

平成 2 6 年度 戦略的基盤技術高度化支援事業

「同時複数組成蒸着膜製造技術による安全・小型・低コスト
水素検知センサおよびシステムの製品化」

研究開発成果等報告書

平成 2 7 年 3 月

委託者 九州経済産業局

委託先 公益財団法人福岡県産業・科学技術振興財団

「同時複数組成蒸着膜製造技術による安全・小型・低コスト水素検知センサおよびシステムの製品化」

九州計測器株式会社

株式会社アツミテック

独立行政法人産業技術総合研究所

目 次

第 1 章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-1-1 研究開発の背景	
1-1-2 研究目的及び目標	
1-2 研究体制	3
1-3 成果概要	7
1-3-1 研究項目「①同時複数材料／組成蒸着膜製造技術（ターゲット・基板連動シャッター機能）の開発」	
1-3-2 研究項目「②真空蒸着で製造された水素検知薄膜の感度・反応性・耐久性向上」	
1-3-3 研究項目「③マルチチャンネルスラブ光導波路（水素検知）部の設計および最適化」	
1-3-4 研究項目「④誤検知防止の開発／最適な検知アラームシステムの検討」	
1-4 当該プロジェクト連絡窓口	8
第 2 章 本論	9
2-1 同時複数材料／組成蒸着膜製造技術（ターゲット・基板連動シャッター機能）の開発	9
2-1-1 開発目的と目標	
2-1-2 装置各部外観	
2-1-3 スパッタ装置性能評価	
2-1-4 今後の課題	
2-2 真空蒸着で製造された水素検知薄膜の感度・反応性・耐久性向上	20
2-2-1 Pd 触媒薄膜－水素吸蔵材料薄膜界面制御（Pd 触媒薄膜の多段階スパッタリング制御）	
2-2-1-1 開発目的と目標	
2-2-1-2 研究成果	
2-2-2 Pd 触媒薄膜層－水素吸蔵材料薄膜－中間材料薄膜層（例：Nb 薄膜層）の形成、同時スパッタリング成膜技術	
2-2-2-1 開発目的と目標	
2-2-2-2 研究成果	
2-2-3 酸化防止膜及び高濃度水素による部分水素化層発生防止用高分子系フッ素蒸着膜の成膜	

2-2-3-1	開発目的と目標	
2-2-3-2	研究成果	
2-2-4	今後の課題	
2-3	マルチチャンネルスラブ光導波路（水素検知）部の設計および最適化	31
2-3-1	開発目的と目標	
2-3-2	アレイセンサ部の設計	
2-3-3	センサの性能確認	
2-3-4	今後の課題	
2-4	誤検知防止法の開発／最適な検知アラームシステムの検討	41
2-4-1	開発目的と目標	
2-4-2	開発内容	
2-4-3	開発成果	
2-4-4	まとめ	
2-4-5	今後の課題	
第3章	総括	48
3-1	まとめ	48
3-2	事業化に向けて	48

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

従来の水素検知器（接触燃焼式センサ）は電気を使用する検知原理のため、一般高圧ガス保安規則により、防爆構造とすることが不可欠である。このため大型でコストも高く、水素ステーションやプラント等で多点に配置することは困難であり、漏れを感知すると水素・電源の供給が全て遮断され、漏れ箇所の特定やシステムの復旧に多大な時間を要する。

開発する新技術は、光での検知のため火種になることはなく（防爆構造不要）、配管等に近接して設置し、水素の漏れ箇所を特定する事が可能である。また、制御システムにより更に効率的な管理が可能となり、安全・小型・低コストの水素検知システムが実現する。

1-1-2 研究目的及び目標

今回開発するマルチチャンネル型水素検知センサでは、水素検知薄膜の改良と保護膜によって、実環境で長期間利用可能な耐久性を得ることを目標とする。また、それと同時に感度向上を図る。さらに、1基板上に応答特性の異なる水素検知薄膜（3列構造：基準、低濃度用、高濃度用）を設けることで、測定範囲の拡張やフェールセーフ機能による信頼性の向上を図り、これまでにないセンサデバイスを用いた水素検知システムを構築する。

・技術目標

水素検知膜の耐久性	： 繰り返し 200 回以上
応答速度	： 1 秒以下（漏えいからの検知時間）
水素検知濃度範囲	： 100ppm～100%
動作温度範囲	： -20℃～+40℃
使用期間	： 1 年以上

• 研究項目「①同時複数材料/組成蒸着膜製造技術

(ターゲット・基板連動シャッター機能)の開発」

* 目標値：センサチップ 1 枚につき 3 チャンネルに成膜対応可能な
「MC 光導波基板製造装置」の開発

• 研究項目「②真空蒸着で製造された水素検知薄膜の感度・反応性・耐久性向上」

* 目標値：②-1 Pd 触媒薄膜-水素吸蔵材料薄膜界面制御

(Pd 触媒薄膜の多段階スパッタリング制御)：膜厚制御精度 ±1nm 以内

②-2 Pd 触媒薄膜層-水素吸蔵材料薄膜-中間材料薄膜層の形成、

同時スパッタリング成膜技術：膜厚制御精度 ±1nm 以内

②-3 酸化防止膜及び高濃度水素による部分水素化層発生防止用

高分子系フッ素蒸着膜の成膜：保護膜厚さ ±10nm 以内

• 研究項目「③マルチチャンネルスラブ光導波路（水素検知）部の設計および最適化」

* 目標値：基板サイズ 10mm 角以下

• 研究項目「④誤検知防止／最適な検知アラームシステムの検討」

* 目標値：④-1 誤検知防止法の開発：フェールセーフアルゴリズム構築

④-2 最適な検知アラームシステムの検討：10 点以上同時監視

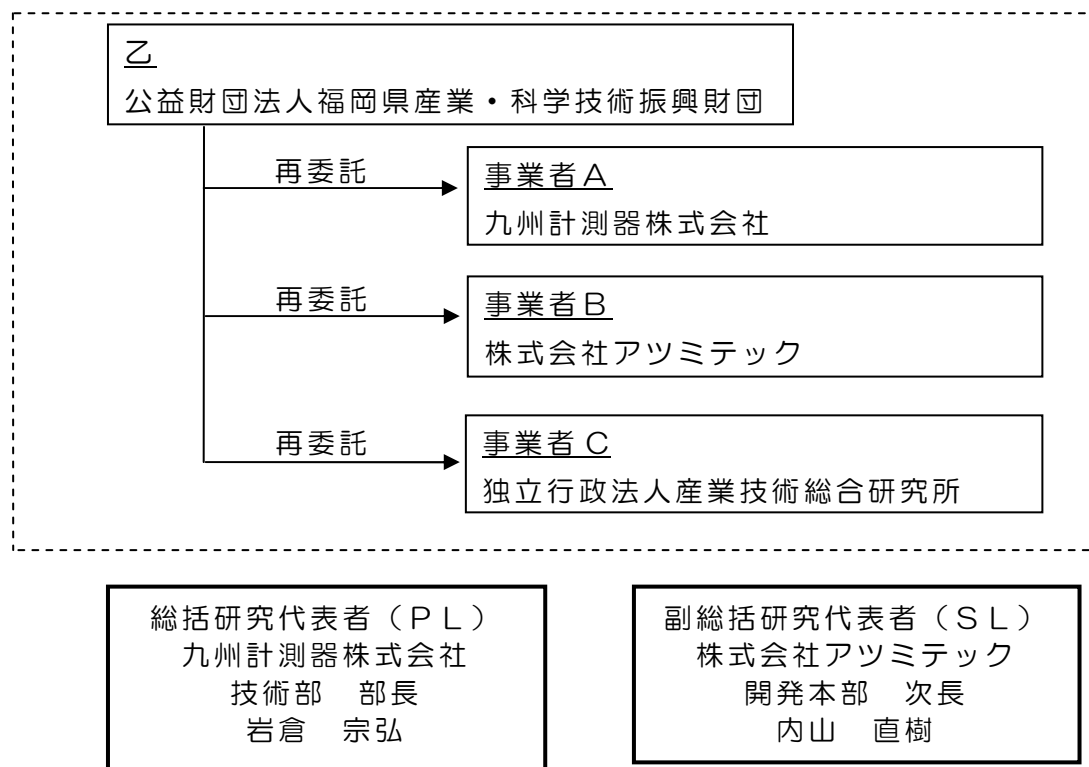
④-3 製品システムコストの低減：3,000 円以内／点

1-2 研究体制

研究組織及び管理体制

(1) 研究組織及び管理体制

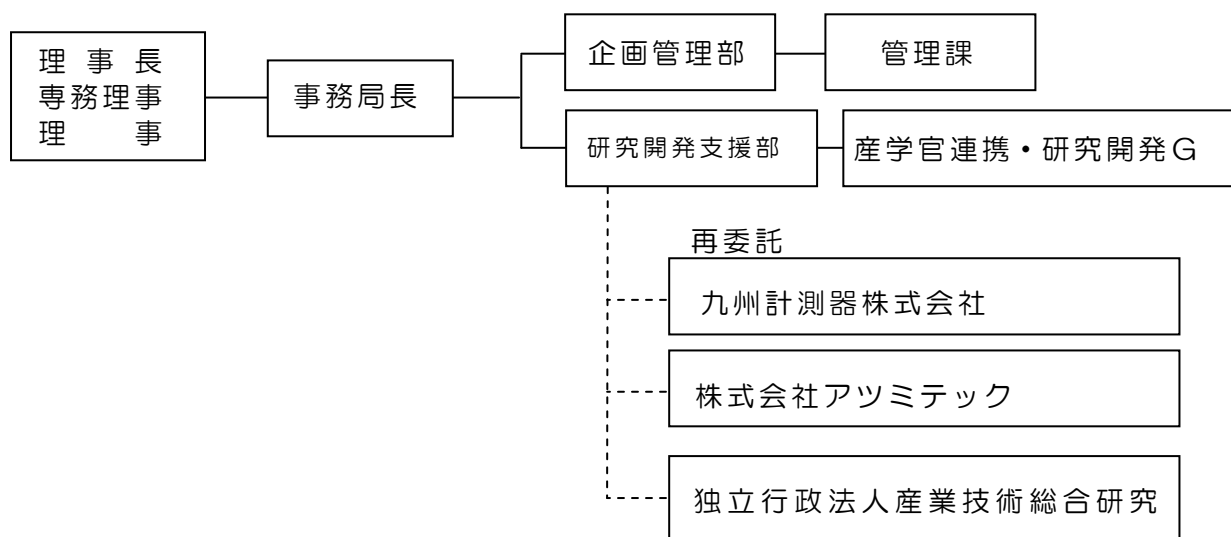
1) 研究組織（全体）



2) 管理体制

①事業管理機関

[公益財団法人福岡県産業・科学技術振興財団]

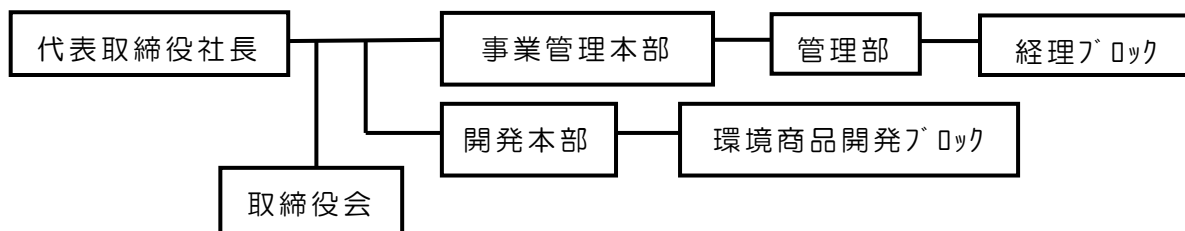


②（再委託先）

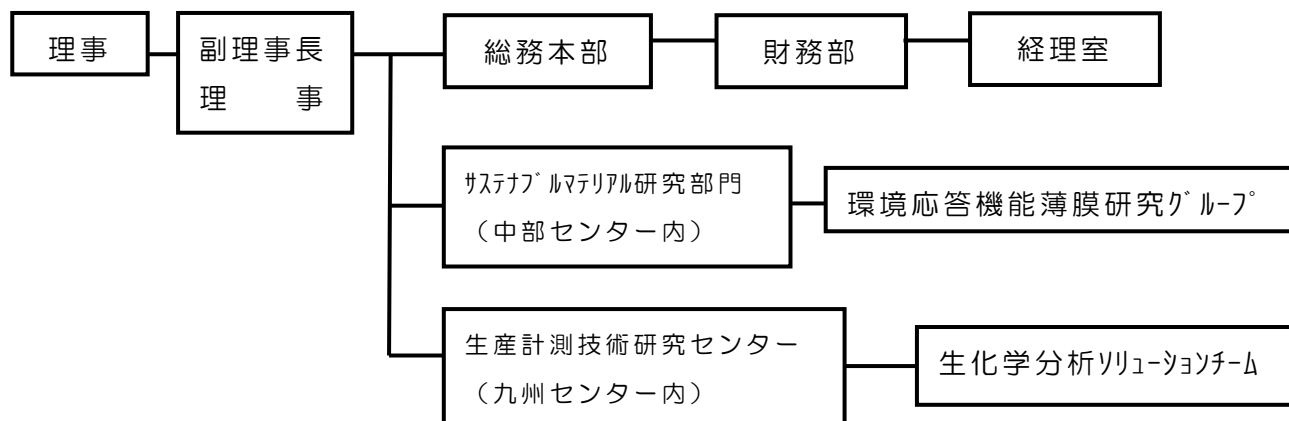
九州計測器株式会社



株式会社アツミテック



独立行政法人産業技術総合研究所



(2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】公益財団法人福岡県産業・科学技術振興財団

①管理員

氏 名	所属・役職	実施内容
中村 裕章	研究開発支援部兼有機光エレクトロニクス部 部長	⑤
小金丸 正明	研究開発支援部 主幹	⑤
山口 哲	研究開発支援部 研究員	⑤
前田 弘幸	研究開発支援部 主査	⑤
生野 真貴子	研究開発支援部	⑤
松尾 明子	研究開発支援部	⑤
久家 修児	企画管理部 管理課長	⑤
青木 純子	企画管理部 主査	⑤
河行 誠人	企画管理部 主任	⑤

【再委託先】※研究員のみ

九州計測器株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容
岩倉 宗弘	技術部 部長	①、②、③、④－１、２、３
阿部 宏和	技術部 課長代理	①、④－１、２、３
友納 寿	技術部 課長代理	①、④－１、２、３
吉富 靖典	技術部 課員	①、②、③、④－１、２、３
大崎 頌太	技術部 課員	①、②、③、④－１、２、３

株式会社アツミテック

氏 名	所属・役職	実施内容
内山 直樹	開発本部 次長	①、②－１
金井 友美	開発本部 環境商品開発ブロック 主任	②－１、②－２
原田 和美	開発本部 環境商品開発ブロック	②－２

独立行政法人産業技術総合研究所

氏 名	所属・役職	実施内容
松田 直樹	生産計測技術研究センター 生化学分析リサーチチーム 上級主任研究員	③
吉村 和記	ナノ材料研究部門 環境応答機能薄膜研究グループ グループ長	②－１、②－２

(3) 経理担当者及び業務管理機関の所属、氏名

(事業管理機関)

公益財団法人福岡県産業・科学技術振興財団

(経理担当者) 企画管理部 管理課長 久家 修児

(業務管理者) 研究開発支援部兼有機光エレクトロニクス部 部長 中村 裕章

(再委託先)

九州計測器株式会社

(経理担当者) 専務取締役 真弓 信子、松本 和子

(業務管理者) 技術部 部長 岩倉 宗弘

株式会社アツミテック

(経理担当者) 事業管理本部 管理部 経理ブロック 主管 神村 知宏

(業務管理者) 開発本部 次長 内山 直樹

独立行政法人産業技術総合研究所

(経理担当者) 総務本部 財務部 経理室長 山口 洋二

(業務管理者) 生産計測技術研究センター 生化学分析リサーチチーム
上級主任研究員 松田 直樹

(4) 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

推進委員会委員

(外部推進委員)

