

## 金属フタロシアニンを用いたガスセンサの気体判別に対する検討

A Study on Gas Selectivity of the Gas Sensor with Metal Phthalocyanines

○杉山克俊<sup>1</sup>, 佐伯勝敏<sup>2</sup>, 斎藤稔<sup>3</sup>, 関根好文<sup>4</sup>

\* Katsutoshi Sugiyama<sup>1</sup>, Katsutoshi Saeki<sup>2</sup>, Minoru Saito<sup>3</sup>, Yoshihumi Sekine<sup>4</sup>

Abstract: Various gases occur through a year in house. For example Formaldehyde (HCHO), Nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>), Sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) are generated. In summer, HCHO which is one kind of volatile organic compound occurs from adhesive in the furniture and the paint on the wall. Moreover, in winter, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> are generated by the use of the open type stove. When these low concentration gases are inhaled for a long time, there is an adverse effect on the human body. There for, it is necessary to always measure these gases.

In this paper, four kinds of metal phthalocyanines are used copper, iron, zinc and magnesium. They are used as a response film and constructed an SAW sensor. As a result, it is shown that we can distinguish NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and HCHO by using the four SAW sensors.

### 1. まえがき

冬場に室内で開放型ストーブを使用した際に発生する二酸化窒素は、燃料の燃焼によって発生し、呼吸器疾患やアレルギー発生の原因となる。また、二酸化硫黄は、自然発生的には火山などから、人為的には化石燃料の燃焼により発生し、せき、ぜんそく、気管支炎などの障害を引き起こす。また、室内温度が上昇する夏場ではシックハウス症候群の原因となるホルムアルデヒドが発生する。ホルムアルデヒドは揮発性有機化合物のひとつで、主に建築物に多用される接着剤、防蟻剤、防腐剤などの合成物資に使用されており、呼吸器系、目、喉などに炎症を及ぼす。厚生労働省のガイドラインではホルムアルデヒドは 0.08[ppm]の濃度を室内濃度指針値としており、常時検知を行い適切な換気が必要となる。

我々は、二酸化窒素、二酸化硫黄およびホルムアルデヒドの低濃度測定を目的に、SAW デバイスの表面に、中心金属が、銅、亜鉛、鉄およびマグネシウムで構成された4種類の金属フタロシアニン<sup>[1]</sup>を蒸着し、4つのSAW センサを作製した。作製した4つのSAW センサを用いることで、3種類の気体の判別について検討を行った。

### 2. 測定システム

図1に測定系を示す。図中、SAW センサで用いたSAW デバイスは共振周波数 320.0844[MHz]、Q 値  $1.24 \times 10^4$  のデバイスを使用し、真空蒸着法を用いることで中心金属が銅、亜鉛および鉄で構成された金属フタロシアニンを圧電基板上に感応膜として銅フタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉄フタロシアニン、マグネシウムフタロシアニンを、それぞれ 100[nm]蒸着し、4つのSAW センサを作製した。今回、温度 25°C、湿度 25%に設定し、5分間気体を注入し、その後、15分間気体を滞留させて測定を行った。またSAW センサの出力を回復させるために、一度、50°Cまで温度を上昇させて30分空気を注入する。その後、25°Cまで戻し30分空気を注入する。合計1時間回復時間を設け、センサから気体の分子を感応膜から脱着する作業を行う。この回復時間を設けることで、繰り返しの濃度測定が可能となる。気体濃度測定ではSAW センサ

で発生する弾性表面波の振幅変化を測定するためにネットワークアナライザを使用し、挿入損失の測定を行う。またネットワークアナライザとPCを接続し、LabVIEWを用いて自動測定を行う。

