

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年6月23日(23.06.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/098372 A1

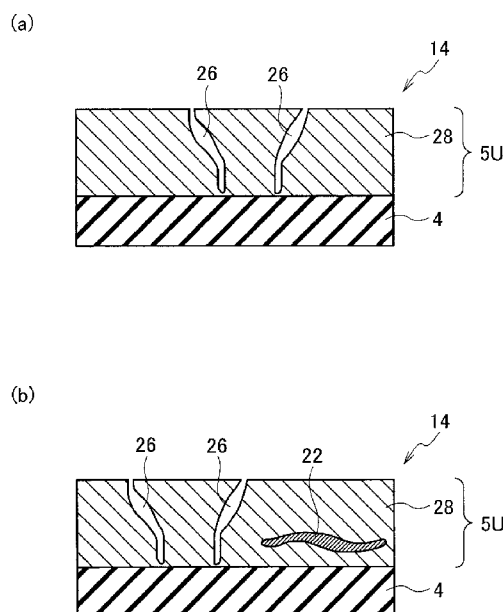
- (51) 国際特許分類:
G01N 27/41 (2006.01) *G01N 27/416* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/067018
- (22) 国際出願日: 2015年6月12日(12.06.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-254259 2014年12月16日(16.12.2014) JP
- (71) 出願人: ローム株式会社(ROHM CO., LTD.) [JP/JP];
〒6158585 京都府京都市右京区西院溝崎町2-1番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 赤坂 俊輔(AKASAKA, Shunsuke); 〒6158585 京都府京都市右京区西院溝崎町2-1番地 ローム株式会社内 Kyoto (JP). 守分 政人(MORIWAKE, Masato); 〒6158585 京都府京都市右京区西院溝崎町2-1番地 ローム株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外(MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE FOR LIMITING CURRENT TYPE GAS SENSORS, METHOD FOR PRODUCING SAME, LIMITING CURRENT TYPE GAS SENSOR, METHOD FOR MANUFACTURING LIMITING CURRENT TYPE GAS SENSOR, AND SENSOR NETWORK SYSTEM

(54) 発明の名称: 限界電流式ガスセンサ用電極およびその製造方法、限界電流式ガスセンサおよびその製造方法、およびセンサネットワークシステム

[図6]



(57) Abstract: This electrode (14) for limiting current type gas sensors is provided with a dense electrode (5U) which has a metal particle sintered layer (28) and a fine gas introduction path (26) that is formed in the metal particle sintered layer (28). A method for producing this electrode (14) for limiting current type gas sensors comprises: a step for forming a metal particle paste layer (25), which contains carbon nanotubes (22) contained in a binder (24), on a solid electrolyte layer (4); a step for removing the binder (24) by means of sintering at a first temperature in the atmosphere; a step for forming a metal particle sintered layer (28) by means of sintering at a second temperature in an inert gas atmosphere; and a step for forming a fine gas introduction path (26) in the metal particle sintered layer (28) by firing the carbon nanotubes (22) by introducing the atmosphere at a third temperature. The present invention provides: an electrode for limiting current type gas sensors, which enables the achievement of good limiting current characteristics and improved detection sensitivity; a method for producing this electrode for limiting current type gas sensors; and a limiting current type gas sensor which uses this electrode for limiting current type gas sensors.

(57) 要約:

[続葉有]



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

限界電流式ガスセンサ用電極 (14) は、金属粒子焼結層 (28) と、金属粒子焼結層 (28) に形成された微細ガス導入路 (26) とを有する緻密電極 (5U) を備える。限界電流式ガスセンサ用電極 (14) の製造方法は、固体電解質層 (4) 上にバインダ (24) に含有されたカーボンナノチューブ (22) を含む金属粒子ペースト層 (25) を形成する工程と、大気中で第 1 温度において焼成し、バインダ (24) を除去する工程と、不活性ガス雰囲気中で第 2 温度において焼成し、金属粒子焼結層 (28) を形成する工程と、第 3 温度において大気を導入して、カーボンナノチューブ (22) を燃焼して、金属粒子焼結層 (28) 中に微細ガス導入路 (26) を形成する工程とを有する。良好な限界電流特性が得られ、検出感度の向上した限界電流式ガスセンサ用電極とその製造方法、およびこの限界電流式ガスセンサ用電極を適用した限界電流式ガスセンサを提供する。

明 細 書

発明の名称：

限界電流式ガスセンサ用電極およびその製造方法、限界電流式ガスセンサ
およびその製造方法、およびセンサネットワークシステム

技術分野

[0001] 本実施の形態は、限界電流式ガスセンサ用電極およびその製造方法、限界電流式ガスセンサおよびその製造方法、およびセンサネットワークシステムに関する。

背景技術

[0002] 従来、被測定ガス内における水蒸気の濃度を検出する湿度センサとして、抵抗変化型、容量変化型、ジルコニア（ ZrO_2 ）固体電解質型などが知られている。

[0003] 高分子膜抵抗変化型は安価であり、デバイス化が容易であるという長所がある。一方で、低湿度領域での測定精度が低く、温度依存性が大きい、また、結露による溶出が素子劣化・破壊の原因になるという短所がある。

[0004] また、容量変化型はリニアリティが良く、相対湿度全領域で測定可能であり、温度依存性が小さいという長所がある。一方で、純水以外の水（水道水など）や、有機溶媒などの影響が大きいという短所がある。また、湿度0%RHにおける容量が数百pFあるのに対し、1%RH変化したときの容量変化が1pF以下であり、正確な湿度測定には定期的な校正が必要となる。一般的な事務環境で湿度測定の精度を求めない場合は、有効なデバイスである一方、高精度の湿度測定や結露、ガス曝露の可能性のある雰囲気（気象観測用途や風呂場）、100℃以上の高温になる雰囲気での使用は想定外である。耐久性を高くするには新規に高分子材料の開発が必要である。今後の研究開発が期待される一方、新規材料開発には時間・コストが必要である。

[0005] 高温での湿度測定のために、ジルコニア固体電解質を用いた湿度センサが販売されている。ジルコニア固体電解質を用いた酸素センサは、自動車の燃

焼効率向上や NO_x の低減のために使用されており、材料としての耐久性は実績がある。ただ、ジルコニアを数百℃に上げて使用するため、消費電力が100Wと高く、さらに高温物体の取り扱いの難しいことから、市場は一部の産業用途に限られている。

[0006] そこで、近年ではジルコニア薄膜限界電流型が注目されている。この種の限界電流式酸素センサは、高信頼性でリニアリティが良いという長所がある。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：米国特許第4487680号明細書
特許文献2：特開平5-312772号公報
特許文献3：特開2009-75011号公報
特許文献4：特開2006-317429号公報
特許文献5：特開2014-196995号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：高橋英昭、佐治啓市、近藤春義、「薄膜限界電流式酸素センサ」豊田中央研究所R&D レビュー Vol. 27 No. 2 (1992. 6)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 限界電流式ガスセンサにおいて、酸素ガスの多孔質電極からの過剰な取り込みにより、限界電流特性が劣化し、センサ感度を低下する。
- [0010] 本実施の形態は、良好な限界電流特性が得られ、検出感度の向上した限界電流式ガスセンサ用電極およびその製造方法、およびこの限界電流式ガスセンサ用電極を適用した限界電流式ガスセンサおよびその製造方法、およびセンサネットワークシステムを提供する。

課題を解決するための手段

[0011] 本実施の形態の一態様によれば、金属粒子焼結層と、前記金属粒子焼結層に形成された微細ガス導入路とを有する緻密電極を備える限界電流式ガスセンサ用電極が提供される。

[0012] 本実施の形態の他の態様によれば、固体電解質層に接触して、バインダに含有された金属粒子ペースト層を形成する工程と、大気中で第1温度において焼成し、前記バインダを除去する工程と、不活性ガス雰囲気中で第2温度において焼成し、金属粒子焼結層を形成する工程と、第3温度において大気を導入して、前記金属粒子焼結層中に微細ガス導入路を形成する工程とを有する限界電流式ガスセンサ用電極の製造方法が提供される。

[0013] 本実施の形態の他の態様によれば、基板と、前記基板上に配置された多孔質電極と、前記多孔質電極上に配置された絶縁膜と、前記絶縁膜にパターンニングされた開口部の前記多孔質電極上および前記開口部を取り囲む前記絶縁膜上に配置された固体電解質層と、前記固体電解質層上に、前記多孔質電極に対向し、前記基板に対して実質的に縦方向に配置され、金属粒子焼結層および前記金属粒子焼結層に形成された微細ガス導入路を備える緻密電極とを備える限界電流式ガスセンサが提供される。

[0014] 本実施の形態の他の態様によれば、基板上に多孔質電極を形成する工程と、前記多孔質電極上に絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜をパターンニングして開口部を形成する工程と、前記開口部の前記多孔質電極上および前記開口部を取り囲む前記絶縁膜上に固体電解質層を形成する工程と、前記固体電解質層上に、前記多孔質電極に対向し、前記基板に対して実質的に縦方向に、金属粒子焼結層および前記金属粒子焼結層に形成された微細ガス導入路を備える緻密電極を形成する工程とを有する限界電流式ガスセンサの製造方法が提供される。

[0015] 本発明の他の態様によれば、上記の限界電流式ガスセンサを備えるセンサネットワークシステムが提供される。

発明の効果

[0016] 本実施の形態によれば、良好な限界電流特性が得られ、検出感度の向上し

た限界電流式ガスセンサ用電極およびその製造方法、およびこの限界電流式ガスセンサ用電極を適用した限界電流式ガスセンサおよびその製造方法、およびセンサネットワークシステムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1] (a) 比較例 1 に係る限界電流式ガスセンサ用電極の模式的断面構造図、(b) 比較例 2 に係る限界電流式ガスセンサ用電極の模式的断面構造図、(c) 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極の模式的断面構造図。

[図2] ポーラス白金の断面 SEM 写真例。

[図3] 緻密白金の断面 SEM 写真例。

[図4] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極を適用した限界電流式ガスセンサにおいて、温度を 500℃とし、大気中および窒素中における電流電圧特性例。

[図5] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極の製造方法であって、(a) 固体電解質層上に、カーボンナノチューブ (CNT: Carbon Nanotube) 入り金属粒子ペースト層を印刷工程により形成する工程図、(b) 大気中で 500℃焼成により、バインダを除去する工程図、(c) 不活性ガス雰囲気中で 1100℃で金属粒子焼結層を形成する工程図。

[図6] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極の製造方法であって、(a) 降温途中 (700℃) で大気を導入して、CNT を燃焼して、 ϕ 約 0.1 μ m の微細ガス導入路を形成する工程図、(b) 降温途中 (700℃) で大気を導入して、CNT を燃焼して、 ϕ 約 0.1 μ m の微細ガス導入路を形成する別の工程図。

[図7] 比較例 3 に係る限界電流式ガスセンサであって、メムス (MEMS: Micro Electro Mechanical Systems) 梁構造に形成されるセンサ部分の模式的断面構造図。

[図8] 比較例 4 に係る限界電流式ガスセンサであって、MEMS 梁構造に形成されるセンサ部分の模式的断面構造図。

[図9] (a) 第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサであって、MEM

S梁構造に形成されるセンサ部分の模式的断面構造図、（b）第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサのMEMS梁構造に形成されるセンサ部分の別の模式的断面構造図。

[図10]第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの模式的平面パターン構成図。

[図11]第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサのセンサ部分の拡大された模式的平面パターン構成図。

[図12]図11のI-I線に沿う模式的断面構造図。

[図13]（a）第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法の一工程を示す模式的平面図、（b）図13（a）のII-II線に沿う模式的断面構造図（その1）。

[図14]（a）第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法の一工程を示す模式的平面図、（b）図14（a）のIII-III線に沿う模式的断面構造図（その2）。

[図15]（a）第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法の一工程を示す模式的平面図、（b）図15（a）のIV-IV線に沿う模式的断面構造図（その3）。

[図16]（a）第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法の一工程を示す模式的平面図、（b）図16（a）のV-V線に沿う模式的断面構造図（その4）。

[図17]（a）第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法の一工程を示す模式的平面図、（b）図17（a）のVI-VI線に沿う模式的断面構造図（その5）。

[図18]（a）第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法の一工程を示す模式的平面図、（b）図18（a）のVII-VII線に沿う模式的断面構造図（その6）。

[図19]（a）第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法の一工程を示す模式的平面図、（b）図19（a）のVIII-VIII線に沿

う模式的断面構造図（その 7）。

[図20]第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法の一工程を示す模式的断面構造図（その 8）。

[図21]第 2 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの模式的平面パターン構成図。

[図22]第 2 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法の一工程を示す模式的平面図（その 1）。

[図23]第 2 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法の一工程を示す模式的平面図（その 2）。

[図24]第 2 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法の一工程を示す模式的平面図（その 3）。

[図25]第 2 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法の一工程を示す模式的平面図（その 4）。

[図26]第 2 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法の一工程を示す模式的平面図（その 5）。

[図27]第 2 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法の一工程を示す模式的平面図（その 6）。

[図28]（a）実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法の一工程（梁構造形成工程）を示す模式的断面構造図、（b）実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法の一工程（別の梁構造形成工程）を示す模式的断面構造図。

[図29]（a）実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの梁構造のレイアウト図（上面図）、（b）図 29（a）の I X - I X 線に沿う模式的断面構造図。

[図30]実施の形態に係る限界電流式ガスセンサを用いてガス濃度を検出する動作を示すフローチャート図。

[図31]実施の形態に係る限界電流式ガスセンサにおいて、ガス濃度検出動作における Y S Z 温度と時間との関係を示す模式図。

[図32]実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの動作原理を説明する模式的断面構造図。

[図33]実施の形態に係る限界電流式ガスセンサにおいて、酸素イオン (O^{2-}) のホッピング伝導を説明するエネルギーダイアグラム。

[図34]実施の形態に係る限界電流式ガスセンサにおいて、電流－電圧特性の模式的説明図。

[図35]実施の形態に係る限界電流式ガスセンサにおいて、イオン伝導を説明する模式的断面図。

[図36]実施の形態に係る限界電流式ガスセンサを収容するパッケージの蓋を示す模式的鳥瞰構成図。

[図37]実施の形態に係る限界電流式ガスセンサを収容するパッケージの本体を示す模式的鳥瞰構成図。

[図38]実施の形態に係る限界電流式ガスセンサを示す模式的ブロック構成図。

[図39]実施の形態に係る限界電流式ガスセンサを搭載するセンサパッケージの模式的ブロック構成図。

[図40]実施の形態に係る限界電流式ガスセンサを適用したセンサネットワークの模式的ブロック構成図。

発明を実施するための形態

[0018] 次に、図面を参照して、実施の形態を説明する。以下の図面の記載において、同一又は類似の部分には同一又は類似の符号を付している。ただし、図面は模式的なものであり、厚みと平面寸法との関係、各層の厚みの比率等は現実のものとは異なることに留意すべきである。したがって、具体的な厚みや寸法は以下の説明を参酌して判断すべきものである。又、図面相互間においても互いの寸法の関係や比率が異なる部分が含まれていることはもちろんである。

[0019] 又、以下に示す実施の形態は、技術的思想を具体化するための装置や方法を例示するものであって、構成部品の材質、形状、構造、配置等を下記のも

のに特定するものでない。この実施の形態は、特許請求の範囲において、種々の変更を加えることができる。

[0020] 〔第 1 の実施の形態〕

（限界電流式ガスセンサ用電極：比較例）

比較例 1 に係る限界電流式ガスセンサ用電極の模式的断面構造は、図 1（a）に示すように表される。比較例 2 に係る限界電流式ガスセンサ用電極の模式的断面構造は、図 1（b）に示すように表される。

[0021] 比較例 1 に係る限界電流式ガスセンサ用電極は、図 1（a）に示すように、固体電解質層 4 A と、固体電解質層 4 A の上面に配置された多孔質電極 5 R と、固体電解質層 4 A の下面に配置された多孔質電極 5 D とを備える。比較例 1 に係る限界電流式ガスセンサ用電極 1 4 A では、酸素ガス流入量を制御するために、固体電解質層 4 A の上面に配置され、酸素ガスを絞るための多孔質電極 5 R を備えている。しかしながら、多孔質電極 5 R は、ポーラス構造を有するため、酸素ガスの流入量（ポア径）の制御が難しい。

[0022] 比較例 2 に係る限界電流式ガスセンサ用電極は、図 1（b）に示すように、固体電解質層 4 A と、固体電解質層 4 A の上面に配置された多孔質電極 5 P U と、多孔質電極 5 P U 上に配置された多孔質絶縁膜若しくは多孔質絶縁基板 6 P と、固体電解質層 4 A の下面に配置された多孔質電極 5 D とを備える。比較例 2 に係る限界電流式ガスセンサ用電極 1 4 A では、酸素ガス流入量を制御するために、固体電解質層 4 A の上面に配置され、酸素ガスを絞るための多孔質絶縁膜若しくは多孔質絶縁基板 6 P を備えている。しかしながら、多孔質絶縁膜若しくは多孔質絶縁基板 6 P は、ポーラス構造を有するため、酸素ガスの流入量（ポア径）の制御が難しい。また、多孔質絶縁基板では、MEMS 梁構造の採用が難しい。

[0023] （限界電流式ガスセンサ用電極：実施の形態）

実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極 1 4 の模式的断面構造は、図 1（c）に示すように表される。

[0024] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極 1 4 は、図 1（c）に示す

ように、金属粒子焼結層 28 と、金属粒子焼結層 28 に形成された微細ガス導入路 26 とを有する緻密電極 5U を備える。ここで、微細ガス導入路 26 は、金属粒子焼結層 28 に含有されるナノメートルスケールを有するナノワイヤ、ナノチューブ、ナノ粒子などの熱処理工程若しくは熱処理工程と組み合わせたエッチング処理工程によって形成可能である。ナノワイヤ、ナノチューブ、ナノ粒子は、例えば、炭素 (C)、酸化亜鉛 (ZnO) などによって形成可能である。なお、金属粒子焼結層 28 および金属粒子焼結層 28 に形成される微細ガス導入路 26 については、限界電流式ガスセンサ用電極 14 の製造方法の説明において、図 5・図 6 を参照して、説明する。

[0025] また、実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極 14 は、図 1 (c) に示すように、固体電解質層 4 と、固体電解質層 4 に接触して配置された多孔質電極 5D とを備え、緻密電極 5U は、固体電解質層 4 の多孔質電極 5D に対向する面に接触して配置されている。

[0026] 金属粒子焼結層 28 は、ナノワイヤを備えていても良い。ここで、ナノワイヤは、CNT 若しくは ZnO を備えていても良い。

[0027] また、金属粒子焼結層 28 は、カーボンナノチューブ若しくはカーボンナノ粒子を備え、微細ガス導入路 26 は、金属粒子焼結層 28 の大気中での燃焼により、カーボンナノチューブ若しくはカーボンナノ粒子が燃焼されて形成されていても良い。

[0028] また、金属粒子焼結層 28 は、ZnO を備え、微細ガス導入路 26 は、金属粒子焼結層 28 の大気中での燃焼後、ウェットエッチングにより ZnO がエッチングされて形成されていても良い。

[0029] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極 14 は、微細ガス導入路 26 の形状によりガス透過量制御可能である。

[0030] また、実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極 14 は、微細ガス導入路 26 の含有割合によりガス透過量制御可能である。

[0031] また、金属粒子焼結層 28 の金属粒子は、Pt、Ag、Pd、Au、若しくは Ru のいずれかを備えていても良い。

[0032] また、金属粒子焼結層 28 は、金属粒子焼結層 28 中に閉じ込められて大気中での燃焼により、燃焼されないナノワイヤを備えていても良い。

[0033] ナノワイヤ若しくはナノ粒子は、直径が約 $0.1 \mu\text{m}$ 以下を備える。また、ナノワイヤの長さは、例えば、約 $10 \mu\text{m}$ 以下である。ナノワイヤを使用するメリットは、ナノワイヤの形状（径、長さ）により、ガス透過量制御可能であり、またナノワイヤの割合により、ガス透過量制御可能なことである。

[0034] （酸素ガス取り込み量制御実験）

固体電解質層 4 として、バルク YSZ を使った、酸素ガス取り込み量制御実験を実施した。実験の目的は、酸素ガス取込量を減らすことである。

[0035] ポーラス白金の断面 SEM 写真例は、図 2 に示すように表され、緻密白金の断面 SEM 写真例は、図 3 に示すように表される。ポーラス白金の断面 SEM 写真例では、約数 μm のポーラス（孔）が観測されている。一方、緻密白金の断面 SEM 写真例では、緻密に Pt が形成されており、ポーラスは観測されていない。

[0036] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極 14 においては、図 1（c）に示すように、固体電解質層 4 の上に緻密白金からなる緻密電極 5U が配置される一方、固体電解質層 4 の下面には、ポーラス白金からなる多孔質電極 5D が配置されている。

[0037] 酸素（ O_2 ）ガスは、緻密白金からなる緻密電極 5U を適度に流量制御されて通過し、バルク YSZ からなる固体電解質層 4 中をイオン電導によって、 O^{2-} イオンが通過し、ポーラス白金からなる多孔質電極 5D 中を酸素（ O_2 ）ガスが通過している。

[0038] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極 14 を適用した限界電流式ガスセンサにおいて、温度を 500°C とし、大気中および窒素中における電流電圧特性例は、図 4 に示すように表される。

[0039] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極 14 を適用した限界電流式ガスセンサにおいては、図 4 に示すように、緻密電極 5U として緻密白金を

適用することによって、プラトー領域が広くなり、良好な限界電流電圧特性が得られている。

[0040] また、実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極 14 を適用した限界電流式ガスセンサにおいては、図 4 に示すように、酸素濃度に応じて電流値が変化する特性が得られている。

[0041] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサにおいては、拡散律速にするために、酸素流入量を減らすことによって、酸素ガス導入量の低減化している。具体的には、限界電流式ガスセンサ用電極として微細ガス導入路を備える緻密電極を用いている。小さな孔径（約 $\sim 0.1\ \mu\text{m}$ ）の微細ガス導入路 26 を有する緻密電極の膜で酸素流入量を絞ることができる。

[0042] （限界電流式ガスセンサ用電極の製造方法）

実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極 14 の製造方法であって、固体電解質層（YSZ）4 上に、CNT 22 入り金属粒子ペースト層 25 を印刷工程により形成する工程は、図 5（a）に示すように表され、大気中で 500°C 焼成により、バインダを除去する工程は、図 5（b）に示すように表され、不活性ガス雰囲気中で 1100°C で金属粒子焼結層 28 を形成する工程は、図 5（c）に示すように表される。

[0043] また、実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極 14 の製造方法であって、降温途中（ 700°C ）で大気を導入して、CNT 22 を燃焼して、 ϕ 約 $0.1\ \mu\text{m}$ の微細ガス導入路 26 を形成する工程は、図 6（a）に示すように表され、降温途中（ 700°C ）で大気を導入して、CNT 22 を燃焼して、 ϕ 約 $0.1\ \mu\text{m}$ の微細ガス導入路 26 を形成する別の工程は、図 6（b）に示すように表される。

[0044] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極 14 の製造方法は、固体電解質層 4 に接触して、バインダ 24 に含有された金属粒子ペースト層 25 を形成する工程と、大気中で第 1 温度において焼成し、バインダ 24 を除去する工程と、不活性ガス雰囲気中で第 2 温度において焼成し、金属粒子焼結層 28 を形成する工程と、第 3 温度において大気を導入して、金属粒子焼結層

