

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-30907  
(P2005-30907A)

(43) 公開日 平成17年2月3日(2005.2.3)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

GO 1 N 27/12

F I

GO 1 N 27/12

B

テーマコード (参考)

2 GO 4 6

GO 1 N 27/12

C

GO 1 N 27/12

M

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-196088 (P2003-196088)  
(22) 出願日 平成15年7月11日 (2003.7.11)

(71) 出願人 000004547  
日本特殊陶業株式会社  
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号  
(72) 発明者 中川 伸一  
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号  
日本特殊陶業株式会社内  
(72) 発明者 喜田 真史  
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号  
日本特殊陶業株式会社内  
(72) 発明者 神山 雄一  
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号  
日本特殊陶業株式会社内  
(72) 発明者 小島 多喜男  
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号  
日本特殊陶業株式会社内

最終頁に続く

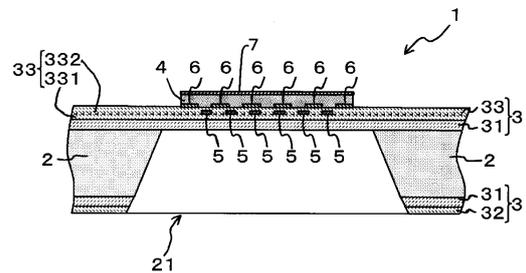
(54) 【発明の名称】 ガスセンサ

(57) 【要約】

【目的】 高温高湿雰囲気において使用しても耐湿性が高いガスセンサを提供する。

【構成】 本発明のガスセンサ1は、基板2上に、酸化スズを主成分とする金属酸化物半導体層41とパラジウムを主成分とする触媒42とを有する感応層4が形成されており、更に、感応層4に接するように一対の電極6が設けられている。そして、感応層4の表面には、酸化ケイ素を主成分とする絶縁性薄膜7が形成されている。この酸化ケイ素を主成分とする絶縁性薄膜7の膜厚は2～10nmである。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

被検知ガスによって電気的特性が変化する金属酸化物半導体層と、上記金属酸化物半導体層上に形成された貴金属層を有した感応層とを備えたガスセンサであって、上記感応層上に酸化ケイ素を主成分とする絶縁性薄膜が形成され、該絶縁性薄膜の膜厚が2～10nmであることを特徴とするガスセンサ。

## 【請求項 2】

前記貴金属層はパラジウム及び白金の少なくとも一方を主成分とする材料からなり、該貴金属層の膜厚が2～6nmであることを特徴とする請求項1に記載のガスセンサ。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、ガスセンサに関する。詳細には、優れた耐湿性を有したガスセンサに関する。本発明のガスセンサは、一酸化炭素等の還元性ガスの検知及び濃度の測定に広く利用することができ、特に、車載用のガスセンサに好適に利用される。

## 【0002】

## 【従来技術】

従来から、感応層として酸化スズ等の金属酸化物半導体を用い、その電気的特性の変化（例えば、抵抗値の変化）を利用して、被検知ガスの有無、或いは、濃度を検出するガスセンサが知られている。このような金属酸化物半導体は、湿度の影響を受けやすく、湿度の影響によりガスセンサの感度が小さくなる問題がある。このことを以下に詳細に説明する。金属酸化物半導体では、その表面に酸素（酸素イオン）が負電荷吸着することにより、金属酸化物半導体中の伝導電子の数が減少する。このため、被検知ガスが存在していない測定雰囲気中では、金属酸化物半導体の抵抗値は高抵抗値となっている。このような状態において、測定雰囲気中に、例えば、被検知ガスとして一酸化炭素等の還元性ガスが存在すると、このガスによって、金属酸化物半導体表面に吸着された酸素が脱離される。これにより、金属酸化物半導体の抵抗値が低下し、低抵抗値となる。従って、測定雰囲気中の被測定ガスの有無により、金属酸化物半導体の抵抗値に差が生じ、これにより、被検知ガスの検出が行われる。このように、ガスセンサの感度は、被検知ガスの有無による金属酸化物半導体の抵抗値の差に関係する。

20

30

## 【0003】

ところが、測定雰囲気中の湿度が増加すると、測定雰囲気中の水分が水酸基 $\text{OH}^-$ として金属酸化物半導体表面の酸素（酸素イオン）の吸着サイトに吸着する量が増加し、金属酸化物半導体表面に吸着し得る酸素（酸素イオン）の量が減少する。そのため、本来高抵抗値となるべき被検知ガスが存在していない測定雰囲気中での金属酸化物半導体の抵抗値が小さくなってしまふ。また、測定雰囲気中の湿度が高いと水酸基 $\text{OH}^-$ の吸着量が多くなり、その分だけ酸素が吸着できる量が少なくなる。更に、金属酸化物半導体に吸着した水酸基 $\text{OH}^-$ は、被検知ガスによって脱離されることがない。このため、測定雰囲気中に被検知ガスが存在していても、金属酸化物半導体の抵抗値が小さくならず、大きな抵抗値を示すようになってしまふ。このように、測定雰囲気中の湿度が増加することにより、金属酸化物半導体の抵抗値の差が小さくなり、ガスセンサの感度が小さくなる。