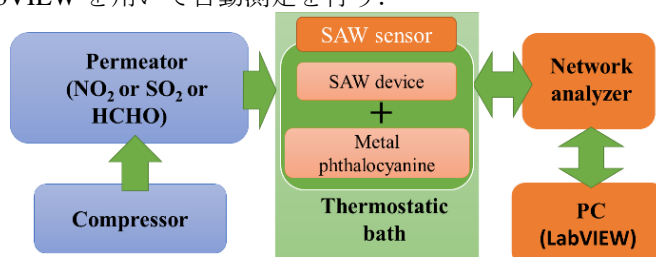


図1 測定系

### 3. 二酸化窒素の濃度測定

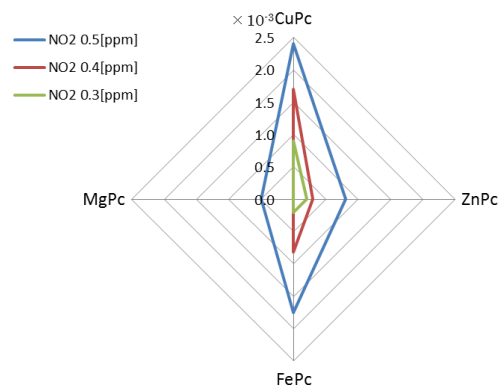


図2 二酸化窒素の濃度測定

図2に銅、亜鉛、鉄およびマグネシウムフタロシアニン感応膜を用いたSAW センサでの二酸化窒素の濃度測定の結果を示す。図中、縦軸は挿入損失変化量を示しており、CuPcは、銅フタロシアニン感応膜、FePcは、鉄フタロシアニン感応膜、ZnPcは、亜鉛フタロシアニン感応膜、MgPcはマグネシウムフタロシアニン感応膜を示している。同図より、MgPcを用いたSAW センサを除く3つのSAW センサにおいて、濃度上昇にともない、挿入損失の変化量も増加し、二酸化窒素を0.3[ppm]~0.5[ppm]の範囲で測定可能であることを示している。しかし、MgPcを用いたSAW センサでは0.5[ppm]でのみ濃度測定が可能であることを示している。また、もっとも挿入損失変

1 : 日大理工・院(前)・電子 2 : 日大理工・教員・子情 3 : 日大文理・教員・物理生命 4 : 日大名誉教授

化量大きい SAW センサは、感応膜が CuPc, FePc, ZnPc, MgPc の順番になっており、CuPc が二酸化窒素の濃度測定において最も適していることを示している。

#### 4. 二酸化硫黄の濃度測定

図 3 に銅、亜鉛、鉄およびマグネシウムフタロシアニン感応膜を用いた SAW センサでの二酸化硫黄の濃度測定の結果を示す。図中、縦軸は挿入損失変化量を示しており、各項目に、CuPc, FePc, ZnPc, MgPc を示す。同図より、CuPc を用いた SAW センサにおいて、濃度上昇にともない、挿入損失の変化量も増加し、二酸化硫黄を 0.3[ppm]~0.5[ppm] の範囲で測定可能であることを示している。しかし、FePc を用いた SAW センサでは、CuPc と比べると変化量が小さく、濃度測定が難しいことを示している。また、MgPc および ZnPc を用いた SAW センサでは濃度が上昇しても、挿入損失変化量が 0 であるため、濃度測定を行えないことを示している。また、もっとも挿入損失変化量大きい SAW センサは、感応膜が CuPc, FePc の順番になっており、CuPc が二酸化硫黄の濃度測定において最も適していることを示している。

