

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年2月2日 (02.02.2006)

PCT

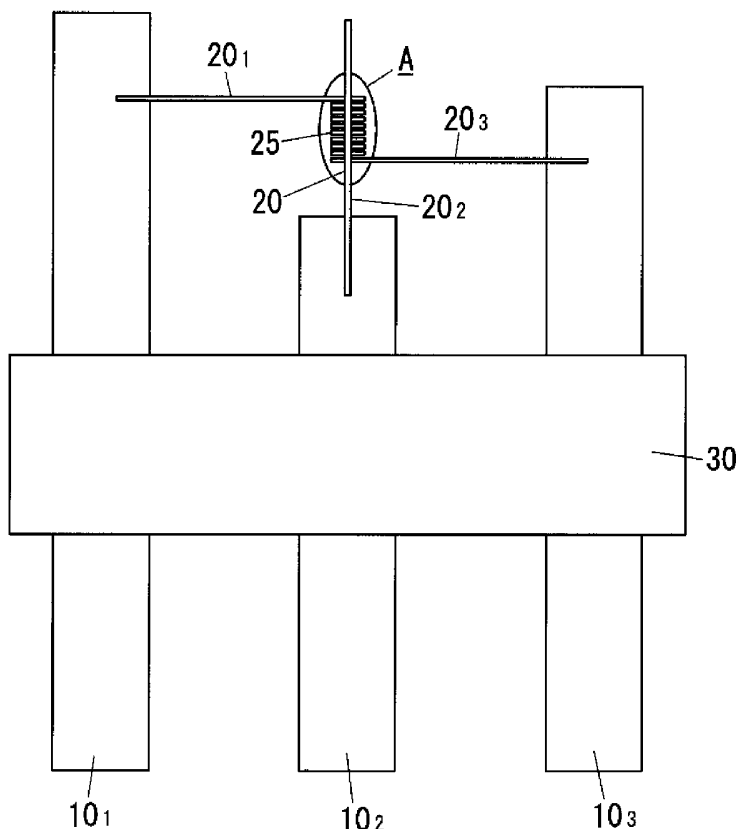
(10) 国際公開番号
WO 2006/011202 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G01N 27/12 (74) 代理人: 西川 恵清, 外(NISHIKAWA, Yoshiakiyo et al.); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番17号 梅田第一生命ビル5階 北斗特許事務所 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/010735
- (22) 国際出願日: 2004年7月28日 (28.07.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): エフアイエス株式会社 (FIS INC.) [JP/JP]; 〒6640891 兵庫県伊丹市北園三丁目36番3号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 吉良 満治 (KIRA, Mitsuharu) [JP/JP]; 〒6640891 兵庫県日本国兵庫県伊丹市北園三丁目36番3号 エフアイエス株式会社内 Hyogo (JP). 杉村 真理子 (SUGIMURA, Mariko) [JP/JP]; 〒6640891 兵庫県日本国兵庫県伊丹市北園三丁目36番3号 エフアイエス株式会社内 Hyogo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, HU, IE,

[続葉有]

(54) Title: SEMICONDUCTOR GAS SENSOR

(54) 発明の名称: 半導体ガスセンサ



(57) Abstract: A semiconductor gas sensor with improved performances such as detecting sensitivity and responsiveness. The semiconductor gas sensor is provided with an element which contains a metal oxide semiconductor as a sensor element A which changes an electrical resistance value by sensing a gas to be detected. In the sensor element A, a metal oxide insulator holding at least Pt or Pd is dispersed. Thus, adverse effects by Pt and Pd to the metal oxide semiconductor is suppressed, and the inner part of the sensor element A can be entirely catalyzed by Pt and Pd.

(57) 要約: 検知感度や応答性等の性能が改善された半導体ガスセンサを提供する。この半導体ガスセンサは、検知対象のガスに感応して電気抵抗値の変化を生じる感応素子Aとして、金属酸化物半導体を含有するものを備え、感応素子Aの内部には、Pt及びPdのうち少なくとも一方を担持している金属酸化物絶縁体が分散している。これにより、PtやPdによる金属酸化物半導体への悪影響を抑制しつつ、このPtやPdによる触媒作用を感応素子A内部の全体に亘って発揮させることができる。



IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

半導体ガスセンサ

技術分野

- [0001] 本発明は、検知対象のガスに感応して電気抵抗値の変化を生じる感応素子として、金属酸化物半導体を含有するものを備える半導体ガスセンサに関するものである。

背景技術

- [0002] 近年、検知対象のガスに感応して電気抵抗値の変化を生じる金属酸化物半導体を利用した半導体ガスセンサは、小型安価なガスセンサとして注目を集めており、家庭用や工業用等の可燃ガスのガス漏れセンサ、口臭センサ、燃料電池制御用等のための水素ガスセンサ、自動車用途等の排気ガスセンサ等として広く利用されるようになってきている。
- [0003] このうち、例えば自動車用途の排気ガスセンサとしては、ディーゼルエンジン等からの排気される窒素酸化物(NO_x)等を検知するもの、ガソリンエンジン等から排気されるヒドロカーボン等を検知するもの、これら両方のガスを検知するものなどが提供されており、例えば外気を車内に供給するために用いる制御弁の自動制御用に利用されている。
- [0004] このような半導体ガスセンサには、検知感度や検知時の応答性を向上したり、妨害ガスの影響を排して選択性を向上したりするために、その感応素子にPt、Pd等の触媒を含有させる場合がある。このようなPtやPdは、その触媒作用により、例えば妨害ガスを分解したり、検知対象であるガスを金属酸化物半導体にて検知されやすい物質に変換したりすることで、半導体ガスセンサの性能向上に寄与するものである。
- [0005] PtやPdを含有させる場合の態様としては、金属酸化物半導体を含む感応素子中にPtやPdを全体的に分散させることも考えられるが、このようにすると感応素子の電気抵抗値の上昇を招きやすいことが経験上知られており、このため期待されるような性能向上を図ることができず、逆に検知感度や応答性の低下、あるいはこれらの性能の経時的な劣化を招いてしまうものであった。
- [0006] そこで、半導体ガスセンサの感応素子に触媒作用の付与のためにPtやPdを含有

させる場合には、従来、例えば特表平9-503587号公報に開示されているように、金属酸化物半導体を含む感応素子の外側に、PtやPdを担持した金属酸化物によるコート層を設けることが行われていた。この特表平9-503587号公報には、排気ガス等に含まれる窒素酸化物を検出するための半導体ガスセンサが記載されているものであり、その感応素子は、 SnO_2 等の金属酸化物半導体を主体として構成された金属酸化物層の外層に、PtやPdを担持させた金属酸化物によりコート層(変換層)を形成することで構成されている。このような構成により、金属酸化物半導体とPtやPdとが接触することを防止して上記弊害が発生しないようにしたものである。

[0007] しかし、上記のようなコート層を形成する場合には、PtやPdの触媒作用はガスがコート層を通過する際にのみ働くため、PtやPdの触媒作用を受けずにコート層を通過する成分が多く残存することとなり、このため検知感度や応答性等の性能向上には限界があった。

発明の開示

[0008] 本発明は上記の点に鑑みて為されたものであり、その第一の目的は、検知感度や応答性等の性能向上のために感応素子にPtやPdを含有させた半導体ガスセンサに関し、PtやPdの触媒作用による著しい性能向上を達成し得る半導体ガスセンサを提供することにある。

[0009] また本発明の第二の目的は、上記のようにPtやPdの触媒作用による著しい性能向上を達成し得る半導体ガスセンサとして、窒素酸化物、 hidrocarbon 或いは一酸化炭素に対する検知感度、応答性等の性能が向上され、特に自動車等の排気ガス検知用途に好適に用いることが可能な半導体ガスセンサを提供することにある。

[0010] 本発明者らは鋭意研究の結果、感応素子A内にPtやPdを分散して配置することにより感応素子A内部の全体に亘ってPtやPdによる触媒作用を発揮させることを可能とし、且つPtやPdによる金属酸化物半導体への悪影響を排除することが可能な感応素子Aの構成を見出し、本発明の完成に至ったものである。

[0011] すなわち、本発明に係る半導体ガスセンサは、検知対象のガスに感応して電気抵抗値の変化を生じる感応素子Aとして、金属酸化物半導体を含有するものを備える半導体ガスセンサにおいて、前記感応素子Aの内部には、PtとPdのうちの少なくとも

一方を担持している金属酸化物絶縁体が分散していることを特徴とするものである。

[0012] このような半導体ガスセンサでは、感応素子A中にPt及びPdのうち少なくとも一方が分散して存在することから、感応素子A内部の全体に亘ってPtとPdのうちの少なくとも一方による触媒作用が発揮され、且つ前記PtやPdは金属酸化物絶縁体に担持された状態で存在するためにPtやPdと金属酸化物半導体とが感応素子A中で直接接触することが抑制されて、PtやPdによる金属酸化物半導体への悪影響を抑制してPtやPdの影響による感応素子Aの高抵抗化や感度の低下が生じるのを防ぐことができ、またこのような性能低下が経時的に発生することも防止して経時安定性に優れたものである。このため、PtやPdの触媒作用を利用して感応素子Aの検知感度や応答性等の性能向上を図るにあたって、著しい性能向上を達成することができるものである。

[0013] 上記のような感応素子A中においては、上記金属酸化物半導体を SnO_2 、 In_2O_3 、 WO_3 のうちの少なくとも一種とし、上記金属酸化物絶縁体を Al_2O_3 、 SiO_2 、高温焼成した SnO_2 のうちの少なくとも一種とすることができる。

[0014] このような組成の感応素子Aにおいて、上記金属酸化物絶縁体がPtを担持するものであると、特に窒素酸化物(NO_x)を検知する場合において、感応素子A中でPtはその触媒作用によりNOを酸化して NO_2 へと変換し、或いは更に N_2O_4 へと変換して、金属酸化物半導体に吸着された際のこの金属酸化物半導体の電気抵抗値の変動幅が大きい物質へと変化させることができ、窒素酸化物の検知感度を向上することができるものであり、また検知時の応答性も向上することができるものである。

[0015] また、上記感応素子Aにおいて、上記金属酸化物絶縁体がPdを担持するものであると、特に hidrocarbon や一酸化炭素(CO)等を検知する場合において、hidrocarbon や一酸化炭素(CO)等の金属酸化物半導体への吸着性を向上してその検知感度を著しく向上することができるものであり、また検知時の応答性も改善することができるものである。

[0016] また、金属酸化物半導体が SnO_2 であり、且つ上記金属酸化物絶縁体がPtを担持するものである場合において、感応素子Aにアルカリ土類金属及び希土類元素から選択される一種以上の金属を含有させると、窒素酸化物(NO_x)の検知感度を更に

向上することができる。

[0017] また、金属酸化物半導体が SnO_2 を含む場合において、感応素子Aに硫黄を含有させると、窒素酸化物(NO_x)や hidrocarbon、一酸化炭素(CO)等の検知感度を更に向上することができ、またこのとき特に感応素子A中にアルカリ土類金属及び希土類元素から選択される一種以上の金属を添加していると、これらの金属の作用により向上した窒素酸化物(NO_x)の検知感度を、更に向上することができる。

[0018] また、上記感応素子Aにおいて、特に上記金属酸化物半導体が In_2O_3 を含むものであり、上記金属酸化物絶縁体が Al_2O_3 、 SiO_2 のうちの少なくとも一種であり、前記金属酸化物半導体と、PtとPdのうちの少なくとも一方を担持させた前記金属酸化物絶縁体とを含む成形体に、アルミナゾル、シリカゾル及びメタタングステン酸アンモニウムから選択される一種以上のものを添加した後に焼成して感応素子Aを得るようにすることも好ましい。この場合、アルミナゾル、シリカゾル又はメタタングステン酸アンモニウムを添加することによって、窒素酸化物(NO_x)、hidrocarbon等の検知感度を向上することができるものであり、特にアルミナゾル又はシリカゾルを添加した場合には検知時の応答性も向上することができるものである。

[0019] これらの場合は、半導体ガスセンサの窒素酸化物、hidrocarbon或いは一酸化炭素に対する検知感度、応答性等の性能を著しく改善することができ、特に自動車等の排気ガス検知用途に特に適している。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の実施の形態の一例を示す半導体ガスセンサの要部概略図である。

[図2]同上の半導体ガスセンサの一部破断した正面図である。

[図3]本発明の実施の形態の他例の要部を示し、(a)は一面側から見た斜視図、(b)は他面側から見た斜視図である。

[図4]同上の一部破断した半導体ガスセンサの斜視図である。

[図5]実施例1の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図6]実施例2の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図7]実施例3の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図8]実施例4の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図9]実施例5の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図10]実施例6の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図11]実施例7の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図12]実施例8の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図13]実施例9の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図14]実施例10の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図15]実施例11の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図16]実施例12の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図17]実施例13の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図18]実施例14の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図19]実施例15の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図20]実施例16の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図21]実施例17の半導体ガスセンサの検知感度評価を示すグラフである。

[図22]実施例18の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図23]実施例19の半導体ガスセンサの検知感度評価を示すグラフである。

[図24]実施例20の半導体ガスセンサの検知感度評価を示すグラフである。

[図25]実施例21の半導体ガスセンサの検知感度評価を示すグラフである。

[図26]比較例1の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図27]比較例2の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図28]比較例3の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図29]比較例4の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図30]比較例5の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

[図31]比較例6の半導体ガスセンサの検知感度評価(a)及び応答性評価(b)を示すグラフである。

符号の説明

[0021] A 感応素子

発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下、本発明をその実施をするための最良の形態に基づいて説明する。

[0023] 本発明に係る半導体ガスセンサの感応素子Aは、金属酸化物半導体と、PtとPdのうちの少なくとも一方を担持している金属酸化物絶縁体とを含有する。

[0024] 上記金属酸化物半導体は、検知対象のガスに感応して電気抵抗値の変化を生じるものであれば良く、検知対象のガスに応じて適宜選択される。

[0025] また、上記PtやPdは、その触媒作用によって検知感度の向上や応答性の向上を達成することを目的に含有され、金属酸化物半導体の種類と検知対象のガスとの組

み合わせ等に応じて適宜選択される。

- [0026] また、上記金属酸化物絶縁体も、ガス検知時における感応素子Aの電気抵抗値の変化に影響を与えないものが適宜選択される。
- [0027] 感応素子Aには、上記のような金属酸化物半導体と、PtとPdのうちの少なくとも一方を担持した金属酸化物絶縁体とが混合分散した状態で含有されている。このとき金属酸化物絶縁体は、感応素子A中でPt及びPdのうち少なくとも一方を担持することで、感応素子A中におけるPtやPdと金属酸化物半導体との間の接触を抑制する機能を果たすものであり、また、同時に感応素子Aの電気抵抗値や強度を調整する機能も果たし得る。
- [0028] 上記のような構成の感応素子Aは、例えばPt及びPdのうち少なくとも一方を担持させた金属酸化物絶縁体の粒子と、金属酸化物半導体の粒子とを含む材料を混合し、得られた混合物を成形・焼成する工程を経て作製することができる。
- [0029] このような感応素子Aを有する半導体ガスセンサでは、感応素子Aを検知対象のガスに曝露させた際の感応素子Aの電気抵抗値の変化に基づいて検知対象のガスの検知を行う場合、感応素子A中にPtやPdが分散して存在することから、感応素子A内部の全体に亘ってPtやPdによる触媒作用が発揮され、且つ前記PtやPdは金属酸化物絶縁体に担持された状態で存在するためにPtやPdと金属酸化物半導体とが感応素子A中で直接接触することが抑制されて、PtやPdによる金属酸化物半導体への悪影響を抑制することができる。このため、PtやPdの触媒作用を利用して感応素子Aの検知感度や応答性等の性能向上を図るにあたって著しい性能向上を達成すると共に、これらの特性の経時劣化を防止することができる。
- [0030] 半導体ガスセンサは、上記のような感応素子Aを具備し、この感応素子Aを検知対象のガスに曝露した際の電気抵抗値の変化を検出することができるものであれば、従来公知の適宜の構成を採用することができる。
- [0031] この半導体ガスセンサでは、白金(Pt)、白金合金(Pt合金)等から形成されるヒータ及び電極をセンサ基体とし、このセンサ基体を覆うように感応素子Aを設けることが好ましい。
- [0032] 上記電極は、感応素子Aの電気抵抗測定用に設けられるものであり、感応素子Aを

測定対象のガスを含む雰囲気中に配置した状態でこの電極間の電気抵抗値を測定し、この電気抵抗値に基づいてガス濃度を検出することができる。

[0033] また、上記ヒータは、感応素子Aを一定の温度に保つために設けられる。すなわち、感応素子Aは組成に応じてガスを検知するための好適な温度(素子温度)があり、また素子温度が変動するとガス感度が変動して正確な濃度を検知することが困難になるため、ガス濃度の検出を行うにあたり、ヒータにて素子温度を好適温度に保つことで、ガス濃度の正確な検知が可能となる。

[0034] 以下、半導体ガスセンサの具体的構造を例示する。

[0035] 図1, 2に示す半導体ガスセンサでは、コイル状のヒータ兼用電極25及び芯線状の電極20をセンサ基体として、このヒータ兼用電極25及び電極20を覆うように略球状(球体状、楕円球体状等)に感応素子Aが形成されている。図示の例ではヒータ兼用電極25は、そのコイル部分が感応素子A中に埋設されるように形成されると共に、電極20はヒータ兼用電極25のコイル部分の中心を貫通するように感応素子A中に埋設されており、これにより感応素子Aを小型化している。前記ヒータ兼用電極25は白金(Pt)、白金合金(Pt合金)等から形成され、且つ白金(Pt)、白金合金(Pt合金)等からなるリード線 20_1 , 20_3 に設けられて、ヒータ兼用電極25、リード線 20_1 , 20_3 が一体に形成されている。また電極20は白金(Pt)、白金合金(Pt合金)等からなるリード線 20_2 により形成されている。

[0036] そして、樹脂等から形成されるベース30に3本の端子 10_1 , 10_2 , 10_3 を貫通させて設け、この各端子 10_1 , 10_2 , 10_3 にリード線 20_1 , 20_2 , 20_3 を接続することにより感応素子Aが固定して支持される。このベース30の感応素子Aを支持固定した側に有底筒状のセンサ筐体40を被嵌して、半導体ガスセンサが構成されている。センサ筐体40の天上面にはガス導入用の開口41が設けられると共にこの開口41には必要に応じてガス導入用のステンレス製の金網41が張設される。

[0037] 図3, 4に示す半導体ガスセンサでは、アルミナ基板等の絶縁体基板1をセンサ基体(平板型基体)として用い、この絶縁体基板1の一面に膜状に感応素子Aを形成して、センシング部Bが構成されている。ここで絶縁体基板1の一面にはスルーホールにより他面の金等からなる電極 $4A'$, $4B'$ と接続された金等からなる電極4A, 4B

を図3(a)に示すように設け、電極4A、4B間に亘るように感応素子Aが形成されている。またこの絶縁体基板1の他面側の各電極2A、2B、4A'、4B'にはリードワイヤ5を夫々接続してある。センシング部Aは、厚さ0.3mmで一辺の長さが2mmの正方形の絶縁体基板1の他面に図3(b)に示すように電極4A'、4B'及びヒータ用の電極2A、2Bを設け、電極2A、2B間には白金印刷膜等からなるヒータ25'を形成している。

[0038] そして、このセンシング部Bを、そのリードワイヤ5をベース30に貫通した端子10に接続して前記ベース30に搭載し、このベース30のセンシング部Bを搭載した側に有底筒状のセンサ筐体40を被嵌して、半導体ガスセンサが構成されている。センサ筐体40の天上面にはガス導入用の開口41が設けられると共にこの開口41には必要に応じてガス導入用のステンレス製の金網41が張設される。

[0039] これらの半導体ガスセンサの構成は例示であり、その他適宜の構造の半導体ガスセンサを形成することができる。

[0040] 次に、感応素子Aの具体的な組成の例を説明する。以下に説明する感応素子Aの具体例は、特に自動車等からの排気ガス検知用途に好適なものであるが、他の用途に用いる場合には、必要に応じて適宜組成を変更することで、所望の検知対象のガスを検知するために好適な半導体ガスセンサを得ることができる。

[0041] 金属酸化物半導体としては、例えば SnO_2 、 In_2O_3 、 WO_3 を用いることができ、これらは一種のみを用いるほか、二種以上を併用することもできる。

[0042] 金属酸化物半導体として SnO_2 を用いる場合は、この SnO_2 は、例えば、 SnCl_4 の水溶液を NH_4 で加水分解してスズ酸ゾルを得て、これを乾燥した後に空気中で例えば550〜700℃で0.5〜3時間焼成することで調製することができる。また、金属酸化物半導体として SnO_2 は他の手法で調製することもできるが、その場合、 SnO_2 の結晶子サイズを20〜30nmの範囲とすることが好ましい。

[0043] これらの金属酸化物半導体は、排気ガス検知用以外の用途にも適用することが可能であるが、窒素酸化物、 hidrocarbon、一酸化炭素等を吸着した場合の電気抵抗値の変化が大きいため、排気ガス検知用途に使用した場合に高い検知感度を有する半導体ガスセンサを得ることができる。

- [0044] また、金属酸化物絶縁体としては、例えば Al_2O_3 、 SiO_2 等を用いることができ、これらは一種のみを用いるほか、二種以上を併用することもできる。
- [0045] また、金属酸化物半導体として上記のような SnO_2 を用いる場合に、金属酸化物絶縁体として高温焼成した SnO_2 を用いることもできる。ここで高温焼成した SnO_2 は、上記のような金属酸化物半導体として用いられる SnO_2 を 800°C 以上の高温、好ましくは $900\sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲で0.5～3時間焼成することで得ることができ、これは金属酸化物半導体である SnO_2 よりも電気絶縁性が高くなっている。また、金属酸化物絶縁体としての SnO_2 は他の手法で調製することもできるが、その場合、 SnO_2 の結晶子サイズを $50\sim 130\text{nm}$ の範囲とすることが好ましい。
- [0046] このような金属酸化物絶縁体の感応素子A中における含有量は適宜調整されるが、感応素子A中に十分な量のPtやPdを含有させるためには、感応素子A中における金属酸化物半導体の含有量(質量)を1とした場合に、金属酸化物絶縁体の含有量(質量)を0.2～1.5の範囲とすることが好ましい。
- [0047] 上記金属酸化物絶縁体にPtやPdを担持させる場合には、Pt、Pdのうち一種のみを担持させるほか、PtとPdとを共に担持させることができる。
- [0048] Ptを金属酸化物絶縁体に担持させる場合は、特に窒素酸化物(NO_x)を検知する場合において、感応素子A中でPtはその触媒作用によりNOを酸化して NO_2 へと変換し、或いは更に N_2O_4 へと変換し、このように変換されるごとに、金属酸化物半導体に吸着された際のこの金属酸化物半導体の電気抵抗値の変動幅が大きい物質へと変化して、検知感度が向上するものであり、また同時に窒素酸化物の検知時の応答性も向上する。このような検知性能の向上は、特に窒素酸化物の濃度が1ppm程度或いはそれ以下の低濃度領域において著しく発揮される。また、酸化性のガスである窒素酸化物のみを検出したい場合には、還元性のガスである hidrocarbon や一酸化炭素(CO)等は妨害ガスとして働くが、これらのガスはPtの触媒作用により分解・燃焼することで検知感度が低下し、これにより窒素酸化物が選択的に検知されることとなる。このため、Ptを金属酸化物絶縁体に担持させることにより検知感度と応答性に優れた窒素酸化物(NO_x)検出用の半導体ガスセンサを得ることができる。このような半導体ガスセンサは、例えばディーゼルエンジン用の排気ガスセンサとして好

適に用いられる。

[0049] このようにしてPtを金属酸化物絶縁体に担持させるにあたり、その含有量が過少であると窒素酸化物の検知性能を充分に向上することができず、またこの含有量が過大であると、還元性のガスであるヒドロカーボンや一酸化炭素(CO)等の検知感度を更に抑制することができて窒素酸化物の選択検知性能は高まるが、窒素酸化物の検知感度も低下する傾向が生じる。このため、検知感度の向上と選択権知性とのバランスを考慮して、感応素子Aに所望の特性を付与できるように適宜金属酸化物絶縁体に担持させるPtの量を調整することが好ましい。好ましくは、金属酸化物絶縁体に担持されるPtの感応素子A中での含有量が、金属酸化物絶縁体の全量に対して0.05〜5質量%、更に好ましくは0.2〜1.5質量%の範囲とする。この範囲において半導体ガスセンサの著しい性能の向上が認められる。

[0050] また、Pdを金属酸化物絶縁体に担持させる場合には、Ptの場合と同様の機構による窒素酸化物検知性能の向上の作用も為し得るが、特にヒドロカーボンや一酸化炭素(CO)等を検知する場合において、詳しい機構は明らかではないが、ヒドロカーボンや一酸化炭素(CO)等の金属酸化物半導体への吸着性を向上してその検知感度を著しく向上することができるものであり、また同時にヒドロカーボンや一酸化炭素(CO)等の検知時の応答性も向上することができる。このため、Pdを金属酸化物絶縁体に担持させることにより検知感度と応答性に優れたヒドロカーボンや一酸化炭素(CO)等の検出用の半導体ガスセンサを得ることができる。このような半導体ガスセンサは、例えばガソリンエンジン用の排気ガスセンサとして好適に用いられる。

[0051] このようにしてPdを金属酸化物絶縁体に担持させるにあたり、その量は半導体ガスセンサに所望の性能を付与できるように適宜調整されるものであるが、好ましくは、金属酸化物絶縁体に担持されるPdの量を、金属酸化物絶縁体の全量に対して0.05〜5質量%、更に好ましくは0.2〜1.5質量%とする。この範囲において半導体ガスセンサの著しい性能の向上が認められる。

[0052] また、PtとPdとを併用してこれを共に金属酸化物絶縁体に担持させると場合には、Ptによる窒素酸化物(NO_x)の検知感度の向上の作用と、Pdによるヒドロカーボンや一酸化炭素(CO)等の検知感度の向上の作用とが同時に発揮させることにより、

