(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
2010 年 1 月 14 日(14.01.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/005080 A1

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/062604

(22) 国際出願日: 2009 年 7 月 10 日(10.07.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2008-179965 2008 年 7 月 10 日(10.07.2008) JP
特願 2008-312254 2008 年 12 月 8 日(08.12.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社イデアルスター (IDEAL STAR INC.) [JP/JP]; 〒9893204 宮城県仙台市青葉区南吉成６丁目６番地の３ Miyagi (JP). 国立大学法人 岡山大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION OKAYAMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中一丁目１番１号 Okayama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 笠間 泰彦 (KASAMA Yasuhiko) [JP/JP]; 〒9893204 宮城県仙台市青葉区南吉成６丁目６番地の３ 株式会社イデアルスター内 Miyagi (JP). 表 研次 (OMOTE Kenji) [JP/JP]; 〒9893204 宮城県仙台市青葉区南吉成６丁目６番地の３ 株式会社イデアルスター内 Miyagi (JP). 横尾 邦義 (YOKOO Kuniyoshi) [JP/JP]; 〒9893204 宮城県仙台市青葉区南吉成６丁目６番地の３ 株式会社イデアルスター内 Miyagi (JP). 久保園 芳博 (KUBOZONO Yoshihiro) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中三丁目１番１号 国立大学法人岡山大学大学院 自然科学研究科内 Okayama (JP). 岡本 秀毅 (OKAMOTO Hideki) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中三丁目１番１号 国立大学法人岡山大学大学院 自然科学研究科内 Okayama (JP). 川崎 菜穂子 (KAWASAKI Naoko) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中三丁目１番１号 国立大学法人岡山大学大学院 自然科学研究科内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 広瀬 章一 (HIROSE Shoichi); 〒1030023 東京都中央区日本橋本町４丁目４番２号東山ビル Tokyo (JP).

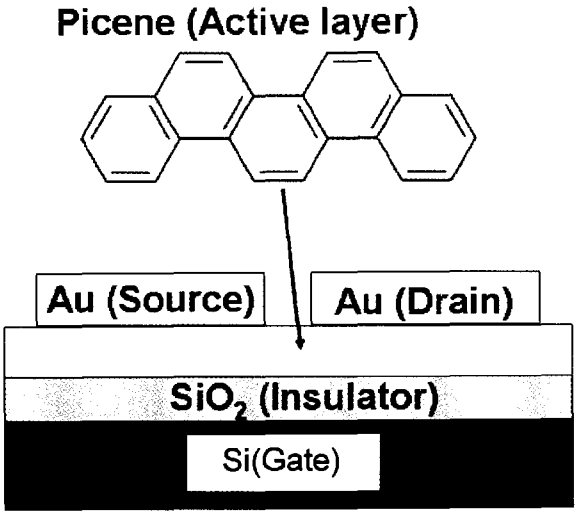
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,

[続葉有]

(54) **Title**: GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサー

[図1]



(57) **Abstract**: Provided is a gas sensor using an organic semiconductor material that imposes little environmental burden yet offers an excellent gas detection characteristic, which is equipped with a gas detection element, that is provided with a semiconductor material substantially made of picene of which electroconductivity changes as a substance intrudes into said semiconductor material, and a pair of electrodes, that are connected to said gas detection element in order to allow said electroconductivity to be measured; whereby, a voltage is applied to the pair of electrodes, and a change in an electric response caused by a change in the electroconductivity of said gas detection element attributable to the intrusion of a substance into the semiconductor material of the gas detection element is measured in order to detect the presence of said substance in the atmosphere.

(57) 要約: 環境負荷が小さく、かつ優れた気体検出特性を有する有機半導体材料を用いたガスセンサーとして、実質的にピセンからなる半導体材料を備え、この半導体材料に物質が侵入したことに起因してその導電率が変化する気体検知素子と、この気体検知素子に対してその導電率を測定可能に接続された一対の電極を備え、一対の電極に電圧を印加して、気体検知素子の半導体材料に物質が侵入したことに起因して該気体検知素子の導電率が変化することに基づく電気的応答の変化を測定することにより、雰囲気にこの物質が存在することが検知されるガスセンサーが提供される。

WO 2010/005080 A1

MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： ガスセンサー

技術分野

[0001] 本発明は、ガスセンサーに関し、具体的には、ピセンを用いた、酸素などの電子受容性物質を検出可能なガスセンサーに関する。

背景技術

[0002] 近年、有機半導体の能動的機能性が注目され、有機半導体を用いた半導体素子が広く研究されている。有機半導体を用いたデバイスは、従来の無機半導体デバイスに比べて成膜条件がマイルドである。このため、各種基板上に半導体薄膜を形成したり、常温で成膜したりすることが可能である。それゆえ、低コスト化や、ポリマーフィルム等に薄膜を形成することによるフレキシブル化が期待されている。

[0003] 有機半導体材料としては、ポリフェニレンビニレン、ポリピロール、ポリチオフェン等の共役系高分子化合物やそのオリゴマーとともに、アントラセン、テトラセン、ペンタセン等のポリアセン化合物が研究されている。特に、ポリアセン化合物は分子間凝集力が強いため高い結晶性を有していて、これによって高いキャリア移動度と、それによる優れた半導体デバイス特性とを発現することが報告されている。

[0004] しかしながら、ポリアセン化合物は大気中で不安定であるため、その合成は困難である。また、半導体素子についても封止層を設けなければ素子動作を安定化させることは困難であった。

[0005] このため、有機半導体材料をガス検出用途に使用する場合には、例えば特許文献１～４に記載されるように、大気中で安定な有機半導体材料であるフタロシアニン化合物（例えばフタロシアニンが銅などの遷移金属に配位したもの）が使用されることが専らであった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表平０９－５０８９６５号公報

特許文献2：特開平０７－２２５２０６号公報

特許文献3：特開平０８－１１０９９０号公報

特許文献4：特開平０８－１６９４７号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] フタロシアニン化合物は優れたｐ型半導体であり、気体の吸着によって抵抗率が大きく変動することが知られている。しかしながら、この材料は有機金属化合物であるため、他の有機半導体に比べると製造工程が複雑である。しかも、有機金属化合物であるがゆえに廃棄する場合には分離処理が必要とされる。つまり、フタロシアニン化合物はきわめて環境負荷の大きな材料である。

[0008] そこで、本発明は、フタロシアニン化合物などのような従来使用されてきた有機半導体材料よりも環境負荷が小さく、かつ優れた気体検出特性を有する有機半導体材料を用いたガスセンサーを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題を解決すべく提供される本発明は、その一態様として、実質的にピセンからなる半導体材料を備え、この半導体材料に物質が侵入したことに起因してその導電率が変化する気体検知素子と、この気体検知素子に対してその導電率を測定可能に接続された一対の電極を備えるガスセンサーであって、一対の電極に電圧を印加して、気体検知素子の半導体材料に物質が侵入したことに起因してこの気体検知素子の導電率が変化することに基づく電気的応答の変化を測定することにより、雰囲気にこの物質が存在することが検知されるガスセンサーである。

[0010] ここで、「侵入」とは、半導体材料の表面に物質が吸着し、さらにその内部に拡散する現象をいう。

気体検知素子の半導体材料に物質が侵入する物質が電子受容性物質であることが好ましい。この場合には、この電子受容性物質が気体検知素子の半導

体材料に侵入することに起因して気体検知素子の導電率が高まることに基づく電気的応答の変化を測定することにより、雰囲気にこの電子受容性物質が存在することが検知される。

[0011] 本発明に係るガスセンサーは、好ましい一形態として、導電性材料からなるゲートと、このゲートに接するゲート絶縁膜と、気体検知素子からなりゲート絶縁膜がゲートとの間に介在するようにこのゲート絶縁膜に接するチャネル部と、一対の電極の一方からなりチャネル部に接するソース電極と、一対の電極の他方からなりチャネル部に接するドレイン電極とからなる第一の電界効果トランジスタを備える。

[0012] 第一の電界効果トランジスタのゲート部の電圧の変化に対するドレイン電流の変化に基づいて、雰囲気に電子受容性物質が存在することを検知してもよい。

第一の電界効果トランジスタのゲート部に負電圧を増大させながら印加することにより測定されるそのトランジスタのチャネル部の移動度である第一の移動度に基づいて、雰囲気に電子受容性物質が存在することを検知してもよい。

[0013] 第一の移動度と、この第一の移動度を測定するためにゲート部に印加された負電圧を減少させることにより測定されるチャネル部の移動度である第二の移動度とに基づいて、雰囲気にバイアスストレス物質が存在することを検知してもよい。

[0014] ここで、バイアスストレス物質とは、負電圧のバイアスが印加されることで気体検知素子にトラップ準位を発生させる物質であって、典型例として水が挙げられる。

第一の電界効果トランジスタのゲート電圧を変化させることで得られるドレイン電流のヒステリシスに基づいて、電子受容性物質およびバイアスストレス物質を検知してもよい。

[0015] ここで、ヒステリシスの計測方法として次の方法が例示される。

・ドレイン電流のゲート電圧依存性をプロットしたグラフ（I_D－V_G曲線

）が作る面積を測定する、

・ゲート電圧を順方向に掃引した場合（負電圧を増大させるようにゲート電圧を印加した場合）における所定のゲート電圧（例えば印加電圧の１／２の電圧）でのドレイン電流（以下、「順方向ドレイン電流」という。）、およびゲート電圧を逆方向に掃引した場合（増大させた負電圧を減少させるようにゲート電圧を印加した場合）における上記の所定のゲート電圧でのドレイン電流（以下、「逆方向ドレイン電流」という。）の比を測定する、および

・順方向ドレイン電流から逆方向ドレイン電流を引いた差分値を測定する。

[0016] デバイスの集積化などの発展を考えると、第一の電界効果トランジスタはトップコンタクト型よりボトムコンタクト型の構造により構成されることが好ましい。

ここで、「ボトムコンタクト型の構造」とは、ソース電極およびドレイン電極が絶縁膜上に直接形成され、ソース電極およびドレイン電極の一部の上、ならびにこれらの電極の間にある絶縁膜の上に気体検知素子の層が形成されてチャネル部をなす構造である。

[0017] 第一の電界効果トランジスタと同一基板上に形成され、第一の電界効果トランジスタと異なる半導体特性を有する電界効果トランジスタである第二の電界効果トランジスタを本発明に係るガスセンサーがさらに備え、第二の電界効果トランジスタから得られる電気的応答に基づいて、第一の電界効果トランジスタから得られる電気的応答に含まれる雑音を除去することが可能であることが好ましい。

[0018] 雑音を高度に除去する観点からは、第二の電界効果トランジスタはｎ型の半導体特性を有することが好ましく、第一の電界効果トランジスタと同様に、チャネル部が気体の侵入に基づいて導電率が変化する半導体材料を有することがさらに好ましい。

[0019] デバイスの集積化を効率的に実現する観点から、第一および第二の電界ト

ランジスタはいずれもボトムコンタクト型の構造であることが好ましい。ボトムコンタクト型の二種のトランジスタを備えるガスセンサーの製造方法の一例として次の工程を備える製造方法が挙げられる。

[0020] すなわち、基板上に設けられたゲート電極の上にゲート絶縁膜を形成する工程と、ゲート絶縁膜の上に二組のソース電極およびドレイン電極を形成する工程と、二組のソース電極およびドレイン電極のうちの一組ならびにこれらの電極の間において露出するゲート絶縁膜の上に、実質的にピセンからなる半導体材料を備え、この半導体材料に物質が侵入したことに基づいてその導電率が変化する材料からなる層を形成する工程と、複数組のソース電極およびドレイン電極のうちの別の一組ならびにこれらの電極の間において露出するゲート絶縁膜の上に、ピセンとは異なる半導体特性を有する半導体材料を備える材料からなる層を形成する工程とを備える製造方法である。

[0021] 第一の電界効果トランジスタ（第二の電界効果トランジスタを備える場合には第一および第二のトランジスタ）がトップコンタクト構造である場合には、ソース電極およびドレイン電極は、金などのピセンのＨＯＭＯバンドに近いフェルミレベルを有する金属やポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸との錯体（ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ）から構成されることが好ましい。

[0022] 一方、第一の電界効果トランジスタ（第二の電界効果トランジスタを備える場合には第一および第二のトランジスタ）がボトムコンタクト型である場合には、ソース電極およびドレイン電極は、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸との錯体（ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ）により構成されていることが、移動度の高い電界効果トランジスタを得る観点から好ましい。

発明の効果

[0023] 本発明に係るガスセンサーに使用されるピセンは、多環芳香族炭化水素の一種であり、泥炭や原油を蒸留したときに出る残滓（ピッチ）の中に存在する。このため、精製工程は必要とされるが、少なくとも複雑な合成工程は必

要とされない。また、従来アスファルトなどに使用されていた構造材料であるから、廃棄の問題が存在しない。したがって、ピセンを用いてなる本発明に係るガスセンサーはフタロシアニン化合物を用いてなるガスセンサーに比べるとはるかに環境負荷が小さい。

[0024] その上、構造材料を機能材料として使用するのであるから、本発明はピセンの付加価値を著しく高めることとなり、産業上の利用価値がきわめて高い。

さらに、ガスセンサーの機能としては、公知の有機半導体を用いたガスセンサー、例えばフタロシアニン化合物によるガスセンサーに比べて、酸素などの電子受容性物質の濃度を水分など相対的に電子受容性が低い物質と分離して計測することが可能である。特に実質的にピセンからなる半導体材料を備える気体検知素子をチャネル部に用いたＦＥＴ型ガスセンサーでは、ゲート電圧を増大させることで求めた第一の移動度から電子受容性物質を検知することが可能である。一方、ゲート電圧を所定の負電圧から減少させることで求めた第二の移動度や、ゲート電圧を変化させて得られるドレイン電流のヒステリシスに基づいて、水などのバイアスストレス物質を検知することが可能である。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]トップコンタクト型の構造を有する本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーの構成の一例を概念的に示す断面図である。

