

M-15

銅フタロシアニンを塗布した SAW デバイスを用いた二酸化窒素検知に対する基礎的検討

A Basic Study on Sensing NO₂ Using a SAW Device with Copper Phthalocyanine○栢原規嘉¹, 佐伯勝敏², 齋藤稔³, 関根好文²*Noriyoshi Kayahara¹, Katsutoshi Saeki², Minoru Saito³, Yoshifumi Sekine²

Abstract: NO₂ reduction results in emergency work because acid rain and photochemical smog are caused by NO₂. For NO₂ detection, Saltman method and chemiluminescence method are necessary to prepare an expensive and large system. It is clear that odor sensor can detect NO₂ when the sensor responds to NO₂. We focused on SAW devices because devices can mass-produce using the usual semiconductor technology and they are small.

In this paper, we propose a new sensor applying copper phthalocyanine as the sensitive layer using SAW device. As a result, it is shown that the proposed sensor is able to detect NO₂ density.

1. まえがき

二酸化窒素は、燃料の燃焼によって発生し、酸性雨や光化学スモッグ等の環境問題を引き起こすのみならず、呼吸器疾患やアレルギー発生の要因にもなる^[1]。特に、0.1ppm 程度で喘息患者等に呼吸機能低下を招き、0.2ppm を超えると、慢性気管支炎患者や児童の呼吸機能低下がみられ、5ppm では健康な人でも呼吸機能の低下が起こる^[1]。特に冬場、一般住宅で開放型ストーブの使用で換気が不十分であった場合、二酸化窒素濃度は 1 日平均 0.2ppm、室内の最大濃度が 0.5ppm と大気汚染の環境基準 (0.04~0.06ppm 以下) を大幅に超えると報告されており^[1]、常に検知する必要がある。

二酸化窒素の検知には、従来、ザルツマン法や化学発光法による方法が行われていた^[1]が、設備が高価で大型な設備が必要である。

本論文では、小型で従来の半導体技術で容易に量産出来る SAW デバイスに着目し、二酸化窒素検知可能な銅フタロシアニンを感応膜として用い、SAW デバイスに塗布することで、SAW sensor を構築し、二酸化窒素と反応させ、実験を行った。

2. 本論

Fig1 に、作成した SAW sensor を示す。高周波パルスを加えることで、弾性表面波を発生させる SAW デバイスはターゲット分子が IDT (Inter Digital Transducer) 上の感応膜に吸着し、質量負荷効果が生じ、伝搬速度が変化することで、発振周波数が変化する^{[2][3]}。感応膜として使用した銅フタロシアニンは二酸化窒素を検知出来ることが報告されている^{[4][5]}。今回、IDT に膜厚約 1000[nm]の銅フタロシアニンを真空蒸着により塗布

し、SAW sensor とした。

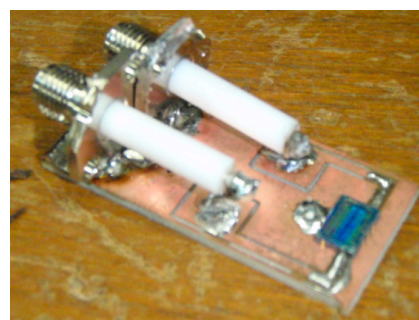


Fig1. SAW sensor

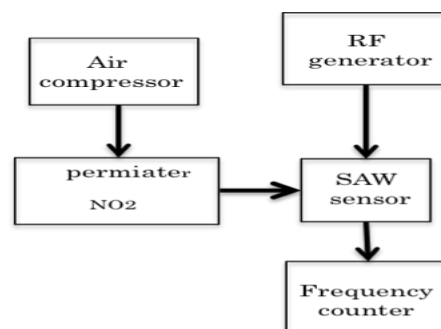


Fig2. Construction of experiment

Fig2 に実験の構成図を示す。RF generator で SAW sensor に共振周波数 f_0 の信号を印加する。また、permiater は二酸化窒素を発生させる装置で、0.1ppm 毎の濃度単位で発生させ、SAW sensor のある空間を二酸化窒素で満たした。なお、Air compressor で空気を permiater へ送り込み、風の流量で二酸化窒素濃度の調整を行う。SAW sensor が二酸化窒素と反応することで、発振周波数 f_x が変化し、この変化を Frequency counter を用い、二酸化窒素検知を行う。

Fig3 に空気と SAW sensor を反応させた場合の、 f_x の変化の一例を示す。図中、横軸は時間を示し、縦軸は f_x を示す。入力信号として、 $f_0=314.915000$ [MHz]、500[mV] を印加した。同図より、70 分以降は約 314915460[Hz] と一定になり、周波数が安定することを示している。このことより、実験は 70 分経過した後、行う必要があることを示している。

