

東海大学大学院 平成 28 年度博士論文

物理気相蒸着により形成した有機薄膜の
揮発性有機化合物 (VOC) ガス吸着特性

指導 岩森 暁 教授

東海大学大学院総合理工学研究科

総合理工学専攻

大西 康貴

目次

第1章 緒言	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 物理気相蒸着で形成した有機薄膜	2
1.3 スパッタリングにより形成したポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 薄膜の 光学特性	6
1.4 薄膜センサ	8
1.5 本論文の目的	12
1.6 本論文の構成	14
参考文献	15
第2章 真空蒸着により形成した有機薄膜の光学特性	16
2.1 ポリプロピレン (PP) を用いた有機薄膜の光学特性	16
2.1.1 真空蒸着による PP 薄膜の成膜方法	17
2.1.2 真空蒸着による PP 薄膜の光学特性	19
2.2 PTFE を用いた有機薄膜の光学特性	20
2.2.1 真空蒸着による PTFE 薄膜の成膜方法	21
2.2.2 真空蒸着による PTFE 薄膜の光学特性	22
参考文献	35
第3章 スパッタリングにより形成した有機薄膜 [PTFE およびポリエチレン テレフタレート (PET)] の揮発性有機化合物 (VOC) ガス吸着特性	36
3.1 背景	36
3.2 スパッタリングにより形成した PTFE 薄膜	38
3.2.1 PTFE 薄膜の VOC 吸着実験	38
3.2.2 VOC ガス吸着と脱離速度	43
3.3 スピンコートにより形成したポリビニルアルコール (PVA) および PTFE 薄膜	53
3.3.1 スピンコート PVA, PTFE, PTFE-PVA 複合薄膜におけるアセトンの 吸着特性	54
3.3.2 PVA 薄膜におけるアセトンの繰り返し吸着-脱離測定による吸着量変化	59
3.3.3 PVA 薄膜における吸着量の経過時間依存性	59
3.3.4 スピンコート PVA, PTFE, PTFE-PVA 複合薄膜におけるエタノールの 吸着特性	60
3.3.5 ガス濃度を変化させたときの有機 (複合) 薄膜の吸着特性	63

3.4	スパッタリングにより形成した PET 薄膜	65
3.4.1	PET・PTFE 薄膜のスパッタ成膜とガスセンシング	65
3.4.2	スパッタ PET 薄膜, PTFE 薄膜の VOC ガス吸着・脱離特性	67
	参考文献	78
第4章	真空蒸着により形成した有機薄膜 (PTFE・PP) の VOC ガス吸着特性	80
4.1	背景	80
4.2	真空蒸着により形成した PTFE 薄膜	81
4.2.1	真空蒸着による PTFE 薄膜の作製および評価	81
(1)	薄膜形成方法	81
(2)	VOC ガス吸着測定	82
(3)	薄膜の密度と表面形状の測定	83
(4)	薄膜の熱物性の測定	83
4.2.2	真空蒸着による PTFE 薄膜の VOC ガス吸着特性	84
(1)	エタノール及びアセトンガス吸着特性	84
(2)	薄膜の密度とガス吸着の関係	87
(3)	薄膜の分子構造・結晶構造とガス吸着の関係	87
(4)	薄膜の表面粗さとガス吸着の関係	93
4.3	真空蒸着により形成したポリプロピレン (PP) 薄膜	95
4.3.1	真空蒸着による PP 薄膜の作製および評価	95
(1)	薄膜形成方法	95
(2)	VOC ガス吸着量の測定	95
(3)	真空蒸着 PP 薄膜の密度	96
4.3.2	真空蒸着による PP 薄膜の VOC ガス吸着特性	97
	参考文献	99
第5章	考察と結言	100
5.1	まとめと考察	100
5.2	結言	103
謝辞		104

第1章

緒言

本章では、研究の背景として物理気相蒸着による有機薄膜の形成や薄膜の特性について概説し、本論文の目的および構成について述べる。

1.1 本研究の背景

機能性材料の特性向上のために表面処理が施されているものがある。表面処理を施すことにより本来の原材料にはない特性を付与することが可能なものもある。広義の表面処理技術として、材料に薄膜を形成することで機能を向上させることができるため、この薄膜形成も表面処理の方法のひとつである。薄膜形成技術にはウェット法とドライ法があり、特にドライ法はごく薄い機能性膜形成のための有効な手段である。ドライ法の薄膜形成には、化学気相蒸着法と物理気相蒸着法がある。物理気相蒸着法による高分子材料の表面処理技術はよく知られており、工業的な応用もなされている¹⁾¹⁾。

機能性薄膜はその特性を生かして太陽電池など様々なものに利用されている。センサも薄膜の利用先の一つである。センサは音、光、ガスなどを検知し適当な信号に変換する装置である。センサには検知方法により様々な種類があるが、例えば薄膜の特性を利用してガスの分子を捉え、検知することが可能である。

ここでは、機能性薄膜として、高分子材料を原材料として物理気相蒸着法により形成した有機薄膜の特性と、その構造と有機薄膜の機能発現のメカニズムについて検討した結果を述べる。

1.2 物理気相蒸着で形成した有機薄膜

物理気相蒸着（PVD: Physical Vapor Deposition）は気相反応による薄膜形成法のひとつであり、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、レーザー法などがある¹⁻¹⁾。真空蒸着には、蒸着材を抵抗加熱により加熱し薄膜を形成する抵抗加熱法、電子線を照射し加熱し薄膜を形成する電子線加熱法、高周波誘導により加熱し薄膜を形成する方法など、様々な種類がある。

代表的な抵抗加熱型の真空蒸着装置の模式図を図 1.2-1 に示す。真空にしたチャンバー内において高融点金属でできたるつぼに蒸発源を入れ、るつぼに電流を流して蒸発源を加熱し昇華させ基板に成膜する方法である。

