チタン含有プラズマ重合膜の導電率と有機ガス応答特性

(1991 年 10 月 11 日 受理)

山内 健*・鏡 好春・長田 義仁・朴 球範†・李 徳出

チタニウムテトライソプロポキシド (TIPP) を出発物質として高い導電率を示すチタン含有プラズマ重合膜を合成し、導電率の変化に基づくガスセンサーとしての機能について調べた。その結果、プラズマ重合によって合成したチタン含有有機薄膜は 150~300 °C の温度範囲で、メタノール、エタノール、1-ブタノール、*t*-ブチルアルコール、アセトンなど、酸素と反応する有機可燃性ガスが存在すると、膜の導電率が速やかに増大する現象を見だし、これを利用すると導電率の増加により有機可燃性ガスを定量的に測定できることが明らかとなった。このセンサーの応答機構は膜表面の酸素の吸脱着により、導電率が変化するためであると考えられ、その機構について議論した。

1 緒 言

化学反応を利用するガスセンサーは、半導体式、表面電位式、接触燃焼式ガスセンサーなどが知られているが、そのうち半導体式ガスセンサーは装置が簡便で検出感度も高いため、数多く研究されている^{1)~9)}。半導体式ガスセンサーは被検ガスと半導体表面との接触による導電率変化からガス濃度を測定するため、導電率の高い金属酸化物、なかでも SnO₂、ZnO を代表する n 型半導体特性を示す金属酸化物が検出感度、耐久性などにも優れており、現在使用されている半導体式ガスセンサーのほとんどを占めている¹⁾²⁾。しかし、導電率の低い金属酸化物の場合には焼結処理などを行って導電率を高める必要がある。TiO₂ は n 型半導体であるが電子移動度が小さいためこのままでは半導体式センサー材料としては用いられず、導電率を高くするために焼結したり、ガスの検知感度を高めるためにパラジウムや白金を担持させたりして利用されている⁹⁾⁷⁾。さらに作動温度が 400~800 °C という高い温度でないと作動しないことも欠点である⁸⁾⁹⁾。

プラズマ重合法は、その合成過程においてイオンや電子など様々な反応活性種が存在するため、通常得られない局所構造を持つ

表面層を作ることができる¹⁰⁾ので、重合膜表面に新しい触媒作用や、センサー機能を示す高活性物質を付与することが可能である。

著者らは既報¹¹⁾でチタニウムテトライソプロポキシド (TIPP) のプラズマ重合により黒色の高分子薄膜を作製し、この薄膜が高い導電率を持っており、n 型半導体特性を示すことを報告している。重合膜の TEM 写真からチタン金属相と有機相に相分離しており、有機相は 30 nm、金属相の厚さは 3~6 nm であり、ほぼこれらが均一に分散した高次機構を形成しているものと考えられる¹¹⁾。また有機相と金属相の形態を観察すると自己相似性、すなわち部分と全体が相似な幾何学図形をもったフラクタル構造をとっていることも明らかにされている¹²⁾¹³⁾。

本報告ではこのようなチタン含有プラズマ重合膜の高い電気伝導性を利用し、導電率の変化に基づく可燃性有機ガスセンサーとしての機能について調べ、低温で作動する半導体式ガスセンサーへの応用を試みた。

2 実 験

2.1 重合膜の合成

プラズマ重合膜は、既報¹¹⁾にしたがい、内部電極容量式のベルジャー型反応器 (サムコインターナショナル Co. LTD) を用いて合成した。TIPP は、なす形フラスコからガラス管を通して電極間に導入した。なお、TIPP は関東化学株式会社の試薬をそのまま用いた。

2.2 膜厚の測定

膜厚は、繰返し反射干渉膜厚計 (溝尻光学 II 型) を用いて測

- 10) 長田義仁, “プラズマ重合”, 東京化学同人 (1986).
- 11) Y. Osada, Y. Kagami, T. Yamauchi, I. Yoshizawa, *J. Appl. Phys.*, **68**(2), 610(1990).
- 12) Y. Osada, K. Kagami, K. Yamada, T. Yamauchi, J. P. Gong, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **46**, 289(1990).
- 13) Y. Osada, J. P. Gong, K. Kagami, K. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1578(1990).

