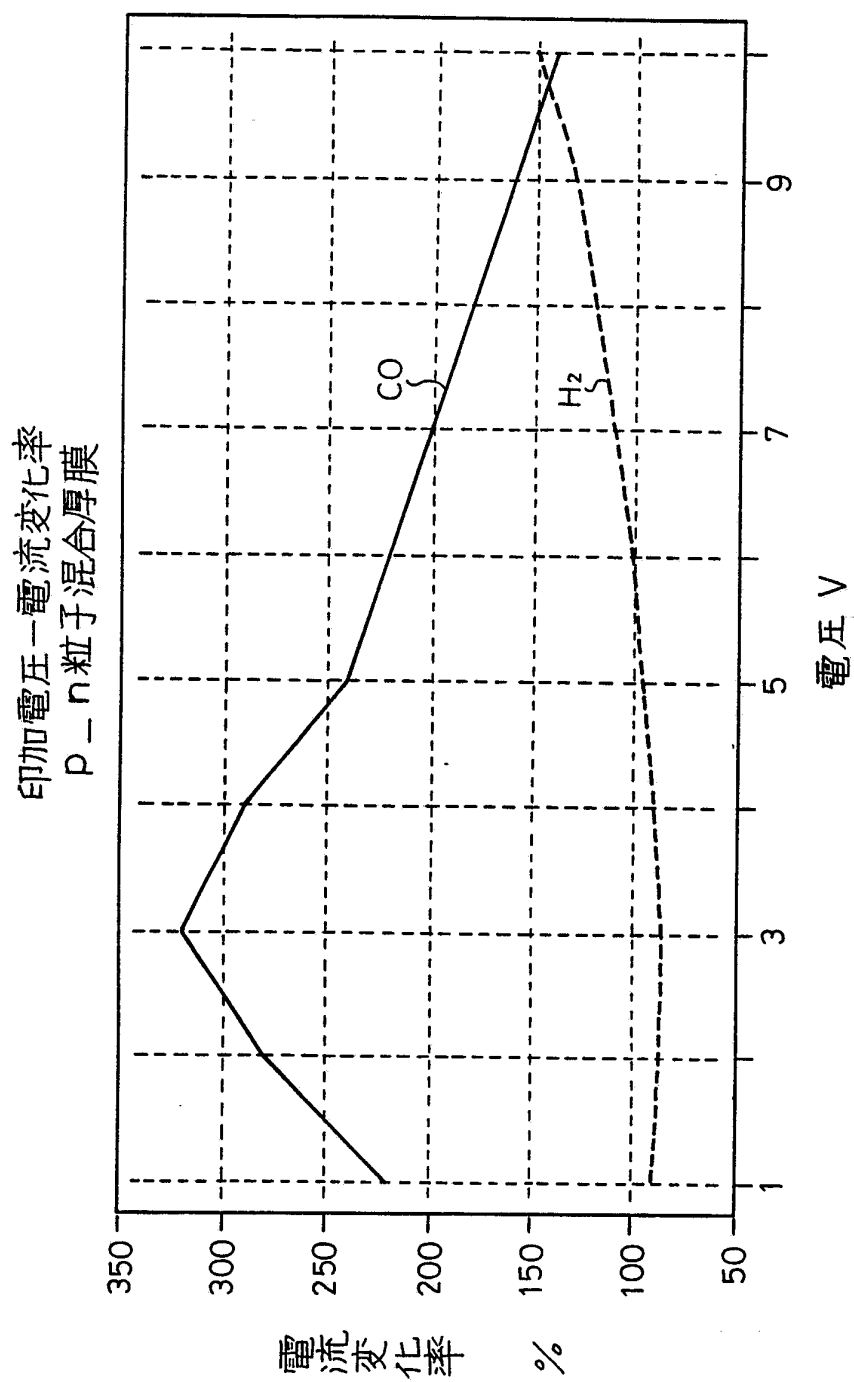


FIG. 30

SiC/ZnO p-n混合センサ特性

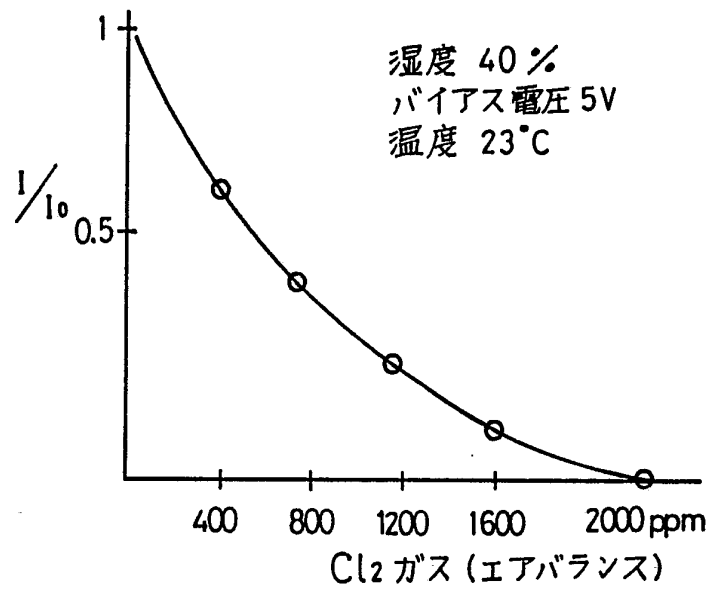


FIG. 31

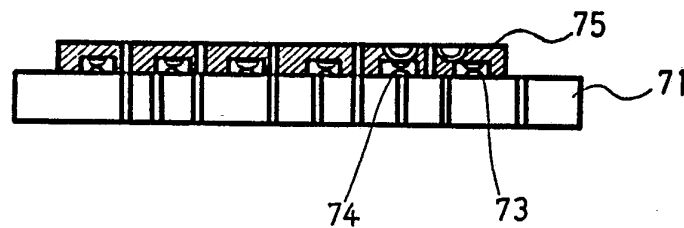


FIG. 32

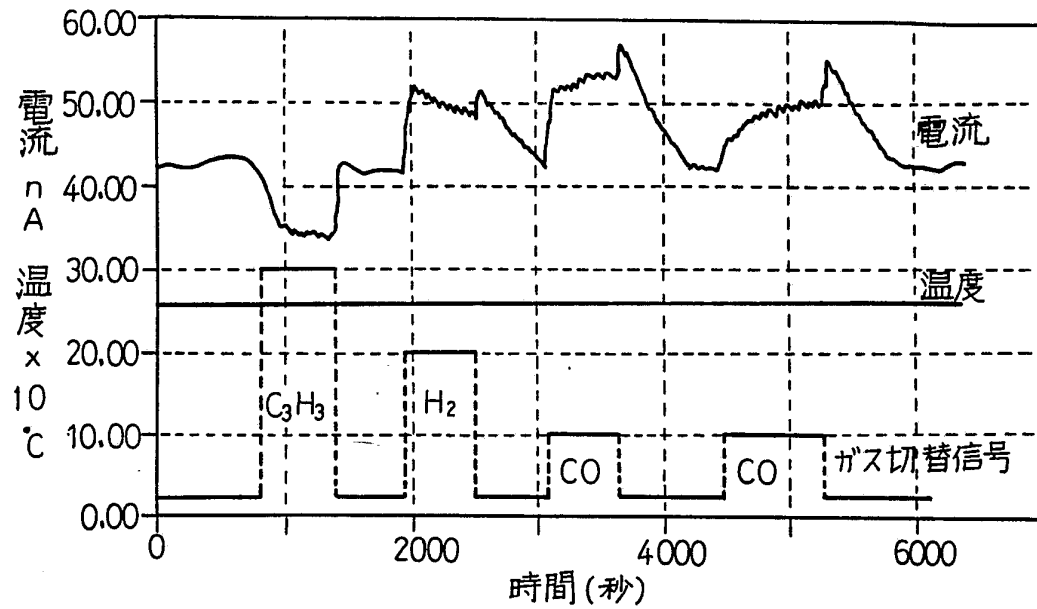


FIG. 33

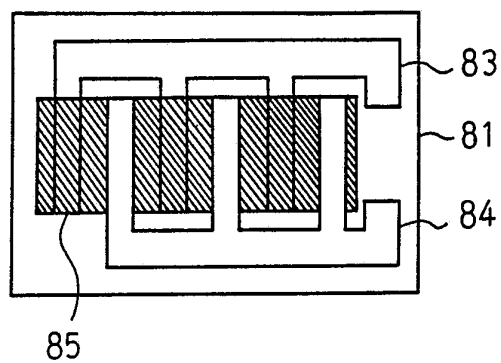


FIG. 34

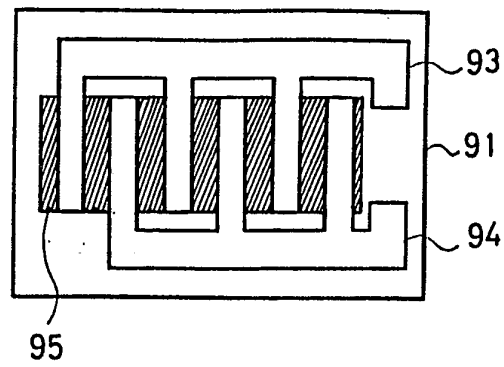


FIG. 35

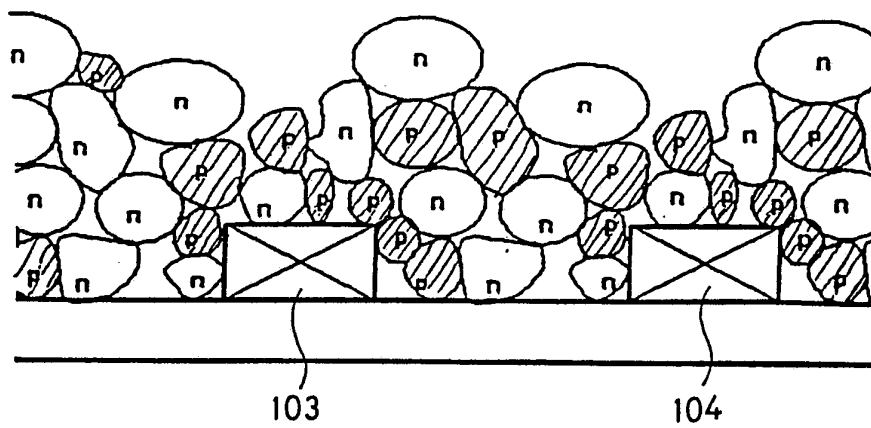


FIG. 36

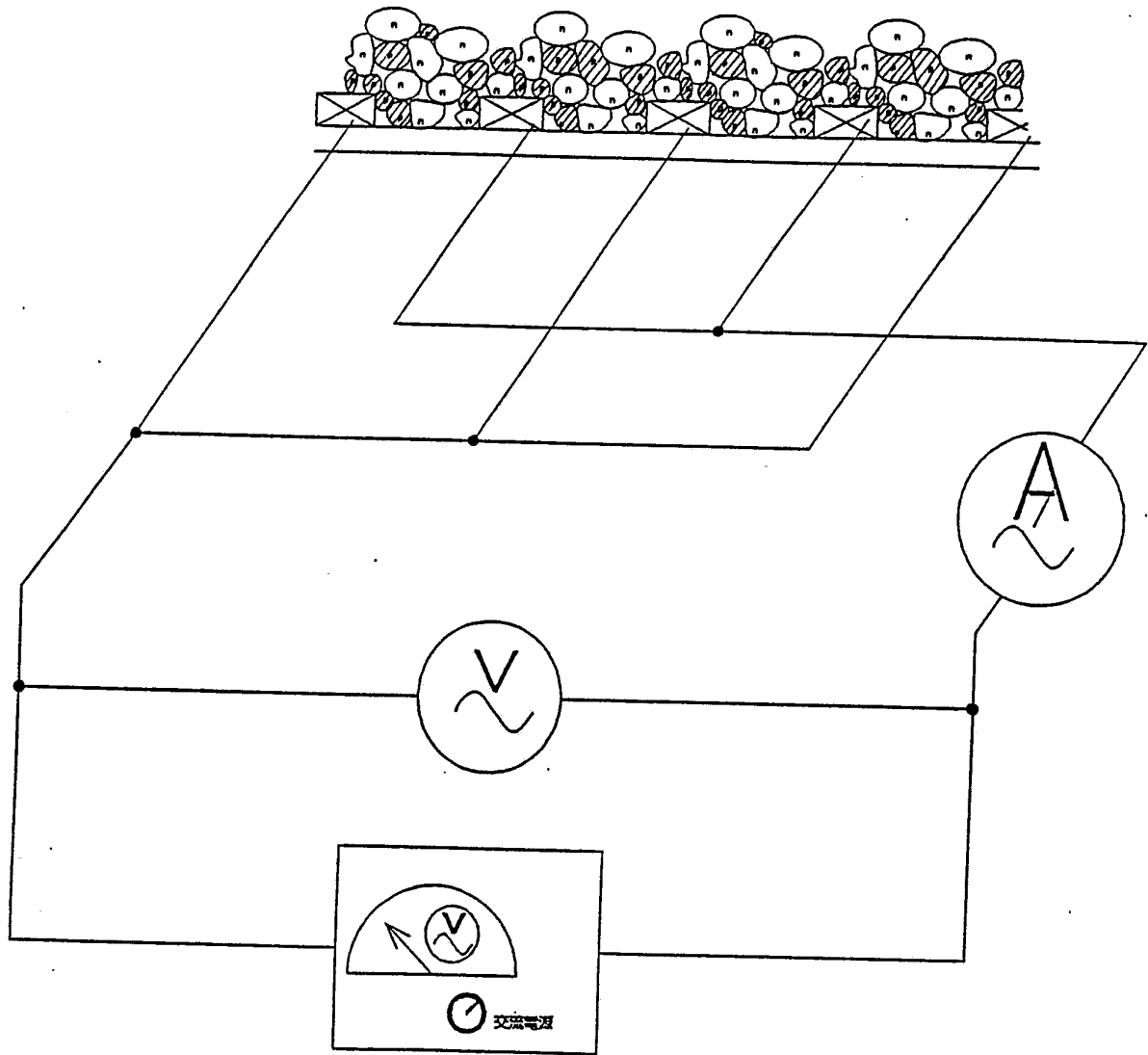


