(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119907915 A
(43)申请公布日 2025.04.29

(21)申请号 202380063346.3
(22)申请日 2023.08.31
(30)优先权数据
63/404,049 2022.09.06 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.03.03
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/031689 2023.08.31
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/053537 JA 2024.03.14
(71)申请人 新唐科技日本株式会社
地址 日本
(72)发明人 南川智宏 伊藤理 河合贤
本间运也 片山幸治
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 高迪
(51)Int.Cl.
G01N 27/12(2006.01)

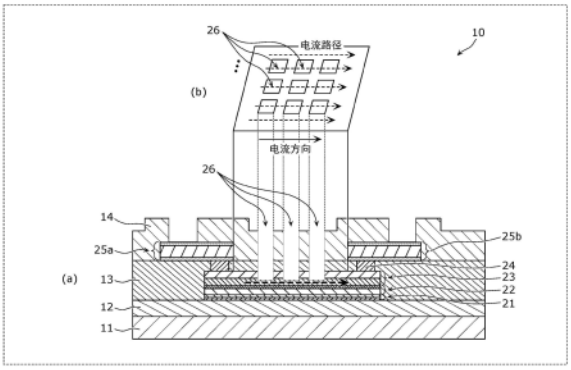
权利要求书1页 说明书9页 附图16页

(54)发明名称

氢检测元件及其制造方法

(57)摘要

氢检测元件(10)具备:面状的第一电极(21);面状的第二电极(23),与第一电极(21)对置地形成,具有由绝缘膜(保护膜(14)及第二绝缘膜(13))覆盖的主面,且具有主面上的绝缘膜的一部分开口而成为多个氢气导入口的多个露出部(26);金属氧化物层(22),被夹在第一电极(21)及第二电极(23)之间;及第一端子(25a)及第二端子(25b),在第二电极(23)的平面图中,在夹着多个露出部(26)的位置与第二电极(23)电连接,在向多个露出部(26)导入了氢气时,第一端子(25a)及第二端子(25b)间的电阻变化。



CN 119907915 A

1.一种氢检测元件,具备:

面状的第一电极;

面状的第二电极,与所述第一电极对置地形成,具有由绝缘膜覆盖的主面,且具有所述主面上的所述绝缘膜的一部分开口而成为氢气导入口的多个露出部;

金属氧化物层,被夹在所述第一电极及所述第二电极之间;以及

第一端子及第二端子,在所述第二电极的平面图中,在夹着所述多个露出部的位置与所述第二电极电连接,

在向所述多个露出部导入了氢气时,所述第一端子及所述第二端子间的电阻变化。

2.根据权利要求1所述的氢检测元件,

所述多个露出部在所述第二电极的平面图中具有相同形状。

3.根据权利要求2所述的氢检测元件,

所述形状为矩形形状或椭圆形状。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的氢检测元件,

所述多个露出部的第二方向的最大尺寸与第一方向的最大尺寸相同,所述第一方向是将所述第一端子和所述第二端子连结的方向,所述第二方向是与所述第一方向垂直且与所述主面平行的方向。

5.根据权利要求1~3中任一项所述的氢检测元件,

所述多个露出部的第二方向上的最大尺寸比第一方向上的最大尺寸小,所述第一方向是将所述第一端子和所述第二端子连结的方向,所述第二方向是与所述第一方向垂直且与所述主面平行的方向。

6.根据权利要求1~3中任一项所述的氢检测元件,

所述多个露出部的第二方向上的最大尺寸为2μm以下,所述第二方向是与将所述第一端子和所述第二端子连结的第一方向垂直且与所述主面平行的方向。

7.根据权利要求1~3中任一项所述的氢检测元件,

所述多个露出部包括沿着第一方向排列的多个露出部,所述第一方向是将所述第一端子与所述第二端子连结的方向。

8.根据权利要求1~3中任一项所述的氢检测元件,

所述多个露出部包括沿着第二方向排列的多个露出部,所述第二方向是与将所述第一端子和所述第二端子连结的第一方向垂直且与所述主面平行的方向。

9.一种氢检测元件的制造方法,包括:

形成面状的第一电极的步骤;

在所述第一电极之上形成金属氧化物层的步骤;

在所述金属氧化物层之上形成第二电极的步骤;

形成与所述第二电极电连接的第一端子和第二端子的步骤;

形成覆盖所述第二电极的绝缘膜的步骤;以及

将所述绝缘膜中的在所述第二电极的平面图中夹在所述第一端子和所述第二端子之间的多个部位去除,从而在所述第二电极的主面上形成成为多个氢气导入口的多个露出部的步骤,

在向所述多个露出部导入了氢气时,所述第一端子和所述第二端子之间的电阻发生变化。

氢检测元件及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氢检测元件及其制造方法,尤其涉及具有金属氧化物层被夹在两个电极之间的构造的氢检测元件。

背景技术

[0002] 以往,提出了具有金属氧化物层被两个电极夹持的结构的氢检测元件(例如,参照专利文献1)。

[0003] 专利文献1的氢检测元件具有从下方起层叠有第一电极、金属氧化物层、第二电极以及绝缘膜的构造。通过使绝缘膜的一部分开口,形成成为向第二电极的氢气导入口的露出部。利用氢检测元件的电阻值根据向露出部导入的氢气的浓度而变化的情况,来检测氢气的浓度。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2018/123674号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 然而,在专利文献1的氢检测元件中,存在每个氢检测元件对氢的反应特性(即,电阻值的变化量)产生个体偏差的问题。此外,“个体偏差”是指制造出的每个氢检测元件的特性的偏差,以下也简称为“偏差”。

[0009] 因此,本公开的目的在于提供一种具有抑制了反应特性的偏差的特征性结构的氢检测元件及其制造方法。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 为了实现上述目的,本公开的一个方式所涉及的氢检测元件具备:面状的第一电极;面状的第二电极,与所述第一电极对置地形成,具有由绝缘膜覆盖的主面,且具有所述主面上的所述绝缘膜的一部分开口而成为氢气导入口的多个露出部;金属氧化物层,被夹在所述第一电极以及所述第二电极之间;以及第一端子以及第二端子,在所述第二电极的平面图中,在夹着所述多个露出部的位置与所述第二电极电连接,在向所述多个露出部导入了氢气时,所述第一端子以及所述第二端子间的电阻变化。

[0012] 为了实现上述目的,本公开的一个方式所涉及的氢检测元件的制造方法包括:形成面状的第一电极的步骤;在所述第一电极之上形成金属氧化物层的步骤;在所述金属氧化物层之上形成第二电极的步骤;形成与所述第二电极电连接的第一端子以及第二端子的步骤;形成覆盖所述第二电极的绝缘膜的步骤;以及将所述绝缘膜中的在所述第二电极的平面图中夹在所述第一端子以及所述第二端子之间的多个部位除去,从而在所述第二电极的主面上形成成为多个氢气导入口的多个露出部的步骤,在向所述多个露出部导入了氢气时,所述第一端子以及所述第二端子间的电阻发生变化。

[0013] 发明效果

[0014] 根据本公开,提供具有抑制了反应特性的偏差的特征性结构的氢检测元件及其制造方法。

附图说明

[0015] 图1是表示实施方式的氢检测元件的结构的图。

[0016] 图2A是表示实施方式的一个氢检测元件所具有的多个露出部的个数、形状以及配置位置的变化的图。

[0017] 图2B是表示实施方式的一个氢检测元件所具有的多个露出部的个数、形状以及配置位置的其他变化的图。

[0018] 图2C是表示实施方式的一个氢检测元件所具有的多个露出部的个数、形状以及配置位置的其他变化的图。

[0019] 图3A是表示实施方式的氢检测元件的制造方法的剖视图。

[0020] 图3B是表示实施方式的氢检测元件的制造方法(后续)的剖视图。

[0021] 图3C是表示实施方式的氢检测元件的制造方法(后续)的剖面图。

[0022] 图3D是表示实施方式的氢检测元件的制造方法(后续)的剖面图。

[0023] 图4是表示关于以往及实施方式的氢检测元件的反应特性的偏差的实验结果的图。

[0024] 图5A是表示具有5μm□的主体部和3μm□的一个露出部的氢检测元件的每个晶片的传感器电阻的偏差分布的图。

[0025] 图5B是表示具有3μm□的主体部和1.8μm□的一个露出部的氢检测元件的每个晶片的传感器电阻的偏差分布的图。

[0026] 图5C是表示具有2μm□的主体部和1.2μm□的一个露出部的氢检测元件的每个晶片的传感器电阻的偏差分布的图。

[0027] 图5D是表示具有1.5μm□的主体部和0.9μm□的一个露出部的氢检测元件的每个晶片的传感器电阻的偏差分布的图。

[0028] 图5E是表示具有5μm□的主体部和1.5μm□的四个露出部的氢检测元件的每个晶片的传感器电阻的偏差分布的图。

[0029] 图5F是表示具有5μm□的主体部和1μm□的九个露出部的氢检测元件的每个晶片的传感器电阻的偏差分布的图。

[0030] 图6是表示关于实施方式的氢检测元件的传感器电阻偏差与露出部在第二方向上的尺寸的依赖性的实验结果的图。

[0031] 图7是表示反映从图6所示的实验结果得到的见解的实施方式的一个氢检测元件所具有的多个露出部的配置例的图。

[0032] 图8是说明关于具有正方形图案的露出部的氢检测元件的电阻偏差与露出部的开口尺寸的依赖性的实验结果的图。

[0033] 图9是说明关于实施方式的一个氢检测元件具有的露出部的总开口面积的实验结果的图。

具体实施方式

[0034] (发明人等得到的见解)

[0035] 在专利文献1所公开的氢检测元件中,查明了产生反应特性的偏差的原因,结果发现,依赖于通过使绝缘膜开口而形成的、成为向第二电极的氢气导入口的露出部的形成结果,产生氢检测元件的反应特性的偏差。即,发现在通过干式蚀刻使绝缘膜开口时,有时在第二电极的露出部产生构成第二电极的Pt层的残膜偏差,由于这样的Pt残膜偏差,产生反应特性的偏差。

[0036] 因此,发明人尝试使绝缘膜的开口尺寸比以往小来制造氢检测元件。由此,能够确认降低了反应特性的偏差。然而,在开口的面积小的情况下,对氢的反应量降低,氢检测元件的传感器特性(即,对氢的灵敏度)恶化。

[0037] 因此,发明人尝试通过使绝缘膜的开口尺寸比以往小,并且使每一个氢检测元件设置的开口的个数不是以往那样的一个而是多个,来确保与氢反应的总面积,制造氢检测元件。其结果,能够制造具有在维持期望的传感器特性(即,对氢的灵敏度)的同时抑制了反应特性的偏差的特征性结构的氢检测元件。

[0038] (实施方式)

[0039] 以下,使用附图对实施方式的氢检测元件及其制造方法进行详细说明。此外,以下说明的实施方式均表示本公开的一个具体例。以下的实施方式所示的数值、形状、材料、构成要素、构成要素的配置位置以及连接方式、步骤、步骤的顺序等是一个例子,并非旨在限定本公开。另外,各图并不一定是严格图示的图。在各图中,对实质上相同的结构标注相同的附图标记,省略或简化重复的说明。

