

(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
2016年8月11日(11.08.2016)



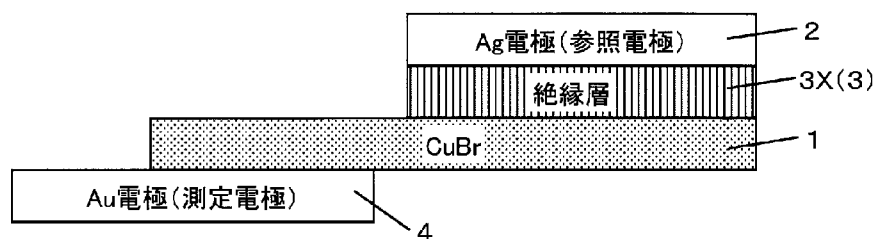
(10) 国際公開番号

WO 2016/125283 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/416 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/053235
- (22) 国際出願日: 2015年2月5日(05.02.2015)
- (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: 真田 有, 外(SANADA, Tamotsu et al.); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町1丁目10番31号 N O F 吉祥寺本町ビル5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, 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, 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, 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:
— 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: ガスセンサ及びセンサ装置



- 2 Ag electrode (reference electrode)
3X(3) Insulating layer
4 Au electrode (measuring electrode)

(57) Abstract: This gas sensor is provided with: a p-type semiconductor layer (1), which contains copper or silver, and which is in contact with a gas to be detected; a first electrode (2) to be a Schottky electrode with respect to the p-type semiconductor layer; a high resistance layer (3), which is provided between the p-type semiconductor layer and the first electrode, and which has a higher resistance than the p-type semiconductor layer and the first electrode; and a second electrode (4) to be an ohmic electrode with respect to the p-type semiconductor layer.

(57) 要約: ガスセンサを、銅又は銀を含み、検知対象ガスと接触するp型半導体層(1)と、p型半導体層に対してショットキ電極となる第1電極(2)と、p型半導体層と第1電極との間に設けられ、p型半導体層及び第1電極よりも高い抵抗を有する高抵抗層(3)と、p型半導体層に対してオーミック電極となる第2電極(4)とを備えるものとする。

WO 2016/125283 A1

明 細 書

発明の名称： ガスセンサ及びセンサ装置

技術分野

[0001] 本発明は、ガスセンサ及びセンサ装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、ガスセンサでは、例えば二酸化スズなどを用いた感応膜とガスが接触することに起因する電流の変化によってガスを検知するようになっている。

このようなガスセンサでは、定電流電源を用いて電流を供給することになるため、消費電力が大きくなり、また、良好な検知特性が得られる温度に加熱することになるため、加熱用ヒータに多くの電力が消費されることになる。

[0003] そこで、ガスの吸着に起因する電位差に基づいてガスを検知するガスセンサもある。例えば、このようなガスセンサでは、固体電解質層の両面に、検知対象ガスに対して反応活性がある電極と不活性な電極とを設け、ガスとの接触で起きる化学反応の結果生じる電位差に基づいてガスを検知するようになっている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-249722号公報

特許文献2：特開2002-31619号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、電位差に基づいてガスを検知するガスセンサでは、良好な感度を得ることは困難である。

そこで、消費電力が小さく、良好な感度が得られるガスセンサを実現したい。

課題を解決するための手段

[0006] 本ガスセンサは、銅又は銀を含み、検知対象ガスと接触する p 型半導体層と、 p 型半導体層に対してショットキ電極となる第 1 電極と、 p 型半導体層と第 1 電極との間に設けられ、 p 型半導体層及び第 1 電極よりも高い抵抗を有する高抵抗層と、 p 型半導体層に対してオーミック電極となる第 2 電極とを備える。

発明の効果

[0007] したがって、本ガスセンサ及びセンサ装置によれば、消費電力を小さくし、良好な感度を得られるようにすることができるという利点がある。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本実施形態にかかるガスセンサの構成を示す模式的断面図である。

[図2]本実施形態にかかるガスセンサの構成例を示す模式的断面図である。

[図3]本実施形態にかかるガスセンサの変形例の構成を示す模式的断面図である。

[図4]本実施形態にかかるガスセンサを備えるセンサ装置の構成例を示す模式的断面図である。

[図5]実施例 1 のセンサデバイスの純窒素中での I-V 曲線を示す図である。

[図6]実施例 1 のセンサデバイスを濃度約 1 ppm のアンモニアを含む窒素流に暴露した場合の両電極間の電位差の変化を示す図である。

[図7]実施例 2 のセンサデバイスと FET を一体化したセンサ装置を濃度約 1 ppm のアンモニアを含む窒素流に暴露した場合のドレイン電流の変化を示す図である。

[図8]実施例 3 のセンサデバイスの純窒素中での I-V 曲線を示す図である。

[図9]実施例 3 のセンサデバイスの濃度約 1 ppm のアンモニアを含む窒素流に暴露した場合の両電極間の電位差の変化を示す図である。

[図10]比較例のセンサデバイスの純窒素中での I-V 曲線を示す図である。

[図11]比較例のセンサデバイスの濃度約 1 ppm のアンモニアを含む窒素流に暴露した場合の両電極間の電位差の変化を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、図面により、本発明の実施の形態にかかるガスセンサ及びセンサ装置について、図1～図4を参照しながら説明する。

本実施形態にかかるガスセンサは、気体中の化学物質を検知するガスセンサ、特に、大気中の化学物質を検知するガスセンサである。例えば、呼気中の微量な化学物質を検知するガスセンサに適用するのが好ましい。

[0010] 本実施形態のガスセンサは、室温近傍の温度において、ガスの吸着に起因する電位差に基づいてガスを検知するガスセンサである。このため、消費電力が小さい。

また、本実施形態のガスセンサは、図1に示すように、銅又は銀を含み、検知対象ガスと接触するp型半導体層1と、p型半導体層1に対してショットキ電極となる第1電極2と、p型半導体層1と第1電極2との間に設けられ、p型半導体層1及び第1電極2よりも高い抵抗を有する高抵抗層3と、p型半導体層1に対してオーミック電極となる第2電極4とを備える。このため、電位差に基づいてガスを検知するガスセンサにおいて、良好な感度を得られることになる。

[0011] なお、p型半導体層1、第1電極2、高抵抗層3及び第2電極4を備えるガスセンサをガスセンサデバイスともいう。なお、検知対象ガスを観測対象ガスともいう。

ここで、p型半導体層1は、銅又は銀を含む化合物であるp型半導体材料で形成されている。

例えば、p型半導体材料としては、検知対象ガスがアンモニアである場合には、アンモニアに対して鋭い応答を示す臭化第一銅（CuBr）を用いるのが好適である。なお、臭化第一銅のアンモニアに対する応答の例としては、例えばPascal Lauque et al., “Highly sensitive and selective room temperature NH₃ gas microsensor using an ionic conductor (CuBr) film”, *Analytica Chimica Acta*, Vol.515, pp.279-284 (2004)（以下、技術文献という）に室温での電気抵抗の大幅な変化という形で示されている。

