

## 銅フタロシアニンを用いた低濃度酸化性ガスセンサの照度依存性

## Illuminance Dependence in Desorption Characteristics of

## Low Concentration Oxidizing Gas Sensor Using Copper Phthalocyanine

○梶山晴生<sup>1</sup>, 佐伯勝敏<sup>2</sup>\*Haruki Kajiyama<sup>1</sup>, Katsutoshi Sacki<sup>2</sup>

Abstract: Recently, low-concentration oxidizing gas sensors based on copper phthalocyanine (CuPc) have been attracting attention for their ability to selectively measure the concentration of toxic gases such as NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> with high sensitivity at room temperature. Proposed sensor measures the gas concentration by the resistance value that changes with the gas concentration, and desorption of gas molecules is possible by applying external heat. However, the sensor requires high heat to achieve desorption in a short time, making it difficult to apply the sensor to heat-sensitive devices such as semiconductor substrates. In a previous study, it was confirmed that the desorption time can be shortened by simultaneously irradiating light and exposing the sensor to the gas. In this study, we investigate the desorption characteristics of the sensor by focusing on the illuminance of the light. As a result, it is found that irradiating the sensor with 125 lx light can shorten the desorption time by up to 23%, that the desorption time becomes shorter as the illuminance increases below 125 lx, and that the desorption time gradually increases as the illuminance increases above 125 lx.

## 1. まえがき

大気汚染は、我々の生活に密接にかかわる環境問題であり、大気汚染を防止するために環境省により「大気汚染に係る環境基準」<sup>[1]</sup>が設定されている。しかし、発生源が同じ、かつ症状が似ているが気体物質が異なる二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>), 二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)などの大気汚染物質が大気中に発生した時、どの気体がどれだけの影響を与えるのかが分からない。そのため特定の有害な成分を検出し、原因となる物質を特定することができる銅フタロシアニン(CuPc)を用いたガスセンサが有用である<sup>[2]</sup>。このセンサはガラス基板に金を用いたくし形電極を生成し、CuPcを真空蒸着することによって作成する。CuPc薄膜にガス分子が吸着することで、抵抗値が減少し、ガス濃度測定が可能である。また、外部から熱を加えることによって濃度測定後にガス分子の脱離を行う。先の研究によりCuPc薄膜は光を照射することによって抵抗値が減少すること<sup>[3]</sup>、ガスばく露と光の照射を同時に行うことによってガス分子の脱離にかかる時間が短くなることが確認されている<sup>[4]</sup>。

本研究では、CuPcを用いた低濃度酸化性ガスセンサの脱離特性に対し、光の照度に着目し検討を行った。

## 2. 本論

図1に今回構成した測定系のブロック図を示す。温度、照度を一定に保つための恒温槽内にガスセンサと照度計、波長700nmのハロゲンライトを入れて測定を行った。データの取得にはLCRメータを使用し、そのデータをPCに送信し、データ処理を行う。また、ガス

はパーミエータ(PD-1B-2)を用いてガスチューブから発生するNO<sub>2</sub>を一定の希釈流量で恒温槽内に注入し、ライトとガスセンサの距離を55mmとし計測を行った。

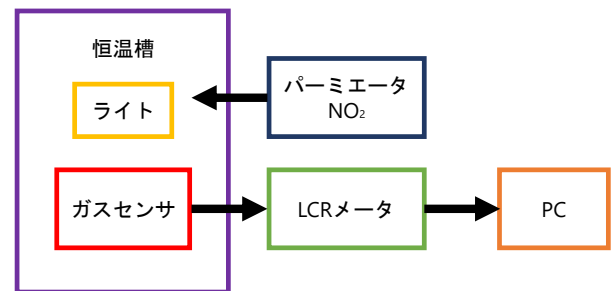


図1 ガス濃度の測定系

CuPc薄膜のガスと光の応答原理を示す。CuPc薄膜はP型半導体と同様の特性を持つ<sup>[5]</sup>。そのためアクセプタとして作用するNO<sub>2</sub>ガスが吸着すると正孔密度が増加する<sup>[6]</sup>。また、p型半導体は光導電性を持つため、光が当たると自由電子を放出して同様に正孔密度が増加する<sup>[6]</sup>。これらの反応によりセンサの抵抗値は減少する。このとき光によって発生する正孔の量は、CuPc薄膜に加わる光のエネルギー量に依存する。

図2にガスセンサの光応答特性とガス応答特性を示す。同図は、光により生じた正孔とガス分子の吸着により生じた正孔の消失時における応答特性がそれぞれ異なり、光照射直後には抵抗値が急上昇することを示している。ガスのばく露と光照射を同時に行うことでガス分子脱離にかかる時間は短くなり、抵抗値の急上昇する量が大きくなると、脱離時間が短くなる。