氏 名	所属・役職	備 考
石川 佳太郎	三菱重工業株式会社 防衛・宇宙ドメイン (総合企画担当)	アドバイザー
新見 耕二	三菱重工業株式会社 防衛・宇宙ドメイン (要素技術担当)	アドバイザー
宮田 隆典	北日本電線株式会社 光デバイス事業部	アドバイザー
白根 義和	公益財団法人水素エネルギー製品研究試験センター 理事・副センター長	アドバイザー

(内部推進委員)

氏 名	所属・役職	備 考
岩倉 宗弘	九州計測器株式会社 技術部・部長	委 委 委 委 委
阿部 宏和	九州計測器株式会社 技術部・課長代理	
友納 寿	九州計測器株式会社 技術部・課長代理	
吉富 靖典	九州計測器株式会社 技術部 課員	
大崎 頌太	九州計測器株式会社 技術部 課員	
内山 直樹	株式会社アツミテック 開発本部 次長	
金井 友美	株式会社アツミテック 環境商品開発ブロック 主任	
原田 和美	株式会社アツミテック 環境商品開発ブロック	
松田 直樹	独立行政法人産業技術総合研究所 生産計測技術研究センター 生化学分析リサーチチーム上級主任研究員	
吉村 和記	独立行政法人産業技術総合研究所 サステナブルマテリアル研究部門 環境応答機能薄膜研究グループ グループ長	
中村 裕章	公益財団法人福岡県産業・科学技術振興財団 研究開発支援部兼有機光エレクトロニクス部 部長	
太田 嘉孝	公益財団法人福岡県産業・科学技術振興財団 産学コーディネータ	

1-3 成果概要

1-3-1 研究項目「①同時複数材料／組成蒸着膜製造技術（ターゲット・基板連動シャッター機能）の開発」

九州計測器(株)と(株)アツミテックが協力し、同時複数材料／組成蒸着が可能なMC（マルチチャンネル）光導波基板製造装置のベースを設計開発した。成膜時間やターゲット位置等、装置の操作面において成膜条件の最適化を図り光導波路センサ基板の作製が可能となった。また、1 バッチで複数材料を使用し、3 チャンネル成膜できることを確認した。

1-3-2 研究項目「②真空蒸着で製造された水素検知薄膜の感度・反応性・耐久性向上」

②-1 Pd触媒薄膜－水素吸蔵材料薄膜界面制御

(株)アツミテックは産総研が見出した【新材料 A】系材料について繰り返し耐久テストを行い、10000 時間以上の性能をもつことを確認した。成膜技術においては、九州計測器(株)が使用する「MC 光導波基板製造装置」にその成膜パラメータを反映、最適化し、目標値である薄膜制御 $\pm 1\text{nm}$ 以内を達成し、水素応答についても反射率変化（30%以上）があることを確認した。

②-2 Pd 触媒薄膜層－水素吸蔵材料薄膜－中間材料薄膜層の形成、同時スパッタリング成膜技術

産総研においては耐久性に優れる【新材料 A】系材料を見出した。この材料を活かすべく、最大透過率（ダイナミックレンジ）の低さを改善する為の有効な中間層として、産総研にて検証された【材料 B】中間層の検証を行った。その結果、Pd 触媒膜：膜厚の削減により、水素反応時の最大透過率向上を達成した。また、薄膜制御についても $\pm 1\text{nm}$ 以内であることを確認した。

②-3 酸化防止膜及び高濃度水素による部分水素化層発生防止用高分子系フッ素蒸着膜の成膜

耐久性の向上について、スパッタリングによる PTFE を使用した保護膜の形成を行った結果、水中へ浸漬を繰り返した膜においても再生可能であることが示された。蒸着法よりも高精度で成膜できるスパッタ法を採用することで、より均一かつ薄い膜での保護膜が形成できると考えられる。蒸着法で形成した PTFE 膜は水との接触角が 150° （テフロンシート： 110° ）であったことから、十分に撥水機能を有することも確認できた。

また、薄膜制御についても $\pm 10\text{nm}$ 以内であることを確認した。

1-3-3 研究項目「③マルチチャンネルスラブ光導波路（水素検知）部の設計 および最適化」

九州計測器㈱は産総研（生産計測技術研究所）と協力し、光ファイバアレイ型の水素検知部を開発した。2回反射型および3回反射型のセンサチップ（検知部サイズ 6.5×3.0mm）を試作してその性能を評価し、十分な感度を得られることが確認できた。

1-3-4 研究項目「④誤検知防止の開発／最適な検知アラームシステムの検討」

九州計測器㈱は誤検知防止のアルゴリズムを組み込んだ水素検知システムを開発した。このシステムは、無線による水素ラインの制御機能や閾値の自動調整機能を有している。さらに光ファイバセンサの検査器を作製し、センサの供給から運用までを含めたシステムの低コスト化を図った。

④-1 誤検知防止法の開発

誤検知パターンに対するフェールセーフアルゴリズムを検討し、それに対応した検知プログラムを設計した。

④-2 最適な検知アラームシステムの検討

水素検知部および光ファイバアレイセンサ、レーザー光源・受光素子・制御通信基板からなる制御部、電磁弁および電源からなる電磁弁制御器で構成される誤検知アラームシステムを開発した。Bluetooth では最大 10 個、ZigBee では最大 2,000 個のセンサと通信が可能である。

④-3 製品システムコストの低減

ランニングコストの低減を目的とし、スパッタ方法や合金材料、検知器に使用する光源波長等の検討を行った。その結果、光ファイバアレイセンサの製造コストは 3,000 円/点程度になり、低コストでの供給が可能となった。

1-4 当該プロジェクト連絡窓口

公益財団法人福岡県産業・科学技術振興財団 研究開発支援部

TEL：092-832-1301

FAX：092-832-1309

2-1 「同時複数材料/組成蒸着膜製造技術 (ターゲット・基板連動シャッター機能)の開発」

九州計測器株式会社	岩倉	宗弘
	吉富	靖典
	阿部	宏和
	友納	寿
	大崎	頌太
株式会社アツミテック	内山	直樹

第2章 本論

2-1 同時複数材料／組成蒸着膜製造技術（ターゲット・基板連動シャッター機能）の開発

2-1-1 開発目的と目標

同時複数材料／組成蒸着が可能なスパッタ装置を設計開発する。現状のスパッタリングなど真空蒸着においては、複数の材料、複数の組成比を同一バッチで製造することは困難であるが、本研究ではスパッタ装置を新規に開発する。その際、通常はターゲット側のみにあるシャッターの他に新規に基板側にもシャッターを設けることで、複数の材料、複数の組成膜の製造を同一バッチ内で可能とする。開発するスパッタ装置の概要を図1に、開発目標を表1に示す。

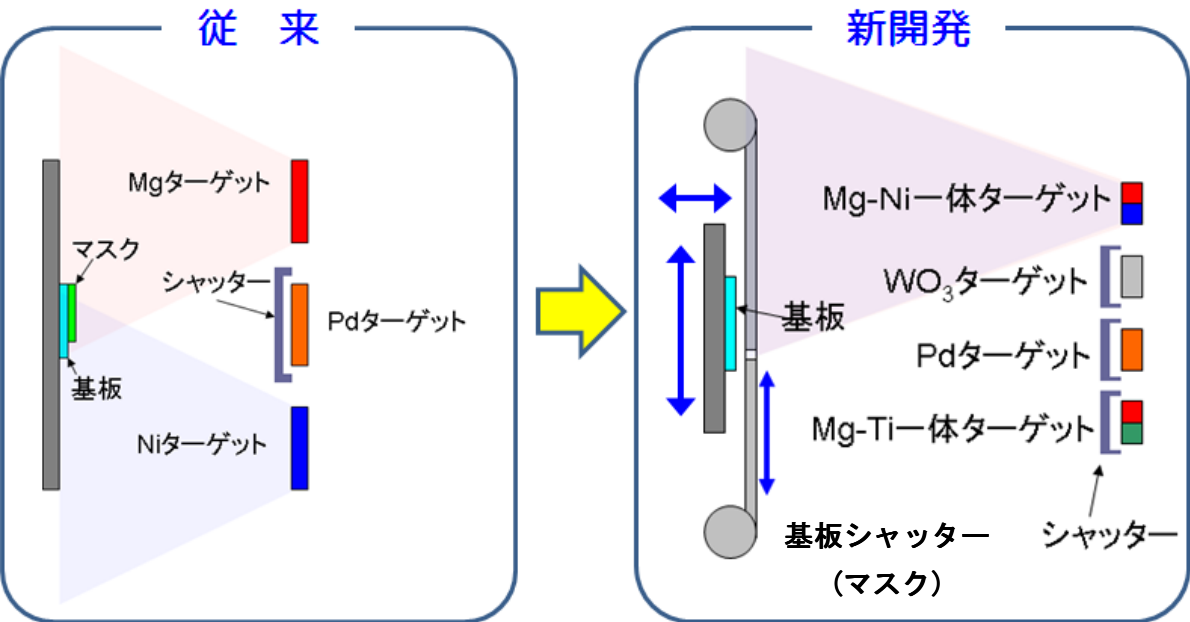


図 1：シャッター機構概略図(材料例)

項目	目標
①同時複数材料／組成蒸着膜製造技術（ターゲット・基板連動シャッター機能）の開発	3チャンネル対応

2-1-2 装置各部外観

開発した装置の写真を以下に示す。

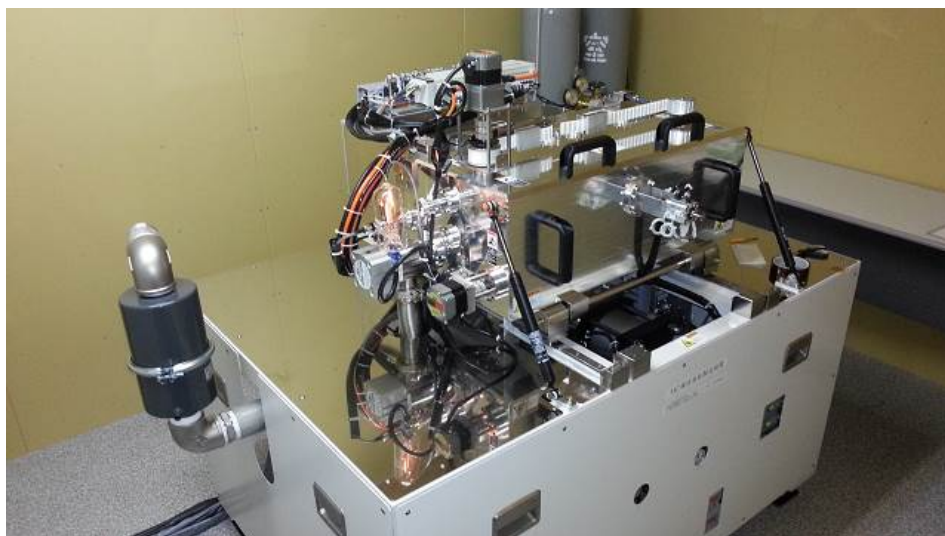


図 2：装置外観

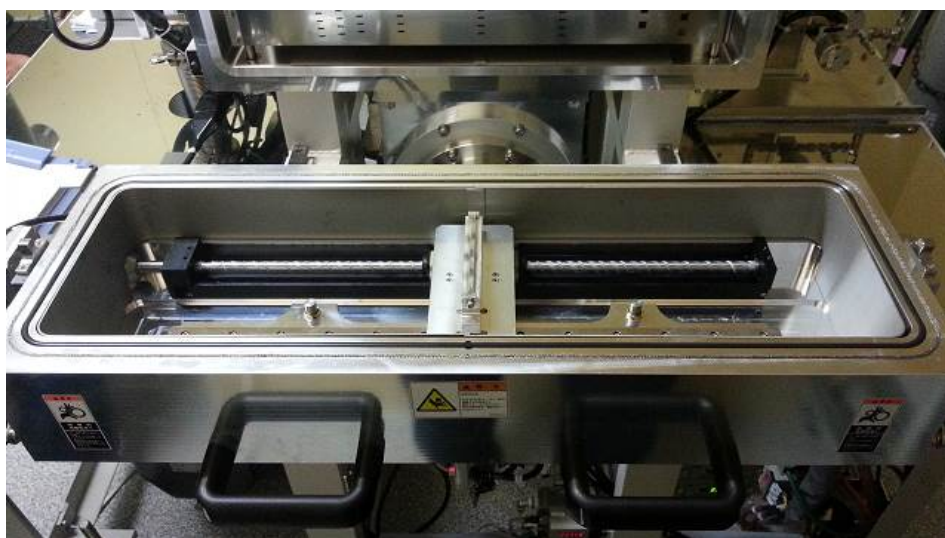


図 3：基板移動ステージ



図 4：基板シャッター



図 5：ターゲット（P-GAN）およびシャッター



図 6：P-GAN



図 7：ターゲット部



図 8：チャンバー内部



図 9：ターボ分子ポンプ



図 10：ロータリーポンプ



図11：電離真空計

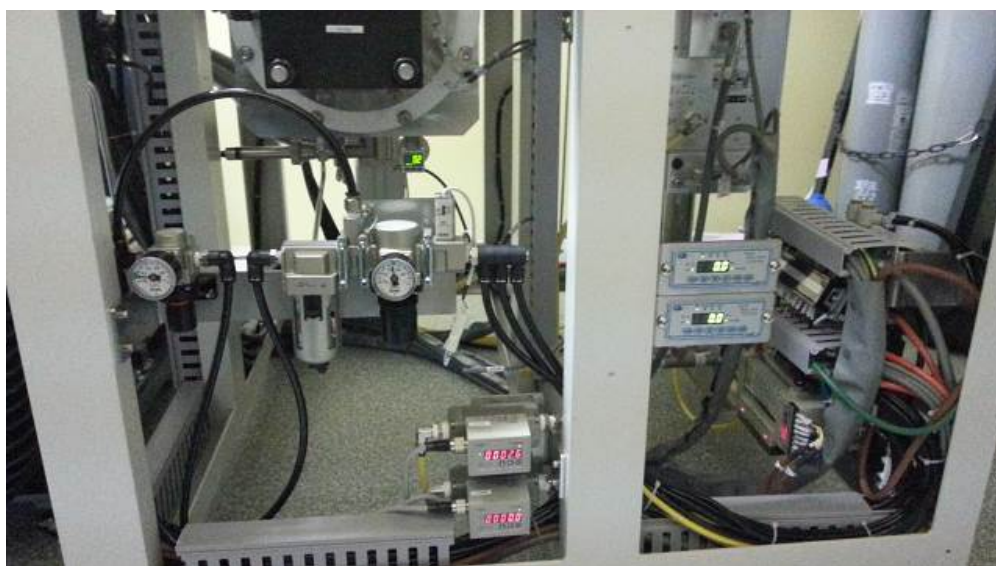


図12：圧力、流量表示計器



図 13：制御盤



図14：エアコンプレッサーおよびチラー



図 15. TRANSFER 画面



図 16. SPUTTER 画面



図 17：制御画面 (SETTING)



図 18：制御画面 (ALARM)

2-1-3 スパッタ装置性能評価

① 成膜精度の確認

目標とする成膜精度が達成できていることの確認を行った。サンプル上に Pd、新材料 A、材料 B、PTFE 保護膜をそれぞれ成膜し、目標値に対してどの程度の誤差が生じるか測定を行った。測定結果を下記に示す。

【条件】

サンプル仕様 : Si ウェハ 10mm 角基板
成膜枚数 : 2 枚
使用機器 : AFM 原子間力顕微鏡 [型式 : SPI-3800]

