

広い濃度範囲の水素漏れセンサの開発

水素関連施設等の安全性・信頼性の確保へ

産総研で開発した熱電式水素センサは、水素と触媒との発熱反応で発生する局所的な温度差を熱電変換膜で電圧信号に変換する。小さな発熱量を信号として利用するために、MEMS（マイクロマシンなど）の加工技術を用いてマイクロ素子を作製し、セラミックス触媒をマイクロ素子上に集積する技術を開発することで、センサ素子の感度と耐久性を大幅に向上させることに成功した。開発したセンサは、空気中の水素を0.5ppmから5%までの広い濃度範囲で検知できる。

We have demonstrated the performance of a newly-designed micro-thermoelectric hydrogen sensor. Integration of thermoelectric thin film of SiGe and ceramic catalyst into a micro hot plate on a thin membrane has improved its performance, allowing for detection of a wide range of hydrogen concentration in air from 0.5 ppm to 5 v/v %.

水素エネルギー社会が求める水素センサとは

水素をクリーンエネルギーとして利用する燃料電池技術が急速に進展し、関連技術の一層の発展が求められている。特に、水素を安全に利用するための技術が求められており、水素スタンドの設置機器の耐久性や健全性を確保する技術として、漏洩水素の検知技術などの開発が要求されている。水素ステーションの場合、一般的には高压ガス保安法に基づいて、各構成機器の設定値を水素の爆発下限界の1/4以下とした水素検知警報器を設置している。なかでも接触燃焼式センサは、寿命と安定性に優れているため、水素などの検出に広く利用されてきた。しかし、これは触媒燃焼の発熱によるわずかな素子温度の上昇（白金コイルヒーターの抵抗変化）を信号とするため、低濃度での感度が悪く、1000ppmから数%までの検知濃度範囲で利用される。もうひとつの半導体式センサの場合は、表面が可燃性ガスによって還元されることで抵抗が変化することを利用するタイプで、通常5000ppm未満の検知濃度範囲で利用される。半導体式と接触燃焼式センサはそれぞれ1個ではすべての濃度範囲をカバーできないため、

現場では、ppmレベルの水素を高感度で検知することと誤報を避けることを両立させるために、2つのセンサを設置する場合もある。

マイクロ熱電式水素センサ

われわれの熱電式ガスセンサの基本的なガス検出原理は、ガスの燃焼反応による温度上昇を信号源とする点で、前述した接触燃焼式ガスセンサと同じである。しかし、従来の接触燃焼式ガスセンサは、低濃度では感度が著しく低い。例えば、接触燃焼式の場合、燃焼発熱による温度変化が0.01℃だと抵抗変化は0.004%であり、この小さい抵抗変化を測るのは難しく、実質的には測定不能である。ところが熱電式ならば、熱電材料の抵抗が低ければ、それほどノイズが入らないため、十分に計測可能である。ただし、小さな発熱量を信号として利用するには、バルク素子では限界があり、MEMS技術を用いたマイクロ素子を開発することで、小さな発熱を正確に計測する必要がある。

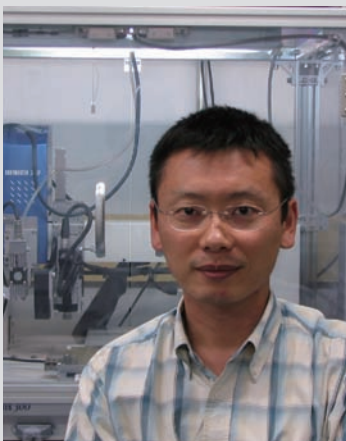
マイクロ熱電式水素センサは新しい動作原理の素子であり、それを実現するには新しい素子デザインと製造技術が必要だった。図1に示すように、マ

申 ウソク しんうそく

w.shin@aist.go.jp

先進製造プロセス研究部門 センサインテグレーション研究グループ 主任研究員（中部センター）

韓国 KAIST では、新しい機能性材料の薄膜作製をベースに、マイクロ素子の設計、プロセス、素子の性能評価に取り組んできた。名古屋大学で SiC の物性で博士号を取った後、旧名工研では、熱電材料の開発とその応用研究を推進してきた。若い時に身につけたプロセス技術と当時の手書きのノートが、10年以上経っているにもかかわらず、ここ数年間の素子開発に活用できたことに、自分でも驚いている。ウエハから素子パッケージングまで一貫した量産プロセスを同じ部屋でもとに研究してきた仲間の努力と協調性が、産総研のものづくりの強さのベースにあると信じている。