[図2]本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーのピセン層の表面性状を示す原子力間顕微鏡画像である。

[図3]本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーのトランジスタ特性を測定するシステムを概念的に示す断面図である。

[図4]本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーの真空中（10^{-3}Ｐａ）における伝達特性を示すI_D－V_Gプロットである。

[図5]本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーの２２ｋＰａ酸素雰囲気中（４時間経過時）における伝達特性を示すI_D－V_Gプロットである。

[図6]本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーについての、真空排気および大気開放させたときの移動度の変化を示すグラフである。

[図7]本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーの大気中（１気圧、大気開放後１０００時間経過時）における伝達特性を示すI_D-V_Gプロットである。

[図8]本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーの異なる雰囲気における移動度を比較したグラフである。

[図9]本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーの真空中（10^{-3}Ｐａ）における伝達特性（ヒステリシス）を示すI_D-V_Gプロットである。

[図10]本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーの２２ｋＰａ酸素雰囲気中（４時間経過時）における伝達特性（ヒステリシス）を示すI_D-V_Gプロットである。

[図11]本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーの大気中（１気圧、大気開放後１０００時間経過時）における伝達特性（ヒステリシス）を示すI_D-V_Gプロットである。

[図12]本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーの窒素雰囲気中（１気圧到達確認後ただちに計測）における伝達特性（ヒステリシス）を示すI_D-V_Gプロットである。

[図13]本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーの雰囲気を真空から２２ｋＰａ酸素に変更したときの移動度の経時変化を示すグラフである。

[図14]本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーの雰囲気を真空から１気圧窒素に変更したときの移動度の経時変化を示すグラフである。

[図15]ボトムコンタクト型の構造を有する本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーの構成を概念的に示す断面図である。

[図16]図１５に係るＦＥＴ型ガスセンサーについて真空中および酸素雰囲気中での移動度の変化を求めた結果を示すグラフである。

[図17]トップコンタクト型の構造を有する本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーを異なる酸素分圧の雰囲気に曝露したときのドレイン電流の変化を示すグラフである。

[図18]図１７の結果に基づいて作成したドレイン電流の雰囲気の酸素分圧依存性を示すグラフである。

[図19]図１に係るＦＥＴ型ガスセンサーと同様のトップコンタクト型であってＳｉO_2上に撥水性材料層が形成されたガスセンサーの構造を概念的に示す断面図である。

[図20]図１９に示されるガスセンサーであって撥水性材料層が異なるものの、大気中における伝達特性（ヒステリシス）を示すI_D－V_Gプロットである。

[図21]トップコンタクト型の構造を有する本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーのNO_2中（１６ｋＰａ）における伝達特性（ヒステリシス）を示すI_D－V_Gプロットである。

[図22]図１に係るＦＥＴ型ガスセンサーと同様のトップコンタクト型であって、チャネルがコロネンからなるガスセンサーの真空中（10^{-3}Ｐａ）における伝達特性（ヒステリシス）を示すI_D－V_Gプロットである。

[図23]図１に係るＦＥＴ型ガスセンサーと同様のトップコンタクト構造を有しつつ、チャネルがコロネンからなるガスセンサーの酸素中（１３ｋＰａ、１９時間経過後）における伝達特性（ヒステリシス）を示すI_D－V_Gプロットである。

発明を実施するための形態

[0026] 以下に、本発明に係る代表的な実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、その趣旨に反しない限りいかなる変形例をもその技術的範囲に含む。

[0027] １．ピセン

ピセンは、ペンタセンと同様の五環芳香族炭化水素であるが、泥炭や原油を蒸留したときに出る残滓（ピッチ）の中に存在する。このため、ペンタセンのように合成をする必要がない。シメンなどを溶媒としてピッチを繰り返し再結晶させることで得ることが可能である。

[0028] また、ピッチ内に存在する材料であるから、空気中でも安定であり、ペン

タセンのようなポリアセン化合物と比べて酸素によって分解する可能性が低い。このため、取り扱いが容易であり、酸素を検出するガスセンサーの材料として使用可能である。実際、バンドギャップは３．３ｅＶである。

[0029] また、ピセンのイオン化ポテンシャル（ＨＯＭＯ）は５．５ｅＶである。このＨＯＭＯは金のフェルミレベル（－４．９５ｅＶ）に近いため、金を電極としたときにホールが注入されやすい。したがって、ソース側の電極は金を使用することが好ましい。

[0030] なお、本発明において、「ピセン」とは、下記の気体検知素子として機能する限りにおいて、ピセンの誘導体も含むものとする。例えば、ピセンのいずれかの水素がＯＨ基で置き換わったものや、アルキル基と置き換わったものであって、極性溶媒や脂肪族炭化水素系溶媒に対する溶解度が高まったピセン誘導体は、製造工程が簡素化されることなどが期待される。

[0031] ２．ガスセンサー

（１）基本構造

本発明に係るガスセンサーは、実質的にピセンからなる半導体材料を備え、この半導体材料に物質が侵入したことに基づいてその導電率が変化する気体検知素子と、この気体検知素子に対してその導電率を測定可能に接続された一対の電極を備える構成を基本とする。

[0032] 「実質的にピセンからなる半導体材料を備え、この半導体材料に物質が侵入したことに起因してその導電率が変化する気体検知素子」において、実質的にピセンからなる半導体材料に電子受容性物質が侵入すると、ピセンと電子受容性物質との相互作用によってその半導体材料におけるホールの移動度が高まり、気体検知素子としての導電率も高まる。すなわち、「実質的にピセンからなる半導体材料」とは、ピセンによるホール伝導を電気伝導メカニズムとし、電子受容性物質が侵入することにより移動度が上昇するｐ型の半導体材料を意味する。

[0033] したがって、ピセンによるホール伝導が維持され、さらにピセンと電子受容性物質との相互作用が生じるのであれば、この半導体材料はピセン以外の

物質を含んでもよい。例えば、ホール伝導を促進するためのドーパントを含有していてもよいし、他の有機半導体を含んでもよい。

[0034] また、上記の導電メカニズムや相互作用を阻害しない限り、気体検知素子は半導体材料以外にいかなる材料を含んでいてもよい。セラミックスのような絶縁性の物質、金属のような導電性の物質、およびこれらの中間的な導電性を有する物質のいずれが含まれていてもかまわない。例えば、気体検知素子が実質的にピセンからなる半導体材料からなるマトリックスに多孔質セラミックス材料が分散した構造である場合には、この多孔質材料を通じて電子受容性物質が気体検知素子内部に拡散しやすくなる。このため、ピセンに由来する気体検知素子の導電性の変化が起こりやすくなる。

[0035] 「電子受容性物質」とは、電子を受容する酸化性物質および／または電子親和力の大きな物質であり、酸素、オゾン、NO_2などが例示される。酸素が半導体材料内に侵入すると、トラップ数の急激な減少が生じる。このため、移動度ならびにオン電流の絶対値の急激な上昇がみられる。

[0036] ここで、酸素に対する応答としてしきい電圧の絶対値の低下も観測されている。しきい電圧がトラップ密度と密接に関連し、トラップ密度の低下がしきい電圧の絶対値の低下を促すため、酸素の侵入に起因して半導体材料のしきい電圧の絶対値が低下したことは、半導体材料におけるトラップ密度を酸素が低下させていることを直接的に実証している。

[0037] 一方、半導体材料にNO_2が侵入すると、オフ電流の上昇がみられる。このことは、NO_2の場合には、酸素の場合とは異なり直接的なホールドーピングいわゆる化学ドーピングが起こっていることを示している。酸素の電子親和力が０．４５ｅＶであり、NO_2の電子親和力が２．５ｅＶであることから、電子親和力の高い気体は直接的なホールドーピングを行うものと考えられ、トラップ密度低下とホールドーピングを行う気体の境界はその間にあるものと考えられる。

[0038] なお、半導体材料に水などが侵入した場合には、水の検知前から存在する半導体材料のバンドギャップ内のトラップレベルに加えて、半導体材料への

水の浸入および半導体材料へのバイアス印加によるストレスによって、キャリアをトラップする新たなエネルギーレベルが半導体材料に形成される可能性がある。このため、気体検知素子としての導電率が低下すると推測される。この現象は、後述するＦＥＴ型ガスセンサーにおいて、ゲート電圧の負電圧を増大させる方向の掃引におけるチャネル伝導と、引き続いての増大された負電圧を減少させる正電圧側への掃引におけるチャネル伝導とに差を生じさせ、ヒステリシスを生みだす。

[0039] （２）検知原理

本発明に係るガスセンサーでは、上記のように、気体検知素子の半導体材料に物質が侵入したことに起因して気体検知素子の導電率が変化する。したがって、ガスセンサーが備える上記の気体検知素子に対して、一対の電極を介して電圧を印加すると、この導電率の変化に基づく電気的応答の変化を測定することが可能である。そして、雰囲気にその物質が存在するか否かをこの電気的応答の変化によって検知することが可能である。

[0040] ここで、気体検知素子に印加される電圧は、直流電圧でもよいし、交流電圧に例示される極性反転を含み周期的に変化する電圧でもよいし、パルス電圧のような断続的な電圧でもよい。

[0041] また、「電気的応答」とは、電気計測手段により測定可能な全ての応答をいう。したがって、測定する電気的パラメータは特に制限されない。電流の変化を応答として測定してもよい。極性反転を含み周期的に変化する電圧を印加した場合には、インピーダンスやその逆数としてのアドミタンスを測定してもよい。また、ガスセンサーの複素キャパシタンスを計測してもよいし、複素コンダクタンスを計測してもよい。印加する電圧を交流として、コンダクタンスを測定することが好ましい。

[0042] （３）気体検知素子の構造

気体検知素子の構造は、一対の電極を通じて上記の気体検知素子の導電率変化を検出できるのであれば、いかなる構造でもかまわない。薄膜状でもよいし、塊状でも線状でもよい。ただし、本発明に係るガスセンサーは、気体

検知素子における半導体材料に侵入した電子受容性物質とピセンとの相互作用に基づく導電率の変化に基づいて気体検出を行うため、気体検知素子における半導体材料の表面積が大きいことが好ましい。

[0043] 気体検知素子における一対の電極間に配置される半導体材料が厚い場合には、前述のような多孔質材料を分散させるなどの手段を取らない限り、気体検知素子の表面に吸着した電子受容性物質が半導体材料の内部に拡散するまで時間を要する。このため、半導体材料の移動度を観測したときに、移動度の変化の開始から変化が飽和するまでの時間が長くなる。また、ひとたび内部に拡散した電子受容性物質が脱離して移動度が低下するまでの時間、すなわち再生に要する時間も長くなる。このように、半導体材料が厚い場合にはガスセンサーとしての応答性が低くなることが懸念される。したがって、気体検知素子は薄膜であることが好ましい。

[0044] 気体検知素子の支持方法についても特に限定されない。気体検知素子が薄膜状であって、一対の電極から直流電圧を印加して気体検知素子の導電率の変化を計測する場合には、気体検知素子よりも誘電率が低い材料を支持部材としてその上に形成されていていることが好ましい。

（４）ガスセンサーの構成

上記のように、本発明に係るガスセンサーの基本構成は、気体検知素子に対してその導電率を測定可能に接続された一対の電極を備える構成である。

[0045] 気体検知素子と電極とは、直接的に接触していてもよいし、何らかの電気的素子が間に介在していてもよい。

前者の構成の典型例は、電極－薄膜状の気体検知素子－電極の積層構造（サンドイッチ構造）である。この構造における最も基本的な気体検知方法は、これらの電極に直流電圧を印加し、電極と電極との間で雰囲気に露出する気体検知素子に電子受容性物質が侵入したことを導電率の変化（すなわち電流の変化）で検知する方法である。

[0046] また、前者の構成においても他の電気的素子を組み合わせて半導体素子としてもよい。典型的には後述するＭＩＳＦＥＴが挙げられ、このほか、ゲー

ト電極が気体検知素子の内部に埋設された構造や、接合型の構造としてもよい。

[0047] 後者の構成の典型的な具体例は、電極－薄膜状の気体検知素子－静電容量部－電極の積層構造である。本発明に係る気体検知素子における半導体材料は実質的にピセンからなるため、半導体であると同時に誘電性を有する誘電性半導体（外部からの電圧を印加したときに、生じた電界に応じて材料内部において誘電分極するとともに、電荷のキャリアが外部電圧に応じて移動する材料）である。したがって、これらの電極に印加される極性反転を含み周期的に変化する電圧（最も典型的には交流電圧）に応じて変化する電気的応答から、気体検知素子における半導体素子への電子受容性物質の侵入状態を検知するようにしてもよい。そして、電気的応答としてこの電気素子全体の複素キャパシタンスの実部を計測すれば、気体検知素子の導電率変化を高感度で計測することが実現される。

[0048] ３．電界効果トランジスタ型ガスセンサー

（１）構造

図１は本発明に係る電界効果トランジスタ（以下「ＦＥＴ」という。）型ガスセンサーの構造の一例を示す模式的断面図である。図１に示すように、ＦＥＴ型ガスセンサーは、ゲート電極をなすシリコンウェハ１と、その上に設けられた絶縁膜２と、絶縁膜２の上に形成された実質的にピセンからなる半導体材料を備える材料からなり活性層をなすチャネル３と、チャネル３の上に所定の距離で離間するように形成されたソース電極４およびドレイン電極５とからなる。なお、ソース電極４およびドレイン電極５の間の距離Ｌをチャネル長、チャネルを形成するピセン薄膜の幅Ｗをチャネル幅という。このＦＥＴ型ガスセンサーにおけるチャネル３は上記のガスセンサーの基本構成における気体検知素子に対応し、ソース電極およびドレイン電極は、それぞれ、一対の電極を構成する各電極に対応する。

