

(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2016-200547

(P2016-200547A)

(43) 公開日 平成28年12月1日(2016.12.1)

(51) Int.Cl.
G01N 27/12 (2006.01)F1
G01N 27/12テーマコード (参考)
2G046

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2015-82120 (P2015-82120)
(22) 出願日 平成27年4月14日 (2015.4.14)(71) 出願人 000005234
富士電機株式会社
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
(74) 代理人 100091281
弁理士 森田 雄一
(72) 発明者 岡田 夕佳里
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内
(72) 発明者 鈴木 卓弥
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内
Fターム(参考) 2G046 AA11 AA19 BD01 BD02 BD04
BD05 BD06 BH02 DB07 FB02
FE39

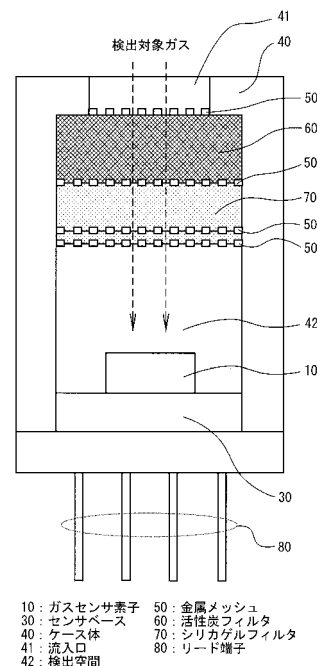
(54) 【発明の名称】 ガスセンサおよびガス検出装置

(57) 【要約】

【課題】塩基性ガスを殆ど除去するとともに十分な拡散速度を確保し、長期間にわたり高い応答性を実現したガスセンサ、および、このガスセンサを搭載することで耐環境性および長期安定性を向上させ、長期間使用可能とするガス検出装置を提供する。

【解決手段】検出対象ガスのうち塩基性ガスと雑ガスを吸着する活性炭フィルタ60と、活性炭フィルタ60を通過した検出対象ガスのうち塩基性ガスと雑ガスを吸着するシリカゲルフィルタ70と、残る検出対象ガスのうち可燃性の目的ガスに感応して検出信号を出力するガスセンサ素子10と、を備えるガスセンサ1とした。また、このガスセンサ1を搭載するガス検出装置とした。

【選択図】 図1



1 ガスセンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

目的ガス、雑ガスおよび塩基性ガスを含む検出対象ガスが導入される流入口、および、前記流入口の下流側にあつて前記流入口と連通する検出空間を有するケース体と、

前記検出空間内にあつて主に雑ガスを吸着する粉状、球状、破碎状、または、ペレット状の活性炭を主体とする活性炭フィルタと、

前記検出空間内にあつて主に塩基性ガスを吸着する粉状、球状、破碎状、または、ペレット状のシリカゲルを主体とするシリカゲルフィルタと、

前記検出空間内にあつて前記活性炭フィルタおよび前記シリカゲルフィルタの下流側に配置され、前記活性炭フィルタおよび前記シリカゲルフィルタにより雑ガスおよび塩基性ガスが吸着された残りの検出対象ガスのうち目的ガスに感応して検出信号を出力するガスセンサ素子と、

を備えることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のガスセンサにおいて、

前記活性炭フィルタは上流側に、前記シリカゲルフィルタは下流側に配置されることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 に記載のガスセンサにおいて、

前記シリカゲルフィルタは、その比表面積が $500 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ であつてより好ましくは $600 \sim 750 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、平均細孔径が $3.0 \sim 4.0 \text{ \AA}$ であつてより好ましくは $1.0 \sim 3.0 \text{ \AA}$ であるシリカゲルを用いることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 4】

請求項 1 ～請求項 3 の何れか一項に記載のガスセンサにおいて、

前記活性炭フィルタは、その比表面積が $1000 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ であつてより好ましくは $1300 \sim 1400 \text{ m}^2 / \text{g}$ である活性炭を用いることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 5】

目的ガス、雑ガスおよび塩基性ガスを含む検出対象ガスが導入される流入口、および、前記流入口の下流側にあつて前記流入口と連通する検出空間を有するケース体と、

前記検出空間内にあつて主に雑ガスを吸着する粉状、球状、破碎状、または、ペレット状の活性炭を主体とする活性炭フィルタと、

前記検出空間内にあつて主に塩基性ガスを吸着する粉状、球状、破碎状、または、ペレット状のシリカゲルを主体とするシリカゲルフィルタと、

前記検出空間内にあつて前記活性炭フィルタおよび前記シリカゲルフィルタの下流側に配置され、ガス選択燃焼層と、前記ガス選択燃焼層により覆われるガス感知層と、前記ガス選択燃焼層と前記ガス感知層とを所定の時間間隔で加熱するヒーター層と、を備え、前記活性炭フィルタおよび前記シリカゲルフィルタを通過して雑ガスおよび塩基性ガスが所定基準まで除去された検出対象ガスのうち前記ガス選択燃焼層と前記ガス感知層とへ到達した雑ガスを加熱により除去させたのち、前記ガス選択燃焼層を通過した目的ガスにガス感知層が感応して検出信号を出力するガスセンサ素子と、

を備えることを特徴とするガス検出装置。

【請求項 6】

請求項 5 に記載のガス検出装置において、

前記活性炭フィルタは上流側に、前記シリカゲルフィルタは下流側に配置されることを特徴とするガス検出装置。

【請求項 7】

請求項 5 または請求項 6 に記載のガス検出装置において、

前記シリカゲルフィルタは、その比表面積が $500 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ であつてより好ましくは $600 \sim 750 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、平均細孔径が $3.0 \sim 4.0 \text{ \AA}$ であつてより好ましくは $1.0 \sim 3.0 \text{ \AA}$ であるシリカゲルを用いることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 8】

請求項 5～請求項 7 の何れか一項に記載のガス検出装置において、
前記活性炭フィルタは、その比表面積が $1000 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ であってより好ましくは $1300 \sim 1400 \text{ m}^2/\text{g}$ である活性炭を用いることを特徴とするガス検出装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池駆動を念頭に置いた低消費電力型のガスセンサ、および、このガスセンサを用いてガス漏れなどの警報を発するガス検出装置に関する。

10

【背景技術】

【0002】

家庭用に普及している都市ガス用のガス漏れ警報器は、その性格上、高感度、高選択性、高応答性、高信頼性、が必要不可欠である。このようなガス漏れ警報器は、ある特定ガス、例えば、一酸化炭素 (CO)、メタンガス (CH_4)、プロパンガス (C_3H_8)、水素 (H_2)、メタノール (CH_3OH) 等に選択的に感応する薄膜ガスセンサ素子を搭載する。この薄膜ガスセンサ素子は、スパッタなどの薄膜成膜技術と微細加工プロセスにより高断熱・低熱容量のダイアフラム構造として、実用上許容しうる低消費電力センサとしている。

【0003】

20

続いてこのような薄膜ガスセンサ素子を利用するガス検出装置について図 11、図 12 を参照しつつ説明する。ガス検出装置 500 は、図 11 で示すように、ガスセンサ素子 10、駆動処理部 20 を少なくとも備える。なお、駆動処理部 20 は、操作入力部、目的ガスのガス濃度を表示する表示部等を備える形態としても良い。

【0004】

ガスセンサ素子 10 は、薄膜型半導体式のガスセンサ素子であり、図 12 で示すように、シリコン基板（以下 Si 基板）11、熱絶縁支持層 12、ヒーター層 13、電気絶縁層 14、ガス検知部 15 を備える。なお、図 12 は薄膜型半導体式のガスセンサ素子の構成をあくまで概念的に見やすく示したものであり、各部の大きさや厚さ等は厳密なものではない。

30

【0005】

続いて各部構成について説明する。

Si 基板 11 はシリコン (Si) により形成され、ガス検知部 15 が直上に位置する箇所に貫通孔が形成される。

熱絶縁支持層 12 はこの貫通孔の開口部に張られてダイアフラム様に形成されており、Si 基板 11 の上に設けられる。

【0006】

熱絶縁支持層 12 は、詳しくは、熱酸化 SiO_2 層 12a、CVD- Si_3N_4 層 12b、CVD- SiO_2 層 12c の三層構造となっている。

熱酸化 SiO_2 層 12a は、熱絶縁層として形成され、ヒーター層 13 で発生する熱を Si 基板 11 側へ熱伝導しないようにして熱容量を小さくする機能を有する。また、この熱酸化 SiO_2 層 12a は、プラズマエッチングに対して高い抵抗力を示し、後述するがプラズマエッチングによる Si 基板 11 への貫通孔の形成を容易にする。

40

CVD- Si_3N_4 層 12b は、熱酸化 SiO_2 層 12a の上側に形成される。

CVD- SiO_2 層 12c は、ヒーター層 13 との密着性を向上させるとともに電氣的絶縁を確保する。CVD（化学気相成長法）による SiO_2 層は内部応力が小さい。

