

(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
2015 年 11 月 5 日(05.11.2015)



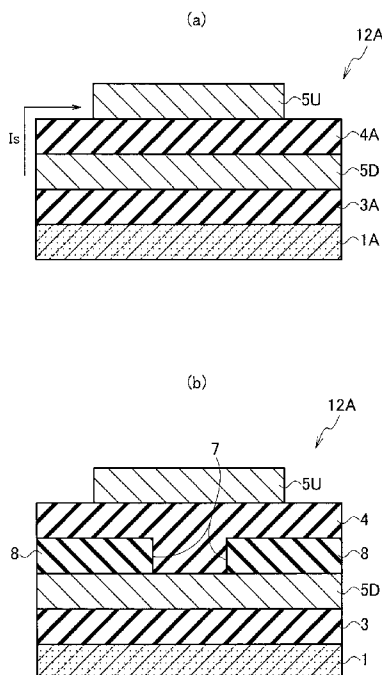
(10) 国際公開番号

WO 2015/166751 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/41 (2006.01) G01N 27/416 (2006.01)
B81B 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059843
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015)
- (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 2014-094987 2014 年 5 月 2 日(02.05.2014) 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).
- (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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LIMITING-CURRENT-TYPE GAS SENSOR, METHOD OF MANUFACTURING SAME, AND SENSOR NETWORK SYSTEM

(54) 発明の名称: 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



(57) Abstract: A limiting-current-type gas sensor (12) is provided with a porous bottom electrode (5D) disposed above a substrate (1), an insulation film (8) disposed above the porous bottom electrode, a solid electrolyte layer (4) disposed above the porous bottom electrode in an opening (7) patterned in the insulation film and above the insulation film surrounding the opening, and a porous upper electrode (5U) disposed above the solid electrolyte layer. The insulation film prevents the end surfaces of the solid electrolyte layer from coming into contact with the porous lower electrode, suppresses the drawing in of oxygen (O) ions from the ends of the solid electrolyte layer, and makes it possible to reduce a surface conduction current component between the porous upper electrode and porous lower electrode. This makes it possible to provide a limiting-current-type gas sensor having a reduced surface conduction current component and low power consumption, a method of manufacturing the same, and a sensor network system.

(57) 要約: 限界電流式ガスセンサ(12)は、基板(1)上に配置された多孔質下部電極(5D)と、多孔質下部電極上に配置された絶縁膜(8)と、絶縁膜にパターニングされた開口部(7)の多孔質下部電極上および開口部を取り囲む絶縁膜上に配置された固体電解質層(4)と、固体電解質層上に配置された多孔質上部電極(5U)とを備え、絶縁膜は、固体電解質層の端面と多孔質下部電極との間を非接触化し、酸素(O)イオンの固体電解質層端面からの取り込みを抑制し、多孔質上部電極と多孔質下部電極との間の表面伝導電流成分を低減化可能である。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。

明 細 書

発明の名称：

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] 本発明は、被測定雰囲気内における所定のガス濃度を限界電流式で検出する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（例えば、非特許文献1、特許文献1および特許文献2参照。）。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

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] 本発明者は、限界電流式ガスセンサにおいて、酸素（O）イオンの端面からの取り込みにより表面伝導電流が増加し、この結果、主電極（アノード・カソード）間のリーク電流の増大によりセンサ感度を低下することを見出した。

[0010] 本発明の目的は、表面伝導電流成分を低減化し、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にある。

課題を解決するための手段

[0011] 上記目的を達成するための本発明の一態様によれば、基板と、前記基板上に配置された多孔質下部電極と、前記多孔質下部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下部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、前記多孔質下部電極に対向し、前記基板に対して実質的に縦方向に配置された多孔質上部電極とを備え、前記絶縁膜は、前記固体電解質層の端面と前記多孔質下部電極との間を非接触化し、酸素（O）イオンの前記固体電解質層端面からの取り込みを抑制し、前記多孔質上部電極と前記多孔質下部電極との間の表面伝導電流成分を低減化可能である限界電流式ガスセンサが提供される。

[0012] 本発明の他の態様によれば、基板上に多孔質下部電極を形成する工程と、前記多孔質下部電極上に絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜に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下部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、前記多孔質下部電極に対向し、前記基板に対して実質的に縦方向に多孔質上部電極を形成する工程とを有し、前記絶縁膜は、前記固体電解質層の端面と前記多孔質下部電極との間を非接触化し、酸素（O）イオンの前記固体電解質層端面からの取り込みを抑制し、前記多孔質上部電極と前記多孔質下部電極との間の表面伝導電流成分を低減化可能である限界電流式ガスセンサの製造方法が提供される。

[0013] 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

[0014] 本発明によれば、表面伝導電流成分を低減化し、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。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]（a）比較例に係る限界電流式ガスセンサの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センサ部分の模式的断面構造図。

[図2]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3]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4]図3のⅠ－Ⅰ線に沿う模式的断面構造図。

[図5]（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5（a）のⅠⅠ－ⅠⅠ線に沿う模式的断面構造図（その1）。

[図6]（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6（a）のⅠⅠⅠ－ⅠⅠⅠ線に沿う模式的断面構造図（その2）。

[図7]（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7（a）のⅠⅤ－ⅠⅤ線に沿う模式的断面構造図（その3）。

[図8]（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8（a）のⅤ－Ⅴ線に沿う模式的断面構造図（その4）。

[図9]（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9（a）のⅤⅠ－ⅤⅠ線に沿う模式的断面構造図（その5）。

[図10]（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10（a）のⅤⅠⅠ－ⅤⅠⅠ線に沿う模式的断面構造図（その6）。

[図11]（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11（a）のⅤⅠⅠⅠ－ⅤⅠⅠⅠ線に沿う模式的断面構造図（その7）。

[図12]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13]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14]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15]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16]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17]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18]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19]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20]（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21]（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21（a）のⅠX-ⅠX線に沿う模式的断面構造図。

[図22]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23]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YSZ温度と時間との関係を示す模式図。

[図24]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25]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26]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27]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28] (a) Y S Z上にムライトを形成しない比較例に係る限界電流式ガスセンサにおいて、500℃加熱時の反り量を示す模式的鳥瞰図、(b) 図28(a)に対応した模式的断面図。

[図29] (a) Y S Z上にムライトを3 μ m形成した実施の形態に係る限界電流式ガスセンサにおいて、500℃加熱時の反り量を示す模式的鳥瞰図、(b) 図29(a)に対応した模式的断面図。

[図30] (a) Y S Z上にムライトを5 μ m形成した実施の形態に係る限界電流式ガスセンサにおいて、500℃加熱時の反り量を示す模式的鳥瞰図、(b) 図30(a)に対応した模式的断面図。

[図31]実施の形態に係る限界電流式ガスセンサにおいて、Y S Z－10 wt % Si O₂を1200℃焼成した状態の断面SEM写真例。

[図32]実施の形態に係る限界電流式ガスセンサにおいて、Y S Z－10 wt % Si O₂を1300℃焼成した状態の断面SEM写真例。

[図33]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34]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35]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36]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37]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

[0016] 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。

[0017] 又、以下に示す実施の形態は、この発明の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、この発明の実施の形態は、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。この発明の実施の形態は、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。

[0018] [第1の実施の形態]

(限界電流式ガスセンサ)

比較例に係る限界電流式ガスセンサ12Aのセンサ部分の模式的断面構造は、図1(a)に示すように表され、第1の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ12のセンサ部分の模式的断面構造は、図1(b)に示すように表される。

[0019] 比較例に係る限界電流式ガスセンサは、図1(a)に示すように、基板1Aと、基板1A上に配置された絶縁膜3Aと、絶縁膜3A上に配置された多孔質下部電極5Dと、多孔質下部電極5D上に配置された固体電解質層4Aと、固体電解質層4A上に配置された多孔質上部電極5Uとを備える。

[0020] 比較例に係る限界電流式ガスセンサ12Aにおいては、図1(a)に示すように、固体電解質層端面から酸素(O)イオンの取り込みにより、多孔質上部電極5Uと多孔質下部電極5Dとの間の表面伝導電流 I_s 成分の発生によって、検出感度を低下させている。

[0021] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ12は、図1(b)に示すように

、基板 1 と、基板 1 上に配置された多孔質下部電極 5 D と、多孔質下部電極 5 D 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 の多孔質下部電極 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、多孔質下部電極 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上部電極 5 U とを備える。

[0022] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 1 2 においては、図 1 (b) に示すように、絶縁膜 8 は、固体電解質層 4 の端面と多孔質下部電極 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、多孔質上部電極 5 U と多孔質下部電極 5 D との間の表面伝導電流成分を低減化可能である。

[0023] また、基板 1 上に配置されたガス取り込み膜 3 を備え、多孔質下部電極 5 D は、ガス取り込み膜 3 上に配置されていても良い。

[0024] 第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 1 2 の模式的平面パターン構成は、図 2 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 3 に示すように表され、図 3 の I-I 線に沿う模式的断面構造は、図 4 に示すように表される。

[0025] 第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 1 2 は、図 2 ~ 図 4 に示すように、基板 1 と、基板 1 上に配置された多孔質下部電極 5 D と、多孔質下部電極 5 D 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 の多孔質下部電極 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、多孔質下部電極 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上部電極 5 U とを備える。

[0026] ここで、絶縁膜 8 は、固体電解質層 4 の端面と多孔質下部電極 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、多孔質上部電極 5 U ・多孔質下部電極 5 D 間の表面伝導電流成分を低減化可能である。

[0027] また、第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 1 2 は、図 2 に示す

ように、多孔質上部電極 5 U と多孔質下部電極 5 D 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。

[0028] 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 2 ～図 4 に示すように、多孔質上部電極 5 U 上に配置された第 1 応力緩和用低熱膨張膜 6 (5 U) と、多孔質下部電極 5 D 上に配置された第 2 応力緩和用低熱膨張膜 6 (5 D) 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。

[0029] 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 2 ～図 4 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、多孔質上部電極 5 U 上に配置された第 1 反り抑制用多孔質絶縁膜 10 (5 U) 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、多孔質下部電極 5 D 上に配置された第 2 反り抑制用多孔質絶縁膜 10 (5 D) とを備えていても良い。

[0030] 第 1 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 12 は、図 2 ～図 4 に示すように、両持梁構造のメムス (MEMS : Micro Electro Mechanical Systems) 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下部電極 5 D と、多孔質上部電極 5 U が配置され、多孔質下部電極 5 D ・多孔質上部電極 5 U 間には、検出回路 18 が接続されている。

[0031] 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。

[0032] 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 4 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 4 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 21）。

[0033] 多孔質下部電極 5D・多孔質上部電極 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。多孔質下部電極 5D・多孔質上部電極 5U の厚さは、例えば、約 $0.5\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ 程度である。

[0034] 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。

[0035] 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 ポーラス下部電極（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 ポーラス下部電極（5D）の接触を無くし、また、Pt ポーラス下部電極（5D）と Pt ポーラス上部電極（5U）間の表面伝導成分の除去することができる。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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 Si 基板で形成可能である。MEMS を応用すれば、 Si 基板 1 の厚さを $2\ \mu\text{m}$ 以下にすることができ、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。

[0042] 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 2～図 4 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。

[0043] また、基板 1 上に配置されたガス取り込み膜 3 を備え、多孔質下部電極 5D は、ガス取り込み膜 3 上に配置されていても良い。

[0044] ガス取り込み膜 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。ガス取り込み膜 3 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。ここで、ガス取り込み膜 3 の厚さは、例えば、約 $0\sim 10\ \mu\text{m}$ 程度である。すなわち、ガス取り込み膜 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下部電極 5D・多孔質上部電

極5 U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。Si基板1の厚さは、例えば600 μm 程度である。その他の構成については、図1と同様である。

[0045] (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5～図9に示すように、基板1上に多孔質下部電極5 Dを形成する工程と、多孔質下部電極5 D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の多孔質下部電極5 D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、多孔質下部電極5 Dに対向し、基板1に対して実質的に縦方向に多孔質上部電極5 Uを形成する工程とを有する。ここで、絶縁膜8は、固体電解質層4の端面と多孔質下部電極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、多孔質上部電極5 Uと多孔質下部電極5 Dとの間の表面伝導電流成分を低減化可能である。

[0046] 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10に示すように、多孔質上部電極5 U上に第1応力緩和用低熱膨張膜6 (5 U)を形成し、多孔質下部電極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。

[0047] 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11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、多孔質上部電極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、多孔質下部電極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。

[0048] 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1

2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。

[0049] 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上部もしくは基板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。

[0050] 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。

[0051] 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上にガス取り込み膜3を形成する工程を有し、ガス取り込み膜3上に多孔質下部電極5Dを形成しても良い。

[0052] 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、ガス取り込み膜、多孔質下部電極および多孔質上部電極、絶縁膜、固体電解質層、応力緩和用低熱膨張膜、および反り抑制用多孔質絶縁膜は、印刷工程により形成可能である。

[0053] 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5～図12を参照して説明する。

[0054] (a) まず、図5(a)・図5(b)に示すように、マイクロヒータ2を埋め込んだ基板1上にガス取り込み膜3を形成する。ここで、ガス取り込み膜3は、多孔質膜であることから、ガスの通り道となる。なお、ガス取り込み膜3の形成を省略しても良い。

[0055] (b) 次に、図6(a)・図6(b)に示すように、ガス取り込み膜3および基板1上に多孔質下部電極5Dを形成する。多孔質下部電極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。

[0056] (c) 次に、図7(a)・図7(b)に示すように、多孔質下部電極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)／

P t ポーラス下部電極（5 D）間の接触面積の安定化し、安定化ジルコニア（4）端面とP t ポーラス下部電極（5 D）の接触を無くし、また、P t ポーラス下部電極（5 D）とP t ポーラス上部電極（5 U）間の表面伝導成分の除去することができる。

[0057] （d）次に、図8（a）・図8（b）に示すように、開口部7の多孔質下部電極5 U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Y S Z（安定化ジルコニア）で形成される。

[0058] （e）次に、図9（a）・図9（b）に示すように、固体電解質層4上に、多孔質下部電極5 Dに対向し、基板1に対して実質的に縦方向に多孔質上部電極5 Uを形成する。多孔質上部電極5 Uは、図9（a）に示すように、絶縁膜8・ガス取り込み膜3・基板1上にも延伸して形成される。多孔質上部電極5 Uは、例えば、ポーラスP t 電極によって形成される。

[0059] （f）次に、図10（a）・図10（b）に示すように、多孔質上部電極5 U上に第1応力緩和用低熱膨張膜6（5 U）を形成し、多孔質下部電極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 、Y S Z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。

[0060] （g）次に、図11（a）・図11（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、多孔質上部電極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（5D）と第3応力緩和用低熱膨張膜6（4）との間に跨って、多孔質下部電極5D上に第2反り抑制用多孔質絶縁膜10（5D）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。

[0061] （h）次に、図12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2～図4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。

[0062] [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13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2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下部電極5D・多孔質下部電極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13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下部電極5D₁・5D₂・多孔質上部電極5U₁・5U₂を配置している。また、多孔質下部電極5D₁・5D₂は、互いに電氣的に接続されている。同様に、多孔質上部電極5U₁・5U₂も互いに電氣的に接続されている。

[0063] 第2の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ12は、図13に示すように、基板1と、基板1上に配置された多孔質下部電極5D₁・5D₂と、多孔質下部電極5D₁・5D₂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の多孔質下部電極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、多孔質下部電

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上部電極 5 U₁・5 U₂とを備える。

[0064] ここで、絶縁膜 8 は、固体電解質層 4 の端面と多孔質下部電極 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、多孔質上部電極 5 U₁・5 U₂と多孔質下部電極 5 D₁・5 D₂間の表面伝導電流成分を低減化可能である。

[0065] また、第 2 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 1 2 は、図 1 3 に示すように、多孔質上部電極 5 U₁・5 U₂と多孔質下部電極 5 D₁・5 D₂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 1 8 を備える。ここで、検出回路 1 8 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 1 8 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。

[0066] また、第 2 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 1 2 は、図 1 3 に示すように、多孔質上部電極 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、多孔質下部電極 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。

[0067] また、第 2 の実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 1 2 は、図 1 3 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、多孔質上部電極 5 U₁・5 U₂上に配置された第 1 反り抑制用多孔質絶縁膜 1 0（5 U₁）・1 0（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、多孔質下部電極 5 D₁・5 D₂上に配置された第 2 反り抑制用多孔質絶縁膜 1 0（5 D₁）・1 0（5 D₂）とを備えていても良い。

[0068] また、基板 1 上に配置されたガス取り込み膜 3 を備え、ガス取り込み膜 3 上に多孔質下部電極 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。

