



5. 熱電式マイクロガスセンサの開発

申 ウソク, 西堀 麻衣子, 松原 一郎

産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門

(原稿受付: 2011年6月27日)

火力発電所や原子力発電所, 核融合施設等において, 水素を安全に利用するために, 接触燃焼式センサと半導体式センサによる水素検知器技術が導入されている. 熱電式水素センサは, 水素の接触燃焼による微弱な発熱を, 熱電変換原理を用いて水素濃度の信号とするマイクロガスセンサであり, 従来のセンサより広い水素濃度範囲を高い信頼性で検知できる.

Keywords:

hydrogen sensor, thermoelectric, SiGe, catalyst combustor

5.1 はじめに

燃料電池技術や水素エネルギー関連技術が急速に進展する中で, 水素を安全に扱う技術の一層の発展が求められている. 最近では水素ステーションの設置機器の耐久性や健全性確保技術として, 漏洩水素の検知技術として, 水素ガスの爆発下限濃度の4%までを精度良く計測できる水素センサの開発が要求されている. 他にも製鉄所や発電所等水素が多く発生する場所, または水素を冷媒とする場合でも水素センサが使われている.

市販されている主な水素センサの動作原理は, 半導体式, 接触燃焼式, 気体熱伝導式の3種である. さらに最近では, 実際の設置環境と使用目的に特化させた様々な原理で動作する水素センサが次々と市販されており, これらを利用する際には, 各センサの動作原理を明確に理解し, その長所と性能の限界を把握することが重要である. 米国においては, もともと宇宙開発に液体水素を利用することから始まったが, 原子力発電所での水素爆発事故以来, 新しい原理の漏洩水素の検知技術等の開発が長年推進されてきた.

本章では新しい原理の水素センサとして, 触媒を用いたガスの接触燃焼と熱電変換材料からなる熱電式ガスセンサの動作原理, 水素センサとしての性能, 水素センサの動向を報告する.

5.2 熱電式センサの原理

5.2.1 ゼーベック係数とは

種類の異なる2本の導体の両端を電氣的に接触して閉回路を作り試料の両端の電位差を計測すると, 全回路が均等な温度に置かれたとき以外は, ある電圧値が計測される. これを熱起電力という. ゼーベック係数の定義は, $S = dV/dT$ (S : ゼーベック係数, V : 二点間の電位差, T : 二点間の温度差) であり, 物理的には, T が限りなく小

さいときの比例係数である. ゼーベック効果を用いたセンシング応用 (又は計測) では, 二つの金属系の熱電材料の温度差による熱起電力を計測・構成し, 統一規格で評価できるように標準化されている. これを使用温度領域などに分けて, 熱電対タイプの温度計として使われている.

熱電材料の計測応用に於いて, 熱電対の他に製品化されたものの代表格は, 赤外線カメラのセンサアレイである. LSI プロセスと微細加工技術を用いて, アルミニウム金属とポリシリコン熱電対を直列に接続したサーモパイルを熱遮蔽 (又は熱絶縁) に優れたメンブレン上に形成した素子である [1]. 学術文献には, 熱電材料の代表格である BiTe を加工したフローメータも報告されているが, あくまでも研究開発のレベルである. このようなマイクロデバイスは, 微弱な熱エネルギーの出入りを温度差として捉えて最終的には熱電変換機能で電圧として出力するセンサである. 我々は, このようなマイクロ熱電変換素子を用いて, ガス濃度モニター・漏れ検知用の水素センサ素子の開発を行った.

5.2.2 熱電式センサと接触燃焼式センサの違い

市販の水素センサは接触燃焼式または半導体式のものであり, 特に接触燃焼式センサは, 寿命および安定性に優れている. しかし, 触媒燃焼の発熱によるわずかな素子温度上昇 (白金コイルヒーターの抵抗変化) を信号とするため, 低濃度では感度が著しく低くなる問題が生じ, 1000 ppm から数%の検知濃度範囲で利用される [2]. 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接触燃焼式ガスセンサと同じである. 図1に二つの原理のセンサを模式的に示した.