【0007】

ヒーター層 13 は、薄膜状の Pt-W 膜であって、熱絶縁支持層 12 のほぼ中央の上面に設けられる。また、図 11 で示すように、ヒーター層 13 は、駆動処理部 20 に接続され、給電される。

50

電気絶縁層 14 は、電氣的に絶縁を確保するスパッタ SiO_2 層であり、熱絶縁支持層 12 およびヒーター層 13 を覆うように設けられる。電気絶縁層 14 は、ヒーター層 13 と感知層電極 15b との間に電氣的な絶縁を確保する。また、電気絶縁層 14 は、ガス感知層 15c との密着性を向上させる。

【0008】

ガス検知部 15 は、詳しくは、一对の接合層 15a、一对の感知層電極 15b、ガス感知層 15c、ガス選択燃焼層 15d を備える。

接合層 15a は、例えば、Ta 膜（タンタル膜）または Ti 膜（チタン膜）であり、電気絶縁層 14 の上に左右一对に設けられる。この接合層 15a は、感知層電極 15b と電気絶縁層 14 との間に介在して接合強度を高めている。

感知層電極 15b は、例えば、Pt 膜（白金膜）または Au 膜（金膜）であり、ガス感知層 15c の感知電極となるように左右一对に設けられる。

【0009】

ガス感知層 15c は、 SnO_2 層であり、一对の感知層電極 15b を渡されるように電気絶縁層 14 の上に形成される。このガス感知層 15c は、多孔質体や柱状構造体であり、比表面積を増大させている。これにより検知する目的ガスとの接触面積を増加させ、感度を高めている。なお、ガス感知層 15c は SnO_2 以外にも、 In_2O_3 、 WO_3 、 ZnO 、または、 TiO_2 という金属酸化物を主成分とする薄膜の層としても良い。

【0010】

ガス選択燃焼層 15d は、パラジウム (Pd)、白金 (Pt) または酸化パラジウム (PdO) などの少なくとも一種の触媒を担持した焼結体であり、触媒担持 Al_2O_3 焼結材である。 Al_2O_3 も多孔質体や柱状構造体であるため、孔を通過するガスが触媒に接触する機会を増加させる。そして、検知する目的ガスよりも酸化活性の強い還元性の雑ガスの燃焼反応を促進し、目的ガスの選択性が高まる。つまり、目的ガスに対して雑ガスを酸化除去できる。ガス感知層 15c へ達する目的ガスのガス濃度が高まり、より高感度なガスセンサ素子 10 が得られる。

【0011】

なお、ガス選択燃焼層 15d は、この Al_2O_3 以外にも、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Ni_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、または、ゼオライトという金属酸化物を主成分としても良い。ガス選択燃焼層 15d は、電気絶縁層 14、一对の接合層 15a、一对の感知層電極 15b、および、ガス感知層 15c の表面を覆うように設けられる。

【0012】

このようなダイアフラム構造を有するガスセンサ素子 10 は、高断熱、低熱容量の構造である。また、ガスセンサ素子 10 は、感知層電極 15b、ガス感知層 15c、ガス選択燃焼層 15d、ヒーター層 13 の各構成要素を MEMS（微小電気機械システム）等の技術により熱容量を小さくしている。したがって、ヒーター駆動時における温度の時間変化が速くなり、熱脱離がごく短時間で起こる。

【0013】

そして、図 11 で示すように、ガスセンサ素子 10 のヒーター層 13 は駆動処理部 20 と電氣的に接続されており、駆動処理部 20 がヒーター層 13 をヒーター駆動する。また、ガスセンサ素子 10 のガス検知部 15（詳しくは感知層電極 15b を介してガス感知層 15c）は駆動処理部 20 と電氣的に接続されており、駆動処理部 20 がガス感知層 15c の電気抵抗値（以下、センサ抵抗値という）を読み出す。ガスセンサ素子 10 およびガス検出装置 500 の構成はこのようなものである。

【0014】

さて、このガスセンサ素子 10 は、様々な気体成分と接触することにより SnO_2 層であるガス感知層 15c のセンサ抵抗値が変化する現象を利用するセンサである。300～500℃程度に加熱された SnO_2 は、ガス濃度によりその導電率が変化するという特性を有する。

【0015】

10

20

30

40

50

詳しくは以下のような理由による。

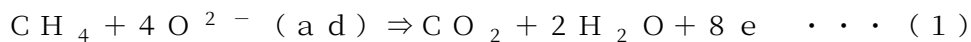
SnO_2 などの n 型金属酸化物半導体であるガス感知層 15c は、空気中にある場合、ガス感知層 15c の表面に酸素を活性化吸着する。酸素は電子受容性が強くて負電荷吸着するため、ガス感知層 15c の表面に吸着酸素 (O^{2-}) が吸着保持されるがこの際にガス感知層 15c 内から電子が取り込まれてガス感知層 15c 内の電子密度が減少する。したがって、ガス感知層 15c は導電率が低下して高抵抗化する。

【0016】

そして、ガス感知層 15c が $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 程度に加熱されて CH_4 、 H_2 、 CO などの可燃性ガス（目的ガス）の燃焼反応が起こる場合、ガス感知層 15c の表面の吸着酸素 (O^{2-}) が消費され、吸着酸素にトラップされていた吸着酸素電子が自由電子としてガス感知層 15c 内に戻されてガス感知層 15c 内の電子密度が増加する。したがって、ガス感知層 15c は導電率が増大して低抵抗化する。

【0017】

なお、各目的ガス (CH_4 、 H_2 、 CO) の燃焼反応が起こるときの反応式は以下のようになる。



【0018】

さて、このガス感知層 15c は、多様なガスの検知が可能である反面、特定のガスを選択的に検知することは困難であった。そこでガス検知部 15 は、 SnO_2 層であるガス感知層 15c の表面全体を、触媒担持 Al_2O_3 焼結材で構成されたガス選択燃焼層 15d が覆う構造を採用した。このガス選択燃焼層 15d は、目的ガスよりも酸化活性の強いガスを燃焼させ、ある特定のガスのみに対しガス検知部 15 の感度を向上させる。さらにそのガス検知部 15 の大きさや膜厚、Si 基板 11 のダイアフラム径との比なども工夫されている。これにより、ある特定のガスのガス選択性がさらに高められ、消費電力の低減化を可能とする。

【0019】

薄膜型半導体式のガスセンサ素子 10 のガス選択燃焼層 15d は、後述するが、雑ガスのうち高沸点の炭化水素系ガス、例えば、エタノールや VOC (Volatile Organic Compounds; 揮発性有機化合物) などの雑ガスを選択的に燃焼し、ガス検知部 15 の出力に影響が出ないようにしている。

【0020】

さらに、このようなガスセンサ素子 10 では、可燃性の目的ガス検知の低消費電力化を実現するため、そのヒーター層 13 の駆動方式が工夫され、検出温度の低温化、検出時間の短縮、検出サイクルの長期化（通電を off する時間を長くする）という間欠駆動方式を採用している。一般的に、薄膜型半導体式のガスセンサ素子 10 における検出温度・検出時間・検出サイクルはガス種により相違しており、CO センサでは検出温度は $\sim 100^\circ\text{C}$ 、検出時間はセンサの応答性から $\sim 500\text{msec}$ 、検出サイクルは 150 秒とされる。また、 CH_4 センサでは検出温度は $\sim 450^\circ\text{C}$ 、検出時間はセンサの応答性から $\sim 500\text{msec}$ 、検出サイクルは 30 秒とされる。

【0021】

また off 時間にセンサ表面に付着する水分その他の吸着物を脱離させ SnO_2 表面をクリーニングすることが、電池駆動（間欠駆動）のガスセンサ素子 10 の経時安定性を向上する上で重要であり、検出前に一旦センサ温度を $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ に加熱（時間 $\sim 100\text{msec}$ ）し、その直後にそれぞれの目的ガスの検出温度でガス検知を行っている。

【0022】

これらが考慮された間欠駆動方式について図を参照しつつ説明する。図 13 は、High-Off 方式によるヒーター層温度の時間特性を説明する説明図、図 14 は、High-Low-Off 方式によるヒーター層温度の時間特性を説明する説明図である。

【0023】

H i g h-O f f方式は、特にC H₄等の可燃性ガス濃度の検出で用いられる間欠駆動方式である。ヒーター層13の駆動処理部20（図11）は、ヒーター層13に図13で示すような電流による駆動信号を流してヒーター層13のヒーター温度を一定期間（例えば0.05～0.5s）にわたり高温状態（H i g h状態：300～500℃）に保持し、その後一定期間にわたりヒーター層13に駆動信号を流さない状態（O f f状態）として、検出時以外では不要な電力の消費を抑止している。そして、ヒーター層13の駆動処理部20（図11）は、このようなH i g h-O f fによる駆動を所定の周期（例えば30秒周期）で繰り返し、ヒーター層13を間欠駆動している。

