

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7403232号
(P7403232)

(45)発行日 令和5年12月22日(2023.12.22)

(24)登録日 令和5年12月14日(2023.12.14)

(51)国際特許分類

F I

G 0 1 N 27/12 (2006.01)

G 0 1 N 27/12

B

G 0 1 N 27/12

C

請求項の数 6 (全15頁)

(21)出願番号	特願2019-76593(P2019-76593)	(73)特許権者	000190301
(22)出願日	平成31年4月12日(2019.4.12)		新コスモス電機株式会社
(65)公開番号	特開2020-173225(P2020-173225 A)		大阪府大阪市淀川区三津屋中2丁目5番4号
(43)公開日	令和2年10月22日(2020.10.22)	(74)代理人	110001896
審査請求日	令和4年2月2日(2022.2.2)		弁理士法人朝日奈特許事務所
審判番号	不服2023-4031(P2023-4031/J1)	(72)発明者	木浦 良重
審判請求日	令和5年3月8日(2023.3.8)		大阪府大阪市淀川区三津屋中2丁目5番4号 新コスモス電機株式会社内
		(72)発明者	谷口 卓史
			大阪府大阪市淀川区三津屋中2丁目5番4号 新コスモス電機株式会社内
		(72)発明者	三橋 弘和
			大阪府大阪市淀川区三津屋中2丁目5番4号 新コスモス電機株式会社内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体式ガス検知素子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

メタンガスを検知するための半導体式ガス検知素子であって、
酸化スズおよび酸化タングステンを含む金属酸化物半導体に白金族金属酸化物が担持されてなるガス感応部と、
前記ガス感応部を被覆し、アルミナ系酸化物およびシリカ系酸化物を含む保護層とを備える半導体式ガス検知素子。

【請求項2】

前記保護層が、前記アルミナ系酸化物および前記シリカ系酸化物に白金族金属が担持されてなる、
請求項1に記載の半導体式ガス検知素子。

【請求項3】

前記酸化スズと前記酸化タングステンとの混合比が、99.9質量%：0.1質量%～98.5質量%：1.5質量%である、
請求項1または2に記載の半導体式ガス検知素子。

【請求項4】

メタンガスを検知するための半導体式ガス検知素子であって、
前記半導体式ガス検知素子が、
金属酸化物半導体を主成分とするガス感応部と、
前記ガス感応部を被覆し、アルミナ系酸化物およびシリカ系酸化物を含む保護層とを備え、

前記ガス感応部に、非検知対象ガスを燃焼させる触媒機能が付与され、
前記保護層に、非検知対象ガスを反応吸着させる反応吸着機能が付与され、
前記ガス感応部の前記金属酸化物半導体が、酸化スズおよび酸化タングステンを含む、
半導体式ガス検知素子。

【請求項 5】

前記シリカ系酸化物が、シリカアルミナである、
請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の半導体式ガス検知素子。

【請求項 6】

前記アルミナ系酸化物と前記シリカ系酸化物との混合比が、99 質量%：1 質量%～80
質量%：20 質量%である

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の半導体式ガス検知素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体式ガス検知素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、大気などの環境雰囲気に含まれるメタンガスを検知するために、たとえば特許文
献 1 に開示される半導体式ガス検知素子が用いられている。特許文献 1 の半導体式ガス検
知素子は、金属酸化物半導体を主成分とするガス感応部を備えており、ガス感応部の表面
に吸着した酸素と環境雰囲気中のメタンガスとの化学反応に伴ってガス感応部の抵抗値が
変化することを利用して、メタンガスを検知する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2012-112701 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

半導体式ガス検知素子では、有機シリコンガスが含まれる環境雰囲気での駆動や、高
温高湿環境下での無通電放置によって、ガス感応部が劣化して、検知感度が変化するとい
う問題が生じる。

【0005】

本発明は、上記問題に鑑みなされたもので、環境雰囲気に有機シリコンガスが含まれ
る環境下での駆動や高温高湿環境下での無通電放置に対する耐久性が優れた半導体式ガス
検知素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の半導体式ガス検知素子は、メタンガスを検知するための半導体式ガス検知素子
であって、酸化スズおよび酸化タングステンを含む金属酸化物半導体に白金族金属酸化物
が担持されてなるガス感応部と、前記ガス感応部を被覆し、アルミナ系酸化物およびシリ
カ系酸化物を含む保護層とを備えることを特徴とする。

【0007】

また、前記保護層が、前記アルミナ系酸化物および前記シリカ系酸化物に白金族金属が
担持されてなることが好ましい。

【0008】

また、前記酸化スズと前記酸化タングステンとの混合比が、99.9 質量%：0.1 質
量%～98.5 質量%：1.5 質量%であることが好ましい。

【0009】

本発明の半導体式ガス検知素子は、メタンガスを検知するための半導体式ガス検知素子

10

20

30

40

50

であって、前記半導体式ガス検知素子が、金属酸化物半導体を主成分とするガス感応部と、前記ガス感応部を被覆し、アルミナ系酸化物およびシリカ系酸化物を含む保護層とを備え、前記ガス感応部に、非検知対象ガスを燃焼させる触媒機能が付与され、前記保護層に、非検知対象ガスを反応吸着させる反応吸着機能が付与されることを特徴とする。

【0010】

また、前記シリカ系酸化物が、シリカアルミナであることが好ましい。

【0011】

また、前記アルミナ系酸化物と前記シリカ系酸化物との混合比が、99質量%：1質量%～80質量%：20質量%であることが好ましい。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、環境雰囲気中有機シリコンガスが含まれる環境下での駆動や高温高湿環境下での無通電放置に対する耐久性が優れた半導体式ガス検知素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の一実施形態に係る半導体式ガス検知素子の概略図である。