* 茨城大学教養部 水戸市文京 2-1-1

† 仁荷大学電子工学科 韓国 仁川市南区竜現洞 253

- 1) T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, *Anal. Chem.*, **34**, 1502(1962).
- 2) 清山哲郎, 江良筆子, 材料科学, **21**, 53(1971).
- 3) 大林秀仁, 工藤徹二, 日化, 1980, 1568.
- 4) L. N. Yannopoulos, *Sensor and Actuators*, **12**, 263 (1987).
- 5) M. Egashira, Y. Shimizu, Y. Takano, *Chem. Lett.*, **1988**, 389.
- 6) 外村正一郎, 松岡継文, 山本直登, 坪村 宏, 日化, 1980, 1585.
- 7) 李 元博, 米山 宏, 田村英雄, 電化, **48**, 570(1980).
- 8) 麻生 功, 中尾正史, 江頭 誠, 山添 昇, 清山哲郎, 触媒, **18**, 106(1976).
- 9) T. Y. Tien, H. L. Stadler, E. F. Gibson, P. J. Zacmanidis, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 280(1975).

定した。

2.3 導電率の測定

電気伝導度は、真空蒸着したアルミニウム薄膜を電極としたコプレーナ型素子により、所定ガス雰囲気中で、ガルバノスタット/ポテンショスタット HA-501 およびファンクションジェネレーター HB-104 (北斗電工株式会社) を用いて測定した。

2.4 ガス応答特性

プラズマ重合膜のガス応答特性は、楯型電極上 (表面積 1.5 cm², 電極間距離 0.5 mm) に重合膜を作製後、0.06 mbar, 400 °C, 2 時間アニーリングしたものを用いた。既報で報告したとおり、アニーリング処理により重合膜の導電率は一層増大する¹¹⁾。

酸素吸着実験は図 1 に示す装置 (容量 500 ml) に窒素ガスを 50 ml/min の速度で、1 時間流入し、電流値が安定した後、成分比の異なる窒素-酸素の混合ガス 50 ml を流入したときの電流値の変化を測定して行った。有機ガスに対する応答実験は窒素/酸素混合ガス (混合比 4 : 1) 50 ml を 30 分ほど流入して装置内を混合ガスで充満させ、膜の導電率が一定になったのちガス導入口を閉じて閉鎖系にした状態で種々の液体の可燃性有機物を一定量 (1~20 μ l) 注射器により注入した。反応装置内は高温になっており可燃性有機物は瞬時に蒸発する。有機ガスに対する応答性は容器に導入した時の薄膜の導電率変化により測定した。素子温度はセラミックコートヒーターで加熱することにより常温から 280 °C まで変化させた。

3 結果と考察

3.1 薄膜の電気特性

TIPP のプラズマ重合膜は既報で示したように重合条件により導電率に大きな変化がみられる。たとえば、重合時間 15 分、真空度 0.06 mbar で合成した TIPP 重合膜のプラズマ出力と導電率の関係を図 2 に示す。プラズマ出力 20 W 以下では、 10^{-8} S/cm という低導電性薄膜しか得られないが、35 W 以上では $10^0 \sim 10^2$ S/cm の高導電性薄膜が得られる。プラズマ出力 20 W と 35 W

Fig. 2 Dependence of conductivity of plasma-polymerized TIPP films on plasma power

Plasma duration : 15 min
Pressure 0.06 mbar

間で、急激な電気伝導度の上昇がみられ、導電率は 10^8 倍も増大する。重合膜の色もプラズマ出力 20 W 以下では、無色透明、あるいは、青色の透明な膜であるが、50 W では、可視光を透過しない金属状の黒色の膜となる。これは、重合膜の構造がプラズマ出力 20 W と 50 W 間で、急激に変化したことを示唆している。プラズマ重合による薄膜合成の場合、重合と同時に、アブレーションや、エッチング、プラズマ還元が生じることはよく知られている¹⁰⁾。また、有機金属化合物の重合に際しては、金属粒子の成長も生じる¹¹⁾¹²⁾。黒色のプラズマ重合膜は XPS スペクトルから Ti 金属は TiO_x , $0 < x \leq 2$ の状態で存在しており、炭素は $(\text{CH}_2)_n$ の高分子マトリックスを形成しているものと思われる。このように含金属プラズマ重合膜はアニーリングによってその結晶状態、粒子径、粒子間隔などが変化するが、形態学的構造は本質的に変化を受けない¹⁴⁾。