【0024】

このH i g h-O f f方式でのガス検知部15は、H i g h状態でガス検知を行うものであり、ガス検知ではガス感知層15cのセンサ抵抗値が一对の感知層電極15bを介して測定され、その変化からC H₄等の可燃性の目的ガスの濃度が検出される。このとき、ヒーター温度が高温になるとともにガス選択燃焼層15dは高温になり、この高温のガス選択燃焼層15dが雑ガスを燃焼させる。

【0025】

しかしながら、ガス選択燃焼層15dはC H₄等の可燃性の目的ガスをそのまま通過させる。可燃性の目的ガスは拡散し、ガス感知層15cに到達してガス感知層15cのS n O₂と反応する。するとガス感知層15cのS n O₂のセンサ抵抗値は目的ガスの吸着量に応じて変化する。ガスセンサ素子10は、このような現象を利用してガス機器などのガス漏れ時に発生するC H₄等の可燃性の目的ガスの濃度を検出する。

【0026】

また、H i g h-L o w-O f f方式は、不完全燃焼（C O）を検知するために用いられる間欠駆動方式である。ヒーター層13の駆動処理部20（図11）は、ヒーター層13に図14で示すような電流による駆動信号を流して、一旦、ヒーター層13のヒーター温度を一定期間（例えば、0.05s～0.5s）にわたり高温状態（H i g h状態：300～500℃）に保持してガス感知層15cのクリーニングを行ってから、低温状態（L o w状態：約50～150℃）に降温してC Oのガス検知を行い、その後一定期間ヒーター層13に駆動信号を流さない状態（O F F状態）として、検出時以外では不要な電力の消費を抑止する。

【0027】

そして、ヒーター層13の駆動処理部20は、このようなH i g h-L o w-O f fによる駆動を所定の周期（例えば30秒周期）で繰り返し、ヒーター層13を間欠駆動している。このようなH i g h-L o w-O f f方式は、C O感度および選択性が高くなる方式として知られている。

【0028】

また、このH i g h-L o w-O f f方式は、H i g h状態でクリーニングのみならずメタン（C H₄）検知も行い、かつL o w状態でC O検知を行い、メタン・C Oの両方を検知する方式としても良く、このようなH i g h-L o w-O f f方式の薄膜型のガスセンサ素子も存在する。

ガスセンサ素子10を有するガス検出装置500の詳細はこのようなものである。

【0029】

ここで、雑ガスの影響について説明する。ガスセンサ素子10は、その高感度故に、家庭内で発生する様々なガスについても感度を有し、目的ガス以外の雑ガスを検知して誤報を発生させるおそれがある。誤報の原因となる雑ガスは、アルコール蒸気、シロキサン化合物類、S O_x、N O_x、V O Cなどである。そこで、雑ガスの影響からガスセンサ素子10を守り、かつ、誤報を防止するために、ガスセンサ素子10へ到達する検出対象ガスから雑ガスを除去するフィルタをさらに設けることもある。

【0030】

このようなフィルタを設けるガス検出装置の従来技術が特許文献1（特許第47553

10

20

30

40

50

65号公報、発明の名称「ガス検出装置」)に開示されている。このガス検出装置は、例えばアルコール蒸気やシリコン蒸気を除去するため、活性炭とシリカゲルとを組み合わせたフィルタを採用する。

【0031】

また、フィルタを設けるガス検出装置の他の従来技術が特許文献2(特許第5120881号公報、発明の名称「可燃性ガス検出装置」)に開示されている。この可燃性ガス検出装置は、例えば酸性ガスであるSO_xガスを除去するため、活性炭フィルタと無機化合物フィルタとを組み合わせたフィルタを採用する。

【0032】

また、フィルタを設けるガス検出装置の他の従来技術が特許文献3(特開2003-254928号公報、発明の名称「ガスセンサ保護用フィルタおよびガスセンサ」)に開示されている。このガスセンサ保護用フィルタは、SO_xガスを除去するため、水溶性カチオン型ポリマーと、この水溶性カチオン型ポリマーと塩を形成しうるアニオン型化合物と、の混合物を含有する吸着膜を採用する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0033】

【特許文献1】特許第4755365号公報(段落番号[0039], 図7)

【特許文献2】特許第5120881号公報(段落番号[0089], [0090], 図1, 図2)

【特許文献3】特開2003-254928号公報(段落番号[0021], [0022], [0047], 図1)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0034】

図11, 図12に示した従来技術のガス検出装置500や特許文献1, 2, 3に記載の従来技術では、上記のような様々な対策を施して雑ガス(アルコール蒸気、シリコン蒸気やSO_xガス)の影響を防止しているが、このようなガス漏れ警報器は、塩基性ガス(詳しくはアンモニアガス、以下NH₃ガス)により誤検出が発生するおそれがあることが、本願発明者の研究により知見された。この点について説明する。

【0035】

図15は、NH₃ガス曝露試験を説明する経過日時-センサ抵抗値特性図である。この特性図では、通常大気中でガス検出装置500を駆動させてセンサ抵抗値を取得し、ある時点Tでこのガス検出装置500にNH₃ガスを曝露してそのセンサ抵抗値の挙動を示すものである。なお、この特性図では一のガスセンサ素子10の特性を示すものであるが、この実験では多数のガスセンサ素子10を用いて実験を行っており、いずれも同じ傾向が示されたため、一のガスセンサ素子10の特性のみを代表的に図示している。

【0036】

図15でも明らかなように、時点Tまでは一定のセンサ抵抗値を示しているが、NH₃ガスを曝露した時点Tからしばらくの間はセンサ抵抗値が大幅に変化している。NH₃ガスを曝露した後ではセンサ抵抗値が50%近く少なくなり、しかも長期間にわたりその傾向が続くという問題があった。

【0037】

この原因であるが、例えば以下のように推察される。

上記のHigh-Off方式のようにガス検出の前後でヒーター層13はガス感知層15cを常温にし、そして、ガス検出時にヒーター層13はガス感知層15cを高温にする。ガス検出時の温度とは、例えば、400℃である。

【0038】

加温によりヒーター層13の温度が所定温度以上まで増加するとき、温度上昇に応じてガス感知層15cのセンサ抵抗値も増加する。このような高温領域では、上記のようにガ

10

20

30

40

50

ス感知層 15c の SnO_2 層における酸素が、 SnO_2 層から電子を奪って酸化物イオン (O^{2-}) の形で付着し、電子の減少によりセンサ抵抗値が増加する。

【0039】

このような状況下で NH_3 ガスがガスセンサ素子 10 のガス選択燃焼層 15d に到達したときに、ガス選択燃焼層 15d のパラジウム (Pd)、白金 (Pt) または酸化パラジウム (PdO) などの高温時の酸化触媒作用により、 NH_3 ガスの一部が NO_x ガス (NO ガス (酸化窒素ガス)、 NO_2 ガス (二酸化窒素ガス)) へと反応する。これら NH_3 ガス、 NO ガス、 NO_2 ガスがガス感知層 15c へと到達する。

【0040】

ガス感知層 15c が高温のとき、ガス感知層 15c の NH_3 ガスは、その一部が酸化物イオン (O^{2-}) と反応してさらに NO_x ガス (NO ガス、 NO_2 ガス) となり、酸化物イオン (O^{2-}) が消費され、センサ抵抗値が減少する。

【0041】

一方、ガス感知層 15c が常温のとき、ガス感知層 15c の NO ガスは、酸素に触れると直ちに酸化されるというものであり、その一部が酸化物イオン (O^{2-}) と反応して NO_2 ガスとなり、さらに酸化物イオン (O^{2-}) が消費され、センサ抵抗値が減少する。

【0042】

このようにガス感知層 15c では高温時と常温時とで常に酸素が消費されるため、抵抗値が低い状態が維持される。そして、周囲の NH_3 ガスが減少し、ガス選択燃焼層 15d およびガス感知層 15c 内の NH_3 ガスと NO ガスの全てが消費されるまでは、ガス感知層 15c の抵抗値が低い状態が続く。このような NH_3 ガスによる影響を回避する必要がある。

【0043】

このような誤検出の元になる NH_3 ガスは、一般家庭にも存在する。例えば、 NH_3 ガスは、ペットの臭い、トイレの臭い、たばこの臭い、生ゴミの臭い、体の臭い等がある箇所の気体に含まれており、家庭内にも多く存在する。また、 NH_3 はガス態として存在する以外にも、大気中の水 (水蒸気、雨、霧、露、雪、雹) に溶解 (湿性沈着) して水溶性イオンの NH_4^+ として存在し、この水がガス選択燃焼層 15d で加熱されると、この水から NH_3 ガスが発生する場合もある。このような NH_3 ガスに対して対策を施さないとガス検出装置が NH_3 ガスにより影響されて誤検出をするおそれがあり、 NH_3 ガスがガスセンサ素子 10 に到達できないようにしたいという要請があった。