【図2】シリカ系酸化物の添加量と、高温高湿無通電環境下で放置した後の半導体式検知素子から得られたセンサ出力との関係を示すグラフである。

【図3】半導体式ガス検知素子を有機シリコンガスに曝露したときの、曝露時間と、有機シリコンガス曝露後における水素ガスに対するセンサ出力との関係を示すグラフである。

【図4】半導体式ガス検知素子を硫黄系ガスに曝露したときの、メタンガスに対するセンサ出力の曝露前後の変化を示すグラフである。

【図5】半導体式ガス検知素子のガス感応部における酸化パラジウムの添加量と、水素ガスおよびメタンガスの相対感度比（水素ガス／メタンガス）との関係を示すグラフである。

【図6】半導体式ガス検知素子のガス感応部における酸化タングステンの添加量と、水素ガスおよびメタンガスの相対感度比（水素ガス／メタンガス）との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、添付図面を参照して、本発明の一実施形態に係る半導体式ガス検知素子を説明する。ただし、以下に示す実施形態は一例であり、本発明の半導体式ガス検知素子は、以下の例に限定されることはない。

【0015】

本実施形態の半導体式ガス検知素子は、たとえば大気などの環境雰囲気において、環境雰囲気に含まれるメタンガスを検知するために用いられる。半導体式ガス検知素子1は、図1に示されるように、金属酸化物半導体を主成分とするガス感応部2と、ガス感応部2を被覆する保護層3とを備える。半導体式ガス検知素子1は、ガス感応部2の表面に吸着した酸素と環境雰囲気中のメタンガスとの化学反応に伴ってガス感応部2の抵抗値（または電気伝導度）が変化することを利用して、メタンガスを検知する。

【0016】

半導体式ガス検知素子1は、本実施形態では、貴金属製のコイル4をさらに備え、コイル4の周囲にガス感応部2が設けられたコイル型（または熱線型、2端子型）として構成される。コイル4は、本実施形態では、ガス感応部2および保護層3をメタンガスの検知に適した温度に加熱するとともに、ガス感応部2の抵抗値の変化を検知するために用いられる。コイル4は、特に限定されることなく、半導体式ガス検知素子において一般的に用いられる材質、線径、コイル径、コイル巻数のものが用いられる。半導体式ガス検知素子1は、コイル型とすることで、製造が容易であるとともに、広い濃度範囲のメタンガスを検知可能である。ただし、半導体式ガス検知素子は、ガス感応部および保護層を備えて

10

20

30

40

50

いれば、コイル型に限定されることはない。

【0017】

半導体式ガス検知素子1は、たとえば、公知のブリッジ回路（図示せず）に組み込まれて、ガス感応部2の表面の吸着酸素と環境雰囲気中のメタンガスとの化学反応に伴う抵抗値の変化が検出される。半導体式ガス検知素子1は、ガス感応部2の抵抗値の変化を検出するために、コイル4を介してブリッジ回路に組み込まれる。ブリッジ回路は、半導体式ガス検知素子1における抵抗値の変化によって生じる回路内の電位差の変化を電位差計によって測定して、その電位差の変化をメタンガスの検知信号として出力する。ただし、半導体式ガス検知素子1は、ガス感応部2の表面の吸着酸素とメタンガスとの化学反応に伴って生じる抵抗値の変化を検出することができれば、ブリッジ回路に限定されることなく、ブリッジ回路とは異なる回路に組み込まれて使用されてもよい。

10

【0018】

ガス感応部2は、金属酸化物半導体を主成分とし、表面の吸着酸素とメタンガスとの化学反応に伴って電気抵抗が変化する部位である。ガス感応部2の金属酸化物半導体は、吸着酸素とメタンガスとの化学反応に伴って電気抵抗が変化するものであればよく、特に限定されることはない。本実施形態では、ガス感応部2の金属酸化物半導体は、酸化スズおよび酸化タングステンを含んでいる。ガス感応部2は、金属酸化物半導体として酸化スズを含むことにより、メタンガスを高感度で検出することができる。また、ガス感応部2は、金属酸化物半導体として酸化タングステンを含むことにより、環境雰囲気中に含まれる有機シリコンガス（たとえば、オクタメチルシクロテトラシロキサンなど）による被毒が抑制され、耐久性が向上する。これは、酸化タングステンが、固体酸性を示し、触媒作用を有することで、有機シリコンガスを自身の表面に優先的に吸着させて、メタンガスに対する検知感度の高い酸化スズへの有機シリコンガスの吸着を抑制し、酸化スズの被毒を抑制するからであると考えられる。

20

【0019】

ガス感応部2の金属酸化物半導体は、電気抵抗を調整するために、ドナーとして金属元素が添加されていてもよい。添加される金属元素としては、金属酸化物半導体中にドナーとして添加可能であり、金属酸化物半導体の電気抵抗を調整することが可能であれば、特に限定されることなく、たとえば、アンチモンやニオブなどが例示される。金属酸化物半導体中の金属元素濃度は、要求される電気抵抗に応じて、適宜設定することができる。

30

【0020】

ガス感応部2の金属酸化物半導体に含まれる酸化スズおよび酸化タングステンは、少なくともガス感応部2内に含まれていればよく、ガス感応部2内における含有形態は特に限定されることはない。本実施形態では、酸化スズおよび酸化タングステンは、それぞれが微粉体状に形成され、ガス感応部2の全体に亘って互いに混ざり合うように設けられる。ガス感応部2は、たとえば、酸化スズの微粉体と酸化タングステンの微粉体とを溶媒に混ぜてペースト状にしたものをコイル4の周りに塗布して乾燥することにより形成することができる。