40

## 【0004】

そこで、ガス検知体（感応層）となる金属酸化物半導体に、バナジウム、ニオブ、タンタル等の5価遷移金属とクロム等の3価遷移金属とを添加することにより、金属酸化物半導体表面と水酸基との結合力よりも、金属酸化物半導体表面と酸素との結合力を大きくして、ガスセンサの耐湿性を向上させることが開示されている（特許文献1）。

## 【0005】

## 【特許文献】

特開2001-305089号公報

## 【0006】

50

**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、上記特許文献1に記載されたガスセンサでは、ガスセンサの耐湿性試験として、比較的 low 負荷の季節依存性が評価されているのみであり、車載用ガスセンサとして要求される高温高湿雰囲気（例えば、85、85%RH）での耐湿性については何ら考慮されていない。また、ガス検知体としてクロムを含有しているため、環境負荷が高いという問題がある。

**【0007】**

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、高温高湿雰囲気において使用しても耐湿性が高いガスセンサを提供することを目的とする。

**【0008】****【課題を解決するための手段、作用及び効果】**

上記課題を解決するためになされた本発明のガスセンサは、被検知ガスによって電気的特性が変化する金属酸化物半導体層と、上記金属酸化物半導体層上に形成された貴金属層を有した感応層とを備えたガスセンサであって、上記感応層上に酸化ケイ素を主成分とする絶縁性薄膜が形成され、該絶縁性薄膜の膜厚が2～10nmであることを特徴とする。

**【0009】**

本発明のガスセンサでは、感応層は金属酸化物半導体層上に貴金属層が形成された構成をなしており、感応層上に酸化ケイ素を主成分とする絶縁性薄膜が形成されている。この酸化ケイ素は水酸基OH<sup>-</sup>をトラップする性質を有している。従って、感応層上に酸化ケイ素を主成分とする絶縁性薄膜を形成することにより、水酸基OH<sup>-</sup>が金属酸化物半導体層表面に吸着することを抑制することができる。特に、本発明のガスセンサでは、絶縁性薄膜の膜厚を2～10nmとしているので、優れた耐湿性を有するガスセンサとすることができる。更に、感応層上に酸化ケイ素を主成分とする絶縁性薄膜を形成する構成であるため、安価に製造することができる。また、絶縁性薄膜が酸化ケイ素を主成分とするものであるため、環境負荷が低い。

**【0010】**

また、高湿度雰囲気中にてガスセンサを使用する場合、ガスセンサに備えられたヒータにより感応層を加熱して、金属酸化物半導体層表面に吸着した水酸基OH<sup>-</sup>を強制的に脱離させて、ガスセンサの特性を初期状態に回復させるヒートクリーニングが行われる。このヒートクリーニングは、ガスセンサの通常の使用温度領域よりも高い温度領域にて行われる。そのため、感応層にとっては負荷のかかる処理であり、ヒートクリーニング温度の低温化が要求されている。本発明のガスセンサでは、感応層上に酸化ケイ素を主成分とする絶縁性薄膜が形成されている。この酸化ケイ素と水酸基との結合力は、金属酸化物半導体と水酸基との結合力に比べ小さい。従って、本発明のガスセンサでは、酸化ケイ素を主成分とする絶縁性薄膜が形成されていないガスセンサに比べ、低温にて水酸基を脱離させることができる。その結果、ヒートクリーニング温度の低温化を図ることができ、それと共に、ガスセンサの長寿命化、耐熱性の向上を図ることができる。

**【0011】**

尚、絶縁性薄膜は、貴金属層が形成された感応層の表面を被覆するように形成されていることが好ましい。こうすることで、金属酸化物半導体表面の酸素の吸着サイトを絶縁性薄膜によって効果的に保護することができ、優れた耐湿性を有したガスセンサとすることができる。ここで、絶縁性薄膜は、被検知ガスが金属酸化物半導体の表面（詳細には、金属酸化物半導体と貴金属層との界面）に導入されるように、通気孔等の通気経路を有している。

**【0012】**

また、本発明のガスセンサでは、前記貴金属層はパラジウム及び白金の少なくとも一方を主成分とする材料からなり、該貴金属層の膜厚が2～6nmであると良い。貴金属層を上記の如く選択することで、通電耐久性に優れたガスセンサとすることができる。

**【0013】****【発明の実施の形態】**

10

20

30

40

50

以下、本発明を詳細に説明する。

#### 1. 感応層の構成

##### [ 1 ] 感応層の形状及び形成位置

本発明のガスセンサは、被検知ガスによって自身の電気的特性が変化する感応層を備えている。

ここで、被検知ガスは還元性ガスであり、例えば、一酸化炭素ガス、炭化水素系ガス（LPG、都市ガス、天然ガス、メタンガス、ハロゲン化炭化水素系ガス等）、アルコール系ガス、アルデヒド系ガス、水素ガス、硫化水素ガス等が挙げられる。本発明のガスセンサは、特に、一酸化炭素ガスの測定、検知に好適に用いることができる。