[0040] 图1是表示实施方式的氢检测元件10的构造的图。更详细而言,图1的(a)是表示氢检测元件10的层叠构造的剖视图,图1的(b)是氢检测元件10的第一端子25a与第二端子25b之间的区域(即,观察露出部26)的俯视图。此外,在图1的(a)和(b)中,虚线箭头表示电流流动的方向。

[0041] 在图1的(a)中,氢检测元件10具有从下方起层叠有半导体基板11、第一绝缘膜12、第一电极21、金属氧化物层22、第二电极23、布线间插塞24、第一端子25a以及第二端子25b、以及保护膜14的构造。第一电极21、金属氧化物层22、第二电极23、及布线间插塞24的侧方、及第二电极23的上表面由第二绝缘膜13覆盖。

[0042] 如图1的(b)所示,在氢检测元件10的俯视下,在夹在第一端子25a和第二端子25b之间的区域中的多个部位(在此为九个部位),最上层的保护膜14、其下方的第二绝缘膜13以及其下方的第二电极23中的一部分(上层部分)被除去而开口,形成有成为向第二电极23的主面(即,上表面)的氢气导入口的露出部26。另外,在第一端子25a及第二端子25b的上表面的一部分,保护膜14的一部分也被除去,形成有用于与第一端子25a及第二端子25b电接触的孔。

[0043] 具有这样的构造的氢检测元件10是在向多个露出部26导入了氢气时第一端子25a与第二端子25b之间的电阻变化的电阻变化元件。即,在氢气暴露于多个露出部26的氢环境下,对氢检测元件10的第一端子25a与第二端子25b之间施加电压,使电流向图示的方向流动,由此取得第一端子25a与第二端子25b之间的电阻值。所取得的电阻值与氢气的浓度对应。

[0044] 此外,氢检测元件10作为最低限度的构成要素,只要具备图1所示的构造物中的(1)面状的第一电极21、(2)面状的第二电极23、(3)被夹在第一电极21以及第二电极23之间的金属氧化物层22、(4)在第二电极23的平面图中在夹着多个露出部26的位置与第二电极23电连接的第一端子25a以及第二端子25b即可,上述第二电极23与第一电极21对置地形成,具有被绝缘膜(保护膜14以及第二绝缘膜13)覆盖的主面,并且具有主面上的绝缘膜的一部分开口而成为多个氢气导入口的多个露出部26。

[0045] 另外,多个露出部26的个数、形状以及配置位置不限于图1的(b)所示的情况。图2A～图2C是表示实施方式的一个氢检测元件10具有的多个露出部26的个数、形状以及配置位置的变化的图。此外,在图2A～图2C中,将连结第一端子25a和第二端子25b的电流方向称为第一方向,将与第一方向垂直且与第二电极23的主面平行的方向称为第二方向。

[0046] 在图2A中,多个露出部26在第一方向和第二方向中的任一方向上观察都呈直线状排列,整体呈格子状配置。更详细而言,在图2A的(a)中,在第一方向上较长地延伸的长方形的露出部26在第一方向上排列三个,在第二方向上排列四个,合计配置有12个。在图2A的(b)中,圆形的露出部26在第一方向上排列四个,在第二方向上也排列3个,合计配置有12个。在图2A的(c)中,在第一方向上较长地延伸的椭圆形(“椭圆形I”)的露出部26在第一方向上配置一个,在第二方向上排列三个,合计配置三个。在图2A的(d)中,沿第一方向延伸的椭圆形(“椭圆形II”)的露出部26在第一方向上排列三个,在第二方向上也排列三个,合计配置有九个。

[0047] 在图2B中,多个露出部26在第一方向和第二方向的任一方向上观察都呈直线状排列,作为整体,按每行以在第一方向上错开的交错配置(“交错配置I”)配置。更详细而言,在图2B的(a)中,在第一方向上较长地延伸的长方形的露出部26在第一方向上排列四个的行和排列三个的行在第二方向上交替地替换,合计配置有18个。在图2B的(b)中,圆形的露出部26在第一方向上四个排列的行和三个排列的行在第二方向上交替地替换,合计配置有18个。在图2B的(c)中,在第一方向上较长地延伸的椭圆形的露出部26在第一方向上排列四个的行和排列三个的行在第二方向上交替地替换,合计配置有18个。在图2B的(d)中,正方形的露出部26在第一方向上四个排列的行和三个排列的行在第二方向上交替地替换,合计配置有18个。

[0048] 在图2C中,多个露出部26在第一方向和第二方向的任一方向上观察都呈直线状排列,作为整体,以每隔一列在第二方向上错开的交错配置(“交错配置II”)配置。更详细而言,在图2C的(a)中,在第一方向上较长地延伸的长方形的露出部26在第二方向上排列四个的列和排列三个的列在第一方向上交替地替换,合计配置有18个。在图2C的(b)中,圆形的露出部26在第二方向上排列四个的列和排列三个的列在第一方向上交替地替换,合计配置有18个。在图2C的(c)中,在第一方向上较长地延伸的椭圆形的露出部26在第二方向上排列四个的列和排列三个的列在第一方向上交替地替换,合计配置有18个。在图2C的(d)中,正方形的露出部26在第二方向上排列四个的列和排列三个的列在第一方向上交替地替换,合计配置有18个。

[0049] 此外,实施方式的一个氢检测元件10所具有的多个露出部26的形状不限于图2A～图2C所示的矩形、圆形、椭圆形,也可以是菱形、其他多边形。

[0050] 图3A～图3D是表示实施方式的氢检测元件10的制造方法的剖视图。

[0051] 首先,如图3A所示,在半导体基板11上使用CVD(Chemical Vapor Deposition:化学气相沉积)法等形成的P-TEOS等的第一绝缘膜12上,使用例如溅射法等,形成由TiN或TaN等金属化合物构成的第一电极21的层、由Ta_2O_5或TaO_x与Ta_2O_5的层叠体等构成的金属氧化物层22、以及由Pt和TiN的层叠体等构成的第二电极23的层后,使用光刻法和干式蚀刻法等,对第一电极21的层、金属氧化物层22和第二电极23的层加工成所期望的图案,由此形成氢检测元件的主体部10a。

[0052] 接着,如图3B所示,对于所形成的氢检测元件的主体部10a,使用CVD法等由P-TEOS等第二绝缘膜13覆盖,使用光刻法及干式蚀刻法等形成孔状的开口孔,使用CVD法等对该开口孔埋设TiN及W的层叠体等,进而,使用CMP(Chemical Mechanical Polishing:化学机械抛光)法或回蚀刻法等除去不需要的部分,由此形成用于将氢检测元件的第二电极23与之后形成的第一端子25a及第二端子25b电连接的布线间插塞24。

[0053] 接着,如图3C所示,在布线间插塞24以及第二绝缘膜13上,使用溅射法等形成AlCu、TiN以及Ti的层叠等的金属膜,对该金属膜使用光刻法以及干式蚀刻法等加工成所希望的图案,从而形成第一端子25a以及第二端子25b。由此,氢检测元件的第二电极23与第一端子25a及第二端子25b通过布线间插塞24电连接。

[0054] 然后,如图3D所示,使用CVD法等形成P-SiON等的保护膜14,使用光刻法及干式蚀刻法等对该保护膜14加工成所希望的图案,从而形成在第一端子25a及第二端子25b上的一部分具有开口的保护膜14,最后,使用光刻法及干式蚀刻法等,除去氢检测元件的主体部10a上的保护膜14、第二绝缘膜13及第二电极23的一部分,从而形成成为使成为用于氢检测的催化剂层的第二电极23的Pt层露出的开口的多个露出部26,由此完成氢检测元件10。

[0055] 接着,说明如以上那样制造的本实施方式的氢检测元件10对氢的反应特性。

[0056] 图4是表示关于以往及实施方式的氢检测元件的反应特性的偏差的实验结果的图。在此,示出了针对除了露出部的形成以外通过相同的制造工艺制造的以往和实施方式的氢检测元件测量出的反应特性的偏差。

[0057] 更详细而言,图4的(a1)表示实验中使用的以往的氢检测元件的俯视图,图4的(b1)表示实验中使用的以往的氢检测元件的剖视图,图4的(c1)表示表示以往的氢检测元件的氢反应特性(反应量的时间变化)的实验结果(横轴为测定时间,纵轴为反应量,测定样品为10个),图4的(d1)表示与图4的(c1)中得到的氢反应特性(反应量)具有相关关系的氢检测元件的电阻特性偏差(横轴为传感器电阻,纵轴为标准差,测定样品为240个)。

[0058] 图4的(a2)表示实验中使用的实施方式的氢检测元件的俯视图,图4的(b2)表示实验中使用的实施方式的氢检测元件的剖视图,图4的(c2)表示实验结果(横轴为测定时间,纵轴为反应量,测定样品为10个),该实验结果表示实施方式的氢检测元件的氢反应特性(反应量的时间变化),图4的(d2)表示与图4的(c2)中得到的氢反应特性(反应量)具有相关关系的氢检测元件的电阻特性偏差(横轴为传感器电阻,纵轴为标准差,测定样品为240个)。

[0059] 如图4的(a1)和(b1)所示,用于实验的以往的氢检测元件具有在主体部的上表面开口的大尺寸(3μm□)的一个露出部。与此相对,如图4的(a2)和(b2)所示,用于实验的实施方式的氢检测元件在主体部的上表面具有比以往的露出部小的尺寸(1μm□)的九个露出部。另外,“□”是指正方形。露出部的总开口面积在以往和实施方式中均为$9\mu m^2$。此外,在俯

视氢检测元件时,主体部相当于由第一端子和第二端子夹着的第二电极的区域。

[0060] 如图4的(c1)及(c2)所示,在氢反应特性的实验中,示出了相对于氢检测元件的露出部依次脉冲性地暴露100ppm/1000ppm/1%/4%的浓度的氢的情况下的氢检测元件的传感器电阻的时间变化(反应量)。比较图4的(c1)和图4的(c2)可知,与以往的氢检测元件相比,在实施方式的氢检测元件中,反应量的偏差被抑制为约1/4。

[0061] 比较图4的(d1)和图4的(d2)可知,与以往的氢检测元件相比,在实施方式的氢检测元件中,氢检测元件的传感器电阻偏差被抑制为约1/2。

[0062] 由此可知,关于设置于氢检测元件的露出部,即使是相同的总开口面积,通过减小每一个的尺寸且将个数设为多个,也能够抑制反应特性的偏差。

[0063] 图5A～图5F是表示与具有各种尺寸及个数的主体部及露出部的氢检测元件的传感器电阻的偏差相关的实验结果的图。横轴是确定制造氢检测元件时的晶片的切片No.,纵轴表示针对每个晶片得到的氢检测元件测量出的传感器电阻的值。在此,由于从一个晶片对60个氢检测元件进行采样,所以关于横轴的一个切片No.,示出了60个氢检测元件的传感器电阻值(×标记)、中央值(方框)、最大值以及最小值(横线)。在图表的上方和左下方示出了氢检测元件的主体部("RR")和露出部("HY")的尺寸和个数。另外,切片No.2～6和13～19、切片No.7、8、20、21、切片No.9、10、20、21、切片No.11、12、24分别是有意地改变Pt的膜厚而制成的晶片,因此传感器电阻的中央值不同。