【結果】

表 2. 膜厚測定結果

材料	スパッタ条件		測定結果			
	ガス流量 [ml/min]	電源出力 [W]	目標範囲 [nm]	1枚目 (誤差)	2枚目 (誤差)	判定
Pd	75	DC10	±1.00	-0.65	-0.32	OK
材料B	75	DC30	±1.00	+0.74	+0.57	OK
新材料A	75	DC30	±1.00	+0.78	+0.28	OK
PTFE	100	RF50	±10.00	+6.89	+6.97	OK

結果として、Pd、新材料 A および材料 B は最大誤差+0.78[nm] (目標値±1nm)、PTFE は最大誤差+6.89[nm] (目標値±10nm 以内) となった。よって、開発目標「【2-1】Pd 触媒薄膜-水素吸蔵材料薄膜界面制御 (Pd 触媒薄膜の多段階スパッタリング制御)」、「【2-2】Pd 触媒薄膜層-水素吸蔵材料薄膜-中間材料薄膜層 (例: Nb 薄膜層) の形成、同時スパッタリング成膜技術」および「【2-3】膜酸化防止及び高濃度水素による部分水素化層発生防止用 高分子系フッ素蒸着膜の成膜」の成膜精度については目標を達成できた。効果等の結果詳細については、次章「真空蒸着で製造された水素検知薄膜の感度・反応性・耐久性向上」にて記載する。

② ターゲット・基板連動シャッター機能の性能確認

複数の材料を同一バッチで製造できることの確認を行った。水素センサの成膜部分であるレンズアレイに、フルオートで3チャンネル分の成膜を行った。使用した材料および成膜結果を下記に示す。

【成膜材料】

チャンネル 1	:	Pd 単層	40[nm]
チャンネル 2	:	新材料 A 合金	20[nm]
チャンネル 3	:	新材料 A 合金	100[nm]

【結果】

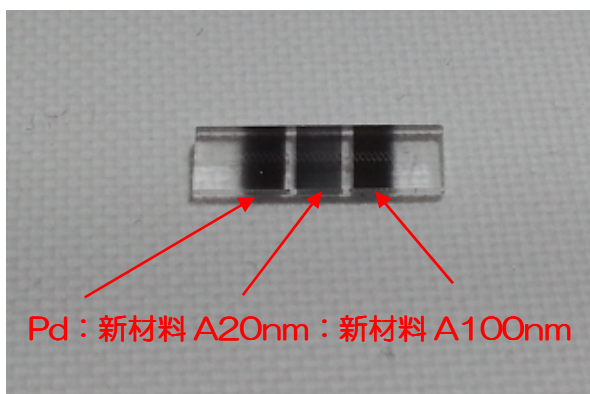


図 19. 複数チャンネル同時成膜

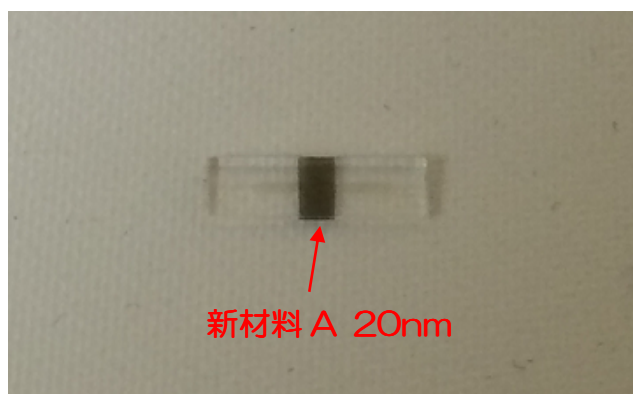


図 20. 単チャンネル成膜

結果としてチャンネル間での重なりや位置ずれもないことが確認できた。また、複数チャンネル（3チャンネル同時）と単チャンネル（1チャンネル）も選択して成膜することが可能であり、成膜状態も同一であった。よって、「1. 同時複数材料/組成蒸着膜製造技術（ターゲット・基板連動シャッター機能）の開発」は目標である「3チャンネル対応」を達成できた。

③ 成膜過程での酸化の制御

スパッタ装置X方向（図21）のワーク移動速度の向上を行い、成膜過程における酸化の制御を行った。モーターを変更したことにより、目標移動速度 40[mm/s]に対し 97.6[mm/s]まで向上させることに成功した。この改造後に製膜を行った新材料 A 合金薄膜（Pd 触媒）の反応速度を図 22 に示す。反応速度はレーザー光源からの光を膜に透過させ、その透過状態の変化をフォトダイオードにて受光し測定を行った。

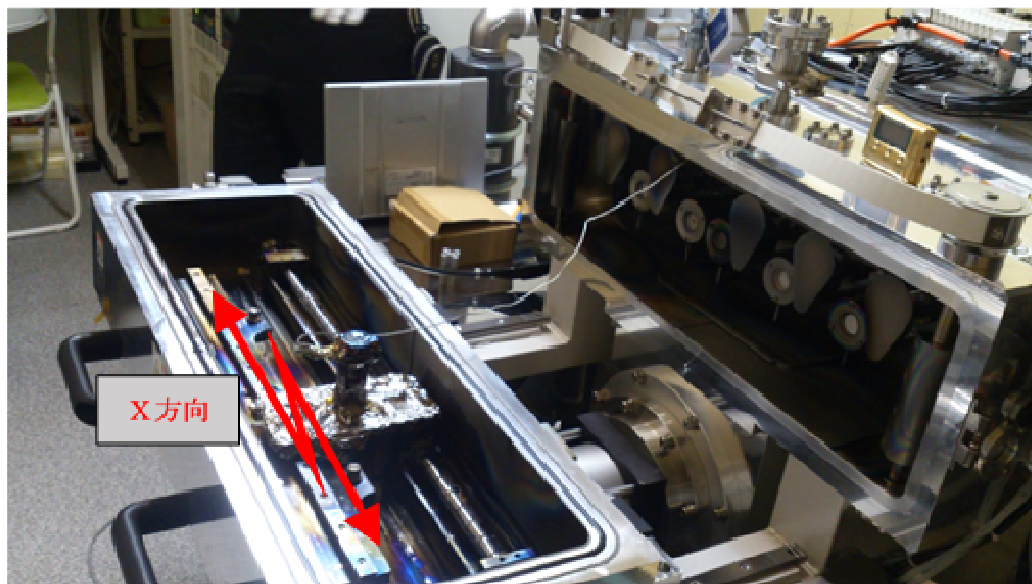
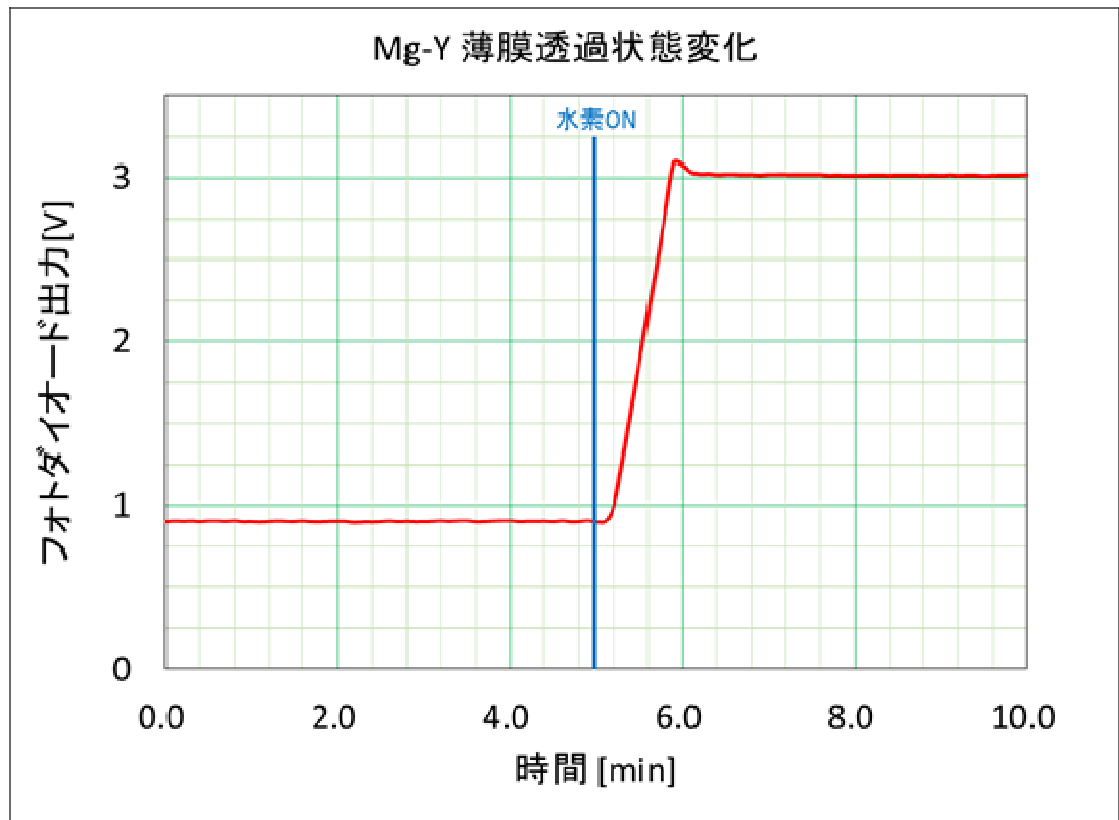


図 21. ワーク移動方向

【条件】

サンプル仕様	: ガラスプレート基板 (t=1.1[mm])
成膜仕様	: 新材料 A 20[nm] - Pd 4[nm]
光源	: S1FC1310 (THOLABS)
フォトダイオード	: S1226-5BQ (浜松ホトニクス)

【結果】



図

図 22. 100%水素による反応

結果として、1[s]以内に反応が確認でき、開発目標とした応答速度 1[s]以下は、十分に達成できた。

2-1-4 今後の課題

本スパッタ装置の開発により、複数の材料、複数の組成膜の製造を同一バッチ内で可能とすることができた。また、装置性能評価により技術目標を全て達成していることが確認できた。

ただし、本スパッタ装置にて成膜した合金薄膜の分析結果により、結晶化している部分も確認できた。この結晶化を抑制することにより、さらなる反応速度の向上が見込まれる。そのため、結晶化防止対策を主目的とした補完研究を来年度より実施し、性能および信頼性、安定性を向上させる。

2-2 「真空蒸着で製造された水素検知薄膜の感度・ 反応性・耐久性向上」

九州計測器株式会社	岩倉 宗弘
	吉富 靖典
	大崎 頌太
株式会社アツミテック	内山 直樹
	金井 友美
	原田 和美
独立行政法人産業技術総合研究所	吉村 和記

2-2 真空蒸着で製造された水素検知薄膜の感度・反応性・耐久性向上

2-2-1 Pd触媒薄膜－水素吸蔵材料薄膜界面制御（Pd触媒薄膜の多段階スパッタリング制御）

2-2-1-1 開発目的と目標

Pd（パラジウム）触媒の成膜条件を制御することにより、水素検知薄膜の感度・反応性・耐久性の向上を図る。水素吸蔵、放出速度に対してPd触媒膜での水素解離性能が起因しており、水素吸蔵材料層へのPd触媒材料の入り込み方（界面分散状態）や、Pd触媒層の密度により水素放出性能が大幅に変化することを確認している。本研究では、Pd触媒薄膜と水素吸蔵材料薄膜界面のPd分散状態制御、Pd触媒層の最適密度の選定を目的に多段階スパッタリング制御を行い水素に対する反応、応答速度の向上を行う。

表 3. 開発目標

項目	目標
②-1Pd触媒薄膜－水素吸蔵材料薄膜界面制御 (Pd触媒薄膜の多段階スパッタリング制御)	±1nm 以内

2-2-1-2 研究成果

【Mg-Ni 系材料】

㈱アツミテックでは、既存装置におけるPd触媒の成膜条件制御により1nmレベルでの成膜技術を構築し、Pd触媒膜厚精度±1nmを目標通り達成し、感度・反応・耐久性の向上を図った。さらに、多段階スパッタリング制御を可能とし、Pd触媒膜1.6nm+1.6nmの2層構造の成膜において、最大透過率（ダイナミックレンジ）、及び、戻り（脱水素化）速度の向上を確認した。結果を図23に記す。

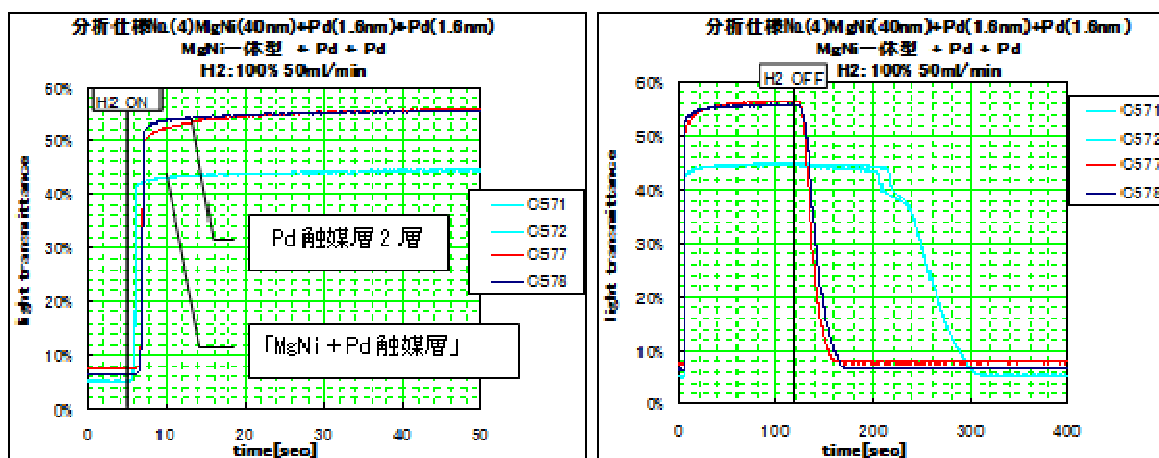


図 23. 「MgNi+Pd 触媒 2 層」光学（透過率）特性

Pd 触媒膜単層と、Pd 触媒膜 2 層の場合の膜構造を確認するため、透過電子顕微鏡（以下、「TEM」とする）観察をおこなった。その結果、Pd 触媒膜単層構造では、緻密な膜が形成されているのに対し、Pd 触媒膜 2 層構造では、1 層目が緻密で、2 層目は多孔質な状態となっている事が観察された。図 24 に Pd 触媒膜単層構造の TEM 画像を、図 25 に Pd 触媒膜 2 層構造の TEM 画像を記す。