[0049] 図１に示される構造は、チャネル３の上にソース電極４およびドレイン電極５が形成されたトップコンタクト型構造であるが、活性層をなすチャネル

３の下にソース電極４およびドレイン電極５が形成されたボトムコンタクト型構造とすることも可能であり、後述するように、高集積化の観点からはボトムコンタクト構造のほうが好ましい。

[0050] シリコンウェハはゲート電極として機能しうる移動度を有する公知のものを用いればよい。

本発明に係る気体検知素子を活性層として設置する手段は特に限定されない。気体検知素子がピセンまたはピセンおよび有機半導体からなる半導体材料のみからなる場合には、真空蒸着により基板上に設置することもできる。この場合には、ピセンまたはピセンおよび有機半導体を適切な溶剤に溶解し、必要に応じ添加剤を加えて調製した溶液をキャストコート、スピンコート、印刷、インクジェット法、アブレーション法等によって基板上に設置することが好ましい。

[0051] 上記のように溶液を調製する場合には、本発明に係る半導体材料の材料を溶解する溶剤は、ピセン等を溶解して適切な濃度の溶液が調製できるものであれば格別の制限はない。溶剤の具体的例として、ジエチルエーテルやジイソプロピルエーテル等の鎖状エーテル系溶媒；テトラヒドロフランやジオキサンなどの環状エーテル系溶媒；アセトンやメチルエチルケトン等のケトン系溶媒；クロロホルムや１，２－ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル系溶媒；トルエン、ｏ－ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、ｍ－クレゾール等の芳香族系溶媒；ヘキサンなどの鎖状炭化水素系溶媒；シクロヘキサンなどの環状炭化水素系溶媒；Ｎ－メチルピロリドン；および二硫化炭素等が挙げられる。

[0052] また、本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーおいて、ソース電極、ドレイン電極およびゲート電極を形成する材料は導電性材料であれば特に限定されない。上記のゲート電極としてのシリコンも、一例であって他の材料であってもよい。

[0053] 取り得る導電性材料を具体的に例示すれば、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン鉛、タンタル、インジウム、パラジウム、テ

ルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、酸化スズ・アンチモン、酸化インジウム・スズ（ＩＴＯ）、フッ素ドープ酸化亜鉛、亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシーカーボン、銀ペースト、カーボンペースト、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ、ナトリウムーカリウム合金、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム混合物、およびリチウム／アルミニウム混合物が挙げられる

特に白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、ＩＴＯおよび炭素が好ましい。ソース電極として特に好ましいのは上記のとおり金である。

[0054] ドーピング等で導電率を向上させた公知の導電性ポリマーを使用してもよい。その具体例を示せば、導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、導電性ポリチオフェン、およびポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸との錯体（ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ）が挙げられる。このような導電性ポリマーを用いれば、ＦＥＴ型ガスセンサー全体に可撓性を付与することができ、好ましい。

[0055] もちろん、この場合には、ＦＥＴの支持体としては、フレキシブルな樹脂製シートで構成されるべきである。例えば、プラスチックフィルムをシートとして用いればよい。このプラスチックフィルムの素材を例示すれば、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ボリカーボネート（ＰＣ）、セルローストリアセテート（ＴＡＣ）、およびセルロースアセテートプロピオネート（ＣＡＰ）が挙げられる。このように、プラスチックフィルムを基板として用いることで、ガラス基板を用いる場合に比べて軽量化を図ることができ、可搬性を高めることができるとともに、衝撃に対する耐性を向上できる。

[0056] 電極の形成方法は限定されない。具体的な方法を例示すれば、次のとおりである。

・上記を原料として蒸着やスパッタリング等の方法を用いて形成した導電性薄膜を、公知のフォトリソグラフ法やリフトオフ法を用いて電極形成する方法、

・アルミニウムや銅などの金属箔上に熱転写する方法、

・インクジェット等によるレジストを用いてエッチングする方法、

・導電性ポリマーの溶液あるいは分散液、導電性微粒子分散液を直接インクジェットによりパターニングする方法、

・塗工膜からリソグラフやレーザーアブレーションなどにより電極を形成する方法、および

・導電性ポリマーや導電性微粒子を含むインク、導電性ペーストなどを凸版、凹版、平版、スクリーン印刷などの印刷法でパターニングする方法。

[0057] ゲート絶縁層として、ゲート電極をなすシリコンの熱酸化膜を用いることが経済性の観点から好ましい。熱酸化膜以外にも種々の絶縁膜を用いることができ、比誘電率の高い無機酸化物皮膜が好ましい。

[0058] 無機酸化物の具体例として、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、フッ化バリウムマグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、およびトリオキサイドイットリウムが挙げられる。それらのうち好ましいのは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の無機窒化物も好適に用いることができる。

[0059] 上記の本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーを構成する各要素の形成方法は限定されず、公知のドライプロセスおよびウエットプロセスから適宜選択すればよい。

ドライプロセスを具体的に例示すれば、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、ＣＶＤ法、スパッタリング法、および大気圧プラズマ法が挙げられる。

[0060] ウエットプロセスを具体的に例示すれば、スプレーコート法、スピンコート法、ブレードコート法、デイップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法などの塗布による方法；および印刷やインクジェットなどのパターニングによる方法が挙げられる。媒質が溶解しにくい場合には、任意の有機溶剤あるいは水に必要に応じて界面活性剤などの分散補助剤を用いて無機酸化物の微粒子を分散した液を塗布、乾燥する方法を採用することが好ましい。酸化物前駆体、例えばアルコキシド体の溶液を塗布、乾燥する、いわゆるゾルゲル法を採用してもよい。

[0061] 本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーは、図１に示されるトップコンタクト型の構造を有していてもよいし、図１５に示されるボトムコンタクト型の構造を有していてもよい。ここで、「トップコンタクト型の構造」とは、まず実質的にピセンからなる半導体材料を備える層（以下、「ピセン層」という。）が絶縁膜２上に直接形成され、ソース電極４およびドレイン電極５として、ピセン層上の２箇所に導電材料からなる電極層が形成された構造である。一方、「ボトムコンタクト型の構造」とは、ソース電極４およびドレイン電極５が絶縁膜２上に直接形成され、ソース電極４およびドレイン電極５の一部の上ならびにこれらの電極の間にある絶縁膜２の上にピセン層が形成されてチャネル部３をなす構造である。

[0062] 図１５は、ボトムコンタクト型の構造を有するＦＥＴ型ガスセンサーの概念図であり、上図は断面図、下図は上面図である。上面図における２本の逆Ｌ字の線がそれぞれソース電極およびドレイン電極を示しており、それらの電極およびそれらの間に露出するSiO_2膜上に四角形状をなして形成されているのがピセン層である。

[0063] 本発明に係るセンサーは、集積化、高機能化の観点から、図１に示される

トップコンタクト構造よりも、図１５に示されるボトムコンタクト型の構造を有していることが好ましい。

[0064] ボトムコンタクト型の構造の場合には、絶縁膜２上に電極４，５を形成し、その上にピセン層を形成する方法を採用することができる。この方法によれば電極は平坦かつ硬質な絶縁膜上に形成されるため、形成された電極の寸法精度が高く、かつ断線などが発生する可能性が少ない。これに対し、トップコンタクト型の構造の場合には、軟質なピセン層の上に電極が形成されるため、電極の寸法精度を高めにくく、断線を生じる可能性が相対的に高い。

[0065] また、ボトムコンタクト型の構造を製造する場合には、電極が所定の構造で形成された基板に対して最終工程としてピセン層を積層させる。このため、この最終工程の材料を変更するだけで、基本的な構造は全く同一でありながらチャネル部の素材が異なる、すなわち気体検知素子の素材が異なるＦＥＴを形成することが可能である。特に、ピセン層等の気体検知素子をインクジェットのような位置制御性の高い製造手段を用いて形成する場合には、ピセン層をチャネル部とするＦＥＴと同一の構造（電極寸法、電極間距離、絶縁膜厚など）を有しつつピセン層とは異なる材料からなるチャネル部を有するＦＥＴを、ピセン層をチャネル部とするＦＥＴに隣接するように形成することが容易に実現される。

[0066] このような構成を有することで、隣接形成されたＦＥＴからの信号に基づいて雑音の影響を除去する、雑音対策を行うことが容易になる。

特に、ピセン層はｐ型の半導体特性を有しているので、このピセン層とは異なる材料がｎ型の半導体特性を有している場合には、この特性の異なる二つのＦＥＴをガスセンサーの基本の構成とし、両者の信号に基づいて雑音を除去して高感度化することが可能となる。具体的には、反転回路を形成し、反転する電圧（しきい値）の変化や利得の変化などを検出する方法が考えられる。しかも、隣接形成されたＦＥＴがピセン層をチャネル部とするＦＥＴのように気体の侵入に基づいて導電率が変化する場合には、雑音の除去をさらに効率的に実施可能である。ここで、ｎ型の半導体特性を有する材料とし

ては、例えば３，４，９，１０－ペリレンテトラカルボン酸ジイミド（ＰＴＣＤＩ）、フラーレンが例示される。なお、チャネル部にフラーレンを用いたＦＥＴの特性を、気体を検知するＦＥＴの参照信号として使用する場合には、チャネル部をパッシベーションしておくことが好ましい。

[0067] このように、ボトムコンタクト型の構造は有利な点が多いが、この構造の場合には、移動度を高める観点から、電極材料として金属系の材料（例えば金）ではなく、ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳを用いることが好ましい。その理由は必ずしも定かでないが、次のような理由である可能性がある。すなわち、金属系の材料からなる電極を形成する場合には、スパッタリングや蒸着など所定のエネルギーの金属粒子を衝突させることによって形成するドライプロセスが採用される場合が多い。これらの手段によってトップコンタクト型のガスセンサーを製造する場合、ピセン層の上に金属系の材料からなる電極を形成すると、ピセン層に金属粒子が衝突する。このとき、ピセン層と金属電極との界面において電荷の移動を妨げる電位障壁が衝突により低減している可能性がある。これに対して、ボトムコンタクト型のガスセンサーの場合には、絶縁膜上に金属粒子が衝突して形成された電極上にドライプロセスによってピセン層が形成されるときが多い。このため、トップコンタクト型のガスセンサーの場合と比較して、製造段階において金属電極とピセン層との間の電位障壁を低減する相互作用が発生しにくい。それゆえ、トップコンタクト型に比べて電荷の移動を妨げる電位障壁が低減されにくくなっている可能性がある。これに対し、電極材料としてＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ（ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸との錯体）を用いると、金属電極の場合に比べて電極とピセン層との相互作用がボトムコンタクト構造でも発生しやすいため、電極とピセン層との界面において電荷移動が生じやすくなっている可能性がある。

[0068] （２）測定

本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーは、ＦＥＴとしてのトランジスタ特性を測定し、電子受容性物質が気体検知素子の半導体材料に侵入することによ

ってそのトランジスタ特性が変化したか否か、および変化の程度を定量的に把握することによって、電子受容性物質の雰囲気における存否および濃度についての情報を得ることができる。

[0069] この気体検知のためのトランジスタ特性は特に限定はされない。移動度が最も典型的な特性である。移動度により電子受容性気体が侵入したことを検知できる理由は必ずしも明確でなく、次のような現象が生じている可能性がある。

[0070] すなわち、気体検知素子における実質的にピセンからなる半導体材料に電子受容性気体である酸素が侵入することによって、上記のように、半導体材料においてトラップとなる散乱体の電荷を遮蔽もしくは中和し、このためトラップ密度の低下が起こり、移動度の上昇が生じる。半導体材料に侵入する物質が水の場合には、ゲート電圧を高めたときに、すなわちバイアス印加後にトラップ密度が変化する。この現象は、水のほかアンモニアのような電子供与性物質についても同様の現象が見られることが期待され、バイアスストレスと呼ばれる。本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーの移動度はこのようにトラップ準位によって支配されているので、基本的にＭＴＲモデル（Multiple trap and release model）に基づく温度依存性を示す。また、NO_2の場合には直接ホールドーピングが行われており、ＭＴＲモデルとは異なる機構である。

[0071] この移動度は、通常、ゲート電圧の変化に基づくドレイン電流の変化、すなわちI_D－V_G特性の測定結果に基づいて求められる。このI_D－V_G特性に関し、ゲート電圧を０Ｖから負電圧側（以下「順方向側」という。）に増大させ、所定の負電圧になったら逆に０Ｖまで正電圧側（以下「逆方向側」という。）にゲート電圧の掃引を行うと、順方向側掃引によって得られるI_D－V_G特性と逆方向側掃引によって得られるI_D－V_G特性とは一致せず、ヒステリシスが測定される。このヒステリシスを解析することによっても、トラップ密度を低下させたりホールを注入したりすることのない物質、例えば水、あるいはアンモニアのような電子供与性物質の侵入に関する情報を得ること

が可能である。

[0072] すなわち、逆方向側掃引の場合には、掃引を開始する直前からバイアスが印加されているため、水のようなバイアスストレスを生じさせる物質（バイアスストレス物質）が雰囲気に含まれていれば、これが気体検知素子の半導体材料のチャネル領域に侵入したことによって新たにトラップ準位が形成されトラップ密度が高まることになる。このため、バイアスストレス物質である水を含んだ電子受容性ガスである酸素が半導体材料に侵入したとき、酸素によるトラップ密度の低下により順方向電圧測定においてはスイッチオンドレイン電流の増大がみられるものの、バイアス印加後においては水分の存在によりバイアスストレスが生じて順方向掃引の開始時に比べるとトラップ密度は高くなる。したがって、逆方向掃引を開始するとこのトラップ準位の影響によりドレイン電流は速やかに減少し、順方向掃引の場合とは異なるI_D－V_G特性が得られ、ヒステリシスが測定される。

