

# ボールSAWセンサの基盤技術確立

— 最高速のワイドレンジ水素センサ開発  
で、ボールSAWセンサの有用性実証

各種センサへ展開 —

2006.1.12

東北大学

未来科学技術共同研究センター

教授 山中 一司

# 【概要】

- 未来科学技術共同研究センター山中一司教授（未来材料評価学創製研究分野）らのグループは、同グループが発見した球の表面波の自然なコリメートビームに基づいて、世界最高速のワイドレンジ水素ガスセンサの試作に成功した。
- 今後は、今回開発した評価装置とセンサモジュールを協力機関に提供し、燃料電池、環境、バイオなど多様な分野のセンサ市場へ進出する。

# これまでの研究経過

- 濃度10ppmから100%まで測れる世界初の水素ガスセンサを開発した
- 従来の表面波センサより100倍も高感度である(米電気電子工学会紀要IEEE Trans. UFFCに論文掲載予定)
- 応答時間は20秒程度であり、高速化が課題

# 今回の研究

- 素子製造プロセスの高精度化による信号強度の増大
- 水素を吸蔵する感応膜の組成安定性の向上
- 高速にガスを加温できる計測系の開発
- 信号処理時間の短縮

# 燃料電池と水素ステーション



高圧水素  
タンク  
40MPa  
~400気圧

☆爆発限界  
~4vol%

漏れ検出の  
必要性



# 水素ガスセンサ

◇ 水素ガスセンサに求められる性能\*

(水素ガス濃度0.1%以下～10%以上)

\*Department of Energy DOE(U.S.A.)

<広い検知範囲（ワイドレンジ）、高選択性、高応答性、  
低コスト>

◇ 開発されている主な水素センサ

FET型水素センサ

電気抵抗式水素センサ

接触燃焼式水素センサ

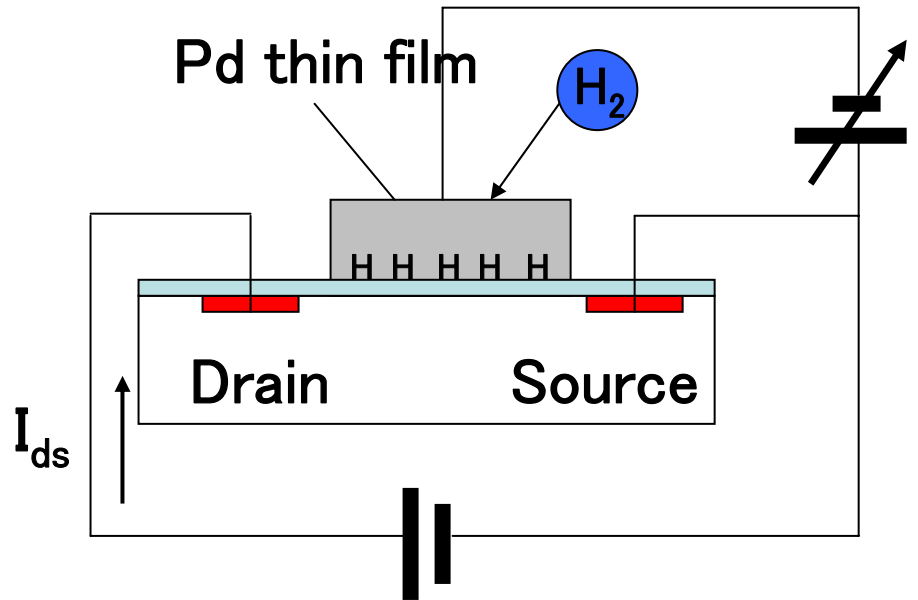
→ 現在、全ての条件を満たすセンサは開発されていない

# FET水素センサ

パラジウム合金をゲートとするFETのチャンネル部を水素が被覆すると、仕事関数が増加して、電流が減少する

検知濃度範囲

10ppm から1% (体積濃度)

