

電子科学研究科

GD

K

0002514107

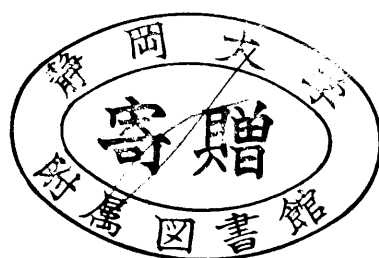
R

192

静岡大学附属図書館

静岡大学博士論文

構造制御による銅フタロシアニン薄膜 NO₂ガスセンサの特性改善



静岡大学図書

1999年2月

静岡大学大学院電子科学研究科
電子応用工学専攻

長 澤 忠

論文要旨

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 NO_2 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、実用化のための課題として安定性の向上（回復特性、長期安定性）および高感度化などが挙げられており、未だその実現には至っていない。

本論文では、銅フタロシアニン薄膜 NO_2 ガスセンサを実現する事を目的とし、薄膜の微構造（集合特性及び粒子の形態）制御によって、センサ特性の改善を試みたことについて述べる。

本研究の背景に続き第 2 章では、ガスセンシング特性と微構造の関係について一般的な傾向を調べるため、真空蒸着法により 4 種類のフタロシアニン薄膜（ $\alpha\text{-CuPc}$ 、 ZnPc 、 FePc 、 PtPc ）を作製した。これらの膜の結晶性にあまり違いが見られなかったため、 NO_2 ガス感度についての評価は困難であった。しかし結晶性が殆ど同じと仮定した場合、酸化電位の小さい ZnPc が高い NO_2 感度（動作温度 80°C ）を示すこと、ならびに高い電気伝導度を示すことがわかった。また、フタロシアニンのガス応答－回復特性は膜の形態に依存しており、表面積が大きく、粒子間に隙間の少ない連続的な膜ほど

応答一回復に要する時間が短いことを明らかにした。

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、ガスセンシング特性を改善することを試みた。

第3章では、フタロシアニンのガス応答一回復特性の改善をするため、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た。フッ酸処理基板を用いた結果、 α -CuPc 薄膜ならびに ZnPc 薄膜の表面粗さが増加し表面積を大きくすることができた。また堆積膜の粒子間の隙間が減少し連続的な膜が形成されている事がわかった。その結果ガス応答一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、動作温度 150℃では繰り返し 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が確認された。このように、薄膜の微構造制御によってガス応答一回復特性を改善できることを示した。

第4章では α -CuPc 薄膜を感度の高い非晶質構造にするため、VOPc および TiOPc 膜との2層構造にした。一般に非晶質構造にするには極低温で膜を蒸着しなければならないが、2層構造にすることで細かな温度制御をせずに α -CuPc 薄膜を非晶質構造にすることができた。その結果、非晶質構造の寄与だけではなかったが、 α -CuPc 薄膜の高 NO₂ ガス感度化を実現することができた。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。

目 次

第1章	序	1
1.1	研究背景	1
1.2	研究の目的と本論文の構成	11
	参考文献	13
第2章	中心金属の異なるフタロシアニン薄膜のガスセンシング特性	18
2.1	はじめに	18
2.2	実験方法	19
2.2.1	試料	19
2.2.2	蒸着膜の作成	20
2.2.3	薄膜の表面形態および結晶構造の分析	22
2.2.4	電気伝導度の測定	22
2.3	結果と考察	24
2.3.1	蒸着膜の構造	24
2.3.2	電気的特性	30
2.3.3	ガス感度	33
2.3.4	応答一回復特性	39
2.4	まとめ	45
	参考文献	46
第3章	フタロシアニン薄膜のガス回復特性の改善	50
3.1	はじめに	50
3.2	実験方法	52
3.3	結果と考察	54
3.3.1	蒸着膜の構造	54
3.3.2	NO ₂ ガス応答一回復特性	58
3.3.3	NO ₂ ガス感度	66
3.4	まとめ	69
	参考文献	70
第4章	フタロシアニン薄膜のガス感度向上	72
4.1	はじめに	72
4.2	分子構造による感度の違い	74

4.2.1	試料	74
4.2.2	蒸着膜の構造	75
4.2.3	蒸着膜の電気伝導度および NO ₂ 感度	77
4.3	ガス感度向上のための構造制御	80
4.3.1	序	80
4.3.2	薄膜作成	80
4.3.3	複合膜の構造	82
4.3.4	NO ₂ ガス感度	87
4.3.5	NO ₂ ガス応答－回復特性	91
4.4	まとめ	93
4.5	参考文献	94

第 5 章	結言と展望	97
	参考文献	100

論文目録	101
------	-----

謝辞	105
----	-----

第1章 序

1.1 研究背景

地球規模での環境問題が提起されて久しいが、期待された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。環境汚染、中でも大気汚染の原因には、自動車による排気ガスや工場からの排気などが考えられ、現在、大気汚染に対する環境基準として(1)二酸化窒素、(2)二酸化硫黄、(3)一酸化炭素、(4)浮遊粒子状物質及び(5)光化学オキシダントなどの物質が定められている。**Table1.1** にその詳しい基準を示す。

Table 1.1 大気汚染に係る環境基準

物質名 項目	二酸化窒素 (NO ₂)	二酸化硫黄 (SO ₂)	一酸化炭素 (CO)	浮遊粒子状物質 (SPM)	光化学 オキシダント (Ox)
環境基準	1 時間値の 1 日平均値 が 0.04 ppm から 0.06 ppm までの ゾーン内又 はそれ以下 であること。	1 時間値の 1 日平均値 が 0.04 ppm 以下であり、かつ 1 時間値が 0.1 ppm 以下 であること。	1 時間値の 1 日平均値 が 10 ppm 以下であり、かつ 1 時間値の 8 時間平均値 が 20 ppm 以下である こと。	1 時間値の 1 日平均値 が 0.1mg/m ³ 以下であり、かつ 1 時間値が 0.20 mg/m ³ 以下である こと。	1 時間値が 0.06 ppm 以下 であること。

これらの大気汚染物質の他に、二酸化炭素も地球温暖化を引き起こす物質であることは周知の通りである。高濃度の NO₂、SO₂、CO ガスが有害であることは、職業や災害・事故において発生した急性中毒によって、古くから知られている。¹⁾ しかしながら、大気汚染にみられるような低濃度での人体影響については、大気

汚染による健康被害が社会的問題となる以前には明らかではなく、比較的、近年に知られるようになった。例えば数 ppm 濃度の NO₂ ガスは肺機能そして呼吸器系に影響を及ぼし、気管支炎などの呼吸器障害をおこすと考えられている。²⁾ そのため大気汚染が大きな社会問題となっている今日、これら大気汚染物質の発生を初期段階で検知するガスセンサの開発の重要性は、急速に増加している。

一般にセンサは動物の五感をもたらし感覚器官に対応する人工的な機器に対する名前である。すなわち、センサは「対象に関する情報を感知し、これを物理的に離れた所へ伝送できる信号に変換する素子」と定義される。³⁾ 現在、変換信号としては電気的な出力が主に用いられている。センサの基本構成を Fig. 1.1 に示す。

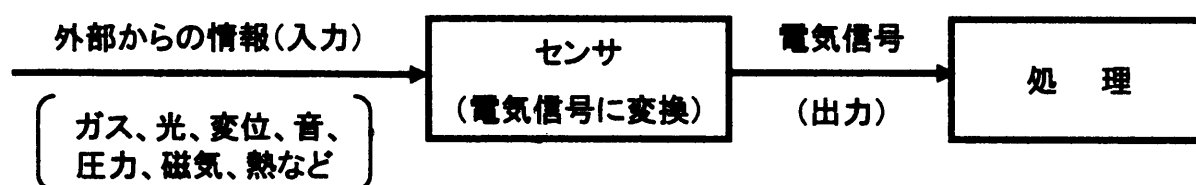


Fig. 1.1 センサの基本構成

実際に使われているセンサには単に人間の五感の性能に迫るだけでなく、五感を越える高い感度を持つもの（温度センサなど）、五感では得られない情報を感知するもの（ガスセンサ、磁気センサ）、人間が入り込むことのできないような過酷な環境の情報を感知するもの（放射線センサなど）もある。Fig. 1.2 に示すように、センサの応用分野は多岐にわたり、農業、工業、サービス業に至るすべての産業に深く浸透している。また、環境の保全、災害の予知、防止、交通、医療、家庭生活においても年々新しいセンサの導入が続いている。

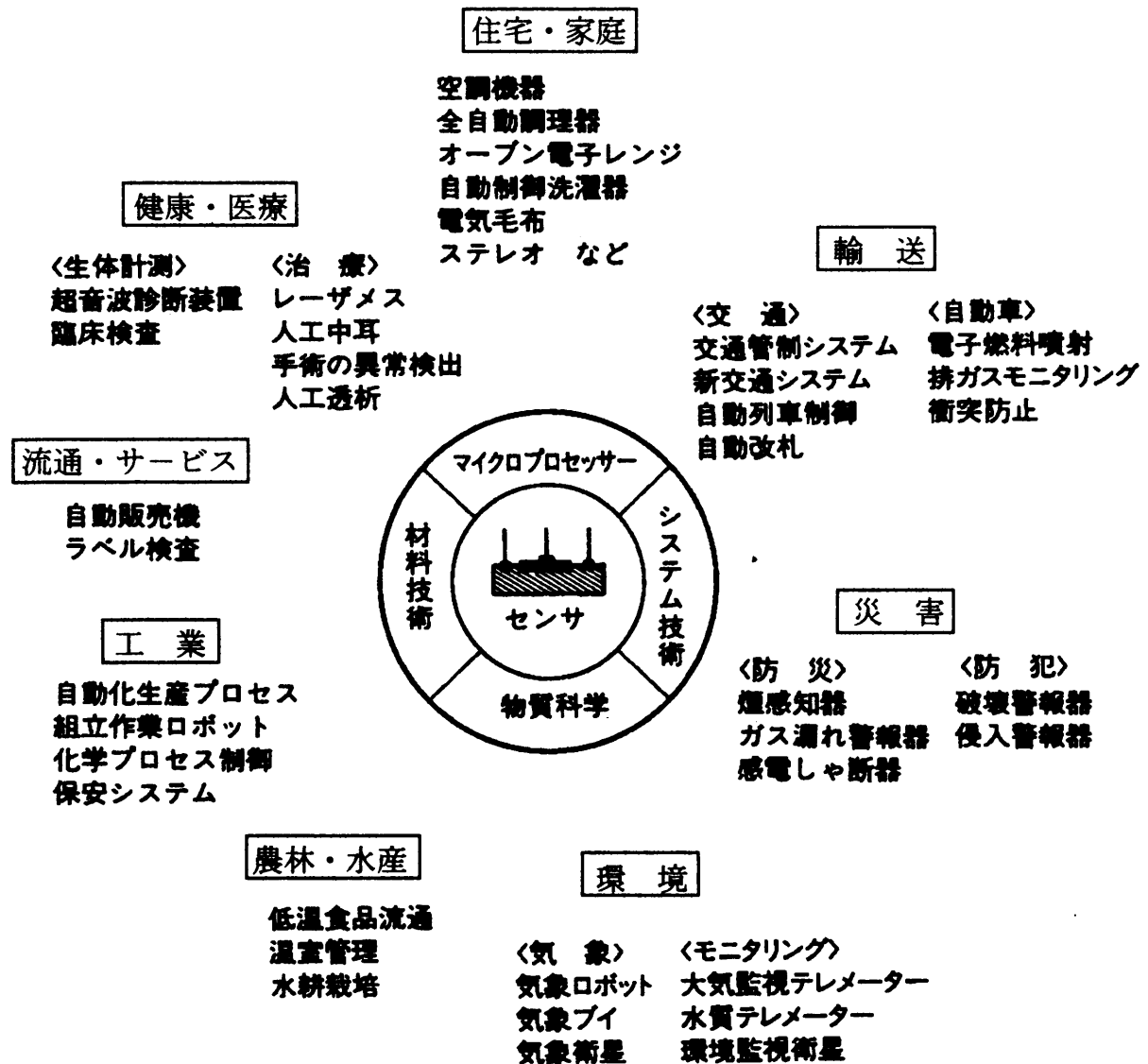


Fig. 1.2 センサの応用分野³⁾

ガスセンサは、特定のガスを認識する機能と認識した物を電気信号に変換する機能を兼ね備えなければならない。Table1.2 に代表的なガスセンサの種類と特徴を示す。³⁾ ガス成分の認識には、吸着、反応、発光などのガスの化学的特性が利用されることが多い。また、信号への変換については、電池起電力のようにガスとの接触によって直接センサ信号が得られる場合もあるが、多くは、電気抵抗などの材料物性やトランジスタ特性などのデバイス特性がガスとの接触によって変化することを利用して間接的にセンサ信号へ変換する。

Table 1.2 ガスセンサの種類と特徴³⁾

種 類		信号発生に用いられる物性、特性	検 知 材 料	対 象 ガ ス
半導体センサ	表面制御型	電子（ホール）伝導度	SnO ₂ , ZnO, In ₂ O ₃ , WO ₃ CuO-SnO ₂ , Au-WO ₃ , Fe ₂ O ₃ ポルフィリン, フタロシアニン等	可燃性ガス (H ₂ , 炭化水素, アルコール等), CO, O ₂ , NH ₃ , H ₂ S, NO, NO ₂ , SO _x , O ₃ , ニオイ等
	バルク制御型		TiO ₂ , Nb ₂ O ₅ , SrTi _{1-x} Mg _x O ₃ γ-Fe ₂ O ₃ , Ln _{1-x} Sr _x CoO ₃ 等	O ₂ , LPG, アルコール等
固体電解質センサ		電池起電力, 限界電流, 混成電位	NASICON, Na-β/β'-アルミナ Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ , MgO-ZrO ₂ Sb ₂ O ₅ ·2H ₂ O, LaF ₃ 等	O ₂ , H ₂ , CO, H ₂ O, CO ₂ , NO, NO ₂ , SO _x , Br ₂ , Cl ₂ , H ₂ S 等
湿 度 セ ン サ		イオン伝導度, 電子伝導度, 静電容量	MgCr ₂ O ₄ -TiO ₂ , 有機系ポリマー MgFe ₂ O ₄ アルミニウム陽極酸化膜	H ₂ O
FET セ ン サ		トランジスタ作用	Pd-MISFET	H ₂ , C ₂ H ₄ 等
圧 電 体 セ ン サ		共振周波数 表面弾性波	ピエゾ素子+吸着媒 SAW デバイス (LiNbO ₃ 等)+ 吸着媒 (WO ₃ , フタロシアニン等)	H ₂ O, SO _x , NH ₃ , NO ₂ , H ₂ S, スチレン等
接触燃焼式センサ		燃焼熱	Pt (Pd, Rh)+活性アルミナ	可燃性ガス (H ₂ , 炭化水素, アルコール等)
電気化学式センサ	定電位電解型	電解電流	ガス透過膜/電解液/ガス透過膜	CO, O ₂ , O ₃ , NO, NO ₂ , SO _x 等
	ガルバニ電池型	限界電流	卑金属 (Pb)/電解液/酸素電極	O ₂
光ファイバセンサ		光吸収 蛍光(発光, 消光)	光ファイバ+反応層 (Eu-BaSO ₄ , 色素-高分子系, Au-Co ₃ O ₄ 等)	H ₂ , CO, O ₂ , CO ₂ , H ₂ O, NH ₃ , アルコール等

各種方式のガスセンサが実用化されるためには、以下のような特性を満たすことが必要である。

- 1) 検知感度が高く、濃度の検知精度が高いこと。
- 2) 目的ガスだけを選択的に検知し、共存ガスによる妨害や影響を受けないこと。
- 3) 応答及び回復速度が速い、多数回のくり返し使用が可能であること。
- 4) 長期間安定して動作すること。
- 5) 出力がなるべく大きくとれ、複雑な回路構成でなくて動作すること。

これらのセンサの中でも環境モニター用センサとしては、最も簡単で比較的信頼性のある方法の一つとして半導体式の利用が考えられる。その理由として、他の検知方式では対象となるガスが可燃性であること（接触燃焼式）やサンプリングの必要性がある（定電位電界方式）ことなどが挙げられる。半導体はある種の気体に触れると、その電気伝導度が増加する。この性質を利用して、特定の気体を検知するのが半導体式ガスセンサである。**Table1.3** に半導体方式ガスセンサの主な研究例を示す。

ガス検出に利用される電気伝導度の変化には、半導体表面への酸素の吸着、被検ガスの吸着、吸着物間の反応などの複雑な表面現象が関与してくる。雰囲気中のガスには、素子の材質と化学反応を生じるものや素子の表面に付着して、その性能を低下させるものが多い。このことは、センサの動作条件（温度）をある程度制限するとともに、一方において適当なセンサ材料の選択を要求する。このため、ガスセンサ材料としては、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、特に SnO_2 、 ZnO そして WO_3 について数多くの研究がなされてきた。⁴⁻⁶⁾ しかし、これらのガスセンサは、感度、応答性、経済性に優れている反面、選択性が十分でないことがよく知られている。選択性をもたせるために、動作温度、増感剤（主に貴金属）の添加あるいは触媒の選択といった方法を組み合わせることにより

選択性のある程度持たせている例もあるが、^{6,8,9,14)} 本質的には十分なガス識別性は期待できない。このガス検知の選択性は大きな問題となっている。また殆どの場合、動作温度が 200℃以上と非常に高い。これは上述したように素子を使用する際に付着するオイルやほこりを燃焼させるとともに、ガスの吸着脱離速度を速め、感度と応答速度を増すためである。この高温での動作が、特に信頼性の面（安定性が悪く、比較的劣化が速いなど）で開発を困難なものにしている。また加熱にはそれ相当の電力消費を伴う。省電力化のために低温動作であることが望ましい。ガスセンサに要求される諸性能で、現在の研究開発には、選択性、多機能性、長期安定性、省電力形化などが望まれている。しかしながら、実用的な立場から見て、現在技術的に十分満足できる素子はほとんど実現されていない。

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。有機半導体を利用したガスセンサの開発の歴史も長く、古くから青色の顔料として知られている銅フタロシアニン薄膜 (CuPc) を用いた NO₂ ガスセンサも 1970 年代から既にその研究が始まっている。⁷⁾ 1980 年代には J. J. Miasik ら¹¹⁾ がポリアセチレンを用いた NO₂ ガスセンサ、P. N. Bartlett ら¹⁶⁾ はメチルピロールを用いたメタノールセンサなどを報告した。また、Honeybourne ら¹⁹⁻²²⁾ はフタロシアニンを含む、大環状共役系の NO₂ ガス応答感度を調査した。これらは酸化物半導体と同じように、有機半導体の電気伝導度がガス吸着により変化することを利用したものである。このように、有機材料を用いたガスセンサの研究も盛んに行われているが、実用化への道はかなり厳しい。すなわち、純度の高い材料を生産することの難しさや有機材料の耐久性に起因した問題をいかに解決するかが問われている。

Table1.3 半導体方式ガスセンサの主な研究例

センサ材料	被検ガス	動作温度	参考文献
ZnO thin film	酸化、還元性ガス	400-500℃	4)
ZnO,CdO,Fe ₂ O ₃ , SnO ₂ ,NiO thin film	酸化、還元性ガス	400-500℃	5)
WO ₃ (Rh,Pd,Pt,Ir)	C ₃ H ₈	200-300℃	6)
CuPc thin film	酸化性ガス	220℃	7)
ZnO (Ag,Pt,Au,Pd)	C ₂ H ₅ OH	320-380℃	8)
TiO ₂ (Pt) thick film	O ₂	300℃<	9)
Single crystalline ZnO	H ₂ ,CO	400℃	10)
Polyacetylene	NO ₂	170℃	11)
PbPc thin film	NO ₂	170℃	12)
SnO ₂ thick film	CO	300℃	13)
Poly N-methylpyrrole	CH ₃ COOH	100-250℃	14)
Pb,Cu,Co,Zn,NiPc thin film	NO ₂	170℃	15)
N-methylpyrrol	CH ₃ OH	室温	16)
SnO ₂ film	NO ₂	180-250℃	17)
Cr ₂ O ₃	NH ₃	220-600℃	18)

有機材料の中でも、比較的合成が容易であり、熱的ならびに化学的安定性に優れたフタロシアニン化合物は P 型半導体特性を示し、 NO_2 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、環境モニタ用ガスセンサーとして利用できる。またフタロシアニン化合物は、大環状 π 電子系の中心に金属イオンが配位した構造であるため分子内電荷移動構造を取り、興味ある電子的、光学的挙動が期待できる。そのため触媒作用、²³⁾ 電気化学特性、²⁴⁻²⁶⁾ 光電気特性、^{27,28)} そして電気特性⁴⁾を利用した応用が積極的に図られている。

これまでに、フタロシアニンを用いた NO_2 ガスセンサの実現へ向けての研究は、かなり多数の研究者によって検討されてきた。センサ材料として銅フタロシアニン¹¹⁾や鉛フタロシアニン (PbPc)¹²⁾について主に研究されているが、他のフタロシアニン材料についても若干報告されている。^{15,29)} これらの材料はほとんどが真空蒸着法により薄膜化され、これまでに各種フタロシアニン材料が比較的高濃度の NO_2 ガスを再現性よく検知できることがわかっている。^{12,15,29,30)} またフタロシアニン薄膜は、他の一般の環境汚染物質、すなわち H_2S 、 NH_3 、 SO_2 、 H_2 、 CH_4 、 CO 、 H_2O そして酸素圧の変化からは比較的小さな影響しか受けないことが報告されている。¹²⁾ 薄膜作製にラングミュアープロジェクト (LB) 法を用いた場合は、クラウンエーテルなどの新たな官能基の導入による応答の回復特性の改善がみられている。³¹⁻³⁴⁾ 応答の回復特性の改善は、高分子化したフタロシアニンでも報告されている。³⁵⁾ さらに、フタロシアニンと同じような大環状構造をもつポルフィリンと NO_2 感度を比較した場合、 NO_2 暴露後の電流値の変化はフタロシアニンの方が 4 桁以上大きく、圧倒的に高い感度を示すことが報告されている。¹⁶⁾ 他にも、ポルフィリンやジハイドロテトラザジベンゾアヌレンに比べてフタロシアニンは NO_2 ガスに対して非常に高い感度を示すが、回復特性が悪いことも報告されている。¹⁵⁾

このように、各種フタロシアニン材料について、 NO_2 ガスに暴露する前後で電気伝導度が変わるという定性的な研究は数多くされてきているが、感ガス機

構については明確に解明されていない。感ガス機構の解明が進めば、表面物質や構造とガスとの相互作用が明らかになり、選択性や長期安定性を有するガスセンサが実現できると考えられるため、感ガス機構の基礎的解明は重要な研究課題となっている。

また、ガス感応体を薄膜で形成することで、小型化やセンサデバイスのインテリジェント化など大きな利点がある。しかしフタロシアニンを薄膜化した場合、その微構造（分子の集合特性および粒子の形態）がガス応答特性に非常に大きな影響を与えることを考慮に入れなければならない。フタロシアニンの構造変化が膜堆積時の基板温度の変化によって引き起こされ、薄膜の結晶性や配向性が変化することが報告されている。例えば CuPc 薄膜の結晶構造は、蒸着時の基板温度を -160°C に保持した場合は非晶質構造、室温以上では多結晶構造となり、非晶質構造の CuPc 薄膜は NO_2 感度が高いことがわかっている。³⁶⁾ また、その多結晶構造の内部の分子配列は異なり、室温では分子面を基板に垂直に、そして 240°C という高温では分子面を基板に平行にして堆積する傾向があることが報告されている。³⁷⁾ この多結晶構造の内部の分子配列は、基板の種類の影響を受け、基板温度を 150°C にして基板に雲母を用いた場合には分子面を基板に垂直、KCl を用いた場合は分子面を基板に平行にして堆積する傾向があることが報告されている。³⁸⁾ さらにフタロシアニン薄膜の電気伝導度は π 電子の移動度の変化に対し非常に敏感で、膜内のフタロシアニン分子の積層方向を変化させることで電気伝導度を変化させる事ができることも指摘されている。^{38,39)} 基板温度 100°C の条件下で、CuPc 薄膜を石英ガラスおよび KCl 基板上に堆積した場合の表面方向の電気伝導度は、分子面が基板に垂直に並んでいる石英ガラス基板上膜の方が、KCl 上の膜よりも 2 桁ほど高い事が報告された。³⁹⁾

このように膜の微構造がガスセンシング特性に影響を及ぼすことが報告されているが、微構造との関連性について系統的な研究はなされていない。また薄膜の微構造を制御するためには、蒸着条件の厳しい管理、特に細かな温度制御が必

要である。そのため、薄膜の微構造とガスセンシング特性の関係について詳細に調べる必要があり、微構造制御法の確立が求められる。

・ これらの研究を通して、環境モニタ用ガスセンサの実現がより一層促進することが期待される。

1.2 研究の目的と本論文の構成

本論文では、銅フタロシアニン薄膜 NO₂ ガスセンサを実現する事を目的とし、薄膜の微構造（集合特性及び粒子の形態）制御によってセンサ特性の改善を試みた。ガスセンサで薄膜は重要な要素となっており、優れた特性をもった膜材料が開発されれば、それをうまく組み込むことによって選択性や安定性を向上させることができる。従って、薄膜形態とガスセンシング特性の関係についての基礎的解明および実用化に不可欠な性能面からの研究は、ガスセンサ素子を設計する上で大変重要な意義をもつ。

第 2 章では、中心金属の異なるフタロシアニンのガスセンシング特性について述べる。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成し、その結晶構造と表面形態の分析およびガスセンシング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、これらフタロシアニン薄膜のガスセンシング特性の違いについて詳細に検討した。⁴⁰⁻⁴²⁾ これらの膜の結晶性にあまり違いが見られなかったため、NO₂ ガス感度についての評価は困難であった。しかし結晶性が殆ど同じと仮定した場合、酸化電位の小さい ZnPc が高い NO₂ 感度（動作温度 80℃）を示すこと、ならびに高い電気伝導度を示すことがわかった。また、フタロシアニンのガス応答一回復特性は膜の形態に依存しており、粒子間に隙間の少ない連続的な膜ほど応答に要する時間が短いことを明らかにした。

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、その結果について述べる。

回復特性を改善する方法は、堆積後のフタロシアニン薄膜をアニールするという方法⁴²⁾や新しい感応基を導入する方法などが提案されているが、²⁹⁻³²⁾ 第 3 章では構造制御による回復特性の改善方法として、表面積の大きい膜を形成することを試みた。これにより被検ガスとの相互作用は主に、膜表面に限られ脱離

が容易になると考えられる。具体的には、凹凸を作るためにガラス基板にフッ酸処理を行った。フッ酸処理したガラス基板上に α -CuPc 薄膜および ZnPc 薄膜を堆積し、表面の粗さが増加し表面積が大きい薄膜を形成することができた。また、粒子間の隙間が少ない連続的な膜が形成されていることもわかった。その結果、 NO_2 ガス応答の回復特性を著しく改善することができた。これらの結果をもとに、薄膜の微構造制御によって NO_2 ガス応答の回復特性が著しく改善できることを示した。⁴³⁻⁴⁵⁾

第 4 章では α -CuPc 薄膜を感度の高い非晶質構造にするため、 NO_2 ガス感度の高い非晶質構造の傾向を示すバナジルフタロシアニン (VOPc) やチタニルフタロシアニン (TiOPc) 薄膜との 2 層構造にすることを試みた。一般に非晶質構造をもつ α -CuPc 薄膜を作成するには蒸着時の基板温度を極低温に保つ必要があるが、³⁶⁾ VOPc や TiOPc と 2 層構造にすることで温度制御をせずに α -CuPc 薄膜を非晶質化することができた。その結果、非晶質構造の寄与によるものだけではなかったが、 α -CuPc 薄膜の高 NO_2 ガス感度化を実現することができた。^{46,47)}

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る。

参考文献

1. 及川紀久雄、危険・有害物質プロフィール 100、丸善（1987）。
2. 日本化学会編：“窒素酸化物”、丸善（1977）。
3. 春田正毅、鈴木義彦、山添昇、“センサ先端材料のやさしい知識”、オーム社（1995）。
4. T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, “A new detector for gaseous components using semiconductive films”, Anal. Chem, 34 (1962) 1502.
5. T. Seiyama, S. Kagawa, “Study on a detector for gaseous components using semiconductive thin films”, Anal. Chem, 38 (1966) 1069.
6. P. J. Shaver, “Activated tungsten oxide gas detectors”, Appl. Phys. Letts., 11(1967) 255.
7. Y. Sadaoka, N. Yamazoe, and T. Seiyama, “A gas sensor using thin films of phthalocyanine,” DENKI KAGAKU, 46 (1978) 597.
8. M. Schultz, E. Bohn, G. Heiland, “Messung von fremdgasen in der luft mit halbleitersensoren”, Tech. Mess., 11 (1979) 450.
9. E. M. Logothetis, W. J. Kaiser, “TiO₂ film oxygen sensors made by chemical vapour deposition from organometallics”, Sensors and Actuators, 4 (1983) 333.
10. A. Jones, T. A. Jones, B. Mann and J. G. Firth, “The effect of the physical form of the oxide on the conductivity changes produced by CH₄, CO and H₂O on ZnO”, Sensors and Actuators, 5 (1984) 75.
11. J. J. Miasik and A. Hopper and B. C. Tofield, “Conducting polymer gas sensors”, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 82 (1986) 1117.
12. B. Bott, T. A. Jones, “A highly sensitive NO₂ sensor based on electrical conductivity changes in phthalocyanine films,” Sensors and Actuators, 5 (1984) 43.

