

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4389031号
(P4389031)

(45) 発行日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(24) 登録日 平成21年10月16日(2009.10.16)

| | | | | |
|----------------------|------------------|--------|-------|---------|
| (51) Int.Cl. | | F I | | |
| GO 1 N 27/00 | (2006.01) | GO 1 N | 27/00 | J |
| GO 1 N 27/414 | (2006.01) | GO 1 N | 27/30 | 3 O 1 V |
| GO 1 N 27/416 | (2006.01) | GO 1 N | 27/46 | 3 7 1 G |
| | | GO 1 N | 27/30 | 3 O 1 U |

請求項の数 6 (全 9 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|----------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2006-329419 (P2006-329419) | (73) 特許権者 | 504147243 |
| (22) 出願日 | 平成18年12月6日(2006.12.6) | | 国立大学法人 岡山大学 |
| (65) 公開番号 | 特開2008-145128 (P2008-145128A) | | 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 |
| (43) 公開日 | 平成20年6月26日(2008.6.26) | (74) 代理人 | 100080621 |
| 審査請求日 | 平成21年5月25日(2009.5.25) | | 弁理士 矢野 寿一郎 |
| 早期審査対象出願 | | (72) 発明者 | 塚田 啓二 |
| | | | 岡山県岡山市津島中一丁目1番1号 国立 大学法人岡山大学内 |
| | | 審査官 | 田中 洋介 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスセンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電界効果型トランジスタのゲート絶縁膜の上に、触媒金属からなる下部ゲート電極と、イオン導伝性膜と、前記触媒金属と同一又は異なる触媒金属からなりガスの透過性がある上部ゲート電極の積層構造を設けたことを特徴とする多層ゲート型ガスセンサ

【請求項2】

前記多層ゲート型ガスセンサとともに、電界効果型トランジスタのゲート絶縁膜の上に触媒金属からなるゲート電極を設けた単層ゲート型ガスセンサを一つのセンサ基板に集積化、あるいはそれぞれを一つの実装基板上に配置したことを特徴とする請求項1に記載のガスセンサ

【請求項3】

前記下部ゲート電極と前記上部ゲート電極との間に電圧を印加して計測することを特徴とする請求項1～2に記載のガスセンサ

【請求項4】

前記下部ゲート電極と前記上部ゲート電極との間に印加する電圧を時間変動させて計測することを特徴とする請求項1～3のガスセンサ

【請求項5】

前記多層ゲート型ガスセンサの前記イオン導伝性膜としてプロトン導電性高分子膜を用いることを特徴とする請求項1～4のガスセンサ

【請求項6】

前記多層ゲート型ガスセンサの前記下部ゲート電極として白金を、前記上部ゲート電極としてパラジウムを用いたことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のガスセンサ

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスを検知するセンサの構造及び検出方法に関する。又、ガス濃度を測定するガスセンサに関し、ガス生成プラントや、水素ガスステーション、自動車や家庭、ビルなどに設置された燃料電池システムからのガス漏れ検知装置として利用できる。

【背景技術】

【0002】

ガスセンサとしては、多くの種類が知られている。例えば半導体特性をもつ金属酸化体 (SnO_2) は水素ガスに触れると金属酸化体の酸素が還元されるため、抵抗値が変化する。この抵抗値変化により水素濃度を検出する半導体式の水素センサがある。また、同様の原理を用いており、ヒーターの役割もしている白金線に金属酸化物半導体を焼結して、ブリッジ回路で素子の抵抗値変化をとらえる熱線型半導体式の水素センサもある。これら半導体式や熱線式ではバルクな材料を用いているため、量産性が悪く、動作温度としても約300 以上で動作させる必要があった。

【0003】

量産性が良く室温近くでの動作するものとして、電界効果型トランジスタを使った水素センサが知られている。電界効果型トランジスタの絶縁膜の上にゲート金属として触媒金属のパラジウムを用いたものが「Catalytic Metals and Field-effect Devices · a Useful Combination」 J. Lundstrom, A. Spetz, U. Ackelid and Sundgren, Sensors and Actuators, B Vol. 1 (1990) pp. 15-20 (文献1) で報告されている。

【0004】

同様に触媒金属として白金を用いた水素センサが「A study of fast response characteristics for hydrogen sensing with platinum FET sensor」 K. Tsukada, T. Kiwa, T. Yamaguchi, S. Mititaka, Y. Goto, K. Yokosawa, Sensors and Actuators, B Vol. 114 (2006) pp. 158-163 (文献2) で報告されている。