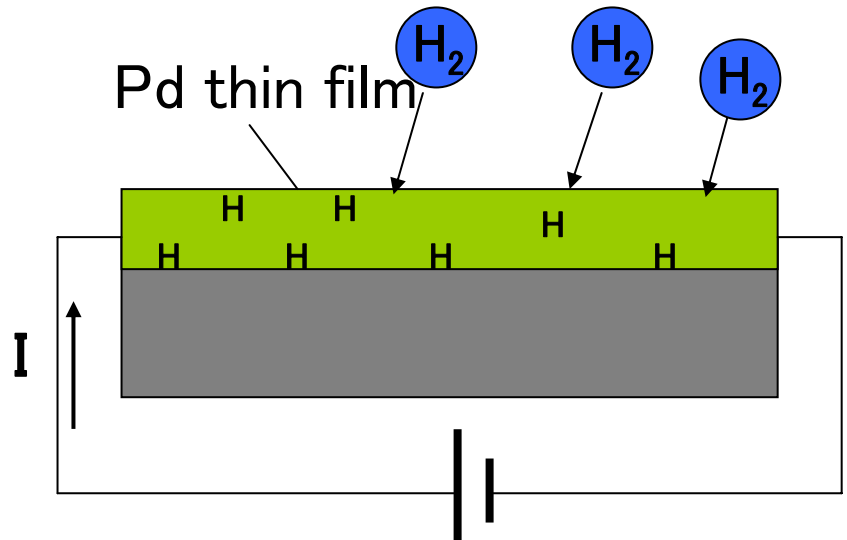


# 電気抵抗式水素センサ

パラジウム合金に水素が拡散すると電気抵抗が変化して電流が変化する

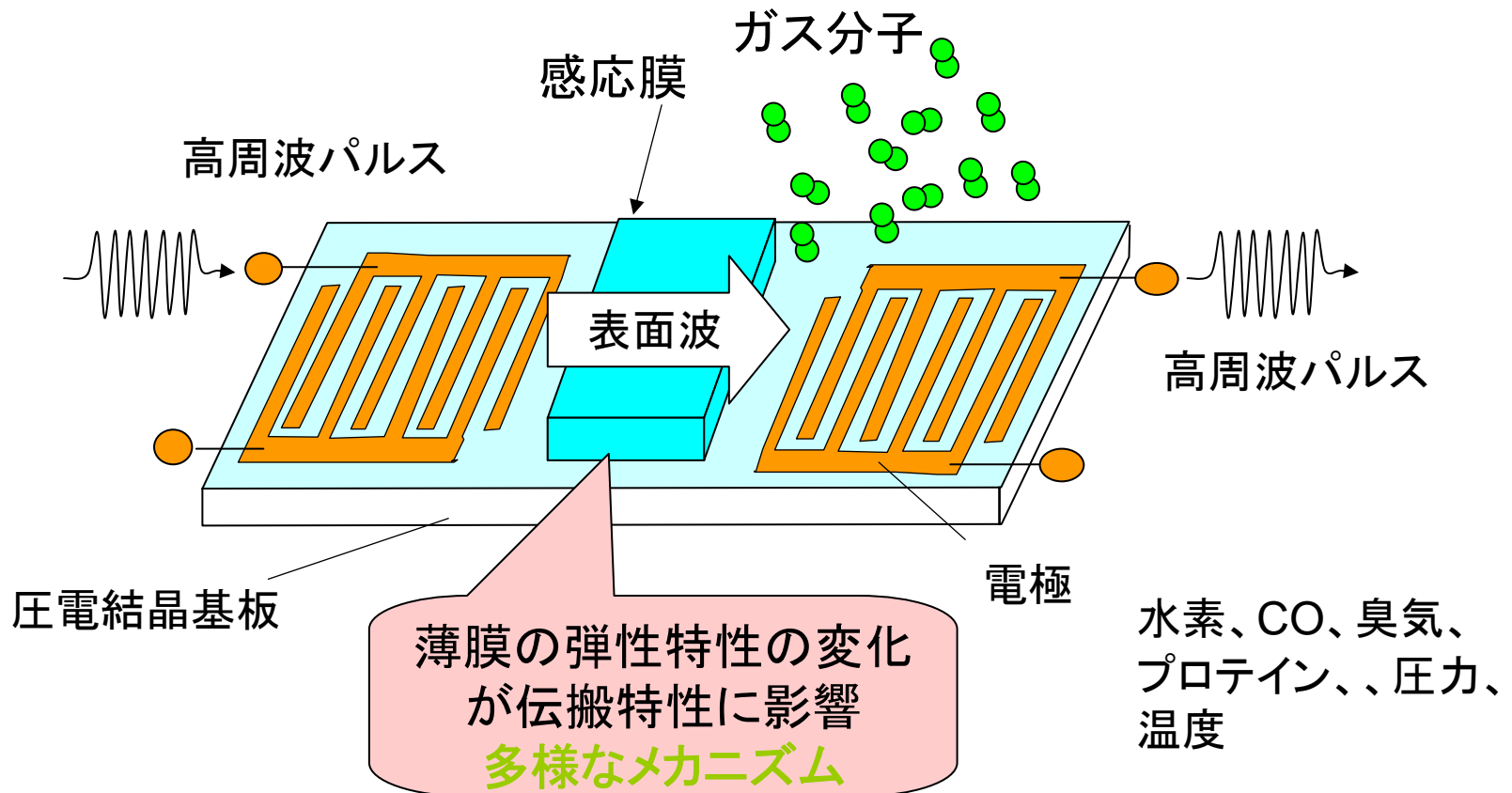
検知濃度範囲

0.1%-100%



# ■ 表面波(SAW; surface acoustic wave)センサ

物質の表面に沿って伝搬する超音波

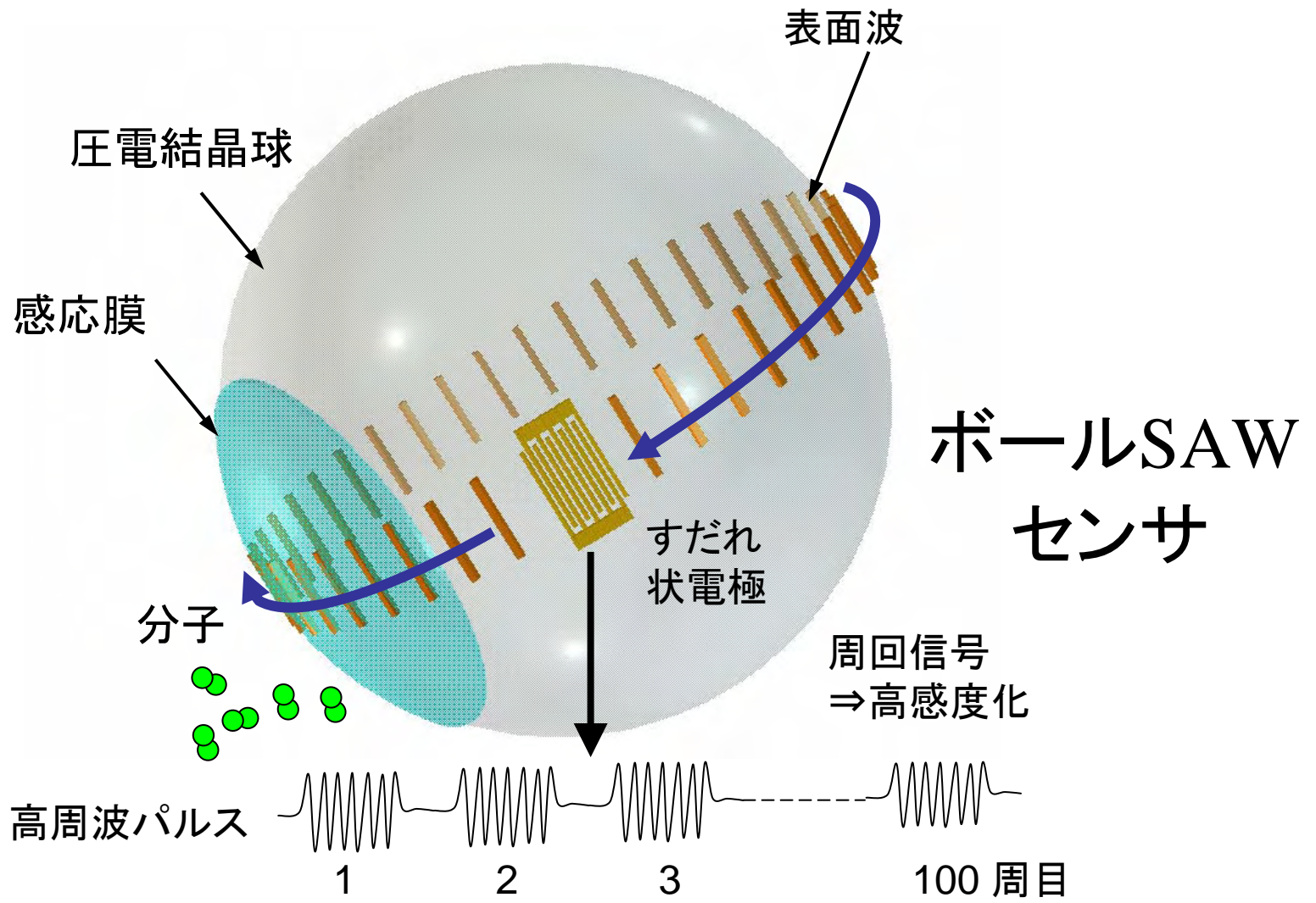


超音波は半導体より広範囲な対象に反応 (exペニシリンvs漢方薬).  
but 伝搬距離が短く、感度不十分⇒厚い感応膜が必要  
(100 nm以上)⇒拡散時間が長く(>100秒)遅いのが問題。



## 各種水素ガスセンサの比較

方式	水素検出濃度範囲	応答時間
電界効果トランジスタFET	10ppm-1% (低濃度)	2s
電気抵抗	1%-100% (高濃度)	5s
表面波	0.1%-100% (高濃度)	>100 s (長い)



# ボールSAW センサ

膜を繰り返し通る(100周以上)....感度が飛躍的に向上  
⇒厚い感応膜が不要(40 nm以下)⇒応答が早い(>4秒)。

「ペニシリンの即効性と漢方の汎用性」が両立  
⇒...すべてのセンサに革命をもたらす可能性あり。

# 球の表面波における無回折伝搬の発見

ある特定の幅のビームは、  
拡がらず同じ幅で周回する。

=自然な コリメートビーム

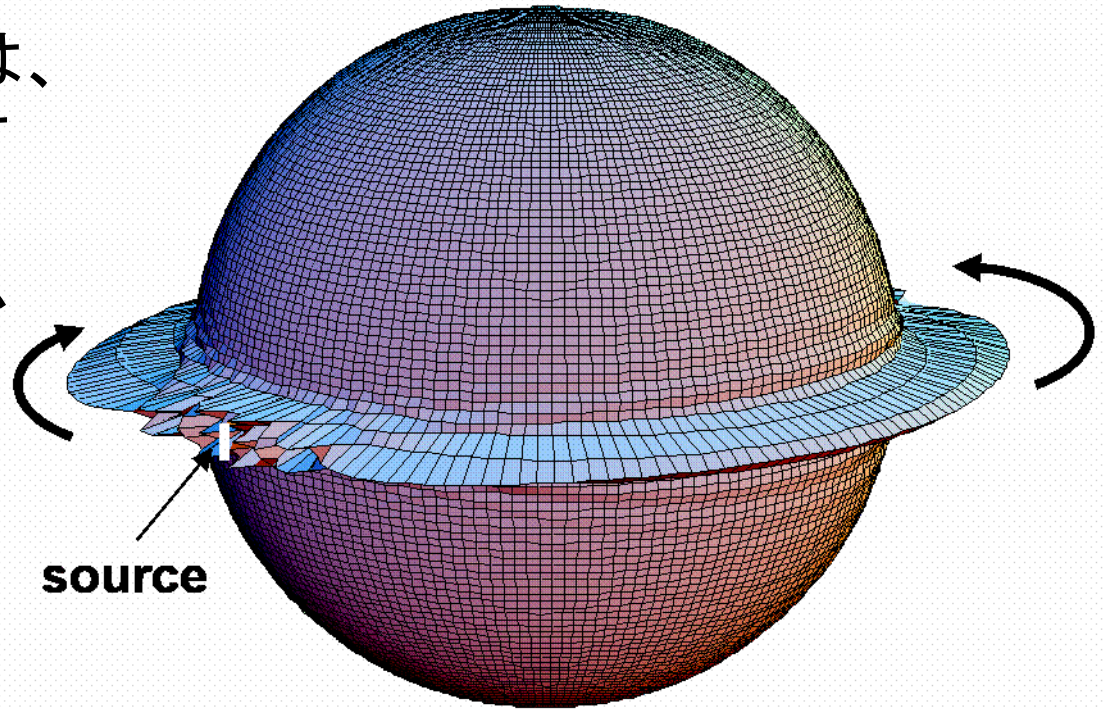
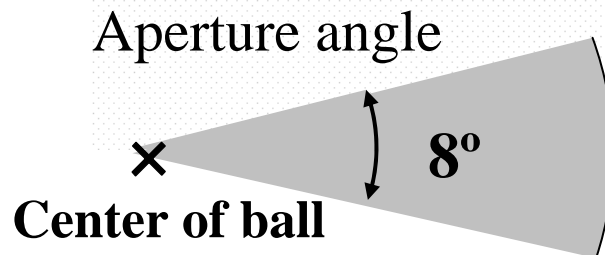
他の部分に存在する障害(球の支持部、加工による欠陥、真球度の低下した部分など)の影響を受けない

