

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17989

研究課題名(和文) 金属薄膜の電気・熱的特性に及ぼす水素の影響 - 新しい水素センサの開発を目指して -

研究課題名(英文) Effects of hydrogen gas on the electrical and thermal properties of metal film

研究代表者

福永 鷹信 (FUKUNAGA, Takanobu)

九州大学・工学研究院・技術職員

研究者番号：60591196

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、金属薄膜の電気的・熱的特性に及ぼす水素の影響を定量的に明らかにするとともに、その結果に基づいて水素センサの開発の可能性を検討した。精密な暴露実験を行うための水素ガス暴露用真空容器とガス供給システムを設計製作した。白金薄膜で作られたMEMSセンサを用いて、その電気的・熱的特性に及ぼす水素ガスへの暴露時間、ガス圧力、センサ温度等の影響を調べた。その結果、白金薄膜の電気抵抗値は水素暴露により3%低下し、その後ガスを加圧しても1.0MPaまでは一定の値を示した。さらに、電気抵抗値の低下は不可逆であることが示された。

研究成果の概要(英文)：This study aims to measure the changes of electrical and thermal properties of metal film when exposing to hydrogen gas. Also, the feasibility of developing a hydrogen sensor by using the "micro-beam" metal film is discussed based on the measurement results. We developed a gas supplying system using a handmade vacuum chamber. We also fabricated a platinum film MEMS sensor on a silicon substrate across a trench. We examined the effects of exposing of time to the hydrogen gas, gas pressure and measurement temperature on the electrical-thermal properties of platinum film MEMS sensor. The electrical resistance of the sensor in hydrogen gas was 3 % smaller than the original value. Furthermore, the decrease of electrical resistance was irreversible.

研究分野：熱工学

キーワード：水素検知器 MEMSセンサ 白金薄膜 デバイス開発

### 1. 研究開始当初の背景

燃料電池自動車の市場投入を機に、本格的な普及に向けて水素インフラの整備が急速に進められている。水素の漏洩は生産、輸送・運搬、貯蔵、供給というプロセス全てにおいて発生する可能性があり、安全を担保するためには多くの場所で水素をモニターする必要がある。現行の水素センサは検知素子部の触媒反応を促進させるため駆動時の検知素子温度を 100~200°C 以上に保つ必要がある。検知し続けるための待機電力が必要である。また、水素検知に要する時間も 1 分程度は必要のため、70MPa の高圧で充填されている水素ボンベからの漏洩を検知するには不十分である。これに対して申請者は、微小流体の熱伝導率測定用に開発した白金薄帯 MEMS センサを水素漏洩センサに応用するための研究開発を行ってきた。測定原理は、センサをガス雰囲気中で通電加熱した際のセンサ温度はガスの熱伝導率に依存するため、センサの温度測定により試料の熱伝導率を求めることができる。センサ温度は 1ms 以下で定常に達し、測定部を高温に保つ必要がなくサンプリングを行うときだけ通電させればよい。消費電力を極めて低く抑えることができる。この優れた特徴を活かして常温駆動型水素検知センサへの応用を試みるため、予備実験を行ったところ図 1 に示す水素ガスの暴露による白金薄帯 MEMS センサの特性変化が認められた。窒素ガス及びヘリウムガスの電気抵抗値の変化量は熱伝導率に依存して変化し、熱伝導率が高いヘリウムガスの方がその変化量も小さい。しかしながら、3%水素を含む窒素ガスを測定した場合、電気抵抗値の変化量は窒素ガスと概ね一致するものの、 $Q=0$  のとき、すなわちセンサを加熱していないときの抵抗値は、本来のセンサ物性の値から約 7% も低い値を示した。この予備実験結果は水素ガスの暴露により白金薄帯の特性が変化した可能性を示唆している。待機電力が必要ない間欠的なサンプリングによる水素検知センサを開発する上で、水素ガス暴露による白金薄帯の特性の変化は、検知により得られるべき信号値を誤って認識することにもなりかねず、信頼性の高い水素検知センサを開発するために解決すべき問題である。

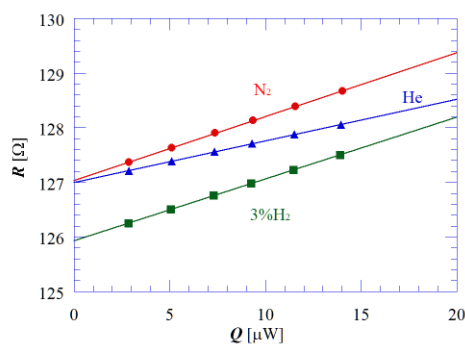


図 1 各種ガスの測定結果.