[0073] このように、電子受容性物質のみが雰囲気に含まれている場合に比べて、バイアスストレス物質も雰囲気に含まれている場合には、ヒステリシスが大きくなるのであるから、このことを応用すれば、例えば周期的に負電圧方向に電位が変動する電圧を本発明に係るＦＥＴ型ガスセンサーに印加して、順方向掃引に基づく移動度を第一の移動度として計測するとともにヒステリシスをも計測することで、電子受容性物質（例えば酸素）の濃度のモニターと同時に、バイアスストレス物質（例えば水）の混入を検知することが可能となる。ここで、ヒステリシスの計測としては、I_D－V_G曲線が作る面積を測定してもよいし、所定のゲート電圧（例えば印加電圧の１／２の電圧）における順方向掃引時および逆方向掃引時のドレイン電流の比や、所定のドレイン電流（例えばオン電流とオフ電流との相乗平均に相当する電流）における順方向掃引時および逆方向掃引時のゲート電圧の差を測定したりしてもよい。このほか、簡易的には、逆方向掃引に基づく移動度を第二の移動度として計測し、これを第一の移動度と比較することによってバイアスストレス物質を検知してもよい。このような双方向掃引からの情報を総合的に用いること

は、バイアスストレス物質が順方向掃引に基づく移動度にも影響を与える（例えば移動度の低下をもたらす）場合には特に重要となる。

[0074] 上記のバイアスストレス物質の具体例である水を検知するための具体的な構成例として、撥水性が異なる材料のそれぞれの上に薄膜状の気体検知素子が積層された複数のガスセンサーを配置することが挙げられる。この場合には、酸素などの電子受容性物質の測定は撥水性が最も高いものを使用し、撥水性が最も低い層が積層されたものにおいて水が検出された場合には警報を発し、撥水性が相対的に高いものにおいて水が検出された場合には装置全体を停止する、のような使用方法が考えられる。

[0075] なお、電子受容性物質でもなく、バイアスストレス物質でもない物質、典型的には窒素が雰囲気に含まれている場合には、これは、トラップに直接の影響は与えないが、酸素との交換によってトラップ低下が抑えられるので、電流低下が起こる。

[0076] 上記のような移動度以外では、例えばオンオフ比などを用いて電子受容性物質の存否および／または濃度の計測を行ってもよい。

実施例

[0077] 以下に実施例を用いてさらに本発明について説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。

（実施例１）

１．トップコンタクト型構造を有するＦＥＴ型ガスセンサーの作製

図１に模式的に示されるトップコンタクト型の構造を有するＦＥＴ型ガスセンサーを次のようにして作製した。

[0078] ゲート電極としての比抵抗０．０１Ω・ｃｍのｎ型にドープされたＳｉウェハー上に熱酸化により形成された４００ｎｍのSiO_2酸化膜を有する基板に対して、アセトン、メタノール、超純水の順で洗浄した。さらにH_2SO_4／H_2O_2（４：１）で洗浄した後、最終的に超純水で洗浄した。さらにヘキサメチルジシラザンでSiO_2酸化膜表面を疎水性処理した。

[0079] 次に、ピセンを10^{-6}Ｐａ真空下で熱蒸着して、ＳｉウェハーのSiO_2酸

化膜上に３５ｎｍの薄膜を形成した。このピセン層の表面を原子力間顕微鏡（Seiko Instruments製，SPA-400）により接触モードで測定して得られた画像が図２である。粒子径サイズは約０．５μｍであり、測定領域（２μｍ×２μｍ）での自乗平均面粗さＲＭＳは８ｎｍであった。

[0080] このピセン層上にマスクを用いて金を真空蒸着して、チャネル長Ｌが３０μｍ、チャネル幅Wが２．７ｍｍであって、金からなるソース電極およびドレイン電極を形成した。

２．トランジスタ特性の雰囲気依存性評価

こうして作製されたＦＥＴ型ガスセンサーのゲート電極、ソース電極、およびドレイン電極の３端子間のトランジスタ特性を、雰囲気を変化させながらＦＥＴ動作測定装置を用いて室温（約２７℃）で評価した。この測定装置を含むＦＥＴ型ガスセンサーの測定状態における回路構成は図３のとおりである。

[0081] （１）真空中

ＦＥＴ型ガスセンサーをチャンバーに設置し、チャンバー内の排気を開始して２時間が経過し、チャンバー内真空度を10^{-3}Ｐａとした。次に、ゲート電圧を０Ｖから－１００Ｖまで０．２Ｖ／ｓで掃引しつつドレイン電流を測定した。その結果が図４である。図４に基づき算出される移動度は0.11 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$であり、オンオフ比は3.6×10^3であった。

[0082] （２）酸素雰囲気

上記の真空中の測定が終了したチャンバーに酸素（乾燥酸素、露点－１００℃、水分濃度0.014ppm、以下同じ。）を導入して、雰囲気酸素濃度を２２ｋＰａ（大気圧に対して２２％）とし、この状態で４時間放置した。その後、ゲート電圧を０Ｖから－１２０Ｖまで０．２Ｖ／ｓで掃引しつつドレイン電流を測定した結果が図５である。図５に基づき算出される移動度は0.32 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$であり、オンオフ比は1.6×10^5であった。さらにこの酸素雰囲気に対する曝露を継続し、２０時間経過時、および７０時間経過時に同様の方法で計測したところ次のような結果が得られた。

[0083] ２０時間　移動度：0.56 cm^2V^{-1} s^{-1}　オンオフ比：1.4×10^4

７０時間　移動度：0.78 cm^2V^{-1} s^{-1}　オンオフ比：2.0×10^3

（３）大気中

再度チャンバー内を排気し、排気開始から４８０時間に至るまで、ゲート電圧を０Ｖから－１２０Ｖまで０．２Ｖ／ｓで掃引しつつドレイン電流を測定した。排気開始から４８０時間が経過して真空度が10^{-3}Ｐａの場合に、リークバルブを開放して大気を急速に導入し、導入開始から３分が経過してチャンバー内が大気圧になったことを確認してから、同様の方法でドレイン電流を測定した。これらの計測結果に基づいて算出された移動度を、時間の経過に応じてプロットしたのが図６である。図６に示されるように、10^{-3}Ｐａのときは0.016 cm^2 V^{-1} s^{-1}であった移動度が、大気開放により0.12 cm^2 V^{-1} s^{-1}まで速やかに増加することが確認された。

[0084] この状態で大気中にセンサーを放置し、１０００時間経過したときに同様の測定を行った結果が図７である。図７に基づき算出される移動度は0.12 cm^2 V^{-1} s^{-1}であり、オンオフ比は1.3×10^4であった。

[0085] 以上の測定結果をまとめたのが図８である。

（４）ヒステリシスの測定

真空中（10^{-3}Ｐａ）、酸素雰囲気中（２２ｋＰａ）、および大気中において、ゲート電圧を０Ｖから－１００ないし?１２０Ｖまで０．２Ｖ／ｓで掃引しつつドレイン電流を測定した（以下「順方向測定」という。）のち、連続してゲート電圧を－１００Ｖないし?１２０Ｖから０Ｖまで０．２Ｖ／ｓで掃引しつつドレイン電流を測定した（以下「逆方向測定」という。）。それぞれの雰囲気における順方向および逆方向の測定の結果を図９から１１に示すとともに、この測定結果から得られた移動度およびオンオフ比を表１に示す。水分が存在する大気中において特に逆方向測定時の移動度が高くなり、大きなヒステリシスが計測された。

[0086]

[表1]

	順方向測定		逆方向測定	
	移動度、$cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$	オンオフ比	移動度、$cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$	オンオフ比
真空中（$10^{-3}Pa$）				
排気2時間	0.11	3.6×10^3	0.27	3.4×10^3
排気480時間	0.016	2.6×10^2	0.019	2.5×10^2
酸素雰囲気中	0.32	1.6×10^5	1.1	4.2×10^4
大気中	0.12	1.3×10^4	1.05	1.3×10^4
窒素雰囲気中	0.0095	84	0.011	64

[0087] この結果から、酸素の検知は順方向測定時の移動度によって、水分の検知はヒステリシスによって計測することが可能であることが確認された。

（比較例１）

実施例１に係るＦＥＴ型ガスセンサーが設置され、真空状態にあるチャンバーに、分圧が１気圧になるように窒素（純度９９．９９%、露点－４０℃）を速やかに供給した。そして、窒素分圧が１気圧になったことを確認してただちに実施例１と同様のヒステリシス測定を行った結果が図１２である。順方向測定と逆方向測定との差異は小さく、表１に示されるように、いずれの方向の移動度も概ね0.01 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$程度であり、オンオフ比はいずれも１００未満であった。

[0088] （参考例１）

実施例に係るＦＥＴ型ガスセンサーが設置され、真空状態にあるチャンバーに、酸素を圧力が２２ｋＰａになるように、または窒素を圧力が１気圧になるように供給し、所定の圧力の状態で放置したときに移動度がどの程度変化するかについて計測した。酸素について計測した結果が図１３であり、窒素について計測した結果が図１４である。酸素の場合には気体導入によって移動度が速やかに増加し、その後２０時間程度の放置の間は緩やかな増加傾向を示すものの、移動度は1.0$cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$程度で飽和することが確認された。一方、窒素の場合には、気体導入によっても移動度はほとんど増加せず、その後１００分程度の放置の間は緩やかな移動度の増加傾向示すものの、0.03cm^2

V^{-1} s^{-1}程度で飽和することが確認された。また、窒素雰囲気では、酸素の場合よりもヒステリシスが小さく、順方向と逆方向ではほぼ同一の移動度となった。酸素および窒素における移動度の経時変化ならびに酸素におけるヒステリシスには、不純物である水分や酸素（窒素の場合）、ピセン層における気体の拡散などが関与している可能性がある。

[0089] （実施例２）

図１５に模式的に示されるボトムコンタクト型の構造を有するＦＥＴ型ガスセンサーを次のようにして作製した。

[0090] ゲート電極としての比抵抗０．０１Ω・ｃｍのｎ型にドープされたＳｉウェハー上に熱酸化より形成された４００ｎｍのSiO_2酸化膜を有する基板に対して、アセトン、メタノール、超純水の順で洗浄した。さらにH_2SO_4／H_2O_2（４：１）で洗浄した後、最終的に超純水で洗浄した。さらにヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）でSiO_2酸化膜表面を疎水性処理した。

[0091] このSiO_2酸化膜上にマスクを用いて金を真空蒸着して、チャネル長Ｌが３０μｍ、チャネル幅Ｗが２．７ｍｍであって金からなるソース電極およびドレイン電極を形成した。

[0092] 続いて、ソース電極およびドレイン電極の一部を覆うようにピセンを10^{-6}Ｐａ真空下で熱蒸着して、３５ｎｍの薄膜を形成した。

得られたボトムコンタクト型の構造を有するＦＥＴ型ガスセンサーについて、３００Ｋで実施例１の場合と同様に、室温（３００Ｋ）で、真空中（１．３×10^{-4}Ｐａ）でのヒステリシス測定を行い、続いて、実施例１と同じ酸素を導入して６．７×10^4Ｐａの酸素雰囲気として、同様のヒステリシス測定を行った。

[0093] その結果を図１６に示す。酸素を導入することによって（図中、導入時間を０としている。）、順方向掃引（図中「ｆｏｒｗａｒｄ」と表示）および逆方向掃引（図中「ｒｅｖｅｒｓｅ」と表示）の双方について移動度が上昇し、特に酸素雰囲気に７時間放置した後の逆方向掃引における移動度は0.42 cm^2 V^{-1} s^{-1}となった。

[0094] （実施例３）

実施例１に記載される製造方法でトップコンタクト型の構造を有するＦＥＴ型ガスセンサーを作成した。

[0095] 酸素供給機構を有し室温（３００Ｋ）に維持されたチャンバー内にこのガスセンサーを設置し、チャンバー内圧力を１．３×１０$^{-4}$Ｐａとした。次に、センサーに電圧を印加（V_{DS}＝－１２０Ｖ，V_G＝－１２０Ｖ）し、電流変化を計測可能とした。続いて、チャンバーに導入したときの酸素分圧が１．１ｋＰａとなるようあらかじめ調整された酸素供給機構を動作させて酸素を導入した。すると、センサーの電流値は２５０μＡ程度から上昇し、酸素の供給開始後２０分経過時には３５０μＡ程度に到達した。その後、酸素を排気したところ、電流値は速やかに低下し、停止後２５分で２５０μＡ程度となった。

[0096] このような酸素の導入および排気を、チャンバー内に供給する酸素の分圧を変更させながら行った。その結果、図１７に示されるように、供給する酸素の分圧の変化に対応して増加する電流値が変化した。しかもこの現象は段階的に酸素分圧を減少させても、増加させても観測された。したがって、一般的な傾向として、気体検知素子の半導体材料に侵入した酸素は素子内に蓄積されることはなく、作成したガスセンサーは雰囲気における酸素濃度を定量的に測定可能であることが確認された。

[0097] その定量的な測定性能に関し、チャンバーへの酸素供給開始直前の電流値と酸素曝露時の電流値との差の絶対値と供給した酸素分圧との関係を図１８に示す。図１８に示されるように、チャンバー内の酸素分圧が低下するほど上記絶対値が低くなることが確認された。また、その減少傾向の近似曲線を外挿することにより、酸素分圧が１ｐｐｍ程度であれば定量的に測定することが可能であることが示された。

[0098] （実施例４）

実施例１に記載される製造方法でトップコンタクト型の構造であって、ＳｉO_2上に撥水性材料層が形成されたＦＥＴ型ガスセンサーを作成した。図１

９は、このガスセンサーの構造を概念的に示す断面図である。撥水性材料層の素材は、それぞれ、ＨＭＤＳ（水に対する接触角：８４°）、Ｃｙｔｏｐ^{TM}（旭硝子株式会社製、水に対する接触角：９０°）、およびポリスチレン（水に対する接触角：９２°）である。撥水性材料層の膜厚は約５～２０ｎｍであり、撥水材料をSiO_2上にスピンコートすることにより形成した。

