

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 31日現在

機関番号：32644  
 研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2009～2011  
 課題番号：21560744  
 研究課題名（和文）物理気相蒸着法により作製したガス吸着膜の特性解明とガス検知センサへの応用  
 研究課題名（英文）Characterization of gas adsorption thin film prepared by physical vapor deposition methods and application for gas sensors  
 研究代表者：岩森 暁（IWAMORI SATORU）  
 東海大学 工学部 教授  
 研究者番号：90345603

研究成果の概要（和文）：近年環境問題の高まりから、現場環境計測技術の重要性が高くなっている。各種の微量濃度のガスを検知するセンサとして、水晶微小天秤法（QCM）は有効な手法である。いくつかの物理気相蒸着法（高周波スパッタリング、蒸着重合、プラズマ支援蒸着重合）により水晶振動子（QCM）電極上に有機薄膜を形成し、揮発性有機溶剤（VOC）のガス吸着特性をQCM法により評価した。本吸着は物理吸着であり、QCM電極上に形成した有機薄膜の極性、及び薄膜の密度に影響されることが分かった。また、低分子量のVOCに対する感度もVOCの官能基に特異性を示し、VOCの簡易検知センサとして応用できる可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：Highly sensitive detection methods for volatile organic compounds (VOCs) are needed in working environment handling the VOCs. The use of a quartz crystal microbalance (QCM) is one such method, and we report on adsorption properties of organic thin films deposited onto the QCM electrode by physical vapor depositions, e.g., vacuum evaporation, plasma-assisted vacuum evaporation and r.f. sputtering, for low molecular weight VOCs. The adsorption phenomenon is considered to be a physical adsorption. Polarization and density of these organic thin films affect adsorption mass of these VOC molecules. In the fluorocarbon thin films sputtered with a Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) target, sensitivities for these aliphatic alcohols were almost the same level, however the sensitivities for acetone were higher than those for these aliphatic alcohols. It is considered that these organic thin films can be used for a sensor of detection of these VOCs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 材料加工・処理

キーワード：物理気相蒸着法、有機薄膜、ガス吸着、QCM

## 1. 研究開始当初の背景

近年環境問題の高まりから、現場環境計測技術の重要性が高くなっている。従来は大型で高コストの測定機器が主流であったが、現場環境下で簡便に利用でき、かつ高感度な測

定法が求められている。そこで、各種の微量濃度のガスを検知するセンサに対して、小型、軽量、高精度のオンサイト用の新規ガス吸着膜を開発し、検知手法の基礎的研究を行う。また、原子状酸素などの酸化性の活性化学種

は、工場・事業所等で行われる一般的に知られる工業的用途、例えば、金属、ガラス、及び半導体基板の洗浄工程、半導体レジストのアッシング（灰化）工程、プラスチックなどの有機系基材の表面改質など、各種工業プロセス中で広く用いられているが最適な検知手法がなかった。これら酸化性の活性化学種の生成量や存在量を検知し、経時的に発生量や存在量をモニターし、変化に対応して制御するための検知用センサを開発する。PVD法により作製した有機薄膜はバルク材とは異なる特性を有していることから、今までにない検知特性を有している可能性がある。

## 2. 研究の目的

ごく薄い有機薄膜を、プラズマを応用した気相反応により形成することで、バルク材にはない特性を発現することがある。高周波スパッタリングやプラズマ支援真空蒸着法などの物理気相蒸着法(PVD)法により有機薄膜を水晶振動子上に形成し、微量濃度のガス分子の吸着性を調べ、有機薄膜の吸着現象や反応メカニズムを解明すると共に、微量濃度の揮発性有機化合物 (VOC) ガスの検知用センサを開発することを目的とした研究を行っている。具体的には、QCM (Quartz Crystal Microbalance) 法を応用し、QCM の電極上に高周波スパッタリングやプラズマ支援真空蒸着法により作製した有機薄膜を形成し、微量濃度のガス分子の吸着性、とくに低分子量の揮発性有機溶剤 (VOC) を高感度かつ選択的に検出する検知膜に関する基礎研究を行なう。QCM 法はナノグラムオーダーでの微小質量の計測が可能な測定法である。

