

球状SAWガスセンサの開発

Development of the spherical SAW gas sensor

株式会社 山武 吹浦 健
Takeshi Fukiura

キーワード

球状SAW、ガスセンサ、水素センサ、高感度、ワイドレンジ、高速応答、燃料電池、水素ステーション、流量調節弁、安全、安心

ガス濃度を高感度・ワイドレンジかつ高速に計測する球状SAWガスセンサを開発した。今日における環境問題の関心が深まる中、安全・安心を提供できるガスセンサの実用化を目指している。本稿では全く新しい技術である球状SAWガスセンサについて報告する。

We have developed the spherical SAW gas sensor to measure a wide range of gas concentrations with superior sensitivity and great speed. As interest in current environmental problems deepens, our aim is for the practical implementation of gas sensors which are able to provide safety and peace of mind. This paper reports on the radically new technology of spherical SAW gas sensors.

1. はじめに

地球温暖化、オゾン層の破壊等環境問題が叫ばれる中、人体への影響が危惧される有害化学物質等人々の生活に密接している問題が加わりますますます深刻化している。また地球温暖化問題解決の切り札の一つに上げられている燃料電池は家庭や自動車へ急速に普及して行くと予想されているが、水素をはじめとする危険なガスが使われる事から使用環境の安全を確保する事が大きな課題となっている。

従って今日の環境問題では有害・危険ガスの検出とその抑制技術開発が急務である事は自明であり社会的ニーズとなっている。球状SAWガスセンサは弾性表面波 (SAW=Surface Acoustic Wave) が球面上を何回も周回する現象 (1999年に東北大山中教授らがコリメートビームを発見¹⁾) を利用したセンサであり直径1ミリという極小サイズながらも伝搬長が長い (1m以上) という特性を活かす種々ガスの検出を高感度・ワイドレンジ・高速で行う事が出来る可能性を持っている。現在水素センサ

開発を中心に単なる計測ではなく安心・安全を提供できるセンサ実用化を目指している。

2. 球状SAWデバイス

2.1 球状SAWの多重周回

球の表面を伝搬するSAWはその幾何学的対称性および連続性によりすべてのエネルギーは回折・反射による伝搬減衰を起こすことなく出発点に戻ってくる。球の表面では波長と球の半径によって決まるある条件を満たす幅を持つビームはどこまで伝搬しても広がらず、同じ幅を保ったままコリメートビームとして伝搬し粘性や散乱による減衰が小さい場合何回でも回り続ける。この原因は、拡がろうとする波本来の性質と集束しようとする球の性質のバランスによる物で、どんな波でも起こる普遍的な現象である (図1-a,b,c)。

現在開発で使用している直径1mmの水晶球を用いた球状SAWデバイスは数百周の周回を観測できている。たとえば300周回での伝搬距離は約1メートルにもなり従来の平面型SAW



図1. 球状SAWの伝搬

では到底達成できない。この長い伝搬路の表面状態の変化は周回時間の変化、振幅強度の変化として現れ周回を重ねれば重ねるほど変化は大きくなり驚異的な高感度をもたらす。

2.2 水素ガスセンサの試作・評価

東北大学、凸版印刷(株)、ボールセミコンダクター社との共同研究により、球状SAWの特徴を最大限に活かす物として水素ガスセンサの試作評価を行いその優位性およびセンサとしての可能性を明らかにした。

2.2.1 原理

図2に試作した球状SAWセンサの構造(a)及び外観図(b)を示す。球体は圧電結晶である水晶のZ軸を中心軸とした赤道上にSAWが周回する位置にすだれ状電極(IDT=Inter Digital Transducer)が形成されている。IDTは電極の線幅5 μm 、間隔5 μm でコリメートビームとなるよう長さを設計しており、インパルス信号を入射することにより中心周波数150MHz、音速3200m/sでSAWが周回する。水素センサはSAWの伝搬路上に水素を選択的に吸収する膜(感応膜)を付加することにより得られる。ここではPd系の合金薄膜を蒸着法により成膜している。

