有機物半導体アントラセンによる気体検出の検討

鈴木 孝治， 白井 恒雄， 柳沢 三郎*

(1978 年 2 月 4 日受理)

ガスの吸着によって、有機物半導体の電気伝導度が変化するという事実に基づいた新しい型の検出器を考案、試作した。この検出器を有機物半導体検出器 (OSD) と呼び、ここでは、アントラセン結晶の表面伝導型セルを用いた。セルの感度は、加電圧、温度、ガスの種類及び濃度に依存した。OSD を実際のガスクロマトグラフの検出器に応用し、そのクロマトグラムから、有効性、選択性を検討した。アセトンを内部標準として選り、種々の化合物の相対感度を調べ報告した。アミン類、ギ酸、酢酸、アセトアルデヒド及び四つ以上の炭素を含む直鎖アルコールに対して OSD の感度は非常に大きく、再現性も十分であった。特にアミン類の相対感度は、約 200~400 と大きく、 5×10^{-9} g/s の検出ができた。

1 緒 言

半導体を検出器として用いることは、放射化分析などの特殊な用途で使用されている以外、直接ガスと接触させて使用されている例は少ない。無機物半導体の一部、例えば、酸化亜鉛、二酸化ケイ素、酸化スズ(IV)、酸化ニッケルなどの酸化物の薄膜を利用して、ガス検出素子としての検討^{1)~3)}及び一部実用化がなされているが、まだ定性的範囲にあり、定量的検出にまで至っていない。一方、有機物半導体は、これらの一部がきゅう覚の細胞中にも存在しているといった極めて興味深い物質であるが、いまだ正確な導電機構が明らかでなく、検出素子としての応用を考えた研究は更に少ない。その例としては、Rosenberg ら⁴⁾、あるいは Oirschot ら⁵⁾が β -カロチンやフタロシアニンのガス吸着による導電率変化の増減を定性的に問題にした以外はほとんどない。そこで本研究では、有機物半導体の一つであり、結晶性のよいアントラセン単結晶の表面伝導型セルを用いて、各種ガスと接触する際の表面伝導の変化を測定する方式の検出器を試作し、その検出器の特性、有効性及び選択性などを明らかにした。ここでは、この種の検出器を有機物半導体検出器 (organic semiconductor detector, 以下 OSD と略記) と呼び、有機物半導体を用いた検出器の微量ガスに対する定量性を検討した。

2 実験方法と試作検出器

2.1 アントラセン単結晶の調製

検出素子として使用したアントラセン単結晶は、市販

の1級程度のアントラセン粉末を、まずエチレングリコールとの共沸蒸留、次に窒素ふんい気中で *n*-ヘキサンを溶媒としたアルミナカラムでのクロマトグラフ、帯域溶融の順で精製した後、ブリッジマン法によって結晶成長させた。得られた結晶は、約 $20 \times 20 \times 5$ mm であった。

2.2 試作検出器 (OSD)

得られたアントラセン単結晶を約 $10 \times 5 \times 1$ mm にへき開し、Fig. 1 (B) に示したような結晶の ab 面に対する表面伝導型セルを作製した。電極には接触抵抗を最小とするために銀ペーストを用い、電極間距離は 8 mm

Fig. 1 Structure of OSD

(A) Structure of OSD; (B) The surface cell; ① Single crystal of anthracene; ② Ag paste; ③ Nozzle; ④ Copper wire; ⑤ Shield box; ⑥ Shield cable; ⑦ Gas outlet

* 慶応大学工学部応用化学科：神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1

とした. この検出セルは, Fig. 1 (A) のように島津製 GC3AF ガスクロマトグラフ装置の FID 検出器部のガス流出口の細いノズルの先から, カラムを通して出てきた成分が直接結晶の ab 面に当たるように置かれた. ノズル内径は 0.5 mm であった. 検出部は, 銅はくの付いたベークライト製の箱により完全にしゃへいされ, この箱外のリード線はすべてシールド線を使用した.

2.3 実験法

試料導入法, カラムなどは, 一般のガスクロマトグラフと同様で, 検出部だけが Fig. 1 のように改造された. セルには, 横河電機製 Type-2853 と 2861 から (100~1000) V の直流電圧が供給され, 測定試料を窒素ガスをキャリアガスとして導入し, この際のアントラセン結晶の表面伝導率の変化 (電流値変化) をタケダ理研 TR-8654 エレクトロメーター (検出限界 1×10^{-14} /full scale) で測定し, レコーダーで記録した. カラム及び充てん剤は, 混合試料の測定においてはその目的により選んだが, 単一の試料の導入に際しては, 充てん剤を詰めない内径 3 mm, 長さ 3.5 m のカラム及びコーティングのないクロモソープ W 担体を詰めた 1 m カラムを使用した.