13. G. Heiland and D. Kohl, "Problems and possibilities of oxidic and organic semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators*, 8 (1985) 227.
14. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, M. Nakone, "A novel CO sensing semiconductor with coprecipitated ultrafine particle gold", proceedings of the 2nd international Meetings on Chemical sensors, Bordeaux, France, 1986.
15. T. A. Jones and B. Bott, "Gas-induced electrical conductivity changes in metal phthalocyanines," *Sensors and Actuators*, 9 (1986) 27.
16. P. N. Bartlett and S. K. Ling-Chung, "Conducting polymer gas sensors Part III: results for four different vapours," *Sensors and Actuators*, 20 (1989) 287.
17. K. D. Schierbaum, "Prototype structure for systematic investigations of thin-film gas sensors", *Sensors and Actuators*, B1 (1990) 171.
18. P. T. Moseley and D. E. Williams, "A selective ammonia sensor", *Sensors and Actuators*, B1 (1990) 113.
19. C. L. Honeybourne, R. J. Ewen and C. A. S. Hill, "Use of thin films of conjugated organic macrocycles as the active elements in toxic-gas sensors operating at room temperature", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 80 (1984) 851.
20. C. L. Honeybourne and R. J. Ewen, "Dark dc conductivity and spectroscopy of clean and gas doped thin films of organic semiconductors", *J. Phys. Chem. Solids.*, 44 (1983) 215.
21. C. L. Honeybourne, R. J. Ewen, "The enhancement of dark d.c. conductivity by gas adsorption on thin films of macrocyclic copper complexes", *J. Phys. Chem. Solids.*, 44 (1983) 833.
22. C. L. Honeybourne, J. D. Houghton, R. J. Ewen and C. A. S. Hill, "Semiconducting tetrapyrrole pigment gas sensors", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 82 (1986) 1127.
23. J. D. Spikes, "Phthalocyanines as photosensitizers in biological systems and for the photodynamic therapy of tumors," *Photochem. Photobiol.*, 43 (1986) 691.

24. J. Zagal, P. Bindra, E. Yeager, "A mechanistic study of O₂ reduction on water soluble phthalocyanines adsorbed on graphite electrodes," J. Electrochem.Soc., 127 (1980) 1506.
25. T. Ohsaka, K. Naoi, T. Hirabayashi, S. Nakamura, "Electrocatalytic oxygen reduction at (Tetrasulfonatophthalocyaninate)-cobalt Incorporated polypyrrole Film Electrode", Bull. Chem. Soc. Jpn., 59 (1986) 2717.
26. O. contanin, E. Levart, G. Magner, M. Savy, G. S. Carbeck, "Oxygen photoelectroreduction on hydrogen hydrogen phthalocyanine films in alkaline solutions", J. Electroanal. Chem., 237 (1989) 39.
27. R. O. Loufty, J. H. Sharps, "Photovoltaic properties of metal-free phthalocyanines. I . Al/H₂Pc schottky barrier solar cells", J. Chem. Phys., 71 (1979) 1221.
28. Ah-Mee Hor, R. O. Loutfy, Cheng-Kuo Hsiao, "Photovoltaic properties of cadmium sulfide/trivalent-metal phthalocyanine heterojunction devices", Appl. Phys. Lett., 42 (1983) 165.
29. Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Sakai, Y. Mori, Y. Göpel, "Effect of crystal form on the conductance in oxidative gases of metal-free and some metal phthalocyanines", Sensors and Actuators, B4 (1991) 495.
30. S. Dogo, J.-P. Germain, C. Maleysson and A. Pauly, "Interaction of NO₂ with copper phthalocyanine thin films II", Thin Solid Films, 219 (1992) 251.
31. A.Cole, R.J. McIlloy, S.C. Thorpe, M.J. Cook, J. McMurdo and A.K. Ray, "Substituted phthalocyanine gas-sensor", Sensors and Actuators B, 13-14 (1993) 416.
32. John D. Wright, Philippe Roisin and G. Patricia Rigby, "Crowned and liquid-crystalline phthalocyanines as gas-sensor materials", Sensors and Actuators B, 13-14 (1993) 276.

33. A. K. Ray, M. J. Cook, S. C. Thorpe, and S. Mukhopadhyay, "Sensitivity of phthalocyanine-based conductometric NO₂ sensors", *Phys. stat. sol. (a)*, K85 (1993) 140.
34. A. Chyla, J. Sworakowski, A. Szczurek, E. Brynda and S. Nespurek, "Gas sensing device based on phthalocyanine LB films", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 230 (1993) 1.
35. M. Passard, A. Pauly, J.-P. Blanc, S. Dogo, J.-P. Germain and C. Maleysson, "Doping mechanisms of phthalocyanines by oxidizing gases: application to gas sensors", *Thin Solid Films*, 237 (1994) 272.
36. M. Masui, M. Sasahara, T. Wada, M. Takeuchi, "Gas sensitive properties of copperphthalocyanine thin films", *Appl.Surf. Sci.*, 92 (1996) 643.
37. S. Dogo, J.-P. Germain, C. Maleysson, A. Pauly, "Interaction of NO₂ with copper phthalocyanine thin films II", *Thin Solid Films*, 219 (1992) 251.
38. 戸嶋直樹、大野公輔、谷島 聡、斉藤泰和、"分子線蒸着法により作成した銅フタロシアニン超薄膜の構造と物性"、*Polymer Preprints, Japan*, 38 (1989) 2459.
39. M. Masui and M. Takeuchi, "Effect of crystallinity on electrical conductivity of α -copper phthalocyanine film", *T.IEE Japan*, 122-A, No.5 (1992) 371.
40. N. Takeuchi, T. Nagasawa K. Murakami and K.Watanabe, "Surface morphology and gas sensitivity of copper phthalocyanine thin films for NO_x gas sensor", *Proc. the 22nd Chemical Sensor Symp., Chemical Sensors*, 12 [suppl.A], (1996) 81.
41. 長澤 忠、竹内信弘、村上健司、渡辺健蔵、"銅フタロシアニン薄膜ガスセンサの応答特性に与える分子配向効果"、*静岡大学電子工学研究所研究報告*、31 (1996) 99.
42. T. Nagasawa, Y. Oba, K. Murakami and K. Watanabe, "Effects of metals on the gas-sensing characteristics of metal-phthalocyanine thin films", *Joint Int. Conf. on Advanced Science and Technology '98, Hamamatsu, Japan, Proc.*, (1998) 105.

43. 定岡芳彦、“フタロシアニン薄膜を用いる NO₂ ガスセンサ”、化学工業、44 (1993) 833.
44. T. Nagasawa, K. Murakami and K. Watanabe, “Structural approach to improve the response characteristics of copper phthalocyanine thin films-based NO₂ gas sensor”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 488 (1998) 329.
45. T. Nagasawa, K. Murakami and K. Watanabe, “Improvement in NO₂-sensing characteristics of the α -copper phthalocyanine thin films by the deposition on the hydrofluoric acid-treated glass substrate”, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 316 (1998) 38.
46. 長澤 忠、村上健司、渡辺健蔵、“NO₂ ガスセンサ用銅フタロシアニン薄膜の堆積と構造制御によるセンサ特性の改善”、静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 19 (1998) 81.
47. T. Nagasawa, K. Murakami and K. Watanabe, “Novel attempt to improve the sensitivity of copper-phthalocyanine-based thin film NO₂ gas sensor”, DENKI KAGAKU, 66 (1998) 1034.

第2章 中心金属の異なるフタロシアニン薄膜の ガスセンシング特性

2.1 はじめに

近年、機能性有機薄膜の研究が活発に行われており、数多くの材料についてその電気的特性を利用したガスセンサへの応用も図られている。¹⁻⁵⁾ ガスセンサの研究開発にとって感ガス機構を解明することは、センサ素子を設計する上で、大変重要な意義を持つ。しかしながら、代表的な有機半導体材料であるフタロシアニンについても、これまでに NO_2 ガスに暴露する前後で電気伝導度が増加するという定性的な研究は数多くされてきているが、センサの感ガス機構について未だ不明の点が多い。フタロシアニンのガス検知機構としては、吸着した NO_2 ガスがアクセプタ準位として働き、これにフタロシアニンの価電子帯から電子が移行するためにキャリア（正孔）濃度が増加し電気伝導度が増加するというモデルが一般的に提唱されている。^{2,6)} しかしながら明確な解明には至っていない。また、フタロシアニン分子は配位する金属によって種々のガス応答特性を示すことが報告されており、各種フタロシアニン材料が比較的高濃度の NO_2 ガスを再現性よく検知できることがわかっている。⁷⁻¹¹⁾ またガスセンシング特性は、薄膜の微構造（結晶性や粒子の形態）の影響も受けることが知られている。^{9,10)}

ガスセンサを実現するための課題として、安定性の向上（回復特性、長期安定性）および高感度化などが挙げられる。本研究ではこれらの課題を解決するために、薄膜の微構造（集合特性および粒子の形態）に着目した。ガスセンシング特性と微構造の関係について一般的な傾向を調べるため、真空蒸着法により4種類のフタロシアニン薄膜（ α -CuPc、ZnPc、FePc、PtPc）を作製した。作製した膜の結晶構造と微粒子の形態をX線回折測定およびAFMによって分析した。これらの結果をもとに膜の微構造とガスセンシング特性の関係について詳細な検討を行った。^{12,13)}

2.2. 実験方法

2.2.1 試料

フタロシアニン化合物は、大環状 π 電子系の中心に金属イオンが配位した構造であり、中心金属を変えることにより、その特性は変化する。

本研究では、ガスセンサ材料として α 型銅フタロシアニン、鉄フタロシアニン、白金フタロシアニン、亜鉛フタロシアニン（大日精化（株）提供）（以下、 α -CuPc、FePc、PtPc、ZnPc と略す）を用いた。材料の分子構造を、**Fig. 2.1** に示す。これらは最も一般的な2価金属フタロシアニンの構造をもち、平面4配位構造となっている。

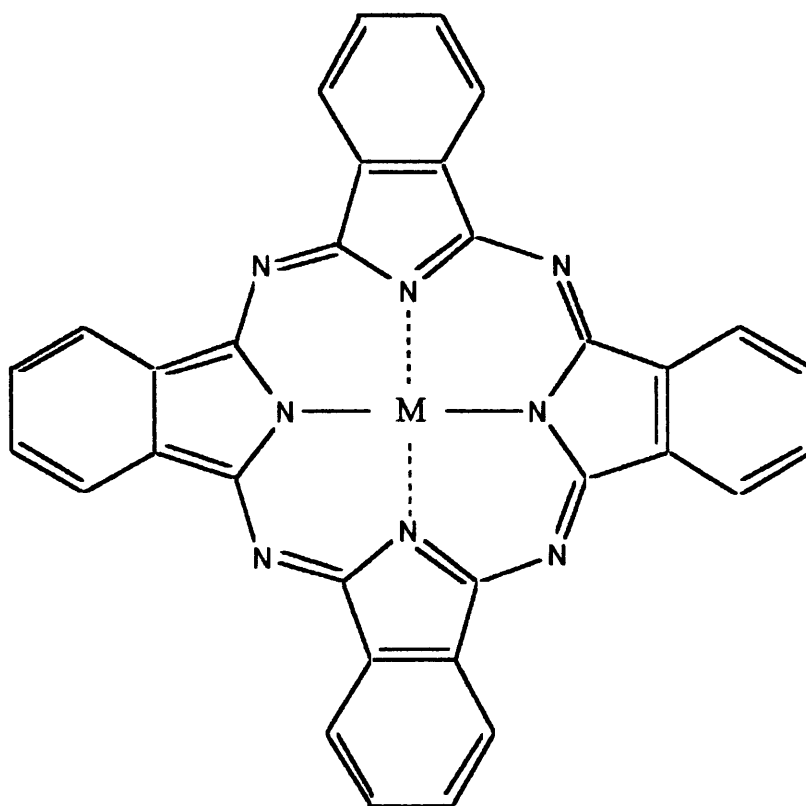


Fig. 2.1 2 価金属フタロシアニンの分子構造

2.2.2 蒸着膜の作成

有機材料は電気伝導度が非常に小さいものが多いため、薄膜を作成しその電気伝導度を測定する場合には、基板の選定に注意を要する。つまり、基板としては電気伝導度が有機材料よりも小さい、アルミナ、シリカ、雲母そしてガラス基板などに限定される。¹⁴⁾ 本研究では、スライドガラス基板 (MATSUNAMI GLASS IND.,LTD) を用いた。

はじめに、25 mm×25 mm×1 mmのスライドガラスを蒸留水、エタノールで約1時間超音波洗浄し、乾燥させた。フタロシアニン粉末をモリブデンボート (ニラコ (株)、SS-3) に入れ、 10^{-4} Pa台の高真空中に排気した後、試料を400℃～500℃に加熱して室温でガラス基板上にフタロシアニン薄膜を堆積した。堆積中に、ガラス基板付近に設置した水晶振動子の周波数変化を周波数カウンタでモニタし、膜厚が200 nm、蒸着速度が約0.1 nm/sとなるようにした。水晶振動子の周波数変化と膜厚の変化の関係は約1.7Hz/Åである。基板とモリブデンボートの距離は約20 cmである。このようにして作成した蒸着膜の実際の膜厚は、表面粗さ計 (surfcom120A、TOKYO SEIMITSU) を用いて測定した。**Fig. 2.2**に本研究で使
用した蒸着装置の概略図を示す。また上記で述べた蒸着条件を**Table 2.1** にまとめて示す。

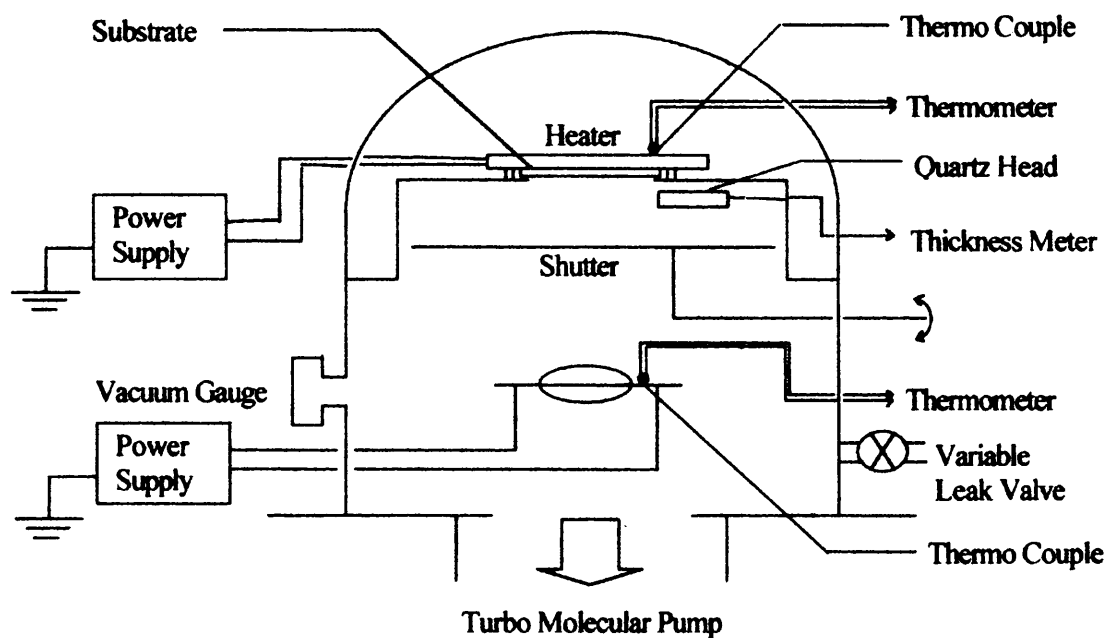


Fig. 2.2 蒸着装置図

Table 2.1 蒸着条件

到達真空度	$\sim 10^{-4}$ Pa
蒸着源温度	$450^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$
基板温度	室温
蒸着速度	$0.1 \text{ nm} / \text{s}$
膜厚	200 nm

2.2.3 薄膜の表面形態および結晶構造の分析

堆積した薄膜の表面形態は、大気雰囲気中で AFM (JEOL JSTM-4200D) を使用し非接触モードでの観察を行った。カンチレバーの材質は窒化シリコン製である。また AFM の厳密な走査は劈開したグラファイト表面の原子像を得ることで保証された。膜の結晶構造は X 線回折装置 (RIGAKU RAD-2A) を用いて決定した。X 線源は結晶モノクロメータで単色化した CuK α 線 (波長: 0.154 nm) を使用した。管電圧は 30 kV、管電流は 15 mA、サンプリング幅は 0.020°、サンプリング時間は 1 sec、スリットは 1:1、0.15、0.6 とし、 $2\theta=3.0$ から 35.0° の走査範囲で $\theta/2\theta$ 対称反射法によって測定した。

2.2.4 電気伝導度の測定

薄膜堆積後、電気伝導度を測定するために、フタロシアニン薄膜上にフタロシアニンとオーミックな接触が得られる楕形金電極を真空蒸着した。¹⁵⁾ 使用した蒸着装置は日本真空 (株)、EBH-6 で、到達真空度は 10^{-3} Pa 台であった。また、電極とリード線との接触には銀ペーストを使用した。センサ素子の詳しい構成を **Fig. 2.3** に示す。このようにして作成したセンサ素子を **Fig. 2.3** に示すような測定系に固定し、センサの動作温度を一定に保持した。被検ガスには、NO₂、NO そして O₂ を用いた。基準用及び希釈用ガスとして N₂ を用い、各ガス濃度に対して所定濃度のガスボンベを購入した (浜松酸素 (株))。センシング特性はガスの流量によってもが変化する可能性があるため、導入ガスはマスフローコントローラによって流量が一定になるように調整した後 (流量 0.30 l/min)、アクリル性の測定槽 (容量 0.86 l) に導入した。なお、この測定槽はセンサ素子の電気伝導度に対する光照射の影響¹⁶⁾を避けるため、アルミ製の箱で覆った。膜の電気伝導度は定電圧源 (Takeda Riken (株)、TR-6141) により直流電圧 10 V を印加し、エレクトロメータ (Keithley 610C) によって測定した。フタロシアニンのような高抵抗素子では、通常高性能のエレクトロメータを使用するが、この印加電圧の

クロアンペアオーダの電流値を測定することができる。

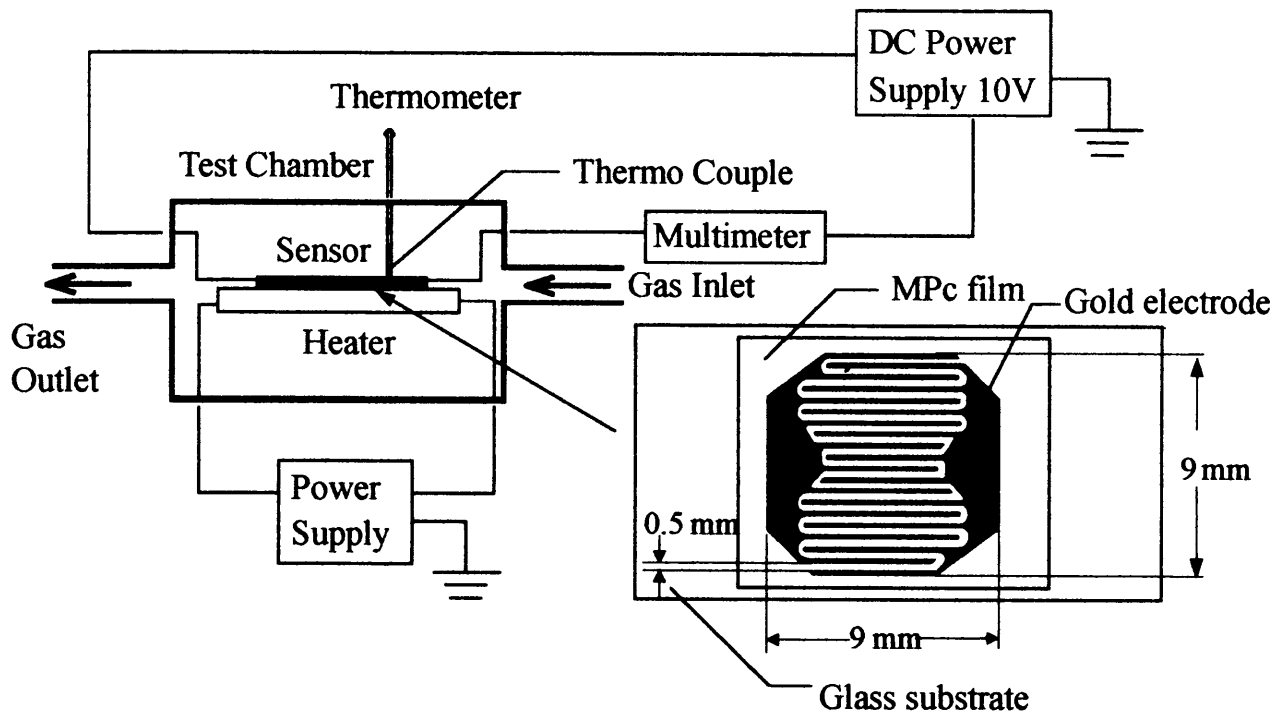


Fig. 2.3 測定系

Table 2.2 測定条件

動作温度	80℃
印加電圧	D.C 10 V
ガス流量	300 cc / min
被検ガス	NO ₂ , NO, O ₂ , N ₂

2.3 結果と考察

2.3.1 蒸着膜の構造

フタロシアニン粉末の X 線回折パターンを **Fig. 2.4** 示す。**Fig. 2.4** より粉末の X 線回折パターンにはいくつかの幅広いピークが現れている事がわかる。これまでに多くの研究者によって、X 線回折を用いたフタロシアニン粉体そして薄膜（特に CuPc）についての調査^{18,19)}が行われてきているが、Debe ら¹⁷⁾は α -CuPc 粉末に現れる $6.8^\circ < 2\theta < 7.4^\circ$ のピークは a 軸に沿った隣りあう CuPc 分子の銅原子間の距離に起因するもの、また $22^\circ < 2\theta < 28^\circ$ のピークは、b 軸方向の 2 つの CuPc 分子間の距離によるものと報告している。**Fig. 2.5** に α -CuPc の結晶格子とパラメータを示す。¹⁹⁾

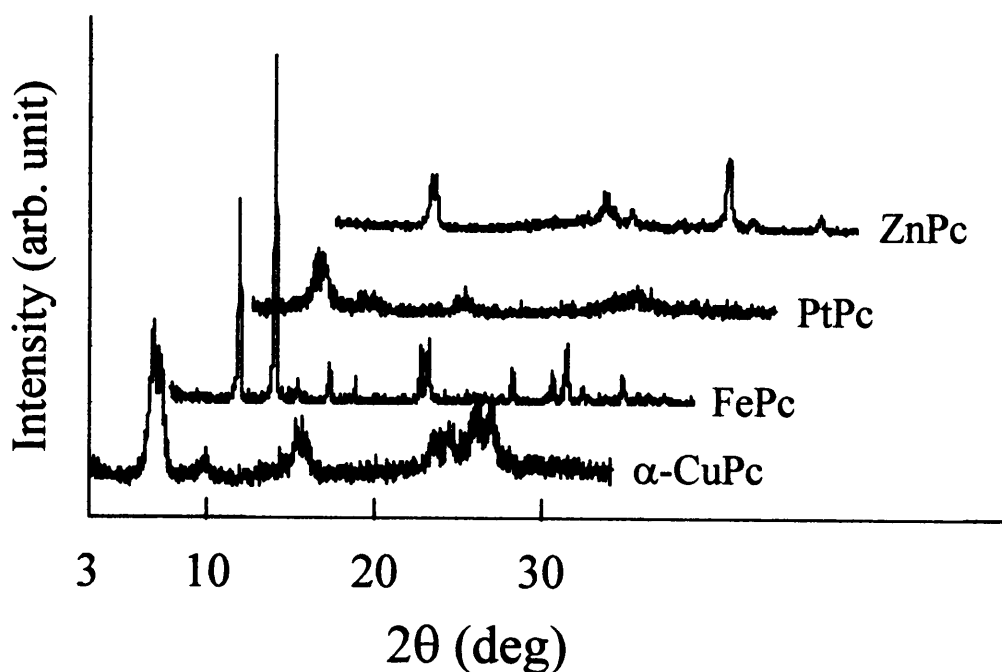


Fig. 2.4 各種フタロシアニン粉末の X 線回折パターン

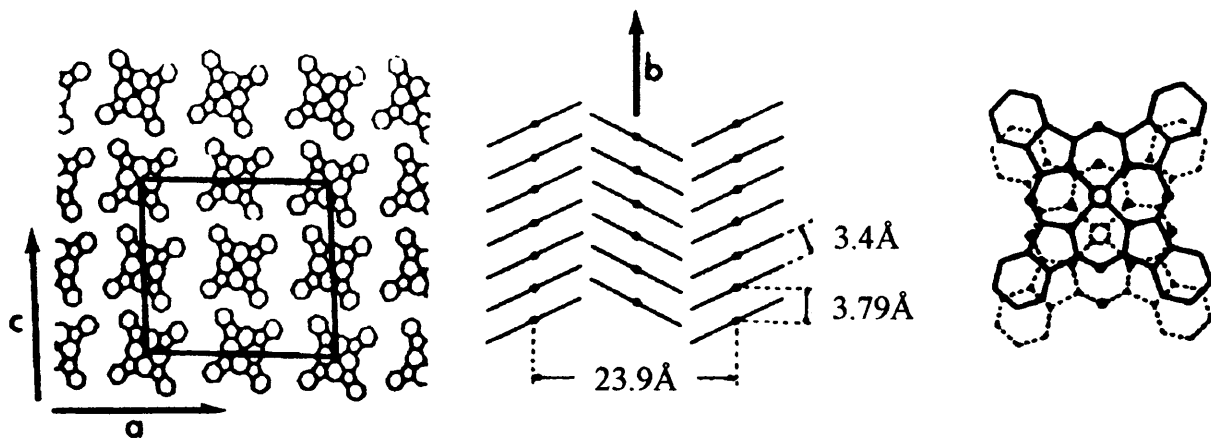


Fig. 2.5 α -CuPc の結晶格子とパラメータ ¹⁹⁾

一方、薄膜の X 線回折パターン (Fig. 2.6) では、粉末に現れていた高角度側のピークは殆どなくなり、それぞれの膜で $2\theta=6.8^\circ$ 付近に鋭いピークが現れた。 α -CuPc を例にとると、 $2\theta=6.8^\circ$ のピークは粉末で見られた CuPc 分子の銅原子間の距離 1.3 nm に対応している。従って、 α -CuPc 薄膜を室温でガラス基板上に堆積した場合には、分子カラム軸 (Fig. 2.5 の b 軸) が基板面と平行に成長してフタロシアニンの分子面が基板に対して斜立する傾向をもつ結晶子が含まれていることを示している。^{17,19)} α -CuPc 薄膜がこの様な傾向を持つことは、Dogo ら ¹¹⁾ そして Komiyama ら ²⁰⁾ によって報告されている。また類似した傾向がニッケルフタロシアニン薄膜でも観察されている。²¹⁾ これらの結果から、FePc、PtPc そして ZnPc 薄膜に現れた一本のピークは、 α -CuPc 薄膜と同様に分子カラム軸が基板面と平行に成長し、フタロシアニンの分子面が基板に斜立するように堆積する傾向があることを示唆しているものと思われる。

また、粉体と薄膜で見られた $2\theta=6.8^\circ$ 付近のピーク強度の比を式 (2.1) で定義し、簡易的に結晶性を比較した。

$$I = \frac{I(\text{film})}{I(\text{powder})} \quad (2.1)$$

$I(\text{film})$ は膜のピーク強度、 $I(\text{powder})$ は粉体のピーク強度である。Table 2.3 に

ピーク強度比を示す。ピーク強度の比をみると α -CuPc は膜にすることでピーク強度が小さくなっているが、他のフタロシアニン種間で大きな差異は見られなかった。この結果から、 $2\theta=6.8^\circ$ の示す面方向の結晶性は殆ど同じと考えられる。