28中に微細ガス導入路26を形成する工程とを有する。

[0045] また、金属粒子ペースト層25を形成する工程は、印刷工程を備えていても良い。

[0046] また、第1温度は、例えば約500℃であっても良い。

[0047] また、第2温度は、例えば約1100℃であっても良い。

[0048] また、第3温度は、例えば約700℃であっても良い。

[0049] また、バインダ24は、例えばエチルセルロース系若しくはアクリル系材料を備えていても良い。

[0050] また、実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極14の製造方法において、微細ガス導入路26を形成する工程は、金属粒子焼結層28の大気中での燃焼により、CNT燃焼されて微細ガス導入路26を形成する工程を有していても良い。

[0051] また、実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極14の製造方法において、金属粒子焼結層28は、図5(c)に示すように、CNT22若しくはカーボンナノ粒子を備え、微細ガス導入路26を形成する工程は、図6(a)に示すように、金属粒子焼結層28の大気中での燃焼により、CNT22若しくはカーボンナノ粒子が燃焼される工程を有していても良い。なお、図6(b)に示すように、金属粒子焼結層28の大気中での燃焼により、一部のCNT22が燃焼されず、金属粒子焼結層28中に残存しても特性上は問題ない。

[0052] また、実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極14の製造方法において、金属粒子焼結層28は、ZnOを備え、微細ガス導入路26を形成する工程は、金属粒子焼結層28の大気中での燃焼後、ウェットエッチングによりZnOがエッチングされる工程を有していても良い。

[0053] 以下に、実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極14の製造方法を詳述する。

[0054] (A) まず、図5(a)に示すように、固体電解質層4上に、バインダ24に金属粒子20とCNT22を含有した金属粒子ペースト層25を固体電

解質層 4 上に塗布し、印刷工程によって形成する。金属粒子ペースト層 2 5 は、酸素ガス透過量を制御するための電極用ペーストである。CNT 2 2 は、直径が約 0.1 μm 以下のナノワイヤである。バインダ 2 4 は、例えばエチルセルロース系若しくはアクリル系材料を備える。

[0055] (B) 次に、図 5 (b) に示すように、大気中で例えば約 500°C で熱処理し、バインダを除去する。

[0056] (C) 次に、図 5 (c) に示すように、不活性ガス (N_2) 雰囲気中で例えば約 1100°C で熱処理し、金属粒子焼結層 2 8 を形成する。この時、不活性ガス (N_2) 雰囲気中であるため、金属粒子焼結層 2 8 中には CNT 2 2 が含まれている。

[0057] (D) 次に、図 6 (a) に示すように、降温動作中に、例えば約 700°C において、大気を導入することによって、金属粒子焼結層 2 8 の大気中での燃焼により、CNT 2 2 を燃焼して、微細ガス導入路 2 6 を形成する。図 6 (b) に示すように、金属粒子焼結層 2 8 の大気中での燃焼により、一部の CNT 2 2 が燃焼されず、金属粒子焼結層 2 8 中に残存しても特性上は問題ない。

[0058] 以上の工程においては、雰囲気を調整して熱処理するだけで、上記の金属粒子焼結層 2 8 中に微細ガス導入路 2 6 を形成する制御が可能である。

[0059] ZnO ナノワイヤなどの燃えないものを用いると、大気中熱処理後ウェットエッチングすることで同様の構造を形成可能であり、雰囲気制御は不要である。図 6 (b) に示すように、CNT 2 2 の燃え残りがあっても、導電性を保てるので問題ない。

[0060] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ用電極の製造方法によれば、ジルコニア酸素・湿度センサ用電極を形成可能である。

[0061] (限界電流式ガスセンサ：MEMS 梁構造)
(比較例)

比較例 3 に係る限界電流式ガスセンサ 1 2 A であって、MEMS 梁構造に形成されるセンサ部分の模式的断面構造は、図 7 に示すように表される。ま

た、比較例 4 に係る限界電流式ガスセンサ 1 2 A であって、MEMS 梁構造に形成されるセンサ部分の模式的断面構造は、図 8 に示すように表される。

[0062] 比較例 3 に係る限界電流式ガスセンサ 1 2 A は、図 7 に示すように、MEMS 梁構造の基板 1 と、基板 1 上に配置された多孔質電極 5 D と、多孔質電極上に配置された固体電解質層 4 と、固体電解質層 4 上に、多孔質電極 5 D に対向し、基板 1 に対して実質的に縦方向に配置された多孔質電極 5 P U と、多孔質電極 5 P U 上に配置されかつデバイス全面を被覆する絶縁膜 8 D とを備える。ここで、絶縁膜 8 D は、ポーラス絶縁膜 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) 若しくは緻密絶縁膜 (ガラスペースト) で形成される。多孔質電極 5 D・5 P U は、孔径数 μm 程度のポーラス Pt で形成され、固体電解質層 4 は、厚さ約 $1.5\mu\text{m}$ の YSZ で形成される。MEMS 梁構造の基板 1 の厚さは、約 $10\mu\text{m}$ のシリコン基板で形成される。

[0063] 比較例 3 に係る限界電流式ガスセンサ 1 2 A においては、図 7 に示すように、ポーラス絶縁膜 (Al_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) 若しくは緻密絶縁膜 (ガラスペースト) で形成される絶縁膜 8 D によって、酸素ガスの導入量を絞る構造を備えるが、限界電流特性は、酸素ガスの多孔質電極 5 P U からの過剰な取り込みにより、限界電流特性が劣化し、センサ感度を低下する。

[0064] 比較例 4 に係る限界電流式ガスセンサ 1 2 A は、図 8 に示すように、MEMS 梁構造の基板 1 と、基板 1 上に配置された多孔質電極 5 D と、多孔質電極上に配置された固体電解質層 4 と、固体電解質層 4 上に、多孔質電極 5 D に対向し、基板 1 に対して実質的に縦方向に配置された多孔質電極 5 P U と、多孔質電極 5 P U 上に配置されかつデバイス全面を被覆する絶縁膜 8 P と、絶縁膜 8 P 上に配置された絶縁膜 8 D とを備える。ここで、絶縁膜 8 P は、ポーラス絶縁膜 (Al_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) で形成され、絶縁膜 8 D は、緻密絶縁膜 (ガラスペースト) で形成される。多孔質電極 5 D・5 P U は、孔径数 μm 程度のポーラス Pt で形成され、固体電解質層 4 は、厚さ約 $1.5\mu\text{m}$ の YSZ で形成される。MEMS 梁構造の基板 1 の厚さは、

約 $10\mu\text{m}$ のシリコン基板で形成される。

[0065] 比較例 4 に係る限界電流式ガスセンサ 12 A においては、図 8 に示すように、ポーラス絶縁膜 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) で形成される絶縁膜 8 P の側面から酸素ガスを取り込む構造を備えるが、限界電流特性は、酸素ガスの多孔質電極 5 P U からの過剰な取り込みにより、限界電流特性が劣化し、センサ感度が低下する。

[0066] (限界電流式ガスセンサ：実施の形態)

第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 12 であって、MEMS 梁構造に形成されるセンサ部分の模式的断面構造は、図 9 (a) に示すように表される。また、第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 12 の MEMS 梁構造に形成されるセンサ部分の別の模式的断面構造は、図 9 (b) に示すように表される。

[0067] 第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 12 は、図 9 (a) に示すように、MEMS 梁構造の基板 1 と、基板 1 上に配置された多孔質電極 5 D と、多孔質電極 5 D 上に配置された固体電解質層 4 と、固体電解質層 4 上に、多孔質電極 5 D に対向し、基板 1 に対して実質的に縦方向に配置され、金属粒子焼結層 28 および金属粒子焼結層 28 に形成された微細ガス導入路 26 を備える緻密電極 5 U とを備える。

[0068] 別の第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 12 は、図 9 (b) に示すように、MEMS 梁構造の基板 1 と、基板 1 上に配置された多孔質電極 5 D と、多孔質電極 5 D 上に配置された絶縁膜 8 と、絶縁膜 8 にパターンニングされた開口部 7 の多孔質電極 5 D 上および開口部 7 を取り囲む絶縁膜 8 上に配置された固体電解質層 4 と、固体電解質層 4 上に、多孔質電極 5 D に対向し、基板 1 に対して実質的に縦方向に配置され、金属粒子焼結層 28 および金属粒子焼結層 28 に形成された微細ガス導入路 26 を備える緻密電極 5 U とを備える。

[0069] 別の第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 12 においては、図 9 (b) に示すように、絶縁膜 8 は、固体電解質層 4 の端面と多孔質電極 5 D

との間を非接触化し、酸素（O）イオンの固体電解質層4端面からの取り込みを抑制し、緻密電極5Uと多孔質電極5Dとの間の表面伝導電流成分を低減化可能である。

[0070] また、基板1上に配置された絶縁膜3を備え、多孔質電極5Dは、絶縁膜3上に配置されていても良い。

[0071] 多孔質電極5Dは、孔径数 μm 程度のポーラスPtで形成され、厚さは、例えば、約 $1\mu\text{m}$ 以上である。薄すぎるとPtが凝集して絶縁化するためである。

[0072] 固体電解質層4は、厚さ約 $4\mu\text{m}$ 以上のYSZで形成される。薄いと上下のPt電極間が導通してしまうためである。

[0073] MEMS梁構造の基板1の厚さは、約 $10\mu\text{m}$ のシリコン基板で形成される。

[0074] 第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ12においては、Pt電極自体をナノ構造に形成している。すなわち、CNTを混ぜたPtを焼結し、最後にCNTを焼き飛ばして微細ガス導入路を形成した金属粒子焼結層を緻密電極5Uとして適用する。CNTの代わりに、カーボンナノ粒子を適用しても良い。

[0075] 緻密Ptで形成された緻密電極5Uの厚さは、例えば、約 $1\mu\text{m}$ 以上である。薄すぎるとPtが凝集して絶縁化するためである。

[0076] 第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサにおいては、緻密電極により酸素ガスの取り込みを制御可能であるため、良好な限界電流特性が得られ、検出感度の向上した限界電流式ガスセンサを提供することができる。

[0077] 金属粒子焼結層28は、CNT22若しくはカーボンナノ粒子を備え、微細ガス導入路26は、金属粒子焼結層28の大気中での燃焼により、CNT22若しくはカーボンナノ粒子が燃焼されて形成されていても良い。

[0078] また、金属粒子焼結層28は、ZnOを備え、微細ガス導入路26は、金属粒子焼結層28の大気中での燃焼後、ウェットエッチングによりZnOがエッチングされて形成されていても良い。

- [0079] 第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ12は、微細ガス導入路26の形状によりガス透過量制御可能である。
- [0080] また、第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ12は、微細ガス導入路26の含有割合によりガス透過量制御可能である。
- [0081] 金属粒子焼結層28の金属粒子は、Pt、Ag、Pd、Au、若しくはRuのいずれかを備えていても良い。
- [0082] 第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ12の模式的平面パターン構成は、図10に示すように表され、センサ部分の拡大された模式的平面パターン構成は、図11に示すように表され、図11のI-I線に沿う模式的断面構造は、図12に示すように表される。
- [0083] 第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ12は、図10～図12に示すように、基板1と、基板1上に配置された多孔質電極5Dと、多孔質電極5D上に配置された絶縁膜8と、絶縁膜8にパターニングされた開口部7の多孔質電極5D上および開口部7を取り囲む絶縁膜8上に配置された固体電解質層4と、固体電解質層4上に、多孔質電極5Dに対向し、基板1に対して実質的に縦方向に配置され、金属粒子焼結層28および金属粒子焼結層28に形成された微細ガス導入路26とを備える緻密電極5Uとを備える。
- [0084] また、第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ12は、図10に示すように、緻密電極5Uと多孔質電極5Dとの間に電圧を印加することにより被測定ガス内における所定のガス濃度を限界電流式で検出する検出回路18を備える。ここで、検出回路18は、限界電流に基づいて酸素濃度を検出することができる。また、検出回路18は、限界電流に基づいて水蒸気濃度を検出することができる。
- [0085] また、第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ12は、図10～図12に示すように、緻密電極5U上に配置された第1応力緩和用低熱膨張膜6(5U)と、多孔質電極5D上に配置された第2応力緩和用低熱膨張膜6(5D)と、固体電解質層4上に配置された第3応力緩和用低熱膨張膜6(4)とを備えていても良い。

- [0086] また、第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ12は、図10～図12に示すように、平面視において、第1応力緩和用低熱膨張膜6(5U)と第3応力緩和用低熱膨張膜6(4)との間に跨って、緻密電極5U上に配置された第1反り抑制用多孔質絶縁膜10(5U)と、平面視において、第2応力緩和用低熱膨張膜6(5D)と第3応力緩和用低熱膨張膜6(4)との間に跨って、多孔質電極5D上に配置された第2反り抑制用多孔質絶縁膜10(5D)とを備えていても良い。
- [0087] 第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ12は、図10～図12に示すように、両持梁構造のMEMS素子構造を基本構造として備える。詳細構造は後述するが、中央部にはセンサ部分が配置され、両持梁構造の梁部分には、センサ部分に接続された多孔質電極5Dと、緻密電極5Uが配置され、多孔質電極5D・緻密電極5U間には、検出回路18が接続されている。
- [0088] 中央部のセンサ部分には、センサ部分の加熱用のマイクロヒータ2が埋め込まれており、両持梁構造のMEMS素子構造を基本構造とすることによって、中央部のセンサ部分の熱容量を低減化し、センサ感度の向上を図っている。
- [0089] また、第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ12においては、基板1は、図12に示すように、マイクロヒータ2を備える。マイクロヒータ2は、基板1上部もしくは基板1下部に配置されていても良い。また、マイクロヒータ2は、図12に示すように、基板1内部に埋め込まれていても良い。マイクロヒータ2は、例えば、印刷により形成されたPtヒータ、またはポリシリコンヒータで形成可能である。また、基板1の表面には、ポリシリコンで形成されたマイクロヒータ2を含むシリコン酸化膜／シリコン窒化膜の積層膜100が形成されていても良い(図29)。
- [0090] 多孔質電極5D・緻密電極5Uは、多孔質のPt電極で形成可能である。多孔質のPt電極は、印刷、蒸着もしくはスパッタにより形成可能である。多孔質電極5D・緻密電極5Uの厚さは、例えば、約0.5 μ m～10 μ m程度である。

- [0091] 絶縁膜 8 は、 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 、 YSZ--SiO_2 、もしくは $\text{YSZ--Al}_2\text{O}_3$ のいずれかで形成可能である。絶縁膜 8 は、印刷工程若しくはスパッタリング工程により形成可能である。絶縁膜 8 の厚さは、例えば、約 $1.0\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ 程度である。ここで、YSZ は、イットリウム安定化ジルコニア (YSZ : Yttria-Stabilized Zirconia) 膜である。
- [0092] 絶縁膜 8 を形成することによって、安定化ジルコニア (4) / Pt ポーラス電極 (5D) 間の接触面積の安定化し、安定化ジルコニア (4) 端面と Pt ポーラス電極 (5D) の接触を無くし、また、Pt ポーラス電極 (5D) と Pt ポーラス電極 (5U) 間の表面伝導成分の除去することができる。
- [0093] 固体電解質層 4 は、YSZ、 YSZ--SiO_2 、もしくは $\text{YSZ--Al}_2\text{O}_3$ の少なくとも一つが含まれる安定化ジルコニア膜で形成可能である。固体電解質層 4 は、印刷工程若しくはスパッタリング工程により形成可能である。固体電解質層 4 の厚さは、例えば、約 $1.0\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ 程度である。
- [0094] 応力緩和用低熱膨張膜 6 は、検出するガス量によって、膜密度を調整可能である。
- [0095] また、応力緩和用低熱膨張膜 6 は、緻密膜、多孔質膜、もしくは緻密膜と多孔質膜の複合膜のいずれかで形成可能である。
- [0096] また、応力緩和用低熱膨張膜 6 は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、YSZ もしくはムライトの少なくとも一種類を含む材料で形成されていても良い。また、応力緩和用低熱膨張膜 6 は、印刷工程若しくはスパッタリング工程により形成可能である。応力緩和用低熱膨張膜 6 の厚さは、例えば、約 $1.0\ \mu\text{m}$ ～ $5.0\ \mu\text{m}$ 程度である。
- [0097] 反り抑制用多孔質絶縁膜 10 は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、YSZ もしくはムライトの少なくとも一種類を含む材料で形成されていても良い。また、反り抑制用多孔質絶縁膜 10 は、印刷工程若しくはスパッタリング工程により形成可能である。反り抑制用多孔質絶縁膜 10 の厚さは、例えば、約 $1.0\ \mu\text{m}$ ～ $5.0\ \mu\text{m}$ 程度である。
- [0098] また、第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 12 においては、基

板 1 は、MEMS 梁構造を備えていても良い。基板 1 は、厚さ $10\ \mu\text{m}$ 以下、望ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以下のシリコン基板で形成可能である。MEMS を応用すれば、基板 1 の厚さを $2\ \mu\text{m}$ 以下にすることができるため、熱容量が小さくなり、マイクロヒータ 2 での消費電力を低減することが可能である。

[0099] また、第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 12 は、図 10～図 12 に示すように、基板 1 に形成されたキャビティ C (Cavity: 空洞) 上に両持ちの梁構造体として形成されている。梁構造体は、MEMS により形成された厚さ $10\ \mu\text{m}$ 以下、望ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以下の梁構造体である。

[0100] また、基板 1 上に配置された絶縁膜 3 を備え、多孔質電極 5D は、絶縁膜 3 上に配置されていても良い。

[0101] 絶縁膜 3 は、 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 、 YSZ--SiO_2 、もしくは $\text{YSZ--Al}_2\text{O}_3$ のいずれかが含まれる多孔質膜で形成可能である。絶縁膜 3 は、ガス取り込み膜として機能し、印刷工程若しくはスパッタリング工程により形成可能である。ここで、絶縁膜 3 の厚さは、例えば、約 $0\sim 10\ \mu\text{m}$ 程度である。絶縁膜 3 は必ずしも備えていなくても良い。その場合には、多孔質の Pt 電極で形成可能な多孔質電極 5D をガス取り込み膜として利用することができる。

このような限界電流式ガスセンサは、MEMS 以外の方法により製造されても良い。この場合のシリコン基板 1 の厚さは、例えば $600\ \mu\text{m}$ 程度である。

[0102] (製造方法)

第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法は、図 13～図 17 に示すように、基板 1 上に多孔質電極 5D を形成する工程と、多孔質電極 5D 上に絶縁膜 8 を形成する工程と、絶縁膜 8 をパターニングして開口部 7 を形成する工程と、開口部 7 の多孔質電極 5D 上および開口部 7 を取り囲む絶縁膜 8 上に固体電解質層 4 を形成する工程と、固体電解質層 4 上に、多孔質電極 5D に対向し、基板 1 に対して実質的に縦方向に、金属粒子焼結層 28 および金属粒子焼結層 28 に形成された微細ガス導入路 26 とを備える

緻密電極 5 U を形成する工程とを有する。

[0103] ここで、絶縁膜 8 は、固体電解質層 4 の端面と多孔質電極 5 D との間を非接触化し、酸素 (O) イオンの固体電解質層 4 端面からの取り込みを抑制し、緻密電極 5 U と多孔質電極 5 D との間の表面伝導電流成分を低減化可能である。

[0104] また、第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法は、図 18 に示すように、緻密電極 5 U 上に第 1 応力緩和用低熱膨張膜 6 (5 U) を形成し、多孔質電極 5 D 上に第 2 応力緩和用低熱膨張膜 6 (5 D) を形成し、固体電解質層 4 上に第 3 応力緩和用低熱膨張膜 6 (4) を形成する工程を有する。

[0105] また、第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法は、図 19 に示すように、平面視において、第 1 応力緩和用低熱膨張膜 6 (5 U) と第 3 応力緩和用低熱膨張膜 6 (4) との間に跨って、緻密電極 5 U 上に第 1 反り抑制用多孔質絶縁膜 10 (5 U) を形成する工程と、平面視において、第 2 応力緩和用低熱膨張膜 6 (5 D) と第 3 応力緩和用低熱膨張膜 6 (4) との間に跨って、多孔質電極 5 D 上に第 2 反り抑制用多孔質絶縁膜 10 (5 D) を形成する工程とを有する。

[0106] また、第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法は、図 20 に示すように、基板 1 をエッチングして、基板 1 に形成されたキャビティ上に両持ちの梁構造体を形成する工程を有する。

[0107] また、第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法は、基板 1 もしくは基板 1 下部にマイクロヒータ 2 を形成する工程を有していても良い。

[0108] また、第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法は、基板 1 内部に埋め込まれたマイクロヒータ 2 を形成する工程を有していても良い。

[0109] また、第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法は、基板 1 上に絶縁膜 3 を形成する工程を有し、絶縁膜 3 上に多孔質電極 5 D を形成

しても良い。

[0110] また、第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法において、マイクロヒータ2、絶縁膜3、多孔質電極5Dおよび緻密電極5U、絶縁膜8、固体電解質層4、応力緩和用低熱膨張膜6・6(5U)・6(5D)、および反り抑制用多孔質絶縁膜10・10(5U)・10(5D)は、印刷工程により形成可能である。

[0111] 第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法について、図13～図20を参照して説明する。

(a) まず、図13(a)・図13(b)に示すように、マイクロヒータ2を埋め込んだ基板1上に絶縁膜3を形成する。ここで、絶縁膜3は、多孔質膜であることから、ガスの通り道となる。なお、絶縁膜3の形成を省略しても良い。

(b) 次に、図14(a)・図14(b)に示すように、絶縁膜3および基板1上に多孔質電極5Dを形成する。多孔質電極5Dは、例えば、ポーラスPt電極によって形成されるため、このポーラスPt電極中をガスが通るようにしても良い。

(c) 次に、図15(a)・図15(b)に示すように、多孔質電極5D上に絶縁膜8を形成した後、絶縁膜8をパターニングして開口部7を形成する。ここで、絶縁膜8を形成することによって、安定化ジルコニア(4)/Ptポーラス電極(5D)間の接触面積の安定化し、安定化ジルコニア(4)端面とPtポーラス電極(5D)の接触を無くし、また、Ptポーラス電極(5D)とPtポーラス電極(5U)間の表面伝導成分の除去することができる。

(d) 次に、図16(a)・図16(b)に示すように、開口部7の多孔質電極5U上および開口部7を取り囲む絶縁膜8上に固体電解質層4を形成する。固体電解質層4は、例えば、ここではYSZ(安定化ジルコニア)で形成される。

(e) 次に、図17(a)・図17(b)に示すように、固体電解質層4上

に、多孔質電極 5 D に対向し、基板 1 に対して実質的に縦方向に緻密電極 5 U を形成する。緻密電極 5 U は、図 17 (a) に示すように、絶縁膜 8 ・ 絶縁膜 3 ・ 基板 1 上にも延伸して形成される。緻密電極 5 U は、例えば、ポラス Pt 電極によって形成される。