[0069] (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14～図17に示すように、基板1上に多孔質下部電極 $5D_1 \cdot 5D_2$ を形成する工程（図14）と、多孔質下部電極 $5D_1 \cdot 5D_2$ 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（図15）と、開口部7の多孔質下部電極 $5D_1 \cdot 5D_2$ 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16）と、固体電解質層4上に、多孔質下部電極 $5D_1 \cdot 5D_2$ に対向し、基板1に対して実質的に縦方向に多孔質上部電極 $5U_1 \cdot 5U_2$ を形成する工程（図17）とを有する。ここで、絶縁膜8は、固体電解質層4の端面と多孔質下部電極 $5D_1 \cdot 5D_2$ 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、多孔質上部電極 $5U_1 \cdot 5U_2$ と多孔質下部電極 $5D_1 \cdot 5D_2$ との間の表面伝導電流成分を低減化可能である。

[0070] 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18に示すように、多孔質上部電極 $5U_1 \cdot 5U_2$ 上に第1応力緩和用低熱膨張膜 $6(5U_1) \cdot 6(5U_2)$ を形成し、多孔質下部電極 $5D_1 \cdot 5D_2$ 上に第2応力緩和用低熱膨張膜 $6(5D_1) \cdot 6(5D_2)$ 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。

[0071] 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 $6(5U_1) \cdot 6(5U_2)$ と第3応力緩和用低熱膨張膜6(4)との間に跨って、多孔質上部電極 $5U_1 \cdot 5U_2$ 上に第1反り抑制用多孔質絶縁膜 $10(5U_1) \cdot 10(5U_2)$ 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 $6(5D_1) \cdot 6(5D_2)$ と第3応力緩和用低熱膨張膜6(4)との間に跨って、多孔質下部電極 $5D_1 \cdot 5D_2$ 上に第2反り抑制用多孔質絶縁膜 $10(5D_1) \cdot 10(5D_2)$ を形成する工程とを有する。

[0072] 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13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。

[0073] 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13に示すように、基板1上にガス取り込み膜3を形成する工程を有し、ガス取り込み膜3上に多孔質下部電極 $5D_1 \cdot 5D_2$ を形成しても良い。

[0074] 第2の実施の形態においては、図13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下部電極 $5D_1 \cdot 5D_2$ ・多孔質上部電極 $5U_1 \cdot 5U_2$ 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。

[0075] 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。

[0076] (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20（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20（b）に示すように表わされる。

[0077] MEMS構造を有する梁構造には、図20（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20（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20（a）・図20（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。

[0078] 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21（a）に示すように表わされ、図21（a）のI X - I X線に沿う模式的断面構造は、図21（b）に示すように表わされる。

[0079] 図21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。

[0080] このシリコン基板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。

[0081] 図21(a)・図21(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。

[0082] 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。

[0083] まず、Si基板1上に3μm-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。

[0084] 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。

[0085] 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21(a)・図21(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。

[0086] 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Si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。

[0087] 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。

[0088] (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。

[0089] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサ 1 2 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 2 2 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 2 3 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 2 4 に示すように表される。

[0090] 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、多孔質上部電極（陰極）5 U・多孔質下部電極（陽極）5 D 間に電圧を印加して電流 I を流すと、図 2 4 に示すように、多孔質上部電極（陰極）5 U では、 $O_2 + 4 e^- \rightleftharpoons 2 O^{2-}$ 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、多孔質下部電極（陽極）5 D では、 $2 O^{2-} \rightleftharpoons O_2 + 4 e^-$ の反応によって酸素ガスの放出が生じる。

[0091] 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 2 5 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、 $-e E_x$ 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。

[0092] 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 26 に示すように模式的に表される。すなわち、図 26 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、多孔質上部電極（陰極）5 U・多孔質下部電極 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。

[0093] 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 22 および図 23 を参照して説明する。図 23 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。

[0094] (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 2：ステップ S1→S2：NO→S1→・・・）。図 23 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。

[0095] (b) 測定温度に達したら（図 2：ステップ S2：YES）、安定するまで一定時間待機する。図 23 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。

[0096] (c) 次に、多孔質上部電極 5 U・多孔質下部電極 5 D 間に電圧を印加する（図 2：ステップ S3→S4）。図 23 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。

[0097] (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）。

[0098] (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23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。

[0099] 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。

[0100] (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27に示すように表される。

[0101] 図26・図27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。

[0102] (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26の期間T₁において、電流は増加し、限界電流値 I_0 に到達する。図26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 O^{2-} が拡散する。この時、酸素ガス O_2 のフロー量の方が酸素イオン O^{2-} が拡散する量よりも大きい。

[0103] (b) 限界電流値 I_0 が保持される図26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27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 O^{2-} 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 O_2 の放出が生じる。

[0104] (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26の期間T₃において、限界電流 I_w に到達する。

[0105] (d) 限界電流 I_w が保持される図26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 (H_2O) の電気分解反応が実施される。ここで、図 27 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 O^{2-} 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 (H_2O) が電気分解されて、酸素イオン O^{2-} 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。

[0106] 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 O_2 の放出が生じる。同様に、水蒸気 (H_2O) 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 O_2 の放出が生じる。

[0107] (e) Y S Z 4 の温度 T を、例えば $500^\circ C$ 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 26 の期間 T_4 において、吸着酸素ガス O_{ad} の電気分解反応と水蒸気 (H_2O) 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 27 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 O^{2-} 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 (H_2O) が電気分解されて、酸素イオン O^{2-} 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。

[0108] 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 O_2 の放出が生じる。同様に、水蒸気 (H_2O) 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 O_2 の放出が生じる。

[0109] 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。

[0110] (反り量：シミュレーション結果)

固体電解質層（YSZ）4上にムライトを形成しない比較例に係る限界電流式ガスセンサのデバイス加熱部200Aにおいて、500℃加熱時の反り量 WA_1 を示す模式的鳥瞰図は、図28（a）に示すように表され、図28（a）に対応した模式的断面図は、図28（b）に示すように表される。図28（a）・図28（b）は、比較例に係る限界電流式ガスセンサのデバイス加熱部200Aを表しており、梁構造のシリコン基板1の厚さは10 μ m、固体電解質層（YSZ）4の厚さは2 μ mである。デバイス加熱部200Aのサイズは、幅Wは200 μ m、長さLは500 μ mである。

[0111] 固体電解質層（YSZ）4上にムライト（6，10）を形成しない比較例に係る限界電流式ガスセンサのデバイス加熱部200Aにおいて、500℃加熱時の反り量 WA_1 のシミュレーション結果は、3.9 μ mであった。

[0112] 固体電解質層（YSZ）4上にムライトを3 μ m形成した実施の形態に係る限界電流式ガスセンサのデバイス加熱部200において、500℃加熱時の反り量 WA_2 を示す模式的鳥瞰図は、図29（a）に示すように表され、図29（a）に対応した模式的断面図は、図29（b）に示すように表される。ここで、ムライトは、応力緩和用低熱膨張膜6・6（5U）・6（5D）や反り抑制用多孔質絶縁膜10・10（5U）・10（5D）に対応した層である。図29（a）・図29（b）は、実施の形態に係る限界電流式ガスセンサのデバイス加熱部200を表しており、梁構造のシリコン基板1の厚さは10 μ m、固体電解質層（YSZ）4の厚さは2 μ mである。デバイス加熱部200のサイズは、幅Wは200 μ m、長さLは500 μ mである。

[0113] 固体電解質層（YSZ）4上にムライトを3 μ m形成した実施の形態に係る限界電流式ガスセンサのデバイス加熱部200において、500℃加熱時の反り量 WA_2 のシミュレーション結果は、1.2 μ mであった。すなわち、反り量は、約70%低減されている。

[0114] 固体電解質層（YSZ）4上にムライトを5 μ m形成した実施の形態に係る限界電流式ガスセンサのデバイス加熱部200において、500℃加熱時の反り量 WA_2 を示す模式的鳥瞰図は、図30（a）に示すように表され、図

30 (a) に対応した模式的断面図は、図30 (b) に示すように表される。図30 (a) ・図30 (b) は、実施の形態に係る限界電流式ガスセンサのデバイス加熱部200を表しており、梁構造のシリコン基板1の厚さは10 μm 、固体電解質層 (YSZ) 4の厚さは2 μm である。デバイス加熱部200のサイズは、幅Wは200 μm 、長さLは500 μm である。

[0115] 固体電解質層 (YSZ) 4上にムライトを5 μm 形成した実施の形態に係る限界電流式ガスセンサのデバイス加熱部200において、500℃加熱時の反り量 WA_3 のシミュレーション結果は、0.2 μm であった。すなわち、反り量は、約95%低減されている。

[0116] なお、上記のシミュレーションにおいては、固体電解質層 (YSZ) 4のヤング率は210 GPa、線熱膨張係数は $10 \times 10^{-6}/\text{K}$ としている。また、梁構造のシリコン基板1のヤング率は185 GPa、線熱膨張係数は $3.35 \times 10^{-6}/\text{K}$ としている。ムライトのヤング率は170 GPa、線熱膨張係数は $2.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ としている。また、ムライトの成分は、 Al_2O_3 - 66 mol % SiO_2 である。

[0117] 以上のシミュレーション結果より、応力緩和用低熱膨張膜6・6 (5U) ・6 (5D) や反り抑制用多孔質絶縁膜10・10 (5U) ・10 (5D) に対応した層であるムライトを形成することによって、反り量を低減可能であることがわかる。

[0118] (YSZ焼成温度)

実施の形態に係る限界電流式ガスセンサの固体電解質層 (YSZ) 4の形成において、YSZ - 10 wt % SiO_2 を1200℃焼成した状態の断面SEM写真例は、図31に示すように表され、YSZ - 10 wt % SiO_2 を1300℃焼成した状態の断面SEM写真例は、図32に示すように表される。ここで、固体電解質層 (YSZ) 4は、実験上シリコン基板上に形成されたシリコン酸化膜上に、厚さ約1 μm で形成されている。

[0119] 焼成温度1200℃の写真 (図31) に比べ、焼成温度1300℃の写真 (図32) では、固体電解質層 (YSZ) 4が緻密化されている。このよう

な固体電解質層（ＹＳＺ）４の緻密化によって、電流の表面伝導成分は、１桁以上低減化可能である。ここで、表面伝導電流とは、酸化物表面の水の吸着層で陽子を１個の水分子から次に水分子に転送し、これによって、表面吸着したオキソニウムイオン（ H_3O^+ ）をチェイン反応の方向に沿って移送するという、グロットウスのチェイン反応によって生じる電気伝導である。

[0120] 実施の形態に係る限界電流式ガスセンサにおいては、梁構造上への素子作製により、デバイス加熱部を小面積かつ薄層化して低消費電力化を図ることができる。

[0121] また、実施の形態に係る限界電流式ガスセンサにおいては、センサ部分を電極／安定化ジルコニア膜／電極の縦型構造化して、イオン伝導の向上・表面伝導成分の低減化を図ると共に、最表面に低熱膨張絶縁膜形成することで、加熱・冷却時の梁構造の反りを小さくし、耐久性を向上可能である。

[0122] また、実施の形態に係る限界電流式ガスセンサにおいては、イットリウム安定化ジルコニア（ＹＳＺ）をスパッタや印刷で形成可能である。特に印刷を用いると、安価に量産することができる。また、イットリウム安定化ジルコニア（ＹＳＺ）は、分散処理および焼結助剤の添加により、シリコン基板上にＹＳＺ緻密膜を形成可能である。この緻密化により、表面伝導成分を低減し、良好な限界電流特性が発現させてセンサ感度を向上することができる。

[0123] （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３３に示すように表される。図３３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。

[0124] 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３４に示すように表される。図３４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。

[0125] (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 35 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。

[0126] 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 35 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 35 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 35 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 35 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 35 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35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35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35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35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。

[0127] (センサパッケージ)

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36に示すように表される。

[0128] 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36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。

[0129] 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。

[0130] (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37に示すように表される。図37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。

[0131] 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。

[0132] [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、この発明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。

[0133] このように、本発明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

[0134] 本発明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

- [0135] 1、1 A…基板
2…マイクロヒータ
3…ガス取り込み膜
4、4 A…固体電解質層
5 U…多孔質上部電極（陰極）
5 D…多孔質下部電極（陽極）

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

8…絶縁膜

10、10（5 U）、10（5 D）…反り抑制用多孔質絶縁膜

12、12 A…限界電流式ガスセンサ

18…検出回路

90…サーミスタ部

92…YSZセンサ部（限界電流式ガスセンサ）

94…AD／DA変換部

96…センサパッケージ

100…積層膜

131…パッケージの蓋

132…貫通穴

141…パッケージの本体

142…限界電流式ガスセンサのチップ

143…ボンディングワイヤ

151…センサ類

152…無線モジュール

153…マイコン

154…エネルギーハーベスタ電源

200…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] 基板と、
前記基板上に配置された多孔質下部電極と、
前記多孔質下部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下部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、前記多孔質下部電極に対向し、前記基板に対して実質的に縦方向に配置された多孔質上部電極と
を備え、前記絶縁膜は、前記固体電解質層の端面と前記多孔質下部電極との間を非接触化し、酸素（O）イオンの前記固体電解質層端面からの取り込みを抑制し、前記多孔質上部電極と前記多孔質下部電極との間の表面伝導電流成分を低減化可能であることを特徴とする限界電流式ガスセンサ。
- [請求項2] 前記多孔質上部電極と前記多孔質下部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1に記載の限界電流式ガスセンサ。
- [請求項3] 前記多孔質上部電極上に配置された第1 応力緩和用低熱膨張膜と、
前記多孔質下部電極上に配置された第2 応力緩和用低熱膨張膜と、
前記固体電解質層上に配置された第3 応力緩和用低熱膨張膜と
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。
- [請求項4] 平面視において、前記第1 応力緩和用低熱膨張膜と前記第3 応力緩和用低熱膨張膜との間に跨って、前記多孔質上部電極上に配置された第1 反り抑制用多孔質絶縁膜と、
平面視において、前記第2 応力緩和用低熱膨張膜と前記第3 応力緩和用低熱膨張膜との間に跨って、前記多孔質下部電極上に配置された

第2 反り抑制用多孔質絶縁膜と

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。

[請求項5] 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1～4のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項6] 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5に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項7] 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5に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項8] 前記マイクロヒータは、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あることを特徴とする請求項5～7のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項9] 前記多孔質下部電極および前記多孔質上部電極は、印刷、蒸着もしくはスパッタにより形成されたPt電極であ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。

[請求項10] 前記絶縁膜は、 Al_2O_3 、 $Al_2O_3-SiO_2$ 、 $YSZ-SiO_2$ 、もしくは $YSZ-Al_2O_3$ のいずれかであることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項11] 前記固体電解質層は、 YSZ 、 $YSZ-SiO_2$ 、もしくは $YSZ-Al_2O_3$ 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1～10のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項12] 前記第1 応力緩和用低熱膨張膜、前記第2 応力緩和用低熱膨張膜および前記第3 応力緩和用低熱膨張膜は、検出するガス量によって、膜密度を調整可能であることを特徴とする請求項3または4に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項13] 前記第1 応力緩和用低熱膨張膜、前記第2 応力緩和用低熱膨張膜および前記第3 応力緩和用低熱膨張膜は、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あることを特徴とする請求項

1 2 に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項14] 前記第1 応力緩和用低熱膨張膜、前記第2 応力緩和用低熱膨張膜および前記第3 応力緩和用低熱膨張膜は、 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を備えることを特徴とする請求項1 2 または1 3 に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項15] 前記第1 反り抑制用多孔質絶縁膜および前記第2 反り抑制用多孔質絶縁膜は、 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を備えることを特徴とする請求項4 に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項16] 前記基板上に配置されたガス取り込み膜を備え、
前記多孔質下部電極は、前記ガス取り込み膜上に配置されたことを特徴とする請求項1 ～1 5 のいずれか1 項に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項17] 前記ガス取り込み膜は、 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あることを特徴とする請求項1 6 に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項18] 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2 に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項19] 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2 に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項20] 前記基板は、MEMS 梁構造を備えることを特徴とする請求項1 ～1 9 のいずれか1 項に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項21] 前記基板は、厚さ $10\mu\text{m}$ 以下の Si 基板であることを特徴とする請求項2 0 に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項22] 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1 ～2 1 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] 前記梁構造体は、MEMS により形成された厚さ $10\mu\text{m}$ 以下の梁

構造体であることを特徴とする請求項 22 に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項24] 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 22 または 23 に記載の限界電流式ガスセンサ。

[請求項25] 基板上に多孔質下部電極を形成する工程と、
前記多孔質下部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下部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、前記多孔質下部電極に対向し、前記基板に対して実質的に縦方向に多孔質上部電極を形成する工程と
を有し、前記絶縁膜は、前記固体電解質層の端面と前記多孔質下部電極との間を非接触化し、酸素（O）イオンの前記固体電解質層端面からの取り込みを抑制し、前記多孔質上部電極と前記多孔質下部電極との間の表面伝導電流成分を低減化可能であることを特徴とする限界電流式ガスセンサの製造方法。