接触燃焼式の場合, 燃焼発熱による温度変化が 0.01°C だと抵抗変化は 0.004% になり, 実質測定不可能である. 熱電式の場合は, 熱電材料の抵抗が低ければノイズが低く抑え

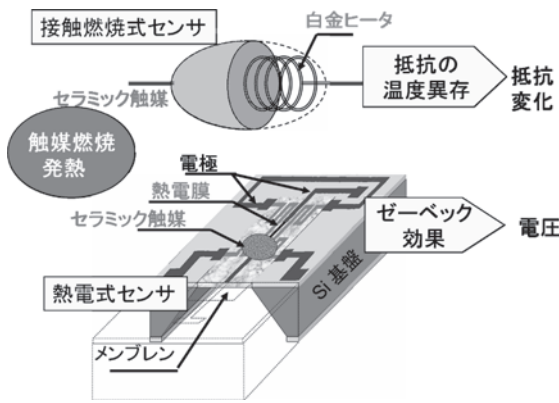


図1 熱電式ガス(水素)センサは、水素ガスとPt触媒との触媒発熱から発生する局所的な温度差を熱電変換材料により電圧信号に変換する動作原理で水素ガスを検知する[3]。

られ、ゼーベック効果により電圧を発生することから、十分計測可能である[3]。但し、小さな発熱量を信号として利用するためには、バルク素子では限界があり、微細加工技術を用いたマイクロ素子として作製することで、小さな発熱を正確に計測することが可能となる。

熱電変換機能を活かしたマイクロ素子が報告され始めたのは比較的最近であり、シリコンの異方性エッチングを代表とする微細加工技術により局所的な熱遮断が可能になったことで、マイクロ熱電変換素子の応用が実現できたと考えられる。高感度、高選択、高速応答であり低消費電力の素子を開発するには、センサ素子の小型化、集積化、およびマイクロヒータに関する各要素技術を開発し、素子をマイクロ化することが有効である。我々は、MEMS技術であるマイクロヒータ製造技術を活用し、熱絶縁に優れたメンブレンに薄膜状の熱電膜、触媒膜、電極・配線、ヒータを集積したマイクロ素子を開発した。

5.2.3 マイクロ熱電センサのプロセス

熱電パターンには、絶縁膜構造の上に厚み450 nm程度のSiGe熱電薄膜をスパッタ法で形成し、結晶化のため高温熱処理プロセスを行った。熱電薄膜をRIE(リアクティブイオンエッチング)でパターン形成した後に、SiGe薄膜と白金ヒータを絶縁するために、これらの間にはSiO₂膜を形成した。この多層膜構造の断面を図2に示す。この上部絶縁膜は、TEOS(テトラエトキシシラン)を原料とするプラズマCVDプロセスで成膜した。SiGe薄膜の結晶化熱処理の際には、その雰囲気中の酸素分圧によって、薄膜の表面に酸化物が生成される。この酸化物は主にSiとOからなるSiO₂(酸化ケイ素)であり、SiGe薄膜の成分であるSiを消費しながら成長する。酸化膜の電極用のウィンドウ開けは、フォトリソグラフィとRIEプロセスで行った。またリフトオフ法とスパッタ蒸着法で白金ヒータと電極パターンを作製した。プロセスの最後に、シリコン基板の背面をウェットエッチングすることでメンブレンを形成した。ウェットエッチングの後に、触媒を集積化した。

水素ガスと直接化学反応を起こす触媒の集積化プロセスは、触媒の表面状態がその後のプロセスによって劣化しないように、ウェットエッチング後の最後の工程とし、厚み

1 μm未満の薄板のマイクロヒータに、一定の厚みと大きさのセラミックス触媒を載せることに挑戦した。作製プロセスを最適化した結果として、熱電パターンはあまり小さくしなかった。なぜなら、十分な温度差を発生させるための長さが必要であることと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であると考えたからである。

この熱電パターンの片方にセラミックスの触媒を塗布して素子を完成した。この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は、センサ性能を大幅に向上させた。触媒は、塩化白金の水溶液と酸化物の粉末(アルミナ、 α -Al₂O₃)と混合して加熱乾燥することで得られた触媒粉末を利用した[4]。図3に、素子デザインと触媒の塗布位置を示す。

