

M-25

銅フタロシアニンを用いた低濃度酸化性ガスセンサの光応答特性に対する検討 A Study on Optical Response Characteristics of Oxidizing Gas Sensor with Low-concentration Using Copper Phthalocyanine

○梶山晴生¹, 北野涼介², 佐伯勝敏³*Haruki Kajiyama¹, Ryosuke Kitano², Katsutoshi Saeki³

Abstract: Recently, it has been confirmed that photovoltaic effect occurs in phthalocyanine thin films when exposed to light. In this paper, we investigate the effect of light on low-concentration oxidizing gas sensors using copper phthalocyanine, focusing on the change in resistance during gas exposure. As a result, it is clarified that shading the sensor from light during gas measurement can increase the change in resistance value, which may widen the gas concentration measurement range.

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」^[1]が設定されている。しかし、発生原因が同じ、かつ症状が似ているが気体物質が異なる二酸化硫黄(SO₂)、二酸化窒素(NO₂)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わからない。そのため特定の有害な成分を検出し、原因となる特定の濃度を測定することができる銅フタロシアニンを用いたガスセンサが有用である^[2]。また近年、フタロシアニン薄膜は光を照射することによって光起電力効果を起こすことが確認されている^[3]。

今回、銅フタロシアニンを用いた低濃度酸化性ガスセンサに対し、光がどのような影響を及ぼすか検討を行った。

2. 本論

本研究で使用するセンサは、ガラス基板上的の楕円電極の上に、銅フタロシアニンを蒸着したものである。ガスを当てることにより、楕円の静電容量が変化するため、暴露後のレジスタンス R とリアクタンス X を測定することで、2 種類のガス濃度の測定をすることが可能となる。

Fig.1 に今回構成した測定系のブロック図を示す。Arduino でガスセンサの抵抗値、照度を計測し PC でデータの確認・グラフ化を行った。またガス照射時には恒温槽内で温度を 25°C、照度を 0, 33, 100lx に固定した。

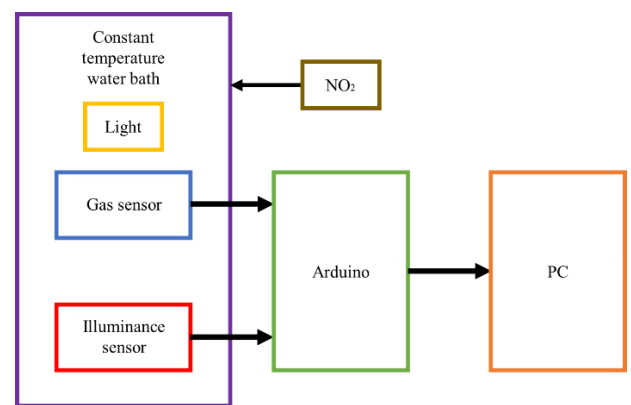


Figure 1 Block diagram of measurement system

Fig.2 に低濃度酸化性ガスセンサに光を照射し、5s 後の抵抗値を測定した結果を示す。図中、横軸は照度、縦軸は抵抗値を示している。同図より、照度が上がると抵抗値が減少することを示している。

Table 1 に光の波長と抵抗値の関係を示す。同表より、抵抗値は光の波長に関係しており、LED の色により抵抗値の変化率が異なることを示している。

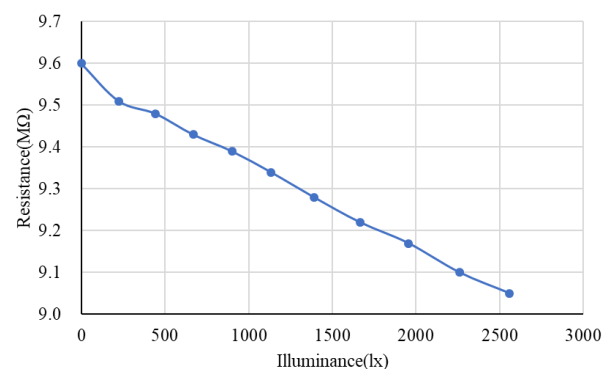


Figure 2 Illuminance-resistance characteristics

Table 1 Relationship between wavelength of light and rate of change of resistance

Color	Wavelength (nm)	Illuminance (lx)	Pre Resistance Value (MΩ)	After Resistance Value (MΩ)	Rate of Change (%)
Green	500-565	4.4	34.47	34.25	0.64
Orange	590-625	3.5	34.17	33.88	0.85
Red	625-780	2.2	34.2	33.82	1.11