(f) 次に、図 18 (a) ・ 図 18 (b) に示すように、緻密電極 5 U 上に第 1 応力緩和用低熱膨張膜 6 (5 U) を形成し、多孔質電極 5 D 上に第 2 応力緩和用低熱膨張膜 6 (5 D) を形成し、固体電解質層 4 上に第 3 応力緩和用低熱膨張膜 6 (4) を形成する。応力緩和用低熱膨張膜 6 は、検出するガス量によって、膜密度を調整可能である。また、応力緩和用低熱膨張膜 6 は、緻密膜、多孔質膜、もしくは緻密膜と多孔質膜の複合膜のいずれかで形成可能である。また、応力緩和用低熱膨張膜 6 は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、YSZ もしくはムライトの少なくとも一種類を含む材料で形成される。また、応力緩和用低熱膨張膜 6 は、印刷工程若しくはスパッタリング工程により形成可能である。応力緩和用低熱膨張膜 6 は、低熱膨張係数の絶縁膜であり、応力緩和用低熱膨張膜 6 を形成することによって、加熱時の応力を緩和することができる。

(g) 次に、図 19 (a) ・ 図 19 (b) に示すように、第 1 応力緩和用低熱膨張膜 6 (5 U) と第 3 応力緩和用低熱膨張膜 6 (4) との間に跨って、緻密電極 5 U 上に第 1 反り抑制用多孔質絶縁膜 10 (5 U) を形成すると共に、第 2 応力緩和用低熱膨張膜 6 (5 D) と第 3 応力緩和用低熱膨張膜 6 (4) との間に跨って、多孔質電極 5 D 上に第 2 反り抑制用多孔質絶縁膜 10 (5 D) を形成する。反り抑制用多孔質絶縁膜 10 は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、YSZ もしくはムライトの少なくとも一種類を含む材料で形成される。また、反り抑制用多孔質絶縁膜 10 は、印刷工程若しくはスパッタリング工程により形成可能である。反り抑制用多孔質絶縁膜 10 を形成することによって、加熱時の梁構造の反りを小さくし、耐久性を向上することができる。

(h) 次に、図 20 に示すように、基板 1 を矢印方向に裏面からエッチングする。結果として、図 10 ~ 図 12 に示すように、基板 1 に形成されたキャ

ビティC上に両持ちの梁構造体が形成される。このように、梁構造を形成することによって、センサ部分の熱容量を低減し、かつ熱伝導を低減することができる。結果として、加熱時の低消費電力化が可能である。

[0112] [第2の実施の形態]

第2の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの模式的平面パターン構成は、図21に示すように表わされる。第1の実施の形態においては、図10に示すように、両持梁構造の4本のアームの内、片側2本のアームの一方のアームにのみ多孔質電極5D・多孔質電極5Uを配置している。これに対して、第2の実施の形態においては、図21に示すように、両持梁構造の4本のアームの内、片側2本のアームの両方のアームに多孔質電極5D₁・5D₂・緻密電極5U₁・5U₂を配置している。また、多孔質電極5D₁・5D₂は、互いに電氣的に接続されている。同様に、緻密電極5U₁・5U₂も互いに電氣的に接続されている。

[0113] 第2の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ12は、図21に示すように、基板1と、基板1上に配置された多孔質電極5D₁・5D₂と、多孔質電極5D₁・5D₂上に配置された絶縁膜8と、絶縁膜8にパターニングされた開口部7の多孔質電極5D₁・5D₂上および開口部7を取り囲む絶縁膜8上に配置された固体電解質層4と、固体電解質層4上に、多孔質電極5Dに対向し、基板1に対して実質的に縦方向に、金属粒子焼結層28および金属粒子焼結層28に形成された微細ガス導入路26を備える緻密電極U₁・5U₂とを備える。

[0114] ここで、絶縁膜8は、固体電解質層4の端面と多孔質電極5D₁・5D₂との間を非接触化し、酸素(O)イオンの固体電解質層4端面からの取り込みを抑制し、緻密電極5U₁・5U₂と多孔質電極5D₁・5D₂間の表面伝導電流成分を低減化可能である。

[0115] また、第2の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ12は、図21に示すように、緻密電極5U₁・5U₂と多孔質電極5D₁・5D₂との間に電圧を印加することにより被測定ガス内における所定のガス濃度を限界電流式で検出

する検出回路 18 を備える。ここで、検出回路 18 は、限界電流に基づいて酸素濃度を検出することができる。また、検出回路 18 は、限界電流に基づいて水蒸気濃度を検出することができる。

[0116] また、第 2 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 12 は、図 21 に示すように、緻密電極 5 U₁・5 U₂上に配置された第 1 応力緩和用低熱膨張膜 6 (5 U₁)・6 (5 U₂) と、多孔質電極 5 D₁・5 D₂上に配置された第 2 応力緩和用低熱膨張膜 6 (5 D₁)・6 (5 D₂) と、固体電解質層 4 上に配置された第 3 応力緩和用低熱膨張膜 6 (4) とを備えていても良い。

[0117] また、第 2 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 12 は、図 21 に示すように、平面視において、第 1 応力緩和用低熱膨張膜 6 (5 U₁)・6 (5 U₂) と第 3 応力緩和用低熱膨張膜 6 (4) との間に跨って、緻密電極 5 U₁・5 U₂上に配置された第 1 反り抑制用多孔質絶縁膜 10 (5 U₁)・10 (5 U₂) と、平面視において、第 2 応力緩和用低熱膨張膜 6 (5 D₁)・6 (5 D₂) と第 3 応力緩和用低熱膨張膜 6 (4) との間に跨って、多孔質電極 5 D₁・5 D₂上に配置された第 2 反り抑制用多孔質絶縁膜 10 (5 D₁)・10 (5 D₂) とを備えていても良い。

[0118] また、基板 1 上に配置された絶縁膜 3 を備え、絶縁膜 3 上に多孔質電極 5 D₁・5 D₂を配置しても良い。その他の構成は、第 1 の実施の形態と同様である。

[0119] (製造方法)

第 2 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法は、図 22～図 25 に示すように、基板 1 上に多孔質電極 5 D₁・5 D₂を形成する工程 (図 22) と、多孔質電極 5 D₁・5 D₂上に絶縁膜 8 を形成する工程と、絶縁膜 8 をパターンニングして開口部 7 を形成する工程 (図 23) と、開口部 7 の多孔質電極 5 D₁・5 D₂上および開口部 7 を取り囲む絶縁膜 8 上に固体電解質層 4 を形成する工程 (図 24) と、固体電解質層 4 上に、多孔質電極 5 D₁・5 D₂に対向し、基板 1 に対して実質的に縦方向に、金属粒子焼結層 28 および金属粒子焼結層 28 に形成された微細ガス導入路 26 を備える緻密電極 5 U₁・5

U₂を形成する工程（図25）とを有する。

[0120] ここで、絶縁膜8は、固体電解質層4の端面と多孔質電極5 D₁・5 D₂との間を非接触化し、酸素（O）イオンの固体電解質層4端面からの取り込みを抑制し、緻密電極5 U₁・5 U₂と多孔質電極5 D₁・5 D₂との間の表面伝導電流成分を低減化可能である。

[0121] また、第2の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法は、図26に示すように、緻密電極5 U₁・5 U₂上に第1応力緩和用低熱膨張膜6（5 U₁）・6（5 U₂）を形成し、多孔質電極5 D₁・5 D₂上に第2応力緩和用低熱膨張膜6（5 D₁）・6（5 D₂）を形成し、固体電解質層4上に第3応力緩和用低熱膨張膜6（4）を形成する工程を有する。

[0122] また、第2の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法は、図27に示すように、平面視において、第1応力緩和用低熱膨張膜6（5 U₁）・6（5 U₂）と第3応力緩和用低熱膨張膜6（4）との間に跨って、緻密電極5 U₁・5 U₂上に第1反り抑制用多孔質絶縁膜10（5 U₁）・10（5 U₂）を形成する工程と、平面視において、第2応力緩和用低熱膨張膜6（5 D₁）・6（5 D₂）と第3応力緩和用低熱膨張膜6（4）との間に跨って、多孔質電極5 D₁・5 D₂上に第2反り抑制用多孔質絶縁膜10（5 D₁）・10（5 D₂）を形成する工程とを有する。

[0123] また、第2の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法は、図21に示すように、基板1をエッチングして、基板1に形成されたキャビティ上に両持ちの梁構造体を形成する工程を有する。

[0124] また、第2の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法は、図21に示すように、基板1上に絶縁膜3を形成する工程を有し、絶縁膜3上に多孔質電極5 D₁・5 D₂を形成しても良い。

[0125] 第2の実施の形態においては、図21に示すように、両持梁構造の4本のアームの内、片側2本のアームの両方のアームに多孔質電極5 D₁・5 D₂・緻密電極5 U₁・5 U₂を配置している構造のみが第1の実施の形態と異なるため、各部の詳細な製造工程は、第1の実施の形態と同様である。

[0126] 以下、第1の実施の形態、第2の実施の形態に共通する説明は、単に実施の形態と記載する。

[0127] (梁構造)

実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法の一工程（梁構造形成工程）を示す模式的断面構造は、図28（a）に示すように表わされ、実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの製造方法の一工程（別の梁構造形成工程）は、図28（b）に示すように表わされる。

[0128] MEMS構造を有する梁構造には、図28（a）に示すように、空洞Cを基板1の底部に開放構造に形成する開放型構造と、図28（b）に示すように、空洞Cを基板1の内部に形成する船型構造が可能である。いずれも例えばシリコン基板の異方性エッチングなどを適用可能である。図28（a）・図28（b）においては、いずれも薄層化された基板1部分には、マイクロヒータ2が形成されているが図示は省略する。また、実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの縦型センサ構造は、デバイス加熱部200によって表わされている。

[0129] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの梁構造のレイアウト図（上面図）は、図29（a）に示すように表わされ、図29（a）のⅠX-ⅠX線に沿う模式的断面構造は、図29（b）に示すように表わされる。

[0130] 図29においては、基板1として（100）面を有するシリコン基板を使用し、異方性エッチングにより、デバイス加熱部200の底部には、底面が（100）面、側面が（111）面のキャビティCが形成されている。

[0131] この基板1の表面には、ポリシリコンで形成されたマイクロヒータを含むシリコン酸化膜／シリコン窒化膜の積層膜100が形成されている。デバイス加熱部200の面積は、例えば、約0.1mm²である。

[0132] 図29（a）・図29（b）に示す構造例では、縦型センサ構造のデバイス加熱部200の底部には、マイクロヒータを含む積層膜100が形成されており、基板1は除去されている。すなわち、第1の実施の形態および第2の実施の形態において、薄層化された基板1を除去し、マイクロヒータを含む

積層膜 100 のみが形成されていても良い。

[0133] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサのマイクロヒータ 2 は、以下のプロセスフローにより形成することができる。

[0134] まず、シリコン基板 1 上に 3 μ m-PSG (Phosphorus Silicon Glass) 膜を形成し、SiN を形成し、SiN パターニングを行う（高濃度にドーピングする部分は SiN 除去）。次に、ポリシリコンを形成し、例えば約 1000℃ 程度の熱処理により、ポリシリコンへ燐 P を拡散して高濃度ドーピングポリシリコンにする。SiN がある部分は低濃度ドーピングポリシリコンにする。更に、縦型センサ構造を形成し、BHF (5:1) で PSG エッチングして梁構造を形成する。

[0135] 以上のように、実施の形態によれば、キャビティ C 上に梁構造のマイクロヒータ 2 を容易に形成することができる。

[0136] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサにおいて、マイクロヒータ 2 は、図 29 (a)・図 29 (b) の積層膜 100 部分に配置されている。以下のプロセスフローによりマイクロヒータ 2 を形成するようにしても良い。

[0137] まず、Si (100) 基板 1 上に SiO₂/SiN/SiO₂ の多層絶縁膜である積層膜 100 を形成し、その上に Pt ヒータ（マイクロヒータ 2）を形成する。次に、マイクロヒータ 2 の上にデバイス加熱部 200 を形成する。更に、TMAH 溶液を用いてシリコン基板 1 を異方性エッチングすることによりキャビティ C を形成する。

[0138] 以上のように、実施の形態によれば、キャビティ C 上に梁構造のマイクロヒータ 2 を容易に形成することができる。

[0139] （動作原理）

—ガス濃度を検出する動作—

限界電流式ガスセンサの原理は次の通りである。まず、ジルコニア固体電解質を数百度に加熱し、ジルコニア固体電解質に電圧を印加すると、触媒電極でイオン化した酸素イオンが、固体電解質の一方の側から他の側へ伝導する。このとき、小孔や多孔質などを利用して電解質に吸入する酸素ガス量を

制限すると、電圧を増加しても電流が一定値になる飽和現象が現れる。この電流は限界電流と呼ばれ、周囲の酸素濃度に比例する。そのため、一定の電圧を印加すれば、流れる電流値から酸素濃度を検出することができる。印加する電圧を切り替えれば、同様の原理で水蒸気の濃度を検出することも可能である。

[0140] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 12 を用いてガス濃度を検出する動作を示すフローチャートは、図 30 に示すように表される。また、実施の形態に係る限界電流式ガスセンサにおいて、ガス濃度検出動作における Y S Z 温度と時間との関係は、模式的に図 31 に示すように表され、動作原理を説明する模式的断面構造は、図 32 に示すように表される。

[0141] 固体電解質層 4 を、マイクロヒータ 2 によって、数百℃、例えば 500℃ 程度に加熱し、緻密電極（陰極）5U・多孔質電極（陽極）5D 間に電圧を印加して電流 I を流すと、図 32 に示すように、緻密電極（陰極）5U では、 $O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O^{2-}$ の電気化学反応によって固体電解質層 4 中へ酸素イオンの注入が起こる。一方、多孔質電極（陽極）5D では、 $2O^{2-} \rightleftharpoons O_2 + 4e^-$ の反応によって酸素ガスの放出が生じる。

[0142] 固体電解質層 4 中において、酸素イオン (O^{2-}) は、ホッピング伝導に基づいて伝播される。ここで、酸素イオン (O^{2-}) のホッピング伝導を説明するエネルギーダイアグラムは、図 33 に示すように模式的に表される。固体電解質層 4 に電界 E_x が印加されるとその効果によって、伝導体の底は、 $-eE_x$ だけ傾くことになる。その分だけ、酸素イオン (O^{2-}) の伝導障壁高さが低下するため、熱励起と共に酸素イオン (O^{2-}) のホッピング伝導が実施される。

[0143] 固体電解質層 4 に吸入する酸素ガス量を制限すると、電圧を増加しても電流が一定値になる飽和現象が現れる。実施の形態に係る限界電流式ガスセンサにおいて、電流－電圧特性における限界電流は、図 34 に示すように模式的に表される。すなわち、図 34 において、期間 T_2 で現れる電流が酸素ガスに対する限界電流を表し、期間 T_3 で現れる電流が水蒸気に対する限界電流 I_w を表す。この限界電流 $I_0 \cdot I_w$ は、周囲の酸素濃度・水蒸気濃度に比例するた

め、限界電流 $I_0 \cdot I_w$ の値と酸素濃度・水蒸気濃度の値とを予め対応付けて検出回路 8 に登録しておく。このようにすれば、限界電流 $I_0 \cdot I_w$ の値を測定することにより、それに対応する酸素濃度・水蒸気濃度を検出することができる。また、緻密電極（陰極）5 U・多孔質電極 5 D 間に印加する電圧を切り替えれば、酸素濃度だけでなく水蒸気濃度を検出することも可能である。

[0144] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 12 を用いてガス濃度を検出する動作を、図 30 および図 31 を参照して説明する。図 31 において、 T_{on} はヒータオン期間、 T_{off} はヒータオフ期間に相当する。ヒータオン期間 T_{on} に投入される加熱電力は、例えば、約 5 mW である。

(a) まず、マイクロヒータ 2 を用いて、室温から測定温度（例えば 500℃）までセンサを加熱する（図 30：ステップ S1→S2：NO→S1→・・・）。図 31 に示すように、例えば、時刻 $t = 0 \sim t = 0.1$ 秒の間に YSZ 温度 T は、0℃～約 500℃まで上昇する。

(b) 測定温度に達したら（図 30：ステップ S2：YES）、安定するまで一定時間待機する（図 30：ステップ S3）。図 31 に示すように、例えば、時刻 $t = 0.1$ 秒～ $t = 0.3$ 秒の待機期間 T_w に YSZ 温度 T は、約 500℃に保持される。

(c) 次に、緻密電極 5 U・多孔質電極 5 D 間に電圧を印加する（図 30：ステップ S4）。図 31 に示すように、例えば、時刻 $t = 0.3$ 秒～ $t = 0.5$ 秒の測定期間 T_m に YSZ 温度 T は、約 500℃に保持される。

(d) 次に、限界電流の値を測定し、その限界電流に対応するガス濃度を検出する（ステップ S5）。

(e) 次に、マイクロヒータ 2 をオフにして、センサを冷却する。図 31 に示すように、例えば、時刻 $t = 0.5$ 秒～に YSZ 温度 T は、約 500℃から室温まで冷却される。

[0145] 以上に説明した温度サイクルは、例えば、約 1 分間に 1 回程度のサイクルで加熱・待機・測定・冷却を繰り返しても良い。

[0146] （電気化学反応）

実施の形態に係る限界電流式ガスセンサにおいて、イオン伝導を説明する模式的断面構造は、図35に示すように表される。

[0147] 図34・図35を参照して、実施の形態に係る限界電流式ガスセンサにおける電気化学反応について説明する。

(a) YSZ4を、マイクロヒータ2によって、例えば500℃程度に加熱し、陰極5U・陽極5D間に電圧Vを印加して電流Iを流すと、図34の期間T₁において、電流は増加し、限界電流I₀に到達する。図34の期間T₁においては、 $O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O^{2-}$ の電気化学反応によって、YSZ4中において、酸素イオンO²⁻が拡散する。この時、酸素ガスO₂のフロー量の方が酸素イオンO²⁻が拡散する量よりも大きい。

(b) 限界電流I₀が保持される図34の期間T₂においては、酸素ガス分子の電気分解反応が実施され、図35に示すように、陰極5UとYSZ4界面では、 $O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O^{2-}$ の電気化学反応によってYSZ4中へ酸素イオンO²⁻の注入が起こる。一方、5DとYSZ4界面では、 $2O^{2-} \rightleftharpoons O_2 + 4e^-$ の反応によって酸素ガスO₂の放出が生じる。

(c) YSZ4の温度Tを、例えば500℃程度に保持し、さらに電圧Vを増加すると、電流Iは増加し、図34の期間T₃において、限界電流I_wに到達する。

(d) 限界電流I_wが保持される図34の期間T₃においては、吸着酸素ガスO_{ad}の電気分解反応と水蒸気(H₂O)の電気分解反応が実施される。ここで、図35に示すように、陰極5UとYSZ4界面では、 $O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O^{2-}$ の電気化学反応によってYSZ4中へ酸素イオンO²⁻の注入が起こる。また、 $H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + O^{2-}$ の電気化学反応によって水素の放出が生じる。すなわち、水蒸気(H₂O)が電気分解されて、酸素イオンO²⁻が固体電解質層4内をホッピング伝導により移動していく。

[0148] 一方、陽極5DとYSZ4界面では、吸着酸素ガスO_{ad}の電気分解により、 $2O^{2-} \rightleftharpoons O_2 + 4e^-$ の反応によって酸素ガスO₂の放出が生じる。同様に、水蒸気(H₂O)の電気分解により、 $2O^{2-} \rightleftharpoons O_2 + 4e^-$ の反応によって酸素ガスO

O_2 の放出が生じる。

(e) Y S Z 4 の温度 T を、例えば 500℃程度に保持し、さらに電圧 V を増加すると、電流 I は増加し、図 34 の期間 T₄において、吸着酸素ガス O_{ad}の電気分解反応と水蒸気 (H₂O) の電気分解反応が実施される。さらに、Y S Z 4 の電気分解が始まる。

ここで、図 35 に示すように、陰極 5 U と Y S Z 4 界面では、 $O_2 + 4 e^- \rightleftharpoons 2 O^{2-}$ の電気化学反応によって Y S Z 4 中へ酸素イオン O²⁻の注入が起こる。また、 $H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons H_2 + O^{2-}$ の電気化学反応によって水素の放出が生じる。すなわち、水蒸気 (H₂O) が電気分解されて、酸素イオン O²⁻がホッピング伝導により固体電解質層 4 内を移動していく。

[0149] 一方、陽極 5 D と Y S Z 4 界面では、吸着酸素ガス O_{ad}の電気分解により、 $2 O^{2-} \rightleftharpoons O_2 + 4 e^-$ の反応によって酸素ガス O₂の放出が生じる。同様に、水蒸気 (H₂O) の電気分解により、 $2 O^{2-} \rightleftharpoons O_2 + 4 e^-$ の反応によって酸素ガス O₂の放出が生じる。

[0150] さらに Y S Z 4 の電気分解によって、酸素空孔濃度は次式 $O_0^x \rightleftharpoons 1/2 \cdot O_2 (g) + V_{O^{\cdot\cdot}} + 2 e^-$ に基づき、雰囲気酸素分圧との平衡にも依存する。この式は、電子的伝導率は、固体と平衡する酸素分圧に依存し、高温では、生成系のエントロピーがより大きいことから高温では、反応が右に偏るので、温度にも依存することを示している。

[0151] (パッケージ)

実施の形態に係る限界電流式ガスセンサを収容するパッケージの蓋 131 を示す模式的鳥瞰構成は、図 36 に示すように表される。図 36 に示すように、パッケージの蓋 131 には、ガスは通過可能であるが異物は通さない多数の貫通穴 132 が形成されている。パッケージの蓋 131 には、メタルメッシュ、小孔開きメタル、ポーラスセラミックなどを適用可能である。

[0152] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサを収容するパッケージの本体 141 を示す模式的鳥瞰構成は、図 37 に示すように表される。図 37 に示すように、パッケージの本体 141 には、複数の端子を備えた限界電流式ガスセ

ンサのチップ 142 が收容され、複数のボンディングワイヤ 143 により電氣的に接続されている。パッケージの本体 141 の上部に蓋 131 を被せ、半田によりプリント基板 101 などに実装する。

[0153] (エナジーハーベスタ電源を用いたセンサノードの構成例)

実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ（センサノード）は、図 38 に示すように、センサ類 151 と、無線モジュール 152 と、マイコン 153 と、エナジーハーベスタ電源 154 と、蓄電素子 155 とを備える。センサ類 151 の構成は、実施の形態で説明した通りである。無線モジュール 152 は、無線信号を送受信する RF 回路などを備えたモジュールである。マイコン 153 は、エナジーハーベスタ電源 154 のマネジメント機能を備え、エナジーハーベスタ電源 154 からの電力をセンサ類 151 に投入する。このとき、マイコン 153 は、センサ類 151 における消費電力を省電力化するヒータ電力プロファイルに基づいて電力を投入しても良い。例えば、相対的に大きな電力である第 1 の電力を第 1 の期間 T1 だけ投入した後、相対的に小さな電力である第 2 の電力を第 2 の期間 T2 だけ投入しても良い。また、第 2 の期間 T2 にデータを読み取り、第 2 の期間 T2 が経過した後、第 3 の期間 T3 だけ電力の投入を停止しても良い。エナジーハーベスタ電源 154 は、太陽光や照明光、機械の発する振動、熱などのエネルギーを採取し、電力を得る。蓄電素子 155 は、電力を蓄電することが可能なりチウムイオン蓄電素子などである。