[0064] 更详细而言,如在左下部示出图案图那样,图5A示出具有5μm□的主体部("RR")和3μm□的一个露出部("HY")的氢检测元件的每个晶片(即,每60个)的传感器电阻的偏差分布。此外,本图所示的氢检测元件的构造是图4的(a1)以及(b1)所示的以往的氢检测元件。

[0065] 图5B示出如在左下部示出图案图那样具有3μm□的主体部("RR")和1.8μm□的一个露出部("HY")的氢检测元件的每个晶片(即,每60个)的传感器电阻的偏差分布。

[0066] 图5C示出如在左下部示出图案图那样具有2μm□的主体部("RR")和1.2μm□的一个露出部("HY")的氢检测元件的每个晶片(即,每60个)的传感器电阻的偏差分布。

[0067] 图5D示出如在左下部示出图案图那样具有1.5μm□的主体部("RR")和0.9μm□的一个露出部("HY")的氢检测元件的每个晶片(即,每60个)的传感器电阻的偏差分布。

[0068] 图5E示出如在左下部示出图案图那样具有5μm□的主体部("RR")和1.5μm□的四个露出部("HY")的实施方式的氢检测元件的每个晶片(即,每60个)的传感器电阻的偏差分布。

[0069] 图5F示出如在左下部示出图案图那样具有5μm□的主体部("RR")和1μm□的九个露出部("HY")的实施方式的氢检测元件的每个晶片(即,每60个)的传感器电阻的偏差分布。此外,本图所示的氢检测元件的构造是图4的(a2)以及(b2)所示的实施方式的氢检测元件。

[0070] 若着眼于一个露出部("HY")的尺寸,则从大的一方开始,比较表示3μm□的情况的图5A、表示1.8μm□的情况的图5B、表示1.5μm□的情况的图5E、表示1.2μm□的情况的图5C、表示1μm□的情况的图5F、表示0.9μm□的情况的图5D可知,一个露出部("HY")的尺寸越小,传感器电阻的偏差大致越减小的倾向。

[0071] 另外,若着眼于主体部("RR")的尺寸为相同的5μm□且总开口面积为相同的9μm^2,但露出部("HY")的个数不同,则比较表示一个露出部("HY")的情况的图5A和表示九个露出

部(“HY”)的情况的图5F可知,关于设置于氢检测元件的露出部,即使是相同的总开口面积,通过减小每一个的尺寸且将个数设为多个,也能够抑制反应特性的偏差。

[0072] 图6是表示关于实施方式的氢检测元件的传感器电阻偏差与露出部26的第二方向上的尺寸的依赖性的实验结果的图。横轴表示露出部(“HY”)26的开口尺寸(μm),纵轴表示对具有这样的露出部26的由一个晶片制造的60个氢检测元件测量的电阻偏差(C.V.;Coefficient Variation;标准差相对于平均值的比例(%))。在标绘中,“□”表示露出部(“HY”)26的纵向尺寸,“X”表示露出部(“HY”)26的横向尺寸。在此,“横向尺寸”的“横向”是指第一方向(即,连结第一端子25a和第二端子25b的电流方向),“纵向尺寸”的“纵向”是指第二方向(即,与第一方向垂直且与第二电极23的主面平行的方向)。

[0073] 在图6中,标绘了具有四种露出部26的形状的氢检测元件的电阻偏差。第一类型是如图表的左上部的图案图所示,形成有三个具有纵3:横1的尺寸的露出部26的一个氢检测元件。第二类型是如在图表的中心的上部的图案图所示,形成有两个具有纵3:横1.5的尺寸的露出部26的一个氢检测元件。第三类型是如图表的右下部的图案图所示,形成有三个具有纵1:横3的尺寸的露出部26的一个氢检测元件。第四个种类是未图示图案图的标绘,是表示露出部(“HY”)26的纵向尺寸的“□”与表示露出部(“HY”)26的横向尺寸的“X”重叠的、即正方形图案的八个氢检测元件。

[0074] 另外,在图6中图示了表示露出部(“HY”)26的纵向尺寸与电阻偏差的相关性的近似曲线(“HY纵向尺寸相关线”、实线的曲线)和表示露出部(“HY”)26的横向尺寸与电阻偏差的相关性的近似曲线(“HY横向尺寸相关线”、虚线的曲线)。

[0075] 在图6中,根据“HY纵向尺寸相关线”的倾斜比“HY横向尺寸相关线”大可知,氢检测元件的电阻偏差较大地依赖于露出部26的纵向尺寸。进而,在图6中,露出部26的形状为长方形图案的标绘(在图表中示出了图案图的三个氢检测元件的标绘)从“HY横向尺寸相关线”大幅偏离。由此可知,通过减小纵向(即,与电流方向正交的第二方向)的尺寸,能够降低电阻偏差。如“HY纵向尺寸相关线”及虚线框所示,为了以满足现实上氢检测元件所要求的规格的方式控制电阻偏差,优选露出部26的纵向尺寸(即,第二方向的尺寸)为2μm以下。

[0076] 图7是表示反映了从图6所示的实验结果得到的见解(即,优选使露出部26的纵向尺寸为2μm以下)的实施方式的一个氢检测元件所具有的多个露出部26的配置例的图。

[0077] 在图7的(a)中,正方形的露出部26在电流方向(横向;第一方向)上排列三个,在纵向(第二方向)上排列三个,从而合计形成九个。在图7的(b)中,在电流方向(横向;第一方向)上延伸的长方形的露出部26通过在纵向(第二方向)上排列三个而合计形成有三个。在图7的(c)中,圆形的露出部26在电流方向(横向;第一方向)上排列三个,在纵向(第二方向)上排列三个,从而合计形成九个。在图7的(a)~(c)的任一个中,各露出部26的纵向(第二方向)的尺寸A1、A2以及A3均为2μm以下。

[0078] 图8是说明关于具有正方形图案的露出部的氢检测元件的电阻偏差与露出部的开口尺寸的依赖性的实验结果的图。更详细而言,图8的(a)是表示关于针对具有正方形图案的露出部的氢检测元件测量出的传感器电阻偏差与露出部的开口尺寸的依赖性的实验结果的图。横轴表示露出部的开口尺寸(正方形图案的一边的长度(μm)),纵轴表示具有这样的露出部的、由一个晶片制造的60个氢检测元件的电阻偏差(与图6同样的C.V.(%))。在图8的(a)中,如图例所示,针对25个晶片的每一个,标绘了关于得到的60个氢检测元件的数

据。图8的(b)表示4种具有正方形图案(4μm□、3m□、2μm□、1μm□)的露出部的氢检测元件的俯视图(露出部、主体部)。主体部的尺寸(正方形的一边的长度)为露出部的尺寸+1μm。

[0079] 从图8可知,露出部的正方形图案的尺寸越小,氢检测元件的电阻偏差越小。为了以满足现实上氢检测元件所要求的规格的方式收敛电阻偏差,期望是图示的“目标水平”以下的电阻偏差。即,露出部的正方形图案的尺寸(即,一边的尺寸)优选为2μm以下。

[0080] 图9是说明与实施方式的一个氢检测元件所具有的露出部的总开口面积相关的实验结果的图。在此,示出了向具有各种总开口面积的露出部的氢检测元件导入0.1%浓度的氢时的反应特性。更详细而言,图9的(a)表示向具有各种总开口面积的露出部的氢检测元件导入0.1%的浓度的氢时计测出的传感器电流(横轴;“氢反应量(mA)”)与检测时间(纵轴;“氢检测时间(元件单体)(sec)”)的关系。图9的(b)示出将图9的(a)所示的实验结果的数据改写为表示氢检测元件所具有的露出部的开口面积(横轴;“传感器开口面积(μm^2)”)与传感器电流(纵轴;“电流变化量(@氢0.1%)(mA)”)的关系的数据的图表。

[0081] 如图9的(a)所示可知,作为检测时间,鉴于现实的规格,在将10sec以下设为“目标检测时间”的情况下,需要0.0275mA以上的氢反应量。

[0082] 另外,如图9的(b)所示,可知为了确保0.0275mA以上的氢反应量,作为露出部的总开口面积,需要5.6μm^2以上。

[0083] 从图9可知,实施方式的氢检测元件所具有的露出部26的总开口面积优选为5.6μm^2以上。

[0084] 如以上那样,实施方式所涉及的氢检测元件10具备:面状的第一电极21;面状的第二电极23,与第一电极21对置地形成,具有由绝缘膜(保护膜14以及第二绝缘膜13)覆盖的主面,且具有主面上的绝缘膜的一部分开口而成为多个氢气导入口的多个露出部26;金属氧化物层22,被夹在第一电极21以及第二电极23之间;以及第一端子25a以及第二端子25b,在第二电极23的平面图中,在夹着多个露出部26的位置与第二电极23电连接,在向多个露出部26导入了氢气时,第一端子25a以及第二端子25b间的电阻变化。

[0085] 由此,通过对一个氢检测元件10设置多个露出部26,与以往相比,能够减小每一个露出部26的尺寸,并且与以往同样地确保露出部26的总开口面积。因此,能够实现具有抑制了反应特性的偏差的特征性结构的氢检测元件。

[0086] 这里,在第二电极23的平面图中,多个露出部26可以具有相同形状。例如,形状也可以是矩形形状或椭圆形状。由此,用于形成多个露出部26的掩模图案被简化。

[0087] 另外,多个露出部26的与连结第一端子25a和第二端子25b的第一方向垂直且与主面平行的第二方向的最大尺寸也可以与第一方向的最大尺寸相同。由此,形成长度和宽度相等的多个露出部26。

[0088] 另外,多个露出部26的与连结第一端子25a和第二端子25b的第一方向垂直且与主面平行的第二方向的最大尺寸也可以比第一方向的最大尺寸小。由此,形成在电流方向上较长的多个露出部26。

[0089] 另外,多个露出部26的与连结第一端子25a和第二端子25b的第一方向垂直且与主面平行的第二方向的最大尺寸也可以为2μm以下。由此,能够以满足现实上氢检测元件所要求的规格的方式收敛电阻偏差。

[0090] 另外,多个露出部26也可以包括沿着将第一端子25a与第二端子25b连结的第一方

向排列的多个露出部26,多个露出部26也可以包括沿着相对于将第一端子25a与第二端子25b连结的第一方向垂直且与主面平行的第二方向排列的多个露出部26。由此,实现具有抑制了具有多个露出部26的反应特性的偏差的特征性的构造的氢检测元件。

[0091] 另外,实施方式的氢检测元件10的制造方法包括:形成面状的第一电极21的步骤;在第一电极21之上形成金属氧化物层22的步骤;在金属氧化物层22之上形成第二电极23的步骤;形成与第二电极23电连接的第一端子25a和第二端子25b的步骤;形成覆盖第二电极23的绝缘膜的步骤;以及将绝缘膜中的在第二电极23的平面图中夹在第一端子25a和第二端子25b之间的多个部位去除,从而在第二电极23的主面上形成成为多个氢气导入口的多个露出部26的步骤,在向多个露出部26导入了氢气时,第一端子25a与第二端子25b之间的电阻发生变化。