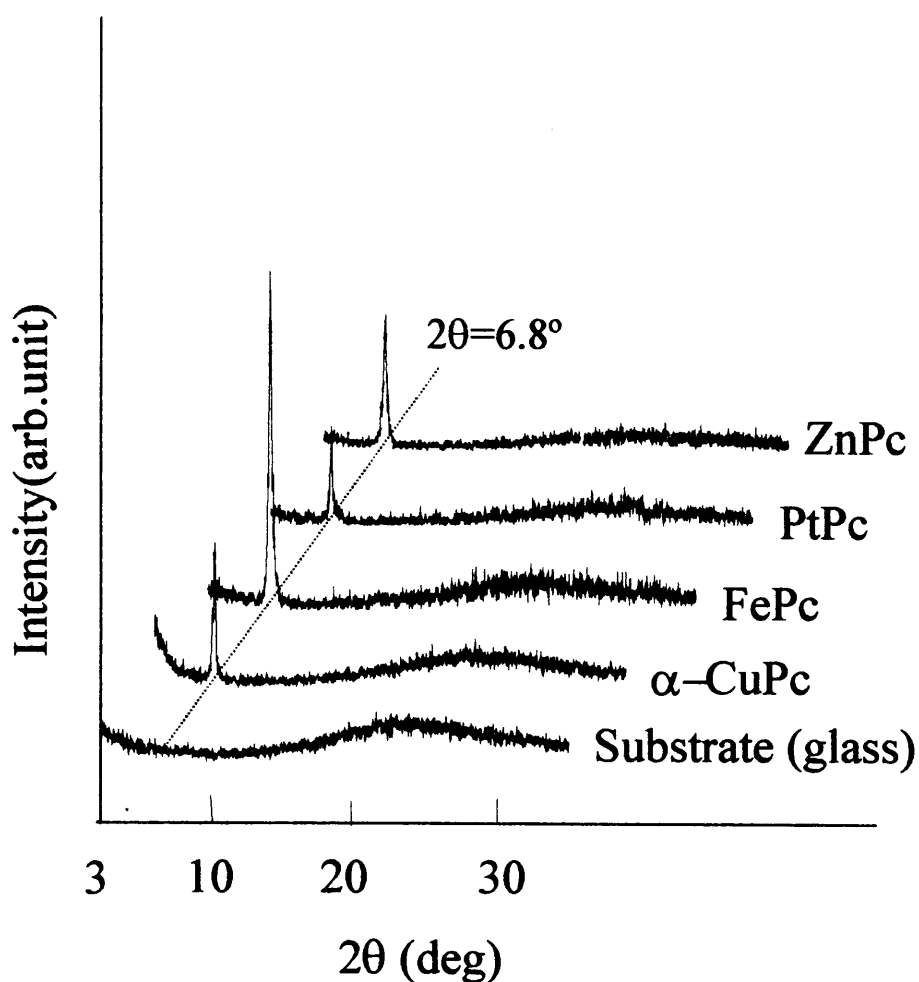


Fig. 2.6 各種フタロシアニン薄膜の X 線回折パターン

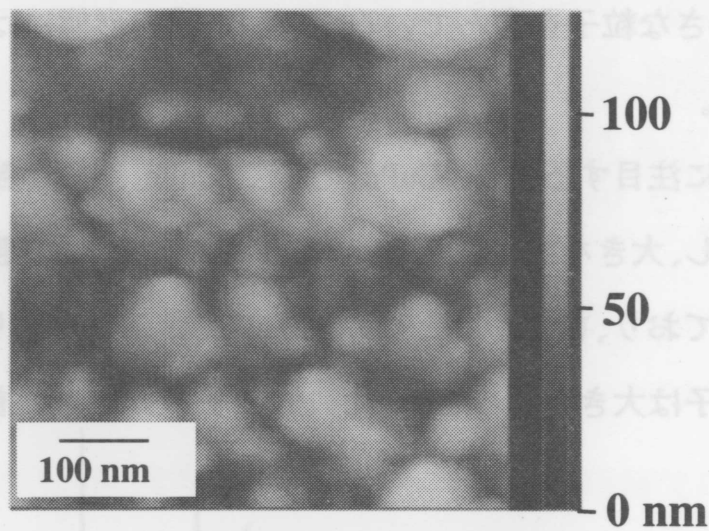
Table 2.3 フタロシアニン薄膜のピーク強度比

フタロシアニンの種類	ピーク強度比
α -CuPc	0.63
ZnPc	1.5
PtPc	1.0
FePc	1.2

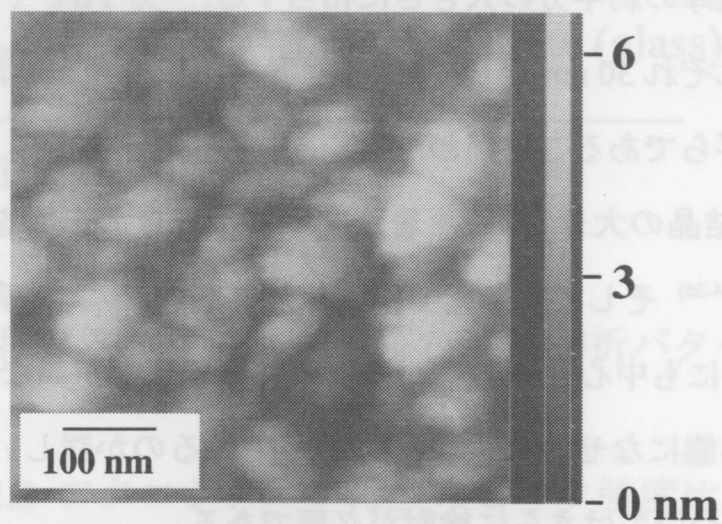
Fig. 2.7 に α -CuPc、ZnPc、FePc、PtPc 薄膜の AFM 像を示す。走査範囲は 500 nm \times 500 nm である。AFM 観察は大気中で非接触モードで行った。図の右側に、高さ方向の情報を示す。**Fig. 2.7** から分かるように、すべての薄膜は 30 nm \sim 130 nm の大きさの小さな粒子を含んでいる。しかし、膜の形態には以下に示すような違いがみられた。

1. 粒子の形に注目すると、 α -CuPc そして ZnPc 薄膜の粒子は相対的に複雑な構造を示し、大きな塊が見える。一方、FePc と PtPc 薄膜の粒子は非常に単純な形をしており、ひとつひとつの粒子の境界がはっきりしている。特に PtPc 薄膜の粒子は大きさも小さく、比較的粒子の大きさが揃っていることがわかる。
2. 膜の密度を比較してみると FePc および PtPc 薄膜は、粒子間の隙間が少なく粒子が詰まっている。それに対し、 α -CuPc そして ZnPc 薄膜では、粒子間の隙間が多いように見える。
3. 薄膜表面の粗さに着目すると、 α -CuPc 薄膜の表面は約 100nm の凹凸がある。これは膜厚の約半分の大きさに相当する。一方 PtPc や ZnPc 薄膜の表面は凹凸がそれぞれ 30 nm そして 6 nm 程度であり、 α -CuPc 薄膜に比べて非常に滑らかで平らであることがわかる。

析出する結晶の大きさは、蒸着速度や基板温度の影響を受けることが報告されている。^{21,24-26)} そして本研究で作成したフタロシアニン薄膜の AFM 観察の結果、それ以外にも中心金属の違いによって膜の形態が異なることがわかった。しかし、膜の形態になぜこのような違いが生じるのか詳しいことはわかっていない。この点についてはさらに検討が必要である。

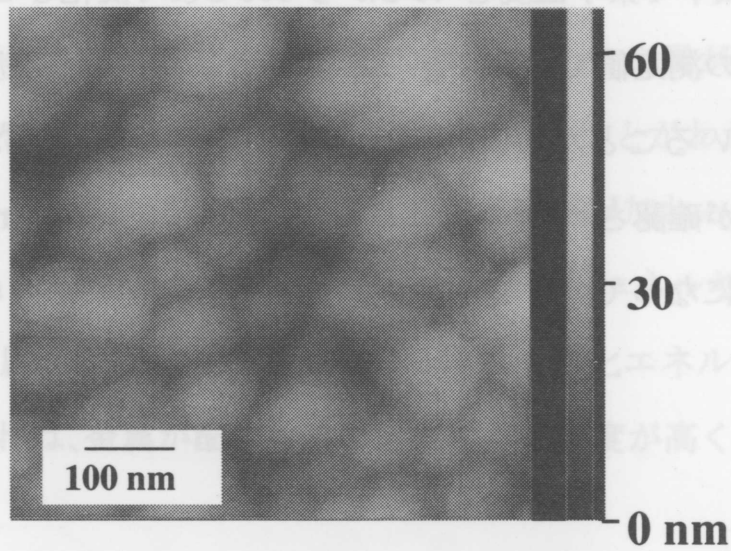


α -CuPc

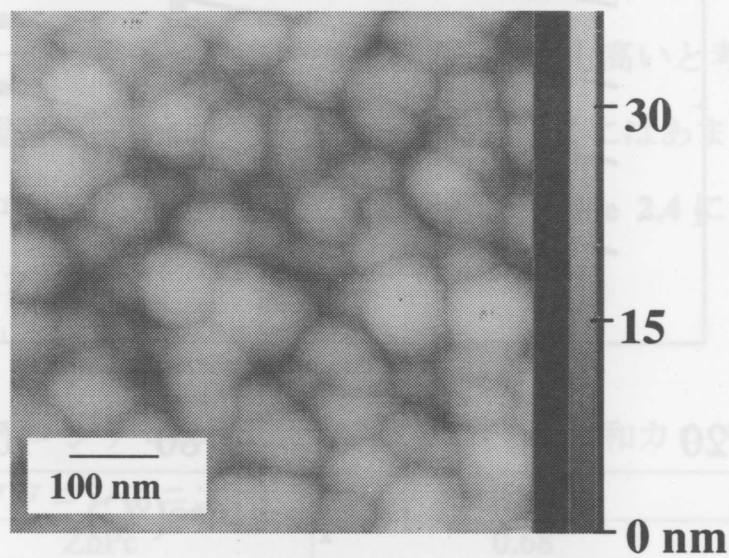


ZnPc

フタロシアニンの種類		ピーク強度比
α -CuPc		0.63
ZnPc		1.5
PtPc		1.0
FePc		1.2



FePc



PtPc

Fig. 2.7 各種フタロシアニン薄膜の AFM 像

2.3.2 電気的特性

フタロシアニン薄膜の電気伝導度の温度依存性を **Fig. 2.8** に示す。ここで電流値は、 N_2 雰囲気下で素子温度を $40^{\circ}C$ から $100^{\circ}C$ まで変化させ、直流電圧 10 V を印加したときの測定値である。**Fig. 2.8** よりセンサの素子温度の上昇に伴い電流値も増加していることから、作成したフタロシアニン薄膜は半導体的性質を有していることが確認された。さらに電気伝導度の大きさは $ZnPc > \alpha\text{-CuPc} > PtPc > FePc$ の序列になっていることが分かった。

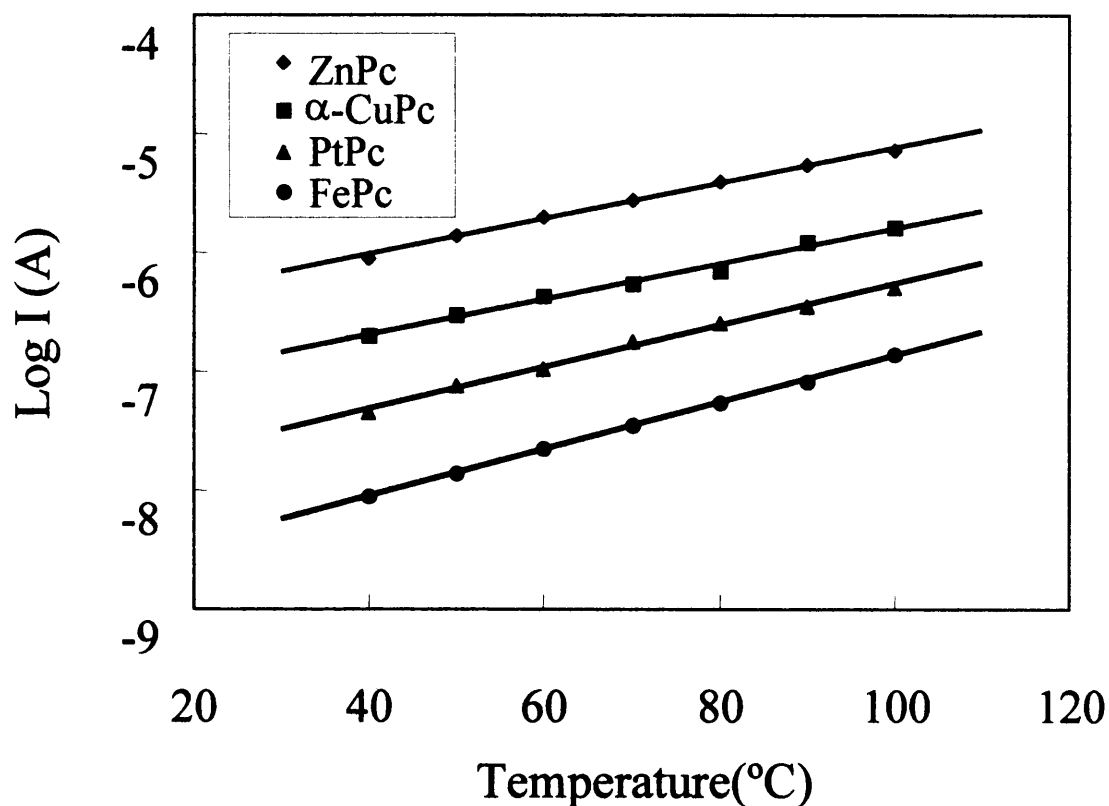


Fig. 2.8 各種フタロシアニン薄膜の電流値の温度依存性

フタロシアニン分子集合体において π 電子の空間的重なりが電気伝導パスとなることが分かっている。これまで Harrison²⁵⁾らによって、フタロシアニン環の中心に金属が配位していないメタルフリー（無金属）フタロシアニン(H₂Pc)とCuPc の電気伝導度の違いが報告された。その結果、中心に金属が配位しているCuPc のキャリアの移動度はH₂Pc より 2 桁程度大きいことがわかった。これらの違いは、キャリアの移動経路に中心金属の電子軌道が加わったためと結論づけている。Sadaoka ら¹⁰⁾は金属フタロシアニンの活性化エネルギーは、H₂Pc のそれより小さく、金属が配位することで電気伝導の活性化エネルギーが低下することを示した。これは、金属が配位することで電気伝導度が高くなることを意味する。

Fig. 2.9 に H₂Pc の電子構造のモデルを示す。中心に金属が配位した場合は、Harrison ら²⁵⁾によって指摘されているように、 π 電子雲のオーバーラップによる電気伝導パス以外に、中心金属イオンの電子軌道が加わる。ここで、本研究で作成したフタロシアニン薄膜にみられる電気伝導度の大きさの違い（Fig. 2.8）について考えてみる。一般に結晶性の高い膜は電気伝導度も高いと考えられるが、XRD 測定や AFM 観察で得られた粒子の大きさや結晶性にはあまり違いが見られない。そこでフタロシアニンの酸化電位に着目した。Table 2.4 に Wolberg ら²⁶⁾によって測定されたフタロシアニンの酸化電位を示す。

Table 2.4 フタロシアニンの酸化電位²⁶⁾ (vs 飽和カロメル電極)

フタロシアニン	酸化電位
ZnPc	0.68
CuPc	0.98
FePc	1.18*
PtPc	不明

* FePc、PtPc については不明だが FePc の場合、フタロシアニンと非常に類似したテトラポルフィリンの値から 1.18 と推測している。

Table 2.5 より酸化電位の小さいフタロシアニンほど電気伝導度が大きいことがわかる。このことから本研究でみられた電気伝導度の違いは、フタロシアニンの酸化電位の違いがキャリアの生成に影響したものと思われる。それゆえ、測定信号である電気伝導度の変化を安定して検知するには、酸化電位の小さい Cu 族元素や Zn 族元素を配置したフタロシアニン材料が適していると考えられる。

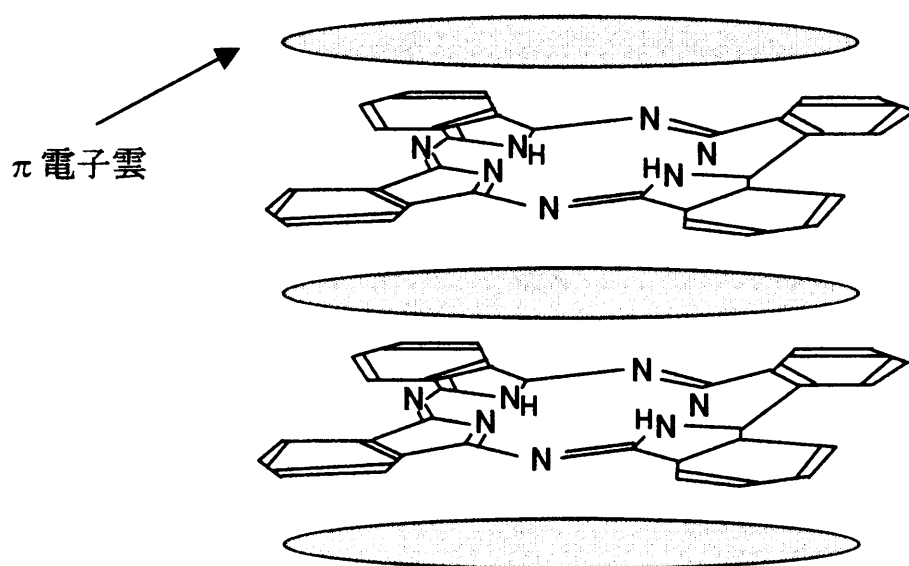


Fig. 2.9 H₂Pc の電子構造の模式図

2.3.3 ガス感度

一般に、フタロシアニン薄膜の電気伝導性は周囲の湿度に対して非常に敏感であり、²⁶⁻²⁸⁾ Belghachi ら ²⁷⁾はセンサ素子の動作温度を高めることにより湿度の影響を完全に取り除けると結論づけた。そこで本研究で堆積した α -CuPc 薄膜について、異なる動作温度での電気伝導度と相対湿度との関係を調べた。¹²⁾ その結果を Fig. 2.10 に示す。この図から明らかなように α -CuPc 薄膜に対する湿度の影響が、動作温度 80℃で完全になくなっている事がわかる。他のフタロシアニン薄膜に対しても同様な効果が期待されると考え、動作温度を 80℃に設定して以下のガス感度および応答特性を測定した。

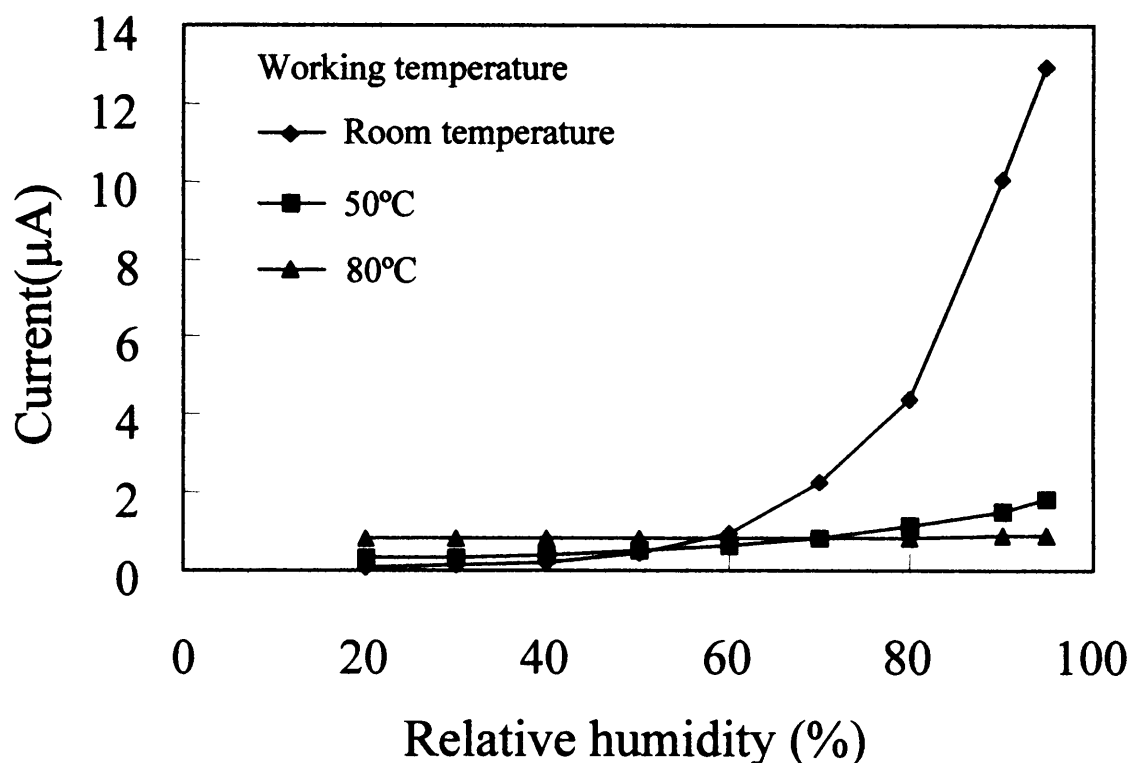


Fig. 2.10 α -CuPc 薄膜の電流値の湿度依存性

Fig. 2.11 に各フタロシアニン薄膜の NO_2 感度を示す。感度はある濃度値に対する電流値の変化量で定義することもあるが、ここでは所定濃度の被検ガスを導入した後の電流値 (I_{gas}) を、窒素中における電流値 (I_{N_2}) で規格化したものを感度として定義した。また I_{gas} の値は、フタロシアニン薄膜の電気伝導度が各濃度で完全に飽和してから測定した値である。測定した電流値を **Table 2.5** に示す。各フタロシアニン薄膜の電気伝導度は NO_2 暴露によって増加していることが **Table 2.5** よりわかる。**Fig.2.11** に示したように、 NO_2 濃度を 0 ppm から 100 ppm まで変化させて得られた関係は線形であった。これは、各フタロシアニン薄膜におけるガスの吸着現象とそれに伴う電気伝導度の変化が、一定の関係であるということを示唆している。この線形の関係は、センサデバイスを実現する上でも好ましい結果である。

また、感度は ZnPc が最も高く電流変化量も最も大きいことがわかった。ここでフタロシアニン間の NO_2 感度の違いについて考えてみる。 NO_2 感度は非晶質構造の膜が高いことが報告されている。¹⁶⁾ **Table 2.3** に示したピーク強度の比をみると、 $\alpha\text{-CuPc}$ は膜にすることでピーク強度が小さくなっているが、他のフタロシアニン種間で大きな差異は見られなかった。この結果から、結晶度が殆ど同じと仮定した場合、**Fig. 2.11** に見られる NO_2 感度の違いは中心金属の配位によるフタロシアニンの酸化電位の変化が考えられる。Sadaoka ら²⁾は NO_2 ガス接触時の電気伝導度は亜鉛フタロシアニンが最も高く (いずれも β 型)、 $\text{ZnPc} > \text{CuPc} > \text{NiPc} > \text{H}_2\text{Pc} > \text{FePc} > \text{CoPc}$ の序列になり、これをフタロシアニンの酸化電位と比較すると酸化電位の序列は、 $\text{ZnPc} < \text{CuPc} < \text{NiPc} < \text{H}_2\text{Pc} < \text{FePc} < \text{CoPc}$ となり、応答感度の逆順になる事を報告している。

本研究で得られた ZnPc は高い NO_2 ガス感度をもつという結果は、Sadaoka ら²⁾の結果と一致することから、酸化電位も感度を決める要因と考えられる。しかし、 FePc と $\alpha\text{-CuPc}$ の感度の序列は酸化電位の大きさと異なっている。これらの相異を説明するには動作温度も考慮に入れて検討する必要がある。いずれにしても

薄膜を構成している各粒子の結晶性が殆ど同じと仮定した場合、中心金属によって NO_2 感度が異なるという結果は、注目すべき事実である。すなわち電気伝導度の増加はフタロシアニン自身から NO_2 への電子移行によりもたらされ、中心金属はその電子移行の難易を改変する修飾材として作用することを示している。

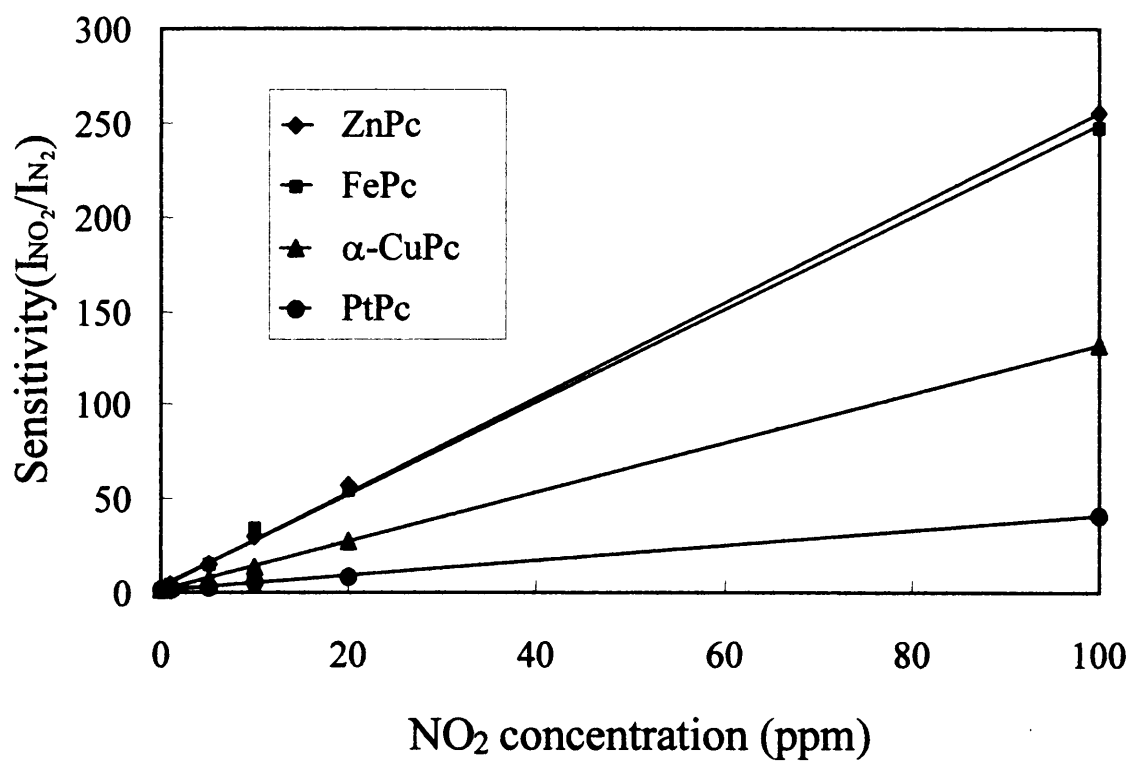


Fig. 2.11 各種フタロシアニン薄膜の NO₂ 感度

Table 2.5 電流の測定値

	ZnPc	FePc	α-CuPc	PtPc
0 ppm	3.00 (μA)	0.0300	0.700	0.200
1 ppm	11.4	0.110	1.60	0.260
10 ppm	90.0	1.00	9.80	0.960
100 ppm	765	7.40	92.4	8.10

さらに、フタロシアニン薄膜のガス選択性を調べるため NO (200 ppm)、O₂ (20 %) ガスに対する感度を調べた。その結果を **Table 2.6** にまとめる。すべてのフタロシアニン薄膜で NO、O₂ ガスに対して殆ど応答はみられなかった。センサの動作温度によって、センサのガス相対感度（異種のガスに対する）は大幅に変化するため選択性の評価は難しい。³⁰⁾ Dogo ら ¹¹⁾は α -CuPc 薄膜の動作温度によるガス感度の違いを報告している。また、Sadaoka ら ²⁾は β -CuPc 薄膜を動作温度 166℃にした場合の応答感度は、NO₂ > SO₂ > O₂ > CO, N₂ の順になり電子親和力の大きさの序列と一致する事を報告した。

一般に、酸化性ガスの吸着によるフタロシアニンの電気伝導度の変化は、吸着したガスがアクセプタ準位として働き、これにフタロシアニンの価電子帯から電子が移行するために、ホール濃度が増加して電気伝導度が増加すると考えられている。実際、各ガスの電子親和力は **Table 2.7** ³¹⁾の様になっており、NO₂ ガスに対して感度は高いという結果とよく一致している事がわかる。

本研究で設定した動作温度 80℃では NO や O₂ ガスには応答しなかった。ただし、選択性について厳密な評価をするためには広い温度範囲にわたって検討することが必要である。

Table 2.6 様々なガスに対するフタロシアニン薄膜の感度

Gas	ZnPc	FePc	α -CuPc	PtPc
NO ₂ (1 ppm)	3.8	3.7	2.3	1.3
NO (200 ppm)	1.0	1.0	1.0	1.0
O ₂ (20%)	1.0	1.0	1.0	1.0

Table 2.7 各種ガスの電子親和力 ³¹⁾

Gas	電子親和力 (eV)
NO ₂	1.8~3.1
NO	0.015~0.8
O ₂	0.15~0.5

2.3.4 応答一回復特性

Fig. 2.12 に各種フタロシアニン薄膜の、1 ppm NO₂ ガスの導入及び排気に伴う電気伝導度の変化を示す。NO₂ ガスの導入は電気伝導度が飽和するまで行い、その後排気を N₂ ガスで行った。応答時間は、PtPc > FePc > α-CuPc > ZnPc の順に速いことがわかる。ZnPc 薄膜は、完全に電流値が飽和するまでに 500 分以上を要する。一方、PtPc 薄膜は応答時間が最も短い。この応答時間は AFM で観察した膜の形態 (Fig. 2.7) と関係があるように思われる。ZnPc 薄膜の表面は非常に滑らかであるため、膜の表面積が他のフタロシアニン薄膜と比較して小さいと言える。また、ZnPc 薄膜は粒子間の隙間が多いことがわかる。これに対し、PtPc 薄膜は ZnPc 薄膜よりも表面積が大きく、粒子間の隙間が少ない連続的な膜を形成していることがわかる。ガス分子は膜の表面や内部に吸着すると考えられるが、PtPc 薄膜は表面積が大きく粒子間の隙間も少ない連続的な膜を形成しているため、NO₂ 分子が表面で吸着する割合が高くなり応答時間が速くなったと考えられる。

