

有機半導体を用いた還元生ガスセンサの可能性

日大生産工 ○兼房 慎二 阿部 治 新田正義

1 はじめに

有機半導体、特に各種中心金属 (Mt) を持つ金属フタロシアニン (MtPc) を母体材料に用いたガスセンサに関する研究が種々報告されている¹⁾。しかしながら、MtPc は p 型半導体であることから、O₂、Cl₂、NO₂ などの酸化性ガスに対する報告が主になされてきた^{2)~3)}。また、MtPc を用いたガスセンサはセンサ抵抗値が非常に高いことが知られている。

我々はこれまでに従来から顔料としてよく知られている不溶性の MtPc、あるいはベンゼンスルホン酸基が付いている可溶性の MtPc、などに各種添加物を混合したハイブリッド材料を用いて、低温度域で大気中におけるセンサ抵抗値が低く、還元性ガスに対して高い感度を有するガスセンサの開発を目的に実験を行ってきた。

今回、これら各種 Pc を用いて作製したガスセンサの還元性ガスに対する応答特性についてまとめ、MtPc の還元性ガス用センサとしての可能性について報告する。

2 実験方法および測定方法

2-1. 不溶性の MtPc を用いたセンサの作製

図 1 に MtPc の構造を示す。MtPc にセンサ抵抗値を低下させるために 0.04 μm の微粉末の RuO₂ を、応答性を高めるために Pd を添加し、これらを均一に分散させるために、アルコール中で十分混練して混合粉末を作製した。この粉末に α-ターピネオールを用いて

粘度調整をして感ガスペーストを作製した。

このペーストをアルミナ基板上のくし型金電極間に塗布し、室温で自然乾燥後、200℃、1 時間焼成してセンサを作製した。

2-2. 可溶性の MtPc を用いたセンサの作製

図 2 および図 3 に中心金属が Zn である 2 種類の可溶性 ZnPc の構造を示す。図 2 のようにベンゼンスルホン酸基が多い ZnPc を Zn(A)、図 3 のようにベンゼンスルホン酸基が少ない ZnPc を Zn(B) とする。可溶性 ZnPc の場合はセンサ抵抗値を低下させるために RuO₂ あるいは 6 μ の微粉末の C を添加し、α-ターピネオールの代わりに純水を用いてセンサを作製した。

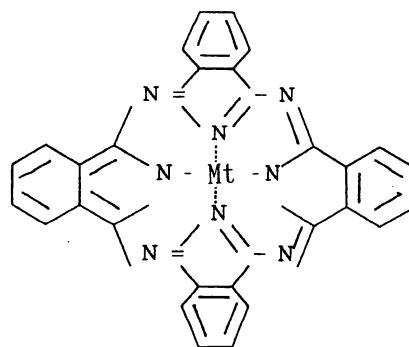


図 1 MtPc の構造

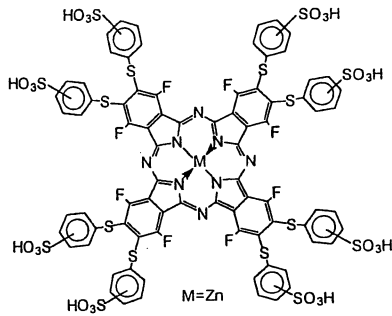


図2 Zn(A)の構造

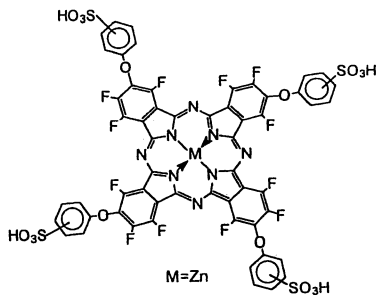


図3 Zn(B)の構造

3 実験結果および検討

3-1. 不溶性 Pc を用いたガスセンサ

図4、5にZnPcセンサとPbPcセンサのCO、H₂、CH₄ガスに対する感度のセンサ温度依存性を示す⁴⁾。縦軸のR/R₀は感度を示す。R₀は大気中におけるセンサ抵抗値を、RはCOガスの場合は400ppm、H₂の場合は8000ppm、CH₄ガスの場合は10000ppmにおけるセンサ抵抗値である。

(a) ZnPc センサの場合

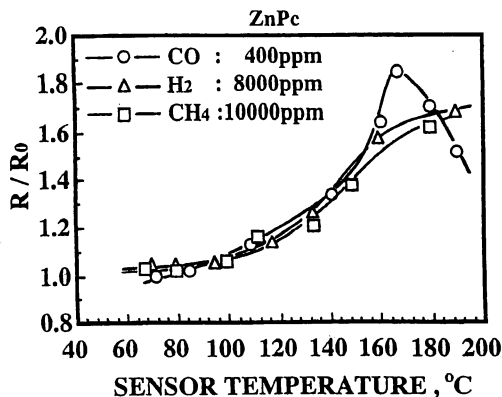


図4 ZnPc センサのガス応答特性

(b) PbPc センサの場合

図5にPbPcセンサのCO、H₂、CH₄ガスに対する感度のセンサ温度依存性を示す⁴⁾。ZnPcセンサの場合と大きく異なり、150°C以上のセンサ温度域では感度を示さないが、温度の低下と共に感度は増大し、COガスの場合はおよそ70°Cのときに最大感度が観測された。H₂およびCH₄ガスに対しても、COガスに対する感度特性と同様に、感度は温度の低下と共に増大し、H₂ガスの場合はおよそ80°Cのときに最大感度が観測された。CH₄ガスに対する感度は測定温度域では低く、顕著な温度依存性は認められなかった。