感応膜が水素を吸収することによるSAWの音速の変化は薄膜の密度及び弾性定数の変化によって表される²⁾。

$$\frac{\Delta v}{v} = \left(\frac{\pi \cdot h}{2 \cdot \lambda} \right) \cdot \left[-\frac{\Delta \rho}{\rho} A + \frac{\Delta C_{44}}{C_{44}} B + \left(\frac{1 - \frac{\Delta C_{44}}{C_{44}}}{1 - \frac{\Delta C_{11}}{C_{11}}} - 1 \right) D \right] \quad \text{式(1)}$$

式(1)に於いてhは感応膜の厚さ、 λ はSAWの波長、 C_{11} ・ C_{44} は感応膜の弾性定数、A・B・Dは感応膜の弾性に関する定数である。水素の濃度が増加すると感応膜の密度 ρ (質量付加効果)及び弾性定数 C_{xx} (弾性的効果)が変化するので音速vが変化する。また質量付加効果はSAWのエネルギーの損失に影響を与えるため振幅強度が変化する。球状SAWの周回を重ね長い伝搬距離を得ることにより音速の変化及び振幅強度の変化を大きく捉えることができ超高感度を得ることができると共に感応膜を薄くすることができるので高速応答性を得ることができる。

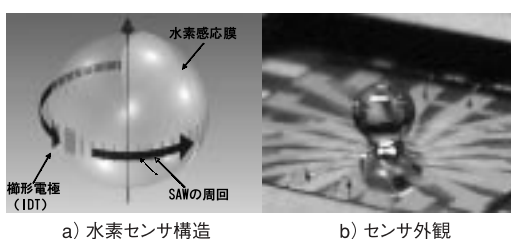


図2. 試作したセンサ構造と外観

図3に典型的な周回波の波形を示す。水素が来ることにより波の到達時間(遅延時間)は速くなり振幅強度は小さくなる。この量を計測することにより水素濃度を検出する事が出来る(図4)。

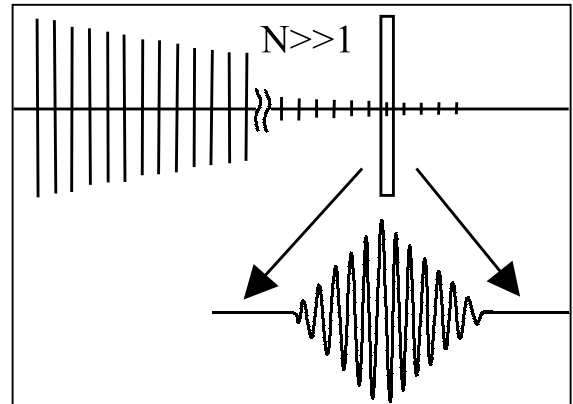


図3. 球状SAWの波形(横軸時間、縦軸強度)

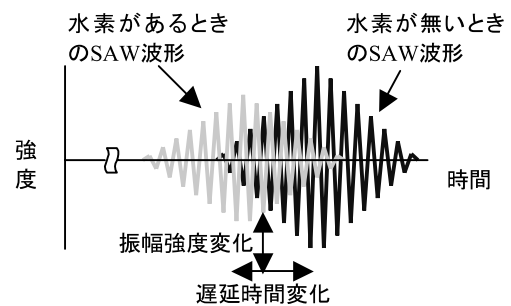


図4. 遅延時間と振幅強度の水素応答

2.2.2 水素センサの特性

直径1mmの水晶球面に40nmの厚さのPd軽合金を成膜した水素センサを試作し水素濃度10ppm~100%までの応答を評価した³⁾。

(1) 全体特性

図5に遅延時間の水素応答を図6に振幅強度の振幅応答の例を示す。遅延時間では100%の水素濃度でも飽和しない応答が見られた。この測定は1気圧での物であるので高圧水素タンクのようにさらに高い圧力下でも水素検出ができる可能性を持っている。振幅強度においては10ppm以下の低濃度でも水素応答の検出に成功している。