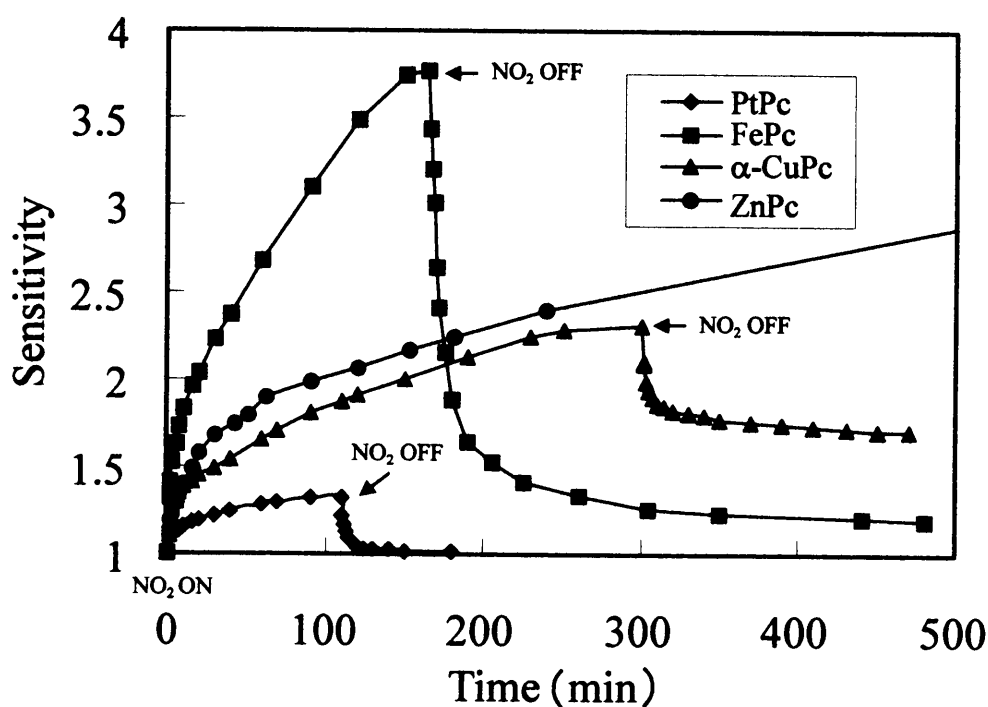


Fig. 2.12 1 ppm NO₂ に対する応答特性

次に、NO₂ 分子の吸着および脱離のプロセスについて検討した。吸着の理論は非常に複雑であり、いまだに完全とはいえない。³²⁾しかし、これらの現象の巨視的な説明の例として、吸着する分子の圧力と表面の温度の関数として、吸着層の密度（被服率）を測定するものがある。そして殆どの場合、固体表面におけるガス吸着のプロセスは、Elovich の式 (2.2) に従うことが見いだされている。³³⁾ フタロシアニン薄膜上での NO₂ ガスの吸着プロセスも Elovich の式に従うことが報告されている。³⁴⁻³⁶⁾

$$\frac{d\theta}{dt} = a \exp(-b\theta) \quad (2.2)$$

式(2.2)において θ は時間 t における吸着したガス分子の表面被覆率、 $d\theta/dt$ は表面被覆率 θ の時間変化、 a と b は定数である。つまり固体表面へのガス吸着の速さは、時間と共に指数関数的に減少することを意味している。

式(2.2)の表面被覆率 θ は電流値の変化量 ΔI に比例すると考えられる。しかし、各フタロシアニン薄膜の吸着脱離のプロセスを比較する場合、各薄膜の表面積の違いも考慮しなければならない。そこで各薄膜の表面積の影響を最小限に抑えるため、ここではガス暴露後の電流値を窒素中での電流値で規格化した値（感度）を用いて吸着脱離のプロセスを検討する。感度の変化量 ΔS が表面被覆率に比例すると仮定した場合、式(2.2)の θ は、それぞれ、 a 、 b に比例する新しい定数 a' 、 b' を含む式(2.3)置き換えることができる。³⁶⁾

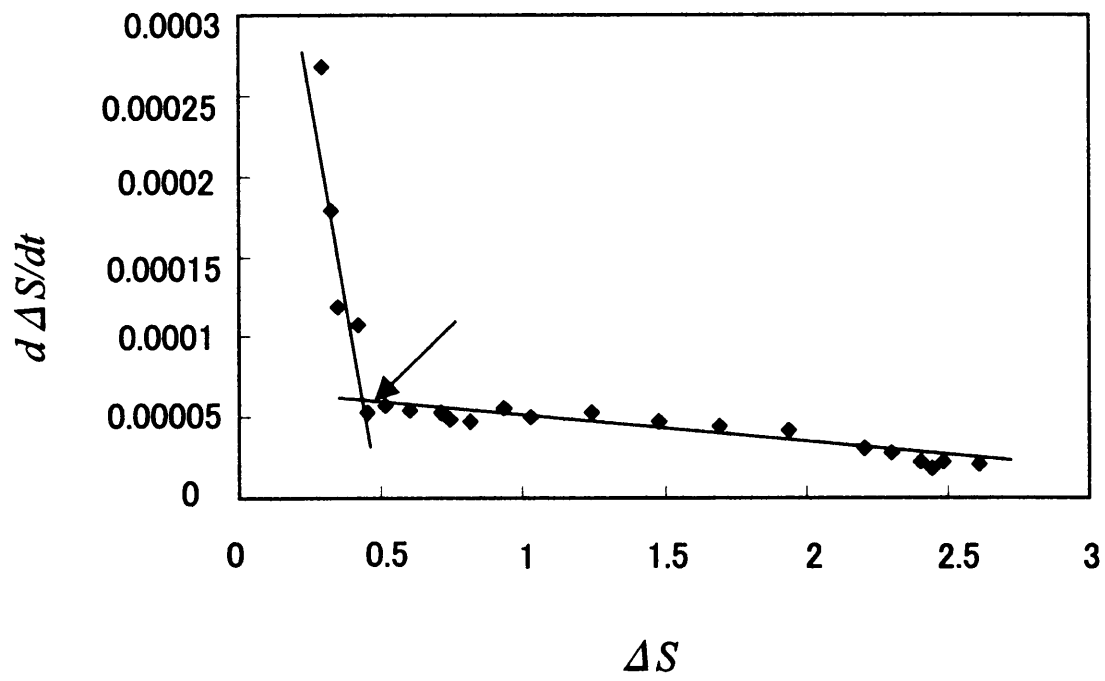
$$\frac{d\Delta S}{dt} = a' \exp(-b' \Delta S) \quad (2.3)$$

Fig. 2.13 は Fig. 2.12 の応答曲線から得られた Elovich プロットである。縦軸は片対数 $d\Delta S/dt$ 、そして横軸は ΔS をプロットした。最初の3分間のデータは、試験槽中のガス濃度が一定でないので削除した。Fig. 2.13 をみると、相互関係は2つの直線部分に分割されていることがわかる。フタロシアニン薄膜へガスが吸着する場合、ガス分子は始めに膜表面へ吸着し、その後膜内部へ拡散すると仮定

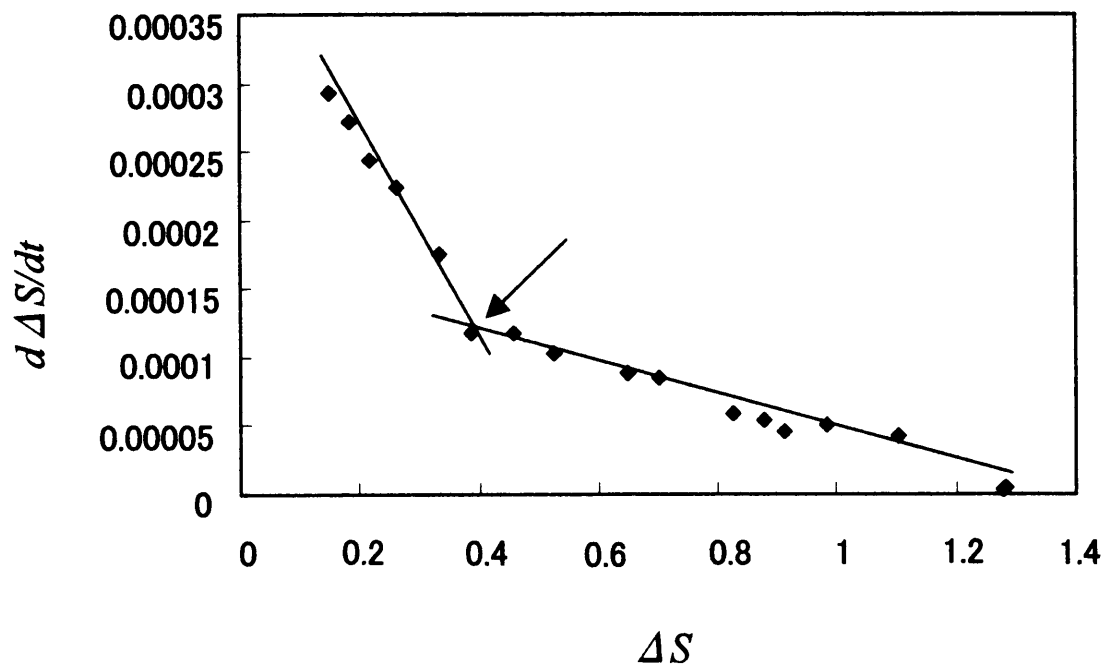
する。ここで、膜表面および膜内部というのは、AFM で観察している部分が表面で見えない部分が内部のことである。すると 1 段階目の傾きが急である直線は Elovich の式に従う直線であり、主に膜の表面への吸着が感度に寄与している部分と考えられる。その後グラフに示す矢印の点で、急に Elovich の式に従う直線からはずれて他の傾きの直線になっていることがわかる。この 2 段階目の直線は、主にガス分子の内部への拡散を表していると考えられる。そして最後に飽和した時点、つまり吸着と脱離の量が平衡状態に達した時点で感度の変化はみられなくなり、値は 0 に近づいていることがわかる。これらの結果から応答が遅い膜になるに従い、拡散部分の割合が増加していることがわかる。

ただし、ガス吸着には薄膜の表面積も関係している。本研究では表面形態の観察を行い議論したが、応答速度についてさらに詳しい議論を行うためには、表面積を測定し検討する必要がある。

ZnPc



α -CuPc



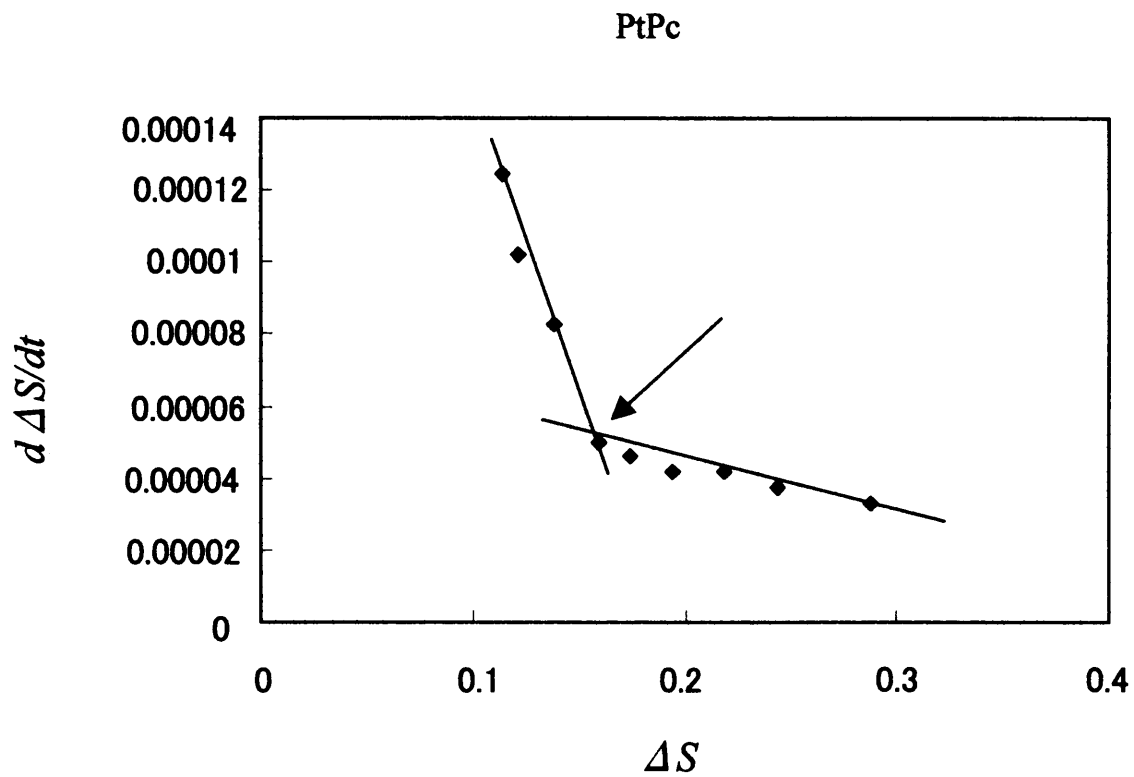
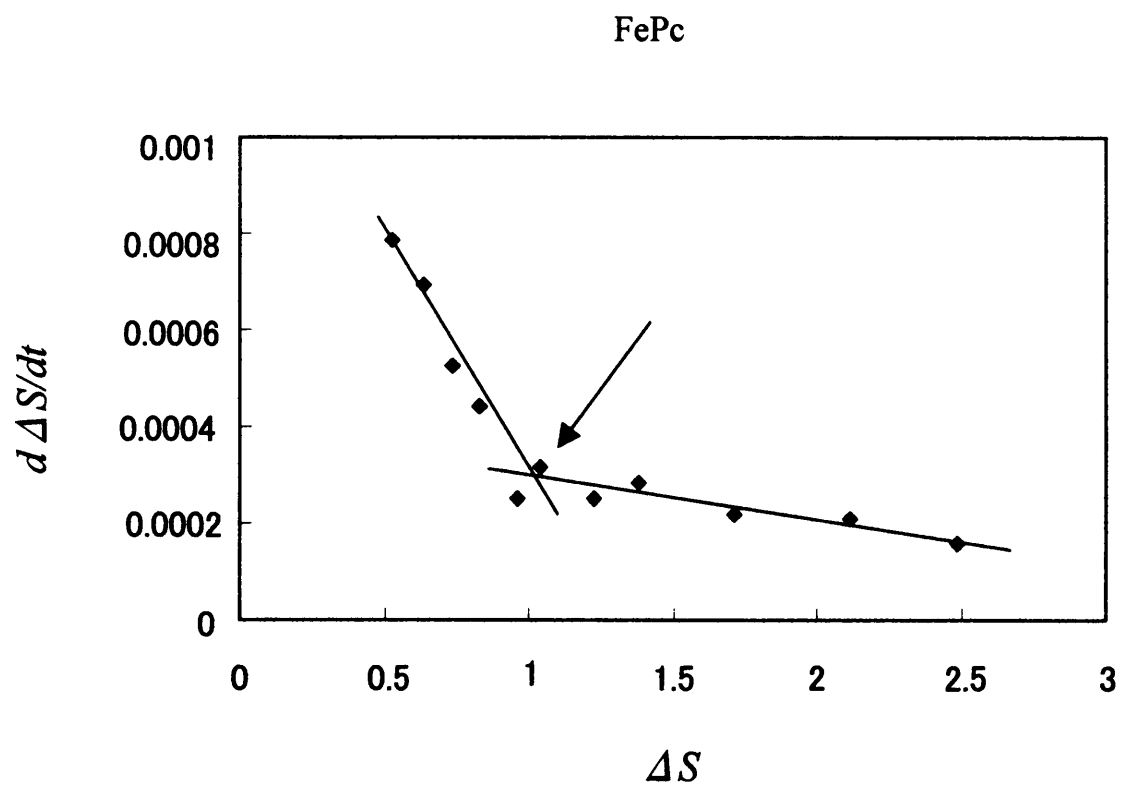


Fig. 2.13 Fig. 2.12 の応答曲線から得られた Elovich プロット

Fig. 2.14 に各フタロシアニン薄膜を 10 ppm NO₂ ガスに連続して暴露したときの応答特性を示す。動作温度は 80℃で、NO₂ ガスを 10 分間導入し、その後 N₂ ガスで 20 分排気を行った。

各フタロシアニン薄膜において、繰り返し応答させても感度の再現性が見られた。しかし、20 分の排気では電気伝導度が初期値まで回復せず、応答の繰り返しと共に電気伝導度が増加した。ここで吸着について考えてみる。一般に物理吸着は電子の移動や反応を伴わない吸着である。^{30,37)} 電気伝導度が変化しているフタロシアニン-NO₂ ガス系の吸着は化学吸着を示している。よってこの回復の不可逆性は、物理吸着や化学吸着といった違いから生じるのではなく、内部へ拡散した NO₂ ガスが脱離しにくい、または脱離が完全に終わる前に NO₂ の吸着が再び始まっているのではないかと考えられる。連続応答に対して回復特性が不十分であることは一般的に言われており、^{11,38)} ガスセンサを実用化する上で大きな障害となっている。そのため、動作温度を上げたりすることで吸着したガス分子を取り除く必要がある。

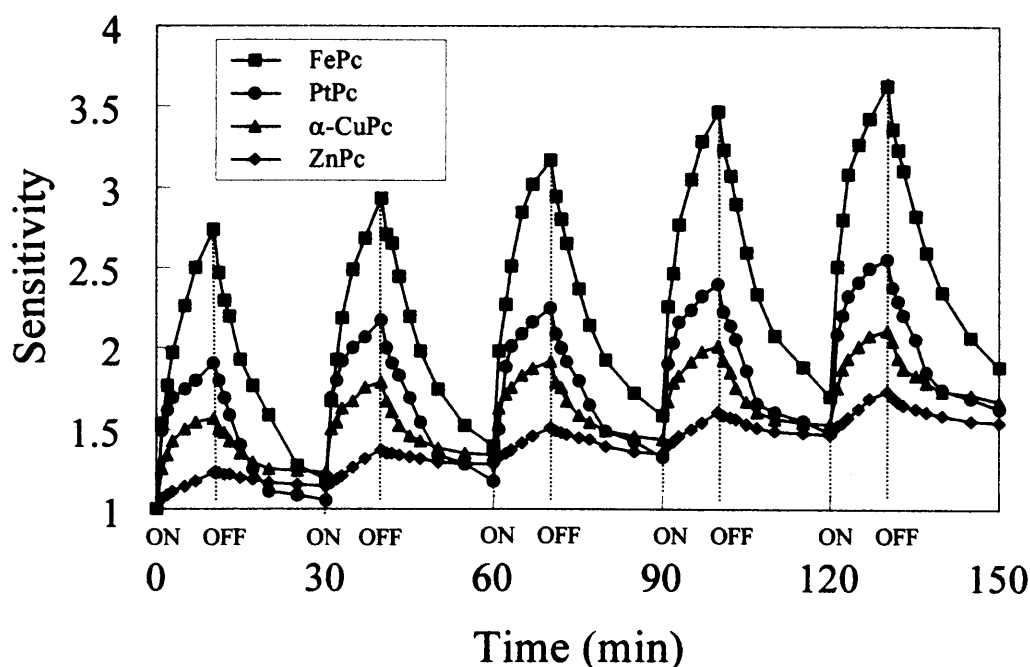


Fig. 2.14 10 ppm NO₂ に繰り返し暴露したときの応答再現性

2.5 まとめ

真空蒸着法により、中心金属の異なる 4 種類のフタロシアニン薄膜 (α -CuPc、ZnPc、FePc、PtPc) を作成し、NO₂ ガスセンシング特性と微構造の関係について検討した結果、以下の事が明らかになった。

1. 測定信号である電導度の変化を安定して検知するには、結晶性が殆ど同じと仮定した場合、酸化電位が小さいフタロシアニン材料が適していることがわかった。
2. NO₂ 感度は、動作温度 80℃という測定条件の下で、フタロシアニンの酸化電位が小さい ZnPc が高い感度を示すことがわかった。
3. 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、表面積が大きく、粒子間の隙間が少ない連続的な膜ほど応答一回復に要する時間が短いことが分かった。これはガス吸着が主に膜表面で起こるためだと考えられる。また中心金属によって粒子間の隙間に違いがみられたが、特徴的な相関関係は見あたらなかった。

フタロシアニンのガスセンシング特性は、結晶性³⁵⁾や動作温度¹¹⁾などが関係しているため、その評価には難しい面がある。本章で得られた結果をさらに幅広い条件の下で測定することにより、より定量的な評価が可能になると思われる。

本章で明らかにした薄膜の微構造とガスセンシング特性の関係を考慮にいれ、第 3 章では α -CuPc 薄膜の回復特性の改善、第 4 章では α -CuPc 薄膜の高 NO₂ ガス感度化について述べる。

参考文献

1. B. Rosenberg, "The effect of oxygen adsorption on photo-and semiconduction of β -carotene", J. Chem. Phys., 34 (1961) 812.
2. Y. Sadaoka, N. Yamazoe, and T. Seiyama, "A gas sensor using thin films of phthalocyanine", DENKI KAGAKU, 46 (1978) 597.
3. E. C. M. Hermans, "CO, CO₂, CH₄ and H₂O Sensing by Polymer covered interdigitated electrode structures", Sensors and Actuators, 5 (1984) 181.
4. P. N. Bartlett and S. K. Ling-Chung, "Conducting polymer gas sensors Part III: results for four different vapours", Sensors and Actuators, 20 (1989) 287.
5. J. J. Miasik and A. Hopper and B. C. Tofield, "Conducting polymer gas sensors", J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 82 (1986) 1117.
6. M. Passard, C. Maleysson, A. Pauly, S. Dogo, J. -P. Germain and J. -P. Blanc, "Gas sensitivity of phthalocyanine thin films", Sensors and Actuators B, 18-19 (1994) 489.
7. T. A. Jones and B. Bott, "Gas-induced electrical conductivity changes in metal phthalocyanines", Sensors and Actuators, 9 (1986) 27.
8. J. D. Spikes, "Phthalocyanines as photosensitizers in biological systems and for the photodynamic therapy of tumors", Photochem. Photobiol, 43 (1986) 691.
9. B. Bott, T. A. Jones, "A highly sensitive NO₂ sensor based on electrical conductivity changes in phthalocyanine films", Sensors and Actuators, 5 (1984) 43.
10. Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Sakai, Y. Mori, Y. Göpel, "Effect of crystal form on the conductance in oxidative gases of metal-free and some metal phthalocyanines", Sensors and Actuators, B4 (1991) 495.
11. S. Dogo, J.-P. Germain, C. Maleysson and A. Pauly, "Interaction of NO₂ with copper phthalocyanine thin films II", Thin Solid Films, 219 (1992) 251.

12. 長澤 忠、竹内信弘、村上健司、渡辺健蔵、“銅フタロシアニン薄膜ガスセンサの応答特性に与える分子配向効果”、静岡大学電子工学研究所研究報告、31 (1996) 99.
13. T. Nagasawa, Y. Oba, K. Murakami and K. Watanabe, “Effects of metals on the gas-sensing characteristics of metal-phthalocyanine thin films”, Joint Int. Conf. on Advanced Science and Technology '98, Hamamatsu, Japan, proc. (1998) 105.
14. P. T. Moseley, J. O. W. Norris and D. E. Williams, in B. Bott and S. C. Thrope TECHNIQUES AND MECHANISMS IN GAS SENSING(Adam Hilger, Bristol, Philadelphia and New York 1991) pp150.
15. A. Willson, R. A. Collins, “Electrical characteristics of planar phthalocyanine thin film gas sensors”, Sensors and Actuators, 12 (1987) 389.
16. M. Masui, M. Sasahara, T. Wada, M. Takeuchi, “Gas sensitive properties of copperphthalocyanine thin films”, Appl.Surf. Sci., 92 (1996) 643.
17. M. K. Debe and K. K. Kam, “Effect of gravity on copper phthalocyanine thin films II”, Thin Solid Films, 186 (1990) 289.
18. A. K. Hassan and R. D. Gould, “Structural studies of thermally evaporated thin films of copper phthalocyanine”, Phys. stat. Sol. (a), 132 (1992) 91.
19. A. W. Snow and W. R. Barger, in C.C. Leznoff and A. B. P.Lever (eds.), Phthalocyanines. Properties and Applications, VCH, New York, 1989, pp.362-367.
20. M. Komiyama, Y. Sakakibara and H. Hirai, “Preparation of highly ordered ultrathin films of copper (II) phthalocyanine on amorphous substrates by molecular beam deposition”, Thin Solid Films, 151 (1987) L109.
21. D. Wright, “Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties”, Prog. Surf. Sci., 31 (1989) 1.

22. S. Pizzini, G. L. Timo, M. Beghi, N. Butta and C. M. Mari, "Influence of the structure and morphology on the sensitivity to nitrogen oxides of phthalocyanine thin-film resistivity sensors", *Sensors and Actuators*, 17 (1989) 481.
23. J. C. Hsieh, C. J. Liu and Y. H. Ju, "Response characteristics of lead phthalocyanine gas sensor : effects of film thickness and crystal morphology", *Thin Solid Films*, 322 (1998) 98.
24. M. S. Nieuwenhuizen, A. J. Nederlof and A. W. Barendsz, "Metallophthalocyanines as chemical interfaces on a surface acoustic wave gas sensor for nitrogen dioxide", *Anal. Chem*, 60 (1988) 231.
25. S. E. Harrison and J. M. Assour, "Relationship of electron spin resonance and semiconduction in phthalocyanines", *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 365.
26. A. Wolberg and J. Manassen, "Electrochemical and electron paramagnetic resonance studies of metalloporphyrins and their electrochemical oxidation products", *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2982.
27. A. Belghachi and R. A. Collins, "Humidity response of phthalocyanine gas sensors", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 21 (1988) 1647.
28. A. Belghachi and R. A. Collins, "The effects of humidity on phthalocyanine NO₂ and NH₃ sensors", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 23 (1990) 223.
29. G. Changzi, S. Liangyan, Z. Tong, L. Tiejin and M. Hirata, "A gas-humidity sensor fabricated with phthalocyanine Langmuir-Blodgett film", *Thin Solid Films*, 244 (1994) 909.
30. 清山哲郎、"化学センサー"、講談社 (1982) .
31. M. T. Bowers, "Gas phase ion chemistry Vol.2 (Academic Press, 1979) pp.53.
32. M. Prutton, "Surface Physics" 丸善 (1977) .
33. C. Aharoni and F. C. Tompkins, "Kinetics of adsorption and desorption and the elovich equation", *Adv. Catal.*, 21 (1970) 1.

34. T. A. Temofonte and K. F. Schoch, "Phthalocyanine semiconductor sensors for room-temperature ppb level detection of toxic gases", J. Appl. Phys., 65 (1988) 1350.
35. Y. Sadaoka, M Matsuguchi, Y. Sakai and Y. Mori, "Effect of heat pretreatment on electrical conductance changes by NO₂ adsorption of lead phthalocyanine thin film", J. Mater. Sci., 27 (1992) 5215.
36. Q. Zhou, and R. D. Gould, "A study of the response rate to nitrogen dioxide exposure in metal phthalocyanine thin film sensors", Thin Solid Films, 317 (1998) 436.
37. 高橋 清、"センサ技術入門"、工業調査会 (1978) .
38. A. Cole, R. J. McIlloy, S. C. Thorpe, M. J. Cook, J. McMurdo and A. K. Ray, "Substituted phthalocyanine gas-sensor", Sensors and Actuators B, 13-14 (1993) 416.