[0154] 以下、このようなセンサノードの動作について説明する。まず、図 38 中の (1) に示すように、エナジーハーベスタ電源 154 からの電力がマイコン 153 に供給される。これにより、マイコン 153 は、図 38 中の (2) に示すように、エナジーハーベスタ電源 154 からの電圧を昇圧する。次に、図 38 中の (3) に示すように、蓄電素子 155 の電圧を読み取った後、図 38 中の (4) ・ (5) に示すように、蓄電素子 155 への電力供給や、蓄電素子 155 からの電力引き出しを行う。次に、図 38 中の (6) に示すように、ヒータ電力プロファイルに基づいてセンサ類 151 に電力を投入し

、図38中の(7)に示すように、センサ抵抗値およびPt抵抗値などのデータを読み取る。次に、図38中の(8)に示すように、無線モジュール152に電力を供給し、図38中の(9)に示すように、センサ抵抗値およびPt抵抗値などのデータを無線モジュール152に送る。最後に、図38中の(10)に示すように、無線モジュール152によってセンサ抵抗値およびPt抵抗値などのデータが無線送信される。

[0155] (センサパッケージ：ブロック構成)

実施の形態に係る限界電流式ガスセンサを搭載するセンサパッケージ96の模式的ブロック構成は、図39に示すように表される。

[0156] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサを搭載するセンサパッケージ96は、図39に示すように、温度センサ用のサーミスタ部90と、湿度・酸素センサ用のYSZセンサ部92と、サーミスタ部90・YSZセンサ部92からのアナログ情報 S_{A2} ・ S_{A1} を受信し、またサーミスタ部90・YSZセンサ部92への制御信号 S_2 ・ S_1 を供給するAD/D A変換部94と、外部からのデジタル入出力信号DI・DOとを備える。

[0157] サーミスタ部90は、例えば、NTCサーミスタ、PTCサーミスタ、セラミックPTC、ポリマーPTC、CTRサーミスタなどを適用可能である。YSZセンサ部92には、実施の形態に係る限界電流式ガスセンサを適用可能である。YSZセンサ部92においては、絶対湿度(Absolute Humidity)や相対湿度(RH:Relative Humidity)も測定可能であるが、特に相対湿度(RH)の検出では、温度が基準になるため、サーミスタ部90で検出した温度情報が必要となる。

[0158] (センサネットワーク)

実施の形態に係る限界電流式ガスセンサを適用したセンサネットワークシステムの模式的ブロック構成は、図40に示すように表される。図40に示すように、センサネットワークとは、多数のセンサを相互に接続したネットワークである。すでに、工場、医療／ヘルスケア、交通、建設、農業、環境管理など、様々な分野でセンサネットワークを利用した新しい取り組みが始

まっている。これらの分野では、耐久性の高いセンサを使用することが望まれるため、実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ（例えば、湿度センサ）を適用するのが望ましい。このような湿度センサは、ジルコニアを使用しているため、耐久性に優れている。そのため、信頼性の高いセンサネットワークを提供することが可能である。

[0159] 以上説明したように、本発明によれば、表面伝導電流成分を低減化し、かつ低電力消費の限界電流式ガスセンサおよびその製造方法、およびセンサネットワークシステムを提供することができる。

[0160] [その他の実施の形態]

上記のように、実施の形態によって記載したが、この開示の一部をなす論述および図面は例示的なものであり、この実施の形態を限定するものであると理解すべきではない。この開示から当業者には様々な代替実施の形態、実施例および運用技術が明らかとなろう。

[0161] このように、本実施の形態はここでは記載していない様々な実施の形態などを含む。例えば、ジルコニアに代えてNASICON (Na Super Ionic Conductor) を固体電解質層4に用いれば、二酸化炭素の濃度を検出することが可能である。

産業上の利用可能性

[0162] 本実施の形態の限界電流式ガスセンサは、酸素センサや湿度センサに適用することができる。また、このようなセンサは、自動車の排ガス用やセンサネットワーク用に応用することができる。

符号の説明

[0163] 1…基板

2…マイクロヒータ

3、8…絶縁膜

4、4A…固体電解質層（安定化ジルコニア）

5U…緻密電極（陰極）

5R、5PU…多孔質電極（陰極）

- 5 D、5 P D…多孔質電極（陽極）
- 6 P…多孔質膜絶縁膜（多孔質絶縁基板）
- 6、6（5 U）、6（5 D）…応力緩和用低熱膨張膜（緻密膜、多孔質膜）
- 7…開口部
- 1 0、1 0（5 U）、1 0（5 D）…反り抑制用多孔質絶縁膜
- 1 2、1 2 A…限界電流式ガスセンサ
- 1 4、1 4 A…限界電流式ガスセンサ用電極
- 1 8…検出回路
- 2 0…金属粒子（P t 粒子）
- 2 2…カーボンナノチューブ（C N T）
- 2 4…バインダ
- 2 6…微細ガス導入路
- 2 8…金属粒子焼結層（P t 焼結層）
- 9 0…サーミスタ部
- 9 2…Y S Z センサ部（限界電流式ガスセンサ）
- 9 4…A D / D A 変換部
- 9 6…センサパッケージ
- 1 0 0…積層膜
- 1 3 1…パッケージの蓋
- 1 3 2…貫通穴
- 1 4 1…パッケージの本体
- 1 4 2…限界電流式ガスセンサのチップ
- 1 4 3…ボンディングワイヤ
- 1 5 1…センサ類
- 1 5 2…無線モジュール
- 1 5 3…マイコン
- 1 5 4…エネルギーハーベスタ電源
- 2 0 0…デバイス加熱部

B…梁構造体

C…キャビティ

I_s …表面伝導電流

請求の範囲

- [請求項1] 金属粒子焼結層と、
前記金属粒子焼結層に形成された微細ガス導入路と
を有する緻密電極を備えることを特徴とする限界電流式ガスセンサ用電極。
- [請求項2] 固体電解質層と、
前記固体電解質層に接触して配置された多孔質電極と
を備え、前記緻密電極は、前記固体電解質層の前記多孔質電極に対向する面に接触して配置されたことを特徴とする請求項1に記載の限界電流式ガスセンサ用電極。
- [請求項3] 前記金属粒子焼結層は、ナノワイヤを備えることを特徴とする請求項1または2に記載の限界電流式ガスセンサ用電極。
- [請求項4] 前記ナノワイヤは、カーボンナノチューブ若しくはZnOを備えることを特徴とする請求項3に記載の限界電流式ガスセンサ用電極。
- [請求項5] 前記金属粒子焼結層は、カーボンナノチューブ若しくはカーボンナノ粒子を備え、
前記微細ガス導入路は、前記金属粒子焼結層の大気中での燃焼により、前記カーボンナノチューブ若しくは前記カーボンナノ粒子が燃焼されて形成されたことを特徴とする請求項1または2に記載の限界電流式ガスセンサ用電極。
- [請求項6] 前記金属粒子焼結層は、ZnOを備え、
前記微細ガス導入路は、前記金属粒子焼結層の大気中での燃焼後、ウェットエッチングにより前記ZnOがエッチングされて形成されたことを特徴とする請求項1または2に記載の限界電流式ガスセンサ用電極。
- [請求項7] 前記微細ガス導入路の形状によりガス透過量制御可能であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ用電極。

- [請求項8] 前記微細ガス導入路の含有割合によりガス透過量制御可能であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ用電極。
- [請求項9] 前記金属粒子焼結層の金属粒子は、Pt、Ag、Pd、Au、若しくはRuのいずれかを備えることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ用電極。
- [請求項10] 固体電解質層に接触して、バインダに含有された金属粒子ペースト層を形成する工程と、
大気中で第1温度において焼成し、前記バインダを除去する工程と、
不活性ガス雰囲気中で第2温度において焼成し、金属粒子焼結層を形成する工程と、
第3温度において大気を導入して、前記金属粒子焼結層中に微細ガス導入路を形成する工程と
を有することを特徴とする限界電流式ガスセンサ用電極の製造方法。
- [請求項11] 前記金属粒子ペースト層を形成する工程は、印刷工程を備えることを特徴とする請求項10に記載の限界電流式ガスセンサ用電極の製造方法。
- [請求項12] 前記第1温度は、500℃であることを特徴とする請求項10または11に記載の限界電流式ガスセンサ用電極の製造方法。
- [請求項13] 前記第2温度は、1100℃であることを特徴とする請求項10～12のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ用電極の製造方法。
- [請求項14] 前記第3温度は、700℃であることを特徴とする請求項10～13のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ用電極の製造方法。
- [請求項15] 前記バインダは、エチルセルローズ系若しくはアクリル系材料を備えることを特徴とする請求項10～14のいずれか1項に記載の限界

電流式ガスセンサ用電極の製造方法。

[請求項16] 前記金属粒子焼結層は、カーボンナノチューブ若しくはカーボンナノ粒子を備え、

前記微細ガス導入路を形成する工程は、前記金属粒子焼結層の大気中での燃焼により、前記カーボンナノチューブ若しくは前記カーボンナノ粒子が燃焼される工程を有することを特徴とする請求項10～15のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ用電極の製造方法。

[請求項17] 前記金属粒子焼結層は、ZnOを備え、

前記微細ガス導入路を形成する工程は、前記金属粒子焼結層の大気中での燃焼後、ウェットエッチングにより前記ZnOがエッチングされる工程を有することを特徴とする請求項10～16のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ用電極の製造方法。

[請求項18] 基板と、

前記基板上に配置された多孔質電極と、

前記多孔質電極上に配置された絶縁膜と、

前記絶縁膜にパターンニングされた開口部の前記多孔質電極上および前記開口部を取り囲む前記絶縁膜上に配置された固体電解質層と、

前記固体電解質層上に、前記多孔質電極に対向し、前記基板に対して実質的に縦方向に配置され、金属粒子焼結層および前記金属粒子焼結層に形成された微細ガス導入路を備える緻密電極と

を備えることを特徴とする限界電流式ガスセンサ。

[請求項19] 前記金属粒子焼結層は、カーボンナノチューブ若しくはカーボンナノ粒子を備え、

前記微細ガス導入路は、前記金属粒子焼結層の大気中での燃焼により、前記カーボンナノチューブ若しくは前記カーボンナノ粒子が燃焼されて形成されたことを特徴とする請求項18に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項20] 前記金属粒子焼結層は、ZnOを備え、

前記微細ガス導入路は、前記金属粒子焼結層の大気中での燃焼後、ウェットエッチングにより前記ZnOがエッチングされて形成されたことを特徴とする請求項18に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項21] 前記微細ガス導入路の形状によりガス透過量制御可能であることを特徴とする請求項18～20のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項22] 前記微細ガス導入路の含有割合によりガス透過量制御可能であることを特徴とする請求項18～21のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項23] 前記金属粒子焼結層の金属粒子は、Pt、Ag、Pd、Au、若しくはRuのいずれかを備えることを特徴とする請求項18～22のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項24] 前記緻密電極と前記多孔質電極との間に電圧を印加することにより被測定ガス内における所定のガス濃度を限界電流式で検出する検出回路を備えることを特徴とする請求項18～23のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項25] 前記基板は、マイクロヒータを備えることを特徴とする請求項18～24のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項26] 前記マイクロヒータは、前記基板上部もしくは基板下部に配置されることを特徴とする請求項25に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項27] 前記マイクロヒータは、前記基板内部に埋め込まれたことを特徴とする請求項25に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項28] 前記マイクロヒータは、印刷により形成されたPtヒータ、若しくはポリシリコンヒータを備えることを特徴とする請求項25～27のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項29] 前記多孔質電極は、印刷、蒸着もしくはスパッタにより形成されたポーラスPt電極を備え、前記緻密電極は、Pt粒子焼結層を備えることを特徴とする請求項18～28のいずれか1項に記載の限界電流

式ガスセンサ。

[請求項30] 前記絶縁膜は、 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 、 $\text{YSZ}-\text{SiO}_2$ 、もしくは $\text{YSZ}-\text{Al}_2\text{O}_3$ のいずれかを備えることを特徴とする請求項18～29のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項31] 前記固体電解質層は、 YSZ 、 $\text{YSZ}-\text{SiO}_2$ 、もしくは $\text{YSZ}-\text{Al}_2\text{O}_3$ の少なくとも一つが含まれる安定化ジルコニア膜であることを特徴とする請求項18～30のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項32] 前記検出回路は、限界電流に基づいて酸素濃度を検出することを特徴とする請求項24に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項33] 前記検出回路は、限界電流に基づいて水蒸気濃度を検出することを特徴とする請求項24に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項34] 前記基板は、MEMS梁構造を備えることを特徴とする請求項18～33のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ。

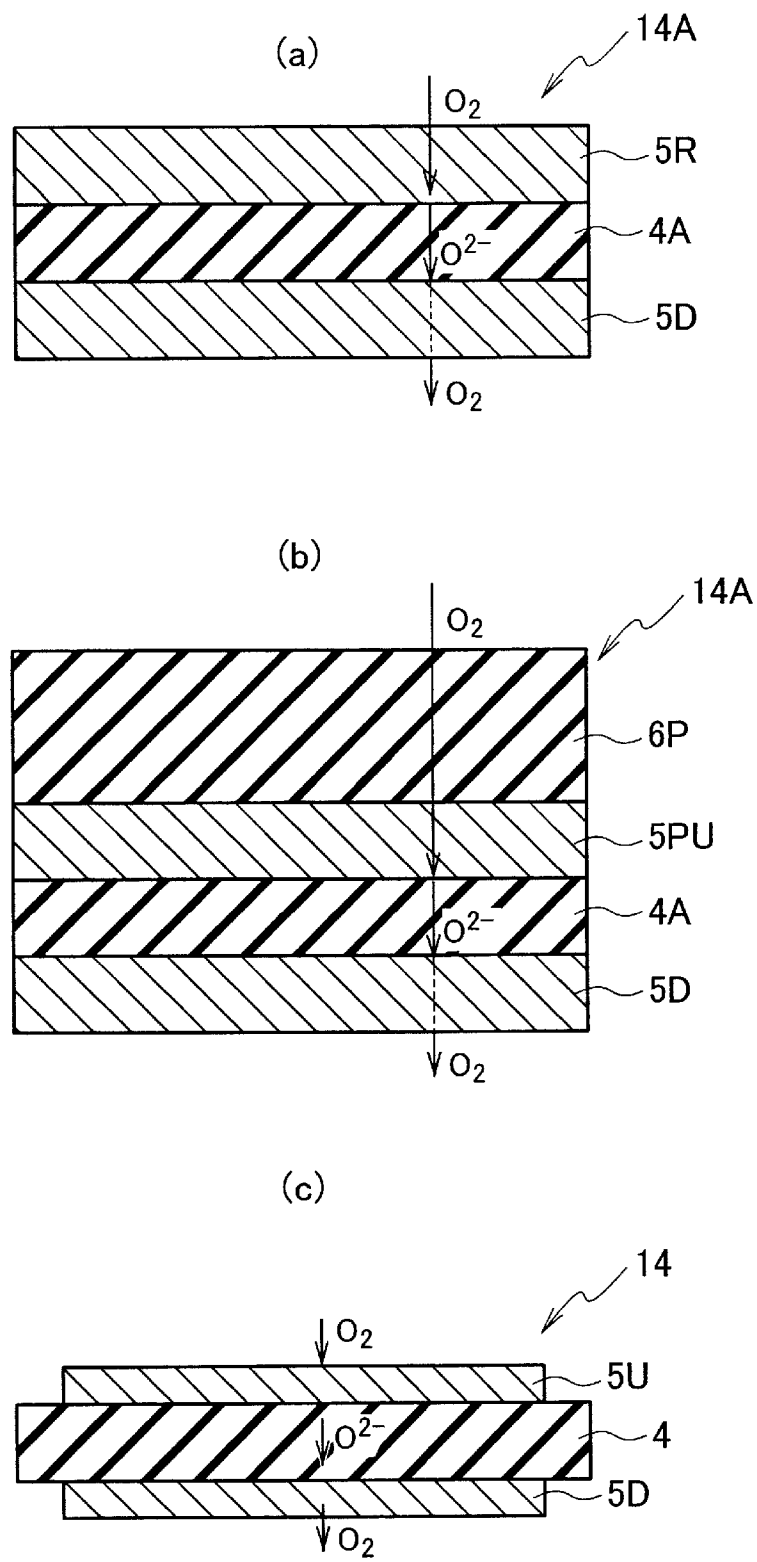
[請求項35] 前記基板に形成されたキャビティ上に両持ちの梁構造体として形成されていることを特徴とする請求項18～34のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項36] 前記梁構造体は、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜の積層膜を備えることを特徴とする請求項35に記載の限界電流式ガスセンサ。

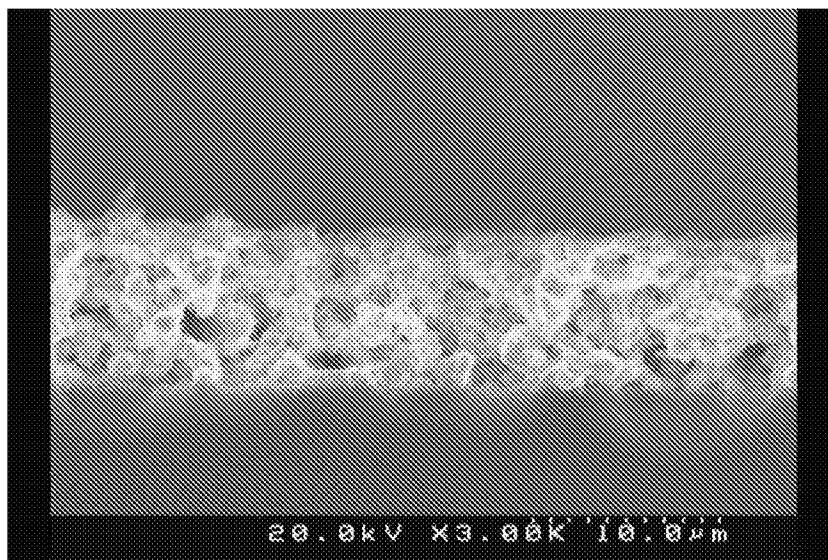
[請求項37] 基板上に多孔質電極を形成する工程と、
前記多孔質電極上に絶縁膜を形成する工程と、
前記絶縁膜をパターンニングして開口部を形成する工程と、
前記開口部の前記多孔質電極上および前記開口部を取り囲む前記絶縁膜上に固体電解質層を形成する工程と、
前記固体電解質層上に、前記多孔質電極に対向し、前記基板に対して実質的に縦方向に、金属粒子焼結層および前記金属粒子焼結層に形成された微細ガス導入路を備える緻密電極を形成する工程と
を有することを特徴とする限界電流式ガスセンサの製造方法。

- [請求項38] 前記基板をエッチングして、前記基板に形成されたキャビティ上に両持ちの梁構造体を形成する工程を有することを特徴とする請求項37に記載の限界電流式ガスセンサの製造方法。
- [請求項39] 前記基板上部もしくは基板下部にマイクロヒータを形成する工程を有することを特徴とする請求項37または38に記載の限界電流式ガスセンサの製造方法。
- [請求項40] 前記基板内部に埋め込まれたマイクロヒータを形成する工程を有することを特徴とする請求項37または38に記載の限界電流式ガスセンサの製造方法。
- [請求項41] 請求項18～36のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサを備えることを特徴とするセンサネットワークシステム。

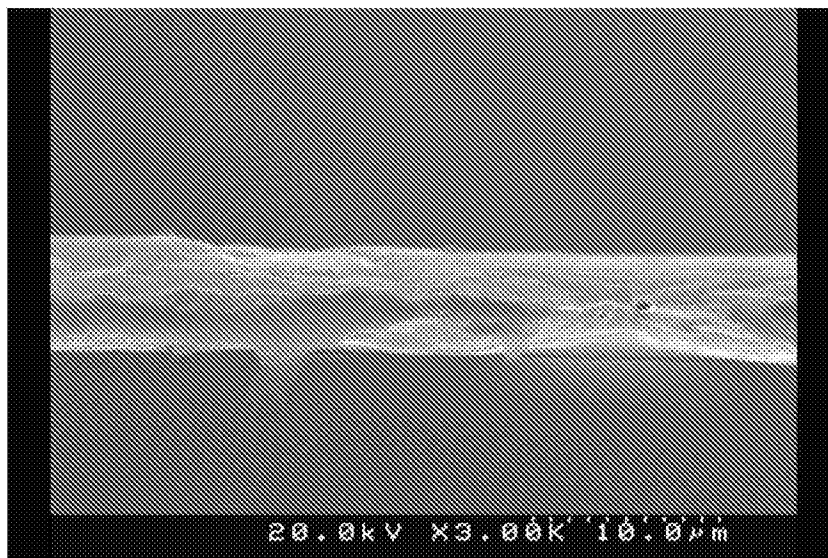
[図1]



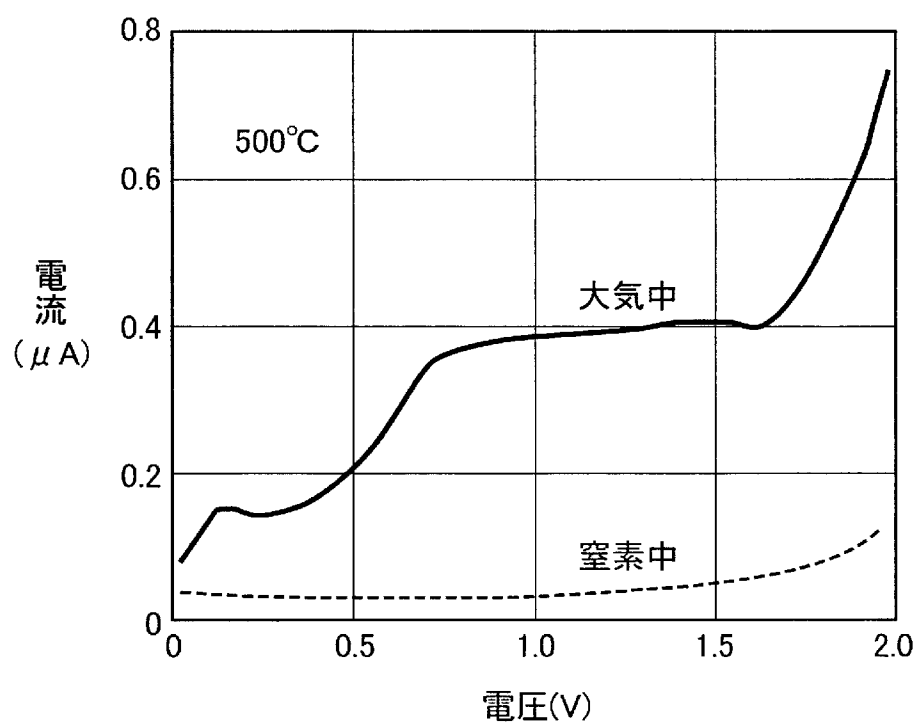
[図2]



[図3]