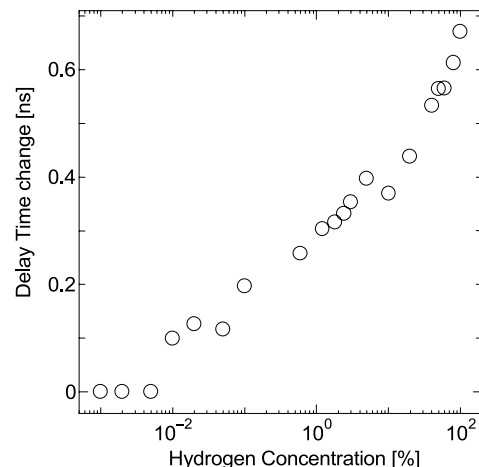


図5. 遅延時間の水素応答

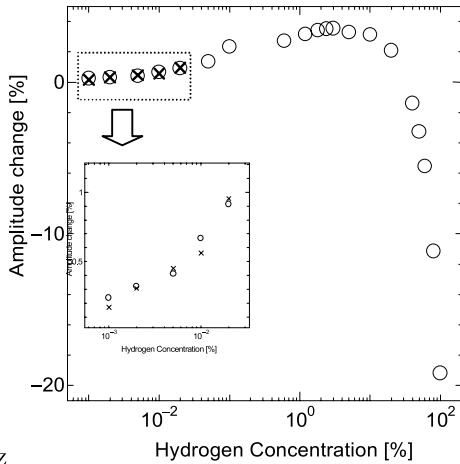


図6. 振幅強度減衰の水素応答

振幅強度においては数%以上の水素濃度では振幅強度の変化の方向が変わっている。これは水素濃度が上がるにつれて球表面から逃げる音波が減るため減衰が小さくなるからである。水素濃度の検出とは逆であるがこの効果はローディング効果と呼ばれ球状SAWが外界のガス種の違い・密度の違いも検出できるほど敏感であることを証明している³⁾。

(2) 応答性

図7に水素濃度1.8%の時の室温時の応答を示す。測定が2秒間隔であるのでここでの応答は2秒程度であることが分かる。応答性の向上は通常センサを加熱することによって達成できる(2秒以下を達成済み(図8))が、球状SAWの場合は高感度であることから感応膜をさらに薄くして室温でも十分に1秒以下の応答性が得られる可能性があると考えられる。

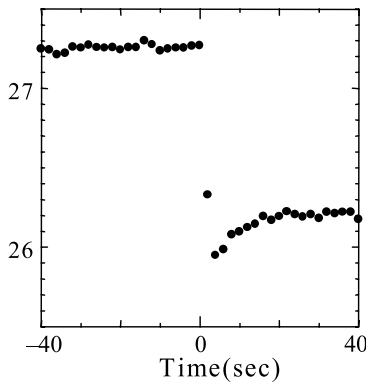


図7. 室温時の水素応答性 (1.6% H₂)

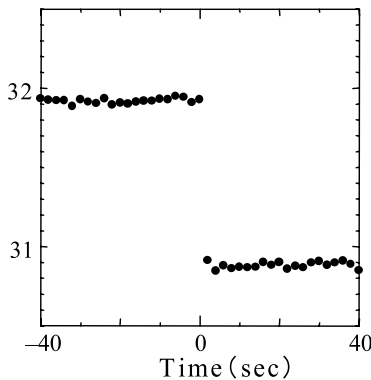


図8. 加熱時の水素応答 (1.8% H₂)

(3) 水素センサとしての特徴と課題

表1に現在市販されている主な水素センサと試作した球状SAW水素センサの比較表を示す。これまで述べてきたように球状水素センサは試作レベルにおいても高感度性に加え、検出濃度範囲、応答時間においても優れた性能を示すことを確認した。