窒素酸化物と、ハイドロカーボンや一酸化炭素(CO)等との、両方の検知が可能な半導体ガスセンサを得ることができる。

- [0053] このようにして感応素子AにPt及びPdを含有させて両用の半導体ガスセンサを得る場合には、感応素子Aに要求される特性に応じて適宜金属酸化物絶縁体に担持させるPtとPdの量を適宜調製するものであるが、例えば感応素子Aに含有される金属酸化物半導体が In_2O_3 又は WO_3 である場合には、好ましくは金属酸化物絶縁体に担持されるPtの量を、金属酸化物絶縁体の全量に対して0.05〜5質量%、更に好ましくは0.2〜1.5質量%の範囲、金属酸化物絶縁体に担持されるPdの量が、金属酸化物絶縁体の全量に対して0.05〜5質量%、更に好ましくは0.2〜1.5質量%の範囲とし、且つこのPtとPdの質量比を1:9〜9:1の範囲とすることが好ましい。
- [0054] このような感応素子Aは適宜の手法で作製できる。例えば、まず金属酸化物絶縁体の粒子と、Pt、Pdのうち少なくとも一方を含む溶液(例えば王水溶液)とを混合し、これを焼成することで、Pt、Pdのうち少なくとも一方を担持した金属酸化物絶縁体の粒子を得る。この焼成条件は適宜調整されるが、例えば空気雰囲気下で500〜700℃で0.5〜3時間とすることができる。次いで、この金属酸化物絶縁体の粒子に、金属酸化物半導体の粒子を混合し、これにテルピネオール等の有機溶剤を加えてペースト状の成形材料を調製する。そしてこの成形材料をセンサ基体に塗布した後、焼成することで、所望の感応素子Aを作製することができるものである。この焼成条件は適宜調整されるが、例えば空気雰囲気下で500〜700℃で1〜60分間とすることができる。
- [0055] このように形成されてる感応素子Aにおいては、PtやPdは金属酸化物絶縁体のみ担持させて、金属酸化物半導体には担持させないことが好ましいが、微量のPtやPdを金属酸化物絶縁体に担持させることは許容されるものであり、また、成形過程において微量のPtやPdが金属酸化物半導体に担持されるなどのように不可避免的に微量のPtやPdが金属酸化物半導体に担持されることも許容される。但し、この場合、金属酸化物半導体へのPt及びPdの担持量の総量は、好ましくは金属酸化物半導体の全量の0.5質量%以下、更に好ましくは0.2質量%以下となるようにする。
- [0056] 上記感応素子Aには上記の成分のほか、必要に応じて適宜の添加物を含有さ

せるようにしても良い。

- [0057] 例えば、特に金属酸化物半導体が SnO_2 の場合において、感応素子A中に、Mg、Ca、Sr、Ba等のアルカリ土類金属と、Y、Sc、La、Pr、Nd、Sm、Er、Gd等の希土類元素とから選択される一種以上の金属を添加することができる。これらの金属は二価又は三価のイオン(酸化物)の状態、感応素子A中に含有させることができる。
- [0058] このような金属を感応素子Aに添加すると、各種のガスの検知感度の向上をはかることができ、特に窒素酸化物(NO_x)の検知感度を向上することができる。このとき、窒素酸化物(NO_x)の検知感度について、濃度1ppm以下の低濃度の場合についての検知感度が著しく向上する。
- [0059] Ptを金属酸化物絶縁体に担持させている場合は、上記のようにPtにより窒素酸化物(NO_x)の検知感度と応答性とを向上し、これに上記のような金属を感応素子Aに添加して更に窒素酸化物(NO_x)の検知感度、特に低濃度の検知感度を向上することで、非常に優れた検知性能を有する窒素酸化物検知用の半導体ガスセンサを得ることができる。
- [0060] このように感応素子Aにアルカリ土類金属と希土類元素から選択される一種以上の金属を添加する場合、その添加量は、感応素子Aに所望の特性を付与できるように適宜調整されるものであるが、添加量が過少であるとガスの検知感度を十分に向上することができず、また添加量が過剰であると感応素子Aの電気抵抗値の増大を招いたりガスの検知感度が却って低下したりする場合がある。そこで、例えば前記金属としてMg、Ca、Sr、Ba等のアルカリ土類金属を添加する場合には、金属酸化物半導体と金属酸化物絶縁体の合計量に対して $3 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ の範囲で含有させることが好ましく、また希土類のうちY、Scのうち少なくとも一方を添加する場合には、金属酸化物半導体と金属酸化物絶縁体の合計量に対する割合が $4 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ の範囲となるように含有させることが好ましい。またLa、Pr、Nd、Sm、Er、Gd等を含む場合には金属酸化物半導体と金属酸化物絶縁体の合計量に対する割合が $4 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ の範囲となるように含有させることが好ましい。これらの範囲において半導体ガスセンサの著しい性能の向上が認められる。また、YとLaを併用する場合などのように、Y、Scのうち少なくとも一方と、ランタ

ノイドとを併用する場合は、Y、Scのうち少なくとも一方からなる成分と、ランタノイドからなる成分とをそれぞれ $2 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ の範囲で含有させると共に、前者の成分と後者の成分との割合を1:2～2:1の範囲とすることが好ましい。

[0061] 上記金属を感応素子Aに添加するにあたっては、適宜の手法を用いることができる。例えば既述の手法によって金属酸化物半導体の粒子と、Pt、Pdのうち少なくとも一方を担持させた金属酸化物絶縁体の粒子とを混合し、成形・焼成して得られた成形体に対して、上記金属を含む溶液（例えば上記金属を溶解させた硝酸溶液等）を塗布含浸し、これを焼成することで、上記金属を感応素子Aに添加することができる。このときの焼成条件は適宜調整されるが、例えば空気雰囲気下で500～700℃で1～60分間焼成することができる。

[0062] また、金属酸化物半導体が SnO_2 である場合において、感応素子A中に硫黄(S)を添加しても良い。硫黄(S)は感応素子A中に例えば硫酸イオンの状態で含有させることができる。

[0063] このように硫黄を感応素子Aに添加すると、 hidroカーボンや一酸化炭素(CO)の検知感度を向上することができる。また、Pdを金属酸化物絶縁体に担持させて hidroカーボンや一酸化炭素(CO)の検知用として形成された半導体ガスセンサ、或いはPtとPdを共に金属酸化物絶縁体に担持させて両用のガスセンサとして形成された半導体ガスセンサにおいて、感応素子Aに硫黄を添加することで、 hidroカーボンや一酸化炭素(CO)の検知時における検知感度を更に向上することができる。

[0064] また、このように硫黄を添加する場合には、窒素酸化物(NO_x)の検知感度も向上することができ、特に感応素子Aにアルカリ土類金属や希土類元素を添加する場合において、更に感応素子Aに硫黄を添加するようにすると、前記金属のみが添加される場合よりも窒素酸化物(NO_x)の検知感度を更に向上することができる。このため、Ptを金属酸化物絶縁体に担持させた半導体ガスセンサにおいて、感応素子Aにアルカリ土類金属及び希土類元素から選択される一種以上の金属を添加すると共に、更に硫黄を添加すると、窒素酸化物(NO_x)の検知感度を更に向上すると共に、 hidroカーボンや一酸化炭素(CO)の検知感度も向上することができ、これにより優れた検知特性を有する両用の半導体ガスセンサを得ることができる。

- [0065] このように感応素子Aに硫黄を添加する場合、添加量が過少であるとガスの検知感度を十分に向上することができず、また添加量が増大すると特に両用の半導体ガスセンサの場合には窒素酸化物の検知感度に比して hidrocarbon の検知感度が大きくなったり、窒素酸化物の検知時の応答性が低下する場合があるため、硫黄の添加量は、感応素子Aに所望の特性を付与できるように適宜調整される。例えば、金属酸化物半導体と金属酸化物絶縁体との合計量に対して、硫黄原子換算で 2×10^{-6} ～ 1×10^{-4} mol/g の範囲で含有させることが好ましい。
- [0066] 上記硫黄を感応素子Aに添加するにあたっては、適宜の手法を用いることができる。例えば既述の手法によって金属酸化物半導体の粒子と、Pt及びPdのうち少なくとも一方を担持させた金属酸化物絶縁体の粒子とを混合し、成形・焼成して得られた成形体に対して、硫黄を含む溶液（例えば硫酸水溶液等）を塗布含浸し、これを焼成することで、硫黄を感応素子Aに添加することができる。このときの焼成条件は適宜調整されるが、例えば空気雰囲気下で $500 \sim 700^{\circ}\text{C}$ で $1 \sim 60$ 分間焼成することができる。
- [0067] また、感応素子Aにアルカリ土類金属及び希土類元素から選択される一種以上の金属と硫黄を添加する場合には、例えば既述の手法によって金属酸化物半導体の粒子と、Pt及びPdのうち少なくとも一方を担持させた金属酸化物絶縁体の粒子とを混合し、成形・焼成して得られた成形体に対して、前記金属を含む溶液（例えば前記金属を溶解させた硝酸溶液等）を塗布含浸し、これを焼成することで、前記金属を感応素子Aに添加する。次いで、更にこの成形体に上記硫黄を含む溶液（例えば硫酸水溶液等）を塗布含浸し、これを焼成することで、硫黄を感応素子Aに添加することができる。
- [0068] また、アルカリ土類金属及び希土類元素から選択される一種以上の金属と硫黄を添加する場合には、前記金属及び硫黄を一つの溶液中に混合した混合溶液を調製し、例えば既述の手法によって金属酸化物半導体の粒子と、Pt及びPdのうち少なくとも一方を担持させた金属酸化物絶縁体の粒子とを混合し、成形・焼成して得られた成形体に対して、前記金属と硫黄を含む混合溶液を塗布含浸し、これを焼成することで、前記金属及び硫黄を感応素子Aに添加しても良い。

- [0069] また、特に上記金属酸化物半導体が In_2O_3 であり、上記金属酸化物絶縁体が Al_2O_3 、 SiO_2 のうちの少なくとも一種である場合には、感応素子Aを作製するにあたって、まず前記のような金属酸化物半導体と、Pt、Pdのうち少なくとも一方を担持させた金属酸化物絶縁体とを含む成形体を作製し、この成形体に対して、アルミナゾル(コロイダルアルミナ)、シリカゾル(コロイダルシリカ)及びメタタングステン酸アンモニウムのうちの少なくとも一種を添加した後に焼成する工程を経るようにして、感応素子Aを作製することができる。例えば、既述の手法によって金属酸化物半導体の粒子と、Pt及びPdのうち少なくとも一方を担持させた金属酸化物絶縁体の粒子とを混合し、成形・焼成して得られる成形体に対して、アルミナゾル、シリカゾル、メタタングステン酸アンモニウムのうち少なくとも一種を塗布含浸し、これを焼成することで、前記成分を感応素子Aに添加することができる。このときの焼成条件は適宜調整されるが、例えば空気雰囲気下で650℃で10分間焼成することができる。
- [0070] このとき、上記の添加物のうち、アルミナゾル及びシリカゾルは、感応素子Aに添加することにより、半導体ガスセンサによる窒素酸化物(NO_x)や hidrocarbon の検知時にその検知感度を更に向上することができ、且つ検知時の応答性も向上することができる。また、メタタングステン酸アンモニウムを感応素子Aに添加すると、半導体ガスセンサによる窒素酸化物(NO_x)の検知時の検知感度を更に向上することができる。
- [0071] 窒素酸化物(NO_x)検出用の半導体ガスセンサを得る場合には、金属酸化物絶縁体として Al_2O_3 、 SiO_2 のうちの少なくとも一種を用い、Ptを金属酸化物絶縁体に担持させ、更に添加物としてアルミナゾル、シリカゾル及びメタタングステン酸アンモニウムのうちの少なくとも一種を用いるようにすると、添加物の作用によって窒素酸化物(NO_x)の検知感度を更に向上することができ、特にアルミナゾル、シリカゾルのうち少なくとも一方を添加している場合には更に応答性も向上することができる。
- [0072] また、hidrocarbon や一酸化炭素の検知用の半導体ガスセンサを得る場合には、金属酸化物絶縁体として Al_2O_3 、 SiO_2 のうちの少なくとも一種を用い、Pdを金属酸化物絶縁体に担持させ、更に添加物としてアルミナゾル、シリカゾルのうちの少なくとも一方を用いるようにすると、添加物の作用によってhidrocarbon の検知感度を

更に向上することができる。

[0073] 更に、両用の半導体ガスセンサを得る場合には、金属酸化物絶縁体として Al_2O_3 、 SiO_2 のうちの少なくとも一種を用い、PtとPdを共に金属酸化物絶縁体に担持させ、更に添加物としてアルミナゾル、シリカゾル及びメタタングステン酸アンモニウムの中の少なくとも一種を用いるようにすると、添加物の作用によって窒素酸化物(NO_x)の検知感度を更に向上することができ、特にアルミナゾル、シリカゾルのうち少なくとも一方を添加している場合には更に hidrocarbon の検知感度を向上すると共に、応答性を向上することができる。

[0074] 感応素子Aにアルミナゾル、シリカゾル又はメタタングステン酸アンモニウムを添加する場合の添加量は、感応素子Aに所望の特性が付与されるように適宜調整されるものであるが、例えば金属酸化物半導体と、Pt、Pdのうち少なくとも一方を担持させた金属酸化物絶縁体とを含む成形体に対して前記成分を添加するにあたっては、アルミナゾルを添加する場合には金属酸化物半導体(In_2O_3)の全量に対してアルミナゾルを Al_2O_3 換算で好ましくは0.1〜50質量%、更に好ましくは0.5〜5質量%の範囲で添加する。また、シリカゾルを添加する場合には金属酸化物半導体(In_2O_3)の全量に対してシリカゾルを SiO_2 換算で好ましくは0.1〜50質量%、更に好ましくは0.5〜5質量%の範囲で添加する。またメタタングステン酸アンモニウムを添加する場合には金属酸化物半導体(In_2O_3)全量に対してメタタングステン酸アンモニウムを WO_3 換算で0.1〜5質量%の範囲で添加することが好ましい。

実施例

[0075] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。尚、これらは例示であり、本発明を限定するものではない。

[0076] (実施例1〜21、比較例1〜6)

各実施例及び比較例について、表1〜3に示す金属酸化物半導体の粒子と、金属酸化物絶縁体の粒子とを表中に示す割合で混合し、テルピネオールを加えてペースト状の成形材料を調製した。

[0077] このとき、金属酸化物半導体として SnO_2 を用いる場合には、まず、 SnCl_4 の水溶液を NH_4 で加水分解してスズ酸ゾルを得て、このスズ酸ゾルを乾燥後に空气中で600

℃で1時間焼成し、これにより金属酸化物半導体である SnO_2 を得るようにし、この SnO_2 を粉砕したものを用いた。

[0078] また、金属酸化物絶縁体として高温焼成 SnO_2 を用いる場合には、上記のようにして得られた金属酸化物半導体である SnO_2 を、空気雰囲気中で1000℃で1時間焼成したものを用いた。

[0079] また、Pt、Pdの少なくとも一方が担持された金属酸化物半導体の粒子及び金属酸化物絶縁体の粒子を用いる場合には、これらの粒子に、Pt、Pdの少なくとも一方を溶解させた王水溶液を含浸させ、500℃で空気中において1時間焼成して、Pt、Pdの少なくとも一方を、下記表に示す担持量で担持させた。

[0080] 上記のようにして得られたペースト状の成形材料を、図1に示すようなセンサ基体に塗布した後、空気雰囲気下で600℃で10分間焼成することで、短軸長0.3mm、長軸長0.5mmの寸法を有する略楕円球状の成形体を得た。

[0081] 次に、表中の添加物1の欄に添加物が明示されているものについては、この添加物を上記成形体に塗布し、空気雰囲気下で650℃で10分間焼成した。このときの各添加物の含有量を、表中に示す。

[0082] ここで、添加物1がLa及びYである場合には、このLa及びYはそれぞれの硝酸塩を水溶液にした状態で上記成形体に塗布した。また添加物1がシリカゾル又はアルミナゾルの場合には、このシリカゾル又はアルミナゾルを上記成形体に塗布したものであり、また表中における配合量は、シリカゾルの場合は SiO_2 換算、アルミナゾルの場合は Al_2O_3 換算のものである。

[0083] 次に、表中の添加物2の欄に添加物が明示されているものについては、この添加物2を、上記添加物1の添加後の成形体に塗布し、空気雰囲気下で650℃で10分間焼成した。このとき、感応素子A中の各添加物2の含有量は、表中に示すものとなるように調整した。

[0084] ここで、添加物2が硫黄(S)である場合には、このSは硫酸水溶液の状態で上記成形体に塗布したものであり、また表中における配合量は硫黄原子に換算したものである。

[0085] また、添加物2がメタタングステン酸アンモニウムの場合にはメタタングステン酸アン

モニウムの水溶液を上記成形体に塗布したものであり、また表中における配合量は WO_3 換算のものである。

[0086] 以上のようにして感応素子Aを形成し、これを用いて図2に示す構成の半導体ガスセンサを作製した。

[0087] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
金属酸化物半導体	種類	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂
	種類	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
金属酸化物絶縁体	配合量	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)
	配合量	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)
金属酸化物半導体に担持されている金属	種類	Pd	Pd	Pd	Pd
	配合量	0.1wt% (vs SnO ₂)	0.1wt% (vs SnO ₂)	0.1wt% (vs SnO ₂)	0.1wt% (vs SnO ₂)
金属酸化物絶縁体に担持されている金属	種類	Pt	Pt	Pt	Pt
	配合量	1wt% (vs Al ₂ O ₃)	5wt% (vs Al ₂ O ₃)	1wt% (vs Al ₂ O ₃)	1wt% (vs Al ₂ O ₃)
添加物1	種類	La/Y	La/Y	La/Y	La/Y
	配合量	0.09wt%/0.06wt% (vs SnO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.09wt%/0.06wt% (vs SnO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.018wt%/0.012wt% (vs SnO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.45wt%/0.30wt% (vs SnO ₂ +Al ₂ O ₃)
添加物2	種類	-	-	-	-
	配合量	-	-	-	-
評価結果		図5	図6	図7	図8

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
金属酸化物半導体	種類	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂
	種類	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
金属酸化物絶縁体	配合量	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)
	配合量	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)
金属酸化物半導体に担持されている金属	種類	Pd	Pd	Pd	-
	配合量	0.1wt% (vs SnO ₂)	0.1wt% (vs SnO ₂)	0.1wt% (vs SnO ₂)	-
金属酸化物絶縁体に担持されている金属	種類	Pt	Pt	Pt	Pt/Pd
	配合量	1wt% (vs Al ₂ O ₃)	1wt% (vs Al ₂ O ₃)	1wt% (vs Al ₂ O ₃)	1.0wt%/1.0wt% (vs Al ₂ O ₃)
添加物1	種類	La/Y	La/Y	La/Y	-
	配合量	0.09wt%/0.06wt% (vs SnO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.09wt%/0.06wt% (vs SnO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.09wt%/0.06wt% (vs SnO ₂ +Al ₂ O ₃)	-
添加物2	種類	S	S	S	-
	配合量	0.1wt% (vs SnO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.02wt% (vs SnO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.5wt% (vs SnO ₂ +Al ₂ O ₃)	-
評価結果		図9	図10	図11	図12

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
金属酸化物半導体	種類	SnO ₂	SnO ₂	In ₂ O ₃	In ₂ O ₃
	種類	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
金属酸化物絶縁体	配合量	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs In ₂ O ₃)	50wt% (vs In ₂ O ₃)
	配合量	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs In ₂ O ₃)	50wt% (vs In ₂ O ₃)
金属酸化物半導体に担持されている金属	種類	-	-	-	-
	配合量	-	-	-	-
金属酸化物絶縁体に担持されている金属	種類	Pt/Pd	Pd	Pt	Pt
	配合量	0.5wt%/1.5wt% (vs Al ₂ O ₃)	1wt% (vs Al ₂ O ₃)	0.2wt% (vs Al ₂ O ₃)	1wt% (vs Al ₂ O ₃)
添加物1	種類	-	-	シリカゾル	シリカゾル
	配合量	-	-	2wt% (vs In ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃)	2wt% (vs In ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃)
添加物2	種類	-	-	メタタングステン酸 アンモニウム	メタタングステン酸 アンモニウム
	配合量	-	-	-	-
評価結果		図13	図14	図15	図16

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
金属酸化物半導体	種類	In ₂ O ₃	In ₂ O ₃	In ₂ O ₃	In ₂ O ₃
	配合量	50wt% (vs In ₂ O ₃)	50wt% (vs In ₂ O ₃)	50wt% (vs In ₂ O ₃)	50wt% (vs In ₂ O ₃)
金属酸化物絶縁体	種類	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	配合量	50wt% (vs In ₂ O ₃)	50wt% (vs In ₂ O ₃)	50wt% (vs In ₂ O ₃)	50wt% (vs In ₂ O ₃)
金属酸化物半導体に担持されている金属	種類	-	-	-	-
	配合量	-	-	-	-
金属酸化物絶縁体に担持されている金属	種類	Pt	Pt/Pd	Pt/Pd	Pt/Pd
	配合量	1wt% (vs Al ₂ O ₃)	0.2wt%/0.2wt% (vs Al ₂ O ₃)	0.42wt%/1.0wt% (vs Al ₂ O ₃)	0.1wt%/0.1wt% (vs Al ₂ O ₃)
添加物1	種類	シリカゾル	シリカゾル	シリカゾル	シリカゾル
	配合量	-	2wt% (vs In ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃)	2wt% (vs In ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃)	2wt% (vs In ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃)
添加物2	種類	-	メタタングステン酸 アンモニウム	メタタングステン酸 アンモニウム	メタタングステン酸 アンモニウム
	配合量	-	0.5wt% (vs In ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃)	0.5wt% (vs In ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃)	0.5wt% (vs In ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃)
評価結果		図17	図18	図19	図20

		実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
金属酸化物半導体	種類	In ₂ O ₃	WO ₃	SnO ₂	SnO ₂
	配合量	50wt% (vs In ₂ O ₃)	50wt% (vs WO ₃)	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)
金属酸化物絶縁体	種類	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
	配合量	50wt% (vs In ₂ O ₃)	50wt% (vs WO ₃)	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)
金属酸化物半導体に担持されている金属	種類	-	-	Pd	Pd
	配合量	-	-	0.1wt% (vs SnO ₂)	0.1wt% (vs SnO ₂)
金属酸化物絶縁体に担持されている金属	種類	Pd	Pt/Pd	Pt	Pt
	配合量	1wt% (vs Al ₂ O ₃)	1.0wt%/1.0wt% (vs Al ₂ O ₃)	1wt% (vs Al ₂ O ₃)	1wt% (vs SiO ₂)
添加物1	種類	シリカゾル	シリカゾル	Sr	La/Y
	配合量	2wt% (vs In ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃)	2wt% (vs WO ₃ +Al ₂ O ₃)	0.15wt% (vs SnO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.09wt%/0.06wt% (vs SnO ₂ +SiO ₂)
添加物2	種類	-	-	-	-
	配合量	-	-	-	-
評価結果		図21	図22	図23	図24

		実施例21	比較例1	比較例2	比較例3
金属酸化物半導体	種類	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂
	配合量	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)
金属酸化物絶縁体	種類	高温焼成SnO ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	配合量	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)	50wt% (vs SnO ₂)
金属酸化物半導体に担持されている金属	種類	Pd	Pd	Pd	Pt/Pd
	配合量	0.1wt% (vs SnO ₂)	0.1wt% (vs SnO ₂)	0.1wt% (vs SnO ₂)	0.2wt%/0.1wt% (vs SnO ₂)
金属酸化物絶縁体に担持されている金属	種類	Pt	-	-	-
	配合量	1wt% (vs 高温焼成SnO ₂)	-	-	-
添加物1	種類	La/Y	-	La/Y	La/Y
	配合量	0.09wt%/0.06wt% (vs SnO ₂ +高温焼成SnO ₂)	-	0.09wt%/0.06wt% (vs SnO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.09wt%/0.06wt% (vs SnO ₂ +Al ₂ O ₃)
添加物2	種類	-	-	-	-
	配合量	-	-	-	-
評価結果		図25	図26	図27	図28

		比較例4	比較例5	比較例6
金属酸化物半導体	種類	In ₂ O ₃	In ₂ O ₃	In ₂ O ₃
	配合量	50wt% (vs In ₂ O ₃)	50wt% (vs In ₂ O ₃)	50wt% (vs In ₂ O ₃)
金属酸化物絶縁体	種類	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	配合量	50wt% (vs In ₂ O ₃)	50wt% (vs In ₂ O ₃)	50wt% (vs In ₂ O ₃)
金属酸化物半導体に担持されている金属	種類	-	-	-
	配合量	-	-	-
金属酸化物絶縁体に担持されている金属	種類	-	-	-
	配合量	-	-	-
添加物1	種類	-	シリカゾル	アルミナゾル
	配合量	-	2wt% (vs In ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃)	2wt% (vs In ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃)
添加物2	種類	-	-	-
	配合量	-	-	-
評価結果		図29	図30	図31

[0090] (検知感度評価)

各半導体ガスセンサについて、実施例1〜7, 19〜21及び比較例1〜3については素子温度250℃、実施例8〜10の場合は素子温度200℃、実施例11〜17及び比較例4〜6の場合は350℃、実施例18の場合は350℃での検知感度を調査した。ここで検知感度は、感応素子Aを清浄空気中に曝露した状態での感応素子Aの電気抵抗値(R_{air})と、試料ガスに曝露した状態での感応素子Aの電気抵抗値(R_s)との比(R_s/R_{air})で表した。

[0091] 試料ガスとしては、次のものを用いた。

- ・試料ガス1: 清浄空気中に二酸化窒素を混入すると共にこの二酸化窒素濃度を変動させたもの。
- ・試料ガス2: 清浄空気中に二酸化窒素と一酸化炭素を混入すると共に一酸化炭素濃度を30ppmに固定し、二酸化窒素濃度を変動させたもの。
- ・試料ガス3: 清浄空気中に一酸化炭素を混入すると共にこの一酸化炭素濃度を変動させたもの。
- ・試料ガス4: 清浄空気中に二酸化窒素と一酸化炭素を混入すると共に、二酸化窒素濃度を1ppm(実施例11〜16については3ppm)に固定し、一酸化炭素濃度を変動させたもの。
- ・試料ガス5: 清浄空気中に hidrocarbon としてデカンを混入すると共にこのデカン濃度を変動させたもの。

・試料ガス6:清浄空気に二酸化窒素とデカンを混入すると共に、二酸化窒素濃度を1ppmに固定し、デカン濃度を変動させたもの。

[0092] 各実施例及び比較例についての結果を、図5～20, 22, 26～31の各図における(a)並びに図21, 23～25のグラフに示す。グラフの縦軸は R_s/R_{air} の値を示し、横軸は試料ガスの濃度を示す。

[0093] また、グラフ中の□は試料ガス1、■は試料ガス2、△は試料ガス3、▲は試料ガス4、○は試料ガス5、●は試料ガス6についての結果を示す。

[0094] (応答性評価)

各実施例及び比較例で得られた半導体ガスセンサを容器内に配置し、感応素子Aの温度を上記検知感度評価の場合と同一にした状態でまず清浄空気中に配置した後、感応素子Aに向けて清浄空気に二酸化窒素又は一酸化炭素を混入した試料ガスを噴出し、次いで清浄空気を噴出した。このときの感応素子Aの電気抵抗値(R_s)を測定した結果を、図5～20, 22, 26～31の各図における(b)のグラフに示す。グラフの縦軸は感応素子Aの電気抵抗値(R_s)を示し、横軸は時間を示す。また、グラフ中には、試料ガス中における二酸化窒素又は一酸化炭素の濃度、及び試料ガスを噴出した時間も示している。