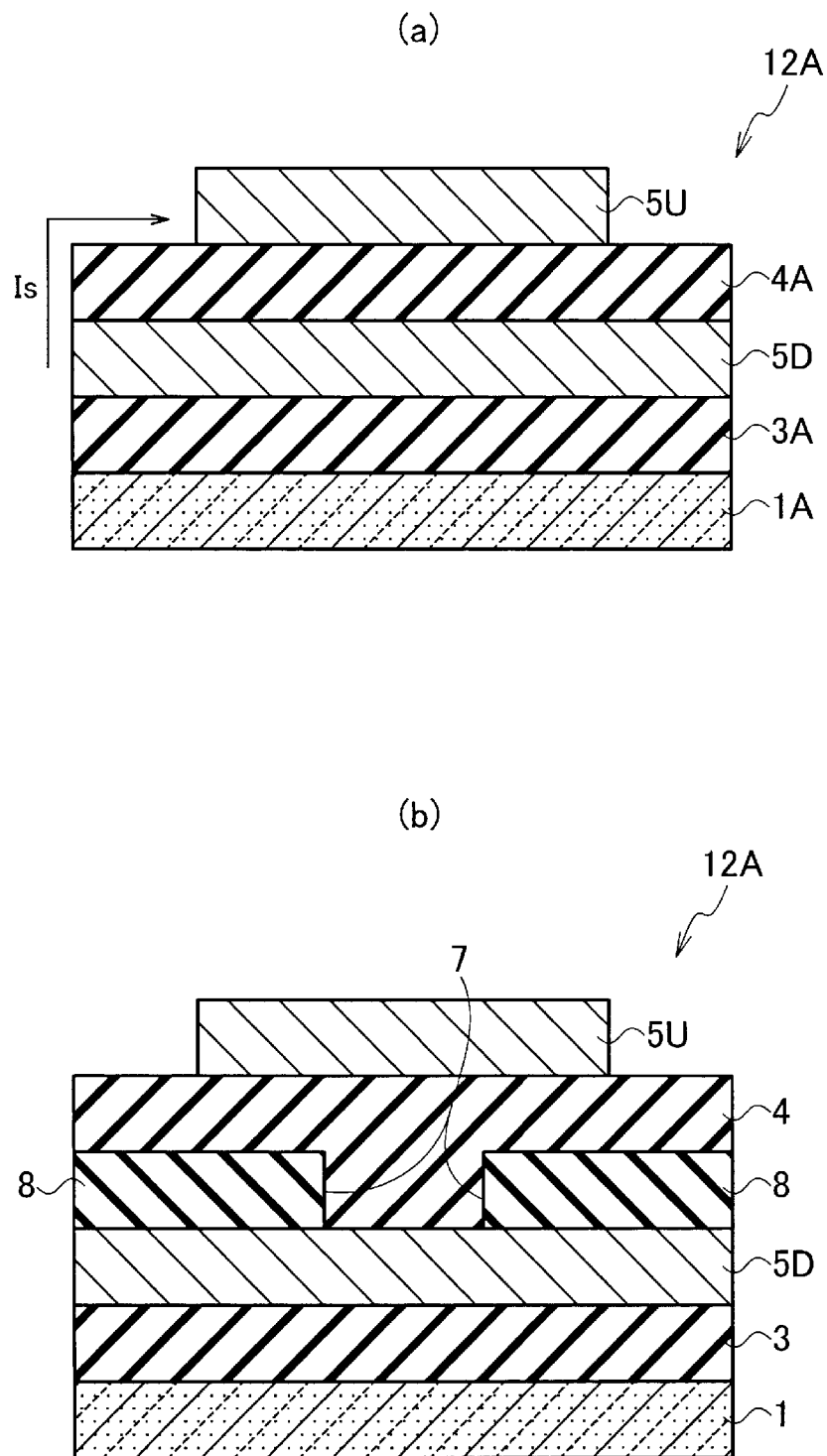
[請求項26] 前記多孔質上部電極上に第 1 応力緩和用低熱膨張膜を形成し、前記多孔質下部電極上に第 2 応力緩和用低熱膨張膜を形成し、前記固体電解質層上に第 3 応力緩和用低熱膨張膜を形成する工程を有することを特徴とする請求項 25 に記載の限界電流式ガスセンサの製造方法。

[請求項27] 平面視において、前記第 1 応力緩和用低熱膨張膜と前記第 3 応力緩和用低熱膨張膜との間に跨って、前記多孔質上部電極上に第 1 反り抑制用多孔質絶縁膜を形成する工程と、
平面視において、前記第 2 応力緩和用低熱膨張膜と前記第 3 応力緩和用低熱膨張膜との間に跨って、前記多孔質下部電極上に第 2 反り抑制用多孔質絶縁膜を形成する工程と
を有することを特徴とする請求項 26 に記載の限界電流式ガスセン

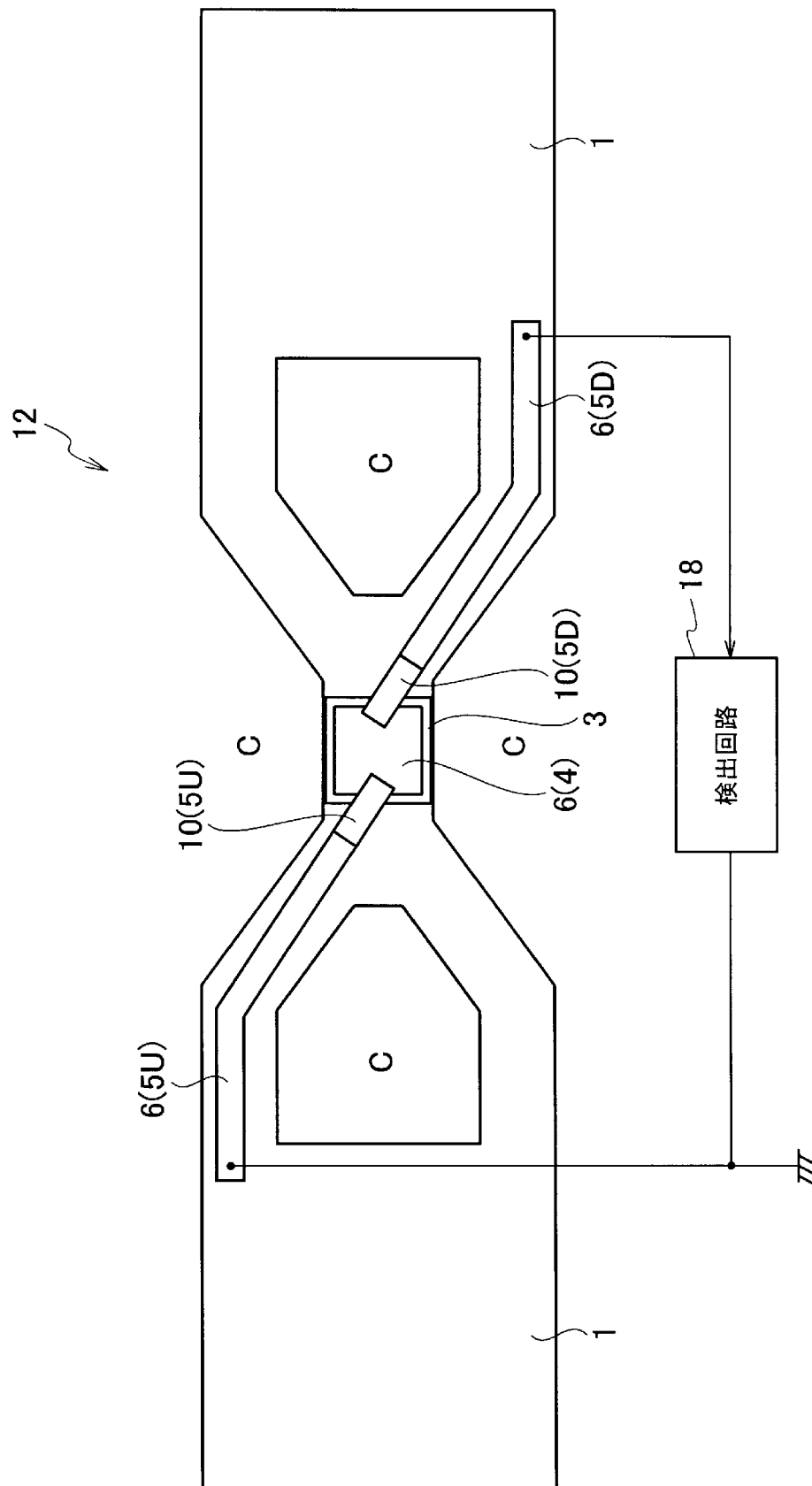
サの製造方法。

- [請求項28] 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27に記載の限界電流式ガスセンサの製造方法。
- [請求項29] 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25～28のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサの製造方法。
- [請求項30] 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25～28のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサの製造方法。
- [請求項31] 基板上にガス取り込み膜を形成する工程を有し、
前記多孔質下部電極は、前記ガス取り込み膜上に形成されることを特徴とする請求項25～30のいずれか1項に記載の限界電流式ガスセンサの製造方法。
- [請求項32] 請求項1～24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。

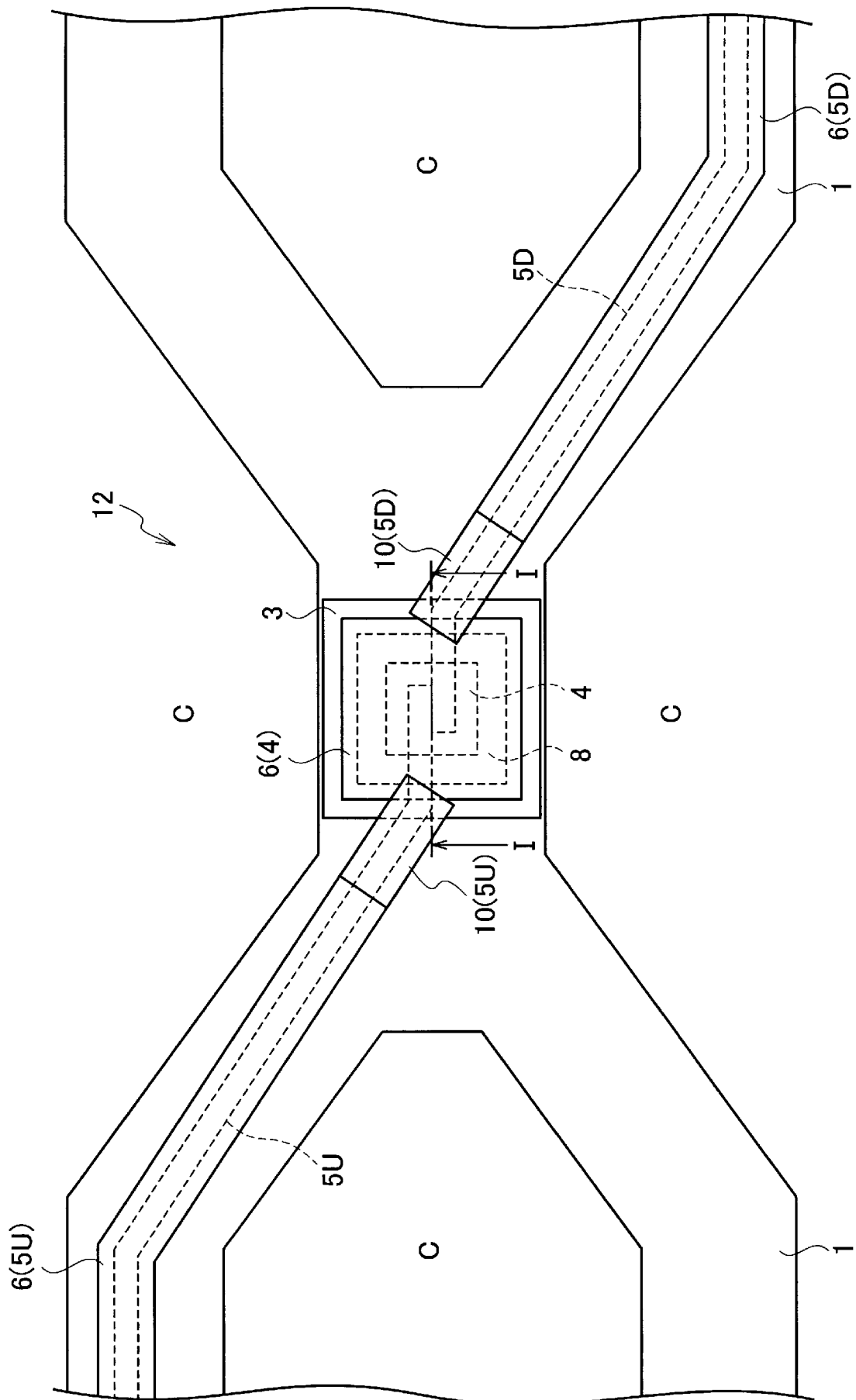
[図1]



[図2]

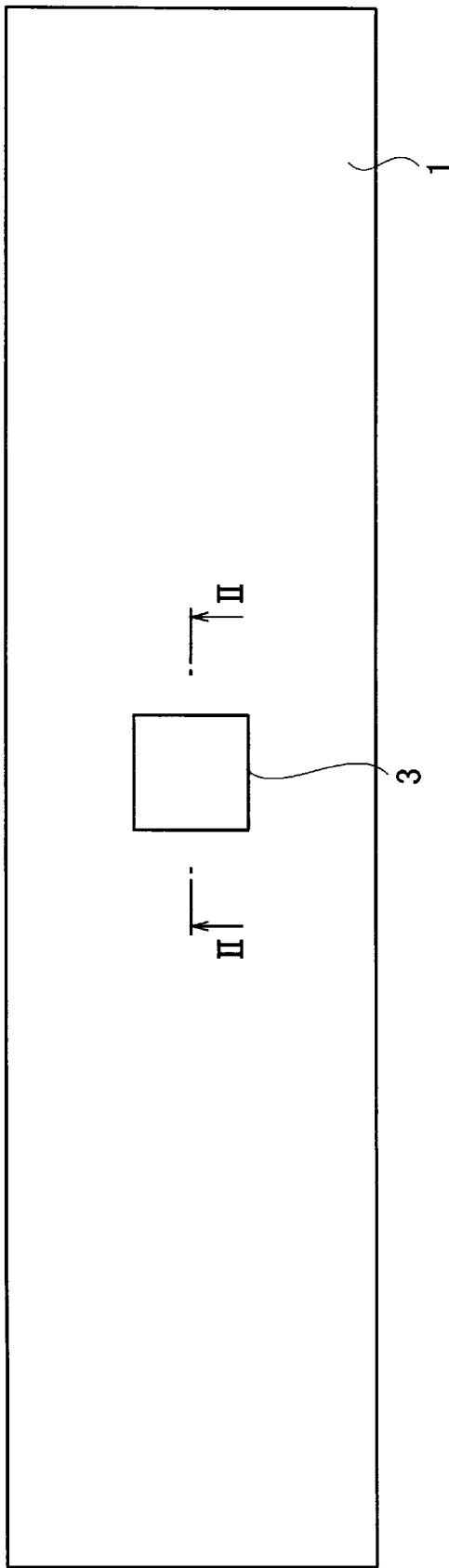


[図3]

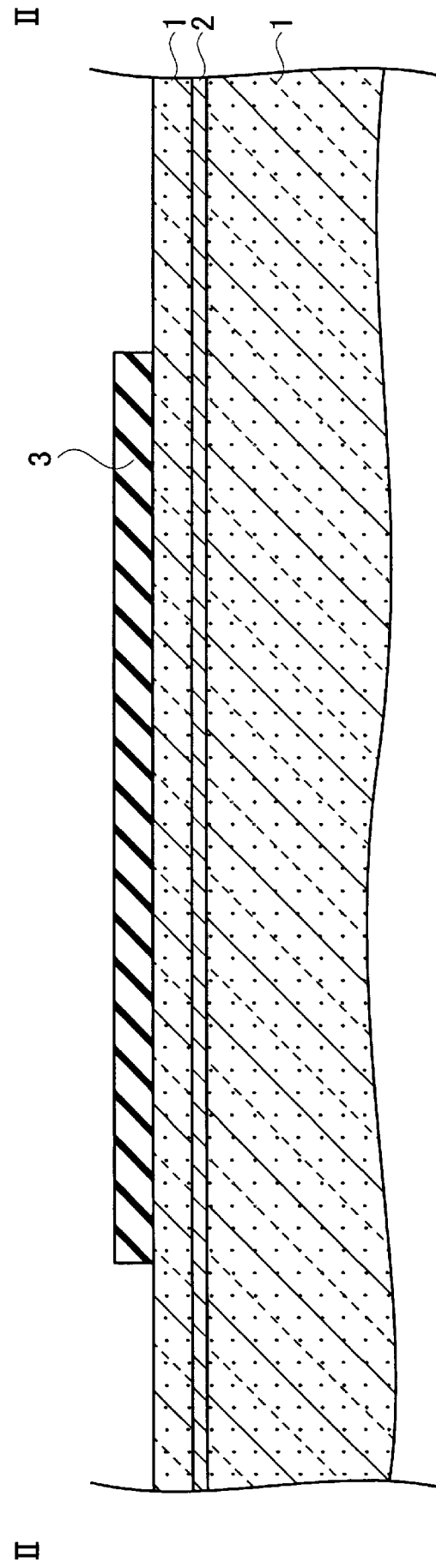


[図5]