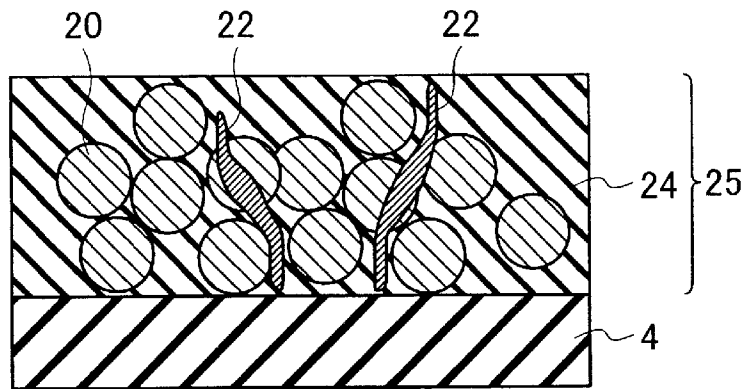


[図4]

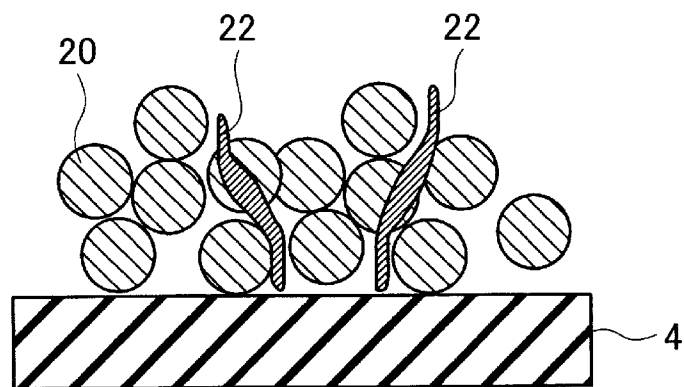


[図5]

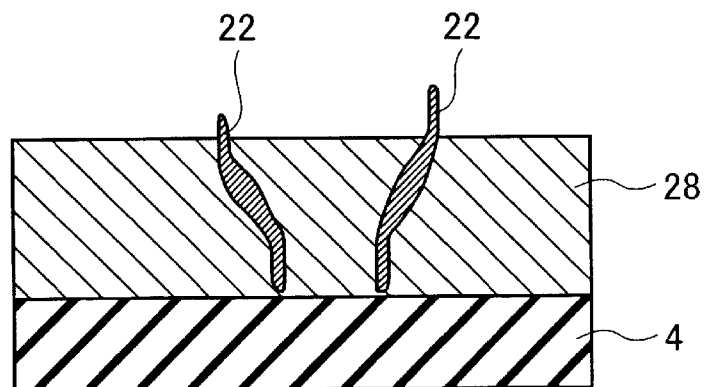
(a)



(b)

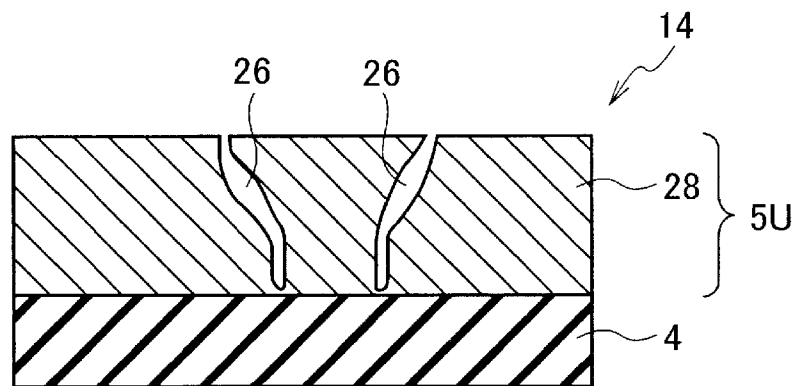


(c)

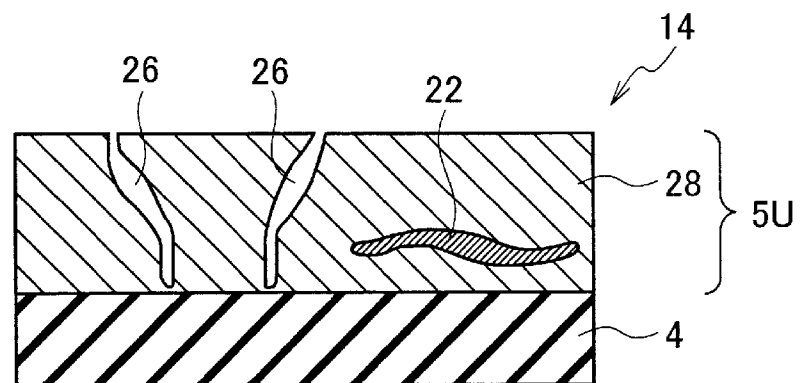


[図6]

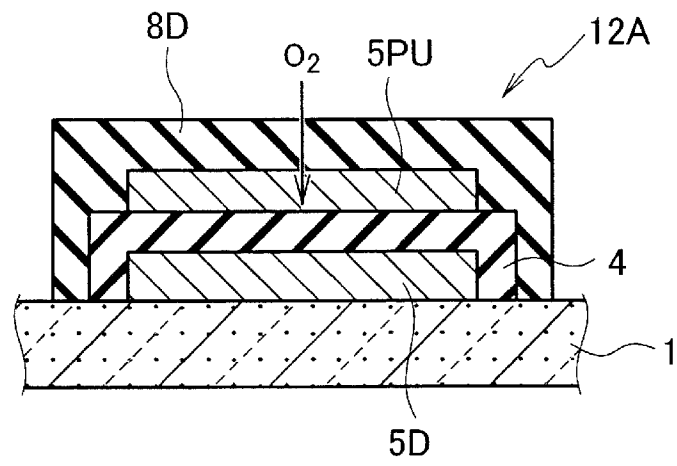
(a)



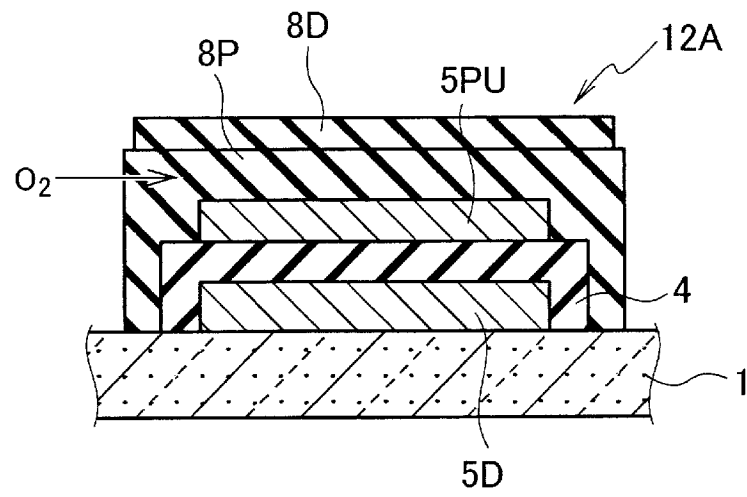
(b)



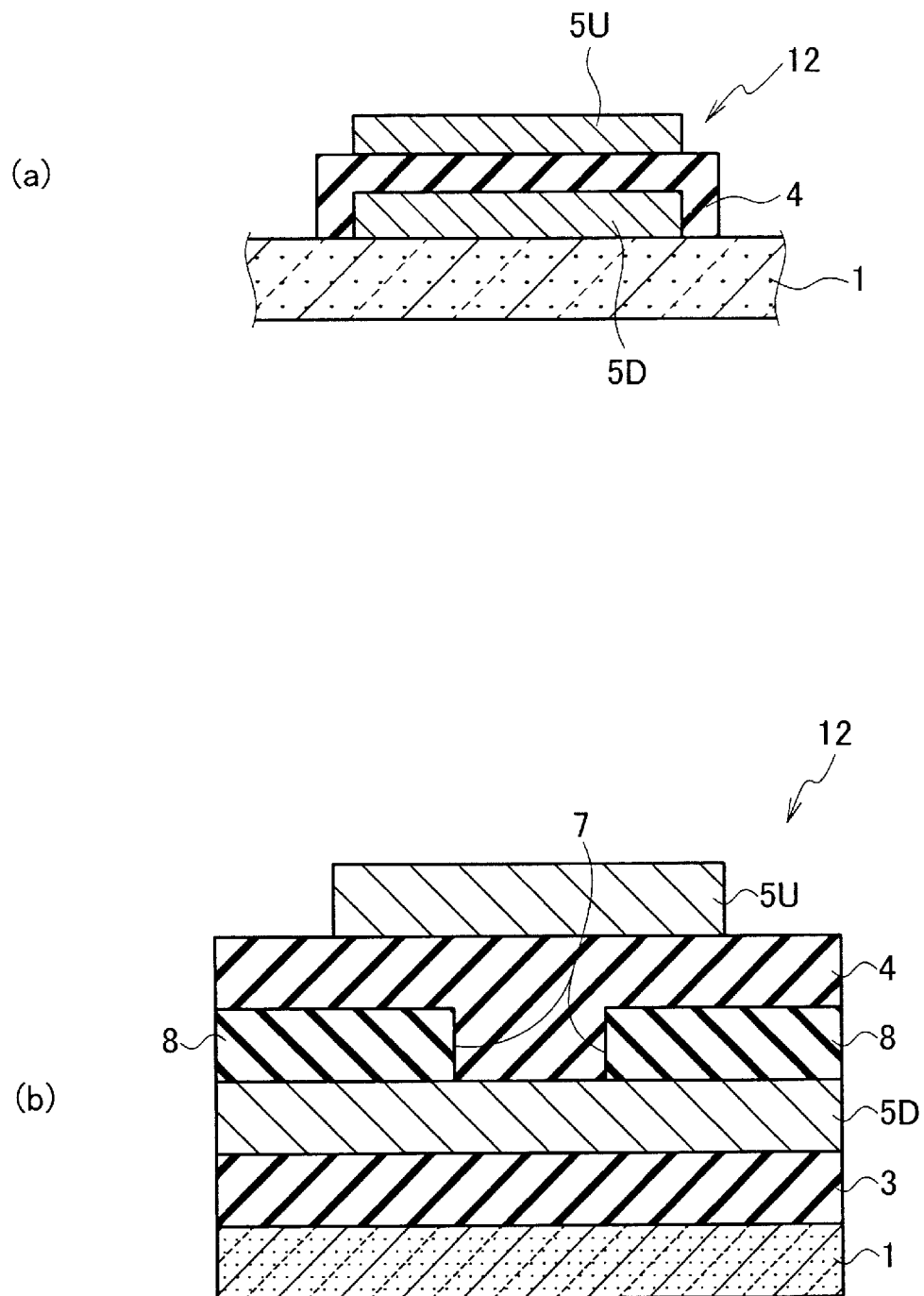
[図7]



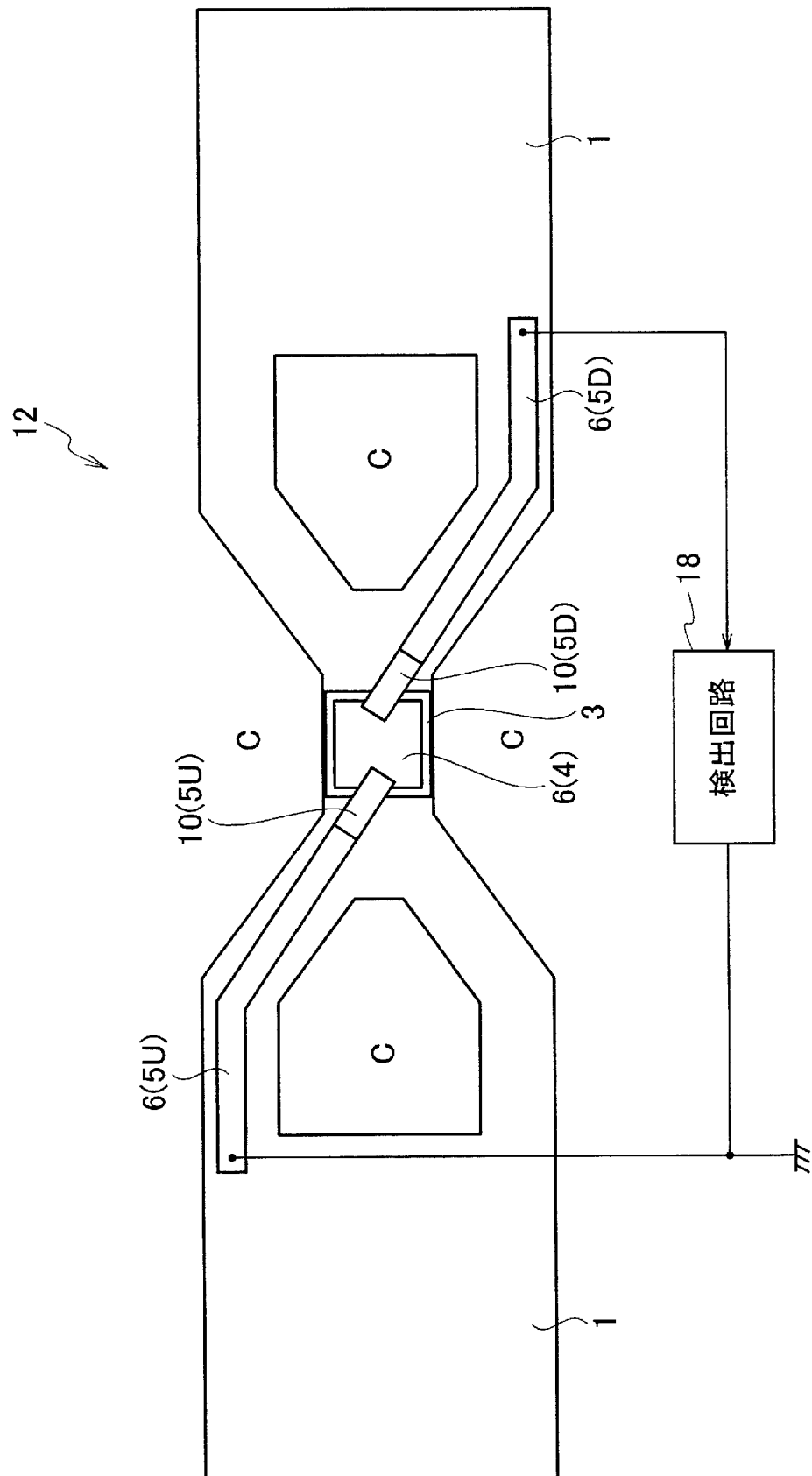
[図8]



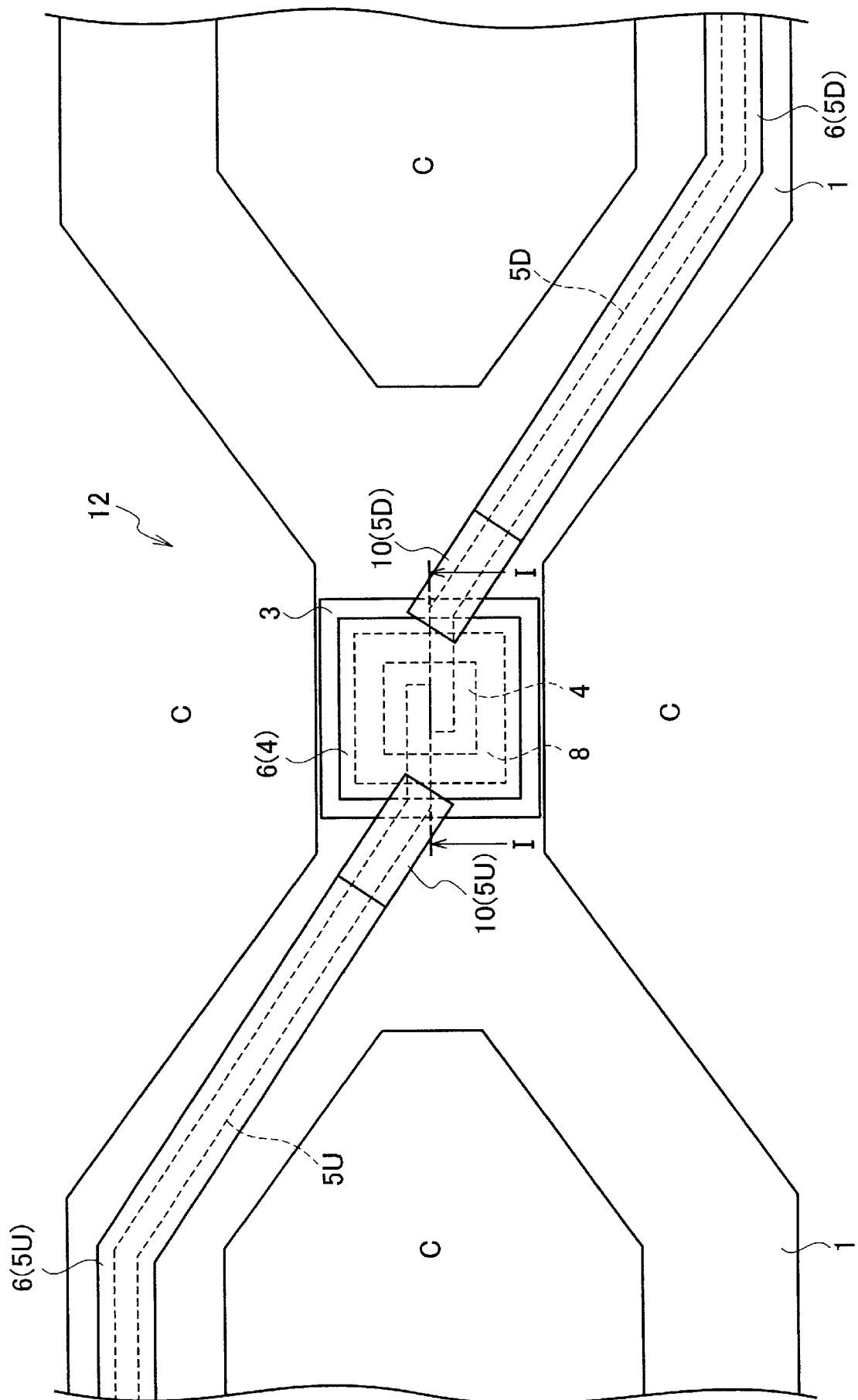
[図9]



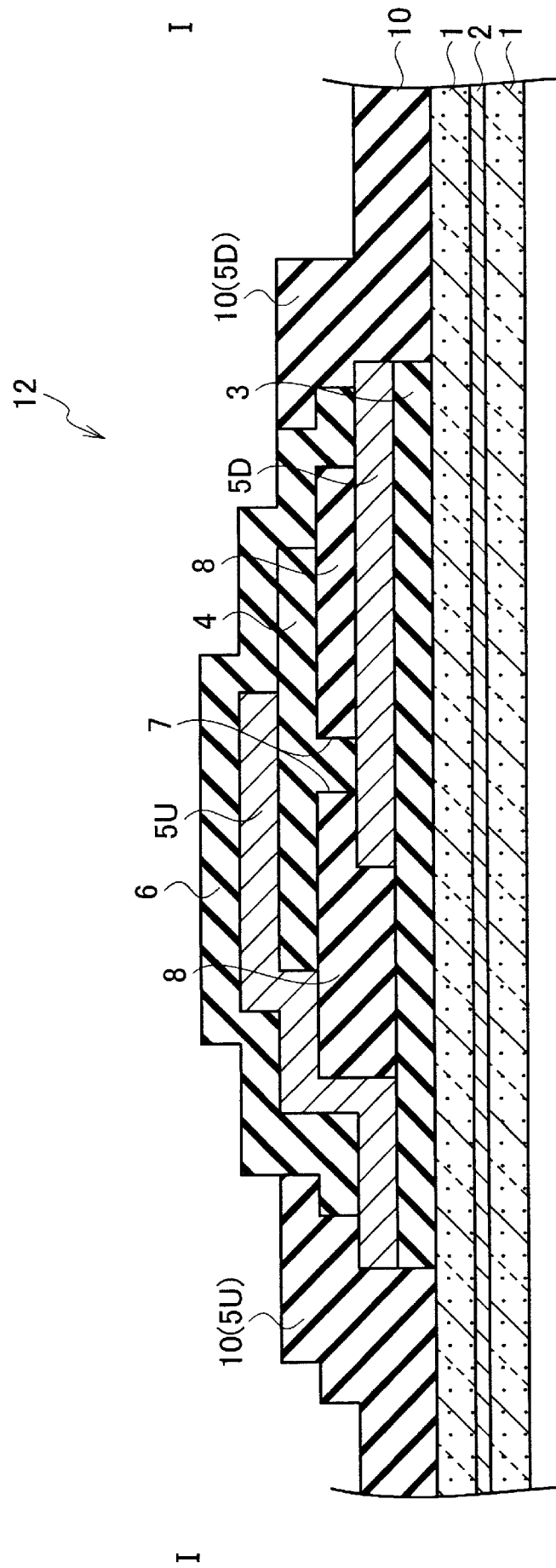
[図10]



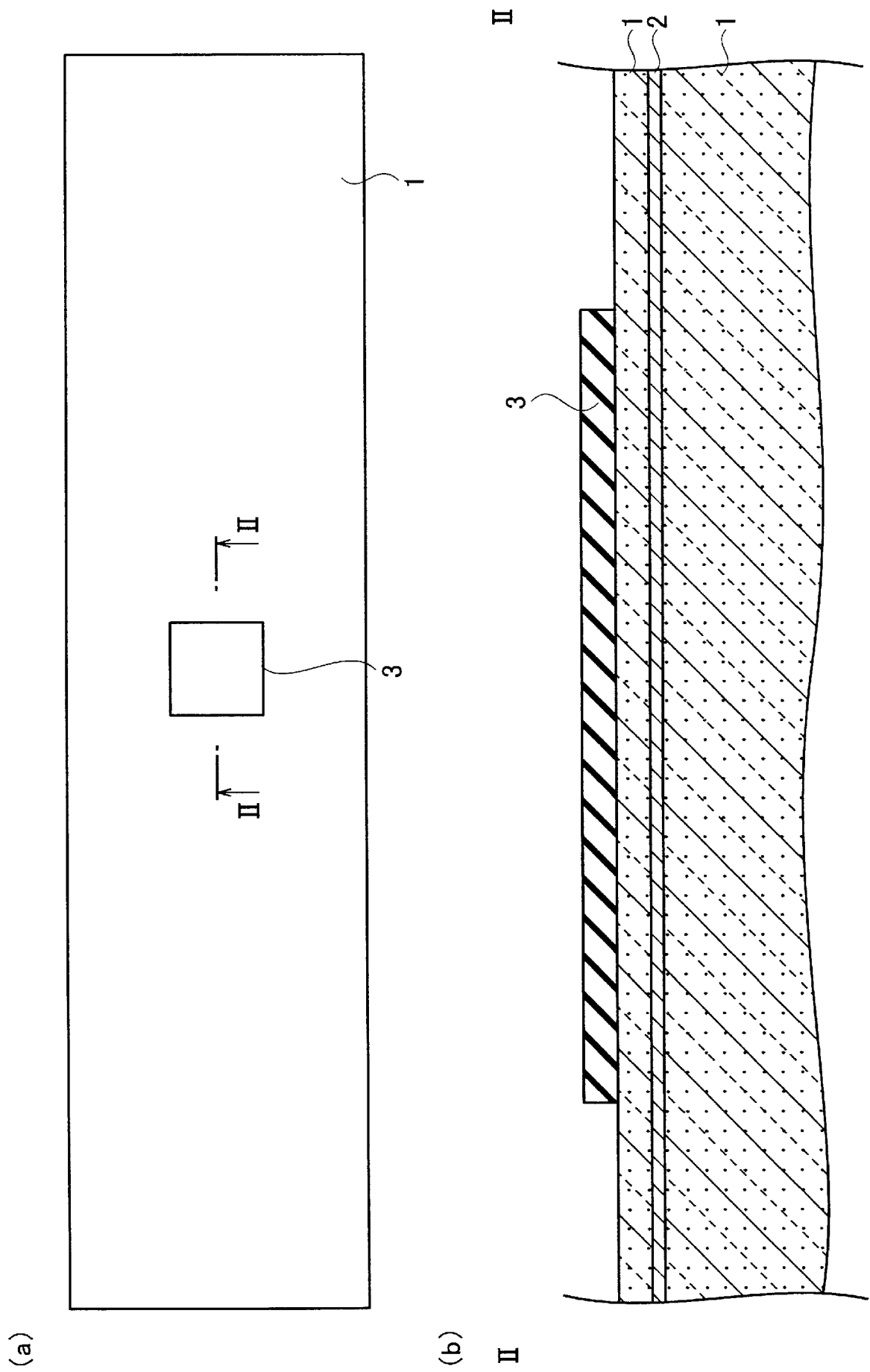
[図11]