**$ka=440$**

**Aperture  $8^\circ$**

$$k = \frac{\omega}{V_s} = \frac{2\pi f}{f\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda}$$

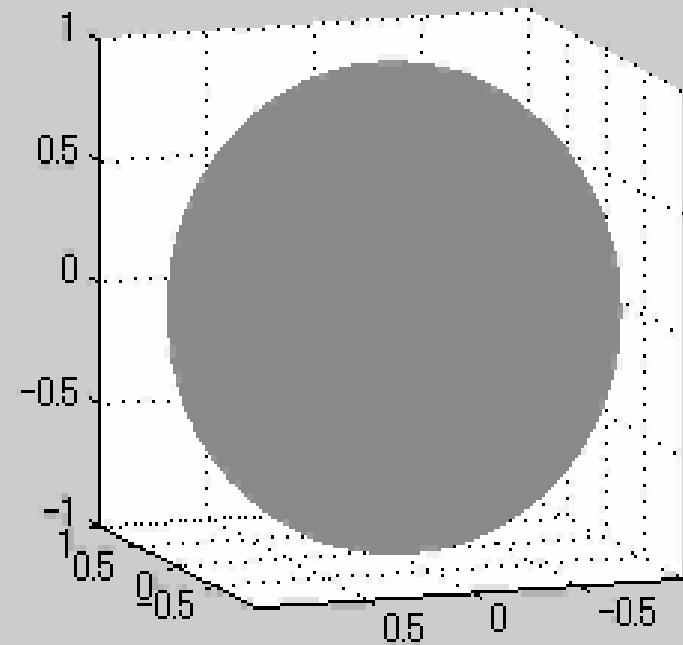
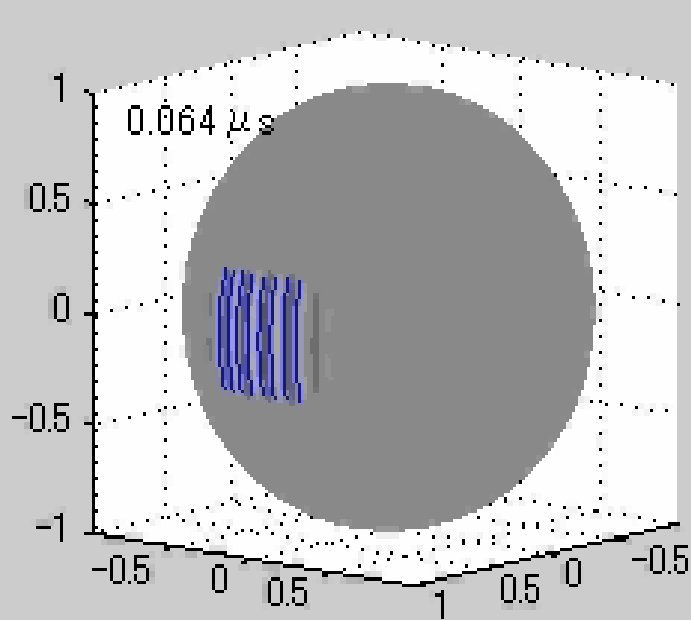
a: radius of ball



K. Yamanaka et.al  
Appl. Physics Lett. 76 2797-2799  
K. Yamanaka et.al  
Technical Report of Institute of  
Electronics, Information and  
Communication Engineers



In this calculation, the fundamental modes ( $n=0$ ) in the range of  $30 < ka < 56$  were employed.



- The waterfront is parallel to the meridian.

- SAW continue to circle the sphere.

- There are no diffraction losses during round-trips, only propagation loss due to material attenuation.

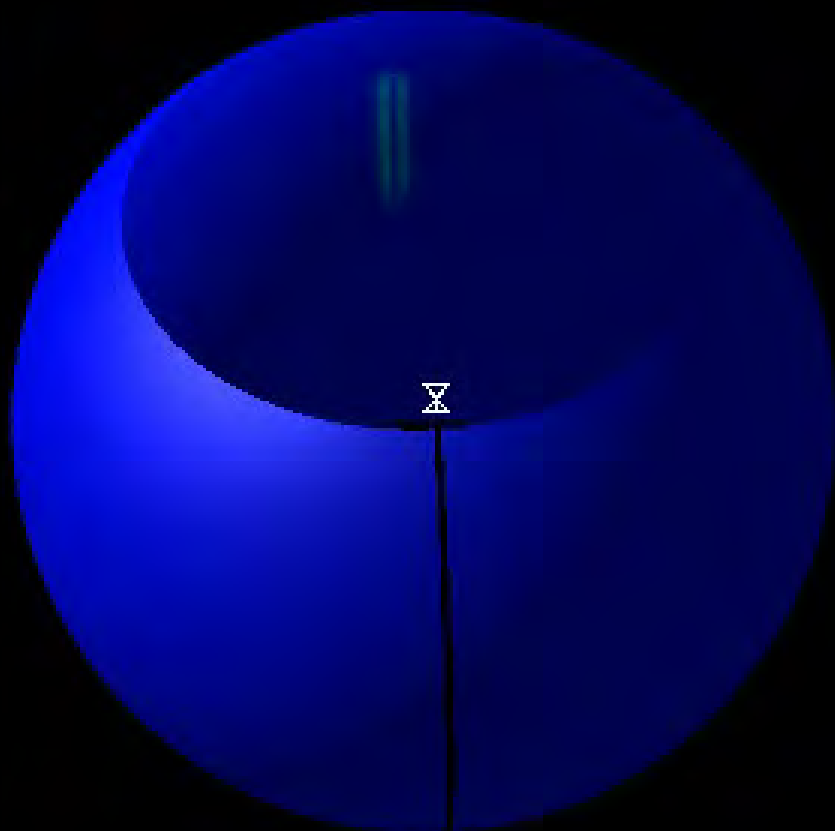
Quartz SiO<sub>2</sub>  
z-axis cylinder