方式	検出濃度範囲	応答時間
接触燃焼式	0.1%~4%	5s
FET	0.001%~10%	2s
電気抵抗	0.5%~100%	5s
従来の SAW	0.1%~100%	>100s
球状 SAW	0.001~100%	<2s

表1. 水素センサの比較

水晶球を用いた場合の課題としてはセンサ出力の再現性を確保する事に加え、遅延時間については図9に示すように温度係数が非常に大きくセンサ出力感度とほぼ同じ桁となる事より温度補正を行う事が必須となっている⁴⁾。

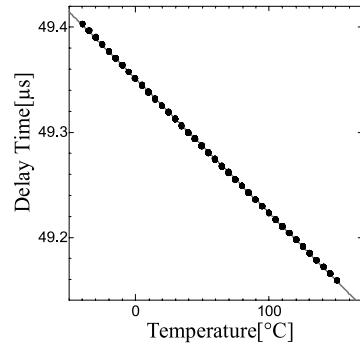


図9. 遅延時間の温度特性

球状SAWのユニークな特性を生かしたセンサの実用化の面から見た課題としては下記があげられる。

- a. 遅延時間変化、振幅強度変化特性それぞれの再現性確保及びドリフトの低減
- b. 温度特性、直線性の補正方法の開発
- c. センサ製作プロセス、センサ回路の開発

これらの課題を解決する事により今までに無い高感度、ワイドレンジ、高速応答を兼ね備えた水素センサを得る事が出来る。加えて感応膜を選択・最適化することにより水素以外の種々ガスセンサを手に入れる事が出来るようになる。

3. 調節弁用水素リークセンサの実用化開発

3.1 水素ステーション向け流量調節弁

山武では新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の産業技術実用化助成事業の採択を受けて「水素ステーション向け水素ガス漏れ検知機能付流量調節弁の実用化」開発を行っている。この漏れ検知機能部分は球状SAW水素センサを使用する事が含まれている。

図10に水素ステーション向け流量調節弁の模式図を示す。燃料電池車への水素の供給は従来の35MPaから70MPaへ移行しつつあるが、さらなる超高压となるため調節弁の摺動部である弁軸周りのシール性の向上とその監視および水素ディス

センサー全体での水素漏れ監視が重要な技術課題となっている。調節弁としてはその漏れの許容範囲を 4.0×10^{-6} (m³/mh)と規定していることから水素センサとしては10ppmから水素の爆発下限界である4%まで測定できる広いレンジでかつ応答速度の速い物が要求される。このようなセンサは種々研究されているがまだ市販されている物は無い。

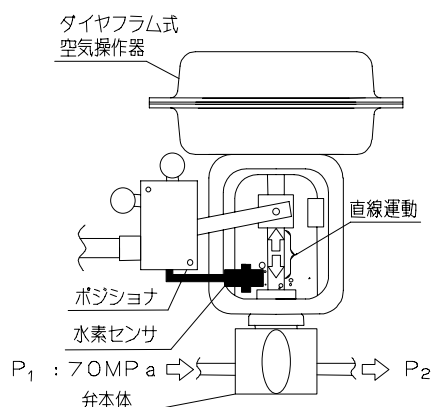


図10. 水素ステーション向け流量調節弁

3.2 調節弁用水素リークセンサ

3.2.1 目標仕様

調節弁からの水素の漏れは弁軸の周囲に限定されるので水素センサは調節弁の隙間を抜けて弁軸近くに取付けなければならない。従ってセンサは $\phi 18$ 以下の小径でなければならない。表2に流量調節弁用水素リークセンサとしての目標仕様を示す。センサの課題としては2.2.2 (3)と重複するが①センサ出力の再現性確保②温度・直線性の補正③回路も含めた $\phi 18$ 以下のセンサパッケージの開発があげられる。