【0021】

ガス感応部2の金属酸化物半導体に含まれる酸化スズおよび酸化タングステンの配合比は、特に限定されることはないが、有機シリコンガスによるガス感応部2の被毒をより抑制し、ガス感応部2の耐久性をより向上させるという観点から、酸化スズ99.9質量%に対して酸化タングステンが0.1質量%以上であることが好ましい。また、ガス感応部2のメタンガスに対する選択性を向上させるという観点から、酸化タングステンが、酸化スズ98.25質量%に対して1.75質量%以下であることが好ましく、酸化スズ98.5質量%に対して1.5質量%以下であることがより好ましい。ガス感応部2は、酸化スズと酸化タングステンの混合比が、好ましくは、99.9質量%：0.1質量%～98.25質量%：1.75質量%であることで、より好ましくは、99.9質量%：0.1質量%～98.5質量%：1.5質量%であることで、耐久性だけでなくメタンガス選択性にも優れる。

40

50

【0022】

ガス感応部2はさらに、水素ガスやエタノールなど、メタンガス以外の非検知対象ガスを燃焼させる触媒機能が付与されてもよい。ガス感応部2は、非検知対象ガスを燃焼させる触媒機能が付与されることで、非検知対象ガスが燃焼されて、非検知対象ガスに対して相対的にメタンガスの検知感度が上昇し、メタンガスの選択性が向上する。ガス感応部2には、さまざまな方法により触媒機能を付与することが可能であり、たとえば、触媒機能を有する成分をガス感応部2内やガス感応部2表面上に添加してもよいし、作動温度などの作動条件を調節することで触媒機能を付与してもよい。

【0023】

ガス感応部2は、本実施形態では、金属酸化物半導体に白金族金属酸化物が担持されて形成される。ガス感応部2は、金属酸化物半導体に白金族金属酸化物が担持されることにより、メタンガスの選択性が向上する。これは、白金族金属酸化物が、触媒機能を有し、メタンガス以外の非検知対象ガスを燃焼させることによるものと考えられる。白金族金属酸化物を構成する白金族金属としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金のいずれか1種以上を含むが、パラジウムまたは白金が好適に採用される。

【0024】

白金族金属酸化物は、少なくともガス感応部2に含まれていればよく、ガス感応部2内における含有形態は特に限定されることはない。白金族金属酸化物は、たとえば、ガス感応部2の全体に亘って設けられていてもよいし、ガス感応部2の表面にだけ設けられていてもよい。本実施形態では、白金族金属酸化物は、微粉体状に形成され、同じく微粉体状に形成される酸化スズおよび酸化タングステンとともに、ガス感応部2の全体に亘って互いに混ざり合うようにして設けられる。白金族金属酸化物は、白金族金属酸化物の微粉体と金属酸化物半導体の微粉体（本実施形態では酸化スズ微粉体および酸化タングステン微粉体）とを溶媒に混ぜてペースト状にしたものをコイル4の周りに塗布して乾燥させることにより、金属酸化物半導体の微粉体（本実施形態では酸化スズ微粉体および酸化タングステン微粉体のいずれか一方または両方の表面）に担持される。

【0025】

白金族金属酸化物は、少なくともガス感応部2に含まれていればよく、その添加量は特に限定されることはない。たとえば、白金族金属酸化物の添加量は、メタンガスに対する選択性をより向上させるという観点から、金属酸化物半導体100質量%に対して、0.2質量%以上であることが好ましく、0.4質量%以上であることがより好ましく、0.6質量%以上であることがよりさらに好ましい。また、白金族金属酸化物の添加量は、メタンガスに対する選択性をより向上させるという観点から、金属酸化物半導体100質量%に対して、1.4質量%以下であることが好ましく、1.2質量%以下であることがより好ましく、1.0質量%以下であることがよりさらに好ましい。

【0026】

保護層3は、ガス感応部2を被覆し、環境雰囲気中に含まれるメタンガス以外の特定のガス成分（たとえば、有機シリコンガスなど）からガス感応部2を保護し、ガス感応部2の耐久性を向上させる。保護層3は、たとえば、環境雰囲気中に含まれる有機シリコンガス（たとえば、オクタメチルシクロテトラシロキサンなど）がガス感応部2に付着することによってガス感応部2が被毒する（ガス感応部2の検知感度が変化する）のを抑制する。

【0027】

保護層3は、本実施形態では、アルミナ系酸化物を含んでいる。保護層3は、アルミナ系酸化物を含むことにより、有機シリコンガスによるガス感応部2の被毒を抑制し、ガス感応部2の耐久性を向上させる。これは、アルミナ系酸化物が、緻密な層を形成することが可能であり、形成される緻密な層が、有機シリコンガスに対してフィルタ層またはバリア層として機能して、有機シリコンガスがガス感応部2に吸着するのを抑制することによるものと考えられる。

10

20

30

40

50

【0028】

アルミナ系酸化物は、酸化アルミニウムを主成分とする酸化物である。本実施形態では、アルミナ系酸化物は、酸化アルミニウムにより構成される。酸化アルミニウムとしては、たとえば、結晶質 α アルミナ、結晶質 γ アルミナ、結晶質 η アルミナ、結晶質 κ アルミナ、非晶質アルミナ、結晶質 $\alpha \cdot \eta \cdot \kappa$ アルミナの複合物などが例示され、本実施形態では、結晶質 $\alpha \cdot \eta \cdot \kappa$ アルミナの複合物である。アルミナ系酸化物は、酸化アルミニウムを主成分とするものであれば、特に限定されることはなく、他の元素や酸化物が含まれていてもよいが、シリカやアルミナゾルが含まれないことが好ましい。アルミナ系酸化物は、シリカやアルミナゾルを含まないことにより、ガス感応部2のメタン感度のバラツキを抑制しつつ、被毒耐久性を向上させる。

