

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-13603

(P2012-13603A)

(43) 公開日 平成24年1月19日 (2012.1.19)

(51) Int.Cl.
GO 1 N 27/16 (2006.01)F I
GO 1 N 27/16テーマコード (参考)
2 G O 6 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2010-151807 (P2010-151807)
(22) 出願日 平成22年7月2日 (2010.7.2)(71) 出願人 000006507
横河電機株式会社
東京都武蔵野市中町2丁目9番32号
(72) 発明者 田中 宏明
東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横
河電機株式会社内
(72) 発明者 新谷 幸弘
東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横
河電機株式会社内
(72) 発明者 竹中 一馬
東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横
河電機株式会社内
Fターム (参考) 2G060 AA02 AB08 AB17 AB18 AB21
AF07 BB04 BB18 BD02 HC03
JA01

(54) 【発明の名称】 接触燃焼式ガスセンサ

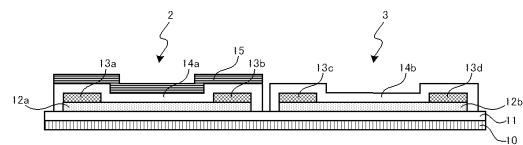
(57) 【要約】

【課題】 測定感度、熱応答速度および測定精度がより向上した接触燃焼式ガスセンサを提供する。

【解決手段】 触媒膜を有しこの触媒膜に接触した測定ガスの燃焼時に発生する反応熱を検出する検知素子およびこの検知素子の温度補償を行うための補償素子を用いてブリッジ回路を構成し、前記反応熱に応じた検出信号を出力する接触燃焼式ガスセンサにおいて、

前記検知素子および前記補償素子をダイヤモンド構造を有する導電性炭素質で形成したことを特徴とする。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒膜を有しこの触媒膜に接触した測定ガスの燃焼時に発生する反応熱を検出する検知素子およびこの検知素子の温度補償を行うための補償素子を用いてブリッジ回路を構成し、前記反応熱に応じた検出信号を出力する接触燃焼式ガスセンサにおいて、

前記検知素子および前記補償素子をダイヤモンド構造を有する導電性炭素質で形成したことを特徴とする接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項 2】

前記ダイヤモンド構造を有する導電性炭素質は、単結晶導電性ダイヤモンド、多結晶導電性ダイヤモンド、導電性ダイヤモンドライクカーボン、E C R スパッタカーボン、R F スパッタカーボン、カーボンナノチューブ、フラーレン、カーボンナノホーンのいずれかの単体、または、これらのいずれかを主成分とするものであることを特徴とする請求項 1 に記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項 3】

前記検知素子および前記補償素子の直下に絶縁層を介して形成されたヒータ膜を備えたことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項 4】

前記検知素子は、前記検知素子の触媒膜に対する触媒毒を除去する保護膜を備えたことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項 5】

前記補償素子は、測定ガスのうち検知不要なガス成分に燃焼選択性のある触媒膜を備えたことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒膜を有しこの触媒膜に接触した測定ガスの燃焼時に発生する反応熱を検出する検知素子およびこの検知素子の温度補償を行うための補償素子を用いてブリッジ回路を構成し、前記反応熱に応じた検出信号を出力する接触燃焼式ガスセンサに関する。

【背景技術】

【0002】

可燃性ガスを検知し、指示するものに接触燃焼式ガスセンサがある。図 7 は従来の接触燃焼式ガスセンサの検出回路の一例を示す結線図である。接触燃焼式ガスセンサは、ガスを検知する検知素子 200 とこの検知素子 200 の温度補償を行うための補償素子 300 を有し、これらをホイートストンブリッジ回路の枝辺に組み込み、ブリッジの両辺の中間点に検出部 4 を設置して検出回路を構成している。R 1、R 2 はそれぞれ固定抵抗の抵抗値であり、R 4' は検知素子 200 の抵抗値、R 3' は補償素子 300 の抵抗値である。