3.2 吸着酸素に対する応答

n 型半導体式ガスセンサーの作動機構は図 3 のように考えられている¹⁵⁾。すなわち、n 型半導体は一般に多くの酸素を吸着することによって酸化されており、電気伝導に寄与する電子を奪われるため、本来有する導電率より低くなっている。そこに可燃性ガスが存在すると表面に吸着している酸素と反応して吸着酸素を奪う。この際、酸素分子は電子を膜の伝導帯に戻すため薄膜の導電率が上昇する。この機構にしたがえば、半導体重合膜表面における酸素濃度が増加すると、膜構成分子の伝導帯にある電子を奪うようになるため膜の導電率は減少するはずである。そこで系内に酸素ガスを導入し、素子表面温度を変化させた際の電流値の時間変化について調べた。電流値の変化は、酸素ガス導入前の電流値と酸素ガス導入後の定常状態での電流値の差をとった。図 4 に示すように 68 °C 以下では電流値の変化はまったく見られないが 100 °C 以上では電流値減少を示す。膜の電流値の減少の度合いは図 5 に示すように 75 °C 以上で温度上昇とともに直線的に増大する。また、100 °C において酸素ガス濃度を変化させたときの電流値の時間変化においては、図 6 に示すようにプラズマ重合膜は酸素ガス濃度が高くなるほど導電率の減少の度合いが大きくなっ

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus to measure the gas responses

- 14) H. Biederman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**, 2639 (1985).
- 15) S. Roymorrison, *Sensors and Actuator*, **12**, 425 (1987).

Fig. 3 Proposed mechanism of change in conductivity in the presence of oxygen

1. Before adsorption of oxygen gas, 2. After adsorption of oxygen gas, 3. Transfer of electron to oxygen gas, 4. Reaction with organic fuel gases, 5. Transfer of electron to the film

Fig. 4 Time profiles of current observed in TIPP films at various temperatures in the presence of oxygen

Sample : plasma power 50 W, duration 30 min, pressure 0.06 mbar. Annealed at 400 °C for 2 h
Partial pressure of oxygen : 1.0 atm
a) 150 °C, b) 100 °C, c) 68 °C

Fig. 5 Temperature dependence of relative current change in TIPP film

Partial pressure of oxygen : 1.0 atm

Fig. 6 Dependence of current change on oxygen concentration

Temperature : 150 °C

た。これらの実験結果は、導電率の変化から酸素を定量的に測定できることを示している。また、酸素ガスの導入を停止して、窒素ガスのみを導入して酸素ガスを除去すると膜の電流値は上昇して酸素ガス導入前の初期値に戻る。この反応は可逆的である。この酸素による膜の導電率の減少は重合膜の構造と関連している。プラズマ重合で得られるチタンは TiO_x ($0 < x < 2$) という数多くの酸化状態をとっており、多数の格子欠陥をもっている。酸素分子は O^{2-} となって格子内に入りやすい状態になっているので、酸素分圧に比例して吸着を行い導電率の減少をもたらすものと考えられる。

3.3 エタノールガスに対する応答

前述の通り、可燃性ガスは膜表面に吸着している酸素と反応して吸着酸素を奪うが、その際に酸素分子は電子を膜中に戻すため薄膜の導電率は上昇するはずである。

重合膜に対し種々の温度でエタノールガス 9000 ppm を導入したときの膜電流、すなわち導電率変化は、210 °C 以下においては、わずかであるが、それより高温になると、エタノールの導入により膜の導電率が極めて急速に上昇し、反応終了後、再び減少することが観察される。高温では酸化反応による酸素の脱着がス

Fig. 7 Sensitivity ($I_{\text{gas}}/I_{\text{air}}$) versus temperature
Ethanol gas : 9000 ppm

Fig. 8 Time profiles of current observed in TIPP films at various ethanol gas concentration
Temperature : 280 °C

Fig. 9 Sensitivity ($I_{\text{gas}}/I_{\text{air}}$) versus ethanol gas concentration
○ : 280 °C, △ : 210 °C

ムズになるため電流値の増加もはやくなっている。ガス応答感度をガス導入後の電流の最大値 I_{gas} とガス導入前の電流値 I_{air} との比として調べると、図7に示されるように、温度上昇とともにガス応答感度は指数関数的に増大している。