[0095] 実施例1～4では、金属酸化物半導体として SnO_2 を用い、金属酸化物絶縁体として Al_2O_3 を用い、金属酸化物絶縁体にPtを担持させ、更に添加剤としてLa及びYを用いたものであり、PtやPdを金属酸化物絶縁体に担持させない比較例1, 2や、Ptを金属酸化物半導体に担持させた比較例3と比べて、二酸化窒素の検知感度が特に1ppm以下の濃度領域において向上し、且つハイドロカーボンや一酸化炭素の検知感度が低減して、ハイドロカーボンや一酸化炭素が妨害ガスとなる場合の二酸化窒素の選択的検知が可能な半導体ガスセンサが得られた。また、これらは、二酸化窒素検知時の応答性も優れたものであった。これらの半導体ガスセンサは、窒素酸化物を選択的に検知するために好適に利用することができる。

[0096] このうち、特に金属酸化物絶縁体に担持させたPtの量が金属酸化物絶縁体に対して0.2～1.5質量%の範囲となり、且つLa及びYの含有量がそれぞれ金属酸化物絶縁体と金属酸化物半導体の合計量に対して 5×10^{-6} ～ 2×10^{-5} mol/gの範囲と

なった実施例1では、窒素酸化物の検知感度とその選択検知性がバランス良く向上され、且つ優れた応答性を有するものであった。

[0097] また、実施例5～7では、金属酸化物半導体として SnO_2 を用い、金属酸化物絶縁体として Al_2O_3 を用い、Ptを金属酸化物絶縁体に担持させ、添加剤としてLa及びYを用い、更に硫黄を添加したものである。これらは硫黄を添加することにより窒素酸化物の検知感度が更に向上すると共にヒドロカーボン及び一酸化炭素の検知感度も向上したものである。これらの半導体ガスセンサは、窒素酸化物とヒドロカーボンや一酸化炭素とを共に検知可能な両用センサとして好適に利用することができる。

[0098] このうち、特に硫黄の含有量が金属酸化物絶縁体と金属酸化物半導体の合計量に対して $5 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ の範囲となった実施例5では、窒素酸化物の検知感度とヒドロカーボンや一酸化炭素の検知感度とが十分に向上されていると共に、これらの検知感度のバランスが良好なものである。

[0099] また、実施例8～10は、Pdを金属酸化物絶縁体に担持させたものであり、このため、一酸化炭素の検知感度が向上しているものである。特に、金属酸化物絶縁体に担持させるPtの使用量がPdの使用量の50質量%に満たない実施例9や、Ptを金属酸化物絶縁体に担持させない実施例10では、窒素酸化物の検知感度が低減されると共に一酸化炭素の検知感度が高いものである。これらの半導体ガスセンサは、一酸化窒素やヒドロカーボンを選択的に検知するために好適に利用することができる。

[0100] また、実施例11～13は金属酸化物半導体として In_2O_3 を用い、金属酸化物絶縁体として Al_2O_3 を用い、Ptを金属酸化物絶縁体に担持させ、添加物としてシリカゾルを用いたものであり、PtやPdを金属酸化物絶縁体に担持させない比較例4～6と比べて、窒素酸化物の検知感度が良好であると共にヒドロカーボンや一酸化炭素の検知感度が低減されている。特に金属酸化物絶縁体に担持させるPtの量が金属酸化物絶縁体に対して0.2～1.5質量%の範囲となり、且つ添加物としてシリカゾルと共にメタタングステン酸アンモニウムを併用した実施例11, 12では、二酸化窒素の検知感度が特に1ppm以下の濃度領域において向上し、且つヒドロカーボンや一酸化炭素の検知感度、特に一酸化炭素の検知感度が低減して、ヒドロカーボンや一酸化炭素が妨害ガスとなる場合の二酸化窒素の選択的検知が可能な半導体ガスセ

ンサが得られた。また、二酸化窒素検知時の応答性も優れたものであった。これらの半導体ガスセンサは、窒素酸化物を選択的に検知するために好適に利用することができる。

[0101] 尚、比較例5, 6は比較例4においてそれぞれシリカゾル、アルミナゾルを添加したものであり、比較例4と比べて、二酸化窒素の検知感度は向上している。

[0102] また、実施例14～16は金属酸化物半導体として In_2O_3 を用い、金属酸化物絶縁体として Al_2O_3 を用い、PtとPdを共に金属酸化物絶縁体に担持させ、添加物としてシリカゾルとメタタングステン酸アンモニウムを併用したものであり、二酸化窒素の検知感度が特に1ppm以下の濃度領域において向上すると共に、ハイドロカーボンや一酸化炭素の検知感度も向上している。特に金属酸化物絶縁体に担持させるPtとPdの総量が0.2～1.5質量%の範囲である実施例14, 15では、優れた検知感度が得られている。これらの半導体ガスセンサは、窒素酸化物とハイドロカーボンや一酸化炭素とを共に検知可能な両用センサとして好適に利用することができる。

[0103] また、実施例17は、金属酸化物半導体として In_2O_3 を用い、金属酸化物絶縁体として Al_2O_3 を用い、Pdを金属酸化物絶縁体に担持させ、添加物としてシリカゾルを用いたものであり、二酸化窒素の検知感度は低減されていると共に、一酸化炭素やハイドロカーボンの検知感度は向上している。この半導体ガスセンサは、一酸化窒素やハイドロカーボンを選択的に検知するために好適に利用することができる。

[0104] また、実施例18では、金属酸化物半導体として WO_3 を用い、金属酸化物絶縁体として Al_2O_3 を用い、PtとPdを共に金属酸化物絶縁体に担持させ、添加物としてシリカゾルを用いたものであり、二酸化窒素の検知感度が特に1ppm以下の濃度領域において向上すると共に、ハイドロカーボンや一酸化炭素の検知感度も向上している。

[0105] また、実施例19では、金属酸化物半導体として SnO_2 を用い、金属酸化物絶縁体として Al_2O_3 を用い、Ptを金属酸化物絶縁体に担持させ、更に添加剤としてSrを用いたものである。また、実施例20, 21では、金属酸化物半導体として SnO_2 を用い、金属酸化物絶縁体として SiO_2 又は高温焼成 SnO_2 を用い、Ptを金属酸化物絶縁体に担持させ、更に添加剤としてLa及びYを用いたものである。これらは、PtやPdを金属酸化物絶縁体に担持させない比較例1, 2や、Ptを金属酸化物半導体に担持させた

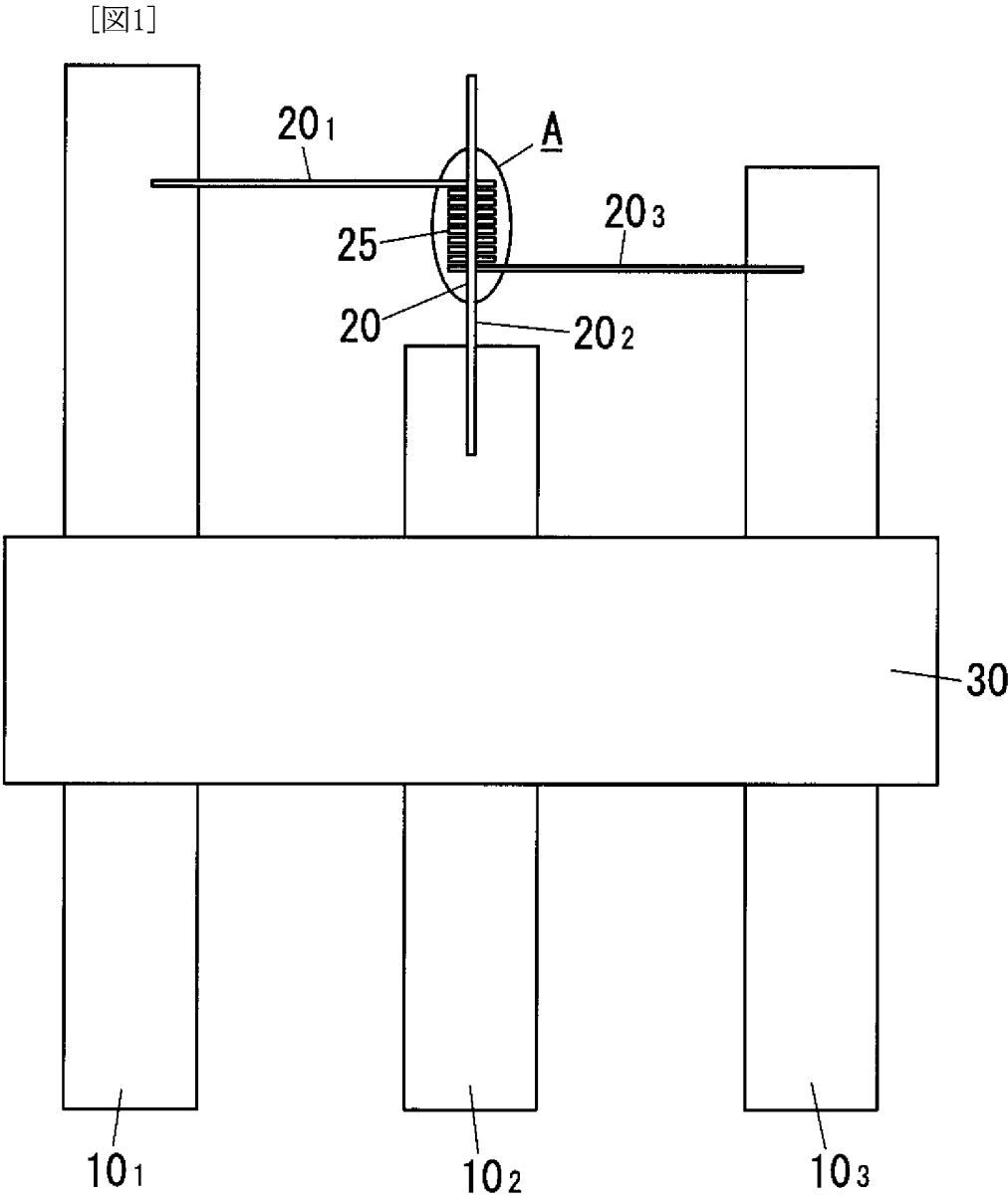
比較例3と比べて、二酸化窒素の検知感度が特に1ppm以下の濃度領域において向上し、且つハイドロカーボンや一酸化炭素の検知感度が低減して、ハイドロカーボンや一酸化炭素が妨害ガスとなる場合の二酸化窒素の選択的検知が可能な半導体ガスセンサが得られた。また、これらは、二酸化窒素検知時の応答性も優れたものであった。これらの半導体ガスセンサは、窒素酸化物を選択的に検知するために好適に利用することができる。

産業上の利用可能性

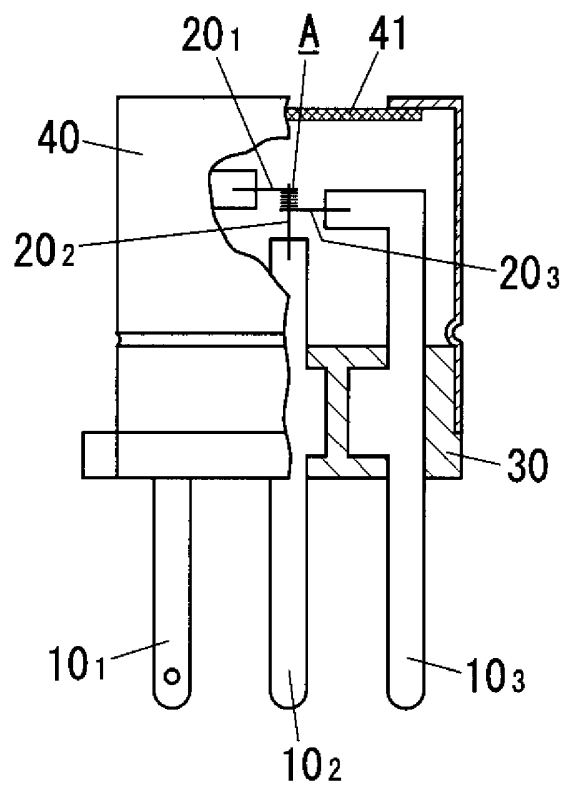
[0106] 本発明に係る半導体ガスセンサは、家庭用や工業用等の可燃ガスのガス漏れセンサ、口臭センサ、燃料電池制御用等のための水素ガスセンサ、自動車用途等の排気ガスセンサ等の適宜の用途に利用することができる。

請求の範囲

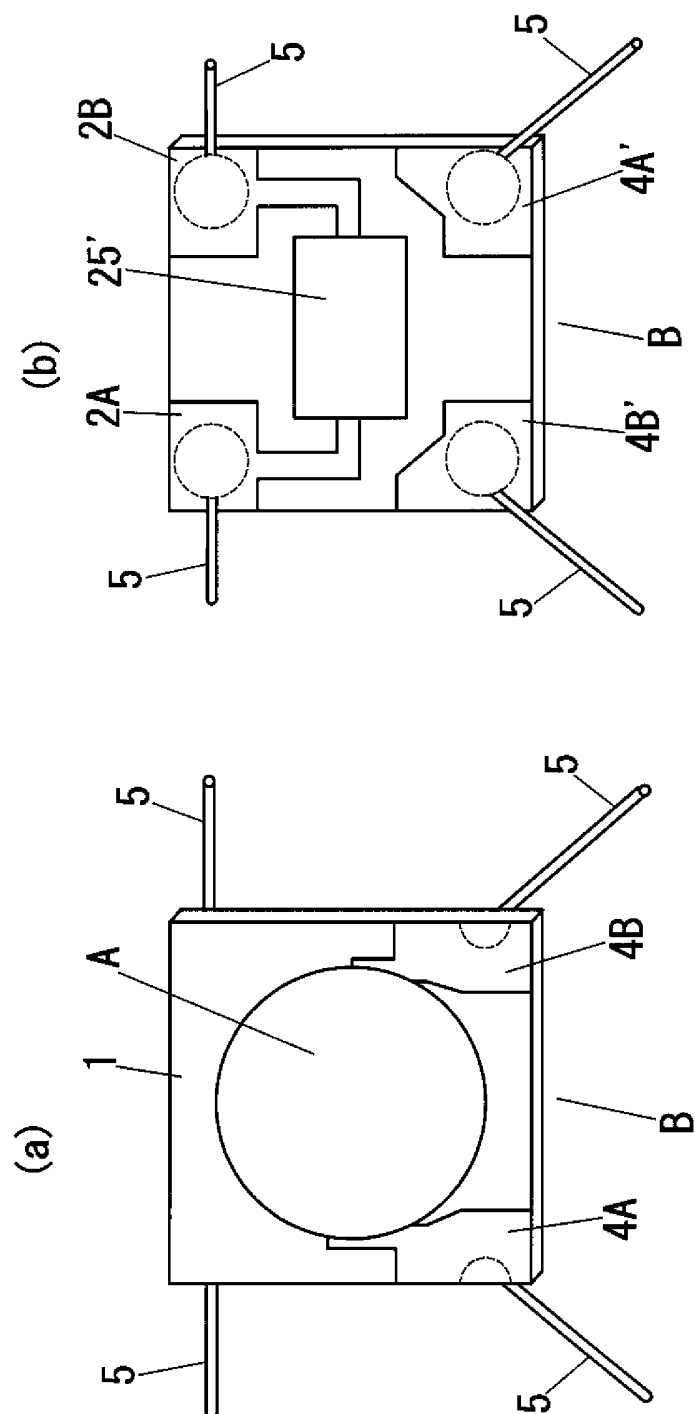
- [1] 検知対象のガスに感応して電気抵抗値の変化を生じる感応素子として、金属酸化物半導体を含有するものを備える半導体ガスセンサにおいて、前記感応素子の内部には、PtとPdのうちの少なくとも一方を担持している金属酸化物絶縁体が分散していることを特徴とする半導体ガスセンサ。
- [2] 上記感応素子中における上記金属酸化物半導体が SnO_2 、 In_2O_3 、 WO_3 のうちの少なくとも一種であり、上記金属酸化物絶縁体が Al_2O_3 、 SiO_2 、高温焼成した SnO_2 のうちの少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の半導体ガスセンサ。
- [3] 上記金属酸化物絶縁体が、Ptを担持しているものであることを特徴とする請求項2に記載の半導体ガスセンサ。
- [4] 上記金属酸化物絶縁体が、Pdを担持しているものであることを特徴とする請求項2に記載の半導体ガスセンサ。
- [5] 上記感応素子中における上記金属酸化物半導体が SnO_2 であり、且つ上記感応素子にはアルカリ土類金属及び希土類元素から選択される一種以上の金属を含有することを特徴とする請求項1に記載の半導体ガスセンサ。
- [6] 上記感応素子中における上記金属酸化物半導体が SnO_2 であり、且つ上記感応素子には硫黄を含有することを特徴とする請求項1に記載の半導体ガスセンサ。
- [7] 上記感応素子中における上記金属酸化物半導体が In_2O_3 であり、上記金属酸化物絶縁体が Al_2O_3 、 SiO_2 のうちの少なくとも一種であり、且つ前記感応素子が、前記金属酸化物半導体と、PtとPdのうちの少なくとも一方を担持させた前記金属酸化物絶縁体とを含む成形体に、アルミナゾル、シリカゾル及びメタタングステン酸アンモニウムから選択される一種以上のものを添加した後に焼成して得られるものであることを特徴とする請求項1に記載の半導体ガスセンサ。
- [8] 検知対象のガスに感応して電気抵抗値の変化を生じる感応素子として、金属酸化物半導体を含有するものを備える半導体ガスセンサにおいて、前記感応素子が、PtとPdのうちの少なくとも一方を担持させた金属酸化物絶縁体の粒子と、金属酸化物半導体の粒子とを含む材料を混合し、得られた混合物を成形・焼成する工程を経て得られるものであることを特徴とする半導体ガスセンサ。



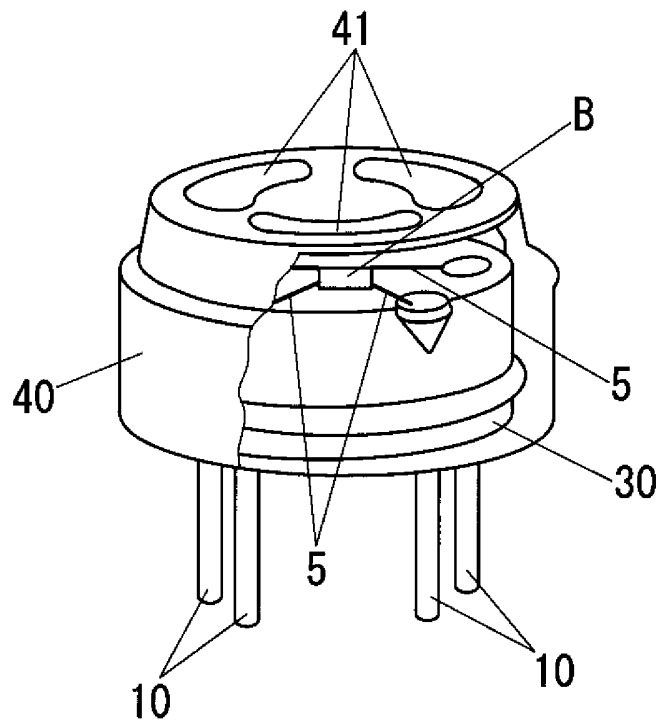
[図2]



[図3]

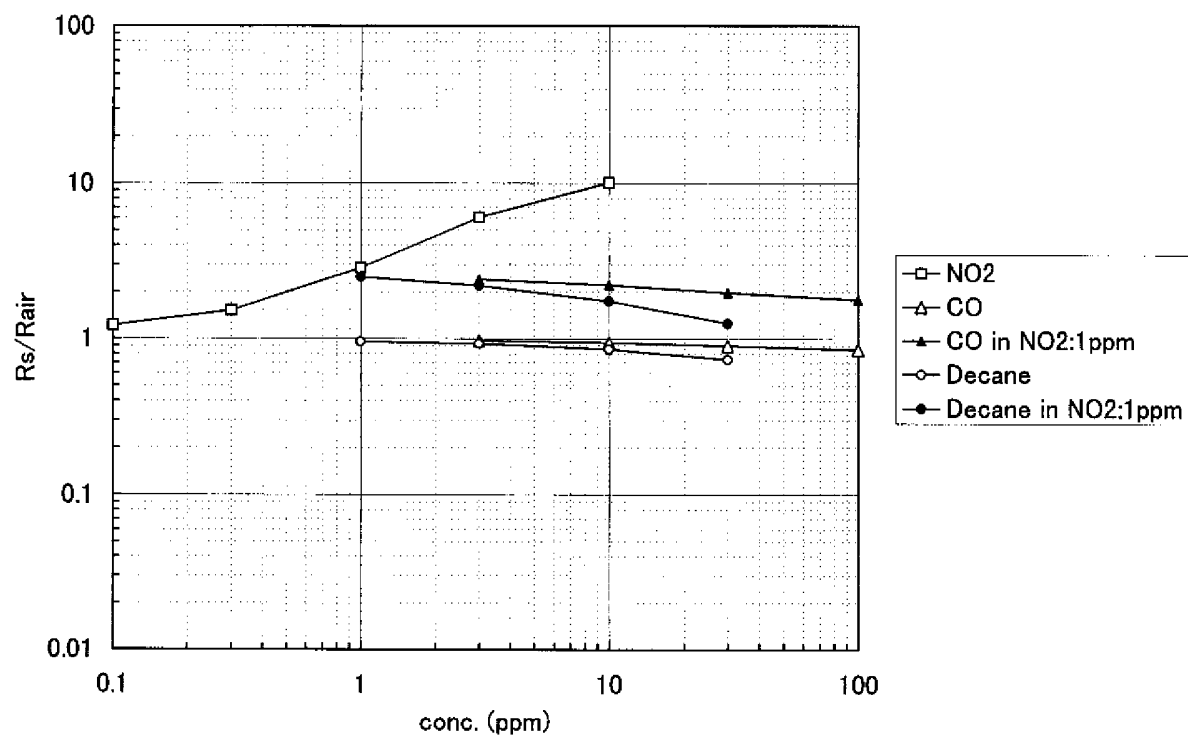


[図4]

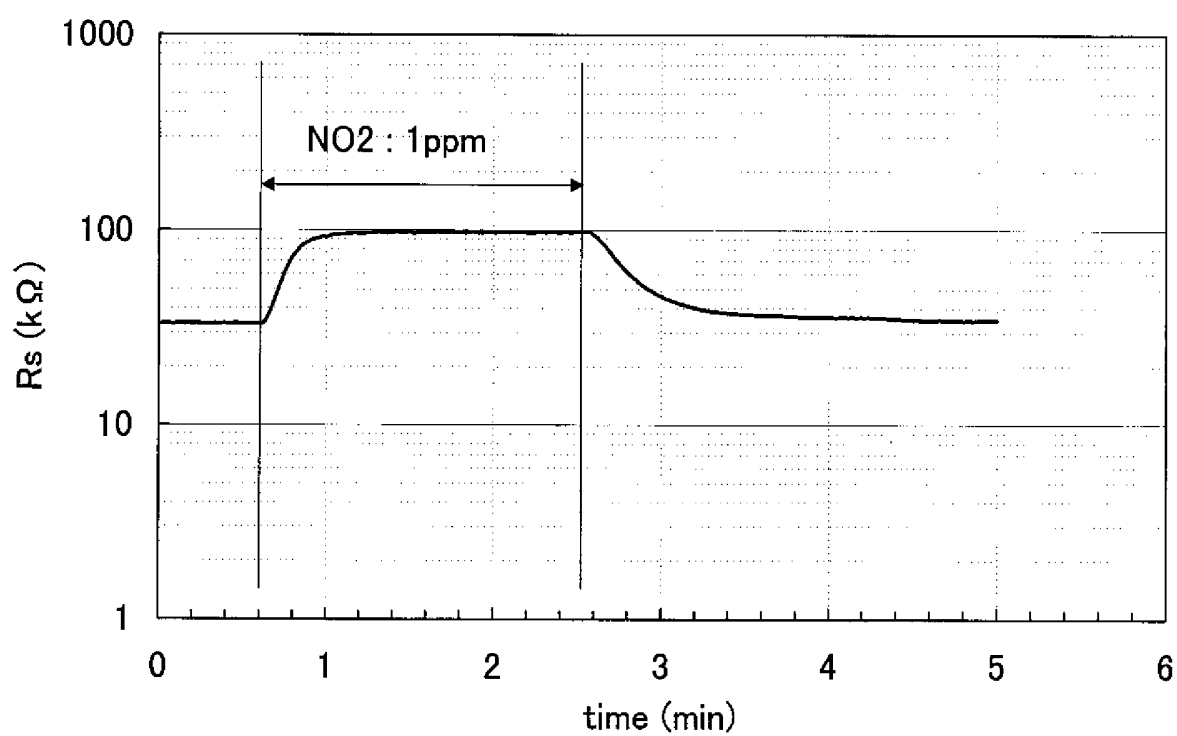


[図5]

(a)

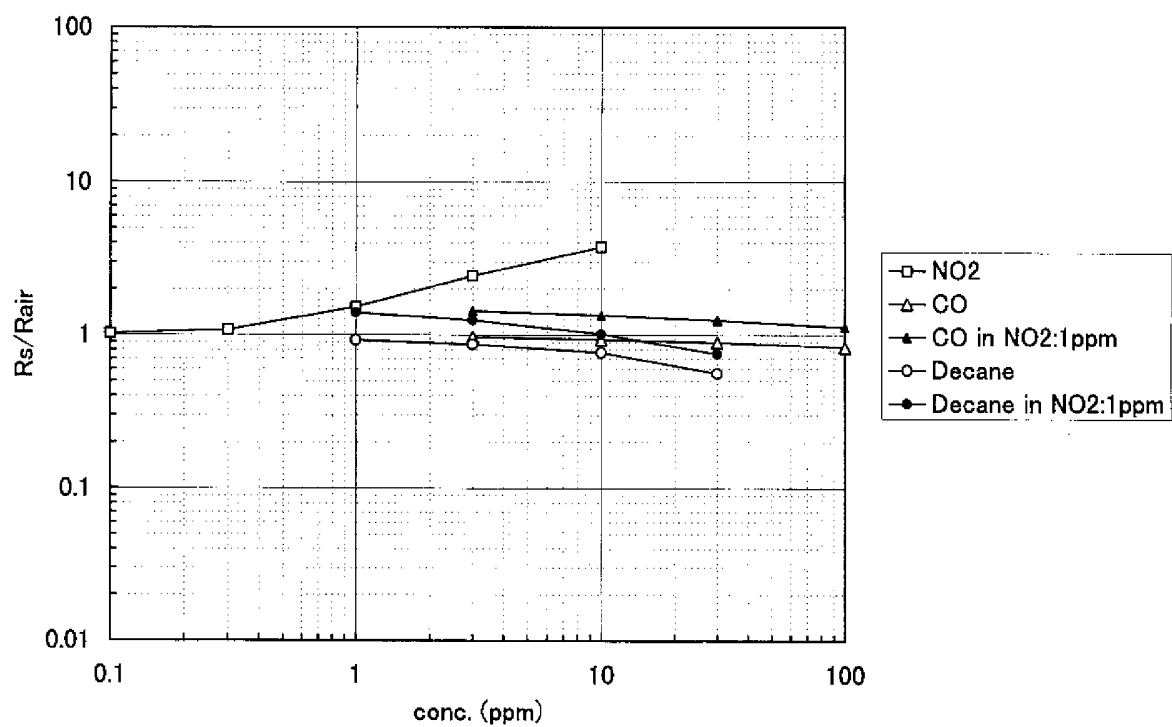


(b)