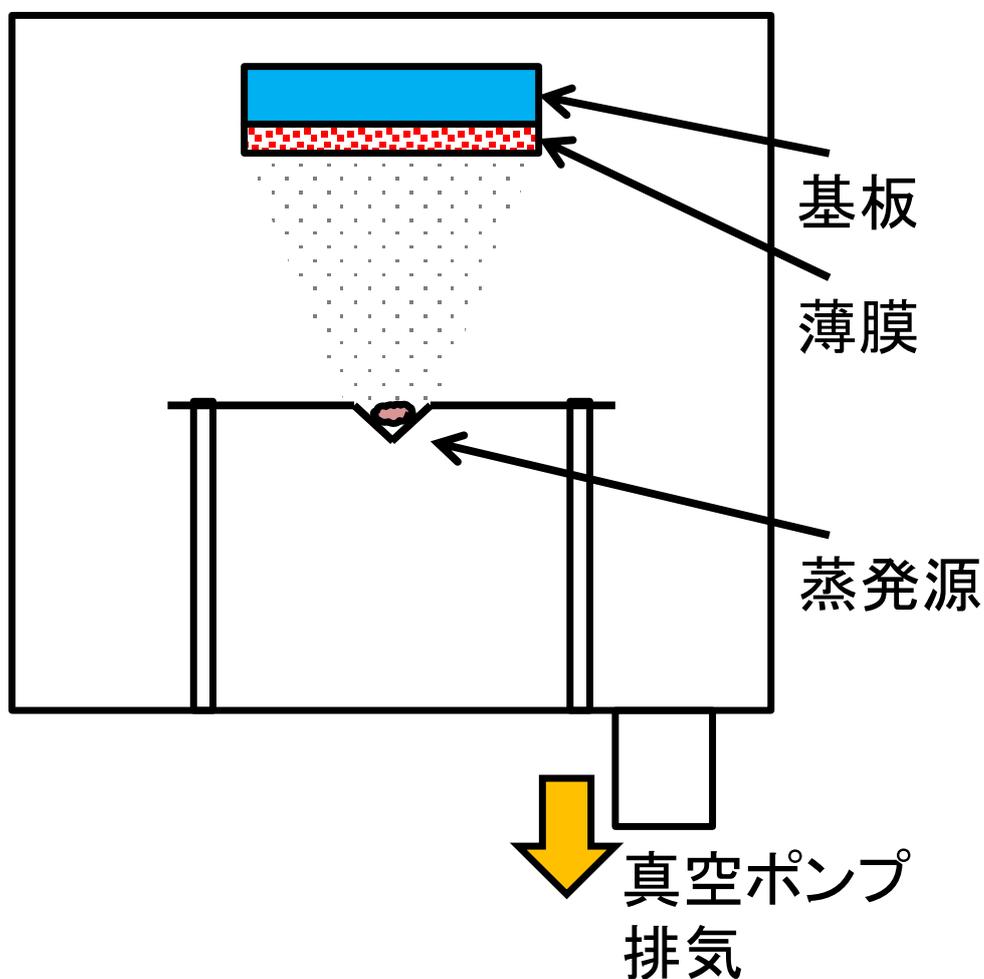


図 1.2-1 抵抗加熱法による真空蒸着装置

一方、スパッタリング法は、ターゲットとなる材料表面に高エネルギーの粒子を衝突させ、材料から放出された原子や分子を基板の上に堆積させ薄膜を形成する方法である。スパッタリング法は金属材料の薄膜を成膜する技術として古くから知られている。チャンバー内に反応性ガスを導入することにより、無機材料の薄膜の成膜も可能である。スパッタリング法には二極直流スパッタリングと二極高周波スパッタリングがある。代表的な二極スパッタリング装置である高周波スパッタリング装置の模式図を図 1.2-2 に示す。

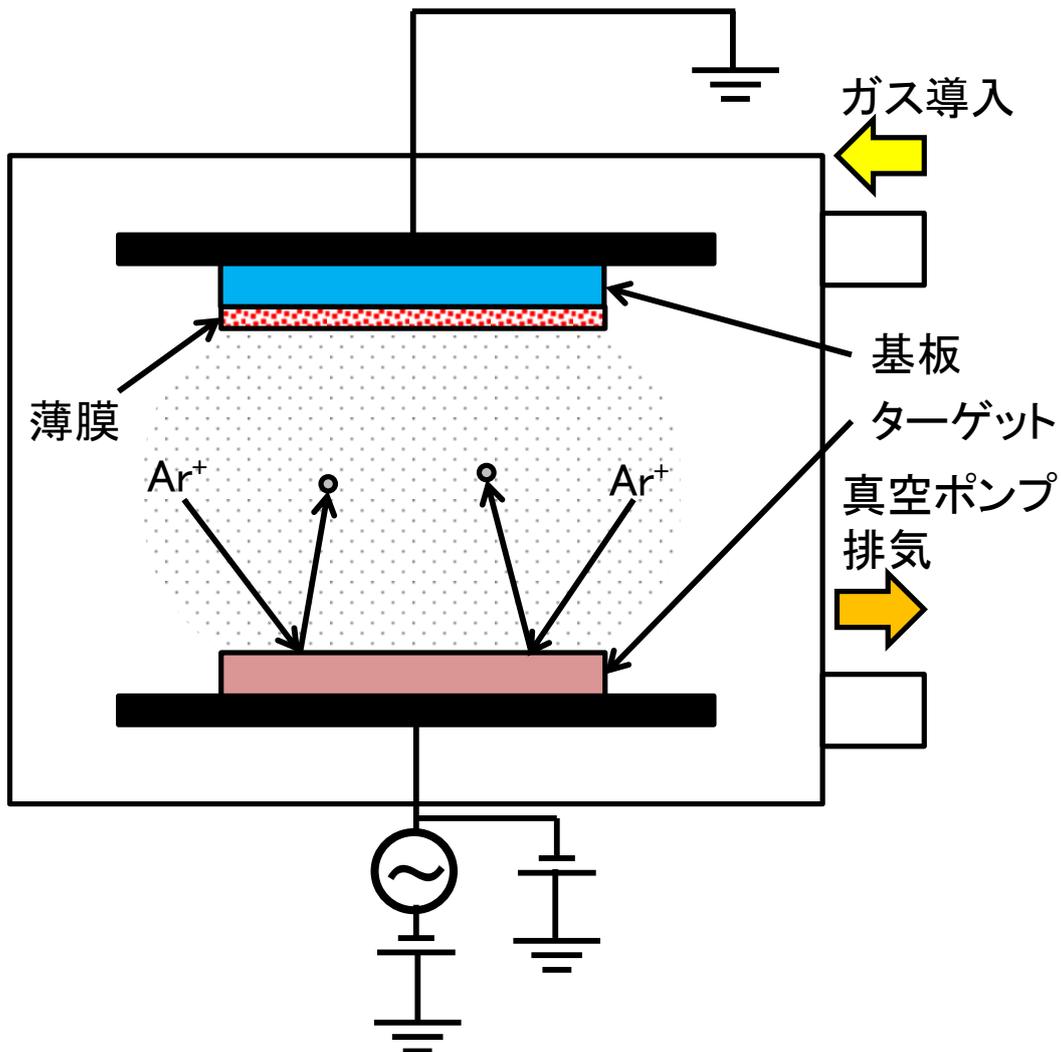


図 1.2-2 高周波スパッタリング装置

二極高周波スパッタリングによる成膜はチャンバー内を真空にした後、アルゴンなどの不活性ガスを導入し圧力を調整する。ターゲットと電極に高周波電源により電圧を印可しグロー放電を起こす。ターゲットとなる材料表面から原子またはイオンの形でプラズマ中に材料が放出されると基板上に堆積され、薄膜が形成される方法である。

高分子材料は絶縁性のため、直流スパッタリング装置ではイオンによりターゲット表面が帯電（チャージアップ）し、イオンがターゲットに衝突できないため使用できない。高周波などの交流を印加することで帯電を打ち消すことができ、電位上昇を防げるため成膜が可能である。

高周波スパッタリングにより高分子材料をターゲットとして成膜した例は既に多くの報告がある。有機薄膜の成膜例は、金属材料や無機材料に比べて圧倒的に少ない。スパッタリングにより、有機薄膜を成膜したとの報告は、1970年代ごろからであり、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）やポリイミド（PI）をターゲットとして成膜した例が報告されている¹⁻²⁾。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薄膜のC1sXPSスペクトルはスパッタリングターゲット（バルク材）のPTFEとは異なる結合状態をもつことはすでに報告されている¹⁻³⁾。

成膜例として、例えばKitohらは、ポリフッ化ビニルデン（PVDF）薄膜について報告している。PVDFは高い圧電性・焦電性を示す材料として知られており、分子鎖の構造の違いにより α 、 β 、 γ の3種類の構造をとることが知られている^{1-1,1-4)}。PVDFを蒸着材料として用いた真空蒸着で形成したPVDF薄膜は基板温度を変化させることでこれら構造を変化させることができ、基板上に成膜した薄膜の分子の分子量、分子量分布は、基板温度、蒸発源と基板間距離によって制御できることが報告されている。また、服部らはポリエチレン（PE）を原材料として用いた真空蒸着で形成したPE薄膜の分子量はバルク材に比べて1桁以上小さく、分子量分布も小さいことを報告している^{1-1,1-5)}。

さらにKitohらは、スパッタリングによりシリコン（Si）基板上にポリイミド（PI）、炭素（C）、窒化ホウ素（BN）、窒化チタン（TiN）、二硫化モリブデン（MoS₂）を原材料とした薄膜を形成した。それら薄膜の摩擦係数について、およそPIは0.2、Cは0.45、BNは0.35、TiNは0.15、MoS₂は0.4であり、

またピンオンディスク型の摩擦摩耗試験機により測定した薄膜の摩耗耐久性は、およそ PI は 1×10^4 、C は 1×10^2 、BN は 1×10^2 、TiN は 1×10^3 、MoS₂ は 1×10^1 であると報告している。ここで PI 薄膜について注目すると摩擦係数は他のスパッタ膜よりも低く、耐久性が高いということがわかる¹⁻⁶⁾。