10

【0029】

保護層3はさらに、シリカ系酸化物を含んでいる。保護層3は、シリカ系酸化物を含むことにより、高温高湿無通電条件下で放置したときのガス感応部2の検知感度の変化を抑制し、ガス感応部2の耐久性を向上させる。これは、高い吸湿性を有するシリカ系酸化物が保護層3に含まれることで、シリカ系酸化物への水分の吸着が優先的に生じ、また、シリカ系酸化物を含むことによりアルミナ系酸化物により形成される層が粗密になることで、アルミナ系酸化物への水分の吸着が抑制されることによるものと考えられる。

【0030】

シリカ系酸化物は、シリカを含む酸化物である。シリカ系酸化物は、本実施形態では、シリカアルミナまたはシリカである。シリカ系酸化物は、シリカを含むものであれば、特に限定されることはなく、他の元素や酸化物が含まれていてもよいが、シリカゾルが含まれないことが好ましい。シリカ系酸化物は、シリカゾルを含まないことにより、高温高湿無通電条件下で放置したときのガス感応部2の検知感度の変化を抑制し、ガス感応部2の耐久性を向上させる。

20

【0031】

保護層3に含まれるアルミナ系酸化物およびシリカ系酸化物は、少なくとも保護層3内に含まれていればよく、その含有形態は特に限定されることはない。本実施形態では、アルミナ系酸化物およびシリカ系酸化物は、それぞれが微粉体状に形成され、保護層3の全体に亘って互いに混ざり合うように設けられる。保護層3は、たとえば、アルミナ系酸化物の微粉体とシリカ系酸化物の微粉体とを溶媒に混ぜてペースト状にしたものをガス感応部2上に塗布して乾燥させることにより形成することができる。

30

【0032】

保護層3に含まれるアルミナ系酸化物およびシリカ系酸化物の混合比は、特に限定されることはないが、高温高湿無通電条件下で放置したときのガス感応部2の検知感度の変化をより抑制し、ガス感応部2の耐久性をより向上させるという観点から、シリカ系酸化物が、アルミナ系酸化物99質量%に対して1質量%以上であることが好ましく、アルミナ系酸化物97質量%に対して3質量%以上であることがより好ましく、アルミナ系酸化物95質量%に対して5質量%以上であることがよりさらに好ましく、アルミナ系酸化物90質量%に対して10質量%以上が最も好ましい。また、有機シリコンガスによるガス感応部2の被毒をより抑制し、ガス感応部2の耐久性をより向上させるという観点から、シリカ系酸化物が、アルミナ系酸化物60質量%に対して40質量%以下であることが好ましく、アルミナ系酸化物70質量%に対して30質量%以下であることがより好ましく、アルミナ系酸化物80質量%に対して20質量%以下であることがよりさらに好ましく、アルミナ系酸化物90質量%に対して10質量%以下であることが最も好ましい。高温高湿無通電条件下で放置したときのガス感応部2の検知感度の変化をより抑制するとともに、有機シリコンガスによるガス感応部2の被毒をより抑制するという観点から、シリカ系酸化物は、上記範囲であることが好ましく、さらに、アルミナ系酸化物95質量%に対して5質量%以上であり、アルミナ系酸化物90質量%に対して10質量%以下であることがより好ましい。

40

【0033】

50

保護層 3 はさらに、硫黄系ガス（たとえば、硫化水素ガス、二酸化硫黄ガス）や塩素系ガス（たとえば、パラジクロロベンゼン、次亜塩素酸ガス、二酸化塩素ガス）など、メタンガス以外の非検知対象ガスを反応吸着させる反応吸着機能が付与されてもよい。保護層 3 は、非検知対象ガスを反応吸着させる反応吸着機能が付与されることで、非検知対象ガスが反応吸着されて、非検知対象ガスのガス感応部 2 への侵入を抑制し、非検知対象ガスによるガス感応部 2 の劣化を抑制する。保護層 3 には、さまざまな方法により反応吸着機能を付与することが可能であり、たとえば、反応吸着機能を有する成分を保護層 3 内や保護層 3 表面上に添加してもよいし、作動温度などの作動条件を調節することで反応吸着機能を付与してもよい。

【0034】

保護層 3 は、本実施形態では、アルミナ系酸化物およびシリカ系酸化物に白金族金属が担持されて形成される。保護層 3 は、アルミナ系酸化物およびシリカ系酸化物に白金族金属が担持されることにより、硫黄系ガスや塩素系ガスに曝露されたときのガス感応部 2 の劣化を抑制する。これは、硫黄系ガスや塩素系ガスに曝露されたときに、硫黄系ガスや塩素系ガスが、白金族金属に反応吸着し、ガス感応部 2 へ侵入するのが抑制されることによるものと考えられる。白金族金属としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金のいずれか 1 種以上を含むが、パラジウムまたは白金が好適に採用される。

【0035】

白金族金属は、少なくとも保護層 3 に含まれていればよく、保護層 3 内における含有形態は特に限定されることはない。白金族金属は、保護層 3 の全体に亘って設けられていてもよいし、保護層 3 の表面にだけ設けられていてもよい。本実施形態では、白金族金属は、アルミナ系酸化物の微粉体の表面およびシリカ系酸化物の微粉体の表面の両方に担持されて、保護層 3 の深さ方向の全体に亘って分布している。白金族金属は、たとえば、白金族金属の塩化物溶液にアルミナ系酸化物の微粉体およびシリカ系酸化物の微粉体を浸漬することにより、アルミナ系酸化物の微粉体の表面およびシリカ系酸化物の微粉体の表面に担持させることができる。白金族金属は、アルミナ系酸化物の微粉体の表面およびシリカ系酸化物の微粉体の表面において、主に酸化物として存在するが、金属や塩化物としても存在し得る。

