

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5115411号
(P5115411)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int.Cl.
GO 1 N 27/12 (2006.01)

F I
GO 1 N 27/12 B

請求項の数 7 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2008-229793 (P2008-229793)	(73) 特許権者	000005234
(22) 出願日	平成20年9月8日 (2008.9.8)		富士電機株式会社
(65) 公開番号	特開2010-66009 (P2010-66009A)		神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
(43) 公開日	平成22年3月25日 (2010.3.25)	(74) 代理人	100091281
審査請求日	平成23年5月16日 (2011.5.16)		弁理士 森田 雄一
		(72) 発明者	前田 賢彦
			東京都日野市富士町1番地 富士電機アド
			バンストテクノロジー株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 卓弥
			東京都日野市富士町1番地 富士電機アド
			バンストテクノロジー株式会社内
		(72) 発明者	国原 健二
			東京都日野市富士町1番地 富士電機アド
			バンストテクノロジー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜ガスセンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

吸着したガスによりその電気抵抗値が変化するガス感応層と、
ガス感応層の離れた二カ所に設けられる一対の感知電極層と、
一対の感知電極層のうち一方に電氣的に接続される測温抵抗体と、
ガス感応層、一対の感知電極層および測温抵抗体の近傍に設けられて、これらガス感
応層、一対の感知電極層および測温抵抗体を加熱するヒータ層と、
前記感知電極層および前記測温抵抗体の温度に応じた抵抗値の変化を電圧の変化として
検出する測温検出部と、
ヒータ層を駆動するヒータ層駆動部と、
測温検出部およびヒータ層駆動部が接続される信号処理・駆動部と、
を備え、この信号処理・駆動部は、
測温検出部から出力された電圧に基づいて温度を算出する温度算出手段と、
算出した温度と目標の温度とを比較し、ヒータ層を目標の温度に近づけるようにヒータ
層駆動部を制御するヒータ層駆動手段と、
として機能することを特徴とする薄膜ガスセンサ。

【請求項2】

吸着したガスによりその電気抵抗値が変化するガス感応層と、
ガス感応層の離れた二カ所に設けられる一対の感知電極層と、
一対の感知電極層にそれぞれ電氣的に接続される一対の測温抵抗体と、

ガス感応層、一对の感知電極層および一对の測温抵抗体の近傍に設けられて、これらガス感応層、一对の感知電極層および一对の測温抵抗体を加熱するヒータ層と、

一方の前記感知電極層およびこの感知電極層に接続される一方の前記測温抵抗体の温度に応じた抵抗値の変化を電圧の変化として検出する測温検出部と、

ヒータ層を駆動するヒータ層駆動部と、

測温検出部およびヒータ層駆動部が接続される信号処理・駆動部と、

を備え、この信号処理・駆動部は、

測温検出部から出力された電圧に基づいて温度を算出する温度算出手段と、

算出した温度と目標の温度とを比較し、ヒータ層を目標の温度に近づけるようにヒータ層駆動部を制御するヒータ層駆動手段と、

として機能することを特徴とする薄膜ガスセンサ。

10

【請求項 3】

吸着したガスによりその電気抵抗値が変化するガス感応層と、

ガス感応層の離れた二カ所に設けられる一对の感知電極層と、

一对の感知電極層にそれぞれ電氣的に接続される一对の測温抵抗体と、

ガス感応層、一对の感知電極層および一对の測温抵抗体の近傍に設けられて、これらガス感応層、一对の感知電極層および一对の測温抵抗体を加熱するヒータ層と、

一方の前記感知電極層およびこの感知電極層に接続される一方の前記測温抵抗体の温度に応じた抵抗値の変化を電圧の変化として検出する第 1 測温検出部と、

他方の前記感知電極層およびこの感知電極層に接続される他方の前記測温抵抗体の温度に応じた抵抗値の変化を電圧の変化として検出する第 2 測温検出部と、

ヒータ層を駆動するヒータ層駆動部と、

第 1 測温検出部、第 2 測温検出部およびヒータ層駆動部が接続される信号処理・駆動部と、

を備え、この信号処理・駆動部は、

第 1 測温検出部および第 2 測温検出部から出力された電圧に基づいて温度を算出する温度算出手段と、

算出した温度と目標の温度とを比較し、ヒータ層を目標の温度に近づけるようにヒータ層駆動部を制御するヒータ層駆動手段と、

として機能することを特徴とする薄膜ガスセンサ。

20

30

【請求項 4】

前記薄膜ガスセンサは、貫通孔を有する Si 基板と、

この貫通孔の開口部に張られるダイアフラム様の熱絶縁支持層と、

この熱絶縁支持層上に設けられる前記ヒータ層と、

前記熱絶縁支持層および前記ヒータ層を覆うように設けられる電気絶縁層と、

この電気絶縁層上に設けられる一对の前記感知電極層と、

この電気絶縁層および一对の前記感知電極層の上に設けられる前記ガス感応層と、

を具備することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 の何れか一項に記載の薄膜ガスセンサ。

。

【請求項 5】

前記ガス感応層は、 SnO_2 により形成されることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか一項に記載の薄膜ガスセンサ。

40

【請求項 6】

前記薄膜ガスセンサは、更に前記ガス感応層の表面を覆うように設けられ、Pd (パラジウム)、Pt (白金)、または、Pd と Pt とを含む合金を触媒として担持した Al_2O_3 焼結材によるガス選択燃焼層を備えることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか一項に記載の薄膜ガスセンサ。

【請求項 7】

前記測温抵抗体および前記感知電極層は、Pd (パラジウム)、Pt (白金)、または、Pd と Pt とを含む合金による層を有することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 6 のい

50

れが一項に記載の薄膜ガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池駆動を念頭におく低消費電力型の薄膜ガスセンサに関する。

【背景技術】

【0002】

一般にガスセンサは、ガス漏れ警報器などに用いられている。ガスセンサは、ある特定ガス、例えば、一酸化炭素(CO)、メタンガス(CH_4)、プロパンガス(C_3H_8)、エタノール蒸気($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)等に選択的に感応するデバイスであり、その性格上、高感度、高選択性、高応答性、高信頼性、低消費電力が必要不可欠である。

10

【0003】

ところで、家庭用として普及しているガス漏れ警報器には、都市ガス用やプロパンガス用の可燃性ガス検知を目的としたもの、燃焼機器の不完全燃焼ガス検知を目的としたもの、または、両方の機能を合わせ持ったもの、などがある。しかしながら、いずれもコストや設置性(ガス検知が必要であるが電源供給不能の箇所である点)の問題から、ガス漏れ警報器の普及率はそれほど高くない。そこで、ガス漏れ警報器の普及率の向上を図るべく、設置性の改善、具体的には、電池駆動によるガス漏れ警報器としてコードレス化することが望まれている。

【0004】

20

電池駆動によるガス漏れ警報器を実現するためにはガスセンサの低消費電力化が最も重要である。しかし、接触燃焼式や半導体式のガスセンサを動作させるためには、ガスセンサのガス感応層を100～500の高温に加熱する必要がある、この加熱による電力消費が警報器の電池駆動化を困難にしていた。

ちなみに SnO_2 などの粉体を焼結してガス感応層を形成したガスセンサは、スクリーン印刷等の方法を用いてガス感応層の厚みを可能な限り薄膜化してガス感応層の熱容量を小さくしている。しかし、その薄膜化には限界があり、電池駆動に適した薄さにまでガス感応層を十分に薄くすることが困難である。

このため、ガスセンサを電池駆動する場合、ガス感応層の熱容量は大きすぎることであり、ガス感応層を高温に加熱するには大きい電力が必要となって電池の消耗が激しくなる。このような理由により、ガス感応層を電池駆動するガスセンサは、実用化が困難であった。

30

【0005】

そこで、スパッタなどの薄膜成膜技術と微細加工プロセスとによりヒータやガス感応層を1 μm 以下の薄膜で形成し、さらに高断熱・低熱容量のダイアフラム構造として、実用上許容しうる低消費電力の薄膜ガスセンサが開発・実用化されて現在に至っている。続いてこのような薄膜ガスセンサについて説明する。図9は薄膜ガスセンサを概略的に示す縦断面図、図10はヒータ層形成の説明図、図11は感知電極層形成の説明図、図12はガス感応層形成の説明図、図13はガス選択燃焼層形成の説明図である。

【0006】

40

この従来技術の薄膜ガスセンサ100は、シリコン基板(以下Si基板)1、熱絶縁支持層2、ヒータ層3、電気絶縁層4、ガス検出部5を備える。熱絶縁支持層2は、詳しくは、熱酸化層21、 $\text{CVD-Si}_3\text{N}_4$ 層22、 CVD-SiO_2 層23の三層構造となっている。ガス検出部5は、詳しくは、感知電極層511、512、ガス感応層52、ガス選択燃焼層53を備える。このガス感応層52はアンチモン(Sb)をドーブした二酸化スズ層(以下、 SnO_2 層)であり、ガス選択燃焼層53は、詳しくはパラジウム(Pd)、白金(Pt)、または、パラジウム(Pd)と白金(Pt)とを含む合金を触媒として担持した触媒担持多孔質アルミナ(触媒担持 Al_2O_3 焼結材)である。そして、ヒータ層3およびガス検出部5(詳しくは感知電極層511、512を介してガス感応層52)は、図示しない信号処理・駆動部に電氣的に接続されている。

50

【 0 0 0 7 】

続いて各部構成について説明する。

S i 基板 1 はシリコン (S i) により形成され、貫通孔を有するように形成される。

熱絶縁支持層 2 はこの貫通孔の開口部に張られてダイアフラム様に形成されており、S i 基板 1 の上に設けられる。

【 0 0 0 8 】

この熱絶縁支持層 2 は、詳しくは、熱酸化層 2 1、C V D—S i ₃ N₄ 層 2 2、C V D—S i O₂ 層 2 3 の三層構造となっている。

熱酸化層 2 1 は、熱絶縁層として形成され、ヒータ層 3 で発生する熱を S i 基板 1 側へ熱伝導しないようにして熱容量を小さくする機能を有する。また、この熱酸化層 2 1 はプラズマエッチングに対して高い抵抗力を示し、後述するプラズマエッチングによる S i 基板 1 への貫通孔の形成を容易にする。

