SAW を用いた水素センサ*

—ボール SAW センサ—

Hydrogen Gas Sensor Using Surface Acoustic Waves—Ball SAW Sensor—

山中一司**

中曽教尊***

吹浦 健****

沈 東演*****

Kazushi YAMANAKA, Noritaka NAKASO, Takeshi FUKIURA and Dong Youn SIM

Key words

surface acoustic wave, naturally collimated beam, sphere, multiple roundtrips

1. はじめに

燃料電池の開発にともなってクローズアップされている水素ガスセンサにおいて、水素の酸化反応を触媒する接触燃焼式が早くから実用化され、Pd やその合金をゲート電極に用いて水素の解離と吸蔵による電流の変化を計測する電界効果トランジスタ (FET; field effect transistor) など電気的なセンサもある¹⁾。

しかし、これらのセンサは特定の濃度範囲でしか動作できない。例えば、接触燃焼式水素ガスセンサは水素を燃焼させるため、爆発限界以上の高濃度水素下では用いられず、FET 型センサは、濃度 1~10% 以上で飽和してしまう。水素ステーションや燃料電池自動車などでは、微量もれだけでなく、加圧水素の噴出や充満の可能性もあり、濃度に応じた緊急措置を取る必要があるが、このためのワイドレンジ水素センサは確立していない。

これに対して、弾性波は弾性率、粘性、導電性など、物

質の多様な物性に依存するため、弾性波センサは複数の原理で働き、広い濃度範囲をカバーできる可能性がある。これまで、水晶振動子マイクロバランスや弾性表面波 (SAW; surface acoustic wave) センサ²⁾³⁾が開発された。水素ガスの SAW センサも研究されている。しかし、FET センサに比べると感度が低い問題があり、一層の感度向上が求められている。

このような状況のもとで、我々のグループは、ボールベアリングの表面傷の SAW による検査法の研究中に、球面上の SAW は自然にコリメートビームを形成して、反射や回折による損失をうけず 100 周以上も周回できるという現象を発見した^{4)~8)}。そこでこの現象を SAW センサに利用する研究を開始して、単結晶の球に電極を形成するボール SAW センサを開発した^{8)~11)}。そして最初のターゲットとして水素を選んだところ、10 ppm-100% という最も検出濃度範囲の広い水素ガスセンサを実現できた。本稿ではボール SAW 水素ガスセンサの原理および今後の応用分野を紹介する。

2. 球における弾性表面波

球状物体には地球、ガスタンクから軸受球に至るまで、様々な大きさや材質のものがある。我々は、図 1 (a) の円弧状音源による球面上の SAW の伝搬を調べた⁵⁾。

図 1 (b) は、波数パラメータ $kr=600$ の場合、円弧状音源から放射される SAW のエネルギー分布を球面上に 3 次元的に表示した例である¹¹⁾。球面からの高さがエネルギーを表す。開口角が 60° である広い音源の場合、(b) のように集束するビームが形成される。一方、開口角が 2° と小さい場合、(d) のように、点音源の場合と類似した発散するビームが形成される。この場合 SAW のエネルギーが帯状部分に閉じ込められず広がる。

しかし、(c) のように開口角がほぼ 7° の場合、伝搬によって音場の幅はほとんど変化せず、常に一定の幅で伝搬するビーム (コリメートビーム) が得られる。(b)~(d) を比較すると、コリメートビームでは、最も狭い帯状部分に SAW のエネルギーが閉じ込められ、支持部でも SAW は

山中一司

1977 年東京大学大学院工学系研究科修士課程修了、工学博士。材料評価学、材料計測学の研究。特に、超音波顕微鏡、レーザー超音波計測、超音波原子間力顕微鏡、球状弾性表面波センサ、非線形超音波の研究に従事。1997 年応用物理学論文賞受賞。

中曽教尊

1985 年広島大学理学部卒業、凸版印刷株式会社入社、超音波スペクトロスコープの研究に従事。1989 IEEE, UFFC 最優秀論文賞受賞。1995 年東北大学工学研究科学学位 (工学)。超音波計測、ボール SAW デバイスの研究に従事。

吹浦 健

1984 年筑波大学理工学研究科修了。現在 (株) 山武にてセンシングデバイス・システム開発に従事。

沈 東演

1996 年東北大学工学研究科精密工学専攻博士課程修了。1998 年東北大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー中核的研究機関研究員、MEMS、センサの研究。2000 年から BallMEMS/Semiconductor デバイス開発に従事。

