

Title	Studies on Characterization and Gas Sensing Mechanism of Electroconducting Thin Solid Films
Author(s)	永瀬, 裕康
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3075302">https://doi.org/10.11501/3075302</a>
DOI	10.11501/3075302
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	なず せ ひる やす 永 瀬 裕 康
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 11191 号
学位授与年月日	平成6年3月16日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	Studies on Characterization and Gas Sensing Mechanism of Electroconducting Thin Solid Films (導電性薄膜のキャラクタリゼーションとガス応答機構に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 今中 利信 (副査) 教授 畑田 耕一 教授 平田 雄志 教授 松村 道雄

#### 論文内容の要旨

本研究では、化学センサ開発の新しい試みとして、導電性薄膜をセンサ材料に用い、

(1) においセンサの開発のための基礎的研究として、導電性高分子の一つであるポリピロールによる、有機ガスセンサの開発、

(2) 排気ガス中のNO<sub>x</sub>測定を目的とする酸化スズ薄膜型センサの開発、  
を行った。特に、ガス検出材料となるポリピロールと酸化スズ薄膜のキャラクタリゼーションと、ガス応答機構の解明に重点をおいて研究を行った。

(1) においては、ポリピロール薄膜の電気抵抗の変化による有機ガスの検出を試みた。極性のある有機ガスに対して感度を持ち、ガスの種類によって応答特性が異なることが明らかとなった。最も感度の高かったメタノールに対する応答を詳しく調べ、ポリピロールにドーピングするアニオンの種類や、ピロール環にメチル置換基を付ける位置により、性質の異なるポリピロール薄膜が調製できることを明らかにした。また、XPS, FT-IR, EPR, QCM 法等を用いてメタノールに対するガス応答機構を調べ、アニオンの大きさやメチル置換基により、ピロール環のN原子とアニオンとの電気的相互作用が異なるためガス応答に差が生じることを明らかにした。

(2) においては、マイクロ波プラズマCVD法により酸化スズ薄膜を調製した。この方法の酸化スズへの応用は今までに報告されておらず、非常に薄く、導電性の高い酸化スズ薄膜が調製可能であることが明らかとなった。この酸化スズ薄膜の、NO<sub>x</sub>センサへの応用を試み、2 ppm までのNO<sub>2</sub>が検出可能であることを示した。また、排気ガス中に含まれると考えられるCO等の可燃性ガスに対しては非常に低い感度しか持たないことより、NO<sub>2</sub>に対して非常に高い感度と選択性を持ち、NO<sub>x</sub>センサとして有望であることがわかった。

#### 論文審査の結果の要旨

本研究は、有機及び無機薄膜を用いたガスセンサの、キャラクタリゼーションとガス応答機構について、まとめたものである。

有機薄膜としては、導電性高分子の一つであるポリピロールとその置換体を電解重合法により調製し、電気抵抗の

変化により様々な有機ガスに対する応答特性を測定し、ガス応答機構について検討を行った。このような導電性高分子を用いたセンサは、広範囲の有機ガスに対して感度を持ち、将来のインテリジェントセンサシステム用のデバイスとして、有望であると考えられる。

本論文では、ポリピロールを用いたセンサの調製法と、メタノール、エタノール、アセトン、ベンゼン等の有機ガス蒸気に対する応答について調べ、特にメタノールに対して高感度であり、ドーピングするアニオンを変えることにより、ポリピロールのガス応答特性を変化させることが可能であることを明らかにした。また、サイクリックボルタンメトリー法により、ポリピロールにドーピングされているアニオンの交換を試み、メタノールに対するガス応答は、ポリピロールの分子構造の違いではなく、最終的にドーピングされているアニオンによって決まることを明らかにした。次いで、種々のアニオンをドーピングした polypyrrole、poly (3-methylpyrrole)、poly (N-methylpyrrole) の FT-IR、ESR の測定を行った。polypyrrole、poly (3-methylpyrrole) の場合、分子構造のアニオンによる影響は小さいが、poly (N-methylpyrrole) の場合はアニオンにより分子構造が異なること、また、ポリピロール中には非常に移動度の大きいスピン（ポーラロン）が存在しており、メタノールはこのスピンをトラップする事がわかった。

また、小さいアニオンをドーピングしたポリピロールの電気抵抗がメタノール中で減少し、大きいアニオンではその逆の応答を示す理由を、ポリマーとアニオンの電子的相互作用の観点から、XPSを用いて調べた。その結果、小さいアニオン ( $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  など) をドーピングしたものでは、ピロール環の窒素とアニオンとの間に強い電子的相互作用が見られ、大きなアニオンの場合は、このような相互作用はピロール環全体に分散されていることがわかった。これより、メタノールに対するガス応答特性が、よく説明されることを示した。さらに、有機ガスの吸着特性を、EQCM法を用いて調べ、ポリピロール薄膜のガス応答が、ガスの吸着特性に強く依存していることを明らかにした。

無機薄膜では、マイクロ波プラズマCVD法により、テトラメチルスズから酸化スズ ( $\text{SnO}_x$ ) の薄膜を調製し、薄膜の物性 (膜厚、表面組成、紫外可視吸収) を調べ、調製条件を変えることにより高導電性の薄膜が調製できることを明らかにした。そして、この酸化スズ薄膜を用いて、 $\text{NO}_x$  センサの応用を試みた。 $\text{NO}_x$  センサとしての最適な動作条件を求め、この条件での他のガスの影響を調べたところ、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、炭化水素に対して、非常に低い感度しか持たないことがわかった。この  $\text{SnO}_x$  薄膜は、 $\text{NO}_2$  に対して高い感度と選択性を持ち、排気ガス中の  $\text{NO}_2$  を検知するセンサとして有望であることがわかった。

以上のように、本論文は電解重合法によるポリピロール系薄膜のガス応答特性とその機構を明らかにし、プラズマCVD法による酸化スズ薄膜を用いた高感度・高選択的な高性能  $\text{NO}_2$  センサを開発した研究論文であり、博士 (工学) 学位論文として価値あるものと認める。