

平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業

# 「MEMS型水素センサー素子及び実装技術の開発」

## 研究開発成果報告書

平成22年3月

事業管理者 財団法人 鳥取県産業振興機構

## 目次

### 第1章 研究開発の概要

1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	
1-1-1	研究開発の背景・研究目的	1
1-1-2	研究目標	1
1-2	研究体制	
1-2-1	研究組織	3
1-2-2	管理体制	3
1-2-3	管理員及び研究者等氏名	4
1-3	成果概要	6
1-4	プロジェクト連絡窓口	6

### 第2章 本論

2-①-1	感ガス材料、ゾルゲル技術の開発 (平成19年度)	7
2-①-2	半導体実装プロセス装置の確立	8
2-①-3	評価装置の開発及び水素センサー素子の評価	9
2-②-1	半導体実装プロセス装置の確立 (平成20年度)	9
2-②-2	評価装置の開発及び水素センサー素子の評価	10
2-②-3	信号処理回路およびソフトの開発	13
2-②-4	パッケージ技術の開発	14
2-③-1	水素センサー素子単体の改良および評価 (平成21年度)	14
2-③-2	信号処理回路及びソフトの開発	16
2-③-3	水素センサーの総合評価	16
2-③-4	実車テスト	22

### 第3章 総括

3-1	研究開発成果	24
3-2	研究開発後の課題・事業化展開	24

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

#### 1-1-1 研究開発の背景・研究目的

自動車製造業者の抱える課題及びニーズとして、安全性能向上・快適性向上、省エネルギー・環境対策が求められており、電子技術を活用して解決するよう進められている。しかしながら、自動車に搭載する電子機器は、 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下の低温から $80^{\circ}\text{C}$ 以上の高温に至る環境下での動作保証に加えて、エンジンや走行による4Gもの振動による影響も吸収しなければならず非常に厳しい環境にある。これらに加えて、人間の安全性に直接関係するため、情報家電より更に高い耐環境性、高信頼性の実現が求められている。

このため、将来の水素エネルギー社会において普及する水素エンジン自動車や燃料電池自動車の安全対策としての電子機器である水素センサーの搭載が不可欠であるが、既存の水素センサーでは耐環境性、高信頼性が実現されていない。また、機能面でも自己診断機能がない、設置面積が大きい、防水性でない等の問題点がある。

本研究開発は、来たる水素エネルギー社会を想定して水素エンジン自動車及び燃料電池自動車に適用する自己診断機能を有し、高速起動性、高速応答性、低消費電力で低コスト及び防水・防滴型水素センサーを開発するものであり、MEMS型水素センサー素子の開発と信号処理系（回路駆動ソフト）を平行して開発する。自己診断機能は信号処理回路の設計開発における最重要課題であり、高速起動、高速応答性、低消費電力、低コスト化、機械的強度向上はMEMS型水素センサーの最大の特徴である。

#### 1-1-2 研究目標

水素エンジン自動車及び燃料電池自動車に供する低消費電力、耐振動性、耐衝撃性を有する高信頼性水素センサーの開発を行う。これを実現するため、MEMS技術による超小型水素センサー素子の開発とその実装技術を確立する。さらには電子回路及びソフトの最適設計による低消費電力化、低コスト化の実現並びに車載目的の防水・防滴構造筐体内に実装するパッケージ技術を確立する。高度化目標を達成するため以下を技術的目標として研究開発を実施する。

技術的目標値 本研究開発期間で得られる最終の目標性能は下記のとおりとする。

#### ○水素センサーの特性仕様

項目	仕様
水素検知濃度	～4000ppm
応答時間	1～3s以内(防水・防滴構造の筐体内に実装した状態で)。

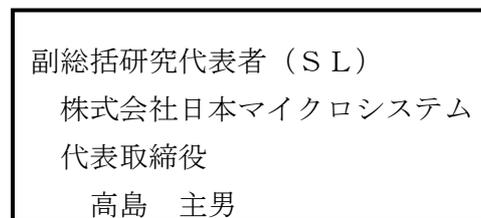
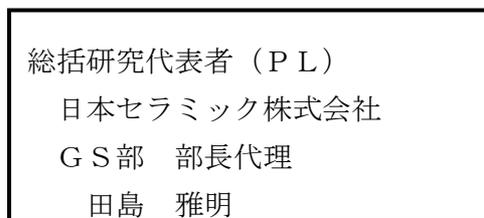
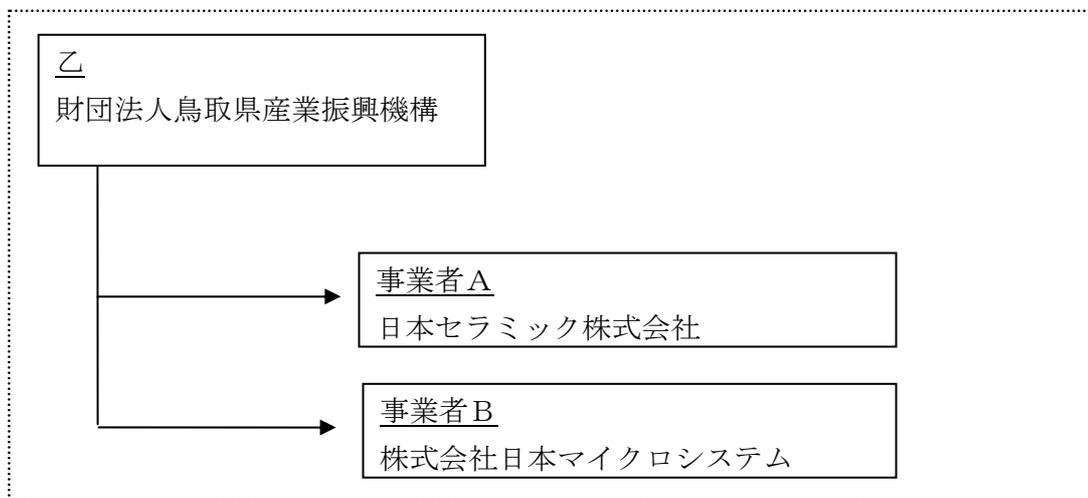
○水素センサーの信頼性

項目	仕様
消費電力	<b>0.8W以下(at 12V)</b>
起動時間	<b>10s以内</b>
耐衝撃性	<b>981m/s<sup>2</sup> , 11ms</b> に耐えうること。
耐振動性	最大加速度 <b>43.1m/s<sup>2</sup>×3時間</b> に耐えうること。
耐塵性	ダストに粒径 <b>6.6~8.6 μ m</b> の関東ローム又は粒径 <b>24~28 μ m</b> の普通ポルトランドセメントを用い、ダスト濃度 <b>3000mg/m<sup>3</sup></b> の空気条件での浮遊試験及び、ダスト濃度 <b>100mg/m<sup>3</sup></b> の気流条件での気流試験に対し性能低下のないこと。
耐水性	湿気試験（約 <b>60℃</b> の水で空気、水滴、水蒸気の混合雰囲気を作った湿潤条件に1時間放置）、散水試験（散水口数 <b>2</b> 、全放水量 <b>1.9l/分</b> 、 <b>30分</b> ）、噴水試験（噴水口数 <b>40</b> 、全放水量 <b>24.5l/分</b> 、1時間）、浸水試験（試験品の上表面まで水に <b>5分</b> 浸す）に対し性能低下のないこと。
耐塩水製	塩化ナトリウム <b>5%</b> 溶液の塩水噴霧、 <b>168時間</b> の試験に対し性能低下のないこと。
使用環境温度	<b>-30~100℃</b> で耐冷熱繰り返し性があること。