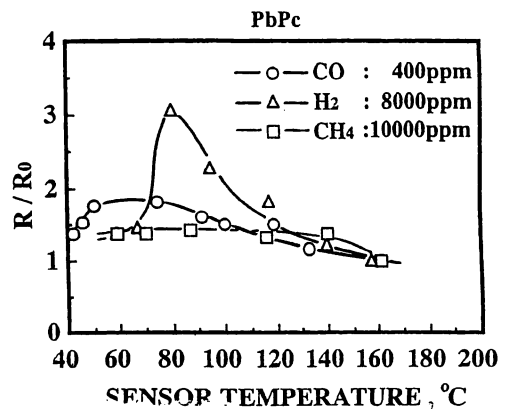


図5 PbPc センサのガス応答特性

このようにPbPcセンサの場合は100°C以下の低温度域で、還元性ガスであるCO、H₂、CH₄ガスに対して感度を有し、Pcの中心金属の違いによって、感度の温度依存性がまったく逆の振舞いをするのが分かった。

ZnPc、PbPcセンサはいずれも還元性ガスであるCO、H₂、CH₄ガスとの接触により、センサ抵抗値が増大し、p型半導体であるPc系センサとの応答で現れる一般的な特性を示した。

また、これらセンサはセンサ抵抗値が非常に高く、100°C以上の温度域でも100MΩ以上の値を示した。

3-2. 可溶性 Pc を用いたガスセンサ

これまで述べた不溶性の Pc を母体材料として用いて作製したガスセンサは基板と Pc との間の接着強度が低く、機械的強度が弱いという欠点があった。そこで、不溶性の Pc の代わりに図 2、3 に示したようなベンゼンスルホン酸基の数が異なる 2 種類の可溶性 ZnPc を用いてセンサを作製し、その母体材料にセンサ抵抗値を低下させるために添加物として C あるいは RuO₂ を混合し、それらがベンゼンスルホン酸基とどのように関係し、センサ特性にどのような影響を与えるのかを検討した。その結果、Zn(A) および Zn(B) の母体材料だけからなるセンサは、100°C のときセンサ抵抗値は 10MΩ 以下と低く、しかも十分な機械的強度を有するセンサとなることが分かった。また、ベンゼンスルホン酸基が多いほどセンサ抵抗値は低くなることが分かった。

(a) Zn(A) センサの場合

Zn(A) に C を 30wt% と Pd を 3wt% 混合して作製したセンサに対する、H₂ ガス 8000ppm に対するガス応答特性を図 6 に示す。C を添加したセンサの抵抗値は室温で 1kΩ 以下の値である。横軸は時間を示しており、図の 5 分の位置で H₂ ガス 8000ppm を測定槽に注入し、35 分の位置で排気したときの応答特性である。センサ温度が 60°C のとき、感度値は 1.2 を示しているが、応答が遅く、ガス注入後 30 分でも飽和しない。また、ガス排気後の復帰特性も大気中の初期抵抗値の値まで戻るのに、非常に長時間を要する。センサ温度が 120°C のとき、感度は大きく向上し、80% 応答値を示すのに 1.5 分要した。さらに温度を上昇させ 140°C にすると、120°C のときよりも感度は低下するが、80% 応答値は 2 分になり、120°C のとき最も H₂ ガスに対する応答性が良いことが分かった。Zn(A) センサの場合、復帰特性は温度が高いほど初期抵抗値に戻るのが速いことが分かった。

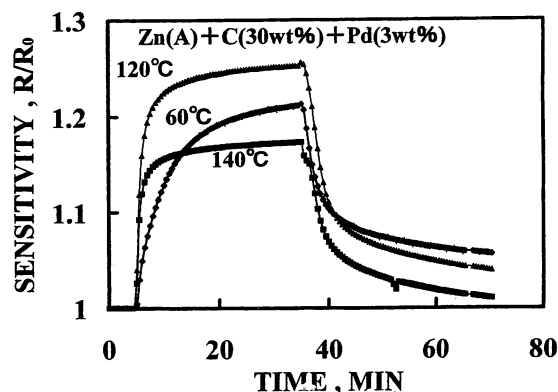


図 6 Zn(A) センサの H₂ ガス応答特性

(b) Zn(B) センサの場合

同様に、Zn(B) に C を 30wt% と Pd を 3wt% 混合して作製したセンサに対する H₂ ガス 8000ppm に対するガス応答特性を図 7 に示す。Zn(A) と比べて、140°C のときでも 80% 応答値に達するのに 6 分かかり、いずれの温度においても Zn(A) に比べて感度は低く、しかも応答に時間がかかり、測定時間内では飽和値に達していない。しかしながら、60°C のとき応答特性は図のように悪いが、復帰特性が向上していることが分かった。