FIG.37

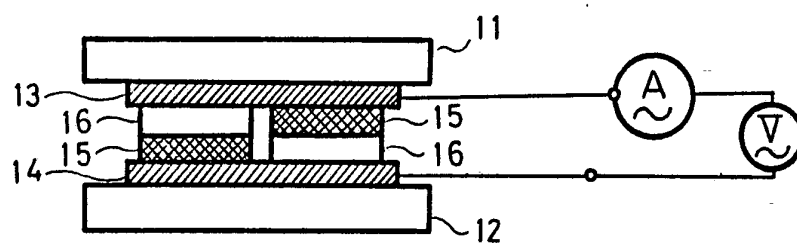


FIG. 38

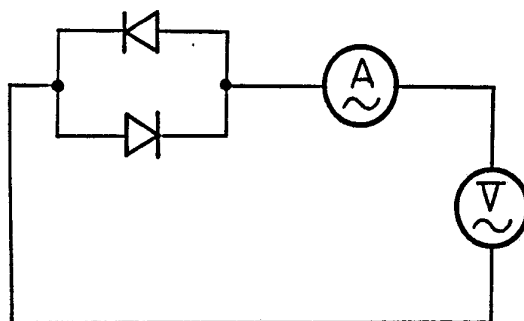


FIG. 39

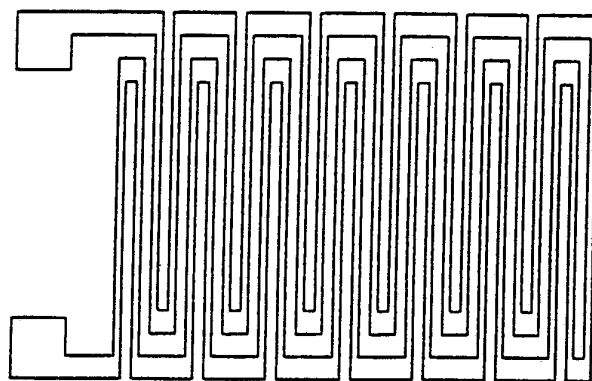


FIG. 40

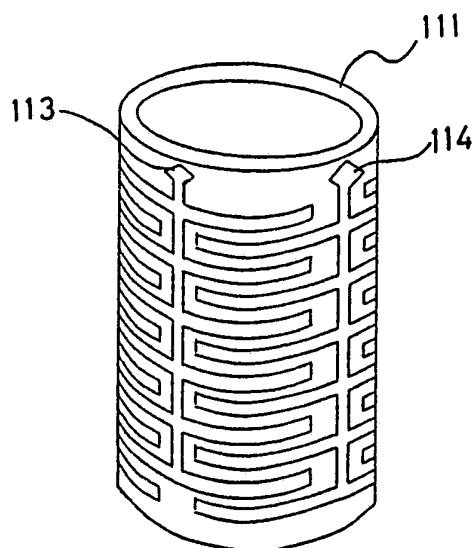


FIG. 41

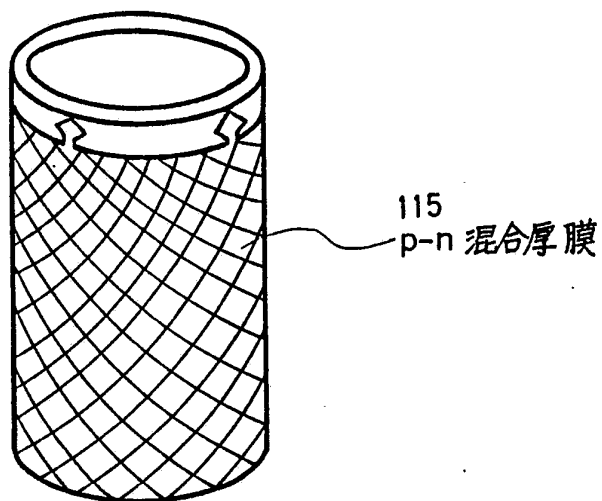


FIG. 42

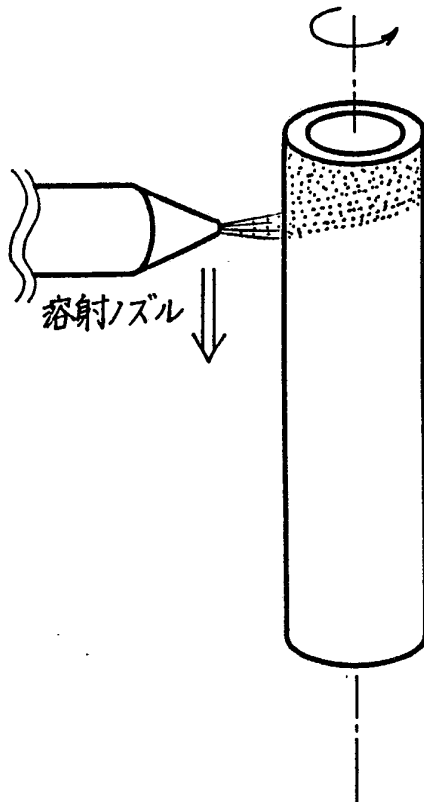


FIG. 43

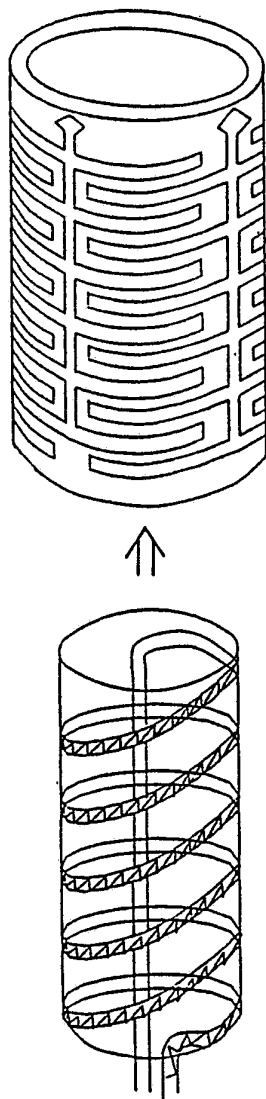


FIG.44

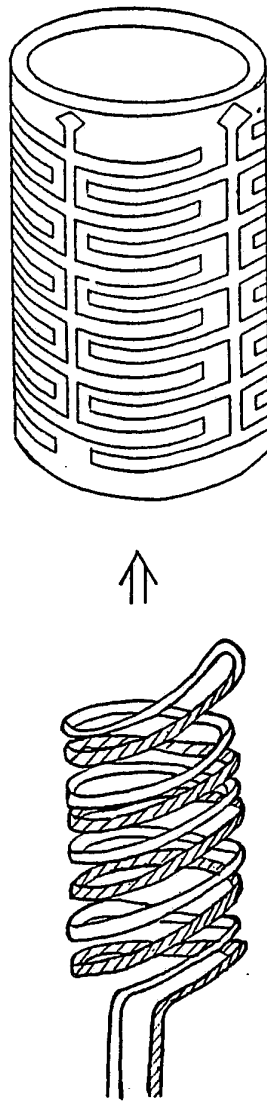