【0044】

特許文献 1 に記載の従来技術は、一層または二層のフィルタを利用してアルコール蒸気やシリコン蒸気を除去するというものであり、 NH_3 ガスを除去する点について考慮されたものではなかった。

【0045】

特許文献 2 に記載の従来技術は、一層、二層または混合物層のフィルタを利用して酸性ガス (特に SO_2 ガス) を除去するというものであり、 NH_3 ガスを除去する点について考慮されたものではなかった。

【0046】

特許文献 3 に記載の従来技術は、塩基性ガスを吸着するフィルタを利用するというものであるが、センサ素子を加熱しない受動型のセンサにのみ適用可能 (特許文献 3 の段落番号 [0047]) とあり、加熱を伴う薄膜型半導体式のガスセンサ素子には適用できないものとなっていた。

【0047】

そこで、本発明は上記の問題に鑑みてなされたものであり、その目的は、塩基性ガスを殆ど除去するとともに十分な拡散速度を確保し、長期間にわたり高い応答性を実現したガスセンサ、および、このガスセンサを搭載することで耐環境性および長期安定性を向上させ、長期間使用可能とするガス検出装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0048】

本発明の請求項1に記載の発明では、

目的ガス、雑ガスおよび塩基性ガスを含む検出対象ガスが導入される流入口、および、前記流入口の下流側において前記流入口と連通する検出空間を有するケース体と、

前記検出空間内において主に雑ガスを吸着する粉状、球状、破碎状、または、ペレット状の活性炭を主体とする活性炭フィルタと、

前記検出空間内において主に塩基性ガスを吸着する粉状、球状、破碎状、または、ペレット状のシリカゲルを主体とするシリカゲルフィルタと、

前記検出空間内において前記活性炭フィルタおよび前記シリカゲルフィルタの下流側に配置され、前記活性炭フィルタおよび前記シリカゲルフィルタにより雑ガスおよび塩基性ガスが吸着された残りの検出対象ガスのうち目的ガスに感応して検出信号を出力するガスセンサ素子と、

を備えることを特徴とするガスセンサとした。

【0049】

また、本発明の請求項2に記載の発明では、

請求項1に記載のガスセンサにおいて、

前記活性炭フィルタは上流側に、前記シリカゲルフィルタは下流側に配置されることを特徴とするガスセンサとした。

【0050】

また、本発明の請求項3に記載の発明では、

請求項1または請求項2に記載のガスセンサにおいて、

前記シリカゲルフィルタは、その比表面積が $500 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ であってより好ましくは $600 \sim 750 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均細孔径が $3.0 \sim 40 \text{ \AA}$ であってより好ましくは $10 \sim 30 \text{ \AA}$ であるシリカゲルを用いることを特徴とするガスセンサとした。

【0051】

また、本発明の請求項4に記載の発明では、

請求項1～請求項3の何れか一項に記載のガスセンサにおいて、

前記活性炭フィルタは、その比表面積が $1000 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ であってより好ましくは $1300 \sim 1400 \text{ m}^2/\text{g}$ である活性炭を用いることを特徴とするガスセンサとした。

【0052】

また、本発明の請求項5に記載の発明では、

目的ガス、雑ガスおよび塩基性ガスを含む検出対象ガスが導入される流入口、および、前記流入口の下流側において前記流入口と連通する検出空間を有するケース体と、

前記検出空間内において主に雑ガスを吸着する粉状、球状、破碎状、または、ペレット状の活性炭を主体とする活性炭フィルタと、

前記検出空間内において主に塩基性ガスを吸着する粉状、球状、破碎状、または、ペレット状のシリカゲルを主体とするシリカゲルフィルタと、

前記検出空間内において前記活性炭フィルタおよび前記シリカゲルフィルタの下流側に配置され、ガス選択燃焼層と、前記ガス選択燃焼層により覆われるガス感知層と、前記ガス選択燃焼層と前記ガス感知層とを所定の時間間隔で加熱するヒーター層と、を備え、前記活性炭フィルタおよび前記シリカゲルフィルタを通過して雑ガスおよび塩基性ガスが所定基準まで除去された検出対象ガスのうち前記ガス選択燃焼層と前記ガス感知層とへ到達した雑ガスを加熱により除去させたのち、前記ガス選択燃焼層を通過した目的ガスにガス感知層が感応して検出信号を出力するガスセンサ素子と、

を備えることを特徴とするガス検出装置とした。

【0053】

また、本発明の請求項6に記載の発明では、

請求項5に記載のガス検出装置において、

前記活性炭フィルタは上流側に、前記シリカゲルフィルタは下流側に配置されることを

特徴とするガス検出装置とした。

【0054】

また、本発明の請求項7に記載の発明では、

請求項5または請求項6に記載のガス検出装置において、

前記シリカゲルフィルタは、その比表面積が $500 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ であってより好ましくは $600 \sim 750 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均細孔径が $3.0 \sim 4.0 \text{ \AA}$ であってより好ましくは $1.0 \sim 3.0 \text{ \AA}$ であるシリカゲルを用いることを特徴とするガス検出装置とした。

【0055】

また、本発明の請求項8に記載の発明では、

請求項5～請求項7の何れか一項に記載のガス検出装置において、

前記活性炭フィルタは、その比表面積が $1000 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ であってより好ましくは $1300 \sim 1400 \text{ m}^2/\text{g}$ である活性炭を用いることを特徴とするガス検出装置とした。

【発明の効果】

【0056】

本発明によれば、塩基性ガスを殆ど除去するとともに十分な拡散速度を確保し、長期間にわたり高い応答性を実現したガスセンサ、および、このガスセンサを搭載することで耐環境性および長期安定性を向上させ、長期間使用可能とするガス検出装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】本発明を実施するための形態のガスセンサの構成図である。

【図2】本発明を実施するための形態のガス検出装置の概略構成図である。

【図3】シリカゲルA、B、Cの特性を説明する説明図である。

【図4】シリカゲルフィルタのみ搭載した比較例のガスセンサの構成図である。

【図5】シリカゲルフィルタとしてシリカゲルAを用いるガス検出装置の NH_3 ガス曝露試験を説明する経過日時－センサ抵抗値特性図である。

【図6】シリカゲルフィルタとしてシリカゲルBを用いるガス検出装置の NH_3 ガス曝露試験を説明する経過日時－センサ抵抗値特性図である。

【図7】シリカゲルフィルタとしてシリカゲルCを用いるガス検出装置の NH_3 ガス曝露試験を説明する経過日時－センサ抵抗値特性図である。

【図8】活性炭フィルタのみ搭載した比較例のガスセンサの構成図である。

【図9】比較例1、2、3および本発明のガスセンサの吸着性能について説明する説明図である。

【図10】本発明のガス検出装置の NH_3 ガス曝露試験を説明する経過日時－センサ抵抗値特性図である。

【図11】従来技術のガス検出装置の構成図である。

【図12】ガスセンサ素子の構成図である。

【図13】High-Off方式によるヒーター層温度の時間特性を説明する説明図である。

【図14】High-Low-Off方式によるヒーター層温度の時間特性を説明する説明図である。

【図15】従来技術のガス検出装置の NH_3 ガス曝露試験を説明する経過日時－センサ抵抗値特性図である。

【発明を実施するための形態】

【0058】

続いて、本発明を実施するための形態のガスセンサ1およびガス検出装置100について図を参照しつつ以下に説明する。図1は本形態のガスセンサ1の構成図である。このガスセンサ1は、ガスセンサ素子10（図12参照）、センサベース30、ケース体40、金属メッシュ50、活性炭フィルタ60、シリカゲルフィルタ70、リード端子80を備

える。

【0059】

このガスセンサ1は外界からの検出対象ガスを対象として検出を行う。ここで、検出対象ガス中には、雑ガス、塩基性ガス、および、目的ガスが含まれているものとし、雑ガスおよび塩基性ガスを活性炭フィルタ60、シリカゲルフィルタ70が所定基準を満たす（例えば、センサ抵抗値の変化が所定範囲（例えば数%）である）まで除去し、ガスセンサ素子10は、雑ガスの除去と、目的ガスを対象とする検出と、を行うものとする。

【0060】

続いてガスセンサ1の各構成について説明する。

ガスセンサ素子10は、先に図12を用いて説明した薄膜型のガスセンサ素子10の構造と同じであり重複する説明を省略する。このようなガスセンサ素子10は、段付き円板であるセンサベース30の上側に固定されている。

【0061】

ケース体40は、円筒体であり、その一方に流入口41を有する。センサベース30の上段部に、ケース体40の他方の開口部が嵌め込まれて固着され、検出空間42が内部に形成される。