C V D—S i ₃ N₄ 層 2 2 は、熱酸化層 2 1 の上側に形成される。

C V D—S i O₂ 層 2 3 は、C V D—S i ₃ N₄ 層 2 2 の上側に形成される。C V D—S i O₂ 層 2 3 は、ヒータ層 3 との密着性を向上させるとともに電氣的絶縁を確保する。C V D (化学気相成長法) による S i O₂ 層は内部応力が小さい。

【 0 0 0 9 】

ヒータ層 3 は、薄膜状の T a / P t W ヒータであって、図 1 0 で示すように、熱絶縁支持層 2 のほぼ中央の上面に設けられ、上側から見て波形曲線状に形成される。また、電源供給ラインも形成される。この電源供給ラインは図示しない電極パッドまで到達しており、この電極パッドからワイヤ等で配線されて信号処理・駆動部 (図示せず) に電氣的に接続される。

電気絶縁層 4 は、電氣的に絶縁を確保する S i O₂ 絶縁層からなり、熱絶縁支持層 2 およびヒータ層 3 を覆うように設けられる。また、電気絶縁層 4 は、ヒータ層 3 と感知電極層 5 1 1 , 5 1 2 との間に電氣的な絶縁を確保しつつガス感応層 5 2 との密着性を向上させる。

【 0 0 1 0 】

感知電極層 5 1 1 , 5 1 2 は、電気絶縁層 4 の上に設けられた T a 膜 (タンタル膜) の上面に、さらに P t 膜 (白金膜) を形成したものである。この T a 膜は、P t 膜と電気絶縁層 4 との間に介在して接合強度を高める機能を有している。このような感知電極層 5 1 1 , 5 1 2 は、図 1 1 に示すように、ガス感応層 5 2 の感知電極となるように左右一対に設けられる。また、図示しないが感知電極層 5 1 1 , 5 1 2 にそれぞれ接続される二本の信号ラインも形成される。これら二本の信号ラインはワイヤ等で配線されて信号処理・駆動部 (図示せず) に電氣的に接続される。

ガス感応層 5 2 は、S b をドーブした S n O₂ 層からなり、図 1 2 に示すように、一対の感知電極層 5 1 1 , 5 1 2 を渡されるように電気絶縁層 4 の上に形成される。

【 0 0 1 1 】

ガス選択燃焼層 5 3 は、白金 (P t)、パラジウム (P d)、または、白金 (P t) とパラジウム (P d) とを含む合金である触媒を担持した焼結体であり、先に説明したように触媒担持多孔質アルミナである。多孔質体であるガス選択燃焼層 5 3 では、孔を通過する検出対象ガスが触媒に接触する機会を増加させており、燃焼反応を促進させる。ガス選択燃焼層 5 3 は、図 1 3 に示すように、電気絶縁層 4、一対の感知電極層 5 1 1 , 5 1 2 およびガス感応層 5 2 の表面を覆うように設けられる。

【 0 0 1 2 】

このような薄膜ガスセンサ 1 0 0 はダイアフラム構造により高断熱、低熱容量の構造としている。

図示しないが、信号処理・駆動部は、信号処理部と駆動部とを一体に構成したものであり、ヒータ層 3 を電気により駆動するように接続され、また、感知電極層 5 1 1 , 5 1 2 を介してガス感応層 5 2 のセンサ抵抗値の変化を検出するように接続される。信号処理・駆動部によりガス検出駆動が行われるとともに可燃性ガスの検知が行われる。このような

10

20

30

40

50

信号処理・駆動部は、薄膜ガスセンサ 100 に内蔵される構成としたり、または、別途外付けされるようにしても良い。薄膜ガスセンサ 100 の構成はこのようなものである。

【0013】

さらに、このような薄膜ガスセンサ 100 は、 CH_4 、 C_3H_8 等の可燃性ガス検知の低消費電力化を実現するため、そのヒータ層 3 の駆動方式が工夫されている。具体的には、検出温度の低温化、検出時間の短縮、および検出サイクルの長期化（通電を off する時間を長くする）という間欠駆動方式が採用される。一般的に、薄膜ガスセンサ 100 における検出温度・検出時間・検出サイクルはガス種により相違している。CO センサで検出温度は ~ 100 、検出時間はセンサの応答性から $\sim 500\text{ms}$ 、検出サイクルは 150 秒とされる。また、 CH_4 センサで検出温度は ~ 450 、検出時間はセンサの応答性から $\sim 500\text{ms}$ 、検出サイクルは 30 秒とされる。

10

【0014】

また off 時間にセンサ表面に付着する水分その他の吸着物を脱離させ SnO_2 表面をクリーニングすることが、電池駆動（間欠駆動）の薄膜ガスセンサ 100 の経時安定性を向上させる上で重要である。それゆえ薄膜ガスセンサ 100 は検出前に一旦センサ温度を $400 \sim 500$ に加熱（時間 $\sim 100\text{ms}$ ）され、その直後に、それぞれのガスの検出温度でガス検知を行っている。

薄膜ガスセンサ 100 の駆動方式はこのようなものである。

【0015】

このような薄膜ガスセンサ 100 では、ガスを検知する場合、センサ出力であるガス感応層 52 のセンサ抵抗値は、ガス感応層 52 の温度によって大きく変化する。ガス感応層の特性を最大限に引き出して、検出したいガス（以下、被検出ガスという）感度が最大で、かつ検出したくないガス（以下、非検出ガスという）感度を最小にするためには、精度の良い温度コントロールをする必要がある。

20

【0016】

ところが、半導体プロセスで製作した薄膜によるヒータ層は、ウェハ毎の厚さや組成のばらつき、ウェハ内の面内ばらつきにより抵抗値がばらつくため、従来のように低電圧回路または定電流回路により、ヒータ層に一定の電圧を加えたり、一定の電流を流したりしてもヒータ層の温度はセンサ毎に異なり、その結果、正確なガス濃度を検出することが不可能になる。そこで、サンプル毎の形状起因による放熱のばらつきを考慮すると、センサのヒータ層に加えられる電力を調節してセンサ毎に所望のヒータ温度になるよう調整したいという要請がある。

30

【0017】

ここに薄膜ガスセンサの温度計測を行う従来技術が、例えば、特許文献 1（特開平 11—166913 号公報，発明の名称：ガスセンサ）に開示されている。この従来技術は、ガス検知電極の温度を精度良く制御できるガスセンサを提供するものであり、固体電解質基体（1）に設けた検知極（7）と対極（8）の何れか一方の極に熱電対の正脚（3）又は負脚（4）の少なくとも一つの脚を接続させ、正脚（3）又は負脚（4）の一方を電極の信号を取り出す導体部として使用可能とする、というものである。

【0018】

40

【特許文献 1】特開平 11—166913 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

特許文献 1 では熱電対により温度計測を行っているが、例えば、検知電極における正脚と負脚とが対向する箇所を温度を計測するため、検知電極の状態、例えば、特に検知電極のヒータの近い箇所では熱の上昇が早くなってその箇所だけ温度が高くなるなど、全体としては必ずしも正確に検出できないことがあった。

特に先に説明した従来技術の薄膜ガスセンサ 100 では、図 9，図 13 で示す構成からも明らかなように、電気絶縁層 4 やガス選択燃焼層 53 によりガス感応層 52 が覆われて

50

いるため、ガス感応層付近 5 2 の直接的な温度計測は容易ではなかった。

【 0 0 2 0 】

そこでこの発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、ガス感応層の温度を正確に算出するようにして、ガス感応層に最適なヒータ駆動を行うようにした薄膜ガスセンサを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 1 】

上記した課題を解決するため、請求項 1 に記載の発明によれば、
吸着したガスによりその電気抵抗値が変化するガス感応層と、
ガス感応層の離れた二カ所に設けられる一対の感知電極層と、
一対の感知電極層のうち一方に電氣的に接続される測温抵抗体と、
ガス感応層、一対の感知電極層および測温抵抗体の近傍に設けられて、これらガス感
応層、一対の感知電極層および測温抵抗体を加熱するヒータ層と、
前記感知電極層および前記測温抵抗体の温度に応じた抵抗値の変化を電圧の変化として
検出する測温検出部と、

ヒータ層を駆動するヒータ層駆動部と、
測温検出部およびヒータ層駆動部が接続される信号処理・駆動部と、
を備え、この信号処理・駆動部は、
測温検出部から出力された電圧に基づいて温度を算出する温度算出手段と、
算出した温度と目標の温度とを比較し、ヒータ層を目標の温度に近づけるようにヒータ
層駆動部を制御するヒータ層駆動手段と、
として機能することを特徴とする。

【 0 0 2 2 】

上述の薄膜ガスセンサは、ヒータ層とガス感応層との間に配置されてヒータ層とガス感
応層との温度変化に確実に追従する感知電極層に着目したものであり、感知電極層と測温
抵抗体との電気抵抗の変化を電圧の変化として計測し、この電圧から電気抵抗値を割り出
し、さらに電気抵抗値から温度を割り出して、ヒータ層の温度制御を行うようにしたため
、場所により異なる温度の差異に影響されにくくし、その結果として正確な温度測定を可
能とする。

【 0 0 2 3 】

また、請求項 2 に記載の発明によれば、
吸着したガスによりその電気抵抗値が変化するガス感応層と、
ガス感応層の離れた二カ所に設けられる一対の感知電極層と、
一対の感知電極層にそれぞれ電氣的に接続される一対の測温抵抗体と、
ガス感応層、一対の感知電極層および一対の測温抵抗体の近傍に設けられて、これらガ
ス感応層、一対の感知電極層および一対の測温抵抗体を加熱するヒータ層と、
一方の前記感知電極層およびこの感知電極層に接続される一方の前記測温抵抗体の温度
に応じた抵抗値の変化を電圧の変化として検出する測温検出部と、

ヒータ層を駆動するヒータ層駆動部と、
測温検出部およびヒータ層駆動部が接続される信号処理・駆動部と、
を備え、この信号処理・駆動部は、
測温検出部から出力された電圧に基づいて温度を算出する温度算出手段と、
算出した温度と目標の温度とを比較し、ヒータ層を目標の温度に近づけるようにヒータ
層駆動部を制御するヒータ層駆動手段と、
として機能することを特徴とする。

【 0 0 2 4 】

上述の薄膜ガスセンサは、感知電極層と測温抵抗体との電気抵抗の変化を電圧の変化と
して計測し、この電圧から電気抵抗値を割り出し、さらに電気抵抗値から温度を割り出し
て、ヒータ層の温度制御を行うようにしたため、場所により異なる温度の差異に影響され
にくくし、その結果として正確な温度測定を可能とする。