これらの報告はあくまで薄膜の構造に関するものが中心であり、その機能に関する報告は非常に少ない。

1.3 スパッタリングにより形成したポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 薄膜の光学特性

スパッタリングにより形成したポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を原材料とした薄膜 (スパッタ PTFE 薄膜) の光学特性についてはすでに報告されている¹⁻⁷⁾。清野らは PTFE のバルク材は白色であるが、PTFE をターゲットとしてポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムなどの透明な基板の上に PTFE を原材料とした透明な薄膜を成膜することにより PET フィルムの透明性が向上することを報告している。PET フィルムの可視光光線透過率を特に人間の目で最も見やすいとされている緑色の波長 550 nm で PTFE を原材料とした薄膜の形成前後で比較すると、薄膜を形成したものの方は約 5% 可視光光線透過率が向上することがわかっている。また可視光光線反射率を測定したところ、PTFE を原材料とした薄膜を形成した PET フィルムの方が反射率を抑えられていた。図 1.3-1 に PET フィルム基板の上に成膜したスパッタ PTFE 薄膜の可視光光線透過率の一例を示す¹⁻⁷⁾。光が物体に入射したときの、反射率、透過率、吸収率を合計すると 100% となる。吸収率はほとんどないため反射率が抑えられると、透過率が向上すると考えられる¹⁻⁸⁾。

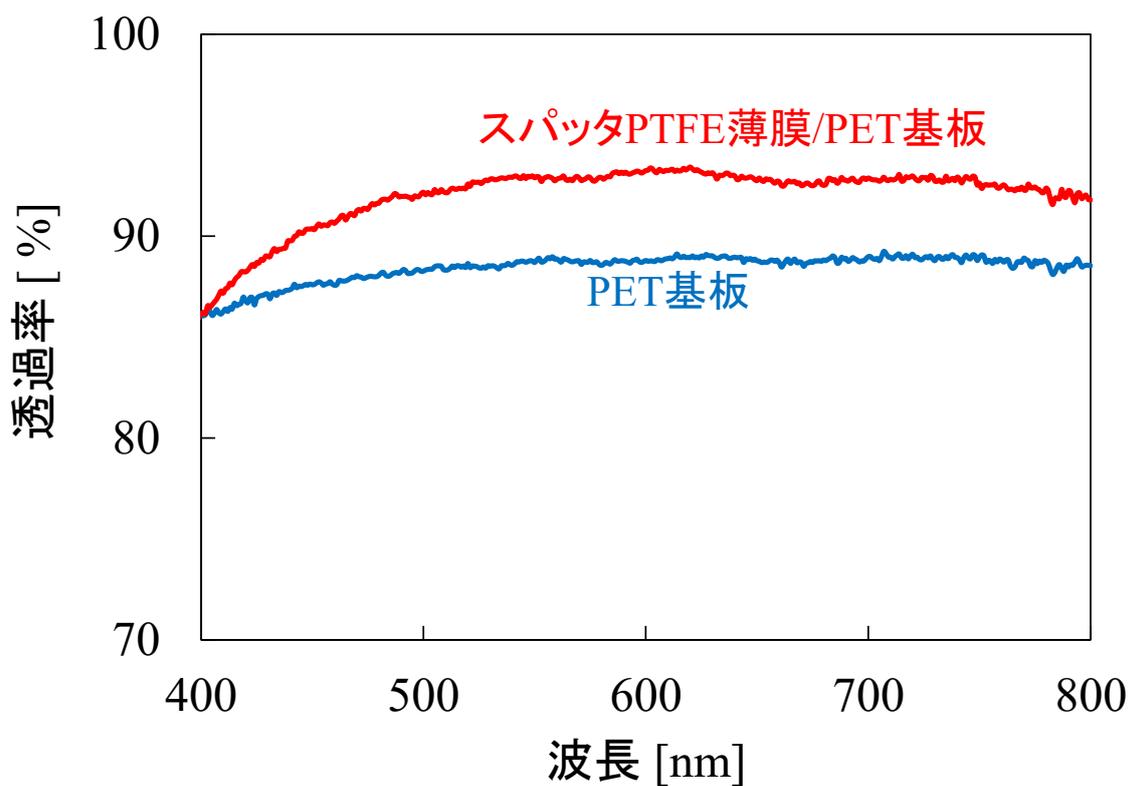


図 1.3-1 PET フィルム基板上に成膜したスパッタ PTFE 薄膜の可視光光線透過率の一例¹⁻⁷⁾

実際にスパッタ PTFE 薄膜を形成されたものと、形成されていない PET フィルムを文字が書かれた紙の上に置き室内で蛍光灯の光の下で比較した。薄膜が形成されていない PET フィルムは蛍光灯の光が映り込んで下の文字が見にくいですが、スパッタ PTFE 薄膜を形成したフィルムは光が映り込んでおらず、下の文字が読み取りやすくなっている¹⁻⁹⁾。

1.4 薄膜センサ

センサは音、光、ガスなどを検知し、適当な信号に変換する装置であるが、地球環境問題に関連した環境の状態を知るためにガスの濃度や種類を検知することが必要となっている。身近な測定が要求されるガスの例としては揮発性有機化合物（VOC: Volatile Organic Compounds）がある。住宅に使われる建材や接着剤から発生する VOC はシックハウス^{1-10~1-12)}の原因とされている。また塗料や印刷インキからの発生は光化学スモッグの原因の一つにもなっている。これらの VOC が引き起こす影響の防止のためには、環境省により定められた環境基準^{1-13,1-14)}や作業環境基準^{1-10,1-14)}を満たしているかどうかを測定し確認する必要がある。

VOC の測定で作業環境測定などに広く使用されている測定法^{1-14,1-15)}としてガス検知管による方法がある。これは目盛りがついたガラス管の中にガス検知薬剤が入っており、その中にガスを吸引することにより薬剤の色が化学反応により変わり、一定時間後にその変色した長さを目で読み取ることによりガスの濃度を知る方法である。誰にでも使え、簡便、軽量であるという利点がある。しかし目で読み取るため変色をした部分としていない部分の境界が明確ではなく、目盛間隔も狭くわかりづらい。さらに、ppb レベルの測定は一般的に測定原理から難しい状況である¹⁻¹⁴⁾。

ガスセンサの代表的な例としてはおよそ 80 年前に実用化された光干渉形式の検知器や半導体ガスセンサなどがある¹⁻¹⁶⁾。

半導体ガスセンサ¹⁻¹⁷⁾は金属酸化物半導体、アルミナ基板、ヒーターで構成され、このセンサがガスと接触することにより生じる電気抵抗の変化でガス濃度を測定する。アルミナ基板には、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化タングステンのような金属酸化物半導体を形成する。これをヒーターで加熱して使用する。加熱中は金属酸化物半導体表面には大気中の酸素が吸着しているが、ガスと接触すると酸化反応を起こし酸素は離脱する。これにより自由電子が増加し電気抵抗が低下する。このようにガス濃度の変化を電気抵抗の変化として計測することができる。

高分子を利用したセンサの例としては抵抗変化型湿度センサ¹⁻¹⁸⁾がある。アル

ミナ基板上に、くし形電極を金や酸化ルテニウムなどを印刷して焼成し、電極を形成する。この電極上に高分子材料を塗布して感湿膜を形成する。湿度により高分子のイオン伝導性が変化しそれによる抵抗値の変化を測定する。

水晶振動子の共振周波数変化を利用したセンサもある。水晶振動子は古くからある電子デバイスであり、高精度で安定した一定の電氣的な周波数を発振するものである。ラジオ、無線機のような通信機器やコンピューター、時計に使用されている。最近のタブレット型端末、携帯電話、スマートフォンでは非常に小型の水晶振動子が使用されている。

水晶振動子の構造は水晶板の両面を電極で挟んだ構造となっている(図 1.4-1)。発振回路に水晶振動子を接続すると一定の周波数信号が出力される。この水晶振動子の電極表面に物質が吸着すると微小な質量変化が起こる。吸着により質量が増え水晶振動子は振動しにくくなり周波数が減少する。反対に吸着していた物質が脱離をすると周波数は元に戻る。この物質の吸着・脱離によりおこる質量の変化と周波数の変化には比例関係があるため、周波数の変化を測定することにより微小質量の変化を求めることができる。このような方法は水晶微小天秤法(QCM: Quartz Crystal Microbalance)と呼ばれている。この方法はナノグラムオーダーの質量変化も測定可能であり、例えば基本発振周波数 9 MHz の水晶振動子を使用すれば 1 Hz の周波数の変化は 1 ng の質量の変化となる。また、気相中だけではなく液相中での物質検知も可能である。そのほかの特徴としては低消費電力、小型、軽量、無酸素状態でも使用可能などがある。