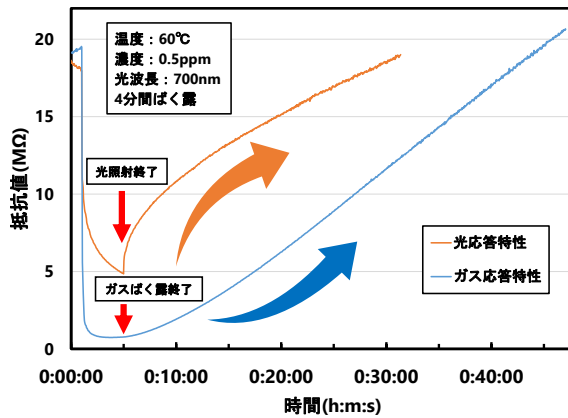


図2 光・ガス応答の時間-抵抗特性

図3に温度 60°C時に NO<sub>2</sub> ガス 0.5ppm のばく露と 700nm のハロゲン光の照射を同時に行った場合の各照度におけるセンサの時間-抵抗特性を示す。同図は 60°C において 2lx-125lx まで脱離時間が短くなることを示し、それ以上の照度では脱離時間が長くなることを示している。脱離時間の短縮は 125lx の光を用いた時に最大となり、光を照射していない時と比べて約 23%減少した。これよりガスセンサの脱離時間は照度依存性を持つことを示している。

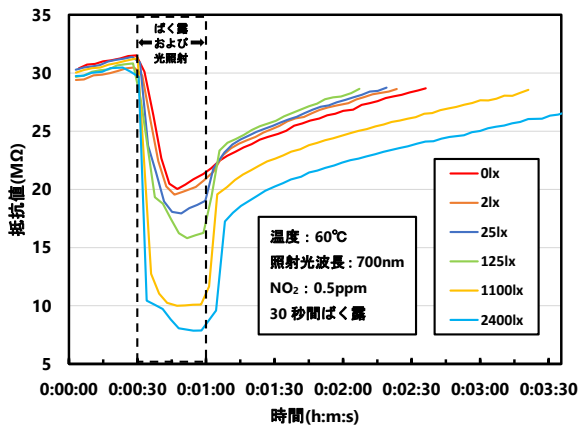


図3 ガス・光応答特性の照度依存性

図4にガスセンサに異なる照度の光のみを照射した時の照射直後の抵抗値の上昇量と初期の抵抗値に戻るまでの回復時間の関係を示す。同図は照射光の照度が 500lx までは抵抗値の上昇量が大きくなるがその後は飽和し、最も高い 3000lx 付近では上昇量が小さくなることを示している。また、100lx 付近から回復時間が増加することを示している。この結果から照射光の照度が脱離時間に影響を及ぼし、125lx 以下の照度では脱離時間が短縮されるが、その後は徐々に脱離時間が長くなることを示している。

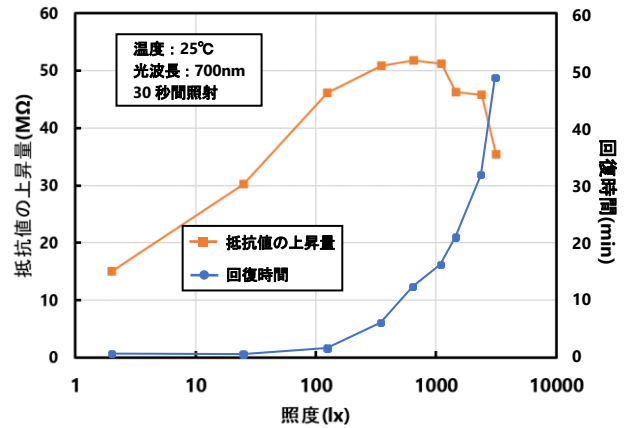


図4 抵抗値の上昇量と回復時間の照度依存性

### 3. まとめ

今回、CuPc を用いた低濃度酸化性ガスセンサの脱離特性に対し、光の照度に着目し検討を行った。その結果、ガスセンサは 60°Cにおいてガスばく露と光照射を同時に行った場合、ガスセンサに対し 125lx の光を照射することで最大 23%の脱離時間の短縮が可能であること、125lx 以下において照度が大きくなるほど脱離時間が短くなり、125lx より大きくなると脱離時間が徐々に延びることを明らかにした。

今後は、60°Cよりも温度が低い場合、脱離時間がどのように変化するか検討を行う予定である。

### 4. 参考文献

- [1] 環境省：「環境基本法」，法律第 91 号，第 16 条，第 1 項，(1991)
- [2] 佐伯勝敏，堀口拓，「複素インピーダンスを用いた低濃度ガスセンサ」，電気学会論文誌 A，Vol.138，NO5，pp.244-249，(2018)
- [3] 梶山晴生，北野涼介，佐伯勝敏：「銅フタロシアニンを用いた低濃度ガスセンサ」，第 66 回 日本大学理工学部 学術講演会予稿集，M-25，pp.771-772，(2022)
- [4] 梶山晴生，佐伯勝敏：「銅フタロシアニンを用いた低濃度ガスセンサの脱離特性に対する光学的検討」，2023 年電気学会電子・情報・システム部門大会 講演論文集，PS5-1，pp1784-1785，(2023)
- [5] 定岡芳彦，酒井義郎，麻生功，山添昇，清山哲郎：「フタロシアニンセンサーの NO<sub>2</sub> ガス検出能」，電気化学および工業物理化学，Vol.48，NO.9，pp486-490，(1980)
- [6] 松波弘之，吉本昌広：「半導体デバイス」，共立出版株式会社，(2000)