【0003】

接触燃焼式ガスセンサとしては白金コイルの抵抗変化を測定する方式が一般に知られているが、検知素子 200 および補償素子 300 としてより抵抗変化が大きいサーミスタを用いることにより、低濃度域ガス測定における感度向上が図られている。サーミスタの材料には、マンガン、ニッケル、コバルト、鉄等の遷移金属酸化物もしくは、チタン酸バリウム等、ガラス、セラミック、有機物等が広く使用される。

【0004】

このブリッジ回路の両端には電源 1 により一定の電圧が印加され、可燃性ガスの非存在下においては、ブリッジ回路は平衡が保たれ、 $R 1 \times R 4' = R 2 \times R 3'$ の状態にあり、負荷には電流は流れず、検出部 4 の示す電圧は 0 V である。

一方、可燃性ガスの存在下においては、検知素子 200 において可燃性ガスの燃焼が起こり、その燃焼熱によりサーミスタの電気抵抗値が増加する。補償素子 300 は、可燃性ガスが接触しても燃焼が起こらないように構成され、温度変化が生じない。その結果、ブリッジ回路の平衡が崩れて、可燃性ガスの濃度に比例した不平衡電流が検出部 4 に流れる

10

20

30

40

50

。この電流を測定することにより可燃性ガス濃度を検出することができる。

【0005】

このような接触燃焼式ガスセンサは、環境温度および湿度の影響をほとんど受けることが無く、広い濃度範囲でほぼ直線的に検出でき、可燃性ガス検出の精度および再現性が優れており、さらに、消費電力が小さく、機器を小型化することができるため、各分野に広く利用されている。

【0006】

下記特許文献1、2には、接触燃焼式ガスセンサが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0007】

【特許文献1】特開平07-120425号公報

【特許文献2】特開平09-105732号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、今後は、サーミスタに上記のような従来の材料を使用して接触燃焼式ガスセンサを構成した場合よりも、測定感度や熱応答速度、測定精度をさらに向上させることが望ましい。

【0009】

20

そこで、本発明は、測定感度、熱応答速度および測定精度がより向上した接触燃焼式ガスセンサ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】

【0010】

このような課題を解決するために、請求項1に記載の発明は、

触媒膜を有しこの触媒膜に接触した測定ガスの燃焼時に発生する反応熱を検出する検知素子およびこの検知素子の温度補償を行うための補償素子を用いてブリッジ回路を構成し、前記反応熱に応じた検出信号を出力する接触燃焼式ガスセンサにおいて、

前記検知素子および前記補償素子をダイヤモンド構造を有する導電性炭素質で形成したことを特徴とする。

30

【0011】

請求項2に記載の発明は、

請求項1に記載の接触燃焼式ガスセンサにおいて、

前記ダイヤモンド構造を有する導電性炭素質は、単結晶導電性ダイヤモンド、多結晶導電性ダイヤモンド、導電性ダイヤモンドライクカーボン、ECRスパッタカーボン、RFスパッタカーボン、カーボンナノチューブ、フラーレン、カーボンナノホーンのいずれかの単体、または、これらのいずれかを主成分とするものであることを特徴とする。

【0012】

請求項3に記載の発明は、

請求項1または2に記載の接触燃焼式ガスセンサにおいて、

前記検知素子および前記補償素子の直下に絶縁層を介して形成されたヒータ膜を備えたことを特徴とする。

40

【0013】

請求項4に記載の発明は、

請求項1～3のいずれかに記載の接触燃焼式ガスセンサにおいて、

前記検知素子は、前記検知素子の触媒膜に対する触媒毒を除去する保護膜を備えたことを特徴とする。

【0014】

請求項5に記載の発明は、

請求項1～4のいずれかに記載の接触燃焼式ガスセンサにおいて、

50

前記補償素子は、測定ガスのうち検知不要なガス成分に燃焼選択性のある触媒膜を備えたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、検知素子および補償素子をダイヤモンド構造を有する導電性炭素質で形成することにより、検知素子および補償素子のB定数および熱伝導率を高めるとともに比熱を小さくすることができ、測定感度、熱応答速度および測定精度がより向上した接触燃焼式ガスセンサを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の実施例1の接触燃焼式ガスセンサの検出回路を示す結線図である。