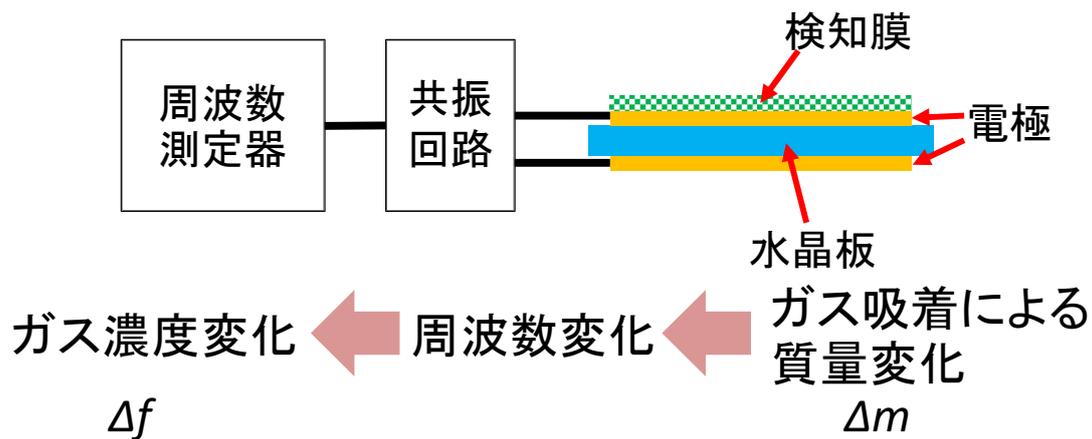


図 1.4-1 水晶振動子の構造

QCM を応用して使用されている例としては、スパッタリングや真空蒸着を用いて薄膜を形成する際に使用する膜厚モニターがあげられる。

水晶振動子の電極として利用される、金、銅、銀などの金属の特性をそのまま利用しセンサとして使用する場合もある。銀電極を利用しオゾンなどの活性酸素種の検知に活用した例¹⁻¹⁹⁾がある。また電極上に検知膜として薄膜を形成し、薄膜とガスとの吸着脱離反応を利用することもある。ガスセンサとして電極上に特定の物質を特異的に吸着する検知膜を形成すれば、高感度化、ガスの選択性を持たせることができる。図 1.4-2 に何も薄膜が成膜されていない金電極の水晶振動子と金電極上にスパッタリングにより PTFE を原材料とした薄膜を形成した水晶振動子の VOC としてアセトンガスを用いたときの吸着による周波数変化の特性を評価した結果の一例を示す。アセトンガスには 60~400 秒間、曝露している。薄膜が成膜されていない水晶振動子はほとんど周波数変化が起っていないが、成膜されている水晶振動子は周波数変化が起きていることがわかる。このように水晶振動子に検知したい物質により最適な薄膜を選定し、形成すればガスセンサとして利用できる可能性がある。

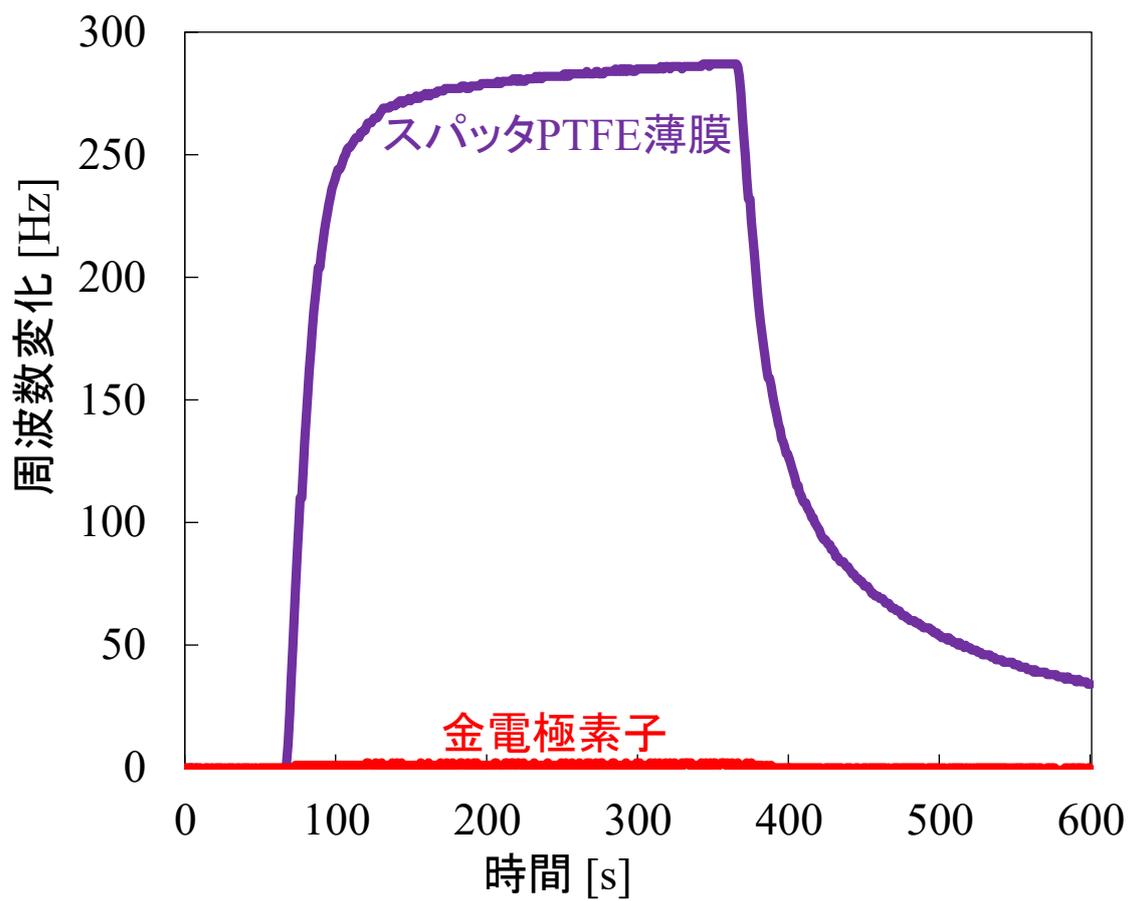


図 1.4-2 成膜をした水晶振動子と成膜をしていない水晶振動子のガス吸着特性の一例

1.5 本論文の目的

以上述べてきたように，高分子材料を原材料として物理気相蒸着法により成膜した有機薄膜は，原材料とは異なる特性を発現することがある。

本論文では，スパッタリングと真空蒸着を用いて高分子材料を原材料として形成した有機薄膜の機能について検討することにした．特に PTFE を原材料として成膜したスパッタ薄膜および真空蒸着薄膜の機能と特性について，他の高分子材料を原材料として成膜した有機薄膜と比較することにより，PTFE を原材料として成膜した有機薄膜の機能を明確化した．比較として使用する高分子材料としては，フッ素を含まないポリマーとして汎用プラスチックであるポリプロピレン (PP) とエンジニアリングプラスチックである PET を使用した．PP は融点が低く，蒸着条件をコントロールしやすいため真空蒸着に適するが，融点が低く，熱変形が起こり，ターゲットとして使用しにくいいためスパッタリングには適さない．PET は融点が比較的高く，蒸着条件をコントロールしにくいいため真空蒸着には適さないが，熱変形が起こりにくく，ターゲットとして使用しやすいためスパッタリングには適する．このような理由から，これらの材料を表 1.5-1 に示すように使用した．

表 1.5-1 PTFE の比較として比較として使用する高分子材料

	蒸着	スパッタリング
PP 汎用プラスチック	・光学特性を比較・評価 ・VOC ガス吸着特性を 比較・評価	—
PET エンジニアリング プラスチック	—	・VOC ガス吸着特性を 比較・評価