[図12]

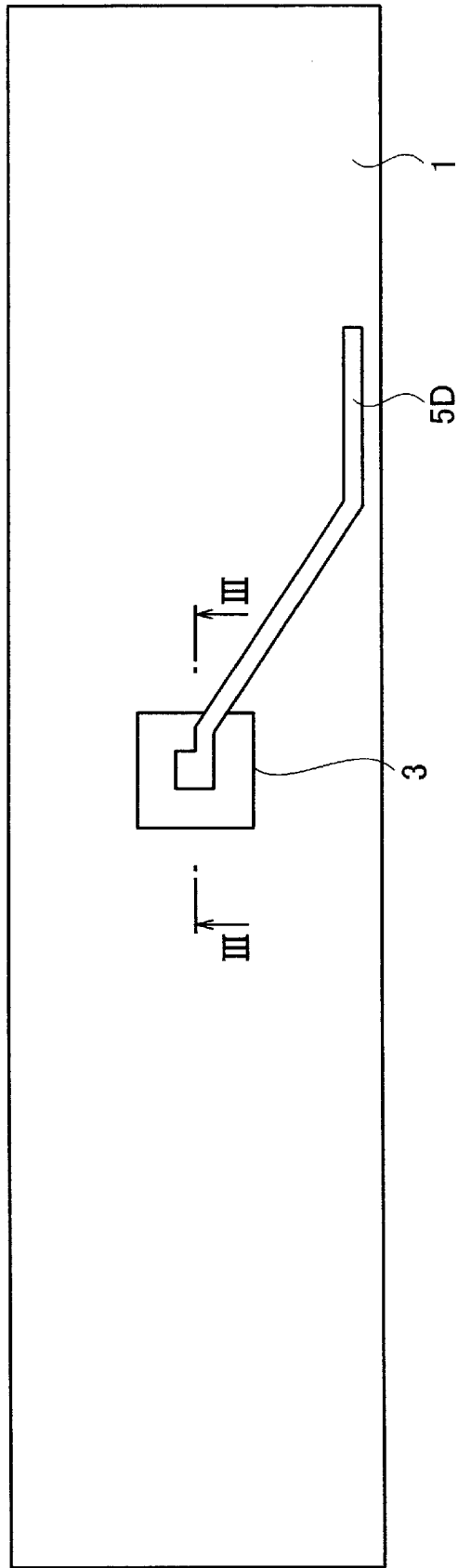


[図13]

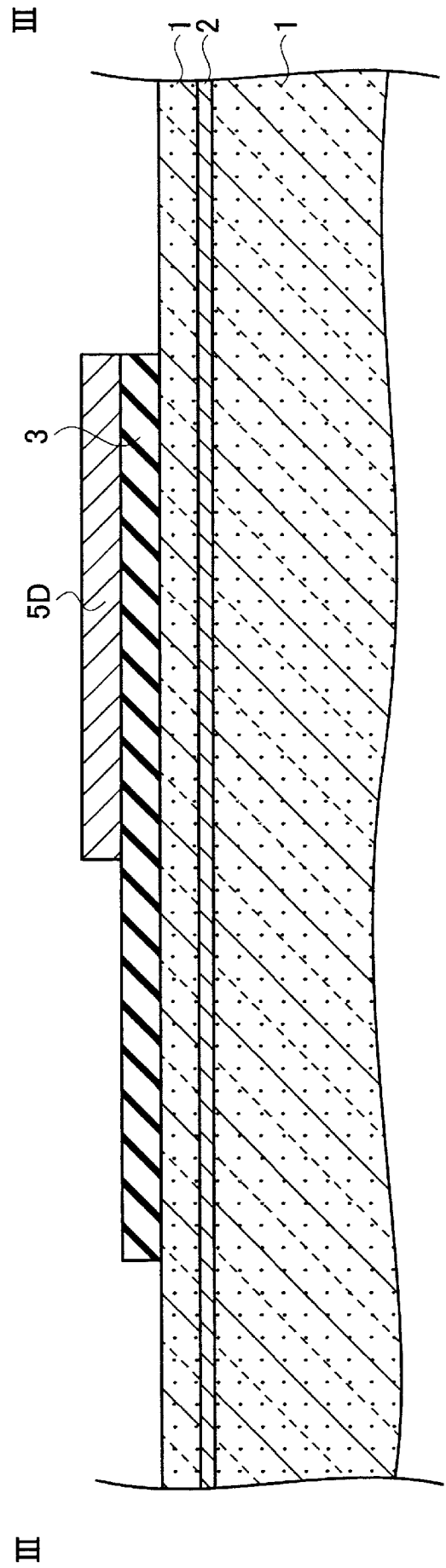


[図14]

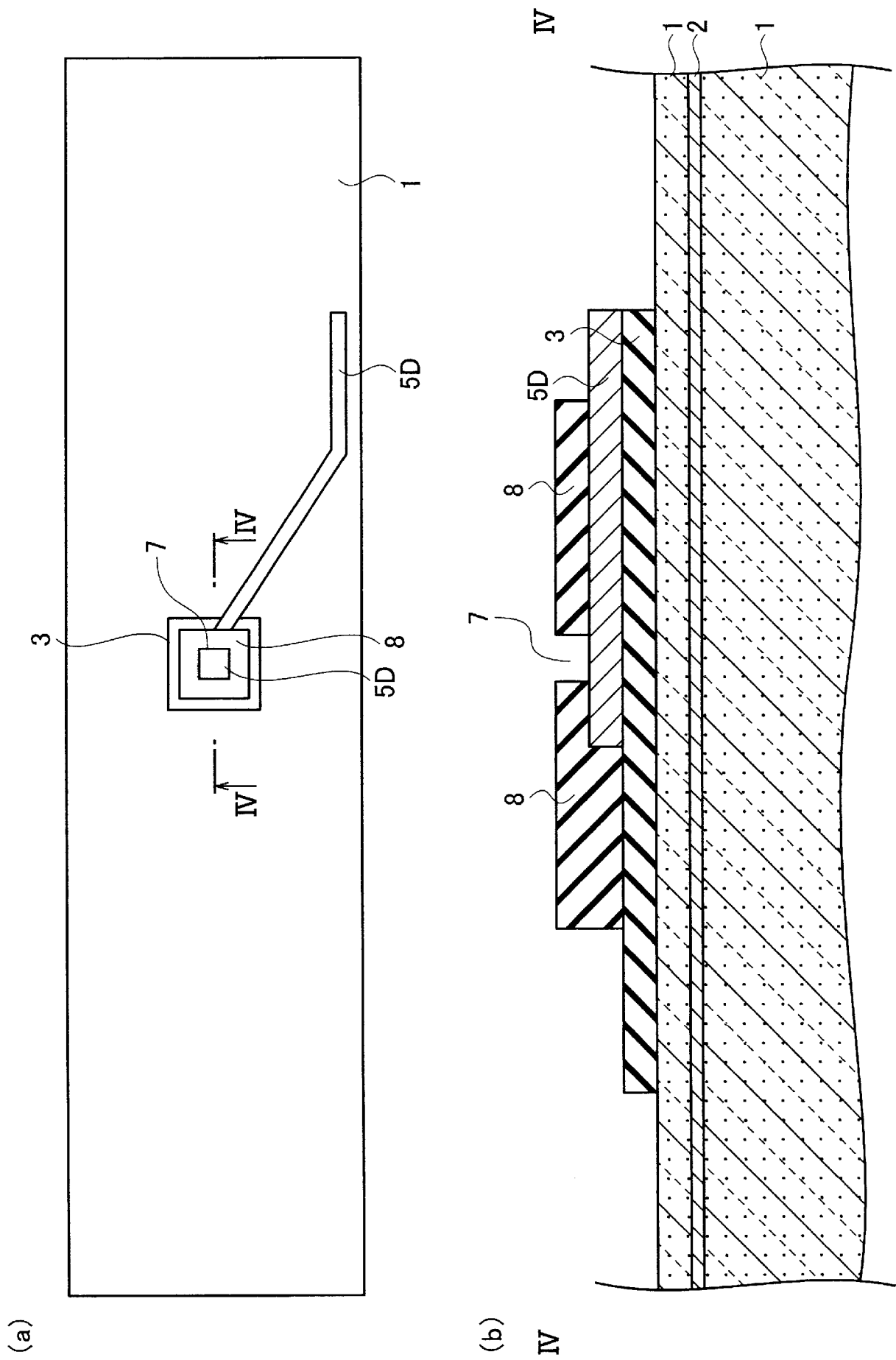
(a)



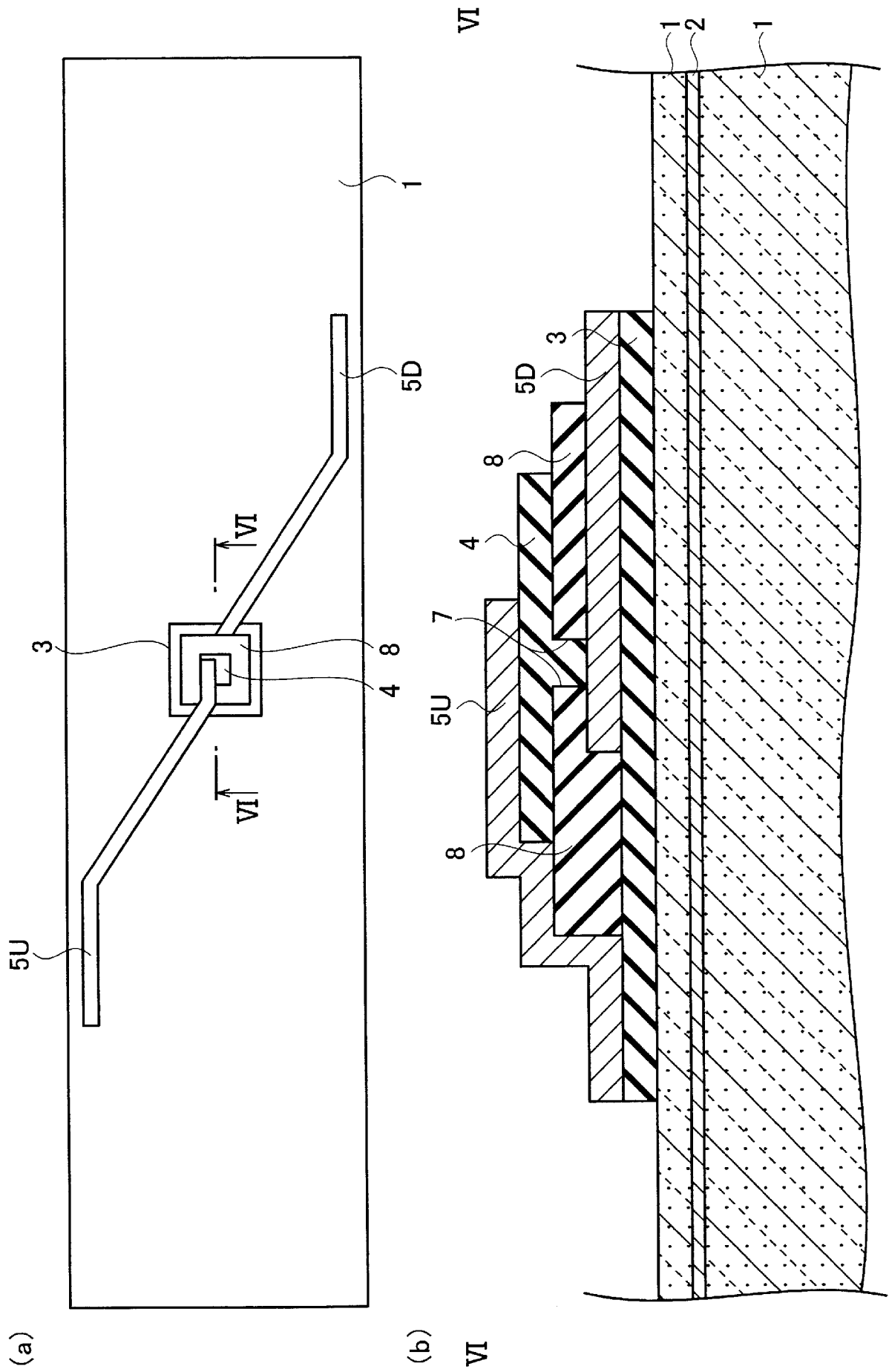
(b)



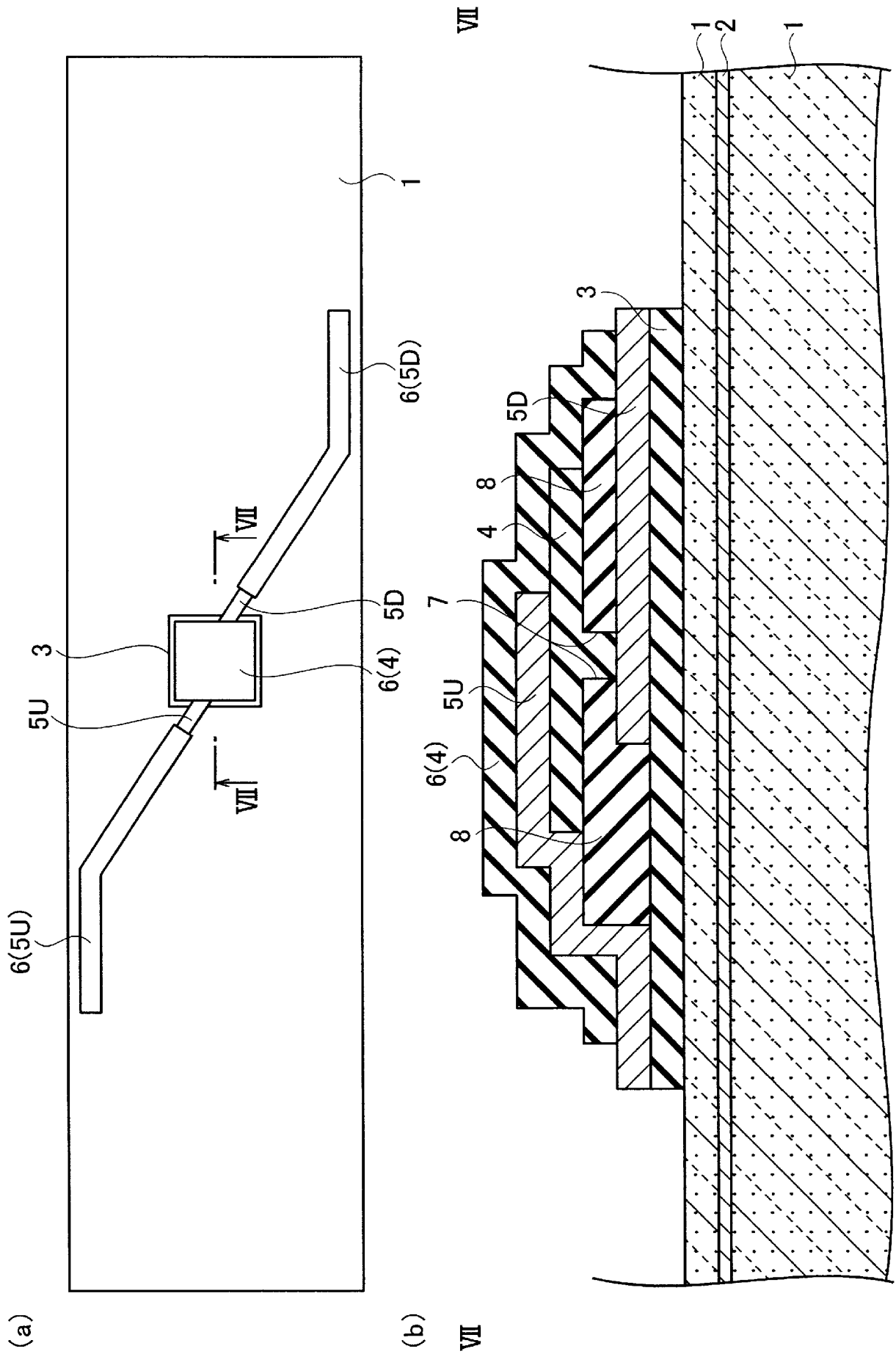
[図15]



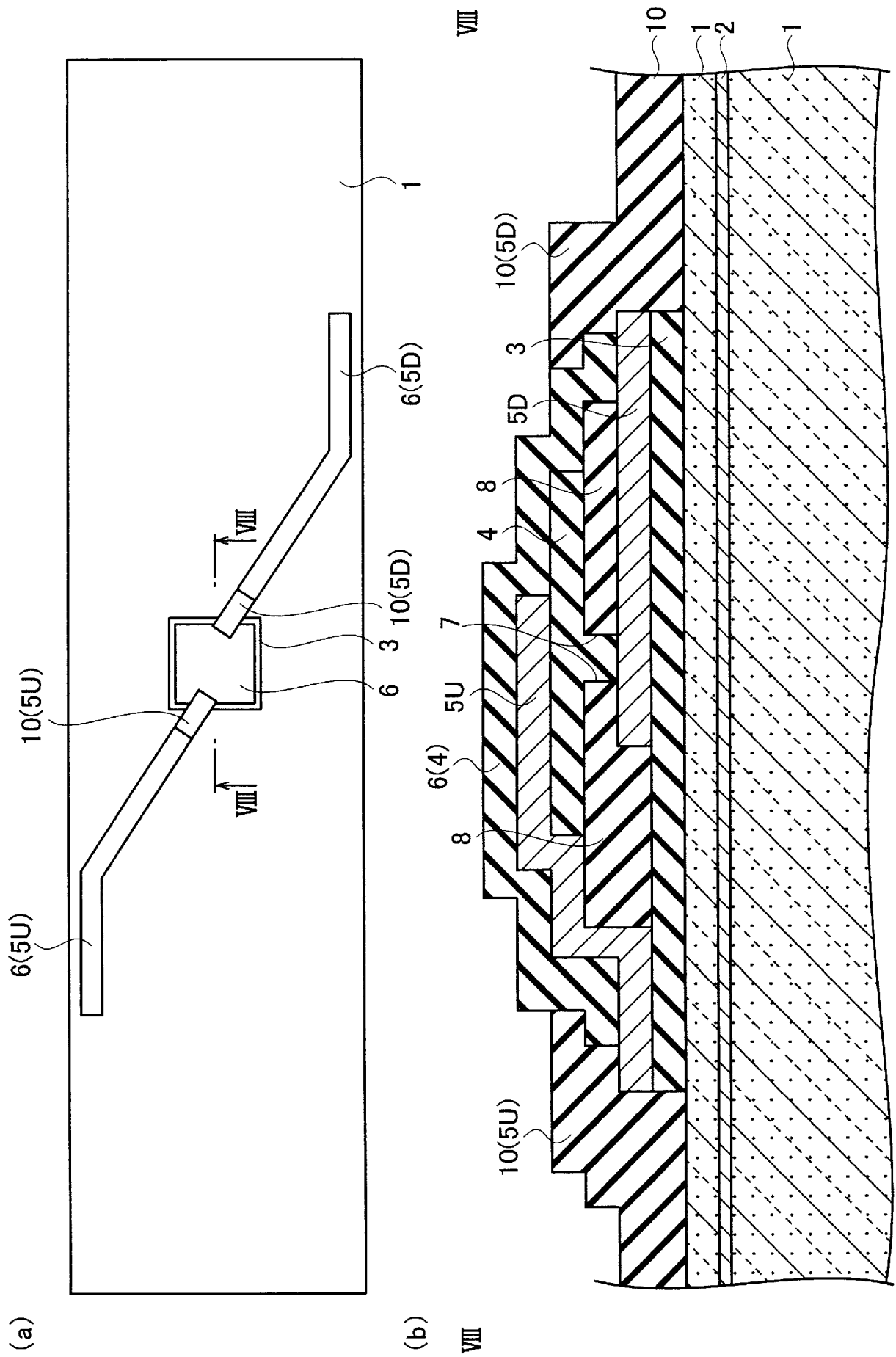
[図17]



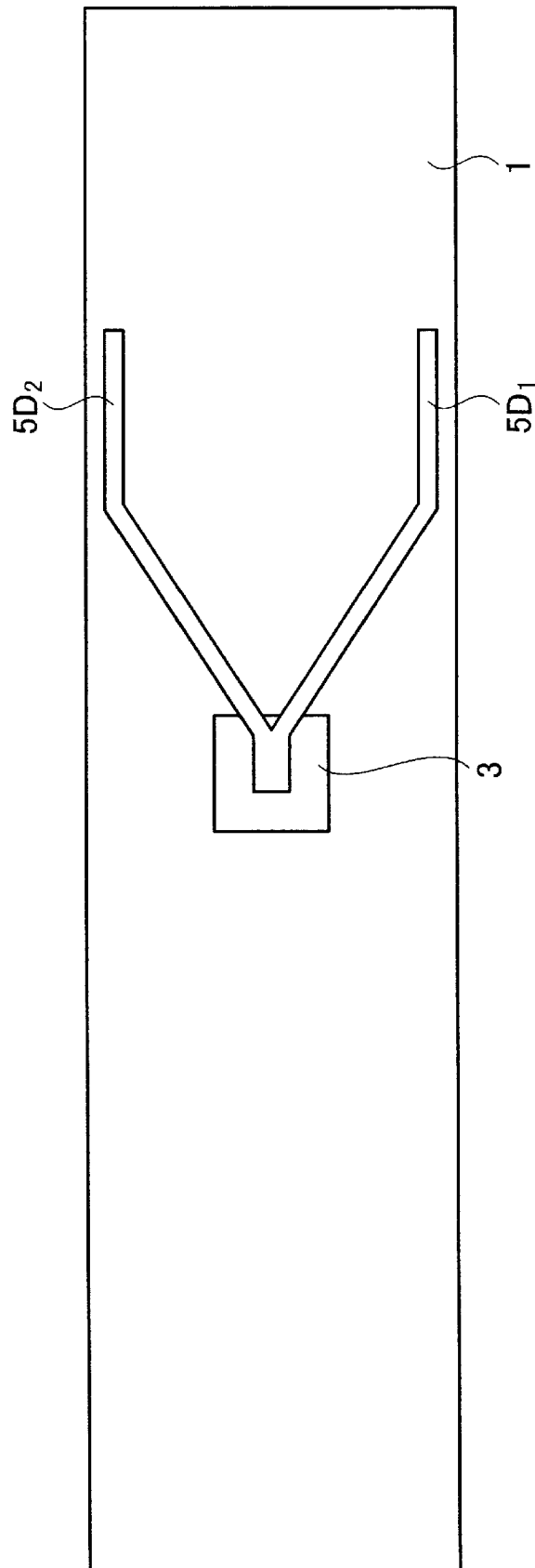
[図18]