第3章 フタロシアニン薄膜のガス回復特性の改善

3.1 はじめに

ガスセンサの多くは、感応体を 200℃よりも高い温度に加熱して用いなければならない。これは感応体である固体とガスとの相互作用をより活性化し、反応速度を速めるためである。¹⁾ フタロシアニン薄膜を用いた NO₂ ガスセンサにおいても、一度吸着したガスが通常の排気のみでは容易に脱離しないという問題があり、ガスセンサの実用化の面で大きな障害となっている。動作温度が低い場合には、NO₂ ガスとの接触を絶ち、排気しても応答の回復性が悪い。特にくり返し NO₂ 暴露に対して回復特性が悪く、繰り返しのサイクル毎に電気伝導度は単調に増加する。^{2,4)} 解決方法の 1 つとして、多くのガスセンサと同様に動作温度を高くすることが考えられる。^{5,6)} しかし有機半導体は一般に熱安定性に乏しいことに加え（フタロシアニンは、約 600℃で分解し、それ以下の温度でも昇華する）、動作温度を高くするとガス応答感度が低下する問題がある。高感度ガスセンサを開発するためにはむしろ動作温度を低くし、かつ検知後の回復を速める工夫が要求される。このような問題を解決するため、現在までにフタロシアニン材料にクラウンエーテルなど新たに官能基を導入する方法^{4,7-9)}やフタロシアニンを高分子化¹⁰⁾する方法が行われている。また、フタロシアニンの純度を上げたり、¹¹⁾ 堆積後の膜をアニールすることで応答特性を改善するという方法も報告されている。³⁾

このようにガス応答特性の改善についての報告が多数なされてきた。しかしながらその方法の殆どが、材料自身の特性を直接変化させる方法であり、材料の合成や精製などに手間がかかる。これに対し、応答特性は膜の微構造の影響を受けるということが知られている。しかし、膜の微構造（集合特性および粒子の形態）を変化させることで応答特性を改善するという試みは、ほとんどなされていない。この理由としては、薄膜の微構造を制御するためには条件の厳しい管理、

特に細かな温度制御が必要なことに加え、応答特性を改善するための効果的な微構造がよくわかっていないことなどが挙げられる。

本章では、薄膜の表面積を大きくすることで応答一回復特性の改善を試みた事について述べる。堆積基板であるガラス基板をフッ酸で処理し、基板に緩やかな凹凸を作ることで、表面積の大きい膜を形成するという方法を提案した。¹²⁻¹⁴⁾ この方法で作成した膜のガスセンシング特性ならびに AFM によって分析した微構造について詳細な検討を行った。¹²⁻¹⁴⁾

3.2. 実験方法

ガスセンサ材料として、電気伝導度そして NO_2 感度が高い α -CuPc および ZnPc を用いた。ガラス基板に凹凸を作る方法は電子線やイオンビームの利用¹⁵⁾などが考えられるが、より簡単な方法として、ガラス基板をフッ酸でエッチングし基板に緩やかなうねりを作ることを提案した。

はじめに、25 mm×25 mm×1 mm のスライドガラス基板 (MATSUNAMI GLASS IND.,LTD) を、フッ酸 (濃度 55% >) で 1 分間エッチングした。Fig. 3.1 にエッチングしていないガラス基板と 1 分間フッ酸でエッチングしたガラス基板の断面図を示す。この断面図はガラス基板を AFM 観察することで得た。Fig. 3.3 をみると明らかに、フッ酸でエッチングしたガラス基板表面にゆるやかな凹凸が形成されていることがわかる。エッチングをしていないガラス基板は凹凸がほとんどないが、エッチングすることで約 10 nm の凹凸をもたせることができた。

エッチングしたガラス基板は、蒸留水、エタノールで約 1 時間超音波洗浄し、乾燥させた。薄膜の作成条件は第 2 章で用いた方法と同じ条件 (Table 2.1) で、 α -CuPc および ZnPc (大日精化 (株) 提供) 薄膜を室温でエッチングしたガラス基板とエッチングしていないガラス基板上に堆積した。膜厚は 200 nm である。薄膜堆積後、ガスセンシング特性を測定するために薄膜上に金電極を真空蒸着した。

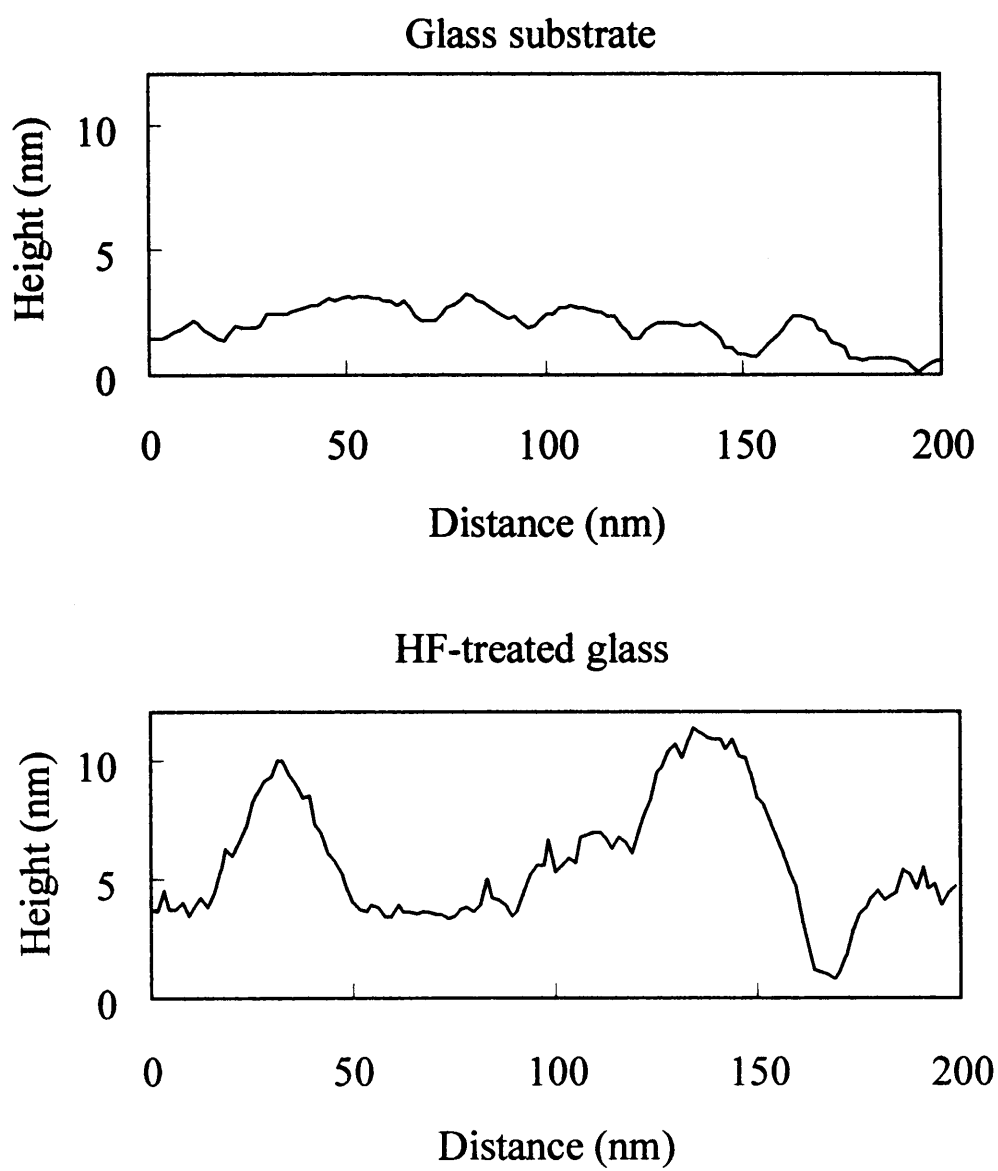


Fig. 3.1 フッ酸処理したガラス基板の断面図

3.3.1 蒸着膜の構造

Fig. 3.2 にガラス基板に堆積した α -CuPc および ZnPc 薄膜、そしてフッ酸処理したガラス基板上に堆積した α -CuPc および ZnPc 薄膜の X 線回折パターンを示す。フッ酸処理の有無に関わらず、 α -CuPc および ZnPc 薄膜に現れるピーク位置に変化は見られなかった。ところがピーク強度には顕著な違いが現れた。

α -CuPc 薄膜の場合、フッ酸処理した基板上に堆積した膜はピーク強度が大きくなっているのが分かる。それに対しフッ酸処理基板に堆積した ZnPc 薄膜の場合は、ピーク強度が非常に小さくなっている。

そこで、 α -CuPc および ZnPc 薄膜の粒子の大きさを調べた。具体的には、 $2\theta=6.8^\circ$ の回折線幅の広がりから、粒子の大きさ D を Scherrer の式(3.1)¹⁶⁾を用いて見積もった。

$$L = \frac{K\lambda}{b\cos\theta} \quad (3.1)$$

K は Scherrer 定数(0.9)、 λ は X 線の波長 (0.154 nm)、 b は半値幅 (rad) そして θ は回折角($^\circ$)である。

計算した結晶子の大きさを Table 3.1 に示す。フッ酸処理したガラス基板にフタロシアニン薄膜を堆積することで、 α -CuPc は平均粒子サイズが大きくなるのに対し ZnPc は平均粒子サイズが小さくなっていることが分かる。

Table 3.1 α -CuPc および ZnPc の結晶粒子の大きさ

	α -CuPc	ZnPc
Glass substrate	36 (nm)	27
HF-treated glass substrate	50	22

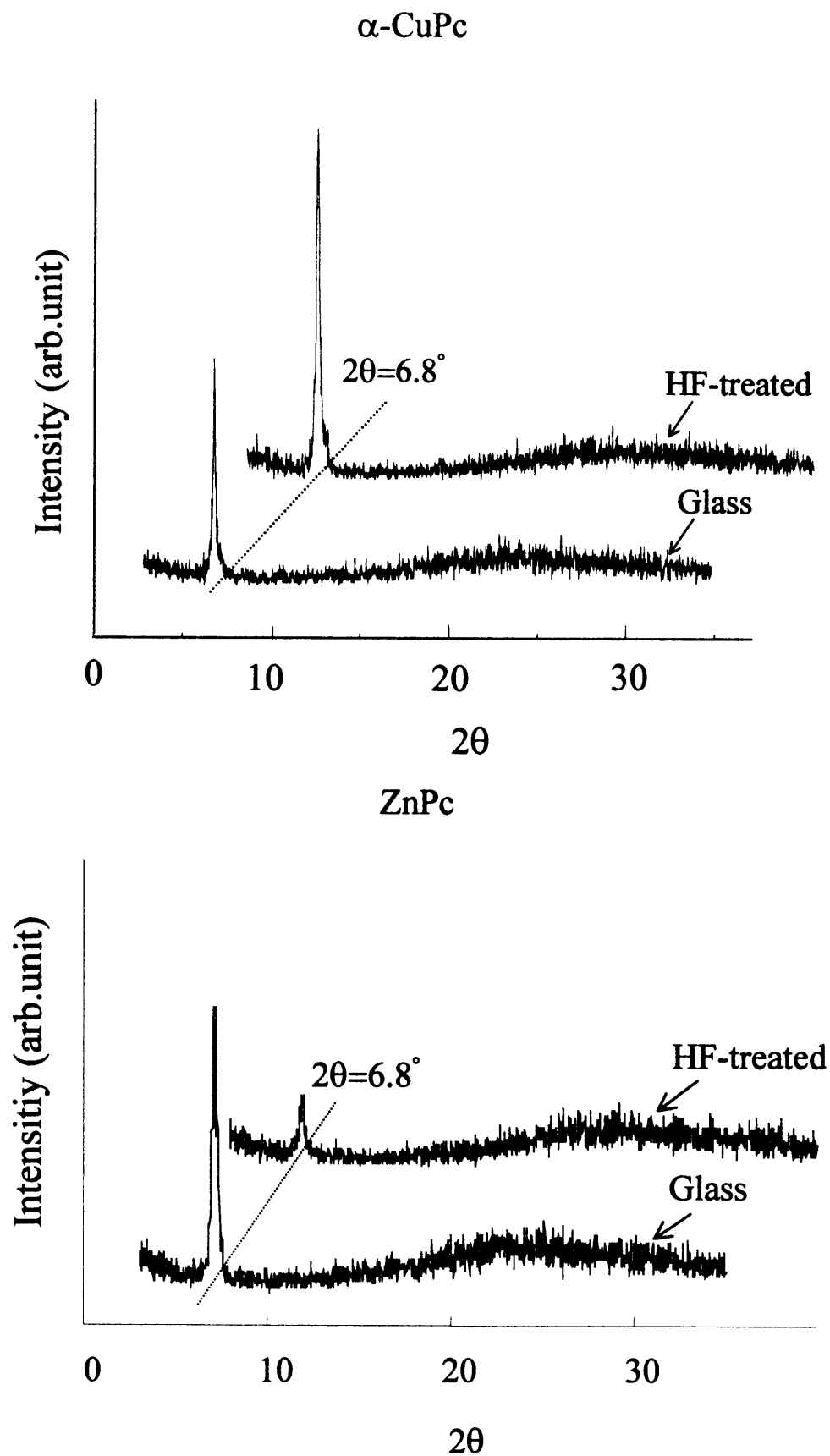


Fig. 3.2 フッ酸処理したガラス基板上に堆積した各種フタロシアニン薄膜の X 線回折パターン

Fig. 3.3 にフッ酸処理したガラス基板上に堆積した α -CuPc および ZnPc 薄膜の AFM 像を示す。走査範囲は 500 nm \times 500 nm である。はじめに予想したように、フッ酸処理をすることで、膜の形態に対して顕著な変化が見られた。以下にその特徴を示す。

1. フッ酸処理により、 α -CuPc および ZnPc 両方の薄膜で、表面の凹凸が大きくなった。フッ酸処理をしていないガラス基板では α -CuPc 薄膜の表面の凹凸は約 100 nm、ZnPc 薄膜は 6 nm 程度であったのが、フッ酸処理によりそれぞれ 140 nm (α -CuPc)そして 60 nm (ZnPc)となり表面が相対的に粗くなっており、表面積が大きくなっている事がわかる。
2. フッ酸処理をしていないガラス基板上に堆積した α -CuPc (**Fig. 3.3(a)**) 及び ZnPc 薄膜 (**Fig. 3.3(c)**) には多くの隙間があるが、フッ酸処理したガラス基板に堆積した場合は、 α -CuPc (**Fig. 3.3(b)**) そして ZnPc 薄膜 (**Fig. 3.3(d)**) の両方で隙間の非常に少ない連続的な膜に変化している。
3. フッ酸処理をしていないガラス基板に堆積した α -CuPc (**Fig. 3.3(a)**) そして ZnPc 薄膜 (**Fig. 3.3(c)**) の個々の粒子サイズにはばらつきがあるが、フッ酸処理したガラス基板に堆積した場合は、ひとつひとつの粒子の大きさが揃っており、 α -CuPc 薄膜は約 60 nm、ZnPc 薄膜の平均値は約 40 nm で一定になっている。また、この値は Scherrer の式によって推定されたサイズ (**Table 3.1**) より大きい、XRD パターンに現れた変化と AFM で観察された結果はよく対応している。

このように、堆積基板をフッ酸処理することで、表面積の大きい薄膜を形成することができた。また、フッ酸処理により粒子間の隙間が少ない連続的な膜が形成されていることが観察されたが、明確な理由はわからないため、膜成長のその場観察を行い検討する必要がある。

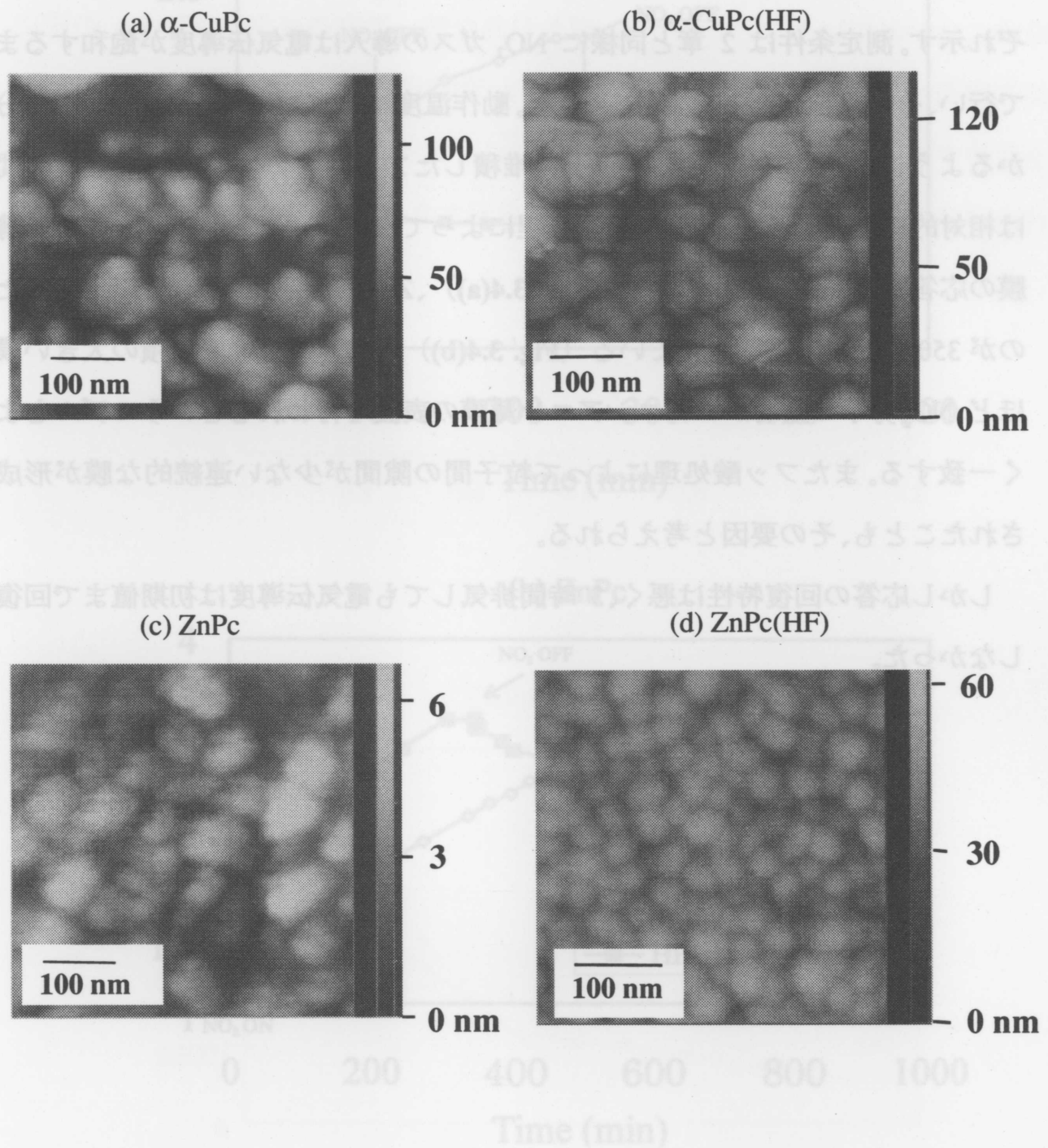


Fig. 3.4 α -CuPc 薄膜と ZnPc 薄膜の 1 ppm NO_2 ガスに対す

Fig. 3.3 フッ酸処理を行ったガラス基板上に堆積したフタロシアニン薄膜の AFM 像

3.3.2 NO₂ ガス応答一回復特性

Fig. 3.4 に α -CuPc 薄膜と ZnPc 薄膜の 1 ppm NO₂ ガスに対する応答特性をそれぞれ示す。測定条件は 2 章と同様に NO₂ ガスの導入は電気伝導度が飽和するまで行い、その後排気を N₂ ガスで行った。動作温度は 80℃である。**Fig. 3.7** から分かるように、フッ酸処理した基板上に堆積したフタロシアニン薄膜の応答時間は相対的に短くなっている。フッ酸処理によって 250 分かかっていた α -CuPc 薄膜の応答時間が 100 分程になり (**Fig. 3.4(a)**)、ZnPc 薄膜では 500 分以上だったのが 350 分程度に短縮されている (**Fig. 3.4(b)**)。この結果は、表面積の大きい膜ほど、NO₂ 分子の吸着がフタロシアニン薄膜の表面で行われるというモデルとよく一致する。またフッ酸処理によって粒子間の隙間が少ない連続的な膜が形成されたことも、その要因と考えられる。

しかし応答の回復特性は悪く、3 時間排気しても電気伝導度は初期値まで回復しなかった。

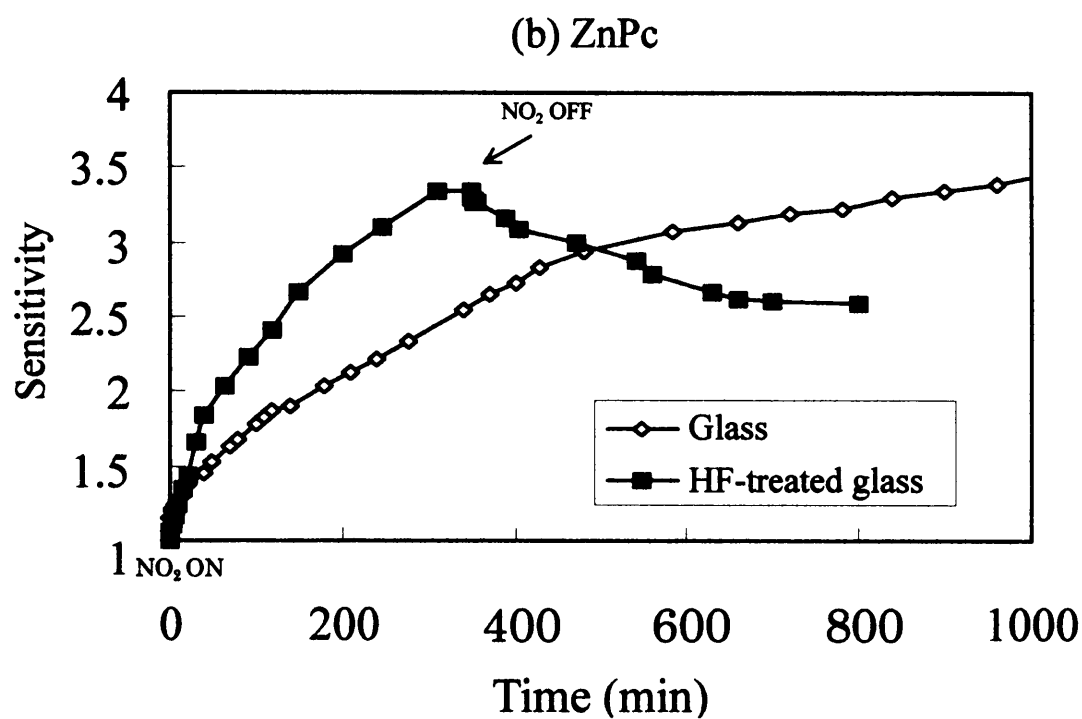
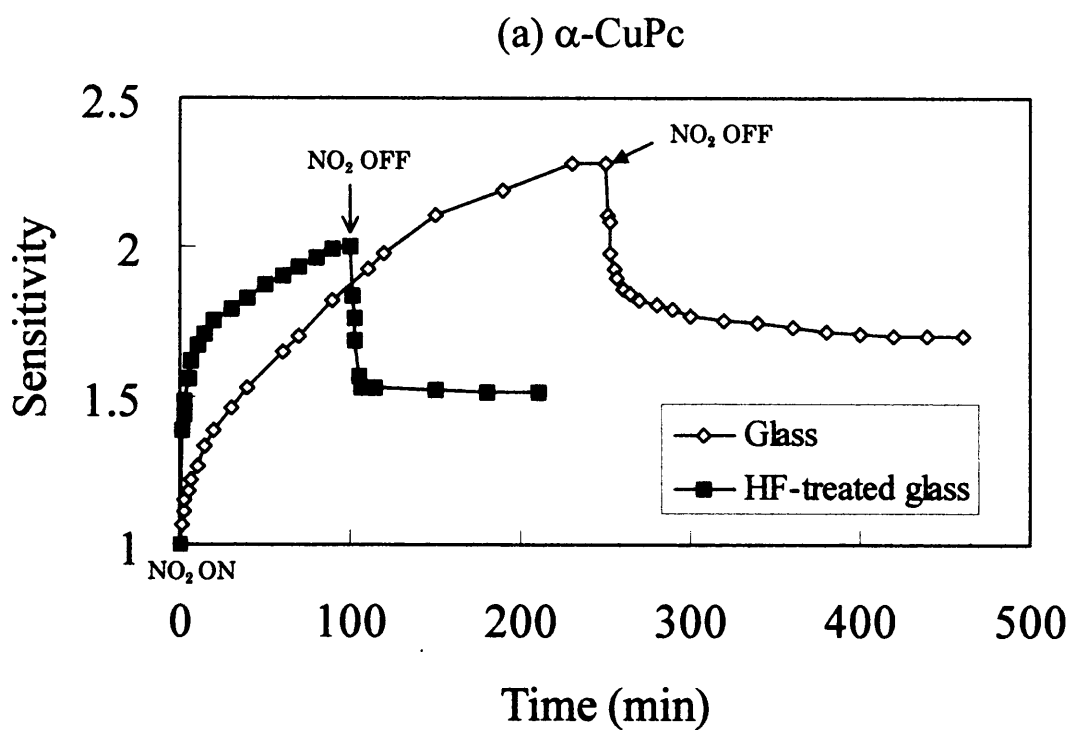


Fig. 3.4 α -CuPc 薄膜と ZnPc 薄膜の 1 ppm NO₂ ガスに対する応答特性：動作温度 80℃

ここで、 NO_2 吸着のプロセスを調べるため、2 章と同様に応答特性を Elovich の式 (2.1) を用いて解析した。Fig. 3.5 に Elovich プロットを示す。直線の傾きが 2 段階に分かれていることが分かる。傾きが急な第一段階の直線は Elovich の式に従う表面での吸着を表している。そして 2 段階目の直線は主に膜内部への拡散を意味する。この結果と Fig. 2.13 の結果から、フッ酸処理した基板に堆積した場合はガラス基板に比べて表面での吸着割合が大きくなっていることが分かる。

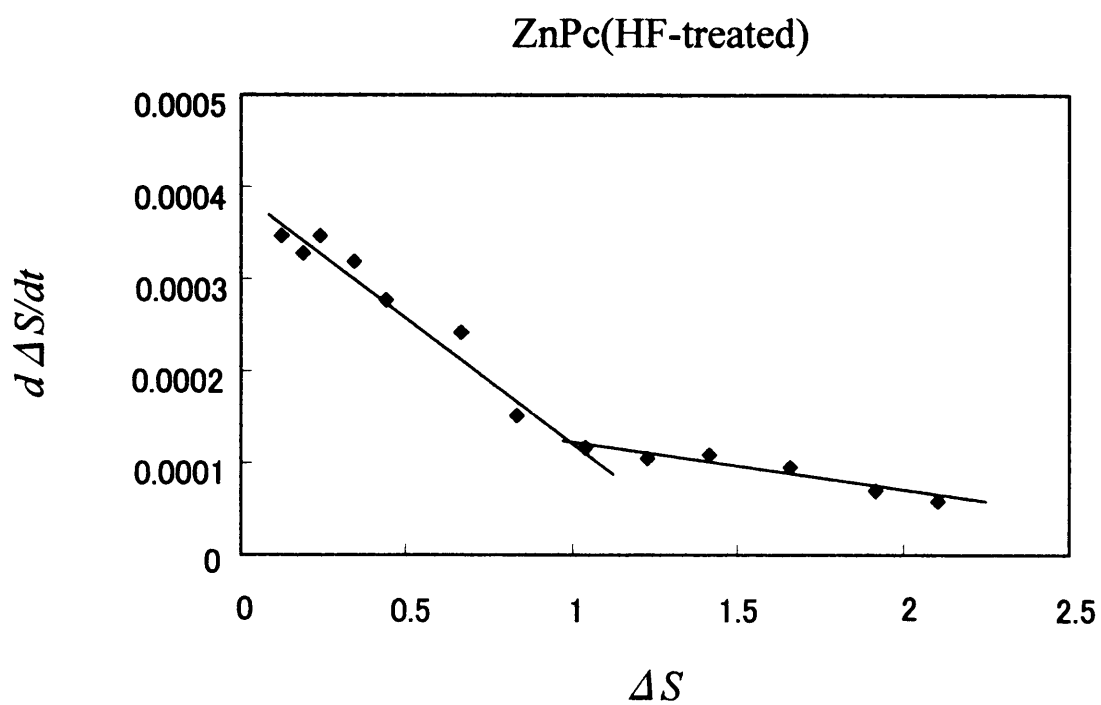
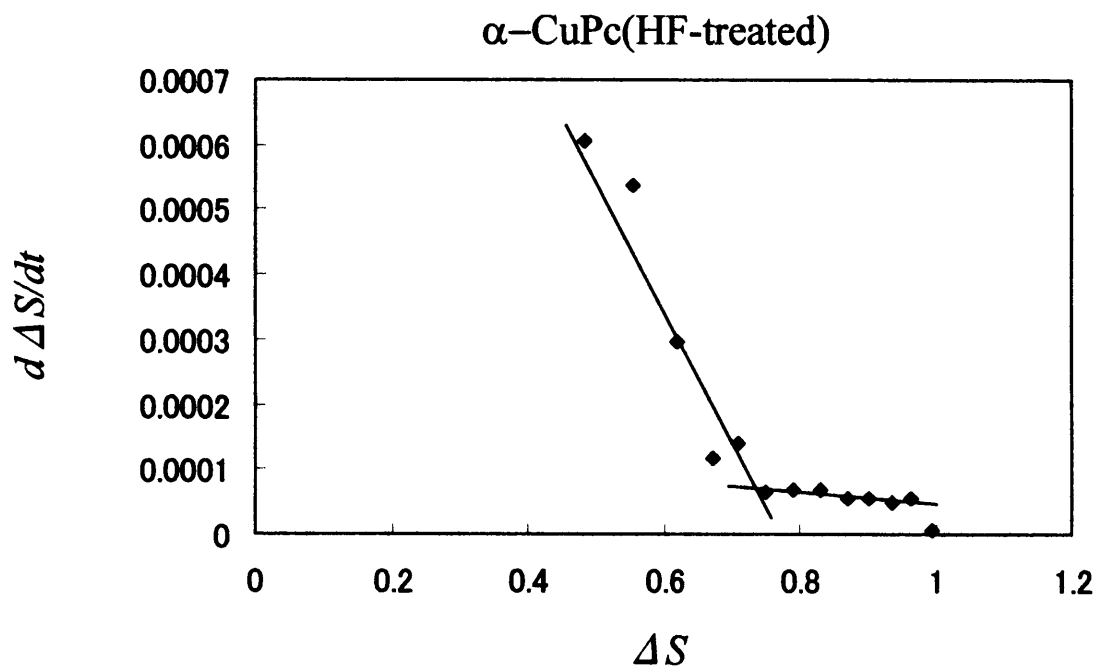


Fig. 3.5 Fig. 3.4 の応答曲線から得られた Elovich プロット

フッ酸処理基板を利用することにより応答一回復特性は向上したが、元の電気伝導度までは回復しなかった。そこで完全に回復させるため、動作温度を 150℃ にあげて 1 ppm NO₂ ガスに対する応答特性を測定した (Fig. 3.6)。応答時間はフッ酸処理の有無に関係なく、 α -CuPc および ZnPc 両方の膜で速くなっている事がわかる。特に、 α -CuPc 薄膜は応答時間が 30 分に短縮されている。問題点であった回復特性を見ると、フッ酸処理した基板に堆積した膜の電気伝導度は初期値まで完全に回復している。素子の電気伝導度が完全に初期値に戻るということは、温度を上げることで NO₂ ガスの脱離速度が速まったためと考えられる。