## 1-2 研究体制

### 1-2-1 研究組織

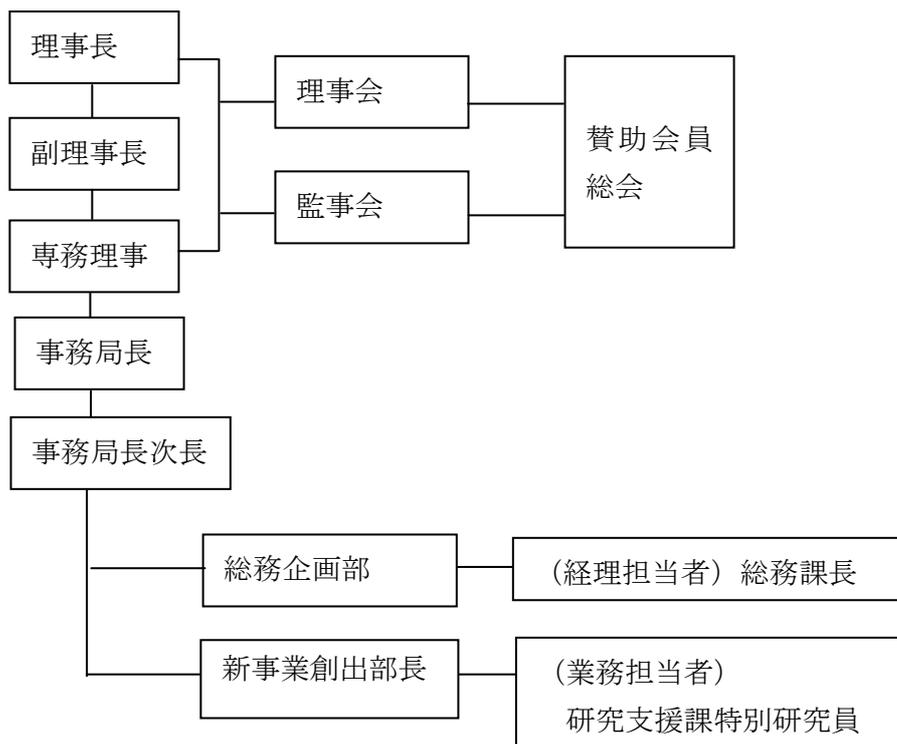
前項に記載した問題点を下記組織体制及び分担にて解決を図った。



### 1-2-2 管理体制

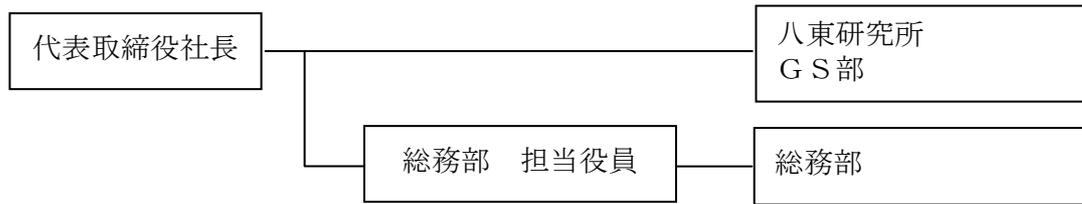
以下に事業管理者、再委託先管理体制について記載する。

事業管理者 【財団法人鳥取県産業振興機構】



再委託先

【日本セラミック株式会社】



【株式会社日本マイクロシステム】



1-2-3 管理員及び研究員

【事業管理者】財団法人鳥取県産業振興機構

管理員

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
加藤 賢治郎	新事業創出部長	⑥
小坪 一之	新事業創出部研究支援課特別研究員	⑥
伊藤 昭子	新事業創出部研究支援課事務員	⑥
妹尾 知子	総務企画部総務企画課事務員	⑥

【再委託先】

日本セラミック株式会社

氏名	所属・役職	
田島 雅明	GS部 部長代理	
中川 隆洋	GS部 主事	
木原 仁志	GS部 主任	
藤原 勝敏	GS部 研究員	
花原 佳奈江	GS部 研究員	
小松 聡	GS部 研究員	

株式会社日本マイクロシステム

氏名	所属・役職	
高島 主男	代表取締役	
齊鹿 勉	取締役	
太田 義弘	センサグループ 所長	
佐々木 強	センサグループ 研究員	
丸本 恵	センサグループ 研究員	
中山 裕美子	ソフトグループ 研究員	
片岡 達彦	ソフトグループ 研究員	
山根 修	メカテックグループ 研究員	
国谷 盛良	メカテックグループ 研究員	

経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

財団法人鳥取県産業振興機構

(経理担当者) 総務企画部総務企画課長 高橋 徹  
 (業務管理者) 新事業創出部研究支援課特別研究員 小坪 一之

(再委託先)

日本セラミック株式会社

(経理担当者) 総務部 中田 星子  
 (業務管理者) G S 部 部長代理 田島 雅明

株式会社日本マイクロシステム

(経理担当者) 業務部 奥田 瑞恵  
 (業務管理者) 代表取締役 高島 主男

### 1-3 成果概要

水素エンジン自動車及び燃料電池自動車に供する低消費電力、耐振動性、耐衝撃性を有する水素センサーを MEMS 製造プロセスにて開発した。ダイヤフラムサイズ、形状の検討を行いコストダウン及び信頼性の向上を図った。また、専用の測定装置等を設計製作し水素センサーの評価を行うことにより、開発目標として掲げていた諸特性・機能を達成することができた。本開発の結果を以下に示す。

- ① 10 ppm 程度の低濃度から 4% の高濃度まで広範囲にわたり検知可能である事を確認した。
- ② 防水・防滴構造筐体を開発適用することにより、広範囲にわたる環境下で適用が可能となった。また、応答性には不利である防水防滴構造において水素に対する応答時間（90% 応答）が 3 秒以内であることが確認できた。
- ③ 起動時間が 1 秒以内であることを確認、更に耐衝撃性・耐振動性・耐塵性・耐水性および耐塩水性において開発目標性能を満たしていることを確認した。
- ④ マイコンによる信号処理回路およびソフト開発において、各種補正・自己診断機能を付加することにより信頼性・特性の向上をはかり、低消費電力化についても目標値である **0.8W** を達成した。

本研究において開発目標性能は達成できた。しかし、センサーを実用化する上で重要な長期安定性において更なる改良が必要である。

### 1-4 プロジェクト連絡窓口

管理法人、統括研究代表者 (PL)・副統括研究代表者 (SPL) 連絡先は以下のとおりである。

#### 管理法人

法人名：財団法人鳥取県産業振興機構  
代表者役職・氏名：  
住所：〒689-1112 鳥取県鳥取市若葉台南 7 丁目 5 番 1 号

連絡担当者名・所属役職：小坪一之 新事業創出部研究支援課特別研究員  
Tel:0857-52-6720 Fax:0857-52-6673  
E-mail:kkotubo@toriton.or.jp

#### 統括研究代表者 (PL)

(フリガナ)タシマ マサアキ  
氏名：田島 雅明  
組織名：日本セラミック株式会社  
所属役職：GS 部部長代理  
Tel:0857-53-3862 Fax:0858-84-2233  
E-mail:m.tashima@nicera.co.jp

#### 副統括研究代表者 (SPL)

(フリガナ)タシマ カズオ  
氏名：高島 主男  
組織名：株式会社日本マイクロシステム  
所属役職：代表取締役  
Tel:0859-27-1887 Fax:0859-27-2410  
E-mail:kazuo@jpms.co.jp

## 第2章 本論

### 2-①-1 感ガス材料、ゾルゲル技術の開発 (平成19年度)

(担当実施機関：日本セラミック株式会社)

高速応答性(1~3sec 以内)、高速起動時間 (10sec 以内) を実現する。高速応答性、高速起動性を得るには、ガス検知膜の構造をナノレベルで粒子制御する必要がある。そこでナノ構造の半導体薄膜を形成するための技術—ゾルゲル技術を導入しガス検知材料のナノ粒子形成技術と評価方法を確立する。さらに MEMS マイクロステージ上に  $0.3\mu\text{m}$  の厚みでナノ粒子層を形成するため、ゾルの微量吐出印刷装置を導入しガス検知膜のナノ構造を形成させるプロセスを確立する。