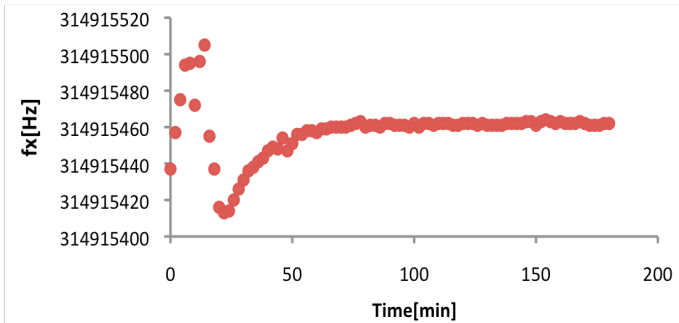


Fig3. Relation of time and f_x for air

Fig4 に二酸化窒素と SAW sensor を反応させた場合の、 f_x の変化の一例を示す。図中、横軸は時間を示し、縦軸は f_x を示している。同図は、空気を送っている間の二酸化窒素濃度を 0[ppm] と仮定し、発振周波数が安定した後、プロットしたもので、二酸化窒素濃度を 0.2, 0.3, 0.4[ppm] と変化させ、順次 0[ppm] に戻して測定した結果である。同図より、二酸化窒素濃度 0.2ppm のときは 14[Hz]、0.3ppm のときは 17[Hz]、0.4[ppm] のときは 20[Hz]、出力周波数が 0[ppm] の発振周波数に対し、それぞれ減少しており、濃度毎に 3[Hz] ずつ変化していることを示している。

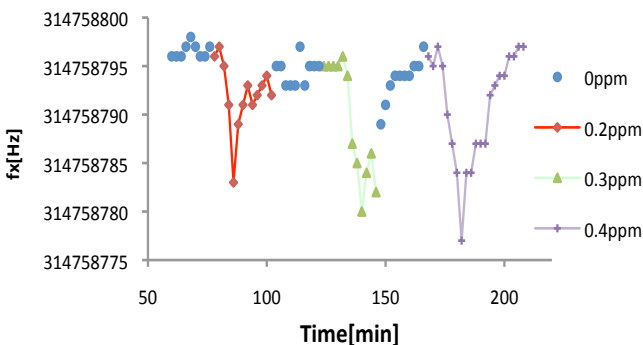


Fig4. Relation of time and f_x for NO2

Fig5 に、二酸化窒素濃度に対する周波数変化量 Δf_x を示す。図中、横軸は二酸化窒素の濃度を示し、縦軸は 0[ppm] と各濃度における出力周波数との差 Δf_x を示す。同図より、0.2~0.6[ppm] の範囲で検量線を引くことが出来、ストーブ等を使用した場合の室内用の二酸化窒素濃度を測定するセンサとして SAW sensor が使用出来る可能性を示している。

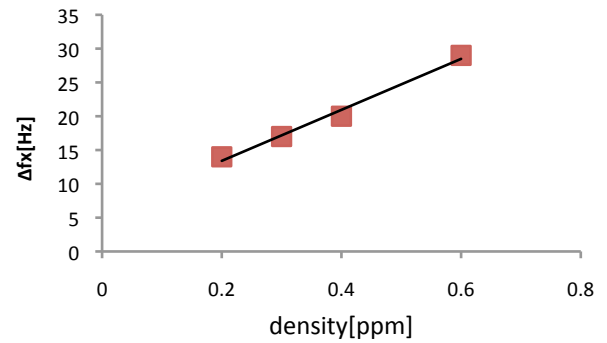


Fig5. Relation of density and Δf_x

3. まとめ

今回、小型で従来の半導体技術で容易に量産出来る SAW デバイスに着目し、二酸化窒素検知可能な銅フタロシアニンを感応膜として用い、SAW デバイスに塗布することで、SAW sensor を構築し、二酸化窒素と反応させ、実験を行った。その結果、二酸化窒素濃度 0.2~0.6[ppm] において定量的に二酸化窒素濃度を検出出来ることを明らかにした。

今後は、銅フタロシアニンの膜厚による二酸化窒素検知の感度向上と再現性に対する検討を行う予定である。

4. 参考文献

- [1]木全勝彦：「室内空気中の二酸化窒素 (NO2) について-FB-30 による二酸化窒素計測-」, ラジオ NIKKEI, MEDICAL LIBRARY, 薬学の時間 2006 資料
- [2]斎藤敦史, 竹林正明, ムニョス・セバリノ, 森泉豊栄：「分子膜構造が水晶振動子匂いセンサ応答特性に与える影響」, 信学技報・TECHINICALREPORTOFIEICE.US97-34,EMD97-27,CPM97-49,OME97-55(1997-07)
- [3]羽藤逸文, 近藤淳, 塩川祥子：「SAW 発信器一体型センサシステムの開発」, 信学技報, TECHNICAL REPORT OF IEICE.US2002-114(2003-02)
- [4] Samuel James Ippolito B.Eng. (Hons)：「INVESTIGATION OF MULTILAYERED SURFACE ACOUSTIC WAVE DEVICES FOR GAS SENSING APPLICATIONS」, SCHOOL OF ELECTRICAL AND COMPUTER ENGINEERING SCIENCE, ENGINEERING AND TECHNOLOGY PORTFOLIO RMIT UNIVERSITY MELBOURNE, AUSTRALIA JUNE, 2006
- [5]Samuel J.Ippolito, Kourosh Kalantar-Zadeh, Wojtek Wlodarski, Kosmas Galatis, Wolf J.Fisher, Olena Berger, Helmut Stab：「A Layerde SAW Based NO2 Sensor with a Copper Phthalocyanine Selective Layer」Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices, pp. 165-168, 2002