[0092] 由此,通过对一个氢检测元件10设置多个露出部26,与以往相比,能够减小每一个露出部26的尺寸,并且与以往同样地确保露出部26的总开口面积。因此,能够实现具有抑制了反应特性的偏差的特征性结构的氢检测元件的制造方法。

[0093] 以上,基于实施方式对本公开所涉及的氢检测元件及其制造方法进行了说明,但本公开并不限定于该实施方式。只要不脱离本公开的主旨,对本实施方式实施本领域技术人员想到的各种变形而得到的方式、组合实施方式中的一部分构成要素而构建的其他方式也包含在本公开的范围内。

[0094] 例如,在图2A～图2C中,多个露出部26具有沿电流方向延伸的椭圆形,但作为椭圆形,不限于这样的形状,也可以是沿与电流方向正交的方向延伸的椭圆形。

[0095] 另外,在图2A～图2C中,多个露出部26均为相同形状、相同尺寸,但形状及尺寸中的至少一个也可以不同。

[0096] [工业实用性]

[0097] 本公开的氢检测元件作为具有抑制了反应特性的偏差的特征性的构造的氢检测元件,例如能够用作在燃料电池汽车、氢站、氢设备等中使用的氢传感器。

[0098] 符号说明

[0099] 10氢检测元件

[0100] 10a氢检测元件的主体部

[0101] 11半导体基板

[0102] 12第一绝缘膜

[0103] 13第二绝缘膜

[0104] 14保护膜

[0105] 21第一电极

[0106] 22金属氧化物层

[0107] 23第二电极

[0108] 24布线间插塞

[0109] 25a第一端子

[0110] 25b第二端子

[0111] 26露出部。

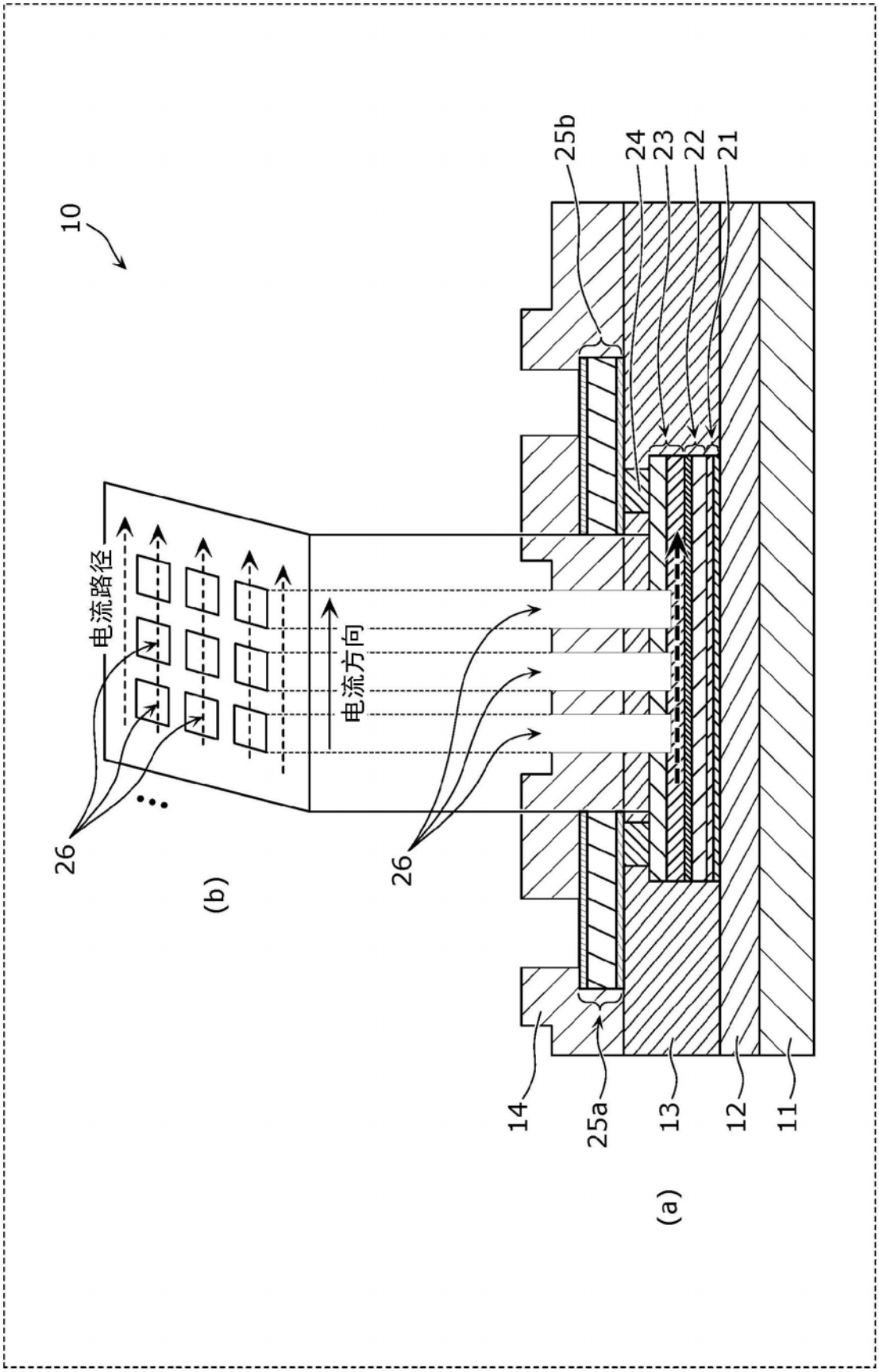


图1

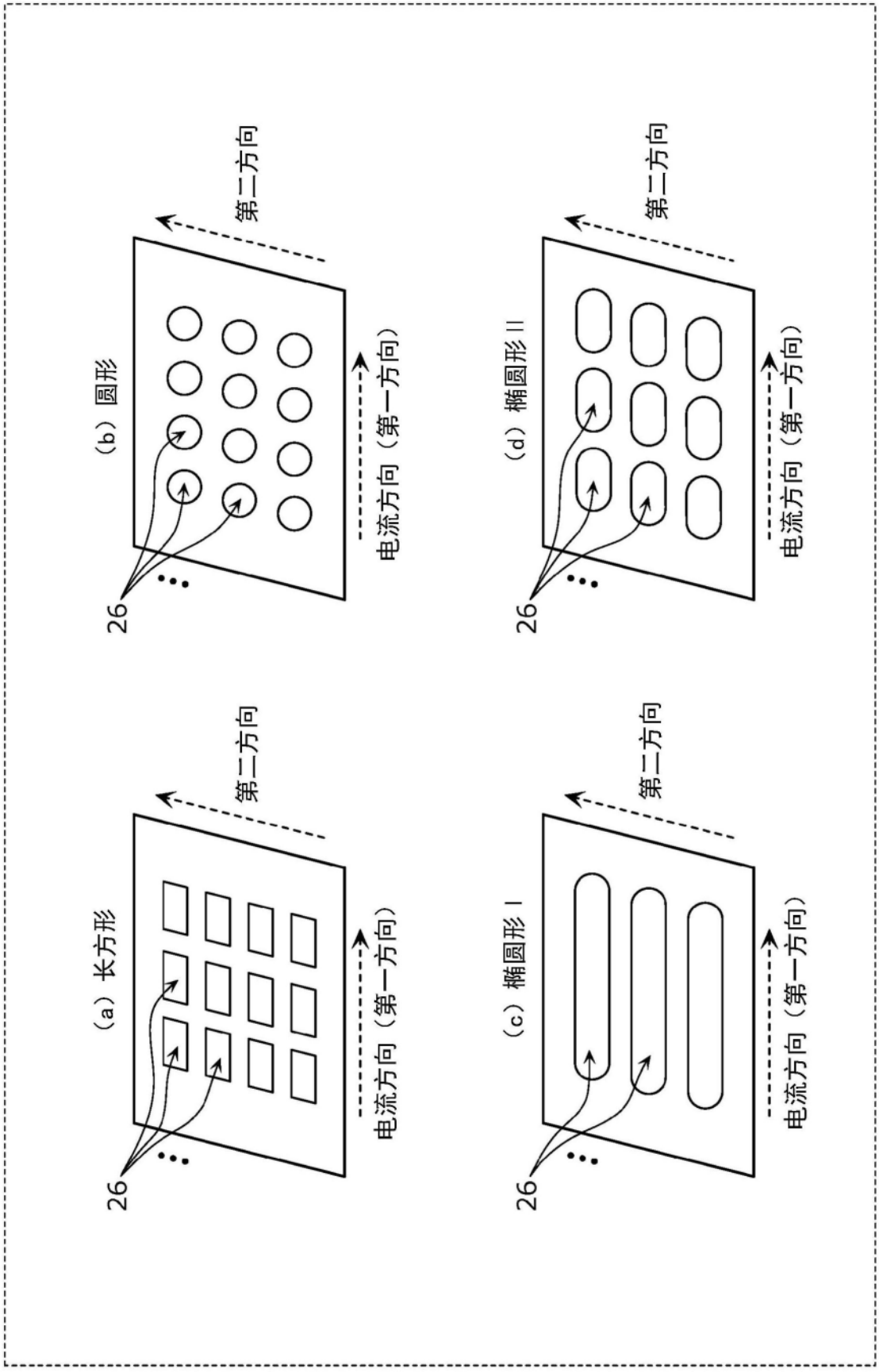


图2A

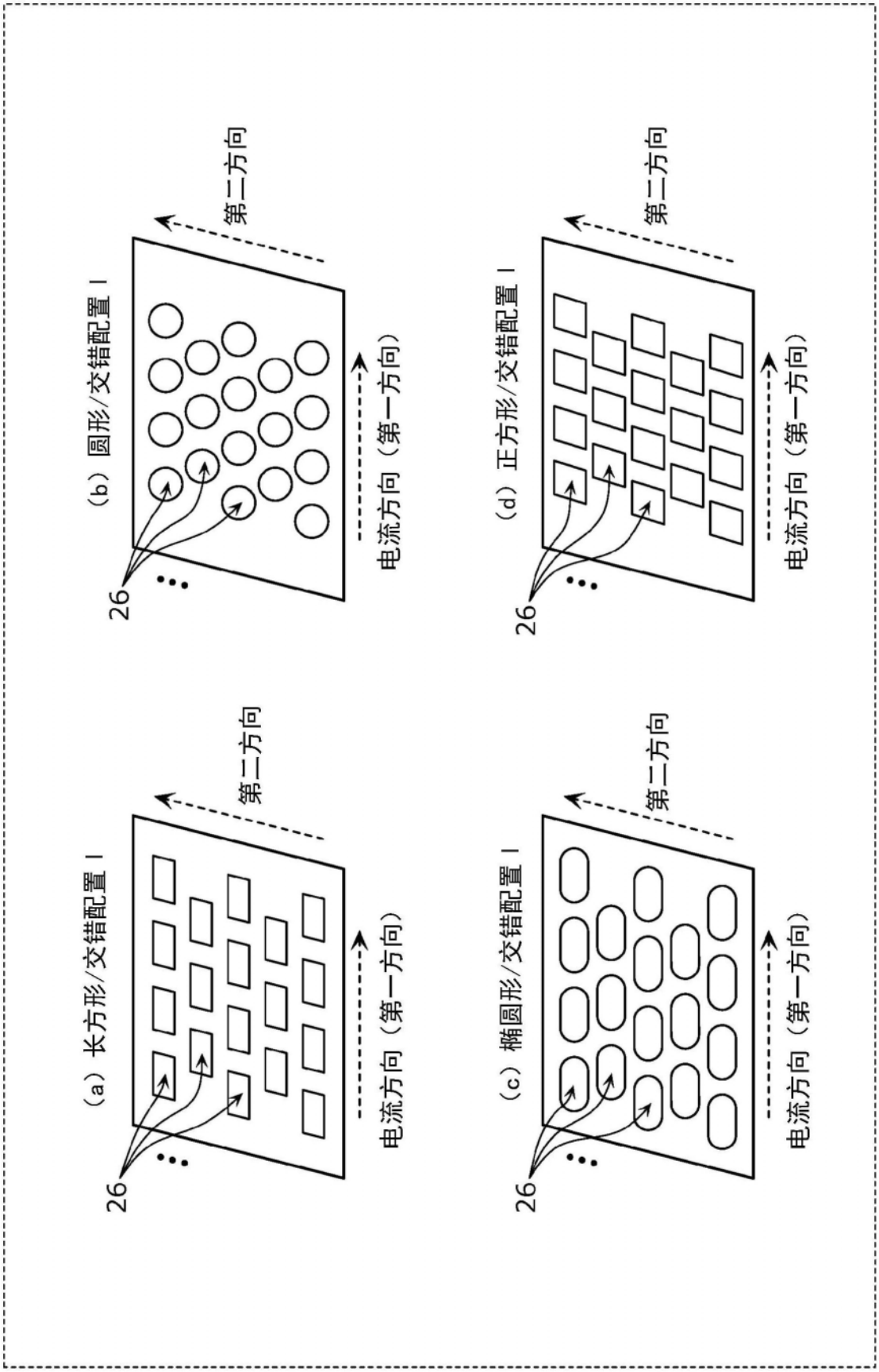

（a）长方形/交错配置 I
第二方向
电流方向（第一方向）
26
（b）圆形/交错配置 I
第二方向
电流方向（第一方向）
26
（c）椭圆形/交错配置 I
第二方向
电流方向（第一方向）
26
（d）正方形/交错配置 I
第二方向
电流方向（第一方向）
26