また、この感応層は、金属酸化物半導体を主成分とする金属酸化物半導体層と、金属酸化物半導体層の表面に形成され貴金属を主成分とする貴金属層とを有する。そして、本発明のガスセンサでは、感応層上に酸化ケイ素を主成分とする絶縁性薄膜が形成されている。尚、「金属酸化物半導体を主成分とする」とは、金属酸化物半導体層全体を100質量%とした場合に、金属酸化物半導体が90質量%以上、好ましくは95質量%以上、より好ましくは98質量%以上（100質量%の場合も含む。）含有されることを意味する。

10

##### 【 0 0 1 4 】

ここで、この感応層の形成位置は、後述する絶縁層の表面に形成することが好ましい。また、基板が後述する発熱体を有する場合は、発熱体にできるだけ近い場所に形成することが好ましい。更に、基板に後述する空間部が形成されている場合は、発熱体が絶縁層の内部であって空間部に対応する位置に形成され、感応層は、発熱体に対応する位置に形成されていることが好ましい。

20

尚、「空間部に対応する位置」とは、後述する発熱体での説明をそのまま適用することができる。

また、「発熱体に対応する位置」とは、絶縁層表面上に絶縁層の厚さ方向に感応層及び発熱体を投影したときに、感応層と発熱体との少なくとも一部が重なっている位置関係であることを意味する。感応層の全体が発熱体と重なっていることが好ましい。更に、この感応層の平面形状は、角部が面取りされた四辺形、略円形及び略楕円形等が挙げられる。これらのうち、角部が面取りされた四辺形が好ましい。

##### 【 0 0 1 5 】

##### [ 2 ] 金属酸化物半導体層

上記金属酸化物半導体層は、被検知ガスとの接触時と非接触時とにおいて電気的特性が変化するものであり、その材質としては、酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）、酸化タングステン（ $\text{WO}_3$ ）、酸化インジウム（ $\text{InO}_2$ ）等が挙げられる。この金属酸化物半導体層は単層であっても、複層であっても良く、通常は、単層である。

30

##### 【 0 0 1 6 】

また、金属酸化物半導体層の厚さは、特に限定されないが、0.1～100000nm、好ましくは50～1000nmとすることができる。0.1nm未満の場合、耐熱耐久性が劣り、一方、100000nmを超えると、金属酸化物半導体層を形成するのに長時間かかり現実的ではないため、好ましくない。

##### 【 0 0 1 7 】

##### [ 3 ] 貴金属層

上記貴金属層は、金属酸化物半導体層の表面に形成されたものであり、触媒の役割を有している。貴金属層の形成場所は、金属酸化物半導体層の表面であれば特に限定されず、例えば、図1及び図2に示すように、絶縁層との接触面に対向する面のみに形成しても良いし、金属酸化物半導体層の側面をも含む表面を覆うように形成しても良い。貴金属層としては、パラジウム（Pd）及び白金（Pt）の少なくとも一方を主成分とするものであることが好ましい。ここで、「パラジウム及び白金の少なくとも一方を主成分とする」とは、貴金属層全体を100質量%とした場合に、パラジウム及び白金の少なくとも一方（パラジウムと白金の両方を含む場合はパラジウムと白金の合計）が90質量%以上、好ましくは95質量%以上、より好ましくは98質量%以上（100質量%の場合も含む。）

40

50

)含有されることを意味する。また、貴金属層の膜厚は、感応層が現れるようにガスセンサの断面像を電子顕微鏡により取得し、取得された断面像における感応層と絶縁層との積層方向に沿う厚さを、感応層表面の任意の5点において測定したときの、各測定厚さの平均値とする。

【0018】

#### [4] 絶縁性薄膜

上記絶縁性薄膜は、感応層の表面に形成されたものである。絶縁性薄膜の形成場所は、感応層の表面であれば特に限定されず、例えば、図1及び図2に示すように、絶縁層との接触面に対向する面のみ形成しても良いし、感応層の側面をも含む表面を覆うように形成しても良い。

また、絶縁性薄膜は酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )を主成分とするものからなっている。この「酸化ケイ素を主成分とする」とは、絶縁性薄膜全体を100質量%とした場合、酸化ケイ素が80質量%以上(100質量%の場合も含む。)含有されていることを意味する。更に、絶縁性薄膜の膜厚は、感応層が現れるようにガスセンサの断面像を電子顕微鏡により取得し、取得された断面像における感応層と絶縁層との積層方向に沿う厚さを、感応層或いは貴金属層表面の任意の5点において測定したときの、各測定厚さの平均値とする。

【0019】

### 2. ガスセンサの感応層以外の部分の構成

#### [1] 基板

本発明のガスセンサは、基板を備えている。基板を構成する材質は、特に限定されないが、通常、半導体材料やアルミナ基板が用いられる。中でも、シリコンが多用される。この基板の平面形状は、特に限定されないが、例えば、矩形又は円形等とすることができる。また、その大きさも限定はされないが、形状が矩形の場合、縦0.1~10mm、横0.1~10mmであることが好ましい。また、その基板の厚さも、特に限定されないが、400~500 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0020】