3 実験結果と検討

3.1 試作検出器 (OSD) の諸特性

3.1.1 加電圧効果 加電圧を変えてのピーク値の変化を 25°C の蒸気圧でのアセトン 1 ml, 4 ml (0.71 μ g/ml, N₂ balance) を導入し, その結果を Fig. 2 に示す.

Fig. 2 Effect of applied voltage

Sample : Acetone, —○— 4 ml, —△— 1 ml (0.71 μ g/ml, N₂ balance); Flow rate : 30 ml/min; Temp. : 100°C

加電圧範囲は, (100~1000) V で, この範囲内でピーク値は直線的に増加した. しかし, ノイズも加電圧の増加とともに増し, 200 V の入力では約 3×10^{-15} A, 1000 V では約 7×10^{-15} A となるため, 加電圧の増加が直接比例した感度の増加にはならなかった. そのため, 測定には (200~400) V が適当であった.

3.1.2 温度の影響 試料として, アセトン 2.5 μ l を用いて, 検出部の温度を (70~140)°C の範囲で変化させて, そのピーク値を測定した. アントラセン自身はかなり昇華性が高いので, 140°C までが適当であった. その結果, Fig. 3 に示したように温度の増加により, かなり急激にピーク値が増大し, 温度は感度を増大させる大きな要因であった.

Fig. 3 Variation of peaks with temperature

Sample : Acetone 2.5 μ l; Applied voltage : 200 V; Flow rate : 30 ml/min

3.1.3 キャリヤーガス流量の影響 キャリヤーガスの流量を変えてピーク値を測定した結果を Fig. 4 に示す. キャリヤーガスの流量の増加でピークの高さは増大するが, ピーク面積にはあまり変化がなかった. TCD においては, 流量の増加に伴ってピークの高さ, 面積ともに減少する傾向があるが, どちらも濃度応答型であると思われる. しかし, OSD の場合, ピークの高さは濃度の大小に加えて, 試料の分散度, 接触時間などに依存す

Fig. 4 Effect of carrier gas flow rate

Sample : Acetone, 2.5 μ l; Applied voltage : 200 V; Temp. : 100°C

る部分が多い。このことについては、後で詳しく述べる。

3.2 検出器の応答と検量線

3.2.1 検出器の応答 著者らは以前に、本実験と同様のアントラセン表面伝導型セルを用いて、各種の試料を真空容器内にバッチ法で導入し、その導電率の時間的変化を調べた。その結果 Fig. 5 に示したように、その変化には異なる二つの型 (a) (b) があることを明らかにした⁶⁾。このうち、(a) 型を示すガスは一酸化窒素、二酸化硫黄などで、時間的にゆっくりと導電率が変化してやがて一定値に達するものであり、一方、ほとんどの有機ガス及び水は、ガスの導入時に瞬間的な導電率変化を伴う (b) 型を示した。得られた応答の様式は、この瞬間的な応答と徐々に変化して一定値に達する応答との和であった。例えば Fig. 6 にアセトン (A) と *n*-ヘキサン (B) に対する検出器の応答を示したが、セルとガスとの接触時間が短い場合には、瞬間的な導電率変化に

Fig. 5 The time variation of conductivity with various gases

(a) NO, SO₂; (b) H₂O, organic gases

Fig. 6 Detector response for acetone and *n*-hexane

Column—① 1 m, 40 ml/min, 120°C; ② 3.5 m, 40 ml/min, 120°C; ③ 6.5 m, 20 ml/min, 70°C

寄与した鋭いピークが得られた。一方、一酸化窒素、二酸化硫黄や瞬間的導電率変化の小さな直鎖炭化水素類は、(B) の *n*-ヘキサンの例のように、ガスとの接触時間が短いと比較的高濃度であっても応答がなかった。そこで、カラム中で成分を広く分散させ、セルとガスとの接触時間を長くするとみだらかなピークが観察された。これは、セルの導電率が徐々に一定値に達することを示している。

3.2.2 再現性と疲労 同一条件下で、試料を同量繰り返し導入し、その測定結果より再現性を調べた。Table 1 にアセトン 1 μ l の例を示したが、変動係数は、 $\pm 1.2\%$ 以下で良好な再現性が得られた。疲労に関しては、同じセルを 4 か月以上にわたって使用しているが、各試料の相対感度に変化を与えることはほとんどなかった。感度に関しては、結晶をへき開した後数時間が最も感度がよいが、その後はほとんど一定であった。これは、表面に酸素の結合状態が存在することによって長期間安定化されるものであると考える。吸着性の強いギ酸、一酸化窒素などを高濃度で導入すると、テーリングが大きく、次の測定値に正の誤差を生じさせる場合があったが、水とアセトンを 1:1 で混合した溶液で結晶表面を軽くふき取ると回復した。