1.00

0.67

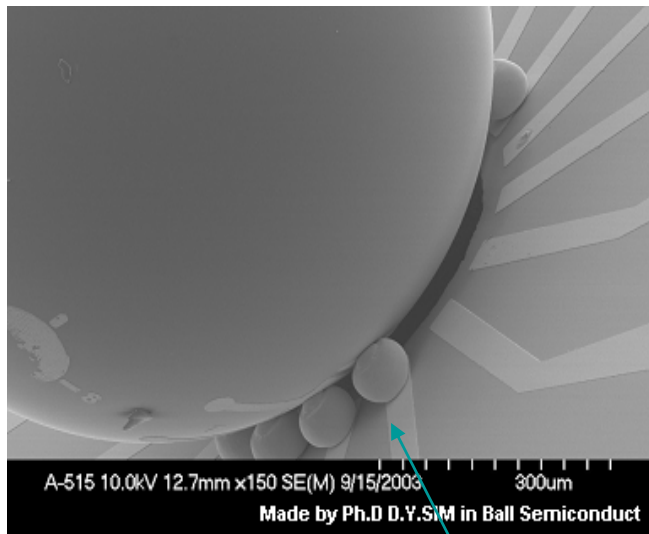
0.33

0.00

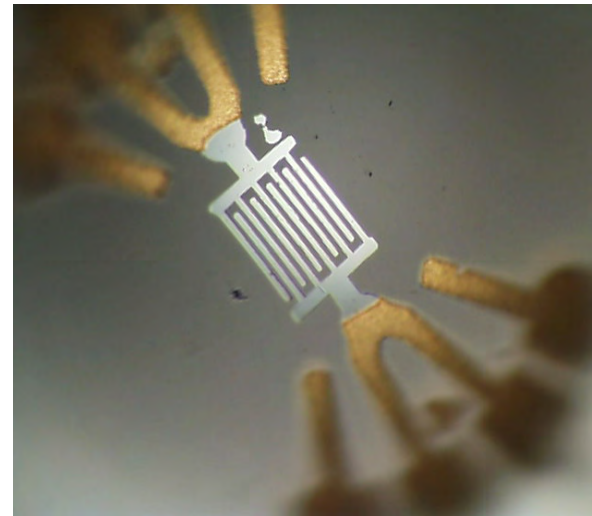


# 直径1 mm の素子

Φ1mm Ball SAW Device



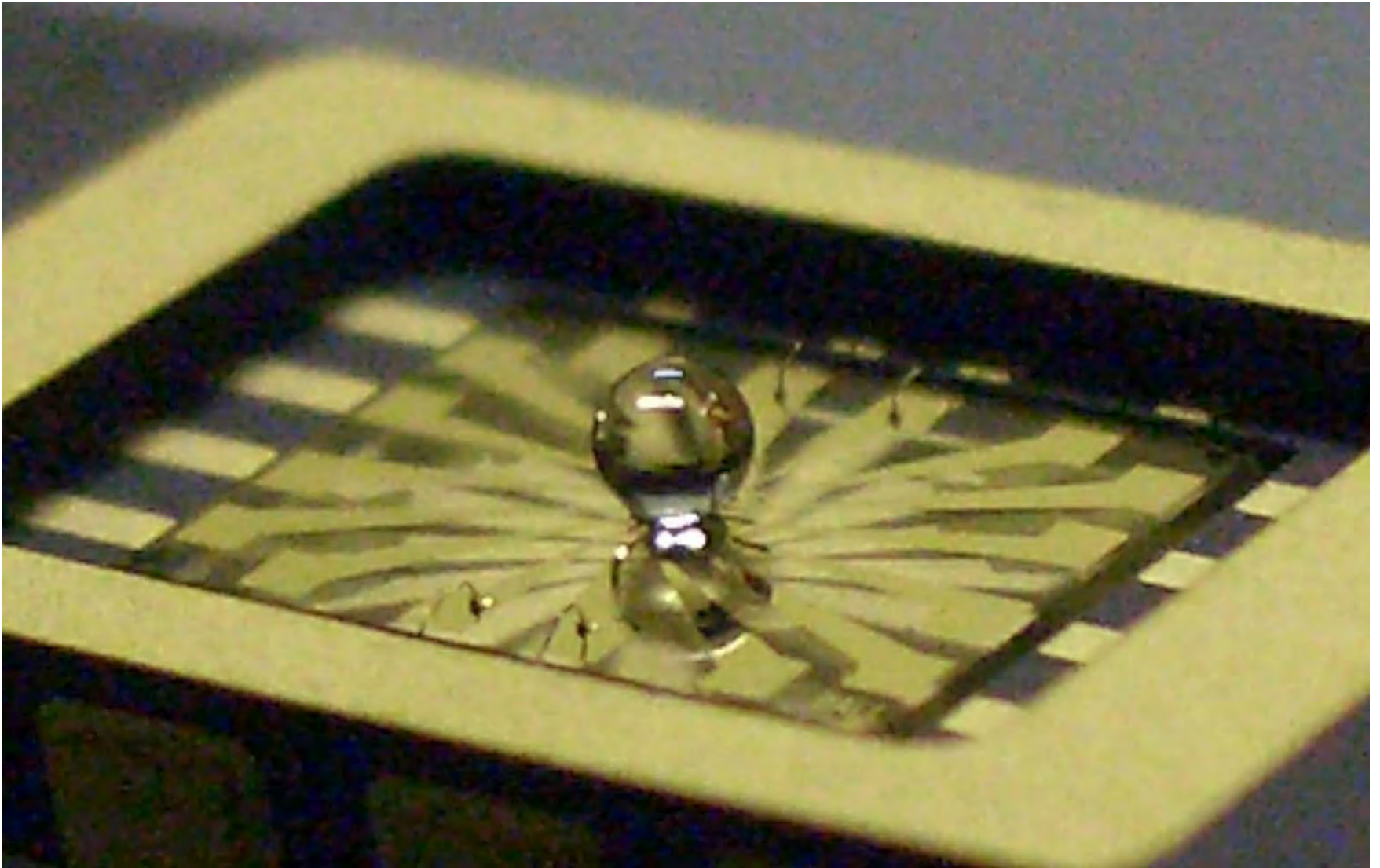
Bottom view of device



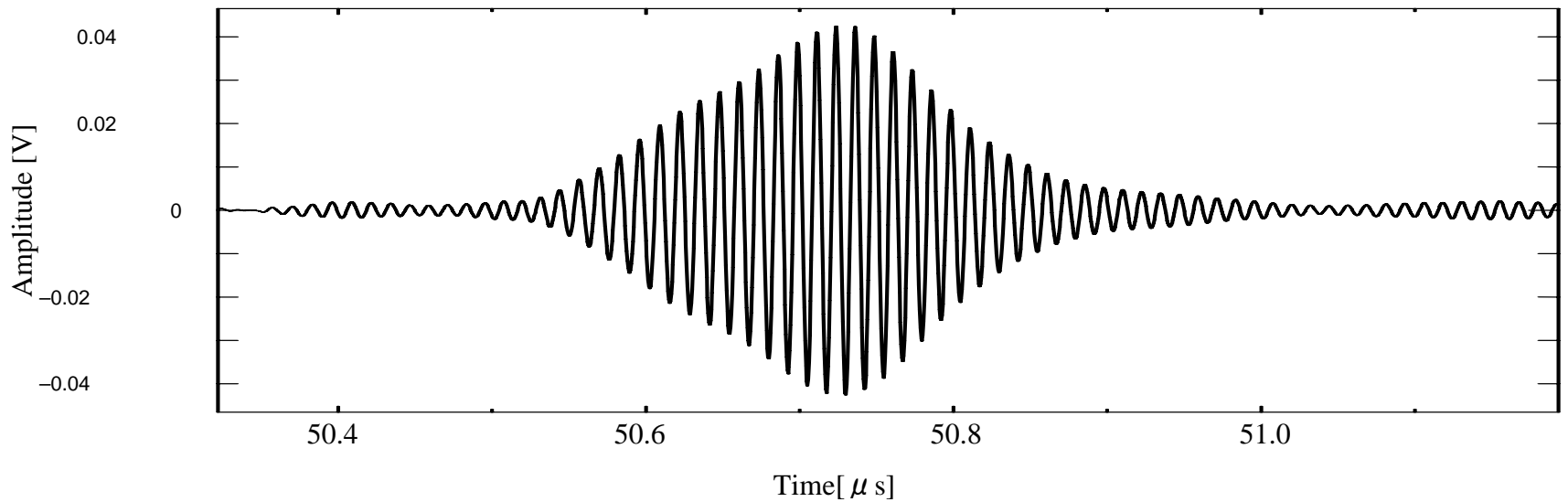
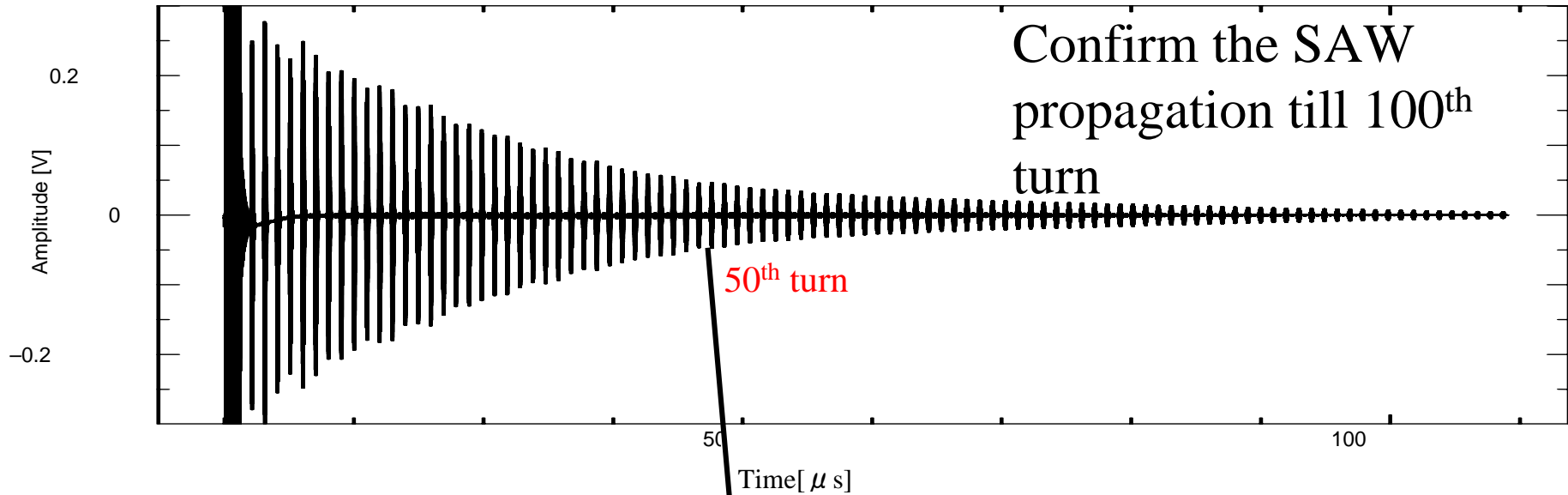
8 or 12 Gold bumps for device assembly

From the calculation of acoustic field near the electrode,  
We can determine the location and number of bumps and  
pins so that they don't disturb the SAW propagation.