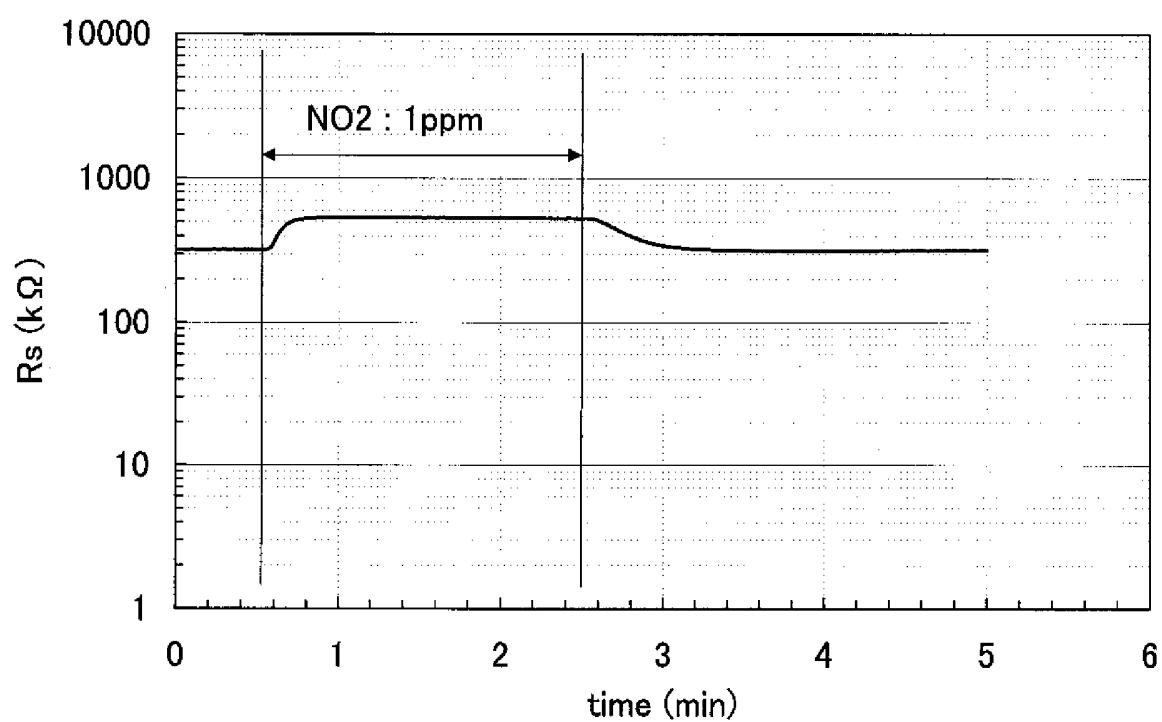


[図6]

(a)

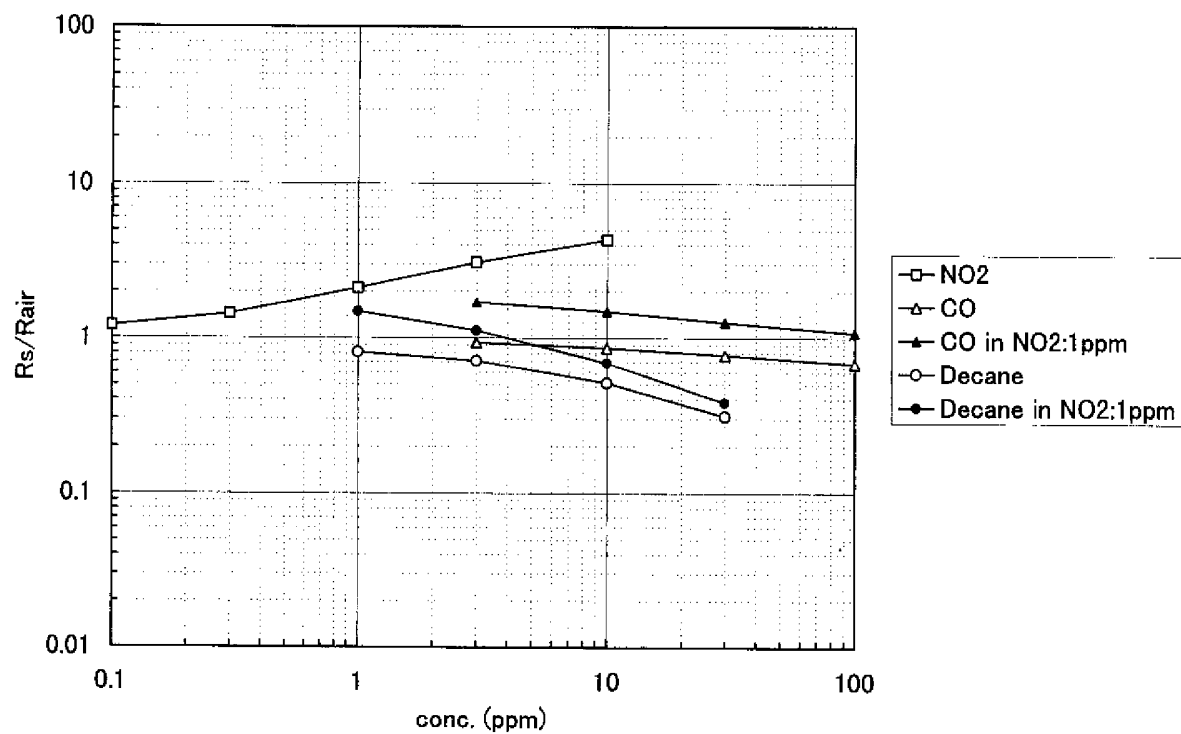


(b)

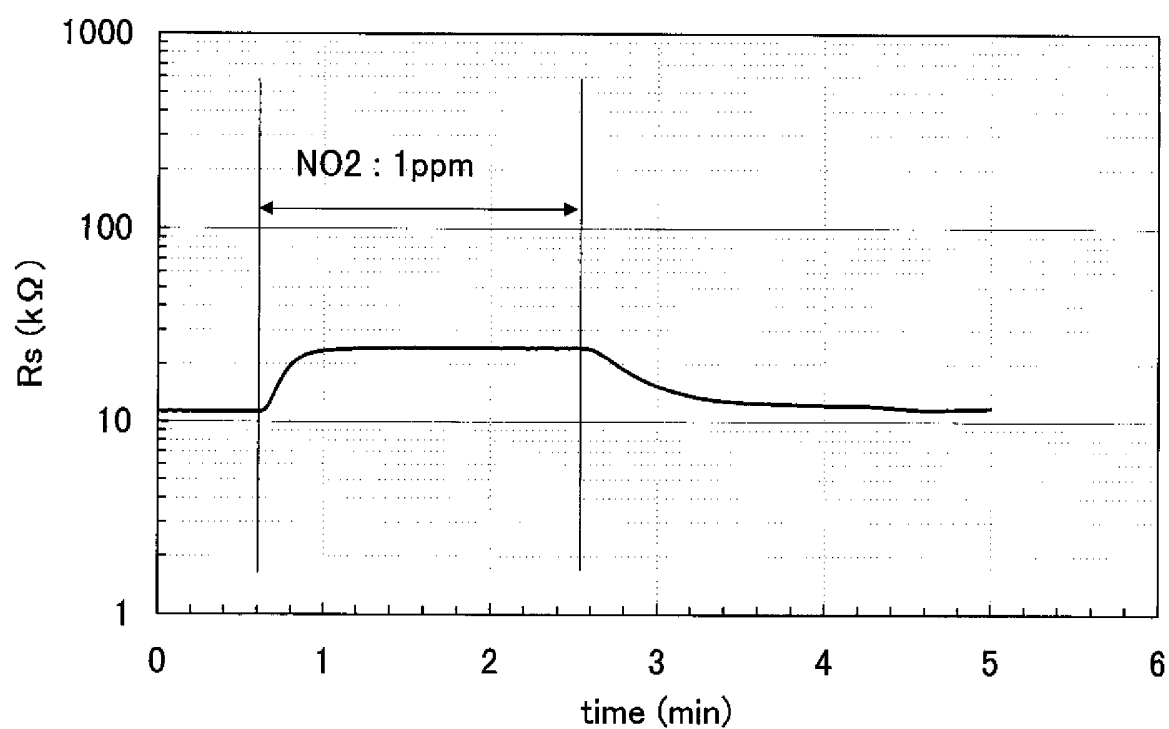


[図7]

(a)

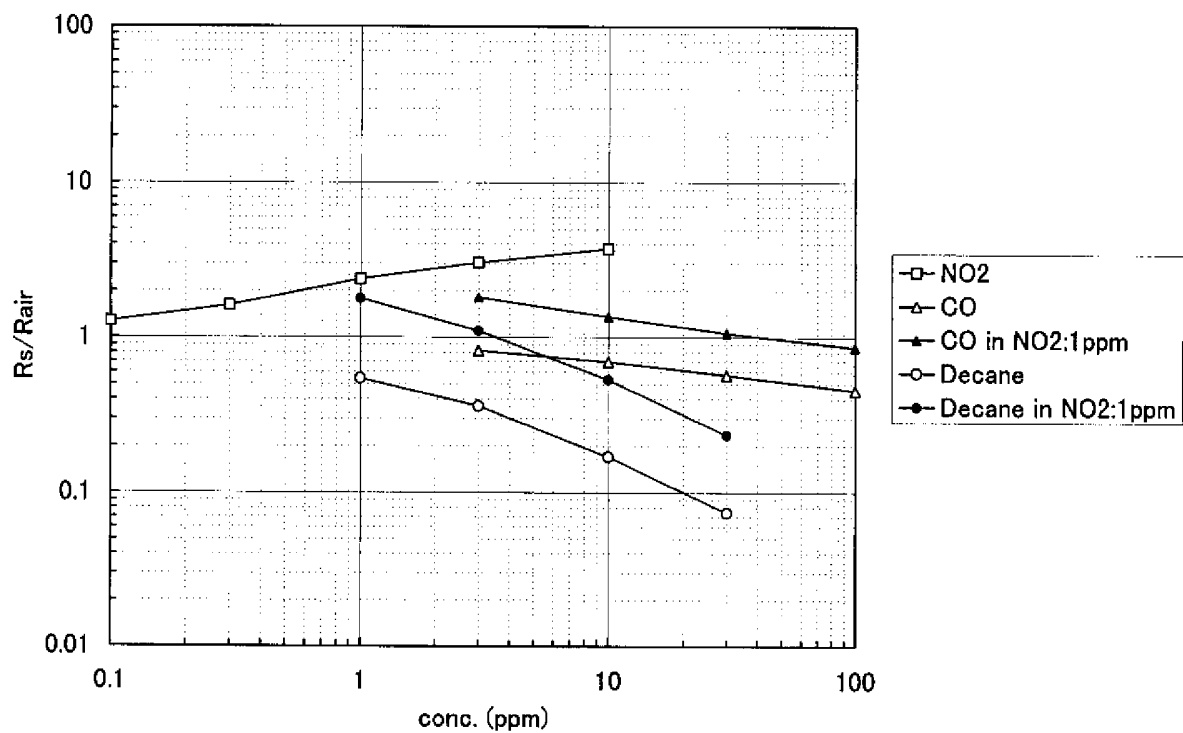


(b)

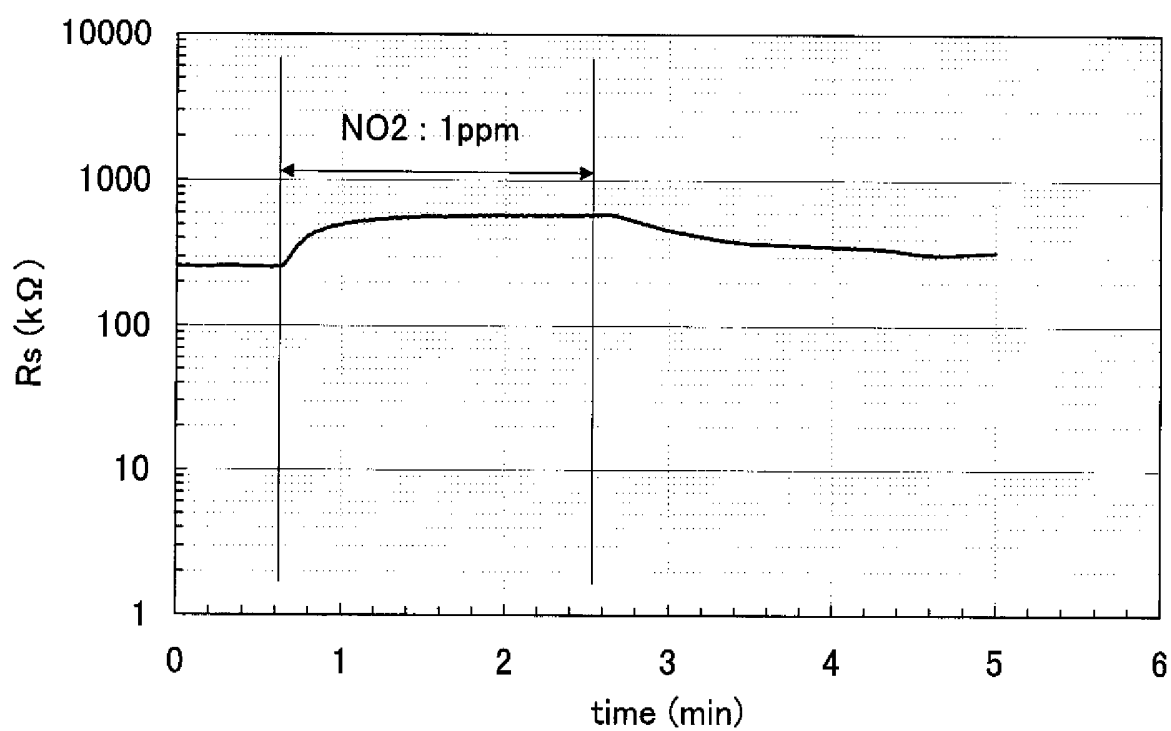


[図8]

(a)

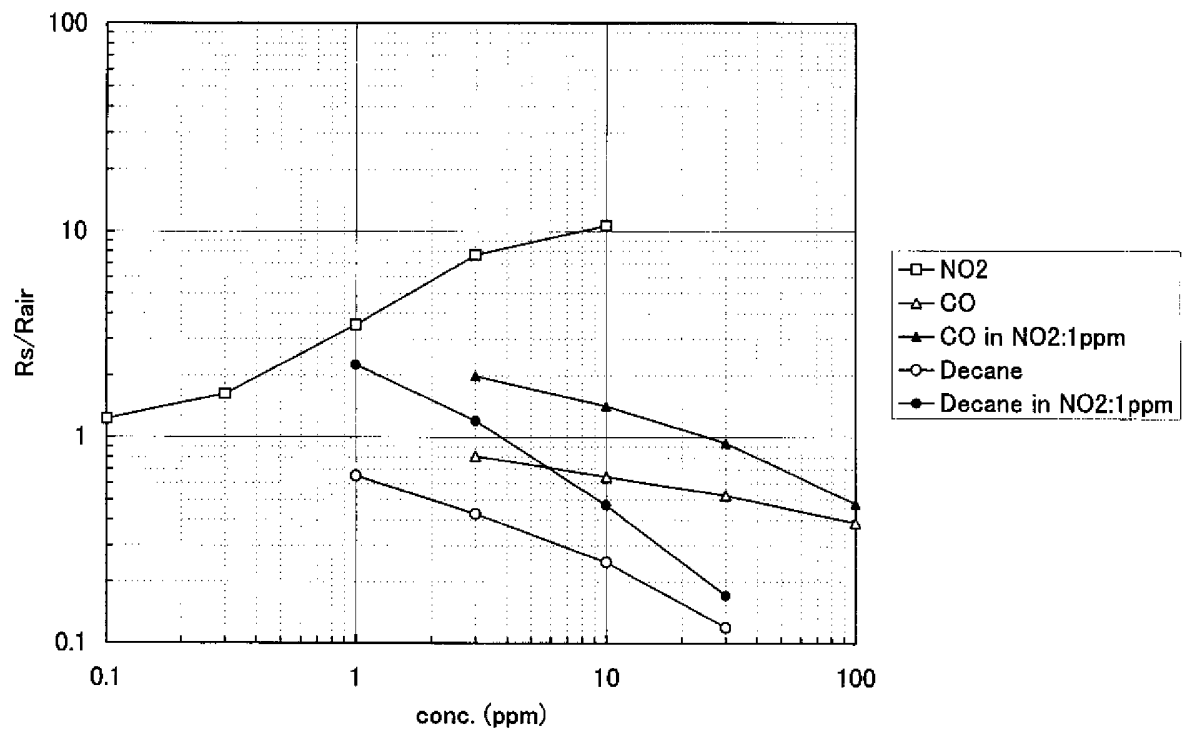


(b)

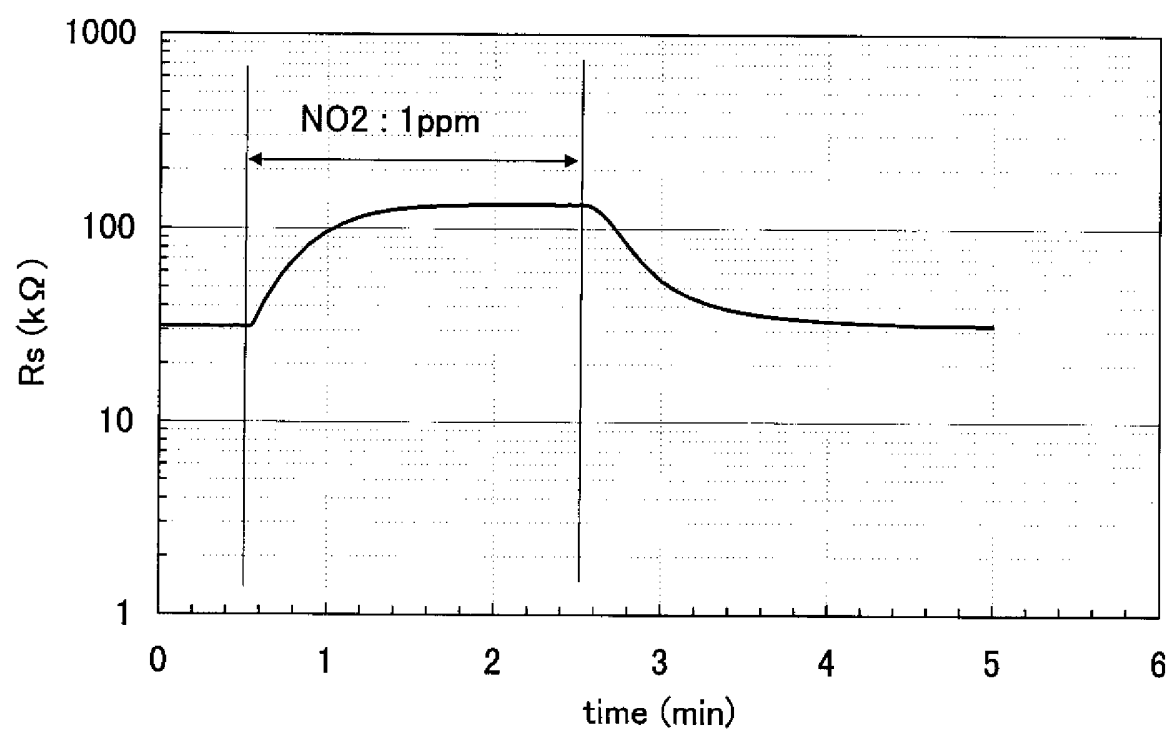


[図9]

(a)

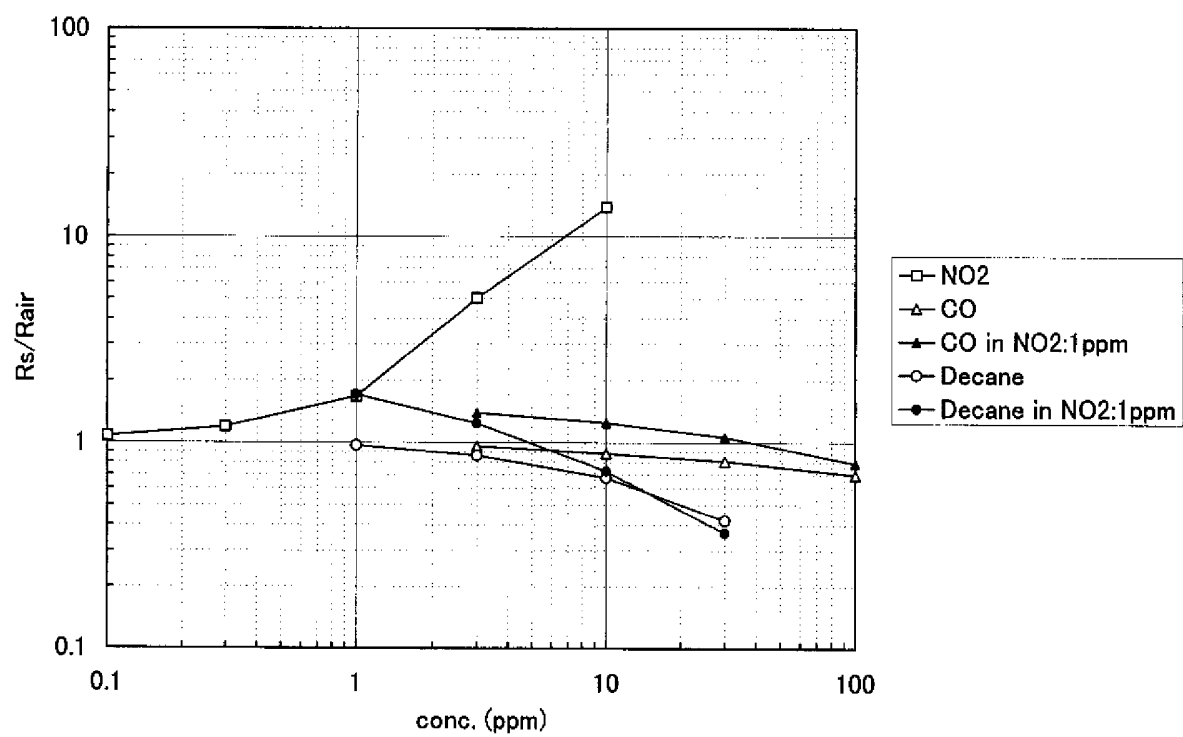


(b)

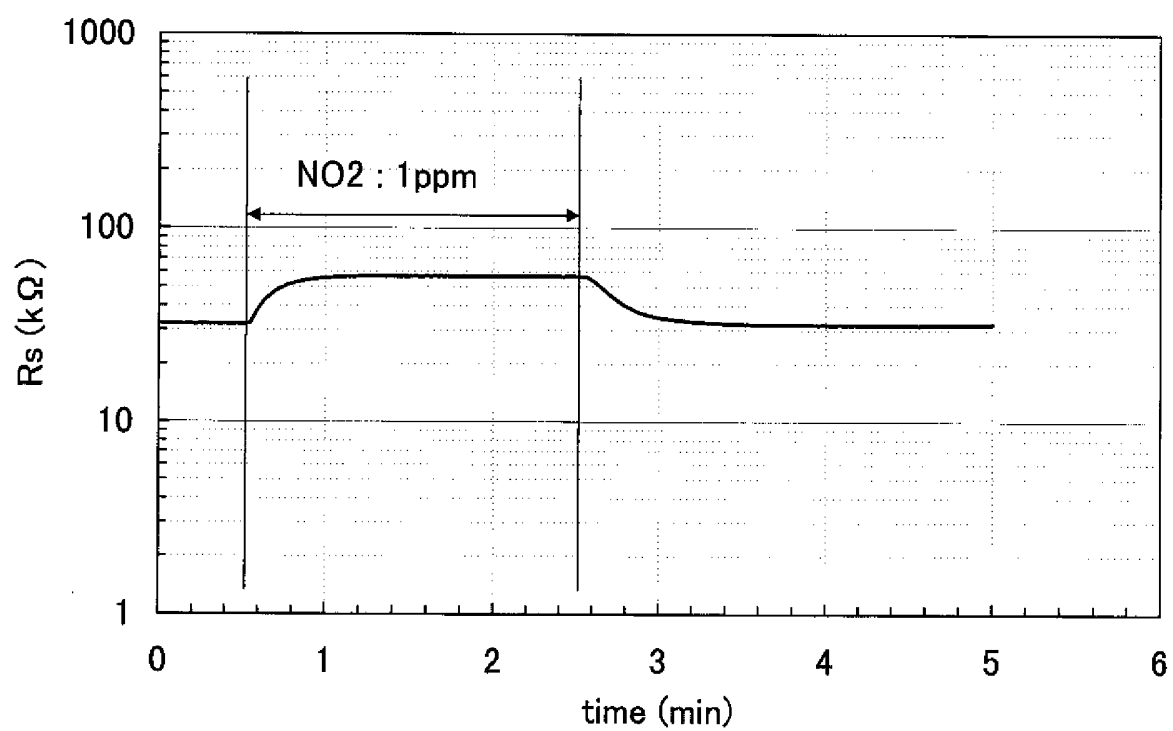


[図10]

(a)

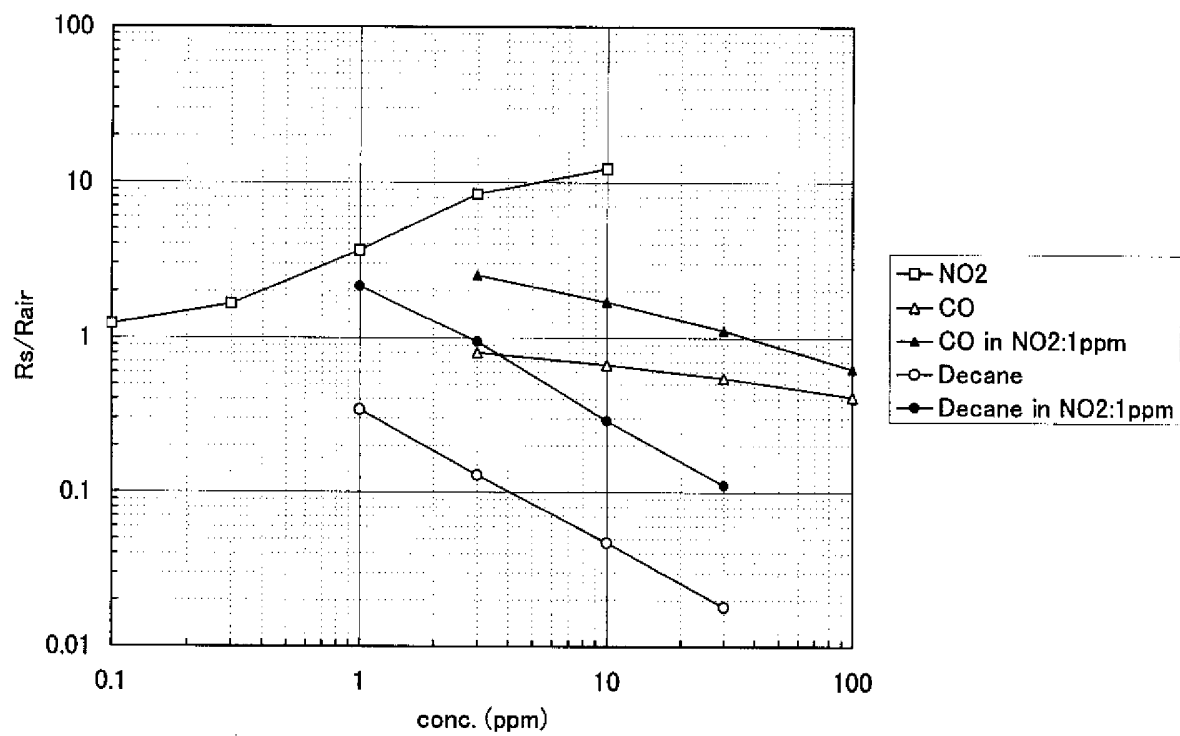


(b)