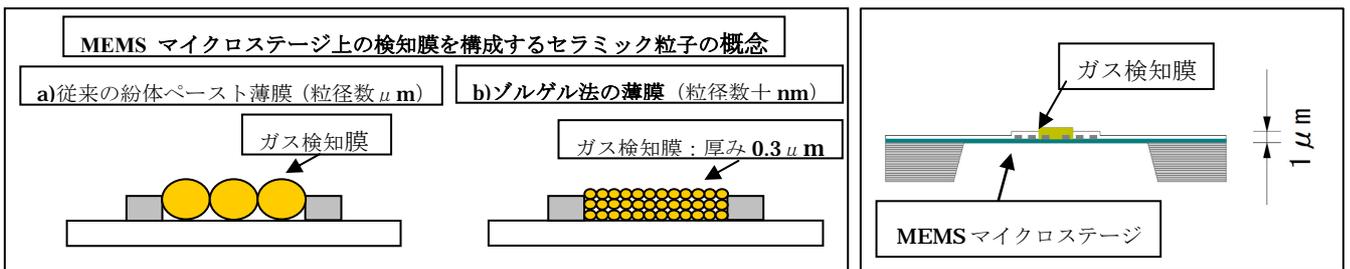


図 1

ガスセンサーの感ガス材料は、アルミナを担体とし、Pt や Pd を触媒として添加する方法が多く用いられている。従来の方法では例えばアルミナ粉体を担体とし、貴金属触媒材料を担体表面に分散させ焼成することで感ガス材料を製作している。本開発ではナノ粒子膜形成のため微量吐出印刷装置を使うことから、感ガス材料をゾル (溶液) 状態で得ることを目的としている。以下、一般的に触媒として使用される Pt、Pd のゾルの開発とゾルの評価方法を検討した。まず、触媒として用いる Pt ゾルは PVA 水溶液、エチレングリコール、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液を用い、以下に示す方法で作製した。ここで使用した PVA は Pt 微粒子の分散剤の役割を持っており、長期間にわたって沈殿等を起こすことなくゾルを安定に保たせることができる。次に、触媒として用いる Pd ゾルは PVA 水溶液、エチレングリコール、 $\text{PdCl}_2$  水溶液を用い、以下の方法で作製した。

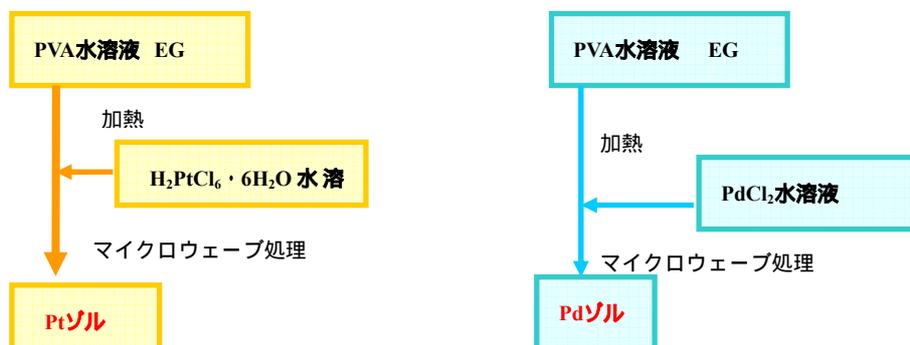


図 2

感ガス材料ゾルの母材となるアルミナゾルはメタルリアクターを用いて作製した。Pt ゾル、Pd ゾルをアルミナゾルに添加し超音波ホモジナイザーを用いて処理し感ガス材料ゾルを作製した。

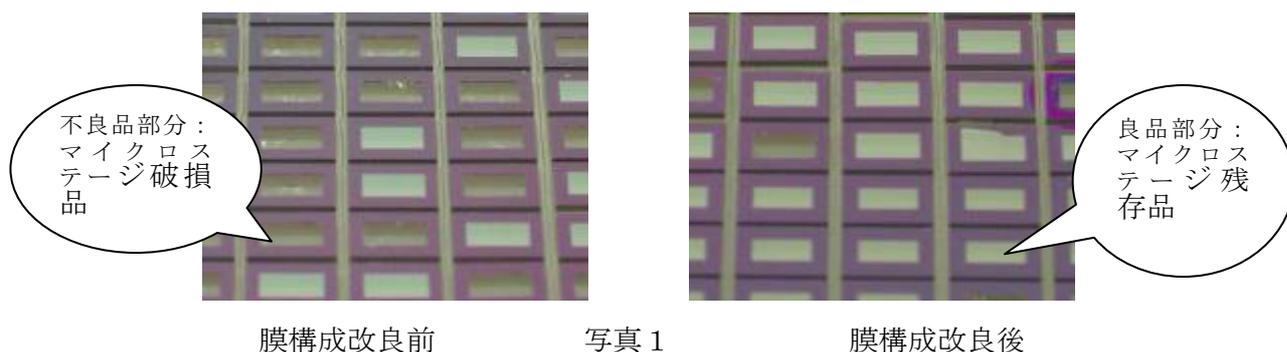
作製した感ガス材料ゾルは微量吐出印刷装置を用いて MEMS チップに印刷する。微量吐出印刷装置を用いてMEMSチップ上に印刷するためには粘度と表面張力を適正値に調整する必要がある。そのため感ガス材料ゾルの粘度及び表面張力の適正化を行った。感ガス材料ゾルを印刷後、電気炉中で焼成しガス検知膜を形成した。

## 2-①-2 半導体実装プロセスの確立

(担当実施機関：日本セラミック株式会社)

### ・MEMS ウェハのダイシング条件の検討

MEMS チップのダイシングでは従来 MEMS チップのマイクロステージの破損がはなはだしいため、マイクロステージ上に保護膜を塗布して切断していた。しかし、切断後に保護膜を除去しなければならず、保護膜除去のための剥離液が検知膜に悪影響を及ぼす。そのため保護膜を無くし直接切断するための切断条件の検討を行った。また、プロセスの確立を行うにあたり、マイクロステージの膜強度を向上させる目的で膜構成を改良した。その結果を写真1に示す。膜構成を改良することにより **2.0×0.8mm** のマイクロステージサイズになっても膜の破損は殆ど無く、膜強度を向上させることができ、歩留り80%への向上を確認した。



現状の工程による MEMS チップのダイボンディングでは歩留まりが悪いため、MEMS チップの実装に適した半導体実装プロセス装置のウェハ拡張機能装置とダイボンディング機能装置を導入し適正条件を検討した。

MEMS チップは以後、ワイヤーボンディングを行い、水素センサー素子とした。

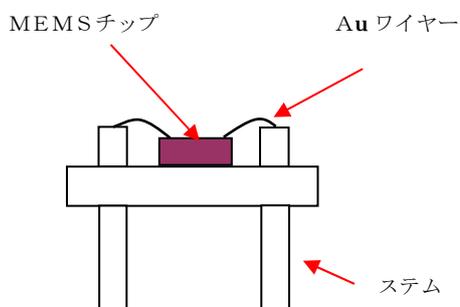


図3



写真2

2-①-3 評価装置の開発及び水素センサー素子の評価

(装置の設計開発：株式会社日本マイクロシステム)

(試作品の評価：日本セラミック株式会社)

水素センサーはその特性を安定化させるためにヒーターに連続通電した状態で放置する必要がある。(エージング) また、長期・短期の各種測定条件下において測定する必要がある。そのため、エージング及び長期・短期測定を行う事のできる装置を設計製作した。この装置を用いて試作した水素センサー素子の特性測定を行った。

・ガス感度特性

試作した水素センサー素子の水素濃度 **1000ppm**, **2000ppm**, **5000ppm** 及び **1000ppm** における応答特性を測定した。

Pt、Pd 何れの触媒材料でも水素に対して応答することを確認した。

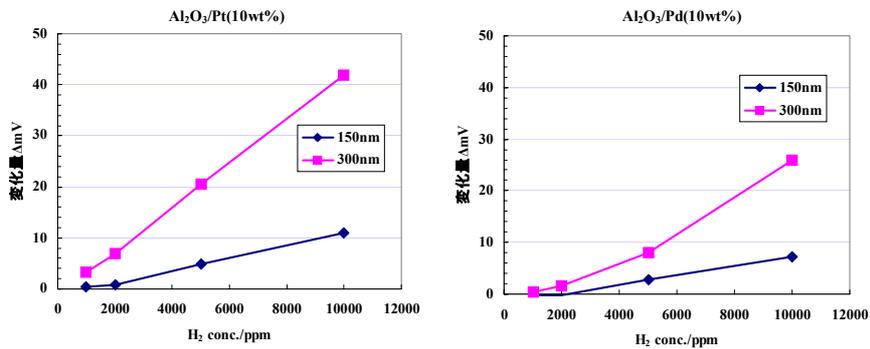


図 4

・ガス応答性

Pt、Pd どちらを触媒とした場合でも水素濃度が **5000ppm** に対する **90%** 応答はそれぞれ **0.4** 秒、**0.5** 秒となり目標性能を達成していると言える。また大気中での回復時間も **1** 秒以下であり、かなり速いことが分かる。