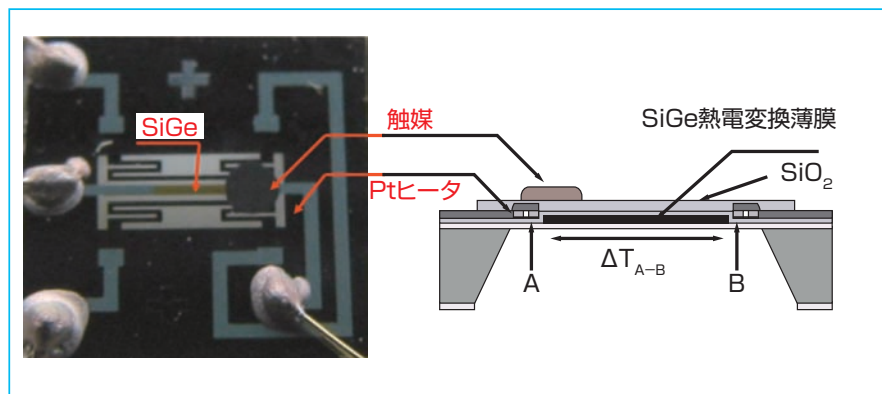


図1 多層薄膜構造のマイクロ熱電式水素センサ素子

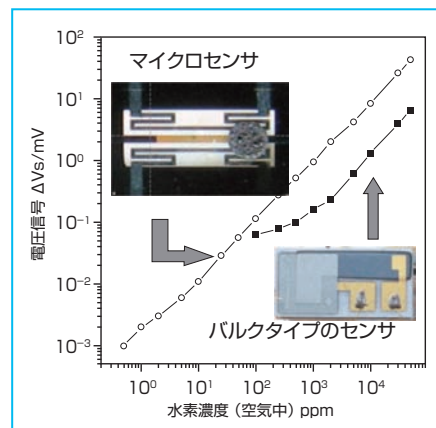


図2 水素センサの性能

マイクロヒータ製造技術を活用して、熱絶縁に優れた薄膜上にヒータ、熱電変換薄膜、電極を集積化することで、断熱を最大限にし、温度差が最大になるように触媒と熱電変換薄膜をデザインした。また、この厚さ1マイクロメートル未満の薄板のマイクロヒータにセラミックス触媒をのせることにも挑戦した。

触媒を暖めるヒータ、触媒、熱電変換薄膜はすべて電気的には絶縁されているが、熱は伝わる構造にし、小さな薄膜上にこれらすべてを集積することに成功した。ここで、熱電パターンはあまり小さくできない制限があった。なぜなら、十分な温度差を発生させるだけの長さが必要であり、同時にノイズを少なくするためにある程度のパターン幅も必要だからである。熱電材料として選んだSiGeは、プロセス温度がシリコンのプロセス温度より数百℃も低く、数GHz帯の高速トランジスタ素子として近年そのプロセスが多く発表されている薄膜材料である。われわれは、比較的環境負担の少ないスパッタによるSiGe薄膜プロセスを開発し、通常のCVD（化学気相成長法）プロセスによる薄膜と同等の性能をもつ薄膜をこのマイクロ素子に使った。

高性能のセラミックス触媒材料をマイクロ素子に集積化する技術により、センサの性能を大幅に向上させることができた。触媒は、塩化白金の水溶液と酸化物の粉末（アルミナ、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）を混ぜて加熱乾燥して得られる触媒粉末を用いた。開発したセンサの最大の特徴は、その広い水素濃度検知能力である。図2に示すように、これは水素濃度0.5ppmの低濃度から5%の高濃度まで、優れた直線性の応答特性を持っている。地球上の大気には、水素が約0.5ppm存在し、その水素は空気中では4%以上になると爆発する。われわれが開発したマイクロ熱電式水素センサは、0.5ppmから5%まで検知できるため、水素漏れ検知センサとして最適の感度領域をもっていると考えられる。

熱電式のセンサ素子は、その動作原理の点で他の検知方式に比べて優れて

いる。通常の半導体プロセスを用いて、シリコン基板上にマイクロセンサを集積化しているため、将来的にはセンサ信号を処理する電子回路を簡単に集積化することも可能で、小型化や量産によりコストの削減が容易であり、実用化の見通しが高い。

現在、センサ素子の長期安定性を向上させる研究を進めている。特に、触媒の燃焼反応の長期安定を図るためのプロセスの改善と長期安定性の評価を実施している。センサを室温・相対湿度約65%の雰囲気中で3カ月間連続で動作させ、100ppm、1000ppm、1%の水素濃度に対する応答特性が十分安定なことが確認された。ppmレベルでも湿気などによるぶれが少なく、水素選択性が高いため、水素エネルギー関連設備だけではなく、バイオ関連の水素濃度モニタリングをはじめ、さまざまな分野での利用が期待される。

関連情報：

- M. Nishibori, J. Ceram. Soc. Japan, vol.114, p.853-856 (2006).
- 特願 2005-06729 微細パターン形成方法、特願 2005-024111 マイクロ素子化された熱電式ガスセンサ、など
- マイクロ熱電式水素センサの開発は、NEDOプロジェクト「水素安全利用等基盤技術開発」の一環として進められている。
- 開発した水素センサ素子のプロトタイプは、産総研の研究試料提供制度によりサンプル提供を実施中である。
- プレス発表 2006年8月23日：「広い濃度範囲の水素漏れ検知センサの開発に成功」