## 3. 研究の方法

本研究は高周波スパッタリングおよびプラズマ支援真空蒸着法を用いた有機薄膜の作製、有機薄膜のガス吸着特性、およびその機構の解明、水晶振動子などを使用した高感度検知技術の開発、からなる。

QCM 法はナノグラムオーダーでの微小質量の計測が可能な測定法である。その測定原理は Sauerbrey の式によって与えられ、水晶振動子電極表面に付着した物体の質量変化が水晶振動子の発振周波数変動と比例関係となる。このことから水晶振動子の発振周波数変動を測定することにより、水晶振動子電極表面に付着した物体の質量を計測できるシステムである。図1は6MHzの水晶振動子上に形成した有機薄膜で、ポリイミドおよびポリテトラフルオロエチレン (PTFE) をターゲットとして高周波スパッタリングにより成膜した有機薄膜 (上段の写真)、およびセンサヘッド部 (下段の写真) の写真である。本研究では、固有振動数が6MHzのものと、9MHzの水晶振動子上に高周波スパッタリング、

蒸着重合、プラズマ支援蒸着重合、といった物理気相蒸着法を採用して有機薄膜をQCM電極上に成膜したものを使用してアセトンおよび低分子量のアルコール (メタノール、エタノール、プロパノール)、のほか、アセトアルデヒド、トルエンなどのVOCガスの吸着量を測定し、吸着特性を評価した。なお比較として、バルク材と同等の特性をもつスピンコートにより成膜した有機薄膜 (PTFE 薄膜) を電極上に形成したQCM素子も使用した。

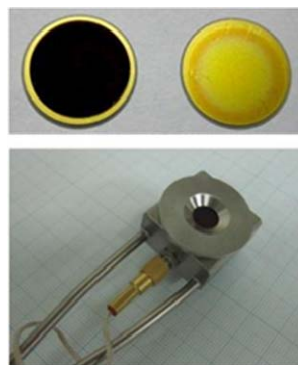


図1 水晶振動子上に形成した有機薄膜の外観

図2はQCMを用いたVOCガス吸着量を測定するシステムの模式図である。まずVOC溶液を洗瓶中のベンコットに一定量化的し、恒温水槽の温度を一定温度に制御しながら窒素(N<sub>2</sub>)ガスをキャリアガスとして一定濃度のVOCガスをテドラーバッグ中に捕集する。

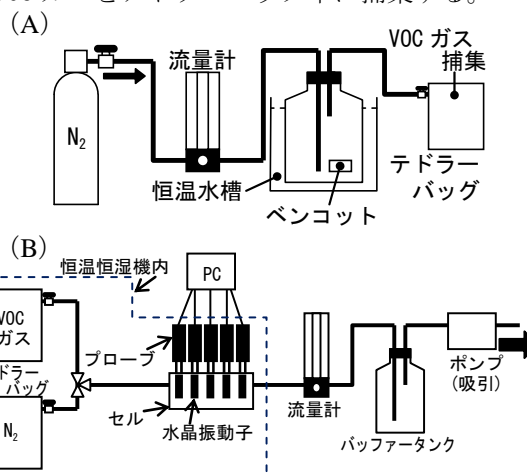


図2 QCMによるVOCガス測定の模式図

VOCガスの濃度は、VOC溶液の滴下量、恒温水槽の温度、N<sub>2</sub>ガス流量により制御して一定濃度のVOCガスがテドラーバッグ中に捕集される(図2(A))。テドラーバッグ中に捕集されたVOCガスを使用し、系全体を恒温恒湿槽内で一定温度(20℃)に保ち、N<sub>2</sub>キャリアガスをVOCガスをセル内に一定流量(100 mL/min)で導入し、有機薄膜の周波数変化をモニタリングすることにより有機薄膜に吸脱着するVOCガスを定量化した(図2(B))。