[0012] このほか、銅の化合物である酸化第一銅(Cu_2O)、銀の化合物である臭化銀(AgBr)、酸化銀(Ag_2O)などのp型半導体材料もアンモニアに対して同様の機構で反応するため、臭化第一銅と同様に用いることができる。

このように、p型半導体層1は、臭化第一銅、酸化第一銅、臭化銀、硫化銀からなる群から選ばれるいずれか一種を含むものとするのが好ましい。

[0013] 特に、銅又は銀の化合物である半導体を、検知対象ガスと接触するp型半導体として用いた場合、銅又は銀のイオンに対する配位能力が高い、アンモニアやアミンを選択的に検知するガスセンサとすることができる。

また、デバイスの内部抵抗が小さいほど、電荷の流出による電位差の低下が起きやすくなるため、デバイスの内部抵抗が高くなるようにするのが有利である。

[0014] このため、仕事関数が一方の電極材料の仕事関数を超えるp型半導体材料を用いることで、p型半導体層と一方の電極との間にショットキ障壁を設けるのが有効である。

そこで、本実施形態では、第1電極2を構成する金属材料の仕事関数がp型半導体層1を構成する材料の仕事関数よりも小さくなるようにして、第1電極2とp型半導体層1との間にショットキ障壁を形成し、第1電極2がp型半導体層1に対してショットキ電極となるようにしている。

[0015] 一方、第2電極4を構成する金属材料の仕事関数がp型半導体層1を構成する材料の仕事関数よりも大きくなるようにして、第2電極4とp型半導体層1とがオーミック接続され、第2電極4がp型半導体層1に対してオーミック電極となるようにしている。

つまり、第1電極2を、p型半導体層1に対してショットキ電極となる材料で形成し、第2電極4を、p型半導体層1に対してオーミック電極となる材料で形成している。

[0016] この場合、第1電極2を構成する金属材料の仕事関数は、第2電極4を構成する金属材料及びp型半導体層1を構成する材料の仕事関数よりも小さいことになる。

例えば、第1電極2を構成する金属材料は銀（A g）であり、第2電極4を構成する金属材料は金（A u）である。なお、第1電極2を参照電極ともいう。また、第2電極4を測定電極又は検知電極ともいう。

[0017] さらに、p型半導体層1と第1電極2の間の抵抗をより大きくし、第1電極2と第2電極4との間の電位差を広げるために、p型半導体層1と第1電極2との間に、p型半導体層1及び第1電極2よりも抵抗率が高い材料で形成されている高抵抗層3を設けている。

このように、高抵抗層3を設け、p型半導体層1の第1電極2の側が、p型半導体層1の第2電極4の側よりも、電荷（負電荷）の移動に対して高い抵抗を有するものとする事で、良好な感度を得られることになる。つまり、p型半導体層1と第1電極2の接続が、p型半導体層1と第2電極4の接続よりも、電荷（負電荷）の移動に対して高い抵抗を有するようにすることで、良好な感度を得られることになる。この場合、高抵抗層3は、第2電極4よりも高い抵抗を有する。つまり、高抵抗層3は、第2電極4よりも抵抗率が高い材料で形成される。

[0018] ここでは、高抵抗層3は、トンネル現象による導通が可能なトンネルバリア層3Xである。具体的には、トンネルバリア層3Xは、トンネル現象による導通が可能な絶縁層である。つまり、p型半導体層1及び第1電極2よりも抵抗率が高い材料を、絶縁材料とし、この絶縁材料で形成される絶縁層の厚さを、トンネル現象による導通が可能な厚さとする事で、トンネルバリア層3Xを構成している。このように、p型半導体層1と第1電極2とをトンネルバリア層3Xを介してトンネル接合している。

[0019] この場合、トンネルバリア層3Xの材料は絶縁材料から選ばれ、その厚さは例えば10nm以下とするのが好ましい。これは、膜厚が10nm以下であれば、トンネル現象による、絶縁層を挟んだ電荷の移動が容易に起こるためである。

また、上述のように、直接接していればショットキ接合を形成する、p型半導体層1を構成する材料と第1電極2を構成する材料の組み合わせであれ

ば、トンネルバリア層 3 X の欠陥部分で両者が直接接触した場合でも、ショットキ障壁の存在によって両者間の低抵抗接続を防ぐことができ、トンネルバリア層 3 X の機能を補うことができるため、好ましい。

[0020] そして、p 型半導体層 1 の一方の側（ここでは上側）に、部分的に、高抵抗層 3 が設けられており、高抵抗層 3 上に第 1 電極 2 が設けられている。つまり、第 1 電極 2 は高抵抗層 3 に接しており、高抵抗層 3 は p 型半導体層 1 の一方の側に接している。これにより、p 型半導体層 2 の表面が部分的に露出し、検知対象ガスと接触するようになっている。一方、p 型半導体層 1 の他方の側（ここでは下側）に、第 2 電極 4 が設けられている。つまり、第 2 電極 4 は、p 型半導体層 1 の他方の側の表面に接している。

[0021] このように、第 1 電極 2 は、高抵抗層 3 を介して、p 型半導体層 1 に接続されている。つまり、第 1 電極 2 と p 型半導体層 1 の間に高抵抗層 3 が設けられている。これにより、第 1 電極 2 と p 型半導体層 1 との間にキャパシタンスを持つように構成されている。つまり、第 1 電極 2、高抵抗層 3、p 型半導体層 1 によってキャパシタが構成されるようになっている。これに対し、第 2 電極 4 は、p 型半導体層 1 に直接接続されている。これにより、良好な感度を得られることになる。特に、このキャパシタは導通可能であるため、即ち、リークのあるキャパシタであるため、静電ノイズなどのノイズの影響を低減することができ、S/N を向上させることが可能である。

[0022] なお、p 型半導体層 1 と第 1 電極 2 との間に高抵抗層 3 を設けずに、両者間にショットキ障壁が形成されるように両者をショットキ接合しただけでも、原理的には、ガス検知動作を行なうことは可能である。これは、ショットキ接合の結果、半導体内部に生じる空乏層は、低電圧領域で高い抵抗を示すように構成することが可能であり、電荷はトンネリングによって空乏層を通過することが可能だからである。しかしながら、空乏層がもたらす電気抵抗の値には、使用する材料毎に制約があり、好ましい値に自由に設定できるわけではない。また、p 型半導体層 1 の空乏層から第 1 電極 2 に拡散する正孔の濃度は、温度に強く依存するため、結果として温度変化に過敏で、ノイズ

が入りやすいデバイスとなってしまう。このため、上述のように、トンネリングによる導通が可能な高抵抗層 3（ここではトンネルバリア層 3 X）を用いてデバイスを構成する方が、検知特性を最適化することができる可能性が大きく、有利である。