[0099] これらのセンサーについて、室温（３００Ｋ）で真空10^{-3}Paの雰囲気でゲートに印加する電圧を、０から－１２０Ｖまで増加させ、引き続きこれを０Ｖまで減少させる掃引を０．２Ｖ／ｓで行うことにより、ドレイン電流のヒステリシスを測定した。V_{DS}はいずれの場合も－１２０Ｖであった。

[0100] その結果を図２０に示す。

図２０に示されるように、SiO_2表面をコーティングした材料の水に対する接触角が大きくなるほど、つまり、撥水性材料層の撥水性が高いほど、ヒステリシスが小さくなることが確認された。このことから、ヒステリシスの発生には水が関与していること、また、ヒステリシス形状を定量的に計測することによってピセン層に侵入する水を定量的または半定量的に評価することが可能であることが確認された。

[0101] （比較例２）

実施例1に係るトップコンタクト構造を有するＦＥＴ型ガスセンサーが設置され、真空状態にあるチャンバーに、分圧が１６ｋＰａになるようにNO_2を速やかに供給した。そして、NO_2分圧が１６ｋＰａになったことを確認してただちに実施例１と同様のヒステリシス測定を行った結果が図２１である。オフ電流が相対的に大きく、また、しきい電圧が正電圧側にあるため、得られたヒステリシスは閉じていない。このことから、NO_2の場合には、ピセンに対するホールドーピングが行われていると理解される。

[0102] （比較例３）

実施例１に係るトップコンタクト構造を有するＦＥＴ型ガスセンサーであるが、ピセンに代えてコロネンが積層されたセンサーを作製した。温度３００Ｋで真空状態（10^{-3}Ｐａ）にあるチャンバーにこのセンサーを設置して

、実施例１と同様のヒステリシス測定を行った。なお、V_{DS}は―１００Ｖであった。その結果を図２２に示す。

[0103] 続いて、真空状態にあるチャンバーに、分圧が１３ｋPaになるように酸素を供給した。そして、酸素分圧が１３ｋPaになったことを確認して、その状態で１９時間放置した。その後、実施例１と同様のヒステリシス測定を行った結果が図２３である。なお、V_{DS}はー１００Ｖであった。

[0104] コロネンの場合には真空中においても移動度はかなり低い（10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1}程度）うえに、１９時間酸素雰囲気中に放置すると、移動度は測定不能となり、半導体特性が劣化することが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 実質的にピセンからなる半導体材料を備え、当該半導体材料に物質が侵入したことに起因してその導電率が変化する気体検知素子と、当該気体検知素子に対してその導電率を測定可能に接続された一対の電極を備えるガスセンサーであって、

前記一対の電極に電圧を印加して、前記気体検知素子の半導体材料に物質が侵入したことに起因して該気体検知素子の導電率が変化することに基づく電気的応答の変化を測定することにより、雰囲気に当該物質が存在することが検知されるガスセンサー。

[請求項2] 前記気体検知素子の半導体材料に侵入する物質が電子受容性物質であって、当該電子受容性物質が前記気体検知素子の半導体材料に侵入することに起因して前記気体検知素子の導電率が高まることに基づく電気的応答の変化を測定することにより、雰囲気に当該電子受容性物質が存在することが検知される請求項１記載のガスセンサー。

[請求項3] 導電性材料からなるゲートと、

当該ゲートに接するゲート絶縁膜と、

前記気体検知素子からなり、前記ゲート絶縁膜が前記ゲートとの間に介在するように該ゲート絶縁膜に接するチャネル部と、

前記一対の電極の一方からなり、前記チャネル部に接するソース電極と、

前記一対の電極の他方からなり、前記チャネル部に接するドレイン電極とからなる、

第一の電界効果トランジスタを備える請求項１記載のガスセンサー。

[請求項4] 前記第一の電界効果トランジスタのゲート部の電圧の変化に対するドレイン電流の変化に基づいて、雰囲気に電子受容性物質が存在することを検知する、請求項３記載のガスセンサー。

[請求項5] 前記第一の電界効果トランジスタのゲート部に負電圧を増大させな

がら印加することにより測定される前記チャネル部の移動度である第一の移動度に基づいて、雰囲気に電子受容性物質が存在することを検知する、請求項４記載のガスセンサー。

[請求項6] 前記第一の移動度と、当該第一の移動度を測定するためにゲート部に印加された負電圧を減少させることにより測定される前記チャネル部の移動度である第二の移動度とに基づいて、雰囲気にバイアスストレス物質が存在することを検知する、請求項５記載のガスセンサー。

[請求項7] 前記第一の電界効果トランジスタのゲート電圧を変化させることで得られるドレイン電流のヒステリシスに基づいて、雰囲気に電子受容性物質およびバイアスストレス物質が存在することを検知する請求項３記載のガスセンサー。

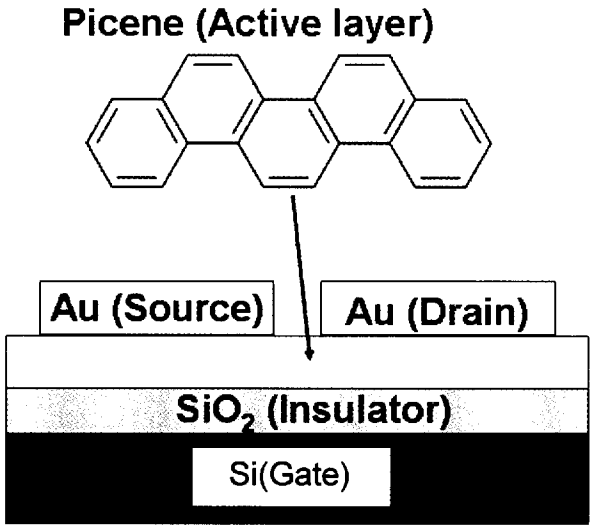
[請求項8] 前記第一の電界効果トランジスタがボトムコンタクト型の構造により構成される請求項３から７のいずれかに記載のガスセンサー。

[請求項9] 前記第一の電界効果トランジスタと同一基板上に形成され、該第一の電界効果トランジスタと異なる半導体特性を有する電界効果トランジスタである第二の電界効果トランジスタをさらに備え、

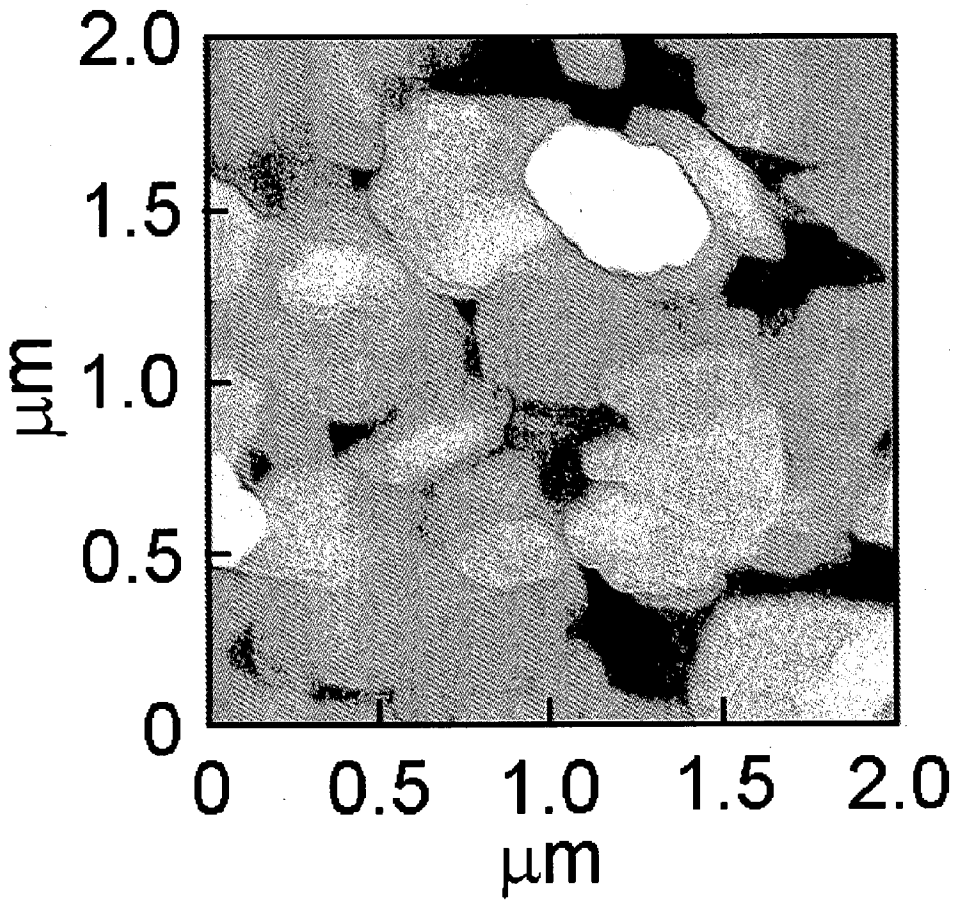
当該第二の電界効果トランジスタから得られる電気的応答に基づいて、前記第一の電界効果トランジスタから得られる電気的応答に含まれる雑音を除去することが可能である請求項３から８のいずれかに記載のガスセンサー。

[請求項10] 前記第一の電界効果トランジスタのソース電極およびドレイン電極はポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸との錯体により構成される請求項３から９のいずれかに記載のガスセンサー。

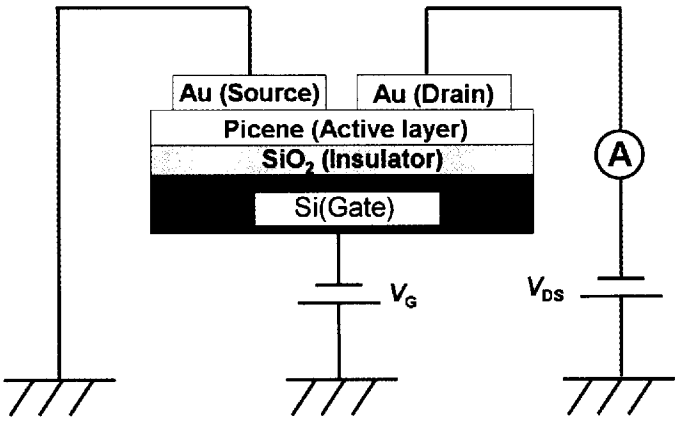
[図1]


Picene (Active layer)
Au (Source)
Au (Drain)
SiO2 (Insulator)
Si(Gate)

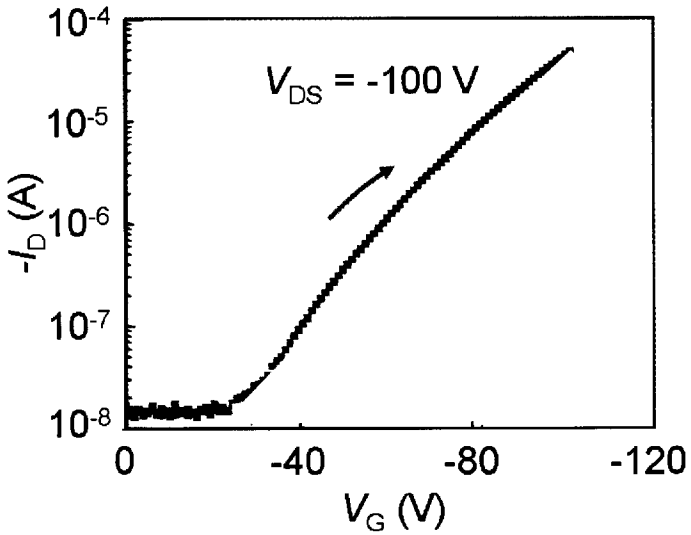
[図2]


2.0
1.5
1.0
0.5
0
μm
0
0.5
1.0
1.5
2.0
μm

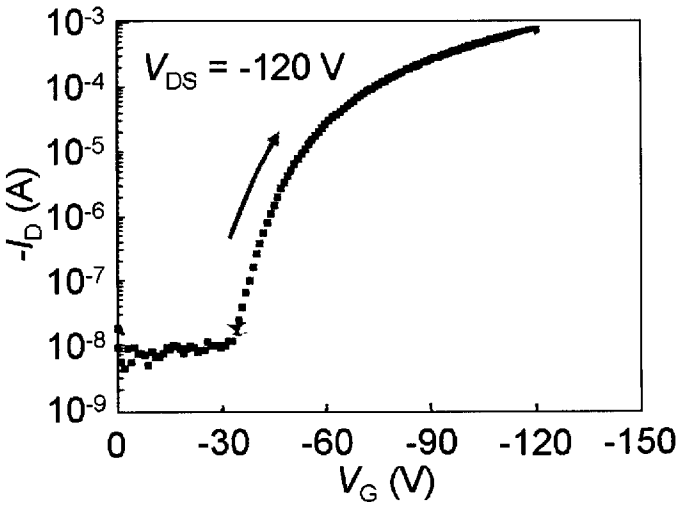
[図3]


Au (Source)
Au (Drain)
Picene (Active layer)
SiO2 (Insulator)
Si(Gate)
A
VG
VDS

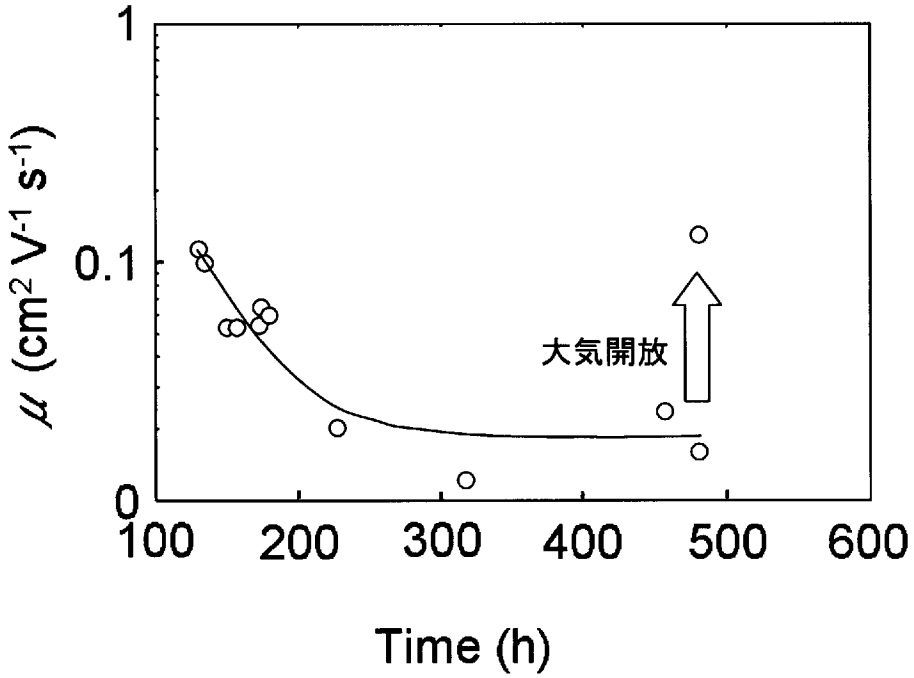
[図4]