また、感知電極層と測温抵抗体とがガス感応層の両側に配置されるようにしたため、ガス感応層の両側の電位は等しくなるように機能し、漏れ電流の低減につながる。

【0025】

また、請求項3に記載の発明によれば、

吸着したガスによりその電気抵抗値が変化するガス感応層と、

ガス感応層の離れた二カ所に設けられる一对の感知電極層と、

一对の感知電極層にそれぞれ電氣的に接続される一对の測温抵抗体と、

ガス感応層、一对の感知電極層および一对の測温抵抗体の近傍に設けられて、これらガス感応層、一对の感知電極層および一对の測温抵抗体を加熱するヒータ層と、

一方の前記感知電極層およびこの感知電極層に接続される一方の前記測温抵抗体の温度に応じた抵抗値の変化を電圧の変化として検出する第1測温検出部と、 10

他方の前記感知電極層およびこの感知電極層に接続される他方の前記測温抵抗体の温度に応じた抵抗値の変化を電圧の変化として検出する第2測温検出部と、

ヒータ層を駆動するヒータ層駆動部と、

第1測温検出部、第2測温検出部およびヒータ層駆動部が接続される信号処理・駆動部と、

を備え、この信号処理・駆動部は、

第1測温検出部および第2測温検出部から出力された電圧に基づいて温度を算出する温度算出手段と、

算出した温度と目標の温度とを比較し、ヒータ層を目標の温度に近づけるようにヒータ層駆動部を制御するヒータ層駆動手段と、 20

として機能することを特徴とする。

【0026】

上述の薄膜ガスセンサは、感知電極層と測温抵抗体との電気抵抗の変化を電圧の変化として計測し、この電圧から電気抵抗値を割り出し、さらに電気抵抗値から温度を割り出して、ヒータ層の温度制御を行うようにしたため、場所により異なる温度の差異に影響されにくくし、その結果として正確な温度測定を可能とする。

また、感知電極層と測温抵抗体とがガス感応層の両側に配置されるようにしたため、ガス感応層の両側の電位は等しくなるように機能し、漏れ電流の低減につながる。

また、ガス感応層の両側に配置される感知電極層と測温抵抗体との温度計測を共に行うため、より高精度な温度制御に寄与する。 30

【0027】

また、請求項4に記載の発明によれば、

前記薄膜ガスセンサは、貫通孔を有するSi基板と、

この貫通孔の開口部に張られるダイアフラム様の熱絶縁支持層と、

この熱絶縁支持層上に設けられる前記ヒータ層と、

前記熱絶縁支持層および前記ヒータ層を覆うように設けられる電気絶縁層と、

この電気絶縁層上に設けられる一对の前記感知電極層と、

この電気絶縁層および一对の前記感知電極層の上に設けられる前記ガス感応層と、

を具備することを特徴とする。 40

【0028】

熱絶縁支持層がヒータ層の面上に形成され、さらにガス感応層が熱絶縁支持層の面上に設けられた構成を採用する薄膜ガスセンサのガス感応層に対して、先に説明したような作用を奏しうる。

【0029】

また、請求項5に記載の発明によれば、

前記ガス感応層は、 SnO_2 により形成されることを特徴とする。

【0030】

ガス感応層として SnO_2 が選択されることが特に好ましい点を知見した。

【0031】

また、請求項 6 に記載の発明によれば、

前記薄膜ガスセンサは、更に前記ガス感応層の表面を覆うように設けられ、Pd（パラジウム）、Pt（白金）、または、PdとPtとを含む合金を触媒として担持した Al_2O_3 焼結材によるガス選択燃焼層を備えることを特徴とする。

【0032】

Pd（パラジウム）、Pt（白金）、または、PdとPtとを含む合金を触媒として担持した Al_2O_3 焼結材であってガス感応層を覆うガス選択燃焼層は、ガス感応層における検出対象ガスの選択性を向上させる。

【0033】

また、請求項 7 に記載の発明によれば、

前記測温抵抗体および前記感知電極層は、Pd（パラジウム）、Pt（白金）またはPdとPtとを含む合金による層を有することを特徴とする。

【0034】

通常、感知電極層は、Pd（パラジウム）、Pt（白金）、または、PdとPtとを含む合金であり、測温抵抗体も感知電極層と同じ材料とすることで、測温抵抗体や感知電極層を一括して形成することができ、また、測温抵抗体と感知電極層とで抵抗特性が相違するような事態もなくなり利便性を高める。

【発明の効果】

【0035】

請求項 1 に係る発明によれば、ヒータ層とガス感応層との間に配置されてヒータ層とガス感応層との温度変化に確実に追従する感知電極層に着目したものであり、感知電極層と測温抵抗体との電気抵抗の変化を電圧の変化として計測し、この電圧から電気抵抗値を割り出し、さらに電気抵抗値から温度を割り出して、ヒータ層の温度制御を行うようにしたため、場所により異なる温度の差異に影響されにくくし、その結果として正確な温度測定可能とする。

【0036】

あるいは、請求項 2 に係る発明によれば、感知電極層と測温抵抗体との電気抵抗の変化を電圧の変化として計測し、この電圧から電気抵抗値を割り出し、さらに電気抵抗値から温度を割り出して、ヒータ層の温度制御を行うようにしたため、場所により異なる温度の差異に影響されにくくし、その結果として正確な温度測定を可能とする。

また、感知電極層と測温抵抗体とがガス感応層の両側に配置されるようにしたため、ガス感応層の両側の電位は等しくなって漏れ電流の低減につながり、その結果として正確な温度測定を可能とする。

【0037】

また、請求項 3 に係る発明によれば、感知電極層と測温抵抗体との電気抵抗の変化を電圧の変化として計測し、この電圧から電気抵抗値を割り出し、さらに電気抵抗値から温度を割り出して、ヒータ層の温度制御を行うようにしたため、場所により異なる温度の差異に影響されにくくし、その結果として正確な温度測定を可能とする。

また、感知電極層と測温抵抗体とがガス感応層の両側に配置されるようにしたため、ガス感応層の両側の電位は等しくなって漏れ電流の低減につながり、その結果として正確な温度測定を可能とする。

また、ガス感応層の両側に配置される感知電極層と測温抵抗体との温度計測を行うため、より高精度な温度制御に寄与する。

【0038】

また、請求項 4 に係る発明は、熱絶縁支持層がヒータ層の面上に形成され、さらにガス感応層が熱絶縁支持層の面上に設けられた構成を採用する薄膜ガスセンサのガス感応層に対して、先に説明したような作用を奏しうる。

【0039】

また、請求項 5 に係る発明は、ガス感応層として SnO_2 が選択されるときに、抵抗値の安定化など従来技術と同等の性能が確保されるとともに、感知電極層と測温抵抗体との

10

20

30

40

50

電気抵抗の変化を電圧の変化として計測し、この電圧から電気抵抗値を割り出し、さらに電気抵抗値から温度を割り出して、ヒータ層の温度制御を行うようにしたため、場所により異なる温度の差異に影響されにくくし、その結果として正確な温度測定を可能とする。

【0040】

また、請求項6に係る発明は、Pd（パラジウム）、Pt（白金）またはPdとPtとを含む合金を触媒として担持した Al_2O_3 焼結材であってガス感応層を覆うガス選択燃焼層は、ガス感応層における検出対象ガスの選択性を向上させるとともに、感知電極層と測温抵抗体との電気抵抗の変化を電圧の変化として計測し、この電圧から電気抵抗値を割り出し、さらに電気抵抗値から温度を割り出して、ヒータ層の温度制御を行うようにしたため、場所により異なる温度の差異に影響されにくくし、その結果として正確な温度測定

10

【0041】

また、請求項7に係る発明は、感知電極層は、Pd（パラジウム）、Pt（白金）またはPdとPtとを含む合金であり、測温抵抗体も感知電極層と同じ材料とすることで、測温抵抗体や感知電極層を一括して形成することができ、また、測温抵抗体と感知電極層とで抵抗特性が相違するような事態もなくなるとともに、感知電極層と測温抵抗体との電気抵抗の変化を電圧の変化として計測し、この電圧から電気抵抗値を割り出し、さらに電気抵抗値から温度を割り出して、ヒータ層の温度制御を行うようにしたため、場所により異なる温度の差異に影響されにくくし、その結果として正確な温度測定を可能とする。

【0042】

20

総じて以上のような本発明によれば、ガス感応層の温度を正確に算出するようにして、ガス感応層に最適なヒータ駆動を行うようにした薄膜ガスセンサを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0043】

続いて、本発明を実施するための最良の形態における薄膜ガスセンサについて図を参照しつつ説明する。図1は本形態の薄膜ガスセンサのうち感知電極層の構成図である。図2は測温・ガス検出用回路ブロックの説明図であり、図2(a)は測温用回路の回路ブロック図、図2(b)はガス検出用の回路ブロック図である。図3は薄膜ガスセンサの全体の回路ブロック図である。ここに本形態で製造する薄膜ガスセンサは、先に図9を用いて説明した薄膜ガスセンサ100と比較すると、一方の感知電極層511に検出部511aや測温抵抗体511bが追加され、また、他方の感知電極512に検出部512aが追加された点が異なる以外は、Si基板1、熱酸化層21、CVD— Si_3N_4 層22、CVD— SiO_2 層23の三層構造による熱絶縁支持層2、ヒータ層3、電気絶縁層4、ガス感応層52、ガス選択燃焼層53の構成・機能が同じであり、重複する説明を省略するものとし、相違する構成についてのみ説明する。

30

【0044】

図1で示すように、左右異なる構造の感知電極層511、512を備える。図1中左側の斜線部で表された感知電極層511は更に検出部511a、測温抵抗体511bを備える。また、図1中右側の白抜きで表された感知電極層512は更に検出部512aを備える。検出部511a、512aがヒータ層3の上側であって図1中の左右方向に交差するようにしている。

40

測温は、ガス感応層52の抵抗値測定用の感知電極層511、512のうち、左側の斜線部で表された一方の感知電極層511、検出部511a、測温抵抗体511bを使用する。

【0045】

図1中の左側の斜線部で表された、一方の感知電極層511は検出部511aと電氣的・熱的に接続され、さらにこの検出部511aを介して測温抵抗体511bとも電氣的・熱的に接続される。つまり感知電極層511、検出部511a、測温抵抗体511bは、まとめて一の導電体である。さらに感知電極層511、検出部511a、測温抵抗体51