[0023] 具体的には、図 2 に示すように、ガスセンサ（センサデバイス）は、SiO₂膜 5 を有するシリコン基板 6 上に、第 2 電極（測定電極）4 としての金電極（Au 電極）を備え、その上に、p 型半導体層 1 としての臭化第一銅層（CuBr 層）を備え、その上に、高抵抗層 3（トンネルバリア層 3 X）としてフッ化リチウム層（LiF 層）を備え、その上に、第 1 電極 2 としての銀電極（Ag 電極）を備えるものとすれば良い。

[0024] なお、ここでは、高抵抗層 3 は、絶縁材料からなるトンネルバリア層 3 X であるが、これに限られるものではない。

例えば図 3 に示すように、高抵抗層 3 は、p 型半導体層 1 及び第 1 電極 2 よりも小さい仕事関数を有する n 型半導体層 3 Y であっても良い。つまり、p 型半導体層 1 及び第 1 電極 2 よりも抵抗率が高い材料を、p 型半導体層 1 及び第 1 電極 2 の仕事関数未満である仕事関数を示す n 型半導体材料とし、この n 型半導体材料で形成される n 型半導体層 3 Y によって高抵抗層 3 を構成しても良い。

[0025] なお、高抵抗層 3 は、絶縁材料からなるトンネルバリア層 3 X であっても、p 型半導体層 1 及び第 1 電極 2 よりも小さい仕事関数を有する n 型半導体層 3 Y であっても、電荷（負電荷）の移動に対して高い抵抗を有するものであり、電荷（負電荷）の移動を抑制するものである。このため、高抵抗層 3 を電荷移動抑制層（負電荷移動抑制層）ともいう。

このように、高抵抗層 3 を n 型半導体層 3 Y とし、この n 型半導体層 3 Y を構成する材料の仕事関数が、n 型半導体層 3 Y に接する p 型半導体層 1 を構成する材料及び第 1 電極 2 を構成する材料の仕事関数よりも小さければ、p 型半導体層 1 を構成する材料から第 1 電極 2 を構成する金属材料への負電荷の移動が困難になるため、高抵抗層 3 に絶縁材料からなるトンネルバリア

層 3 X を用いた場合と類似の動作を示すことになる。

[0026] ただし、一般に n 型半導体材料は p 型半導体材料と接触すると、p 型半導体材料に電子を供給することで互いの表面に空乏層を形成する。本実施形態では、p 型半導体層 1 の表面にガス分子が吸着し、p 型半導体層 1 との間で電子の移動が行なわれるため、検知動作と共に p 型半導体層 1 の内部のキャリア濃度が変化し、これに伴って空乏層の厚さも変化するため、n 型半導体層 3 Y を挟む抵抗値も大きく変化する。

[0027] このため、ここで用いる n 型半導体材料は、p 型半導体層 1 の内部に空乏層を形成するにはキャリア濃度が不足するものである方が、動作が単純となるために、扱いやすい。ここで、n 型伝導性を持ち、キャリア濃度が低い一群の材料は、エレクトロルミネッセンス (EL) 素子の電子輸送層に用いられ、電子輸送材料と呼称される。

このような電子輸送材料を用いた電子輸送層を n 型半導体層 3 Y として用いる場合、電子輸送層 3 Y の仕事関数が、p 型半導体層 1 の仕事関数よりも小さければ、電子輸送層 3 Y は、単純な絶縁層として機能する。このため、p 型半導体層 1 の内部の電氣的動作は、絶縁材料を用いた絶縁層 3 X を用いる場合と同様となる。

[0028] 一方で、電子輸送層 3 Y の仕事関数が第 1 電極 2 の仕事関数以上であると、第 1 電極 2 と電子輸送層 3 Y とはオーミックに接続されることになるため、絶縁層として働く領域の厚さが減少することになり、p 型半導体層 1 と第 1 電極 2 の間の電荷の移動が容易になる。このため、検知動作で生じる電位差に損失が生じる。したがって、電子輸送材料を用いた電子輸送層 3 Y を用いる場合も、電子輸送層 3 Y の仕事関数が第 1 電極 2 の仕事関数未満となるように構成することになる。

[0029] 例えば、第 1 電極 2 を構成する材料を銀とし、第 2 電極 4 を構成する材料を金とし、p 型半導体層 1 を構成する材料を臭化第一銅とする場合、仕事関数が約 3.5 eV であるバソクプロインが、仕事関数の差を大きくでき、より感度を向上させることができるため、高抵抗層 3 としての電子輸送層 (n

型半導体層) 3 Yを構成する電子輸送材料として好適である。このほか、各種オキサジアゾール誘導体、各種トリアゾール誘導体、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムなどの電子輸送材料も同様に高抵抗層3として電子輸送層3 Yを構成する電子輸送材料として用いることができる。

[0030] さらに、第1電極2及び第2電極4は、p型半導体層1に含まれる金属元素よりもイオン化傾向の低い金属材料を含むものであるのが好ましい。つまり、第1電極2及び第2電極3は、p型半導体層1に含まれる金属元素よりも貴である金属材料で形成されるものとするのが好ましい。これにより、耐久性を向上させることが可能である。

なお、従来の電位差に基づいてガスを検知するガスセンサにおいて実用的に用いられてきた固体電解質は、十分なイオン伝導性が得られる温度が約500℃程度と高いため、ヒータで加熱することになり、ヒータの消費電力が非常に大きくなる。

[0031] これに対し、上述のように銅又は銀を含むp型半導体層1を用い、上述のように構成することで、室温で良好な検知感度を得られ、消費電力が小さい、電位差検知ガスセンサを実現することができる。

特に、ガスとの接触によってデバイス内部に生じる電位差を測定する方式を採用しているため、外部からの電流供給が不要であり、省電力化に有利である。また、ガスとの接触によってデバイス内に自発的分極を生じるように構成することで、良好な検知感度を得られることになる。このように、半導体に対するガス分子からの電子のドーピングと、これに直接起因するキャリア移動の結果、自発的に生じる電位差を用いるため、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を用いて、良好な検知感度で、測定を行なうことが可能となる。特に、S/Nを向上させることができ、また、静電ノイズなどのノイズの影響を低減することができる。

[0032] 以下、上述のように構成されるガスセンサにおいて、p型半導体層1の材料を臭化第一銅(CuBr)とし、観測対象ガスをアンモニアとし、第1電極2の材料を銀(Ag)とし、第2電極4の材料を金(Au)とし、高抵抗

層 3 をトンネルバリア層 3 X とした場合（図 1、図 2 参照）の動作を説明する。

なお、CuBr 層を上記技術文献に記載されている方法で形成すると、金（仕事関数約 5.1 eV）を電極に用いた場合には CuBr に対してオーミック電極となり、仕事関数がより小さい銀（仕事関数約 4.3 eV）を電極に用いた場合には、CuBr に対してショットキ電極となる。

[0033] p 型半導体層 1 である CuBr 層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 CuBr に電子がドーピングされる。

この電子のドーピングによって CuBr 中の正孔が不足すると、オーミック電極である第 2 電極 4（Au 電極）に負電荷が放出されるため、第 2 電極 4 の電位が下がる。