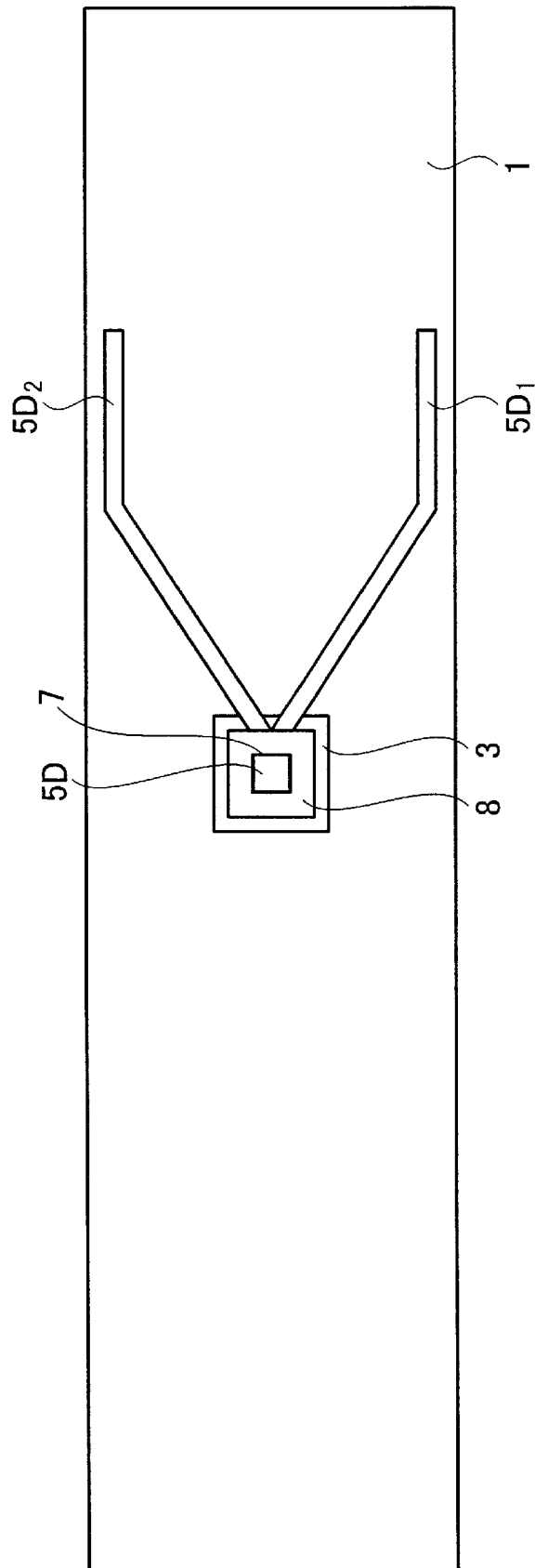
[図19]



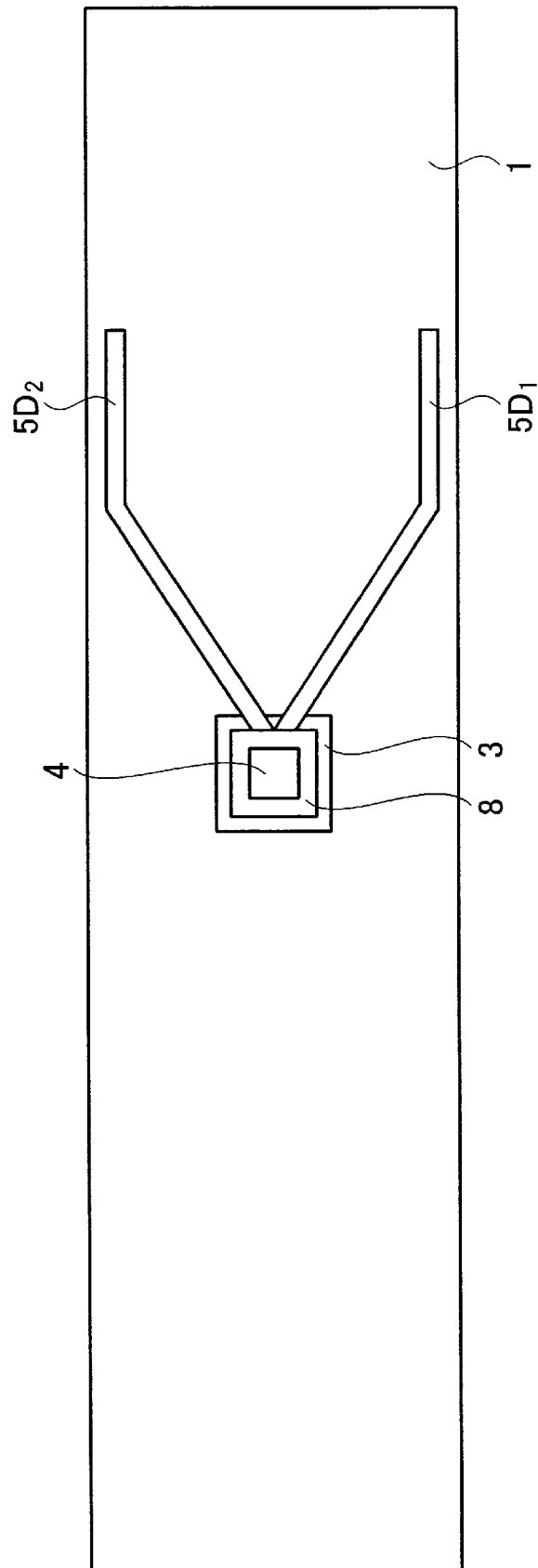
[図22]



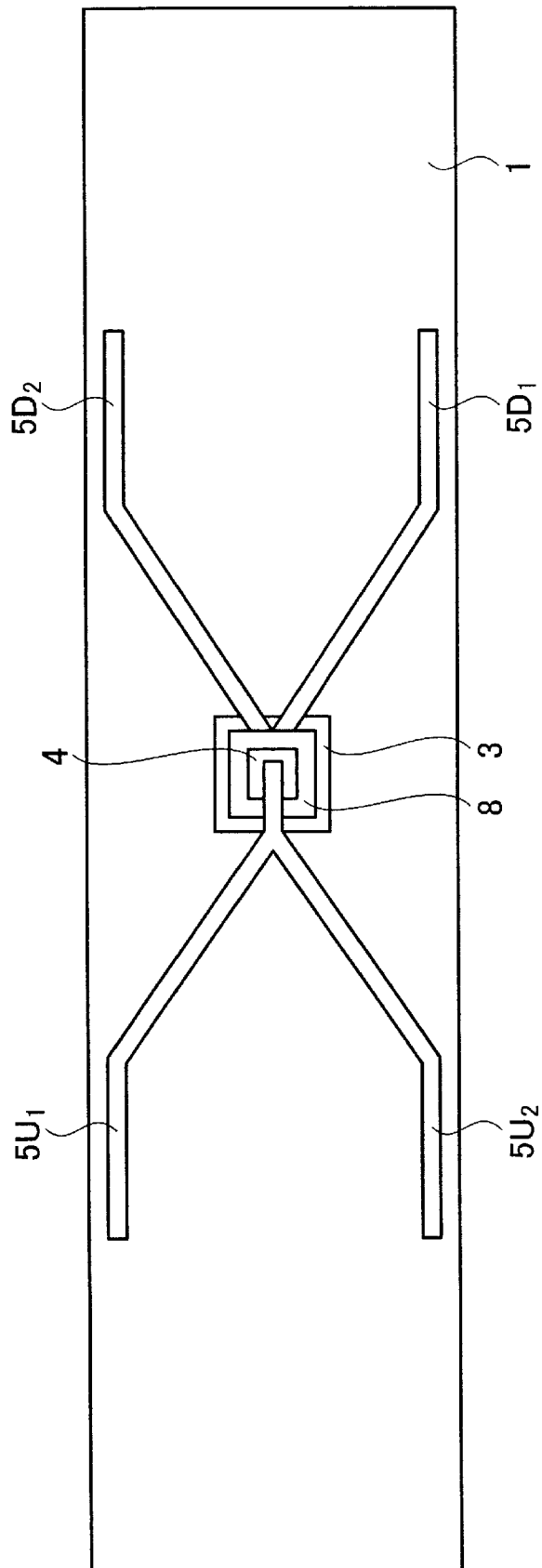
[図23]



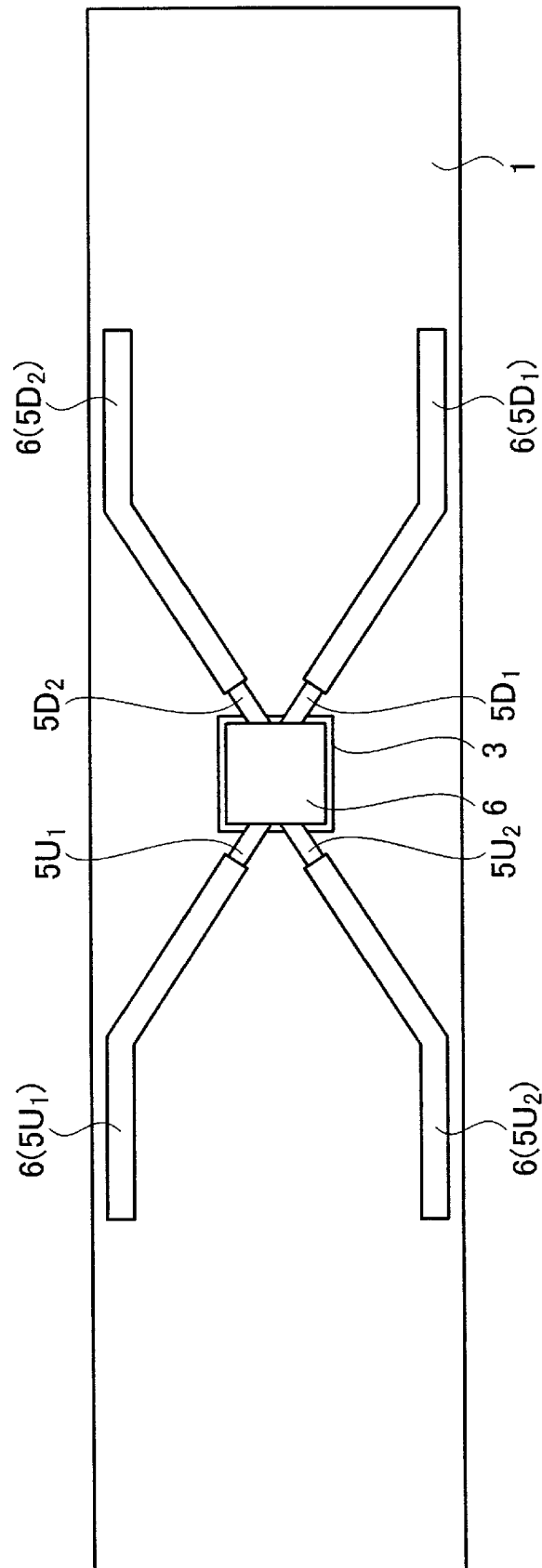
[図24]



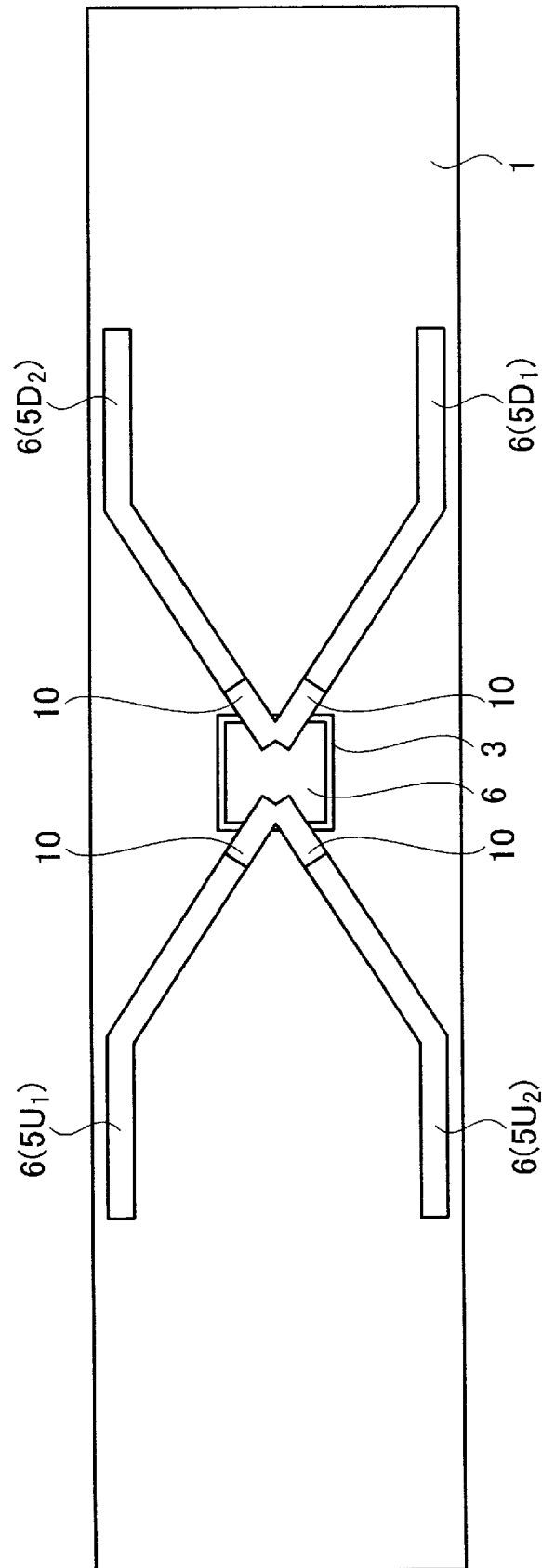
[図25]



[図26]

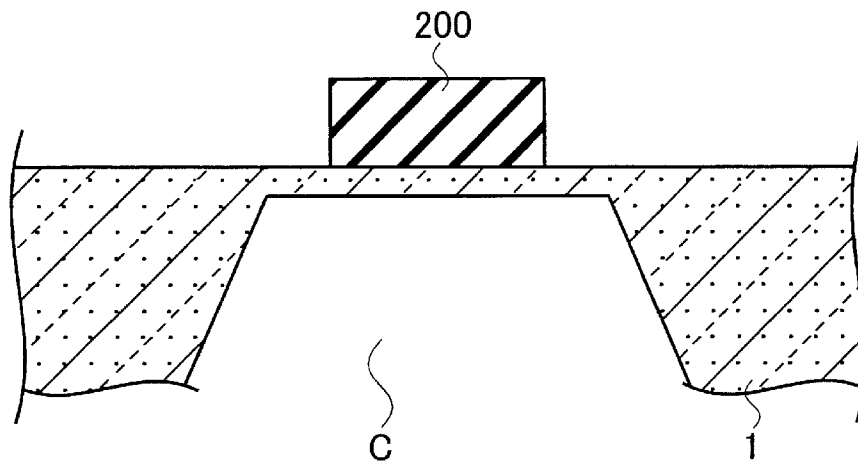


[図27]

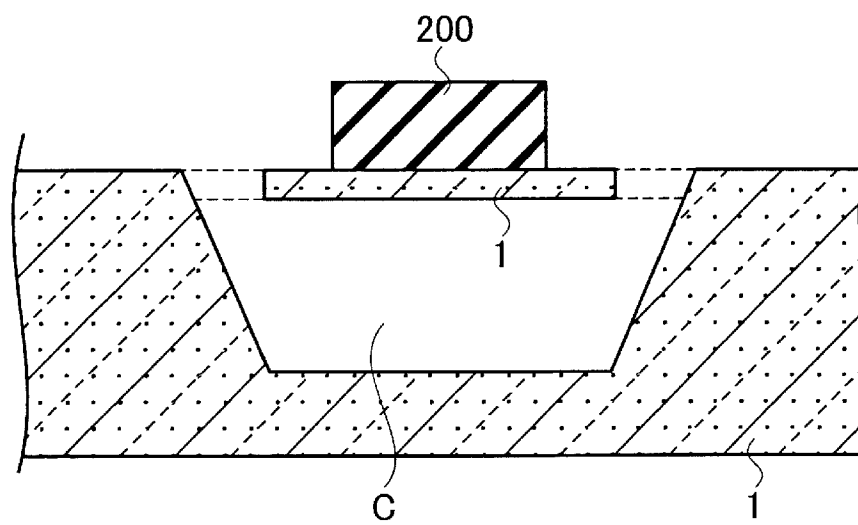


[図28]

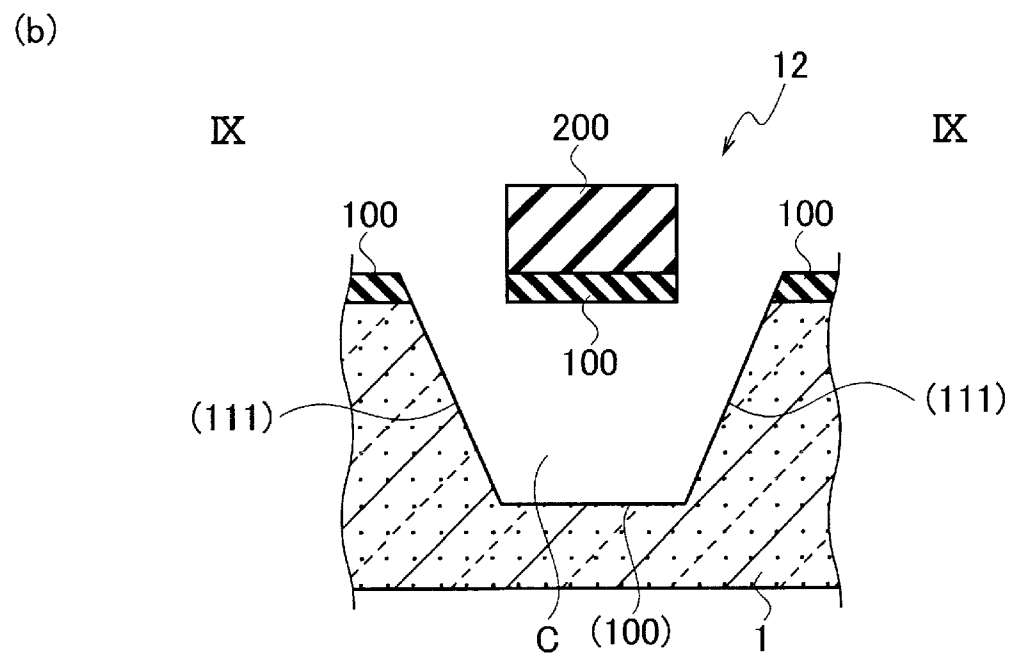
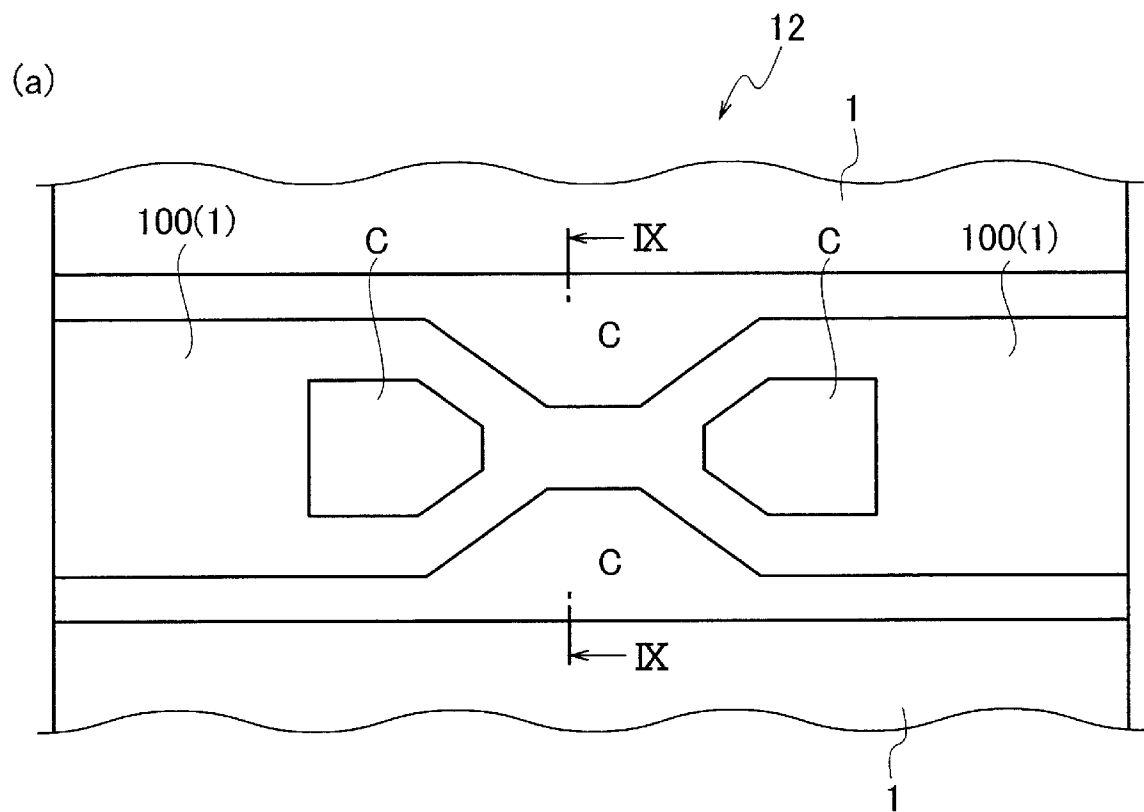
(a)



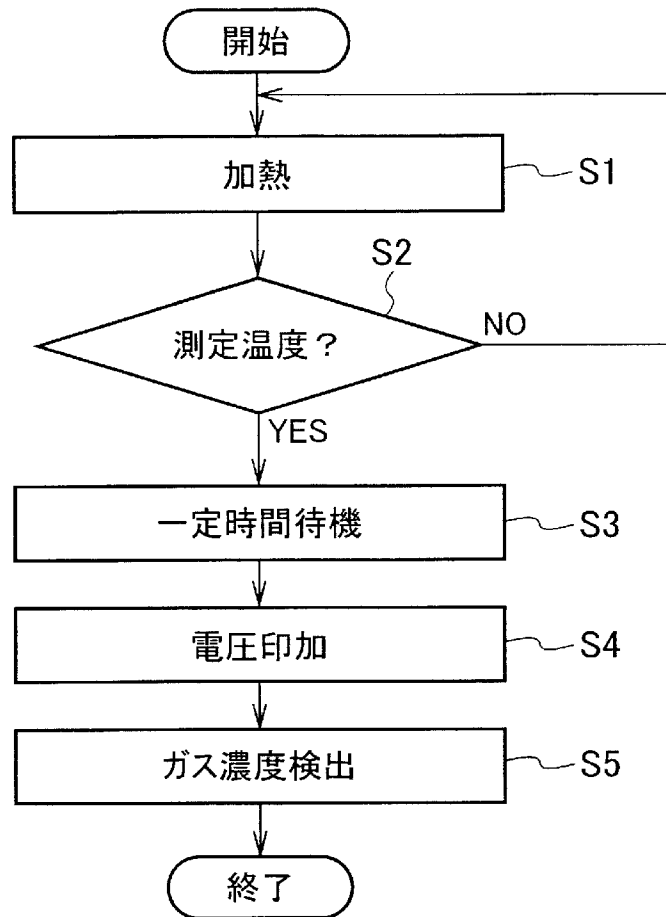
(b)