■ 1 mm ball SAW sensor



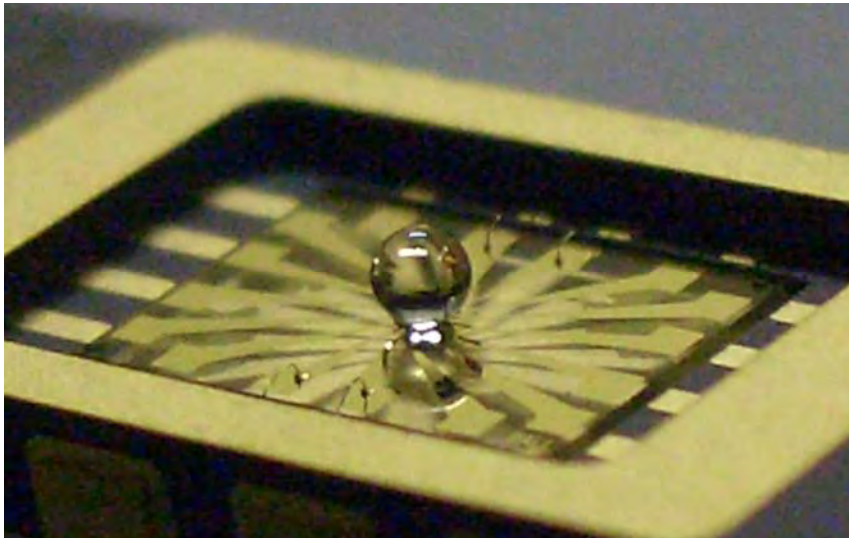
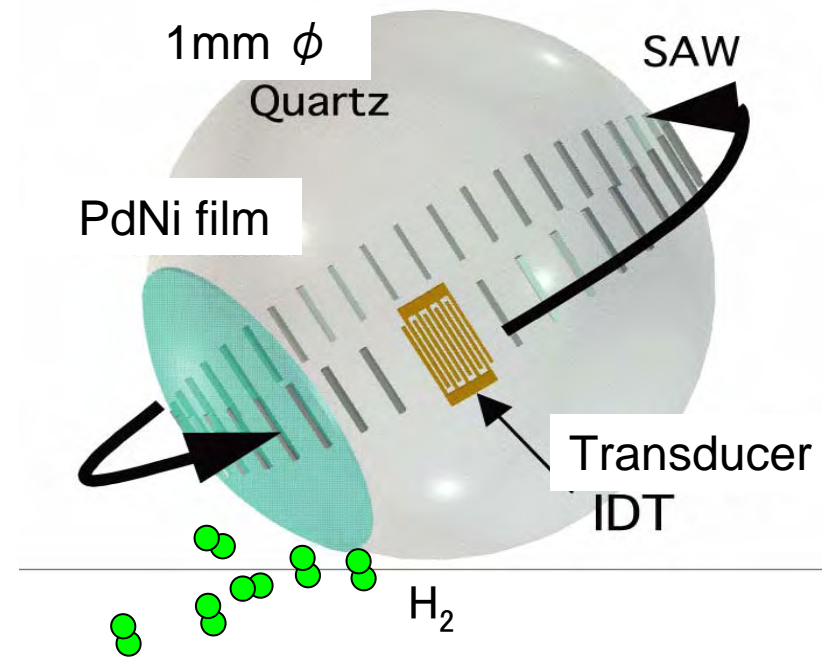
# ボールSAW 素子の多重周回波形



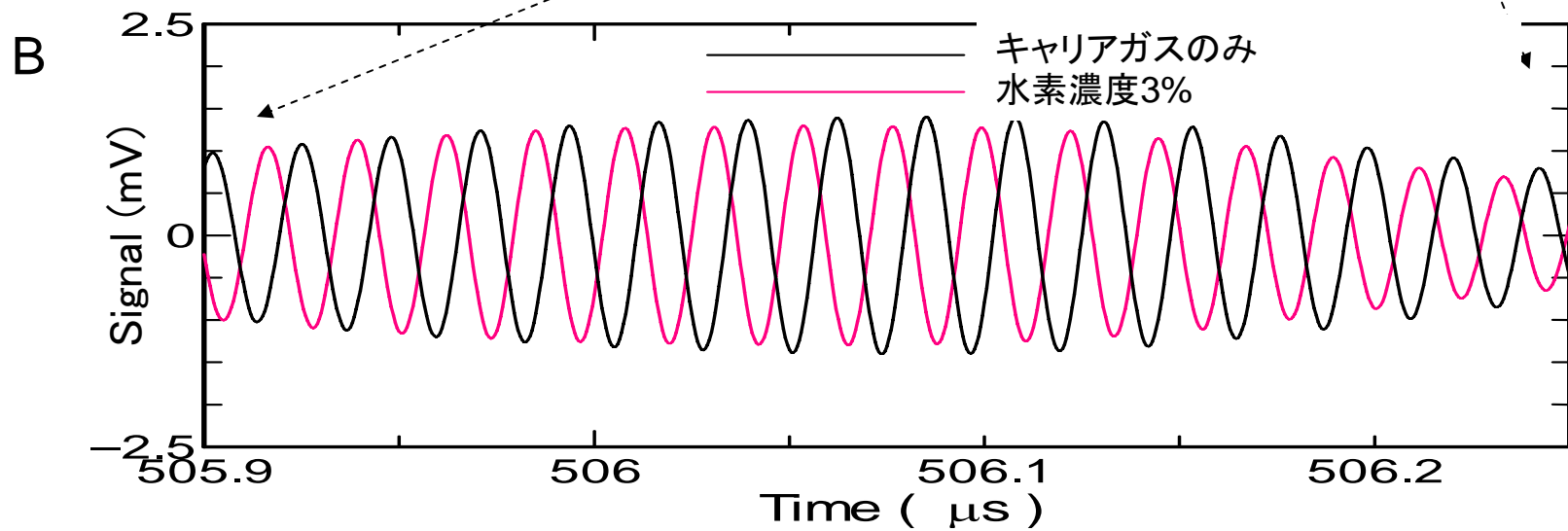
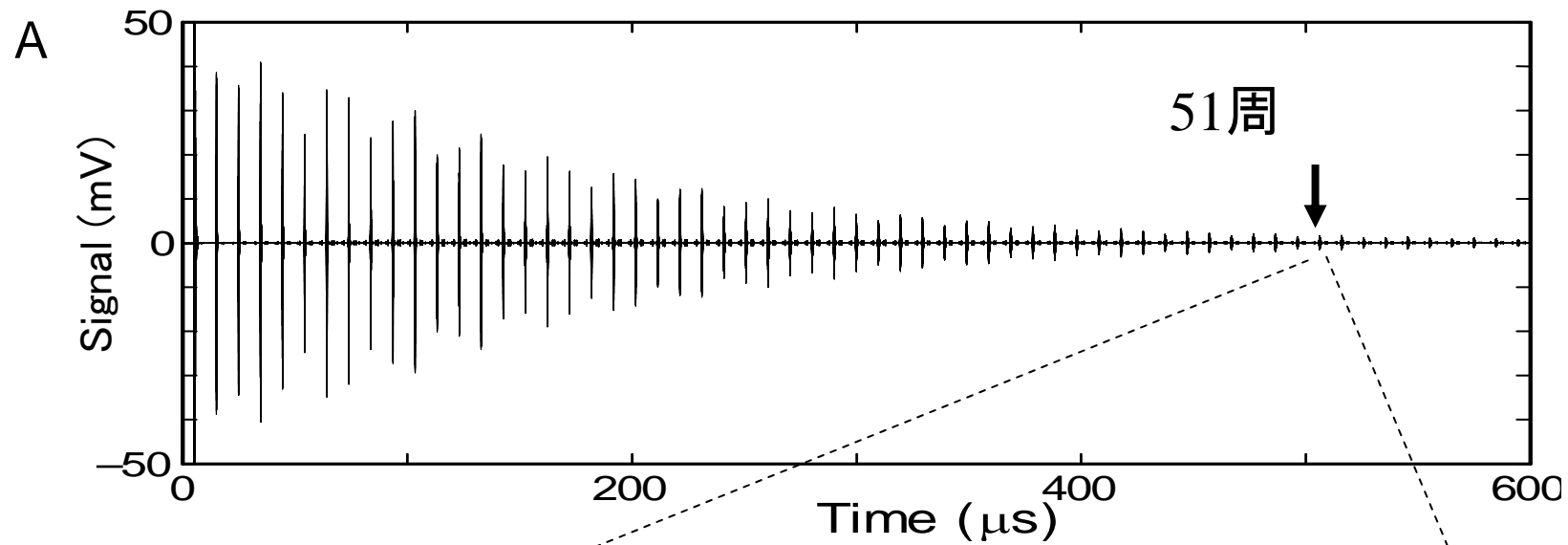