一方、ショットキ電極である第 1 電極 2（Ag 電極）と CuBr 層 1 の間には高抵抗層 3 としてのトンネルバリア層 3 X があり、第 2 電極 4 と CuBr 層 1 の間よりもはるかに抵抗が大きいため、第 1 電極 2 と第 2 電極 4 の間には電位差が生じ、第 1 電極 2 の電位は第 2 電極 4 よりも高くなる。

[0034] アンモニア 1 分子が半導体に対してドーピングする電荷の量は、対象となる半導体材料毎に決まっており、また、単位時間あたりに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。

ここで、アンモニアからの電子移動によって CuBr 層 1 に流入する電荷を Q_{in} 、トンネル抵抗はオームの法則に従うので、これを R 、トンネルバリア層 3 X が形成するキャパシタンスの静電容量を C 、トンネルバリア層 3 X を挟む電位差を V とすると、系が平衡状態にあるときから測定を開始した場合の初期変化においては、CuBr にドーピングされる電荷の符号を考慮すると、以下の関係が成立する。

$$C \cdot dV/dt = dQ_{in}/dt + V/R \cdots (1)$$

このため、以下の関係が成立する。

$$C \cdot dV/dt - V/R \propto \text{アンモニア濃度} \cdots (2)$$

したがって、定数 A 及び B を用いて、

$$C \cdot dV / dt - V / R = A \times \text{アンモニア濃度} + B \cdots (3)$$

と記述することができる（ここでAは負の値をとる）。

[0035] 上記式（3）は、アンモニア濃度0の場合のVを V_0 とすると、次式のようなになる。

$$\text{アンモニア濃度} = (C \cdot dV / dt + (V_0 - V) / R) / A \cdots (4)$$

つまり、半導体と電極の間に、一定の電気抵抗でリークするキャパシタを設けた構成とすることで、アンモニア濃度とトンネルバリア層3Xを挟む電位差とが比例関係になることを用いて、アンモニア濃度を測定することができる。

[0036] より具体的には、両者の間に設けられたトンネルバリア層3Xを挟む電位差と、その時間変化を観測することで、アンモニア濃度を定量することができる。Vの変化がごく小さい初期段階で測定を行えば、電位差の時間変化のみからアンモニア濃度を概算することができる。

また、CuBr層1の内部の抵抗も、アンモニアとの接触で変化するが、測定系のインピーダンスを大きくし、回路に流れる電流が微小になるように構成することで、CuBr層1の抵抗の変化による電位差の変動は抑えることができる。

[0037] また、検知対象ガス（測定対象ガス）との接触を開始した後、平衡状態に達してから測定する場合には、電位差のみからアンモニア濃度を求めることができる。なお、ここで言う平衡状態とは、ガスの吸着と脱吸着による電荷の出入りと、トンネル電流による短絡で失われる電荷が釣り合っている状態のことで、ガスの吸着開始直後の状態を記述した上記式（1）～（4）を、そのまま用いることはできない。

[0038] なお、上記式（4）に示されるように、CuBr層1と第1電極2との接合部分の抵抗値が大きいほど電位差変化の最大値は大きくなり、感度が高くなるため、高感度を求める場合には、必然的に該当部分にキャパシタンスが生じることになる。また、該当部分のキャパシタンスが0である場合には、接合部分の抵抗値が小さい結果、上記電位差信号の最大値が小さくなる上に

、上記式（１）の左辺が０となることから、ガス分子の吸着速度が最も大きい初期変化において最大の電位差が観測され、その後電位差信号は漸減する動作を示すことになり、キャパシタンスがある場合の電位差信号が漸増する動作よりも、測定の難易度が上昇するという不利が生じる。

[0039] 上述の原理によって、参照電極としての第１電極２と検知電極としての第２電極４の間の電位差を測定することで、検知対象ガスの濃度を測定することができる。

なお、トンネル抵抗 R が大きい方が、平衡状態に達したときの電位差は大きくなり、また、上記式（４）より、キャパシタンス C が小さい方が信号の立ち上がり（負方向）が鋭くなる。トンネルバリア層３ X が厚いほど抵抗は大きく、キャパシタンスは小さくなるため、検知感度の点では有利であるが、厚すぎると単なるキャパシタとなり、電極間の電位差が、外部測定回路との間で出入りする電荷の量に強く依存するようになるため、測定の技術的難易度が増す結果となり、好ましくない。このため、トンネルバリア層３ X の好ましい厚さの範囲は、実用的には約１～約１０nm程度である。

[0040] したがって、本実施形態にかかるガスセンサによれば、消費電力を小さくし、良好な感度が得られるようにすることができるという利点がある。つまり、高感度で低消費電力のガスセンサを実現することができる。

ところで、上述の実施形態のガスセンサ１０に、上述の実施形態のガスセンサ１０の第１電極２と第２電極４との間の電位差を検知する検知手段１１を接続することで、センサ装置１２を構成することもできる（例えば図４参照）。

[0041] この場合、本実施形態にかかるセンサ装置１２は、上述の実施形態のガスセンサ１０と、このガスセンサ１０に接続され、ガスセンサ１０の第１電極２と第２電極４との間の電位差を検知する検知手段１１とを備えるものとなる。

ここで、上述の実施形態のガスセンサ１０を用いる場合、検知手段１１は、ガスセンサ１０の第２電極４に接続される。

[0042] また、検知手段 11 は、センサ装置 12 を小型化でき、ガスセンサ 10 からの出力信号である電位差の変化を増幅することができる点で、電界効果型トランジスタ (FET) であることが好ましい。

例えば、電界効果型トランジスタ (検知手段) 11 としては、ゲート電圧を印加するためのゲート電極 13 と、電流を取り出すためのソース電極 14 及びドレイン電極 15 と、ソース電極 14 及びドレイン電極 15 の間に設けられた活性層 (活性領域) 16 と、ゲート電極 13 と活性層 16 の間に設けられたゲート絶縁層 17 とを有する電界効果型トランジスタなどが挙げられる。この場合、活性層 16 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。そして、このように構成される電界効果型トランジスタ 11 のゲート電極 13 に、上述の実施形態のガスセンサ 10 の第 2 電極 4 が接続される。

[0043] 具体的には、上述の実施形態のガスセンサ 10 と、電界効果型トランジスタ 11 とを備えるセンサ装置 12 としては、以下のように、これらを一体化したものとして構成すれば良い。

例えば図 4 に示すように、ガスセンサ 10 は、p 型半導体層 1 (CuBr 層; 厚さ約 200 nm) と、高抵抗層 3 (フッ化リチウム層; 厚さ約 1 nm) と、第 1 電極 2 (Ag 電極; 厚さ約 80 nm) と、第 2 電極 4 (Au 電極; 厚さ約 60 nm) とを有するものとする。ここで、第 1 電極 2 は、高抵抗層 3 を挟んで、p 型半導体層 1 の一方の側 (ここでは上面) で、検知対象ガスが接触するガス接触部分以外の部分に設けられている。第 2 電極 4 は、p 型半導体層 1 の他方の側 (ここでは下面) に設けられている。