VDS = -100 V
-ID (A)
10-4
10-5
10-6
10-7
10-8
0
-40
-80
-120
VG (V)

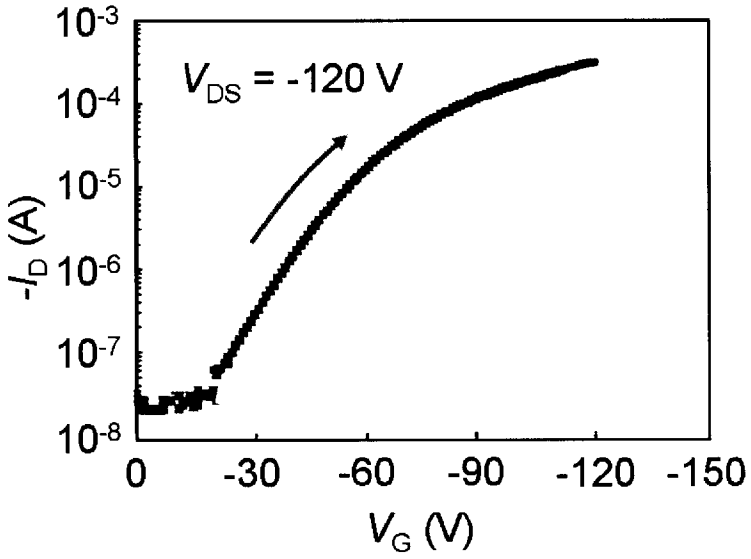
[図5]


VDS = -120 V
-ID (A)
10-3
10-4
10-5
10-6
10-7
10-8
10-9
0
-30
-60
-90
-120
-150
VG (V)

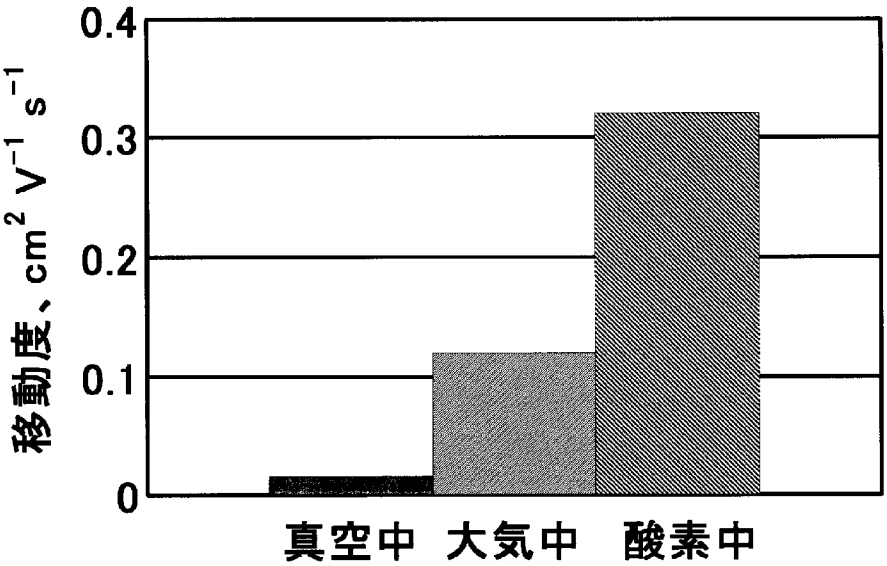
[図6]


1
0.1
0
μ (cm² V⁻¹ s⁻¹)
大気開放
100
200
300
400
500
600
Time (h)

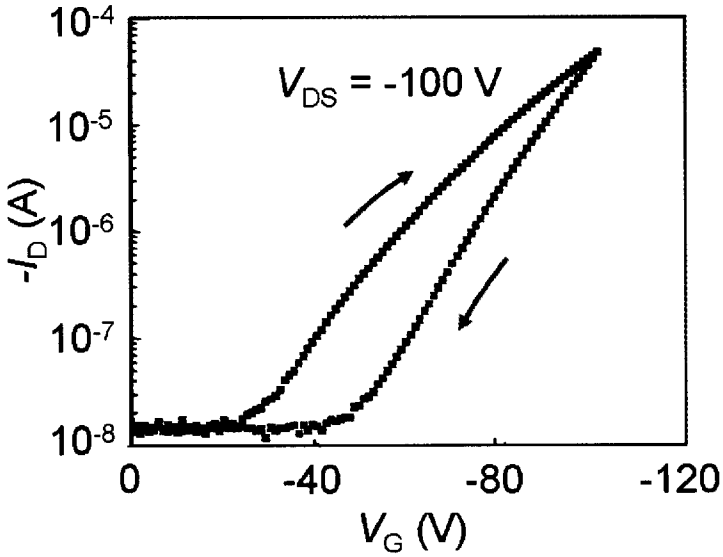
[図7]


10⁻³
10⁻⁴
10⁻⁵
10⁻⁶
10⁻⁷
10⁻⁸
-I_D (A)
V_DS = -120 V
0
-30
-60
-90
-120
-150
V_G (V)

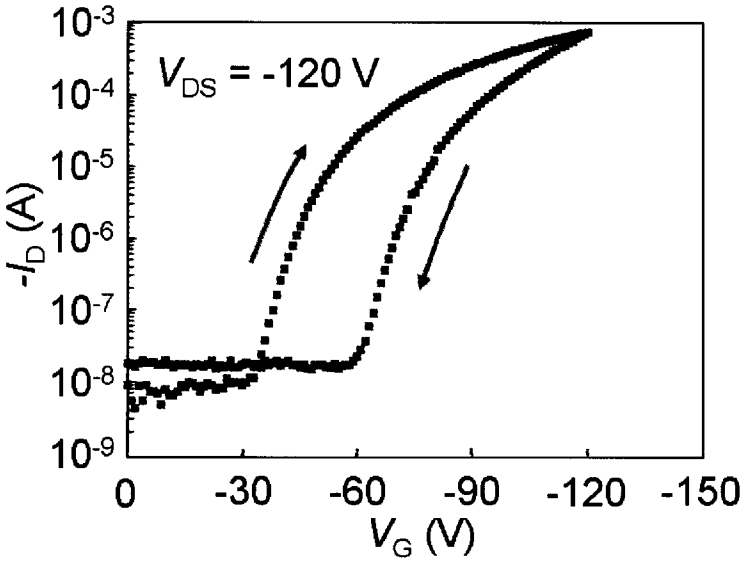
[図8]


0.4
0.3
0.2
0.1
0
移動度、cm2 V-1 s-1
真空中 大気中 酸素中

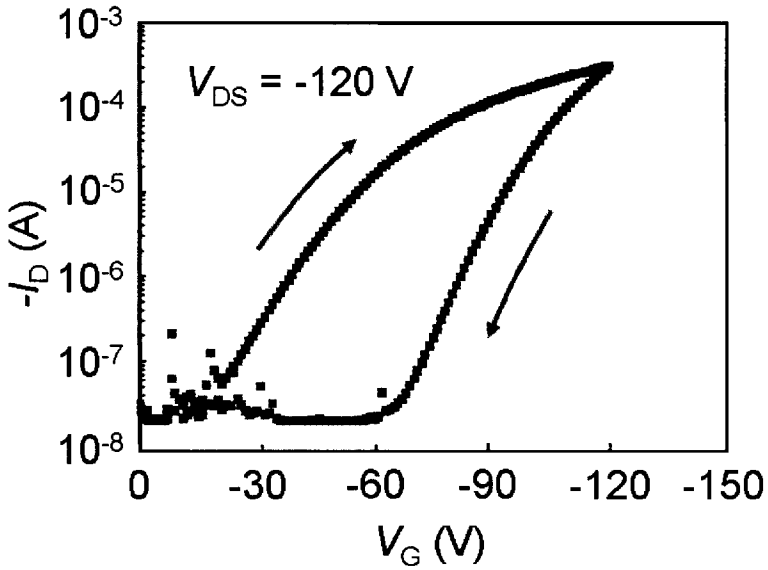
[図9]


10-4
10-5
10-6
10-7
10-8
VDS = -100 V
-ID (A)
0
-40
-80
-120
VG (V)

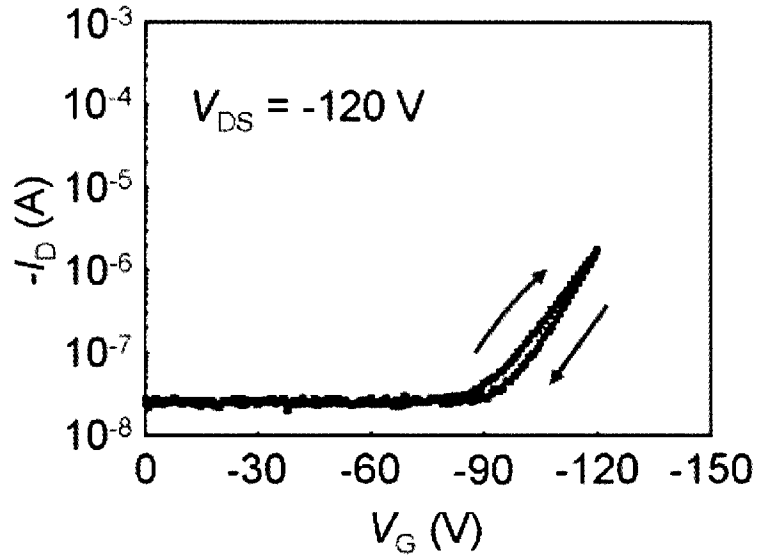
[図10]


10-3
10-4
10-5
10-6
10-7
10-8
10-9
VDS = -120 V
-ID (A)
0
-30
-60
-90
-120
-150
VG (V)

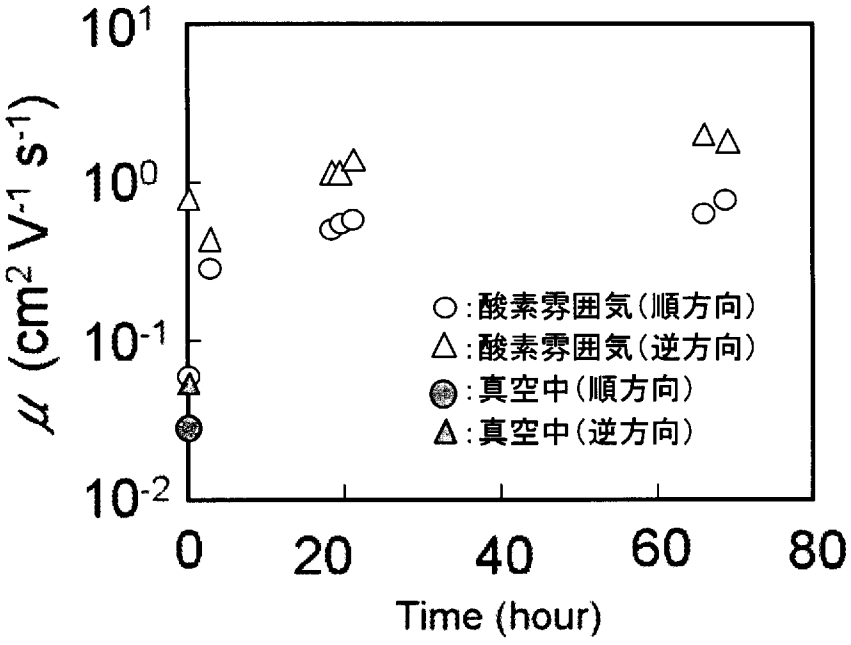
[図11]


V_{DS} = -120 V
$-I_D$ (A)
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{-7}
10^{-8}
0
-30
-60
-90
-120
-150
V_G (V)

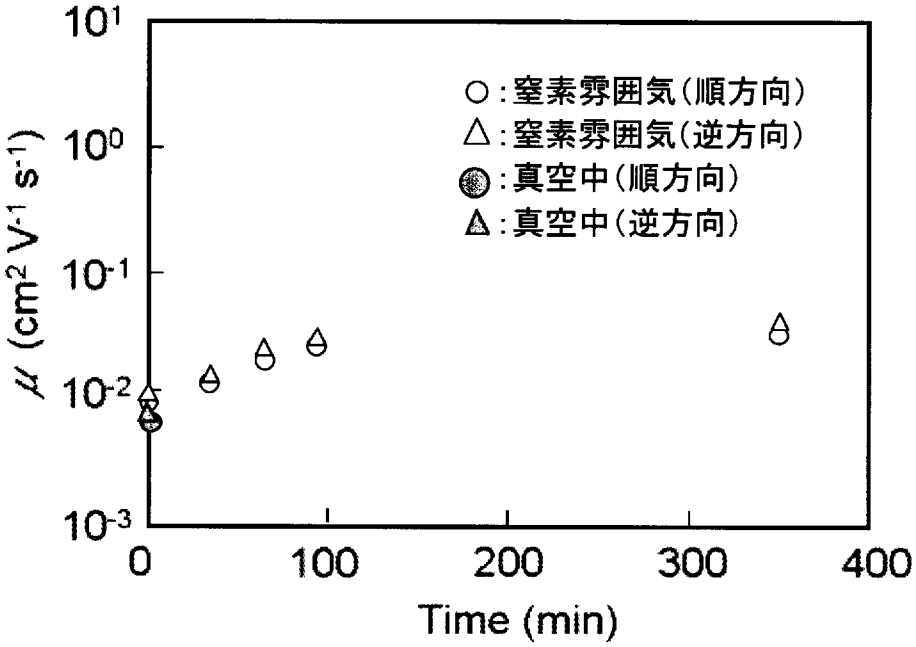
[図12]