## 4. 研究成果

### 4-1. 有機薄膜の VOC ガスの吸脱着特性

図3は本実験で行った吸脱着特性を測定したものの一例で、高周波スパッタリングにより成膜したフッ化炭素薄膜のメタノールに対する吸脱着特性を示す。横軸はキャリアガスを導入し始めてからの時間経過、縦軸はQCMの周波数変化を示している。図2(B)に示す測定法で、キャリアガスを導入した状態では周波数変化は起こらないが、VOCガスを導入し始めるのと同時に周波数は急激に変化し、一定の値を保つ。VOCガスの供給を中断すると急激に変化した後、緩やかに減少していく。VOCガスの吸着量は、この一定の値(図3に示す最高値)とした。

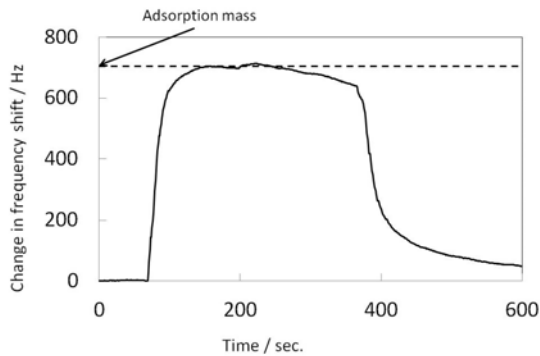


図3 高周波スパッタリングで作製したフッ化炭素薄膜のメタノールに対する吸脱着特性

### 4-2. ポリイミド (polyimide) を使用して QCM 上に形成した有機薄膜の VOC 吸着特性

#### 4-2-1. 蒸着重合膜の VOC 吸着特性

一般的に、ポリイミド (PI) 薄膜を形成する方法としてウェットプロセスの一つであるスピコート法が用いられる。自作の VE 過程においてプラズマを発生させるプラズマ支援蒸着 (Plasma enhanced - vacuum evaporation (PE-VE)) 重合法を用いて PI 系薄膜を QCM 電極上に作製し、プラズマがこれらの薄膜の VOC ガス吸着に与える影響について検討した。真空槽内は、蒸着源と基板部から成り立っており、蒸着源は、基板間距離 120mm、垂直方向に対して斜め 30° になるように 2 つ設置した。蒸着用のもつぼは、2 つともステンレス製のクヌーセン・セル型を使用し、これらセルをタングステン線ヒーターにより抵抗加熱した。このとき、熱電対によって測定された温度を Proportional Integral Differential (PID) により制御して、目標温度に到達したところでシャッターを開けて基板に堆積させた。このとき、基板温度は室温とした。蒸着 (VE) 重合法では、到達真空度  $1.0 \times 10^{-2}$  [Pa]、操作圧力 0.4~0.6 [Pa] の真空装置内で、原材料であるモノマー Pyromellitic dianhydride (PMDA)、Oxydianiline (ODA) をそれぞれ 210°C、195°C

まで加熱して PI の前駆体である poly (amicacid) (PAA) を成膜した。その後、大気圧下で 300°C にて 60 分間の熱処理を行なうことで、脱水閉環して PI を作製した。プラズマ支援蒸着 (PE-VE) 重合法では、上記の条件に加えてアルゴン (Ar) ガスを導入し、高周波電力 100W をコイルに印加することでプラズマを発生させて成膜を行なった。

図4はモノマー (PMDA、ODA)、蒸着膜 (PAA)、蒸着重合膜 (PI) の膜 1g あたりのサリチル酸メチル、トルエン、アセトン、およびアセトアルデヒドガスの吸着量を表している。

(P) はアルゴンガスプラズマを立てて成膜したものを表している。これら VOC 吸着量はプラズマを立てて成膜したものが高くなる傾向になることが分かる。ただし、PAA に関しては減少する傾向にある。これは、プラズマを立てて成膜すると PAA 膜にはない第二アミド (CONH<sub>2</sub>) と見られる官能基が現れ、プラズマにより膜の構造や極性が変化したために吸着量が減少したものと推定される。