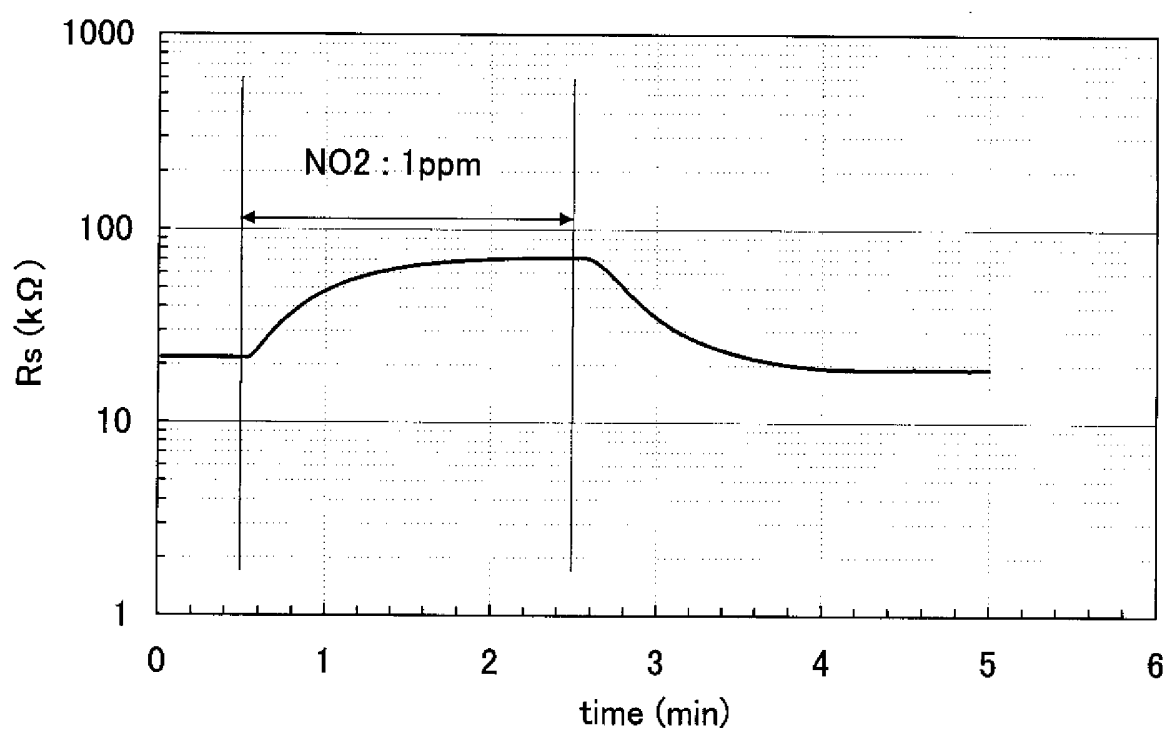


[図11]

(a)

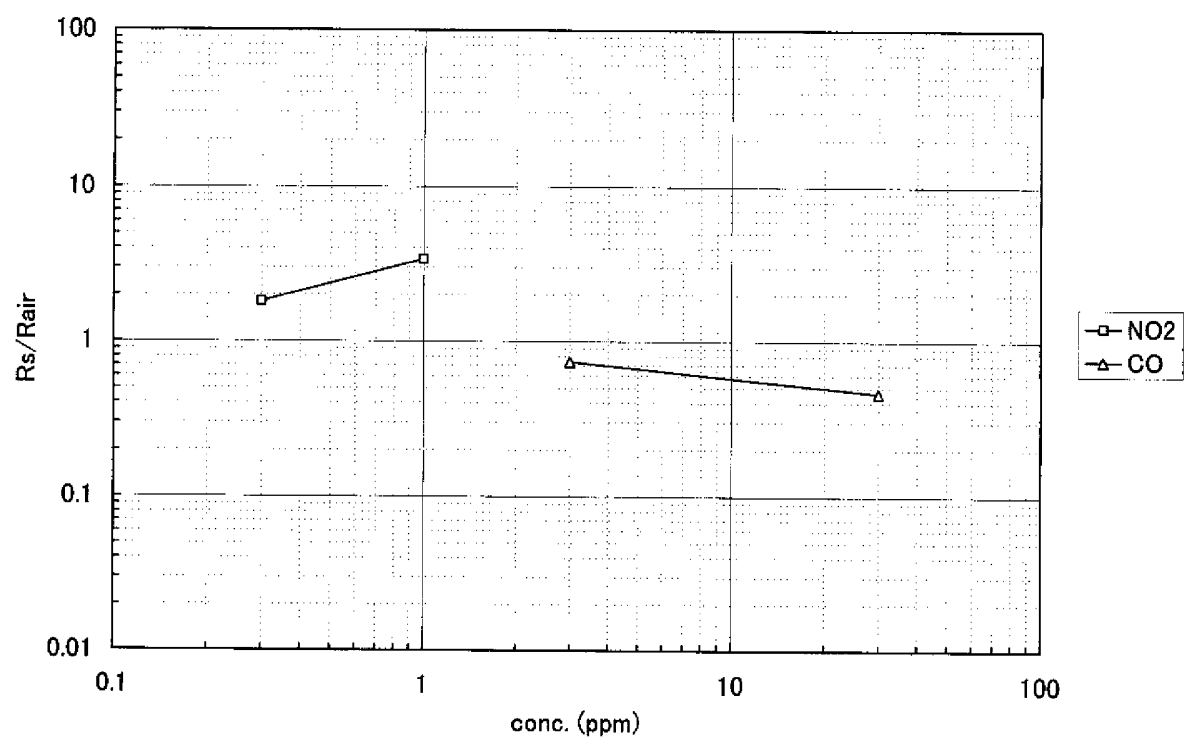


(b)

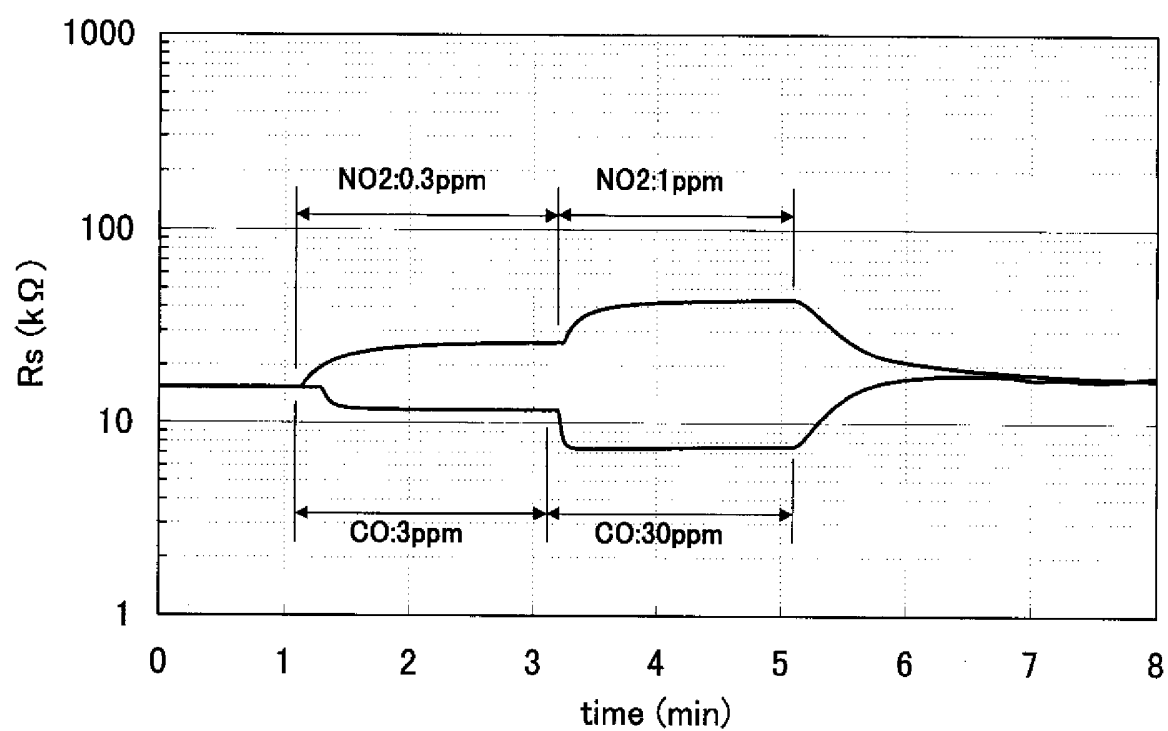


[図12]

(a)

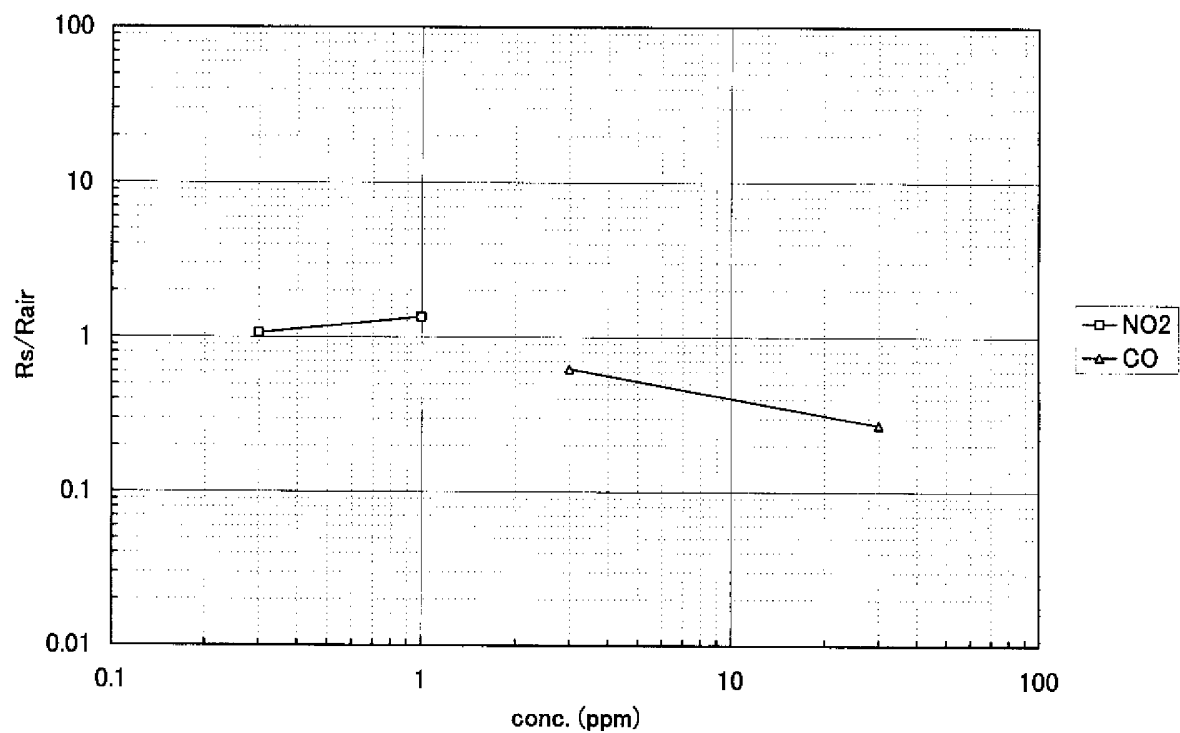


(b)

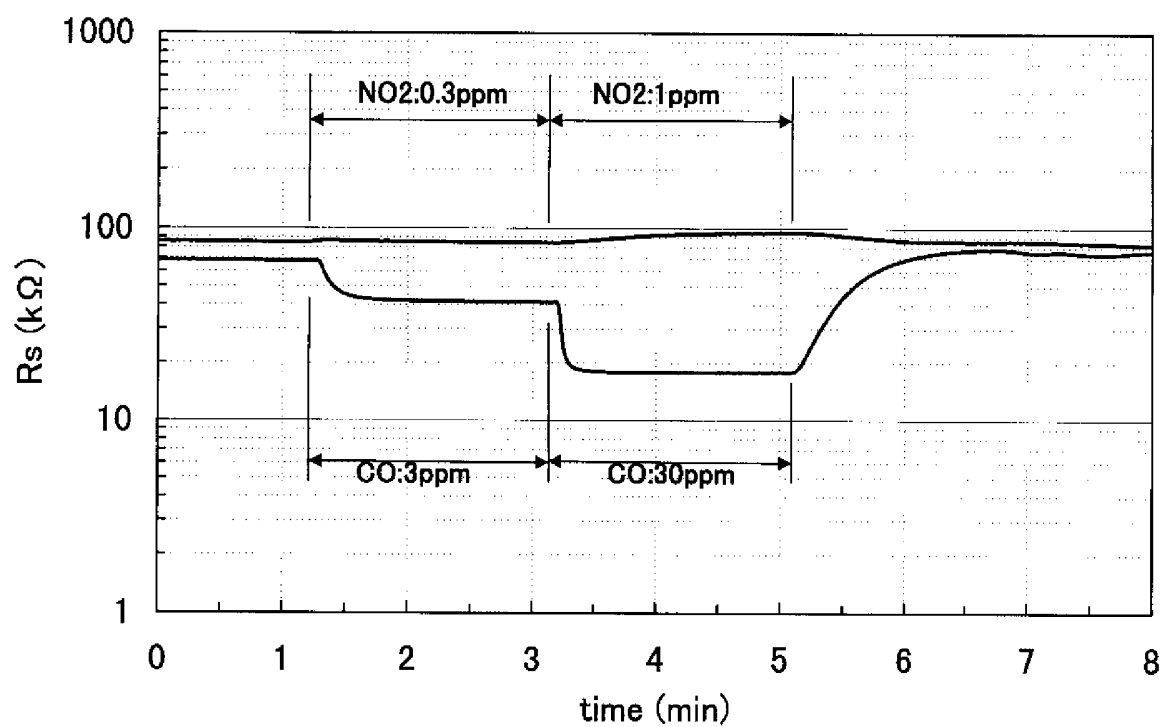


[図13]

(a)

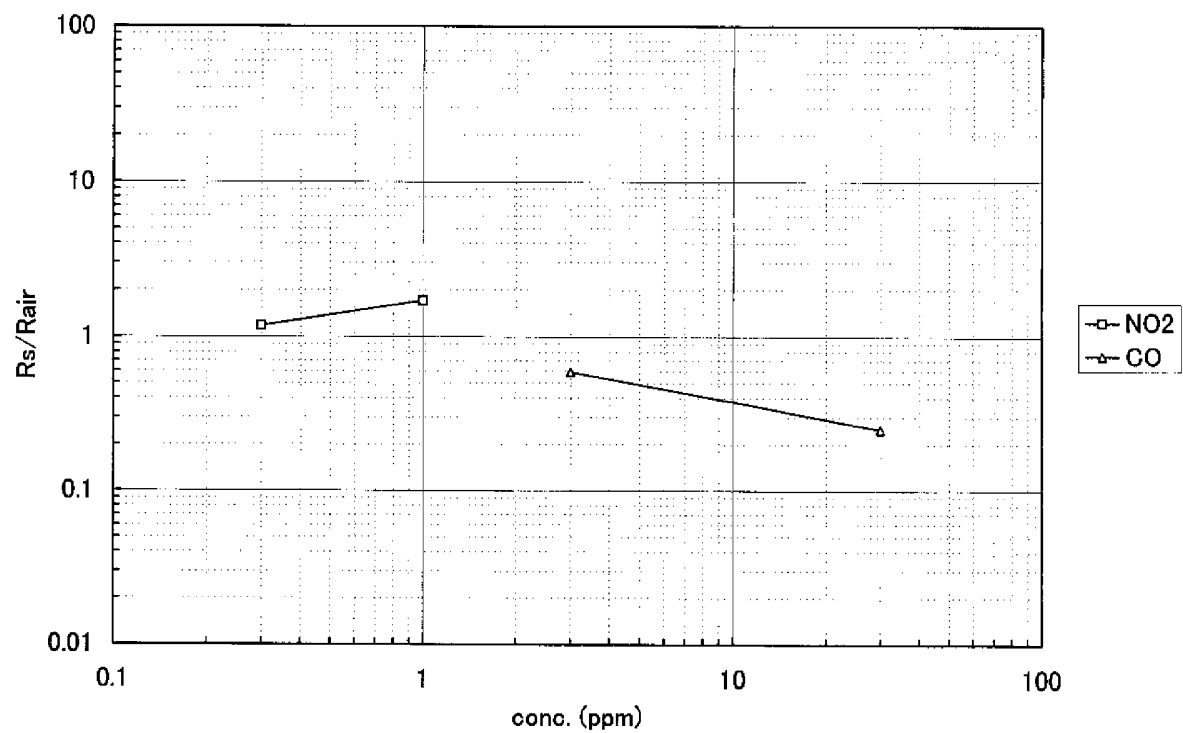


(b)

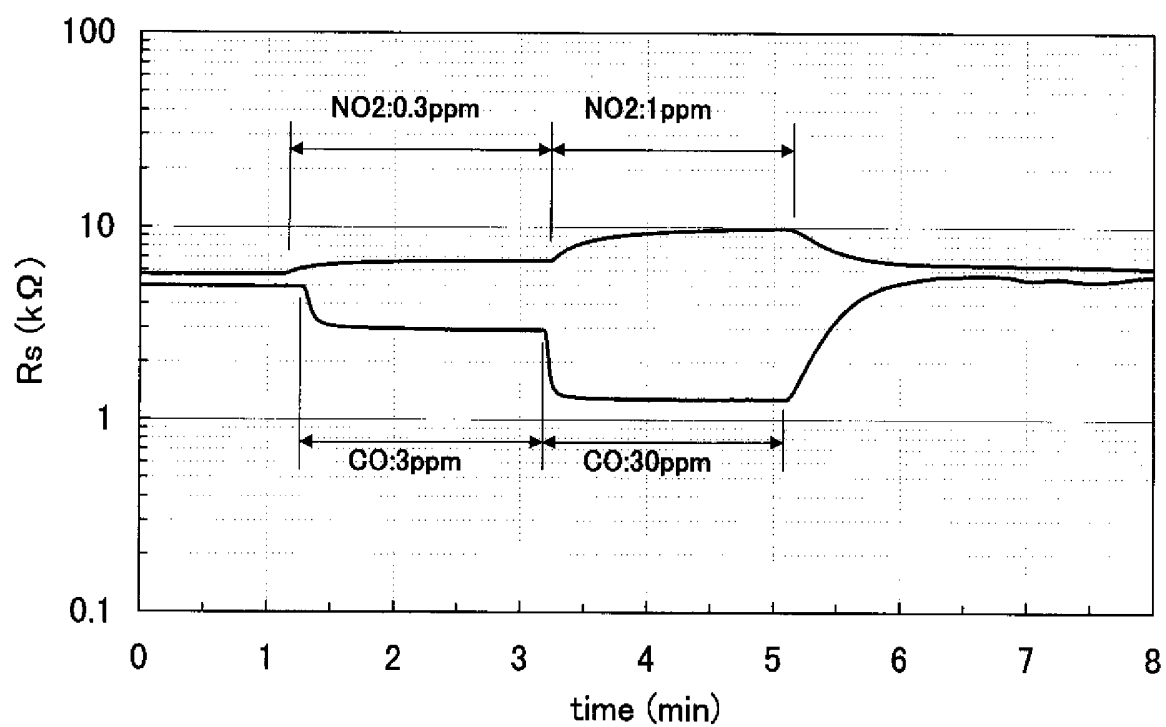


[図14]

(a)

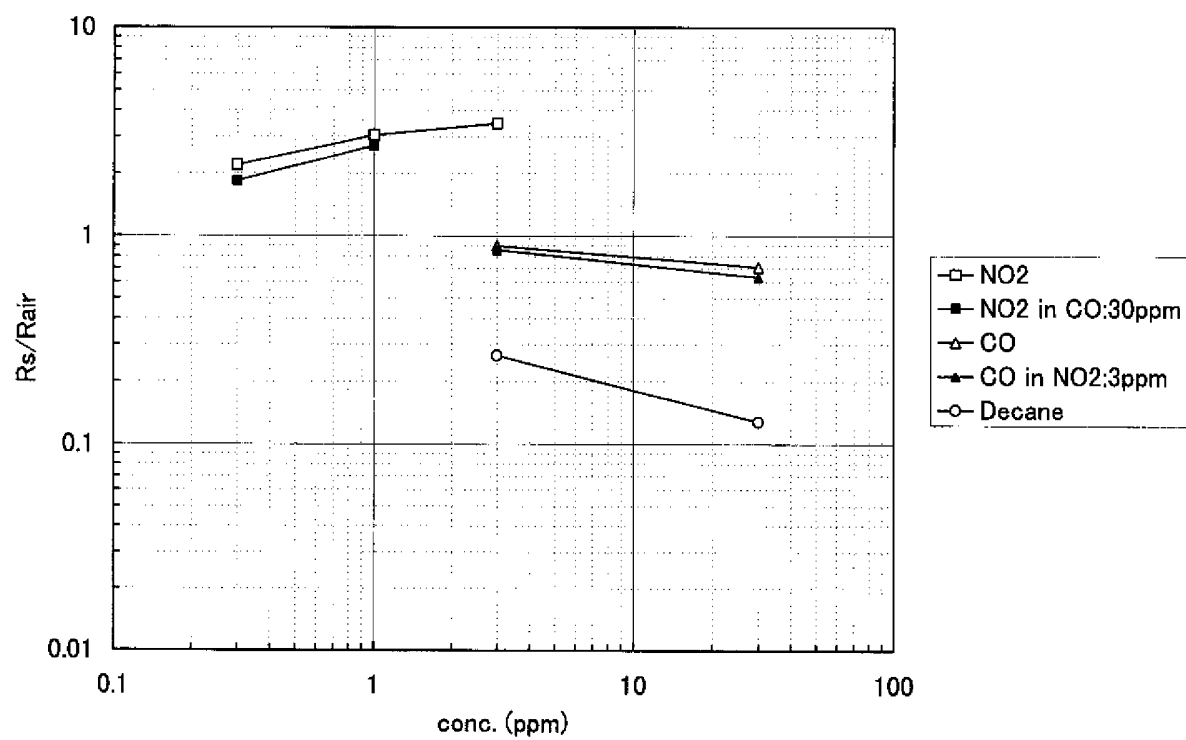


(b)

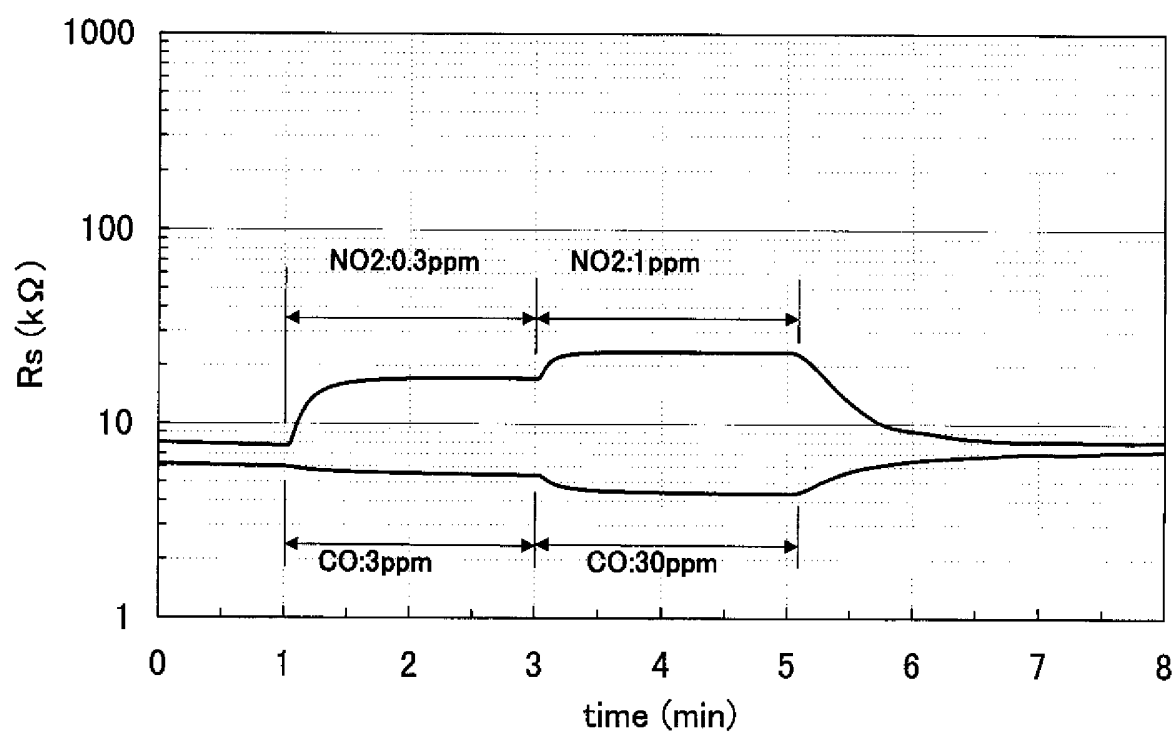


[図15]

(a)