### 2. 研究の目的

そこで本研究は、金属薄膜の電気的・熱的特性に及ぼす水素の影響を定量的に明らかにするとともに、その結果に基づいて水素センサの開発の可能性を検討する。具体的には、以下の実験を遂行した。

(I) 金属薄膜の電気的・熱的特性に及ぼす水素の影響を定量的に解明する

予備実験の結果の再現性を確認するとともに、水素ガスが金属薄膜の電気的・熱的特性に及ぼす影響を定量的に評価する。パラメーターとして、水素ガスへの暴露時間、水素濃度、MEMS センサの測定温度、暴露圧力等を種々に変更し、特性変化の始まりから緩やかに至るまでのメカニズムを解明する。

(II) 水素暴露の特性変化に基づいた水素漏洩センサの開発

得られた金属薄膜の基礎的物性の水素暴露の影響の有無および特性変化の再現性、可逆性に基づいて MEMS センサの優れた特徴を活かし、常温駆動型で間欠的なサンプリングで漏洩を検知できる全く新しい水素漏洩センサの開発を行う。

### 3. 研究の方法

本研究では、金属薄膜で作られたセンサを用いて、その電気的・熱的特性に及ぼす水素ガスへの暴露時間、ガス圧力(水素分圧)、センサ温度等の影響を実験的に明らかにする。そして、水素の影響の有無を確認するとともに、その再現性、可逆性などを定量的に評価してメカニズムを解明する。初年度には、精密な暴露実験を行うための水素ガス暴露用真空容器とガス供給システムを設計製作した後、実験を行って定量的評価を行う。そして次年度には水素センサの開発を行う。初年度にセンサ特性の安定性が確認された場合には、熱伝導率センサの機能を用いた常温駆動型水素漏洩センサの開発を行うが、水素暴露の影響が多大な場合には、その特性変化を利用した水素センサを考案する。

水素ガスを MEMS センサに暴露させるため真空容器および混合ガス供給システムの確立を行う。窒素ガス、空気、純水素ガスを用意し、マスフローコントローラーからなるガス供給システムを確立する。さらに、真空容器の出口側にはガスクロマトグラフィーを設け、暴露させたガスの精密な成分分析を行い、水素ガスの濃度、暴露時間を正確に制御した。

図 2 に作製した MEMS センサのヒーター部分となる白金薄帯の SEM 画像を示す。10 mm×10 mm のシリコン基板に白金薄膜を蒸着し、リフトオフによりセンサと電極の一体形状パターンを作成した後、溝部を形成して懸架構造の白金薄帯センサを作製した。SEM で測定したセンサの寸法は、長さ  $L=9.5 \mu\text{m}$ 、幅  $W=0.50 \mu\text{m}$ 、厚さ  $D=40 \text{nm}$  であり、溝深さは  $4.3 \mu\text{m}$  であった。また、溝の形成の際にセンサの根元部分のアンダーエッチングが

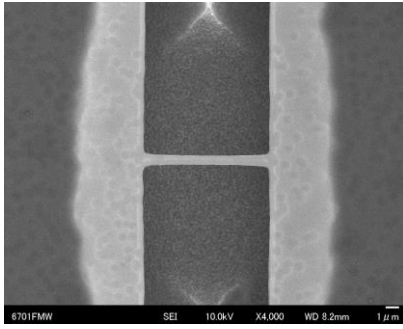


図2 作製した白金薄膜 MEMS センサ.

進行したため、白金薄膜が基板から突出し、幅  $3.4 \mu\text{m}$  のオーバーハングの先端にセンサが懸架されている構造となった。

図3に実験用に新たに作製した恒温真空チャンバーの概略を示す。センサは厚さ  $2 \text{ mm}$  のセラミック板上に取り付けられ、それらはバネによってチャンバー底部に接触させられている。したがって、センサはチャンバー底部とセラミック板を介した熱伝導により恒温槽の設定温度で平衡状態に達する。センサの上には4本の電極ロッドを有するコの字型のセラミックホルダを設置した。この電極ロッドはバネに押されて可動する構造になっており、センサの4つの電極パッドにそれぞれ押し付けられて電気的接続を保つことができる。また、センサから  $3 \text{ mm}$  離れたセラミック板上に測温抵抗体が設置されており、これを用いてセラミック板の温度を測定できる。チャンバー内はポンプによって真空状態を保てるだけでなく、ニードルバルブで圧力を調整された気体試料を供給することによって任意の気体曝露環境を作り出すことができる。

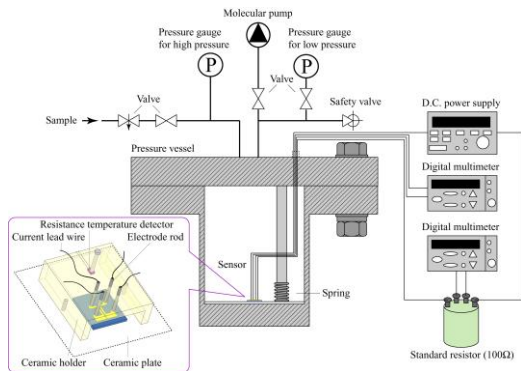


図3 実験装置の概要.