(a)

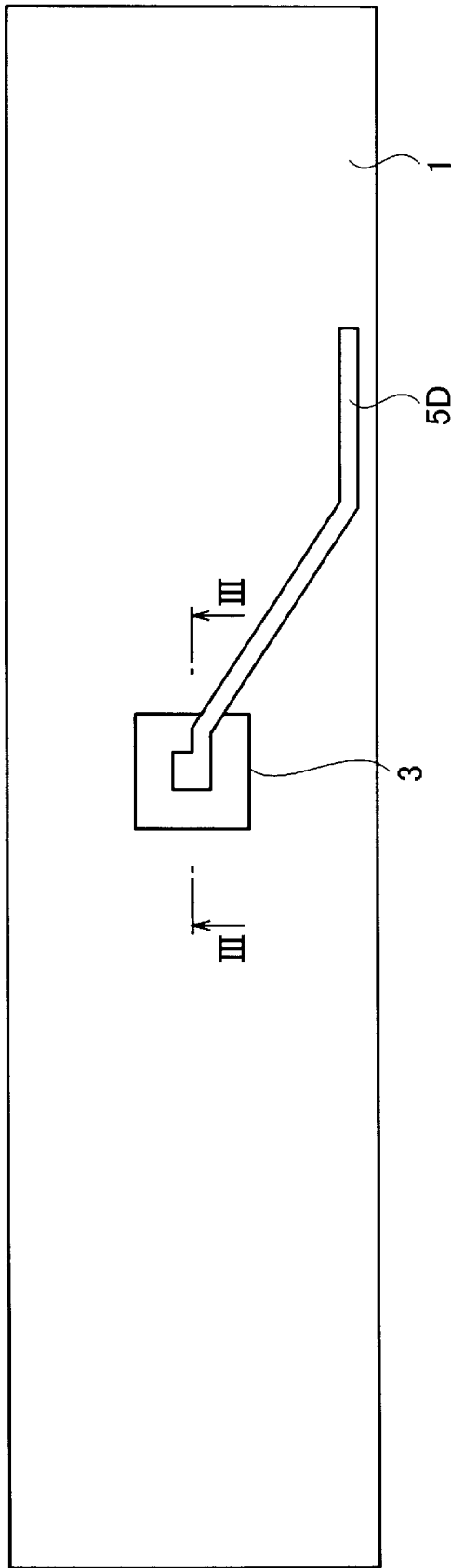


(b)

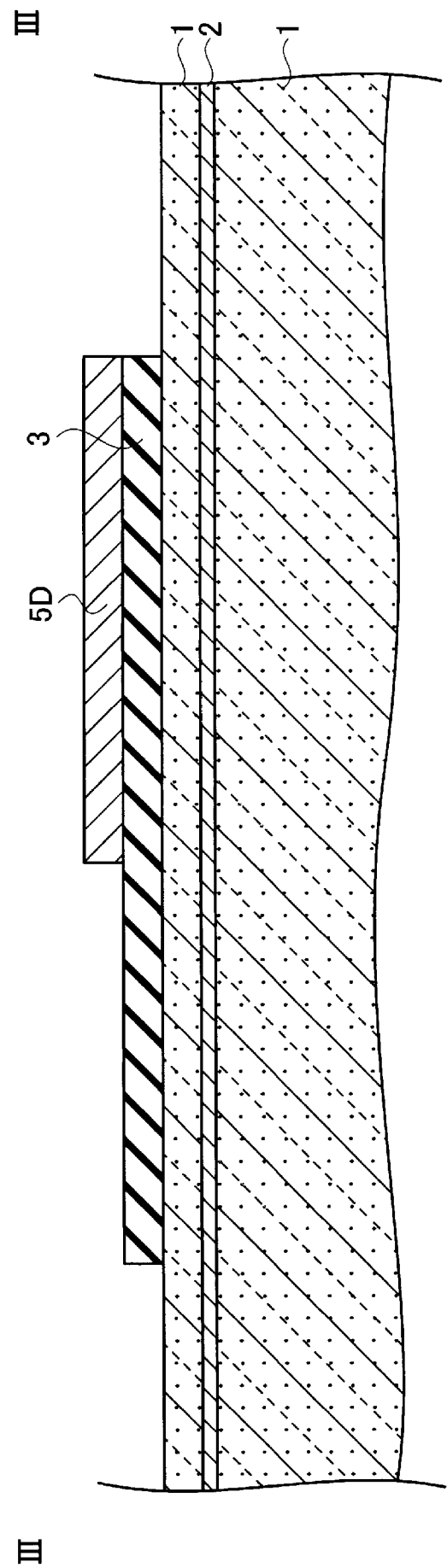


[図6]

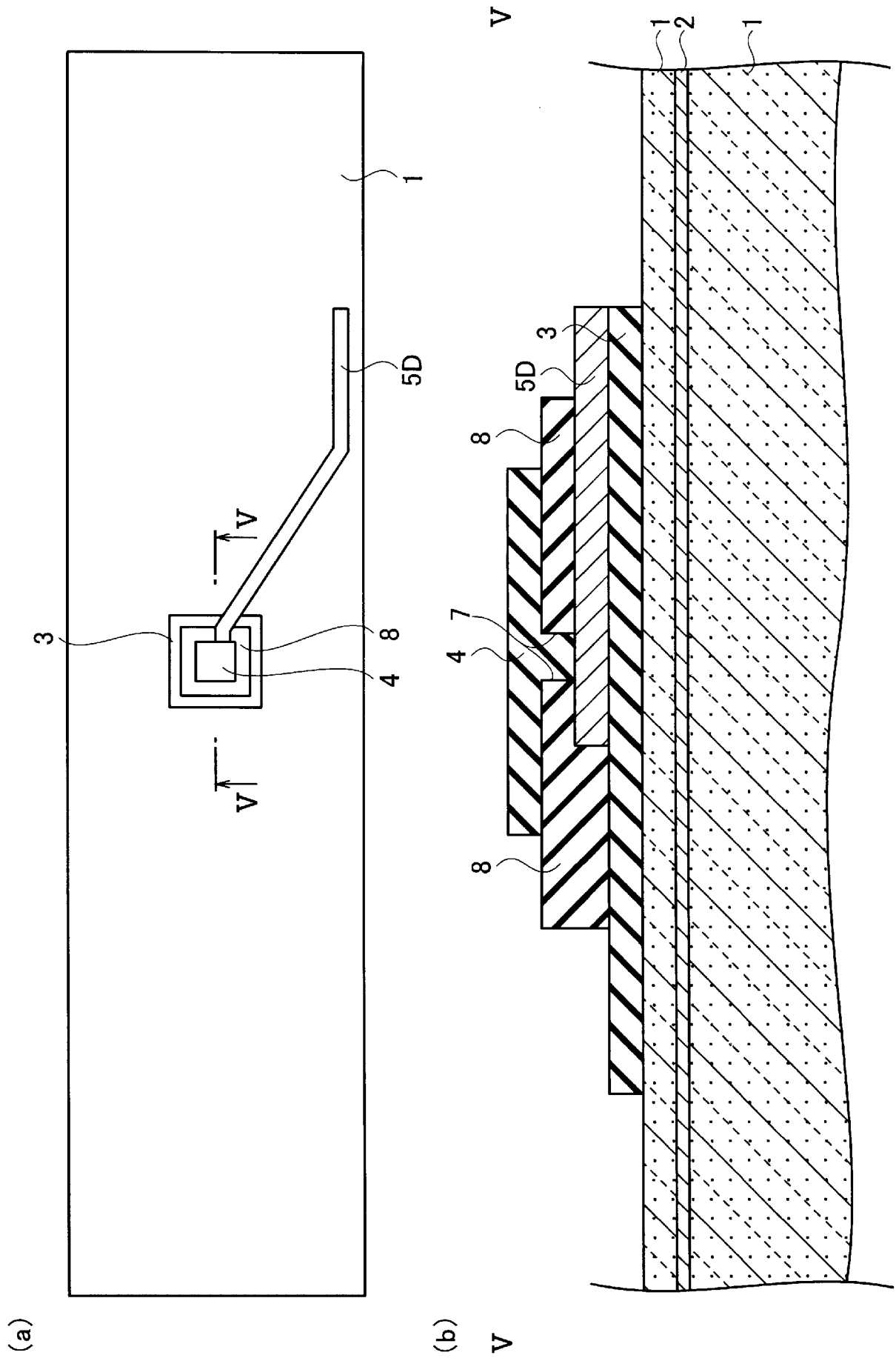
(a)



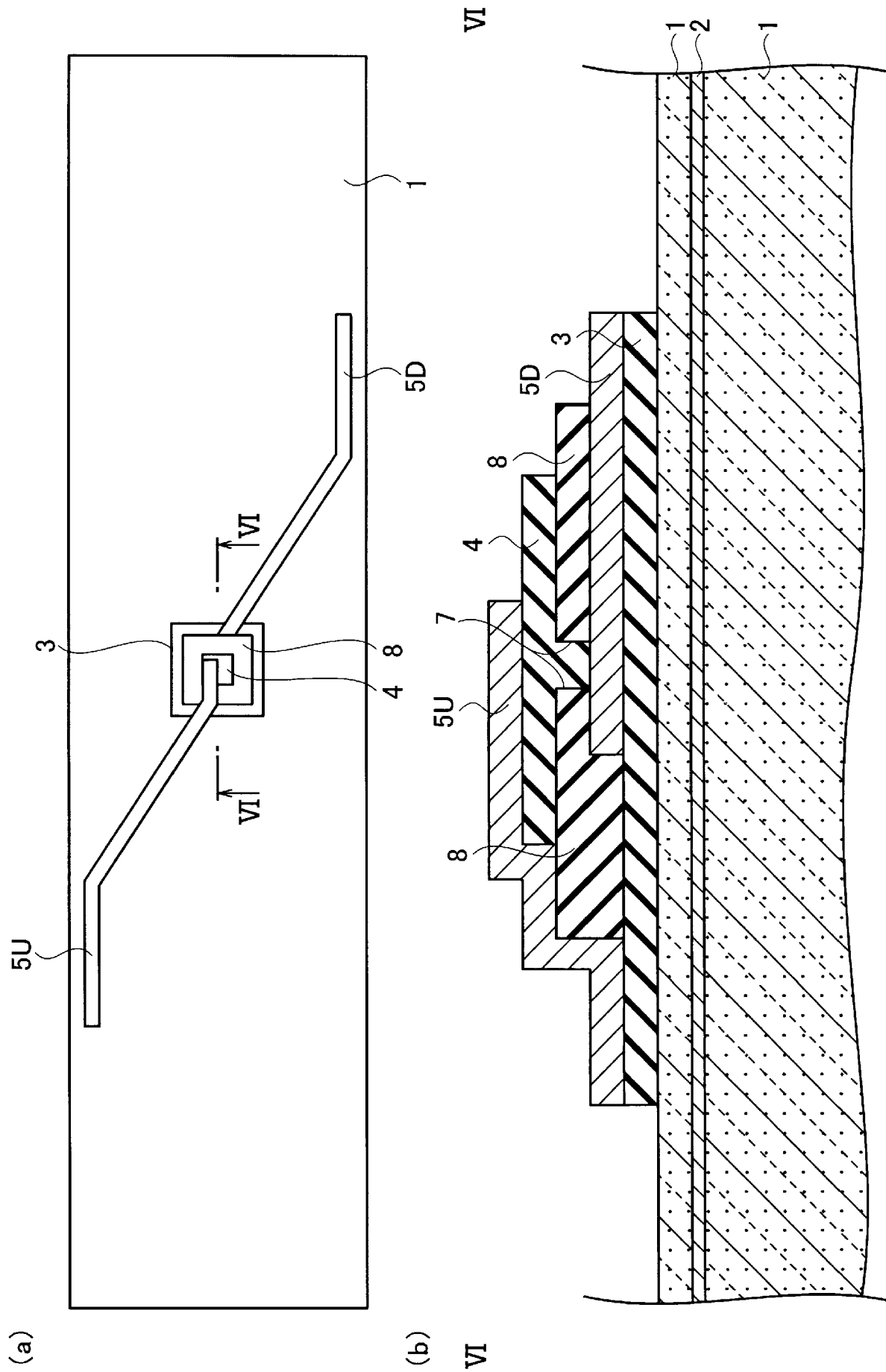
(b)



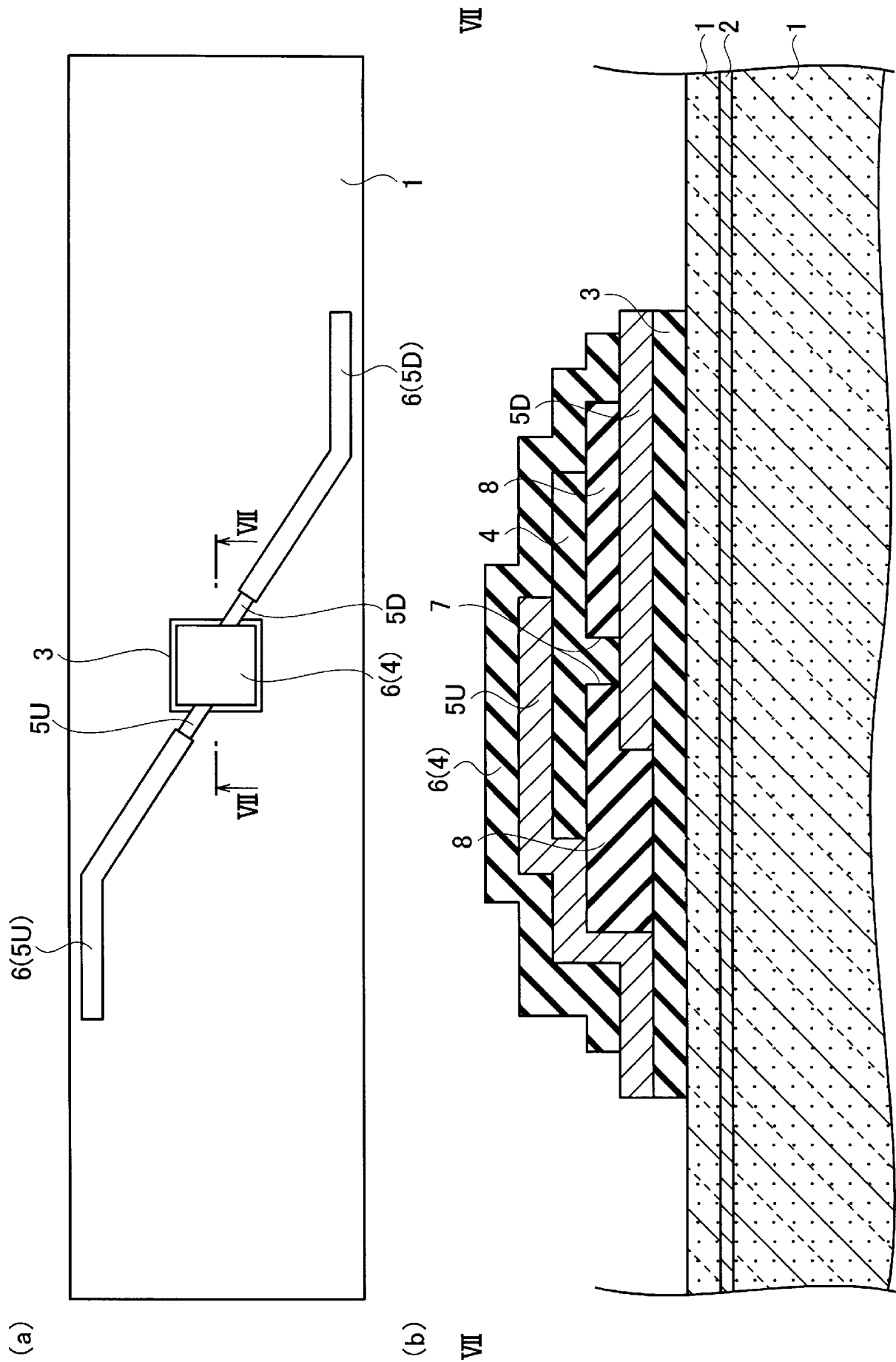
[図8]