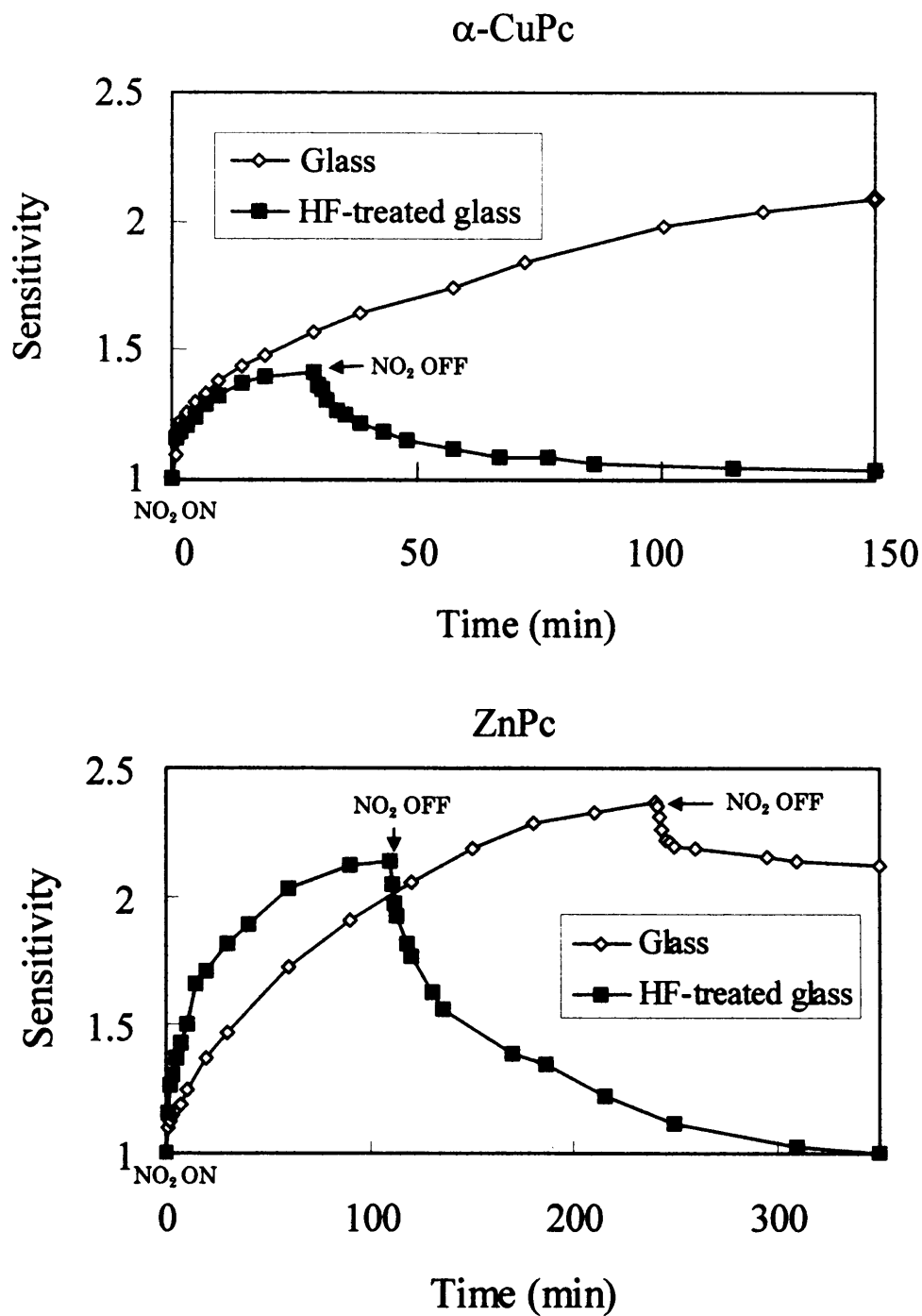


Fig. 3.6 α -CuPc 薄膜と ZnPc 薄膜の 1 ppm NO_2 ガスに対する応答特性：動作温度 150°C

Fig. 3.7 に α -CuPc 薄膜と ZnPc 薄膜を、10 ppm NO₂ ガスに連続して暴露した時の応答特性を示す。動作温度は 150℃で、NO₂ ガスを 5 分間導入しその後 N₂ で 15 分間排気を行った。動作温度を 150℃にしてもガラス基板上に堆積した α -CuPc 薄膜では、電気伝導度は初期値まで回復せずに応答の繰り返しと共に増加した。ところが、フッ酸処理をした基板上に堆積した α -CuPc 薄膜は、電気伝導度が初期値まで完全に回復している。次に ZnPc 薄膜の連続応答特性を見てみると、フッ酸処理の有無に関係なく、電気伝導度は初期値まで回復せずに応答の繰り返しと共に増加している。

また、 α -CuPc 薄膜と ZnPc 薄膜の回復特性を比較してみると、フッ酸処理した基板に堆積した α -CuPc 薄膜の方が回復特性がよい。ここで粒子の大きさに着目すると (Fig. 3.3)、この 2 種類の膜は粒子の大きさが違っていることに気付く。このように、粒子の大きさが大きいほど回復特性が良いという結果は Sadaoka ら^{2,17)}によっても報告されている。大きい粒子で構成された膜の方が粒界が少ないため、ZnPc 薄膜よりも α -CuPc 薄膜の方が応答特性が良くなったものと考えられる。また、中心金属の違いによる脱離温度の違いも考えられるため、動作温度の範囲を広げて調べる必要がある。

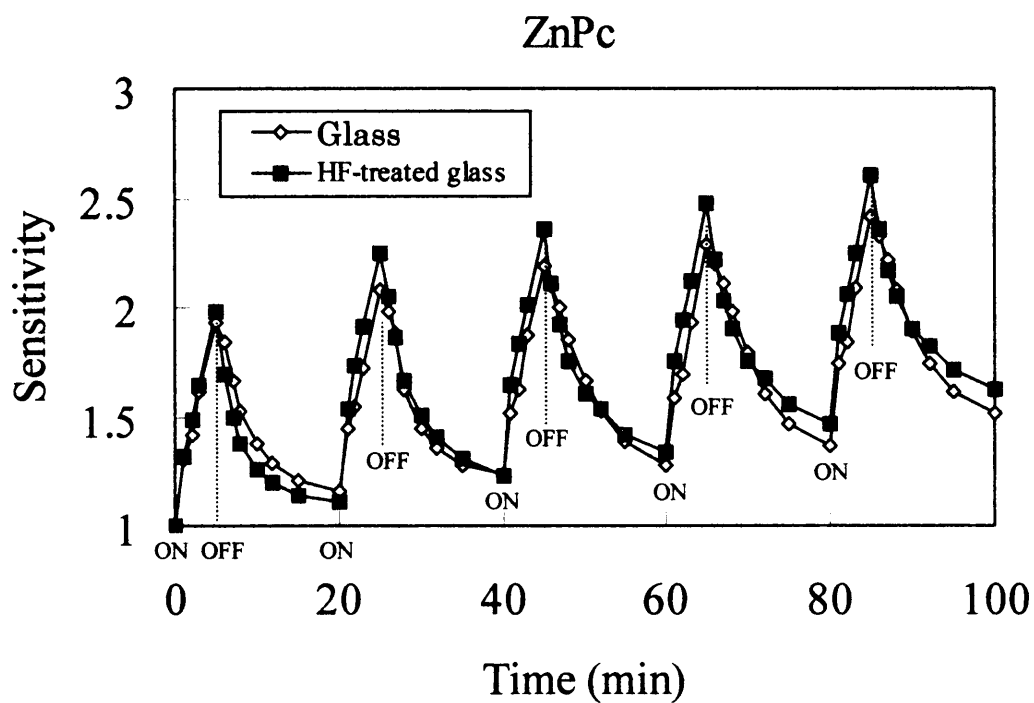
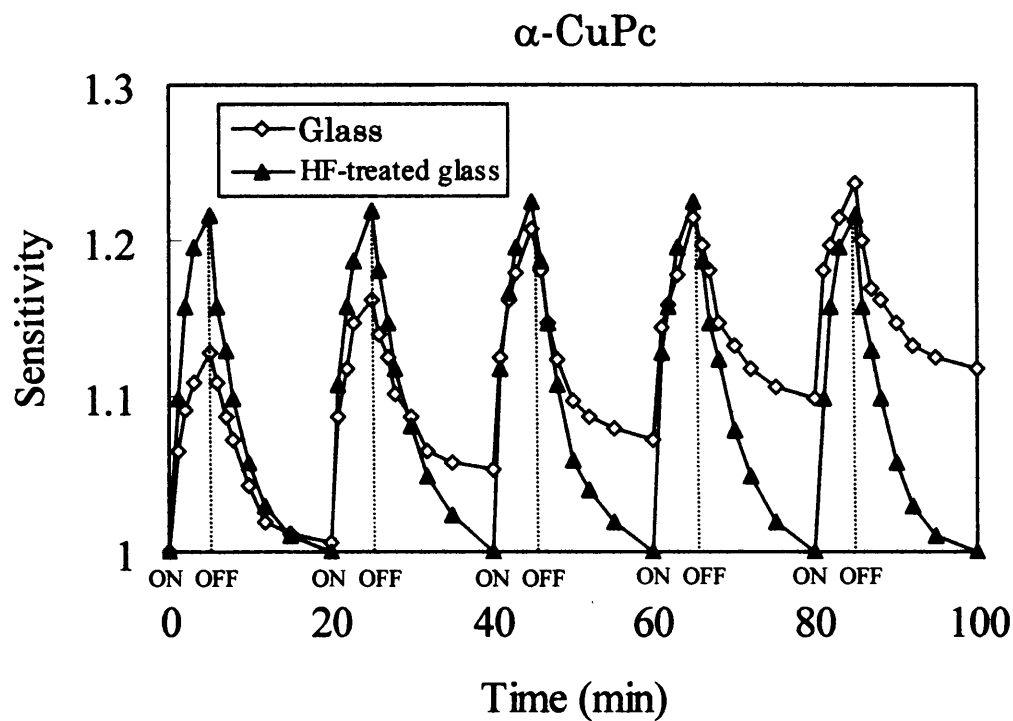


Fig. 3.7 α -CuPc 薄膜と ZnPc 薄膜の連続応答特性
 : 動作温度 150°C、NO₂ 濃度 10 ppm

3.3.3 NO₂ ガス感度

Fig. 3.8 および **Fig. 3.9** に、 α -CuPc 薄膜と ZnPc 薄膜の動作温度 80℃と 150℃での NO₂ ガス感度を示す。NO₂ ガスの導入は電流値が飽和するまで行い、その時点の電流値を感度として用いた。また **Table 3.2**、**Table 3.3** に電流の実測値を示す。NO₂ 濃度は 0 ppm から 100 ppm まで変化させた。**Fig. 3.8** に示すように動作温度 80℃ではフッ酸処理の有無に関わらず、 α -CuPc 薄膜と ZnPc 薄膜の両方で線形の関係を示した。一方、動作温度を 150℃に上げることで感度は下がり、感度は NO₂ 濃度の上昇と共に次第に飽和する傾向がみられた (**Fig. 3.9**)。動作温度を 150℃にあげることで脱離する割合が増加し、吸脱着の仮定が速やかに平衡状態に達するために感度が下がり、NO₂ 濃度 10 ppm~20 ppm の間で飽和の傾向を示したと考えられる。ただし ZnPc 薄膜の感度は、20 ppm 以降直線的に増加している。この理由についてはよくわかっていない。しかしながら感度がガス濃度に対して直線的に増加せず、次第に飽和する傾向を示すことは高温で使用する半導体式ガスセンサでよく知られている。¹⁸⁾ フタロシアニン薄膜においても NO₂ ガス濃度が高くなるにつれ、感度が飽和することが報告されている。^{12,19)}

また動作温度に関係なくフッ酸処理をすることで感度が低くなっていることがわかる。これは NO₂ の吸着サイトが主に膜の表面に限られてくるためだと考えられる。

さらに **Table 3.2** および **Table 3.3** に示した電流値を見ると、フッ酸処理をすることで α -CuPc 薄膜の電気伝導度は上昇し、ZnPc 薄膜の電気伝導度は減少している事が分かる。これは、フッ酸処理による粒子の大きさの変化に関連しており、粒子の大きさが大きい膜ほど、電気伝導パスが形成されるやすいため電気伝導度が高いという結果を示している。

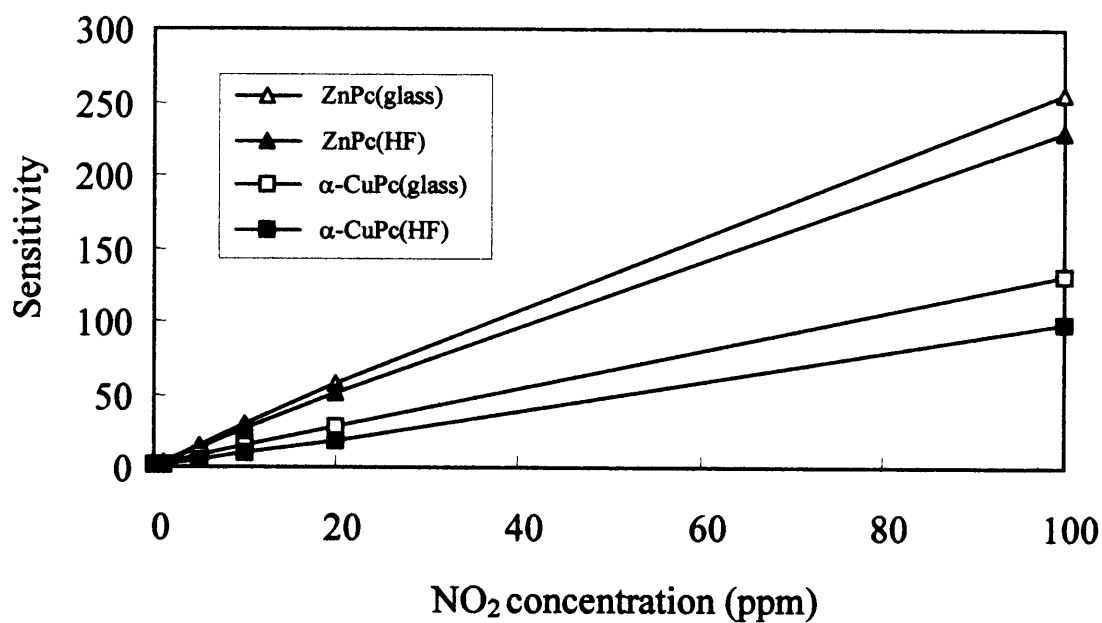


Fig. 3.8 α-CuPc 薄膜と ZnPc 薄膜の NO₂ 感度
: 動作温度 80℃

Table 3.2 電流の実測値 (動作温度 80℃)

	ZnPc (glass)	ZnPc (HF)	α-CuPc (glass)	α-CuPc (HF)
0 ppm	3.00 (μA)	2.40	0.700	1.00
1 ppm	11.4	8.00	1.60	1.80
10 ppm	90.0	89.9	9.80	10.0
100 ppm	765	762	92.4	98.0

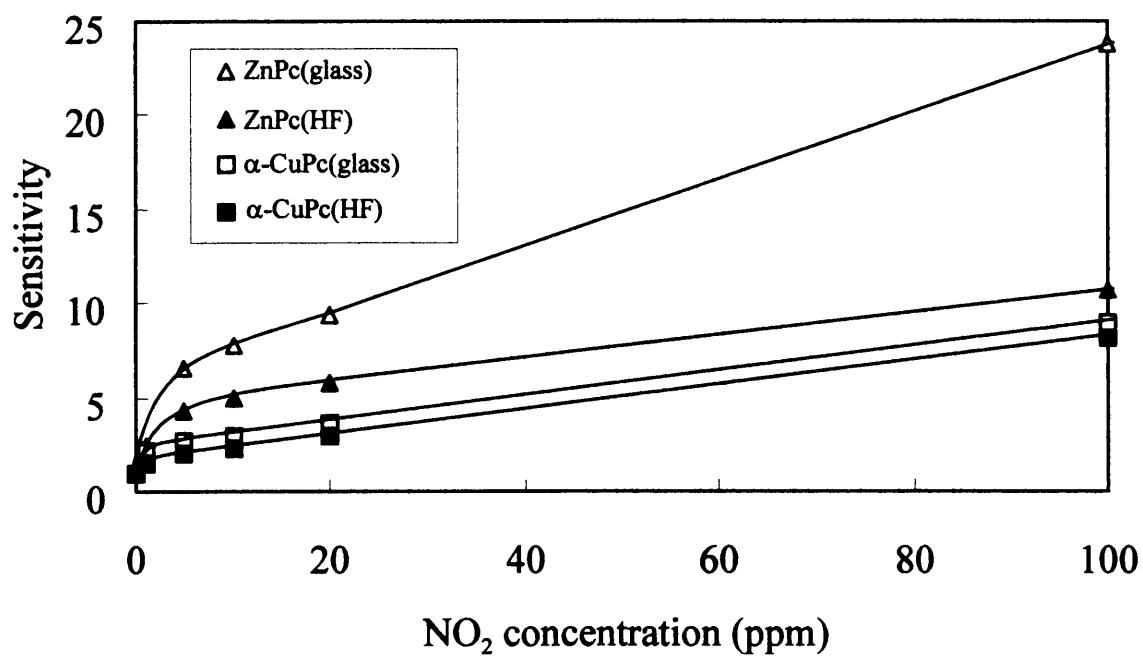


Fig. 3.9 α -CuPc 薄膜と ZnPc 薄膜の NO₂ 感度
: 動作温度 150°C

Table 3.3 電流の実測値 (動作温度 150°C)

	ZnPc (glass)	ZnPc (HF)	α -CuPc (glass)	α -CuPc (HF)
0 ppm	17.8 (μ A)	6.70	5.00	8.30
1 ppm	42.2	28.3	10.8	12.2
10 ppm	137	33.5	15.0	19.3
100 ppm	422	72.0	45.0	67.9

3.4 まとめ

表面積の大きい膜を形成することでフタロシアニン薄膜の回復特性の改善を試みた。堆積基板であるガラス基板をあらかじめフッ酸処理し、基板に緩やかな凹凸を作ること表面積の大きい膜を形成するという方法を提案した。フッ酸処理基板を用いた結果、 α -CuPc 薄膜ならびに ZnPc 薄膜の表面粗さが増加し表面積を大きくすることができた。また堆積膜の粒子間の隙間が減少し連続的な膜が形成されている事がわかった。その結果ガス応答一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、動作温度 150℃では繰り返し 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が確認された。このように、薄膜の微構造制御によってガス応答一回復特性を改善できることを示した。

フタロシアニン薄膜を用いた NO₂ ガスセンサの応答一回復特性は、動作温度を変えることだけでは改善できないため、本研究で行った手法を組み合わせることは、大変有用な手段であるといえる。またセンサの寿命は、ガスの流量や膜厚よりも主に動作温度に依存しており、動作温度が低い方が材料の劣化が遅い。PbPc（膜厚：600nm）を空気中で 150℃～170℃で動作させて、4～6 ヶ月間安定しているという報告もなされているが、⁹⁾ 粒子間の隙間を減らし連続的な膜とすることで動作温度を 150℃以下にすることもできると考えられる。

本章ではフタロシアニン薄膜の微構造制御が、実用的なセンサの開発に大きく寄与する可能性があることを見いだすことができた。4 章ではフタロシアニン薄膜の高 NO₂ ガス感度化について述べる。

参考文献

1. 高橋 清、“センサ技術入門”、工業調査会 (1978) .
2. S. Dogo, J.-P. Germain, C. Maleysson and A. Pauly, “Interaction of NO₂ with copper phthalocyanine thin films II”, Thin Solid Films, 219 (1992) 251.
3. Y. Sadaoka, M Matsuguchi, Y. Sakai and Y. Mori, “Effect of heat pretreatment on electrical conductance changes by NO₂ adsorption of lead phthalocyanine thin film”, J. Mater. Sci., 27 (1992) 5215.
4. A. Cole, R. J. McIlloy, S.C. Thorpe, M.J. Cook, J. McMurdo and A.K. Ray, “Substituted phthalocyanine gas-sensor”, Sensors and Actuators B, 13-14 (1993) 416.
5. B. Bott, T. A. Jones, “A Highly Sensitive NO₂ Sensor Based on Electrical Conductivity Changes in Phthalocyanine Films”, Sensors and Actuators, 5 (1984) 43.
6. T. A. Jones, B. Bott and S. C. Thorpe, “Fast response metal phthalocyanine-based gas sensors”, Sensors and Actuators, 17 (1989) 467.
7. John D. Wright, Philippe Roisin and G. Patricia Rigby, “Crowned and Liquid-crystalline phthalocyanines as gas-sensor materials”, Sensors and Actuators B, 13-14 (1993) 276.
8. A. K. Ray, M. J. Cook, S. C. Thorpe, and S. Mukhopadhyay, “Sensitivity of Phthalocyanine-Based Conductometric NO₂ sensors”, Phys. stat. sol. (a), K85 (1993) 140.
9. A. Chyla, J. Sworakowski, A. Szczurek, E. Brynda and S. Nespurek, “Gas Sensing Device Based on Phthalocyanine LB Films”, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 230 (1993) 1.
10. M. Passard, C. Maleysson, A. Pauly, S. Dogo, J. -P. Germain and J. -P. Blanc, “Gas sensitivity of phthalocyanine thin films”, Sensors and Actuators B, 18-19 (1994) 489.

11. R. A. Collins and K. A. Mohammed, "Gas sensitivity of some metal phthalocyanines", J. Phys. D: Appl. Phys., 21 (1988) 154.
12. J. C. Wittmann and P. Smith, "Highly oriented thin films of poly (tetrafluoroethylene) as a substrate for oriented growth of materials", Nature, 352 (1991) 414.
13. T. Nagasawa, K. Murakami and K. Watanabe, "Structural approach to improve the response characteristics of copper phthalocyanine thin films-based NO₂ gas sensor", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 488 (1998) 329.
14. T. Nagasawa, K. Murakami and K. Watanabe, "Improvement in NO₂-sensing characteristics of the α -copper phthalocyanine thin films by the deposition on the hydrofluoric acid-treated glass substrate", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 316 (1998) 38.
15. 長澤 忠、村上健司、渡辺健蔵、"NO₂ ガスセンサ用銅フタロシアニン薄膜の堆積と構造制御によるセンサ特性の改善"、静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 19 (1998) 81.
16. 加藤誠軌、"X 線回折分析"、内田老鶴圃 (1990) .
17. 定岡芳彦、"フタロシアニン薄膜を用いる NO₂ ガスセンサ"、化学工業、44 (1993) 833.
18. 清山哲郎、"化学センサー"、講談社サイエンティフィク (1982) .
19. C. Park, D. H. Yun, S.-T. Kim and Y. W. Park, "Enhancement of the NO₂-sensing capability of copper phthalocyanine by measuring the relative resistance change", Sensors and Actuators B, 30 (1996) 23.

第4章 フタロシアニン薄膜のガス感度向上

4.1 はじめに

ガスセンサの信頼性を高める上で、センサの高感度化は欠かせない条件の一つである。センサの高感度化によって濃度などの検知精度が高くなるばかりでなく、ガスの存在や濃度の変化は電気信号として検出するので S/N 比の向上にもつながる。¹⁾ これまでにフタロシアニン薄膜を用いたガスセンサの感度は、酸化物半導体を用いたガスセンサと同様に、PbPc にパラジウムなどの貴金属を少量添加することで増感することが報告されている。²⁾ 添加物の効果は CuPc 薄膜でも報告されている。³⁾ また有機材料であることを活かして、フタロシアニン分子に新たに官能基を導入したり、^{4,7)} 高分子化^{8,9)}することなどによって感度の向上が図られている。ただしこの場合は、膜作成法として Langmuir-Blodgett (L-B) 法を利用している。さらに、フタロシアニン薄膜のガス感度は、膜の微構造の変化に非常に敏感であることが報告されている。Masui ら^{10,11)}は基板温度を-160℃に保つことで、真空蒸着法によって非晶質構造の CuPc 薄膜を作成した。そして非晶質構造の薄膜は多結晶体の薄膜よりも NO₂ 感度が高い事を報告した。Sadaoka ら¹²⁾はアルミナ基板上に堆積した PbPc 薄膜を、N₂ 雰囲気中で 330℃で 2 時間熱処理すると粒子が大きく細長くなり、感度が上昇することを報告した。堆積膜を熱処理することで感度が上昇するということは、PbPc¹²⁻¹⁴⁾をはじめ ZnPc 薄膜においても報告されている。¹⁵⁾

しかし、これらの方法は蒸着条件の厳しい管理（時間、雰囲気、温度制御）が必要である。また L-B 法の場合は液面に浮かんだフタロシアニン分子を固体表面に移し取ることが必要なため、条件管理がよりいっそう複雑になる。そのため微構造を制御することでガスセンサの高感度化を実現するには、より簡単な制御方法、および薄膜の微構造とガス感度の関係について詳細に調べる必要がある。

本章では、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 薄膜を堆積し、ガス感度の高い複合フタロシアニン薄膜の実現を目指したことについて述べる。¹⁸⁻²⁰⁾ 堆積した膜の結晶構造と微粒子の形態を X 線回折測定および AFM により分析した。これらの結果をもとに、薄膜の微構造とガス感度の関係について詳細な検討を行った。

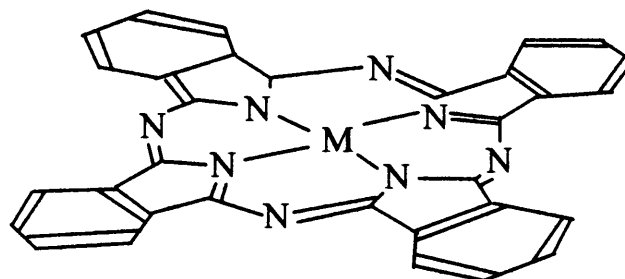
4.2 分子構造による感度の違い

4.2.1 試料

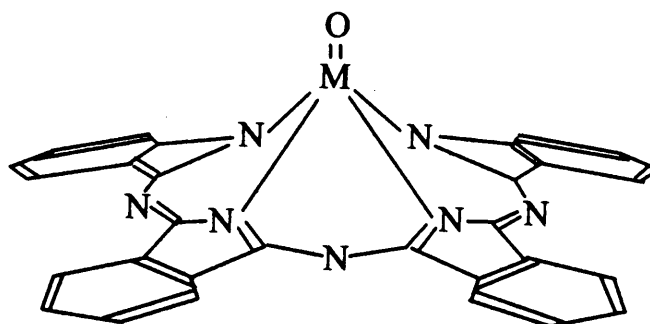
フタロシアニンの構造には大別すると平面構造と立体構造がある (Fig. 4.1)。Fig. 4.1(a)は2章および3章でセンサ材料として使用した2価金属フタロシアニンの構造であり、平面4配位構造となっている。Fig. 4.1(b)に示した VOPc や TiOPc は、中心金属がフタロシアニン骨格の平面から浮き上がった、ピラミッド型5配位構造となっている。²¹⁾

このフタロシアニン分子の立体構造は、フタロシアニンの電気伝導度に影響を与える。Benci 等²²⁾ は高圧下でのフタロシアニンの電気伝導度を調べた。その結果、平面構造の CuPc や ZnPc は結晶内におけるフタロシアニン分子間の面間距離が短くなり、 π 電子雲のオーバーラップの増加により電気伝導度が増加するが、ピラミッド構造を取っている VOPc では、浮き上がった中心金属原子がフタロシアニン環の接近を立体的に妨げているため、あまり電気伝導度が変化しないことを報告した。このことから Fig. 4.1 に示したフタロシアニン分子の構造を考慮に入れると、立体構造をもつ VOPc や TiOPc を薄膜化した場合、分子同士の接近が起こりにくいので、分子間の距離が広がり隙間の多い構造を持つことが考えられる。その結果、NO₂ 分子が粒子内部に入り込みやすく感度が高くなることが予想される。

そこで、分子構造の違いによる NO₂ 感度への影響を調べた。ガスセンサ材料として α -CuPc、VOPc そして TiOPc (大日精化 (株) 提供) を用いた。薄膜の作成条件は第2章で用いた方法と同じ条件 (Table 2.1) で、これらの材料を室温でガラス基板上に堆積した。膜厚は 200 nm である。薄膜堆積後ガスセンシング特性を測定するために、薄膜上に Fig. 2.3 に示すような対向楕形金電極を真空蒸着した。



(a) 2 価金属 MPc



(b) 3 価金属 MOPc

Fig. 4.1 フタロシアニンの分子構造

4.2.2 蒸着膜の構造

Fig. 4.2 に室温でガラス基板上に堆積した、 α -CuPc、VOPc そして TiOPc 薄膜の X 線回折パターンを示す。2 章で既に述べたように、 α -CuPc 薄膜の X 線回折パターンには $2\theta=6.8^\circ$ 付近に一本のピークが確認された。このことから α -CuPc 薄膜は多結晶構造を示すと考えられる。一方、ピラミッド構造をもつ VOPc および TiOPc 薄膜ではピークは現れなかった。これは、VOPc および TiOPc のピラミッド構造が立体的な障害となって分子同士の相互作用が起こりにくくなったために、非晶質構造の傾向を示したと考えられる。Yonehara ら²³⁾は TiOPc 薄膜を 10^{-4} Pa 台の高真空中でパイレックスガラス基板に室温で堆積した場合、堆積速度が 0.05 nm/s の場合にのみピークが現れ、それ以上速い速度で堆積した場合には非晶質

構造を示す事を報告している。またピラミッド構造ではないが同じように立体構造をもつ PbPc²⁴⁾においても、室温でガラス基板上に蒸着速度 5 nm/s で堆積した場合、非晶質構造を示すことが報告されている。²⁵⁾ これらの結果から、VOPc および TiOPc 薄膜に現れた非晶質傾向は、分子の構造だけではなく蒸着速度そして基板温度も関連していると考えられる。