【0062】

金属メッシュ50は、ステンレス製のネットであり、ケース体40の流入口41に活性炭フィルタ60の押さえとして取り付けられる部材である。また、活性炭フィルタ60およびシリカゲルフィルタ70との仕切としても配置される。シリカゲルフィルタ70の下流側（図1ではシリカゲルフィルタ70の下側）における二重の金属メッシュ50は、シリカゲルフィルタ70の押さえとして機能するとともに、ガス漏れ警報器の検査規定として法律に定められた防爆構造の規格を満たすために設けられている。

【0063】

活性炭フィルタ60は、検出空間42とほぼ同じ径を有する円板状の形状を有し、流入口41の下流側に配置され、流入口41からの検出対象ガスを通過させて雑ガスおよび塩基性ガスを吸着する。活性炭フィルタ60は、流入する検出対象ガスとの接触面積が大きいほどよく、粉状、球状、破碎状、ペレット状の無数の活性炭を主体とし、円板状で通過孔を有する図示しないケース体などに収納したフィルタとする。活性炭フィルタ60はその厚みを1mm～3mm程度として、拡散速度を確保している。厚みを1mm～3mmとした場合に、拡散速度を遅くすることなく、雑ガスおよび塩基性ガスの吸着量も確保できるため、高い応答性を実現するガスセンサ1とする。

【0064】

シリカゲルフィルタ70は、検出空間42とほぼ同じ径を有する円板状の形状を有し、活性炭フィルタ60の下流側に配置され、活性炭フィルタ60からの検出対象ガスを通過させてさらに雑ガスおよび塩基性ガスを吸着する。シリカゲルフィルタ70は、流入する検出対象ガスとの接触面積が大きいほどよく、粉状、球状、破碎状、ペレット状のシリカゲルを主体とし、円板状で通過孔を有するケース体などに収納したフィルタとする。シリカゲルフィルタ70はその厚みを1mm～3mm程度として、拡散速度を確保している。厚みを1mm～3mmとした場合に、拡散速度を遅くすることなく、雑ガスおよび塩基性ガスの吸着量も確保できるため、高い応答性を実現したガスセンサ1とする。

【0065】

リード端子80は、センサベース30から突出して設けられる電極である。2本のリード端子80は、ヒーター層13（図12参照）を駆動するための電極であり、他の2本のリード端子80はガス感知層15c（図12参照）のセンサ抵抗値を計測するための電極である。いずれも駆動処理部20に接続される。ガスセンサ1はこのようなものである。

【0066】

続いてこのようなガスセンサ1を利用するガス検出装置100について図2、図12を参照しつつ説明する。ガス検出装置100は、図2で示すように、ガスセンサ1、駆動処理部20を少なくとも備えている。なお、駆動処理部20には操作入力部、目的ガスのガ

ス濃度を表示する表示部等を備える形態としても良い。上記のように２本のリード端子８０を介して、ヒーター層１３（図１２参照）が駆動処理部２０に電氣的に接続され、また、ガス検知部１５のガス感知層１５ｃ（図１２参照）が駆動処理部２０に電氣的に接続される。

【００６７】

先に図１１，図１２を用いて説明した従来技術のガス検出装置５００と比較すると、ガスセンサ素子１０に対し、特に雑ガスおよび塩基性ガスを吸着する活性炭フィルタ６０およびシリカゲルフィルタ７０を追加した点が相違する。

【００６８】

続いて、活性炭フィルタ６０およびシリカゲルフィルタ７０による雑ガスおよび塩基性ガスの除去原理について説明する。

【００６９】

活性炭フィルタ６０の主体をなす活性炭は、気相においてはファンデルワールス力による物理的吸着を行う。活性炭の吸着はこの物理的吸着が大半を占め、化学的吸着は少ない。活性炭は粒子のサイズで粉末活性炭と粒状活性炭に分けられる。活性炭には様々な大きさの孔（細孔）が分布する。孔の大きい順にマクロ孔、メソ孔、マイクロ孔と続き１ｇあたりの孔の表面積を合計すると７００～３０００ m^2 と、膨大な空間を持つ。

【００７０】

このような活性炭は、雑ガスおよび塩基性ガスを吸着し、可燃性の目的ガスをほとんど吸着しないという性質をもつ。この雑ガスとは、詳しくはアルコール蒸気、シロキサン化合物類、 SO_x 、 NO_x 、その他 VOC などである。塩基性ガスとは、詳しくは NH_3 ガスである。

【００７１】

一方、シリカゲルフィルタ７０の主体をなすシリカゲルは、細孔の径をかなり大きくしたものであり、種々の物質を吸収する。シリカゲルは特に大量の水蒸気（ガス）を物理的吸着により細孔に吸着する。シリカゲルの微細な空間の表面積が大きくなるにつれて水蒸気（ガス）の吸着能力が高まる。なお、シリカゲルは物理吸着を行うため、水以外の多くの物質も吸着する。

【００７２】

これら活性炭とシリカゲルの相違点であるが、活性炭は炭素からできているので、活性炭は非極性吸着剤であり、極性の弱い有機化合物などの非極性分子を選択的に吸着する。活性炭は、極性分子である水分子やアンモニア分子をあまり吸着しない。目的ガスのうちメタンガス（ CH_4 ）は非極性分子であり一部は捕集され、また、一酸化炭素（ CO ）は、殆ど分極しないため一部は捕集されるが高濃度の場合には多くが通過する。

【００７３】

シリカゲルは極性吸着剤であり、極性分子（例えば水分子やアンモニア分子）を選択的に吸着する。シリカゲルは化学式では $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $0 < n < 1$ ）で表されるので、化学結合に極性があり、結合に極性のある水分子をよく吸着する。また、アンモニアも極性分子であり、極性分子である水やシリカゲルに引きつけられ、固着しやすくなると推定される。湿性沈着で水溶性イオン NH_4^+ を含む水蒸気等も吸着される。その一方でシリカゲルは、有機化合物をあまり吸着しないため、雑ガスの吸着能力が劣る。目的ガスのうちメタンガス（ CH_4 ）は非極性分子であり通過しやすく、また、一酸化炭素（ CO ）は、殆ど分極しないため通過しやすくなっている。

従って、活性炭は主に雑ガスを吸着し、シリカゲルは主に塩基性ガスを吸着する。

【００７４】

そして活性炭とシリカゲルは、両者とも固体表面に微細な凹凸のある多孔質で、比表面積が非常に大きい。吸着は固体表面で行われるので、比表面積が大きいほど一定量の固体の吸着能は大きくなる。

【００７５】

活性炭フィルタ６０では、その比表面積を１０００～１５００ m^2/g （好ましくは１

10

20

30

40

50

300～1400 m²/g)とし、細孔容積を0.5～0.6 ml/gとし、また、粒径を100～600 μmとした活性炭を用いて厚みを1 mm～3 mmの層とした。

【0076】

また、シリカゲルフィルタ70は、その比表面積を500～800 m²/g (好ましくは600～750 m²/g)とし、平均細孔径を3.0～4.0 Å (好ましくは1.0～3.0 Å)とし、細孔容積を0.4～0.5 ml/gとし、また、粒径を100～600 μmとしたシリカゲルを用いて厚みを1 mm～3 mmの層とした。なお、これら数値の決定理由については後述する。

【0077】

これら活性炭フィルタ60およびシリカゲルフィルタ70による雑ガスおよび塩基性ガスの除去は以下になる。

【0078】

まず、上流側の活性炭フィルタ60は、雑ガス(アルコール蒸気、シロキサン化合物類、SO_x、NO_x、その他VOC類等)の多くおよび塩基性ガス(NH₃ガス)の一部を吸着する。活性炭フィルタ60は、雑ガスを重点的に吸着するが、塩基性ガス(NH₃ガス)も一定量を吸着させる。しかしながら活性炭フィルタ60のNH₃ガスの吸着力は充分ではなく、NH₃ガスの一部は活性炭フィルタ60を通過してシリカゲルフィルタ70まで到達する。また、雑ガスも一部がシリカゲルフィルタ70まで到達する。

【0079】

シリカゲルフィルタ70は、上流にある活性炭フィルタ60と比較すると、より多くのNH₃ガスを吸着することができ、活性炭フィルタ60のみでは防ぎきれなかったNH₃ガスのガスセンサ素子10への到達を防ぐことが可能となる。このように活性炭と比較してNH₃ガスに対する吸着能力が高いシリカゲルを下流側に配置することにより活性炭フィルタ60で吸着できなかったNH₃ガスを確実に吸着し、殆どのNH₃ガスを除去することが可能となる。また、シリカゲルフィルタ70でも雑ガスも吸着するため、活性炭フィルタ60およびシリカゲルフィルタ70で雑ガスおよび塩基性ガスを殆ど除去する。