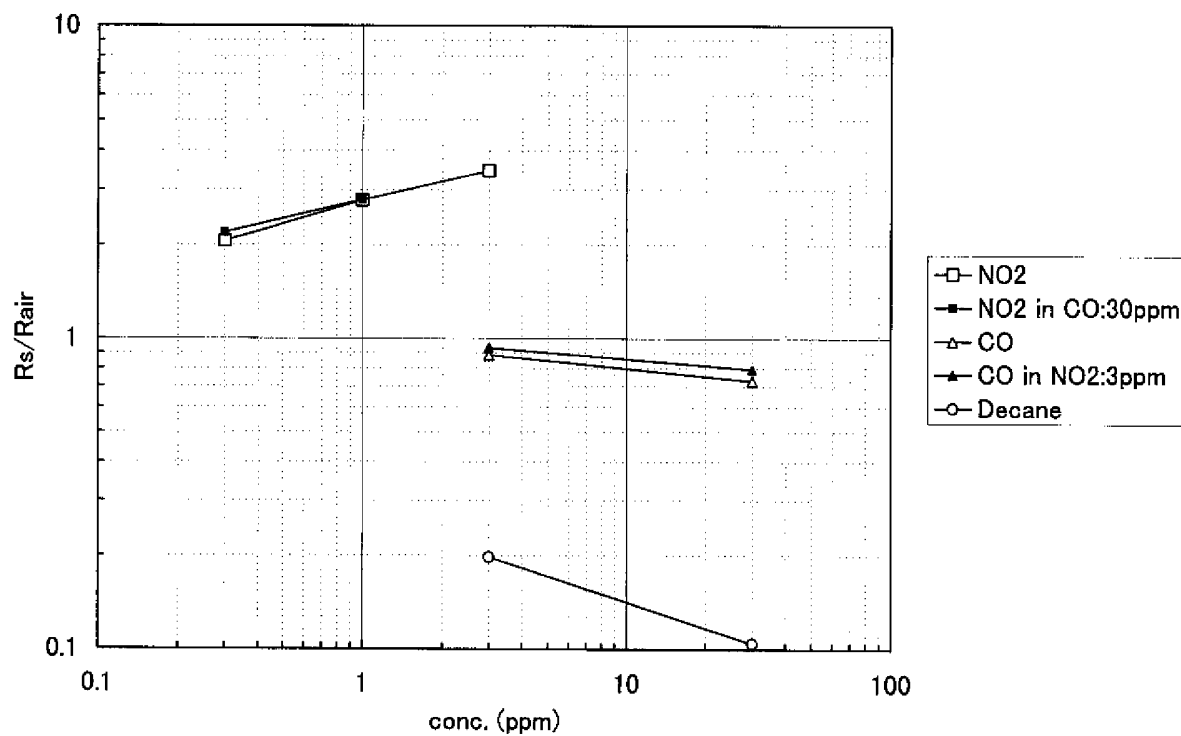


(b)

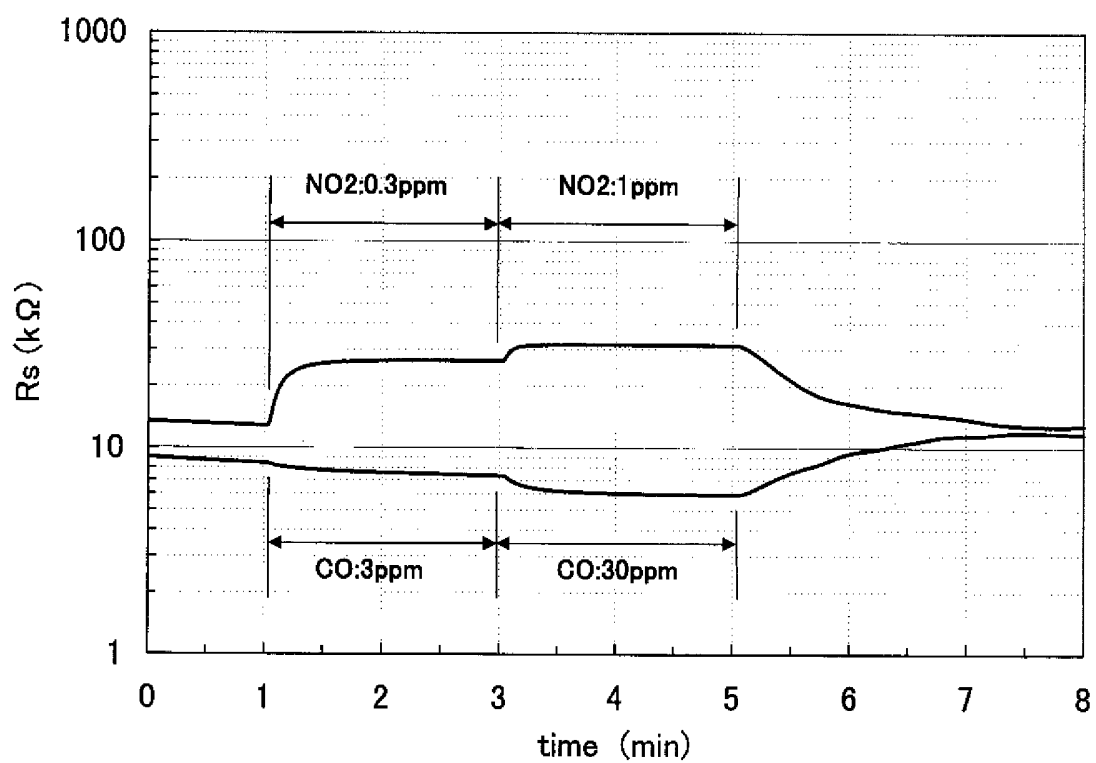


[図16]

(a)

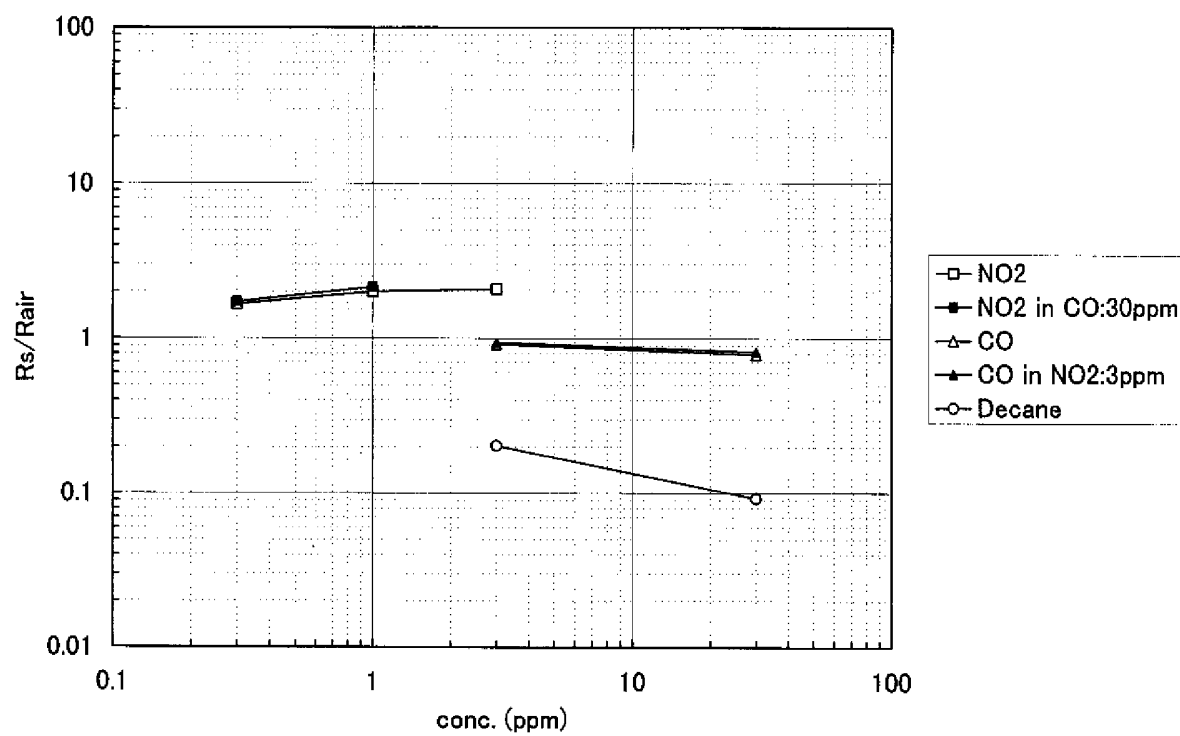


(b)

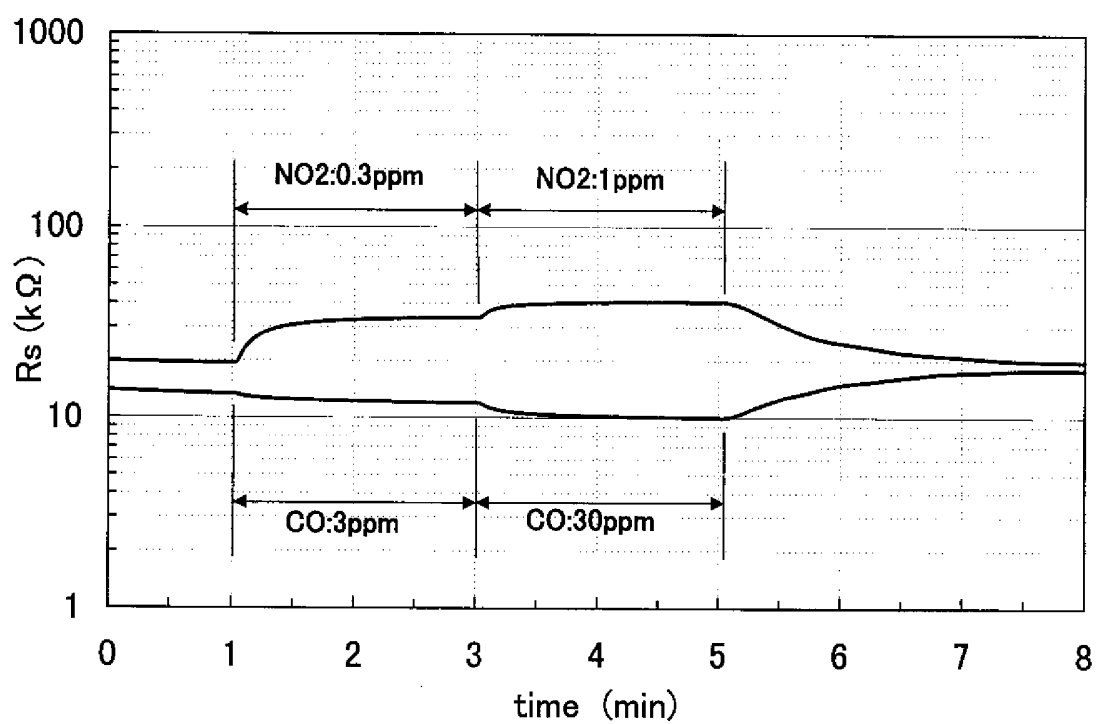


[図17]

(a)

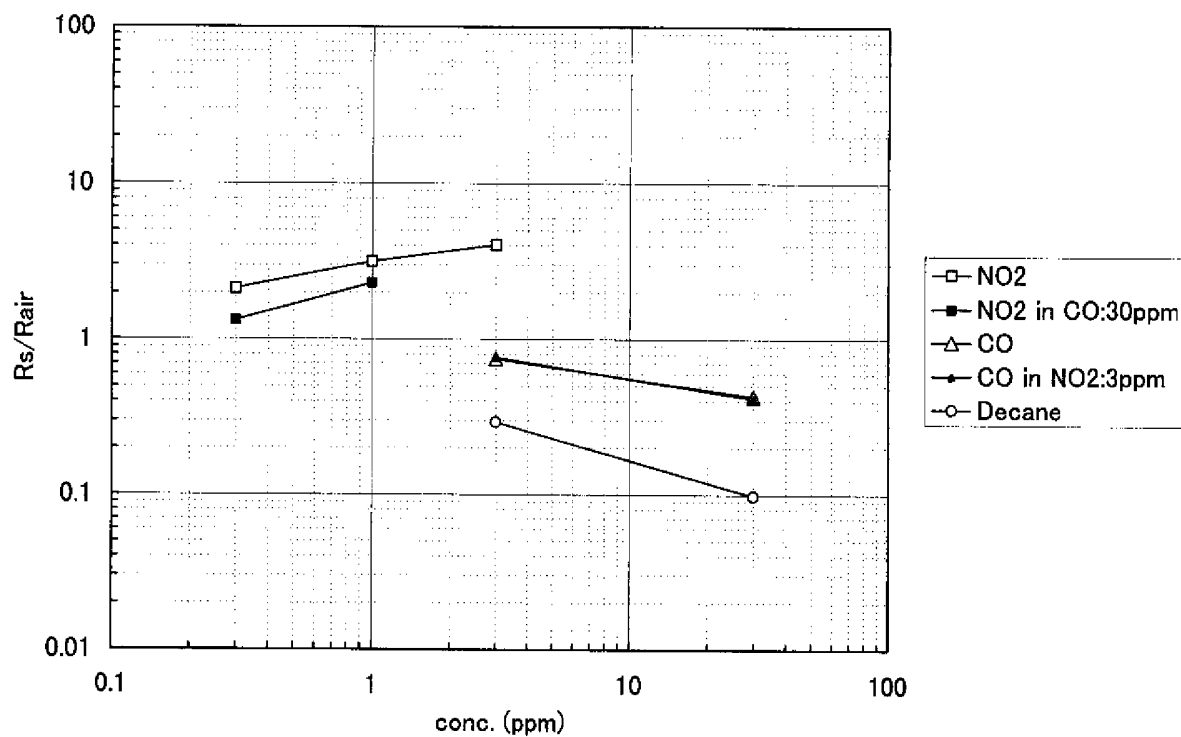


(b)

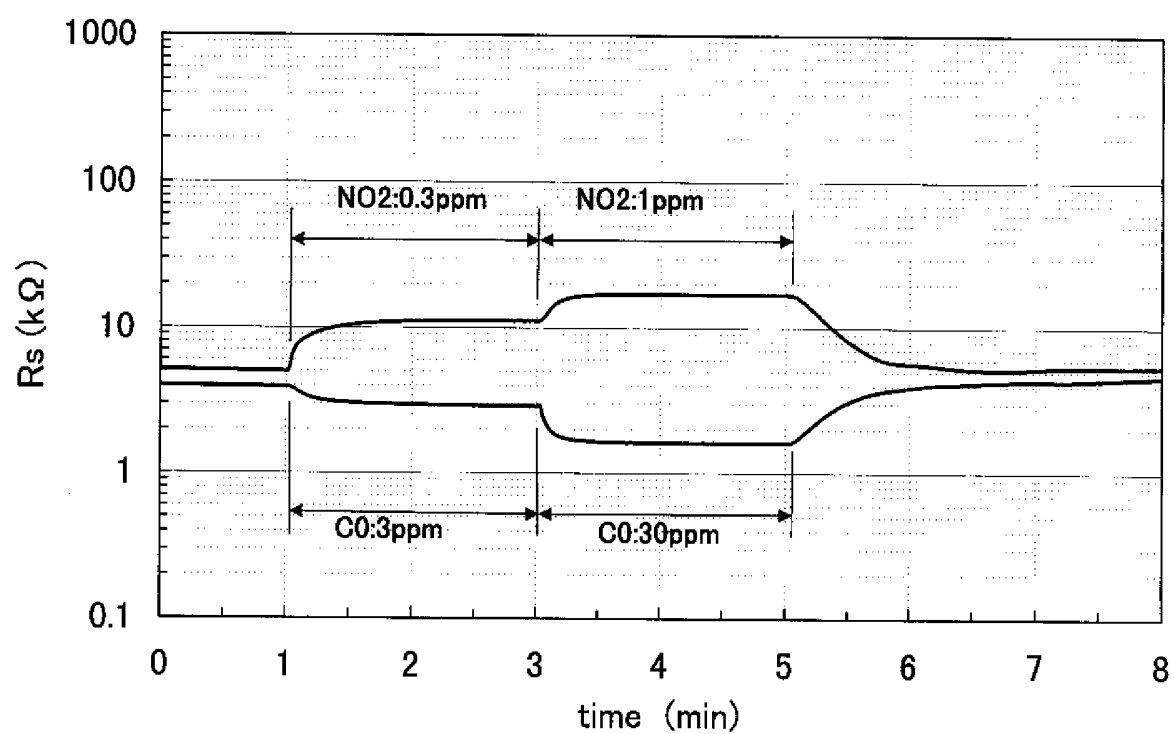


[図18]

(a)

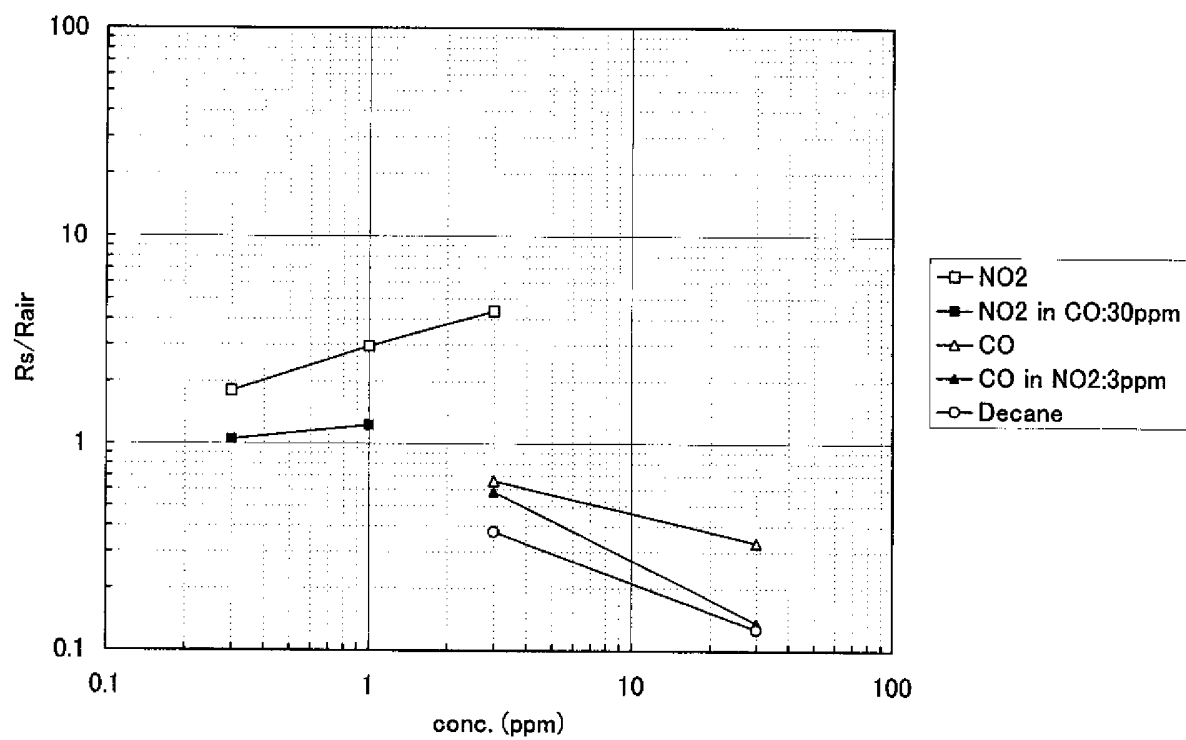


(b)

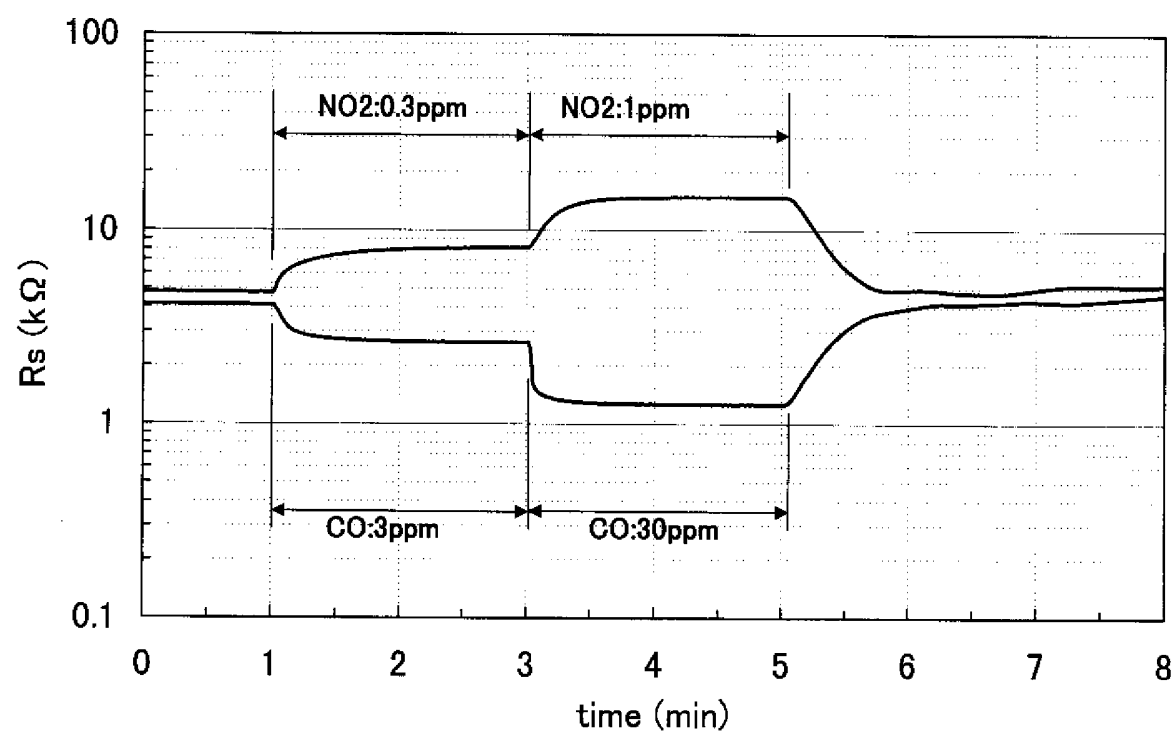


[図19]

(a)

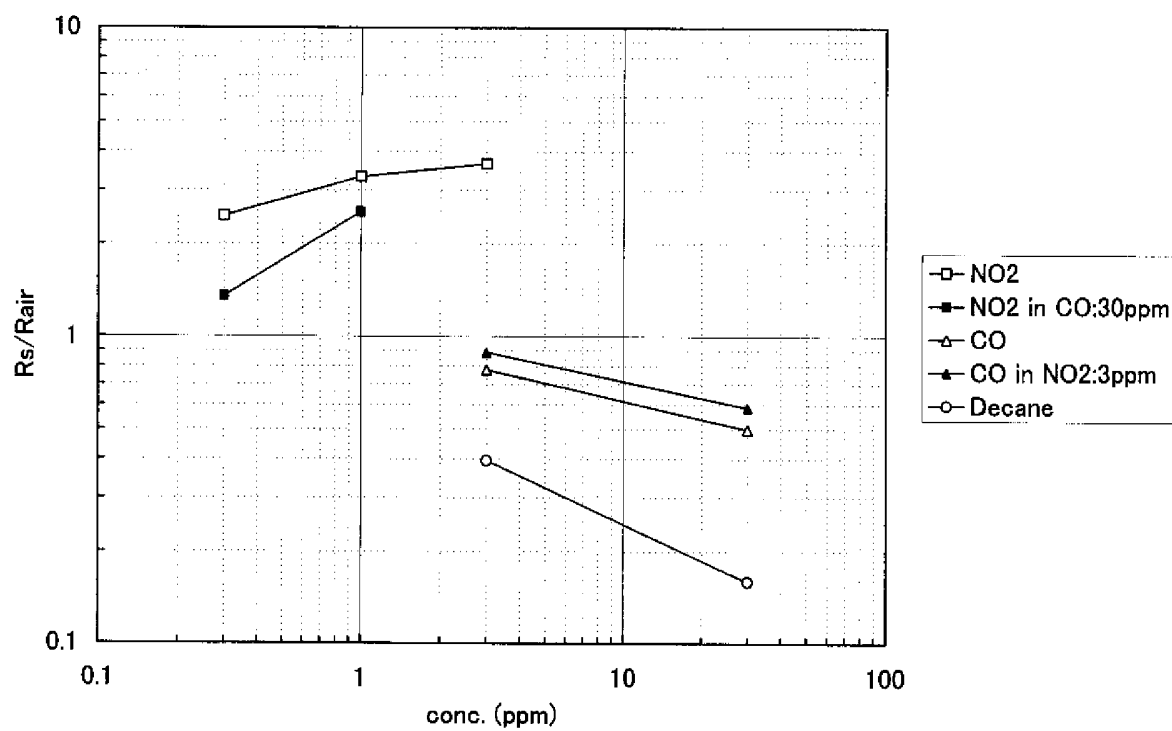


(b)

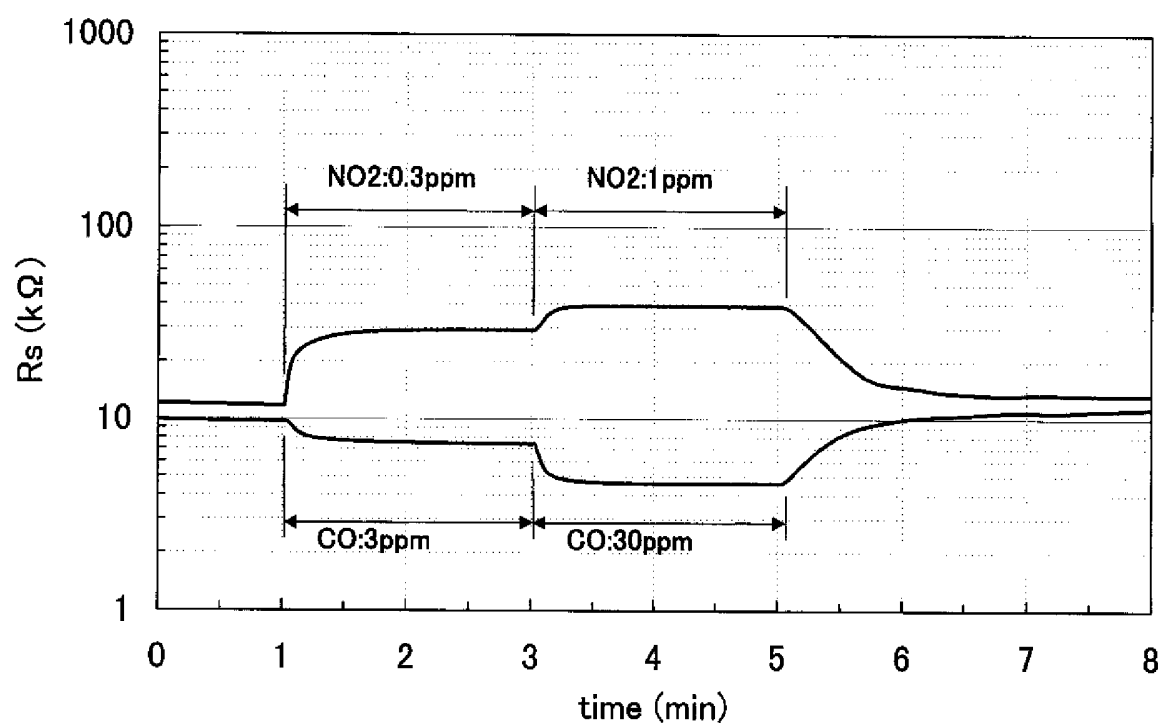


[図20]