【0005】

電界効果型トランジスタを用いた小型ガスセンサは、測定ガスの濃度に応じて触媒金属の仕事関数が増えるのを電気信号として捉えるものである。同様に触媒金属の仕事関数変化の現象を使ったものとして他にショットキーダイオードなどいくつかの半導体デバイス構造のガスセンサが報告されている。

【非特許文献1】「A Noninvasive Electromagnetic Conductivity Sensor for Biomedical Applications」 Lynn W. Hart, et al., IEEE Transactions on Biomedical Engineering, Vol. 35, No. 12 (1988) pp. 1011-1021

【非特許文献2】「Non-contact SQUID-NDT method using a ferrite core for carbon-fibre composites」 Y. Hatsukade, et al., Superconductor Science and Technology, Vol. 15 (2002) pp. 1728-1732

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来のバルクな材料を用いたガスセンサは、動作温度が高いため、センサの電力消費量が大きく、センサに電源を入れてから安定に使えるまで時間がかかる問題があった。

【0007】

また触媒金属などをそのままガス感応膜として用いた電界効果型トランジスタやショットキーダイオードは、触媒金属が様々なガスに反応するため、ガスの選択性に問題があった。

【0008】

また、バルクな材料を用いたガスセンサや、半導体デバイスを用いたガスセンサなど、

10

20

30

40

50

従来のガスセンサは、長期安定性が求められている。バルクな材料を用いたガスセンサは、一般的に長期安定性は高いが、使用中ガスセンサが測定対象のガスに反応することができのかわからないかを判定することができなかった。このため、定期的な検査として測定対象のガスを噴きつけ反応を確認する方法がとられていた。しかし、この方法は多くの手間がかかるため、センサの自己診断が望まれていた。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、上記課題を解決するために提案されたものであって、本発明の第1の形態は、電界効果型トランジスタのゲート絶縁膜の上に、触媒金属からなる下部ゲート電極と、イオン導伝性膜と、前記触媒金属と同一又は異なる触媒金属からなりガスの透過性がある上部ゲート電極の積層構造を設けた多層ゲート型ガスセンサである。

10

【0010】

本発明の第2の形態は、前記多層ゲート型ガスセンサとともに、電界効果型トランジスタのゲート絶縁膜の上に触媒金属からなるゲート電極を設けた単層ゲート型ガスセンサを一つのセンサ基板上に集積化、あるいはそれぞれを一つの実装基板上に配置したガスセンサである。

【0012】

本発明の第3の形態は、前記下部ゲート電極と前記上部ゲート電極との間に電圧を印加して計測するガスセンサである。

【0013】

本発明の第4の形態は、前記下部ゲート電極と前記上部ゲート電極との間に印加する電圧を時間変動させて計測するガスセンサである。

20

【0014】

本発明の第5の形態は、前記多層ゲート型ガスセンサの前記イオン導伝性膜としてプロトン導電性高分子膜としたガスセンサである。

【0015】

本発明の第6の形態は、前記多層ゲート型ガスセンサの前記下部ゲート電極として白金を、前記上部ゲート電極としてパラジウムを用いたガスセンサである。

【発明の効果】

【0016】

本発明の第一の形態によれば、電界効果型トランジスタのゲート絶縁膜の上に触媒金属を設ける構造は従来の形であるが、その上にさらにイオン導電性膜と、触媒金属の積層構造を設けている。従来の単層ゲート型ガスセンサでは、触媒金属が様々なガスに反応して仕事関数変化を生じさせて、センサ反応していた。しかし、本発明では、上部ゲート電極である触媒金属によって、ガスがイオン化してつまり解離する。解離したガスイオンのうち、下部のイオン導伝性膜では特定のイオンだけが通ることができる。結局、目的ガスイオンだけが下部ゲート電極まで到達することができる。さらに下部ゲート電極は触媒金属であるので、ガスイオンにより仕事関数が変化する。これによって、従来の単層ゲート型ガスセンサの問題点であった、選択性を改善することができた。