Table 1 Reproducibility of peak height†

No. of measurement	Peak height (div. of recorder)
1	10.7
2	10.6
3	10.5
4	10.7
5	10.8
6	10.8
7	10.6
8	10.5
9	10.4
10	10.6
Av.	10.6
Coefficient of variation	$\pm 1.2\%$

† Sample: Acetone 1 μ l; Applied voltage: 300 V; Distance between electrodes: 8 mm; Flow rate: 30 ml/min, 100°C

3.2.3 検量線の直線性 検量線の直線性について、アセトン及びエタノールを (1~20) μ l の範囲で導入し、ピーク面積と濃度との関係を調べた。その結果、両試料ともピーク面積と濃度は、この範囲で良好な比例関係を示した。

3.3 各種ガスの測定

3.3.1 有機ガスの相対感度 各種の有機ガスを導入

して, 得られたクロマトグラムのピーク面積より, 各々のガスのモル相対感度をアセトンを 1.0 としてまとめた結果を Table 2 に示す. 先述のように, 測定系のノイズは 200V の加電圧に対して, 約 3×10^{-15} A で, それ以上の変化をもたらすガスに対して定量ができた. その結果, ほとんどの有機ガスの定量が可能であり, 特に選択的に感度が高い物質は, C_4 以上の直鎖アルコール類, アセトアルデヒド, ギ酸, 酢酸及びアミン類であった. これらの物質は, *n*-ブタノールを除き, 内部標準であるアセトンの 10 倍以上の感度を示し, 特にメチルアミンにおいては, モル相対感度が 362 で, アセトンとのピークの高さの比は等容量比で 10^3 以上であった. これに対し, 直鎖炭化水素類にはほとんど変化がなかった. 又, Fig. 7 には, $C_2 \sim C_5$ の直鎖アルコール類のクロマトグ

ラムを OSD と TCD を比較して示した. TCD の場合, 一般的特徴として, 各試料の相対感度にあまり大きな差異はないが, OSD では, アルコール類の場合, 炭素数の増加に伴って相対感度が増加した.

半導体のガス吸着による導電率変化には, 吸着ガスと半導体の間のキャリアーの移動又は局在化などによって起こると考えられ, とりわけイオンによる気体の解離吸着の例についてはよく研究されている^{7)~9)}. 本実験のような比較的低い温度域では, 気体はイオンやラジカルに解離して吸着するとは考えられないが, ただこの場合でもガスは分子状態で結晶の表面に接触 (一時的吸着) あるいは吸着し, アントラセン結晶の表面の電子状態に変化をもたらすと考える. そして, この際, ガスの種類によって結晶表面の電場に与える影響が異なるために物質の検知に应用でき, 更にはその感度の違いから選択性が生ずる. Table 2 より, 大きな感度を示すガスは, Hammett が提唱したハメット則中での置換基定数の絶対値が大きいものを含むものであり, すなわち OSD は, 強い極性の基を有するものに対して感度が大きいことが分かった.

3.3.2 無機ガスに対する感度 無機ガスに対しては, 一酸化窒素, 二酸化硫黄, アンモニア, 一酸化炭素をそれぞれ 1000 ppm で, 水素, 酸素, アルゴン, ヘリウム, 二酸化炭素, 空気をそれぞれ 100% で 2 ml 導入した. この結果, 一酸化窒素, 二酸化硫黄, アンモニアにわずかな変化がみられたが, 他のガスには変化がみられなかった. 一酸化窒素, 二酸化硫黄, アンモニアは, 先述の Fig. 6 の *n*-ヘキサンの例と同様に接触時間が長いとわずかな変化が観察された程度であった.

3.3.3 混合ガスの応答 カラムに充てん剤を詰めずに, エタノール, アセトンをそれぞれ 2.5 μ l 導入した場合とエタノールとアセトンを混合して導入した場合のピーク値の比較を以下に示す.

		Peak height	Peak area
Ethanol	2.5 μ l	20.5	52.0
Acetone	2.5 μ l	22.0	62.8
		42.5	114.8
Ethanol 2.5 μ l + Acetone 2.5 μ l		45.5	114.8

この結果, ピークの高さは必ずしも一致しないが, ピーク面積には, それぞれの成分の示すピーク面積の加成性が成立した.