また、基板は、空間部を備えることができる。この空間部は、基板の一部が切り欠かれた部分である。この切り欠かれた部分として、例えば、基板の表裏両面に開口して貫通する空洞(以下、単に空洞という。)、基板の表裏面の一方にのみ開口された凹部等を挙げることができる。

【0021】

開口の形状及び空間部の内部形状等は特に限定されない。但し、通常、開口形状は単純な形状であり、例えば、矩形、円形等である。

また、空間部の大きさも、特に限定されないが、空間部が空洞の場合、2つの開口のうちいずれか一方の開口面積が大きくなるように形成することが好ましい。このとき、大きい方の開口面積は0.01~4 $\text{mm}^2$ 、特に0.25~2 $\text{mm}^2$ が好ましい。また、空間部が凹部の場合、開口面積は、上記空洞と同様の範囲とすることができる。

【0022】

空間部の形成方法は、特に限定されないが、基板の一部をエッチングにより除去することで形成することができる。この際に用いるエッチングの方法は特に限定されず、ウェットエッチング法及びドライエッチング法(各々、異方性エッチング及び等方性エッチングを含む。)等いずれを用いても良い。なかでも、上述した空洞を形成する場合には、異方性エッチング液を用いたウェットエッチング法が一般的に用いられる。

【0023】

#### [2] 絶縁層

本発明のガスセンサは、絶縁層を備えることができる。絶縁層は、後述する電極や感応層等を基板から電氣的に絶縁する層である。この絶縁層を形成する場所は、基板の表面であれば特に限定されず、用途、目的に合わせて必要な場所に形成しても良いが、基板が空間部を有するときは、空間部の開口を覆い、且つ、基板により支持されるように形成する。

【0024】

10

20

30

40

50

絶縁層は、空間部の開口を覆い基板により支持されるように形成されていれば、基板の全面に形成されていても良いし、基板の一部のみに形成されていても良い。

また、通常、絶縁層は、開口の全面を覆うように形成されているが、基板により絶縁層を支持することができれば、開口の一部のみに絶縁層が形成されていても良い。

また、上記「支持された」とは、絶縁層が空間部の開口を覆うように基板表面によって支えられていることを意味する。

絶縁層の材質は絶縁性を有すれば特に限定はされないが、例えば、酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 及び酸窒化ケイ素 ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) 等のケイ素化合物等が挙げられる。また、絶縁層の形状及び厚さ等は特に限定されず、また、単層であっても複層であっても良い。

10

#### 【0025】

絶縁層の形成方法は、特に限定されないが、例えば、熱酸化法等により基板の表面を改質して得ることができる。また、基板の表面に絶縁層となる成分を付着堆積させて得ることができる。更に、基板の表面に予め形成しておいた絶縁層を貼り付けて得ることも可能である。

#### 【0026】

##### [3] 発熱体

本発明のガスセンサは、絶縁層の内部に発熱体を備えることができる。発熱体は、電圧の印加により発熱し、昇温するものであり、この発熱体が発熱することにより、感応層を活性化させ、検知を可能としている。

20

また、通常、発熱体には、外部回路からの電力を供給するためのリード部が接続されている。

#### 【0027】

発熱体の配設位置は、絶縁層の内部であれば特に限定されないが、基板に空間部が形成されている場合、空間部に対応する位置に配設されていることが好ましい。発熱体を空間部に対応する位置に配設することにより、発熱体からの熱が基板を介して逃げることを防止できる。また、感応層に効率よく熱を伝達することができ、感応層の温度をより精度良くコントロールできる。ここで、上記「空間部に対応する位置」とは、絶縁層表面に基板の厚さ方向に発熱体及び空間部を投影したとき、発熱体と空間部との少なくとも一部が重なっている位置関係であることを意味する。発熱体の全体が空間部と重なっていることが好ましい。

30

#### 【0028】

発熱体の材質は、導電性を有するものであれば特に限定されないが、例えば、白金単体、白金合金、ニッケル ( $\text{Ni}$ ) 合金等を用いることができる。これらのうち、抵抗温度係数が大きく、長期の繰り返し使用においても抵抗値及び抵抗温度係数が変化し難いことから、白金単体を用いることが好ましい。

#### 【0029】

発熱体の形成方法は、特に限定されないが、所定の材料を絶縁層表面に付着堆積させ、その後、前述の空間部の形成方法にて例示した方法と同様な各種のエッチング方法により不必要な部位を除去し、更にその表面を付着堆積により他の絶縁層で覆うことによって、絶縁層内部に発熱体を形成することができる。

40

#### 【0030】

##### [4] 電極

本発明のガスセンサは、上記金属酸化物半導体層に接するように電極が設けられている。電極は、金属酸化物半導体層に電圧を印加し、また、出力信号を取り出すためのものであり、一对の電極が金属酸化物半導体層に接して形成されている。電極の厚さとしては、金属酸化物半導体層の厚さに対して同等かそれ以下の厚さであることが好ましい。金属酸化物半導体層の厚さよりも電極が厚いと、金属酸化物半導体層が連続層として形成されない可能性がある。