30

【0017】

本発明の第2の形態によれば、多層ゲート型ガスセンサに従来の単層ゲート型ガスセンサとを一緒に用いている。単層ゲート型ガスセンサは、選択性は悪いものの測定濃度範囲は、バルクな材料を用いたガスセンサと比べppmオーダーの濃度まで測定できる。一方、本発明の多層ゲート型ガスセンサは低濃度では反応が遅いものの選択性が高い。ガス配管やポンプの小さな欠陥からガスが漏れた場合、初めガスは低濃度である。一般にガスが発火や爆発する濃度は数%程度になる必要がある。このようなガス漏れによる事故を防止する場合、早い検知と早い防災体制をとる必要がある。このため、本発明では単層ゲート型ガスセンサによりすばやく検知して、次にある程度の濃度になったら、測定しているガスが目的のガスであるか選択性の高い多層ゲート型ガスセンサによって精度よく検知することができる。このように単層ゲート型ガスセンサと多層ゲート型ガスセンサを一緒に使う

40

50

ことにより、誤検知がない早い検知が可能となった。

【0019】

本発明の第3の形態によれば、下部ゲート電極と上部ゲート電極の間に電圧を印加している。これによりイオン導伝性膜での上部ゲート電極でガスが解離して発生したイオンが加速される。例えば水素ガスは、上部電極で水素イオンに解離する。下部ゲート電極が上部ゲート電極より電圧が低い場合は、下部ゲート電極の方に水素イオンが多く集まる。これによって、応答感度と応答速度を向上することが可能となった。

【0020】

本発明の第4の形態によれば、前記下部ゲート電極と前記上部ゲート電極との間に印加する電圧を時間変動させて計測している。印加する電圧によって、ガスセンサの感度を変えることができる。一定電圧を印加している場合、ガスセンサの出力が徐々に変化していったとき、測定ガスが徐々にもれているためか、単にセンサ出力がドリフトしているのか判定することができない。しかし、時間変動する電圧、例えば下部ゲート電極の電圧を一定にして上部ゲート電極に方形波電圧を与えると、ガスセンサの出力は測定ガスがある場合とない場合では応答が異なる。水素ガスを測定する場合、上部ゲート電極が正電圧であれば、水素ガスがある場合には大きな出力変化が得られ、水素ガスがない場合には出力変化はない。また、上部ゲート電極が負電圧であれば、水素ガスがある場合とない場合でも両方で出力変化はない。従って、ガスセンサが長期間安定化してなくても、時間変動する印加電圧を与えることにより、真の測定値を得ることができる。

【0021】

本発明の第5の形態によれば、イオン導伝性膜としてプロトン導伝性高分子膜をもちいている。これにより、水素ガスを検知する場合、上部ゲート電極の触媒金属で生成された水素イオンつまりプロトンが、プロトン導伝性高分子膜中で動くことができる。これにより水素ガスセンサとして動作させる場合、水素に対する選択性が高めることができる。

【0022】

本発明の第6の形態によれば、上部ゲート電極にパラジウムを用いることにより、パラジウムは水素ガスを選択的に透過させることができるので、水素ガスがパラジウム中を拡散してイオン導伝性膜中まで拡散することができるようになる。しかし、高濃度の水素ガスでは、パラジウムの原子間の距離つまり格子定数を変化させ、仕事関数変化を読み取る場合誤差要因となる。一方、下部ゲート電極に用いた白金は高濃度の水素ガスでも格子定数は変化せず安定である。電界効果型トランジスタは下部ゲート電極の仕事関数変化を読み取っているため、パラジウムの代わりに白金を使うことにより、高濃度の水素ガスでも安定なガスセンサの特性が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明の実施形態を添付する図面を参照して詳細に説明する。

「実施例1」

【0024】

図1は、本発明による多層ゲート型ガスセンサの基本構造を示す概略図である。Si基板1-1上にn型チャンネル電界効果型トランジスタを形成している。ドレイン2-1とソース3-1の間にチャンネルが形成されていて、その上にはゲート絶縁膜6が形成してある。このゲート絶縁膜6は、 SiO_2 膜およびその上に Si_3N_4 の絶縁材料からなる2層構造となっている。ゲート絶縁膜6の上には触媒金属として白金を用いた下部ゲート電極7-1を形成している。下部ゲート電極7-1の上にはイオン導伝性膜8を形成している。このイオン導伝性膜として高分子電解質膜であるフッ素樹脂系のプロトンイオン交換膜を使った。さらにイオン導伝性膜の上には上部ゲート電極9-1として触媒金属のパラジウムを用いた。電界効果型トランジスタのゲート絶縁膜6の上に触媒金属/イオン導伝性膜/触媒金属の3層構造、つまりゲート電極としては2層を形成した構造となっている。上部ゲート電極9-1として用いたパラジウムは水素ガスを透過させるとともに水素ガスを解離してプロトンイオンを生成する。また、プロトンイオン交換膜ではプロトンイオンが下部の