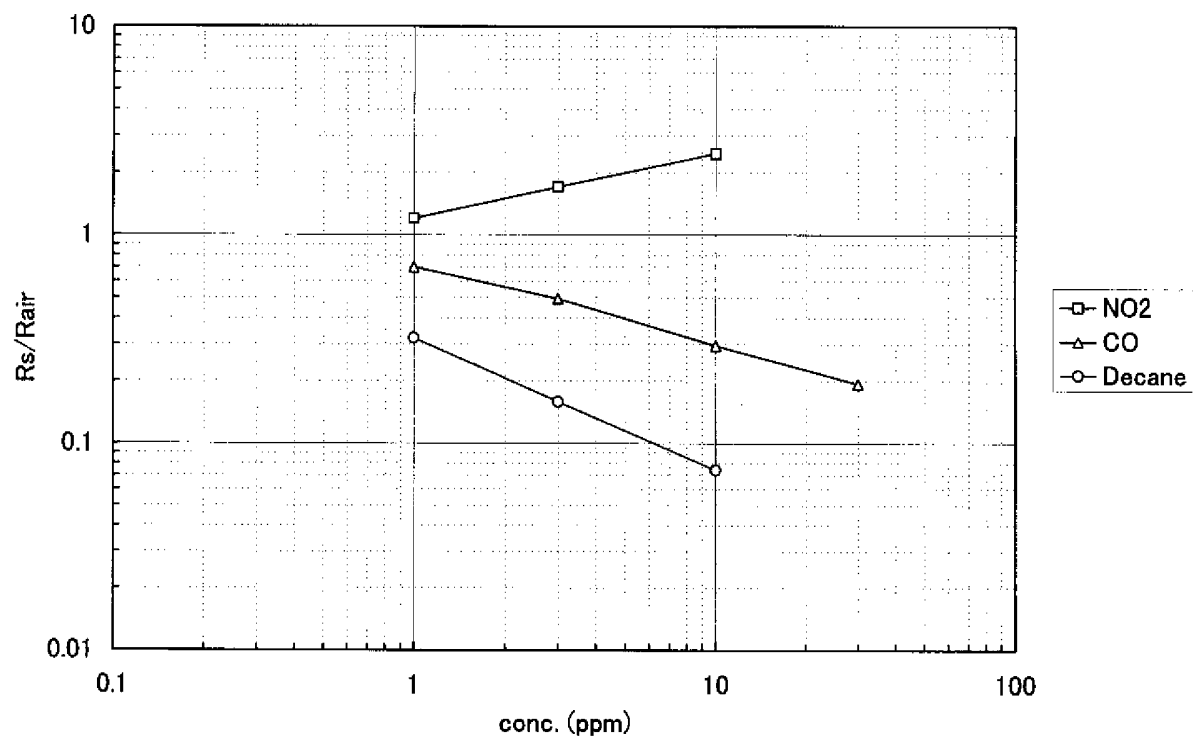
(a)



(b)

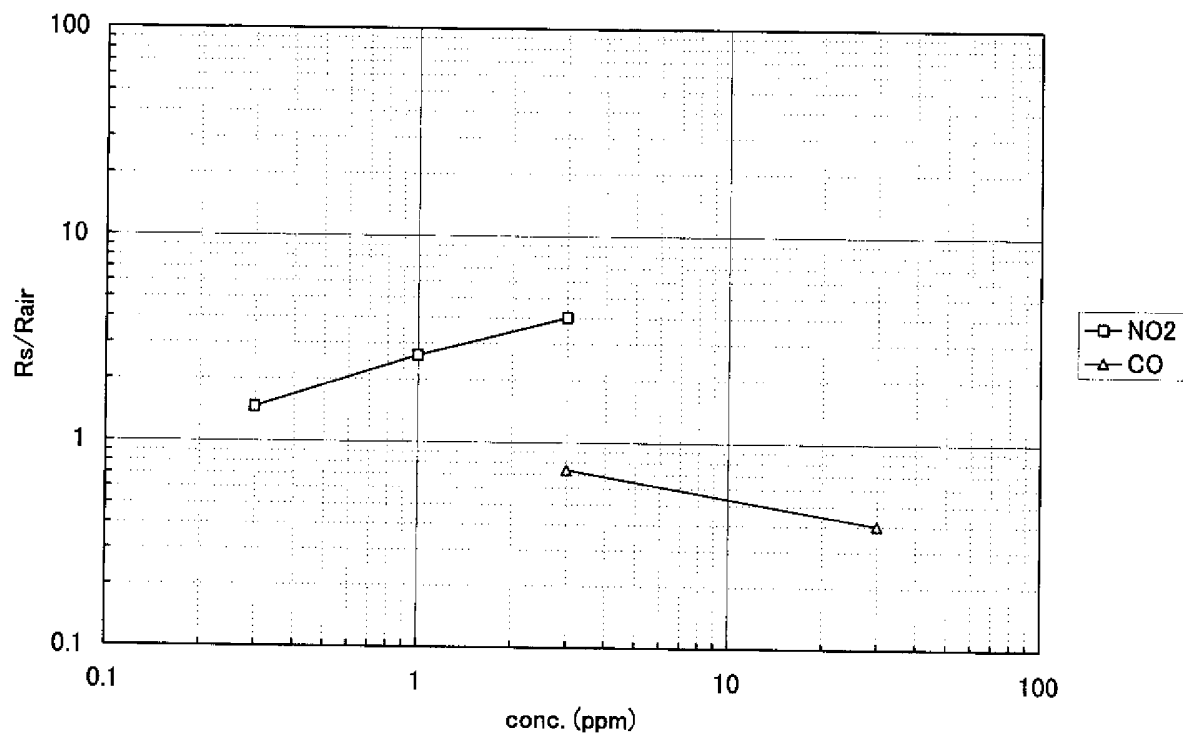


[図21]

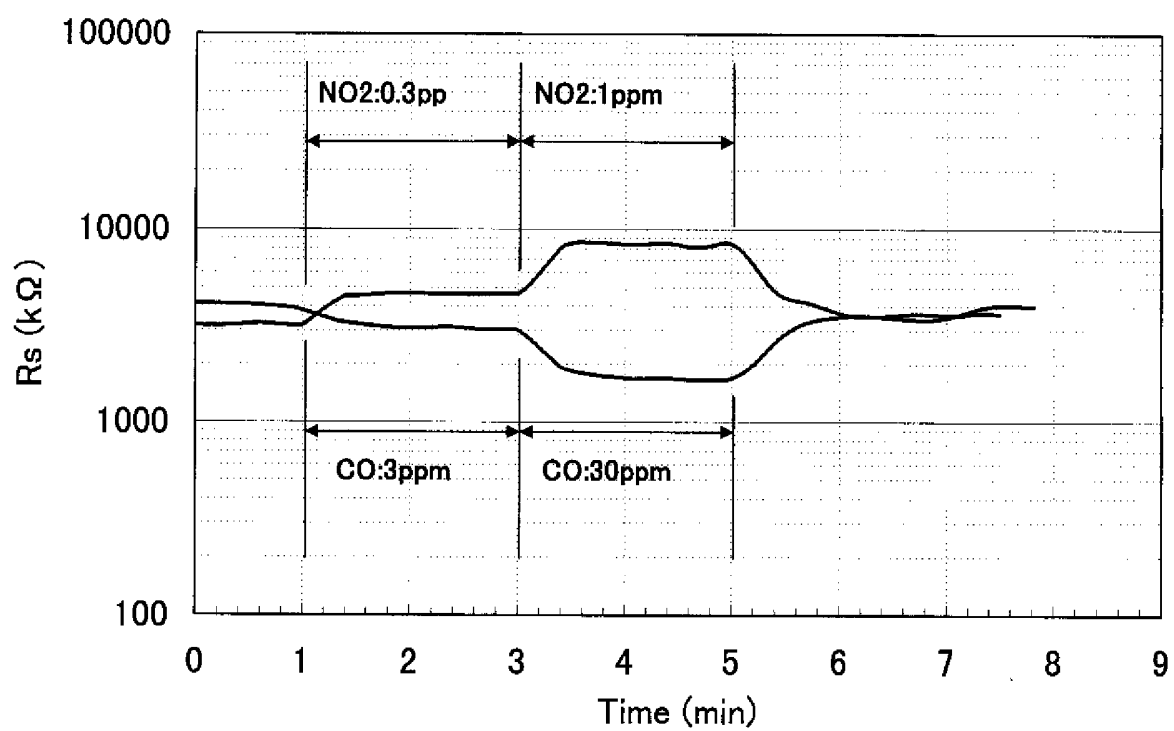


[図22]

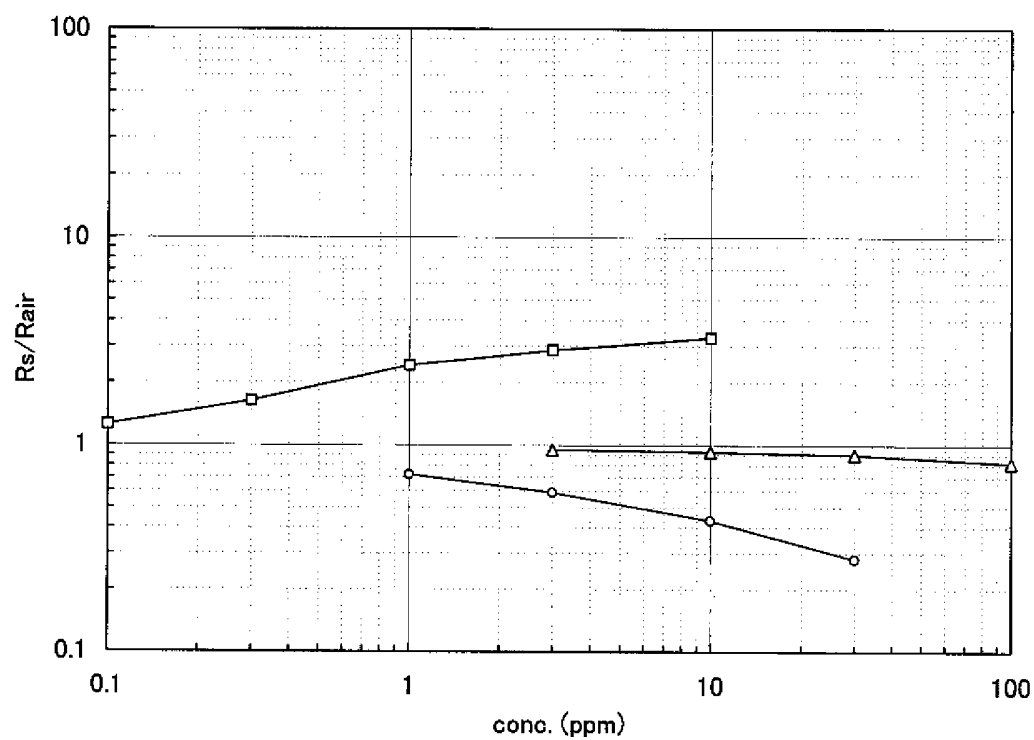
(a)



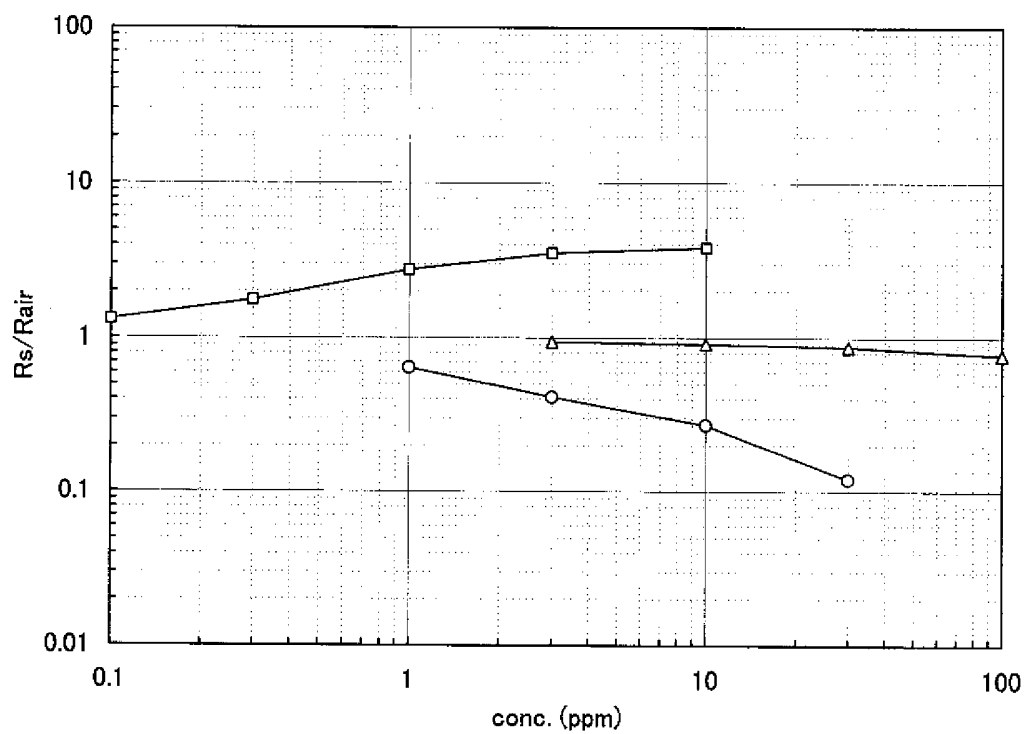
(b)



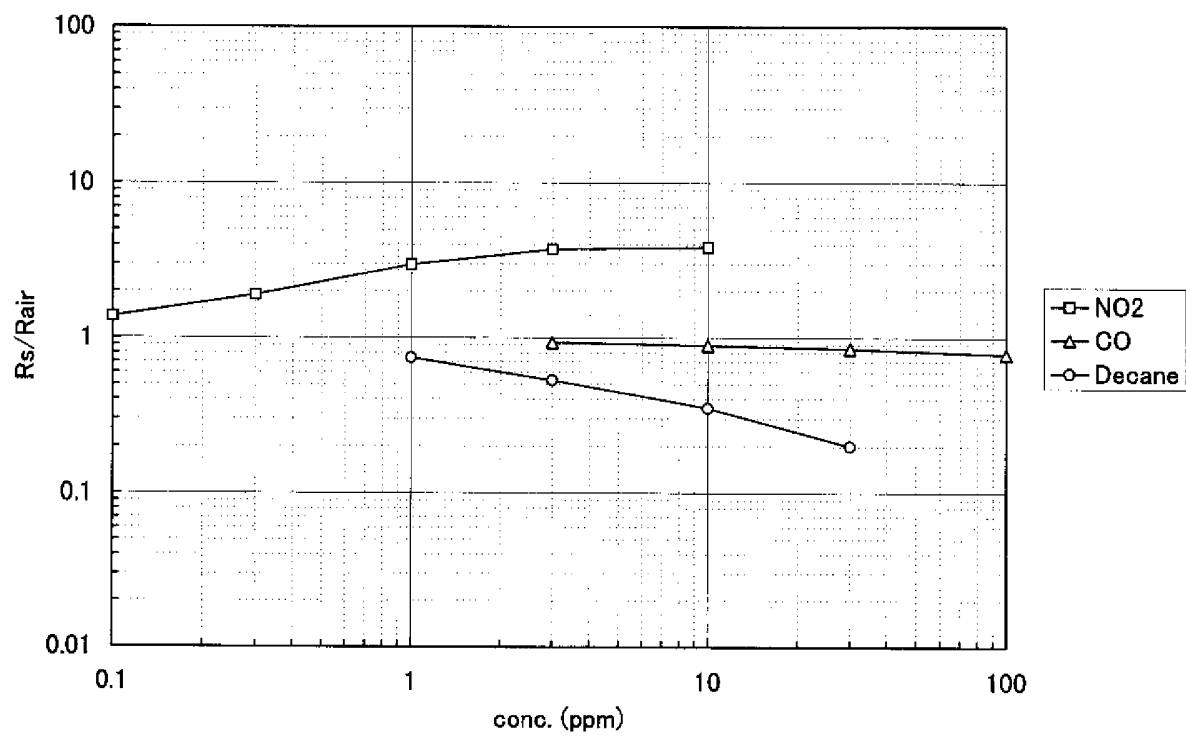
[図23]



[図24]

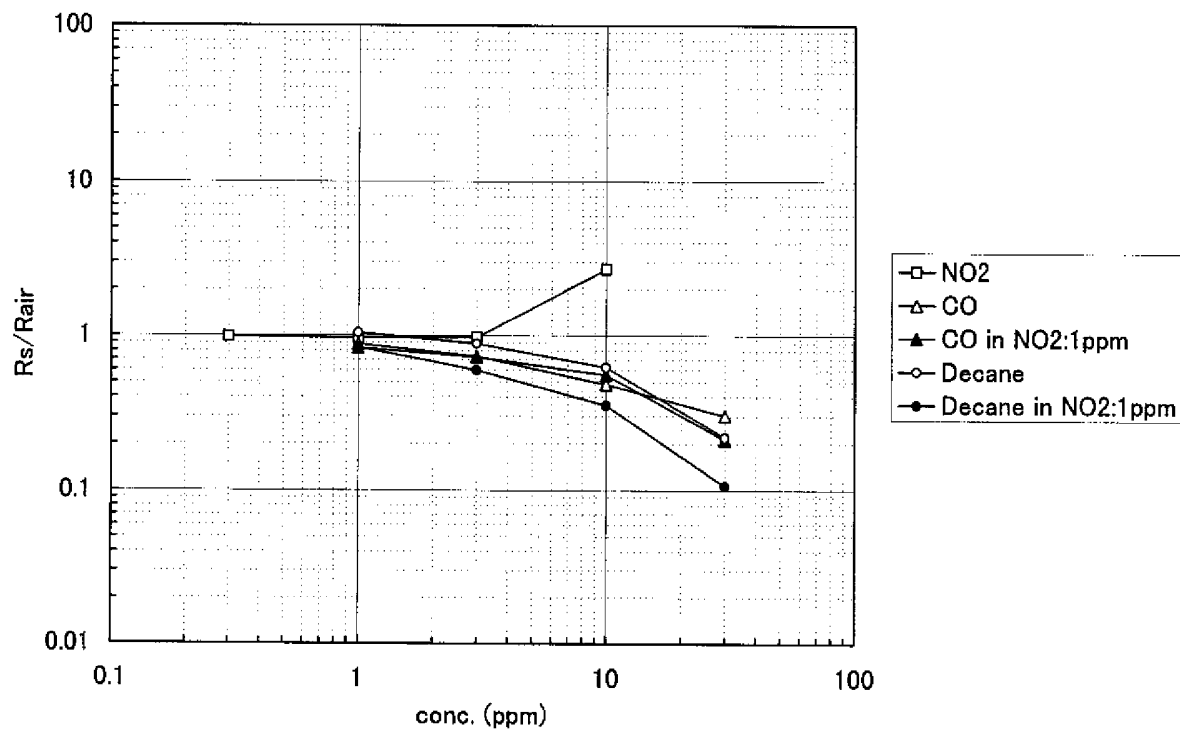


[図25]

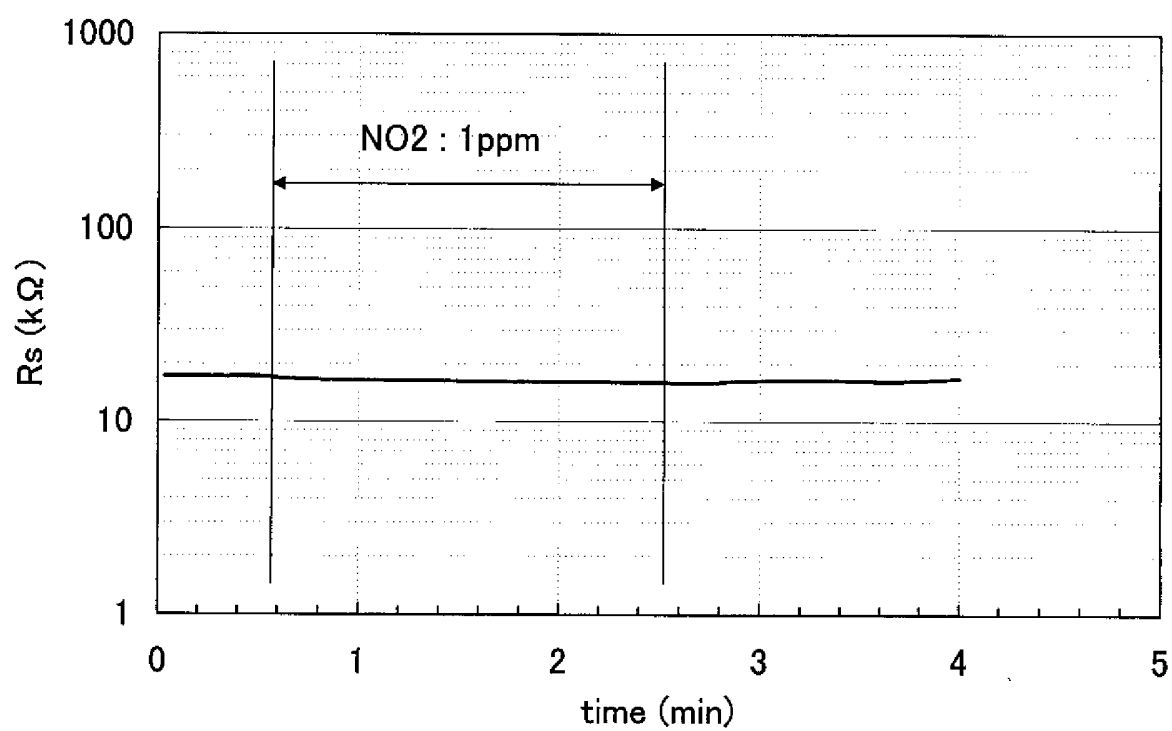


[図26]

(a)

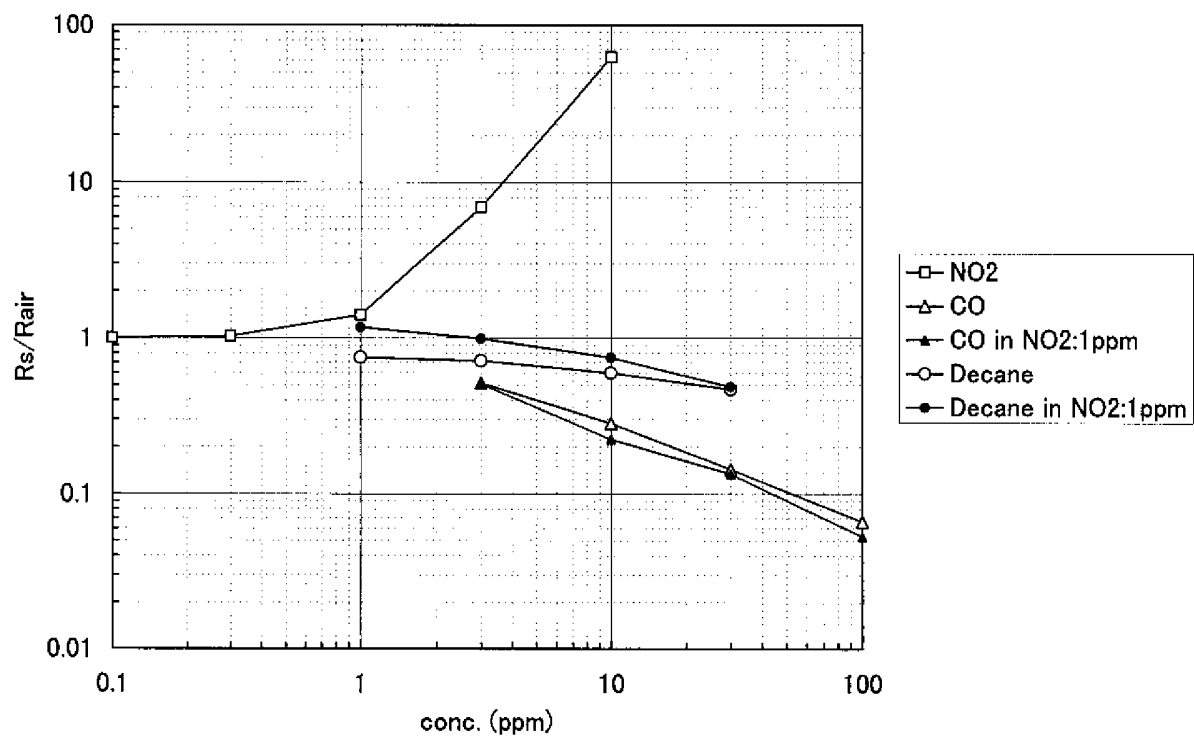


(b)

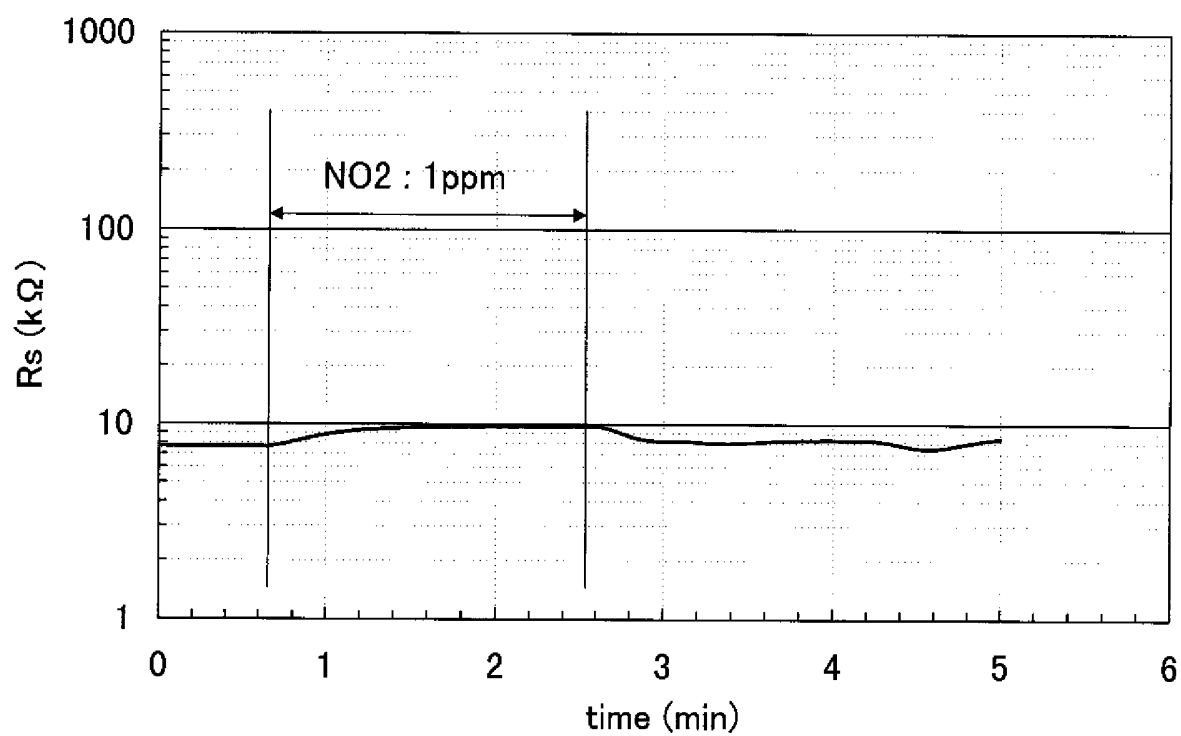


[図27]