QCM を利用したガスセンサはガス分子の吸着による質量の変化を測定しているという点で、ガスを吸着し、電極上に成膜可能な薄膜であれば、様々な特性をもつ薄膜が広く使用可能だと考えられる。物理気相蒸着法により特性の異なる薄膜、例えば原材料とは異なる特性を持った薄膜を水晶振動子に形成すれば、その薄膜の特性を生かしてガスセンサとして使用できる可能性がある。

本論文ではスパッタリングと真空蒸着により形成した PTFE 薄膜の光学特性とガス吸着特性について検討し、薄膜の構造とこれら特性の発現メカニズムについて明らかにすることを研究の目的とする。

1.6 本論文の構成

本論文は以下の 5 章で構成される。

第 1 章は緒言で薄膜の形成方法のひとつである物理気相蒸着法について成膜例を紹介しながら述べた。スパッタリングにより形成した PTFE 薄膜の光学特性からその薄膜の特徴を述べた。また成膜方法の違いによって得られる薄膜の構造の違いを生かした利用先として、QCM 法によるガスセンサ用の検知膜への応用の可能性について述べた。

第 2 章では PTFE を原材料として成膜した真空蒸着薄膜の光学特性について検討した結果を報告する。最初に PTFE との比較としてフッ素を含まないポリマーで汎用プラスチックである PP を原材料として成膜した有機薄膜の特性について述べ、次に PTFE を原材料として成膜した有機薄膜の特性について述べる。

第 3 章では VOC ガス吸着特性についての検討結果を報告する。スパッタリングにより形成した PTFE 薄膜の VOC、特に低分子量アルコールの吸着特性をスピコートにより形成した PTFE 薄膜と比較しながら調べた。さらに比較としてフッ素を含まないポリマーとしてエンジニアリングプラスチックである PET 薄膜をスパッタリングにより形成し、その VOC 吸着特性も調べた。

第 4 章では真空蒸着により形成した薄膜の VOC ガス吸着特性について検討した結果を報告する。真空蒸着により形成したフッ素系の有機薄膜 (PTFE 薄膜) と比較として、非フッ素系の有機物である PP を用いた薄膜のガス吸着特性の検討を行った。

第 5 章では上記の知見をもとに、薄膜の成膜条件が及ぼす薄膜の物性への影響とそれにより引き起こされる薄膜の透明性の違い、およびガス吸着との関係をまとめた。

参考文献

- 1-1) 岩森暁：高分子表面加工学—表面改質・加工・コーティング，技報堂出版（2005）
- 1-2) L. Holland, H. Biederman, S.M. Ojha: Thin Solid Films, **35**, L19-L21 (1976)
- 1-3) Y. Yamada, T. Kurobe: Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 5090-5094 (1993)
- 1-4) 武野明義，奥居徳昌，晝間敏慎，鬼頭哲治，村岡道治，梅本晋，酒井哲也：高分子論文集，**48**，7，399-404 (1991)
- 1-5) 服部幸和，芦田道夫，渡辺禎三：日本化学会誌，496-500 (1975)
- 1-6) M.Kitoh, Y.Honda: Thin Solid Film, **271**, 92-95 (1995)
- 1-7) S. Seino, Y. Nagai, M. Kobayashi, S. Iwamori, K. Noda: Jpn. J. Appl. Phys., **52**, 05DA01 (2013)
- 1-8) 清野将，岩森暁：日本材料科学会主催 第19回 材料科学若手研究者討論会 予稿集，3-4 (2012)
- 1-9) S. Iwamori, K. Noda: Mater. Lett., **66**, 349-352 (2012)
- 1-10) 環境ハンドブック：(社)産業環境管理協会，丸善（株）(2002)
- 1-11) 村上周三：空気調和・衛生工学，**77**，1，3-6 (2003)
- 1-12) 小林秀幸：空気洗浄，**39**，6，7-14 (2002)
- 1-13) 平成15年版環境白書：環境省編，(株)ぎょうせい (2003)
- 1-14) 気体環境測定 Hand Book：(株)ガステック発行，**3** (2000)
- 1-15) 増田淳二：空気洗浄，**41**，2，30-35 (2003)
- 1-16) 野田和俊，愛澤秀信：電気学会論文誌E，**135**，8，292 (2014)
- 1-17) セラミックス：日本セラミックス協会，**43**，5，421-422 (2008)
- 1-18) 湿度センサ CHS シリーズ：TDK 株式会社
<https://product.tdk.com/info/ja/products/sensor/sensor/humidity/technote/tpo/index.html>
- 1-19) 松本裕之，柴田好久，吉野潔，岩崎達行，松岡幹彦，木下忍，鈴木史生，野田和俊，岩森暁：IWASAKI 技報，**22**，13-17 (2010)

第 2 章 真空蒸着により形成した有機薄膜の光学特性

本章では PTFE を原材料として成膜した真空蒸着薄膜の光学特性について述べる²⁻¹⁾。最初に比較としてフッ素を含まないポリマーで汎用プラスチックであるポリプロピレン (PP) を原材料として成膜した有機薄膜の特性について述べ、次に PTFE を原材料として成膜した有機薄膜と光学特性を比較し、PTFE 薄膜の優位性を述べる。

2.1 ポリプロピレン (PP) を用いた有機薄膜の光学特性

PP は図 2.1-1 のように示される構造式の高分子材料であり、分子構造は立体規則性を有する。食品用容器や注射器などの医療用ディスポーザブル器具の材料としても使用されている。PP を真空蒸着によりガラス基板上に成膜するとどのような光学特性を示すのかを調べた。

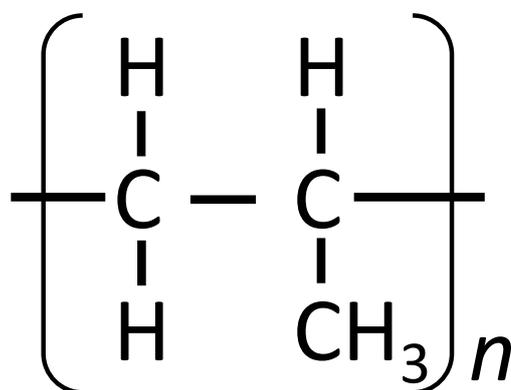


図 2.1-1 PP の構造式

2.1.1 真空蒸着による PP 薄膜の成膜方法

PP 成膜では図 2.1.1-1(a)に示す抵抗加熱型真空蒸着装置 (HUS-5GB, 日立) を使用して行った. 図 2.1.1-1(b)に示すタングステン製のボート型るつぼに PP ペレット (約 $\phi 3$ mm) を 0.4 g 導入し, ボートを抵抗加熱することにより行った. るつぼの上方 40 mm にアセトンを使用した超音波洗浄を行ったスライドガラス (S1214 76 mm \times 26 mm, 厚さ 2 mm) を設置した.

(a)

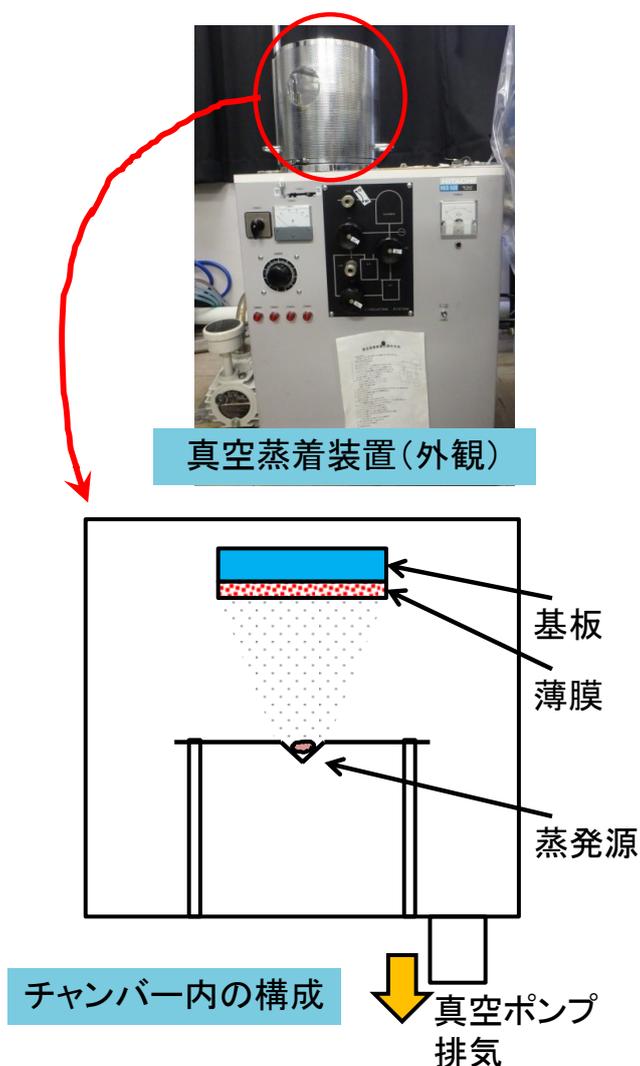


図 2.1.1-1 (a)抵抗加熱型真空蒸着装置 (HUS-5GB, 日立) と(b)タングステン製ボート内に入れた原材料のポリプロピレン (PP)