*原稿受付 平成 19 年 6 月 8 日

**東北大学未来科学技術共同研究センター (宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02) 科学技術振興機構 JST, CREST

***凸版印刷株式会社総合研究所 (埼玉県北葛飾郡杉戸町高野台南 4-2-3)

****株式会社山武 (神奈川県藤沢市川名 1-12-2)

*****株式会社 Ball Semiconductor Inc. (千葉県流山市南流山 4-1-7)

(a) 計算に用いた座標系 (b) 集束ビーム (c) コリメートビーム
(d) 発散ビーム

図1 球の弾性表面波 SAW の伝搬

表1 波動パラメータとコリメート角 (数値計算の近似値)

Wavenumber parameter kr (circumference/wavelength)	Collimate angle $\theta_{\text{COL}}^\circ$	Circumference/ Aperture width
150	15.0	24
300	9.0	40
450	8.0	45
600	7.0	51
750	6.0	60

散乱されない。ビームが広がるとひずみや不均一性のある球や、異方性のある単結晶の球では、SAW が異なる音速の部分で伝搬するので、ビームがひずむ。このため、狭い軌道に閉じ込められる特性は重要である。そこで、コリメートビームは最も減衰が小さく周回数が多くなる。

コリメートビームが得られる開口角をコリメート角と呼ぶ。このコリメート角は波数パラメータに依存するので、 kr を変化させて同様の数値解析を行った結果、表1のように変化した⁵⁾。

コリメートビームの形成は、回折効果によって周辺に広がろうとする効果と球面の曲率による集束効果が拮抗した結果と解釈できる。また、コリメート条件は近似的に

$$\theta_{\text{COL}} \approx \sqrt{\lambda/(2r)} w = 2r\theta_{\text{COL}} = \sqrt{2r\lambda} \quad (1)$$

で与えられる¹¹⁾¹³⁾。ここで、 λ , w は、波長およびコリメートビーム幅である。式(1)は、ボール SAW 素子において音源の長さを設計する際に有用で、異方性のある結晶の場合でも、電極形成位置の音速を用いて近似的に適用できる。これを利用する SAW 素子には、圧電薄膜を非圧電材料の球に形成する方法⁸⁾と、圧電結晶球を用いる方法⁹⁾¹⁴⁾¹⁵⁾がある。結晶球での周回ルートは実験的に見いだされた。水晶やランガサイトでは、Z 軸に垂直な赤道 (Z シリンドラ) に沿った経路の周回特性が最もよい⁹⁾。周回ルートの理論的予測はいまだ実現していないが、分散特性の近似計算法¹⁶⁾¹⁷⁾や極座標による圧電有限要素法プログラムを開発して検討を開始している²¹⁾²²⁾。

(a) 平面型 SAW センサ (b) ボール SAW センサ

図2 SAW センサの比較

3. ボール SAW センサの原理

従来の平面型の SAW センサでは、高周波パルスで励起された SAW が、ガス分子を吸収して弾性特性が変化した感応膜を通る際、振幅や位相が変化する性質を利用する(図2(a))。しかし、回折による損失のため伝搬距離には限界があり、減衰の測定精度向上は容易でない。水素ガスセンサも開発されたが²⁾、低濃度の水素に対し十分な感度が得られない。感度を向上するため感応膜を厚くする必要があり、この結果、応答時間が最短でも100秒かかる³⁾。ボール SAW センサでは(図2(b))、SAW の自然なコリメートビームは球の大円に沿った有限幅の円環状領域の中を伝わり、減衰せずに多数回周回する。伝搬経路上の感応膜への分子の吸収による SAW 伝搬特性の変化が周回ごとに積算されるので、50~100 周後に検出すると、従来の弾性波センサより著しく高感度になる。またそのため、感応膜を薄くできるので、従来の SAW センサより応答時間も顕著に短い(水素ガスセンサの場合50分の1)。さらに、バーストを時間的に分離して測定できるので振幅応答が測定しやすい。この結果、異なるメカニズムで変化する振幅と位相を使い分けることにより、インテリジェントで高度なセンサ機能が実現できる。水素の場合、後述するように、高感度でかつ高濃度でも飽和しない、ワイドレンジセンサが実現できた。

4. ボール SAW 水素ガスセンサ

ボール SAW センサの最初の応用として水素ガスセンサを開発した(図3)。水素の検出用の感応膜には、水素を吸収すると弾性率が変化する Pd または Pd 合金の薄膜を周回路上に製膜して用いた。直径10 mm の水晶球を用いた基礎実験では、Z 軸を中心軸とした赤道を SAW が周回する位置にすだれ状電極を形成した。Pd 膜は、マスクを使って SAW 伝搬面の80%の領域に厚さ20 nm 蒸着し、センサ表面には、音速の温度変化による影響を補正するため銅・コンスタンタン熱電対温度計を設置した。直径1 mm の水晶球を用いた実験^{11,18)~20)}では、線幅5 μm のすだれ状電極を用いており、PdNi 合金薄膜を伝搬面の40%程度の部分に厚さ40 nm 蒸着した。