FIG. 45

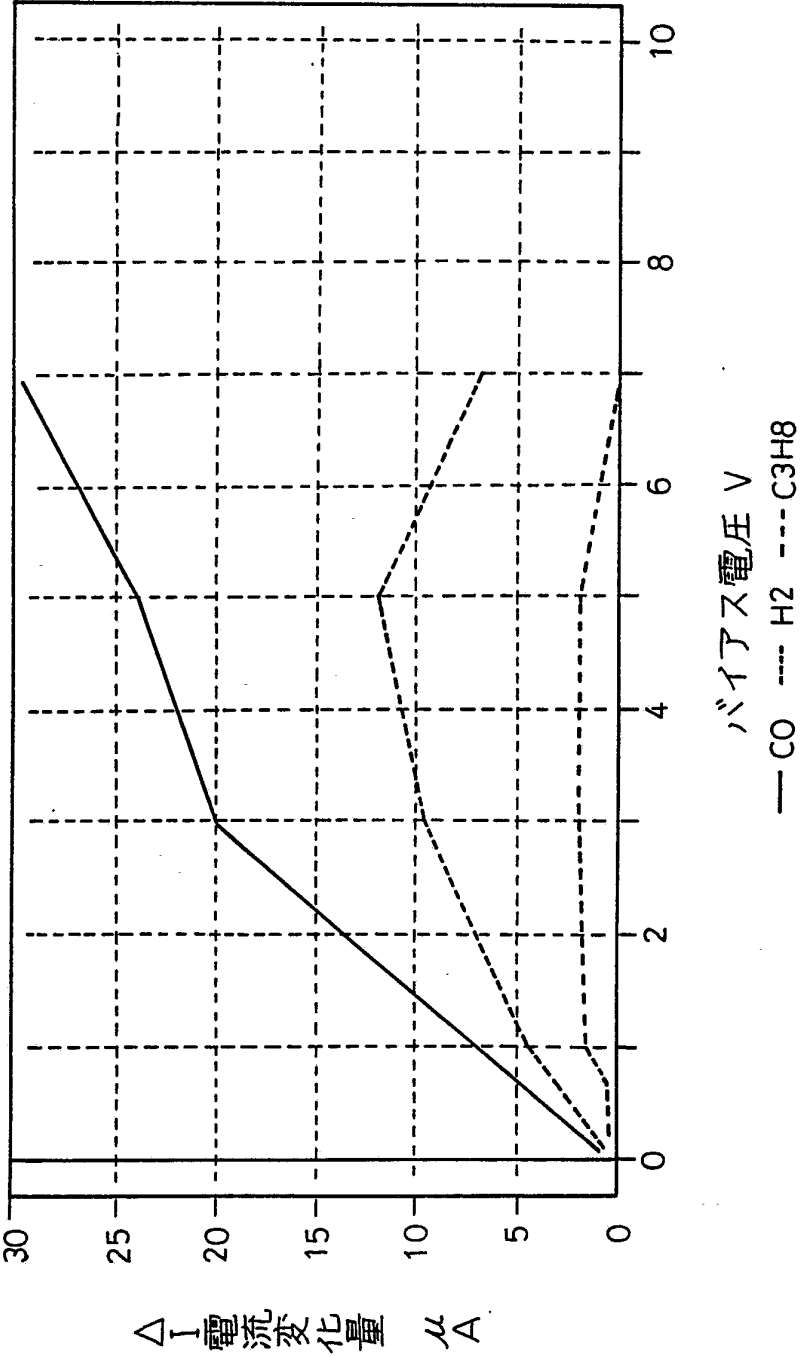


FIG. 46

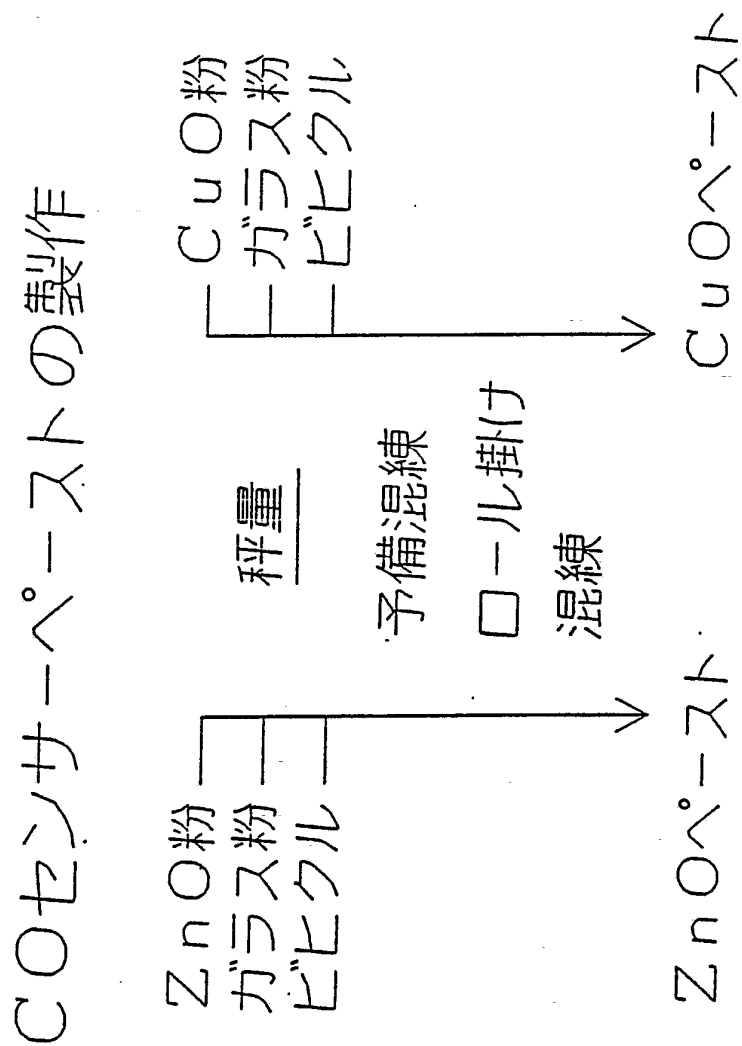


FIG. 47

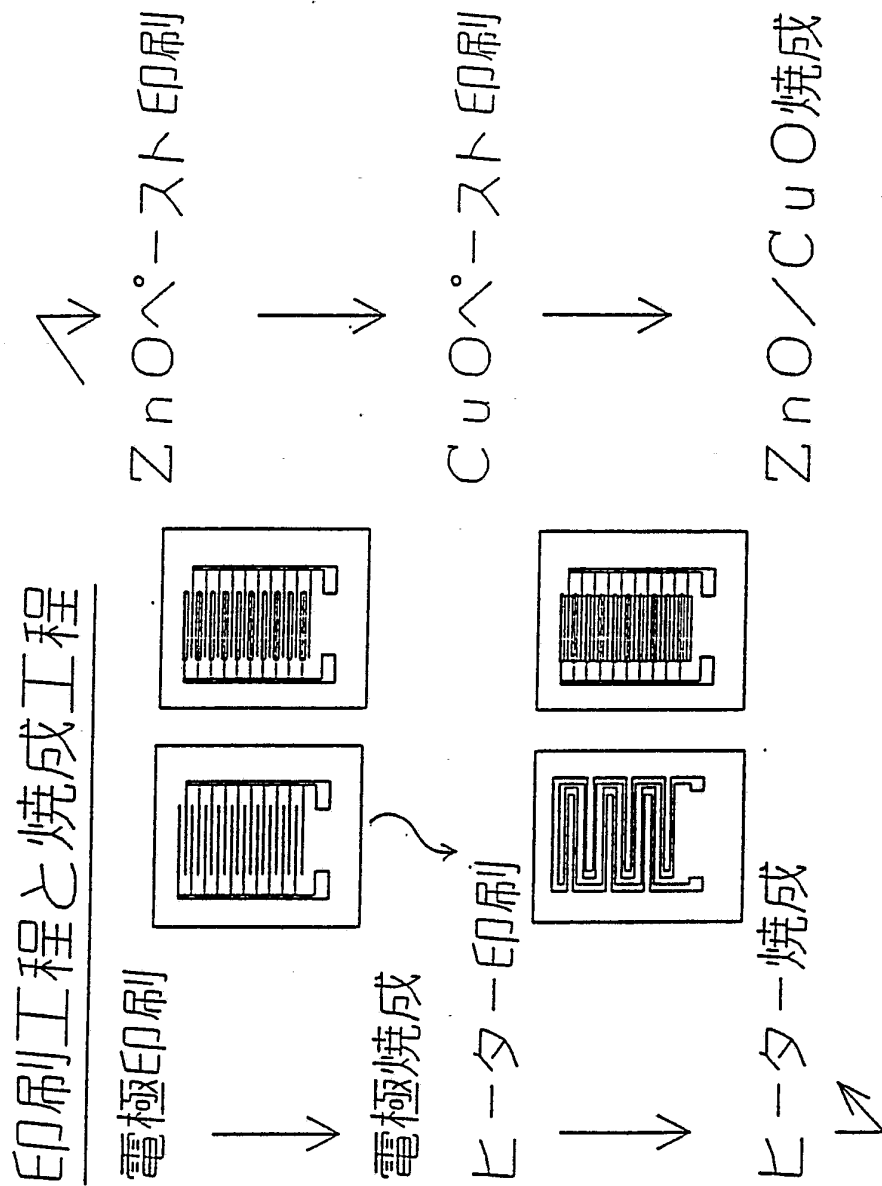


FIG. 48

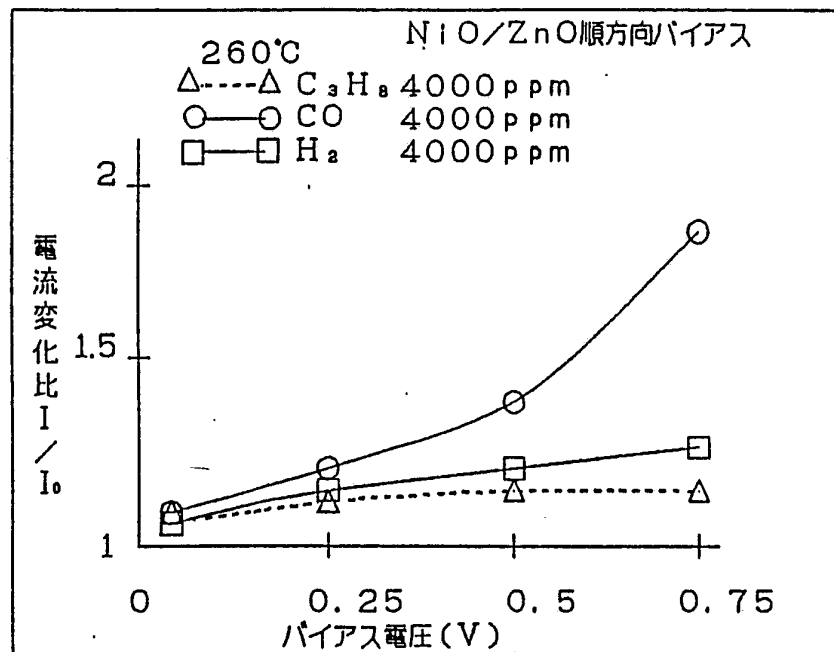


FIG.49

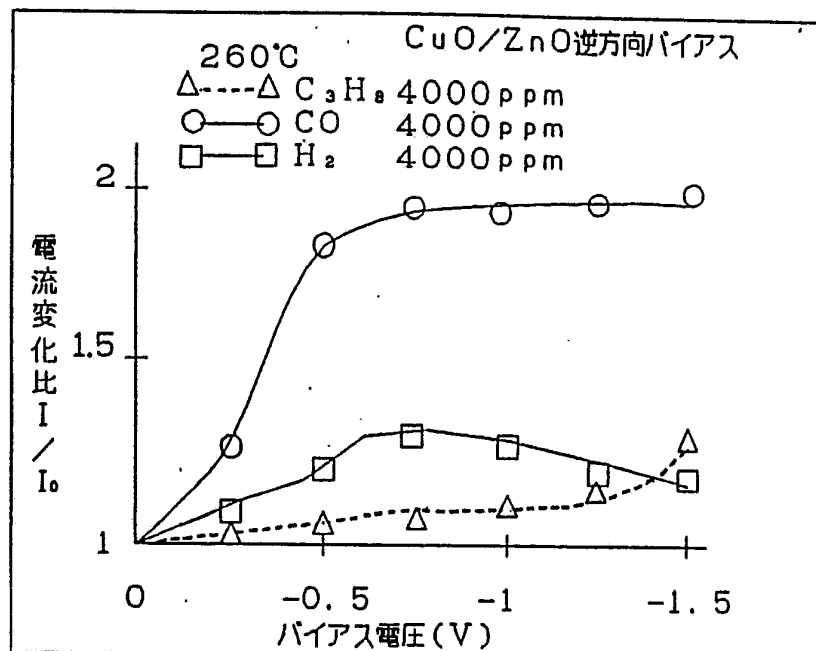


FIG.50

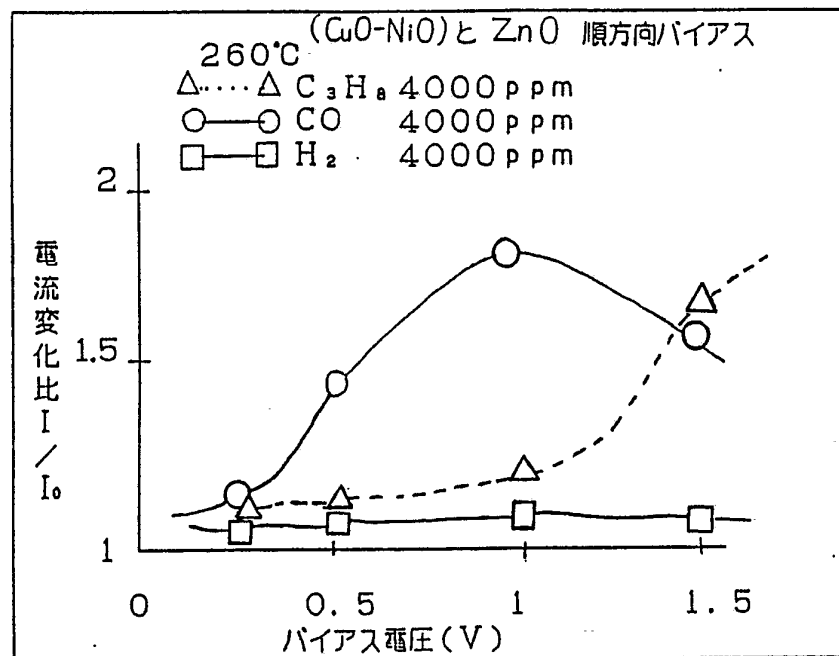


FIG. 51

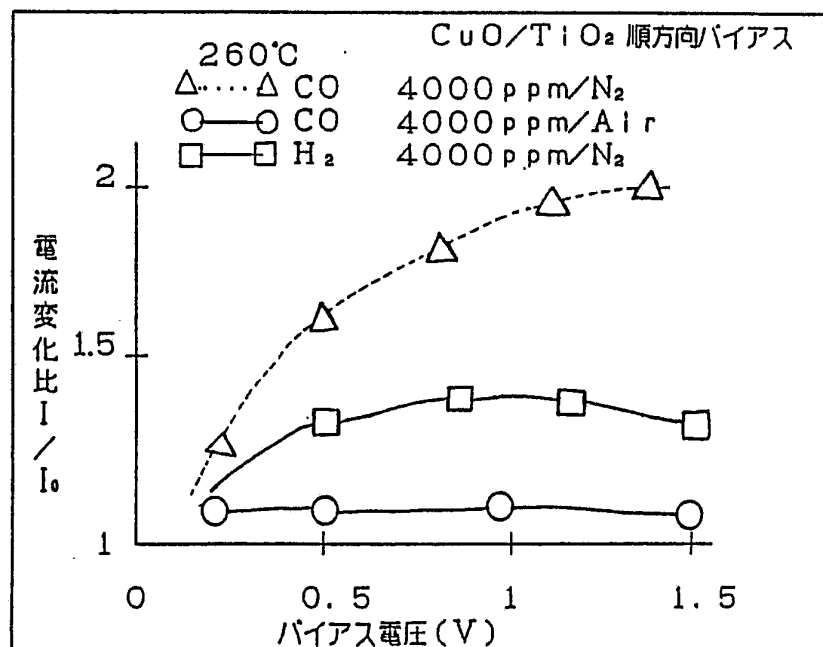


FIG. 52

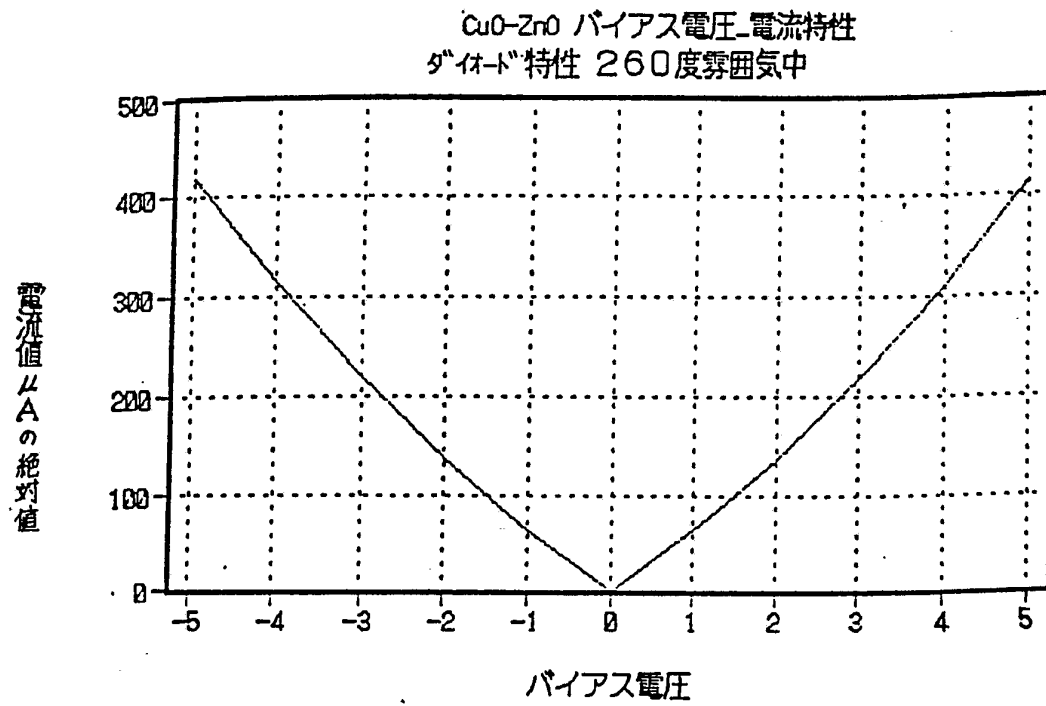