(b)

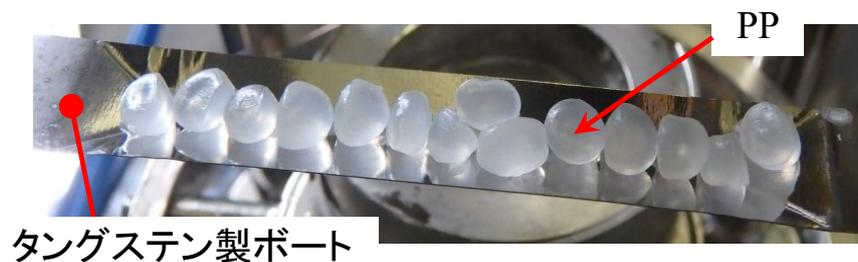


図 2.1.1-1 (a)抵抗加熱型真空蒸着装置 (HUS-5GB, 日立) と(b)タングステン製ボート内に入れた原材料のポリプロピレン (PP) (続き)

成膜条件は、真空蒸着装置のチャンバー内を 1.0×10^{-4} Pa まで排気し、るつぽに 25 アンペア (A) 流して 90 min 加熱を行った。チャンバー内の圧力はメインバルブを調整することにより約 1.0×10^{-4} Pa (ほぼ一定) に保った。

成膜後のスライドガラスは、図 2.1.1-2 に示す可視分光光度計 (UV-2450, 島津) を使用して透過率を測定した。測定した波長範囲は 300~800 nm である。



図 2.1.1-2 可視分光光度計 (UV-2450, 島津)

2.1.2 真空蒸着による PP 薄膜の光学特性

図 2.1.2-1 にガラス基板上に真空蒸着により形成した PP を原材料とした薄膜の透過率を示す。PP を成膜することにより元のガラス基板よりも透過率が低下した。

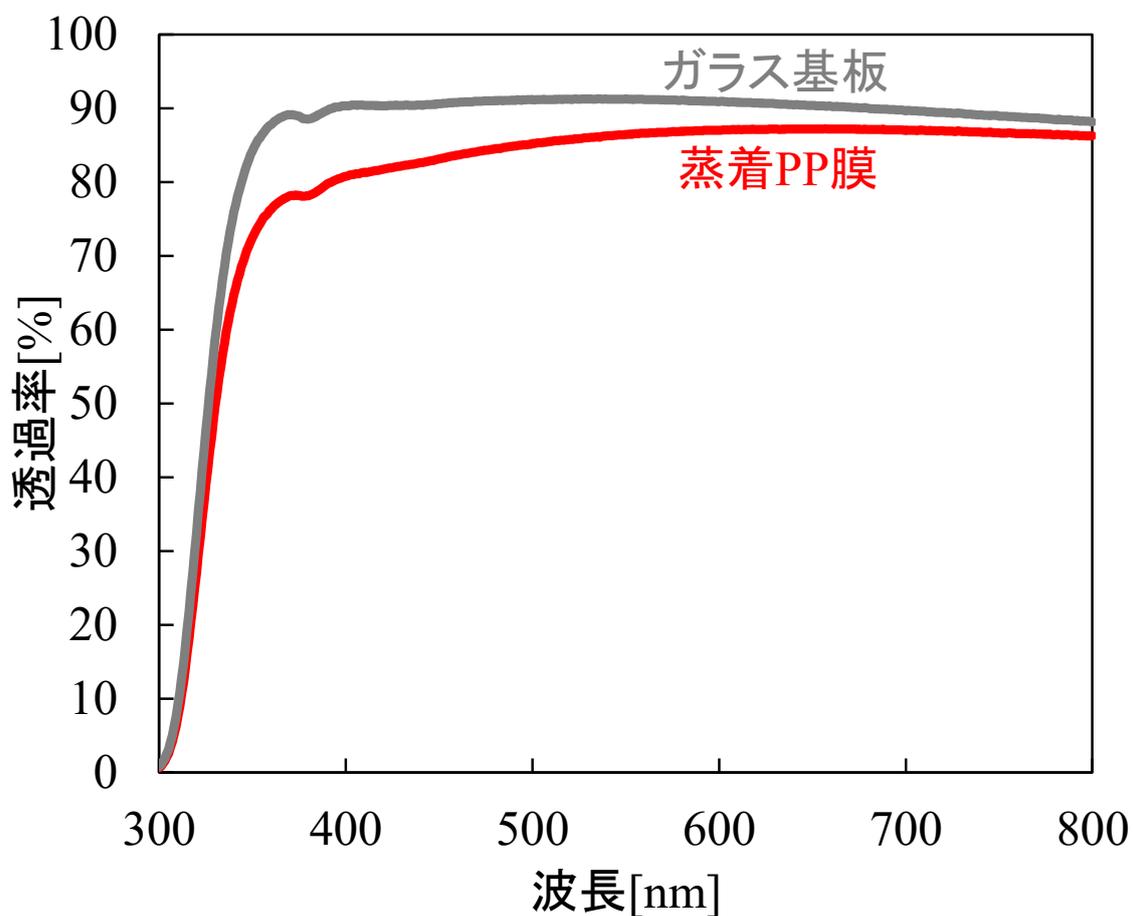


図 2.1.2-1 ガラス基板上に真空蒸着により形成した PP を原材料とした薄膜の透過率

2.2 PTFE を用いた有機薄膜の光学特性

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) はフッ素系樹脂であり，白色の高分子材料である．PTFE の構造式を図 2.2-1 に示す．真空蒸着やスパッタリングなどの物理気相蒸着法により PTFE を使用したごく薄いフッ素樹脂膜（薄膜）を形成することが可能である²⁻²⁻²⁻⁵⁾．

ここでは抵抗加熱型の真空蒸着装置を使用して PTFE をガラス基板上に成膜するとどのような光学特性を示すのかを調べた．

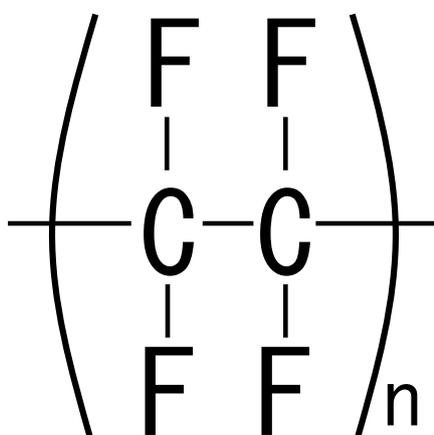


図 2.2-1 PTFE の構造式

2.2.1 真空蒸着による PTFE 薄膜の成膜方法

PTFE の成膜には前述した PP の成膜と同様の抵抗加熱型真空蒸着装置 (HUS-5GB, 日立) を使用した. PP の成膜ではタングステン製のボートを使用した. PTFE の場合には図 2.2.1-1 に示すようなタングステンワイヤーにアルミナコートがされたバスケット型のるつぼ (フルウチ化学, New BR-4) を使用し, その中に約 3 mm 角の PTFE ペレットを 1 g 入れて成膜を行った. るつぼの上方に基板としてスライドガラス (76×26 mm, 厚さ 2 mm) を設置した. スライドガラスは超音波洗浄器を使用してアセトン洗浄を行った. 真空蒸着装置のチャンバー内を 1.0×10^{-2} Pa まで排気した後, るつぼに電流を流し加熱した. 電流 15 アンペア (A) で成膜するとき, るつぼと基板の距離を 70 mm として, 成膜中のチャンバー内の圧力は約 1.0×10^{-1} Pa (ほぼ一定) に保った. 電流 20 A で成膜するとき, るつぼと基板の距離を 40 mm として, 成膜中のチャンバー内の圧力は約 67 Pa (ほぼ一定) に保った.



