

耐湿性を有する二酸化窒素センサの連続測定に対する一検討

A Study on the Continuous Measurement of a Nitrogen Dioxide Sensor with a Moistureproof

○堀口拓¹, 杉山克俊¹, 佐伯勝敏², 関根好文³*Taku Horiguchi¹, Katsutoshi Sugiyama¹, Katsutoshi Saeki², Yoshifumi Sekine³

Abstract: In recent years, gas sensors are widely required for the environmental measurement, and so on. For example nitrogen dioxide is a cause of respiratory disease and allergies. In this paper, we investigate for a continuous measurement of a nitrogen dioxide sensor with a moistureproof by using a Si substrate. As a result, it is shown that our proposed sensor is able to measure a nitrogen dioxide in the coefficient of variation less than 10%.

1. まえがき

自動車の排気ガスを始めとした有害な気体は身の回りに多く存在し、それらの脅威から身を守るため、気体濃度を測定する必要がある。大気汚染の原因や窒素酸化物の代表として挙げられ、人体に悪影響を及ぼす二酸化窒素^[1]の濃度測定には、試薬を二酸化窒素と反応させ、その色のスペクトルを観察するザルツマン法^[2]が用いられている。しかしザルツマン法では、化学反応に時間がかかることや、スペクトルの観察に設備を要するため、個人での使用には向いていない。現在、有機化合物である銅フタロシアニン(CuPc)は、二酸化窒素の吸着量に応じて抵抗値が変化することが報告されており^[3]、また、アルミナ基板上的くし型電極に感応膜を塗布し、気体と反応させることで、電極のインピーダンスが変化する原理を用いた小型で気体濃度の測定可能なガスセンサが報告されている^[4]。しかし、湿度が 80%におよぶ多湿の環境下では、基板界面が高い親水性を示すアルミナ^[2]を基板としたガスセンサは、基板に付着する水分により、センサ自体の出力抵抗値が変化し、気体濃度の測定が困難となる。

今回、Si 基板を用い、CuPc を感応膜とした耐湿性を有する二酸化窒素センサ^[5]の連続測定に対して検討を行ったので報告する。

2. 本論

図 1 に今回作製した Si 基板を用いた二酸化窒素センサを示す。Si 基板は、厚さ 525 μm の p 型 Si ウェハを使用し、ドライ酸化法で SiO₂ を 65nm ウェハ表面に形成した。電極には金を使用し、電極の幅と間隔はともに 50 μm とし、リフトオフ法にて、くし型電極を形成した。電極は片側 30 本、くし型電極上には真空蒸着装置を用いて感応膜である CuPc を膜厚 200nm で蒸着した。

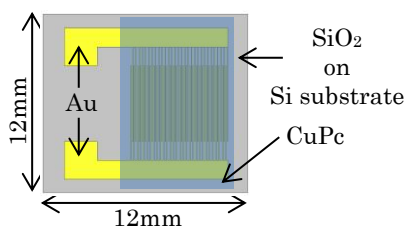


図 1 Si 基板を用いた二酸化窒素センサ

図 2 に Si 基板上に作製したくし型電極の温湿度特性を示す。図中、温度をパラメータとし、縦軸は出力抵抗値を対数で示し、横軸は恒温槽内の湿度を示している。同図は、湿度変化に対する出力抵抗値を示しており、室温付近において、湿度が 40%~80% の間で変化した場合でも、安定であることを示している。

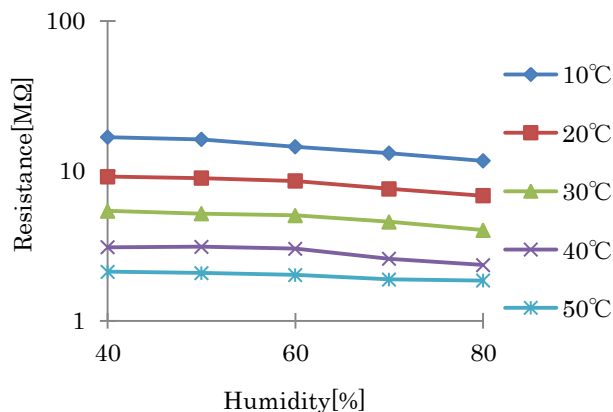


図 2 Si 基板用いた二酸化窒素センサの湿度特性 (温度をパラメータとした場合)