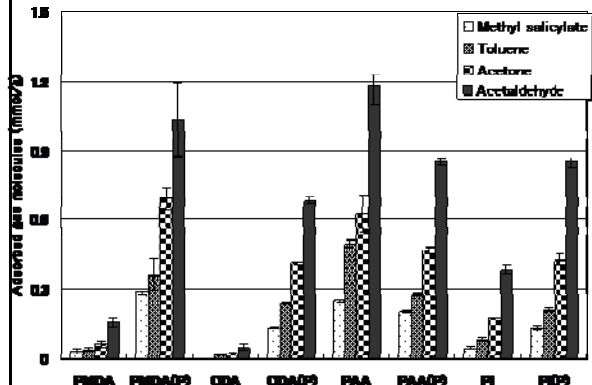


図4 モノマー (PMDA、ODA)、蒸着膜 (PAA)、蒸着重合膜 (PI) の VOC ガス吸着量

図5はPI膜における1価の低級アルコール (メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール) の極性と吸着量の関係を表したものである。極性が低下するとガスの吸着量が低下する傾向にあることがわかる。

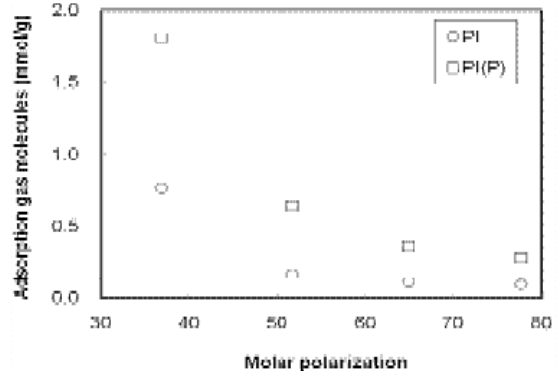
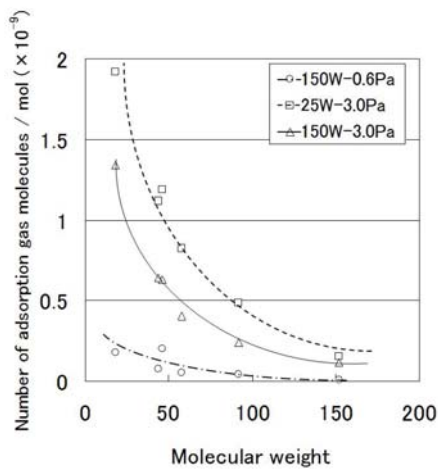


図5 1価の低級アルコールの分子極性と吸着量の関係

#### 4-2-2. スパッタ膜の VOC 吸着特性

高分子をターゲット材料とした高周波スパッタ薄膜の研究は 1960 年代後半から 1970 年代初めにかけて始まった。PTFE をターゲットとして作製した薄膜に関する研究である。また、PI をターゲットとした高周波スパッタ薄膜が研究されており、バルク材とはその分子構造が大きく異なることを報告してきた。さらにその構造は、成膜パラメータである投入電力や成膜時の圧力によっても異なることを報告している。そこで、成膜時の投入電力と圧力がガス吸着特性に及ぼす影響を調べた。VOC として、トルエン、アセトアルデヒド、エタノール、サリチル酸メチル、アセトンを使用し、QCM 電極上に形成した薄膜



への吸着量を測定した。

図 6 VOC の分子量と吸着量の関係

図 6 にこれら VOC の分子量を横軸にとり、VOC の分子量と吸着量の関係をプロットした。VOC の分子量が大きくなるにつれて吸着量は減少する傾向が見られた。また、成膜パラメータである投入電力は低いものの方が吸着量は大きく、さらに成膜時の圧力は高いほど吸着量が大きいことが分かった。これらは、スパッタ膜の表面自由エネルギーと関係しており、表面自由エネルギーが大きいものほど大きいことが明らかとなった。

#### 4-3. ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を使用して QCM 上に形成した有機薄膜の VOC 吸着特性

PTFE をターゲットに使用したスパッタ膜の分子構造については多くの研究者が報告しているようにバルク材とはその構造が異なる。さらにその構造は、PI スパッタ膜同様、成膜パラメータによって異なる。