図 2.2.1-1 PTFE のバルク材とるつぼ

成膜中のるつぼ内の温度は K 型熱電対を使用して、測定をした。成膜後のスライドガラスは PP 膜のときと同様に、可視分光光度計 (UV-2450, 島津) を使用して波長範囲 300~800 nm で透過率を測定した。元素組成と化学結合状態は X 線光電子分光 (XPS: X-ray photo electron spectroscopy, アルバック・ファイ, Quantum2000) で測定した。膜厚は、走査型プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscope, 島津, SPM-9700) で測定したガラス基板上の膜の高さから求めた。薄膜の結晶構造は X 線回折装置 (XRD: X-ray Diffraction, 島津, XRD-6100) で測定した。特性 X 線は $\text{CuK}\alpha$ 線を使用し 40 kV, 30 mA で測定した。スキャン角度は 10~80° で 0.01° のステップで行った。

2.2.2 真空蒸着による PTFE 薄膜の光学特性

図 2.2.2-1 に電流 15 A と 20 A で成膜を行ったときの、るつぼ内の温度変化を示す。温度は 15 A よりも 20 A の方が高くなった。温度上昇は 20 A では約 810°C, 15 A では約 530°C で飽和した。PTFE 薄膜の成膜はるつぼ内の温度が飽和してから行った。PTFE 薄膜はるつぼ内の温度が飽和する前にはほとんど成膜されなかった。

図 2.2.2-2 にガラス基板上に (a) 電流 15 A, 基板間距離 70 mm と (b) 電流 20 A, 基板間距離 40 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜を撮影したものを示す。どちらの薄膜も膜厚は 100 nm である。電流 15 A で形成したものは透明だが、電流 20 A で形成したものは透明ではなく、白色の薄膜が成膜されていることがわかる。

ここでは膜厚の異なる 2 種類の薄膜を使用した。結晶構造の測定には PTFE 薄膜の膜厚が 6.3 μm のものを使用し、光学特性の測定には 100 nm のものを使用した。

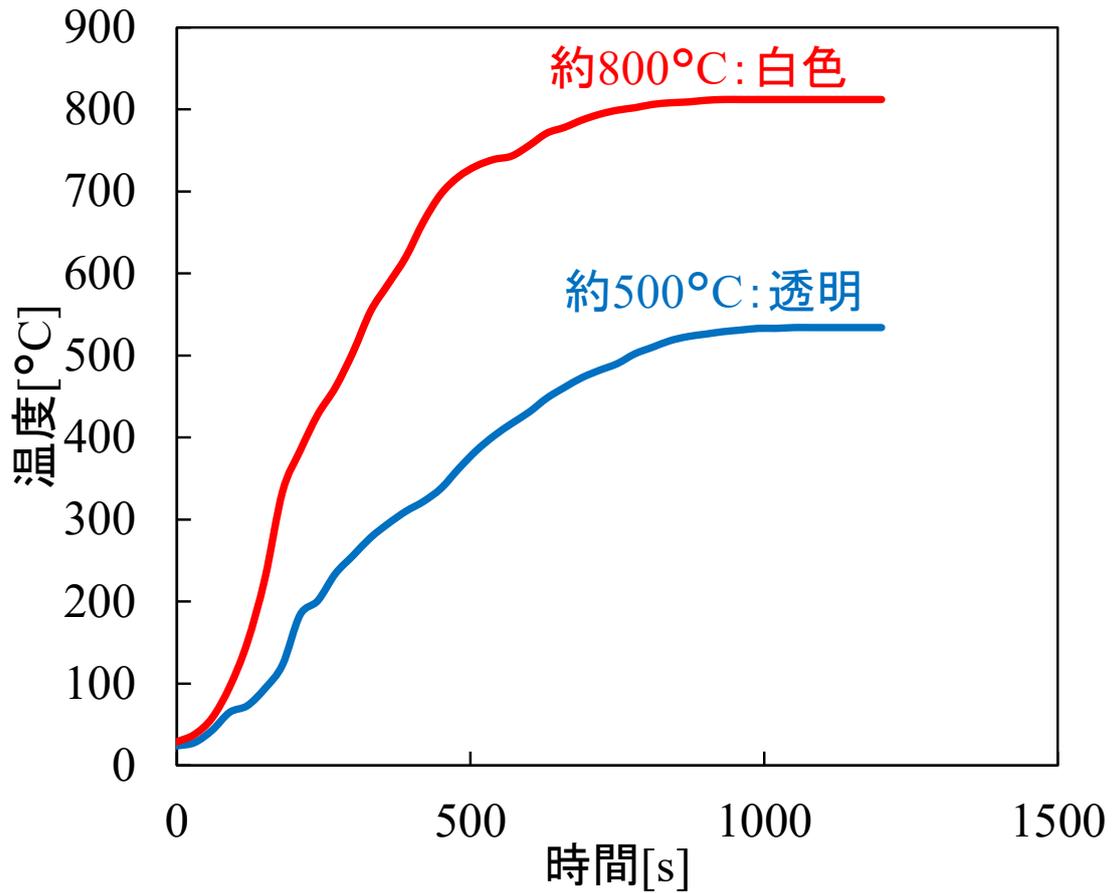


図 2.2.2-1 成膜中のるつぼ内の温度²⁻¹⁾

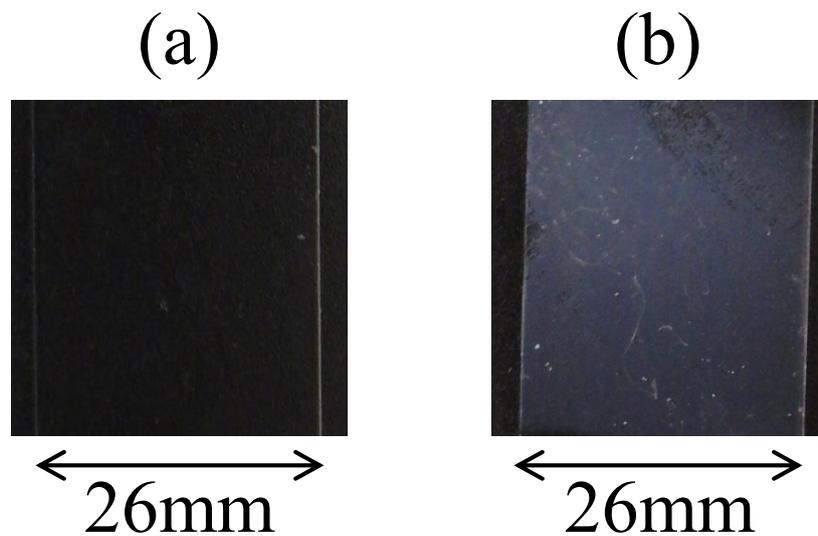


図 2.2.2-2 ガラス基板の上に(a)電流 15 A, 距離 70 mm と(b)電流 20 A, 距離 40 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜

図 2.2.2-3 にガラス基板上に電流 15 A, 基板間距離 70 mm と電流 20 A, 基板間距離 40 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜とガラス基板の可視光光線透過率を示す. ガラス基板上に電流 15 A で薄膜を形成したものは, 元のガラス基板よりも透過率が向上したが, 電流 20 A で薄膜を形成したものは, 元のガラス基板よりも透過率が低下した.