# 水素ガスセンサの特性比較

方式	検出濃度範囲	応答時間
FET	10ppm-1% (low)	2s
電気抵抗	1%-100% (high)	5s
SAW(平面)	0.1%-100% (high)	>100 s
ボールSAW	?-?%	? s

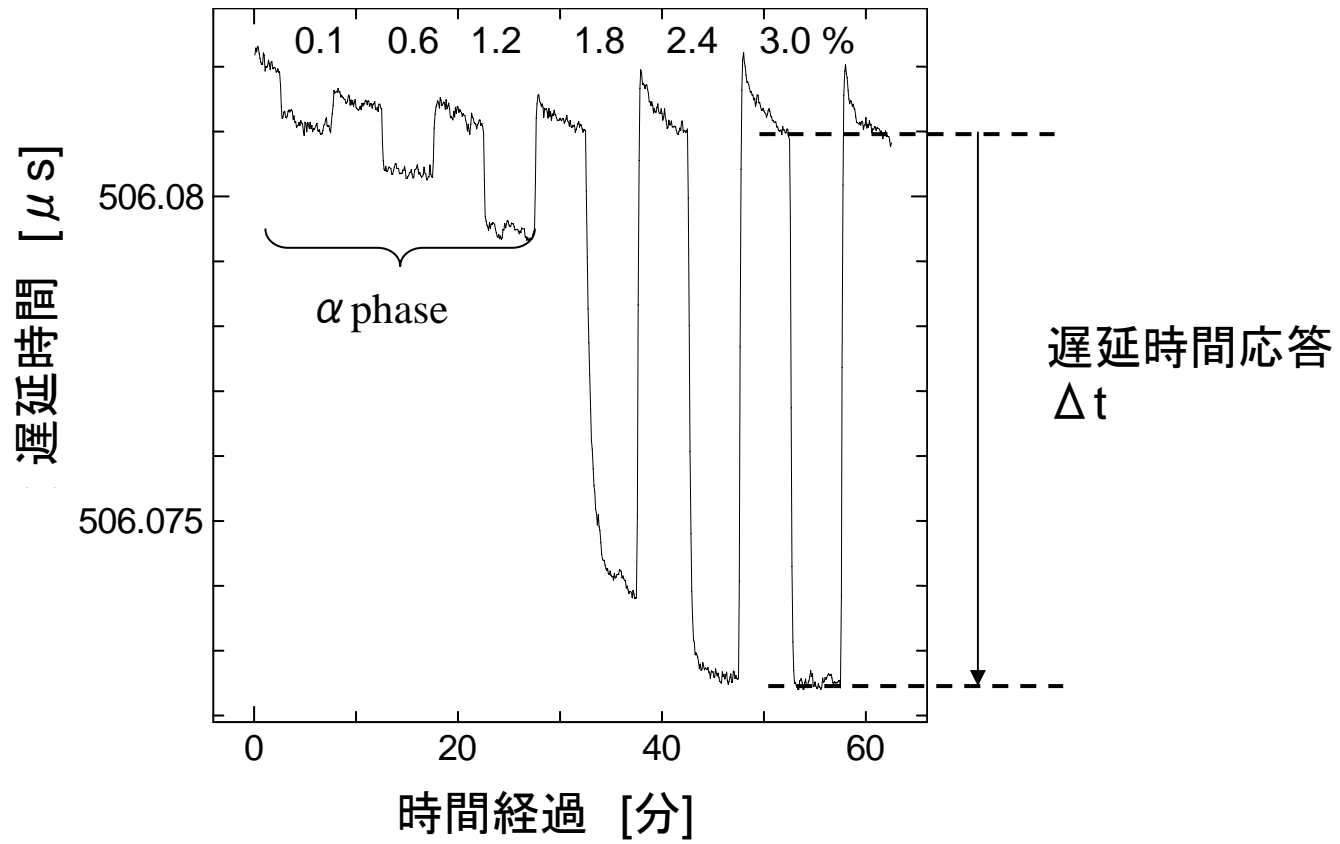


Ball SAW hydrogen sensor



# 水素に対する遅延時間応答

10mm球の予備実験

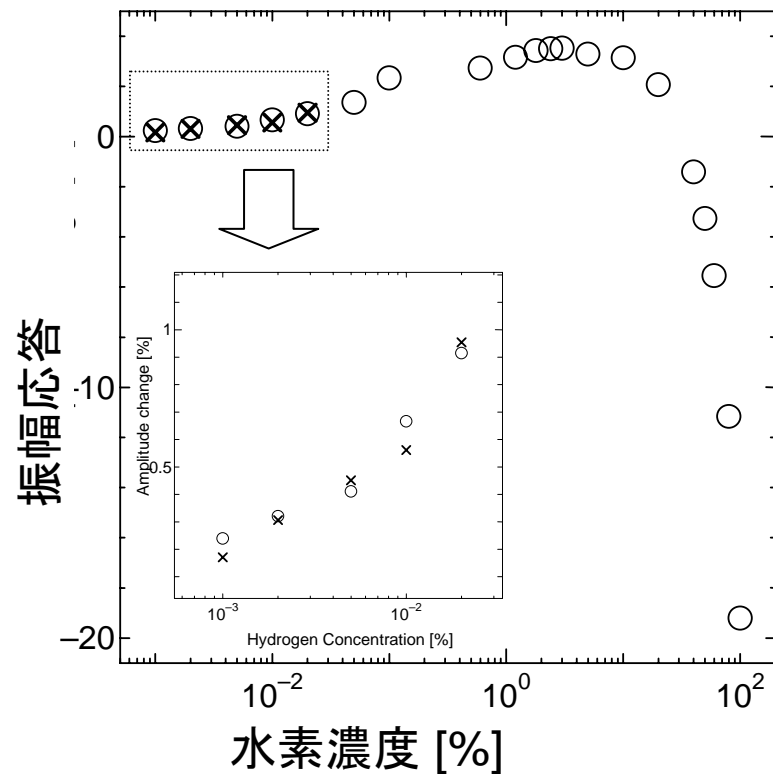
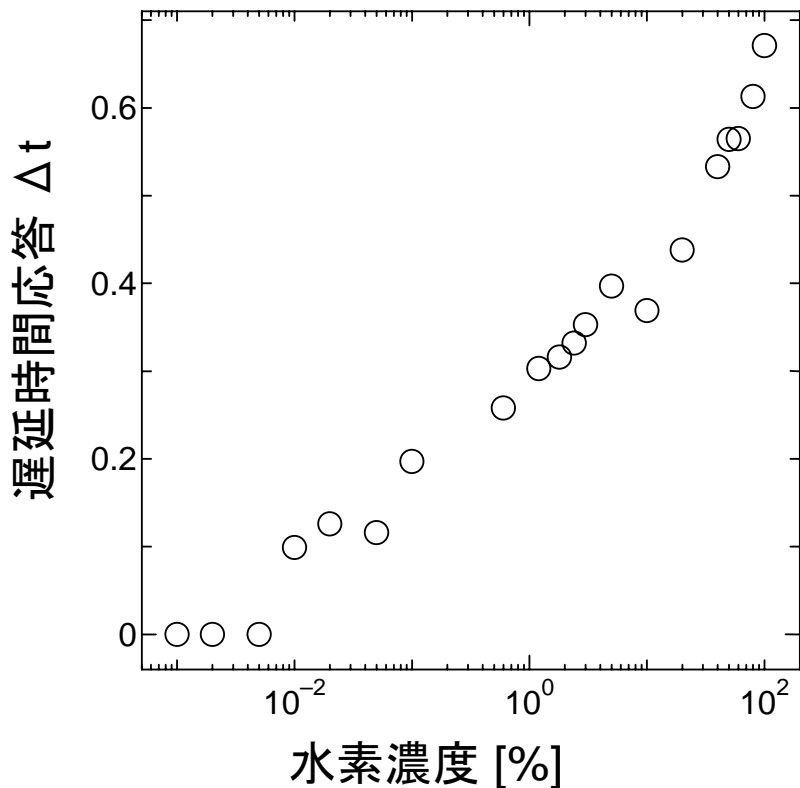