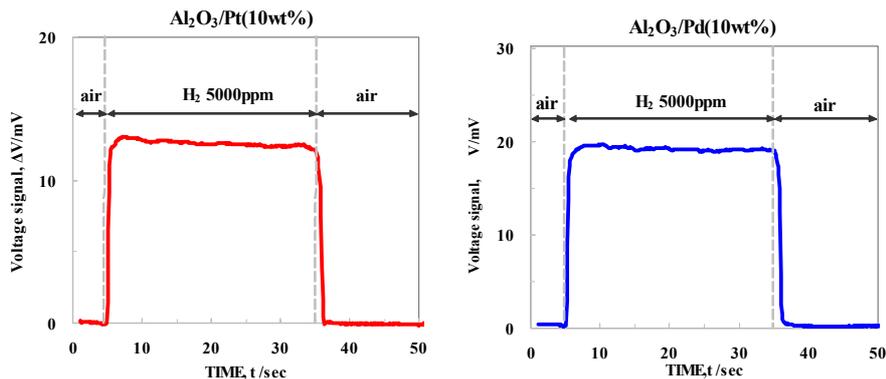


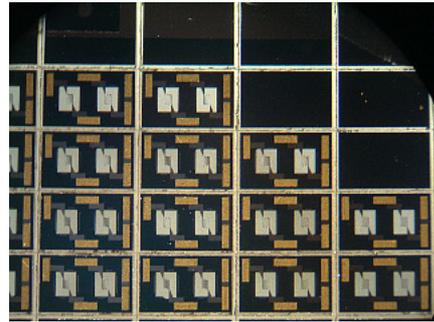
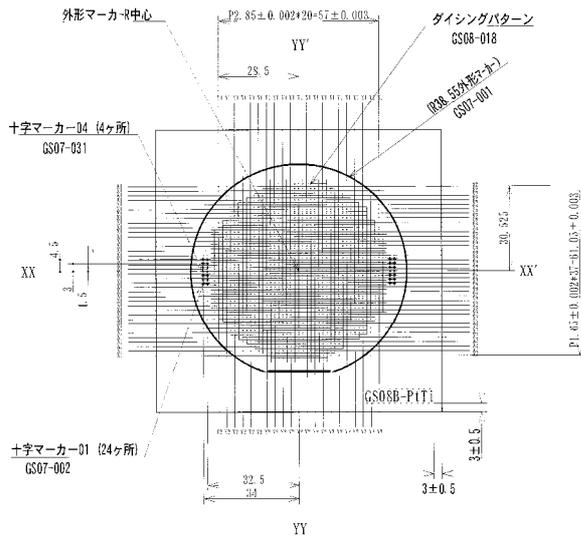
図 5

2-②-1 半導体実装プロセスの確立 (平成20年度)

(担当実施機関：日本セラミック株式会社)

ウエハー1枚当たりのMEMSチップの個数を増やしたプロセスを確立し低コスト化する事を目標としてフォトマスクの再設計を行い、MEMS ウエハーを試作した。

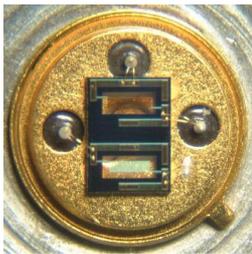
MEMSチップの形状は3.2mm×2.0mmと昨年度試作品と比較し約1/2の大きさとし、薄膜構成を含め再設計したフォトマスクを使用してMEMS ウエハーを試作した。



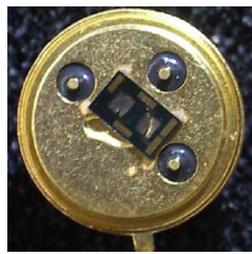
3. 2mm×2.0mm  
写真3

図6 フォトマスクの図面

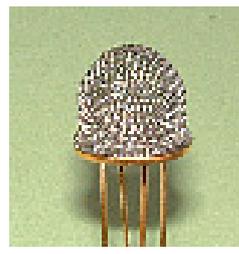
**MEMS** チップ構造を変更することにより新たに各薄膜層の成膜条件の検討を行った。各薄膜層は成膜・フォトレジスト塗布・露光・現像・エッチング・フォトレジスト除去を行い薄膜パターン形成している。これらの条件について試験を行い、最適化をはかった。



従来サイズチップ  
写真4



小型化チップ  
写真5



センサー外観  
写真6

従来のチップでは消費電力は約100mWであったが、小型化したチップでは約30mWであり、約1/3に低減できた。また、チップサイズは従来に比べ約1/2であるためウェハー当たりのチップ数は約4倍となり低コスト化を達成できた。

2-②-2 評価装置の開発及び水素センサー素子の評価

(担当実施機関：株式会社日本マイクロシステム 日本セラミック株式会社)

水素センサー素子の特性評価に当たり、センサーの各種特性・信頼性評価のため、新たにガス検知特性評価装置を開発・製作した。



ガス検知特性測定装置  
写真7

試作した水素センサー素子はガス検知特性測定装置及びその他、種々の装置を利用して感ガス特性、雑ガス特性、応答性評価、温度特性、湿度特性、機械的特性評価、環境試験等の MEMS 型水素センサー素子の基礎特性及び信頼性の評価を行った。

・水素ガス検知特性

水素濃度を低濃度から高濃度変化させた場合における水素センサー素子の水素検知特性評価を行った。水素センサー素子動作温度は 400℃である。測定結果を図 7 に示す。**100ppm** 以下の低濃度域においても十分な応答を示している結果を得た。これより、水素センサー素子は **100ppm** 以下の低濃度域から 1%以上の高濃度域までの広い範囲を単一のセンサーでカバーできる事が確認できた。

・長期安定性

動作温度 400℃における水素センサー素子の長期安定性の評価を行った。図 8 に示すように 150 日で約 40%の性能低下が見られた。性能低下の原因としてはガス検知膜を構成している触媒粒子及び触媒の担体が焼結し粒子が成長して気相と接している触媒粒子の表面積が次第に小さくなるためと考えられる。触媒粒子の焼結を抑えるための対策としてセンサー動作温度を下げる事を検討すべきと考えた。

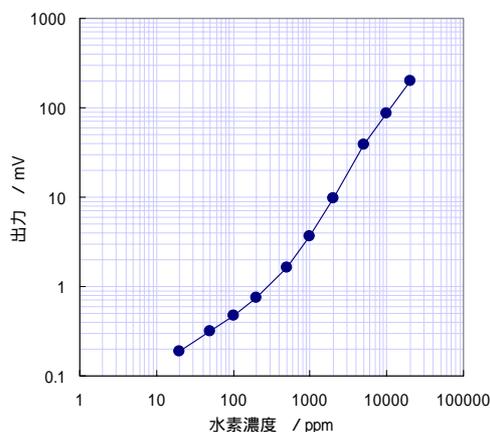


図 7

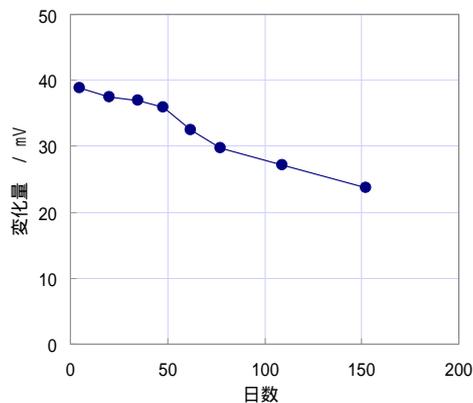


図 8

・水素以外のガス感度特性

水素センサーは本来水素のみを検出する事が目的である。しかし、多くの種類のガスセンサーは目的以外のガスに対しても応答を示す事が知られている。このような“妨害ガス”による応答は誤報の原因となるため、本来の目的以外のガスに対してできるだけ感度を低くしておく必要がある。そこで動作温度によりガス感度特性に違いが生じるのか確認するため、動作温度を 200℃～400℃と変化させたときの各種ガスに対する検知特性を測定した。妨害ガス種としてエタノール、ガソリンおよびCOを用いた。結果を図 9 に示す。