[図9]



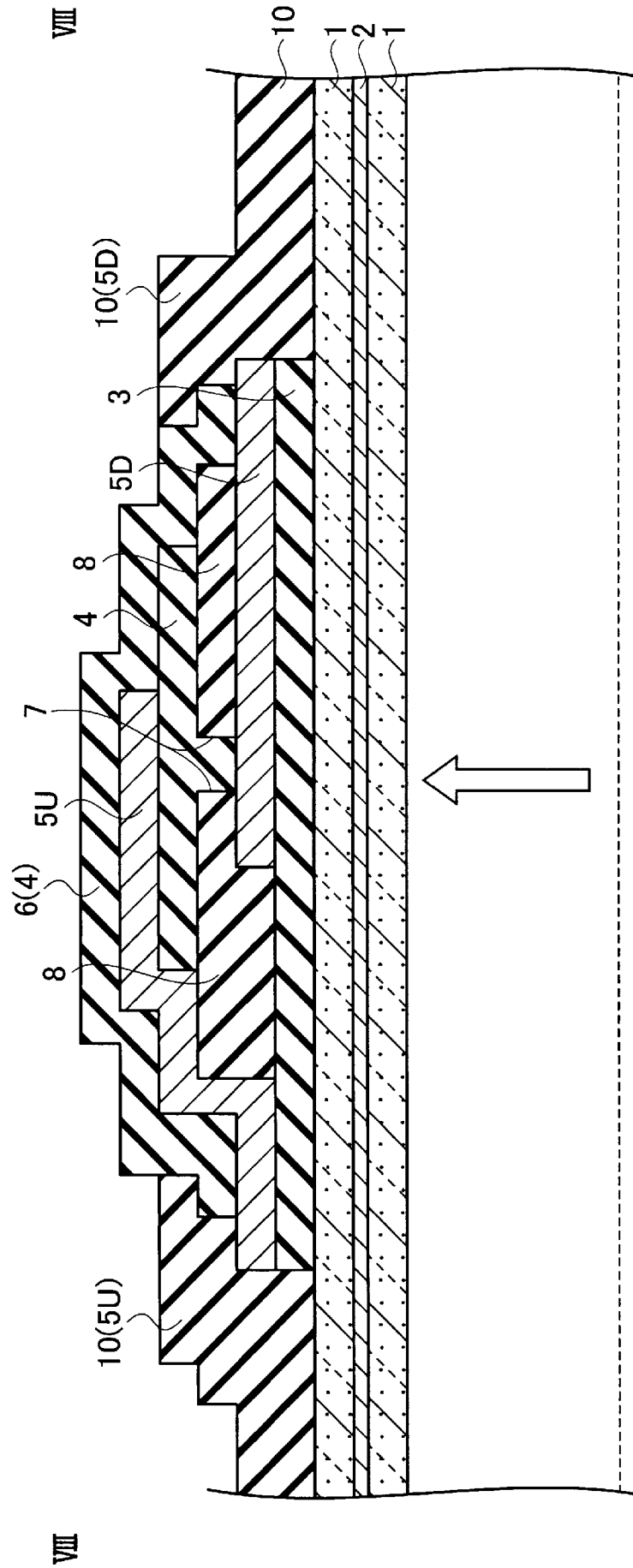
[図10]



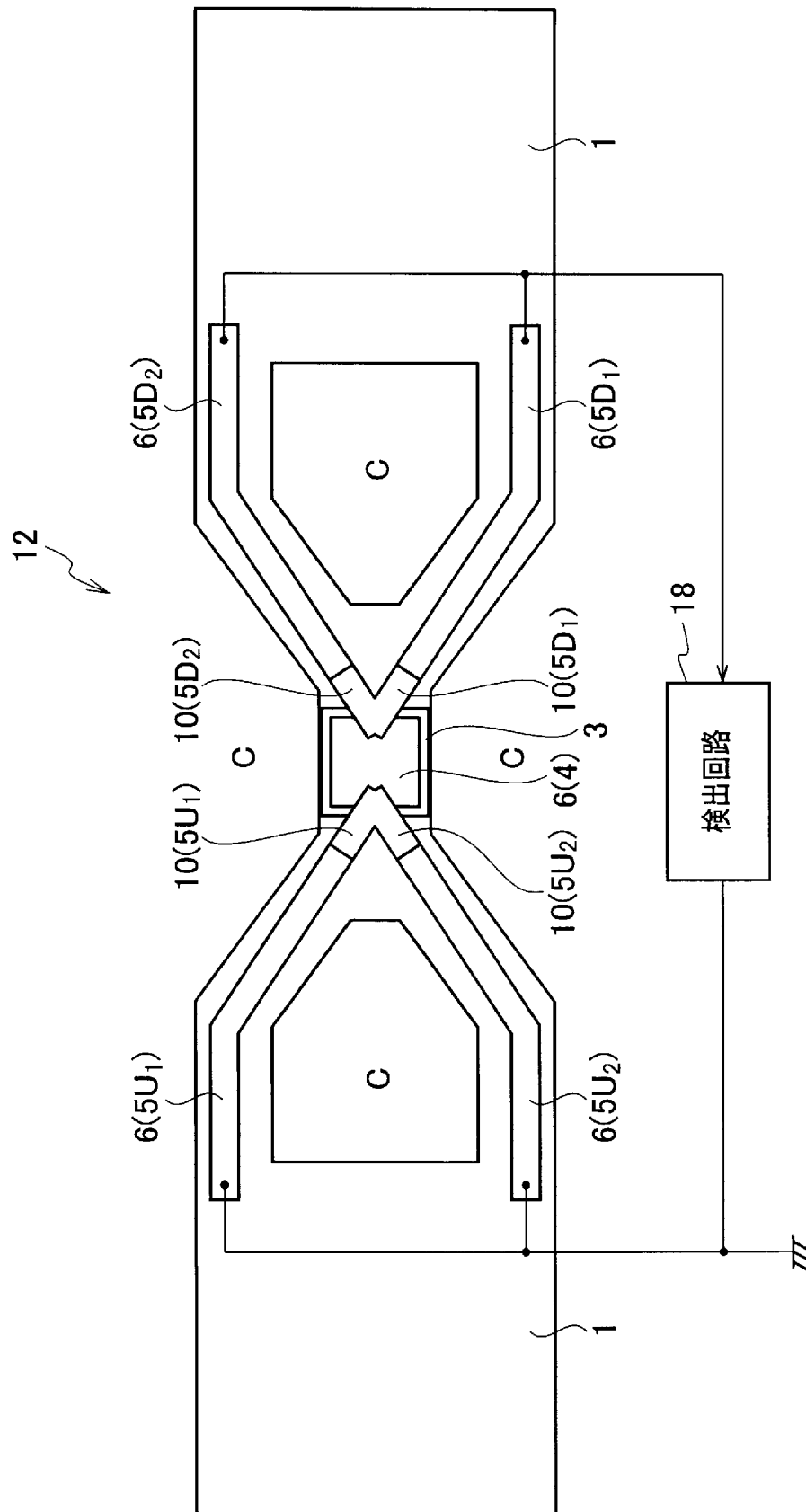
(a)



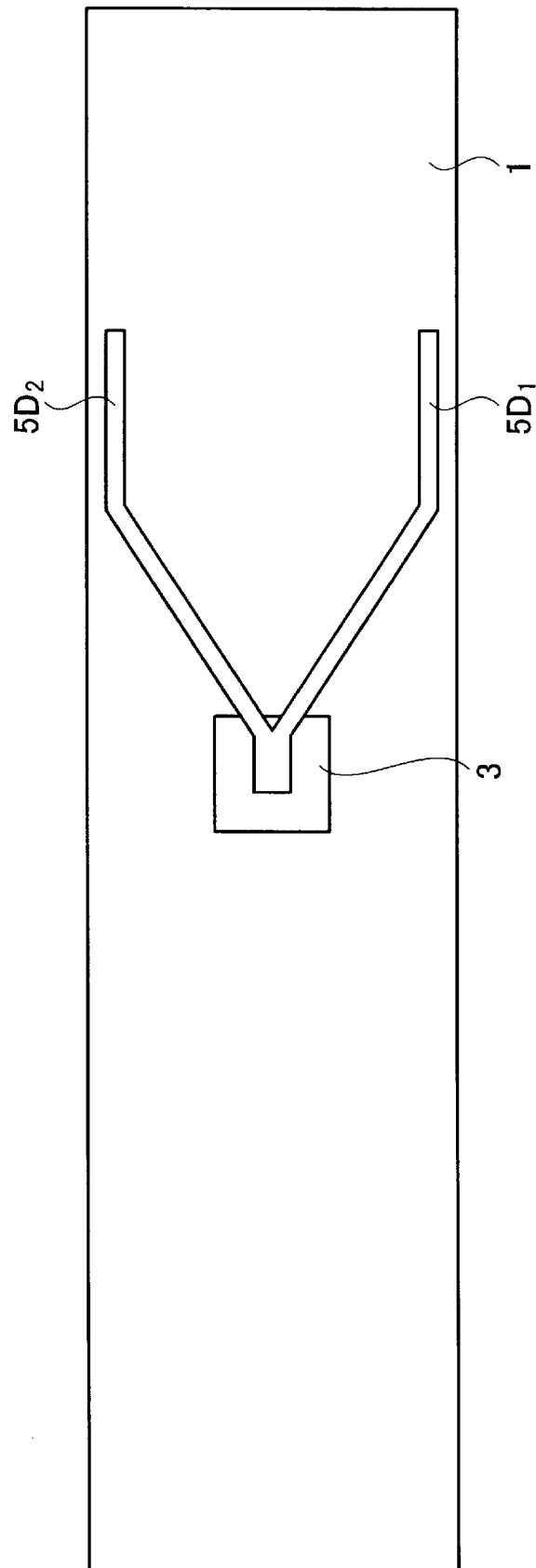
[図12]



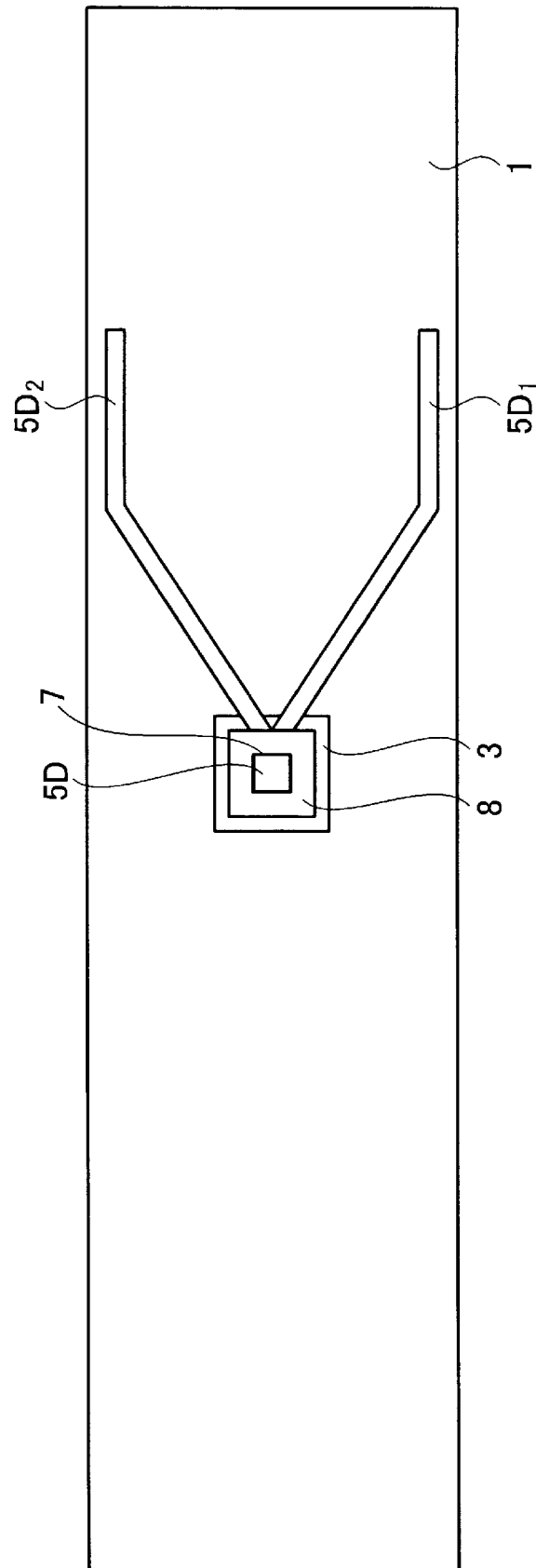
[図13]



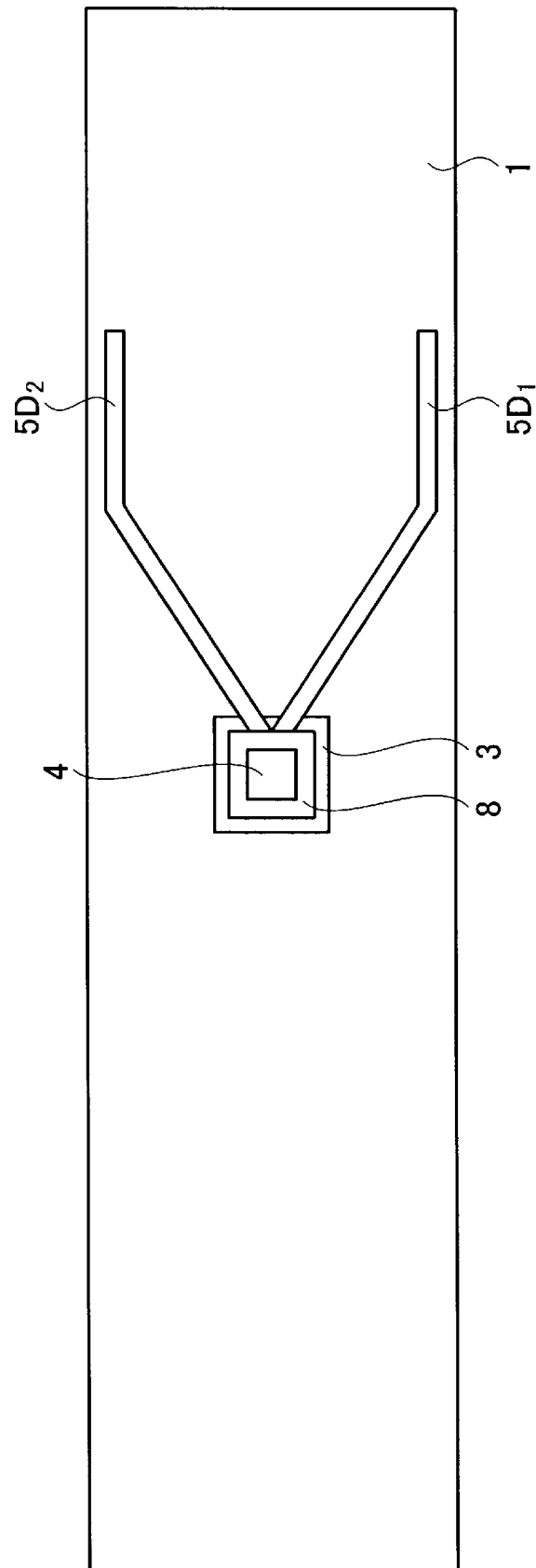
[図14]



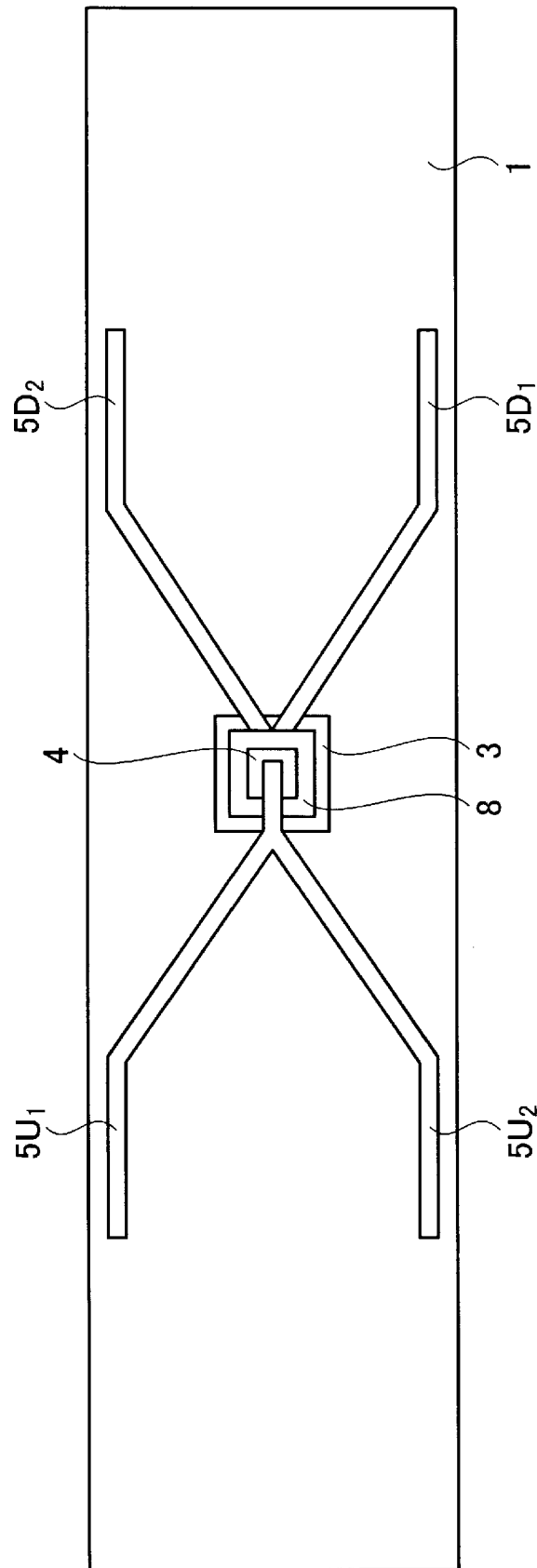
[図15]