【図2】本発明の実施例1の要部構成図であり、検知素子および補償素子の詳細な構造を示す図である。

【図3】従来の接触燃焼式ガスセンサと実施例1の接触燃焼式ガスセンサを比較する模式図である。

【図4】本発明の実施例2の要部構成図である。

【図5】本発明の実施例3の要部構成図である。

【図6】本発明の実施例4の要部構成図である。

【図7】従来の接触燃焼式ガスセンサの検出回路の一例を示す結線図である。

【発明を実施するための形態】

【実施例1】

【0017】

図1～図3を用いて本発明の実施例1を説明する。図1は実施例1の接触燃焼式ガスセンサの検出回路を示す結線図である。実施例1の接触燃焼式ガスセンサは、ガスを検知する検知素子2とこの検知素子2の補償を行うための補償素子3を有し、これらをホイートストンブリッジ回路の枝辺に組み込み、ブリッジの両辺の中間点に負荷（検出部4）を設置して検出回路を構成している。R1、R2はそれぞれ固定抵抗の抵抗値であり、R4は検知素子2の抵抗値、R3は補償素子3の抵抗値である。検知素子2および補償素子3には同一構造のサーミスタを用いる。サーミスタの材質については後述する。

【0018】

このブリッジ回路の両端には電源1により一定の電圧が印加される。可燃性ガスの非存在下においては、ブリッジ回路は平衡が保たれ、 $R1 \times R4 = R2 \times R3$ の状態にあり、負荷には電流は流れず、検出部4の示す電圧は0Vである。

一方、可燃性ガスの存在下においては、検知素子2において可燃性ガスの燃焼が起こり、その燃焼熱によりサーミスタの電気抵抗値が増加する。補償素子3においては、可燃性ガスが接触しても燃焼が起こらず温度変化が生じない。その結果、ブリッジ回路の平衡が崩れて、可燃性ガスの濃度に比例した不平衡電流が検出部4に流れる。この電流を測定することにより可燃性ガス濃度を検出することができる。

【0019】

なお、補償素子3は周囲の温度変化に対する補償も行う。測定ガスの温度変化により検知素子2の温度が変化すると、補償素子3の温度も同様に变化する。検知素子2および補償素子3の温度係数は同一であるため、両者が同一の温度である限りホイートストンブリッジ回路の平衡は崩れない。

【0020】

図2は本発明の実施例1の要部構成図であり、検知素子2および補償素子3の詳細な構造を示す図である。図2で、基板10と、基板10の上に形成された絶縁層11と、絶縁層11の上に形成されたサーミスタ12a、12bと、サーミスタ12aに接続された電極13a、13bと、サーミスタ12bに接続された電極13c、13dと、サーミスタ12aと電極13a、13bを覆うように形成された絶縁膜14aと、サーミスタ12bと電極13c、13dを覆うように形成された絶縁膜14bと、絶縁膜14aの上に形成

10

20

30

40

50

された触媒膜 15 を備えている。なお、基板 10 の下方に、検知素子 2 と補償素子 3 を測定に適した温度に加熱するヒータ（図示せず）が設けられている。

【0021】

サーミスタ 12 a と、電極 13 a, 13 b と、絶縁膜 14 a と、触媒膜 15 で検知素子 2 が構成されている。また、サーミスタ 12 b と、電極 13 c, 13 d と、絶縁膜 14 b で補償素子 3 が構成されている。補償素子 3 は、検知素子 2 に対し触媒膜が成膜されていない構成となっている。