【0036】

白金族金属は、少なくとも保護層 3 に含まれていればよく、その量は特に限定されることはない。たとえば、白金族金属の量は、硫黄系ガスや塩素系ガスに曝露されたときのガス感応部 2 の劣化をより抑制するという観点から、アルミナ系酸化物およびシリカ系酸化物 100 質量% に対して、0.1 質量% 以上が好ましく、0.3 質量% 以上がより好ましく、0.5 質量% 以上がよりさらに好ましい。また、白金族金属の量の上限は、特に限定されることはないが、白金族金属の量が多くなっても添加コストに見合う効果が得られない傾向があるため、アルミナ系酸化物およびシリカ系酸化物 100 質量% に対して、2.0 質量% 以下が好ましく、1.7 質量% 以下がより好ましく、1.5 質量% 以下がよりさらに好ましい。

【実施例】

【0037】

以下において、実施例をもとに本実施形態の半導体式ガス検知素子の優れた効果を説明する。ただし、本発明の半導体式ガス検知素子は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0038】

（半導体式ガス検知素子）

半導体式ガス検知素子として、図 1 に示される半導体式ガス検知素子 1 を作製した。半導体式ガス検知素子の各構成要素は、以下の要領で作製した。

ガス感応部は、酸化スズの微粉体、酸化タングステンの微粉体および酸化パラジウムの微粉体を溶媒に混ぜてペースト状にしたものをコイルの周りに塗布して乾燥させることに

10

20

30

40

50

より略球形状に形成した。粒径は、約 $640\text{ }\mu\text{m}$ であった。

保護層は、塩化パラジウム溶液に浸漬してパラジウムを表面に担持したアルミナ系酸化物（アルミナ）の微粉体および塩化パラジウム溶液に浸漬してパラジウムを表面に担持したシリカ系酸化物（シリカアルミナまたはシリカ）の微粉体を溶媒に混ぜてペースト状にしたものをガス感応部上に塗布して乾燥させることにより形成した。膜厚は、約 $60\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $80\text{ }\mu\text{m}$ であった。

なお、以下においては、ガス感応部における酸化タングステンの添加量は、酸化スズを含めた金属酸化物半導体を 100 質量%としたときの金属酸化物半導体中の含有率で示した。また、ガス感応部における酸化パラジウムの添加量は、金属酸化物半導体を 100 質量%としたときの金属酸化物半導体に対する含有率で示した。また、保護層におけるアルミナ系酸化物およびシリカ系酸化物の添加量は、アルミナ系酸化物およびシリカ系酸化物の合計を 100 質量%としたときのアルミナ系酸化物およびシリカ系酸化物中の含有率で示した。また、保護層におけるパラジウムの添加量は、アルミナ系酸化物およびシリカ系酸化物の合計を 100 質量%としたときのアルミナ系酸化物およびシリカ系酸化物に対する含有率で示した。

【0039】

（半導体式ガス検知素子のセンサ出力の測定）

作製した半導体式ガス検知素子を公知のブリッジ回路に組み込んで、大気中に所定濃度のメタンガスまたは所定濃度の水素ガスが含まれる環境において、半導体式ガス検知素子から出力されるセンサ出力を測定した。メタンガスのガス濃度は、 3000 ppm とし、水素ガスのガス濃度は、 100 ppm 、 1000 ppm とした。

【0040】

（保護層におけるシリカ系酸化物が高温高湿無通電環境下におけるガス感応部の耐久性に与える影響について）

保護層におけるシリカ系酸化物の添加量が変化したときに、高温高湿無通電環境下におけるガス感応部の耐久性がどのように変化するかを調べた。試験に供した半導体式ガス検知素子は、以下の表 1 に示す通りであった。ガス感応部の耐久性試験では、半導体式ガス検知素子を、温度 40°C 、相対湿度 60% の大気環境において、通電することなく 8 日間放置した。ガス感応部の耐久性評価では、耐久性試験前後において、大気中にメタンガスが 3000 ppm 含まれる環境で得られるセンサ出力を測定した。

【0041】

【表 1】

表 1

感応部	酸化スズ (wt%)	98.5							
	酸化タングステン (wt%)	1.5							
	酸化パラジウム (wt%)	0.6							
保護層	アルミナ系酸化物 (wt%)	100	99	97	95	90	80	95	95
	シリカ系酸化物 (wt%)	0	1	3	5	10	20	5	5
		シリカアルミナ						シリカ	
	パラジウム (wt%)	0.5							0

【0042】

図 2 に、シリカ系酸化物の添加量と、高温高湿無通電環境下で放置した後の半導体式ガス検知素子から得られたセンサ出力との関係を示す。図中のセンサ出力は、高温高湿無通電環境下で放置する前の半導体式ガス検知素子から得られたセンサ出力を 100 として規格化している。図 2 に見られるように、シリカ系酸化物の添加量が 0 質量%では、センサ出力が 90 を下回っている。このことから、保護層にシリカ系酸化物が含まれない場合に

は、高温高湿無通電環境下で放置されることにより、ガス感応部の検知感度が低下し、ガス感応部が劣化していることが分かる。それに対して、保護層中にシリカ系酸化物を添加することにより、センサ出力が増加している。このことから、保護層中にシリカ系酸化物を添加することにより、ガス感応部の検知感度の低下が抑制され、ガス感応部の耐久性が向上していることが分かる。そして、シリカ系酸化物の添加量が、1質量%、3質量%、5質量%、10質量%と増えるにしたがって、センサ出力が100に近づいている。このことから、高温高湿無通電条件下で放置したときのガス感応部の検知感度の変化をより抑制し、ガス感応部の耐久性をより向上させるという観点から、シリカ系酸化物が、アルミナ系酸化物99質量%に対して1質量%以上であることが好ましく、アルミナ系酸化物97質量%に対して3質量%以上であることがより好ましく、アルミナ系酸化物95質量%に対して5質量%以上であることがよりさらに好ましく、アルミナ系酸化物90質量%に対して10質量%以上が最も好ましいことが分かる。