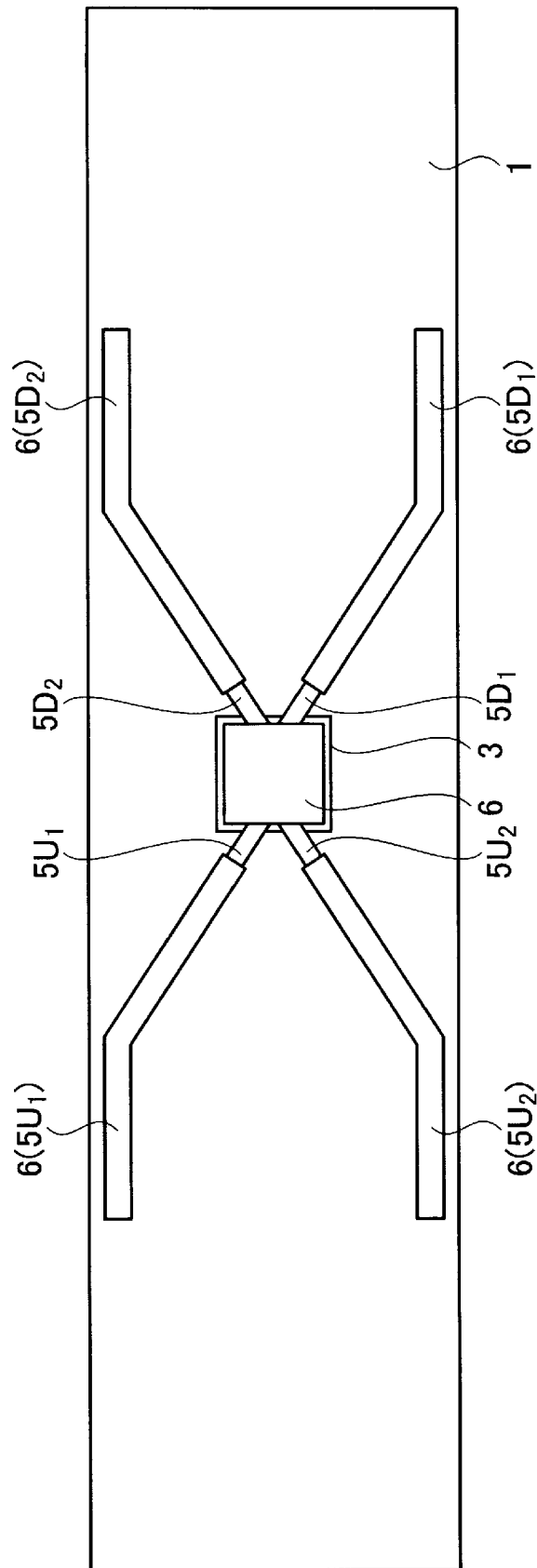
[図16]



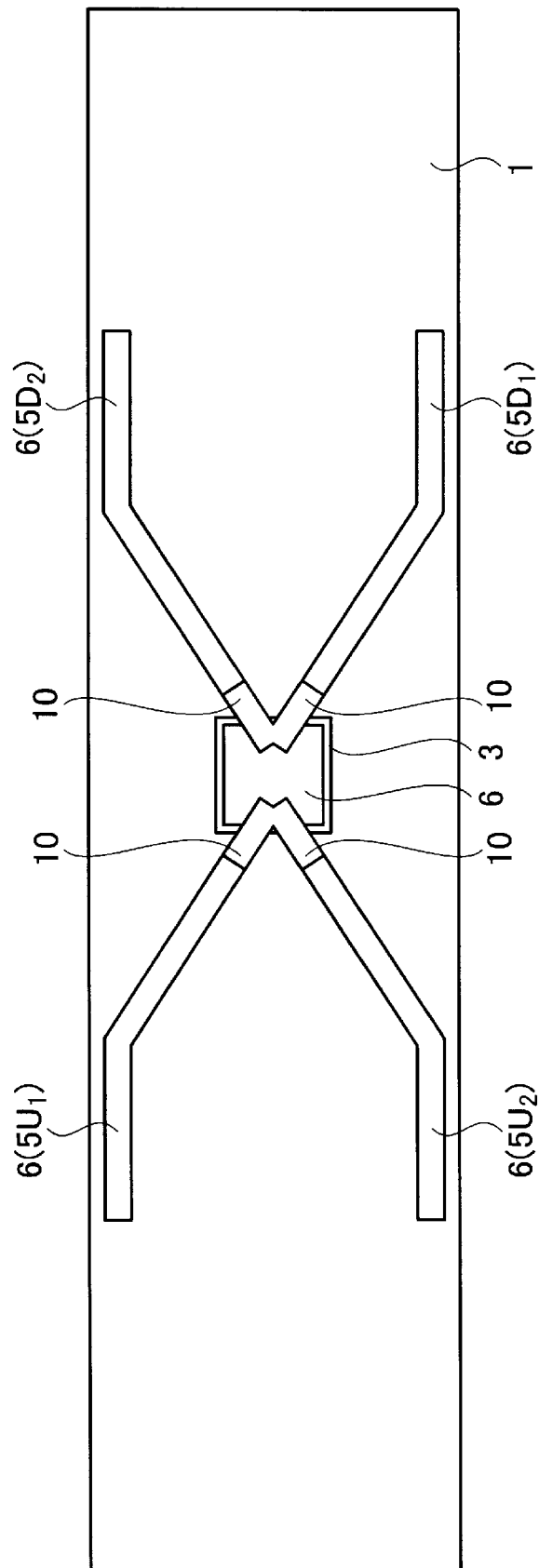
[図17]



[図18]

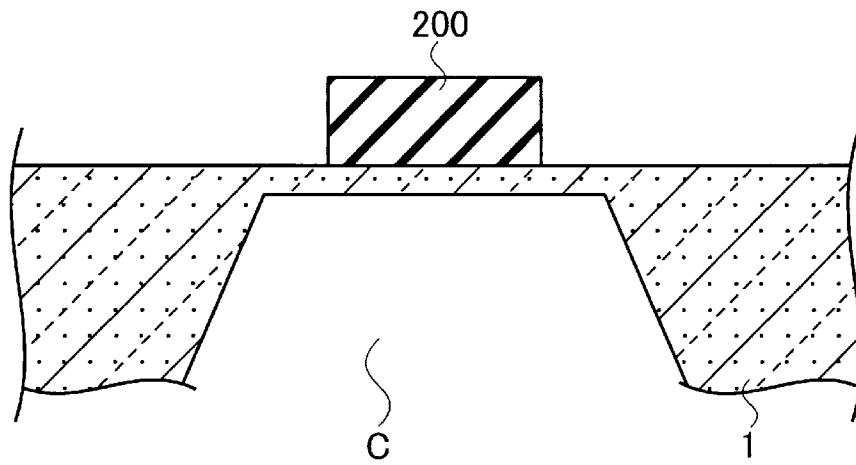


[図19]

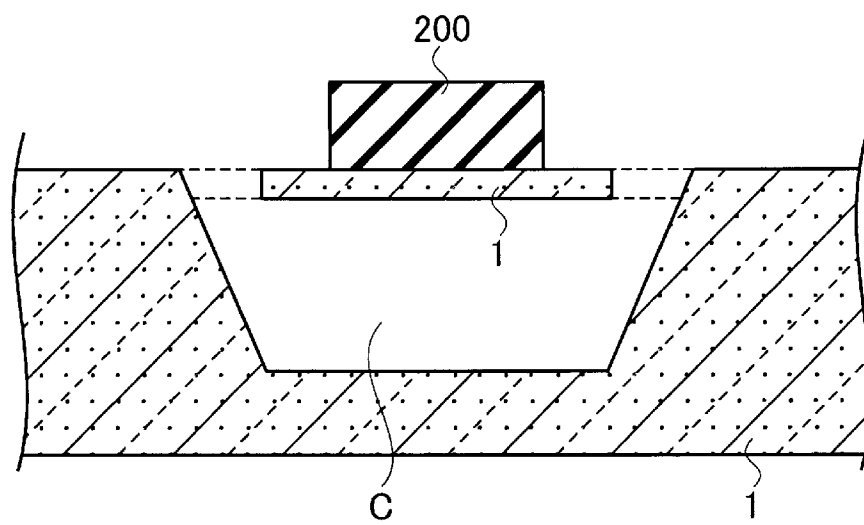


[図20]

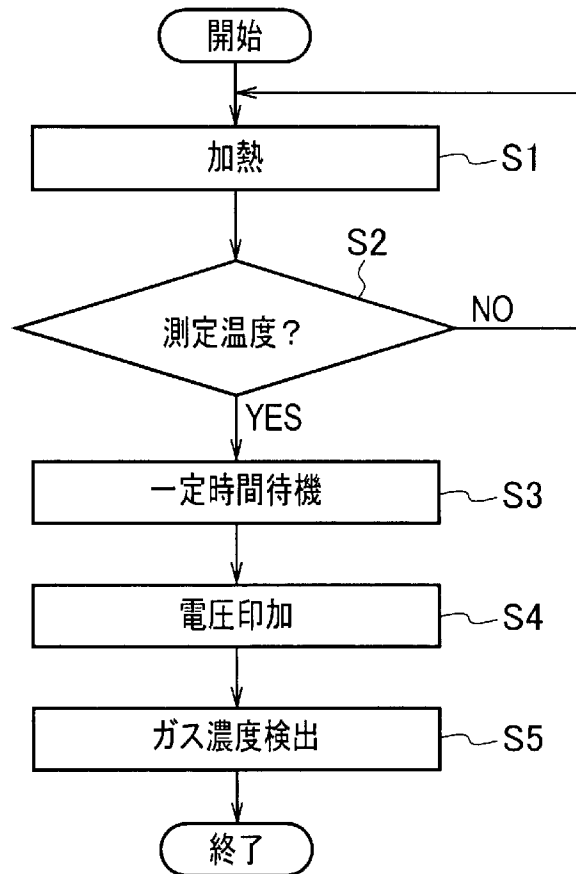
(a)



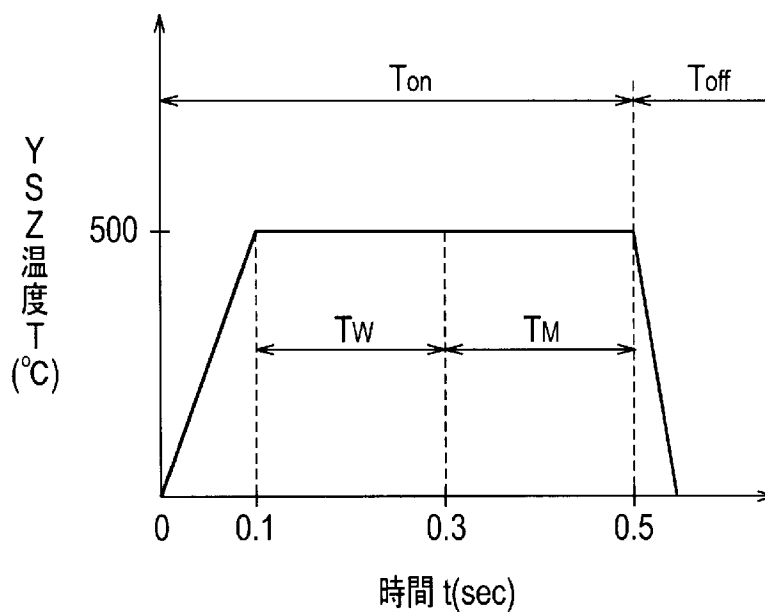
(b)



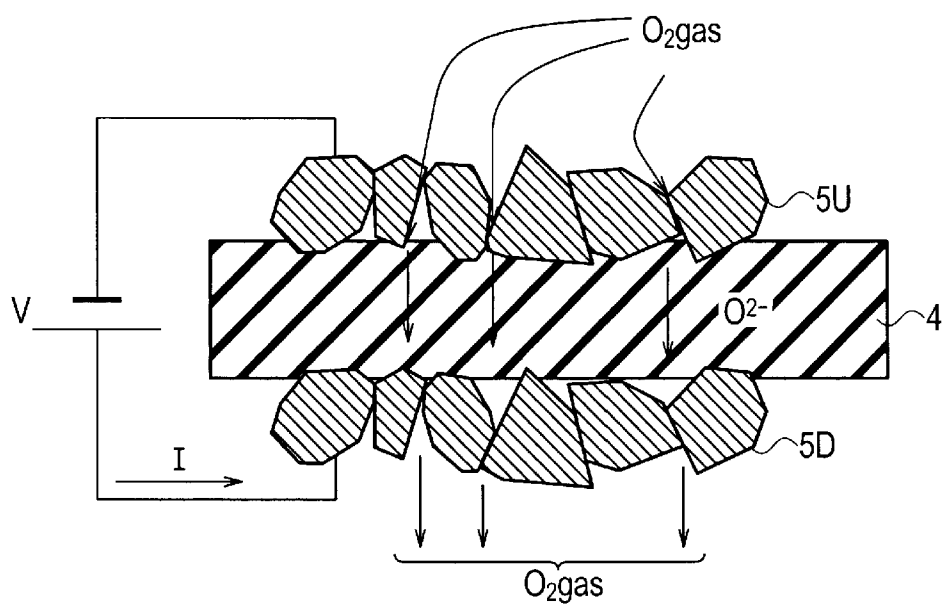
[図22]



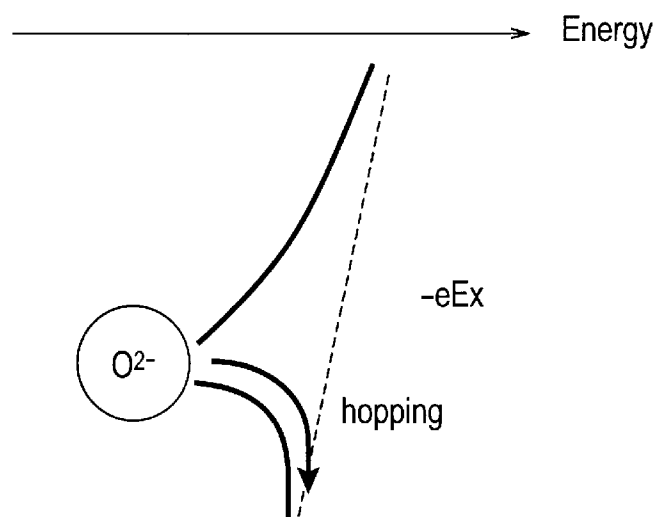
[図23]



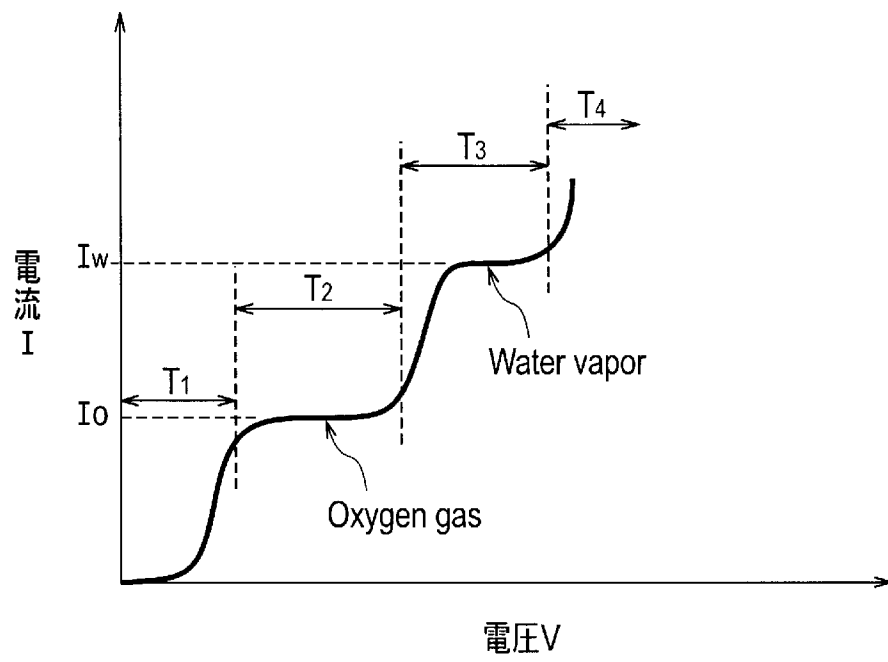
[図24]