水素ガスセンサの特性評価は、アクリル製の円筒フロー

図3 ボール SAW センサシステム

(a) デジタル検波回路を用いた評価装置 (b) センサ電極 (c) 基板

図4 センサ波形 (a) 多重周回波形 (b) 拡大 51 周目波形

セル (40 mm ϕ) 内で、パルス反射型の超音波送受信機を用いて行った。フローセル内に H₂ ガスと純 Ar または窒素 (キャリアガス) を交互に流し、SAW 波形と温度を 2~10 秒間隔で計測した。水素濃度はマスフロコントローラを使って調節し、全ガス流量は 5 l/min とした。

図4 (a) は空気中における直径 10 mm センサの受信波形である。Pd 成膜後において 51 周目の SAW (中心周波数 44.8 MHz) が明瞭に確認でき、100 周回の多重周回を観測した。伝搬距離は 3142 mm もあり、音源の幅が 0.7 mm しかないことを考慮すると平面では回折の影響で検出不可能な距離である。(b) は 3% H₂ ガスおよび Ar ガス中の定常状態における 51 周目の波形である。H₂ ガス中では、キャリアガス中と比べ SAW の音速が 0.059 m/s 速くなった。これは水素吸収により Pd の弾性率が増加したためである。また、H₂ ガス中では振幅が 7% 小さくなった。

次に、センサの応答時間と感度を評価するため、51 周回目の波形に Gabor 関数を用いた wavelet 変換を施し、

図5 遅延時間応答 (直径 10 mm 45 MHz 51 周目)

図6 10 ppm (0.001%) から 100% 水素への感度 (1 mm, 156 MHz SAW の 50 周目) (a) 遅延時間応答 (b) 振幅応答

表2 水素ガスセンサの性能比較

方式	検出濃度範囲	応答時間
FET	0.001%~10%	2 s
電気抵抗	1%~100%	5 s
従来の SAW	0.1%~100%	>100 s
ボール SAW	0.001~100%	2 s

506.070 μ s~506.085 μ s の間の波形のピーク値を与える遅延時間 (伝搬時間) を求めた。さらに、別に測定した水晶の赤道の 50 周の周回時間に対する温度係数 12.5 ns/ $^{\circ}$ C を用いて、測定した温度の値から、周回時間に及ぼす温度の影響を補正した。図5に、水素濃度を変えたときの遅延時間 (Δt) の変化を示す。温度は約 22.5 $^{\circ}$ C であった。すべての濃度範囲において H₂ ガスと Ar ガスの導入に同期して、伝搬時間の変化が見られた。伝搬時間の変化量は水素濃度に依存し、高濃度ほど大きくなった。また、キャリアガスへの切り替えにより元の基準値へ回復した。以上、0.1%~3% H₂ ガスに対して十分な検出感度と可逆性をもつことが確認できた。

純粋な Pd 膜は水素濃度 3% で β 相転移により膜が劣化するが、Ni を添加することで相転移を抑制できる¹⁾。そこで、Ni 30% の合金化を行った結果、100% の水素でも安定な膜が得られた。図6に、遅延時間と振幅応答による検出結果を示す¹⁰⁾¹¹⁾。遅延時間応答 (a) により水素濃度 0.1% から 100% の範囲で応答が見られた。水素濃度 100% でも飽和の兆候を見せないため、1 気圧の測定に限らず、高压水素タンクの高压力水素濃度に応じたセンサ出力が得られる。振幅応答 (b) では 10 ppm の低濃度でも応答が

見られ、低濃度水素の検出に適していることがわかった。高濃度でも、漏洩減衰による振幅変化を補正すれば使用できる。

このように、振幅と遅延時間応答を相補的に用いることで、表2に示すように他方式のセンサで実現できなかった10 ppm (0.001%) から100%までの5桁にわたるワイドレンジ水素ガスセンサを初めて実現できた。弾性波センサは複数の原理で動作し、広い濃度範囲で働くが、ここで見た特性も、弾性波の多様性の例である。それぞれの原理としては、遅延時間応答は結晶粒界が関与した現象といわれているが、振幅応答は水素による内部摩擦または電気伝導率の変化のいずれか不明であり、今後の課題である。