C256 Pd/Mg₆Ni/Si

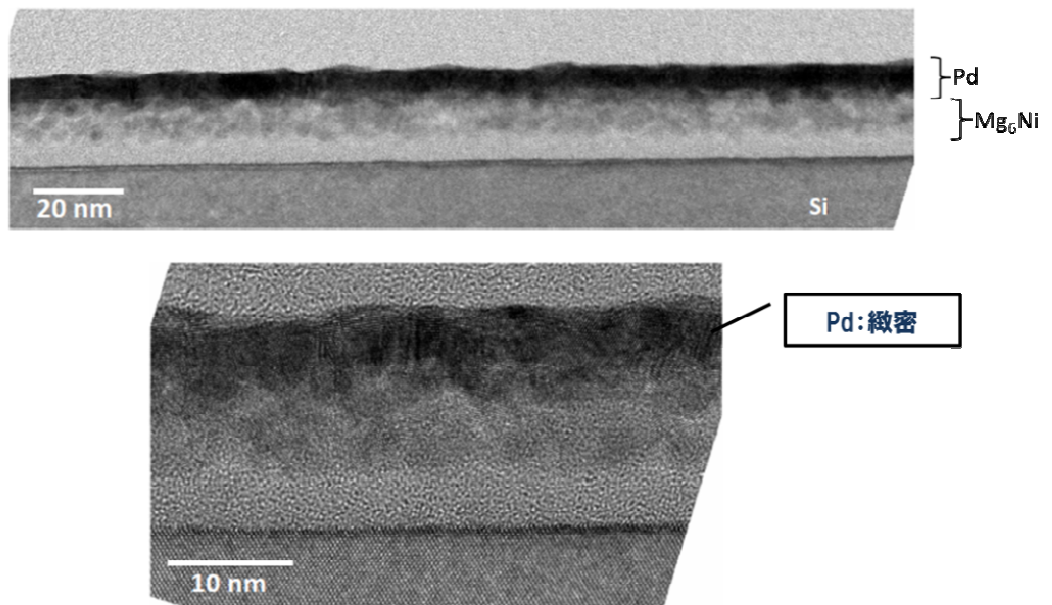


図 24. Pd 触媒膜単層構造 TEM 画像

C249 Pd/Pd/Mg₆Ni/Si

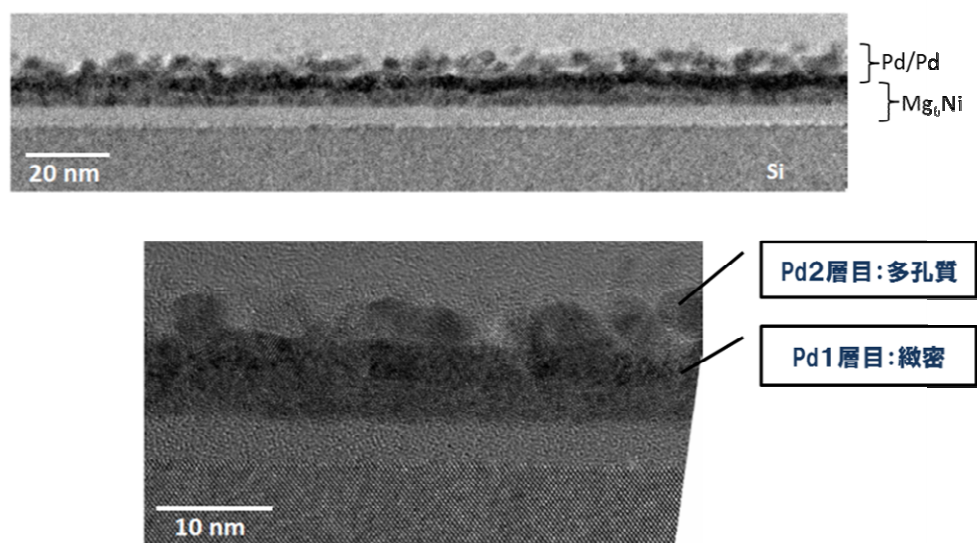


図 25. Pd 触媒膜 2 層構造 TEM 画像

緻密な Pd 触媒層が水素吸蔵材料薄膜の酸化防止膜として働いており、Pd 触媒膜 2 層構造に見られる多孔質な層は、表面積の増加により Pd 触媒膜の水素解離性能を向上させていると考えられる。Pd 触媒膜は、酸化防止膜としての機能以外に、繰返しの水素検知（水素化）による Mg 析出の抑制効果も持っている。緻密な Pd 触媒膜を厚くする事は、水素検知時の最大透過率の低下を招くが、耐久性の向上につながる。また、多孔質層は緻密でない為、耐久性は低下するが、水素解離性能を向上させる。Pd 触媒膜の制御を可能とした事により、要求される水素検知性能、環境、に応じた提案をしていく事が可能となった。今後、実使用環境下での試験を進め、Pd 触媒膜多段スパッタリングによる多孔質層の必要性を決定する。

【新材料 A】

Mg-Ni 系材料の研究開発と並行して、産業技術総合研究所（以下、「産総研」とする）にて Mg を核に、Ti、Y 等の組成別評価を行い、耐久性に優れる新材料 A を見出した。4%水素を使用した水素化、脱水素化の繰り返し（スイッチング）耐久の結果を図 26 に記す。

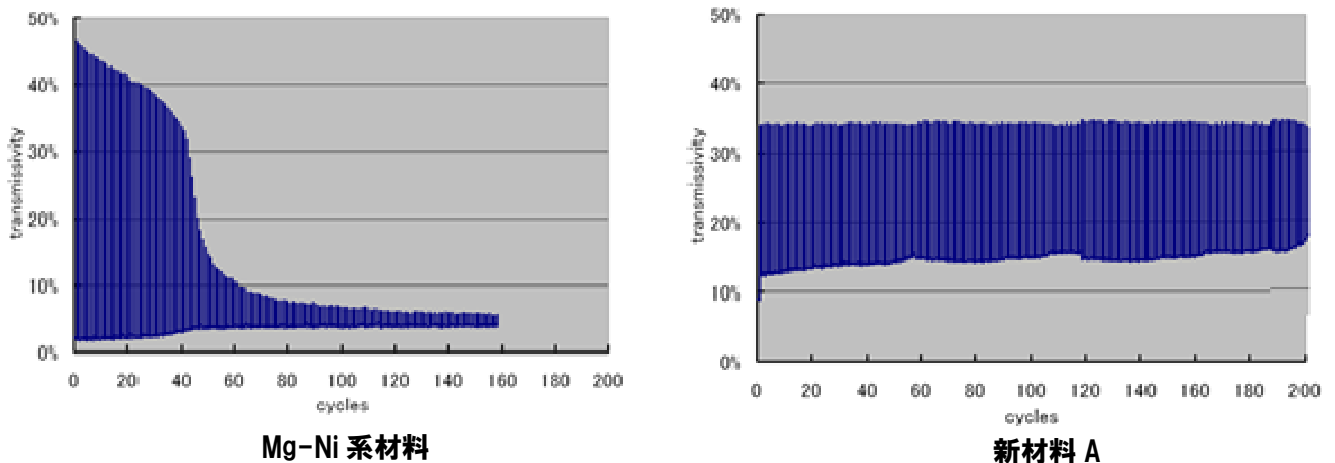


図 26. Mg-Ni 系材料、新材料 A スwitching 耐久

新材料 A は、初期の性能を保持したまま、水素化、脱水素化の繰り返し（スイッチング）のサイクル回数：200 回以上の耐久性を有し、Mg-Ni 系材料の3倍以上となった。

また、(株)アツミテックでは、産総研にて高耐久性が確認された新材料 A の水素検知に適した組成比最適化と、Pd 触媒膜評価や中間層評価を進めた。産総研にて検証された新材料 A に対する Pd 触媒膜：7nm の膜厚を、さらに薄膜化し低コスト化する為、Pd 触媒膜削減の検証を進めた。本結果は、中間層（材料 B）を含めた仕様となる為、結果詳細については、次項「2-2-2 Pd 触媒薄膜層-水素吸蔵材料薄膜-中間材料薄膜層」にて詳しく記載する。

2-2-2 Pd触媒薄膜層－水素吸蔵材料薄膜－中間材料薄膜層

(例：Nb 薄膜層) の形成、同時スパッタリング成膜技術

2-2-2-1 開発目的と目標

Pd 触媒薄膜層と水素吸蔵材料薄膜層の界面制御を更に発展させ、水素透過材料を中間層に配置し、水素に対する反応、応答速度の向上と耐久性の両立を図る。具体的には、スパッタリング成膜での中間層材料の選定、中間層膜厚の最適化および管理幅の設定を行う。

表 4. 開発目標

項目	目標
②-2 Pd 触媒薄膜層－水素吸蔵材料薄膜－中間材料薄膜層 (例：Nb 薄膜層) の形成、同時スパッタリング成膜技術	±1nm 以内

2-2-2-2 研究成果

【Mg-Ni 系材料】

(株)アツミテックでは、既存装置にて、Nb 中間材料薄膜層（以下「Nb 中間層」とする）の優位性、および膜厚精度±1nm を目標通り達成した。Mg-Ni 系材料における Nb 中間層の優位性を示すグラフを図 27 に示す。

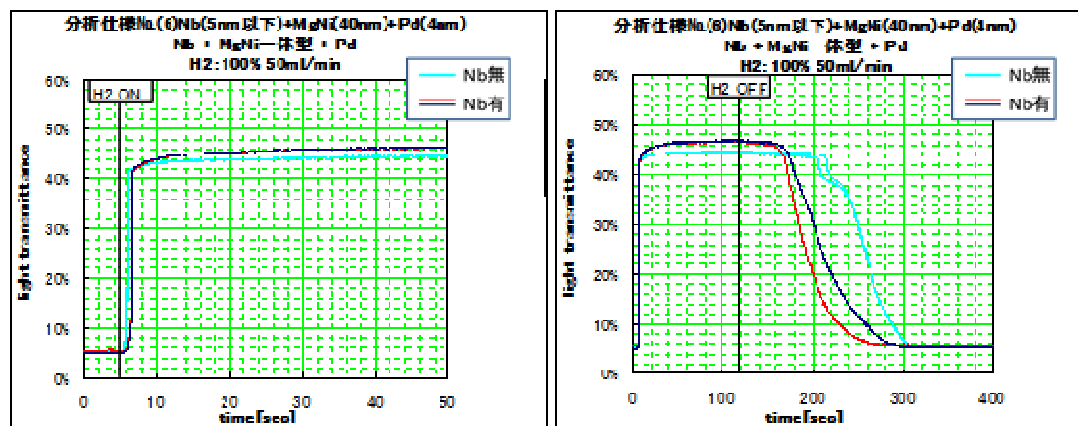


図 27. 「MgNi+Nb 中間層+Pd 触媒」光学（透過率）特性

さらに、Nb 中間層を入れたサンプルに対する Pd 触媒膜 2 層構造の効果を確認した結果、前項「2-2-1」で確認した結果と同様に、感度、及び、戻り速度が向上した。結果を図 28 に記す。

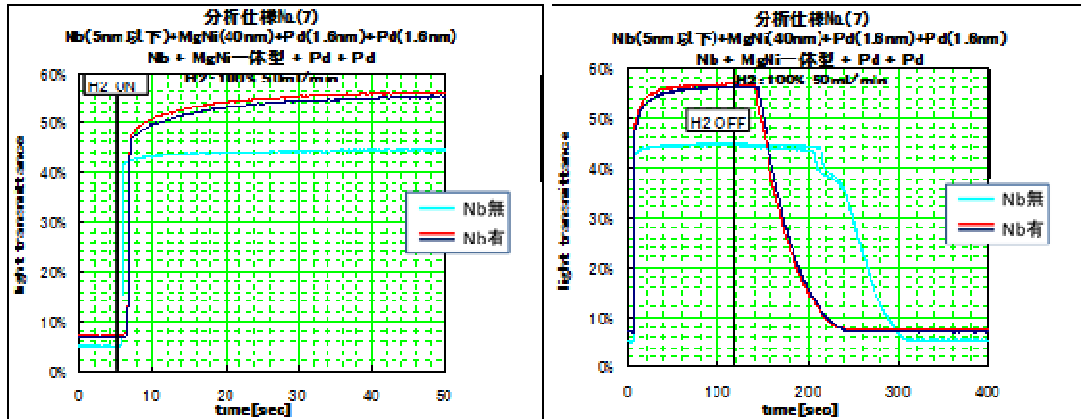


図 28. 「MgNi+Nb 中間層+Pd 触媒膜 2 層構造」光学（透過率）特性

【新材料 A】

新材料 A が水素化、脱水素化の繰り返し（スイッチング）耐久で Mg-Ni 系に対して大幅に耐久性が向上する事を前項「2-2-1」にて報告した。ただし、新材料 A の特徴としては Mg-Ni 系に対して戻り（脱水素化）が遅い事が挙げられる。また、Mg-Ni 系において効果のあった、Nb 中間材料に相当する新規材料探索を行った。その結果、図 29 のように、新材料 A においては、中間層ではなく、Sc を分散させることで、戻り（脱水素化）特性が向上する事を確認した。

【仕様】

- 【リファレンス (Scなし)】新材料A (50nm) +Pd (7nm)
- 【Sc25W】新材料A_Sc分散 (5Xnm) +Pd (7nm) ※Sc含有約4.5nm
- 【Sc30W】新材料A_Sc分散 (5Xnm) +Pd (7nm) ※Sc含有約8.2nm
- 【Sc40W】新材料A_Sc分散 (5Xnm) +Pd (7nm) ※Sc含有約8.96nm
- 【Sc50W】新材料A_Sc分散 (5Xnm) +Pd (7nm) ※Sc含有約10.05nm

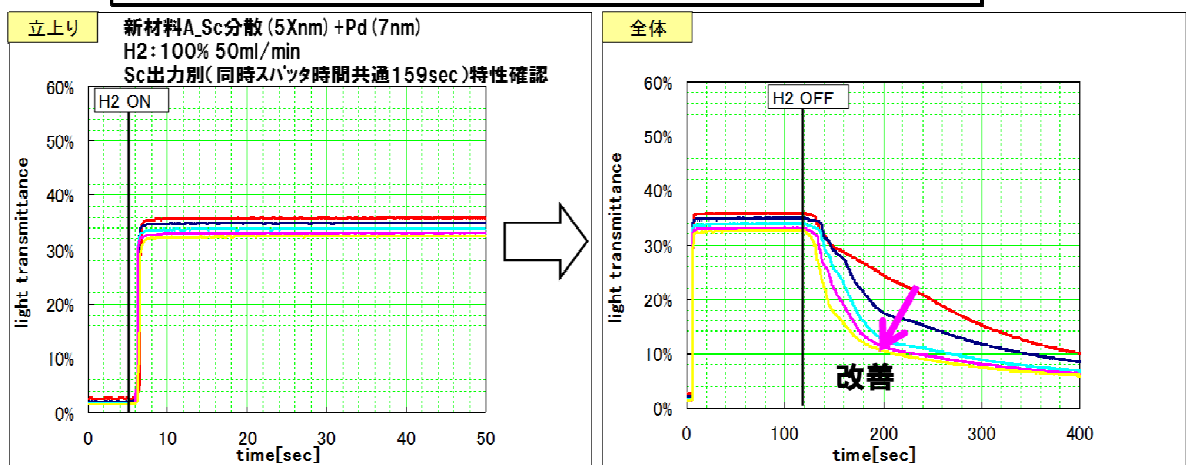


図 29. 「新材料 A + Sc 分散」光学（透過率）特性

新材料 A のもう一つの特徴として、最大透過率（ダイナミックレンジ）が低い

事が挙げられる。改善の為に有効な中間層として、産総研にて検証された中間層（材料 B）の検証を行った。その結果、Pd 触媒膜：7nm から 4nm への削減と合わせ、水素反応時の最大透過率が向上した。図 30 に評価に使用したサンプルの膜構造模式図を、図 31 に評価結果のグラフを記す。