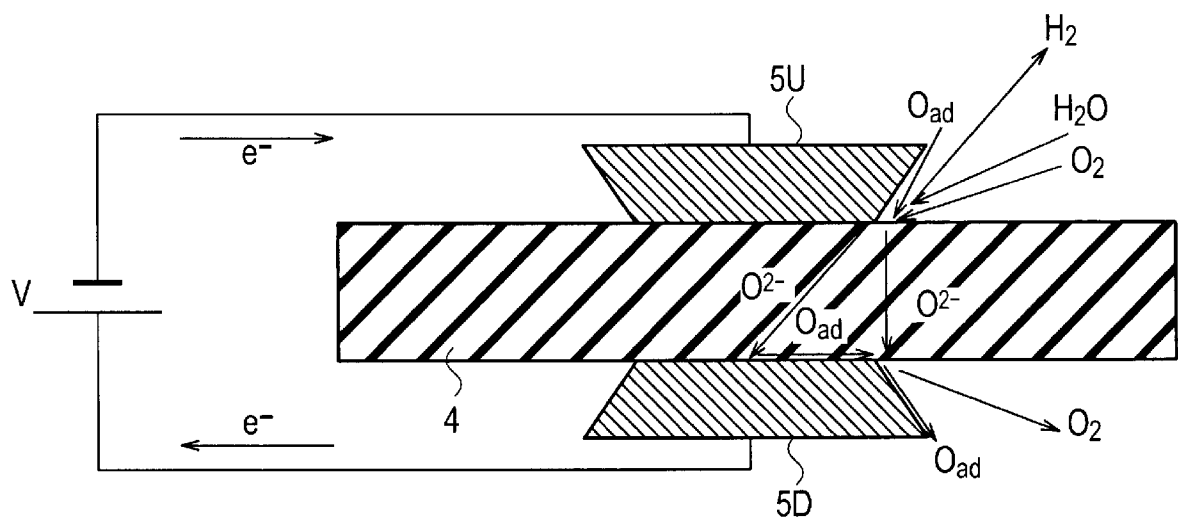
[図25]



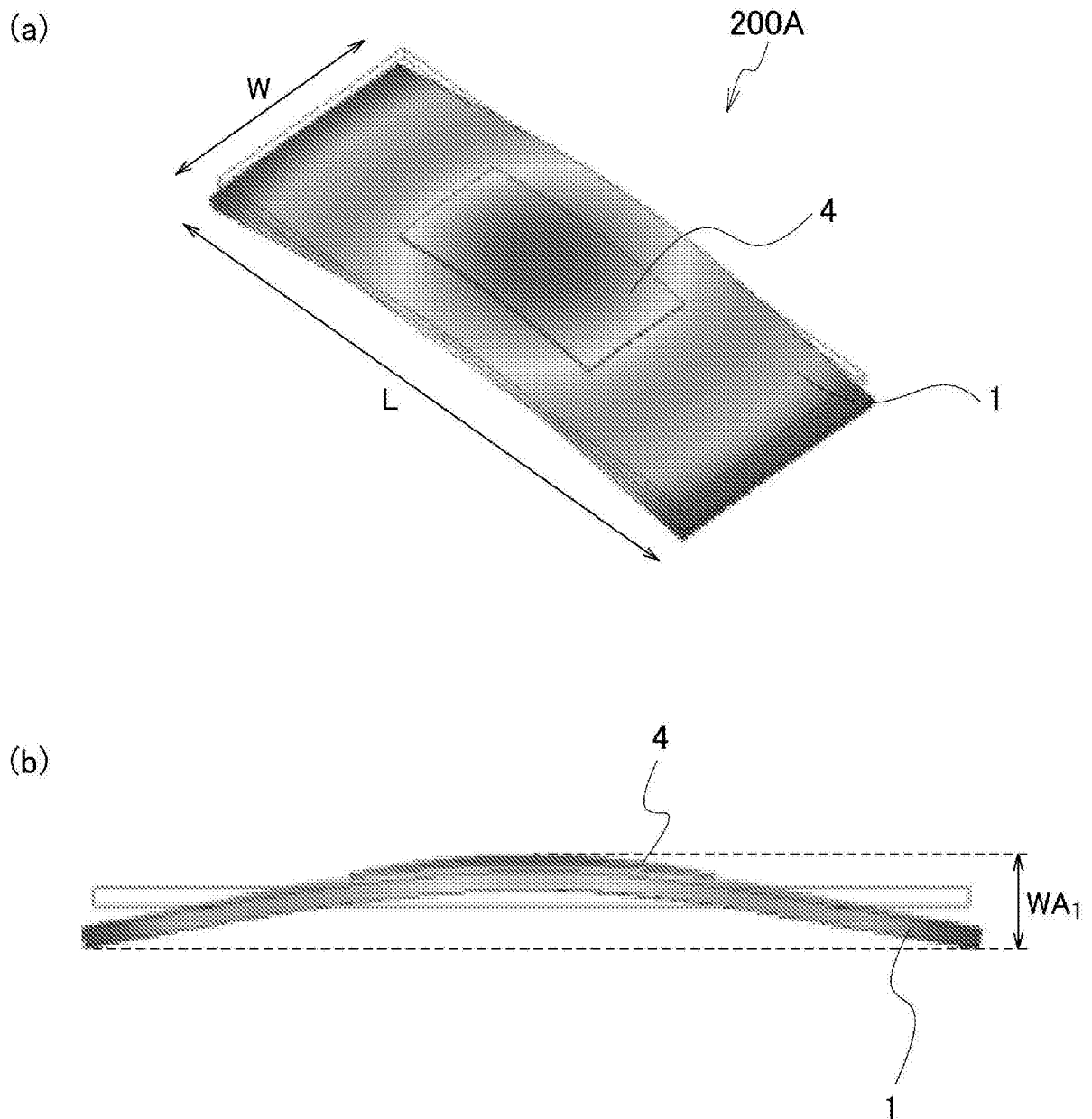
[図26]



[図27]

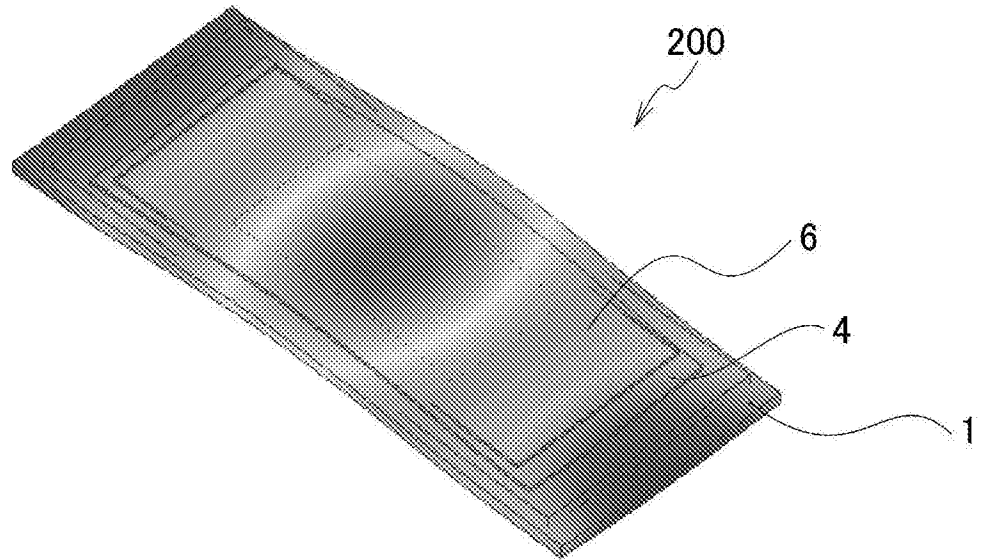


[図28]

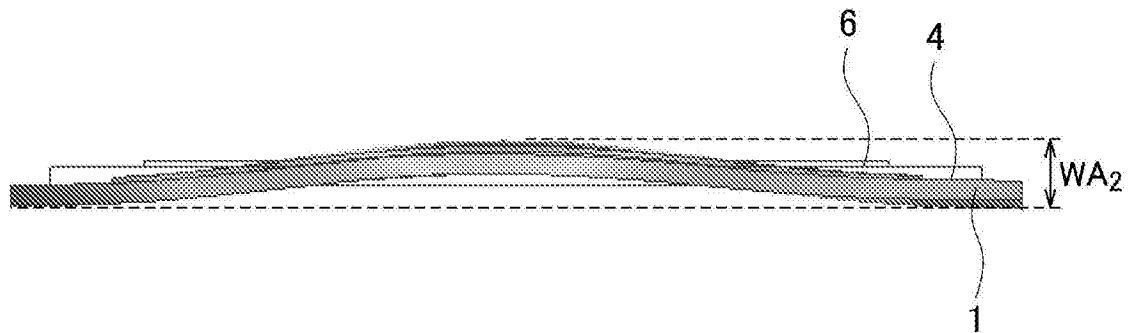


[図29]

(a)

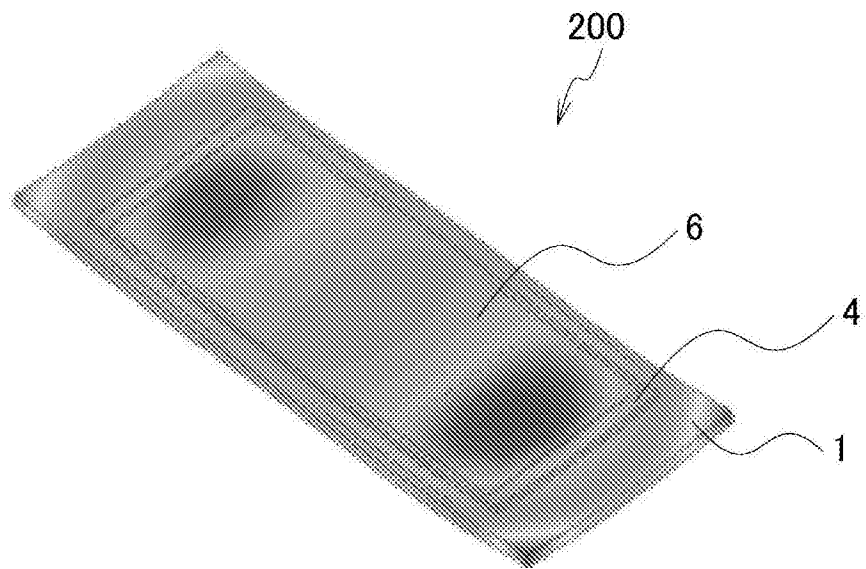


(b)

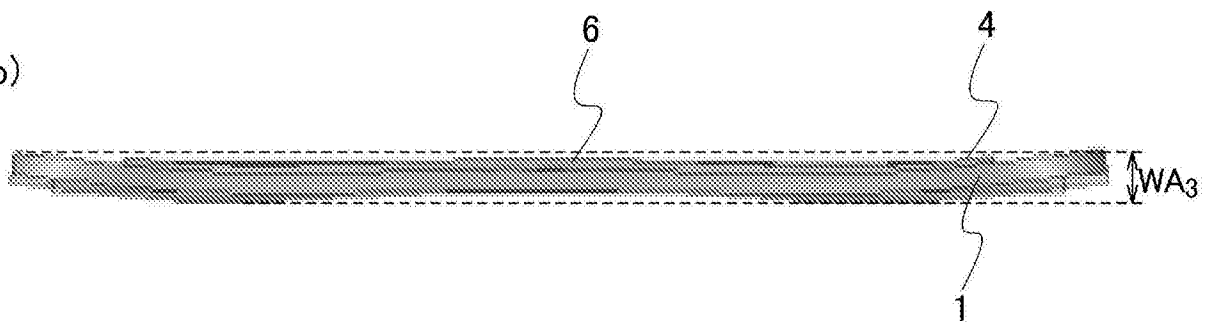


[図30]

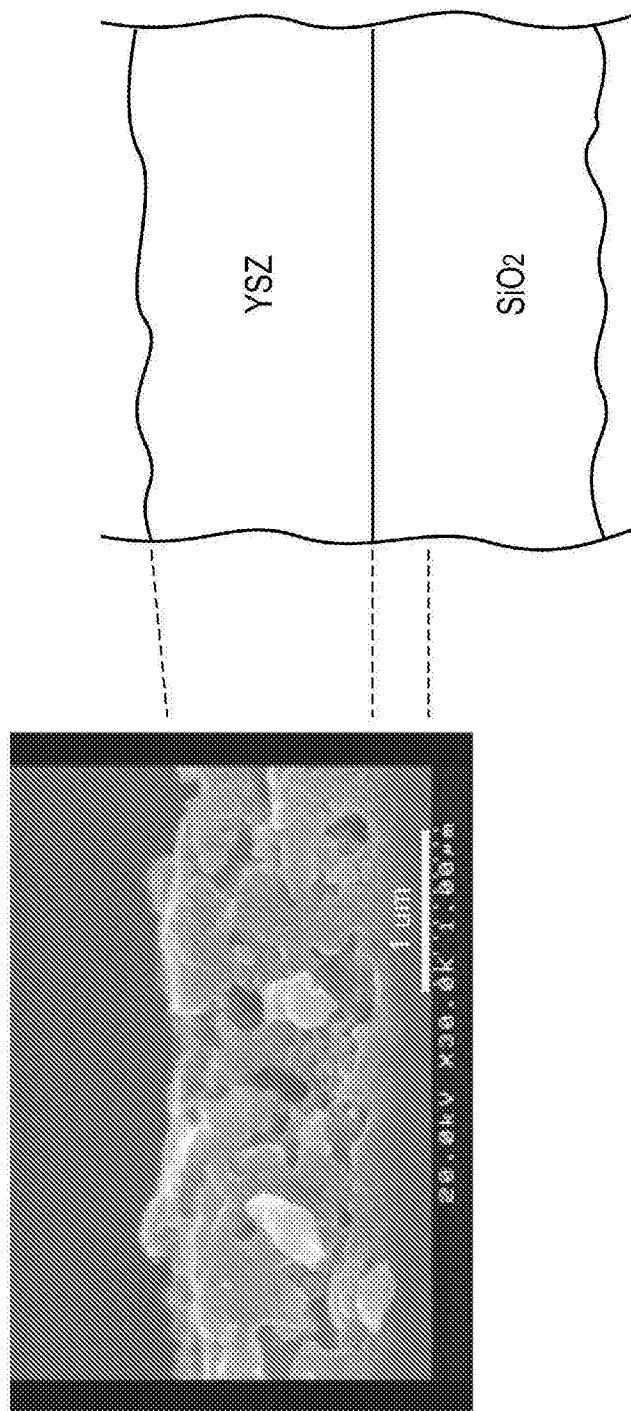
(a)



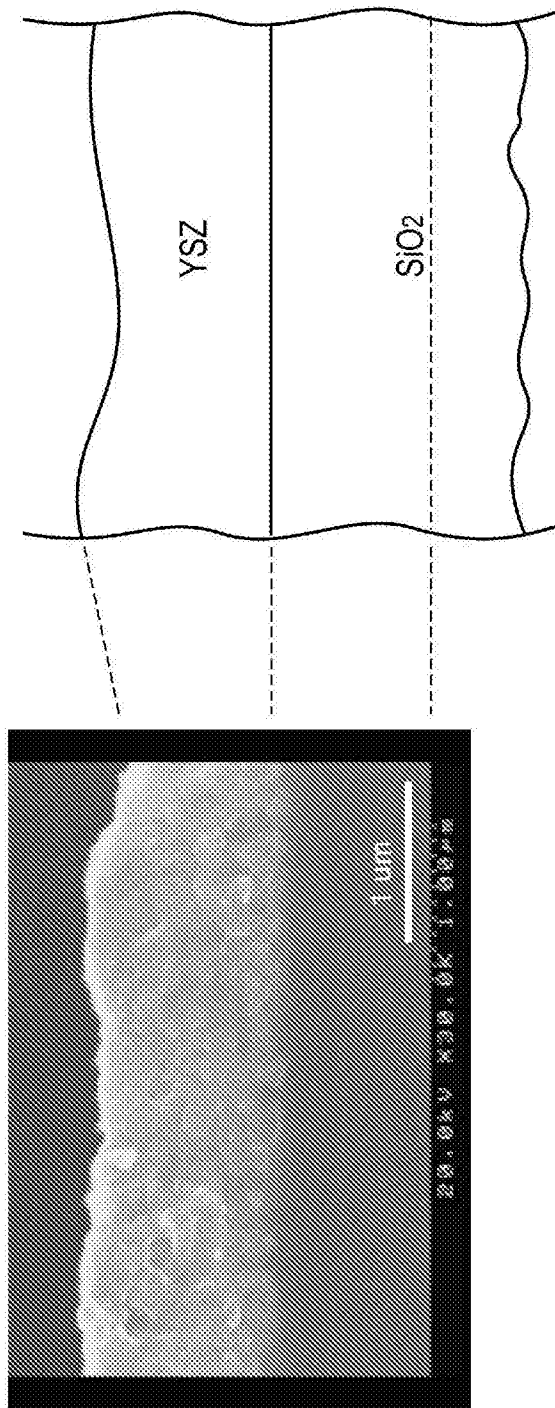
(b)