V_{DS} = -120 V
$-I_D$ (A)
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{-7}
10^{-8}
0
-30
-60
-90
-120
-150
V_G (V)

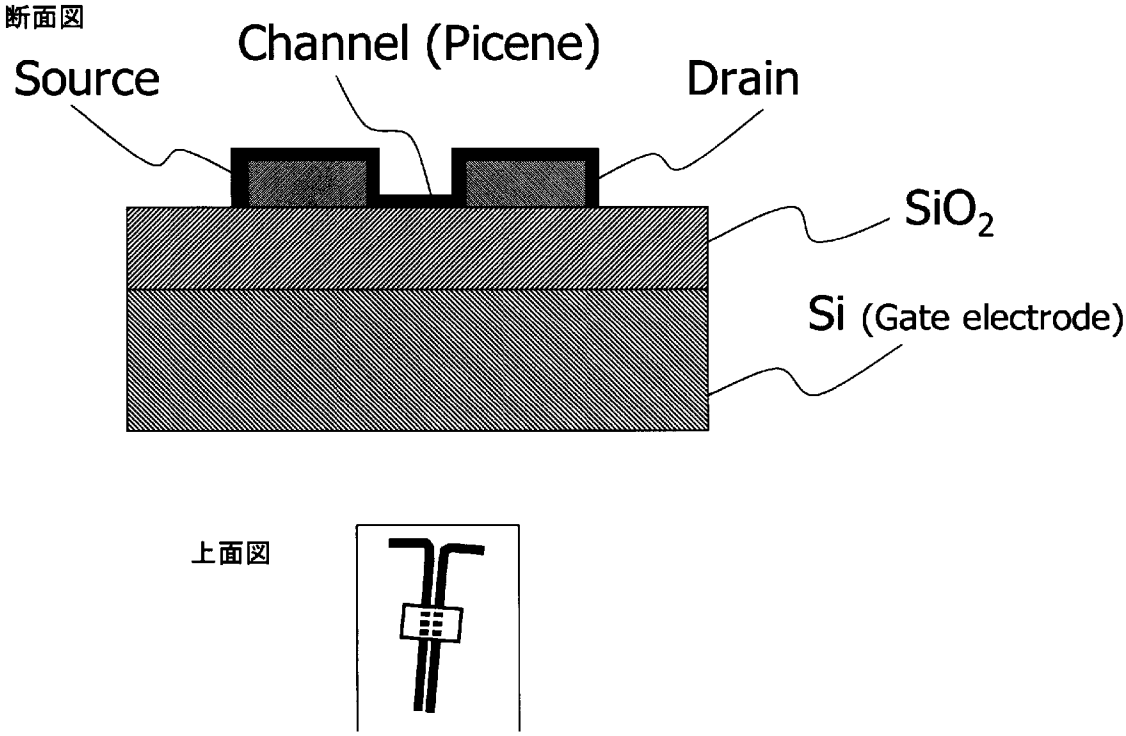
[図13]


μ ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$)
10^1
10^0
10^{-1}
10^{-2}
○:酸素雰囲気(順方向)
△:酸素雰囲気(逆方向)
◎:真空中(順方向)
▲:真空中(逆方向)
0
20
40
60
80
Time (hour)

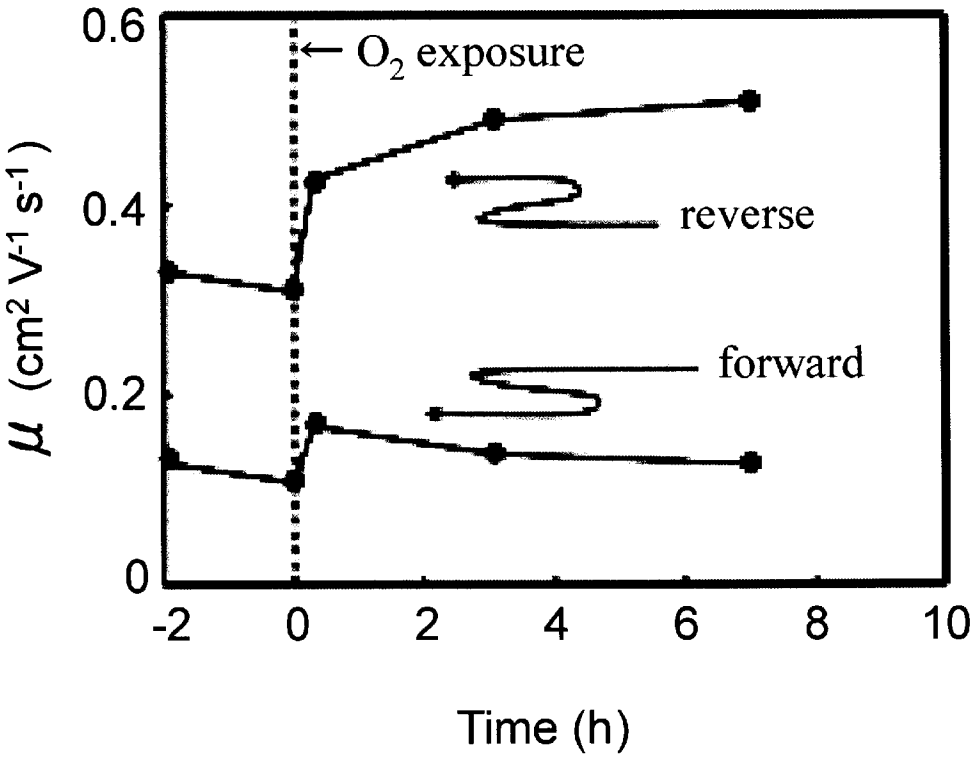
[図14]


○:窒素雰囲気(順方向)
△:窒素雰囲気(逆方向)
◍:真空中(順方向)
◬:真空中(逆方向)
μ (cm² V⁻¹ s⁻¹)
10¹
10⁰
10⁻¹
10⁻²
10⁻³
0
100
200
300
400
Time (min)

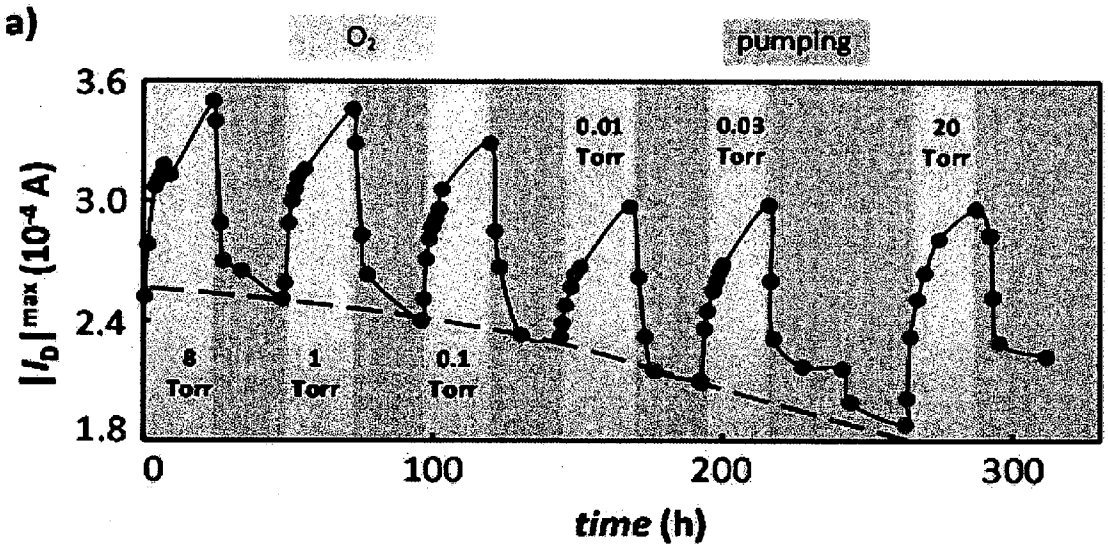
[図15]


断面図
Source
Channel (Picene)
Drain
SiO2
Si (Gate electrode)
上面図

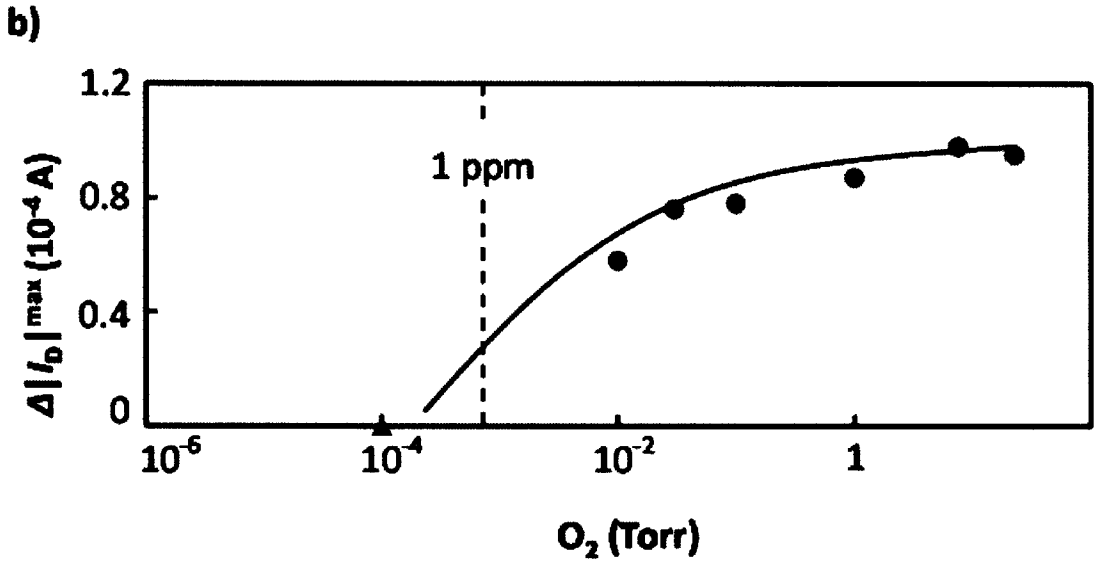
[図16]


0.6
0.4
0.2
0
← O_2 exposure
reverse
forward
μ (cm² V⁻¹ s⁻¹)
-2
0
2
4
6
8
10
Time (h)

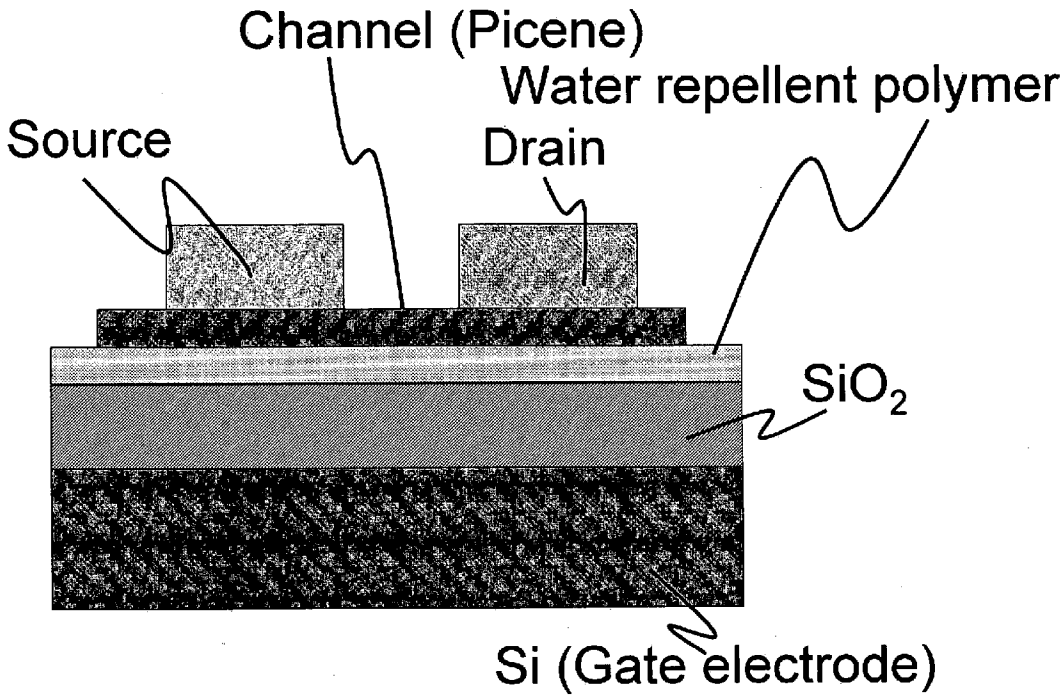
[図17]


a)
O_2
pumping
3.6
3.0
2.4
1.8
$|I_D|^{max}$ (10^{-4} A)
8 Torr
1 Torr
0.1 Torr
0.01 Torr
0.03 Torr
20 Torr
0
100
200
300
time (h)