##### 4-3-1. スパッタ膜の VOC 吸着特性～スパッタ時の磁場がガス吸着に及ぼす影響～

PTFE をターゲットとしたマグネトロンスパッタリングにおいて、磁場強度の異なる 3 タイプのマグネトロンスパッタリングにより、フッ化炭素薄膜を作製し、磁場強度が薄膜の表面形状や分子構造に及ぼす影響について報告している。そこで、成膜時の磁場強度が VOC ガス吸着に及ぼす影響について検討を行った。今までの研究から、磁場強度が大きいと薄膜表面には微細な突起が現れ、磁場強度が弱いとその形状が大きく、緩やかな形状のものとなり、また、アンバランス磁場ではその中間的な形状になることがわかっている。さらに、弱磁場で形成した薄膜が最も接触角が高く撥水性が高く、逆に強磁場で形成した薄膜が最も接触角が低く撥水性が低い、ということもわかっている。そこで、これら薄膜を使用して、水、および VOC (トルエン、アセトアルデヒド、エタノール、サリチル酸メチル、アセトン) の吸着特性について検討を行った。

図 7 は弱磁場 (Weak; N, S ともに 3600Gauss の磁場)、強磁場 (Strong; N, S ともに 1000Gauss の磁場)、アンバランス磁場 (UBM; N が 3600, S が Gauss の磁場) をターゲット株に設置して QCM 電極上に成膜したフッ化炭素薄膜のガス吸着量をモル数であらわしたものである。これら薄膜は極性溶剤のガスに対して高い感度を有しており、逆に無極性溶剤のガスに対しては低い吸着感度であることが分かる。また、わずかではあるが、磁場強度が高いほどガスの吸着量が高いこともわかる。薄膜の表面粗さは磁場強度が高くなるにつれて小さくなること、および薄膜の表面自由エネルギーの極性成分が磁場強度とともに大きくなることを考えると、ガス吸着量は薄膜の表面粗さの増加に伴う吸着面積の増加ということよりも、薄膜の極性による影響が大きいものと推察された。

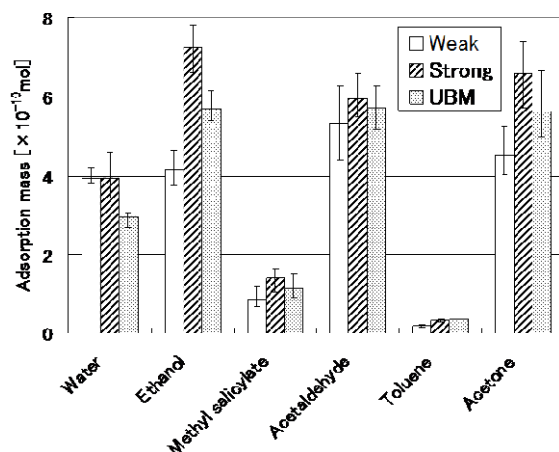
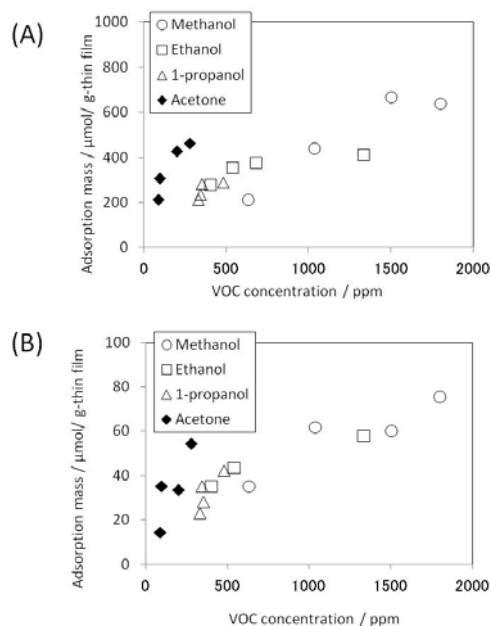


図 7 フッ化炭素薄膜のガス吸着量

##### 4-3-2. スパッタ膜における VOC ガスの吸脱着反応速度とガス検知感度

図8は高周波スパッタリングによりQCM電極上に成膜したフッ化炭素薄膜(図8(A))およびスピコートにより成膜したPTFE薄膜(図8(B))のアセトン、メタノール、エ