実験に先立ち、センサの電気抵抗と温度の関係を真空中での加熱実験より求めた。基板を一定温度に保った状態でセンサに異なる微弱な電流を流し、異なる加熱量における電気抵抗を測定した。発熱による温度上昇の影響を除くため、この直線関係を外挿して  $Q=0$  における電気抵抗  $R_i$  を求め、これを基板温度  $T$  におけるセンサの電気抵抗とした。この測定を異なる基板温度 ( $10^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ ) に対して行い、センサの  $T=0^\circ\text{C}$  における電気抵抗  $R_0$ 、温度係数  $\beta$  を求めた。

水素ガスへの曝露実験では、まず、センサを取り付けた恒温真空チャンバー内を圧力  $10^{-4} \text{ Pa}$  に達するまで真空引きした。ポンプ側のバルブを閉めた後に水素ガスポンプを開栓し、センサを水素に曝露した。恒温槽の設定温度は  $20^\circ\text{C}$  で一定とし、センサの温度は測温抵抗体で計測した。圧力  $0.1 \text{ MPa}$  のもと、直流電流電源を用いてセンサを通电加熱し続け (加熱量  $5.7 \mu\text{W}$ )、そのときのセンサの電気抵抗をデジタルマルチメーターで測定した。

#### 4. 研究成果

センサの電気抵抗の温度依存性を図4に示す。両者には線形関係が認められ、 $R_0 = 75.18 \Omega$ 、温度係数  $\beta = 1.9303 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  であった。

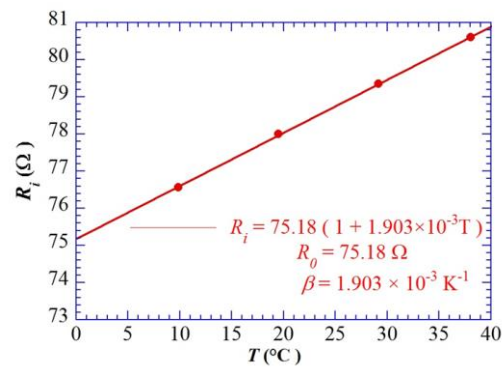


図4 MEMS センサの抵抗温度係数.

各測定での  $R_{Q=0}$  を曝露時間についてまとめたものを図5に示す。縦軸には測定結果を外挿して得られた切片  $R_{Q=0}$  の値を、横軸には

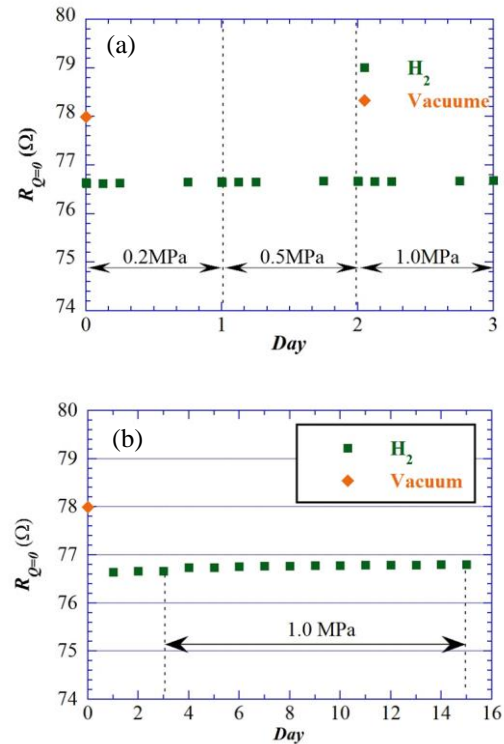


図5 水素ガス導入に伴う電気抵抗値の変化。(a)3日まで、(b)15日まで

水素への曝露日数をとった。真空中で  $77.9 \Omega$  だった  $R_{Q=0}$  が水素ガス曝露直後から  $76.6 \Omega$  と約 1 % 程低下した。その後は圧力が 1 日目は  $0.2 \text{ MPa}$ , 2 日目は  $0.5 \text{ MPa}$ , 3 日目は  $1 \text{ MPa}$  と加圧しているにも関わらず  $R_{Q=0}$  は 0.1 % 以内で推移しており概ね一定の値を示した (図 5a)。

センサを  $\text{H}_2$  中に圧力を変えて 3 日間曝露したが、電気抵抗値の変化はほとんど見られなかった。そこで、次に水素の圧力は  $1.0 \text{ MPa}$  のままセンサをさらに曝露し続け、同様の計測を 1 日ごとに行い継時変化を測定した。結果 12 日間センサを曝露し、合計で 15 日間センサの経過観察を行ったが、電気抵抗値は 0.1 % 以内の範囲で推移しただけでほとんど変化は見られなかった (図 5b)。なお、圧力も 0.3 % 以内の推移しか見られずほぼ一定だった。