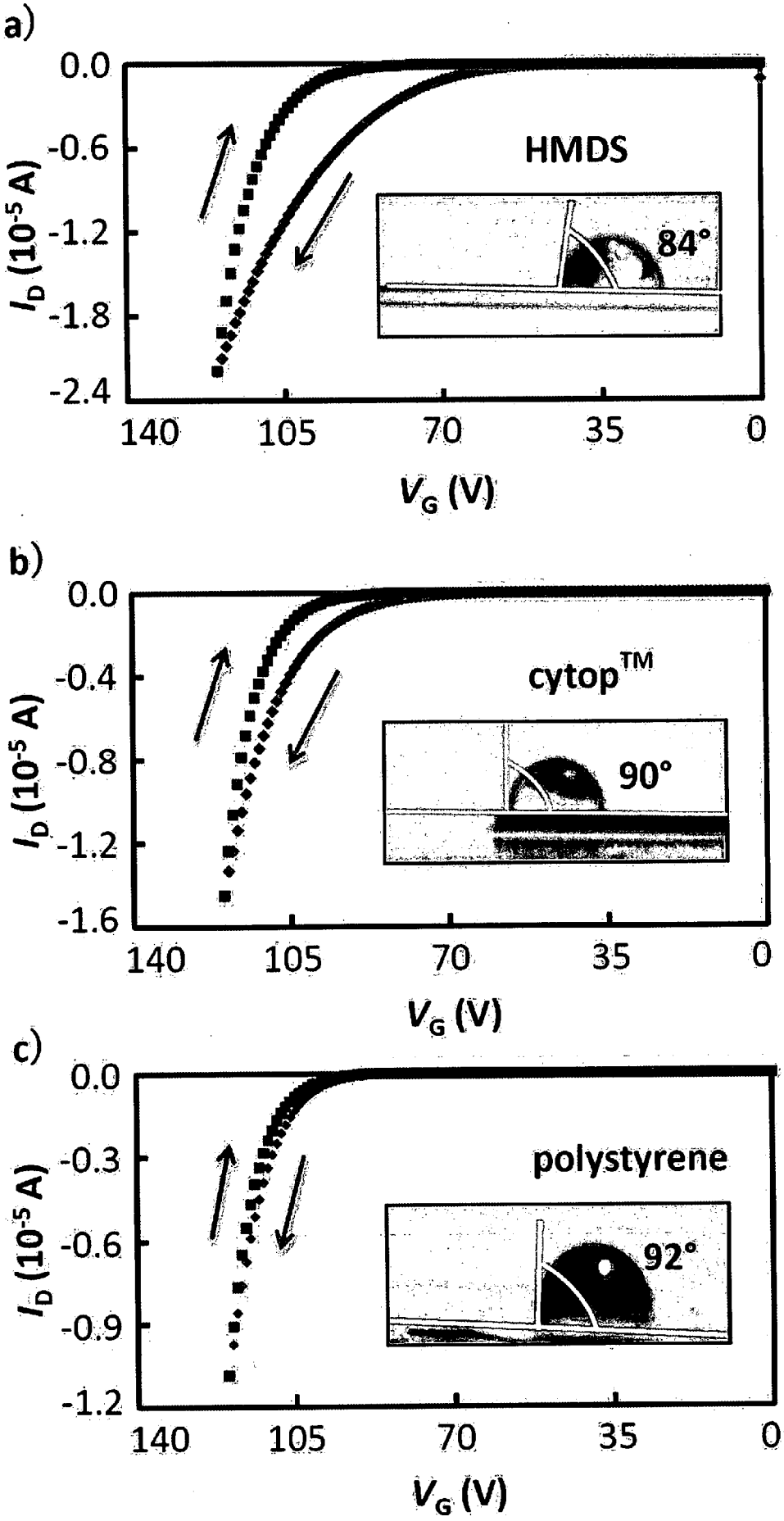
[図18]


b)
1.2
0.8
0.4
0
1 ppm
$\Delta|I_D|^{max}$ (10^{-4} A)
10^{-6}
10^{-4}
10^{-2}
1
O_2 (Torr)

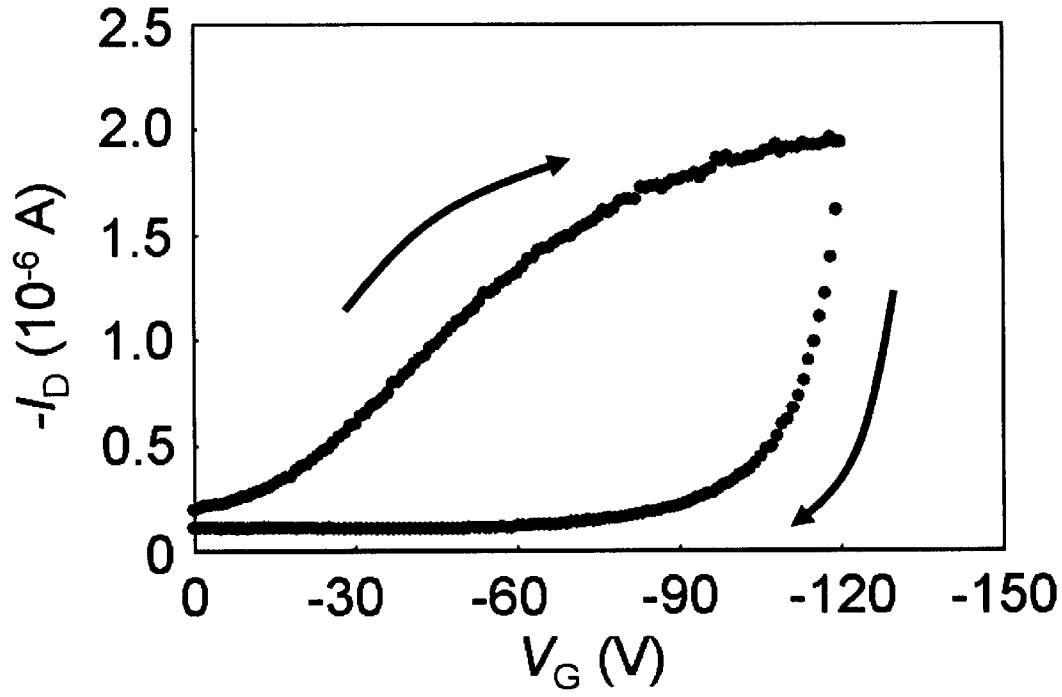
[図19]


Channel (Picene)
Water repellent polymer
Source
Drain
SiO_2
Si (Gate electrode)

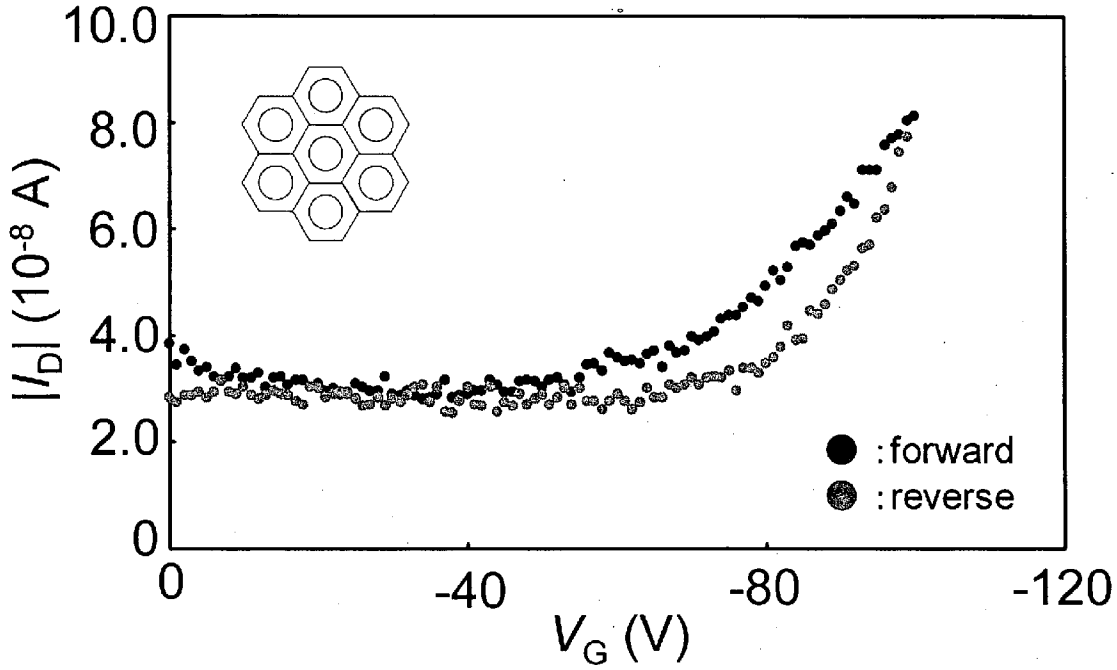
[図20]


a)
0.0
-0.6
-1.2
-1.8
-2.4
I_D (10^{-5} A)
HMDS
84°
140
105
70
35
0
V_G (V)
b)
0.0
-0.4
-0.8
-1.2
-1.6
I_D (10^{-5} A)
cytop™
90°
140
105
70
35
0
V_G (V)
c)
0.0
-0.3
-0.6
-0.9
-1.2
I_D (10^{-5} A)
polystyrene
92°
140
105
70
35
0
V_G (V)

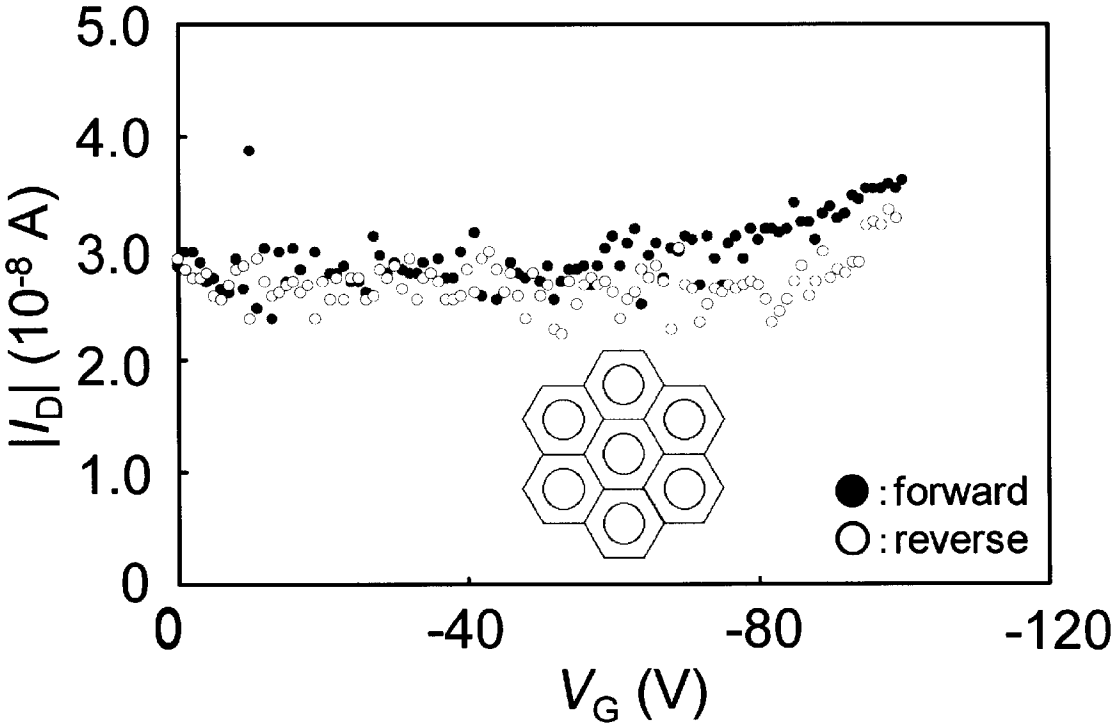
[図21]


2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0
$-I_D$ (10^{-6} A)
0
-30
-60
-90
-120
-150
V_G (V)

[図22]


10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0
$|I_D|$ (10^{-8} A)
0
-40
-80
-120
V_G (V)
: forward
: reverse

[図23]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/062604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01N27/12(2006.01)i, G01N27/00(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)
G01N27/12, G01N27/00

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-82082 A (Matsushita Refrigeration Co.), 22 March, 2002 (22.03.02), Par. Nos. [0065] to [0067], [0077] (Family: none)	1-10
Y	JP 2004-158805 A (Asahi Kasei Corp.), 03 June, 2004 (03.06.04), Par. Nos. [0022], [0026] to [0027] (Family: none)	1-10
Y	WO 2006/071895 A2 (NANOMIX, INC.), 06 July, 2006 (06.07.06), Par. Nos. [0044] to [0045] & US 2003/0134433 A1 & EP 1558933 A	6,7

☒ 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 20 August, 2009 (20.08.09)	Date of mailing of the international search report 13 October, 2009 (13.10.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/062604

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-153259 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 03 July, 2008 (03.07.08), Par. No. [0053] (Family: none)	8
Y	JP 4-142454 A (Clarion Co., Ltd.), 15 May, 1992 (15.05.92), Page 2, lower right column, lines 11 to 14 (Family: none)	9
Y	JP 2007-10321 A (Sony Corp.), 18 January, 2007 (18.01.07), Par. No. [0017] (Family: none)	10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６２６０４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01N27/12(2006.01)i, G01N27/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01N27/12, G01N27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2002-82082 A (松下冷機株式会社) 2002.03.22, 段落【0065】-【0067】, 【0077】 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2004-158805 A (旭化成株式会社) 2004.06.03, 段落【0022】, 【0026】-【0027】 (ファミリーなし)	1-10

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２０．０８．２００９	１３．１０．２００９

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）

郵便番号１００－８９１５

東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｊ　３４９５

柏木　一浩

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５２

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
Y	WO 2006/071895 A2 (NANOMIX, INC.) 2006.07.06, 段落【0044】-【0045】 & US 2003/0134433 A1 & EP 1558933 A	6,7
Y	JP 2008-153259 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2008.07.03, 段落【0053】 (ファミリーなし)	8
Y	JP 4-142454 A (クラリオン株式会社) 1992.05.15, 第2頁右下欄第11-14行 (ファミリーなし)	9
Y	JP 2007-10321 A (ソニー株式会社) 2007.01.18, 段落【0017】 (ファミリーなし)	10