[0044] 電界効果型トランジスタ 11 は、活性層 16 を含むシリコン基板 18 と、ソース電極 14 と、ドレイン電極 15 と、ゲート絶縁層 17 (酸化シリコン絶縁層) と、ゲート電極 13 (N 型ポリシリコン; N 型 p-Si) とを有する (nMOS-FET)。ソース電極 14 及びドレイン電極 15 は活性層 16 を挟んで設けられている。ゲート絶縁層 17 は、活性層 16 とゲート電極 13 の間に設けられている。

[0045] そして、ガスセンサ 10 の第 2 電極 4 と、電界効果型トランジスタ 11 のゲート電極 13 とは、第 1 配線 19 (タングステン配線)、第 2 配線 20 (Al-Cu-Si 配線) 及び電極パッド 21 (Al パッド) を介して接続されている。また、ゲート絶縁層 17、ゲート電極 13、第 1 配線 19 及び第 2 配線 20 を覆うように絶縁層 22 (酸化シリコン絶縁層) が形成されており、その上に、ガスセンサ 10 が設けられている。

実施例

[0046] 以下、実施例によって更に詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

[実施例 1]

実施例 1 では、長さ約 50 mm、幅約 10 mm で、表面に厚さ約 1 μ m の熱酸化膜 (SiO₂ 膜) 5 を有する熱酸化膜付シリコンウェハ (シリコン基板) 6 上に、第 2 電極 4 として幅約 6 mm、長さ約 20 mm、膜厚約 60 nm の金電極を真空蒸着で形成し、その上に、p 型半導体層 1 として膜厚約 200 nm の臭化第一銅 (CuBr) を、幅約 8 mm、長さ約 30 mm、膜厚約 60 nm の形状となるように、マスクを用いて、スパッタ成膜した (図 2 参照)。さらに、トンネルバリア層 3X (高抵抗層 3 ; トンネル現象による導通が可能な絶縁層) として厚さ約 1 nm の絶縁材料であるフッ化リチウム (LiF) を真空蒸着で成膜し、続いて、第 1 電極 2 として膜厚約 80 nm の銀電極を真空蒸着で形成して、センサデバイス (ガスセンサ) を作製した (図 2 参照)。

[0047] ここで、トンネルバリア層 3X 及び第 1 電極 2 の平面サイズ、即ち、フッ化リチウムと銀の積層膜の平面サイズは、幅約 10 mm、長さ約 20 mm とし、第 1 電極 2 の端と第 2 電極 4 の端との間の距離であるギャップ長 (図 2 中、符号 g で示す) は約 0.5 mm とした。

このようにして作製したセンサデバイスに、Keithley 社製の 196 system DMM を、第 2 電極 4 が検知電極 (作用電極) となり、第 1 電極 2 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できるようにした。

[0048] ここで、図5は、室温（約23℃）にて純窒素中で測定したI-V曲線を示している。なお、作用電極4のスweepは負から正への方で測定を行った。

図5に示すように、測定初期に蓄電動作が見られることから、このセンサデバイスがキャパシタとしての性質を持っていること、さらに、蓄電動作を除くと、電圧と電流が比例関係にあり、抵抗値約100MΩの抵抗でもある、一定のリークを伴うキャパシタとしての機能も有していることがわかる。

[0049] 次に、このセンサデバイスを窒素ガス流路中に設置し、室温（約23℃）にてガス源を純窒素と濃度約1ppmのアンモニアを含む窒素との間で切り替えることで、センサデバイスのアンモニアに対する反応を評価した。

図6は、測定された電位差の、アンモニアに対する反応の時間変化を示している。

図6に示すように、気流を純窒素から濃度約1ppmのアンモニアを含む窒素に切り替えると、検知電極4の電位が約7mV下がり、純窒素に切り替えると電位は回復した。

[0050] このように、センサデバイスを、上述のように、銅を含み、検知対象ガス（ここではアンモニア）と接触するp型半導体層1（ここではCuBr）と、p型半導体層1に対してショットキ電極となる第1電極2（ここではAg電極）と、p型半導体層1に対してオーミック電極となる第2電極4（ここではAu電極）と、p型半導体層1と第1電極2との間に設けられ、p型半導体層1及び第1電極2よりも高い抵抗を有する高抵抗層3としてのトンネルバリア層3X（ここではフッ化リチウム層）を備えるものとするすることで、高感度な電位差測定形式のガスセンサを実現することができた。

[実施例2]

実施例2では、実施例1のように構成されるセンサデバイス10の第2電極4を、FET11のゲート電極13に接続した構造のセンサ装置12を作製した（図4参照）。

[0051] ここでは、センサデバイス10の第1電極2、第2電極4及び臭化第一銅

からなる p 型半導体層 1（検知層）の幅は、それぞれ、約 0.8 mm とし、第 1 電極 2 と第 2 電極 4 との間のギャップ長は約 0.5 mm とし、第 1 電極 2 と臭化第一銅からなる p 型半導体層 1 とが重なる部分の長さを約 0.8 mm とし、第 2 電極 4 と臭化第一銅からなる p 型半導体層 1 とが重なる部分の長さを約 0.6 mm とした。

[0052] このようにして作製したセンサ装置 12 を窒素ガス流路中に設置し、室温（約 23℃）にてガス源を純窒素と濃度約 1 ppm のアンモニアを含む窒素との間で切り替えたところ、バックゲート電圧 -5 V の条件で、図 7 に示すようなドレイン電流の変化が見られた。

図 7 に示すように、アンモニア導入直前のドレイン電流は約 20.8 nA、アンモニア気流中での最低ドレイン電流値は約 16.7 nA であり、濃度約 1 ppm のアンモニアによる電流変化の割合は約 20% であった。

[0053] このように、センサ装置 12 を、高感度な電位差測定形式のガスセンサ 10 と FET 11 を備えるものとする事で、ガスセンサ 10 によって高感度測定された電位差の変化を電流変化として増幅して得ることができ、小型化されたセンサ装置を実現することができた。

[実施例 3]

実施例 3 では、実施例 1 のセンサデバイスに備えられるトンネルバリア層 3X（絶縁材料であるフッ化リチウム）に代えて、高抵抗層 3 として、厚さ約 8 nm の電子輸送材料であるバソクプロインを真空蒸着で成膜して電子輸送層（p 型半導体層 1 及び第 1 電極 2 よりも小さい仕事関数を有する n 型半導体層）3Y を形成して、実施例 1 と同様に、センサデバイスを作製した（例えば図 3 参照）。

[0054] このようにして作製したセンサデバイスに、実施例 1 と同様に、Keithley 社製の 196 system DMM を、第 2 電極 4 が検知電極（作用電極）となり、第 1 電極 2 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できるようにした。

