

構造制御による銅フタロシアニン薄膜NO_xガスセンサ の特性改善

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-04-11 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 長澤, 忠 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/1521

氏名・（本籍）	長 澤 忠（兵庫県）
学位の種類	博 士 （工 学）
学位記番号	工博甲第 188 号
学位授与の日付	平成 11 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻の名称	電子科学研究科 電子応用工学
学位論文題目	構造制御による銅フタロシアニン薄膜NO ₂ ガスセンサの特性改善

論文審査委員	(委員長)		
	教 授	長 村 利 彦	教 授 渡 邊 健 蔵
	教 授	稲 垣 訓 宏	助教授 村 上 健 司
	教 授	岡 本 尚 道	助教授 杉 原 興 浩

論 文 内 容 の 要 旨

地球規模での環境問題が提起されて久しいが、期待されているような改善がなされていないのが現状である。この原因の一つには、環境を数値化して定量的に扱うための環境モニター用センサ群の欠如が挙げられる。すでに実用化されているガスセンサは、比較的高温の雰囲気中において物理的及び化学的安定性が要求されるという点から、金属酸化物などの無機材料が多く利用されてきた。しかし、これらのガスセンサは、選択性が十分でないことがよく知られている。これに対し有機材料をガスセンサに応用した場合、その利点として分子設計による選択性の付与などが挙げられる。有機半導体の中でも熱的、化学的安定性に優れたフタロシアニン薄膜を利用したNO₂ガスセンサの研究は、かなり多数の研究者によって研究されてきた。しかし、感ガス機構については明確に解明されておらず、センサの実現には至っていない。

本論文では、フタロシアニン薄膜NO₂ガスセンサを実現するため、感ガス機構の解明と性能の向上を図るための知見を得ることを目的とした。そして、NO₂ガス応答特性に与える中心金属及び薄膜の微構造の効果を詳細に検討した。さらに積極的な薄膜の微構造制御(集合特性及び粒子の形態)によって、センサ特性の改善を試みた。

本研究の背景に続き第2章では、フタロシアニンの中心金属がガス応答特性に与える効果について述べた。中心金属の異なる4種類のフタロシアニン(α -CuPc、ZnPc、FePc、PtPc)を真空蒸着法により作製し、その構造と表面形態の観察および電気的特性の測定を行った。ガス応答特性については、

NO₂、NO、O₂について行い、各種フタロシアニン薄膜のガス応答特性に及ぼす中心金属の効果を詳細に検討した。その結果、フタロシアニンの電気伝導度は中心金属の電子構造が大きく寄与しており、中心金属の最外殻電子軌道に多くの電子をもつ金属ほど、そのフタロシアニンの電気伝導度は大きく、ZnPc > α -CuPc > PtPc > FePcの順となることがわかった。現在センサ素子自体に要求されている性能は、精度、安定性、信頼性などである。フタロシアニン薄膜を用いたNO₂ガスセンサの場合、NO₂濃度の変化を電気伝導度の変化として取り込む。よって電流値変化量の絶対値が大きいほうがノイズなどにも強く、精度の高い安定したセンサを実現できる。したがって、Cu族元素やZn族元素を配置したフタロシアニン材料がガスセンサに適していることがわかった。また、NO₂ガスに対する応答感度の濃度依存性と中心金属電気陰性度の間に良い相関関係が成立していることを見いだした。その序列はZnPc > FePc > α -CuPc > PtPcとなる。したがって、NO₂ガス高感度化を図るにはフタロシアニン環の中心には電気陰性度の小さい金属を配置すればよいことがわかった。そして、フタロシアニンのガス応答一回復特性は膜の構造に依存しており、粒子間にすき間の少ない膜ほど応答に要する時間が短いことが分かった。このようにフタロシアニンの感ガス機構には中心金属の電子構造および電気陰性度、さらには膜の微構造及び表面形態と密接な関係があることを示した。

第3章、第4章では、第2章で得られた結果をもとに薄膜の微構造(集合特性及び粒子の形態)を制御する方法を提案し、ガス応答特性を改善することを試みた。

第3章では、センサの回復特性の改善を行うため、フッ酸処理をしたガラス基板上に α -CuPc薄膜およびZnPc薄膜を堆積し、堆積膜の微粒子の単純化ならびに大きさの均一化を試みた。これにより微粒子の均一化が達成され、NO₂ガス応答の回復特性を著しく改善することができた。特に α -CuPc薄膜をフッ酸処理したガラス基板上に堆積した場合は、応答の繰り返しにも安定であることが確認された。そして膜の結晶構造と微粒子の形態をX線回折測定(XRD)および原子間力顕微鏡(AFM)により解析した。これらの結果をもとに、薄膜の微構造制御によってNO₂ガス応答の回復特性が著しく改善できることを示した。