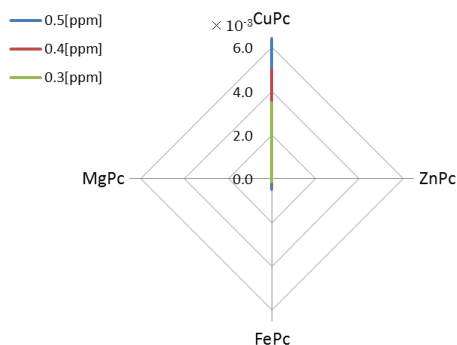


図 3 二酸化硫黄の濃度測定

#### 5. ホルムアルデヒドの濃度測定

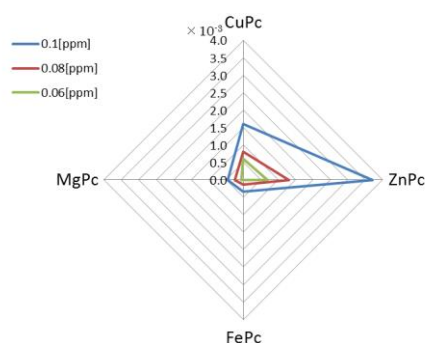


図 4 ホルムアルデヒドの濃度測定

図 4 に銅、亜鉛、鉄およびマグネシウムフタロシアニン感応膜を用いた SAW センサでのホルムアルデヒドの濃度測定の結果を示す。図中、縦軸は挿入損失変化量を示しており、各項目に、CuPc, FePc, ZnPc, MgPc を示す。同図より、CuPc および ZnPc を用いた SAW センサにおいて、濃度上昇にともない、挿入損失の変化量も増加し、ホルムアルデヒドを 0.06[ppm]~0.1[ppm] の範囲で測定可能であることを示している。しかし、FePc および MgPc を用いた SAW センサでは、CuPc および ZnPc と比べると変化量が小さく、濃度測定が難しいことを示して

いる。また、もっとも挿入損失変化量大きい SAW センサは、感応膜が ZnPc, CuPc, MgPc, FePc の順番になっており、ZnPc がホルムアルデヒドの濃度測定において最も適していることを示している。

#### 6. 気体判別の検討

図 5 に感応膜ごとのレーダーチャートを示す。縦軸は挿入損失変化量を示しており、各項目に、CuPc, FePc, ZnPc, MgPc を示す。赤色は二酸化硫黄の 0.5[ppm]を、緑色は二酸化窒素の 0.5[ppm]を、青色はホルムアルデヒドの 0.1[ppm]の測定結果を示す。二酸化硫黄は CuPc が最も感度が大きくほかの 3 つの感応膜はほとんど変化していない。また、二酸化窒素は CuPc と FePc がほぼ変化量が等しく、MgPc, ZnPc がほぼ同じくらいの変化量で小さく、ホルムアルデヒドは ZnPc が最も変化量が大きく、次に CuPc, FePc, MgPc の順番で変化量が大きくなる。

以上のことより、金属フタロシアニンの中心金属を変えた感応膜を SAW センサに用い、挿入損失変化量の違いをレーダーチャートによりパターン化することで、二酸化窒素、二酸化硫黄およびホルムアルデヒドの 3 種類の気体を選択的に測定できることを示している。

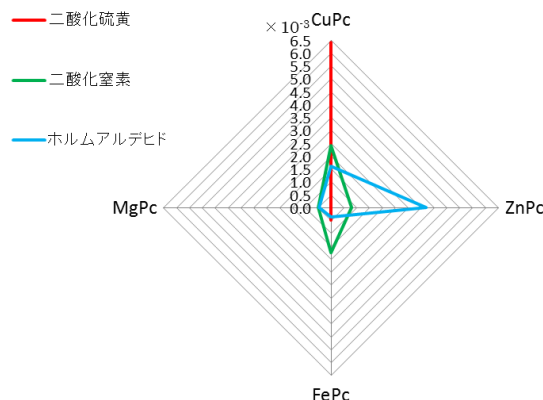


図 5 4 種類の感応膜によるレーダーチャート

#### 7. まとめ

本論文では、二酸化窒素、二酸化硫黄およびホルムアルデヒドの低濃度測定を目的に、SAW デバイスの表面に、中心金属が、銅、亜鉛、鉄およびマグネシウムで構成された 4 種類の金属フタロシアニンを蒸着し、4 つの SAW センサを作製し、3 種類の気体の判別について検討を行った。

その結果、金属フタロシアニンの中心金属を変えた感応膜を SAW センサに用い、挿入損失変化量の違いをパターン化することで、二酸化窒素、二酸化硫黄およびホルムアルデヒドの 3 種類の気体の判別ができることを明らかにした。

今後は、2 つの感応膜を 1 つの SAW デバイスに蒸着し、2 つの SAW センサをもちいて、混合気体の判別を行う予定である。

#### 8. 参考文献

[1] 田中正夫・船倉省二、「フタロシアニン 基礎物性と機能材料への応用」、ぶんしん出版、1991。