图2B

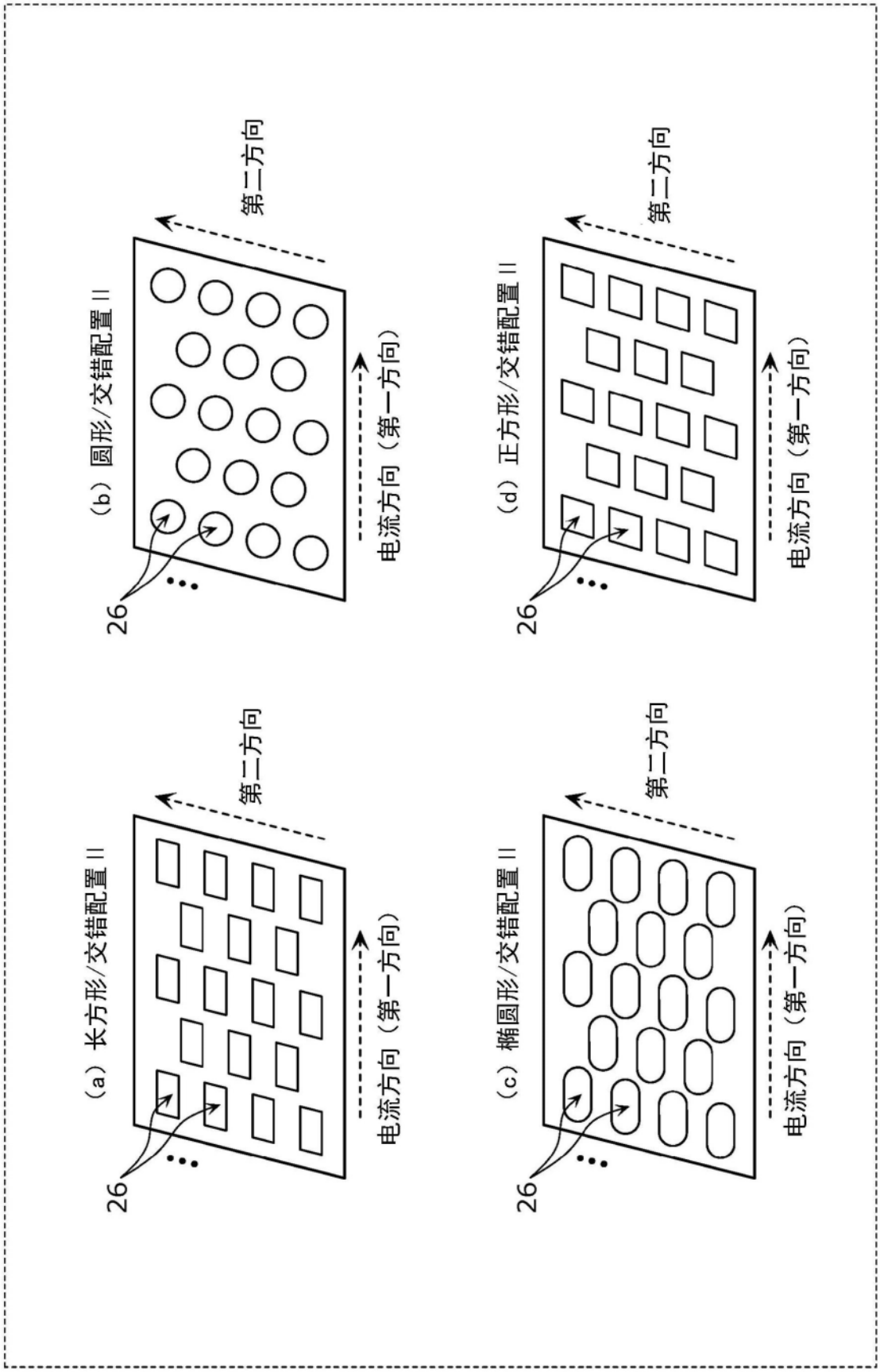

（a）长方形/交错配置 II
（b）圆形/交错配置 II
（c）椭圆形/交错配置 II
（d）正方形/交错配置 II
第二方向
电流方向（第一方向）
26

图2C

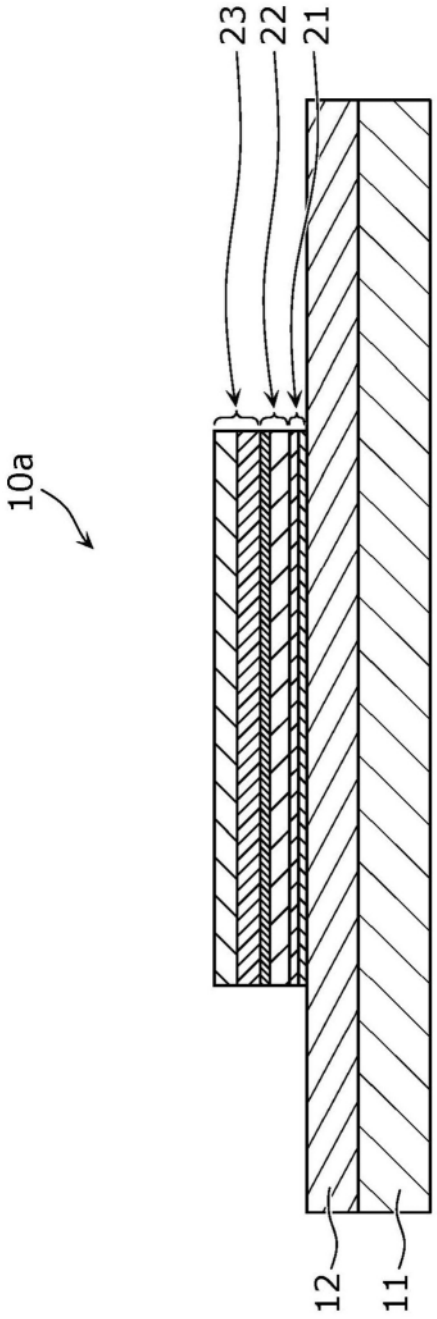


图3A

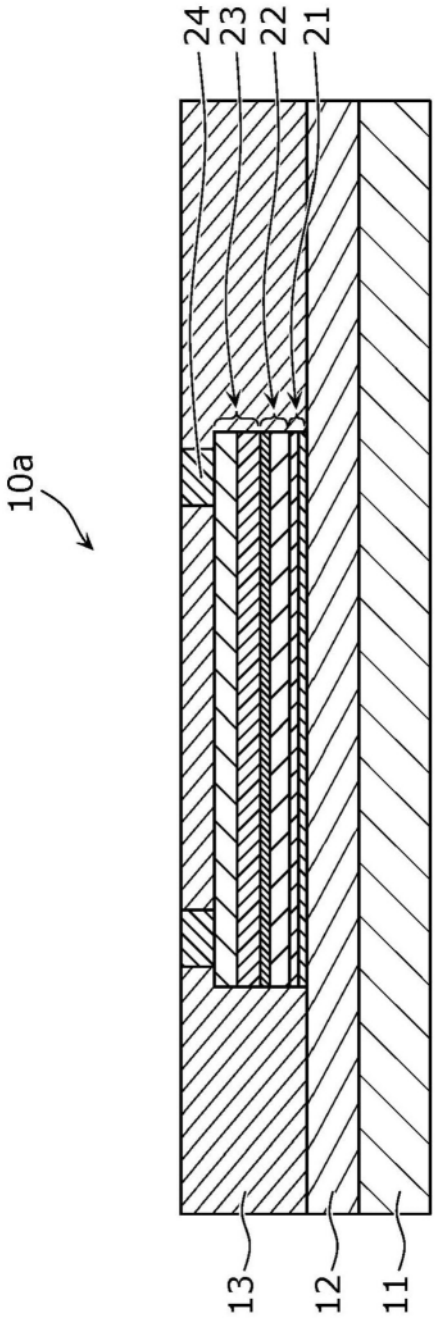


图3B

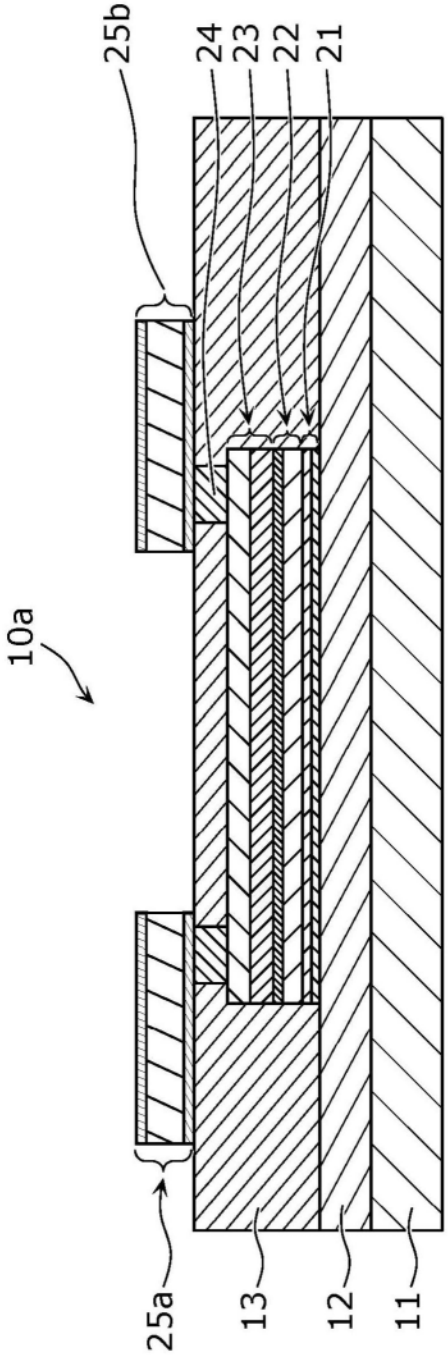


图3C

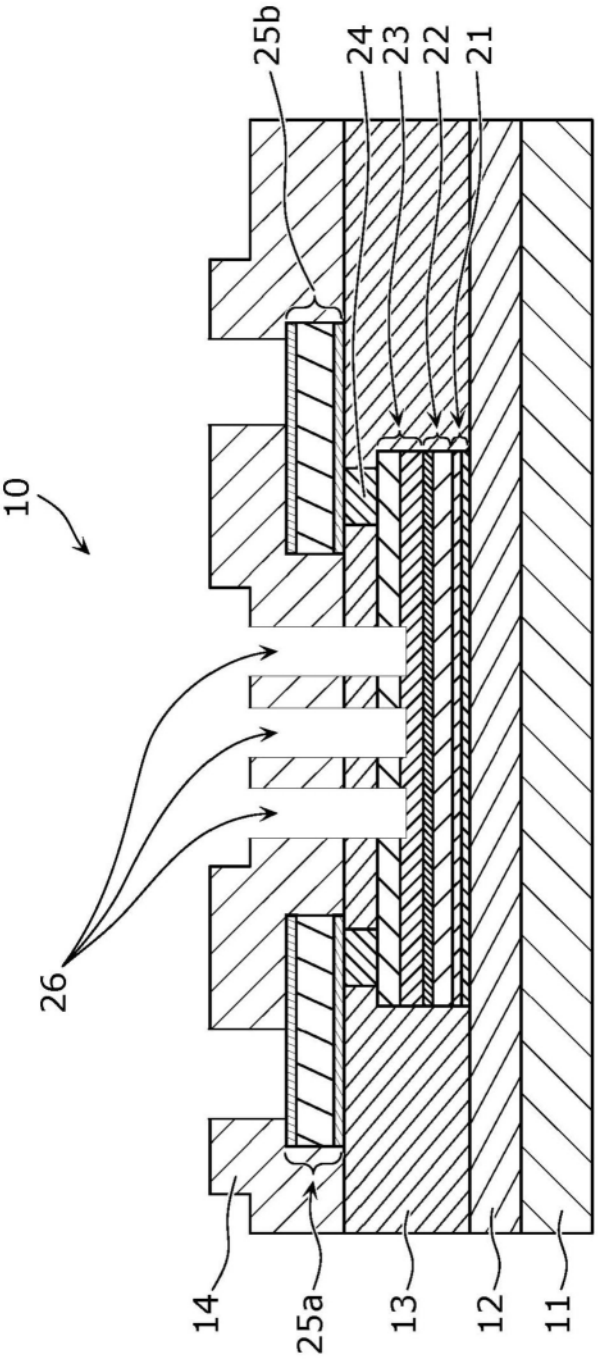


图3D

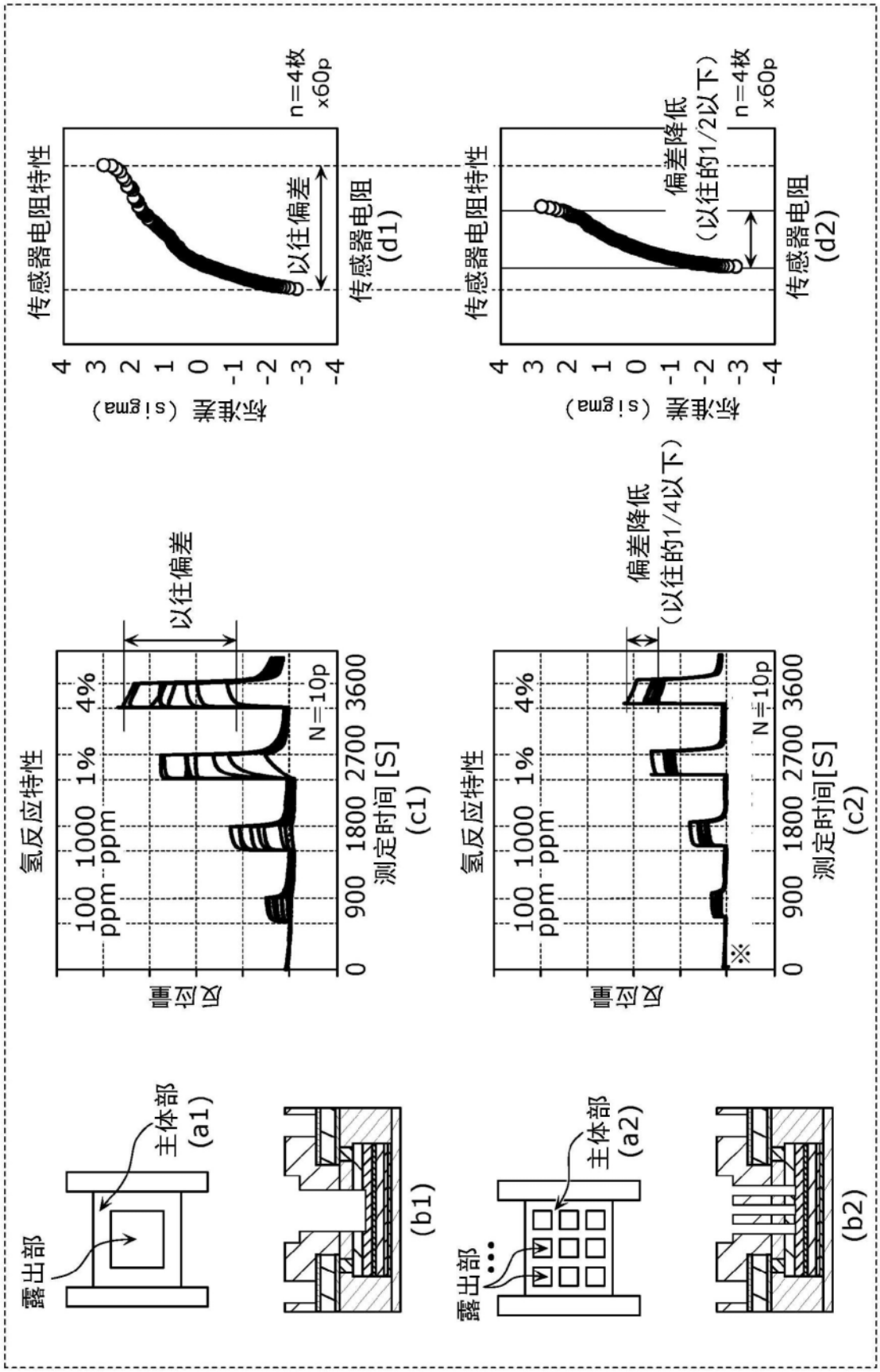