【0080】

続いて活性炭フィルタ60や活性炭の諸条件、および、シリカゲルフィルタ70やシリカゲルの諸条件について説明する。

【0081】

まず、活性炭フィルタ60およびシリカゲルフィルタ70のそれぞれの厚さについて説明する。拡散速度を維持する限界の厚さまでシリカゲルフィルタ70を厚くする。この際に、厚さを薄くするため極微量のNH₃ガスが活性炭フィルタ60やシリカゲルフィルタ70を通過することは許容する。

【0082】

そこで、拡散速度を損なうことない厚さであり、かつ、NH₃ガスの混入を最小限とするようなシリカゲルフィルタ70の厚さを割り出すように実験し、活性炭フィルタ60およびシリカゲルフィルタ70の厚さはともに1 mm～3 mmが好ましいことを本発明者は実験により確認した。この場合には微量のNH₃ガスが混入しても、センサ抵抗値は誤検出に至らない僅かな変化とすることができる。また、目的ガスの拡散速度も良好な数値を確保できる。

【0083】

続いて活性炭フィルタ60の活性炭、および、シリカゲルフィルタ70のシリカゲルの比表面積、細孔容積、平均細孔径について検討する。まず、比較実験によりシリカゲルの比表面積、細孔容積、平均細孔径について検討した。図3で示すように物性の異なる3種類のシリカゲルA、B、Cをフィルタ材料として用いる。実験のため、図4で示すようにシリカゲルフィルタ70のみ搭載したガスセンサ2を製作した。このガスセンサ2はガス検出装置100に接続されている。このガスセンサ2に対してNH₃ガス曝露試験を行った。

【0084】

10

20

30

40

50

シリカゲル A, B, C の NH_3 ガス曝露試験中のセンサ抵抗値のログデータを、シリカゲル A, B, C 別に図 5, 図 6, 図 7 に示す。図 5, 図 6, 図 7 は、ともに通常大気中で一定期間にわたりガス検出装置 100 を駆動させたときのセンサ抵抗値の挙動、および、ある時点 T でこのガス検出装置 100 に NH_3 ガスを曝露したときのセンサ抵抗値の挙動を表している。実験条件として、実環境に比べて厳しい条件である NH_3 濃度総曝露量 $383 \text{ ppm} \cdot \text{h}$ ($10 \text{ ppm} \times 38.3 \text{ h}$)、周囲温度 20°C 、相対湿度 60% とした。また、粒径を同じとして拡散速度を一定にし、シリカゲルフィルタ 70 の厚みをいずれも 3 mm と同じにした。

【0085】

なお、これら図 5, 図 6, 図 7 の特性図では一のガスセンサ 2 の特性を示すものであるが、この実験では同種の多数サンプルのガスセンサ 2 を用いて実験を行っており、いずれも同じ傾向が示されたため、一のガスセンサ 2 の特性のみを代表的に図示している。

【0086】

図 6, 図 7 では、時点 T からしばらくの間はセンサ抵抗値が大幅に変化している。 NH_3 ガスの曝露後にセンサ抵抗値が少なくなり、例えば数時間にわたりその傾向が続いている。シリカゲル B, C では NH_3 ガスがガスセンサ素子 10 に到達したため、センサ抵抗値が急激に下がっている。

【0087】

図 5 では、時点 T の経過後でもセンサ抵抗値が減少しない。これはシリカゲル A によるシリカゲルフィルタ 70 が NH_3 ガスを吸着し、 NH_3 ガスがガスセンサ素子 10 に到達しないようにしていると考えられるため、シリカゲル A がアンモニア吸着に対して最も効果が高いと考えられる。このシリカゲル A によるシリカゲルフィルタ 70 の上流にさらに活性炭フィルタ 60 を配置したときはより吸着性能が高いことが想定される。

【0088】

そして、本願発明者は、このシリカゲル A の物性を基準として、シリカゲルの比表面積、細孔容積、平均細孔径を数値的に変化させてこの実験を行い、その比表面積を $500 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ (好ましくは $600 \sim 750 \text{ m}^2/\text{g}$) とし、平均細孔径を $3.0 \sim 4.0 \text{ \AA}$ (好ましくは $1.0 \sim 3.0 \text{ \AA}$) とし、細孔容積を $0.4 \sim 0.5 \text{ ml/g}$ とし、また、粒径を $100 \sim 600 \text{ \mu m}$ のシリカゲルを用いて厚みを $1 \text{ mm} \sim 3 \text{ mm}$ の層とした (以下、シリカゲル条件という) ときにセンサ抵抗値に際だった変化がないとの知見を得た。

【0089】

NH_3 分子径が $3.0 \sim 4.0 \text{ \AA}$ であり、少なくとも、平均細孔径が $3.0 \text{ \AA}$ 以上であることが必要である。また、センサ抵抗値が図 6, 図 7 で示すように急激に減少するような異常が生じない上限値が $4.0 \text{ \AA}$ である。よって、平均細孔径を少なくとも $3.0 \sim 4.0 \text{ \AA}$ は必要であると決定した。そして、この内で平均細孔径が $1.0 \sim 3.0 \text{ \AA}$ のときは、センサ抵抗値の変化が小さく所定基準の範囲内であることを実験により確認した。

【0090】

続いて、同様な比較実験により活性炭の比表面積、細孔容積、平均細孔径について検討した。実験のため、図 8 で示すように活性炭フィルタ 60 のみ搭載したガスセンサ 3 を製作した。このガスセンサ 3 はガス検出装置 100 に接続されている。なお、この実験では活性炭フィルタ 60 に雑ガスを通過させ、雑ガスを除去できるか否かについて検討した。

【0091】

そして、本願発明者は、活性炭の比表面積、細孔容積、平均細孔径を数値的に変化させて実験を行い、その比表面積を $1000 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ (好ましくは $1300 \sim 1400 \text{ m}^2/\text{g}$) とし、細孔容積を $0.5 \sim 0.6 \text{ ml/g}$ とし、また、粒径を $100 \sim 600 \text{ \mu m}$ とした活性炭を用いて厚みを $1 \text{ mm} \sim 3 \text{ mm}$ の層とした (以下、活性炭条件という) ときに雑ガスを大幅に除去できるとの知見を実験により得た。

【0092】

続いて、活性炭フィルタ単体の吸着能力、シリカゲルフィルタ単体の吸着能力、および、本発明の活性炭フィルタおよびシリカゲルフィルタによる積層フィルタの吸着能力につ

10

20

30

40

50

いて検証する。

【0093】

図9は、雑ガスおよび塩基性ガスの除去能力試験の結果を示す。本発明のガスセンサ1を用いるガス検出装置100の吸着能力について検証する。実験条件として、実環境に比べて厳しい条件である NH_3 濃度総曝露量 $383\text{ ppm}\cdot\text{h}$ ($10\text{ ppm}\times 38.3\text{ h}$)、周囲温度 20°C 、相対湿度 60% とした。また、活性炭やシリカゲルの粒径を同じとして拡散速度を一定にした。また、活性炭フィルタ60と、シリカゲルフィルタ70と、の厚みを同じ 3 mm にした。

【0094】

図9の比較例1は図4で示されるガスセンサ2を用い、シリカゲルフィルタ70で、上記のシリカゲル条件を満たすシリカゲル（例えば図3のシリカゲルA）を用いたものである。比較例1では、 NH_3 ガスの吸着に優れているが、分子量の大きいガスに対する吸着能力が劣るという結果となった。

10

【0095】

図9の比較例2は図4で示されるガスセンサ2を用い、シリカゲルフィルタ2を上記のシリカゲル条件を満たさないシリカゲル（例えば図3のシリカゲルB、C）を用いたものである。比較例2では NH_3 ガスを十分に吸着できなかった。

【0096】

図9の比較例3は図8で示されるガスセンサ3を用い、活性炭フィルタ60を上記の活性炭条件を満たす活性炭を用いたものである。比較例3では、分子量の大きいガスを安定して吸着し、 NH_3 ガスも不十分ではあるが吸着するという結果となった。

20

【0097】

図9の本発明は図1で示されるガスセンサ1を用い、活性炭フィルタ60が上記の活性炭条件を満たし、かつシリカゲルフィルタ70が上記のシリカゲル条件を満たすものである。本発明では、分子量の大きい雑ガスや NH_3 ガスも安定して吸着するという結果となった。

【0098】

さらに、このガスセンサ1を用い、通常大気中で一定期間にわたりガス検出装置100を駆動させたときのセンサ抵抗値の挙動、および、ある時点Tでこのガス検出装置100に NH_3 ガスを曝露したときのセンサ抵抗値の挙動を図10に示す。図10では、ある時点Tの経過後もセンサ抵抗値がほぼ一定値で所定基準（例えば、センサ抵抗値の変化が所定範囲内（数%内）を満たしており、 NH_3 ガスを効率的に吸着していると考えられる。

