

M-13

## 低濃度酸化性ガスセンサの感応膜厚変化に対する一検討

## A Study on Changing Sensitive Film Thickness of an Oxidizing Gas Sensor with Low Concentration

○近藤駿介<sup>1</sup>, 佐伯勝敏<sup>2</sup>\*Shunsuke Kondo<sup>1</sup>, Katsutoshi Saeki<sup>2</sup>

In recent years, because of increased carbon dioxide emissions problem, the air pollution has been attracting attention. For example, the exhaust fumes produce nitrogen oxide and sulfur oxide. Therefore, these gases should be detected and measured.

In this paper, we study on sensitivity and reproducibility for SO<sub>2</sub> gas measurement by changing thickness of copper phthalocyanine film in a low concentration oxidizing gas sensor. As a result, it is shown that the sensitivity and reproducibility are improved with film thickness of 100nm more than 50nm and 200nm.

## 1. まえがき

自動車や工場における化石燃料の燃焼から、大気汚染物質である窒素酸化物や硫黄酸化物が発生する。これらのガスは、濃度 1ppm 以下の低濃度においてもぜんそく患者に対して呼吸機能の低下をまねく等、人体へ悪影響をおよぼす。よってこれらのガスは、大気汚染に関わる環境基準が法令に基づいて定められており、低濃度における濃度検知が必要である<sup>[1]</sup>。しかし、現在の半導体ガスセンサ<sup>[2]</sup>を用いた気体測定で気体判別が難しいこと、使用の際にヒーターを必要として 200℃~400℃での使用となること等、気体測定において制約がある。

現在、我々が検討を行っている櫛型電極に感応膜の銅フタロシアニンを塗布した低濃度酸化性センサは、気体ガスが銅フタロシアニンに付着することによって感応膜の誘電率、導電率が変化し、ガスセンサのインピーダンスが変化することで気体測定を行えるため、ガスセンサの小型化に寄与している。

今回、低濃度酸化性ガスセンサの銅フタロシアニン膜厚を変更し、二酸化硫黄気体測定における感度と再現性に対して検討を行ったので報告する。

## 2. 本論

図 1 に櫛型電極の構造を示す。同図は、櫛型電極の電極対数 30 対、交差幅 4mm、櫛間隔、櫛幅 50 $\mu$ m として作製したものである。我々が検討を行っているガスセンサは、感応膜にガス分子が付着することにより感応膜の誘電率、導電率が変化し、インピーダンス変化を計測することで気体測定を行っている。

図 2 にガスセンサの断面を示す。先の研究<sup>[3]</sup>にて検討を行っているガスセンサは、Si-SiO<sub>2</sub> 基板上的 Au 櫛型電極に銅フタロシアニン 200nm の蒸着を行っていた。基板上に作製した Au 櫛型電極は Cr: 20nm, Au: 80nm の計 100nm で作製している。

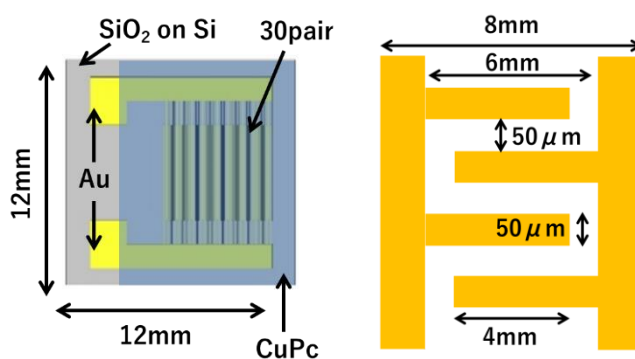


Figure 1. Oxidizing gas sensor with low concentration

図 3 に銅フタロシアニン膜厚 200nm, 100nm, 100nm 未満のガスセンサにて、ガス分子が直接付着する電極間部分を赤丸で示す。各膜厚を比較すると、膜厚 200nm は、櫛電極間にガス分子が直接付着せず、浸透していく形で付着され、膜厚 100nm 未満ではガス分子が金属電極に妨げられ、直接付着する量が減少すると考えられる。よって、膜厚 100nm のガスセンサは膜厚 200nm, 100nm 未満のガスセンサより感度が高いと考えられる。

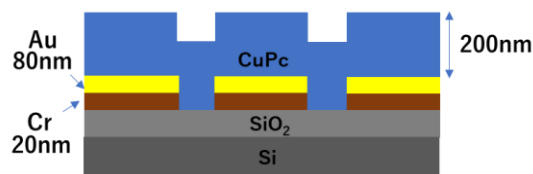


Figure 2. Section of gas sensor

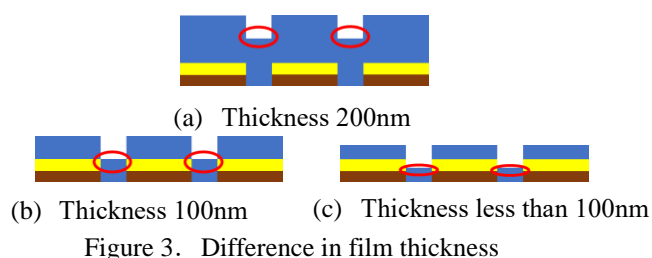


Figure 3. Difference in film thickness

図 4 に測定系を示す。センサを恒温槽に入れ、LCRメータに接続する。測定結果は LabVIEW にて記録を行う。恒温槽の温度を 25°C 一定とし、コンプレッサーから空気を流入し、パーミューターで二酸化硫黄 (SO<sub>2</sub>) を発生させている。最初の 5 分間は空気を注入し、その後、二酸化窒素を注入し 10 分間、10 秒間隔で抵抗値を測定する。測定後、センサの回復時間として恒温槽の温度を 50°C まで上昇させ、15 分間空気を流入する。その後 25°C に戻し、15 分間空気を流入した後に濃度を変更し、繰り返し実験を行う。