传感器电阻特性
n=4枚
x60p
以往偏差
传感器电阻
(d1)
标准差 (sigma)
偏差降低
(以往的1/2以下)
(d2)
氢反应特性
100 ppm
1000 ppm
1%
4%
N=10p
以往偏差
反应量
0 900 1800 2700 3600
测定时间 [S]
(c1)
偏差降低
(以往的1/4以下)
※
(c2)
露出部
主体部
(a1)
(b1)
(a2)
(b2)

图4

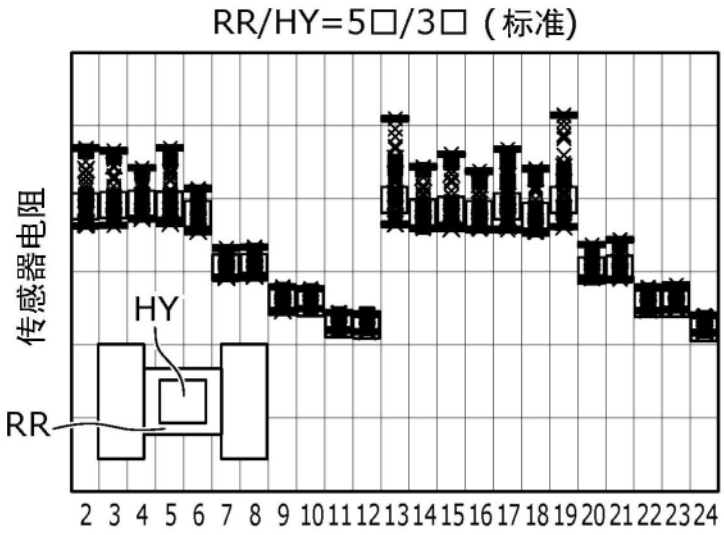

RR/HY=5□/3□ (标准)
传感器电阻
HY
RR
2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24