【0022】

サーミスタ 12 a, 12 b の材質について記載する。サーミスタ 12 a, 12 b の材質には、ダイヤモンド構造を有する導電性炭素質を使用する。ここで、ダイヤモンド構造を有する導電性炭素質とは、導電性ダイヤモンド（多結晶、単結晶）、導電性ダイヤモンドライクカーボン、ECR スパッタカーボン、RF スパッタカーボン、カーボンナノチューブ、フラーレン、カーボンナノホーン等のいずれかの単体、または、これらのいずれかを主成分とするものである。

10

【0023】

ダイヤモンドは絶縁性物質であるが、ホウ素（B）、リン（P）、ナトリウム（Na）またはリチウム（Li）等のドーピング剤をドーブすることにより導電性を持たせることができ、抵抗値およびサーミスタの温度に対する感度である B 定数を制御できる。ここで、ホウ素がドーブされたダイヤモンドで形成したサーミスタの B 定数は、従来の金属酸化物を用いて形成したサーミスタの B 定数よりも高くなり（金属酸化物：2000～3000 K、ホウ素ドーブダイヤモンド：4000 K 以上）、ガスセンサを高感度化できる。

20

【0024】

また、ダイヤモンド構造を有する導電性炭素質は、従来のサーミスタ材料（ニッケル、マンガン、コバルト、鉄、チタン酸バリウム等）よりも熱伝導率が 1 桁～2 桁高い（ニッケル：91 W/m・K、ダイヤモンド：900～2000 W/m・K）。そのため、ダイヤモンド構造を有する導電性炭素質を接触燃焼式ガスセンサのサーミスタとして使用することにより、ガスセンサの熱応答速度を速めることができる。

【0025】

さらに、ダイヤモンド構造を有する導電性炭素質は、従来のサーミスタ材料（ニッケル、マンガン、コバルト、鉄、チタン酸バリウム等）よりも比熱が約 1/3 程度と小さい（ニッケル：0.44 cal/K・g、ダイヤモンド：0.124 cal/K・g）。そのため、ダイヤモンド構造を有する導電性炭素質を接触燃焼式ガスセンサのサーミスタとして使用することにより、ガスセンサを高精度化できる。

30

【0026】

図 3 は従来の接触燃焼式ガスセンサと実施例 1 の接触燃焼式ガスセンサのガス検知能力を比較する模式図である。図 3 において、横軸は時間、縦軸は検知素子のサーミスタの温度である。実線は実施例 1 の接触燃焼式ガスセンサ、破線は従来の接触燃焼式ガスセンサである。

【0027】

図 3 において、測定ガスの濃度が時間 t_0 で一時的に増加し、それに伴い燃焼熱の変化が起きたものとする。従来の接触燃焼式ガスセンサでは、 t_1 秒後に温度指示が最大温度 K_1 となる。一方、実施例 1 の接触燃焼式ガスセンサでは、従来例のサーミスタよりも熱伝導率が高いために、 t_1 より短時間の t_2 秒後に温度指示が最大温度 K_2 となる。

40

また、実施例 1 のサーミスタは、従来例よりも比熱が小さいため、サーミスタ全体の熱容量を小さくできる。その結果、測定ガスの熱を奪い測定ガスの温度を低下させてしまう影響が小さくなり、最大温度 K_2 は従来例における最大温度 K_1 よりも高い温度まで達し、燃焼熱をより実温度に近い温度で測定できる。

【0028】

図 2 に戻り、基板 10 は、上面にダイヤモンドが気相成長することが可能で、密着性が良く、プラズマ処理によっても反応しないもので形成する。たとえば、単結晶ダイヤモンド

50

ド、多結晶ダイヤモンド、シリコン、アルミナ、酸化マグネシウム、フッ化カルシウム、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ホウ素、炭化ホウ素、ホウ化チタン等が好適である。