3.3.4 応答を大きく示す物質に対する感度 導電率変化の大きい, ギ酸, 酢酸についてその最高感度を調べた結果, 5×10^{-9} g/s の検出が可能であった. 又, エチルアミン, ジメチルアミンについても同程度の検出がで

Table 2 Relative response data

Compound	Relative response per mole	Compound	Relative response per mole
Methanol	0.74	Toluene	0.38
Ethanol	0.80	Cyclohexane	0.46
1-Propanol	2.1	Dichloromethane	0.32
2-Propanol	1.0	Trichloroethylene	1.2
1-Butanol	7.1	Chloroform	0.97
2-Butanol	1.7	Acetaldehyde	101
1-Pentanol	20	Formaldehyde	<0.1
sec-Pentanol	2.2	Formic acid	94
Acetone	1.0	Acetic acid	17
Methyl ethyl ketone	1.6	Methyl acetate	0.72
Methyl isobutyl ketone	2.2	Ethyl acetate	0.87
Ether ether	0.65	<i>n</i> -Butyl acetate	2.1
Carbon disulfide	0.40	Methylamine	362
Methane	<0.1	Ethylamine	261
Ethane	<0.1	Diethylamine	215
<i>n</i> -Hexane	<0.1	Water	0.89
Benzene	0.85		

All values measured relative to acetone (Acetone=1.0)

Fig. 7 Chromatogram of alcohols

① Ethanol; ② 1-Propanol; ③ 1-Butanol; ④ 1-Pentanol; Sample: 3 μ l; Column: PEG 1500, 3 m; Carrier gas: N_2 ; Temp.: 110°C

き, メチルアミンにおいては, 1×10^{-9} g/s の検出ができた。

3・3・5 粉末加圧ペレットの応答 大きさは単結晶と同一のアントラセン粉末加圧ペレット (加圧 3 t/cm^2) を用いて同様な実験を行った結果, 感度は単結晶と比較して $1/2 \sim 2/3$ 程度であったが, 特性に関しては, 単結晶と同様な傾向を得た。

4 結 言

有機物半導体の一つであるアントラセンの表面伝導型セルを検出素子とした OSD の特性及び有効性は以下のようにまとめられる。

(1) 検出セルの感度は, 加電圧, 温度, ガスの種類及び濃度に依存した。

(2) アミン類, ギ酸, 酢酸, アセトアルデヒド及び C_4 以上の直鎖アルコールなど強い極性基を持つ化合物に選択的高感度を示した。

(3) 各試料の検量線の直線性, 再現性は十分であり, ガスクロマトグラフのようなフロー系の検出器に応用できた。

(4) アミン類の相対感度は, アセトンを基準とした場合, 約 $200 \sim 400$ と大きく, 5×10^{-9} g/s の検出ができた。

(5) 検出器の疲労及び感度に与える影響は, 4 か月以上にわたってみられず, 耐久性は十分であった。

最後に本研究を行うに当たり, 御助言, 御協力いただいた井上秀成博士及び関口博之氏に感謝します。

文 献

- 1) T. Seiyama, S. Kagawa : *Anal. Chem.*, **38**, 1069 (1966).
- 2) P. J. Shaver : *G. E. Report*, **67** (C), 293 (1967).
- 3) B. Hoffmann : *Z. Physik.*, **206**, 293 (1967).
- 4) T. N. Misra, B. Rosenberg, R. Switzer : *J. Chem. Phys.*, **48**, 2096 (1968).
- 5) Th. G. Van Oirschot, D. Van Leeuwen, J. Medema : *J. Electroanal. Chem.*, **37**, 373 (1972).

- 6) 鈴木孝治, 白井恒雄, 柳沢三郎 : 第 38 回分析化学討論会講演要旨集, p. 173 (1977).
- 7) G. Heiland, P. Kunstmann : *Surf. Sci.*, **13**, 72 (1969).
- 8) H. J. Krnsemyer, D. G. Thomas : *J. Phys. Chem. Solids.*, **4**, 78 (1958).
- 9) 河口武夫 : “半導体の化学”, p. 175 (1974), (丸善).

☆

Detection of gases using an organic semiconductor, anthracene. Koji SUZUKI, Tsuneo SHIRAI and Saburo YANAGISAWA (Department of Applied Chemistry, Keio University, 3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama-shi, Kanagawa)

A new type of detector has been designed and constructed on a basis of the fact that the adsorption of gases causes a change in electrical conductivity of organic semiconductors. This detector called the organic semiconductor detector (OSD) makes use of the surface cell of anthracene single crystal. The sensitivity of the cell was dependent on applied voltage, temperature, species of gases and concentration. The OSD has been applied to gas chromatography and the effectivity and selectivity of the detector for the detection of various gases have been examined. Acetone was chosen as the internal standard and arbitrarily assigned a signal response of “1.0” unit per mole and the relative response values of various compounds investigated are reported. The sensitivity of the detector is quite good for amines, acetic acid, formic acid, acetaldehyde and normal alcohols which contain more than four carbons. The relative response values for amines were about $200 \sim 400$ and these compounds could be detected up to 5×10^{-9} g/s. The reproducibility of the OSD was good for each gas and the effect of fatigue on the sensitivity of the detector has not been observed over a period of four months.

(Received Feb. 4, 1978)

Keywords

Anthracene
Detector
Gas
Organic semiconductor detector
Surface conductivity