5.3 熱電式水素センサの性能

5.3.1 広い水素濃度の検知

新しく開発した熱電式水素センサの特徴は、その広い水素濃度検知能力といえる。我々は水素濃度0.5 ppm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つマイクロ熱電式水素センサの開発に成功した。

地球上の大気には、水素が約0.5 ppm存在し、また、水素は空気中4%以上で爆発する。開発したマイクロ熱電式水素センサは、0.5 ppm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も適した感度領域を有していると考えられる[5]。

高い水素濃度まで直線的に検知できた理由として重要なのは、検知原理の一つである触媒による水素の接触燃焼である。触媒が燃焼反応を起こすのに十分な温度であればその反応は拡散律速となり、空気中の水素ガスが触媒表面に拡散してくる速度による。このガス流束を J とすると $J=(c_{\text{air}}-c_s)/Z$ と、空気中の水素濃度 c_{air} および触媒表面の水素濃度 c_s 、フロー抵抗 $Z(\text{s/m}^3)$ で表現できる。さらに、表面での燃焼速度を B とし $B=A \exp(E/k_B T_s) c_s = K(T_s) c_s$ と表現すると(k_B はボルツマン定数)、定常状態では B と J が同じであるため $c_s = c_{\text{air}}/(KZ+1)$ となる。触媒の温度上昇をもたらす発熱量(発熱速度)、 $Q_c(\text{J/s}) = KHc_s$ (H :可燃分子1個あたりの反応熱)が十分な高温であり

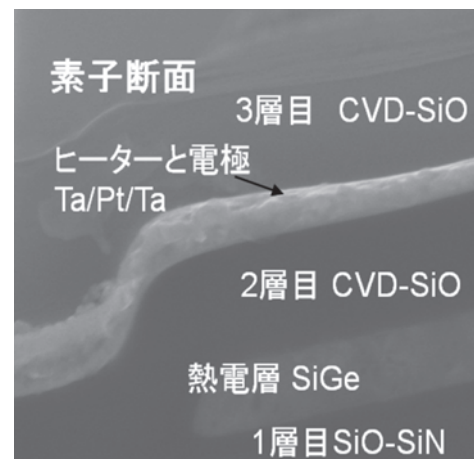
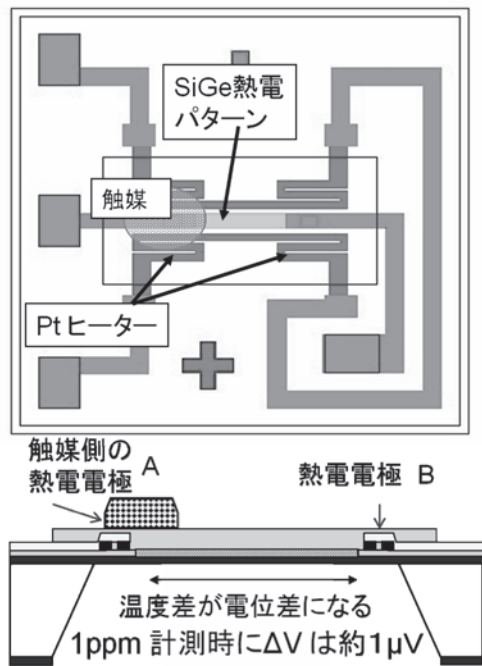


図2 多層構造の熱電デバイスプロセス。



$$\Delta V = 0.001 \text{ mV} = \text{Seebeck coeff}(\alpha) \times \Delta T_{A-B}$$

$$\alpha = 0.167 \text{ mV/K} \quad \Delta T_{A-B} = 0.006 \text{ }^\circ\text{C}$$

図3 熱電式ガスセンサの表面温度変化と電圧信号から、用いられた熱電パターン薄膜のみかけゼーベック係数が見積もられ、BドープのSiGe薄膜の値は0.167 mV/Vであった。