FIG. 53

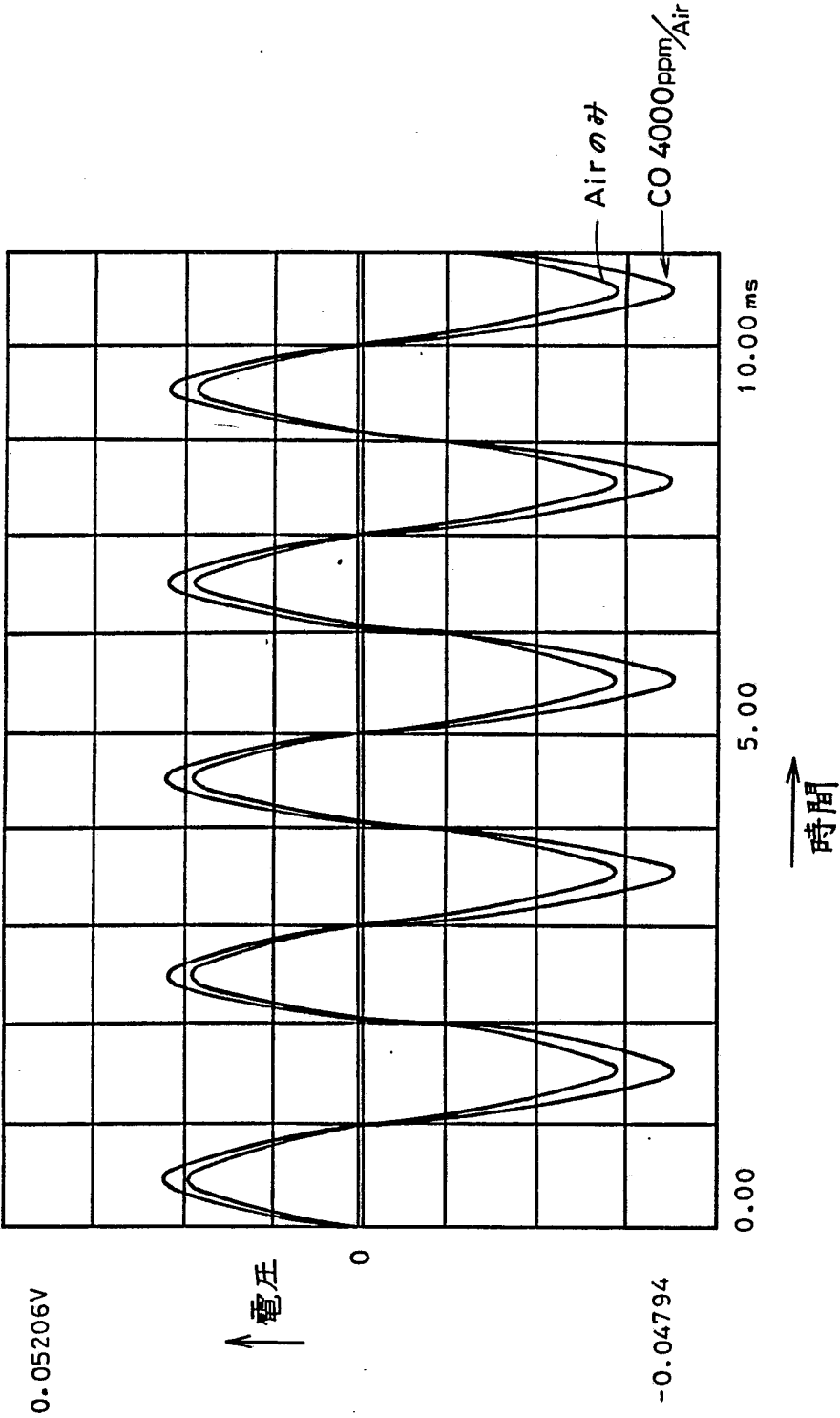


FIG. 54

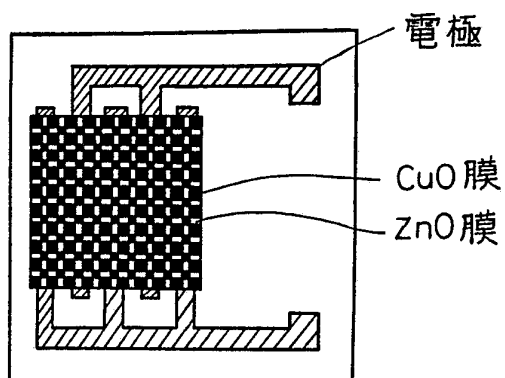


FIG. 55a

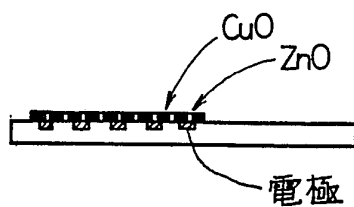


FIG. 55b

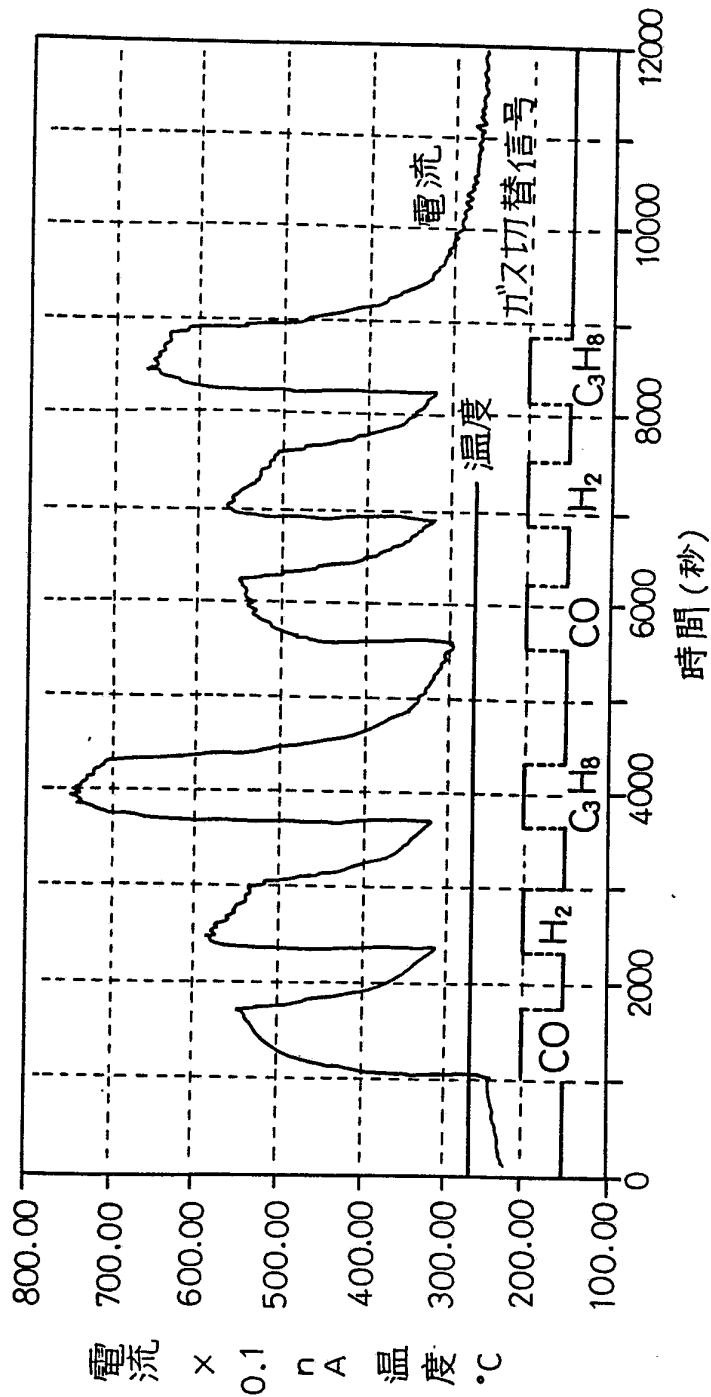


FIG. 56

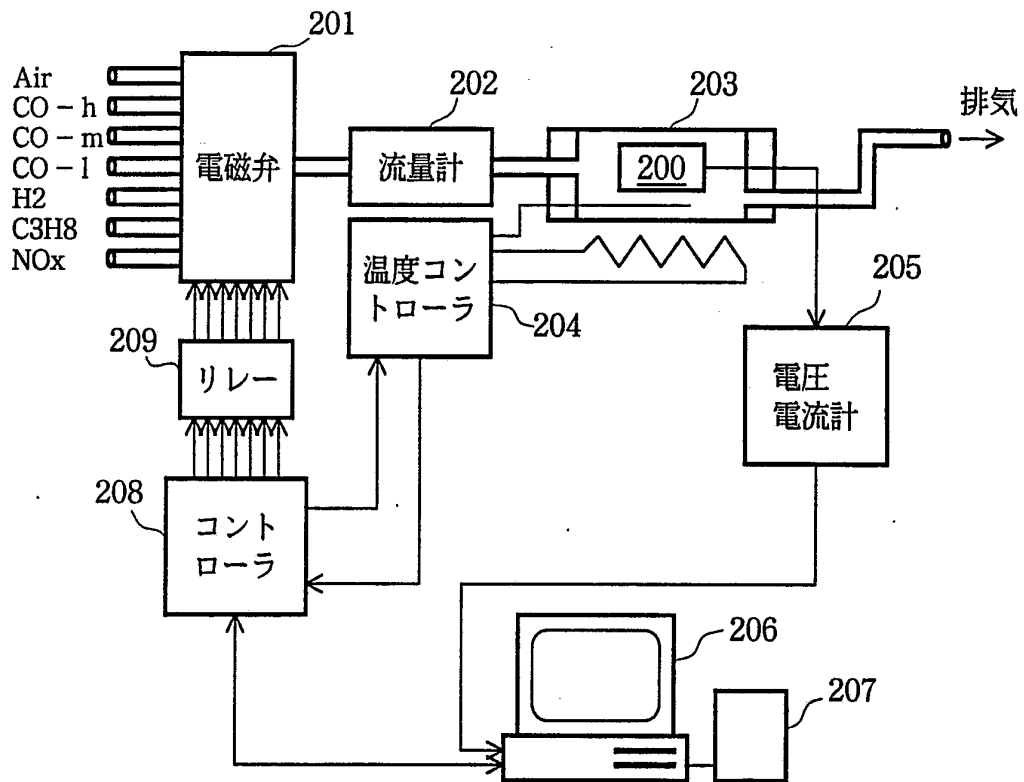


FIG. 57

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/00012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁵ 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 ⁵ G01N27/00-27/04, 27/12 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1993 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1993 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	JP, A, 62-90529 (Osaka Gas Co., Ltd.), April 25, 1987 (25. 04. 87), (Family: none)	1-8
A	Ditto	9-22
A	JP, A, 62-90528 (Osaka Gas Co., Ltd.), April 25, 1987 (25. 04. 87), (Family: none)	1-22
A	JP, A, 57-44847 (Matsushita Electric Works, Ltd.), March 13, 1982 (13. 03. 82), (Family: none)	1-22
A	JP, A, 58-30648 (Hitachi, Ltd.), February 23, 1983 (23. 02. 83), (Family: none)	1-22
☒ 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 document 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 April 6, 1993 (06. 04. 93)		Date of mailing of the international search report April 27, 1993 (27. 04. 93)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. 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. G01N27/00-27/04, 27/12		
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 1926-1993年 日本国公開実用新案公報 1971-1993年		
国際調査で使用了電子データベース (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	JP, A, 62-90529 (大阪瓦斯株式会社) 25. 4月. 1987 (25. 04. 87) (ファミリーなし)	1-8
A	同上	9-22
A	JP, A, 62-90528 (大阪瓦斯株式会社) 25. 4月. 1987 (25. 04. 87) (ファミリーなし)	1-22
A	JP, A, 57-44847 (松下電工株式会社)	1-22
☒ 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」 先行文献ではあるが、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
06. 04. 93		27.04.93
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 能 美 知 康 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
A	13. 3月. 1982 (13. 03. 82) (ファミリーなし) JP, A, 58-30648 (株式会社 日立製作所) 23. 2月. 1983 (23. 02. 83) (ファミリーなし)	1-22