ここで、図 8 は、室温（約 23℃）にて純窒素中で測定した I-V 曲線を

示している。なお、作用電極 4 のスイープは負から正への方で測定を行なった。

[0055] 図 8 に示すように、測定初期に蓄電動作が見られることから、このセンサデバイスがキャパシタとしての性質を持っていること、さらに、蓄電動作を除くと、電圧と電流が比例関係にあり、抵抗値約 $150\text{ M}\Omega$ の抵抗でもある、一定のリークを伴うキャパシタ（コンデンサ）としての機能も有していることがわかる。

次に、実施例 1 と同様に、このセンサデバイスを窒素ガス流路中に設置し、室温（約 23°C ）にてガス源を純窒素と濃度約 1 ppm のアンモニアを含む窒素との間で切り替えることで、センサデバイスのアンモニアに対する反応を評価した。

[0056] 図 9 は、測定された電位差の、アンモニアに対する反応の時間変化を示している。

図 9 に示すように、気流を純窒素から濃度約 1 ppm のアンモニアを含む窒素に切り替えると、検知電極の電位が約 230 mV 下がり、純窒素に切り替えると電位は回復した。

このように、センサデバイスを、上述のように、銅を含み、検知対象ガス（ここではアンモニア）と接触する p 型半導体層 1（ここでは CuBr ）と、p 型半導体層 1 に対してショットキ電極となる第 1 電極 2（ここでは Ag 電極）と、p 型半導体層 1 に対してオーミック電極となる第 2 電極 4（ここでは Au 電極）と、p 型半導体層 1 と第 1 電極 2 との間に設けられ、p 型半導体層 1 及び第 1 電極 2 よりも高い抵抗を有する高抵抗層 3（p 型半導体層及び第 1 電極より小さい仕事関数を有する n 型半導体層 3 Y；ここではバソクプロイン層）を備えるものとするすることで、高感度な電位差測定形式のガスセンサを実現することができた。

[比較例]

比較例では、高抵抗層 3 としてのトンネルバリア層 3 X や n 型半導体層 3 Y を設けることなく、実施例 1、3 と同様に、センサデバイスを作製した。

[0057] ここで、第1電極2としての銀電極の平面サイズは、幅約10mm、長さ約20mmとし、第1電極2の端と第2電極4の端との間の距離であるギャップ長は約1mmとした。

このようにして作製したセンサデバイスに、実施例1、3と同様に、Keithley社製の196 system DMMを、第2電極4が検知電極（作用電極）となり、第1電極2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できるようにした。

[0058] ここで、図10は、室温（約23℃）にて純窒素中で測定したI-V曲線を示している。なお、作用電極4のスweepは負から正への方で測定を行った。

図10に示すように、蓄電動作が見られず、p型半導体層1（ここではCuBr）と第1電極2（ここでは銀電極）の界面にショットキ障壁を備えた、不完全なダイオードとしての機能を有していることがわかる。このセンサデバイスの抵抗値は、約0.5Vにおいて約280kΩであった。

[0059] 次に、実施例1と同様に、このセンサデバイスを窒素ガス流路中に設置し、室温（約23℃）にてガス源を純窒素と濃度約1ppmのアンモニアを含む窒素との間で切り替えることで、センサデバイスのアンモニアに対する反応を評価した。

図11は、測定された電位差の、アンモニアに対する反応の時間変化を示している。

図11に示すように、気流を純窒素から濃度約1ppmのアンモニアを含む窒素に切り替えた場合も、アンモニアを含む窒素から純窒素に切り替えた場合も、電位差は明瞭な変化を示さなかった。p型半導体層（ここではCuBr）と第1電極（ここでは銀電極）との間の抵抗値が小さく、さらにキャパシタンスも小さいために、センサデバイスとして機能しないことがわかった。

[0060] このように、センサデバイスを、上述のように、銅を含み、検知対象ガス（ここではアンモニア）と接触するp型半導体層1（ここではCuBr）と

、p型半導体層1に対してショットキ電極となる第1電極2（ここではAg電極）と、p型半導体層1に対してオーミック電極となる第2電極4（ここではAu電極）とを備えるが、p型半導体層1と第1電極2との間に高抵抗層3（トンネルバリア層3Xやp型半導体層1及び第1電極2よりも小さい仕事関数を有するn型半導体層3Y）を備えないものとする、高感度な電位差測定形式のガスセンサを実現できなかった。

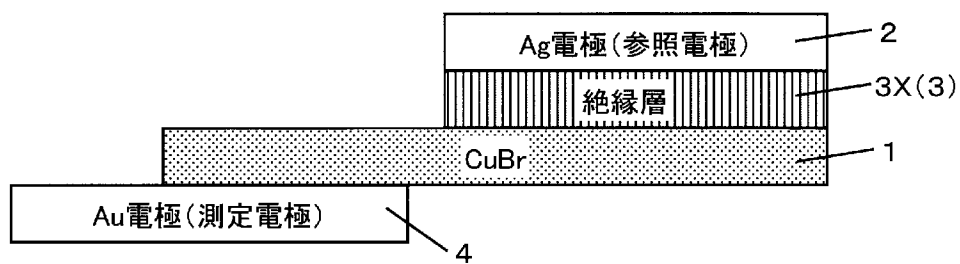
符号の説明

- [0061]
- 1 p型半導体層
 - 2 第1電極
 - 3 高抵抗層
 - 3X トンネルバリア層
 - 3Y n型半導体層（電子輸送層）
 - 4 第2電極
 - 5 SiO₂膜（熱酸化膜）
 - 6 シリコン基板（シリコンウェハ）
 - 10 ガスセンサ
 - 11 検知手段（電界効果型トランジスタ）
 - 12 センサ装置
 - 13 ゲート電極
 - 14 ソース電極
 - 15 ドレイン電極
 - 16 活性層
 - 17 ゲート絶縁層
 - 18 シリコン基板
 - 19 第1配線
 - 20 第2配線
 - 21 電極パッド
 - 22 絶縁層