飽和したとすると、反応係数の温度依存性部分を除去することができる。つまり、以下の(1)式になる。

$$Q_c = KHc_s = KHc_{\text{air}}/(KZ+1)$$

$$= c_{\text{air}}H/(Z+K^{-1}) \propto c_{\text{air}} \quad (1)$$

この式から、発熱は周りの水素濃度に比例することとなり、信号電圧 V_{out} が発熱量と比例することで、水素濃度を線形的に変換することができる。さらに、ゼーベック効果が線形的な物理現象であることから、マイクロ熱電式ガスセンサが広いガス濃度範囲において線形的な応答を示した。これは、実際の応用における重要なポイントであると考えられ、フローセンサおよび赤外線センサも同じ理由で実用化されたと考えられる。

5.3.2 低濃度の感度は？

この熱電式センサで、どのくらいの低濃度ガスまで検知できるのか？熱電式水素センサのガス濃度分解能はセンサ応用でも、その部材の設計でも重要である。実験室で0.5 ppmの水素濃度を検出する際にも、計測時のガス流量等にも注意して実験を行った。なぜなら、空気の揺らぎ等がノイズになるからである。1 ppm水素濃度を燃焼検出した場合、約1 μVの電圧がSiGeパターンの両端に発生する。これを図3に模式的に示す。

数%から100 ppmまでの応答信号は線形的であり、且つ、触媒表面の温度変化も計測できたので、それから求めた見かけのゼーベック係数は約0.167 mV/Vであり、約1 μVの電圧はから見積もられるSiGe両端の局所的な温度差は約6 mKである。熱電薄膜のSiGeの出力因子(PF)は、素

子と同じウェハーでプロセスしたテストパターンのSiGe薄膜の測定値からも確認できて、 $PF=5 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2 \cdot \text{m}$ だった。これは決して高い出力因子ではない。この薄膜で作られた素子抵抗は大抵2 kΩ未満である。

例えば、赤外線センサの場合、検出器の特性を比較する際の指標として、電圧感度 (R_v , voltage responsivity, V/W) あるいは、比検出能 (D^* , normalized detectivity, $\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{V}$) が用いられる。通常のマイクロ素子であれば、それぞれ 10^3 V/W , $10^9 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{V}$ 前後である。熱電素子の場合、このような指標で比較するのが難しく、基本的な性能は素子の見掛けゼーベック係数 (V/K) と素子抵抗である。見掛けゼーベック係数は、熱電対を重ね合わせた、サーモパイルとして製造することで高めることができる。その場合、 R_v は以下のように考えてよい。ここで n はサーモパイルの対数、 η は赤外線吸収率、 G は温接点と冷接点間の熱コンダクタンスである。

$$R_v = n\alpha \times \eta/G \quad (\text{赤外線吸収体式センサの場合})$$

$$R_v = n\alpha \times Q/G' \quad (\text{熱電式ガスセンサの場合}) \quad (2)$$

熱電式ガスセンサの場合、素子構造のため、熱コンダクタンスが簡単ではなく、 G' とすれば、触媒の発熱である Q を用いて、(2)式のように表現できる。単純に考えると、サーモパイルのように n を増やせば良いように思われがちだが、触媒のサイズ、素子デザインに制約も多い。

5.3.3 ノイズの原因

例え、応答電圧をアンプで増幅するとしても、ノイズ電圧が応答電圧より高くなると濃度検知はできなくなる。まず、電気回路的な考えから、素子抵抗によるノイズは、ジョンソンノイズ、 E 、として検討できる[6,7]。

$$E = (4k_B T R \Delta f)^{1/2} \quad (3)$$

R はサーモパイルの抵抗、 k_B はボルツマン定数、 Δf は計測周波数である。例えば、 $R=3 \text{ k}\Omega$, $\Delta f=1 \text{ Hz}$, $T=300 \text{ K}$ とすれば、ノイズ電圧は約1 μVである。この試算でもわかるように、この程度の出力因子の熱電材料で、1 ppmの水素濃度検知には十分である。

実用化において不可欠なのは、安定性、耐久性等の信頼性向上の課題をクリアすることであり、熱電式センサの場合、触媒材料の性能安定性向上が最も重要なテーマである。センサ素子の長期安定性を向上させるため、マイクロヒータを用い2週間の加熱処理(エージング)を施し、センサの安定性を向上することができた。開発した水素センサは、ppmレベルでも湿気等によるドリフトが少なく、水素選択性が高いため、水素エネルギー関連の漏れ検知応用を含む様々な分野での実用化を実現するために、技術移転を実施した。