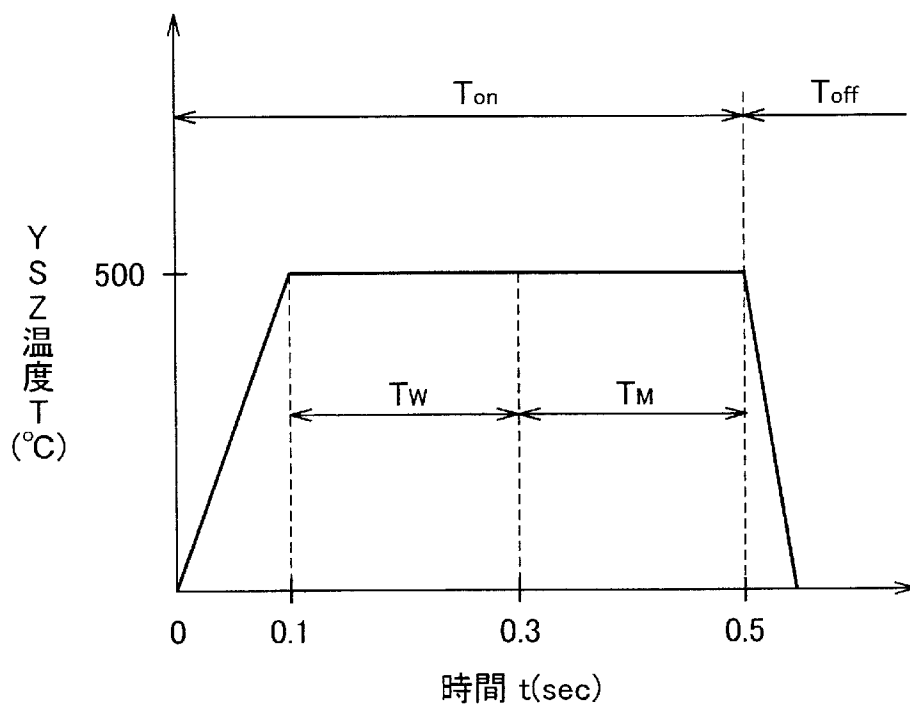
[図29]



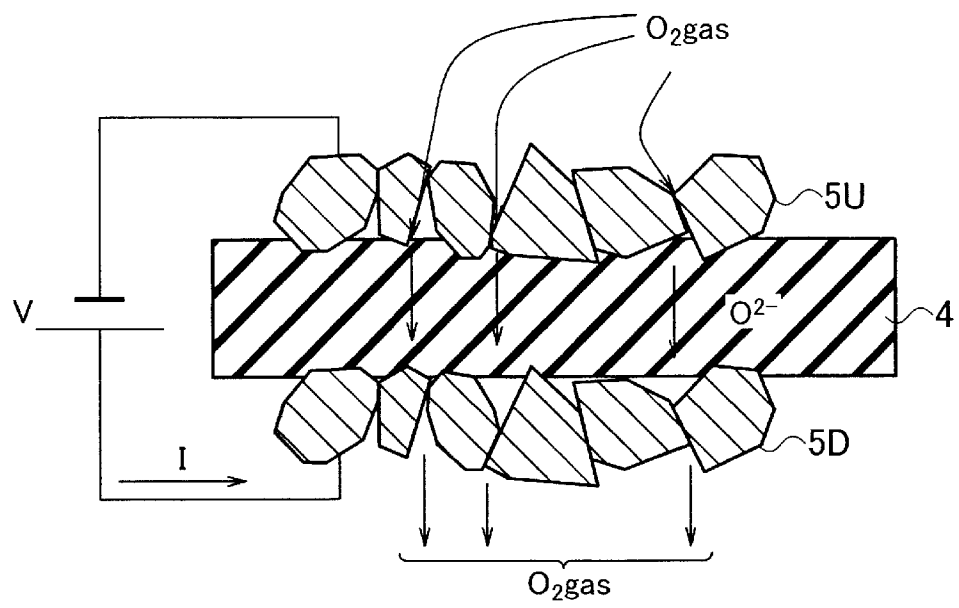
[図30]



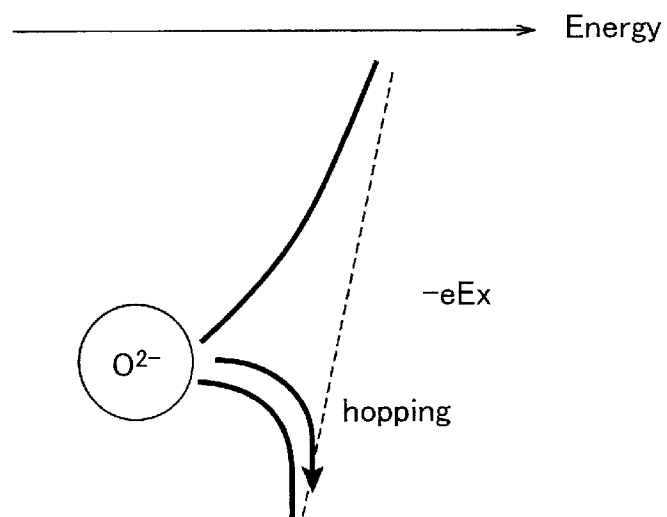
[図31]



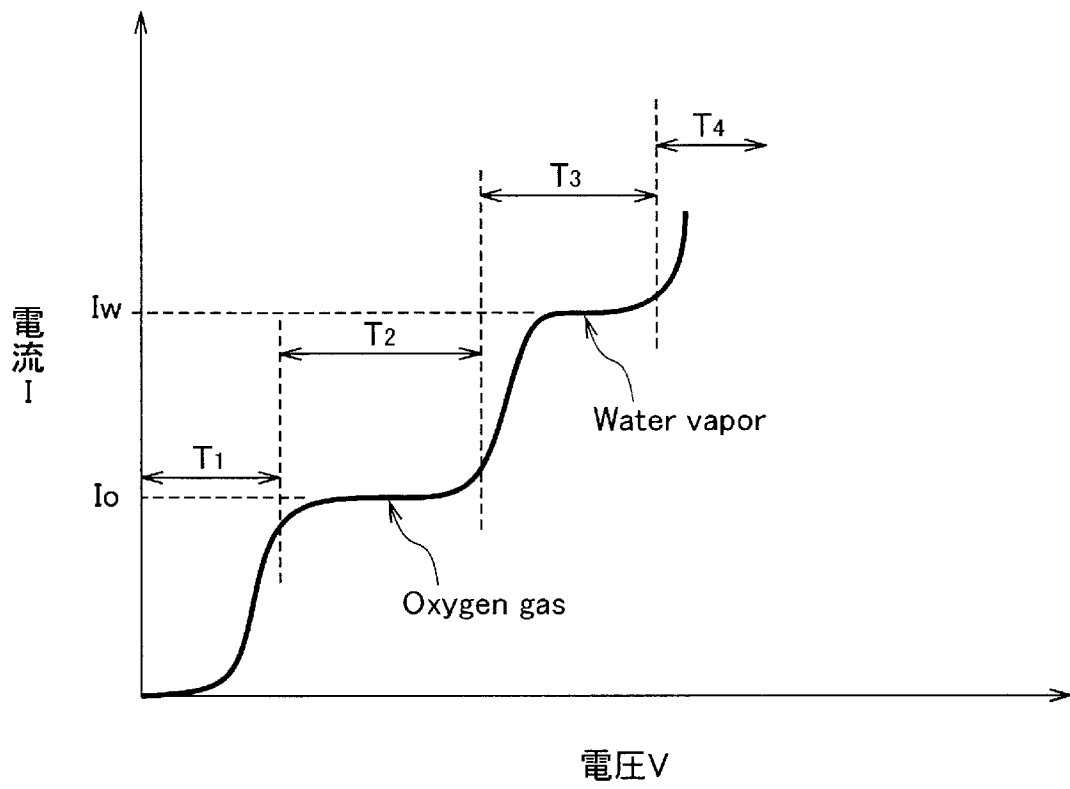
[図32]



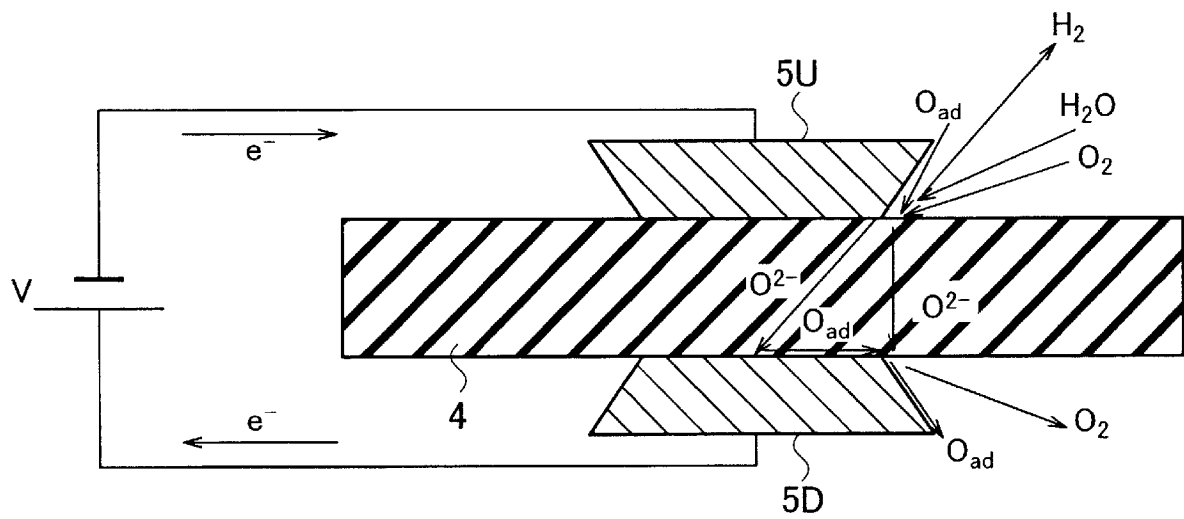
[図33]



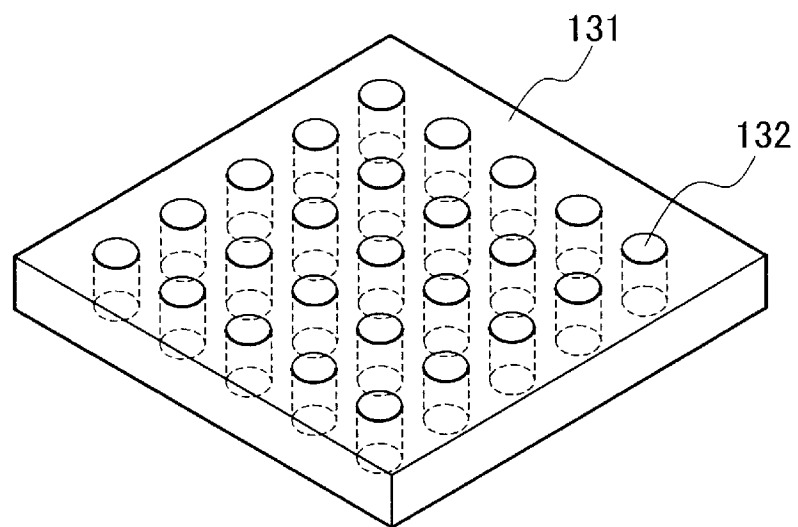
[図34]



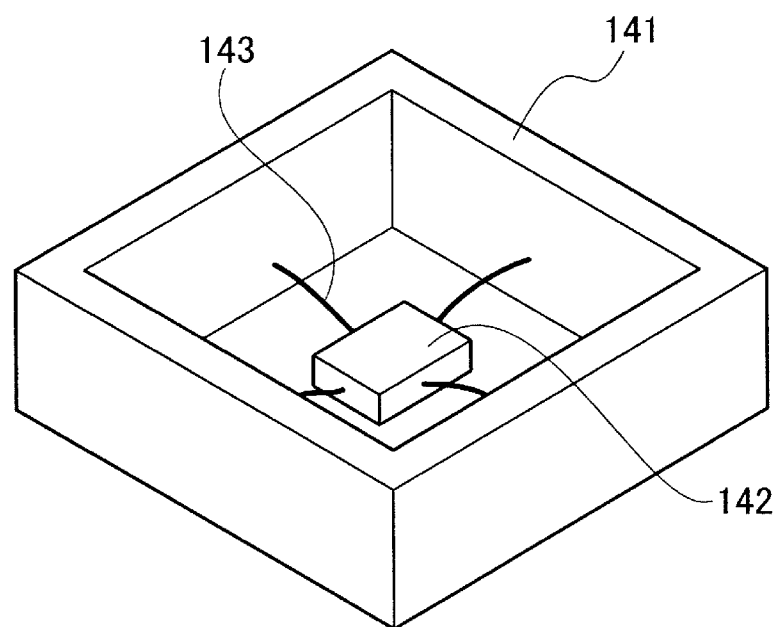
[図35]



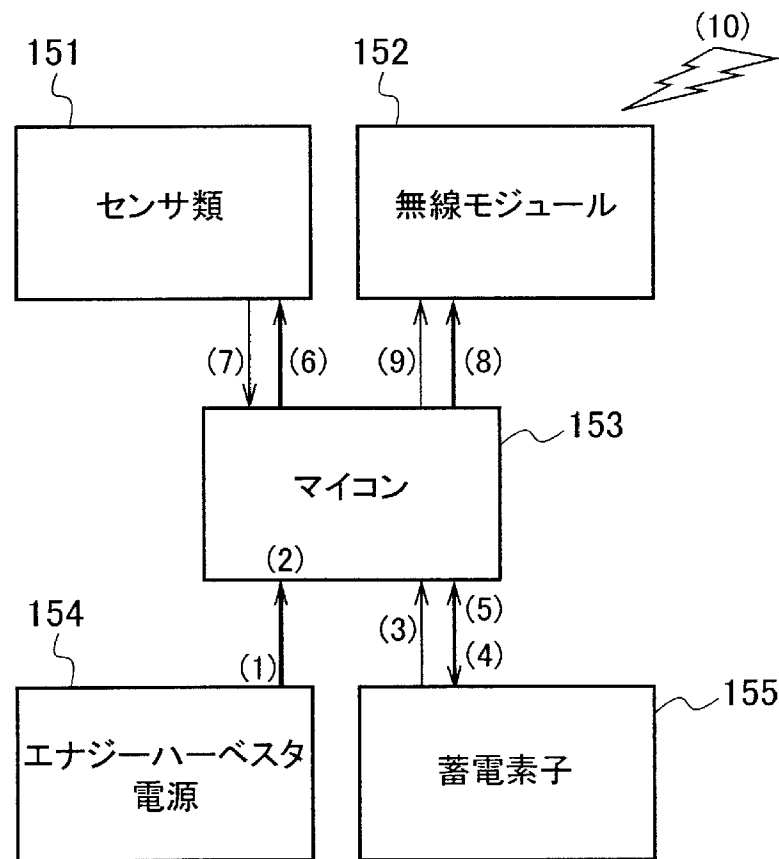
[図36]



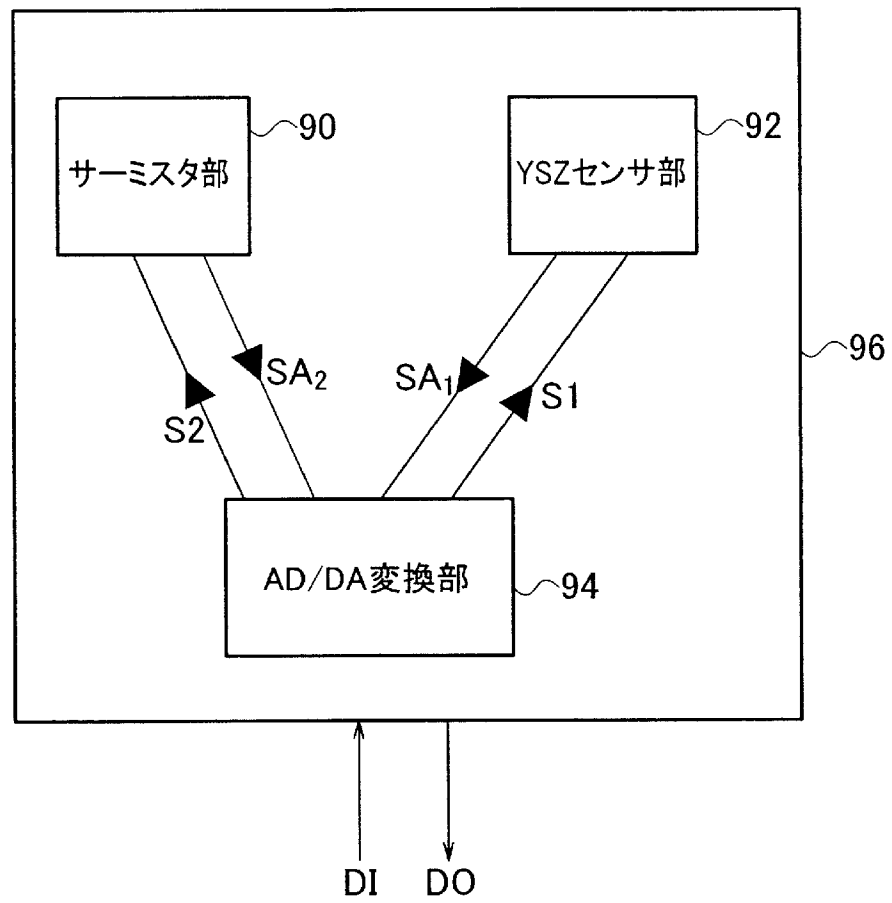
[図37]



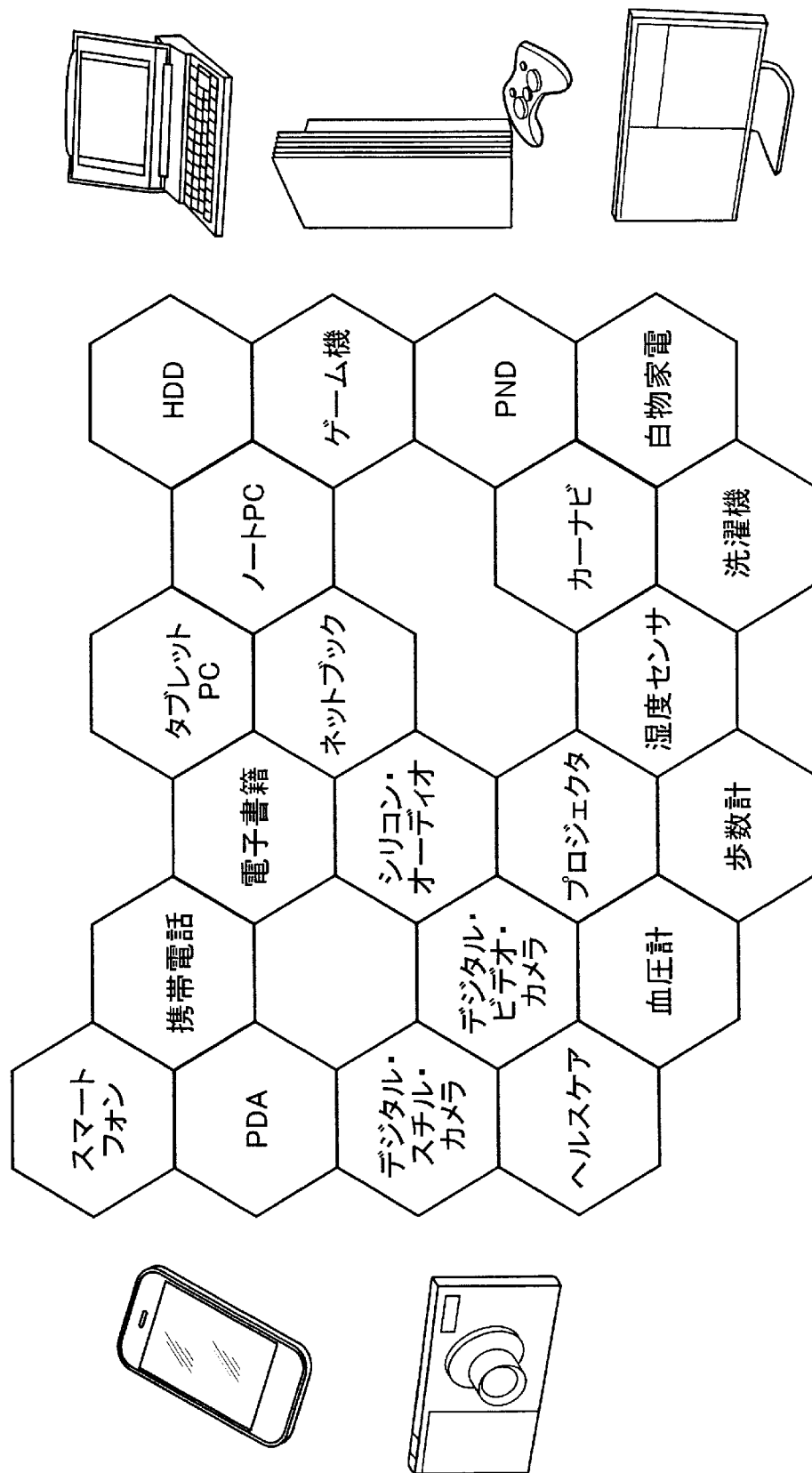
[図38]



[図39]



[図40]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/067018

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/41(2006.01)i, G01N27/416(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N27/41, G01N27/416

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	JP 7-113782 A (Fujikura Ltd.), 02 May 1995 (02.05.1995), paragraphs [0009], [0012], [0014]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-41
A	JP 10-197476 A (Fujikura Ltd.), 31 July 1998 (31.07.1998), paragraph [0021]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-41
A	JP 2009-198410 A (Gunze Ltd.), 03 September 2009 (03.09.2009), paragraph [0017]; fig. 1 (Family: none)	1-41

☐ 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
08 July 2015 (08.07.15)

Date of mailing of the international search report
21 July 2015 (21.07.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N27/41(2006.01)i, G01N27/416(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N27/41, G01N27/416

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	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 7-113782 A（株式会社フジクラ） 1995.05.02, 【0009】 , 【0012】 , 【0014】 , 図 1-2（ファミリーなし）	1-41
A	JP 10-197476 A（株式会社フジクラ） 1998.07.31, 【0021】 , 図 1-3（ファミリーなし）	1-41
A	JP 2009-198410 A（グンゼ株式会社） 2009.09.03, 【0017】 , 図 1（ファミリーなし）	1-41

☐ 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

08.07.2015

国際調査報告の発送日

21.07.2015

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/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）

榎本 研太郎

2 J

4411

電話番号 03-3581-1101 内線 3252