图5A

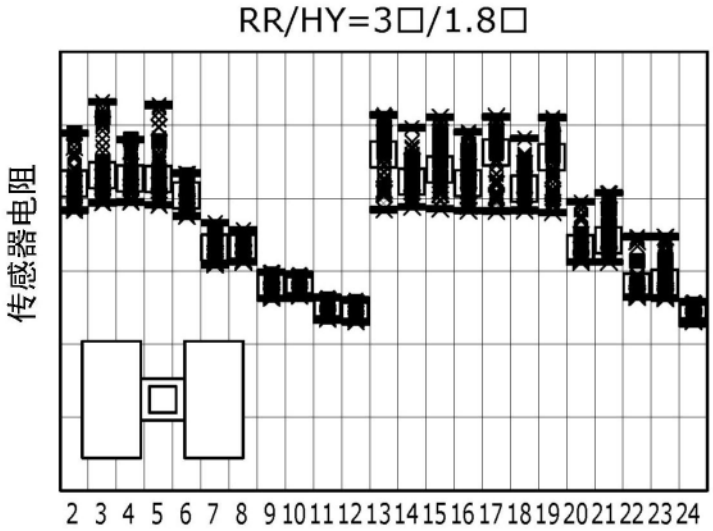

RR/HY=3□/1.8□
传感器电阻
2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24

图5B

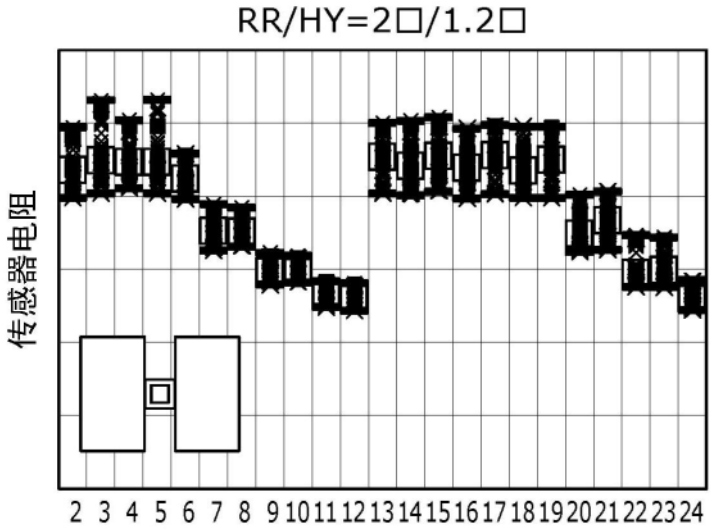

RR/HY=2□/1.2□
传感器电阻
2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24

图5C

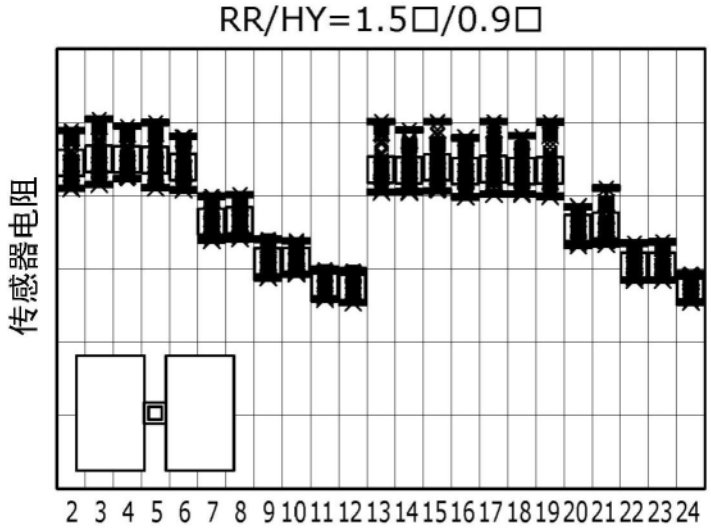

RR/HY=1.5□/0.9□
传感器电阻
2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24

图5D

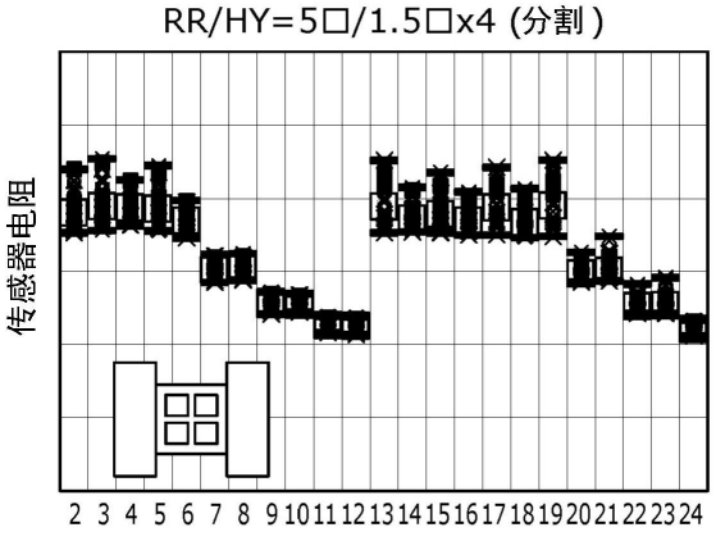

RR/HY=5□/1.5□x4 (分割)
传感器电阻
2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24

图5E

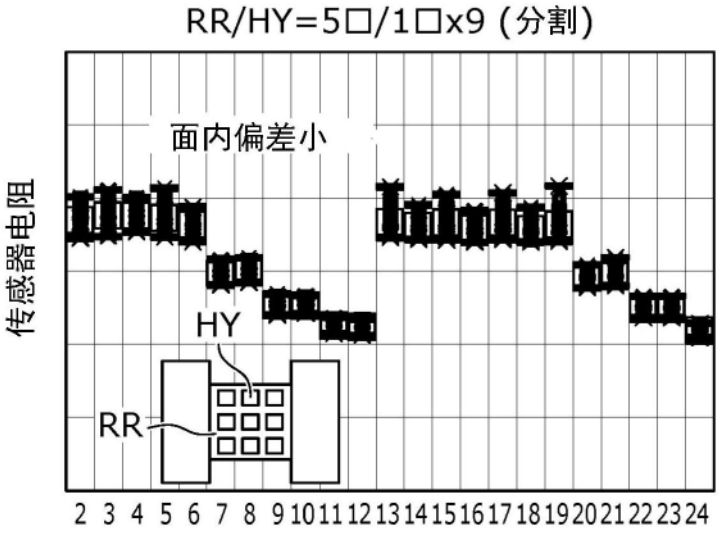

RR/HY=5□/1□x9 (分割)
面内偏差小
传感器电阻
HY
RR
2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24

图5F

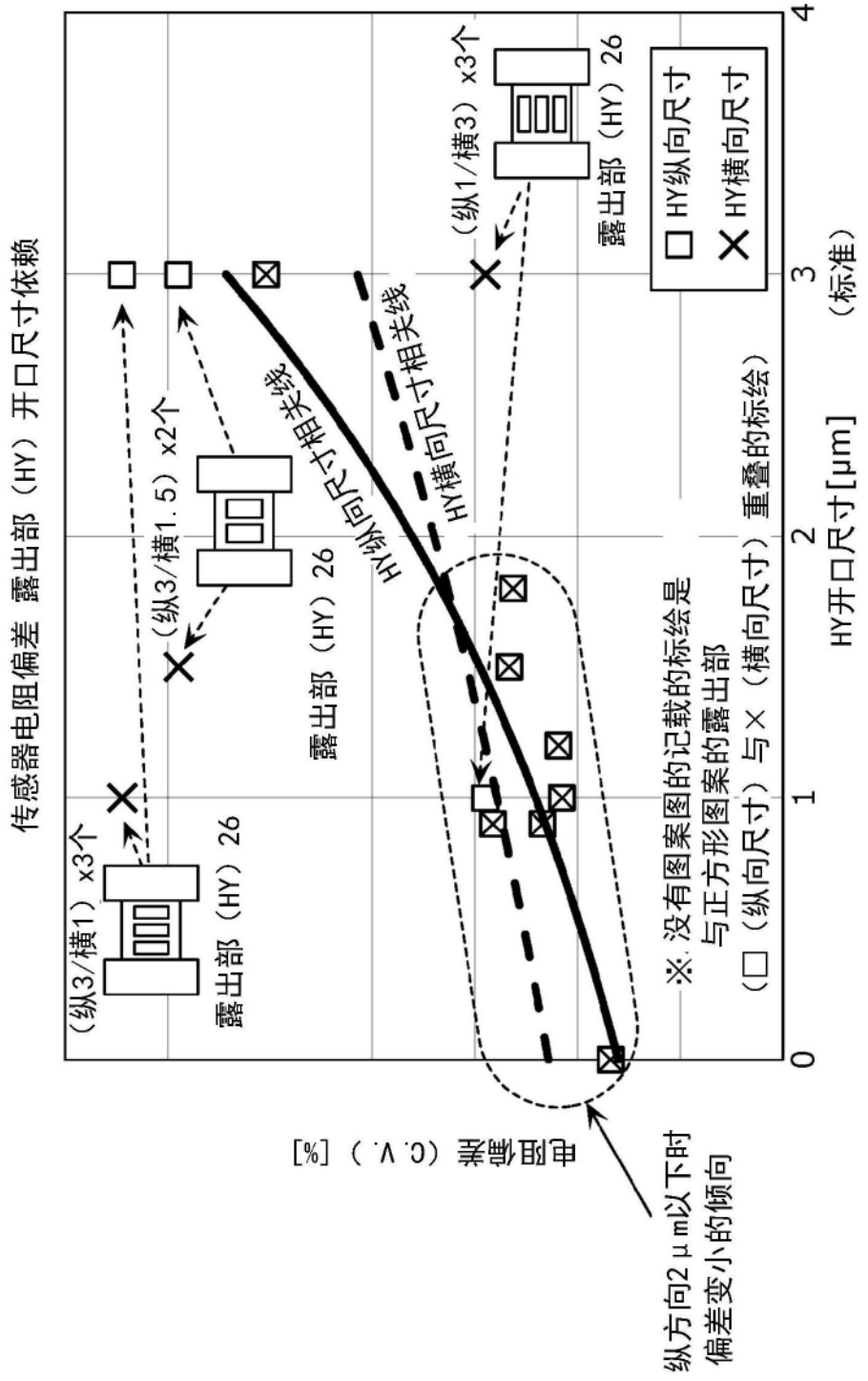

传感器电阻偏差 露出部（HY）开口尺寸依赖
电阻偏差（C.V.）[%]
HY开口尺寸[μm]
（标准）
0
1
2
3
4
（纵3/横1）x3个
露出部（HY）26
（纵3/横1.5）x2个
露出部（HY）26
（纵1/横3）x3个
露出部（HY）26
HY纵向尺寸相关线
HY横向尺寸相关线
□ HY纵向尺寸
× HY横向尺寸
※.没有图案图的记载的标绘是
与正方形图案的露出部
（□（纵向尺寸）与×（横向尺寸）重叠的标绘）
纵方向2μm以下时
偏差变小的倾向