5.3.4 水素漏れ検知の応用

水素検知器は、水素漏れを検知することで水素供給ステーションをはじめとする水素関連施設において安全を確保するために重要な役割を果たしている。我々は、センサ開発と同時に水素検知器の企画策定を進めた。我々が企画

した水素検知器の国際規格 (ISO 26142) は、水素特有の、無臭、軽い、気相中固体中を問わず拡散性が高い等の物性や性質を十分に考慮しながら、要求性能を決定した。この適用範囲の多くを満足する検知器として、開発したのが熱電式水素センサである。

さらに、開発したセンサの信頼性を実証するために、東京有明水素ステーションに実際に熱電式センサを1年間設置し、アラームレベル 100 ppm でも十分な応答を示すことをフィールドテストの実験データで示したことで、開発した熱電式水素センサが水素エネルギーを安全に利用するための実用的な技術であることを実証できた[8]。

開発された熱電式水素センサの数 ppm レベルの水素漏れ検知能力は、水素漏れ検知器としてはオーバースペックである。しかし、この思いがけないセンサ性能は、開発当初は想像できなかった新しいニーズへの展開につながった。ヘリウムに代わって水素を用いる水素リークテスター用検知器がその一つである。真空装置のリーク検知、または製造品の気密性検査等にヘリウムガスを使っているが、ヘリウム供給への不安から、この代替ガスとして水素5%窒素95%のガスを利用する検査機器が最近普及している。熱電式水素センサもこの応用に活用できる性能を持っている。

5.4 医療デバイスへの応用

5.4.1 呼気中の水素ガスモニタリング

開発した熱電式センサは検知・警報器機への応用の他、人間生活を支える医療機器として、呼気中の水素ガスを計測するセンサとして応用展開を図っている。呼気中の水素を測定するためには、高い湿度で、多くの種類のガスが含まれている中、数~数百 ppm の濃度範囲の水素を選択的に検出する必要がある。現在、研究レベルで使用されている呼気中水素分析装置は、ガスクロ機能で選択性を確保し、検出部には半導体式のガスセンサが用いられている。装置はある程度小型化されているとは言え、重量で 10 kg 程度以上あり、価格も200万円以上と高価である。これに対して、小型で携帯可能な熱電式水素センサが実現できれば、生活環境の中で呼気中の水素を常時モニタリングも可能となる。このニーズに対する熱電式センサの性能を図4に示した。

我々は、マイクロ熱電式水素センサを用いて簡易型呼気中水素分析システムを開発し、実際の呼気中に含まれる水素濃度の測定を試みた。システムは、シリカゲル乾燥管、ガス吸引ポンプ、マイクロ熱電式水素センサによる水素検知部、および信号処理部で構成される。このシステムで、数ppmから200 ppmの範囲の呼気中の水素濃度をガス分離せずに選択的に計測することに成功した[9]。この技術はガス分離部を必要としないことから、呼吸中の水素ガス濃度を簡単にその場でモニタリングできる[10]。

5.4.2 マルチガスセンサ

熱電式水素センサはさまざまなガス種に対応したセンサとしても応用可能である。目的のガスに対し選択性のある触媒を集積化すれば、水素だけでなく種々のガスを検知す

ることが可能であるため、プラットフォームデバイスとして利用することができる。例えば、CO燃焼触媒を集積化するとCOセンサになる[11]。しかし、ガス選択性を高めるのは難しく、CO触媒は水素も同時に燃焼させてしまう。

水素センサに使われた最も一般的な燃焼触媒である Pt 系の触媒だけで考えても、触媒の動作温度を変えることで、検知するガス種を増やすことが可能である。この触媒システムでは、水素<一酸化炭素<アルコール等の溶剤<炭化水素、の順番で燃焼温度が高くなる。ただし、触媒の温度を上げると、選択性は失うこととなる。つまり、触媒温度を高くするとメタンセンサにもなるが、混合ガスの発熱量の合計をガス濃度として計測することとなる。