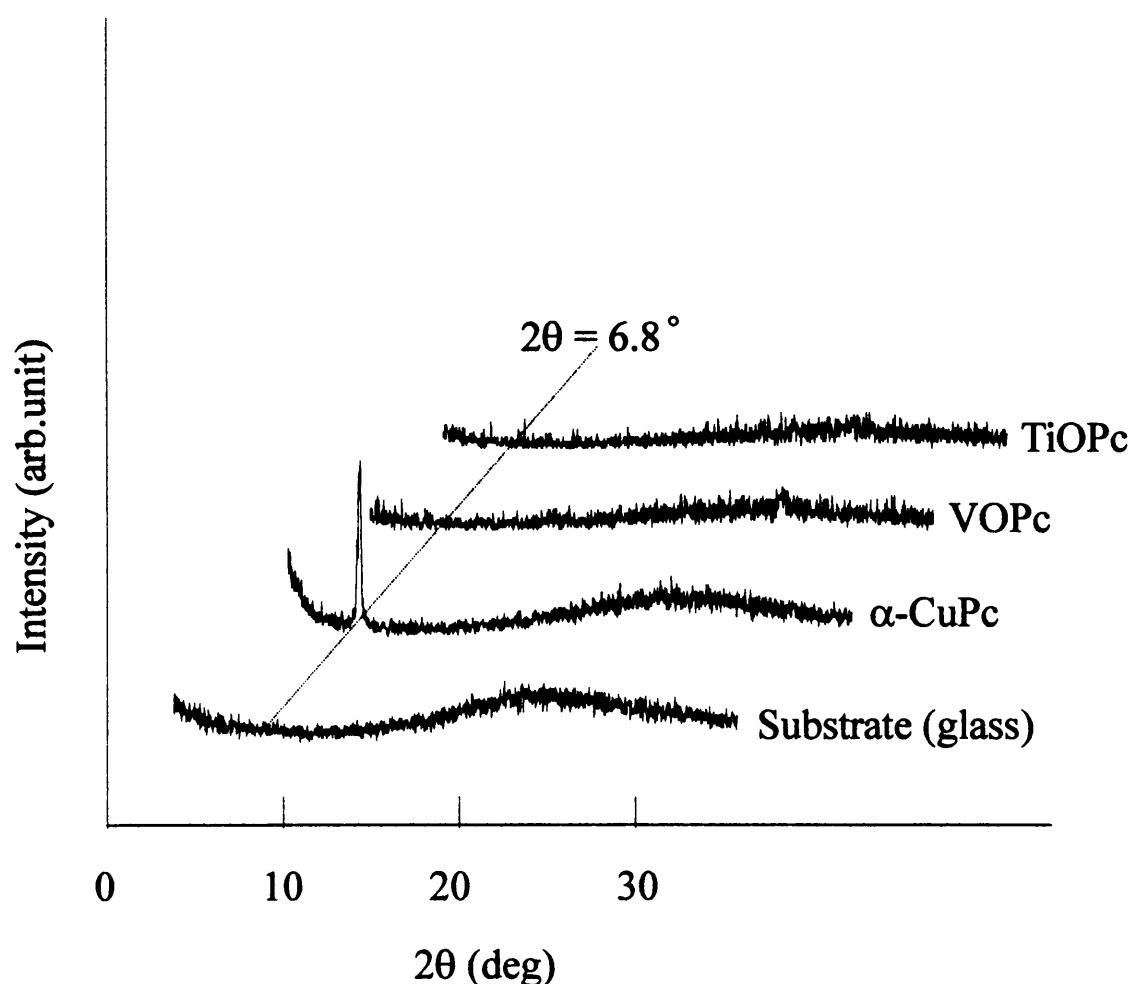


Fig. 4.2 各種フタロシアニン薄膜の X 線回折パターン

4.2.3 蒸着膜の電気伝導度および NO₂ 感度

α -CuPc、VOPc そして TiOPc 薄膜の電気伝導度の温度依存性を Fig. 4.3 に示す。ここで電流値は、N₂ 雰囲気下で素子温度を 40℃から 100℃まで変化させ、直流電圧 10 V を印加したときの測定値である。センサの素子温度の上昇に伴い電流値も増加していることから、作成したフタロシアニン薄膜はいずれも半導体的性質を有していることが確認された。また、この温度範囲では α -CuPc 薄膜のほうが電気伝導度が高い。これは VOPc や TiOPc 薄膜が非晶質構造であるために π 電子のキャリア移動度が変化したためと考えられる。移動度の変化については、VOPc や TiOPc 薄膜と α -CuPc 薄膜の間で温度依存性の傾きが異なっていることから示唆される。結晶性の違いによる電気伝導度の変化は、 α -CuPc 薄膜の蒸着時の基板温度を変化させた場合でも報告されている。²⁶⁾

Fig. 4.4 に室温でガラス基板上に堆積した α -CuPc、VOPc そして TiOPc 薄膜の NO₂ 感度を示す。Table 4.1 に測定電流値を示す。センサの動作温度は 80℃に保ち、NO₂ 濃度は 0 ppm から 100 ppm まで変化させた。Fig. 4.4 に示すようにすべての薄膜において NO₂ 濃度と感度の関係は線形を示した。この濃度範囲では分子の構造に関係なく、ガスの吸着現象とそれに伴う電気伝導度の変化が一定の関係であるということを示唆している。その感度は、非晶質構造を示す VOPc および TiOPc 薄膜の方が α -CuPc 薄膜よりも高いことがわかる。非晶質構造の膜は NO₂ 分子が粒子の内部まで入り込めるために感度が高くなったと考えられる。

以上のように分子構造の異なるフタロシアニンを室温でガラス基板上に堆積した場合、薄膜の結晶性は大きく異なり、NO₂ 感度に大きな影響を与えることが分かった。

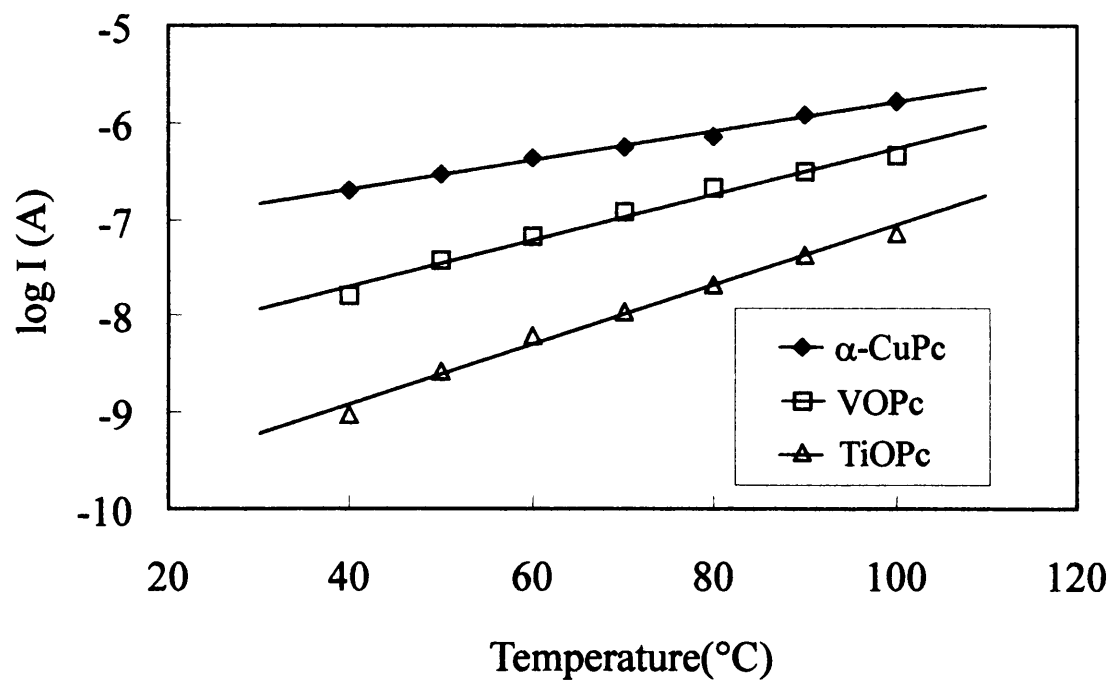


Fig. 4.3 各種フタロシアニン薄膜の電流値の温度依存性

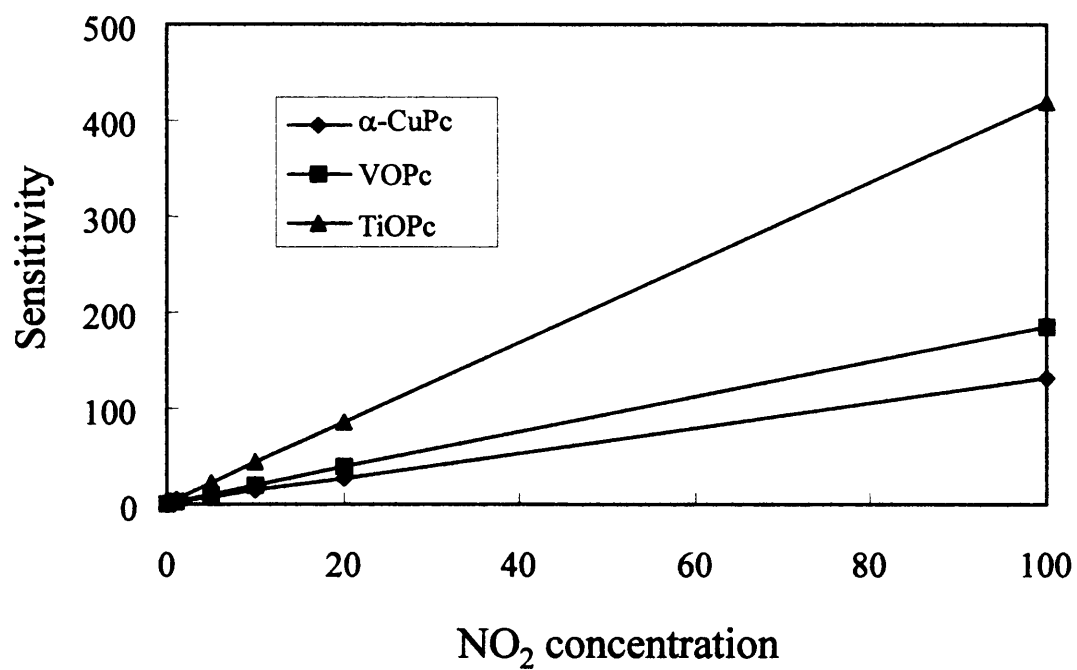


Fig. 4.4 各種フタロシアニン薄膜の NO₂ 感度

Table 4.1 電流の測定値

	α-CuPc	VOPc	TiOPc
0 ppm	0.700 (μA)	0.290	0.0300
1	1.60	0.850	0.120
10	9.80	5.51	1.29
100	92.4	53.6	12.6

ガス感度向上のための構造制御

4.3.1 序

CuPc 薄膜においても、NO₂ 分子が膜の内部まで入り込める非晶質構造の膜が高い感度をもつことが報告されている。^{10,11)} しかし非晶質の膜を作成するためには、蒸着時の基板温度を極低温に保たなければならない。これに対し VOPc や TiOPc 薄膜は室温で堆積しても感度の高い非晶質構造を示したが、膜自身の電気伝導度が低いため実用化が難しい。センサデバイスの実現を考えた場合、高い測定電流は測定回路の簡単化および安定化のためにも非常に重要である。

そこで、温度制御なしで非晶質構造をもつ α -CuPc 薄膜を作成するために、非晶質構造の傾向を示す VOPc および TiOPc 薄膜上に堆積した。このようにフタロシアニン分子を交互に堆積することでフタロシアニン薄膜の結晶性や配向性を制御するという方法は、NiPc 系の光電子材料²⁷⁾や TiOPc 薄膜²⁸⁾において報告されているが、それらは LB 法を用いるためあまり実用的ではない。通常の蒸着膜で結晶性の制御が可能であれば、より実用性が高い。このような観点から、本節ではより簡単に微構造を制御するため、真空蒸着法を用いて複合膜を作成し、そのガス応答特性について考察する。

4.3.2 薄膜作成

複合膜センサの概略図およびセンサの作成手順を Fig. 4.5 に示す。 α -CuPc 薄膜を堆積する前に、VOPc および TiOPc 薄膜をガラス基板上に室温で堆積した。膜厚は 200 nm である。複合膜を作成する際は、VOPc そして TiOPc 薄膜を堆積した後試料を α -CuPc に取り替えるため堆積した VOPc および TiOPc は一度空気に暴露される。その後チャンバー内を 10⁻⁴Pa 台まで真空中に排気して、 α -CuPc 薄膜を VOPc および TiOPc 薄膜上に堆積した。複合膜の膜厚は計 400 nm である。蒸着条件は 2 章で用いた条件 (Table 2.1) と同じである。複合膜を作成した後、電気伝導度を測定するために複合膜上に櫛型金電極を真空蒸着した。

① VOPc、TiOPc薄膜をガラス基板上に堆積

到達真空度	$\sim 10^{-4}$ Pa
蒸着源温度	450°C \sim 500°C
基板温度	室温
蒸着速度	0.1 nm / s
膜厚	200 nm

② 試料を α -CuPcに取り替えるため、堆積したVOPc、TiOPc膜を空気に暴露

③ VOPc、TiOPc膜上に α -CuPc薄膜を堆積
(合計膜厚:400nm)

④ 金電極を蒸着

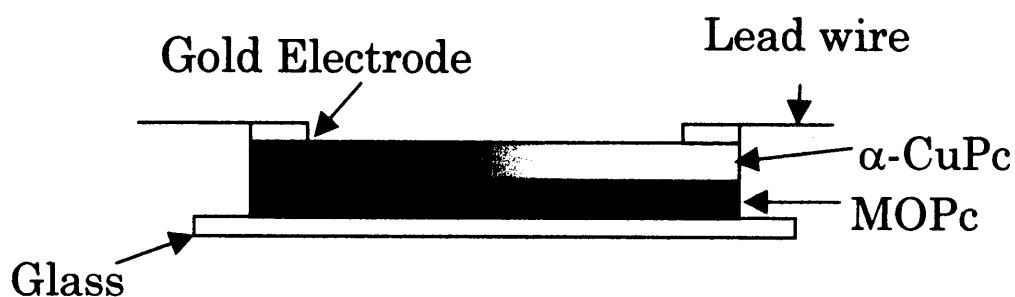


Fig. 4.5 複合膜センサの概略図および作成手順

4.3.3 複合膜の構造

Fig. 4.6 にガラス基板に堆積した α -CuPc、VOPc、TiOPc 薄膜、VOPc および TiOPc 上に堆積した α -CuPc 薄膜（以下 α -CuPc/VOPc、 α -CuPc/TiOPc と略す）の X 線回折パターンを示す。**Fig. 4.6** からわかるようにピーク強度には顕著な変化が現れた。 α -CuPc/VOPc 薄膜では α -CuPc 薄膜に現れていた $2\theta=6.8^\circ$ 付近のピークが完全に消失している。また、 α -CuPc/TiOPc 薄膜では少しピークが見られたが、 α -CuPc 薄膜に現れていたピークの強度と比べるとはるかに小さい事がわかる。このことから α -CuPc 薄膜の結晶性は挿入層である VOPc や TiOPc によって変化したことが確認された。特に α -CuPc/VOPc 膜を堆積した場合には、VOPc 膜の挿入により α -CuPc 膜が非晶質の傾向を示すように制御されている事が確認された。しかし同じ非晶質構造である TiOPc と組み合わせた場合には完全にピークはなくなっていない。この理由については不明であるが、複合膜の XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) スペクトルを測定した結果、 α -CuPc/VOPc 膜においては VOPc の表面への析出が観察されており、²⁹⁾ このことも一要因と考えられる。VOPc と TiOPc が α -CuPc 薄膜の結晶性に与える影響の違いについてはさらに検討が必要である。

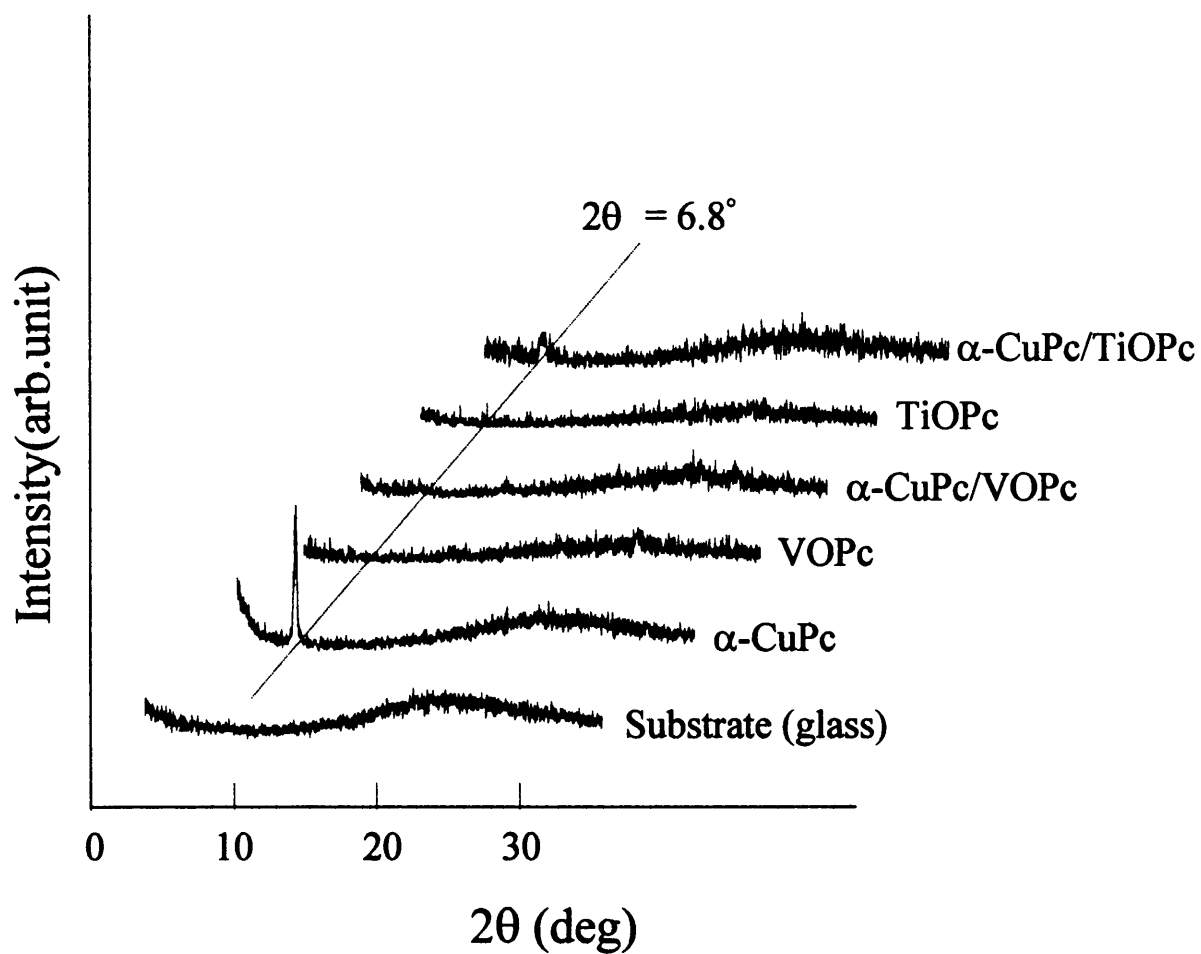


Fig. 4.6 各種フタロシアニン薄膜の X 線回折パターン

Fig. 4.7 に α -CuPc、VOPc、TiOPc、 α -CuPc/VOPc および α -CuPc/TiOPc 薄膜の AFM 像を示す。走査範囲は 500 nm \times 500 nm である。AFM 観察は大気中で非接触モードで行った。**Fig. 4.7** に示すように、すべての膜は 20 nm から 100 nm の大きさの粒子で構成されている。表面の粗さは約 100 nm 程度であった。しかし、膜によって粒子の形態が異なり、特に複合膜においては以下に示すような興味深い変化が現れた。

1. 粒子サイズは単体の膜よりも、複合膜の方が明らかに大きくなっている。
2. 微粒子の形態はそれぞれ異なっている。V 字構造で特徴づけられる VOPc の構造は、 α -CuPc/VOPc 薄膜の上の層である α -CuPc 薄膜の微粒子の形態に反映され、V 字型の微粒子も大きくなっていることが分かる。一方 α -CuPc/TiOPc 薄膜において、挿入層である TiOPc 薄膜と上の層である α -CuPc 薄膜の間に相関関係は見あたらない。

このように、 α -CuPc と VOPc そして TiOPc 薄膜を組み合わせることで、温度制御なしで α -CuPc 膜を非晶質構造に近づけることができた。また、AFM 観察の結果から、 α -CuPc/VOPc 薄膜では α -CuPc 薄膜が非晶質構造になっただけではなく、微粒子の形態も反映されていることが確認された。この結果も表面層への VOPc の析出を支持していると考えられる。²⁹⁾

4.3.4 NO₂ ガス感度

Fig. 4.8 に α -CuPc/

度は 0 ppm から 100 p

値を Table 4.2 に示す。

しかし、 α -CuPc 薄膜

昇していることが分

と α -CuPc/TiOPc 薄膜

複合した場合は感度

合が VOPc と比べて

が、高感度化の要因で

α -CuPc/VOPc 薄膜の

いることが要因である

感度特性は α -CuPc/

場合、感度は 20 ppm

なった。これは Fig. 4

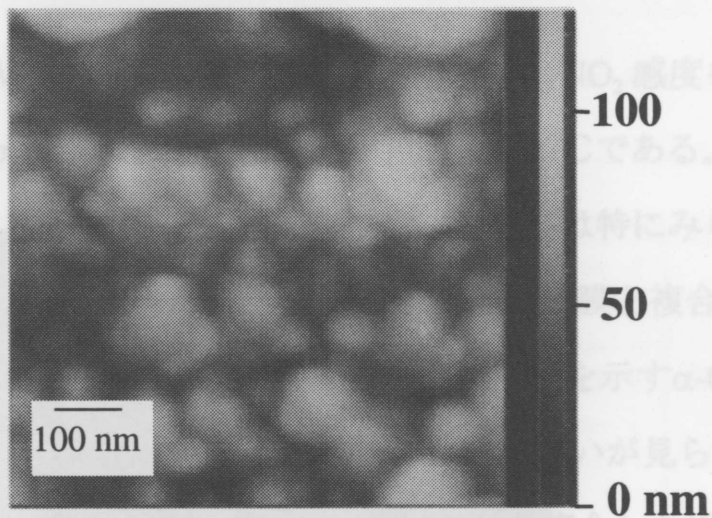
らと思われる。この

されている。¹⁰⁾ さ

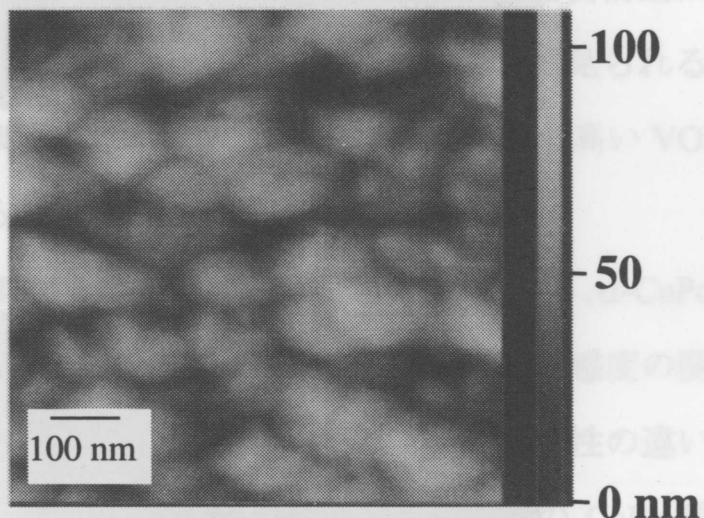
タした場合に感度が

の吸着現象とそれに

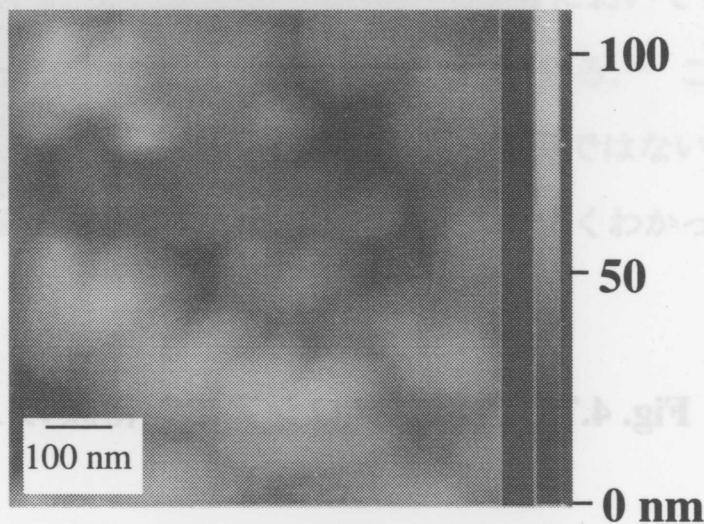
ている。しかしながら



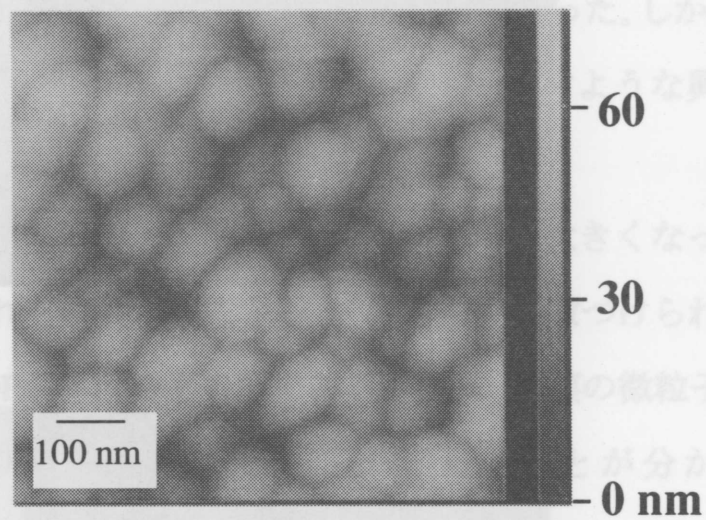
(a) α -CuPc



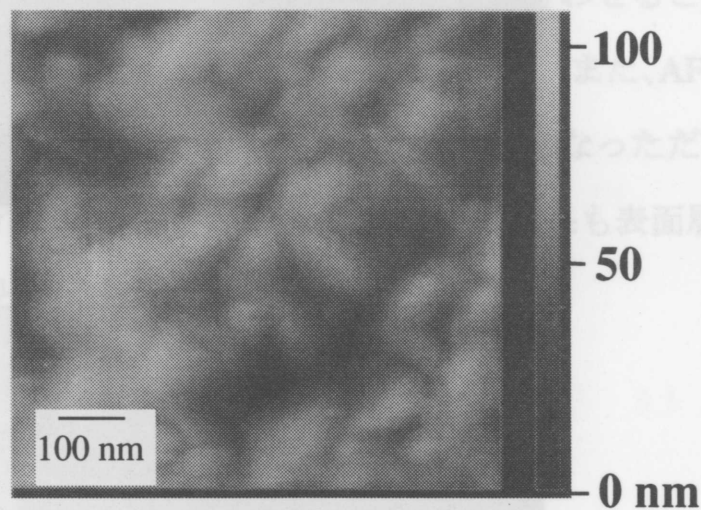
(b) VOPc



(c) α -CuPc/VOPc



(d) TiOPc



(e) α -CuPc/TiOPc

Fig. 4.7 各種フタロシアニン薄膜の AFM 像

4.3.4 NO₂ ガス感度

Fig. 4.8 に α -CuPc/VOPc および α -CuPc/TiOPc 薄膜の NO₂ 感度を示す。NO₂ 濃度は 0 ppm から 100 ppm まで変化させた。動作温度は 80℃である。測定した電流値を Table 4.2 に示す。測定電流値に対する α -CuPc の寄与は特にみられなかった。しかし、 α -CuPc 薄膜の感度は VOPc 薄膜および TiOPc 薄膜と複合することで上昇していることが分かる。ただし、同じような非晶質傾向を示す α -CuPc/VOPc 膜と α -CuPc/TiOPc 薄膜において感度の増加割合に大きな違いが見られた。VOPc と複合した場合は感度が著しく上昇しているが、TiOPc と複合した場合は上昇の割合が VOPc と比べて小さくなっている。この結果は非晶質構造になることだけが、高感度化の要因ではないことを示唆している。ここで見られる感度の違いは α -CuPc/VOPc 薄膜の表面層に α -CuPc だけではなく感度の高い VOPc も含まれていることが要因であると考えられる。²⁹⁾

感度特性は α -CuPc/TiOPc 薄膜では線形を示した。しかし、 α -CuPc/VOPc 構造の場合、感度は 20 ppm あたりから急激に上昇し NO₂ 濃度と感度の関係は非線形になった。これは Fig. 4.6 の X 線回折パターンに現れた結晶性の違いが関連していると思われる。このような急激な上昇の形は非晶質形態の CuPc 膜において観察されている。¹¹⁾ さらに酸化物半導体を用いたガスセンサにおいても、電圧をモニタした場合に感度が S 字曲線になることが報告されている。³⁰⁾ このことはガスの吸着現象とそれに伴う電気伝導度の変化が一定の関係ではないことを示唆している。しかしながら詳しい機構については今のところよくわかっていない。

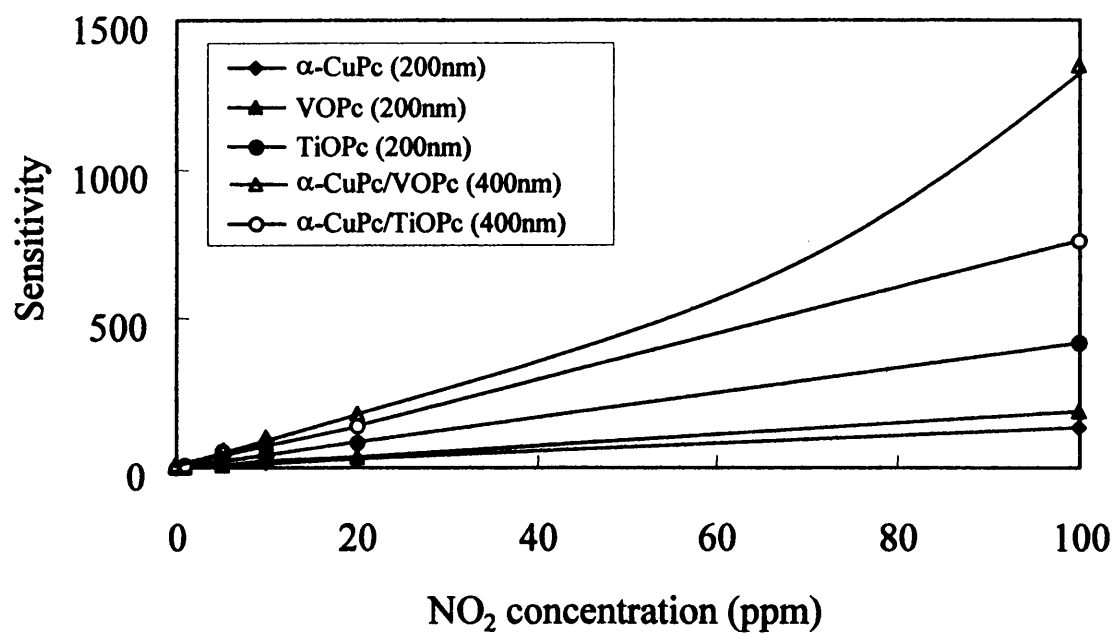


Fig. 4.8 各種フタロシアニン薄膜の NO₂ 感度

Table 4.2 電流の測定値

	α-CuPc	VOPc	TiOPc	α-CuPc/VOPc	α-CuPc/TiOPc
0 ppm	0.700 (μA)	0.290	0.0300	0.410	0.0600
1	1.60	0.850	0.120	3.98	0.540
10	9.80	5.50	1.29	35.1	5.00
100	92.4	53.7	12.6	553	45.6