項目	仕様
サイズ	$\phi 18$ 以下
測定レンジ	10ppm~4%H ₂
精度	読み値の 25%
応答性	2 秒以下
使用温度範囲	-20°C~85°C

表2. 目標仕様

3.2.2 試作センサ

開発中のセンサ外観を図11に示す。直径1mmの球状SAWデバイスはキャンタイプのハーメチックシールにパッケージされ耐圧容器としてのハウジング内に防爆用フィルター類、センサパッケージ、回路を内蔵しており外形は $\phi 18$ である。



図11. 開発中のセンサ外観

開発としては本稿執筆時現在感応膜の最適化を図りながらセンサ出力の再現性確保を実施中である。振幅強度については100ppm以上の水素濃度で再現性を含めて精度目標を満足することを確認している。今後測定の精度を上げて(発生水素の安定化)、さらに低水素濃度側(10ppm以下)のセンサ出力の再現性を確認していく予定である。

3.2.3 センサ実用化に向けて

センサ出力の再現性の確保と共に、温度補正回路開発も平行して行っている。室温付近では-26ppm程度の温度係数を持ち前述のようにこれはセンサ感度と同じほぼ同じ桁であるので補正回路開発は実用化に向けての大きな課題である。

温度補正方法は感応膜を持たないリファレンス用球状SAWデバイスとの差分をとるセンサ構造とし、遅延時間についてはリファレンスとの位相差を検出、振幅強度についてはリファレンス出力との比を取る事により補正が出来ると考えている。この方法の採用は温度以外にも他ガスの影響、湿度の影響等ガスセンサとして懸念される環境差異の影響をも補正できると期待している。加えて高周波デバイスであるのでインピーダンスマッチング、位相差検出、振幅検出等の回路をさらに小型にして $\phi 18$ のハウジングに納めるといった課題の解決を行っている。

以上の課題を解決する事により調節弁用水素センサとしての実用化に目処を立てていく予定である。

4. 終わりに

新しい現象である球状SAWの原理を報告し応用例として水素センサの試作・評価を行いガスセンサとしての優位性を実証報告した。この技術を用いて山武は調節弁用水素センサとしての実用化開発を実施中であり近い将来燃料電池関連における安心・安全を提供すべく監視装置として製品になる予定である。

さらにこの技術をベースに感応膜他新しい材料を加え水素以外のガスセンサ開発を行い環境問題における社会ニーズに添えていきたい。

5. 謝辞

この開発は東北大学、凸版印刷株式会社、ボールセミコンダクター社との共同研究をベースとし文科省振興調整費プロジェクトの一部として実施されました。関係各位に深く感謝致します。流量調節弁用水素センサ開発はNEDOの産業技術実用化助成事業として実施中です。関係各位に深く感謝致します。

参考文献

1. K. Yamanaka, H. CHO, and Y. Tsukahara, "Precise velocity measurement of surface acoustic waves on a bearing ball," Appl. Phys. Lett., vol. 76, no. 19, pp. 2797-2799, 2000
2. V. I. Anisimkin, I. M. Kotelyanskii, V. I. Fedosov, C.

Caliendo, P. Verardi, and E. Verona, "Real time characterization of elastic variations in palladium films produced by hydrogen adsorption," Proc. IEEE Ultrason. Symp., 1996, pp. 293-297

3. 山中一司, 中曾教尊, 吹浦健, Dong Youn Sim, 「ボールSAW素子の原理と応用」平成18年度 電気学会センサ・マイクロマシン準部門総合研究会 特別講演予稿 2006年
4. 海老裕介, 吹浦健, 風戸裕彦, 沈東演, 山中一司, 三原毅, 中曾教尊, 「球状弾性表面波センサの開発(Ⅲ) 球状弾性波デバイスの温度特性」第52回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 No.1 622頁 20052.

著者所属

吹浦 建 研究開発本部
 エマージングテクノロジーセンター