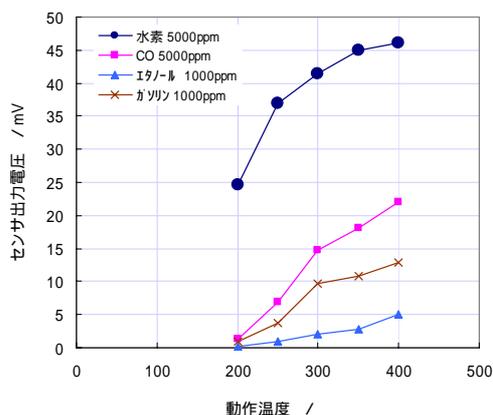


図 9

水素センサー素子は動作温度を下げる事により水素に対する感度は低下していくが、それ以上に妨害ガスは動作温度を下げる事で急激に感度が低下した。これらの事より、センサー動作温度を下げる事により水素以外のガスによる影響を低減することが可能と考えられた。

動作温度を200℃まで下げる事により妨害ガスの感度を大きく低下させる事は可能であるが、200℃前後では水素感度も急激に低下していくため水素検知精度に影響が生じることが考えられる。そのため動作温度を250℃に設定する事とした。動作温度250℃での水素ガス検知特性評価を行い、**100ppm**以下の低濃度領域から2%以上の高濃度域まで検知できる事を確認した。

また、動作温度を下げる事により水素ガスに対する応答性が低下する事が予想された。応答性は本研究において目標性能が掲げられており、できる限り速い事が望まれる。そのため、水素ガス応答性測定を行った。本来の目標性能は水素センサーを防水筐体に組み込んだ場合、**3秒**以内である。センサー素子単体ではあるが、水素**5000ppm**に対する応答性評価を図10に示す。空気中から水素**5000ppm**を含む雰囲気中へは0.9秒(90%応答)、逆に水素**5000ppm**を含む雰囲気中から清浄空気中へは0.5秒(90%応答)の結果であり、動作温度を下げた場合でも応答性は十分速い事を確認した。

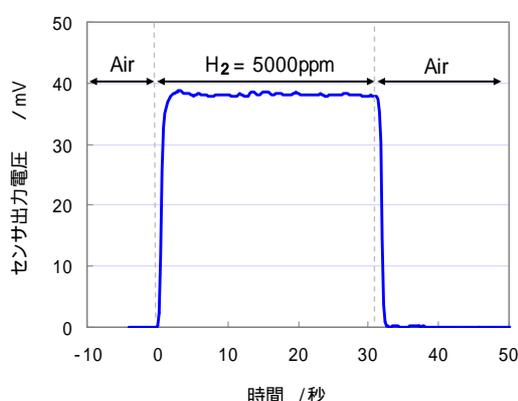


図 1 0

・電源投入時の立ち上がり特性

更に250℃においての水素センサー素子立ち上がり特性(起動時間)の評価を行った。立ち上がり時間の規定を“出力電圧が最大検知濃度の±1%に達する時間(センサー出力電圧で±1.7mV)”とした。図11に示すように電源投入からのセンサー立ち上がり時間は約1秒と瞬時に立ち上がり、本研究の目標性能を達成している事を確認した。

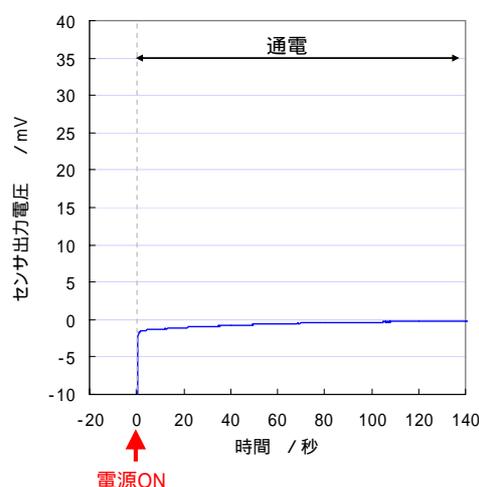


図 1 1

・ 雰囲気温度依存性

ガスセンサーを含め多くのセンサーは周囲温度の影響を受けやすい。特にヒーターで加熱する多くのガスセンサーでは周囲温度変動によりセンサー出力が変動するセンサーが多い。MEMS型水素センサー素子もヒーターを内蔵し250℃で動作しているため周囲温度変動の影響を受ける事が予想された。そのため、従来の400℃動作時および250℃動作時について周囲温度変動による出力変動“雰囲気温度依存性”の評価を行った。

結果、400℃動作時に比べ250℃動作時は変動が少ないが、依然として周囲温度変動による影響がある事がわかった。20℃を基準にした場合、水素濃度に換算して0℃で+250ppm程度、80℃で-500ppm程度の誤差が生じるため、マイコンによる雰囲気（周囲）温度変動に対する出力電圧補正を行う必要がある。

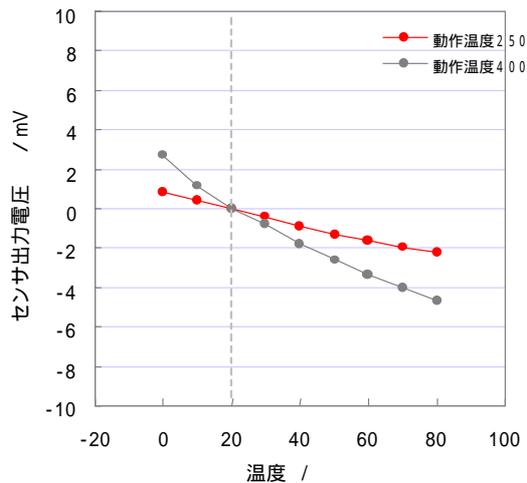


図 1.2

2-②-3 信号処理回路及びソフトの開発

(担当実施機関：株式会社日本マイクロシステム)

MEMS型水素センサー素子の信号補正及び自己診断機能を持たせた信号処理回路及び信号処理アルゴリズムの開発を行った。

試作した信号処理回路に水素センサー素子を組み込み、消費電力を測定した。消費電力は印可電圧1.2Vにおいて1.4Wと、開発目標より大きくなっていった。

原因としては印可電圧範囲を4.5V～36Vまで対応可能として設計したことで電源回路が複雑になったためと考えられる。電源回路及び信号処理回路を最終年度、再度検討することとした。

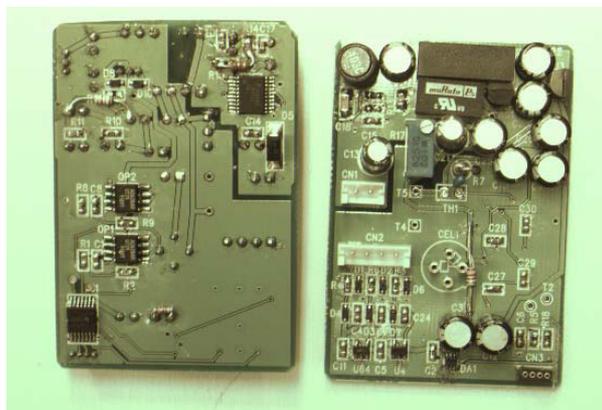


写真 8

2-②-4 パッケージ技術の開発

(担当実施機関：日本セラミック株式会社)

防水、防滴構造の設計と金型作製、筐体作製

車載用水素センサーは高い防水・防滴性及び高い機械的耐久性が要求される。そのためガス導入口にはP T F E製の疎水性メンブランフィルターを使用した。更に機械的強度・異物の衝突等に対応するためガス導入口を覆う形状で防石防塵カバーを取り付けた。これらの構造により、エンジンルーム或いは車体下部に水素センサーを直接取り付けられた場合でも泥水・小石によるセンサー損傷を防ぐ事が可能となる。そのため筐体を試作するに当たり材質の検討を行った。材料樹脂としてP B T(ポリブチレンテレフタレート：Polybutylene terephthalate)、ガラス繊維入りP B T及びPA(ポリアミド：Polyamide)を使用した。これらの材料を用いた試作品の比較検討を行った結果、最終的にP B Tを使用する事にした。

筐体の材質	PBT	PBT+GF30	PA
問題点	問題なし	材質が硬すぎ、組み込みが困難	組み込み易いが、吸水性が大
評価			

表 1

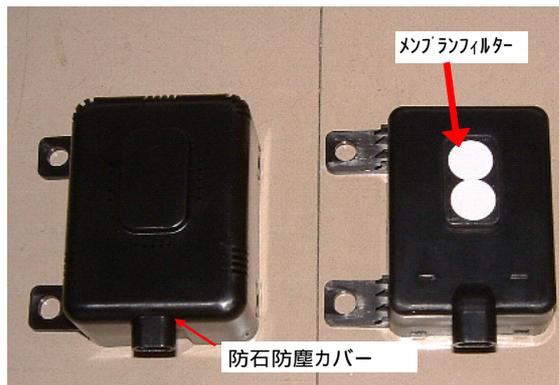


写真 9

2-③-1 水素センサー素子単体の改良および評価 (平成21年度)