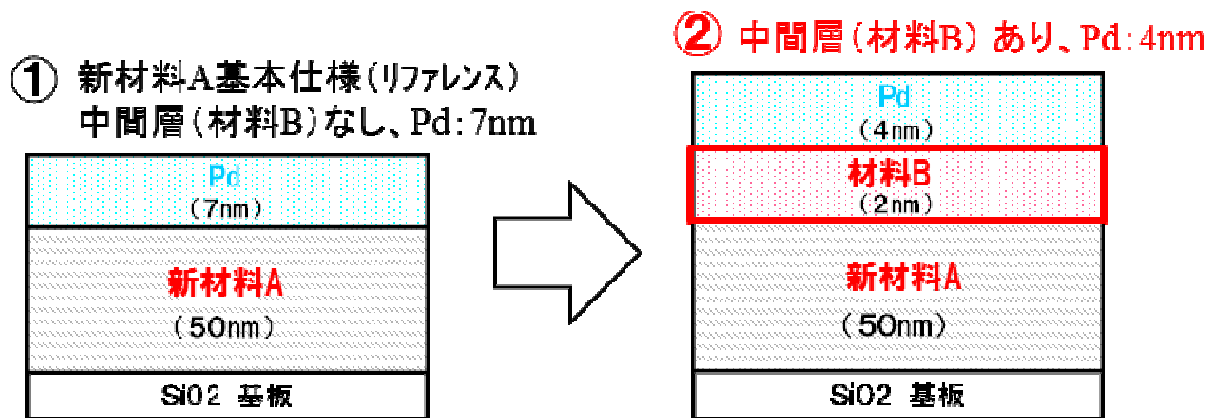


図 30. 膜構造模式図

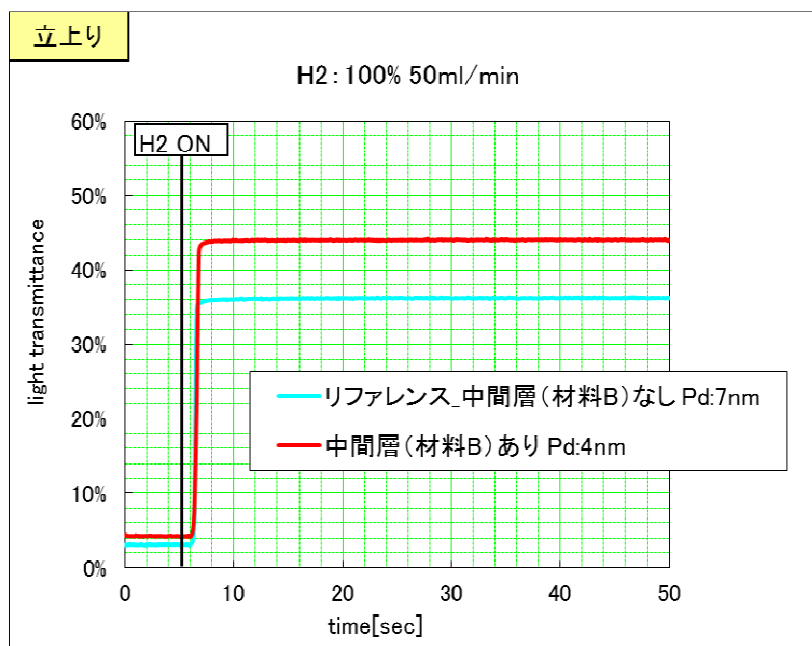


図 31. 「新材料 A+中間層（材料 B）+Pd 触媒」光学（透過率）特性

新規材料である新材料 A において新材料 A の組成比、Pd 触媒膜、分散材料、中間層を決定してきたが、水素検知（水素濃度別）に適した膜厚を設定する必要がある。

水素濃度別試験を行う為には、水素拡散の影響を受けず、一定の水素濃度を保つ事が可能な測定環境が求められる。そこで、真空配管を利用したチャンバー式の「水素濃度別分光特性測定装置」を製作した。装置の模式図を図 32 に、外観写真を図 33 に示す。

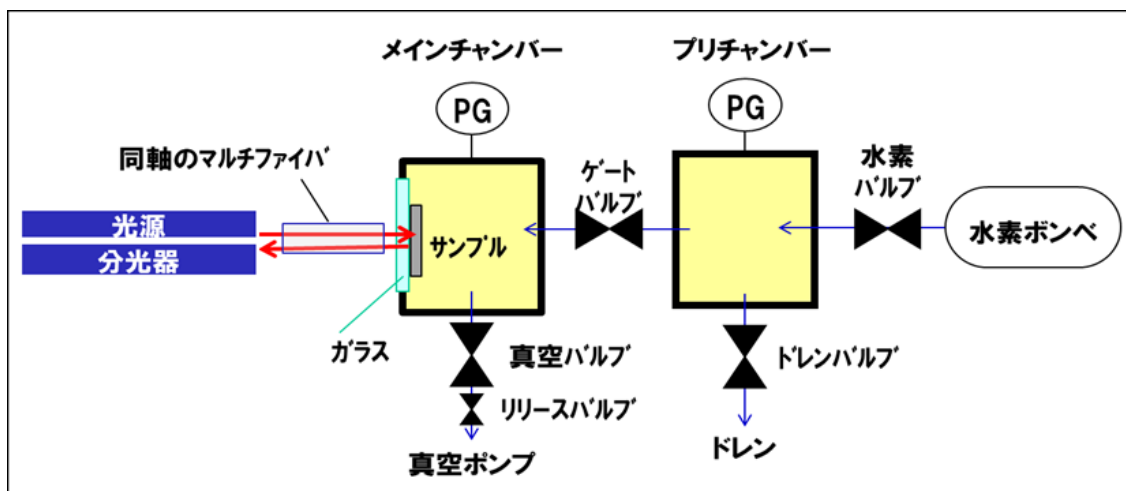


図 32. 「水素濃度別分光特性測定装置」 模式図

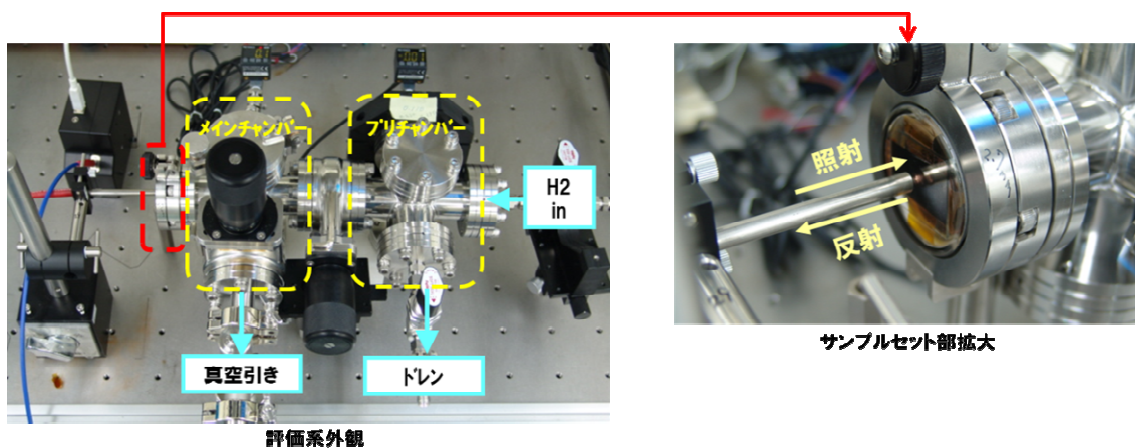


図 33. 「水素濃度別分光特性測定装置」 外観写真

【測定方法】

- ①チャンバー内に測定サンプルを設置し、メインチャンバー、プリチャンバー内を真空状態にする
- ②プリチャンバーのみに任意の濃度の水素を一定圧になるまで注入する
- ③メインチャンバーとプリチャンバーの間のゲートバルブを開ける
- ④真空だったメインチャンバーにプリチャンバーの水素が流れこみ、サンプルが水素に暴露される
- ⑤上記④と同じタイミングでサンプルの変化（反射率）測定を開始する

チャンバー内に測定サンプルを設置する為、光学測定方法は、透過率式ではなく、反射率測定とし、反射光の測定は分光器にて行った。図 34 に分光特性グラフを示す。なお、以降の結果は、反射量が多い 550nm の波長領域で評価を行った。

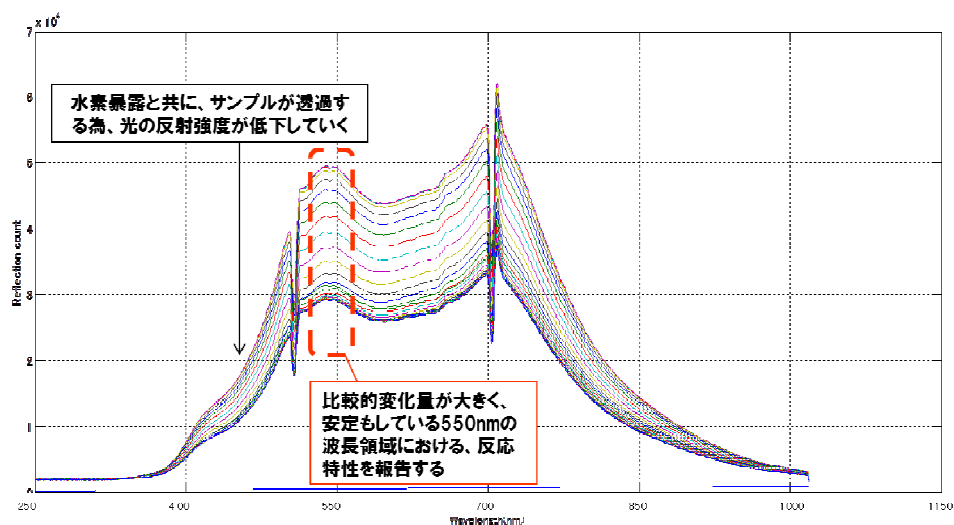


図 34. 「新材料 A + Pd」分光特性（100%H2）

図 35 に 100%水素への反応特性のグラフを記す。1 秒で 50%以上反射率変化しており、1 秒以内での判定が十分可能である。

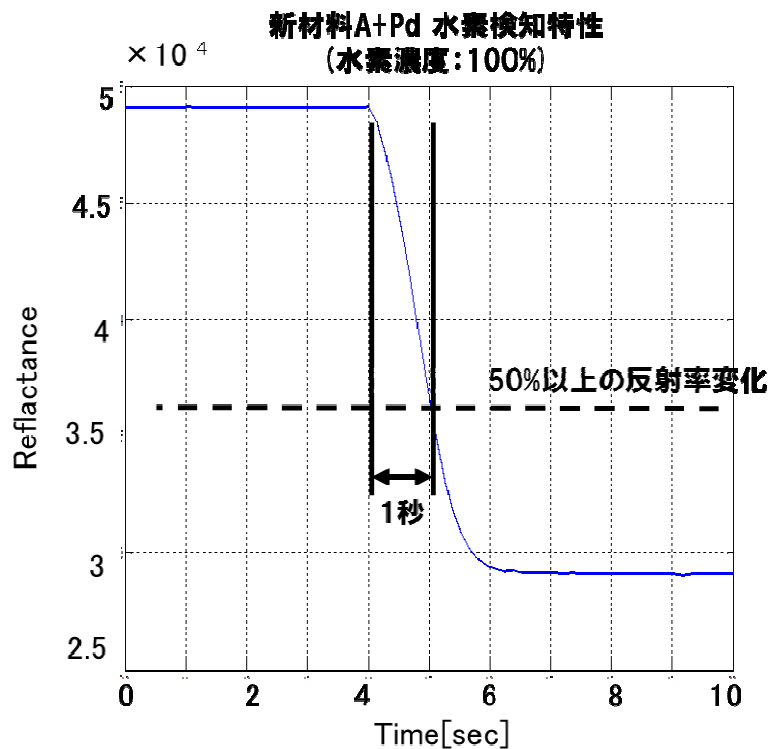


図 35. 「新材料 A + Pd」反応特性

同様に、水素濃度別に反応特性を確認した。結果を図 36 に示す。水素濃度 1%

未満に対しては、膜厚をさらに薄くする、前述の中間層（材料 B）を利用する、さらには、システムとして多重反射を利用することにより、十分検知が可能であると考えられる。

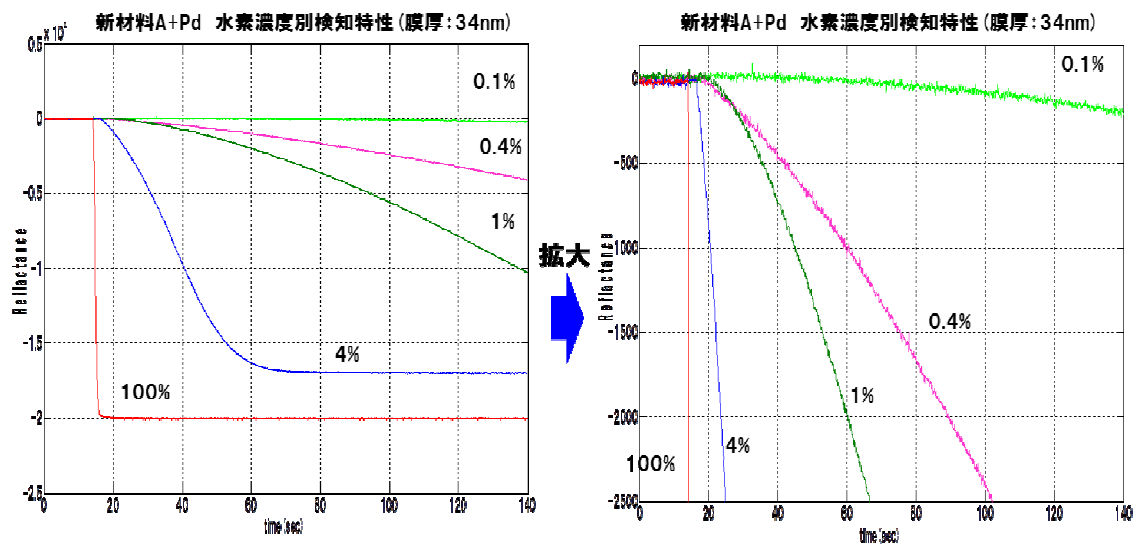


図 36. 「新材料 A + Pd」 水素濃度別 反応特性

新材料 A の膜厚の効果を確認する為に、0.4%水素に対する反応特性を測定した。
図 37 のように、薄膜化の効果が十分確認された。

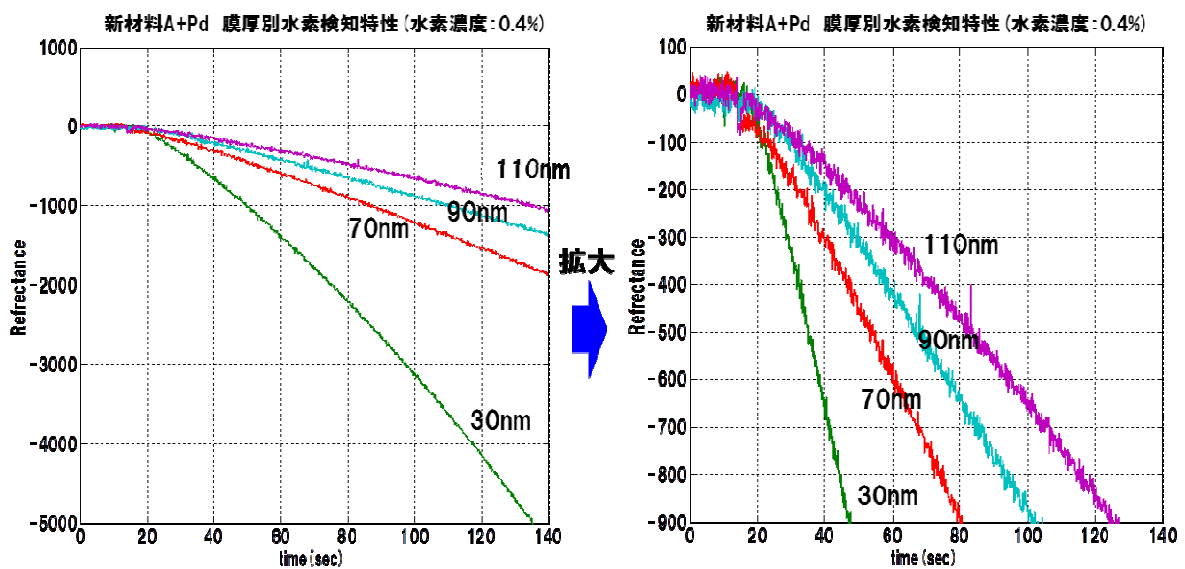


図 37. 「新材料 A + Pd」 新材料 A 膜厚別 反応特性 (0.4%水素)

2-2-3 酸化防止膜及び高濃度水素による部分水素化層発生防止用

高分子系フッ素蒸着膜の成膜

2-2-3-1 開発目的と目標

高分子系フッ素コート膜の成膜条件を検討する。これまでに、フッ素膜を形成することにより大気中の酸化防止性能が向上していることが確認されているが、コート膜が水素に対する反応や応答速度を低下させる要因にもなっている。このため、本研究では高分子系フッ素膜を真空蒸着技術によりナノ薄膜化する事により大気中の酸化防止、及び高濃度水素に対する部分水素化層を防止することを目指す。