図5には、この問題を解決するアイデアをデバイスとして実現した例を示す。高い水素濃度の検知の場合は、水素燃焼による触媒温度上昇にしたがって、COガスも十分に燃える条件となり、水素とCOが混合されたガスに対しては、水素濃度だけを計測するのが難しくなる。混合ガス中のCO濃度を差し引いて水素濃度を計測するのが一番明確な方法である。別途CO濃度を計測しなくても、図5のようにCOの発熱量を熱電素子が差し引く形の触媒集積化を施すことで、水素濃度だけを計測することができる[11]。

アレイ型マイクロ熱電デバイスは、少し大きめの6mm角のチップ上に複数の熱電式ガスセンサを集積化したものである。図6に、アレイ型マイクロデバイスを示す。熱電パターンには、スパッタ法により成膜したBドープSiを用

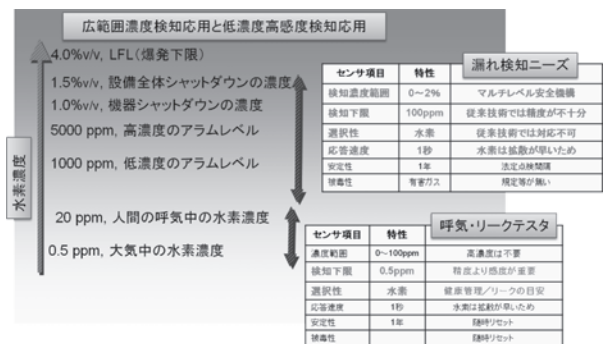


図4 漏れ水素濃度に対応するマルチレベル安全動作の例(左)。右の表には漏れ検知ニーズに対する熱電式ガスセンサの性能と呼気又はリークテスターニーズに対する熱電式ガスセンサの性能をまとめた。

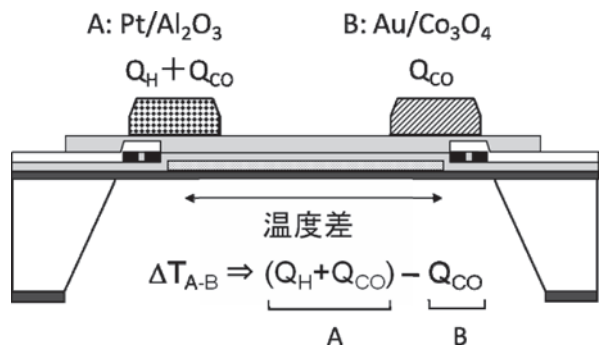


図5 薄膜型の熱電ガスセンサ素子に二つの触媒 (Pt/Al₂O₃ と Au/Co₃O₄) を集積化することで、水素と一酸化炭素の混合ガス中の水素濃度を計測することができる。

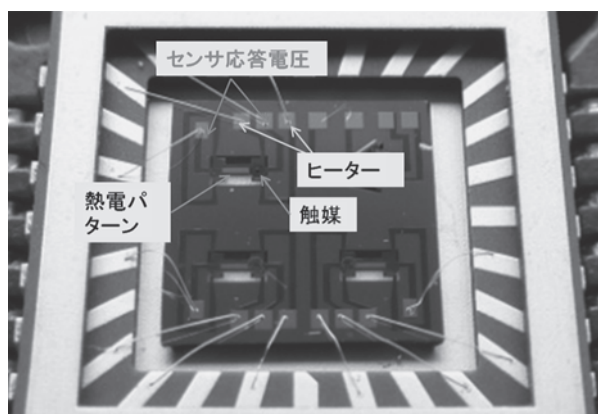


図6 呼気中の様々な可燃性ガスを同時に測定するマイクロ熱電式デバイス。

いた。それぞれの熱電デバイスの上に、水素、一酸化炭素、メタンを燃焼するための触媒として Pt/Al₂O₃, Au/Co₃O₄, Pd/Al₂O₃ 集積化し、異なる触媒をそれぞれの動作温度に昇温するために異なる駆動電圧で動作させる。メタン等のガスは、触媒温度を高くしなければいけないことから、ヒータの高温耐久性を向上させるために Pt-W の積層構造プロセスを採用した。