(担当実施機関：日本セラミック株式会社)

センサー素子の信頼性を向上させるため、MEMS ダイアフラム構造の変更を行った。また、ゾルによる方法に加え、MEMS 同様薄膜技術を用いたガス検知膜形成方法と比較検討を行った。

・ダイアフラム形状の変更

従来の角形ダイアフラム構造(マイクロステージ部分)ではダイアフラムの四隅に応力が集中し、ダイアフラムが破損する場合があった。そこでダイアフラム形状を角形から円形に変更し、応力が分散する構造とした。

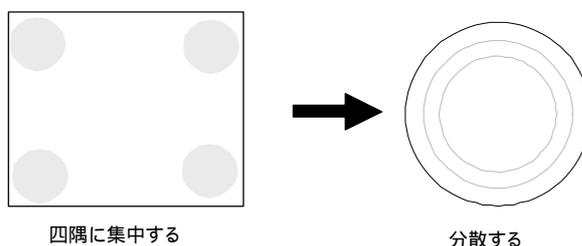
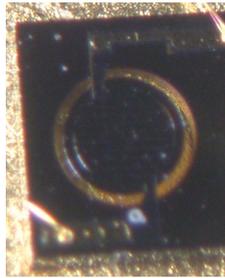


図 1 3

円形ダイヤフラム構造試作のため5種類のフォトマスクを新たに製作し、MEMS素子部分の試作を行った。まず、シリコンウエハー上にベースとなるダイヤフラム、ヒーター、配線、絶縁層および触媒の各パターンを形成した。これらの工程ではフォトリソ塗布・露光・現像・エッチング・フォトリソ除去を行い、各層で要求されるパターン形状を形成している。

次にシリコンウエハー裏面よりDRIE (Deep Reactive Ion Etching 深掘り反応性イオンエッチング) 加工を行い、ダイヤフラム構造を完成させた。DRIE 条件によって加工精度は大きく変化し、センサー構造体の設計によっても最適エッチング条件は変化する。そのため DRIE 条件は、ガス流量比・サイクル時間・印加パワーについて予備実験にて最適化を図った。



製作品ダイヤフラム形状  
写真10

・薄膜ガス検知膜水素センサー素子

貴金属触媒ゾルを用いたガス検知膜との比較のため、スパッタにて貴金属薄膜を形成したセンサー素子を試作し比較を行った。

・水素ガス検知特性

水素濃度 100ppm 以下の低濃度から 2%まで変化させた場合の水素検知特性評価を行った。薄膜触媒の場合も低濃度から高濃度まで良好な出力特性が得られており、貴金属ゾルを用いた場合と同様の結果が得られた。

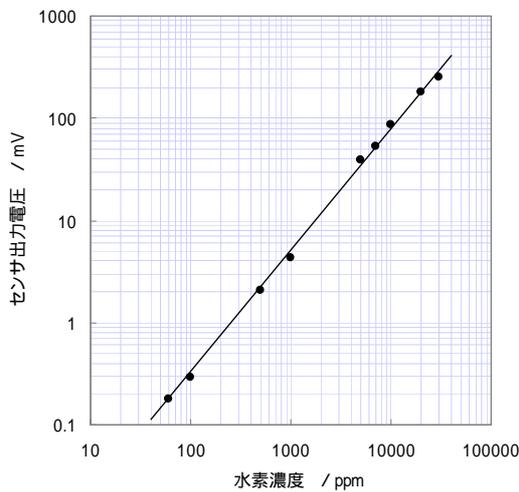


図14

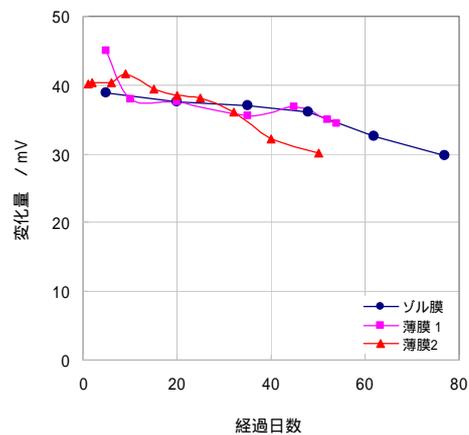


図15

・長期安定性

試作した薄膜の場合、長期的な水素に対する変化量の低下が幾分大きいことが確認された。マイクロステージを構成している物質の違い及び触媒貴金属の違いによってもこれらの挙動が異なる事が確認されており、マイクロステージ構成物質と貴金属触媒との相互作用および物性差による熱伝導が変化している事が原因ではないかと思われる。(図15)

## 2-③-2 信号処理回路及びソフトの開発

本研究の水素センサーは自動車への搭載を主目的としている。電源電圧の変動が大きいため、入力電源電圧の範囲をDC 4.5V～36Vまでと広く設定している。平成20年度試作品で確認されたマイコンの容量不足、消費電流低減などのさまざまな問題改善のために数度の設計変更・試作を行った。また回路構成上、高精度のA/Dコンバータを別途搭載した。さらに自動車用として要求される温度範囲-40℃～+125℃を満足できるよう部品選定を行った。昨年度に試作した信号処理回路の消費電力は1.4Wと開発目標を上回っていたが、最終的に消費電力を0.8Wまで低減することができた。

ソフトに関しては信号補正及び自己診断機能を持たせた信号処理アルゴリズムの改良を行った。

改良した信号処理回路を防水防滴構造筐体に組み込み水素センサーの総合評価をおこなった。

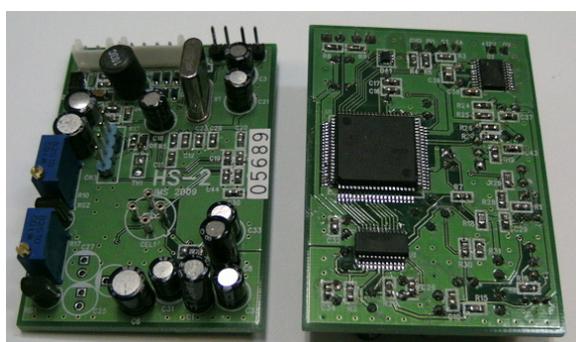


写真 1 1

## 2-③-3 水素センサーの総合評価

(担当実施機関：日本セラミック株式会社)

ガス検知特性、温度特性、応答性等の基本特性及び振動、衝撃試験、環境耐久試験等の信頼性試験の評価を行い、水素センサーの信頼性を確立する。

### ・ガス検知特性

水素濃度約 10ppm～約 40000ppm の範囲において、指示誤差は目標とした±20%の範囲以内の結果となった。これにより広範囲の水素濃度検知が可能であることを確認した。

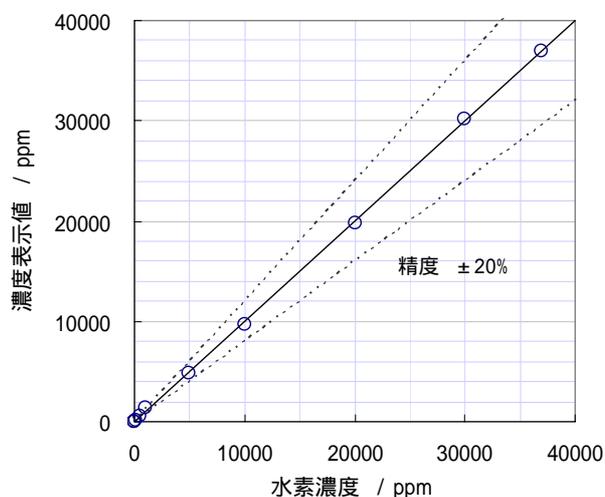


図 1 6

・応答性

本水素センサーは防水性をを持たせるため、筐体の防水防滴カバーガス導入部にメンブランフィルターを使用している。ガスに対する応答性はメンブランフィルターの特性により異なると考えられるため、メンブランフィルターの選出試験を行った。