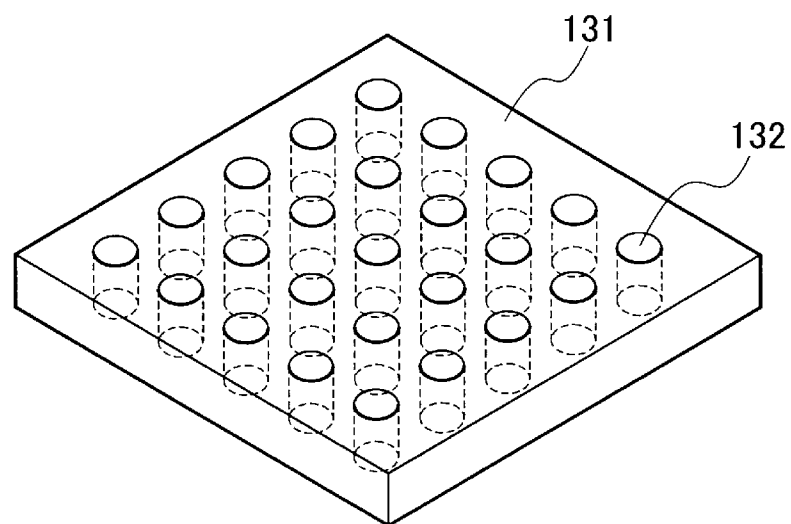
[図31]



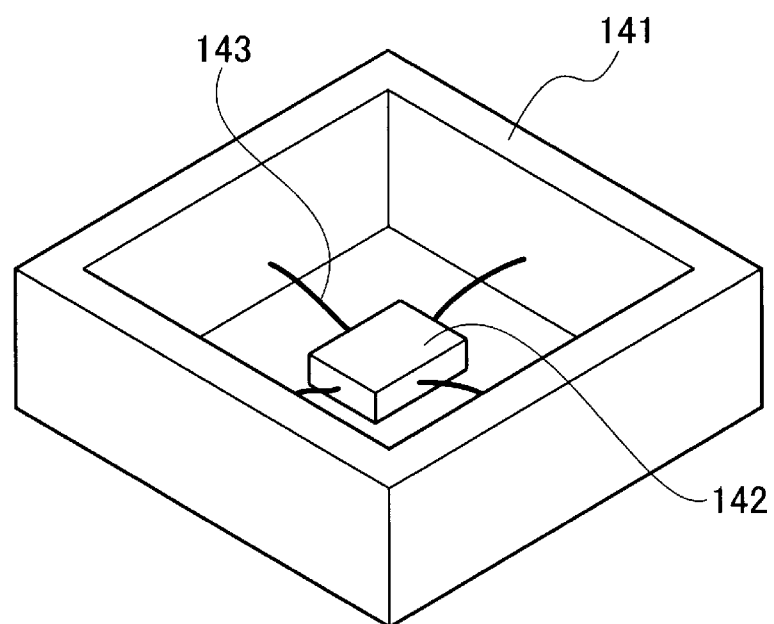
[図32]



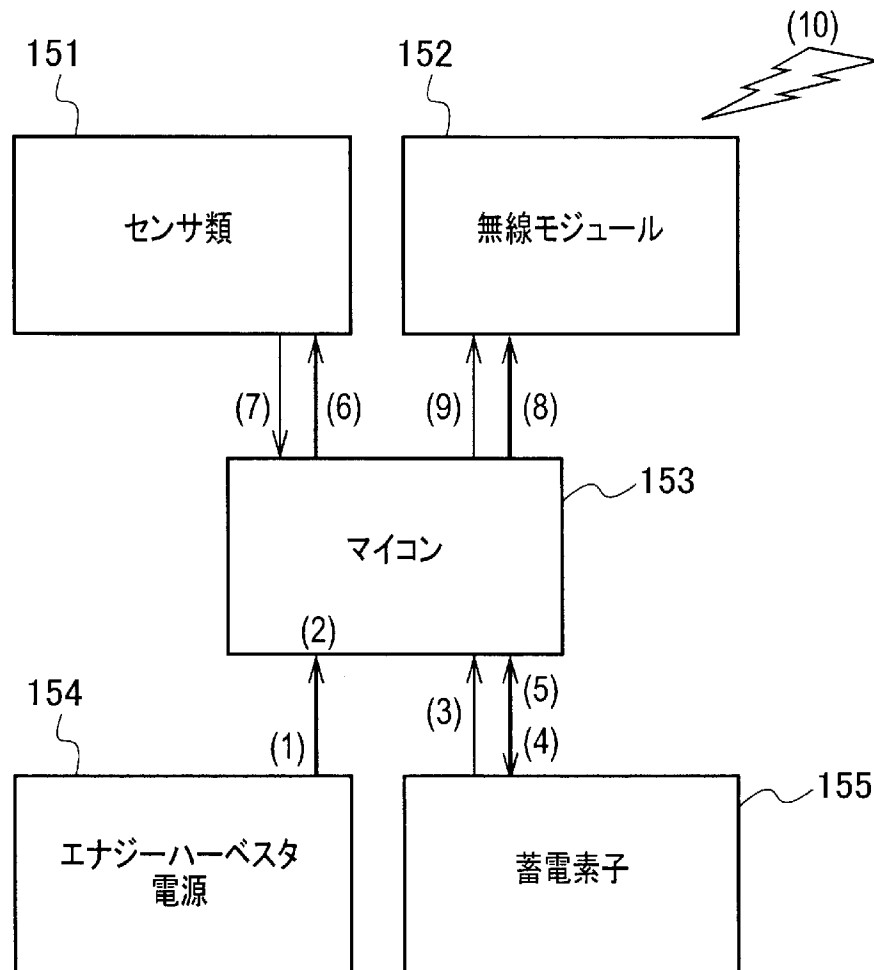
[図33]



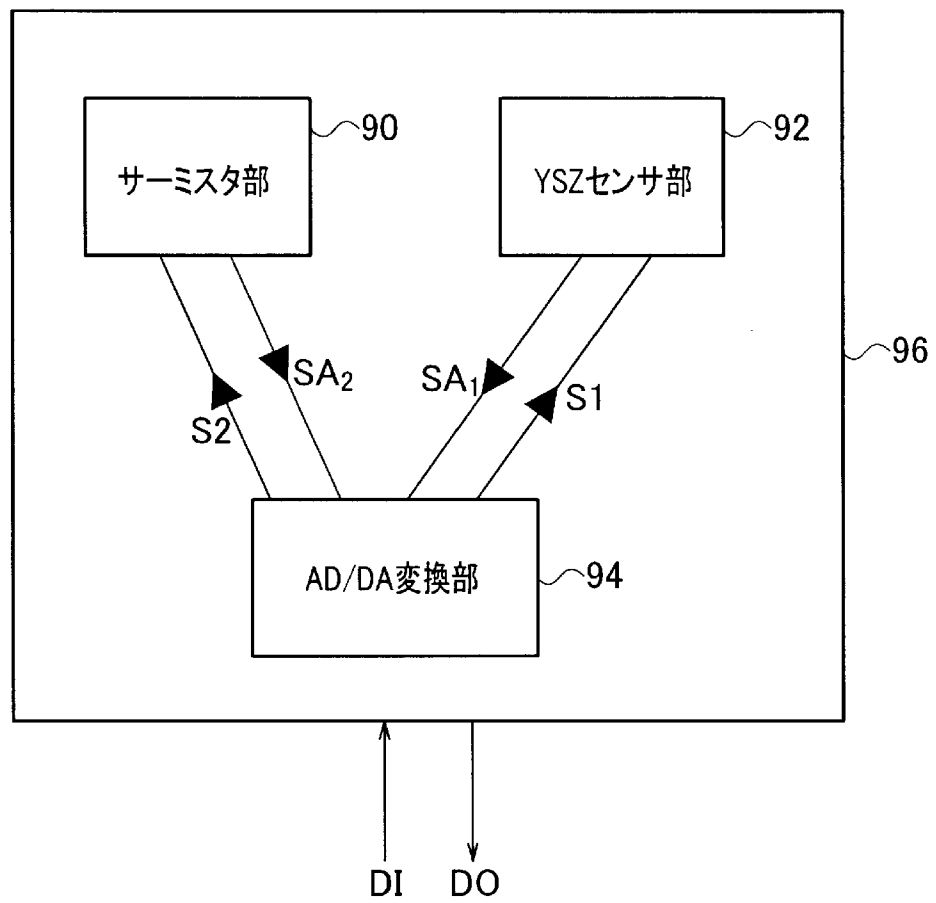
[図34]



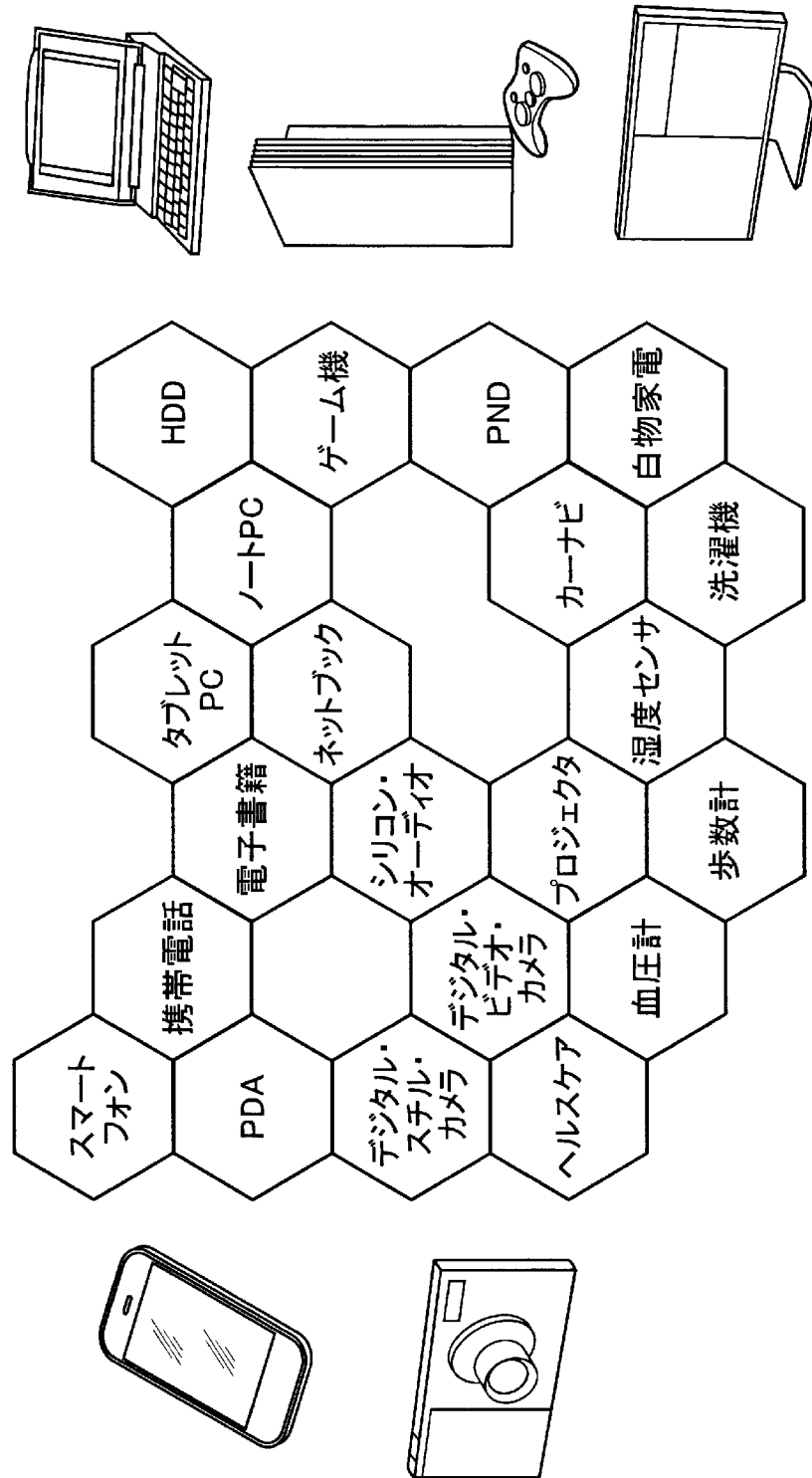
[図35]



[図36]



[図37]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/41(2006.01)i, B81B1/00(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, B81B1/00, 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.
Y A	JP 59-166854 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 20 September 1984 (20.09.1984), claims 1 to 4; page 4, upper left column, lines 2 to 13; page 7, upper left column, lines 13 to 14; page 8, upper right column, line 15; fig. 3, 6, 9 & US 4595485 A	1-3, 5-14, 16-26, 29-32 4, 15, 27-28
Y	JP 57-111441 A (SOCAPEX), 10 July 1982 (10.07.1982), page 16, upper left column, lines 2 to 6; fig. 8 & US 4741817 A & EP 52542 A1 & FR 2494445 A1 & CA 1193340 A1	1-3, 5-14, 16-26, 29-32

☒ 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
21 May 2015 (21.05.15)

Date of mailing of the international search report
02 June 2015 (02.06.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059843

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 2005-300470 A (Denso Corp.), 27 October 2005 (27.10.2005), claim 5; paragraphs [0017] to [0018]; fig. 1 & US 2005/0229379 A1 & DE 102005017290 A1	16-17, 31
Y	JP 2009-298657 A (Toyota Motor Corp.), 24 December 2009 (24.12.2009), claim 5; paragraphs [0028] to [0029]; fig. 3 (Family: none)	19
Y	JP 2001-56313 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 27 February 2001 (27.02.2001), paragraph [0089]; fig. 5, 14 (Family: none)	20-24
Y	JP 2005-504947 A (Aircuity, Inc.), 17 February 2005 (17.02.2005), paragraph [0035] & US 2002/0144537 A1 & US 2006/0173579 A1 & US 2006/0173580 A1 & WO 2002/063294 A2 & EP 1390742 A2 & AU 2002245399 A1	32

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, B81B1/00(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, B81B1/00, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
Y	JP 59-166854 A（株式会社豊田中央研究所） 1984.09.20, 特許請求の範囲(1)-(4), 第4頁左上欄第2-13行, 第7 頁左上欄第13-14行, 第8頁右上欄第15行, 第3, 6, 9 図	1-3, 5-14, 16- 26, 29-32
A	& US 4595485 A	4, 15, 27-28
Y	JP 57-111441 A（ソカペツクス） 1982.07.10, 第16頁左上欄第2-6行, 第8 図	1-3, 5-14, 16- 26, 29-32
	& US 4741817 A & EP 52542 A1 & FR 2494445 A1 & CA 1193340 A1	

☒ 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

2 1 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 6 . 2 0 1 5

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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

4 4 1 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2

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 請求項の番号
Y	JP 2005-300470 A (株式会社デンソー) 2005.10.27, 【請求項 5】 , 【0017】 - 【0018】 , 図 1 & US 2005/0229379 A1 & DE 102005017290 A1	16-17, 31
Y	JP 2009-298657 A (トヨタ自動車株式会社) 2009.12.24, 【請求項 5】 , 【0028】 - 【0029】 , 図 3 (ファミリーなし)	19
Y	JP 2001-56313 A (日本特殊陶業株式会社) 2001.02.27, 【0089】 , 図 5, 14 (ファミリーなし)	20-24
Y	JP 2005-504947 A (エアキューイティ・インコーポレーテッド) 2005.02.17, 【0035】 & US 2002/0144537 A1 & US 2006/0173579 A1 & US 2006/0173580 A1 & WO 2002/063294 A2 & EP 1390742 A2 & AU 2002245399 A1	32