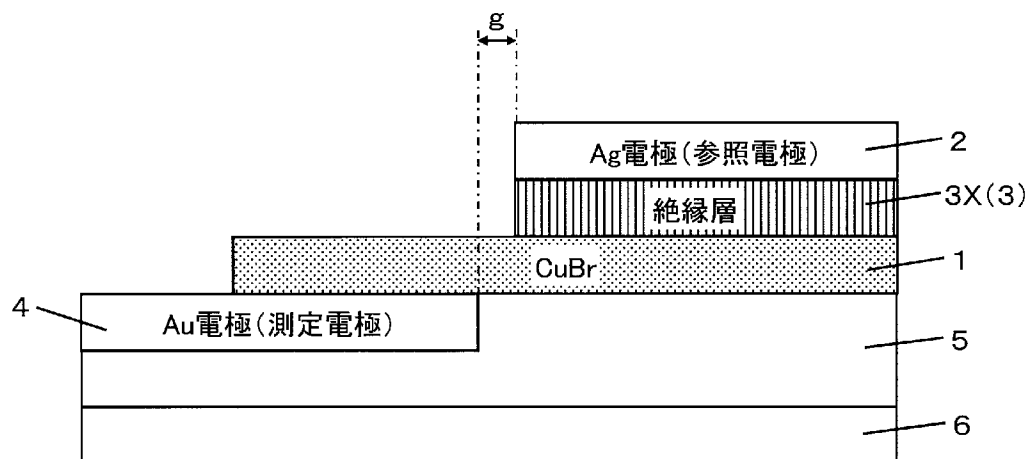
請求の範囲

- [請求項1] 銅又は銀を含み、検知対象ガスと接触する p 型半導体層と、
前記 p 型半導体層に対してショットキ電極となる第 1 電極と、
前記 p 型半導体層と前記第 1 電極との間に設けられ、前記 p 型半導体層及び前記第 1 電極よりも高い抵抗を有する高抵抗層と、
前記 p 型半導体層に対してオーミック電極となる第 2 電極とを備えることを特徴とするガスセンサ。
- [請求項2] 前記高抵抗層は、トンネル現象による導通が可能な絶縁層であることを特徴とする、請求項 1 に記載のガスセンサ。
- [請求項3] 前記高抵抗層は、前記 p 型半導体層及び前記第 1 電極よりも小さい仕事関数を有する n 型半導体層であることを特徴とする、請求項 1 に記載のガスセンサ。
- [請求項4] 前記 p 型半導体層は、臭化第一銅、酸化第一銅、臭化銀、硫化銀からなる群から選ばれるいずれか一種を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ。
- [請求項5] 前記第 1 電極及び前記第 2 電極は、前記 p 型半導体層に含まれる金属元素よりもイオン化傾向の低い金属材料を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ。
- [請求項6] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のガスセンサと、
前記ガスセンサに接続され、前記ガスセンサの前記第 1 電極と前記第 2 電極との間の電位差を検知する検知手段とを備えることを特徴とするセンサ装置。
- [請求項7] 前記検知手段が、電界効果型トランジスタであることを特徴とする、請求項 6 に記載のセンサ装置。

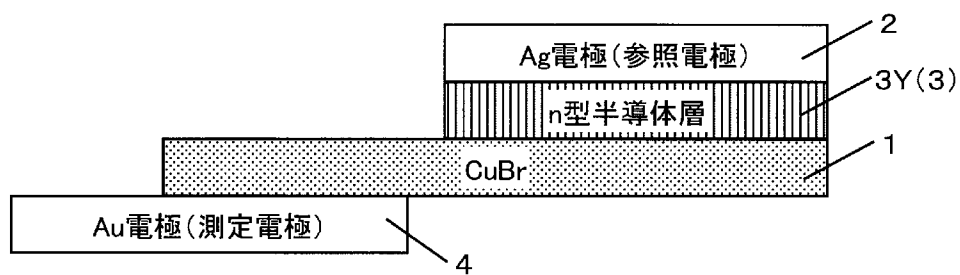
[図1]



[図2]



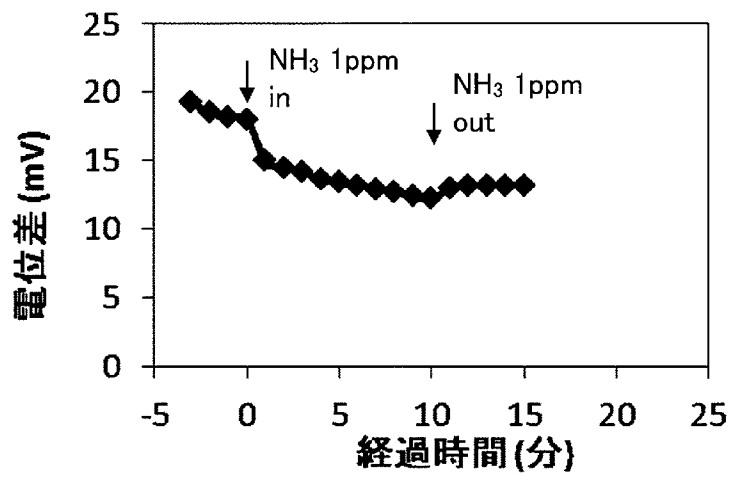
[図3]



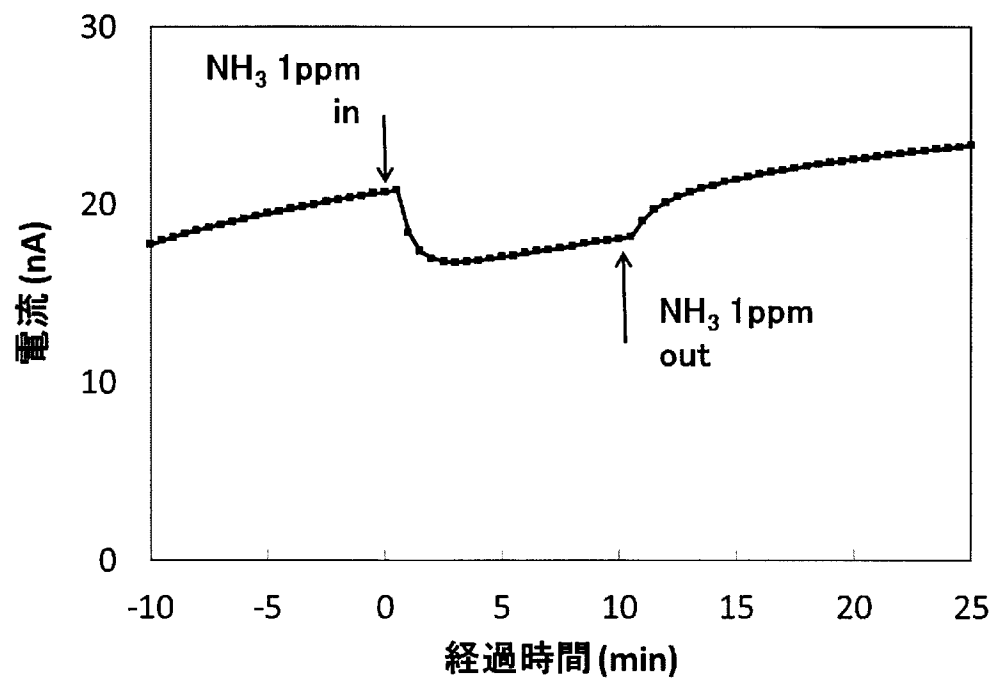
[illegible]

The graph plots current in nanoamperes (nA) on the y-axis against voltage in volts (V) on the x-axis. The y-axis ranges from -1000 to 200 with major ticks every 200 units. The x-axis ranges from -6 to 6 with major ticks every 2 units. A solid black line represents the data, showing a sharp increase in current as the voltage becomes more positive, starting from approximately -500 nA at -5 V and rising to about 100 nA at 5 V.