試料のメンブランフィルターは5種類。厚み・透気性・気孔径などの特性が異なる物を使用し、水素ガス濃度 **5000ppm** での応答性を測定した。測定結果を表2に示す。

測定の結果、応答性は厚みおよび通気性に直接比例していない事が判明した。これは水素分子が十分小さくこれらフィルタの気孔径に影響を受けない程度の領域で運動・通過しているためと考えられる。

フィルター	厚み mm	透気性 sec	耐水圧 kPa	応答時間 sec
なし				1.4
A	0.2	4	30	2.6
B	0.35	-	7	2.6
C	0.3	15	40	2.4
D	0.3	5	20	2.4
E	0.3	25	58	2.3

表2

・雰囲気温度依存性の補正

雰囲気温度依存性補正アルゴリズムの効果を確認するため、温度補正アルゴリズムを使用する場合と使用しない場合での“雰囲気温度－水素センサー出力”特性を測定した。水素濃度 **1.7%** 及び **750ppm** において、雰囲気温度を－30～80℃まで変化させた場合の温度特性補正効果を測定した。●が補正処理前、○が補正処理後である。

水素濃度 **1.7%** の場合、補正処理無しでは最大 **17.5%** の誤差が生じたが、補正処理を行うことによって最大 **1.6%** の誤差に低減された。

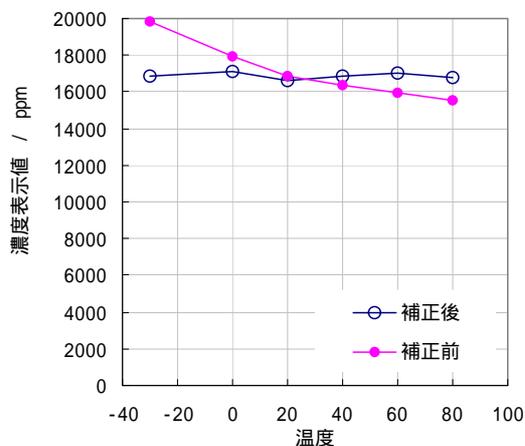


図17

温度 ( )	-30	0	20	40	60	80
補正前の誤差 (%)	17.5	6.3	0.0	-3.2	-5.6	-8.0
補正後の誤差 (%)	-0.2	1.1	-1.6	0.0	0.9	-0.5

表 3

水素濃度 **750ppm** の場合、補正処理無しでは最大 **13.4%** の誤差が生じたが、補正処理を行うことによって最大 **1.6%** の誤差に低減された。雰囲気温度依存性補正アルゴリズムを採用する事により、雰囲気温度が  $-30^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$  の範囲で変動した場合、出力値の誤差は  $\pm 2\%$  以内に低減できた。

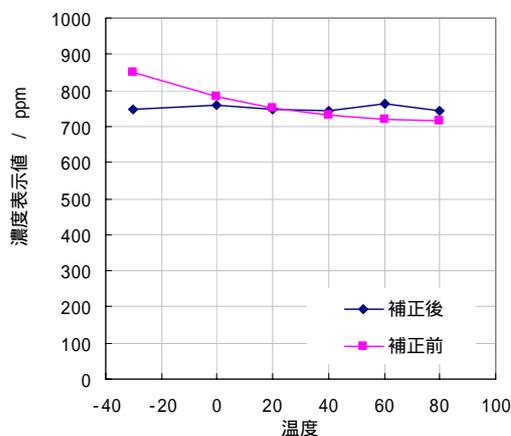


図 18

温度 ( )	-30	0	20	40	60	80
補正前の誤差 (%)	13.4	4.4	0.0	-2.7	-3.9	-4.7
補正後の誤差 (%)	-0.1	1.2	-0.5	-0.8	1.6	-0.7

表 4

・ 起動時間

水素濃度 **1000ppm** 雰囲気中にて水素センサー起動時間の評価を行った。

起動時間の定義を最大検知濃度の  $\pm 1\%$  (濃度換算では  $\pm 400\text{ppm}$ ) に達する時間と規定して、**1** 秒以内である事を確認した。本開発の最終目標性能では起動時間 **10** 秒であり、この目標性能値は十分にクリアしている。

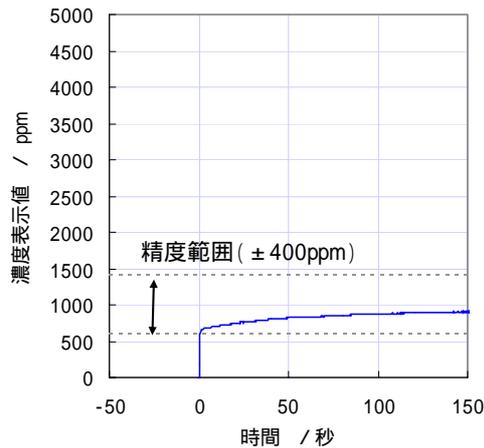


図 1 9

・耐水性試験

耐水性試験（耐水性試験、散水試験、噴水試験、浸水試験及び湿気試験）を行った。

散水試験

水素センサーに 1.9 L / 分の水量で 30 分間シャワーを浴びせ、その前後での性能を測定した。表 5 に結果を示す。散水試験の前後で 1 % 程度濃度表示値に変化が見られた。筐体を分解して内部への浸水の有無を確認したが浸水は見られず、散水試験以外の影響により変化が観察された可能性がある。

噴水試験

噴水試験では水量 24.5 L / 分の水量で 1 時間水を吹き付け、その前後で特性比較を行った。噴水試験の前後で濃度表示値に違いはほとんど見られなかった。噴水試験は散水試験より負荷が大きく、噴水試験では濃度表示値に違いが見られなかったことより、耐水性には問題が無いと思われる。

浸水試験

水素センサーを水深 5 cm の水中に沈め 5 分間放置した。その前後での特性比較を行った。浸水試験前後で濃度表示値には変化がほとんど見られず、浸水試験の影響が無いことが確認された。センサー出力には影響が無くとも筐体内部に水が侵入している場合もあり得るため、試験後筐体を分解し、内部に水が侵入しているかどうかの確認を行ったが、内部への侵入は確認されなかった。

以上の結果をまとめて以下に示す。

	前(ppm)	後(ppm)	指示誤差(%)
散水試験	5000	4960	-0.8
噴水試験	5000	4980	-0.4
浸水試験	5000	5020	0.4

表 5

以上の結果より、筐体への水の侵入は生じておらず、開発目標である防水・防滴構造として機能している事が確認された。

・湿気試験

耐湿性確認のため60℃98%の湿潤環境下で2時間放置し耐湿性試験を行った。試験後、試験品を乾燥させ特性測定を行い、耐湿性試験前後での濃度表示値を比較した。結果を以下に示す。試験前後でほとんど変化が生じていない。

前(ppm)	後(ppm)	指示誤差(%)
5000	5020	0.4

表6

・耐塩水試験

水素センサーの耐腐食性試験として塩水噴霧試験を行った。塩水試験の条件を以下に示す。

塩水濃度 5%

試験環境温度 35℃

処理時間 168時間

塩水噴霧試験後の水素センサーの様子を写真12に示す。乾燥後、筐体外部表面に塩の析出が見られた。テフロンメンブランのある防水防滴カバー部分にも塩の析出が見られた。しかし、筐体は全て樹脂製であるため、塩の析出による問題は生じていない。



筐体外部 写真12

防水防滴カバー部分 写真13

以下に塩水噴霧試験前後での濃度出力値を示す。試験後、濃度表示値に1%程度の増加が見られたが、実用上、問題の無い程度と考える。試験後、筐体を分解し、内部の水素センサー素子及び回路基板の状態を確認したが、塩析出或いは金属の腐食等は全く見られなかった。

前(ppm)	後(ppm)	指示誤差(%)
5000	5050	1

表7

・耐粉塵性

粉塵浮遊試験

粉塵に粒径24~28μmの普通ポルトランドセメントを用いて耐粉塵性の試験を行った。試験条件を以下に示す。

粉塵濃度 3000mg/m<sup>3</sup>の空気条件での浮遊試験

5分ファンにて攪拌、15分間攪拌停止

試験時間 8時間

上記条件にて試験を行った後、特性を測定した。粉塵試験ではガス導入部分のメンブレンフィルターに粉塵が目詰まりすることによる応答速度の低下が考えられた。しかし、粉塵浮遊試験の前後で応答性に変化は見られず、粉塵の影響は生じていないことが確認された。結果を図20に示す。