次に、280 °C において 3000, 6000, 9000, 12000 ppm のエタノールガスを導入した場合の導電率の変化を図8に示す。いずれの場合もガス導入とともに電流が急激に増大し、次いで、すみやかに減少する。9000 ppm の場合、電流値の増加速度は 50 $\mu\text{A/s}$ にも達し、反応は4分以内に終了して有機可燃性ガスに対する電流変化応答がはやいことがわかる。実験後に酸素と窒素を1 : 4の割合で混合したガスを導入して有機可燃性ガスを除去すると膜の電流値は有機可燃性ガス導入前の値に戻る。10 回以上の有機可燃性ガス応答実験を行えることよりこの重合膜は繰り返し使用することができ再現性および安定性に問題はない。応答感度をエタノール濃度に対してプロットすると図9のように 210, 280 °C のいずれの場合も直線関係が得られ、これから、エタノール濃度を定量的に評価できるセンサー機能を有していることがわかる。

3.4 各種可燃性ガスの応答

280 °C における種々のガスに対する応答性を調べた。四塩化炭素や水などの不燃性ガスなどには応答しなかったが、メタノール、1-ブタノール、アセトンなど酸素と反応する可燃性ガスは応答を示す。いずれも5分以内に電流の最大増加値を示し、その後、ゆるやかに減少していく(図10にその一例を示す)。ガスの種類によってはもとの電流値に回復しないこともあり、膜表面での気体分子の置換反応が複雑であることを示している。図11に

Fig. 10 Time profiles of current change observed in TIPP films at organic fuel gases
Gas concentration : 12000 ppm
Temperature : 280 °C
a) 1-Butanol, b) Acetone gas

Fig. 11 Sensitivity ($I_{\text{gas}}/I_{\text{air}}$) versus gas concentration

Temperature : 280 °C

○ : Methanol, ● : Acetone, △ : 1-Butanol,
□ : Carbon tetrachloride, ■ : *t*-Butyl alcohol

示すように可燃性ガスの濃度の増加にともない応答感度は直線的に増加しており、この重合膜は *n* 型半導体センサーとして有機可

燃性ガスを定量的に測定できることがわかる。

電流の変化量は、有機可燃性ガスの化学構造とどのように関連づけられるのかは現在不明である。今後、反応機構の解明とともに明らかにしていく必要がある。

四塩化炭素や水のように酸素と反応しないガスでは電流値変化が生じないことは、このセンサーの応答機構が重合膜表面の酸素と被検知ガスとの酸化反応により酸素が膜表面から脱着し、その際電子を膜中に戻すため電流値が増加することを示唆している。

4 お わ り に

半導体式ガスセンサーの作動温度は、通常 400~800 °C であるが、以上のようにチタン含有プラズマ重合膜を用いたセンサーは 150~300 °C の低温でも作動し、有機可燃性ガスを定量的に測定できることが明らかとなった。今後は、さらに低温で鋭敏に有機可燃性ガスを感知するセンサーへと発展させていくことが課題であらう。

本研究の研究費の一部は文部省科学研究費補助金「重点領域研究、新しい機能性の設計・作製・物性制御, No. 63604510」によった。記して感謝の意を表す。

Electrical Conductivity and Gas Response of Plasma-Polymerized Titanium Containing Organic Thin Films

Takeshi YAMAUCHI*, Yoshiharu KAGAMI, Yoshihito OSADA, Gu-Bum PARK** and Duck-Chool LEE

Department of Chemistry, Ibaraki University; 2-1-1 Bunkyo, Mito-shi 310 Japan

** *Department of Electrical Engineering, The Inha University; 253 Yanghyun-dong, Inchen City, Korea*

Titanium-containing organic thin films were prepared from titanium tetraisopropoxide (TIPP) by plasma-polymerization and changes of electrical conductivity in the presence and absence of organic fuel gases were investigated. It was found that titanium containing organic thin films increased its conductivity rapidly in the presence of organic fuel gases such as methanol, ethanol, 1-butanol, *t*-butyl alcohol, and acetone. Conductivity change is presumably based on the absorption-desorption equilibrium of oxygen gas which react with organic gases at the surface of the film. The mechanism was briefly discussed.