ゲート電極 7 - 1 まで動くことができる。下部ゲート電極 7 - 1 には白金を使っているの
で、水素イオンと水素ガスとの間で解離平行反応が起こり、白金の仕事関数が変化する。
この仕事関数の変化は水素濃度に関係するので、本発明の多層ゲート型ガスセンサは水素
濃度を検知することができる。ここで、イオン導伝性膜にプロトンイオン感応膜ではなく
、例えばイットリア安定化ジルコニアを用いると、酸素ガスセンサとして使える。このよ
うにイオン導伝性膜の材料を変えることにより各種ガスセンサとして使うことができる。

【 0 0 2 5 】

図 2 は、本発明に係る多層ゲート型ガスセンサの、各ゲート電極に電圧印加する方法を
示す概略図である。上部ゲート電極 9 - 2 と下部ゲート電極 7 - 2 の間に電圧が上部・下
部ゲート電極間電圧印加用電源 2 1 を設けている。この電源による印加電圧を変えること
により水素濃度に対する感度を変えることができる。水素ガスの場合、上部ゲート電極 9
- 2 の電圧を下部ゲート電極 7 - 2 より正の方向に大きくすると、水素イオンは陽イオン
であるので、下部ゲート電極の方により多く移動させることができる。より多く移動でき
ることにより水素ガスに対する感度を大きくすることができる。ここで、多層ゲート型ガ
スセンサの下部ゲート電極 7 - 2 のガスによる仕事関数変化を直接計測できる回路として
ボルテージフォロワー回路 2 0 を使った。この回路はドレイン 4 - 2 とソース 5 - 2 間に
一定の電圧と、一定の電流を流すものである。この回路により仕事関数変化に一致したセ
ンサ出力がボルテージフォロワー回路出力から得られる。

【 0 0 2 6 】

図 3 は、本発明に係る多層ゲート型ガスセンサの、水素濃度に対するセンサ出力変化を
表したものである。測定は窒素ガス中に各種水素濃度のガスを流して、センサ出力の時間
変化を示したものである。水素濃度増加とともに、センサ出力はマイナス電圧の方に変化
していった。ここで、各ゲート電極に図 2 における上部・下部ゲート電極間電圧印
加用電源 2 1 によって、電圧を印加すると出力が変化しているのがわかる。

【 0 0 2 7 】

多層ゲート型ガスセンサは印加する電圧によって、ガスセンサの感度を変えることができ
る。一定電圧を印加している場合、ガスセンサの出力が徐々に変化していったとき、測定
ガスが徐々にもれているためか、単にセンサ出力がドリフトしていったのか判定する
ことができない。しかし、図 4 に示すように時間変動する電圧、例えば下部ゲート電極の
電圧を一定にして上部ゲート電極に方形波電圧を与えると、ガスセンサの出力は測定ガス
がある場合とない場合では応答が異なる。ここで、方形波電圧は 2 V 及び 3 V の振幅で印
加した。水素ガスが 1% あった場合、印加電圧が 2 V の場合の出力変化は 2.3 mV であり
、3 V の場合は約 3.0 mV 振幅の出力変化が得られた。しかし、水素ガスがない場合には
出力変化はなかった。このように、もしガスセンサの直流電圧出力がドリフトしている場
合が起こっても、上部・下部ゲート電極間電圧を交流として印加することにより、交流の
出力が得られるのでドリフトに影響されずに水素ガス濃度を測定できる。

「実施例 2」

【 0 0 2 8 】

図 5 は、本発明に係るガスセンサの実施例 2 の多層ゲート型ガスセンサとヒーター 1 4
、温度センサ 1 6 を集積化したガスセンサの基本構成を示す概略図である。多層ゲート型
ガスセンサと外部計測回路を接続するため、ガスセンサのチップの周辺にはドレイン用電
極パッド 1 0、ソース用電極パッド 1 1、下部ゲート用電極パッド 1 2、上部ゲート用電
極パッド 1 3 を設けてある。また、ヒーターも同様にヒーター用電極パッド 1 5 - 1 およ
び 1 5 - 2 が、およびその温度を検出するための温度センサ用電極パッド 1 7 - 1 およ
び 1 7 - 2 を設けてある。ここで、温度センサ 1 6 としては p n 接合からなるダイオードを
用いた。ガスセンサとして、感度が大きく湿度の影響が少なかった点から約 100 で動作
させた。