ここで、 α -CuPc/VOPc および α -CuPc/TiOPc 薄膜に見られる感度の増加は膜厚の影響も考えられるため、 α -CuPc、VOPc、TiOPc 薄膜の膜厚を 400 nm にした場合の NO₂ 感度を調べた。測定した電流値と感度を Fig. 4.9 および Table 4.3 に示す。

Fig. 4.9 を見ると同じ膜厚 (400 nm) の α -CuPc 薄膜の感度は、複合膜の感度よりも低い。この結果は膜厚の影響を否定している。また、各薄膜の感度を見ると膜厚が上昇することで感度も上昇している。これは単純にガスの吸着サイトが増加したためと考えられる。そして NO₂ 濃度の上昇に伴い感度も線形に増加した。

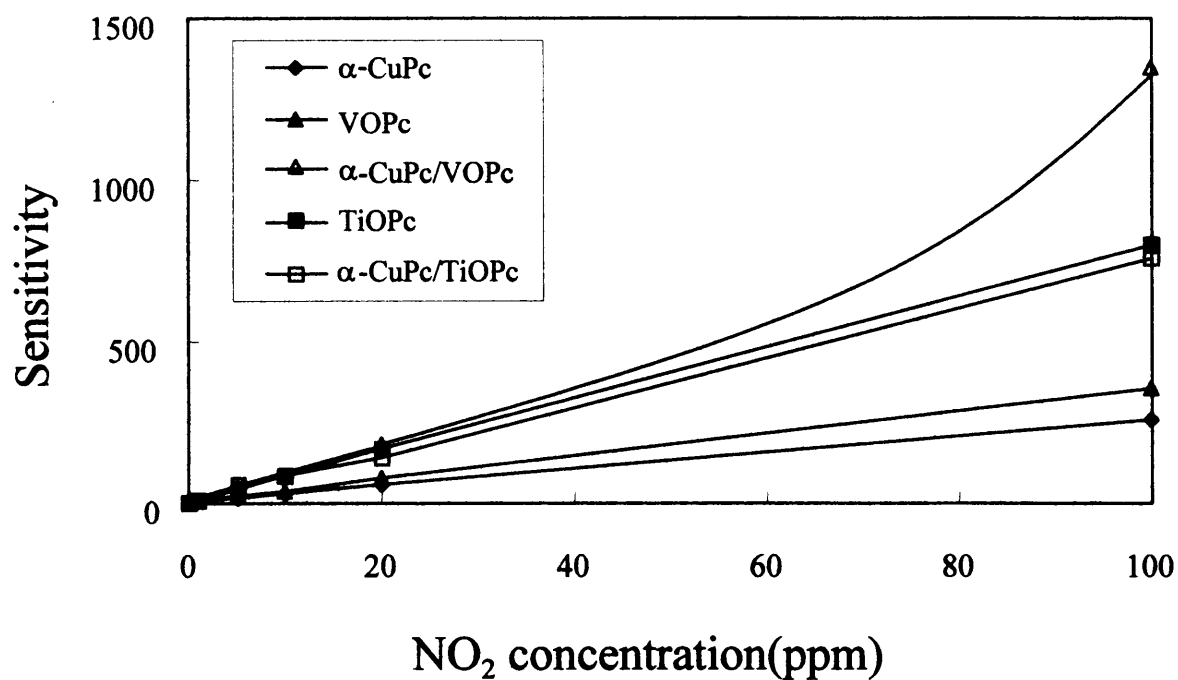


Fig. 4.9 各種フタロシアニン薄膜の NO₂ 感度
膜厚 : 400 nm

Table 4.3 電流の測定値

	α-CuPc	VOPc	TiOPc	α-CuPc/VOPc	α-CuPc/TiOPc
0 ppm	1.10 (μA)	0.350	0.0400	0.410	0.0600
1	5.00	2.10	0.320	3.98	0.540
10	29.7	13.1	3.44	35.1	5.00
100	280	123	32.0	553	45.6

4.3.5 NO₂ ガス応答－回復特性

ガス感度の上昇が見られた α -CuPc/VOPc 薄膜について、NO₂ ガス応答特性を測定した。測定結果を Fig. 4.10 に示す。NO₂ ガス濃度は 1 ppm で、NO₂ ガスの導入は電気伝導度が飽和するまで行い、その後排気を N₂ ガスで行った。動作温度は 80℃ で一定とした。 α -CuPc/VOPc 薄膜は飽和するまでの時間が 270 分程度である、これは Fig. 2.12 に示した α -CuPc (膜厚 200 nm) の応答時間 300 分よりも短い。この結果から、本研究で用いた複合膜によってフタロシアニン薄膜を非晶質構造にした場合でも、応答速度はあまり変化しないということが分かった。

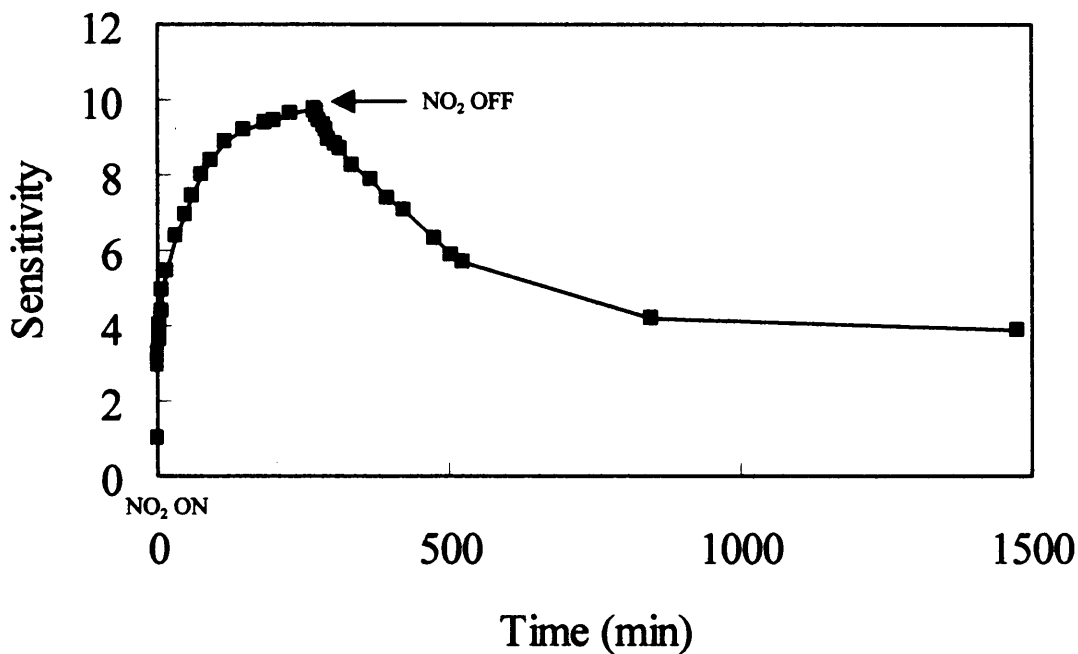


Fig. 4.10 α -CuPc/VOPc 薄膜の NO₂ ガス (1ppm) 応答特性

最後に α -CuPc/VOPc 薄膜の、1 ppm 濃度の NO_2 ガスの ON-OFF に対する連続応答の結果を Fig. 4.11 に示す。 NO_2 ガス導入後 5 分経過してから N_2 ガスで 10 分間排気を行った。 α -CuPc/VOPc 薄膜は動作温度 80°C で、1 ppm 濃度の NO_2 ガスに対して 5 分間の暴露で高い感度を示した。感度の再現性はあるが、回復特性が充分でないことが分かる。この原因としては膜内部へ吸着したガスが脱離しにくい、また表面層に α -CuPc と VOPc が含まれているため、それぞれの材料における NO_2 脱離温度の違いが影響していることも考えられる。回復特性改善のためには、材料自身のガスセンシング特性およびガスセンシング特性と薄膜の微構造との関係についてさらに詳細に調べる必要がある。

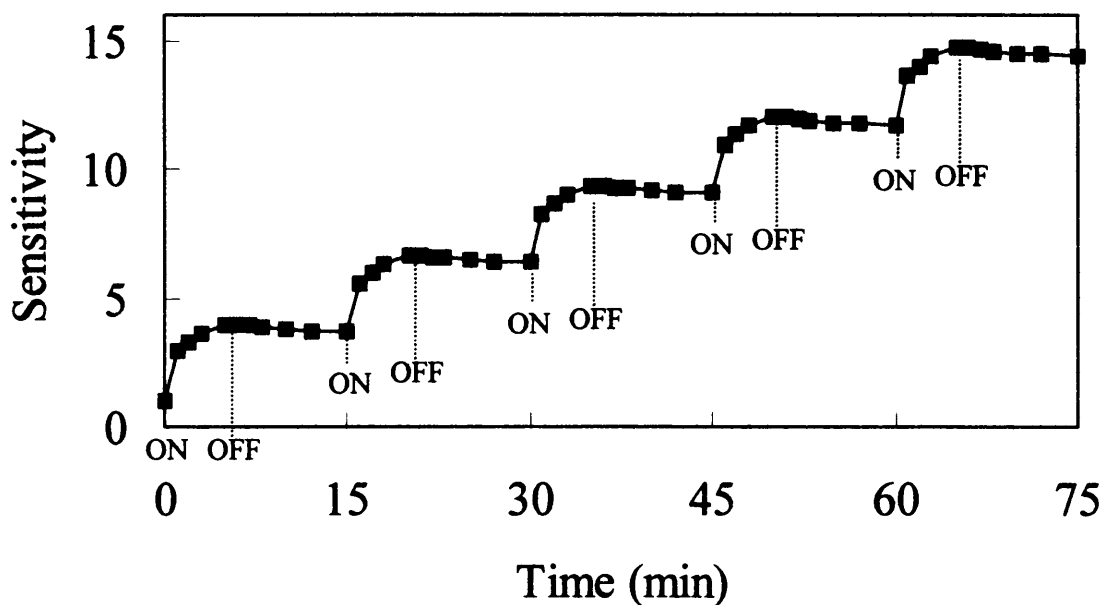


Fig. 4.11 1 ppm NO_2 に繰り返し暴露したときの応答再現性

4.4 まとめ

低温で動作し、低濃度領域で高感度な NO_2 ガスセンサを実現するため、 $\alpha\text{-CuPc}$ 薄膜を利用した NO_2 ガスセンサにおいて、膜の結晶性制御による感度の向上を試みた。 $\alpha\text{-CuPc}$ 薄膜を感度の高い非晶質構造にするため、VOPc および TiOPc 膜との 2 層構造にした。一般に非晶質構造にするには極低温で膜を蒸着しなければならないが、2 層構造にすることで細かな温度制御をせずに $\alpha\text{-CuPc}$ 薄膜を非晶質構造にすることができた。

その結果、複合膜では $\alpha\text{-CuPc}$ 薄膜よりも高い NO_2 ガス感度を示した。しかし、同じような非晶質傾向を示す $\alpha\text{-CuPc/VOPc}$ 膜と $\alpha\text{-CuPc/TiOPc}$ 薄膜において感度の増加割合に大きな違いが見られた。VOPc と複合した場合は感度が著しく上昇したが、TiOPc と複合した場合は上昇の割合が VOPc 程大きくはならなかった。これは、 $\alpha\text{-CuPc/VOPc}$ 薄膜の表面層に $\alpha\text{-CuPc}$ だけではなく感度の高い VOPc も含まれていることが要因であると考えられる。

本章では薄膜の結晶性制御による感度の向上を試みたが、複合膜に見られた高感度特性は非晶質構造の寄与だけではなかった。しかしながら、薄膜作成に簡便な真空蒸着法を利用し、複合膜という手法を取り入れることでフタロシアニン薄膜 NO_2 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。本章で行った手法を MBE 法などの新しい膜作成工法を用いることでさらに精度良く行い、詳細な微構造ならびにガスセンシング特性を明らかにすることで、フタロシアニン薄膜の NO_2 ガス感度がより向上するものと考えられる。

第 5 章では、本研究で得られた成果の意義と展望について述べる。

参考文献

1. 森村正直等、“センサの原理と使い方 (3)”、コロナ社 (1984).
2. S. Kanefusa and M. Nitta, “The detection of H_2 gas by metal phthalocyanine-based gas sensors”, *Sensors and Actuators B*, 9 (1992) 85.
3. Z. Zhan, Y. You and Y. Liangui, “ NO_2 gas sensing effect of CuPc and Indole codeposited thin film sensor”, *Proc. of the Second East Asia Conf. on Chemical Sensors*, Xi'an, China, 93 (1995) 105.
4. John D. Wright, Philippe Roisin and G. Patricia Rigby, “Crowned and liquid-crystalline phthalocyanine as gas sensor materials”, *Sensors and Actuators B*, 13-14 (1993) 276.
5. A. Cole, R. J. McIlloy, S. C. Thorpe, M. J. Cook, J. McMurdo and A. K. Ray, “Substituted phthalocyanine gas-sensor”, *Sensors and Actuators B*, 13-14 (1993) 416.
6. A. K. Ray, M. J. Cook, S. C. Thorpe, S. Mukhopadhyay, “Sensitivity of phthalocyanine-based conductometric NO_2 sensors”, *Phys. stat. sol.*, K85 (1993) 140.
7. A. Chyla, J. Sworakowski, A. Szczurek, E. Brynda, S. Nespurek, “Gas sensing device based on phthalocyanine LB films”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 230 (1993) 1.
8. P. D. Jeffery and P. M. Burr, “Gas sensing properties of polymeric silicon and germanium phthalocyanine films”, *Sensors and Actuators*, 17 (1989) 475.
9. M. Passard, A. Pauly, J.-P. Blanc, S. Dogo, J.-P. Germain and C. Maleysson, “Doping mechanisms of phthalocyanines by oxidizing gases: application to gas sensors”, *Thin Solid Films*, 237 (1994) 272.
10. M. Sasahara, T. Wada and M. Masui, “Gas sensor application amorphous copperphthalocyanine evaporated film”, *表面技術*, 44 (1993) 159.

11. M. Masui, M. Sasahara, T. Wada, M. Takeuchi, "Gas sensitive properties of copperphthalocyanine thin films", Appl.Surf. Sci., 92 (1996) 643.
12. 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) 148.
13. Y. Sadaoka, T. A. Jones and W. Göpel, "Effect of heat treatment on the electrical conductance of lead phthalocyanine films for NO₂ gas detection", J. Matter. Sci. Lett., 8 (1989) 1095.
14. C. Hamann, A. Mrwa and M. Müller, "Lead phthalocyanine thin films for NO₂ sensors", Sensors and Actuators B, 4 (1991) 73.
15. S. Pizzini, G. L. Timo, M. Beghi, N. Butta and C. M. Mari, "Influence of the structure and morphology on the sensitivity to nitrogen oxides of phthalocyanine thin-film resistivity sensors", Sensors and Actuators, 17 (1989) 481.
16. N. Takeuchi, T. Nagasawa K. Murakami and K.Watanabe, "Surface morphology and gas sensitivity of copper phthalocyanine thin films for NO_x gas sensor", Proc. the 22nd Chemical Sensor Symp., Chemical Sensors, 12 [suppl.A], (1996) 81.
17. 長澤 忠、竹内信弘、村上健司、渡辺健蔵、"銅フタロシアニン薄膜ガスセンサの応答特性に与える分子配向効果"、静岡大学電子工学研究所研究報告、31 (1996) 99.
18. T. Nagasawa, K. Murakami and K. Watanabe, "Structural Approach to Improve the Response Characteristics of Copper Phthalocyanine Thin Films-Based NO₂ Gas Sensor", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 488 (1998) 329.
19. 長澤 忠、村上健司、渡辺健蔵、"NO₂ ガスセンサ用銅フタロシアニン薄膜の堆積と構造制御によるセンサ特性の改善"、静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 19 (1998) 81.

20. T. Nagasawa, K. Murakami and K. Watanabe, "Novel Attempt to Improve the Sensitivity of Copper-Phthalocyanine-Based Thin Film NO₂ Gas Sensor", DENKI KAGAKU, 66 (1998) 1034.
21. 田中正夫、駒 省二、"フタロシアニン"、ぶんしん出版 (1991) .
22. S. Benci, M. Manfredi, C. Paracchini and G. Schianchi, "High field electrical properties of CdF₂ crystals doped with rare earth ions", Solid State Communications, 17 (1975) 779.
23. H. Yonehara and C. Pac, "Characterization and photoconductive properties of highly oriented thin films of oxotitanium phthalocyanine prepared by vacuum deposition technique", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 328 (1994) 301.
24. K. Ukei, K. Takamoto, E. Kanda, "Lead phthalocyanine: a one dimensional conductor", Phys. Lett., 45A (1973) 345.
25. J. C. Hsieh, C. J. Liu and Y. H. Ju, "Response characteristics of lead phthalocyanine gas sensor : effects of film thickness and crystal morphology", Thin Solid Films, 322 (1998) 98.
26. 舩井正義、竹内 学、"α型銅フタロシアニンの電気伝導度に与える結晶性の影響"、T. IEE Japan, 112-A (1992) 371.
27. NTT、特公 平 2-6384.
28. O. Kimiya, Y. Jiachang, Y. Hisatomo and P. Chyongjin, "Chemical behavior of oxotitanium phthalocyanine solutions associated with preparation of OTiPc monolayers and multilayers", J. Mater. Chem., 6 (1996) 143.
29. D. H. Shen, T. -H. Shen, T. Nagasawa and K. Murakami "Bilayer films of copper phthalocyanine and amorphous titanyl or vanadyl phthalocyanine : an X-ray photoelectron spectroscopic study" (to be submitted)
30. 清山哲郎、二田穂積、江良筆子、山添 昇、"活性化半導体素子によるガスの検出"、DENKI KAGAKU, 40 (1972) 244.

5章 結言と展望

低温で動作し、低濃度領域で高感度な NO_2 ガスセンサを実現するため、銅フタロシアニン薄膜の微構造を制御することによりガスセンシング特性の改善を試みた。本研究で次のような成果が得られた。

- 1) 真空蒸着法により、中心金属の異なる 4 種類のフタロシアニン薄膜 (α -CuPc、ZnPc、FePc、PtPc) を作成し、 NO_2 ガスセンシング特性と薄膜の微構造（集合特性および微粒子の形態）との関係について検討した。これらの膜の結晶性にあまり違いが見られなかったため、 NO_2 ガス感度についての評価は困難であった。しかし結晶性が殆ど同じと仮定した場合、酸化電位の小さい ZnPc が高い NO_2 感度（動作温度 80°C ）を示すことがわかった。また電気伝導度の変化を安定して検知するには、酸化電位の小さいフタロシアニン材料が適していることがわかった。また、フタロシアニンのガス応答一回復特性は膜の形態に依存しており、表面積が大きく、粒子間に隙間の少ない連続的な膜ほど応答一回復に要する時間が短いことを明らかにした。
- 2) フタロシアニンのガス応答一回復特性の改善をするため、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た。フッ酸処理基板を用いた結果、 α -CuPc 薄膜ならびに ZnPc 薄膜の表面粗さが増加し表面積を大きくすることができた。また堆積膜の粒子間の隙間が減少し連続的な膜が形成されている事がわかった。その結果ガス応答一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、動作温度 150°C では繰り返し NO_2 暴露に対して電流値が初期値まで完全に回復することが確認された。このように、薄膜の微構造制御によってガス応答一回復特性を改善できることを示した。
- 3) α -CuPc 薄膜を感度の高い非晶質構造にするため、VOPc および TiOPc 膜との

2 層構造にした。一般に非晶質構造にするには極低温で膜を蒸着しなければならないが、2 層構造にすることで細かな温度制御をせずに α -CuPc 薄膜を非晶質構造にすることができた。その結果、非晶質構造の寄与によるものだけではなかったが、 α -CuPc 薄膜の高 NO_2 ガス感度化を実現することができた。複合膜に見られた高感度特性は非晶質構造の寄与だけではなかったが、複合膜という手法を取り入れることでフタロシアニン薄膜 NO_2 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。

一般にガスセンサの感度、応答特性、選択性などの特性は、感応体材料または動作温度を変えることで制御するのが普通である。それに対し本研究では、粒子間の隙間を減らし連続的な膜を形成する事による応答一回復特性の改善、複合膜による高ガス感度化など、フタロシアニン薄膜の微構造（集合特性および粒子の形態）を制御することでガスセンシング特性の改善を行った。薄膜は熱的に弱い、高温に加熱して用いるガスセンサに応用する場合には不利といわれているが、¹⁾ 本研究で行った手法を取り入れることで動作温度の低下が期待できる。現在ガスセンサとしては、データ蓄積の豊富な焼結タイプの感応体を用いたものが主流であり、薄膜形成技術がガスセンサの製造技術として導入されたのは比較的新しい。そのため薄膜の作成工法、薄膜の種類、作成条件などが重要な要素技術となっている。従って、本研究で示した有機薄膜の微構造の制御は実用的なセンサの開発に大きく寄与する可能性があるといえる。

また今後のセンサの進むべき方向として「スマート化」、「多機能化」があげられている。²⁾ 従って、量産に適し半導体プロセス技術の応用展開が可能である薄膜タイプのセンサについての、基礎的および実用的な研究開発が重要となっている。本研究で行った手法は MBE 法などの新しい膜作成工法を用いることでさらに精度良く行うことができる。そして、より詳細な微構造ならびにガスセンシング特性を明らかにすることで、構造制御による特性改善の一般的手法を確立できるものと考えている。

実用的な立場から見て、現在技術的に十分満足できる素子は皆無といってよく、その材料開発に指針を与える基礎資料にも乏しい。そのため、新しい材料、材質でセンサを開発することも大きな課題となっている。本研究ではフタロシアニン系以外の有機材料は取り扱っていないが、真空蒸着法によって堆積したポリフェニレンスルフィドやポリエチレン薄膜は、基板温度や蒸着速度の影響を受ける事、そしていずれの高分子材料でも蒸着速度が大きく、基板温度が低いとほぼ完全な非晶質構造となることが報告されている。³⁾ この傾向はフタロシアニンを薄膜化した場合と非常に類似している。このように有機材料を薄膜化した場合、本研究で扱ったフタロシアニン薄膜と類似した傾向が現れる可能性があると考えられる。従って、本研究で明らかにした有機薄膜の微構造の制御とガスセンシング特性に関する基礎的な知見は、将来有機材料を用いて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。微構造制御による特性改善がガスセンサのみならず、種々のセンサの研究開発、技術開発の進展により大きな原動力となることを期待する。

参考文献

1. 権田俊一監修、“薄膜の作製・評価とその応用技術ハンドブック”、フジ・テクノシステム（1986）.
2. 清山哲郎、“化学センサー”、講談社サイエンティフィク（1982）.
3. 斉藤省吾、雀部博之、筒井哲夫、“有機電子材料”、オーム社（1989）.

論文目録

(A) 本論文に関する研究

- 1) 長澤 忠、竹内信弘、村上健司、渡辺健藏、
銅フタロシアニン薄膜ガスセンサの応答特性に与える分子配向効果、
静岡大学電子工学研究所報告、31 (1996) 99-103. (第 2 章)
- 2) T. Nagasawa, K. Murakami and K. Watanabe,
Improvement in NO₂-sensing characteristics of the α -copper phthalocyanine thin films
by the deposition on the hydrofluoric acid-treated glass substrate,
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 316 (1998) 389-392. (第 3 章)
- 3) 長澤 忠、村上健司、渡辺健藏、
NO₂ ガスセンサ用銅フタロシアニン薄膜の堆積と構造制御によるセンサ特性の
改善、
静岡大学大学院電子科学研究科研究報告、19 (1998) 81-86. (第 3,4 章)
- 4) T. Nagasawa, K. Murakami and K. Watanabe,
Structural approach to improve the response characteristics of copper phthalocyanine
thin films-based NO₂ gas sensor,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 488 (1998) 329-334. (第 3,4 章)
- 5) T. Nagasawa, K. Murakami and K. Watanabe,
Novel attempt to improve the sensitivity of copper-phthalocyanine-based thin film NO₂
gas sensor,
DENKI KAGAKU, 66 (1998) 1034-1037. (第 4 章)

(B) その他の研究論文

- 1) 竹内信弘、長澤 忠、村上健司、渡辺健藏、
Surface morphology and gas sensitivity of copper phthalocyanine thin films for NO_x gas sensor,
Proc. The 22nd Chemical Sensor Symp., Chemical Sensors, 12 [suppl.A],
(1996) 81-84. (第 2 章)
- 2) T. Nagasawa, Y. Oba, K. Murakami and K. Watanabe,
Effects of metals on the gas-sensing characteristics of metal-phthalocyanine thin films,
Joint Int. Conf. on Advanced Science and Technology '98, Hamamatsu, Japan, proc.,
(1998) 105-108. (第 2 章)
- 3) T. Nagasawa, K. Murakami and K. Watanabe,
AFM study of phthalocyanine-based thin film gas sensor,
Sensors and Actuators B, in submission (第 4 章)
- 4) D. H. Shen, T. -H. Shen, T. Nagasawa and K. Murakami,
'Twin-layer' films of copper phthalocyanine and amorphous titanyl or vanadyl
phthalocyanine: an X-ray photoelectron spectroscopic study,
J. Phys. Cond Matt., in submission (第 4 章)

(C) 学術講演発表

- 1) K. Murakami, T. Nagasawa, D. Koga, N. Takeuchi and K. Watanabe,
Selective detection of NO₂ in O₂ atmosphere with copper phthalocyanine-based gas sensor,
1995 Int. Chem. Cong. Pac. Basin Soc., ANYL-349, Honolulu, USA (1995. 12)
- 2) N. Takeuchi, T. Nagasawa, K. Murakami and K. Watanabe,
Surface morphology and gas sensitivity of copper phthalocyanine thin films for NO_x gas sensor,
The 22nd Chemical Sensor Symp., Chemical Sensors, 12 [suppl.A], Tokyo, Japan (1996. 4)
- 3) 長澤 忠、竹内信弘、村上健司、渡辺健藏、
α型銅フタロシアニン薄膜のNO₂応答特性に及ぼす有機バッファ層の影響、
第57回応用物理学会学術講演会、7a-ZR-8, 福岡 (1996. 9)
- 4) K. Murakami, T. Nagasawa, N. Takeuchi and K. Watanabe,
Effect of a molecular orientation on the response characteristics of a gas sensor based on the copper phthalocyanine thin films,
MRS Spring meeting, H8. 24, San Francisco, USA (1997. 3)
- 5) T. Nagasawa, K. Murakami and K. Watanabe,
Improvement in NO₂-sensing characteristics of the α-copper phthalocyanine thin films by the deposition on the hydrofluoric acid-treated glass substrate,
Korea-Japan joint Forum'97-Organic Materials and Photonics., abstract pp. 116, Kwangju, Korea, (1997. 9)

- 6) T. Nagasawa, K. Murakami and K. Watanabe,
AFM study of phthalocyanine-based thin film gas sensor,
'97 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, pp.346-347, Hamamatsu, Japan
(1997. 9)
- 7) 長澤 忠、村上健司、渡辺健藏、
構造制御による α -CuPc 薄膜 NO₂ ガスセンサの特性改善、
第57回応用物理学会学術講演会、2a-ZR9, 福岡 (1997. 10)
- 8) 村上健司、長澤 忠、渡辺健藏、
有機ガスセンサ薄膜の AFM 観察－構造制御による特性改善、
日本表面科学会中部支部研究会、浜松 (1997. 11)
- 9) T. Nagasawa, K. Murakami and K. Watanabe,
Structural approach to improve the response characteristics of copper phthalocyanine
thin films-based NO₂ gas sensor,
MRS Fall meeting, J4. 9, Boston, USA (1997. 12)
- 10) 長澤 忠、大場康之、村上健司、渡辺健藏、
フタロシアニン薄膜のガス検出能に及ぼす中心金属の効果、
第59回応用物理学会学術講演会、29p-PC-28, 東京 (1998. 3)
- 11) T. Nagasawa, Y. Oba, K. Murakami and K. Watanabe,
Effects of metals on the gas-sensing characteristics of metal-phthalocyanine thin films,
Joint Int. Conf. on Advanced Science and Technology '98, Hamamatsu, Japan, proc.,
105-108, Hamamatsu (1998. 8)

謝辞

本研究を進めるに当たり静岡大学電子工学研究所教授 渡辺健蔵先生には終始懇切なご指導を賜りました。心から感謝致します。

また、本研究の遂行にあたり終始熱心な御指導、御助言を賜りました静岡大学電子工学研究所教授 長村利彦先生に深く感謝致します。

本論文に対して、有益な御助言を賜った静岡大学電気電子工学科教授 岡本尚道先生、同大学物質工学科教授 稲垣訓宏先生、同学電気電子工学科助教授 杉原興浩先生ならびに静岡大学電子工学研究所助教授 村上健司先生に厚く御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所元講師 清水洋美先生、同助手 小川覚美先生、同技官 中山政勝氏には様々な御助言を頂きました。深く感謝致します。

本研究を行うにあたって多大なる御協力を頂いた大日精化工業（株） 大倉研氏ならびに鈴木昇氏に心から感謝いたします。

静岡大学電子科学研究科、電子工学研究所の教職員の方々に大変お世話になりました。深く感謝いたします。

また、これまでの研究において電子工学研究所制御システム研究室の皆様には活発な討論を通じて大変お世話になりました。特に竹内信弘氏（現日本合成ゴム（株））、大場康之氏（本学修士課程学生）との活発な討議は本研究にとって大変有意義なものでありました。皆様に深謝の意を表します。

最後に、いつも温かく見守って頂きました両親ならびに家族に深く感謝致します。