ボール SAW 水素ガスセンサの開発

山 中 一 司*

*東北大学大学院 工学研究科 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 02)

Development of the Ball SAW Hydrogen Gas Sensor

Kazushi YAMANAKA*

*Graduate School of Engineering, Tohoku University (Aoba 02, Aramaki, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8579)

Key Words : Surface Acoustic wave, Velocity, Attenuation, Collimate Beam, Diffraction-free, Propagation, Sphere

1. はじめに

水素は環境負荷が少ないため、次世代エネルギーの媒体として最も有望である。しかし、同時に爆発性ガス(爆発限界 4%)であるため、燃料電池など水素エネルギーシステムの普及には安全性を確保するための水素センサが必要不可欠となる。また、運転の効率化のためにも水素センサが重要な役割を果たす。しかし現在まで必要とされる感度、応答速度、コストの仕様を満たすセンサはなく、各種方式のセンサが高性能化を競っている^{1)~3)}。

このような状況において我々は、球面を伝搬する弾性表面波(SAW)を用いた水素センサを提案した⁴⁾。これは従来の平面式 SAW センサ²⁾と同様に感応膜への水素吸収による SAW 伝搬特性の変化を検出するものであるが、本センサは、球に特有な SAW の多重周回現象³⁾により高感度化でき、感応膜を薄く(Pd: 20 nm)した結果、従来の SAW センサより感度が高く応答時間が短いという特徴を持つ⁴⁾。

本解説では、原理を説明した後、Pd 感応膜を形成する面積を増加し、濃度 0.1%~3%において、感度、応答時間および耐久性を評価した結果を紹介する。また、素子の小型化をめざした直径 1 mm のセンサ素子の開発経過を述べる。

2. 球状弾性表面波センサの原理

このセンサは波動の物理における発見に基礎を置いている。物理学の教科書には、音波や電磁波などのビームは伝搬する

図 1 球の大円を周回する表面波の伝搬形態
(a)発散ビーム (b)コリメートビーム (c)集束ビーム

につれて拡がって減衰すると書かれている。これは回折という現象で、波を用いるデバイスの限界になる。どこまでも真っ直ぐ伸びた 1 本の直線のように伝わる波は、まだ実現していない。ところが筆者らは、ボールベアリングの傷の超音波による検査法の研究⁵⁾中に、球の表面を大円に沿って伝搬する表面波(物体の表面に沿って伝わる波で、内部には入らない。地震波の場合は地球の表面を伝わってくる波で、弾性体における表面波を弾性表面波と呼ぶ)は特別な性質を持ち、波長と球の半径によってきまるある条件を満たす幅を持つビームはどこまで行っても拡がらず、同じ幅を保ったまま元の位置に戻ってきて、何回でもまわり続ける現象を発見した⁶⁾(図 1)。

この原因を調べると、これ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ものと一応説明され、どんな波でも起こる普遍的な現象であることがわかった。この発見には、物理学上の興味だけでなく多くの工学的応用があり、たとえばセンサの飛躍的な高感度化を可能にする^{7),8)}。そこで、圧電結晶の球に電極を形成して弾性表面波(surface acoustic wave: SAW)を発生し、50~100 周も周回させた信号を受信する水素ガスセンサ(図 2)⁴⁾を開発

図 2 水素ガスセンサの原理と構造

している。図2に示すように、N周目のSAWの信号を拡大(矢印)すると振幅が次第に増加し、ピークを取った後に減少する図のような波形が観測される。

このセンサは単結晶の球を用いるが、結晶には様々なものを用いる可能性がある。たとえば、 LiNbO_3 は、図3のように、多くの経路を周回させることがわかっている^{9),10)}。ここで、図中の()内の数字は周回軌道を指定するオイラー角とよばれる角度である(詳細は文献9)参照)。特に、水晶は、その赤道に沿った経路が特に周回特性が優れているので、最初のデバイスでは水晶を用いている。

水素の検出には、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る。直径10mmの水晶球を用いた実験では、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(線幅 $17.5\mu\text{m}$ 、長さ $700\mu\text{m}$ 、対数¹⁰⁾を形成した⁸⁾。Pd膜は、マスクを使ってSAW伝搬面の80%の領域に厚さ20nm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⁴⁾。直径1mmの水晶球を用いた実験では、線幅 $5\mu\text{m}$ 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40nm蒸着した(図4)。