このアレイ型デバイスは医療機器開発として始めたばかりであり、まだガス選択性が不十分である。例えば、単ガスの場合 Pd/Al₂O₃ は H₂, CO, CH₄ すべてに対して、Au/Co₃O₄ は CO のみに対して、Pt/Al₂O₃ は H₂ と CO に対して応答を示した。しかし、混合ガスの場合、すべての触媒が応答を示した。低濃度での高感度化だけではなく、選択性、さらには、ガス流の依存性を減らし、応答速度を上げることにより、より少ない量の呼気で計測できるように開発を進めている [12]。

5.5 終わりに

熱電変換原理とガス選択性に優れた触媒材料を活用した熱電式マイクロガスセンサデバイスについて紹介した。熱電式水素ガスセンサの最大の特徴は、その広い水素濃度検知能力といえる。水素濃度 0.5 ppm 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つマイクロ熱電式水素センサが開発できた。

開発した熱電式ガスセンサは、水素ステーションをはじめとする様々な施設において安全を確保するために重要な役割を果たし、安全安心な社会システムの構築に不可欠な技術である。高い信頼性で ppm レベルのガス濃度検知ができる唯一のガス検知技術であることで、水素エネルギー関

連の漏れ検知応用だけではなく、バイオ関連の水素濃度モニタリング等、様々な分野での利用が期待されている。

検知・警報応用の他に、人間生活を支える医療機器として、ガスクロ機能を持たない簡便なシステムで呼気中の可燃性ガスが検知できる、呼気中の水素ガスを計測するセンサとして応用展開を図っている。呼気中の水素を測定するためには、数～数百 ppm の濃度範囲の水素を多くの種類のガスが含まれている中で選択的に検出する必要がある。従来のガスクロと半導体式のガスセンサを用いる 300 万円程度の高価なシステムに代わる小型センサの開発を進めている。小型で携帯可能な熱電式水素センサ技術が広がれば、クリーンなエネルギーをより安全に利用する技術の普及だけでなく、生活環境中での健康モニタリングを容易にし、健康で安心なより質の高い生活が期待できる。

参考文献

- [1] M. Hirota, Y. Nakajima, M. Saito and M. Uchiyama, *Sens. Actuators A* **135**, 146 (2007).
- [2] W. Shin, K. Imai, N. Izu and N. Murayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2**, L1232 (2001).
- [3] 定置型可燃性ガス検知警報器, JIS-M 7626 (日本規格協会, 1994).
- [4] W. Shin, M. Nishibori and I. Matsubara, *Integration technologies for sensors*, ch.11, *Ceramic Integration and Joining Technologies*, ed. M. Singh *et al.*, (John Wiley & Sons, 2011).
- [5] M. Nishibori, W. Shin, L. Houlet, N. Izu, T. Itoh, N. Murayama and I. Matsubara, *J. Ceram. Soc. Japan* **114**, 853 (2006).
- [6] R. E. Cavicchi, G. E. Poirier, N. H. Tea, M. Afridi, D. Berning, A. Hefner, J. Suehle, M. Gaitan, S. Semancik and C. Montgomery, *Sens. Actuators B* **97**, 22 (2004).
- [7] W. Shin, M. Nishibori, I. Matsubara, "Calorimetric gas sensors using pyroelectric and thermoelectric effect", Ch. 6, *Chem. Sens. 4: Solid state devices*, ed. G. Korotcenkov, Momentum Press (2011).
- [8] M. Nishibori, W. Shin, K. Tajima, L. Houlet, N. Izu, T. Itoh and I. Matsubara, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 2834 (2009).
- [9] M. Nishibori, W. Shin, N. Izu, T. Itoh and I. Matsubara, *Sens. Actuators B* **137**, 524 (2009).
- [10] W. Shin, M. Nishibori, N. Izu, T. Itoh, I. Matsubara, K. Nose and A. Shimouchi, *Sens. Lett.* **9**, 684 (2011).
- [11] M. Nishibori, W. Shin, L. Houlet, K. Tajima, T. Itoh, N. Izu and I. Matsubara, *J. Ceram. Soc. Japan*, **115**, 748 (2007).
- [12] M. Nishibori, W. Shin, N. Izu, T. Itoh and I. Matsubara, *Sens. Lett.* **9**, 773 (2011).