【0029】

絶縁層11、絶縁膜14a、14bは、たとえばシリコン酸化膜、ノンドープダイヤモンド膜等で形成される。

【0030】

サーミスタ12a、12bは気相合成法により合成する。気相合成法には、マイクロ波化学気相蒸着(CVD)法、高周波プラズマCVD法、熱フィラメントCVD法、直流プラズマCVD法、プラズマジェット法、燃焼法および熱CVD法等がある。サーミスタ12a、12bの膜厚は、センサとしての特性のばらつき、信頼性、生産性、コスト等の観点から適宜設定可能であるが、0.1~10μm程度の薄膜とすることが望ましい。

【0031】

電極13a~13dは、スパッタ、真空蒸着、イオンプレーティング、電子ビーム蒸着、CVD法等によりサーミスタ12a、12b上に形成される。電極13a~13dの材料としては、Pt、Pd、Ir、Ru、Rh、Re、Os、Au、Ag、Cr、Ni、Cu、Ti、W、Mo等がある。

【0032】

触媒膜15の材質としては、酸化機能を有する材料としてパラジウム、ロジウム、白金、金が挙げられ、また触媒担体としてはアルミナの他、シリカ、酸化チタン、酸化鉄が挙げられる。

【0033】

このように構成された検出部において、測定対象の可燃性ガス(メタン、エタン、プロパン、アルコール類、一酸化炭素)が検知素子2に接触すると、触媒膜15上で酸素と反応して燃焼熱が発生する。たとえば検知対象ガスとしてメタンを用いた場合は、下記の式(1)に示される反応が進行し、890.36 kJ/molの燃焼熱が発生する。



【0034】

一般に、サーミスタを用いた接触燃焼式ガスセンサでは、この燃焼反応を起こすために触媒部分を100℃程度に加熱する必要がある。そこでヒータ(図示せず)により検知素子2および補償素子3を測定に適した温度まで加熱する。なお、実施例1のサーミスタ12a、12bはダイヤモンド構造を有する導電性炭素質で形成されているため熱容量が小さく、加熱に必要なヒータ電力を低減できる。

【0035】

式(1)の反応による燃焼熱はサーミスタ12aに伝わり、サーミスタ12aの抵抗値が変化する。燃焼熱の絶対量は一般に小さいため、抵抗値変化は微小となる。よってこの抵抗値変化を、ブリッジ回路を用いて補償素子3との抵抗値の差として検出する。

【0036】

実施例1は以上のように構成され、

触媒膜15を有しこの触媒膜15に接触した測定ガスの燃焼時に発生する反応熱を検出する検知素子2およびこの検知素子2の温度補償を行うための補償素子3を用いてブリッジ回路を構成し、反応熱に応じた検出信号を出力する接触燃焼式ガスセンサにおいて、検知素子2および補償素子3をダイヤモンド構造を有する導電性炭素質で形成したことにより、検知素子2および補償素子3のB定数および熱伝導率を高めるとともに比熱を小さくすることができ、測定感度、熱応答速度および測定精度がより向上した接触燃焼式ガスセンサを提供できる。

【実施例2】

【0037】

なお、実施例1では、ヒータを基板10の下方に設けたが、ヒータは基板10上に成膜して形成してもよい。

10

20

30

40

50

図４は本発明の実施例２の要部構成図であり、図２に対し、基板１０の上にヒータ膜１６が形成され、さらにその上に絶縁層１１が成膜されている。すなわち、ヒータ膜１６が絶縁層１１を介して検知素子２および補償素子３の直下に形成されている。ヒータ膜１６をよりサーミスタ１２ａ，１２ｂの近くに配置することにより、検知素子２と補償素子３への加熱がより均等になり、補償素子３による温度補償がより正確になる。

【実施例３】

【００３８】

また、実施例１では、検知素子２においては触媒膜１５が露出した構成となっているが、触媒膜１５の上にさらに保護膜を設けてもよい。

図５は本発明の実施例３の要部構成図であり、図２に対し、触媒膜１５の上に保護膜１７が成膜されている。触媒膜１５にシリコン化合物、硫黄化合物などの触媒毒が接触すると、触媒膜１５の燃焼活性が低下してしまう。そこで、これらの物質を選択的に吸収して除去するとともに測定ガスは透過させる保護膜１７を形成することにより、触媒膜１５の被毒を防止し、検出部の長寿命化に寄与できる。