【0043】

(保護層におけるシリカ系酸化物が有機シリコンガス曝露環境下におけるガス感応部の耐久性に与える影響について)

保護層におけるシリカ系酸化物の添加量が増えたときに、有機シリコンガス曝露環境下におけるガス感応部の耐久性がどのように変化するかを調べた。試験に供した半導体式ガス検知素子は、以下の表2に示す通りであった。ガス感応部の耐久性試験では、大気中にオクタメチルシクロテトラシロキサンが10ppm含まれる環境において、半導体式ガス検知素子に対して、3.5秒の通電(500℃加熱)と6.5秒の無通電とを交互に繰り返す間欠駆動を所定時間行なった。ガス感応部の耐久性評価では、有機シリコンガス曝露試験後に、非検知対象ガスである水素ガスが大気中に100ppm含まれる環境で得られるセンサ出力を測定した。測定された水素ガスに対するセンサ出力は、有機シリコンガス曝露試験前の半導体式ガス検知素子を用いて、検知対象ガスであるメタンガスが大気中に3000ppm含まれる環境で得られたセンサ出力を基準として評価した。

【0044】

【表2】

表 2

感応部	酸化スズ(wt%)	98.5									
	酸化タングステン(wt%)	1.5									
	酸化パラジウム(wt%)	0.6									
保護層	アルミナ系酸化物(wt%)	100	95	90	80	60	50	40	20	0	95
	シリカ系酸化物(wt%)	0	5	10	20	40	50	60	80	100	5
		シリカアルミナ									シリカ
	パラジウム(wt%)	0.5									

【0045】

図3に、有機シリコンガス曝露時間と、有機シリコンガス曝露後における水素ガスに対するセンサ出力との関係を示す。図中のセンサ出力は、有機シリコンガス曝露前の半導体式ガス検知素子を用いて、メタンガスに対して得られたセンサ出力を100として規格化している。図3に見られるように、たとえばシリカ系酸化物が100質量%含まれる保護層の場合、曝露の初期から急激にセンサ出力が増加し、すでに曝露時間が4時間の段階で、メタンガス3000ppmに相当するセンサ出力100を超えている。そして、その後も、曝露時間の経過に伴ってセンサ出力が増加している。このことから、シリカ系酸化物が100質量%含まれる保護層の場合、ガス感応部は、有機シリコンガスの曝露により、早期に、そして継続して被毒し、劣化していることが分かる。それに対して、保護層中のシリカ系酸化物の添加量が減少するに従って、曝露時間に対するセンサ出力の増加量が減少している。このことから、保護層へのシリカ系酸化物の添加量を減らすことに

より、有機シリコンガスの曝露によるガス感応部の劣化を抑制できることが分かる。

【0046】

ここで、メタンガスを検知するガス検知器では、たとえば、大気中のメタンガスが3000ppmを超えると使用者に警報を発する（発報する）ように設定される。図3においては、センサ出力100が、大気中にメタンガスが3000ppm存在する場合のセンサ出力に対応する。つまり、非検知対象ガスである水素ガスに対するセンサ出力が100を超えると、大気中に水素ガスが100ppmしかないにもかかわらず、あたかも大気中にメタンガスが3000ppmを超えて存在していることを示すように、ガス検知器が発報することになる。そのような観点で図3を再度参照すると、シリカ系酸化物が100質量%含まれる保護層の場合、曝露時間が4時間の段階でガス検知器が発報することになる。それに対して、保護層中のシリカ系酸化物の添加量が減少するに従って、ガス検知器の発報までの時間（センサ出力が100を超えるまでの時間）が長くなっており、シリカ系酸化物の添加量が40質量%以下になると、曝露時間が14時間になっても、ガス検知器が発報する（センサ出力が100を超える）ことがない。このことから、有機シリコンガスによるガス感応部の被毒をより抑制し、ガス感応部の耐久性をより向上させるという観点から、シリカ系酸化物の添加量は、アルミナ系酸化物60質量%に対して40質量%以下であることが好ましいことが分かる。そして、図3においては、シリカ系酸化物の添加量をさらに減少させると、曝露時間が14時間におけるセンサ出力がさらに減少している。このことから、シリカ系酸化物の添加量をさらに減少させることにより、ガス検知器の発報までの時間（センサ出力が100を超えるまでの時間）を長くできることが推察できる。そのような観点から、シリカ系酸化物の添加量は、アルミナ系酸化物70質量%に対して30質量%以下であることがより好ましく、アルミナ系酸化物80質量%に対して20質量%以下であることがよりさらに好ましく、アルミナ系酸化物90質量%に対して10質量%以下であることが最も好ましいことが分かる。

【0047】

（保護層におけるパラジウムが硫黄系ガス曝露環境下におけるガス感応部の耐久性に与える影響について）

保護層におけるパラジウムの添加量が変化したときに、硫黄系ガス曝露環境下におけるガス感応部の耐久性がどのように変化するかを調べた。試験に供した半導体式ガス検知素子は、以下の表3に示す通りであった。シリカ系酸化物としては、シリカアルミナを用いた。ガス感応部の耐久性試験では、半導体式ガス検知素子を、大気中に二酸化硫黄ガスが0.4ppm含まれる環境において、通電状態で10日間放置した。ガス感応部の耐久性評価では、耐久性試験前後において、大気中にメタンガスが3000ppm含まれる環境で得られるセンサ出力を測定した。

【0048】

【表3】

表 3

感応部	酸化スズ(wt%)	98.5				
	酸化タングステン(wt%)	1.5				
	酸化パラジウム(wt%)	0.6				
保護層	アルミナ系酸化物(wt%)	無	95			
	シリカ系酸化物(wt%)		5			
	パラジウム(wt%)		0	0.5	1	1.5