タノール、1-プロパノールに対する吸着量を示している。

図8 VOC濃度と吸着量の関係; (A)高周波スパッタリングにより成膜したフッ化炭素薄膜, (B)スピコートにより形成したPTFE薄膜における吸着量

スピコートにより形成した有機薄膜はバルク材PTFEと同じ構造であり、バルク材とは異なる分子構造を有する高周波スパッタリングにより成膜したフッ化炭素薄膜とはVOCガス吸着量が異なる、すなわちスピコートにより形成したPTFE薄膜の方が吸着量は少ないことが分かる。また、高周波スパッタリングにより成膜したフッ化炭素薄膜、およびスピコートにより形成したPTFE薄膜ともにメタノール、エタノール、1-プロパノールなどの1価の低級アルコールに対する吸着感度(VOC 1ppmあたりの周波数変化)は分子量によらずほぼ同じ感度になるが、アセトンに対する感度はこれらアルコールよりも高いことが分かる(表1)。これら薄膜におけるVOCの吸着は物理吸着であり、分子の大きさよりも官能基が吸着に大きな影響を与えていると推定される。

表1 アセトンおよび1価の低級アルコールに対する検知感度

	Aliphatic alcohols	Acetone
Thin film prepared by r.f. sputtering	0.58	2.2
Thin film prepared by spin coating	0.078	0.2

(μmol / g-thin film / ppm)

ガス吸着速度は両薄膜においても測定環境の温度の上昇とともに低下していることが分かった。これはVOCガスがこれら薄膜と物理吸着しているため、温度が上昇すると脱着速度が吸着速度を上回るため、見掛け上、吸着速度が低下しているものと推定される。

薄膜へのVOCガス吸着は、薄膜内部へVOC分子が拡散し、吸着するものと考えられる。すなわち、VOCの薄膜内部への拡散は非定常状態拡散と考えられ、Fickの第二法則が適用される。そこで、これら薄膜の、20℃における1価の低級アルコールに対する拡散係数を求めた(表2)。VOCガス吸着量の大きいスパッタ膜はスピコート膜よりも高い拡散係数であり、この値はVOC分子の大きさが大きくなるにつれて拡散係数が小さくなることが分かった。これらVOCについて、QCM上にコートしたPolyaniline-emeraldineフィルムの拡散係数が知られており、メタノールが $3.99 \times 10^{-13}$ 、エタノールが $2.85 \times 10^{-13}$ 、1-プロパノールが $2.3 \times 10^{-13}$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )であると報告されている(M. M. Ayad, et al., Talanta, Vol.78, pp.1280-1285 (2009))。本実験で使用した薄膜の拡散係数は、これらに比べて大きく、特にスパッタ膜の拡散係数は1桁から2桁ほど大きい。そこで、QCM法を利用して、薄膜の密度を計算したところ、スパッタ膜の密度が $1.26 \text{ g}/\text{cm}^3$ であり、スピコート膜の密度が $2.17 \text{ g}/\text{cm}^3$ であった。スピコート膜の密度はバルク材PTFEと同等の値であり、スパッタ膜のVOCガス吸着量が高いのはこの膜の密度が関係しているものと推定される。

表2 薄膜の1価の低級アルコールに対する拡散係数(20℃)

	Thin film prepared by r.f. sputtering	Thin film prepared by spin coating
Methanol	$132.0 \times 10^{-13}$	$33.0 \times 10^{-13}$
Ethanol	$46.4 \times 10^{-13}$	$33.6 \times 10^{-13}$
1-propanol	$20.0 \times 10^{-13}$	$14.9 \times 10^{-13}$

( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

①"Fundamental adsorption properties for low molecular weight alcohols in fluorocarbon thin films deposited onto quartz crystal microbalance electrode by an r.f. sputtering and spin coating", S.Iwamori, T.Miyamoto, Y.Ikeda, Y. Ohnishi, K.Noda, IEEJ, Sec. E (電気学会誌 E 部門) Vol. 132, No. 6, pp. 149-153. (2012) (査読有)

②"Gas adsorption performance of organic thin films prepared by plasma-assisted vacuum evaporation with polyimide precursors", S.Iwamori, R.Sugimoto,

K.Osada, M.Kurata, H.Matsumoto, K.Noda, *Sensors & Materials*, Vol.22, No.7, pp.347-356. (2010) (査読有)