図 3 に二酸化窒素の検量線の一例を示す。図中、縦軸は出力抵抗値の変化量、横軸は二酸化窒素濃度を示している。同図より、0.1ppm~0.5ppm の範囲で、出力抵抗値の変化量から、未知の二酸化窒素濃度の測定が可能であることを示している。

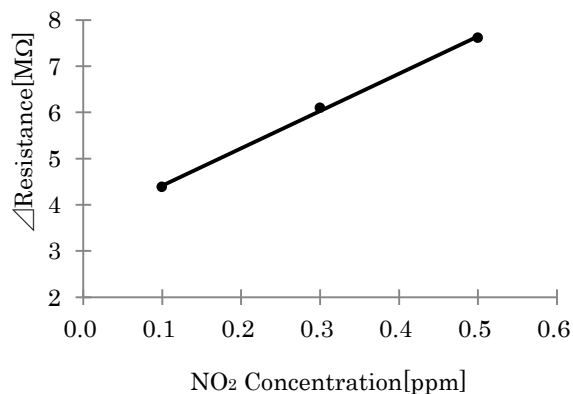


図 3 二酸化窒素の検量線の一例

図 4 に Si 基板を用いた二酸化窒素センサの湿度特性を示す。図中、二酸化窒素濃度をパラメータとし、縦軸は出力抵抗値の変化量、横軸は恒温槽内の湿度を示している。同図は各二酸化窒素濃度において、湿度が 10% 増加すると出力抵抗値の変化量が約 1.2MΩ 減少している。SiO₂ は疎水性のため⁶⁾基板に対し湿度の影響は小さく、湿度が上昇した場合でも二酸化窒素濃度の測定が可能である。また、二酸化窒素が水蒸気に溶解することで、感応膜に付着する二酸化窒素分子が減少し、出力抵抗値の変化量が低下している。

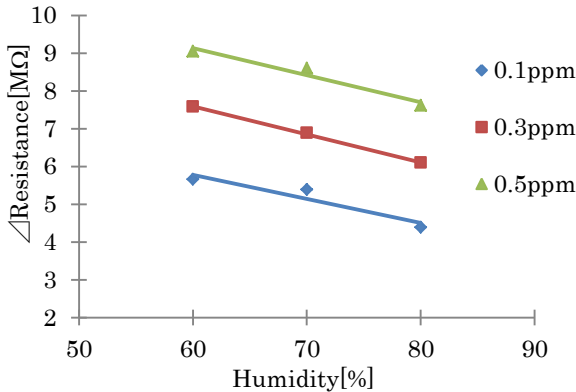


図 4 Si 基板を用いた二酸化窒素センサの湿度特性 (二酸化窒素をパラメータとした場合)

図 5 に Si 基板を用いた二酸化窒素センサの湿度特性に対し連続測定を行った結果を示す。図中、縦軸は出力抵抗値の変化量を示し、横軸は恒温槽内の湿度を示している。同図は二酸化窒素濃度を 0.5ppm 一定の環境下において、湿度 60%~80%まで変化させる実験を 12 回行い、その測定結果を示している。測定 1 回目から 3 回目までは感応膜に付着した二酸化窒素分子の総量が少いため初期値が高くなっており、それに伴って出力抵抗値の変化量も大きくなっている。しかし、同一の二酸化窒素センサで測定を重ねていくことで、気体分子の脱着量が飽和し、初期値、出力抵抗値の変化量ともに一定の値に収束する。以上より、濃度測定を行う場合、初めの数回で感応膜に二酸化窒素を吸着させた後、値が安定してから濃度測定を行う必要がある。