水素曝露直後に見られたセンサ特性の変化が水素ガスによるものか確かめるために再び真空下でのセンサ特性の測定を行った。恒温真空チャンバー内の水素を排気し、チャンバー内を圧力  $10^{-4} \text{ Pa}$  に達するまで真空引きし、24 時間真空中に曝露した後にセンサ特性の再測定を行った。図 6 にセンサの電気的特性を示す。曝露実験前後で電気的特性を比

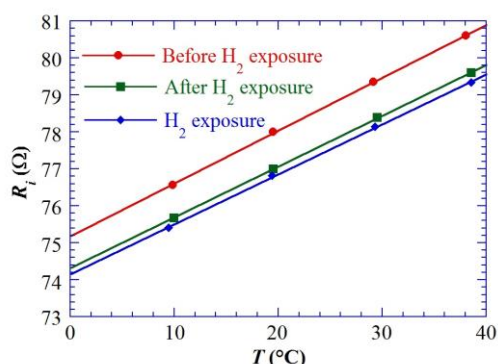


図 6 水素ガスへの曝露が白金薄膜の温度係数に与える影響。

較すると差異は 3 % だった。

この現象は 3% 水素 + 窒素混合気を使って実験を行った我々のこれまでの白金 MEMS センサを用いた実験結果にも表れた現象である。一方で測定試料として HFC-32, Ar, Ne, He を用いた過去の我々の研究ではこの現象は見られず、真空下での電気抵抗値と気体導入後の電気抵抗値の値が同じであったことがわかっている。つまり、電気抵抗値が低くなった現象は測定試料として  $\text{H}_2$  を用いたとき特有の現象ではないかと考えられる。

水素中での電気的特性は曝露実験前の電気的特性へと戻ること無く、水素を導入してすぐ見られた電気抵抗値が低下する現象は不可逆だった。したがって、水素を導入した直後に白金薄膜 MEMS センサの電気抵抗値が低下し、電気的特性が変化したと言える。

また、その変化は曝露日数によって変化することはなく、概ね一定の値を示した。

水素検知器の実現性について 2 つの方法で検討をした。1 つ目の方法は、白金薄膜 MEMS センサを水素検知器に用いるならば、基準となるある試料におけるセンサの温度上昇量 ( $\Delta T_{base}$ ) よりもセンサ周りに水素が存在しているときのセンサの温度上昇量 ( $\Delta T_{H_2}$ ) がどれだけ変化しているか ( $\Delta T_{base} - \Delta T_{H_2}$ ) を検出することによって水素を検知することができる (図 7)。したがって、水素によりセンサの電気的特性が変化しても  $\Delta T_{base}$  が曝露実験前後で変化していなければ白金マイクロビームセンサを水素検知器として利用することは十分に可能である。曝露実験前後での  $\Delta T_{base}$  に変化が無いことを確認を行ったところ、曝露実験前後でセンサの温度上昇量は  $0.2^\circ\text{C}$  しか差がなかった。したがって、電気的特性の変化はセンサの温度上昇量には影響を及ぼしておらず、白金マイクロビームセンサを水素検知器として応用することは可能である。

次に、2 つ目の方法として電気的特性の変化を利用することが考えられる。今回、図 6 のように水素ガスの曝露による電気的特性の不可逆変化を利用して水素ガス特異的に反応する水素センサの開発を行うことが検討できる。従来の水素検知器はセンサ部分の触媒反応に伴う温度上昇を捉えているため、必ずしも水素ガスのみを検知、特定できていたわけではない。したがって、本実験の結果が示す、水素特有の不可逆反応は今後の水素検知器開発の重要な知見となることが期待される。

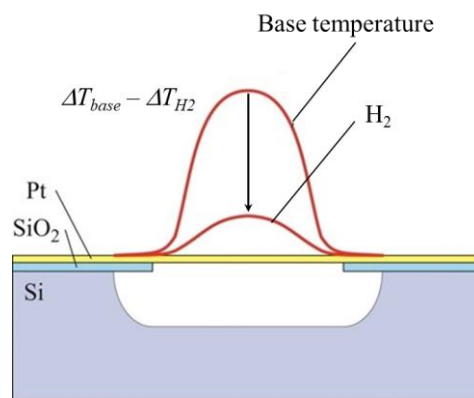


図 7 Illustration of temperature rise

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 1 件)

① 福永・他 2 名, マイクロビーム型 MEMS センサを用いた水素検知器の開発, 九州大学技術発表会, 2018.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

福永 鷹信 (FUKUNAGA, Takanobu)

九州大学・大学院工学研究院・技術職員

研究者番号：60591196