50

1 b は、後述するがヒータ層 3 の温度変化に追従して温度変化する。これら感知電極層 5 1 1、検出部 5 1 1 a、測温抵抗体 5 1 1 b は、Pd (パラジウム)、Pt (白金)、または、Pd と Pt とを含む合金による層であり、下側には密着性を向上させるためタンタル (Ta) 層を併せて形成する。なお、このタンタル (Ta) 層を省略してもある程度の密着性を確保できるため、下地となる電気絶縁層 4 にタンタル (Ta) 層を省略して直接感知電極層 5 1 1、検出部 5 1 1 a、測温抵抗体 5 1 1 b を形成した構成を採用しても良い。

【0046】

感知電極層 5 1 1 は、ガス選択燃焼層 5 3 から外部に突出して電氣的に接続可能になされている。

10

検出部 5 1 1 a は、感知電極層 5 1 1 の一方に電氣的に接続されており、図 1 でも明らかなように、波状曲線状のヒータ層 3 の上側で交差するようになされており、電気絶縁層 4 を介してヒータ層 3 からの熱を受熱して温度上昇し易く形成されている。

測温抵抗体 5 1 1 b は、検出部 5 1 1 a の一方に電氣的に接続されており、ガス選択燃焼層 5 3 から外部に突出して電氣的に接続可能になされている。感知電極層 5 1 1 と測温抵抗体 5 1 1 b とは同一形状 (図 1 では長方形) に形成される。

【0047】

図 1 中の右側における、一方の感知電極層 5 1 2 は検出部 5 1 2 a と電氣的・熱的に接続される。つまり感知電極層 5 1 2、検出部 5 1 2 a は、まとめて一の導電体である。さらに感知電極層 5 1 2、検出部 5 1 2 a は後述するがヒータ層 3 の温度変化に追従して温度変化する。これら感知電極層 5 1 2、検出部 5 1 2 a は、Pd (パラジウム)、Pt (白金)、または、Pd と Pt とを含む合金による層であり、下側には密着性を向上させるためタンタル (Ta) 層を併せて形成する。なお、このタンタル (Ta) 層を省略してもある程度の密着性を確保できるため、下地となる電気絶縁層にタンタル (Ta) 層を省略して直接感知電極層 5 1 2、検出部 5 1 2 a を形成した構成としても良い。

20

【0048】

図 1 中の右側における、感知電極層 5 1 2 は、ガス選択燃焼層 5 3 から外部に突出して電氣的に接続可能になされている。

検出部 5 1 2 a は、感知電極層 5 1 2 の一方に電氣的に接続されており、図 1 でも明らかなように波状曲線状のヒータ層 3 の上側で交差するようになされており、電気絶縁層 4 を介してヒータ層 3 からの加熱により温度上昇し易く形成されている。なお、右側には測温抵抗体は形成されない。

30

【0049】

回路系は、図 2、図 3 で示すように構成される。まず、図 3 の上側で示すように、直列に接続された感知電極層 5 1 1、検出部 5 1 1 a、測温抵抗体 5 1 1 b には測温検出部 6 が接続される。また、図 3 の中側で示すように、ヒータ層 3 にはヒータ層駆動部 7 が接続される。さらにまた、図 3 の下側で示すように、直列に接続された感知電極層 5 1 1、検出部 5 1 1 a、ガス感応層 5 2、検出部 5 1 2 a、感知電極層 5 1 2 にはガス感応層検出部 8 が接続される。これら測温検出部 6、ヒータ層駆動部 7 およびガス感応層検出部 8 は信号処理・駆動部 9 に接続される。

40

【0050】

続いて、このような感知電極層 5 1 1、検出部 5 1 1 a、測温抵抗体 5 1 1 b の抵抗測定に基づくヒータ層 3 の温度駆動について説明する。

まず、信号処理・駆動部 9 は、測温検出部 6 から出力された電圧信号を取得する手段として機能する。

測温検出部 6 は、図 2 (a) で示すように、一定電圧 V_t を印加する電源部 6 1、シャント抵抗両端電圧 V_{st} を取得するためのシャント抵抗 6 2 を備える。この場合直列に接続された感知電極層 5 1 1、検出部 5 1 1 a、測温抵抗体 5 1 1 b の合成抵抗が R_t になる。 R_t は次式から算出される。

【0051】

50

【数 1】

$$R_t = V_t \times \frac{R_{st}}{V_{st}}$$

【0052】

ここにシャント抵抗 62 の抵抗値 R_{st} は信号処理・駆動部 9 の図示しないメモリに予め登録されて読み出し可能であり、また、電源部 61 の印加電圧 V_t やシャント抵抗両端電圧 V_{st} は計測により取得される。従って R_t を算出することができる。測温検出部 6 は電源部 61 の印加電圧 V_t やシャント抵抗両端電圧 V_{st} の検出を行う。そして、信号

10

【0053】

信号処理・駆動部 9 は、印加電圧 V_t やシャント抵抗両端電圧 V_{st} から上記数 1 により R_t を算出する算出手段として機能する。

信号処理・駆動部 9 は、算出した R_t から温度を算出する算出手段として機能する。この信号処理・駆動部 9 には、図示しない内蔵メモリに R_t の抵抗値に一对一で対応する温度値を予め登録しており（あるいは一定範囲の抵抗値（例えば 10 k Ω から 15 k Ω という範囲の抵抗値）に一对一で対応する温度値を予め登録しており）、抵抗値を温度値に変換する。さらには最小自乗法等で割り出した変換式に抵抗値を代入して温度値を生成する

20

【0054】

信号処理・駆動部 9 は、算出した温度と目標の温度とを比較し、ヒータ層 3 が目標の温度に近づくようにヒータ層駆動部 7 を制御するヒータ層駆動手段として機能する。例えば、設定された温度値から計測により求めた温度値を差し引いて差分値を求め、差分値が正で実際の温度が低いならば温度上昇させるように制御し、また、差分値が負で実際の温度が高いならば温度下降させるように制御する。このような制御を繰り返し（例えば数 m

30

【0055】

なお、薄膜ガスセンサ 100 ではガス検知を行うため、図 2 (b) で示すような回路によりガス感応層 52 の抵抗値を測定する。

ガス感応層検出部 8 は、図 2 (b) で示すように、一定電圧 V_s を印加する電源部 81、シャント抵抗両端電圧 V_{ss} を取得するためのシャント抵抗 82 を備える。この場合直列に接続された感知電極層 511、検出部 511a、ガス感応層 52、検出部 511b、感知電極層 512 の合成抵抗が R_s になる。 R_s は次式のようになる。

【0056】

【数 2】

40

$$R_s = V_s \times \frac{R_{ss}}{V_{ss}}$$

【0057】

ここにシャント抵抗 82 の抵抗値 R_{ss} は予め登録され、また、電源部 81 の印加電圧 V_s やシャント抵抗両端電圧 V_{ss} は計測により取得される。従って R_s を算出することができる。ガス感応層検出部 8 は電源部 81 の印加電圧 V_s やシャント抵抗両端電圧 V_{ss} の検出を行う。そして、信号処理・駆動部 9 は、ガス感応層検出部 8 から印加電圧 V_s

50

やシャント抵抗両端電圧 V_{ss} についての検出信号を取得する手段として機能する。

信号処理・駆動部 9 は、印加電圧 V_s やシャント抵抗両端電圧 V_{ss} から上記数 2 により R_s を算出する算出手段として機能する。

信号処理・駆動部 9 は、算出した R_s の変化に基づいて一酸化炭素 (CO)、メタンガス (CH_4)、プロパンガス (C_3H_8)、エタノール蒸気 (C_2H_5OH) 等の有無を検知することとなる。ガス検出はこのようにして行われる。

【0058】

なお、 R_s の値は感知電極層 511、検出部 511a、検出部 511b、感知電極層 512 も含むものとしたため、感知電極層 511、検出部 511a、検出部 511b、感知電極層 512 の温度変化による抵抗値の変化も含まれるものとなるが、先に従来技術で説明したようにガス検出時は、例えば 500 という決まった値であるため、ガス検出時における感知電極層 511、検出部 511a、検出部 511b、感知電極層 512 の抵抗値も一定値である。そこで、信号処理・駆動部 9 に算出した R_s が感知電極層 511、検出部 511a、検出部 511b、感知電極層 512 の変化も含めた判断基準によりガス検出を行うように判断基準を設定すれば、感知電極層 511、検出部 511a、検出部 511b、感知電極層 512 の温度変化による影響も回避できる。

【0059】

続いてこのような薄膜ガスセンサ 100 の製造方法について説明する。

まず、板状のシリコンウェハ (図示せず) の表裏両面には、熱酸化法により熱酸化が施されて膜厚 $0.3 \mu m$ の熱酸化 SiO_2 膜が形成される。熱酸化層 21 は一方の面に形成された熱酸化 SiO_2 膜が該当する。

【0060】

$CVD-Si_3N_4$ 層 22 は、熱酸化層 21 の上面に設けられる。この $CVD-Si_3N_4$ 層 22 は、プラズマ CVD 法を用いるものであり、詳しくは平行平板型プラズマ CVD 装置で約 300 の温度で $SiH_4 + NH_3 + N_2$ ガスの雰囲気下で堆積して形成した膜厚 $0.10 \mu m$ の $CVD-Si_3N_4$ 膜である。

【0061】

$CVD-SiO_2$ 層 23 は、 $CVD-Si_3N_4$ 層 22 の上面に設けられる。この $CVD-SiO_2$ 層 23 は、プラズマ CVD 法を用いるものであり、詳しくは平行平板型プラズマ CVD 装置において約 300 の温度で $SiH_4 + N_2O + N_2$ ガスの雰囲気下で堆積して形成した膜厚 $1 \mu m$ の $CVD-SiO_2$ 膜である。

【0062】

ここまで製造したウェハは、管状炉で 550×1 時間 ($20\% O_2 / N_2$) でアニールされる。このアニールによりウェハは、脱ガスされる。

このようにして形成された熱絶縁支持層 2 は、図 9 から明らかなように、ダイアフラム構造の支持層となる。

【0063】

ヒータ層 3 は、熱絶縁支持層 2 の上面に設けられる。このヒータ層 3 は、 Ta/PtW ヒータである。さらに電気絶縁層 4 は、熱絶縁支持層 2 とヒータ層 3 との上面に設けられる。この電気絶縁層 4 は、 SiO_2 絶縁層である。