(a)

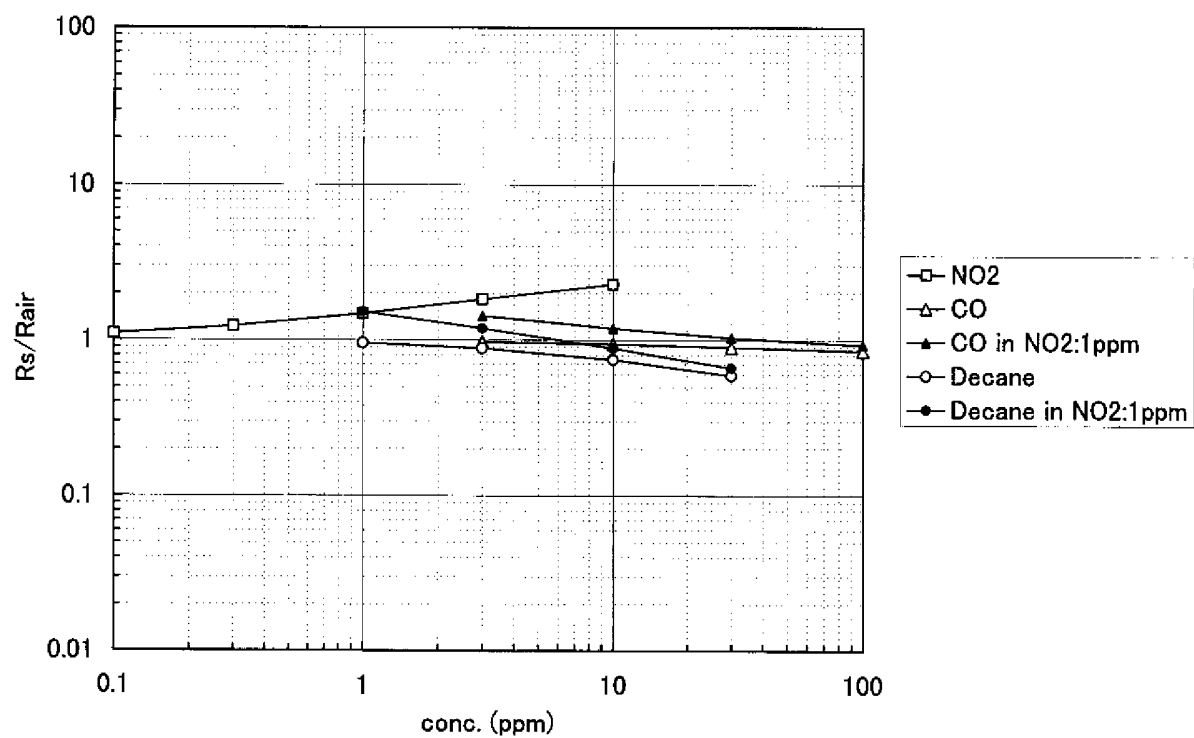


(b)

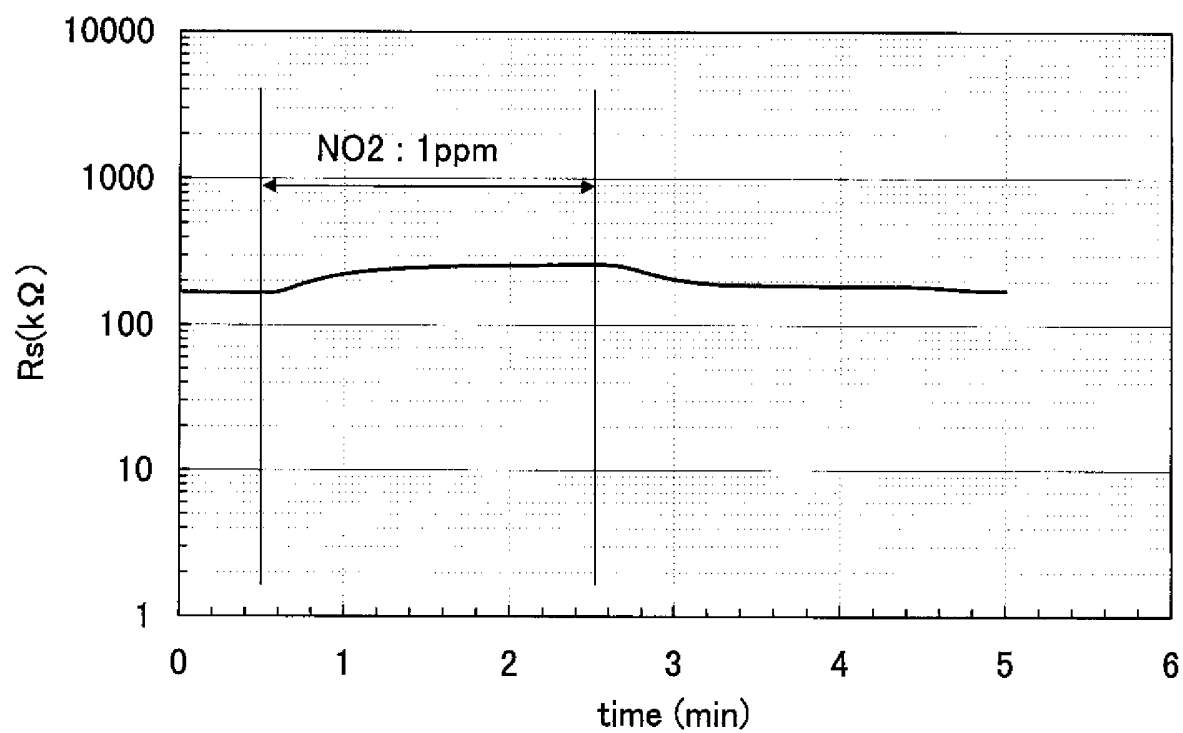


[図28]

(a)

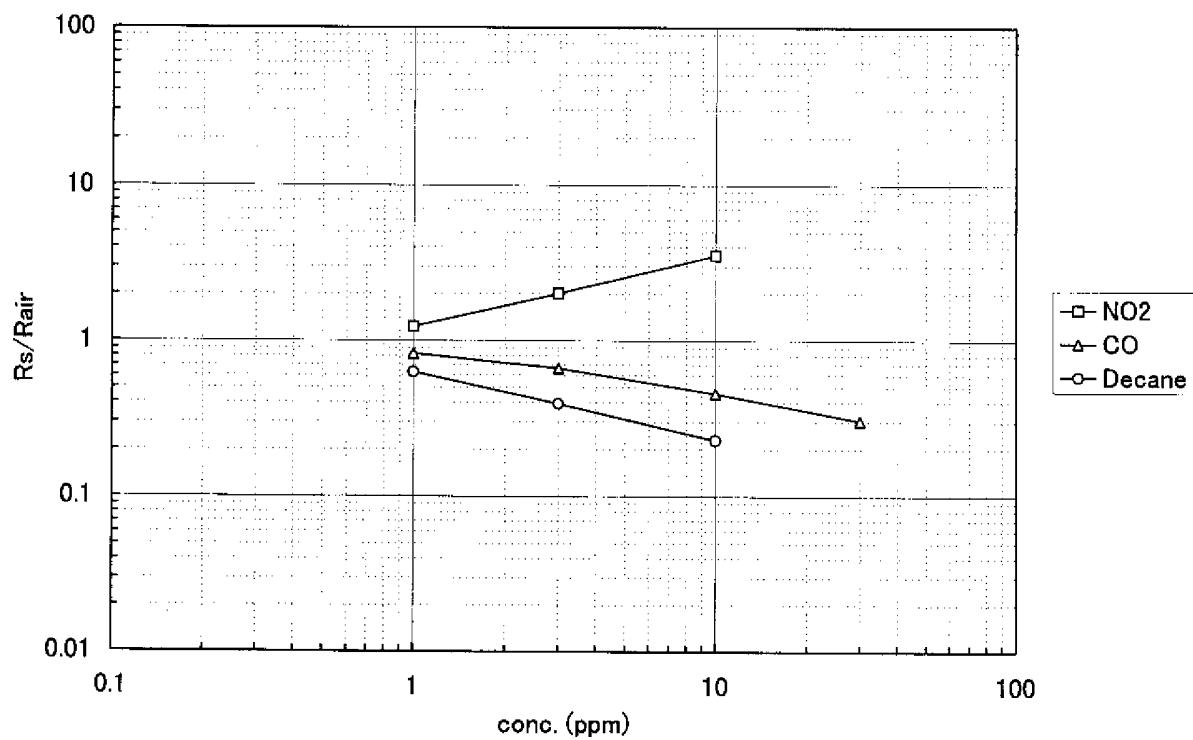


(b)

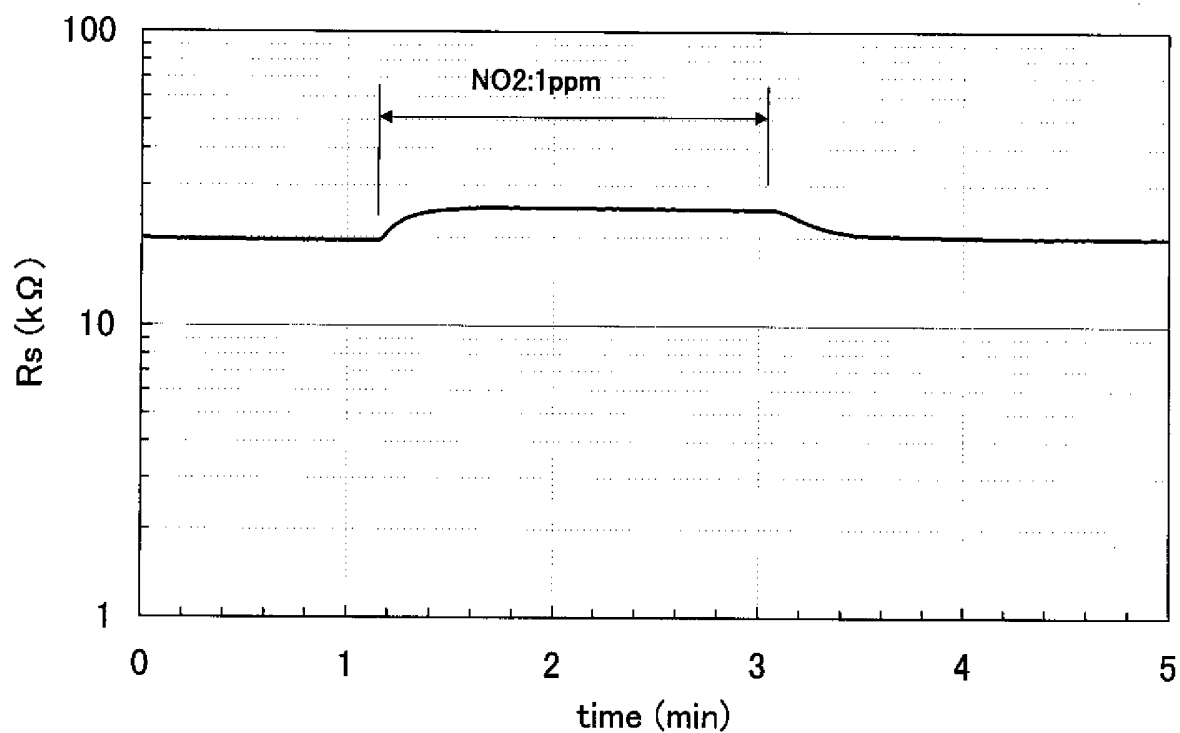


[図29]

(a)

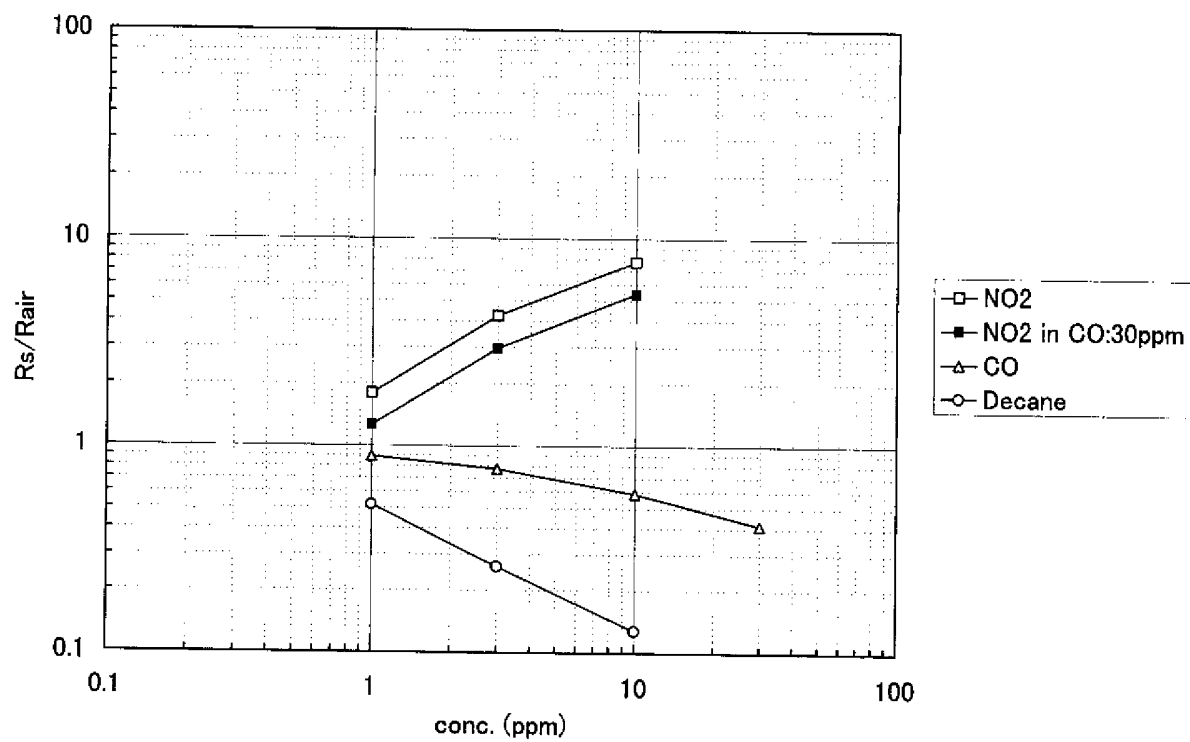


(b)

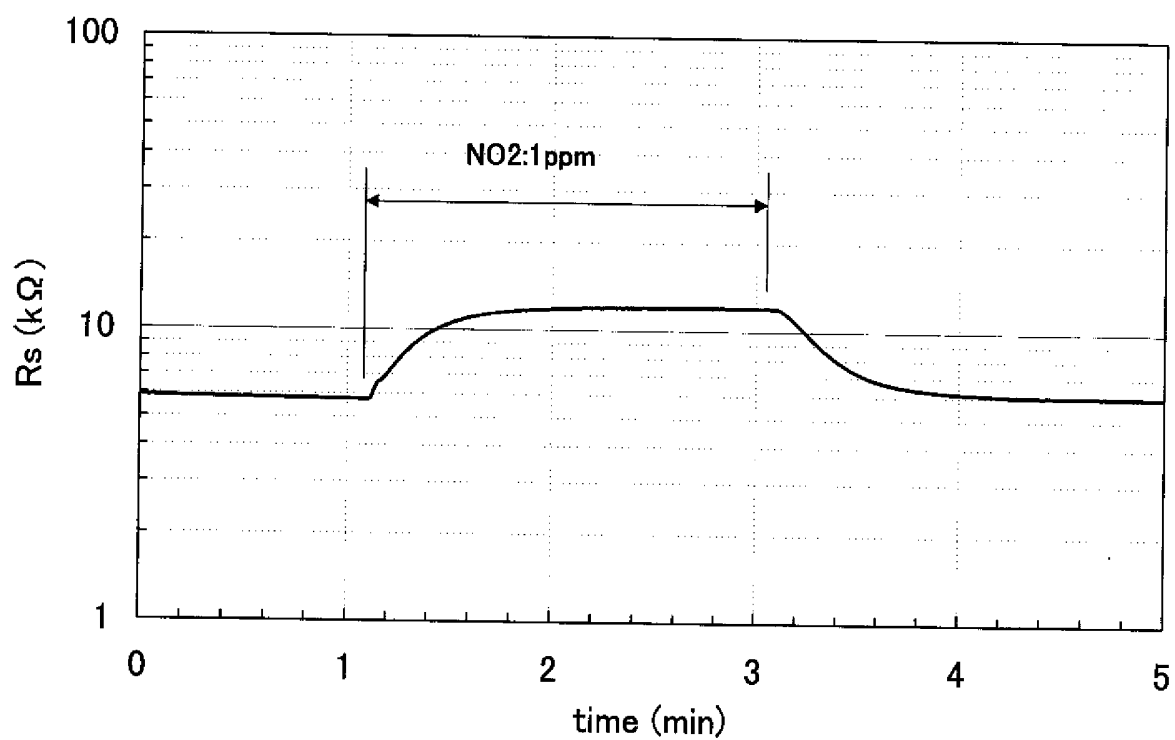


[図30]

(a)

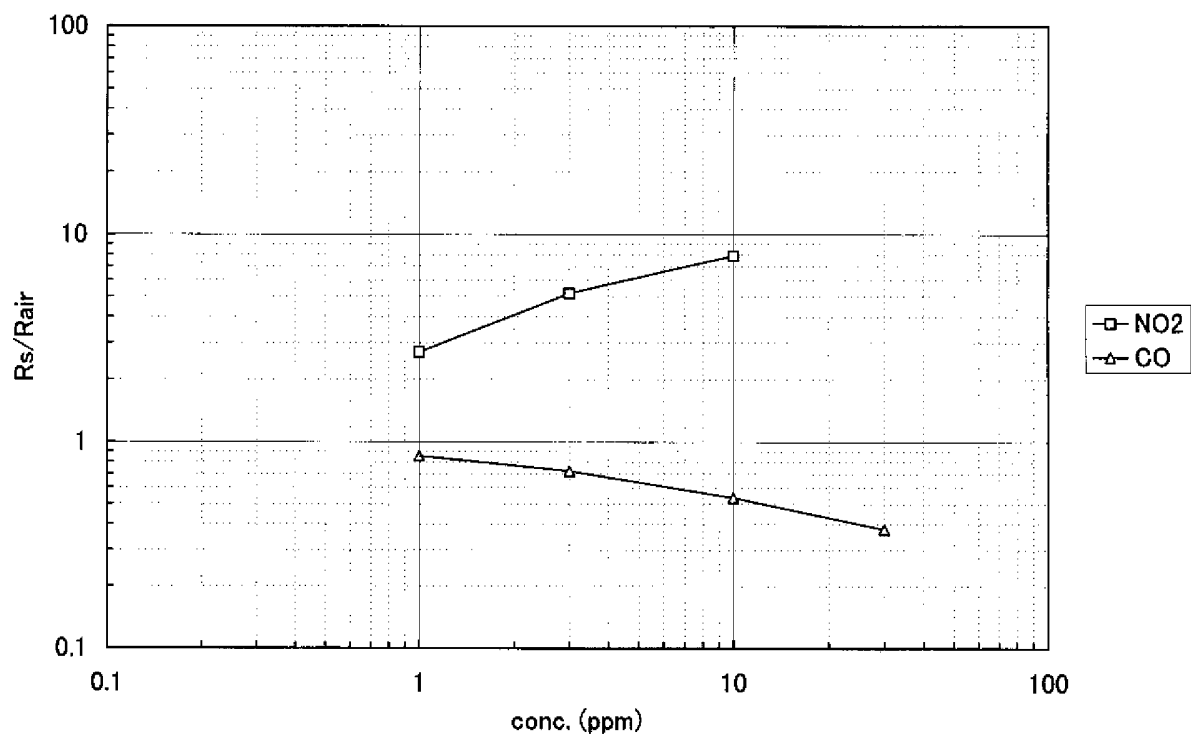


(b)

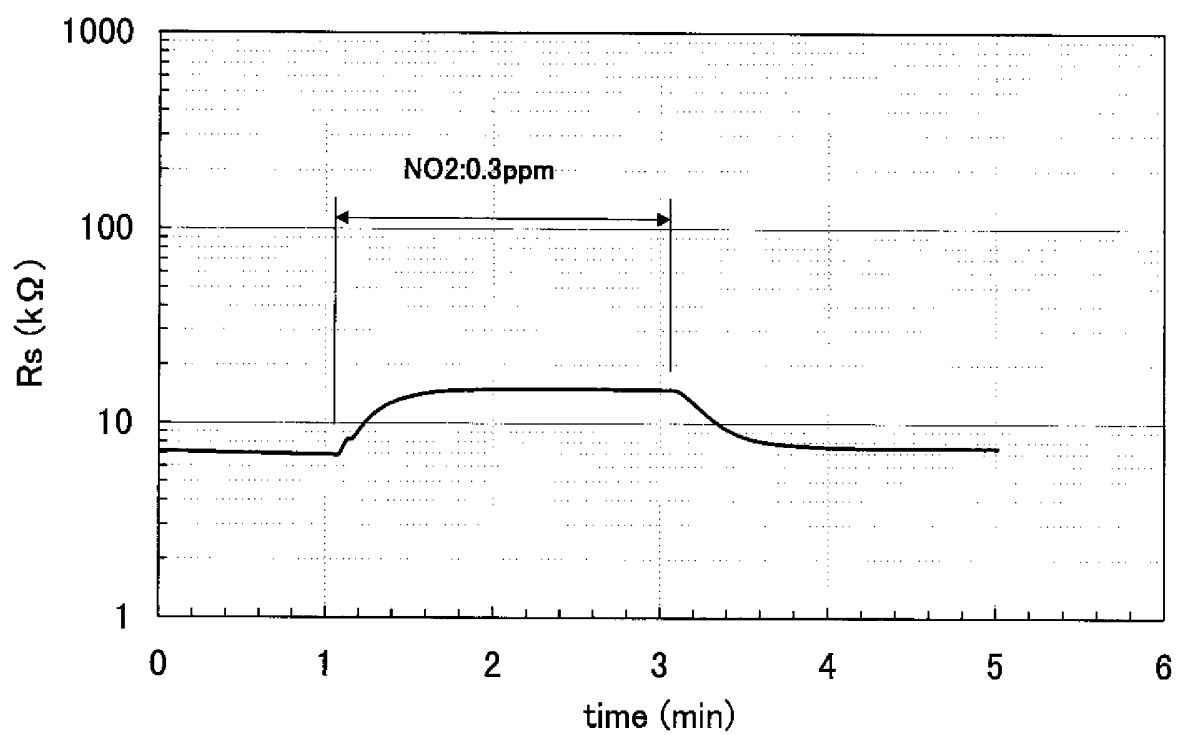


[図31]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G01N27/12

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)
Int.Cl⁷ G01N27/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

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.
X Y	JP 55-94153 A (Figaro Engineering Inc.), 17 July, 1980 (17.07.80), Page 3, upper right column, line 13 to lower left column, line 15 (Family: none)	1-4, 7, 8 5, 6
X Y	JP 63-279150 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 16 November, 1988 (16.11.88), Page 2, upper left column, lines 17 to 20; table 1 (Family: none)	1-4, 8 5, 6
X	JP 1-227953 A (Figaro Engineering Inc.), 12 September, 1989 (12.09.89), Page 2, upper right column, line 12 to page 3, upper left column, line 9 (Family: none)	1-4, 7, 8

☒ 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
18 August, 2004 (18.08.04)

Date of mailing of the international search report
31 August, 2004 (31.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010735

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 2002-318218 A (New Cosmos Electric Co., Ltd.), 31 October, 2002 (31.10.02), Par. No. [0010] (Family: none)	5
Y	JP 2000-74866 A (Figaro Engineering Inc.), 14 March, 2000 (14.03.00), Par. No. [0018] (Family: none)	6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010735

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The international search revealed that a semiconductor gas sensor, which has an element containing SnO_2 as a sensor element which senses a gas to be detected and changes an electrical resistance value, holds at least Pt or Pd and has Al_2O_3 dispersed in the sensor element, is disclosed in document JP 55-94153 A (Figaro Engineering Inc.), 17 July, 1980 (17.07.80), line 13 in the upper right column on P.3 to line 15 in the lower left column on P.3. Therefore, this constitution cannot be considered as a special technical feature.

Consequently, there is no matter (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010735

Continuation of Box No. III of continuation of first sheet (2)

common to all the inventions in claims 1 to 8. Since there exists no other common matter considered as a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, no technical links are found among the different inventions in the meaning of PCT Rule 13.

Therefore, it is obvious that the inventions in claims 1 to 8 do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G01N27/12

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. Cl⁷ G01N27/12

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	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004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 請求の範囲の番号
X Y	J P 55-94153 A (フィガロ技研株式会社) 1980. 07. 17, 第 3頁右欄第13行-同頁左下欄第15行 (ファミリーなし)	1-4, 7, 8 5, 6
X Y	J P 63-279150 A (富士電機株式会社) 1988. 11. 16, 第2頁 左上欄第17-20行, 第1表 (ファミリーなし)	1-4, 8 5, 6

☒ 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

18. 08. 2004

国際調査報告の発送日

31. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
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)
谷垣 圭二

2 J 3010

電話番号 03-3581-1101 内線 3251

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 請求の範囲の番号
X	J P 1 - 2 2 7 9 5 3 A (フィガロ技研株式会社) 1 9 8 9 . 0 9 . 1 2 , 第 2 頁右上欄第 1 2 行 - 第 3 頁左上欄第 9 行 (ファミリーなし)	1-4, 7, 8
Y	J P 2 0 0 2 - 3 1 8 2 1 8 A (新コスモス電機株式会社) 2 0 0 2 . 1 0 . 3 1 , 段落【0 0 1 0】 (ファミリーなし)	5
Y	J P 2 0 0 0 - 7 4 8 6 6 A (フィガロ技研株式会社) 2 0 0 0 . 0 3 . 1 4 , 段落【0 0 1 8】 (ファミリーなし)	6

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

検知対象のガスに感応して電気抵抗値の変化を生じる感応素子として、 SnO_2 を含有するものを備える半導体ガスセンサにおいて、前記感応素子の内部に、PtとPdのうちの少なくとも一方を担持している Al_2O_3 が分散していることを特徴とする半導体センサは、調査の結果、文献JP 55-94153 A(フィガロ技研株式会社)1980.07.17、第3頁右上欄第13行-同頁左下欄第15行に開示されているから、係る構成は特別な技術的特徴ではない。

それ故、請求の範囲1乃至8に係る発明全てに共通の事項はない。
PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。
よって、請求の範囲1乃至8に係る発明は発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。