第4章では、NO₂感度の高い非晶質構造をもつ α -CuPc薄膜を作成するため、非晶質構造の傾向を示すバナジルフタロシアニンやチタニルフタロシアニン薄膜上に α -CuPc薄膜を堆積する方法を提案した。これにより、感度の著しい向上が実現できた。XRD測定およびAFMによる観察の結果、高感度化の原因としては、膜の結晶構造だけではなく膜を構成する微粒子の形態も重要な因子であることを示した。そして今までに行われていない方法で微構造を制御することで、フタロシアニン薄膜NO₂ガスセンサのガス感度が改善できることを見いだすことができた。

第5章では、これらの結果をまとめ、本研究で得られた成果の意義と展望について述べた。

有機材料を利用したガスセンサの実用化には、基礎的な研究とともに実用化に不可欠な性能面からの検討も必要である。薄膜の微構造と感ガス特性との関係を系統的に調べた本論文の成果は、将来ガスセンサ素子を設計する上で、大変重要な意義をもつと思われる。

論文審査結果の要旨

感度ならびに選択性の向上を目指し、有機材料をガスセンサに応用しようという試みが成されている。しかしながら、その実用化に当っては、ガスセンシング特性の安定化が大きな課題となっている。有機半導体の中でも、金属フタロシアニン(MPc)は、合成が比較的容易であり、熱的ならびに化学的安定性に優れており、ガスセンサ材料としても注目されている。

本論文では、大気汚染要因の一つであるNO₂ガスを検出するために、低温で動作し高感度な銅フタロシアニン薄膜ガスセンサを実現することを目的とし、薄膜の微構造(集合特性及び粒子の形態)制御によるセンシング特性の改善の可能性を検討している。

第1章で本研究の背景と目的を述べ、第2章では、ガスセンシング特性と薄膜の微構造との関係を、真空蒸着法により作成した4種類の金属フタロシアニン薄膜(α -CuPc、ZnPc、FePc、PtPc)を用いて検討している。各薄膜の結晶性にはあまり違いが見られないため、金属の酸化電位に注目し、酸化電位の小さい金属を有する薄膜ほど、高いNO₂感度(動作温度80℃)ならびに高い電気伝導性を示す傾向にあることを明らかにしている。

第3章および第4章では、第2章で得られた結果をもとに薄膜の微構造を制御する方法を提案し、ガスセンシング特性の改善を図るとともに、微構造制御の有効性を検討している。第3章では、堆積基板であるガラス基板をあらかじめフッ酸処理し、基板表面に緩やかな凹凸を作ることで薄膜の表面積を大きくすることを試みている。フッ酸処理した基板上に薄膜を堆積することにより、 α -CuPc薄膜およびZnPc薄膜の表面粗さが増加し表面積が大きくなるとともに、堆積粒子間の隙間が少ない膜が形成されることを示している。この構造により、ガス応答-回復特性が著しく改善されている。特に、 α -CuPc薄膜をフッ酸処理したガラス基板上に堆積した場合は、動作温度150℃において、繰り返しNO₂暴露に対して電流値が初期値まで完全に回復することを明らかにしている。

第4章では、 α -CuPc薄膜を感度の高いと思われる非晶質構造にするため、バナジルフタロシアニン(VOPc)膜などとの複合構造にし、感度の改善を検討している。非晶質構造との明確な相関は得られていないが、 α -CuPc/VOPc複合膜は、高い電気伝導性を有し、 α -CuPc薄膜よりも高いガス感度が得られることを明らかにしている。また、この原因が一部の高感度VOPc粒子の表面への偏析にあると推論している。第5章では、これらの結果をまとめ、本研究で得られた成果の意義と展望について述べている。

以上のように本論文は、銅フタロシアニン薄膜を利用したNO₂ガスセンサの実用化や有機薄膜を利用した電子デバイスの開発に対して、多大な寄与をしている。よって、本論文は博士(工学)の学位を授与するにふさわしい内容を持つものであると認定する。