表 5. 開発目標

項目	目標
水素検知膜の耐久性	繰返し 200 回以上
使用期間	1 年間以上

項目	目標
②-3 膜酸化防止及び高濃度水素による部分水素化層発生防止用 高分子系フッ素蒸着膜の成膜	±10nm 以内

2-2-3-2 研究成果

フッ素膜の成膜条件調査の結果、蒸着による変形がなく、フッ素膜の形成が可能となることを確認した。それを踏まえ、センサ材料にフッ素蒸着膜を付加し、機能・性能・耐久性の確認を行い、目標である水素検知膜の耐久性200回以上を達成した。目標達成の為の成膜条件の最適化においては、膜の構造・膜厚(密度)・材料劣化等の分析・評価を行った。使用期間については、デシケータ内の一定環境下において1年以上の継続評価を実施し、水素に対する応答性に問題ないことを確認した。

また、これまでに得られた知見をもとに、九州計測器が使用する「MC 光導波基板製造装置」にその成膜パラメータを反映、最適化し、目標値である薄膜制御±10nm 以内を達成した。詳しくは、前項「2-1-3」に記載の通りである。

2-2-4 今後の課題

本研究で開発した水素検知器の実環境下（ユーザが提供する実環境下を含む）での実証試験を実施する。

2-3 「マルチチャンネルスラブ光導波路（水素検知） 部の設計および最適化」

九州計測器株式会社	岩倉	宗弘
	吉富	靖典
	大崎	頌太
独立行政法人産業技術総合研究所	松田	直樹

2-3 マルチチャンネルスラブ光導波路（水素検知）部の設計および最適化

2-3-1 開発目的と目標

水素検知部として、サブテーマ①、②で開発した合金薄膜を用い、高速かつ高感度に応答するための多重反射型光学デバイス（センサチップ）を開発することを目的とする。

センサチップの構造は、通信規格用の光ファイバを既存技術である光ファイバアレイに専用の加工を施して接続し、ガラス片(1mm から 2mm 角)毎に製膜した水素検知部をその光ファイバアレイに接着し、水素への応答特性の異なる膜を配置することで広範囲な水素濃度範囲に対応可能なセンサチップを実現する設計とする。また、サブテーマ④-3「製品システムコストの低減」と連携し、光ファイバ関連材料の低コスト化のために、一般の光通信で利用される波長域 1310nm もしくは 1550nm の光源を利用したシステムについて検証を行う。さらに、光ファイバアレイセンサ検査器」を導入して、センサチップを通して出る光が、基準となる光強度を有しているかどうかを計測する。この計測によって、各センサの応答特性を確認する。

サブテーマ④と連携した「水素漏洩警報システム」の設計・試作に反映させ、センサデバイスとしての性能を評価する。

表 6. 開発する技術目標

項目	目標
応答速度（漏えいからの検知時間）	1 秒以下
水素検知濃度範囲	100ppm～100%
動作温度範囲	-20℃～40℃

表 7. 開発項目

項目	目標
③マルチチャンネルスラブ光導波路（水素検知）部の設計および最適化	10mm 角以下

2-3-2 アレイセンサ部の設計

① 最適な反射回数の検討のための実験

アレイセンサ部は、検知速度を上げるために複数回反射構造とした。しかしながら、反射回数を増やすと、検知速度の上昇に伴いフォトダイオードで受光する光強度が低下する。基準となる十分な光強度を得られなければ、信号がノイズに埋もれてしまい、検知は困難になる。そこで、製品化を行う上での最適な反射回数の検討を行った。

【実験条件】

- レーザー光源
S1FC1310 (Thorlabs 製)
波長：1310[nm]
出力：2[mW]
- 受光部(フォトダイオード)
S1226-5BQ(浜松ホトニクス製)
- 使用水素
濃度：100%、1%
流量：10[ml/min]
- 反射回数：1～4 回
- 調光薄膜仕様
14J-001：新材料 A(50nm)+Pd(7nm)
14J-002：新材料 A(20nm)+Pd(7nm)
- 評価用アレイセンサ（図 38）

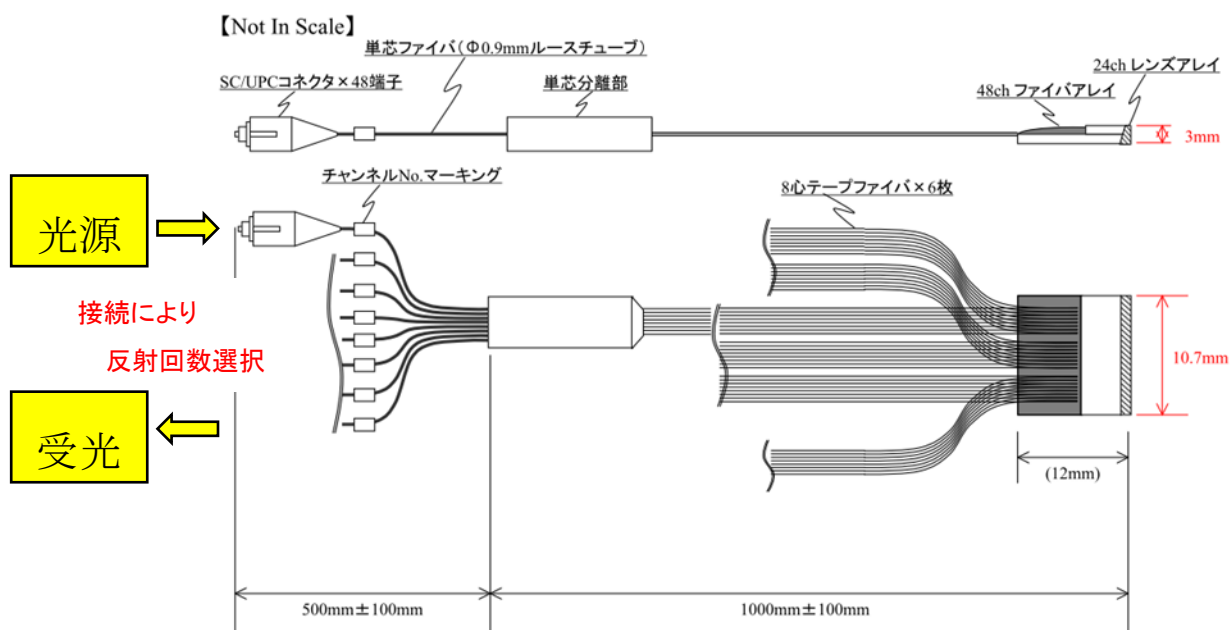


図 38. 評価用アレイセンサ

【実験方法】

調光薄膜にレーザーで光を入射し、アレイセンサからの反射光をフォトダイオードで検出する。アレイセンサの膜表面に水素を吹き付け、反射率が40%になるまでの時間を測定する。評価用アレイセンサを図39に示す。

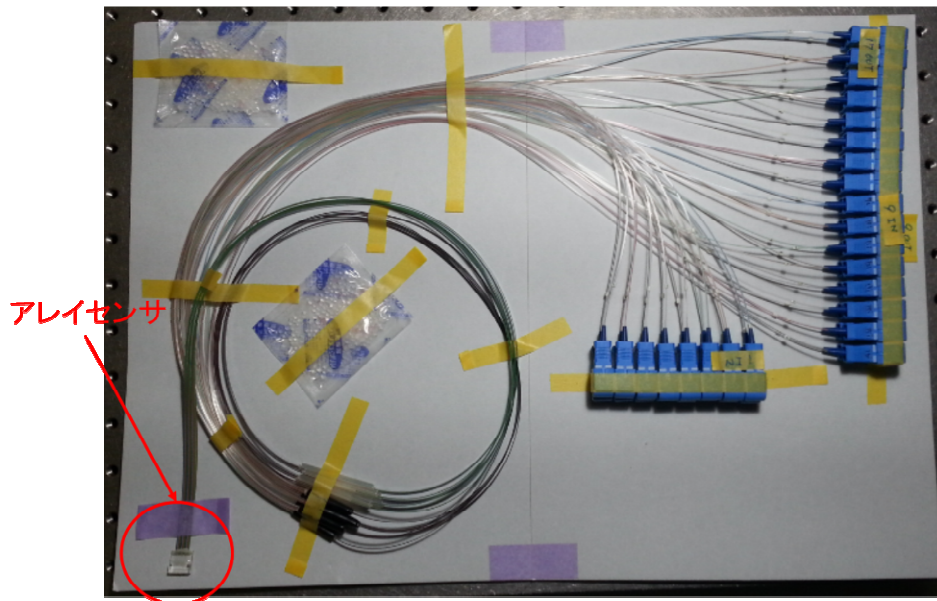


図 39. 評価用アレイセンサ

【結果】

14J-001、14J-003それぞれに、100%水素を吹き付けた結果を図40に、1%水素を吹き付けた結果を図41に示す。

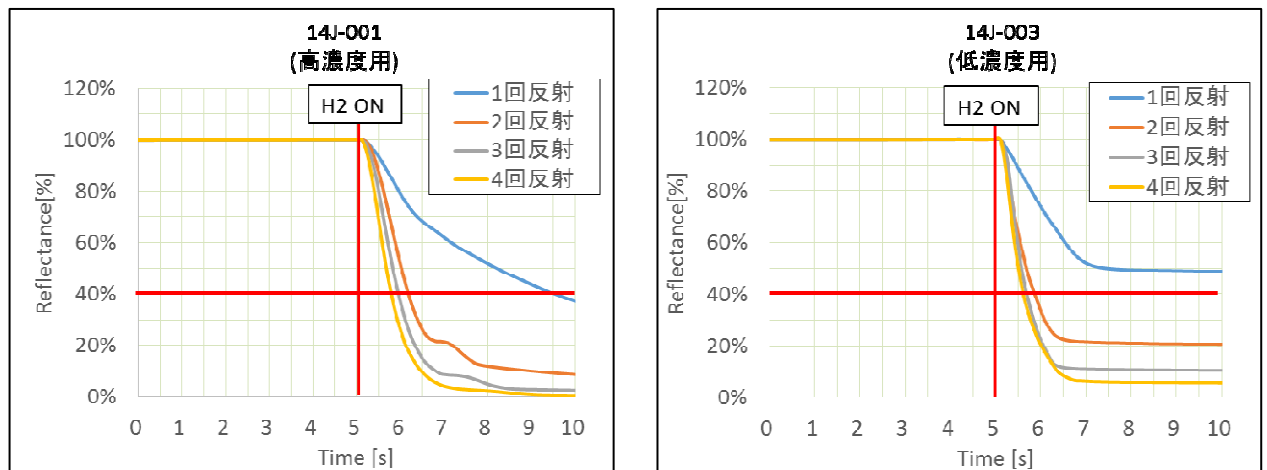


図 40. 反射回数による反射率変化（100%水素）

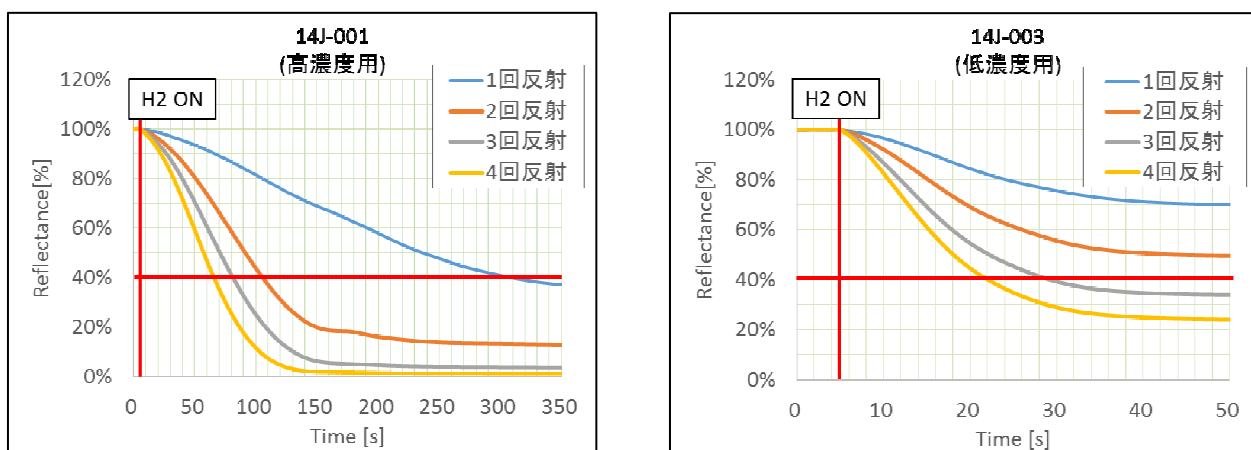


図 41. 反射回数による反射率変化（1%水素）

② 最適なセンサレイ反射回数の検討結果

それぞれの反射率が 40%以下になるまでの時間をまとめたものを表 8 に、光強度をまとめたものを表 9 に示す。

反射回数 1 回と 2 回では、反応速度に大きな差が見られる。2 回、3 回と反射回数を増やすと反応速度は大きくなるが、それに伴って受光できる光強度も低下する。このため、2 回の反射が妥当であると判断した。

表 8. 反射率 40%以下になるまでの時間

サンプルNo	水素濃度	反射回数	時間 [s]
14J-001 (高濃度用)	1%	1	308.1
		2	101.3
		3	77.0
		4	61.2
	100%	1	4.7
		2	1.3
		3	1.0
		4	0.9
14J-003 (低濃度用)	1%	1	—
		2	—
		3	24.8
		4	17.4
	100%	1	—
		2	1.0
		3	0.7
		4	0.7

表 9. 反射回数による光強度

サンプルNo	水素濃度	反射回数	光強度 [μW]		
			反応前	反応後	差
14J-001 (高濃度用)	1%	1	28.1	9.2	18.9
		2	8.4	1.1	7.3
		3	3.1	0.1	3.0
		4	1.0	0.1	0.9
	100%	1	32.6	6.6	26.0
		2	11.0	0.5	10.5
		3	3.4	0.1	3.3
		4	1.0	0.1	0.9
14J-003 (低濃度用)	1%	1	26.0	18.0	8.0
		2	7.1	3.4	3.7
		3	1.8	0.6	1.2
		4	0.5	0.1	0.4
	100%	1	25.3	12.2	13.1
		2	6.3	1.3	5.0
		3	1.7	0.2	1.5
		4	0.4	0.1	0.3

③ 製品版アレイセンサの設計

②より決定した反射回数をもとに、製品版アレイセンサの設計を行った。その構造を図 42 に、作製した製品版アレイセンサを図 43 に示す。アレイセンサのサイズは $6.5 \times 3 \times 14\text{mm}$ であるが、実際の検知部は $6.5 \times 3\text{mm}$ なので、目標の 10mm 角以下を達成できた。