【実施例４】

【００３９】

また、実施例１では、補償素子３においては絶縁膜１４ｂが露出した構成となっているが、絶縁膜１４ｂの上に燃焼選択性のある触媒膜１８を設けても良い。

図６は本発明の実施例４の要部構成図であり、図２に対し、絶縁膜１４ｂの上に燃焼選択性のある触媒膜１８が成膜されている。選択的燃焼とは、可燃性ガスのうち特定のガスのみを選択的に燃焼させ、他のガスは燃焼させない作用である。アルコールのみを選択的に燃焼させる触媒の例として酸化銅がある。たとえば触媒膜１８に酸化銅を用いた場合には、測定ガス中にアルコールガスが含まれると、アルコールガスは検知素子２と補償素子３の両方で燃焼する。そのため検知素子２で発生する燃焼熱と補償素子３で発生する燃焼熱には差が生じず、抵抗Ｒ３，Ｒ４はともに増大し、ブリッジ回路のバランスは崩れず、検出部には出力が生じない。これによりアルコールガスは検知されなくなり、アルコールガス以外の可燃性ガスを選択的に検出するガスセンサを構成できる。

【符号の説明】

【００４０】

- １ 電源
- ２ 検知素子
- ３ 補償素子
- ４ 検出部（負荷）
- １０ 基板
- １１ 絶縁層
- １２ａ，１２ｂ サーミスタ
- １３ａ～１３ｄ 電極
- １４ａ，１４ｂ 絶縁膜
- １５ 触媒膜
- １６ ヒータ膜
- １７ 保護膜
- １８ 触媒膜

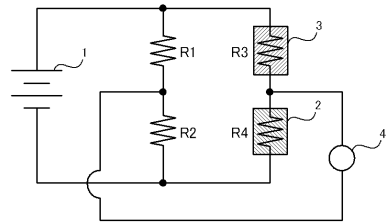
10

20

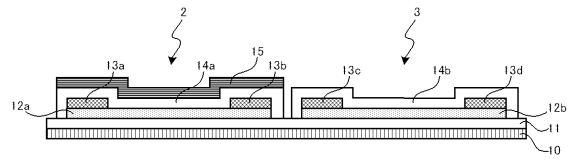
30

40

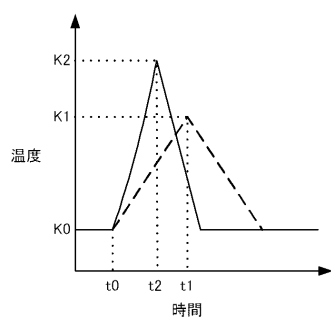
【図 1】



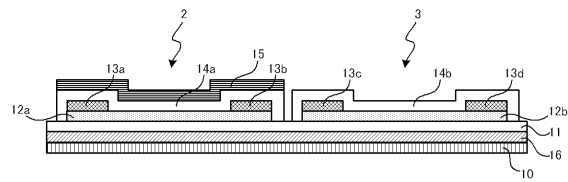
【図 2】



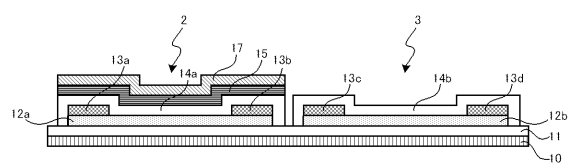
【図 3】



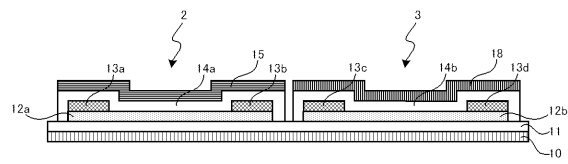
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