電極の材質は、導電性が高いものであれば特に限定されないが、白金、金 ( $\text{Au}$ )、アル

50

ミニウム ( A l ) 等とすることができ、これらのうち白金が最も好ましい。また、これらは 1 種のみを用いても良いし 2 種以上を併用しても良い。更に、電極の構造は単層に限定されず複層のものを用いても良い。複層の電極としては、例えば、チタン ( T i ) 層 ( 厚さ 1 0 ~ 4 0 n m ) を形成後、白金層 ( 厚さ 1 0 ~ 7 0 n m ) を形成したものをを用いることができる。電極の形成方法は、特に限定されないが、所定の材料を絶縁層上に付着堆積させて得ることができる。

【 0 0 3 1 】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

[ 1 ] ガスセンサの構成

ガスセンサの構成について説明する。尚、このガスセンサの平面寸法 ( 縦 × 横 ) は 3 m m × 5 m m である。

ガスセンサ 1 は、図 1 に示されるように、シリコン基板 2 ( 以下、単に、「基板 2 」とも言う。 ) の表裏面に絶縁層 3 が形成されている。絶縁層 3 は酸化ケイ素 ( S i O <sub>2</sub> ) で構成されている絶縁層 3 1 と、絶縁層 3 1 の表面に積層され、窒化ケイ素 ( S i <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) で構成された絶縁層 3 2、3 3 とからなる。

また、この基板 2 の絶縁層 3 2 が形成されている側の面で開口するように空間部 2 1 が形成されている。また、この空間部 2 1 における開口部の面積は 1 m m <sup>2</sup> である。絶縁層 3 3 の内部には、空間部 2 1 上に位置するように発熱体 5 が形成されている。尚、図示されていないが、この発熱体 5 には、給電するための発熱体用リード部が接続されており、この発熱体用リード部は、外部回路と接続するためのコンタクト部を有している。この発熱体 5 及び発熱体用リード部は、白金 ( P t ) 層とチタン ( T i ) 層によって構成された 2 層構造である。

【 0 0 3 2 】

図 2 に示されるように、絶縁層 3 3 の表面には、発熱体 5 上に位置するように櫛歯状の一对の電極 6 が形成されている。また、絶縁層 3 3 の表面には、感応層 4 が発熱体 5 上に位置するように形成されている。更に、感応層 4 は電極 6 の上面に接するように絶縁層 3 3 表面に形成されている。尚、図示されていないが、この一对の電極 6 には、電極用リード部が接続され、この電極用リード部は外部回路と接続するための電極用コンタクト部を有している。

【 0 0 3 3 】

電極 6 は、絶縁層 3 3 上に形成され且つチタンにより構成される下層電極 6 1 と、この下層電極 6 1 の上面に形成され且つ白金により構成される上層電極 6 2 とからなる。ここで、下層電極 6 1 の厚さは 2 0 n m、上層電極 6 2 の厚さは 4 0 n m である。

感応層 4 は、酸化スズ ( S n O <sub>2</sub> ) を主成分とする金属酸化物半導体層 ( 酸化スズ層 ) 4 1 と、パラジウム ( P d ) を主成分とする貴金属層 ( パラジウム層 ) 4 2 とからなる。貴金属層 4 2 は金属酸化物半導体層 4 1 の表面のうち、絶縁層 3 3 との接触面と対向する面 ( 金属酸化物半導体層表面 ) に形成されている。更に、感応層 4 の表面 ( パラジウム層の表面 ) には、酸化ケイ素 ( S i O <sub>2</sub> ) を主成分とする絶縁性薄膜 ( 酸化ケイ素膜 ) 7 が形成されている。

【 0 0 3 4 】

[ 2 ] ガスセンサの製造

以下の工程によりガスセンサを製造した。

( 1 ) シリコン基板 2 の洗浄

まず、洗浄液中に、シリコン基板 2 ( 基板厚さ 4 0 0 μ m ) を浸し、洗浄処理を行った。

( 2 ) 絶縁層 3 1 の形成

上記シリコン基板 2 を熱処理炉に入れ、熱酸化処理にて厚さが 1 0 0 n m の絶縁層 3 1 とする酸化ケイ素膜を、基板 2 の全面に形成した。

【 0 0 3 5 】

( 3 ) 絶縁層 3 2、3 3 及び発熱体 5 ( 発熱体用リード部を含む。 ) の形成

10

20

30

40

50

基板 2 の一方の面に絶縁層 3 2 (厚さ 4 0 0 n m)となる窒化ケイ素層、及び、他方の面に絶縁層 3 3 のうちの下半分の部分である下部絶縁層 3 3 1 (図 1 参照)となる窒化ケイ素層 (厚さ 2 0 0 n m)を、プラズマ C V Dにてシランガス、アンモニアガスをソースガスとして形成した。その後、この下部絶縁層 3 3 1 表面に D C スパッタ装置を用いて、発熱体 5 となるタンタル (T a) 層 (厚さ 2 5 n m)を形成後、白金層 (厚さ 2 5 0 n m)を形成した。スパッタ後、フォトリソグラフィによりレジストのパターニングを行い、エッチング処理で発熱体 5 のパターンを形成した。次いで、絶縁層 3 3 のうちの上半分の部分である上部絶縁層 3 3 2 (厚さ 4 0 0 n m、図 1 参照)を上記した下部絶縁層 3 3 1 の形成方法と同様に形成した。このようにして、絶縁層 3 2、3 3 及び絶縁層 3 3 内部に配置された発熱体 5 を形成した。