6. ま と め

ボール SAW センサは特定の感応膜に限定されるものではなく、任意の感応膜を適用できる革新的なセンサプラットフォームである。図3(a)は遅延時間と振幅を1 ms 間隔で高速測定できるボール SAW センサ評価装置²⁰⁾であり、既に供給体制が準備されている。今後、においセンサ、環境モニタ及びテロ対策など多くの分野で開発された優れた感応膜と組み合わせれば、新しいセンサ技術の体系が構築できると期待される。

謝 辞

本報告の内容は、東北大学 石川暁、水上晶夫、阿部卓司、岩田尚也、辻俊宏、三原毅、凸版印刷(株)塚原祐輔、大木恒郎、赤尾慎吾、中務琢也、ボールセミコンダクター(株)、竹田宣生、Bryan Maxey、(株)山武 風戸裕彦、田中秀一、宮岸哲也、佐藤一太郎、海老裕介各氏との共同研究の成果である。また、千葉大学橋本研也教授からは、種々有益な示唆を受けた。あわせて感謝の意を表します。

参 考 文 献

1) R. C. Hughes et al.: J. Appl. Phys., **71** (1992) 542.

2) A. D'Amico, et al.: IEEE Ultrasonics Symp. (1982) 308.
 3) W. P. Jakubik, et al.: Sens. Actuators B **82** (2002) 265.
 4) K. Yamanaka, H. Cho and Y. Tsukahara: Appl. Phys. Lett., **76** (2000) 2797.
 5) K. Yamanaka, H. Cho and Y. Tsukahara: 電子情報通信学会技術研究報告 US2000-14 (2000) 49.
 6) S. Ishikawa, Y. Tsukahara, N. Nakaso, H. Cho and K. Yamanaka: Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2001) 3623.
 7) Y. Tsukahara, N. Nakaso, H. Cho and K. Yamanaka: Appl. Phys. Lett., **77**, 18 (2000) 2926-2928.
 8) Y. Tsukahara, N. Nakaso, H. Cho and K. Yamanaka: 電子情報通信学会技術研究報告 US2000-55 (2000) 31.
 9) N. Nakaso, Y. Tsukahara, S. Ishikawa and K. Yamanaka: Proc. 2002 IEEE Ultrason. Symp., 47.
 10) K. Yamanaka, S. Ishikawa, N. Nakaso, N. Takeda, T. Mihara and Y. Tsukahara: Proc. 2003 IEEE Ultrason. Symp. (2004) 299.
 11) K. Yamanaka, S. Ishikawa, N. Nakaso, N. Takeda, D. Sim, T. Mihara, A. Mizukami, I. Satoh, S. Akao, Y. Ebi and T. Tsukahara: IEEE Trans. UFFC, **53**, 4 (2006) 793.
 12) S. Ishikawa, H. Cho, Y. Tsukahara, N. Nakaso and K. Yamanaka: Ultrasonics, **41** (2003) 1.
 13) S. Ishikawa, N. Nakaso, N. Takeda, D. Y. Sim, T. Mihara, Y. Tsukahara and K. Yamanaka: Appl. Phys. Lett., **83** (2003) 4649.
 14) S. Akao, N. Nakaso, T. Ohgi and K. Yamanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) 3067.
 15) S. Akao, N. Nakaso, T. Ohgi and K. Yamanaka: Proc. 2004 IEEE International UFFC Joint 50th Anniversary Conference, 1557.
 16) K. Yamanaka, K.J. Singh, N. Iwata, T. Abe, S. Akao, Y. Tsukahara and N. Nakaso: Appl. Phys. Lett., **90** (2007) 214105.
 17) D. Morgan: Surface-wave for Signal Processing, Elsevier, (1991) 59.
 18) D. Sim, A. Mizukami, S. Akao, I. Satoh, B. Maxey, N. Takeda, T. Ohgi, N. Nakaso, T. Miyagishi, H. Tanaka, K. Fukiura, H. Kazato, H. Watanabe, T. Mihara and K. Yamanaka: Proc. 2004 IEEE International UFFC Joint 50th Anniversary Conference, 918.
 19) K. Yamanaka, T. Abe, N. Iwata, T. Tsuji, T. Mihara, K.J. Singh, S. Akao, N. Nakaso, T. Ohgi, D.-Y. Sim, Y. Ebi, T. Fukiura and H. Tanaka: Proc. Symp. Ultrason. Electron., **26** (2005) 245.
 20) T. Abe, N. Iwata, T. Tsuji, T. Mihara, S. Akao, K. Noguchi, N. Nakaso, D.-Y. Sim, Y. Ebi, T. Fukiura, H. Tanaka and K. Yamanaka, Proc. Symp. Ultrason. Electron. 27 (2006) 101, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, in press (2007).