图6

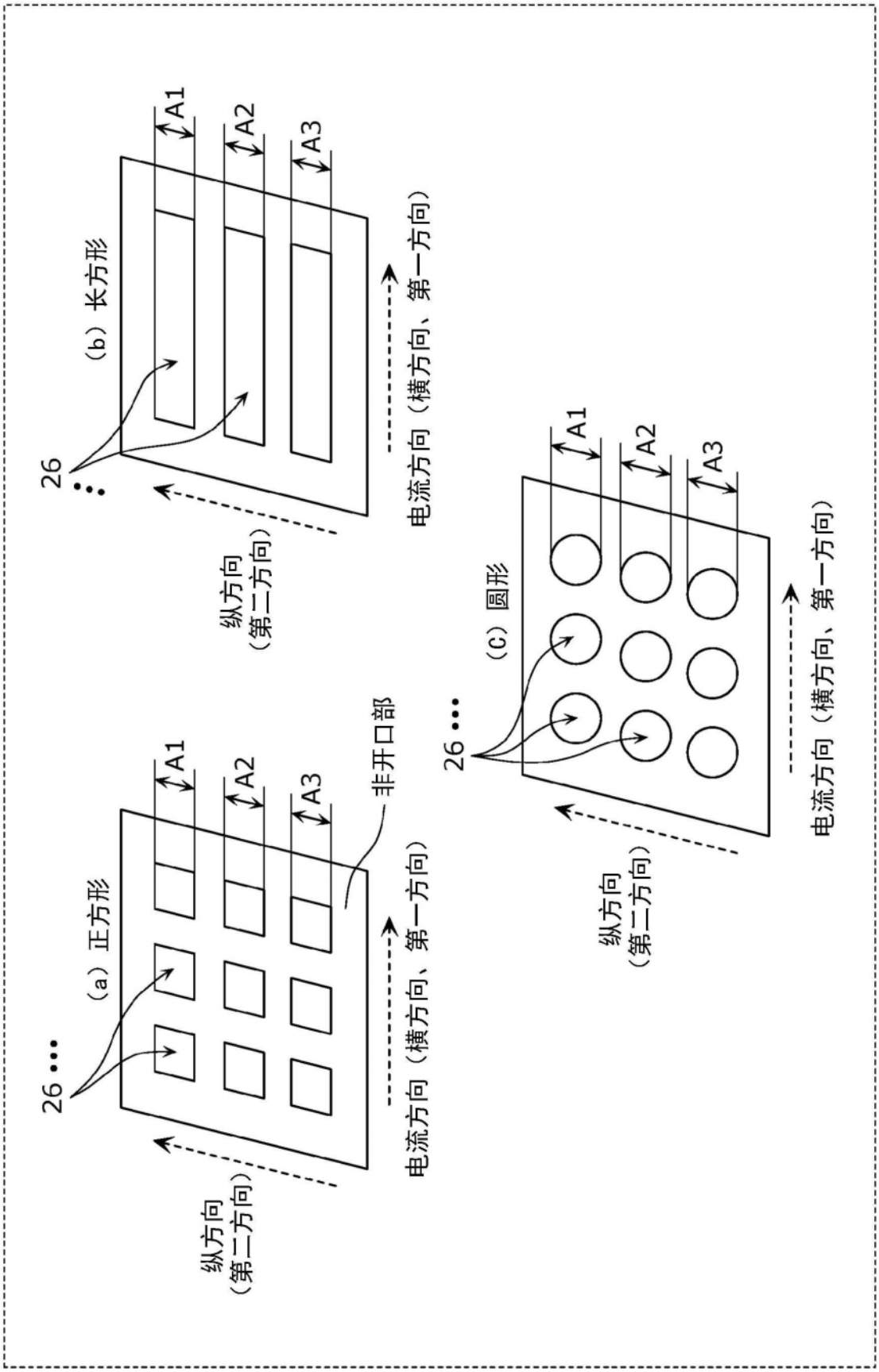


图7

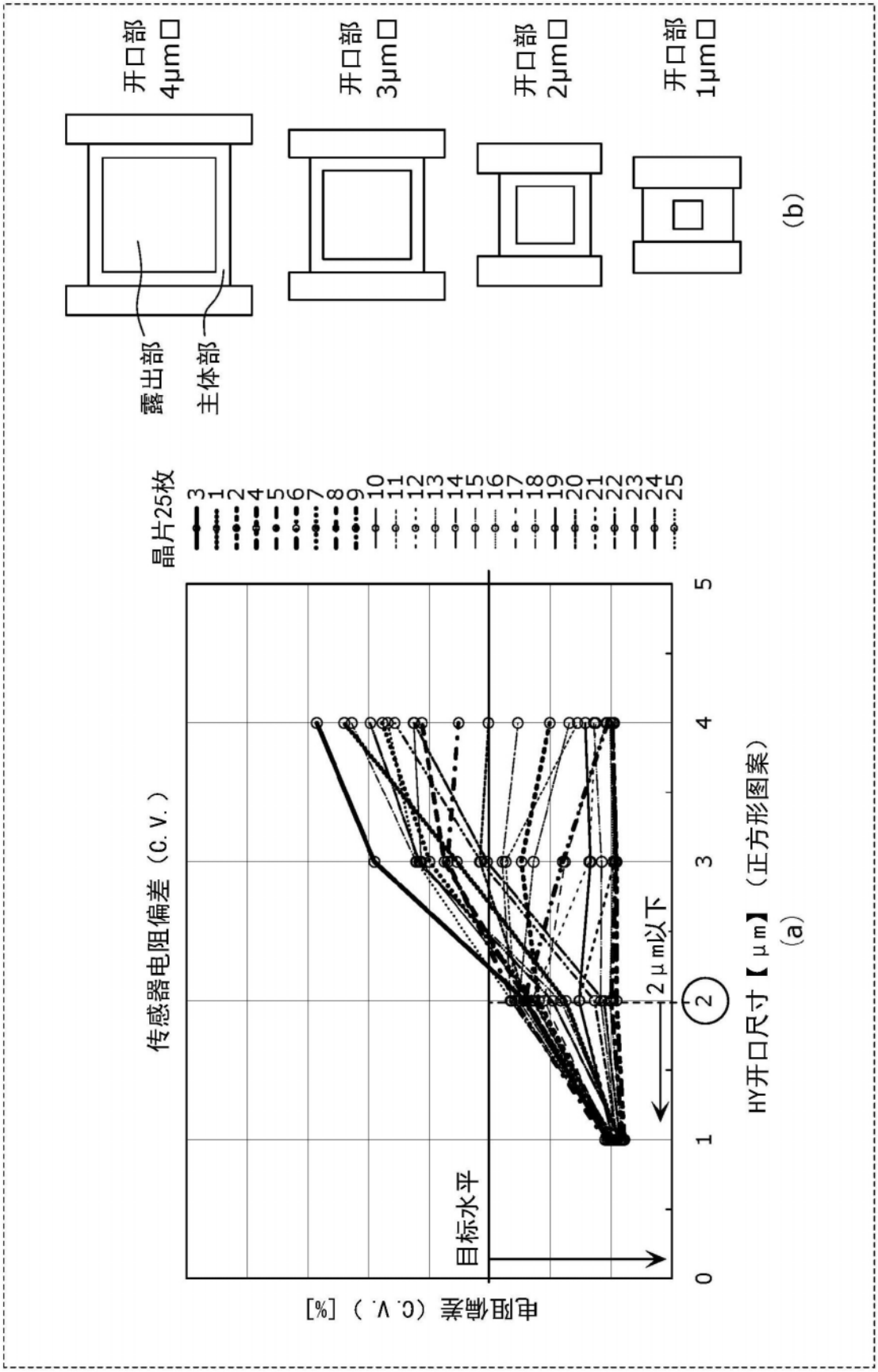

开口部
4μm□
开口部
3μm□
开口部
2μm□
开口部
1μm□
露出部
主体部
(b)
晶片25枚
3
1
2
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
传感器电阻偏差（C.V.）
电阻偏差（C.V.）[%]
目标水平
2μm以下
2
0
1
3
4
5
HY开口尺寸【μm】（正方形图案）
(a)

图8

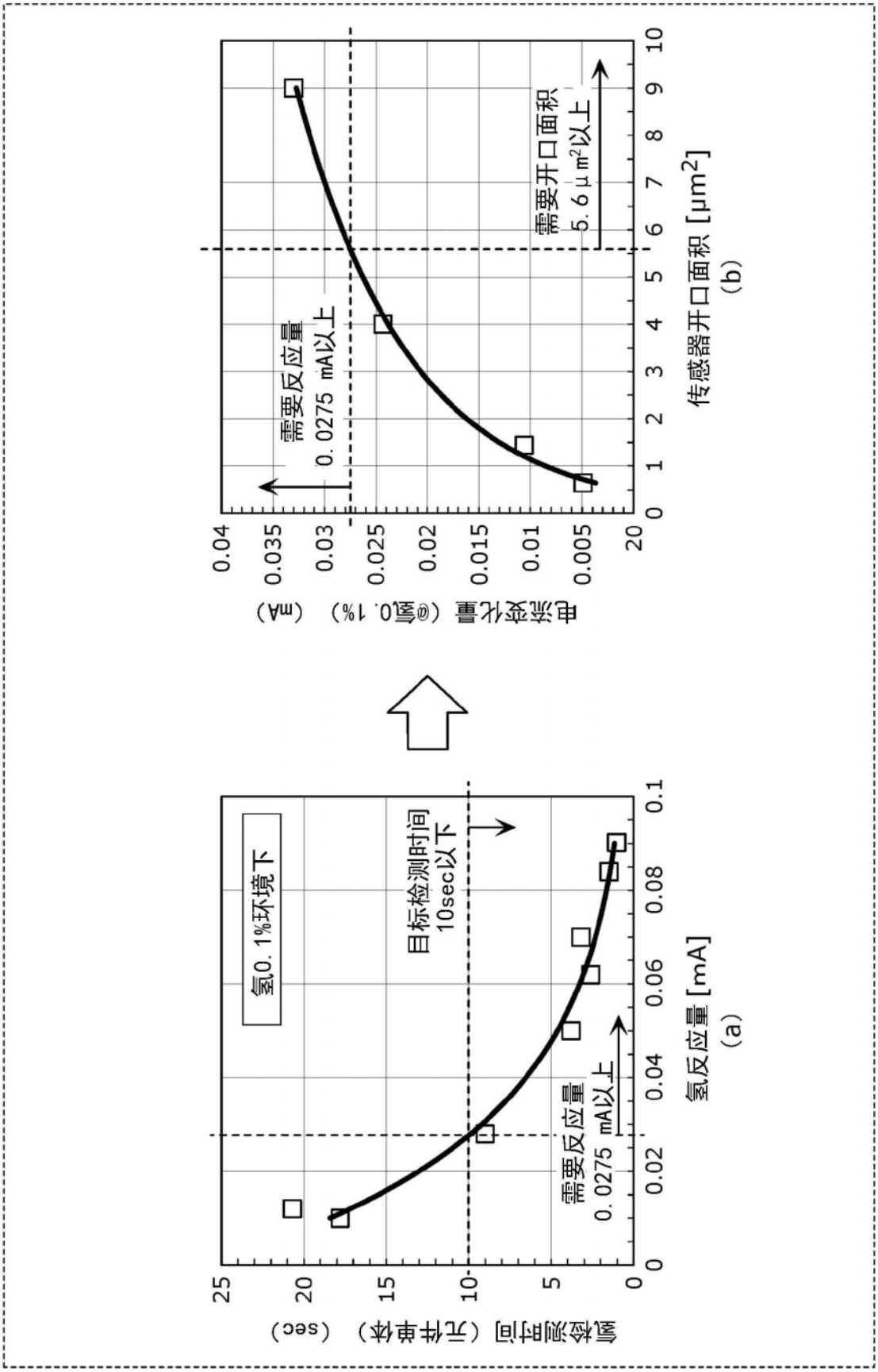

氢检测时间（元件单体）（sec）
氢反应量[mA]
(a)
氢0.1%环境下
目标检测时间
10sec以下
需要反应量
0.0275 mA以上
电流变化量（@氢0.1%）（mA）
传感器开口面积[μm²]
(b)
需要反应量
0.0275 mA以上
需要开口面积
5.6μm²以上

图9