10

## 【 0 0 3 6 】

## ( 4 ) 発熱体用コンタクト部の形成

次いで、ドライエッチング法で絶縁層 3 3 のエッチングを行い、発熱体用コンタクト部となる部分に穴をあけて発熱体用コンタクト部となる部分を露出させた。その後、D C スパッタ装置を用いて、チタン層 (厚さ 2 0 n m)を形成後、白金層 (厚さ 4 0 n m)を形成し、スパッタ後、フォトリソグラフィによりレジストのパターニングを行うことによって、発熱体用コンタクト部を形成した。

## ( 5 ) 電極 6 (電極用リード部及び電極用コンタクト部を含む。)の形成

D C スパッタ装置を用いて、下層電極 6 1 となるチタン層 (厚さ 2 0 n m)を形成後、上層電極 6 2 となる白金層 (厚さ 4 0 n m)を形成し、スパッタ後、フォトリソグラフィによりレジストのパターニングを行うことによって、上層電極 6 2 及び下層電極 6 1 並びに図示しない電極用リード部及び電極用コンタクト部を形成した。

20

## 【 0 0 3 7 】

## ( 6 ) コンタクトパッドの形成

その後、上記工程を終えた基板に D C スパッタ装置を用いて金属 (厚さ 1  $\mu$  m)を形成した。スパッタ後、フォトリソグラフィによりレジストのパターニングを行い、エッチング処理で図示しない電極用及び発熱体用コンタクト部上に図示しない各コンタクトパッドを形成した。

## 【 0 0 3 8 】

## ( 7 ) 空間部 2 1 の形成

次いで、T M A H 溶液中に上記工程を終えた基板を浸し、シリコン基板 2 の異方性エッチングを行い、発熱体 5 に対応する位置に、且つ絶縁層 3 2 が形成されている面が開口するように空間部 2 1 を形成した。

30

## ( 8 ) 感応層 4 の形成

その後、絶縁層 3 3 表面に、感応層 4 を次の方法で形成した。まず、R F スパッタ装置を用いて、発熱体 5 及び空間部 2 1 に対応する位置に、金属酸化物半導体層 4 1 となる酸化スズ層 (厚さ 2 0 0 n m)を形成した。尚、金属酸化物半導体層 4 1 の形成は、基板 2 を 4 0 0 に加熱した状態で行った。その後、R F スパッタ装置を用いて、金属酸化物半導体層 (酸化スズ層) 4 1 表面に、貴金属層 4 2 となるパラジウム層を形成した。尚、貴金属層 4 2 の形成は、基板 2 を 4 0 0 に加熱した状態で行った。

40

## ( 9 ) 絶縁性薄膜 7 の形成

次いで、感応層 4 の表面に、R F スパッタ装置を用いて、絶縁性薄膜 7 となる酸化ケイ素膜を形成した。尚、絶縁性薄膜 7 の形成は、基板 2 を 4 0 0 に加熱した状態で行った。その後、ダイシングソーを用いてシリコンウエハを切断し、ガスセンサ 1 を得た。以上の工程により、ガスセンサ 1 を製造した。

## 【 0 0 3 9 】

## [ 3 ] 性能評価

以下、本発明の効果を確認するための実験を行った。

## ( 1 ) 絶縁性薄膜 7 の膜厚及び絶縁性薄膜 7 の形態と耐湿耐久性との関係

上記した製造方法により、絶縁性薄膜の膜厚及びパラジウム層の膜厚が下記表 1 に示す種

50

々のガスセンサ（試料No. 1～9）、及び、パラジウムターゲット及び酸化ケイ素ターゲットを用いた同時スパッタにより金属酸化物半導体上にパラジウムを含有した酸化ケイ素膜（膜厚7nm）が形成されたガスセンサ（試料No. 10）を作製した。

【0040】

【表1】

試料No.	酸化ケイ素膜の形態	酸化ケイ素膜の膜厚(nm)	パラジウム層の膜厚(nm)	備考
1	感応層上に形成	0	2	比較例
2	感応層上に形成	1	2	比較例
3	感応層上に形成	2	2	実施例
4	感応層上に形成	5	2	実施例
5	感応層上に形成	10	2	実施例
6	感応層上に形成	15	2	比較例
7	感応層上に形成	5	6	実施例
8	感応層上に形成	10	6	実施例
9	感応層上に形成	15	6	比較例
10	パラジウムとの混合層	—	—	比較例