# 高感度とワイドレンジ性の実証

2004年7月

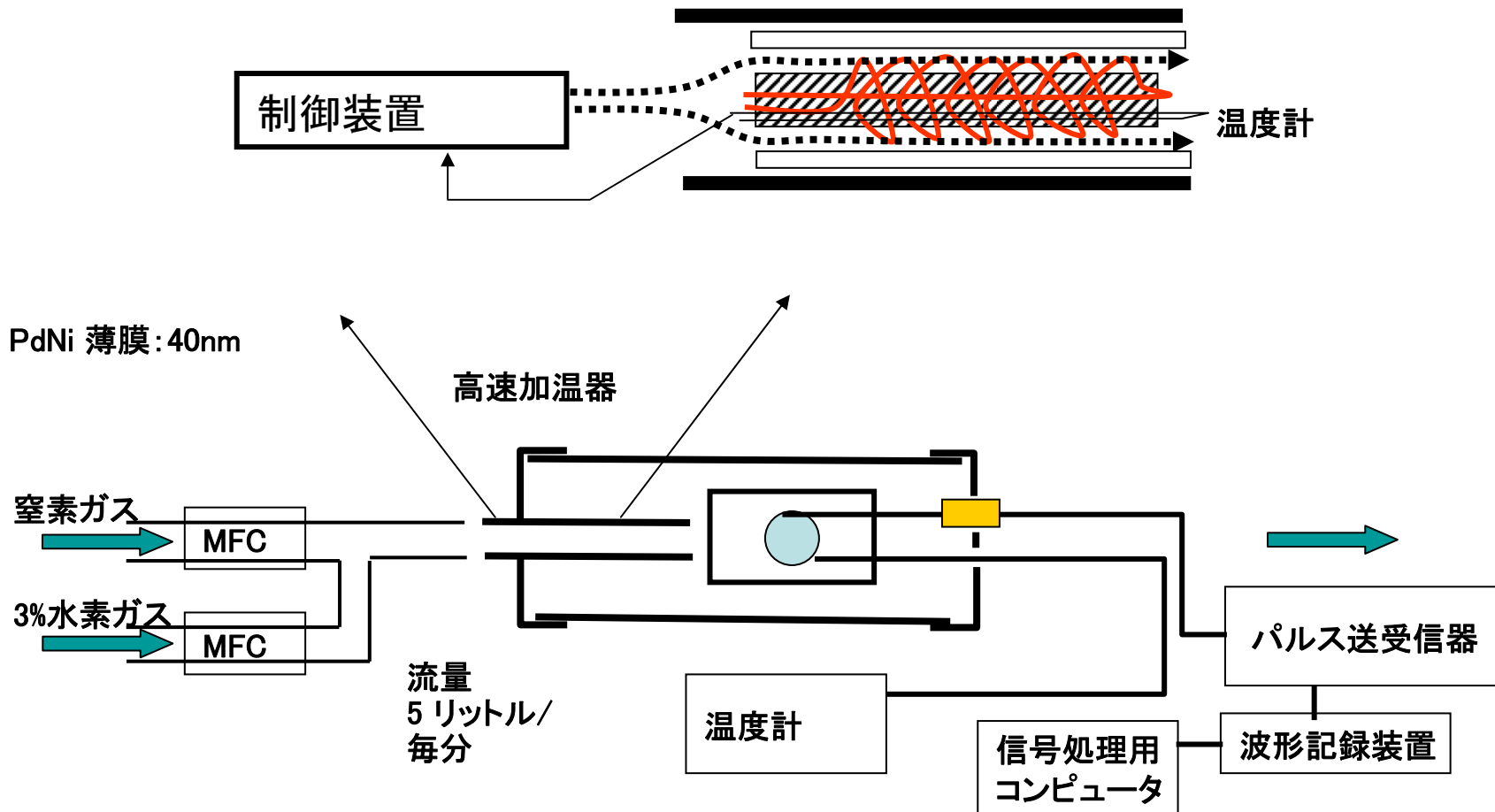
濃度100%でも飽和しない⇒ワイドレンジ

濃度10ppmでも測れる⇒最高の感度



単独のセンサで実現 世界初の成果  
応答時間は20秒程度 ・・高速化に課題

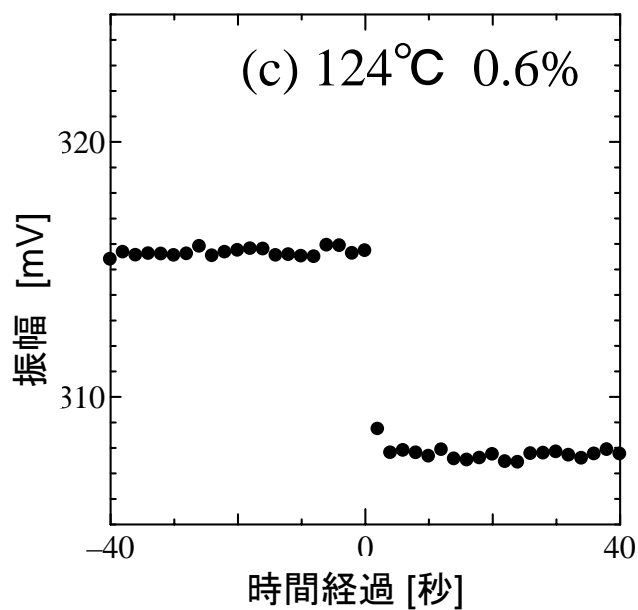
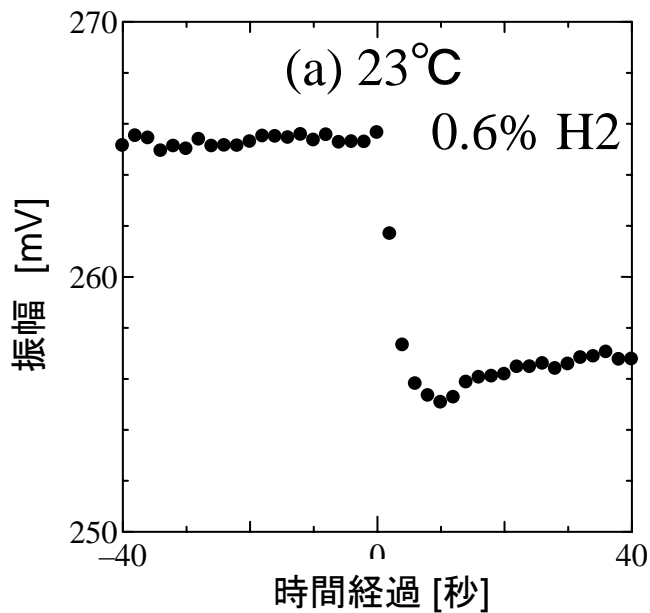
# 実験装置