「実施例 3」

【 0 0 2 9 】

図 6 は、本発明に係るガスセンサの実施例 3 の多層ゲート型ガスセンサ 2 3 と、単層ゲ

10

20

30

40

50

ート型ガスセンサ 24 を集積化した基本構成を示す概略図である。多層ゲート型ガスセンサと同じ基板に従来知られている触媒金属をゲート電極として用いた電界効果型トランジスタである単層ゲート型ガスセンサを集積化している。ここでは、多層ゲート型ガスセンサは実施例 1 におけるガスセンサを用いている。多層ゲート型ガスセンサの下部ゲート電極として白金 25 - 1 を用いている。同様に単層ゲート型ガスセンサのゲート電極として白金 25 - 2 を用いている。この構造は、ガスセンサを作るうえで、まず単層ゲート型ガスセンサを 2 つ作り、その後片方のガスセンサのゲート上にイオン伝導性膜をさらにパラジウム 26 を上部ゲート電極として製造していけるので、多層ゲート型ガスセンサの製造工程になら追加しないで製造することができる。単層ゲート型ガスセンサでは、水素及び酸素濃度に応答して選択性がない。しかし、多層ゲート型ガスセンサでは水素に対して 10
 応答するが、酸素に対しては応答しない。このように多層ゲート型ガスセンサは選択性が良い。しかし、ゲートの積層数が多いため応答時間が遅く、水素ガスの低濃度で感度が悪い。このため、ガスが漏れ始めるとまず水素ガス濃度は低いため、単層ゲート型ガスセンサで早く検知して、防災体制を準備しておく、徐々に水素濃度が上がってきたときには、多層ゲート型ガスセンサが応答し始めて、測定しているガスが目的のガスが判断することができる。このように応答特性の異なるセンサを一緒に使うことにより、正確な検知が早くできるようになった。

【0030】

本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲における種々の変形例・設計変更などをその技術的範囲内に包含することは言うまでも 20
 ない。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図 1】本発明に係る多層ゲート型ガスセンサの基本構成を示す概略図である。

【図 2】本発明に係る多層ゲート型ガスセンサの、ゲート電極に電圧印加する方法を示す概略図である。

【図 3】本発明に係る多層ゲート型ガスセンサの、ゲート電極に印加する電圧に対する水素ガス応答のグラフである。

【図 4】本発明に係る多層ゲート型ガスセンサの、上部ゲート電極にステップ状の電圧を印加した場合のセンサ出力の変化を示す概略図である。 30

【図 5】本発明に係るガスセンサの実施例 2 の多層ゲート型ガスセンサとヒーター、温度センサを集積化したガスセンサの基本構成を示す概略図である。

【図 6】本発明に係るガスセンサの実施例 3 の多層ゲート型ガスセンサと、単層ゲート型ガスセンサを集積化した基本構成を示す概略図である。

【符号の説明】

【0032】

- 1 - 1 Si 基板
- 1 - 2 Si 基板
- 1 - 3 Si 基板
- 2 - 1 ドレイン
- 2 - 2 ドレイン
- 2 - 3 ドレイン
- 2 - 4 ドレイン
- 3 - 1 ソース
- 3 - 2 ソース
- 3 - 3 ソース
- 3 - 4 ソース
- 4 - 1 ドレイン電極
- 4 - 2 ドレイン電極
- 5 - 1 ソース電極