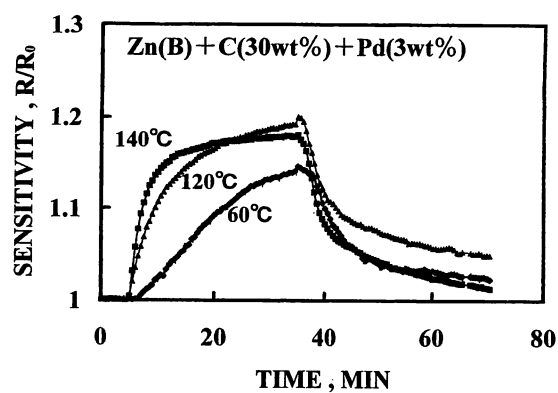


図 7 Zn(B) センサの H₂ ガス応答特性

そこで、さらに応答復帰特性を改善するために、C の添加物効果を調べてみた。

(c) Cの添加濃度効果

Zn(A)、Zn(B)両センサともにセンサ温度が120°Cのとき最大感度を示した。

そこで、C濃度の異なるZn(B)センサを120°Cに設定したときの、H₂ガス8000ppmに対するガス応答特性を図8に示す。Cの添加濃度が40wt%のとき、感度値は30wt%のときよりも低下するが、応答時間が短縮するとともに感度は飽和し、復帰特性も図のようになり、H₂ガス注入前の大気中の値に復帰することが分かった。

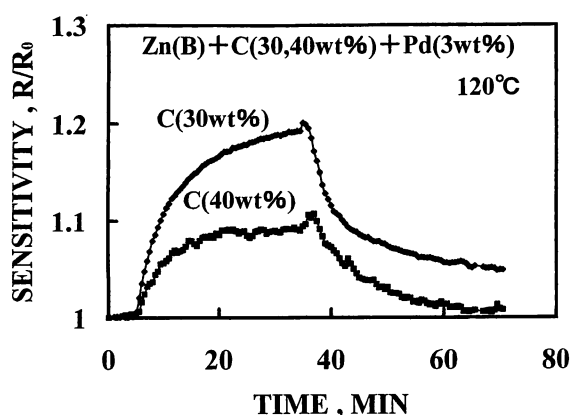


図8 C濃度の異なるZn(B)センサのH₂ガス応答特性

4 まとめ

まえがきに述べたように、Pcはp型半導体であるため、センサとしての研究報告のほとんどが酸化性ガスに対する応答特性についてである。これはPcが高抵抗であり、還元性ガスとの接触でさらに高抵抗側にふれることにも一因がある。

今回報告したように、母体となるPcの種類やPcに混合した種々の添加物を制御することにより大気中におけるセンサ抵抗値を低くでき、しかも、センサ作製方法あるいはセンサ使用条件等を設定すると、還元性ガスに対しても感度を示し、Pcを還元性ガス用センサとして使用する可能性があるものと期待できる。

「参考文献」

- 1) Y.Sadaoka, T.A.Jones and W.Göpel., "Fast NO₂ detection at room temperature with optimized lead phthalocyanine thin-film structures", *Sensors and Actuators*, B1, (1990),p.148.
- 2) Wenfeng Qiu, Wenping Hu, Yunqi Liu, Shuqin Zhou, Yu Xu, and Daoben Zhu., "The gas sensitivity of a substituted metallophthalocyanine, tetra-iso-propoxyphthalocyaninato copper (II)", *Sensors and Actuators B*, 75, (2001),p.62.
- 3) Marcel Bouvet, Gerard Guillaud, Arnaud Leroy, Andre Maillard, Serge Spirkovitch and Francois-Genes Tournilhac., "Phthalocyanine-based field-effect transistor as ozone sensor", *Sensors and Actuators B*, 73, (2001),p.63.
- 4) S.Kanefusa and M.Nitta., "The detection of H₂ gas by metal phthalocyanine-based gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 9, (1992),p.85.
- 5) S.Kanefusa, M.Nitta and M.Haradome., "Some unique aspects on ThO₂-doped SnO₂ exposed to H₂ gas", *J. Appl. Phys.*, 50, (1979),p.1145.
- 6) S.Kanefusa and M.Nitta., "Unique Phenomena in SnO₂-Based Gas Sensing Devices Exposed to Ammonia Gas", *Solid-State Electronics*, 27, (1984),p.533.