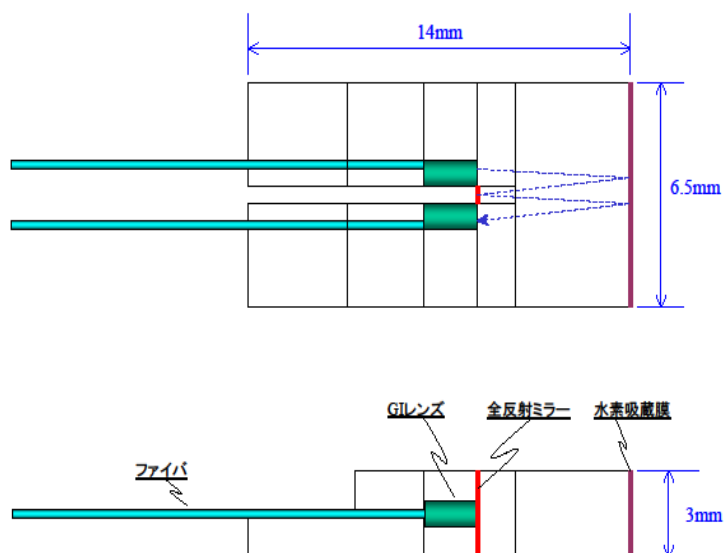


図 42. アレイセンサ完成イメージ

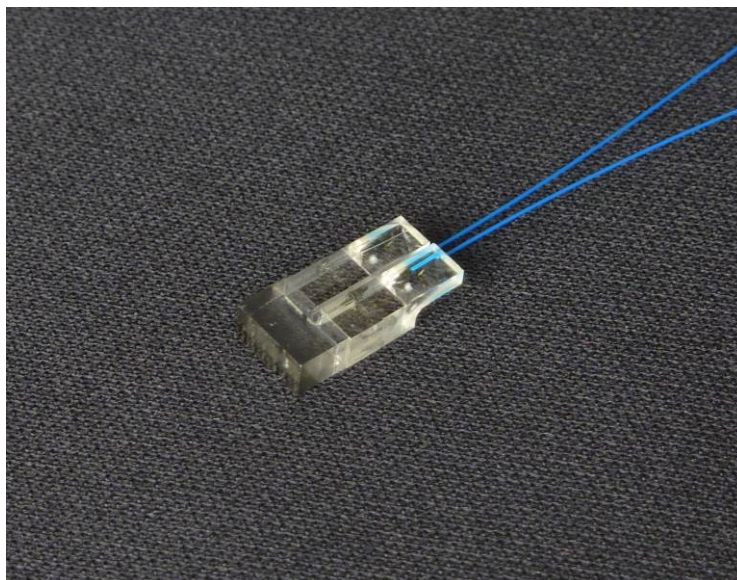


図 43. 製品版アレイセンサ

2-3-3 センサの性能確認

① 水素応答速度

目標としている検知濃度雰囲気下での水素検知が可能であるか、作製した検知器（図 44）を用いて確認した。その際、検知ソフトウェアから得られる A/D 値が 5% 変化したときに水素を検知したとした。

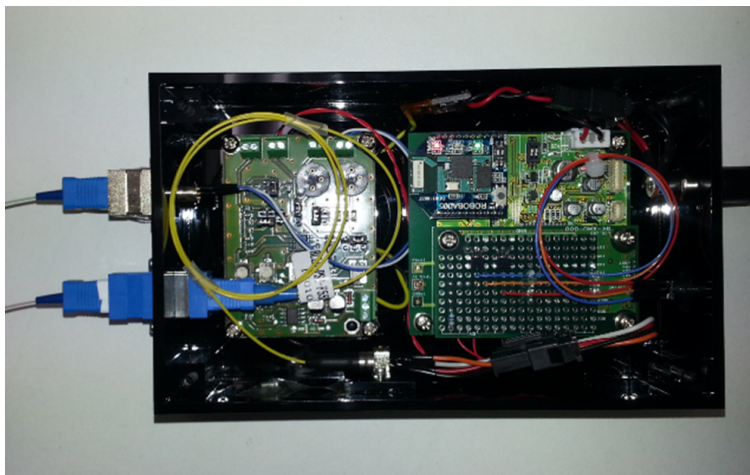


図 44. 製品版水素検知器

【実験条件】

水素流量： 50[ml/min]

調光薄膜仕様

14J-003：新材料 A(20nm)+Pd(7nm)

【結果】

100%水素雰囲気下での検知結果を図 45、0.4%雰囲気下での検知結果を図 46、100ppm 雰囲気下での検知結果を図 47 に示す。グラフ中の「A/D」は検知器の A/D 変換値、「アラーム」は 5% 変化時に 1 となる水素検知用アラームである。

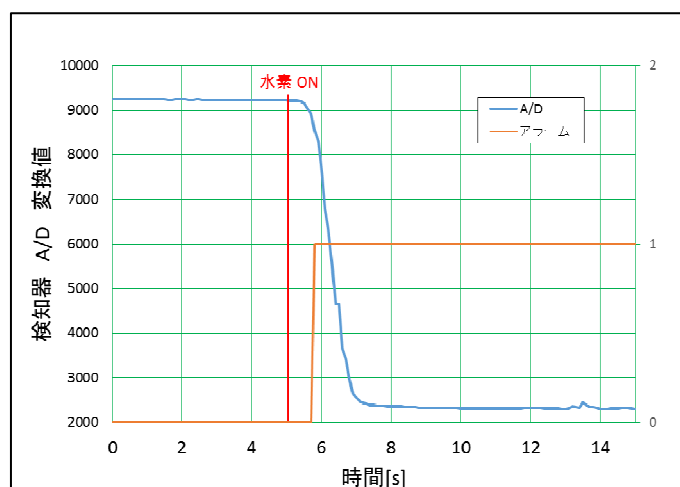


図 45. 100%水素雰囲気下における検知結果

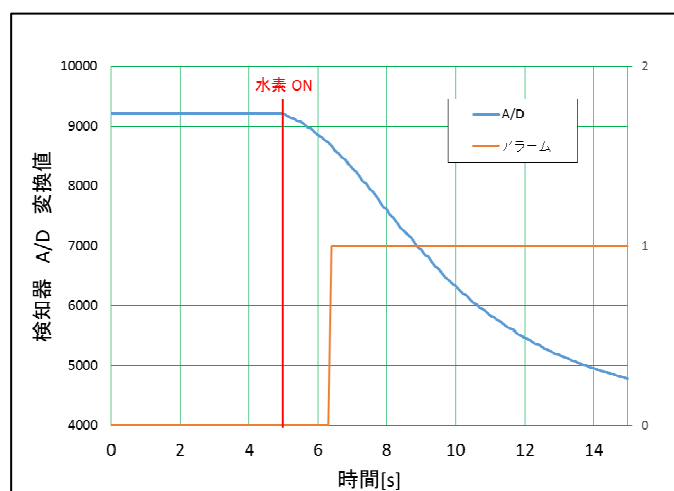


図 46. 0.4%水素雰囲気下における検知結果

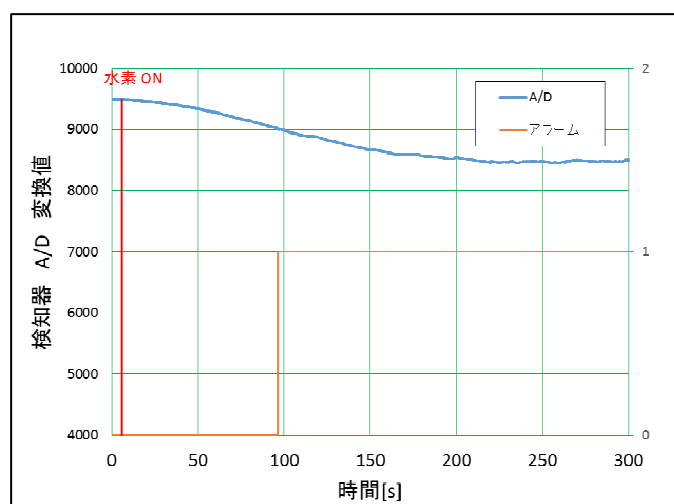


図 47. 100ppm 水素雰囲気下における検知結果

それぞれの水素濃度においてA/D値が5%変化するまでにかかった時間を表 10 にまとめる。

表 10. 水素応答時間

雰囲気水素濃度	時間[s]
100%	0.8
0.4%	1.4
100ppm	91.3

100%、0.4%、100ppm 水素雰囲気下において、それぞれ水素を検知することができた。このことから、技術目標である「100ppm～100%の水素検知」を達成できた。また、100%水素製品版検知器において「水素漏洩からの検知時間 1 秒以下」を達成した。

② 温度変化によるセンサ性能への影響

作製したアレイセンサ性能の温度変化による影響を、作製した検知器を用いて確認した。4-3-1と同様に A/D 値が 5% 変化したときに水素を検知したとした。

【実験条件】

使用水素

濃度：100%

流量：50[ml/min]

調光薄膜仕様

14J-001： 新材料 A(50nm)+Pd(7nm)

恒温器：VTEC18-1

フリーザー：GS-1356HC

【結果】

40℃での検知結果を図 48 に、-20℃での検知結果を図 49 に示す。

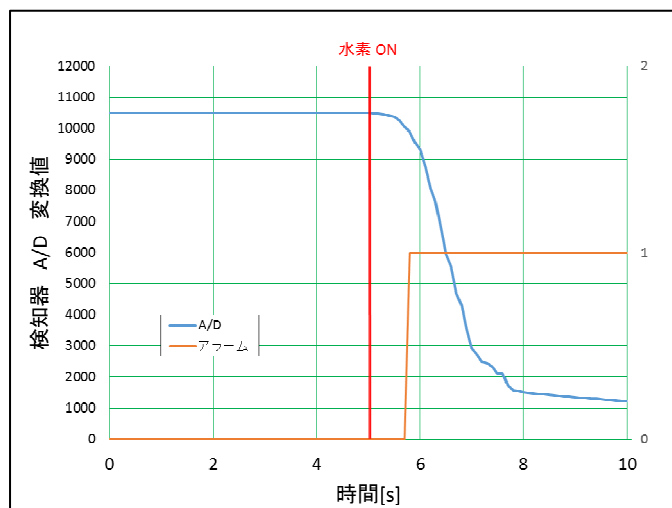


図 48. 40℃における水素検知結果

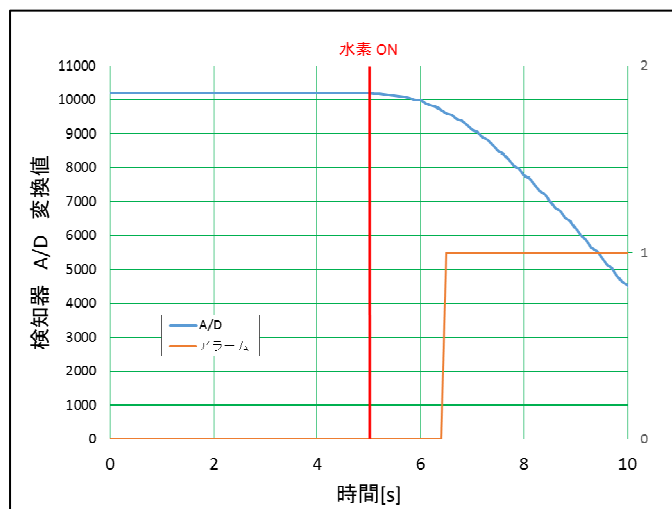


図 49. -20℃における水素検知結果

40℃と-20℃において A/D 値が 5%変化するまでにかかった時間を表 11 にまとめると。

表 11. 温度による 5%反応時間

温度[℃]	時間[s]
-20	1.5
40	0.8

40℃、-20℃においてそれぞれ水素を検知することができた。このことから、技術目標である-20℃～40℃の動作範囲においての水素検知を達成できた。

2-3-4 今後の課題

マルチチャンネルスラブ光導波路（水素検知）部の反射回数実験によって、最適なアレイセンサの構造を検討し、10mm 角以下の製品版アレイセンサを作製することができた。また、作製した検知器を用いて、目標としていた検知濃度動作温度範囲での水素検知を確認することができた。

薄膜そのものの耐久性はサブテーマ②において、3年間の研究開発によって飛躍的に向上したが、最終年度に開発したセンサチップについてはその耐久性や経年劣化に対する評価がなされていない。センサチップの作製には接着剤や高分子材料を用いるために長期間メンテナンスフリーとするためにはそれらの耐久性も正確に把握しておく必要がある。

センサの取り付けについては1種の治具のみ開発したが、実際の測定環境においては様々な箇所や条件が想定されるため、現場に応じたセンサの取り付けが可能な治具をつくる必要がある。

2-4 「誤検知防止法の開発／ 最適な検知アラームシステムの検討」

九州計測器株式会社

岩倉	宗弘
友納	寿
阿部	宏和
吉富	靖典
大崎	頌太

2-4 誤検知防止法の開発／最適な検知アラームシステムの検討

2-4-1 開発目的と目標

本事業で開発する水素検知システムの特長は、一つのセンサチップに、水素に対する応答特性が異なる複数の水素検知薄膜を有することで、各水素検知膜の弱点を相互に補いながら、水素濃度が数百ppmの低濃度領域から100%まで幅広い検知レンジを実現するものである。そのため、低濃度用水素検知膜は低濃度の水素に反応するべく高感度である必要があるが、高濃度の水素による反応が繰り返されれば、より早く劣化が進行する。

したがって、水素検知薄膜表面の改良による耐久性の向上と併せて、各種の補正方法を組み合わせたシステムの構築を目的とする。また、膜の劣化に対する補正と併せて、システム全体にかかる誤差要因についても検討を行い、システムの信頼性を上げること、さらにコストの低減を目標とする。開発目標を表12に示す。

表 12. 開発目標

項目	目標
④誤検知防止／最適な検知アラームシステムの検討	—
【④-1】 誤検知防止法の開発	フェールセーフ アルゴリズム構築
【④-2】 最適な検知アラームシステムの検討	10点以上同時監視
【④-3】 製品システムコストの低減：	3,000円以内／点

2-4-2 開発内容

まず、応答特性の異なる複数の測定チャンネルからなる水素検知システムの基本設計を行った。リファレンスチャンネルを含む複数チャンネルの応答を比較することで、誤検知防止を図り信頼性を高めるものを検討した。次に、水素漏れ検知及び上位の制御システムと無線で通信可能な電子回路基板を開発した。そして、定期的にセンサ応答からセンサの経時変化を補正するプログラムの開発を行った。また、水素漏れを検知した場合に水素漏れ箇所を特定し、必要最小限のシャットダウンを可能とする「水素漏洩監視・制御システム」を開発した。

2-4-3 開発成果

誤検知防止法の開発／最適な検知アラームシステムの検討として、「誤検知防止法の開発」、「最適な検知アラームシステムの検討」、「製品システムコストの低減」のサブテーマに分けて研究開発を行った。

① 誤検知防止法の開発

表 13 に示す検討項目の対策をおこなった。誤検知の種類を大別すると、水素漏れが有るのに検知しないものと、水素がないのに検知信号を出力するものがある。特に水素漏れが有るにもかかわらず検知しないものについては重大な事故に繋がる可能性があることから、重点的に対策を講じる必要がある。一方、水素が無いのに検知信号を出力するものも、実際の運用では水素供給ラインのシャットダウンや検知原因の検索など、ユーザーに多大な労力や時間を負担させることになる。したがって、システムの信頼性を確保するためには以上どちらの誤検知を無くす必要がある。

表 13.誤検知防止検討項目

フェールパターン	検知膜劣化	光源変化	光源異常（消灯）	ファイバー断線	検知器-PC通信エラー
フェールセーフ内容	出荷時もしくはメンテナンス後の反射光強度を記憶しておき、光強度が低下した際にメンテナンス要求を出す。（一日毎の長いスパンで比較）	リファレンス Ch と常に比較を行う。	リファレンス Ch の反射光強度を同時にモニタしておく。 消灯、断線のどちらの場合もリファレンス Ch の出力はゼロとなるため判別可能。		PC ヘデータが返ってこない場合はエラーを出す。
エラー出力	光強度 ・20%低下→「膜劣化」 ・30%低下→「要メンテナンス」	—	リファレンス Ch がゼロ ・「光源エラー」もしくは「光路エラー」		「通信エラー」

なお、測定時の電氣的ノイズの影響を少なくするため、10msec 毎に測定し、10回の移動平均をとって計測値とする（100msec 毎に判定）。

開発した誤検知測定画面を図 50、図 51、及び図 52 に示す。検知閾値はセンサの特性や用途に応じて、ユーザーサイドで設定可能としている。また、センサのリファレンス値として定期的に出力値を測定し、その差を判定値として利用する機能を有している。図 52 中に示す「開始日付」がそのリファレンス値をとった日時を示す。誤検知防止以外の機能としては、Bluetooth 無線通信機能を有し、複数のセンサを1つの制御部（パソコン）で監視、制御することが可能である（図 51）。Bluetooth の他、より高速、多点の通信が可能な ZigBee 規格にも同一基板チップの置き換えで対応可能である。