10

【0041】

その後、作製した各ガスセンサに対して耐湿耐久試験を行った。耐湿耐久試験は、ガスセンサを雰囲気温度85℃、相対湿度85%RHの雰囲気中に配置し、発熱体の温度が250℃となるように発熱体に通電した状態で24時間保持する条件にて行った。そして、耐湿耐久試験前後における一酸化炭素(CO)ガスに対する感度の変化を比較した。ここで、COガス感度の測定は、ガス温度：25℃、ガス組成；酸素(O<sub>2</sub>)：20.9体積%、窒素(N<sub>2</sub>)：残余、相対湿度：40%RHのベースガスに、COを30ppm混合し、CO：0ppmの場合のガスセンサの抵抗値(R<sub>air</sub>)とCO：30ppmの場合のガスセンサの抵抗値(R<sub>gas</sub>)との比(R<sub>air</sub>/R<sub>gas</sub>)を求め、この比をガス感度とした。尚、ガス感度の測定時、ガスセンサの発熱体の温度を250℃にした。また、ガス感度の測定に際しては、作製したガスセンサのコンタクトパッドと測定治具とを金ワイヤでボンディングすることによって行った。図3に、パラジウム層の膜厚が2nmのガスセンサ（試料No. 1～6）の耐湿試験結果を示し、図4に、パラジウム層の膜厚が6nmのガスセンサ（試料No. 7～9）、及び、金属酸化物半導体層上にパラジウムを含有した酸化ケイ素膜を形成したガスセンサ（試料No. 10）の耐湿試験結果を示す。

20

30

【0042】

図3及び図4から、酸化ケイ素膜の膜厚が15nm（試料No. 6、9）のガスセンサ、及び、金属酸化物半導体層上にパラジウムを含有した酸化ケイ素膜を形成したガスセンサ（試料No. 10）では、耐湿耐久試験前においてCOガス感度が非常に小さく、ガスセンサとしては不適である。

また、酸化ケイ素膜の膜厚が0nm（試料No. 1）、1nm（試料No. 2）のガスセンサでは、耐湿耐久試験後において、COガス感度が大きく低下した。

40

これに対し、本発明の範囲である酸化ケイ素膜の膜厚が2nm（試料No. 3）、5nm（試料No. 4、7）、10nm（試料No. 5、8）のガスセンサでは、耐湿耐久試験後においても、COガス感度の低下が小さく、優れた耐湿耐久性を有したガスセンサであることがわかる。

【0043】

また、耐湿耐久試験後の各ガスセンサ（試料No. 1～5、7、8）について、ヒートクリーニングを実施し、ヒートクリーニング後の一酸化炭素(CO)ガスに対する感度を測定して、各ガスセンサの感度の回復度合について評価を行った。その結果を図3及び図4に示す。酸化ケイ素膜の膜厚が0nm（試料No. 1）、1nm（試料No. 2）のガス

50

センサでは、発熱体温度；350、加熱時間；1分のヒートクリーニングではガスセンサの感度が耐湿耐久試験前の感度に回復せず、発熱体温度；500、加熱時間1分のヒートクリーニングを実施することで、感度が回復した。

これに対し、本発明の範囲である酸化ケイ素膜の膜厚が2nm（試料No.3）、5nm（試料No.4、7）、10nm（試料No.5、8）のガスセンサでは、発熱体温度；350、加熱時間；1分のヒートクリーニングにおいてもガスセンサの感度が耐湿耐久試験前の感度に回復することが判明した。このように、本発明のガスセンサでは、ヒートクリーニングを行う温度（ヒートクリーニング温度）を低下させることができるので、感応層への負荷を低減することができ、ガスセンサの長寿命化を図ることができる。

#### 【0044】

10

（2）貴金属層42の膜厚と通電耐久性との関係

上記した製造方法により、酸化ケイ素（絶縁性薄膜）7の膜厚が5nm、パラジウム層（貴金属層42）の膜厚が、1、2、6、8、10nmであるガスセンサ（試料No.11～15）を作製した。

その後、作製した各ガスセンサに対して連続通電試験（通電耐久性試験）を行った。連続通電試験は、ガスセンサを大気環境下に配置し、発熱体の温度が250となるように発熱体に通電して行った。そして、連続通電試験（100時間通電試験、1000時間通電試験）前後における一酸化炭素（CO）ガスに対する感度の変化を比較した。ここで、COガス感度の測定は、ガス温度；25、ガス組成；酸素（O<sub>2</sub>）；20.9体積%、窒素（N<sub>2</sub>）；残余、相対湿度；40%RHのベースガスに、COを30ppm混合し、CO：0ppmの場合のガスセンサの抵抗値（R<sub>air</sub>）とCO：30ppmの場合のガスセンサの抵抗値（R<sub>gas</sub>）との比（R<sub>air</sub>/R<sub>gas</sub>）を求め、この比をガス感度とした。尚、ガス感度の測定時、ガスセンサの発熱体の温度を250にした。また、ガス感度の測定に際しては、作製したガスセンサのコンタクトパッドと測定治具とを金ワイヤでボンディングすることによって行った。結果を図5に示す。

20

#### 【0045】

図5から、パラジウム層の膜厚が8nm（試料No.14）、10nm（試料No.15）のガスセンサでは、100時間、或いは、1000時間の連続通電試験後において、COガス感度が大きく低下した。このガス感度の低下は、連続通電によってパラジウム粒子のシンタリングが起り、結晶粒径が増大して、COの吸着面積が減少した、或いは、パラジウムの化学的活性度が低下したためであると考えられる。また、パラジウム層の膜厚が1nmのガスセンサ（試料No.11）では、連続通電試験前においてCOガス感度のばらつきが非常に大きかった。