3. 水素ガスセンサの基礎実験

アクリル製の円筒フローセル($40\text{mm}\phi$)内で、パルス反射型のコンピュータ制御超音波送受信装置を用いてセンサ特性を評価した。セル内に H_2 ガスと純Arガス(水素放出用)を交互に流し、SAW波形と温度を10秒間隔で計測した。水素濃度は100 vol%Arと3 vol% H_2 (Ar中)を用いてマスフローコントローラを使って調節した。全ガス流量は5 l/minと

した。

図5(a)は空気中における直径10mm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3142mmもあり、音源の幅が0.7mmしかないことを考慮すると平面ではほぼ不可能な距離である。(b)は3% H_2 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。 H_2 ガス中では、Ar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⁴⁾。また H_2 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詳細に評価するため、51周回目の波形に時間・周波数分解能の優れたGabor関数を用いたwavelet変換により、 $506.070\mu\text{s}\sim 506.085\mu\text{s}$ の間に於いて波形のピーク値を与える伝搬時間を求めた。さらに別

図4 水晶球による水素ガスセンサ(直径1mmの素子)

図3 ニオブ酸リチウムにおける周回路

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 $12.5\text{ ns}/^\circ\text{C}$ 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6に、水素濃度を変えたときの伝搬時間の変化を示す¹¹⁾。温度は約 22.5°C だった。すべての濃度範囲において H_2 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。図中、ハッチングを施したのは水素が存在する時間である。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、 Ar ガスの切り替えにより元の基準値へ完全に回復した。以上より、球状弾性表面波水素ガスセンサは $0.1\% \sim 3\% \text{ H}_2$ ガスに対して十分な検出感度と可逆性を持つことが確認できた。濃度が 1.2% を超えると、伝搬時間の変化量が大きくなり、また Ar ガス導入後に Ar ガス中における値に落ち着く前に、Arrival Timeの値にして約 1 ns のオーバーシュートが現れた。この原因は高濃度(元素比 $\text{H}/\text{Pd} > 0.015$)において Pd が α 相から β 相に相転移し、格子定数や水素の固溶状態が変化するためである。相転移は、

図5 センサの多重周回波形(a)と水素による変化(b)

図6 伝搬時間の水素による変化(左軸)および温度(右軸)

Pd を合金化(PdNi , PdAg)することにより抑制できる。

図7にセンサの応答時間(a)と H_2 ガス導入前後の伝搬時間の変化量 Δt (b)を示す。応答時間(定常値になるまでの時間)は、全濃度範囲において 200 s 以下であった。特に $0.1\% \sim 1.2\%$ の低濃度側(α 相)において短く 20 s であった。これは、従来のSAWセンサの応答時間(100 s , $0.5\% \text{ H}_2$)^{2),3)}と比べると5分の1である。水素による伝搬時間の変化量 Δt は、 $0.1\% \sim 1.2\%$ (α 相)と $1.8\% \sim 3.0\%$ (α 相+ β 相)において水素濃度に対しほぼ線形的に増加した。図中で、 $1.36\text{ ns}/\%$ は、水素濃度が 1% 増加すると伝搬時間が 1.36 ns 低下することを示す。グラフの傾きから感度を見積もるとそれぞれの相において、 $0.94\text{ ns}/\%$ 、 $1.36\text{ ns}/\%$ となった。また、感度や応答速度は、 $1\% \text{ H}_2$ ガスによる 100 サイクル(8 min./cycle)の耐久性テストにおいて変化せず、センサの安定性が確認できた。

直径 1 mm の素子でも、 50 周回のSAW(中心周波数 156 MHz)の長距離伝搬を実現した¹²⁾。また、水素濃度 3% では、 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ことが知られている¹⁾。われわれも 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。一方、低濃度水素の検出にも成功した。図8に、振幅応答による検出結果を示す¹³⁾。 10 ppm の水素による応答も見られている。全体にドリフトがあるが、温度などの影響と考えられ、今後補償を行う方法を検討する予定である。図7(a)を見ると、今回の応答時間は水素濃度 0.1% から 1.2% の範囲では 20 秒であるが、 PdNi 膜の水素への応答時間は、加熱により 2 秒以下に短縮できることが知られている。そこで、今後加熱により同程度の応答時間の実現を目指す。