【0049】

図4に、メタンガスに対するセンサ出力の硫黄系ガス曝露前後の変化を示す。図4では、曝露前のメタンガスに対するセンサ出力を100としている。図4に見られるように、保護層がない場合や、保護層にパラジウムが添加されていない場合には、硫黄系ガスの曝

露によってセンサ出力が大きく増加している。メタンガスに対するセンサ出力（感度）が増加すると、ガス検知器が警報を発し易くなって、警報精度が低下する。それに対して、保護層にパラジウムが添加されている場合には、保護層がない場合や、保護層にパラジウムが添加されていない場合と比べて、硫黄系ガスの曝露によるセンサ出力の増加量が低下している。このことから、保護層にパラジウムを添加することにより、硫黄系ガス曝露によるガス感応部の検知感度の変化が抑制され、ガス感応部の耐久性が向上することが分かる。ガス感応部の検知感度の変化が抑制されることで、ガス検知器の警報精度の低下が抑制される。

【００５０】

（ガス感応部における酸化パラジウムがメタンガス選択性に与える影響について）

ガス感応部における酸化パラジウムの添加量が変化したときに、ガス感応部のメタンガスに対する選択性がどのように変化するかを調べた。試験に供した半導体式ガス検知素子は、以下の表４に示す通りであった。シリカ系酸化物としては、シリカアルミナを用いた。ガス感応部のメタンガスに対する選択性は、大気中にメタンガスが３０００ppm存在する場合に得られるセンサ出力と、大気中に水素ガスが１０００ppm存在する場合に得られるセンサ出力とから求めた相対感度比（水素ガス／メタンガス）により評価した。なお、ガス感応部に酸化タングステンおよび酸化パラジウムが含まれない場合の相対感度比は、０．５７であった。

【００５１】

【表４】

表 ４

感応部	酸化スズ(wt%)	98.5					
	酸化タングステン(wt%)	1.5					
	酸化パラジウム(wt%)	0	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5
保護層	アルミナ系酸化物(wt%)	95					
	シリカ系酸化物(wt%)	5					
	パラジウム(wt%)	0.5					

【００５２】

図５に、酸化パラジウムの添加量と相対感度比（水素ガス／メタンガス）との関係を示す。図５に見られるように、ガス感応部に酸化パラジウムを添加することにより、酸化パラジウムを添加しない場合と比べて、相対感度比が低い値を示している。このことから、ガス感応部に酸化パラジウムを添加することにより、メタンガスの選択性が向上することが分かる。また、酸化パラジウムの添加量が０．２質量％以上では、ガス感応部に酸化タングステンおよび酸化パラジウムが含まれない場合の相対感度比０．５７よりも相対感度比が低く、メタンガス選択性がより向上している。このことから、酸化パラジウムの添加量は、メタンガスに対する選択性をより向上させるという観点から、金属酸化物半導体１００質量％に対して０．２質量％以上であることが好ましいことが分かる。また、酸化パラジウムの添加量が０．４質量％、０．６質量％と増加するに伴って、相対感度比がさらに低下して、メタンガスの選択性がさらに向上している。このことから、酸化パラジウムの添加量は、メタンガスに対する選択性をより向上させるという観点から、金属酸化物半導体１００質量％に対して０．４質量％以上であることがより好ましく、０．６質量％以上であることがよりさらに好ましいことが分かる。また、酸化パラジウムの添加量が１．４質量％以下では、ガス感応部に酸化タングステンおよび酸化パラジウムが含まれない場合の相対感度比０．５７よりも相対感度比が低く、メタンガス選択性がより向上している。このことから、酸化パラジウムの添加量は、メタンガスに対する選択性をより向上させるという観点から、金属酸化物半導体１００質量％に対して１．４質量％以下であること

が好ましいことが分かる。また、酸化パラジウムの添加量が 1.2 質量%、1.0 質量%と減少するに伴って、相対感度比がさらに低下して、メタンガスの選択性がさらに向上している。このことから、酸化パラジウムの添加量は、メタンガスに対する選択性をより向上させるという観点から、金属酸化物半導体 100 質量%に対して 1.2 質量%以下であることがより好ましく、1.0 質量%以下であることがよりさらに好ましいことが分かる。

【0053】

(ガス感応部における酸化タングステンがメタンガス選択性に与える影響について)

ガス感応部における酸化タングステンの添加量が増加したときに、ガス感応部のメタンガスに対する選択性がどのように変化するかを調べた。試験に供した半導体式ガス検知素子は、以下の表 5 に示す通りであった。シリカ系酸化物としては、シリカアルミナを用いた。ガス感応部のメタンガスに対する選択性は、大気中にメタンガスが 3000 ppm 存在する場合に得られるセンサ出力と、大気中に水素ガスが 1000 ppm 存在する場合に得られるセンサ出力とから求めた相対感度比(水素ガス/メタンガス)により評価した。なお、ガス感応部に酸化タングステンおよび酸化パラジウムが含まれない場合の相対感度比は、0.57 であった。

【0054】

【表 5】

表 5

感応部	酸化スズ(wt%)	100	99.5	99	98.5	98.25	98
	酸化タングステン(wt%)	0	0.5	1	1.5	1.75	2
	酸化パラジウム(wt%)	0.6					
保護層	アルミナ系酸化物(wt%)	95					
	シリカ系酸化物(wt%)	5					
	パラジウム(wt%)	0.5					