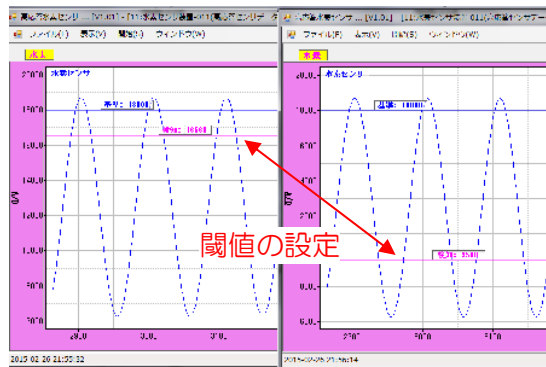


図 50.測定画面（検知閾値の設定）

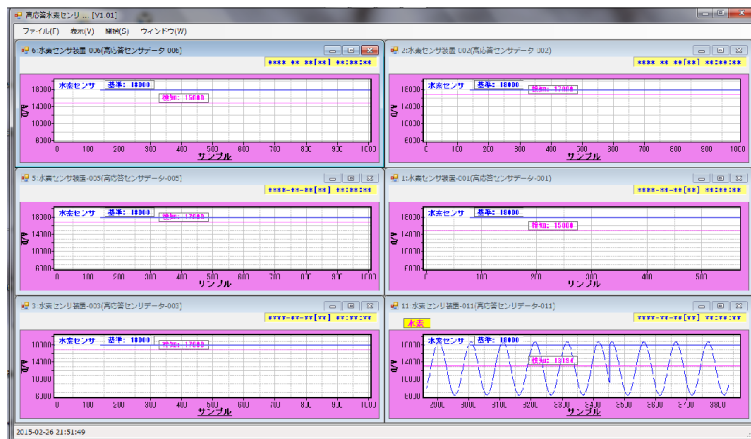


図 51.測定画面（多点監視）

検出センサ設定一覧表										
タイトル: 検出センサ設定										
設定日: 2015-02-26 11:15:49										
No.	番号	センサ名	コメント	状態	センサ	開始日時	経過時間	モジュール	接続ポート	接続点
1	1	検出センサ-001	検出センサ-001	正常	検出センサ	2015-02-26 11:15:49	0:00	モジュール	ポート1	検出センサ-001
2	2	検出センサ-002	検出センサ-002	正常	検出センサ	2015-02-26 11:15:49	0:00	モジュール	ポート2	検出センサ-002
3	3	検出センサ-003	検出センサ-003	正常	検出センサ	2015-02-26 11:15:49	0:00	モジュール	ポート3	検出センサ-003
4	4	検出センサ-004	検出センサ-004	正常	検出センサ	2015-02-26 11:15:49	0:00	モジュール	ポート4	検出センサ-004
5	5	検出センサ-005	検出センサ-005	正常	検出センサ	2015-02-26 11:15:49	0:00	モジュール	ポート5	検出センサ-005
6	6	検出センサ-006	検出センサ-006	正常	検出センサ	2015-02-26 11:15:49	0:00	モジュール	ポート6	検出センサ-006
7	7	検出センサ-007	検出センサ-007	正常	検出センサ	2015-02-26 11:15:49	0:00	モジュール	ポート7	検出センサ-007
8	8	検出センサ-008	検出センサ-008	正常	検出センサ	2015-02-26 11:15:49	0:00	モジュール	ポート8	検出センサ-008
9	9	検出センサ-009	検出センサ-009	正常	検出センサ	2015-02-26 11:15:49	0:00	モジュール	ポート9	検出センサ-009
10	10	検出センサ-010	検出センサ-010	正常	検出センサ	2015-02-26 11:15:49	0:00	モジュール	ポート10	検出センサ-010
11	11	検出センサ-011	検出センサ-011	正常	検出センサ	2015-02-26 11:15:49	0:00	モジュール	ポート11	検出センサ-011

図 52.設定画面（センサ設定一覧）

② 最適な検知アラームシステムの検討

開発した誤検知アラームシステムを下記に示す（図 53、図 54、及び図 55）。2-3「マルチチャンネルスラブ光導波路（水素検知）部の設計および最適化」で報告した水素検知部および光ファイバアレイセンサ、レーザー光源・受光素子・制御通信基板からなる制御部、電磁弁および電源からなる電磁弁制御器で構成される。Bluetooth では最大10個、ZigBee では最大2000個のセンサと通信が可能で、センサの多点配置が容易となる。

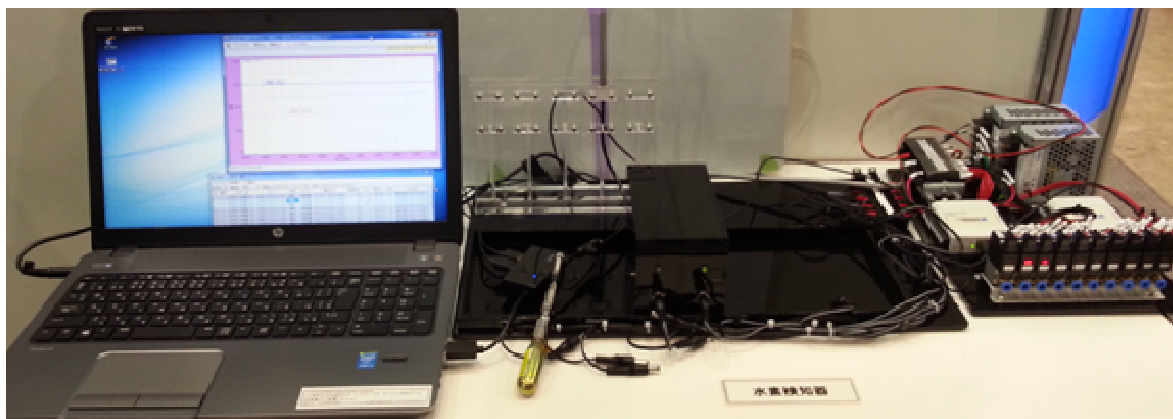


図 53.検知アラームシステム（全体）



図 54.電磁弁制御部

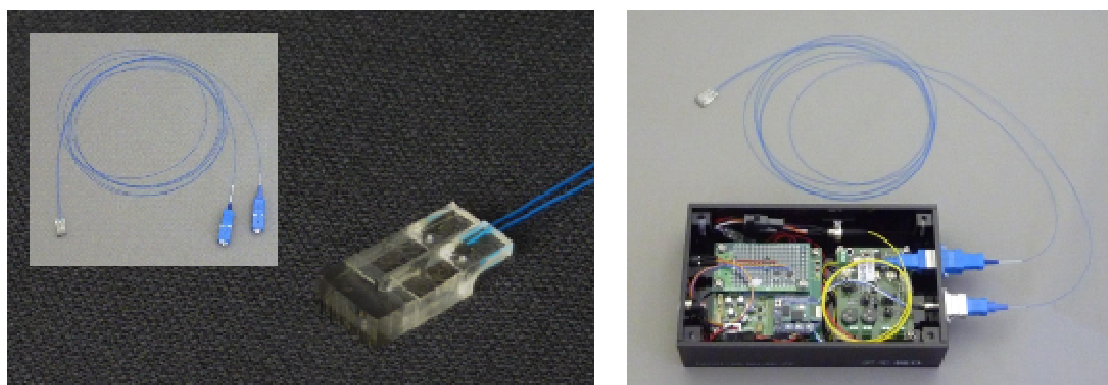


図 55.光ファイバアレイセンサ 及び 検知器（内部）

③ 製品システムコストの低減

水素ステーションの普及のための最大の課題は、設備や建設コストの低減であり、各プラントメーカーにおける水素センサ関連製品への低コスト化の要求は極めて高い。

本センサの特長は、光による検知であるため検知部に防爆構造を必要とせず、漏洩の恐れがある箇所へ近接して配置可能となることである。すなわち、これらの特徴によって、水素ステーション等において水素漏洩箇所を特定できる唯一のセンサシステムである。この特徴を生かし、水素ステーション等での利用を図るには、1カ所当たりのコストを抑え、多点配置されることが必要となる。

本事業の当初計画では、膜の種類（低濃度、高濃度、リファレンス）に応じて合金薄膜材料を変える計画であったが、その後の研究開発の結果、同一種の合金薄膜で、膜厚を制御することで水素の応答特性を調整できることが見出された。このため、材料となるターゲットの種類を減らすことで、材料費や製作にかかるコストの低減に繋げることができる。また、光源波長を一般的な光通信で用いられている1550nmもしくは1310nm帯域とすることで、光ファイバケーブルや光コネクタをはじめとする光学部品に、汎用的に利用されている製品を採用することができる。これらは、これまでの研究開発で用いてきた部材の1/10以下の価格で入手できることから、製品普及段階において大幅なコスト低減が期待できる。

併せて、すでに光通信で用いられる光ファイバーやコネクタを採用することにより、今後、家庭用、業務用燃料電池の普及において、ビルその他施設への設置を加速させることができると考えられる。

検査器（図56、図57）の導入によって、低価格部品を利用したときの初期不良を未然に防ぐ簡易な検査器を開発した。これも製品コストの低減に寄与するものと考えられる。

また、膜の耐久性が格段に向上したことから、システム運用における管理メンテナンスコストを含めたトータルコストが大きく低減できると考えられる。

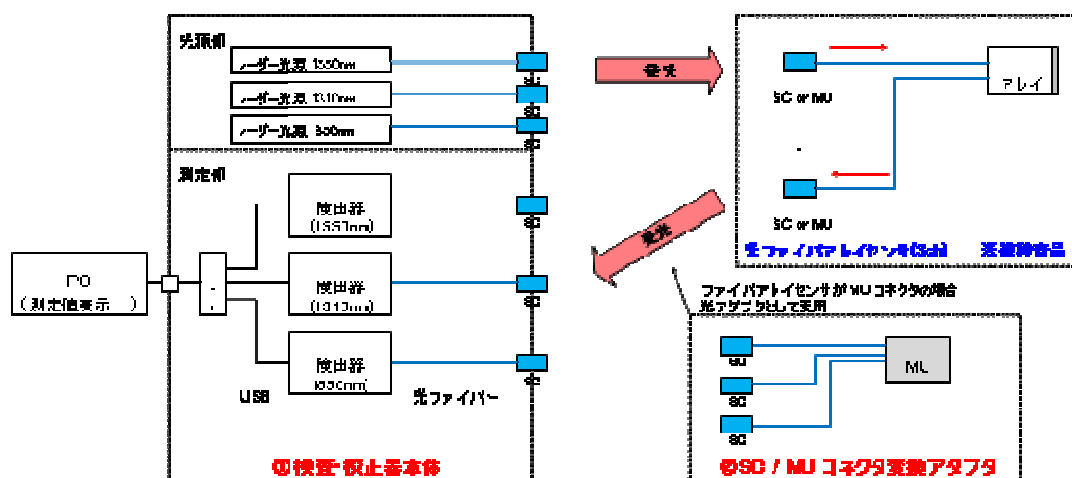


図 56.光ファイバアレイ検査器 ブロック図



図 57.光ファイバアレイ検査器（外観）

最終的に、光ファイバアレイ型センサチップ部の製造コストは現状で@2,900 円（1 ロット 10,000 個）であり、水素検知膜の成膜と併せても@3,000 円程度となり、低コストでの供給が可能である。

2-4-4 まとめ

センサ検知部を含め、検知プログラムや無線通信プログラム、さらに電磁弁を使った水素供給ラインの制御モデルを作製できた。誤検知防止のアルゴリズムやノイズ低減のためのプログラムも組み込むことで、実用化が見込まれるシステムが構築できた。（図 58）

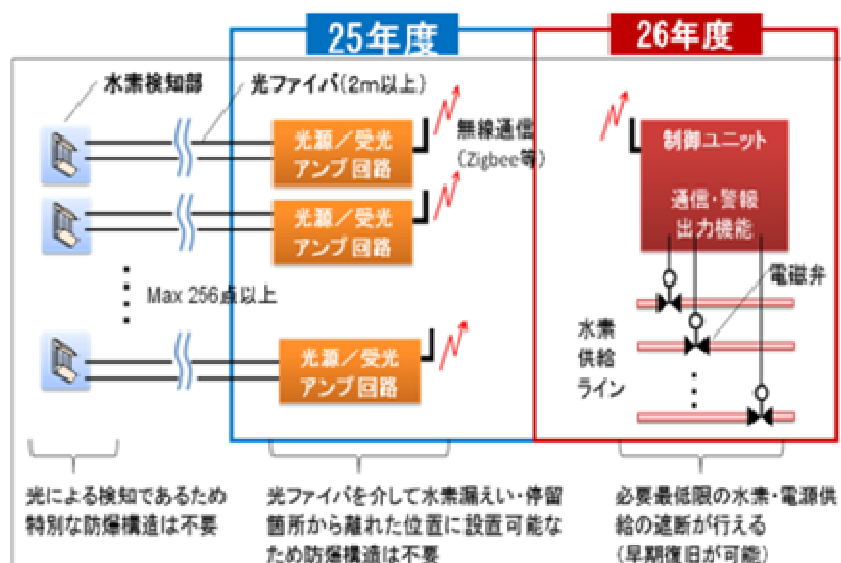


図 58.水素検知アラームシステム

2-4-5 今後の課題

現在、水素関連プラントメーカーや配管部材メーカーと実用化計画があり、実際の現場におけるセンサ検知部や光ファイバーの設置方法等を検討している。

今後、運用方法も含めてその性能を検証すると同時に、最適な設置方法を確定する。

第3章 総括

3-1 まとめ

三年間にわたった本研究開発は、当初の計画通り、4つのサブテーマからなる全ての目標を達成することが出来た。

本研究開発は、合金薄膜タイプの水素センサデバイスの製造技術をメインテーマとしたものであったが、その要素技術は多岐にわたり、検知膜の耐久性や応答性の向上といった材料開発、多重反射型センサデバイスといった光学デバイス開発、多点の無線式検知システム開発、誤検知防止のプログラム作成といったように、広範囲に渡る技術分野を総合してなされたものである。

特にセンサ検知膜においては、従来の膜材料よりも耐久性に優れ、検知センサとしての実用可能性が高まった。また、検知に使う光源波長を光通信の帯域にすることで、広く普及している廉価な光ファイバや光コネクタを利用することになり、システム全体のコストを低減することができた。さらに、光ファイバアレイとの組み合わせによるアイデアが創出され、より簡便に光学多重反射を実現し、実用可能性の高い検知システムを構築することができた。

3-2 事業化に向けて

成膜装置について、産総研や(株)アツミテックの成膜技術が九州計測器(株)へ導入されたが、成膜装置の違いやターゲット材料の特性等によって、最適な成膜プロトコルを見出すにはさらに研究開発が必要であることが分かった。これらについては、補完研究によって、さらなる成膜の安定性やセンサ応答性の向上のため、本成膜装置に最適な条件を見出す研究を継続する。同時に、学会や展示会での出展や調査、また直接ユーザー訪問によって、最新のユーザーニーズを捉え、光デバイス等の先端的な技術を利用してシステムの低コスト化を図っていく。それら技術開発と並行して、本研究開発で見出された新たな知財を共同研究者間で整理し事業化を推し進めて行く。

平成 26 年度 戦略的基盤技術高度化支援事業
同時複数組成蒸着膜製造技術による安全・小型・低コスト
水素検知センサおよびシステムの製品化
研究開発成果等報告書

平成 27 年 3 月

委託者 九州経済産業局
〒812-8546 福岡市博多区博多駅東2-11-1

委託先 公益財団法人 福岡県産業・科学技術振興財団
〒814-0001 福岡市早良区百道浜3丁目8番33号
TEL 092-832-1301 FAX 092-832-1309