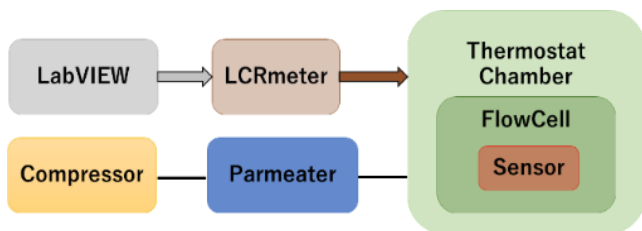


Figure 4. Measurement system

図 5 に銅フタロシアニン膜厚(a)50nm, (b)100nm, (c)200nm にて、SO<sub>2</sub> 気体測定を行った場合の検量線を示す。同図は SO<sub>2</sub> 濃度 0.2ppm, 0.4ppm, 0.6ppm にて 5 回測定を行い、濃度による Resistance の変化を示したものである。横軸に濃度を示し、縦軸にガス注入時を基準とした Resistance の変化量を示している。(a), (b), (c)を比較すると縦軸の  $\Delta$  Resistance の値が異なることがわかる。このことは楕型電極のばらつきによると考えられる。同図において、検量線の傾きは膜厚 50nm, 100nm, 200nm, それぞれにおいて 26k $\Omega$ /ppm, 171k $\Omega$ /ppm, 150k $\Omega$ /ppm となり、100nm の傾きが大きく、感度が良いことを示している。50nm の傾きは小さいが、これはガス分子の付着が金属電極により妨げられていると考えられる。

表 1 に各濃度の標準偏差を示す。0.6ppm にて、膜厚 200nm の標準偏差が膜厚 100nm に対し、1.46k $\Omega$  大きくなっているが、低濃度の 0.2ppm, 0.4ppm では膜厚 100nm の標準偏差が小さく、膜厚 200nm より膜厚 100nm の方が、再現性が高いことを示している。

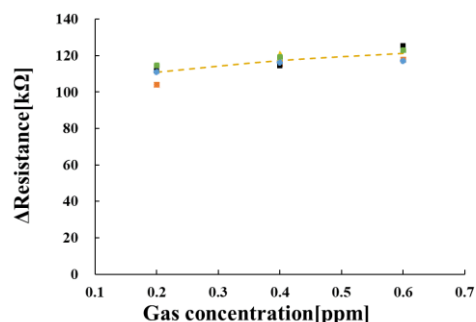
### 3. まとめ

低濃度酸化性ガスセンサの銅フタロシアニン膜厚を変更し、SO<sub>2</sub> 測定における感度と再現性に対して検討を行った。その結果、Resistance の変化による検量線は膜厚 200nm, 50nm より膜厚 100nm の方が感度、再現性が向上することを明らかにした。

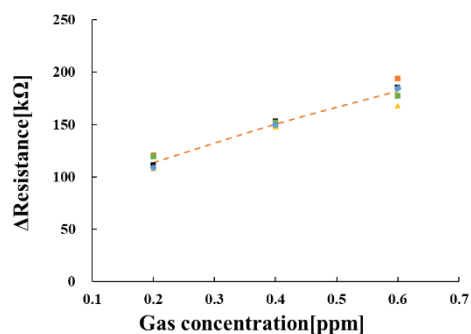
今後は、Reactance の検量線についても膜厚変更による比較検討を行い、Resistance, Reactance の 2 つの検量線から気体判別について検討を行う予定である。

### 4. 参考文献

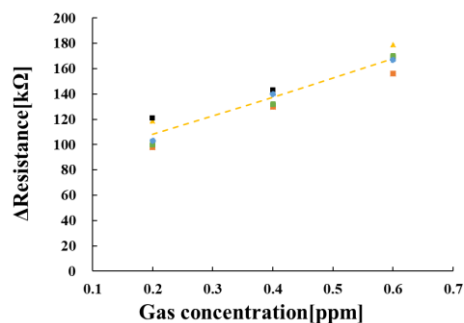
- [1] 環境省：「環境基本法(平成 5 年法律第 91 号)第 16 条第 1 項」.
- [2] 斎藤敦史, 武笠智昭, 村木雄大, 野村徹：“インピーダンス変化型半導体ガスセンサに関する研究”, 表面化学, Vol. 27, No. 1, pp. 7-12, 2006.
- [3] 近藤駿介, 佐伯勝敏：“低濃度酸化性ガスセンサの計測時間短縮に対する一検討”, 平成 29 年度日本大学理工学部学術講演会, M-21, pp. 1059-1060, 2017.



(a) CuPc 50nm



(b) CuPc 100nm



(c) CuPc 200nm

Figure 5. Calibration curve for SO<sub>2</sub>

Table1. Standard deviation

Concentration Thickness	0.2ppm	0.4ppm	0.6ppm
100nm	5.50k $\Omega$	1.81k $\Omega$	8.81k $\Omega$
200nm	9.79k $\Omega$	5.35k $\Omega$	7.35k $\Omega$