【0064】

ヒータ層 3 と電気絶縁層 4 との形成方法は、まず熱絶縁支持層 2 の上面に下側接合層として機能する Ta を $10 nm$ の膜厚に形成する。次いでこの下側接合層 Ta の上面にヒータ層として機能する PtW ($Pt + 4 wt\% W$) 膜を $400 nm$ の膜厚に形成する。これらの成膜は RF マグネトロンスパッタリング装置を用い、通常のスパッタリング方法によって行う。 Ar ガス圧力は $1 Pa$ 、成膜温度は 300 、 RF パワーは $2 W/cm^2$ である。

【0065】

このようにして形成した Ta/PtW 層に対し、さらに微細加工によりヒータパターンを形成する。ヒータパターンは、図 10 で示すように、波形曲線状となる。ヒータパター

10

20

30

40

50

ンの一部は電源供給ライン、電極パッドとなる。ウェットエッチングのエッチャントとして、T aには水酸化ナトリウムと過酸化水素混合液、P tには王水をそれぞれ90℃に加熱して用いた。

【0066】

続いて、ヒータパターンが形成されたT a / P t W層の上面に、スパッタ法によりS i O₂ 絶縁膜を1000nmの膜厚に形成する。そして、このS i O₂ 絶縁膜にH Fにてエッチングによる微細加工によってヒータの電極パッド部分（図示せず）を窓開けする。次いで窓内には、導通の確保とワイヤボンディング性を向上するため、水酸化ナトリウムと過酸化水素混合液で除去した電極パッドを形成する。このようにしてヒータ層3と電気絶縁層4とが一度に形成される。

10

【0067】

感知電極層511、512は、下地の電気絶縁層4との密着性を向上させるため、電気絶縁層4の上面側に形成された接合層（T a層）の上面に形成される。

この一対の感知電極層511、512の形成方法は、まず、接合層および電極層の成膜をする。この成膜は、R Fマグネトロンスパッタリング装置を用い、通常のスパッタリング法によって行う。成膜条件は接合層（T a）、電極層（P t）、ともに同じで、A rガス圧力は1Pa、成膜温度は300℃、R Fパワーは2W / cm²である。膜厚は接合層となるT aが10nm、電極層となるP tが200nmとする。なお、接合層（T a）を形成しない場合では電極層（P t）のみスパッタリングすることとなる。

【0068】

20

このようにして形成したT a / P t層に対し、さらに微細加工により感知電極パターンを形成する。感知電極パターンの一部は信号ラインとなる。ウェットエッチングのエッチャントとして、T aには水酸化ナトリウムと過酸化水素混合液、P tには王水をそれぞれ90℃に加熱して用いた。最終的に、膜厚が10nmの接合層、および、この接合層の上に膜厚が200nmの電極層が形成されて、検出部511aや測温抵抗体511bを含む感知電極層511や、検出部512aを含む感知電極層512が形成される。感知電極層511、512のパターンは、図1で示すようなパターンとなる。特にヒータ層3の上側に検出部511a、512aがあるように配置されてヒータ層3の温度が検出部511a、512aまで伝わり易くしている。これらは一対形成される。そして、この感知電極層511、512に接合する信号ラインも形成される。

30

【0069】

ガス感応層52は、感知電極層511の検出部511aと感知電極層512の検出部512aの間を渡されるように電気絶縁層4上に設けられる。ガス感応層52は、S b—doped S n O₂ 膜である。

このガス感応層52の形成方法は、まず、レジストで全面を覆った後に、微細加工でガス感応層52を成膜する部分（検出部511a、512aの上面、および、検出部511a、512aの間の部分）のみレジストを除去する。これにより、開口部以外をレジストで被覆したパターンを形成する。この開口部のサイズは、例えば、100μm□となる。

【0070】

次に、上記のパターニングが施されたウェハをスパッタチャンバにセットし、ガス感応層となるS n O₂ 薄膜をスパッタ成膜する。成膜条件はA r + O₂ ガス圧力が2Pa、基板温度が150℃～300℃、R Fパワー2W / cm²である。

40

所定厚みとなるようにS n O₂ 薄膜をスパッタで成膜した後、レジストリフトオフ法でレジストの除去と同時に不要部分（レジスト上）に付着したS n O₂ 薄膜を除去する。そして400nm厚みのS n O₂ 薄膜が成膜される。このようにして形成されたガス感応層52の大きさは、100μm□程度となる。

【0071】

ガス選択燃焼層53は、電気絶縁層4、検出部511aや測温抵抗体511bを含む感知電極層511、検出部512aを含む感知電極層512およびガス感応層52を覆うように形成される。このガス選択燃焼層53は、P d、P t、または、P dとP tとを含む

50

合金のいずれかによる触媒を担持したアルミナ粉末、バインダおよび有機溶剤を混合調製した印刷ペーストをスクリーン印刷で感知膜の表面を覆うように塗布印刷し、室温で乾燥後、空気中において550で1時間焼き付け、焼成させて形成される。先に説明したように下地となる熱絶縁支持層2はアニールにより550まで脱ガスが施されており、このガス選択燃焼層53の焼成時に膨れ・剥離の発生は起こらない。このようにして形成したガス選択燃焼層53の大きさは、約30 μ m厚であり、ガス感応層52を十分に覆う大きさとする。ガス感応層52はスクリーン印刷により厚みが薄く形成されている。このガス選択燃焼層53により感度、ガス種選択性、信頼性が向上する。

【0072】

最後にシリコンウェハ（図示せず）は、その裏面から微細加工プロセスとしてドライエッチングによりシリコンが除去され、400 μ m径の貫通孔が形成されたSi基板1となる。その後ウェハからチップを切り出してこれによりダイアフラム（DP）構造の薄膜ガスセンサ100となる。

薄膜ガスセンサ100の製造方法はこのようなものである。

【0073】

このような本発明の薄膜ガスセンサによれば、以下のような利点を有する。

一般に薄膜ガスセンサによれば、ウェハ内の面内バラツキに加え、ウェハ毎のヒータ層3の厚さおよび組成のバラツキに起因してヒータ層3の抵抗値は必ずしも一定値ではなく発熱温度にばらつきを生じるが、本発明によれば、ヒータ層3の抵抗値が一定値でないような場合でも、ヒータ層3の出力電力や発熱温度が最適になるようにヒータ層駆動部7が温度制御を行う。特にガス感応層52に近い位置で温度を検出する。このため、検出対象である被検出ガス感度が最大となり、かつ、検出対象ではない非検出ガス感度が最小となるセンサ温度で稼働される薄膜ガスセンサとすることができる。また、長期にわたる駆動の結果、ヒータ層3の劣化等により、ヒータ層3の温度係数が変化した場合にも、感知電極層511、検出部511a、測温抵抗体511bの抵抗値をモニタリングすることにより、印加パワーを修正してさせ、所望の温度を得ることができる。

【0074】

続いて、他の形態における薄膜ガスセンサについて図を参照しつつ説明する。図4は他の形態の薄膜ガスセンサのうち感知電極層の構成図、図5は測温・ガス検出用回路ブロックの回路ブロック図である。この形態の薄膜ガスセンサとは、先に図1～図3、図9を用いて説明した形態の薄膜ガスセンサと比較すると、両側の感知電極層511、512にそれぞれ検出部511a、512aや測温抵抗体511b、512bが追加された点が異なる以外は、Si基板1、熱酸化層21、CVD—Si₃N₄層22、CVD—SiO₂層23の三層構造による熱絶縁支持層2、ヒータ層3、電気絶縁層4、ガス感応層52、ガス選択燃焼層53の構成・機能が同じであり、重複する説明を省略するものとし、相違する構成についてのみ説明する。

【0075】

図4で示すように、左右同じ構造の感知電極層511、512、検出部511a、512a、測温抵抗体511b、512bを備える。図1中左側の斜線部で表された感知電極層511は更に検出部511a、測温抵抗体511bを備える。また、図1中右側の斜線部で表された感知電極層512は更に検出部512a、測温抵抗体512bを備える。両側の感知電極層の形状としては同じであり、検出部511a、512aがヒータ層3の上側であって図4の左右方向に交差するようにしている。

両側の感知電極層511、512にそれぞれ検出部511a、512aや測温抵抗体511b、512bが接続されているが、測温は、左側の斜線部で表された一方の感知電極層511、検出部511a、測温抵抗体511bのみを使用する。

【0076】

図1中の左側の斜線部で表された、一方の感知電極層511は検出部511aと電氣的・熱的に接続され、さらにこの検出部511aを介して測温抵抗体511bとも電氣的・熱的に接続される。つまり感知電極層511、検出部511a、測温抵抗体511bは、

まとめて一の導電体である。さらに感知電極層 5 1 1、検出部 5 1 1 a、測温抵抗体 5 1 1 b は、後述するがヒータ層 3 の温度変化に追従して温度変化する。これら感知電極層 5 1 1、検出部 5 1 1 a、測温抵抗体 5 1 1 b は、P d (パラジウム)、P t (白金)、または、P d と P t とを含む合金による層であり、下側には密着性を向上させるためタンタル (T a) 層を併せて形成する。なお、このタンタル (T a) 層を省略してもある程度の密着性を確保できるため、下地となる電気絶縁層 4 にタンタル (T a) 層を省略して直接感知電極層 5 1 1、検出部 5 1 1 a、測温抵抗体 5 1 1 b を形成した構成を採用しても良い。

【0077】

感知電極層 5 1 1 は、ガス選択燃焼層 5 3 から外部に突出して電氣的に接続可能になされている。

10

検出部 5 1 1 a は、感知電極層 5 1 1 の一方に電氣的に接続されており、図 4 でも明らかなように、波状曲線状のヒータ層 3 の上側で交差するようになされており、電気絶縁層 4 を介してヒータ層 3 からの熱を受熱して温度上昇し易く形成されている。

測温抵抗体 5 1 1 b は、検出部 5 1 1 a の一方に電氣的に接続されており、ガス選択燃焼層 5 3 から外部に突出して電氣的に接続可能になされている。感知電極層 5 1 1 と測温抵抗体 5 1 1 b とは同一形状 (図 4 では長方形) に形成される。

【0078】

このような構成は図 4 中の右側における、他方の感知電極層 5 1 2、他方の検出部 5 1 2 a および他方の測温抵抗体 5 1 2 b でも同様であり、重複する説明を省略する。