【0055】

図 6 に、酸化タングステンの添加量と相対感度比(水素ガス/メタンガス)との関係を示す。図 6 に見られるように、酸化タングステンの添加量が 1.5 質量%までは相対感度比はほぼ一定であるが、酸化タングステンの添加量が 1.5 質量%を超えると、酸化タングステンの添加量の増加とともに相対感度比が増加し、酸化タングステンの添加量が 1.75 質量%を超えると、ガス感応部に酸化タングステンおよび酸化パラジウムが含まれない場合の相対感度比 0.57 よりも大きくなる。このことから、ガス感応部のメタンガスに対する選択性をより向上させるという観点から、酸化タングステンの添加量が、酸化スズ 98.25 質量%に対して 1.75 質量%以下であることが好ましく、酸化スズ 98.5 質量%に対して 1.5 質量%以下であることがより好ましいことが分かる。

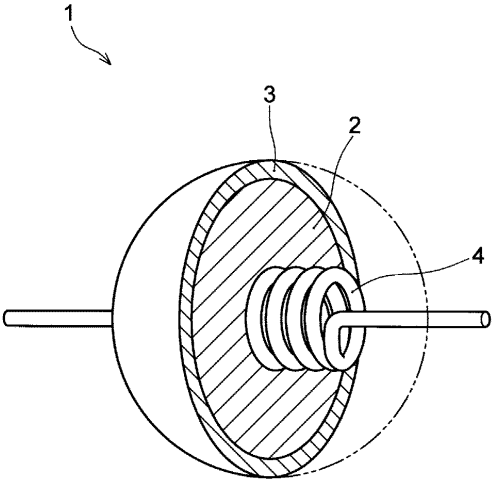
【符号の説明】

【0056】

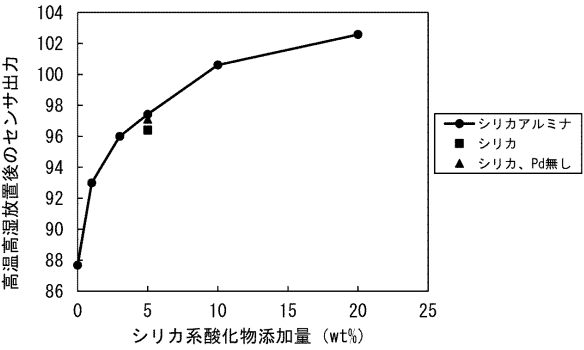
- 1 半導体式ガス検知素子
- 2 ガス感応部
- 3 保護層
- 4 コイル

【図面】

【図 1】

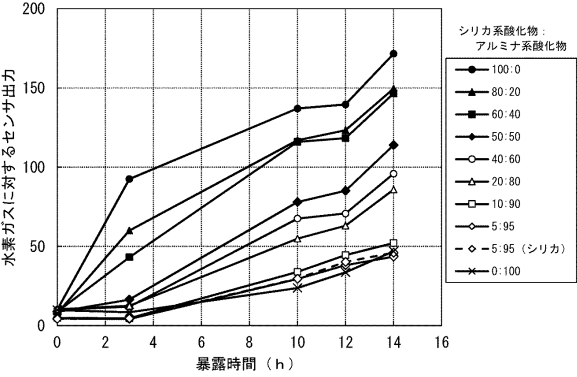


【図 2】

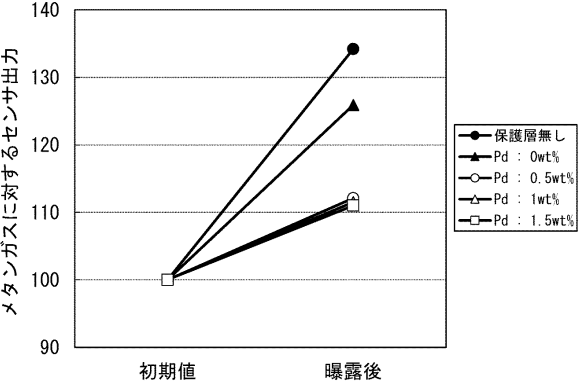


10

【図 3】



【図 4】



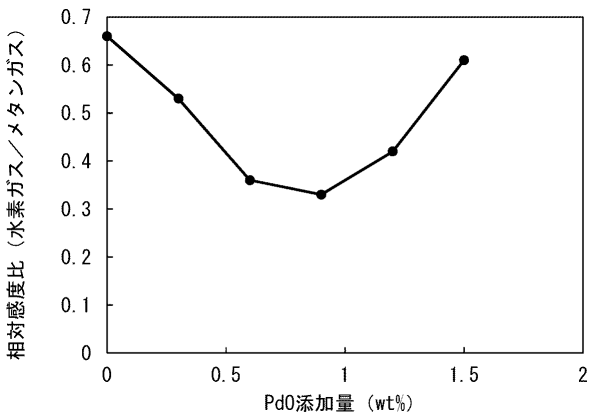
20

30

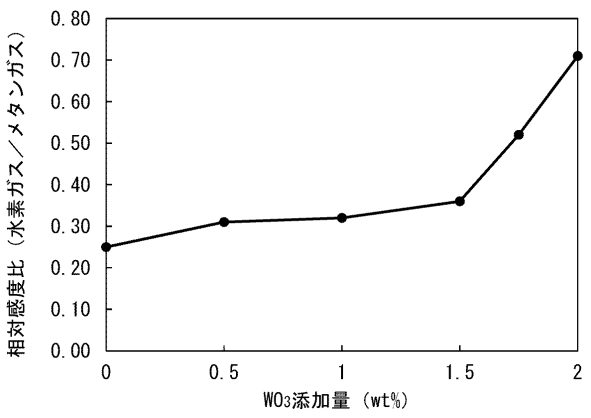
40

50

【図 5】



【図 6】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

合議体

審判長 加々美 一恵

審判官 渡▲辺▼ 純也

審判官 松本 隆彦

- (56)参考文献 特開平9-269306 (JP, A)
特開2005-315873 (JP, A)
特開2005-83840 (JP, A)
特開2002-5865 (JP, A)
特開平3-172749 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
G01N27/12