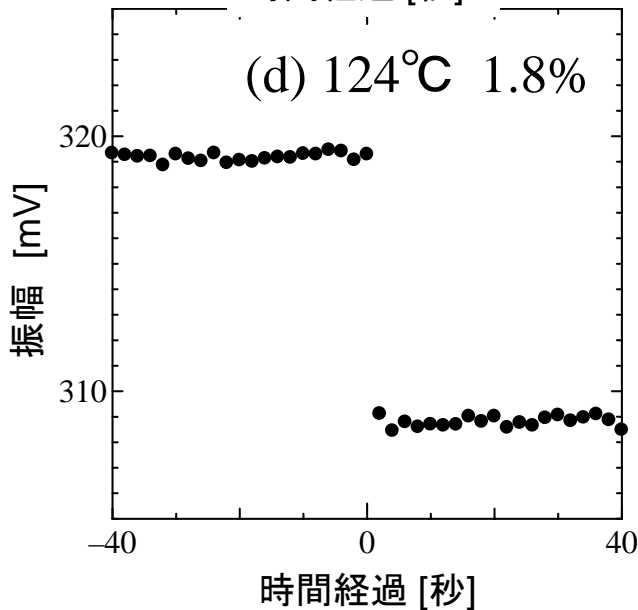
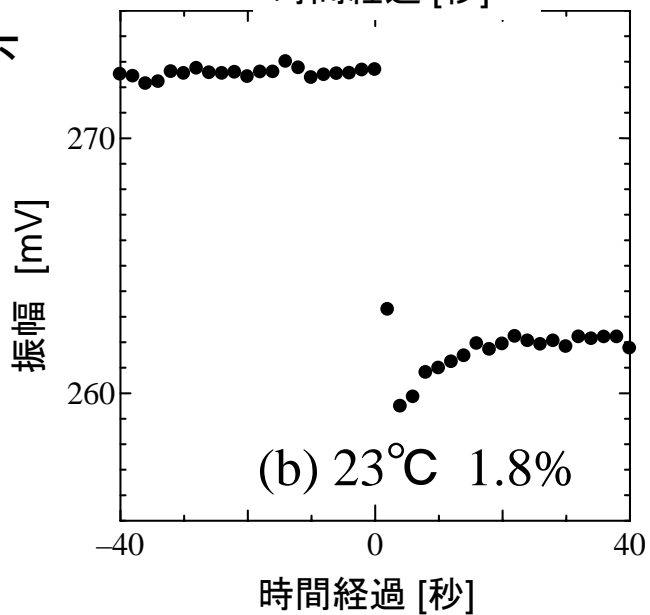
MFC: マスフローコントローラ(ガスを一定比率で混合する)

# 高速応答性の実証

(測定間隔 2秒)

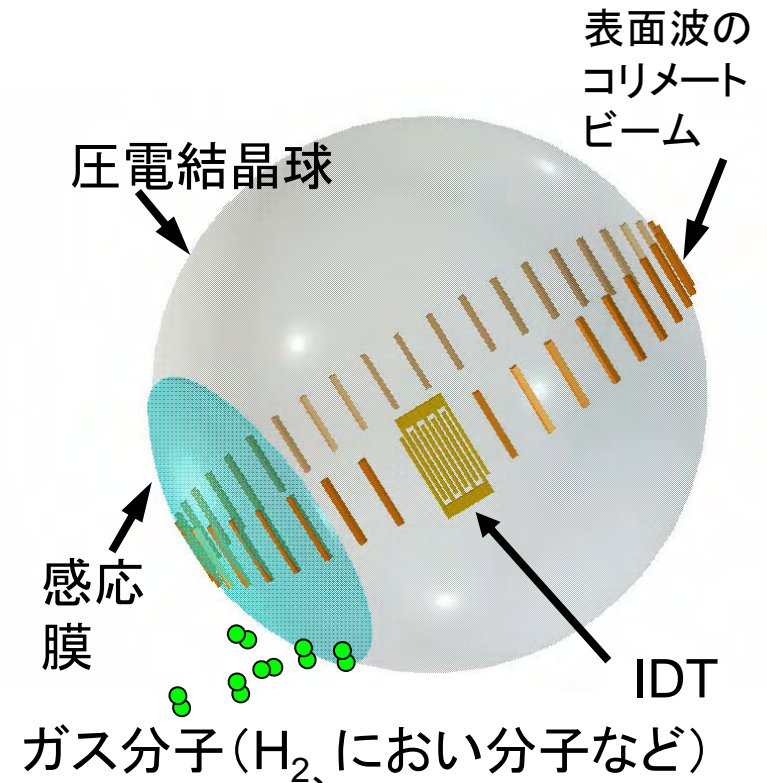
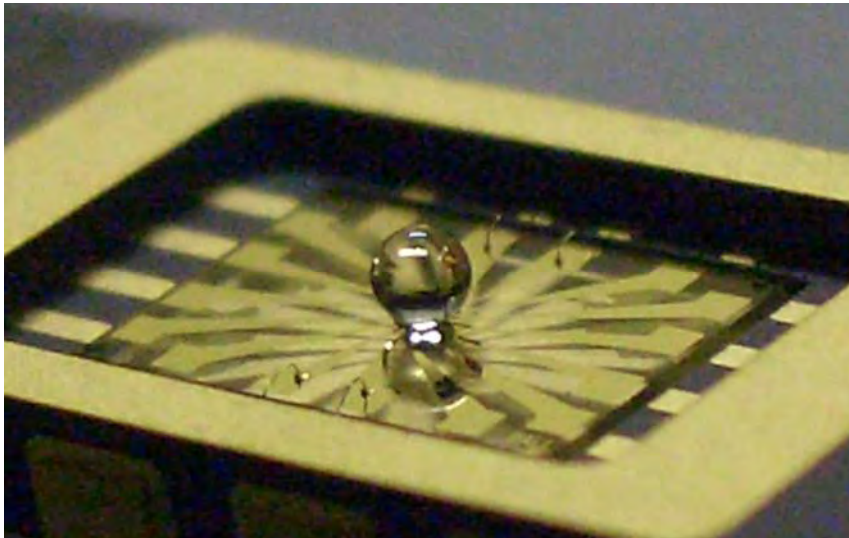


応答時間  
室温で4秒  
124度で2秒以下



# Comparison of H<sub>2</sub> sensors

Scheme	Detection Range	Time
FET	10ppm-1% (low)	2s
Resistivity	1%-100% (high)	5s
SAW(conv.)	0.1%-100% (high)	>100 s
Ball SAW <b>Best</b>	10ppm-100% (all range)	2s



Ball SAW hydrogen sensor

# 今後の展開 (1)

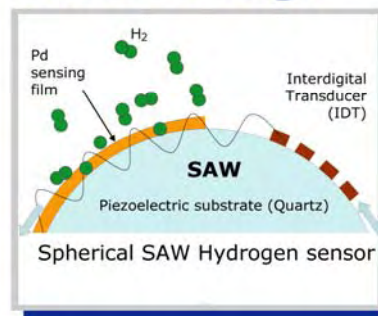
- with (株)山武
- 水素ステーション向け製品に組み込み
- 水素漏れ検知機能つきの流量調節弁

## Spherical SAW hydrogen Sensor

### Spherical SAW hydrogen Sensor

Innovative spherical structured SAW hydrogen sensor with wide range and quick response

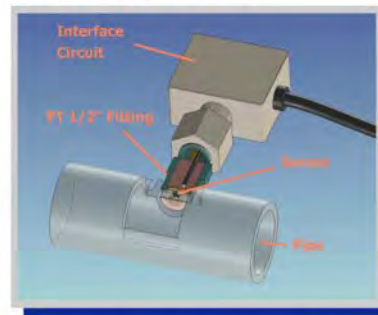
#### Sensor Design



#### Features:

- First Product by using Spherical SAW
- Wide range with high accuracy
- Quick response
- Multifunction

#### Schematic



#### Target Specification:

- Range: 10ppm-100%
- Response: < 5 second
- Temperature: -40°C - 100°C
- Humidity: 0-100%RH

#### Collaboration:

*Prof. Yamanaka ( Tohoku University )  
Toppan Printing Co.  
Ball Semiconductor Inc.*



# 今後の展開(2) with 凸版印刷(株)

共同開発した評価装置とセンサモジュールを製品化  
環境・バイオセンサの分野に進出



# まとめ

- 世界最高速のワイドレンジ水素ガスセンサを開発
- 開発したボールSAWセンサは、超音波を使うためガス、液体、温度、圧力など広範囲な対象に適用可
- 新発見の原理－自然に形成されるコリメートビームの多重周回－により従来のどのセンサより高感度
- 自動車や家庭用に普及が見込まれる燃料電池（2020年の予想市場規模1.3兆円）の安全・制御センサ（水素、CO、圧力など）として製品開発決定
- 環境ホルモン、ガス、臭気などの環境センサやプロテインチップなどのバイオセンサの分野でも新しい市場形成を期待