③ "Adsorption properties of fluorocarbon thin films prepared by physical vapor deposition methods", S.Iwamori, T.Tanabe, S.Yano, K.Noda, *Surface & Coatings Technology*, Vol.204, pp.2803-2807. (2010) (査読有)

④ "Adsorption properties of thin films prepared by r.f. sputtering with a BPDA-PDA polyimide target", S.Iwamori, S.Yano, R.Sugimoto, A.Uemura, H.Matsumoto, K.Noda, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.49, 04 DK-18-1~5. (2010) (査読有)

⑤ "Gas adsorption properties of fluorocarbon thin films prepared by three different types of r.f. magnetron sputtering systems", S.Iwamori, N.Hasegawa, S.Yano, K.Noda, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.49, 04DK-17-1~4. (2010) (査読有)

[学会発表] (計8件)

① 「水晶振動子上に形成したフッ化炭素薄膜の低分子量揮発性有機溶剤の吸着特性」岩森暁、大西康貴、池田佑旭、野田和俊、電子情報通信学会年次大会 シンポジウム (DVD-ROM)、(岡山)、(2012年3月)

② 「高周波スパッタリングにより形成した有機薄膜のVOC(アセトン)の吸着特性」大西康貴、池田佑旭、岩森暁、野田和俊、第52回真空に関する連合講演会、(東京)、pp.62 (2011年11月)

③ "Adsorption and desorption properties of alcohols in fluorocarbon thin films deposited onto quartz crystal microbalance (QCM) electrode by an r.f. sputtering and spin coating" S.Iwamori, T.Miyamoto, Y.Ikeda, Y. Ohnishi and K. Noda, *ISSP2011, Proceedings*, pp432-435, Kyoto (査読なし) (2011年7月)

④ 「金属基板上に形成したフッ化炭素薄膜の表面特性とセンサへの応用」岩森暁、高分子学会 接着と塗装研究会、(東京)、(2011年6月)

⑤ "Monitoring of Active Oxygen Generated under Ultraviolet Irradiation Used a Quartz Crystal Microbalance (QCM) with Sputter-coated and Spin-coated Poly(tetrafluoroethylene) Thin Films", 8th International symposium on Polymer Surface Modification, S.Iwamori, K.Yoshino, H.Matsumoto, K.Noda, Abstract, pp20, Danbury CT, (査読なし)

(2011年6月)

⑥ 「プラズマ支援蒸着法で成膜したポリイミド系薄膜の表面特性」岩森暁、杉本亮祐、長田幸輔、松本裕之、野田和俊、電気学会 誘電・絶縁材料研究会(資料番号 DEI-10-66) pp.1-6、(山口)、(2010年7月)

⑦ " Gas adsorption properties of fluorocarbon polymer thin films prepared by three different types of r.f. magnetron sputtering systems" N.Hasegawa, S.Yano, S.Iwamori, K.Noda, 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials, (発表番号 P-10-21), Sendai (査読なし) (2009年10月)

⑧ " Adsorption properties of polymer thin films prepared by r.f. sputtering with a BPDA-PDA polyimide target" S.Yano, A.Uemura, S.Iwamori, K.Noda, 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials, (発表番号 P-10-20), Sendai (査読なし) (2009年10月)

[その他]

ホームページ等

① VACUUM2009 第31回真空展 『物理気相蒸着法により作製したガス吸着膜の特性解明とガス検知センサへの応用』(岩森暁) (in CD-ROM) 2009年9月16日(水)~18日(金) 東京ビッグサイト (主催: 日本真空工業会・日本真空協会)

② VACUUM2010 第32回真空展 『機能性有機薄膜を応用したガス検知センサ・活性酸素種検知センサの開発』(岩森暁) (in CD-ROM) 2010年9月1日(水)~3日(金) 東京ビッグサイト (主催: 日本真空工業会・日本真空協会)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者 岩森 暁

(IWAMORI SATORU)

東海大学 工学部 ・ 教授

研究者番号: 90345603

(2) 研究分担者 野田 和俊

(NODA KAZUTOSHI)

研究者番号: 60357746

産業技術総合研究所 ・ 主任研究員