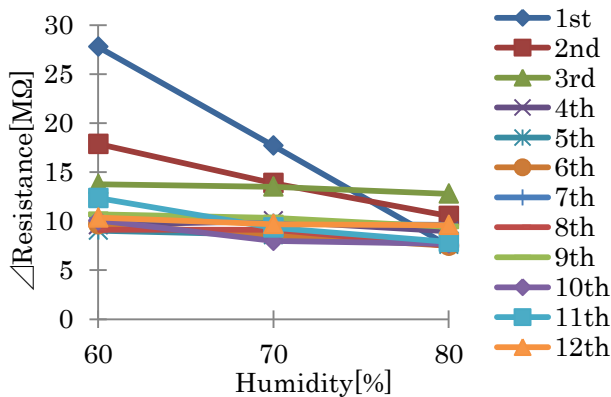


図 5 連続測定の結果

図 6 に図 5 の結果をもとに作成した検量線の平均と標準偏差を示す。同図において縦軸は出力抵抗値の変化量、横軸は恒温槽内の湿度を示しており、図 5 の 12 回中、最初の 3 回を除き、安定した 9 回の実験データをまとめたものである。同図において、出力抵抗値の変化量の平均は、湿度が 10% 上昇すると約 1MΩ 低下している。また、各湿度において標準偏差は±約 1MΩ 未満であることから変動係数は 10% 以下となる。したがって、多湿の環境下において連続測定が可能であることを示している。

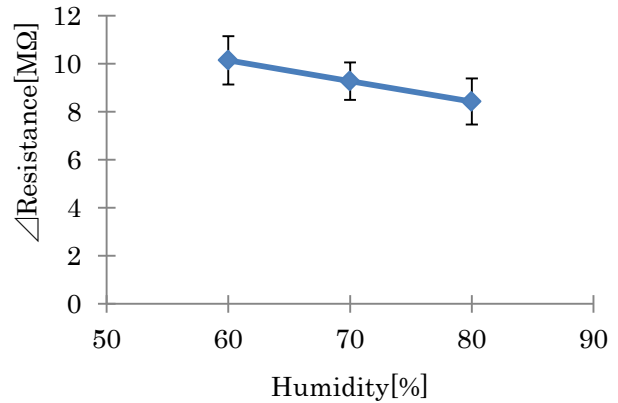


図 6 連続測定の平均と標準偏差

3. まとめ

本論文では、Si 基板を用い、CuPC を感応膜とした耐湿性を有する二酸化窒素センサの連続測定に対して検討を行った。その結果、感応膜に二酸化窒素分子を吸着させ、値が安定した後に濃度測定を行うことで、変動係数 10% 以下で二酸化窒素の連続測定が可能であることを明らかにした。

今後は、増幅器を含めた信号処理部の同一基板への実装について検討を行う予定である。

4. 参考文献

- [1] 志水照匡:「低公害車政策とその問題点」, 社会環境研究, Vol.9, pp.105-120, 2004.
- [2] 井上友昭:「亜硝酸イオンのザルツマン法による比色分析における試薬濃度と反応速度の影響」, 分析化学, Vol.59, No.1, pp.35-41, 2010.
- [3] 小川昭二郎:「フタロシアニンの化学と応用」, 生活工学研究, Vol.1, No.1, pp.78 -85, 1999.
- [4] 吉田充邦, 斉藤敦史:「くし型電極を用いた半導体二酸化窒素センサの研究」, 信学技報, Vol.104, No.300, pp.27-32, 2004.
- [5] 堀口拓, 杉山克俊, 佐伯勝敏, 関根好文:「耐湿性を有するガスセンサに対する一検討」, 2015 信学ソ大(基礎・境界), A-1-3, p.3, 2015.
- [6] 竹内雅人, Gianmario MARTRA, Salvatore COLUCCIA, 安反正一:「酸化物表面の親水性・疎水性と表面濡れ性の評価」, 表面科学, Vol.30, No.3, pp.148-156, 2009.