銅フタロシアニン薄膜はP型半導体特性を示し、NO₂ガス吸着によりキャリア濃度が増加し、電気伝導度が増加するため抵抗値が減少する。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キャリア濃度が低下し、抵抗値が減少する。

Fig.3に濃度0.5ppmのNO₂ガス暴露時における時間-抵抗特性を示す。同図は、光の応答特性を確認するため、白色光を照射して5分後、センサにガスを10分間暴露したもので、ガス暴露前後に関わらず、照度が高くなるほど抵抗値が減少した。また、ガス暴露前と後の抵抗値の変化量も小さくなることを示している。なお、今回波長については考慮しておらず、今後の課題とする。

Fig.4にFig.3の110s-120sにおける抵抗値の変化量(ΔR)を示す。同図は、照度が高くなるほど初期の傾きは小さくなることを示している。

銅フタロシアニン薄膜に光を照射することと、NO₂が銅フタロシアニン薄膜に吸着することにより同様の現象が起こることから、ガスによる抵抗値の減少量が減り、光を照射してセンサを暴露した際には光を照射していない時に比べてΔRが小さくなったのではないかと考える。

以上より、ガス計測時には、遮光することでΔRの値を大きくすることができ、ガス濃度測定範囲を広くすることができることを示している。

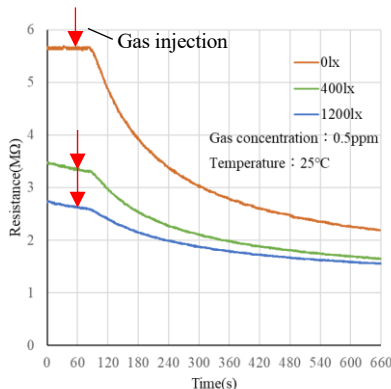


Figure 3 Time-resistance characteristics

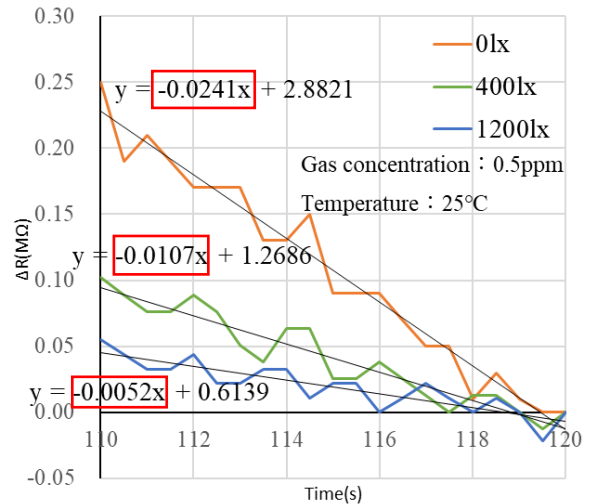


Figure 4 Time-the amount of change of the resistance characteristics

3. まとめ

今回、銅フタロシアニンを用いた低濃度酸化性ガスセンサに対し、光がどのような影響を及ぼすか検討を行った。その結果、ガスセンサに光を当てることによりセンサの抵抗値が減少し、それによりガス暴露時のΔRが小さくなることから、ガス計測時には遮光することでΔRの値を大きくすることができ、ガス濃度測定範囲を広くすることができる可能性があることを明らかにした。

今後は、ガス濃度、光の波長ごとの時間-抵抗特性についての計測を行い、光による測定時のガス濃度の分解能の低下について検証する予定である。

4. 参考文献

- [1] 環境省, 大気汚染に係る環境基準. <https://www.env.go.jp/kijun/taiki.html>
- [2] 佐伯勝敏, 堀口拓, 複素インピーダンスを用いた低濃度酸化性ガスセンサ, 電気学会論文誌 A, Vol.138, No.5, pp.244-249, 2018.
- [3] Matsuda, Masaki, and Nobuaki Kinoshita, Mika Fujishima, Shukichi Tanaka, Hiroyuki Tajima, Hiroyuki Hasegawa, Electrochemically Fabricated Phthalocyanine-Based Molecular Conductor Films and Their Potential Use in Organic Electronic Devices, APPLIED PHYSICS EXPRESS, Vol.6, No.2, 021602, 2013.