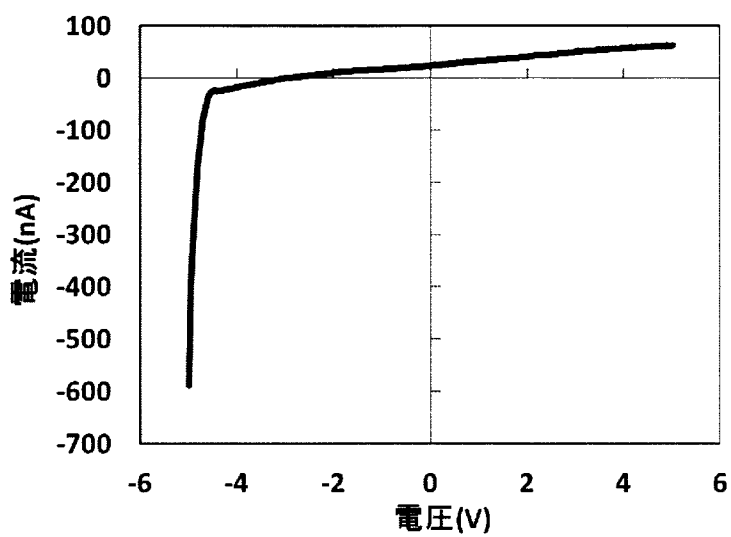
[図6]



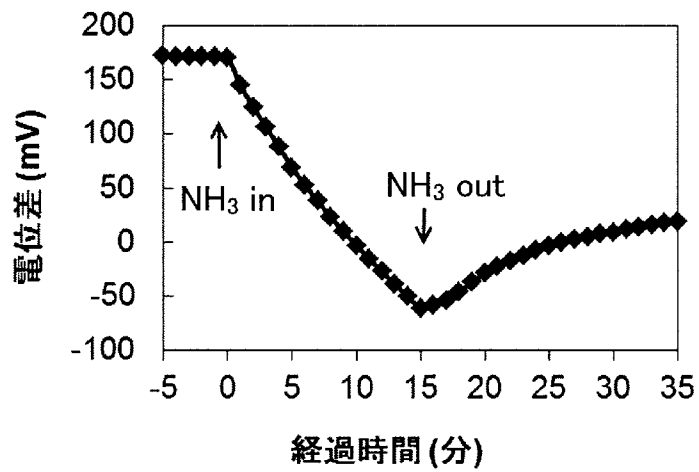
[図7]



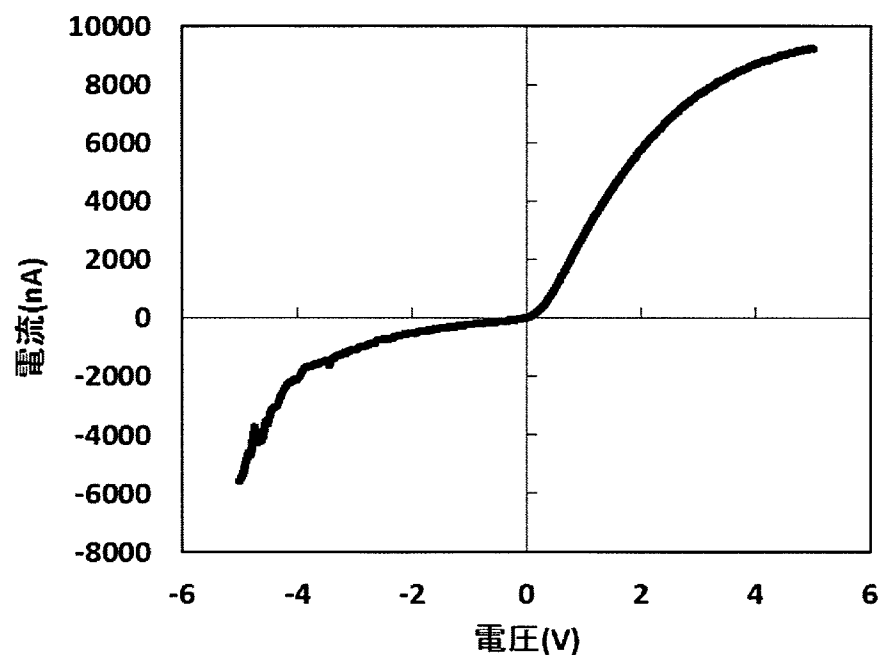
[図8]



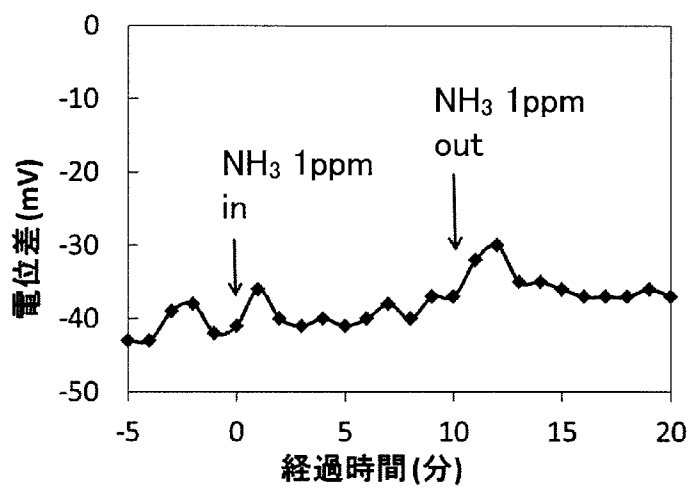
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/053235

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)

G01N27/00-27/48

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	JP 2011-203256 A (Stichting Imec Nederland), 13 October 2011 (13.10.2011), paragraphs [0012], [0053], [0064]; fig. 6 & US 2011/0263036 A1 & EP 2372355 A2	1-7
A	JP 2009-42213 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 26 February 2009 (26.02.2009), fig. 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2003-315299 A (Kenshiro NAKASHIMA), 06 November 2003 (06.11.2003), paragraph [0026]; fig. 2 (Family: none)	1-7

☒ 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
26 March 2015 (26.03.15)

Date of mailing of the international search report
07 April 2015 (07.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/053235

C (Continuation). 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 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	1-7
A	JP 63-124 A (Kaneka Corp.), 05 January 1988 (05.01.1988), fig. 3 & US 5072262 A & EP 237017 A2 & DE 3751502 T2 & CA 1256591 A1	1-7

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. G01N27/00-27/48

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	JP 2011-203256 A（スティヒティング・イメック・ネーデルラント） 2011.10.13, 【0012】 , 【0053】 , 【0064】 , 図 6 & US 2011/0263036 A1 & EP 2372355 A2	1-7
A	JP 2009-42213 A（独立行政法人物質・材料研究機構） 2009.02.26, 図 1（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2003-315299 A（中嶋 堅志郎） 2003.11.06, 【0026】 , 図 2（ファミリーなし）	1-7

☒ 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 6 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 4 . 2 0 1 5

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）

榎本 研太郎

2 J

4 4 1 1

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	1-7
A	JP 63-124 A (鐘淵化学工業株式会社) 1988.01.05, 第3図 & US 5072262 A & EP 237017 A2 & DE 3751502 T2 & CA 1256591 A1	1-7