20

また、回路系は、図 3、図 5 で示すように構成される。全体の回路ブロックは図 3 に示す先の形態と同じである。まず、図 3 の上側で示すように、直列に接続された感知電極層 5 1 1、検出部 5 1 1 a、測温抵抗体 5 1 1 b には測温検出部 6 が接続される。また、図 3 の中側で示すように、ヒータ層 3 にはヒータ層駆動部 7 が接続される。さらにまた、図 3 の下側で示すように、直列に接続された感知電極層 5 1 1、検出部 5 1 1 a、ガス感応層 5 2、検出部 5 1 2 a、感知電極層 5 1 2 にはガス感応層検出部 8 が接続される。これら測温検出部 6、ヒータ層駆動部 7 およびガス感応層検出部 8 は信号処理・駆動部 9 に接続される。測温・ガス検出用回路ブロックでは、図 2 (a)、(b) で示した回路がまとめられたものである。

【0079】

30

このような感知電極層 5 1 1、検出部 5 1 1 a、測温抵抗体 5 1 1 b の抵抗測定に基づくヒータ層 3 の温度駆動制御、および、ガス検出制御は先に図 1 ~ 図 3、図 9 を用いて説明した形態と同じであり、重複する説明を省略する。さらに、薄膜ガスセンサの製造方法については先に説明した形態と比較すると、一方の感知電極層 5 1 2 および検出部 5 1 2 a の形成においてさらに測温抵抗体 5 1 2 b を併せて形成する点、つまり感知電極層のパターンを変更する点を除いては同じ製造方法であるため、重複する説明を省略する。

【0080】

このような本発明の薄膜ガスセンサによれば、以下のような利点を有する。

先に図 1 ~ 図 3、図 9 を用いて説明した形態では、一方では感知電極層 5 1 1、検出部 5 1 1 a、測温抵抗体 5 1 1 b を備えるが他方では感知電極層 5 1 1、検出部 5 1 1 a のみであって測温抵抗体がないという形状の相違があり、測温抵抗体の抵抗値をモニタリング中に、ガス濃度が高くなってガス感知膜の抵抗が低下すると、形状の相違による抵抗値の相違から電位差が生じ、漏れ電流による誤差が生じる。しかし、本形態では、左右両側で同じ形状として抵抗値を同じくしたため検出部 5 1 1 a、5 1 1 b 間の電位は等しくなるように機能し、電極間での漏れ電流は発生しない。これにより漏れ電流に影響されることなくガス感応層 5 2 の抵抗値を精度良く計測できるようにした。

40

さらに、本発明によれば、製造時のばらつきによりヒータ層 3 の抵抗値が一定値でないような場合でも、ヒータ層 3 の出力電力や発熱温度が最適になるようにヒータ層駆動部 7 が温度制御を行って温度を一定にする。特にガス感応層 5 2 に近い位置で温度を検出する。このため、検出対象である被検出ガス感度が最大となり、かつ、検出対象ではないガス

50

非検出ガス感度が最小となるセンサ温度で稼働される薄膜ガスセンサとすることができる。また、長期にわたる駆動の結果、ヒータ層3の劣化等により、ヒータの温度係数が変化した場合にも、感知電極層511、検出部511a、測温抵抗体511bの抵抗値をモニタリングすることにより、印加パワーを変化させ、所望の温度を得ることができる。

【0081】

続いて、他の形態における薄膜ガスセンサについて図を参照しつつ説明する。図6は他の形態の薄膜ガスセンサのうち感知電極層の構成図、図7は測温・ガス検出用回路ブロックの回路ブロック図、図8は薄膜ガスセンサの全体の回路ブロック図である。この形態の薄膜ガスセンサとは、先に図1～図3、図9を用いて説明した薄膜ガスセンサと比較すると、両側の感知電極層511、512にそれぞれ検出部511a、512aや測温抵抗体511b、512bが追加され、さらに左右両側で電圧測定して測温する以外は、Si基板1、熱酸化層21、CVD-Si₃N₄層22、CVD-SiO₂層23の三層構造による熱絶縁支持層2、ヒータ層3、電気絶縁層4、ガス感応層52、ガス選択燃焼層53の構成・機能が同じであり、重複する説明を省略するものとし、相違する構成についてのみ説明する。

【0082】

図6で示すように、左右同じ構造の感知電極層511、512、検出部511a、512a、測温抵抗体511b、512bを備える。図1中左側の斜線部で表された感知電極層511は更に検出部511a、測温抵抗体511bを備える。また、図1中右側の斜線部で表された感知電極層512は更に検出部512a、測温抵抗体512bを備える。両側の感知電極層511、512や測温抵抗体511a、511bの形状としては同じであるが、検出部511a、512aの形状が相違しており、さらにヒータ層3の上側であって左右で交差するようにしている。

両側の感知電極層511、512にそれぞれ検出部511a、512aや測温抵抗体511b、512bが接続されており、測温も、ガス感応層52の抵抗値測定用の両側の感知電極層511、512、検出部511a、512a、測温抵抗体511b、512bを使用する。

【0083】

図1中の左側の斜線部で表された、一方の感知電極層511は検出部511aと電氣的・熱的に接続され、さらにこの検出部511aを介して測温抵抗体511bとも電氣的・熱的に接続される。つまり感知電極層511、検出部511a、測温抵抗体511bは、まとめて一の導電体である。さらに感知電極層511、検出部511a、測温抵抗体511bは、後述するがヒータ層3の温度変化に追従して温度変化する。これら感知電極層511、検出部511a、測温抵抗体511bは、Pd（パラジウム）、Pt（白金）またはPdとPtとを含む合金による層であり、下側には密着性を向上させるためタンタル（Ta）層を併せて形成する。なお、このタンタル（Ta）層を省略してもある程度の密着性を確保できるため、下地となる電気絶縁層4にタンタル（Ta）層を省略して直接感知電極層511、検出部511a、測温抵抗体511bを形成した構成を採用しても良い。

【0084】

感知電極層511は、ガス選択燃焼層53から外部に突出して電氣的に接続可能になされている。

検出部511aは、感知電極層511の一方に電氣的に接続されており、図6でも明らかなように、波状曲線状のヒータ層3の上側で交差するようになされており、電気絶縁層4を介してヒータ層3からの加熱を受熱して温度上昇し易く形成されている。

測温抵抗体511bは、検出部511aの一方に電氣的に接続されており、ガス選択燃焼層53から外部に突出して電氣的に接続可能になされている。感知電極層511と測温抵抗体511bとは同一形状（図6では長方形）に形成される。

【0085】

このような構成は図6中の右側における、他方の感知電極層512、他方の検出部512aおよび他方の測温抵抗体512bでも同様であり、重複する説明を省略する。なお、

検出部 5 1 1 a と検出部 5 1 2 a とを比較すると、図 6 から明らかなように、長さを相違させており、抵抗値が相違するようにしている。この点については後述する。

また、回路系は、図 7 , 図 8 で示すように構成される。まず、図 8 の上側で示すように、直列に接続された感知電極層 5 1 1、検出部 5 1 1 a、測温抵抗体 5 1 1 b には第 1 測温検出部 6 a が接続される。図 8 の上から 2 番目で示すように、直列に接続された感知電極層 5 1 2、検出部 5 1 2 a、測温抵抗体 5 1 2 b には第 2 測温検出部 6 b が接続される。また、図 8 の上から 3 番目で示すように、ヒータ層 3 にはヒータ層駆動部 7 が接続される。さらにまた、図 8 の下側で示すように、直列に接続された感知電極層 5 1 1、検出部 5 1 1 a、ガス感応層 5 2、検出部 5 1 2 a、感知電極層 5 1 2 にはガス感応層検出部 8 が接続される。これら第 1 測温検出部 6 a、第 2 測温検出部 6 b、ヒータ層駆動部 7 およびガス感応層検出部 8 は信号処理・駆動部 9 に接続される。

10

【 0 0 8 6 】

続いて、このような感知電極層 5 1 1 , 5 1 2、検出部 5 1 1 a , 5 1 2 a、測温抵抗体 5 1 1 b , 5 1 2 b の抵抗測定に基づくヒータ層 3 の温度駆動について説明する。

まず、信号処理・駆動部 9 は、第 1 測温検出部 6 a , 第 2 測温検出部 6 b から出力された電圧信号を取得する手段として機能する。

第 1 測温検出部 6 a は図 7 で示すように一定電圧 V_t を印加する電源部 6 1、シャント抵抗両端電圧 $V_{s t}$ を取得するためのシャント抵抗 6 2 を備える。この場合直列に接続された感知電極層 5 1 1、検出部 5 1 1 a、測温抵抗体 5 1 1 b の合成抵抗が R_t になる。 R_t は上記数 1 から算出される。

20

【 0 0 8 7 】

ここにシャント抵抗 6 2 の抵抗値 $R_{s t}$ は信号処理・駆動部 9 の図示しないメモリに予め登録されているため読み出し可能であり、また、電源部 6 1 の印加電圧 V_t やシャント抵抗両端電圧 $V_{s t}$ は計測により取得される。第 1 測温検出部 6 a は電源部 6 1 の印加電圧 V_t やシャント抵抗両端電圧 $V_{s t}$ の検出を行う。信号処理・駆動部 9 は、電源部 6 1 の印加電圧 V_t やシャント抵抗両端電圧 $V_{s t}$ についての電圧信号を第 1 測温検出部 6 a から取得する。

【 0 0 8 8 】

また、第 2 測温検出部 6 b は図 7 で示すように一定電圧 V_t を印加する電源部 6 3、シャント抵抗両端電圧 $V_{s t}$ を取得するためのシャント抵抗 6 4 を備える。この場合直列に接続された感知電極層 5 1 2、検出部 5 1 2 a、測温抵抗体 5 1 2 b の合成抵抗が R_t になる。 R_t は上記数 1 から算出される。

30

【 0 0 8 9 】

ここにシャント抵抗 6 4 の抵抗値 $R_{s t}$ は信号処理・駆動部 9 の図示しないメモリに予め登録されているため読み出し可能であり、また、電源部 6 3 の印加電圧 V_t やシャント抵抗両端電圧 $V_{s t}$ は計測により取得される。第 2 測温検出部 6 b は電源部 6 3 の印加電圧 V_t やシャント抵抗両端電圧 $V_{s t}$ の検出を行う。信号処理・駆動部 9 は、電源部 6 3 の印加電圧 V_t やシャント抵抗両端電圧 $V_{s t}$ についての電圧信号を第 2 測温検出部 6 b から取得する。