#### 粉塵気流試験

耐粉塵性試験として更に粉塵気流試験を行った。

試験条件を以下に示す。

粉塵濃度  $100\text{m g} / \text{m}^3$  の空気条件での浮遊試験

ファン連続攪拌

試験時間 6時間

試験結果を図21に示す。粉塵負荷の前後で応答性に違いは見られないことから、粉塵気流試験においても問題のないことが確認された。

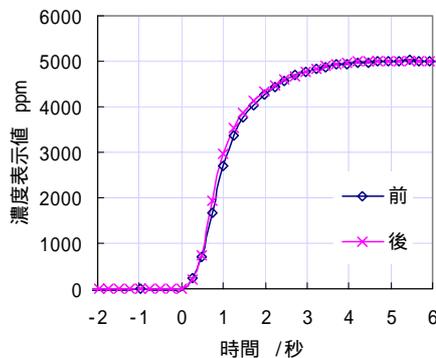


図 2 0

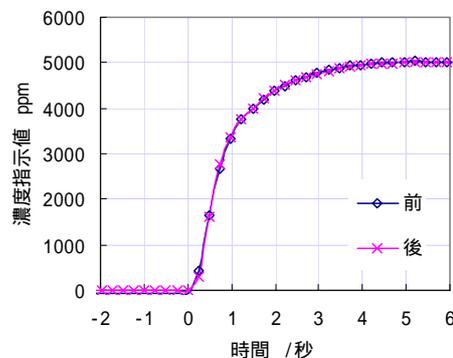


図 2 1

#### ・耐振動衝撃性

耐衝撃試験は振動掃引試験・振動試験・衝撃試験を行った。試験条件は **JIS D 1601** を参考にした。試験品は治具を介して振動試験装置の振動テーブルに固定した。

#### 振動掃引試験

水素センサーが特性の振動周波数において共振するのか確認するため水素センサーの共振点確認試験を行った。以下、条件で試験を行った。

振動周波数 : **5~400Hz**

加速度 : **~43.1m/s<sup>2</sup>**

加振方法 : 対数掃引 (**5→400Hz 2.5分** **400Hz→5Hz 2.5分**)

振動時間 : 5分

掃引した振動数範囲では出力に大きな変化は見られないことから共振は生じていない事が確認された。掃引試験中、出力が僅かに変化しているが **20ppm** 程度であり使用上問題のないレベルと考える。

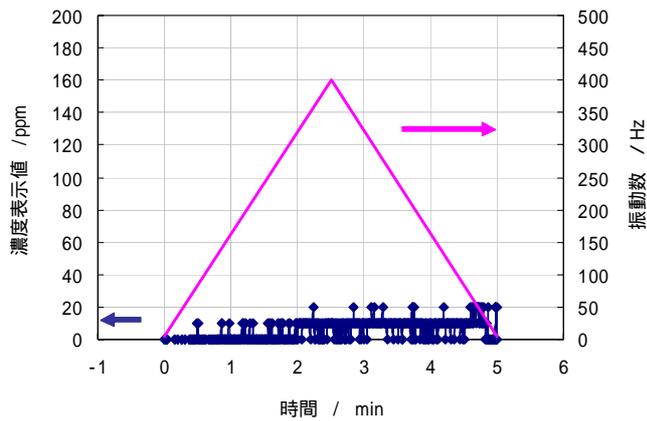


図 2 2

### 振動試験

振動試験を以下の条件で行った。

振動周波数：67Hz

加速度：43.1m/s<sup>2</sup>

振動時間、方向：X, Y, Z 各方向それぞれ1時間、合計3時間

測定の結果、振動後は5000ppmから5100ppmといくらか変動が見られた。精度範囲であり、問題はないと考える。

### 衝撃試験

衝撃試験を以下の条件にて行った。

加速度：981m/s<sup>2</sup>

作用時間：11ms

振動および衝撃試験の結果を以下に示す。

	前(ppm)	後(ppm)	指示誤差(%)
振動試験	5000	5100	2
衝撃試験	5000	5050	1

表 8

測定の結果、衝撃負荷前後において変化は見られず、衝撃による影響は無い事が確認された。

## 2-③-4 実車テスト

(担当実施機関：日本セラミック株式会社)

マツダ株式会社殿にて水素センサーを実車両に搭載し、テストコースにて悪路走行、ダスト走行および水路走行の各負荷テストを行っていただき、実使用上の信頼性を確認した。試験項目及び水素センサー取り付け位置を以下に示す。

○試験項目：悪路・ダスト走行及び水路走行

悪路走行およびダスト走行テスト

- ・テストコース内悪路区間 100m×5回 時速 40km/h
- ・未舗装路走行 時速 35km/h×1.5時間

### 水路走行テスト

- ・テストコース内水路区間 **100m**（水深 **5cm**）×**15** 回 時速 **20~40km/h**
- ・ウエット路面走行
- ・走行後の下回り洗車

○取り付け位置：エンジンルーム、フロア下及び室内センターコンソール部分

○総合走行距離：**180km**

○走行時間：約4時間

悪路走行及びダスト走向テストでは路面状態が一定でなく振動試験機では再現できない複雑な振動がかかる。水路走行では水深5cm程度のコースを20km/h~40km/hで走行するためフロア下に取り付けられた水素センサーには路面からかなりの強さの水しぶきがかかり、耐水性が要求される。エンジンルームでは水素センサー近傍でも80℃程度になる可能性があり、過酷な環境であり、総合的な耐久性が試される。



エンジンルーム取り付け状態

写真14



図23

試験走行前後でのセンサー基本特性変化を評価した。その結果、濃度指示誤差は最大5%程度であった。この値は実用上問題のない数値と判断した。これらの負荷試験の前後においてもセンサー特性に大きな変化は見られなかった。

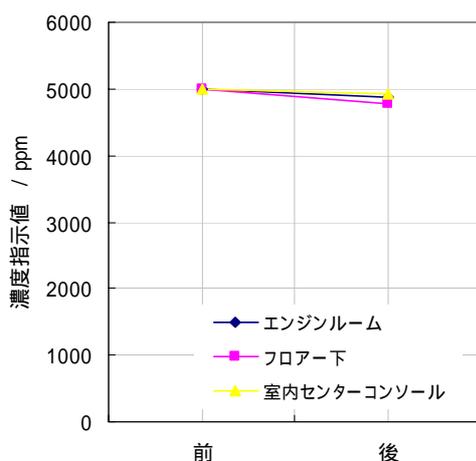


図24

実車に搭載して試験走行することで、より実用に近い形での水素センサーの耐久性を確認できた。

## 第3章 全体総括

### 3-1 研究開発成果

水素エンジン自動車及び燃料電池自動車に供する低消費電力、耐振動性、耐衝撃性を有する水素センサーを **MEMS** 製造プロセスにて開発した。ダイヤフラムサイズ、形状の検討を行いコストダウン及び信頼性の向上を図った。また、専用の測定装置等を設計製作し水素センサーの評価を行うことにより、開発目標として掲げていた諸特性・機能を達成することができた。本開発の結果を以下に示す。

- ① 10 ppm程度の低濃度から4%の高濃度まで広範囲にわたり検知可能であることを確認した。
- ② 防水・防滴構造筐体を開発適用することにより、広範囲にわたる環境下で適用が可能となった。また、応答性には不利である防水防滴構造において水素に対する応答時間（90%応答）が3秒以内であることが確認できた。
- ③ 起動時間が1秒以内であることを確認、更に耐衝撃性・耐振動性・耐塵性・耐水性および耐塩水性において開発目標性能を満たしていることを確認した。
- ④ マイコンによる信号処理回路およびソフト開発において、各種補正・自己診断機能を付加することにより信頼性・特性の向上をはかり、低消費電力化についても目標値である **0.8 W**を達成した。

### 3-2 今後の課題・事業化展開

本研究において開発目標性能を達成することができた。しかし、センサーを実用化する上で重要な長期安定性において更なる改善が要求される。そのためガス検知膜の改良を更に進め長寿命化を目指す必要がある。

実用化に向けては周辺回路の低コスト化が重要と考える。そのため、周辺回路更には更なる低コスト化を検討していく必要がある。また、水素センサー素子単体の低コスト化をはかるための6インチウエハーを使用した量産ラインプロセスを検討していく必要がある。