4. まとめ

新しいセンサーにより、従来は異なる方式のセンサーを組み合わせなければ測定できなかった濃度 10 ppm から 100% までの水素を、はじめて単独で検出できる目途が立った。水素ガスの漏れや濃度を検知することで、燃料電池の実用化を支援する技術として実用化をめざしたい。また、ボールSAWセンサは他のガスやバイオセンサにも展開を図っている。さらに今回発見されたコリメート現象は、弾性波に限らず理論的には光でも電磁波でも起こるはずなので、将来各種

図7 センサの特性

(a) 応答時間 (b) 感度

Δt は Ar 中の伝搬時間と H_2 存在時の伝搬時間の差である。

図8 1 mm 素子における振幅応答による低濃度(10 ppm)水素の検出

のセンサーや信号処理・制御デバイスに応用できると期待している。

謝 辞

本研究は、科学技術振興調整費産学官共同研究の効率的な推進「ボール SAW 水素ガスセンサの開発」のもとで進めている。本解説の内容は、東北大学 長 秀雄(現青山学院大学)、三原 毅、辻 俊宏、凸版印刷(株) 塚原祐輔、中曽教尊、赤尾慎吾、大木恒郎、(株)山武 風戸裕彦、吹浦 健、佐藤一太郎、宮岸哲也、田中秀一、ボールセミコンダクタ(株) 竹田宣生、沈 東演、Bryan Maxey 各氏との共同研究の成果である。また、東北大学大学院生 石川 暁、水上晶夫、東北大学生 仙石昌太郎、渡部秀幸、大西健太の諸君には実験と解析の一部を担当していただいた。各位に深く感謝いたします。

(2005-4-4 受理)

文 献

- 1) R. C. Hughes and W. K. Schubert ; *J. Appl. Phys.*, 71, 542 (1992)
- 2) A. D'Amico, A. Palma and E. Verona ; 1982 IEEE Ultrasonics Symp., 308 (1982)
- 3) W. P. Jakubik, M. W. Urbanczyk, S. Kochowski and J. Bodzenta ; *Sens. Actuators B* 82, 265 (2002)
- 4) K. Yamanaka, S. Ishikawa, N. Nakaso, N. Takeda, T. Mihara and Y. Tsukahara, Proc. 2003 IEEE Ultrason. Symp., 299 (2004)
- 5) K. Yamanaka, H. Cho and Y. Tsukahara ; *Appl. Phys. Lett.*, 76, 2797 (2000)
- 6) K. Yamanaka, H. Cho and Y. Tsukahara ; Tech. Rep. Inst. of Electronics, Information and Communication Engineers. 電子情報通信学会技術研究報告 US 2000-14, 49-56 (2000)
- 7) Y. Tsukahara, N. Nakaso, H. Cho and K. Yamanaka : *ibid.* 電子情報通信学会技術研究報告 US 2000-55, 31 (2000)
- 8) N. Nakaso, Y. Tsukahara, S. Ishikawa and K. Yamanaka ; Proc. 2002 IEEE Ultrason. Symp., 47
- 9) S. Akao, N. Nakaso, T. Ohgi and K. Yamanaka ; *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, 3067 (2004)
- 10) S. Akao, N. Nakaso, T. Ohgi and K. Yamanaka ; Proc. 2004 IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control Joint 50th Anniversary Conference, 1557
- 11) 石川 暁, 中曽教尊, 竹田宣生, 三原 毅, 塚原祐輔, 山中一司 ; 電子情報通信学会技術研究報告, US 2003-64, 73-78 (2003)
- 12) Dong-Youn Sim, A. Mizukami, S. Akao, I. Satoh, M. Bryan, N. Takeda, T. Ohgi, N. Nakaso, T. Miyagishi, H. Tanaka, K. Fukiura, H. Kazato, H. Watanabe, T. Mihara and Kazushi Yamanaka ; Proc. 2004 IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control Joint 50th Anniversary Conference, 918
- 13) A. Mizukami, D. Y. Sim, I. Sato, T. Miyagishi, H. Tanaka, T. Fukiura, H. Kazato, S. Akao, T. Ohgi, N. Nakaso, H. Watanabe, T. Mihara and K. Yamanaka ; Proc. 25th Symp. On Ultrasonic Electronics, 301 (2004)