30

【0099】

このような本発明のガスセンサ1では、流入口41、活性炭フィルタ60、シリカゲルフィルタ70を経て、ガスセンサ素子10まで検出対象ガスが到達するが、活性炭フィルタ60とシリカゲルフィルタ70とを併用しているため、検出対象ガスの中から、雑ガスと、 NH_3 ガス（塩基性ガス）と、をほぼ除去しており、ガスセンサ素子10まで到達する雑ガスや塩基性ガスを微量にしている。

【0100】

このうちシリカゲルフィルタ70単体でも NH_3 ガスを十分に吸着する能力を有するが、本発明ではその上流側にある活性炭フィルタ60が少なくない NH_3 ガスを予め吸着するようにしたので、下流側にあるシリカゲルフィルタ70では少量の NH_3 ガスを確実に吸着することとなり、ガスセンサ素子10へ到達する NH_3 ガスはごく微量となる。また、活性炭フィルタ60が雑ガスを多く吸着するため、シリカゲルフィルタ70は残る NH_3 ガスの吸着に特化することになり、この点でも NH_3 ガスの吸着能力を高めている。

40

【0101】

以上、本発明のガスセンサおよびガス検出装置について説明した。

なお、ガスセンサに搭載されるガスセンサ素子10は半導体式ガスセンサであるものとして説明したが、それ以外にも、接触燃焼式ガスセンサ素子や電気化学式ガスセンサ素子を搭載したガスセンサとしても良い。特に塩基性ガスの影響を受けやすい電気化学式ガス

50

センサ素子を用いる場合に効果を発揮する。

【0102】

また、活性炭フィルタ60は上流側に、シリカゲルフィルタ70は下流側に配置されるものとして説明した。しかしながら、シリカゲルフィルタ70を上流側に、活性炭フィルタ60を下流側に配置しても本発明の実施は可能である。ただ、アンモニア除去の観点からみると、本形態のように活性炭フィルタ60を上流側に配置してアンモニアガスがある程度吸着させ、下流側のアンモニア吸着力の高いシリカゲル70にて残るアンモニアガスを確実に吸着することでアンモニア除去能力を高めており、活性炭フィルタ60は上流側に、シリカゲルフィルタ70は下流側に配置することが好ましい。

【0103】

また、塩基性ガスをアンモニアガスとして説明したが、例えば、家庭で生ゴミの臭いなどに含まれるトリエチルアミン、トリメチルアミン等のアミン類の塩基性ガスの吸着にも一定の効果が見込まれる。

【0104】

このような本発明のガスセンサおよびガス検出装置によれば、活性炭フィルタ60とシリカゲルフィルタ70とを併用することで、従来の活性炭フィルタのみでは十分な吸着が見込めなかった塩基性ガス(NH_3 ガス)を殆ど吸着し、塩基性ガス(NH_3 ガス)が共存する雰囲気下にガスセンサやガス検出装置が曝露されても、塩基性ガス(NH_3 ガス)が所定基準(ガスセンサ素子10へ塩基性ガス(NH_3 ガス)が到達してもセンサ抵抗値の変動がない程度が通過する量)となるまで除去されるため、ガスセンサ素子の塩基性ガス(NH_3 ガス)による誤検出を防止し、長期に亘り安定な特性のガス検出装置が可能になる。

【0105】

また、検出対象ガスがケース体40の外からガスセンサ素子10まで到達する拡散速度は、遅延が少ない実用可能な速度とした。この拡散速度は、活性炭フィルタ60の活性炭の粒径と、シリカゲルフィルタ70のシリカゲルの粒径と、をそれぞれ変更して実験的に決定した。この際に、活性炭の粒径とシリカゲルの粒径とをほぼ同一とすることで速度を設定しやすくした。

【0106】

また、雑ガスなどがガスセンサ素子10まで到達してもヒーター層13の間欠駆動時の加熱により燃焼除去されることとなり、やはり誤検出を防止できる。これら活性炭フィルタ60、シリカゲルフィルタ70、ガス選択燃焼層15dにより、雑ガスおよび塩基性ガスの殆どが除去され、誤検出するおそれを著しく低減させた。

【産業上の利用可能性】

【0107】

このような本発明のガスセンサやガス検出装置は、一般家庭や厨房のようにアンモニア等の塩基性ガスがある雰囲気下でも利用でき、耐環境性を向上させたものとなっている。

【符号の説明】

【0108】

100：ガス検出装置

1：ガスセンサ

10：ガスセンサ素子

11：Si基板

12：熱絶縁支持層

13：ヒーター層

14：電気絶縁層

15：ガス検知部

15a：接合層

15b：感知層電極

15c：ガス感知層(SnO_2 層)

10

20

30

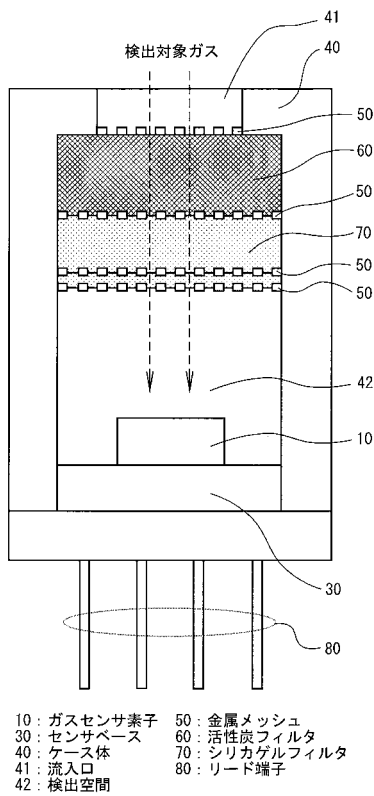
40

50

- 15d : ガス選択燃焼層 (触媒担持 Al_2O_3 焼結材)
 20 : 駆動処理部
 30 : センサベース
 40 : ケース体
 41 : 流入口
 42 : 検出空間
 50 : 金属メッシュ
 60 : 活性炭フィルタ
 70 : シリカゲルフィルタ
 80 : リード端子

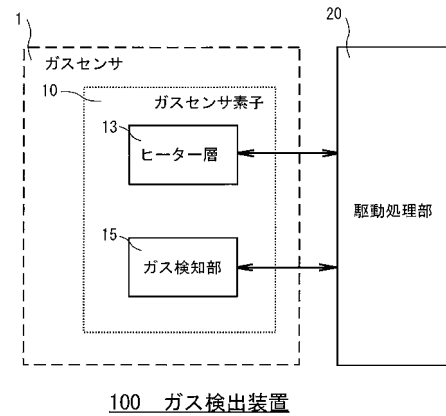
10

【図 1】



1 ガスセンサ

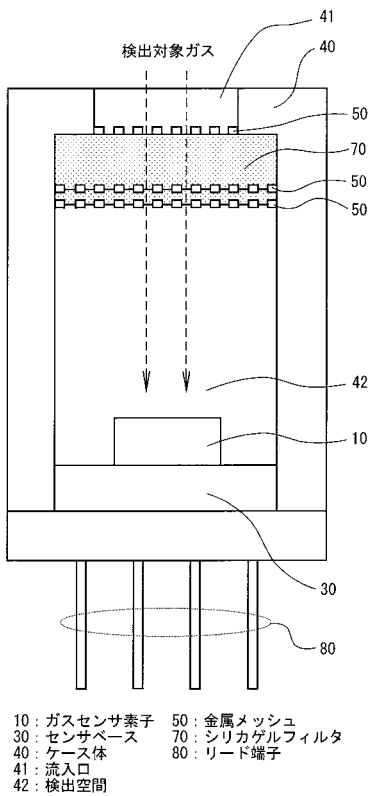
【図 2】



【図 3】

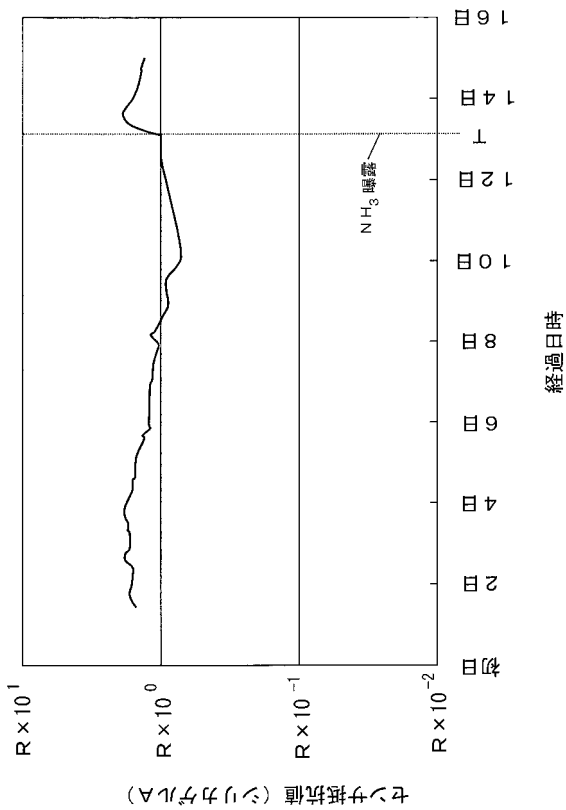
	シリカゲルA	シリカゲルB	シリカゲルC
比表面積 (m^2/g)	700	450	300
細孔容積 (mL/g)	0.4	0.8	1.2
平均細孔径 (Å)	20	70	200