10

20

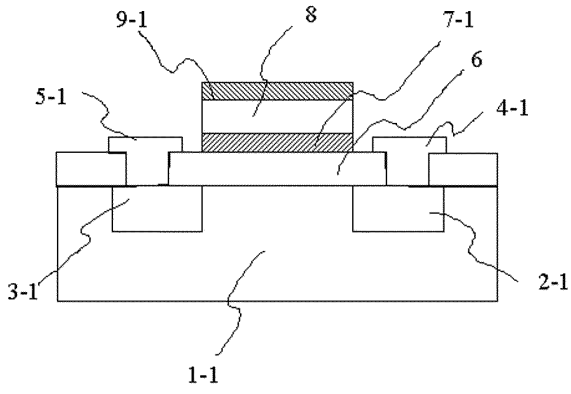
30

40

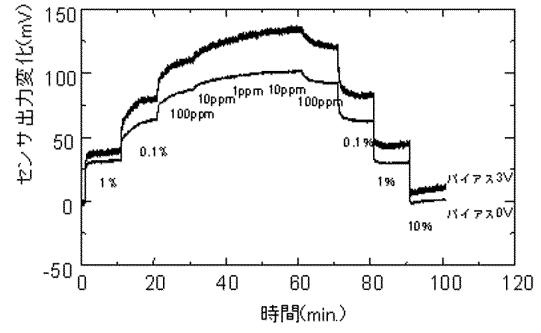
50

| | | |
|--------|--------------------|----|
| 5 - 2 | ソース電極 | |
| 6 | ゲート絶縁膜 | |
| 7 - 1 | 下部ゲート電極 | |
| 7 - 2 | 下部ゲート電極 | |
| 7 - 3 | 下部ゲート電極 | |
| 8 | イオン導伝性膜 | |
| 9 - 1 | 上部ゲート電極 | |
| 9 - 2 | 上部ゲート電極 | |
| 9 - 3 | 上部ゲート電極 | |
| 10 | ドレイン用電極パッド | 10 |
| 11 | ソース用電極パッド | |
| 12 | 下部ゲート用電極パッド | |
| 13 | 上部ゲート用電極パッド | |
| 14 | ヒーター | |
| 15 - 1 | ヒーター用電極パッド | |
| 15 - 2 | ヒーター用電極パッド | |
| 16 | 温度センサ | |
| 17 - 1 | 温度センサ用電極パッド | |
| 17 - 2 | 温度センサ用電極パッド | |
| 20 | ボルテージフォロワー回路 | 20 |
| 21 | 上部・下部ゲート電極間電圧印加用電源 | |
| 22 | ボルテージフォロワー回路出力 | |
| 23 | 多層ゲート型ガスセンサ | |
| 24 | 単層ゲート型ガスセンサ | |
| 25 - 1 | 白金ゲート | |
| 25 - 2 | 白金ゲート | |
| 26 | パラジウムゲート | |

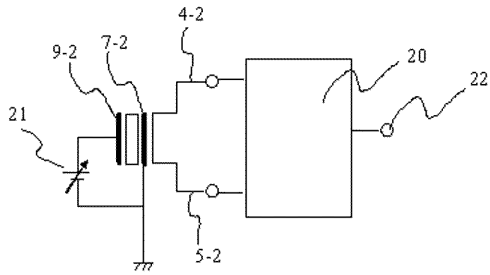
【図1】



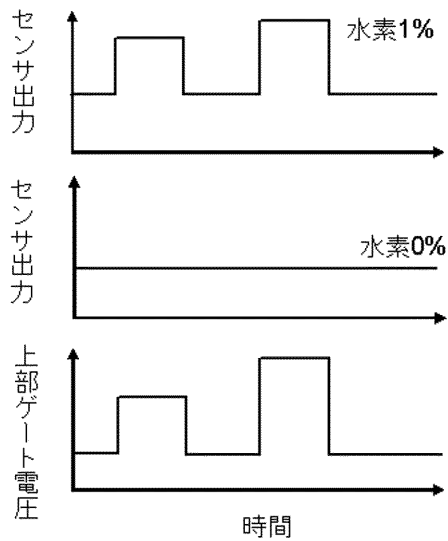
【図3】



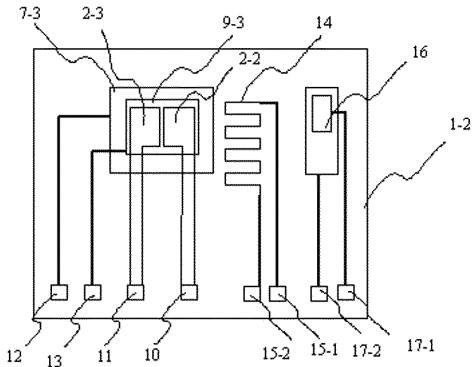
【図2】



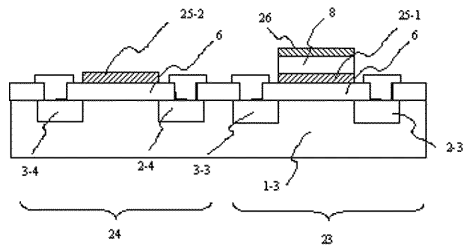
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特公平05 - 072979 (JP, B2)
特開2003 - 270200 (JP, A)
国際公開第2005/093399 (WO, A1)
特開2006 - 322926 (JP, A)
特公平07 - 097095 (JP, B2)
特開2005 - 285822 (JP, A)
特開平03 - 273150 (JP, A)
中野定樹 他, FET型水素センサを用いた水素漏洩検知システムの開発, 平成17年電気学会全国大会講演論文集, 2005年 3月17日, Vol.3, p.252

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/00 - 27/49
JSTPlus/JST7580 (JDreamII)