【 0 0 9 0 】

40

信号処理・駆動部 9 は、印加電圧 V_t やシャント抵抗両端電圧 $V_{s t}$ から上記数 1 により R_t を算出する算出手段として機能する。この場合、第 1 測温検出部 6 a と第 2 測温検出部 6 b とで別々に R_t を算出する。

信号処理・駆動部 9 は、算出した二値の R_t から差分抵抗値を算出する算出手段として機能する。検出部 5 1 1 a と検出部 5 1 2 a との長さを相違から抵抗値が相違するため、特にヒータ層 3 の直上で温度変化が確実になされる検出部 5 1 1 a と検出部 5 1 2 a との抵抗値の差分値が得られる。両者の抵抗値の差分を取ることで、感知電極層 5 1 1 , 5 1 2、測温抵抗体 5 1 1 b , 5 1 2 b の温度が上昇しない箇所の抵抗値の影響をなくすることができる。

信号処理・駆動部 9 は、図示しない内蔵メモリに抵抗値の差分値に一対一で対応する温

50

度値を予め登録しており（あるいは一定範囲の差分値（例えば $5\ \Omega$ から $10\ \Omega$ という範囲の抵抗値）に一对一で対応する温度値を予め登録しており）、差分値に対して温度値に変換する。さらには最小自乗法等で割り出した変換式に差分値を代入して温度値を生成するようにしても良い。この差分値に一对一で対応する温度値を登録する際、ヒータ層 3 ではなく、外部からの加熱によりこれら決定を行えば、温度の客観性を担保できる。次にヒータ層 3 に印加するパワーを決める際に、検出部 511a、512a の差分値により、所望のパワーを印加することが可能となる。これら方法により温度を取得する。

【0091】

信号処理・駆動部 9 は、算出した温度と目標の温度とを比較し、ヒータ層 3 が目標の温度に近づくようにヒータ層駆動部 7 を制御するヒータ層駆動手段として機能する。例えば、設定された温度値から先に求めた温度値を差し引いて温度の差分値を求め、温度の差分値が正で実際の温度が低いならば温度上昇させるように制御し、また、温度の差分値が負で実際の温度が高いならば温度下降させるように制御する。このような制御を繰り返し（例えば数 m 秒毎）行って設定温度を維持する。ヒータ層 3 の駆動制御はこのようなものである。

【0092】

なお、薄膜ガスセンサ 100 ではガス検知を行うため、図 7 で示すような回路によりガス感応層 52 の抵抗値を測定する。

ガス感応層検出部 8 は、図 7 で示すように、一定電圧 V_s を印加する電源部 81、シャント抵抗両端電圧 V_{ss} を取得するためのシャント抵抗 82 を備える。この場合直列に接続された知電極層 511、検出部 511a、ガス感応層 52、検出部 512a、感知電極層 512 の合成抵抗が R_s になる。 R_s は上記数 2 から算出される。

【0093】

ここにシャント抵抗 82 の抵抗値 R_{ss} は予め登録されて読み出し可能になされており、また、電源部 81 の印加電圧 V_s やシャント抵抗両端電圧 V_{ss} は計測により取得される。信号処理・駆動部 9 は、ガス感応層検出部 8 から印加電圧 V_s やシャント抵抗両端電圧 V_{ss} についての検出信号を取得する手段として機能する。

信号処理・駆動部 9 は、印加電圧 V_s やシャント抵抗両端電圧 V_{ss} から上記数 2 により R_s を算出する算出手段として機能する。

信号処理・駆動部 9 は、算出した R_s の変化に基づいて一酸化炭素 (CO)、メタンガス (CH_4)、プロパンガス (C_3H_8)、エタノール蒸気 (C_2H_5OH) 等の有無を検知することとなる。ガス検出はこのようにして行われる。

【0094】

なお、 R_s の値は感知電極層 511、512、検出部 511a、512a も含むものとしたため、感知電極層 511、512、検出部 511a、512a の温度変化による抵抗値の変化も含まれるものとなるが、先に従来技術で説明したようにガス検出時は、例えば 500 という決まった値であるため、感知電極層 511、512、検出部 511a、512a の抵抗値も一定値である。そこで、信号処理・駆動部 9 に算出した R_s が感知電極層 511、512、検出部 511a、512a の変化も含めた判断基準によりガス検出を行えば、感知電極層 511、512、検出部 511a、512a の温度変化による影響も回避できる。なお、薄膜ガスセンサの製造方法については先に説明した形態と比較すると、単に感知電極層 512 および検出部 512a の形成においてさらに測温抵抗体 512b を併せて形成する点、つまり感知電極層のパターンを変更する点を除いては同じ製造方法であるため、重複する説明を省略する。

【0095】

このような本発明の薄膜ガスセンサによれば、以下のような利点を有する。

両者の抵抗値の差分を取ることで、測温抵抗体の温度が上昇しない箇所の抵抗値の影響をなくすることができ、計測精度の向上を実現する。

また、ばらつきによりヒータ層 3 の出力電力や発熱温度が最適になるようにヒータ層駆動部が温度制御を行う。特にガス感応層 52 に近い位置で温度を検出する。このため、検

10

20

30

40

50

出対象である被検出ガス感度が最大となり、かつ、検出対象ではない非検出ガス感度が最小となるセンサ温度で稼働される薄膜ガスセンサとすることができる。また、長期にわたる駆動の結果、ヒータ層 3 の劣化等により、ヒータ層 3 の温度係数が変化した場合にも、感知電極層 5 1 1 , 5 1 2 、検出部 5 1 1 a , 5 1 2 a 、測温抵抗体 5 1 1 b , 5 1 2 b の抵抗値をモニタリングすることにより、印加パワーを変化させ、所望の温度を得ることができる。

また、本形態では、左右両側でほぼ同じ形状として抵抗値をほぼ同じくしたため検出部 5 1 1 a , 5 1 1 b 間の電位はほぼ等しくなるように機能し、電極間での漏れ電流は発生しない。これにより漏れ電流に影響されることなくガス感応層 5 2 の抵抗値を精度良く計測できるようにした。

10

【0096】

以上のように本発明によれば、ガス感知膜抵抗値測定用の電極を測温抵抗体として利用し、センサ個々のヒータ温度を直接感知し、所定の温度になるような電力をヒータ層に印加することにより解決できる。測温抵抗体を用いれば、ガス感知膜の温度を正確に制御可能となり、精度の良い薄膜ガスセンサの提供が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0097】

【図1】本発明を実施するための最良の形態における薄膜ガスセンサのうち感知電極層の構成図である。

【図2】測温・ガス検出用回路ブロックの説明図であり、図2(a)は測温用回路の回路ブロック図、図2(b)はガス検出用回路の回路ブロック図である。

20

【図3】薄膜ガスセンサの全体の回路ブロック図である。

【図4】他の形態の薄膜ガスセンサのうち感知電極層の構成図である。

【図5】測温・ガス検出用回路ブロックの回路ブロック図である。

【図6】他の形態の薄膜ガスセンサのうち感知電極層の構成図である。

【図7】測温・ガス検出用回路ブロックの回路ブロック図である。

【図8】薄膜ガスセンサの全体の回路ブロック図である。

【図9】薄膜ガスセンサを概略的に示す縦断面図である。

【図10】ヒータ層形成の説明図である。

【図11】感知電極層形成の説明図である。

30

【図12】ガス感応層形成の説明図である。

【図13】ガス選択燃焼層形成の説明図である。

【符号の説明】

【0098】

100：薄膜ガスセンサ

1：Si基板

2：絶縁支持層

21：熱酸化層

22：CVD-Si₃N₄層

23：CVD-SiO₂層

40

3：ヒータ層(Ta/PtW/Taヒータ)

4：電気絶縁層(SiO₂絶縁層)

5：ガス検出部

511：感知電極層(Pt/Ta層)

511a：検出部

511b：測温抵抗体

512：感知電極層(Pt/Ta層)

512a：検出部

512b：測温抵抗体

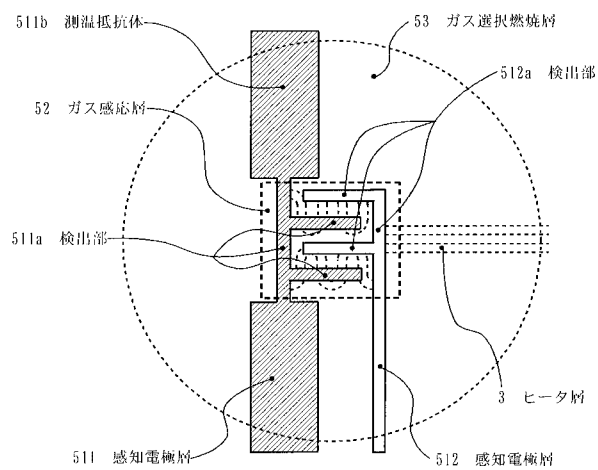
52：ガス感応層(SnO₂層)

50

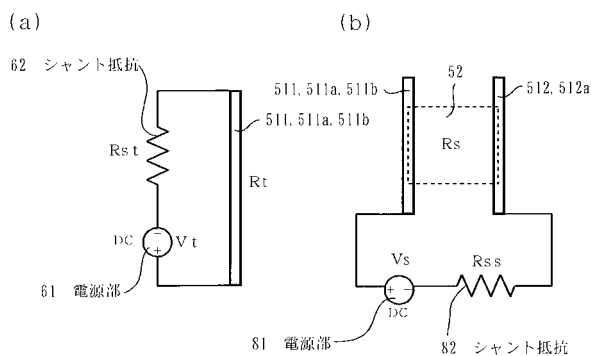
- 5 3 : ガス選択燃焼層 (触媒担持多孔質アルミナ)
- 6 : 測温検出部
- 6 a : 第 1 測温検出部
- 6 b : 第 2 測温検出部
- 6 1 : 電源部
- 6 2 : シャント抵抗
- 6 3 : 電源部
- 6 4 : シャント抵抗
- 7 : ヒータ層駆動部
- 8 : ガス感応層検出部
- 8 1 : 電源部
- 8 2 : シャント抵抗