【図 4】

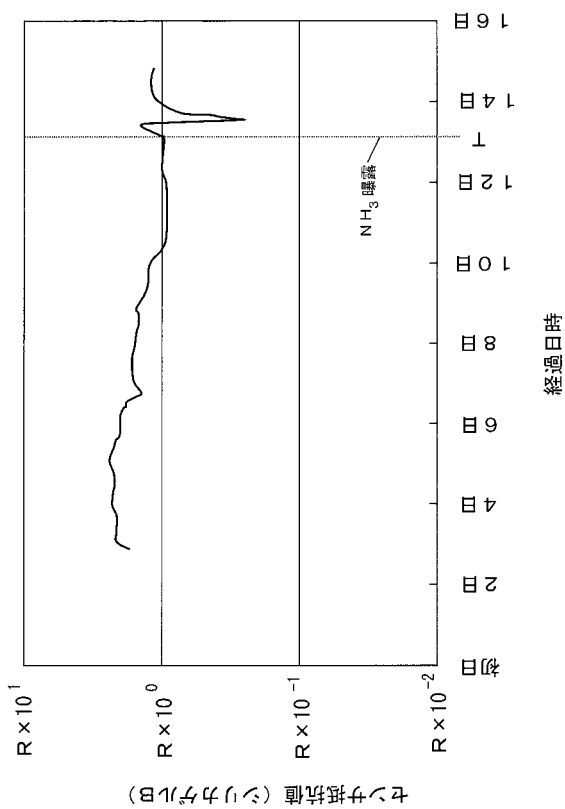


2 ガスセンサ

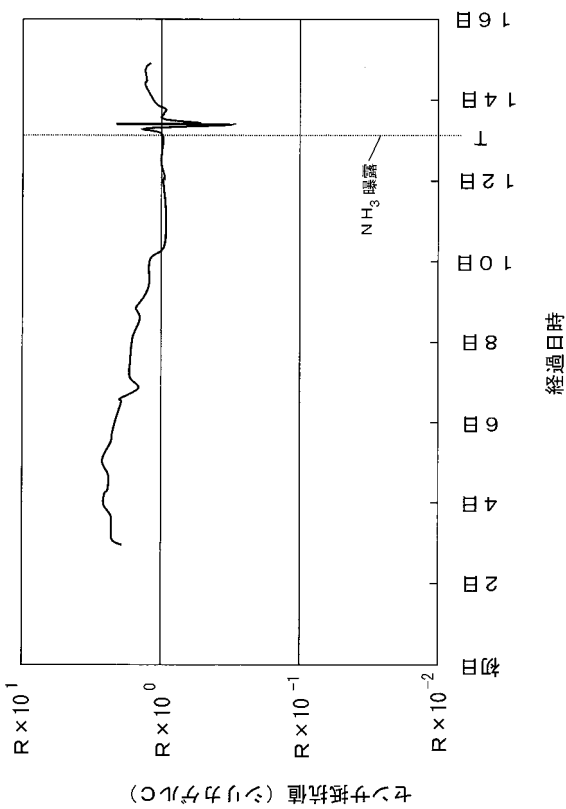
【図 5】



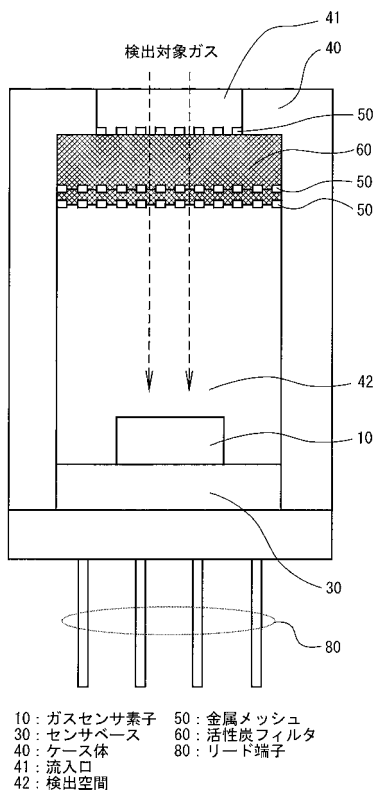
【図 6】



【図 7】



【図 8】

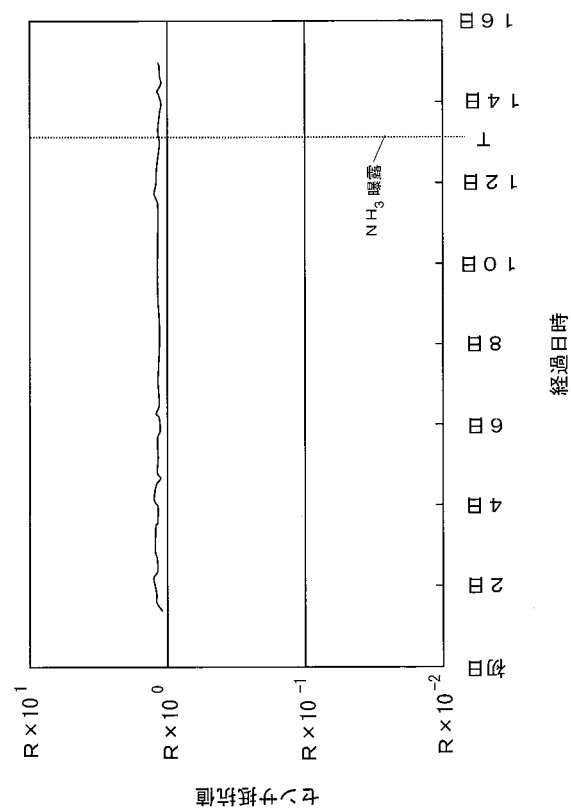


3 ガスセンサ

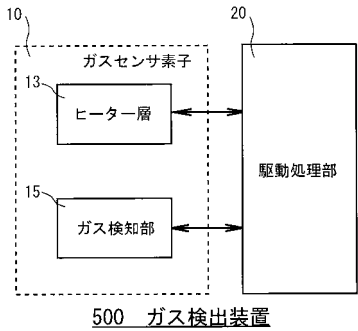
【図 9】

	フィルタ材料	D 5 (分子量=360)	NH ₃ (分子量=18)
比較例 1	シリカゲル	×	○
比較例 2	シリカゲル	△	×
比較例 3	活性炭	○	△
本発明	活性炭／シリカゲル積層	○	○

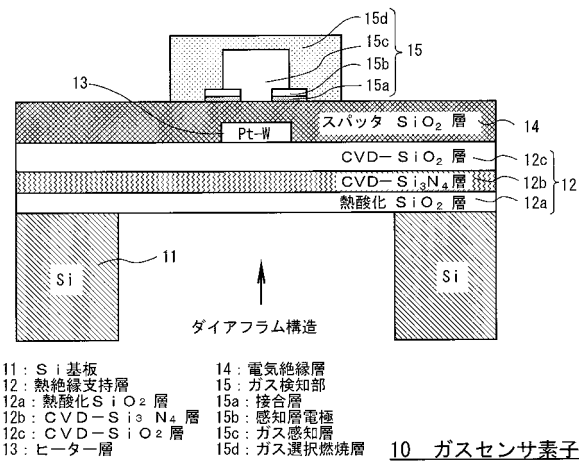
【図 10】



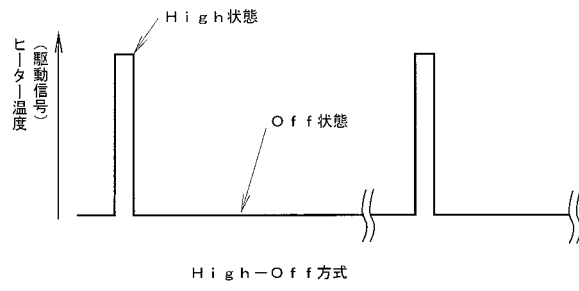
【図 11】



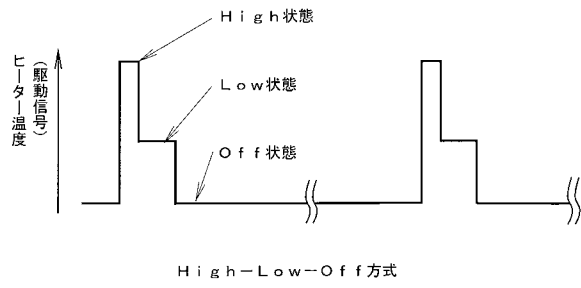
【図 12】



【図 13】



【図 14】



【図 15】