30

これに対し、パラジウム層の膜厚が2nm（試料No.12）、6nm（試料No.13）のガスセンサでは、1000時間の連続通電試験後でもCOガス感度の低下が非常に小さく、優れた通電耐久性を有したガスセンサであることがわかる。

#### 【0046】

尚、本発明においては、上記の具体的な実施例に記載されたものに限らず、目的及び用途に応じて、本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

40

【図1】本発明のガスセンサの断面を示す模式図である。

【図2】本発明のガスセンサの感応層等の断面を示す模式図である。

【図3】実施例及び比較例のガスセンサにおける絶縁性薄膜の膜厚と耐湿耐久性との関係を示すグラフである。

【図4】実施例及び比較例のガスセンサにおける絶縁性薄膜の膜厚及び絶縁性薄膜の形態と耐湿耐久性との関係を示すグラフである。

【図5】実施例及び比較例のガスセンサにおける貴金属層の膜厚と通電耐久性との関係を示すグラフである。

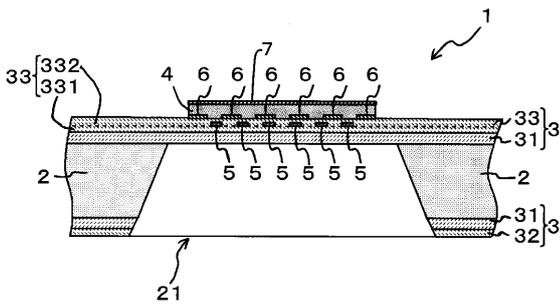
#### 【符号の説明】

1；ガスセンサ、2；基板、21；空間部、3，31，32，33；絶縁層、4；感応層

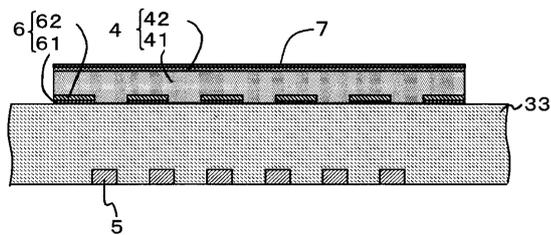
50

、 4 1 ; 金属酸化物半導体層、 4 2 ; 触媒、 5 ; 発熱体、 6 ; 電極、 6 1 ; 下層電極、 6 2 ; 上層電極、 7 ; 絶縁性薄膜。

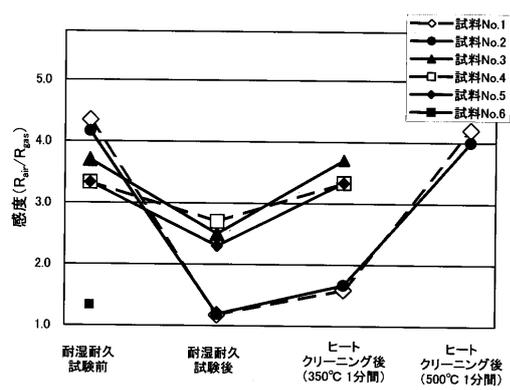
【 図 1 】



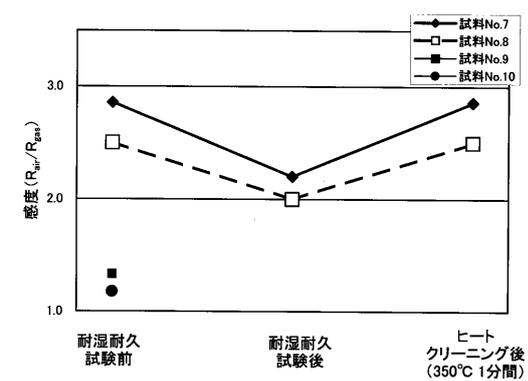
【 図 2 】



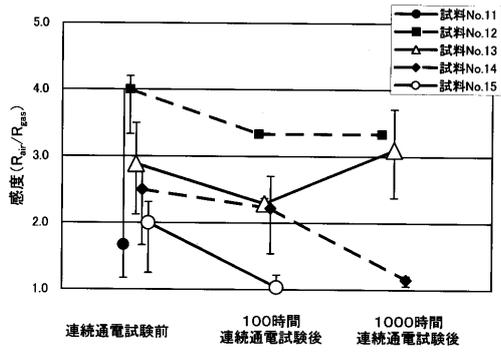
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 大島 崇文

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

Fターム(参考) 2G046 AA04 AA05 AA11 AA18 AA19 AA21 AA24 AA25 BA01 BA04  
BA06 BB02 BB04 BC05 BE03 BE08 BF01 DB05 DC13 EA02  
EA04 EA08 EA09 EA10 EA11 EA12 FB02 FE00 FE03 FE10  
FE15 FE24 FE25 FE29 FE31 FE38 FE39 FE41 FE44 FE45  
FE46