10

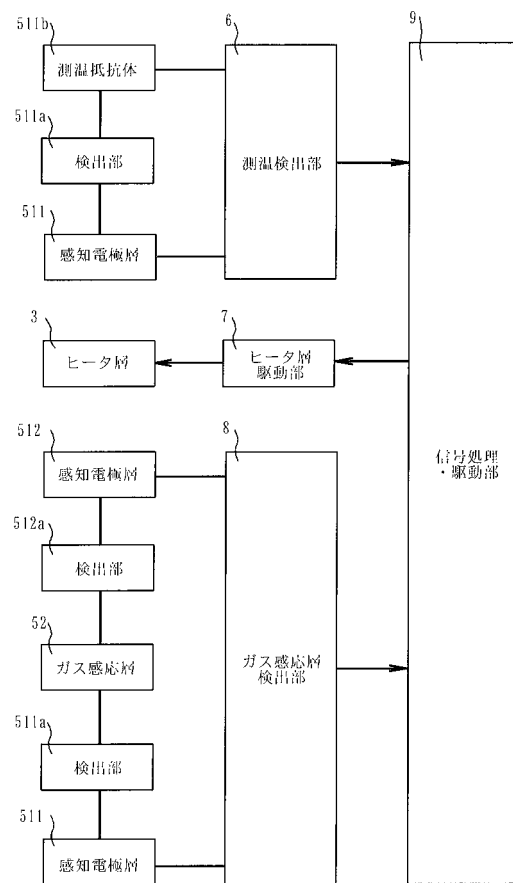
【図 1】



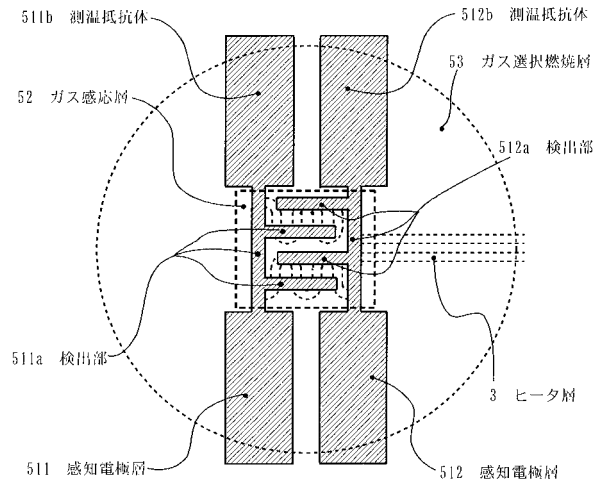
【図 2】



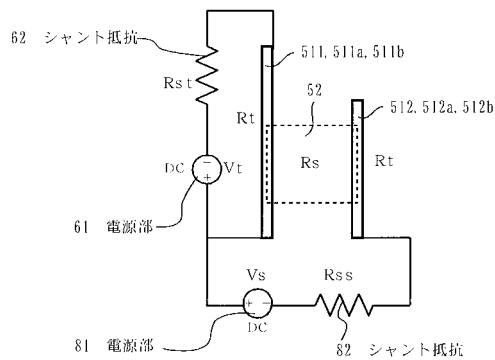
【図 3】



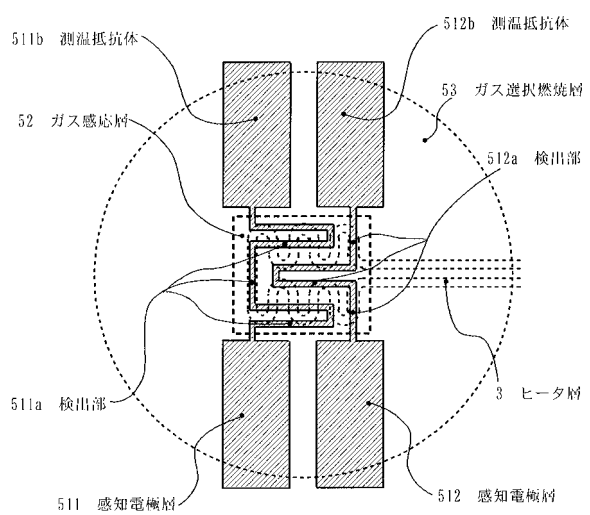
【図 4】



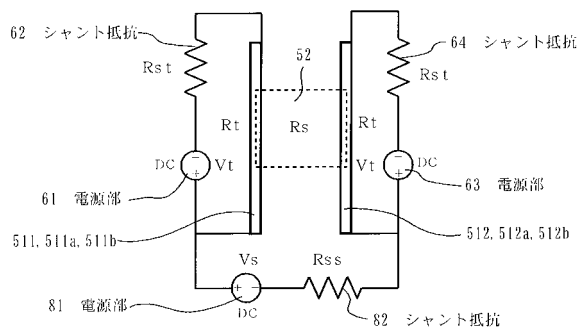
【図 5】



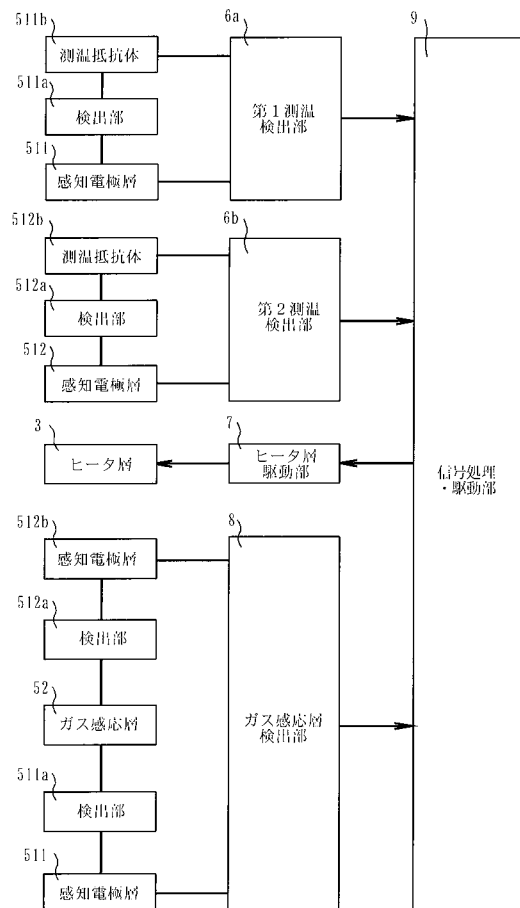
【図 6】



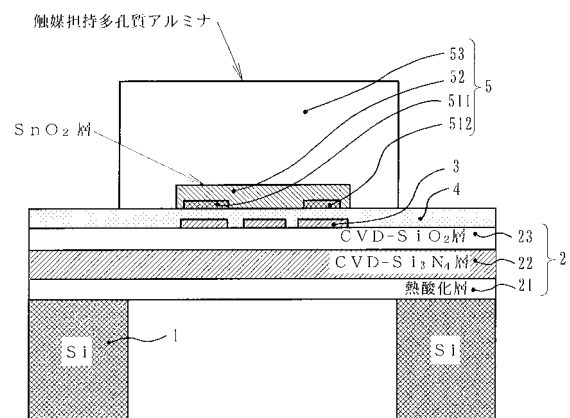
【図 7】



【図 8】



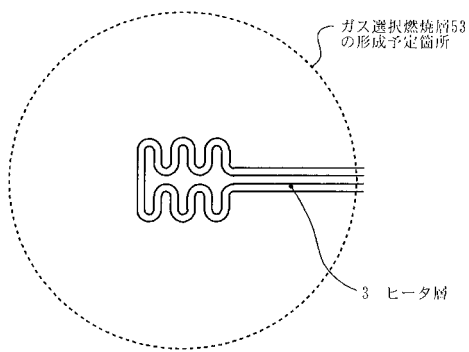
【図 9】



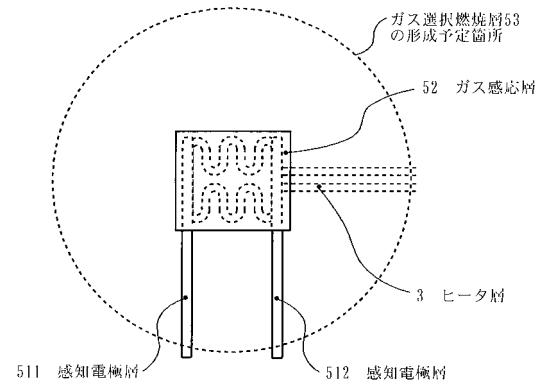
100 薄膜ガスセンサ

- 1: Si 基板
- 2: 熱絶縁支持層
- 21: 熱酸化層
- 22: CVD-Si₃N₄層
- 23: CVD-SiO₂層
- 3: ヒータ層 (Ta/PtWヒータ)
- 4: 電気絶縁層 (SiO₂絶縁層)
- 5: ガス検出部
- 511, 512: 感知電極層 (Pt/Ta層)
- 52: ガス感応層 (SnO₂層)
- 53: ガス選択燃焼層 (触媒担持多孔質アルミナ)

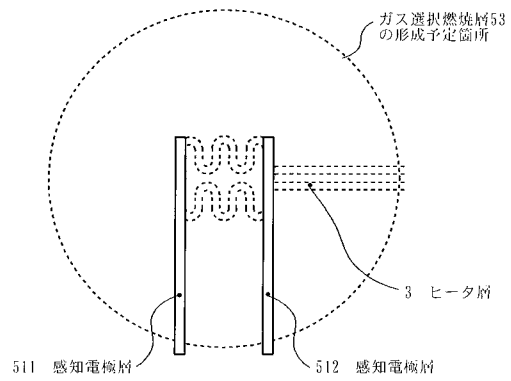
【図 10】



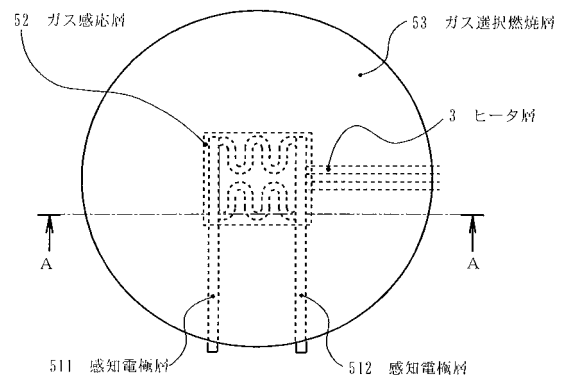
【図 12】



【図 11】



【図 13】



フロントページの続き

(72)発明者 岡村 誠

東京都日野市富士町1番地 富士電機アドバンステクノロジー株式会社内

審査官 黒田 浩一

(56)参考文献 特開昭62-185156(JP,A)
特開平02-115758(JP,A)
特開2003-098141(JP,A)
特開平11-166913(JP,A)
特開2004-037402(JP,A)
特開平07-306098(JP,A)
特開平03-072252(JP,A)
特開2006-078253(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/12