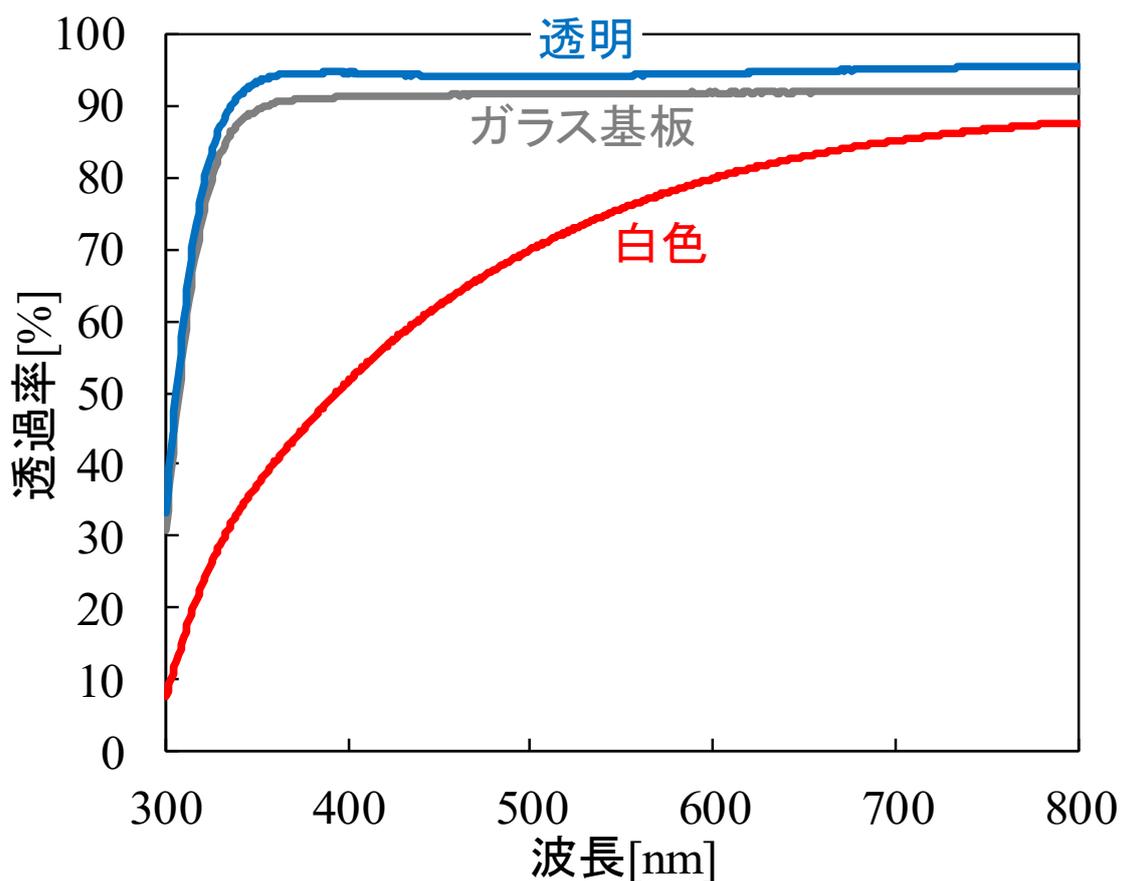


図 2.2.2-3 ガラス基板上に電流 15 A, 距離 70 mm と電流 20 A, 距離 40 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜とガラス基板の可視光光線透過率²⁻¹⁾

XPS で測定した真空蒸着 PTFE 薄膜の元素組成を表 2.2.2-1 に、またスペクトルを図 2.2.2-4 および図 2.2.2-5 に示す。図 2.2.2-4 は電流 15 A、基板間距離 70 mm で形成したものの、図 2.2.2-5 は電流 20 A、基板間距離 40 mm で形成したものであり、それぞれ(a)C1s と(b)F1s スペクトルである。電流 15 A、基板間距離 70 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜と電流 20 A、基板間距離 40 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜の C1s および F1s スペクトルはほとんど一致した。加えて XPS による元素組成について炭素とフッ素の比 (F/C) はどちらの薄膜でも 2.1 であった。PTFE の理論組成は C:F=1:2 であり、真空蒸着により形成した PTFE 薄膜はバルク材の PTFE とほぼ同じであると考えられる。

表 2.2.2-1 真空蒸着 PTFE 薄膜の元素組成

C	O	F
32	0	68

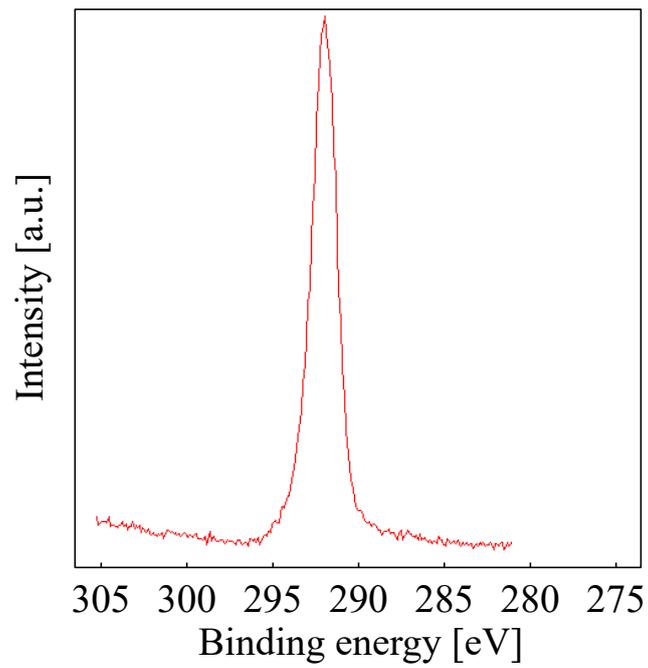
(atomic %)

第 1 章の緒言でスパッタリングにより形成した PTFE 薄膜の光学的特性は可視光領域で透明であり、PTFE 薄膜を PET フィルムなどの透明な基板上に成膜することにより PET フィルムの透明性が向上することを報告していると述べた。

また、高周波スパッタリングにより PTFE を原材料として形成した薄膜の C1sXPS スペクトルは、 $-CF_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF$ 、 $-C-CF$ などの結合状態が存在し²⁻⁶⁾、バルク材とは異なる構造である。図 2.2.2-6 に(a)スパッタリング PTFE 薄膜と(b)電流 15 A、基板間距離 70 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜の C1sXPS スペクトルを示す。スパッタリングにより成膜を行うと、プラズマ中で高分子鎖の乖離と再結合が起こり元の材料とは異なった化学構造の薄膜が形成される。

PTFE を原材料として真空蒸着で形成した薄膜は、成膜条件により白色と透明のものが得られるがその化学構造はほぼ同一であった。一方で、スパッタリングにより PTFE を原材料として形成した薄膜は透明であり、その薄膜の化学構造は元の材料とは異なったものが形成される。これらのことから元素組成と化学結合状態は薄膜の透明性には大きな影響を与えないと考えられる。

(a)



(b)

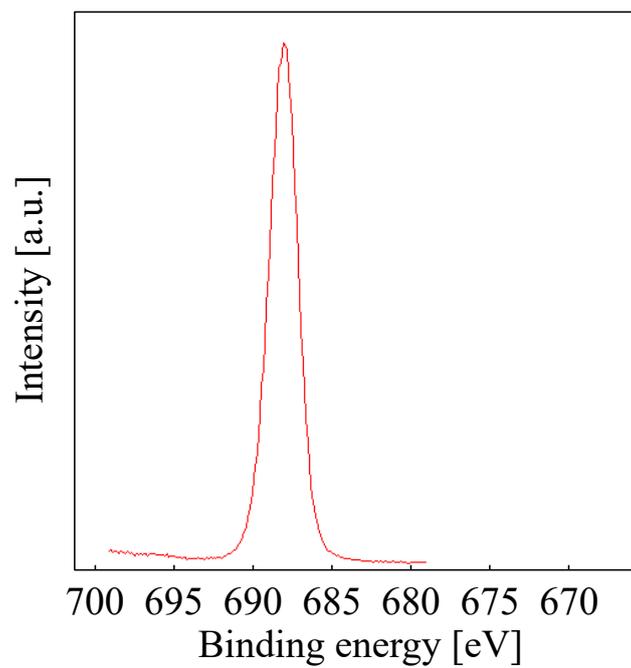
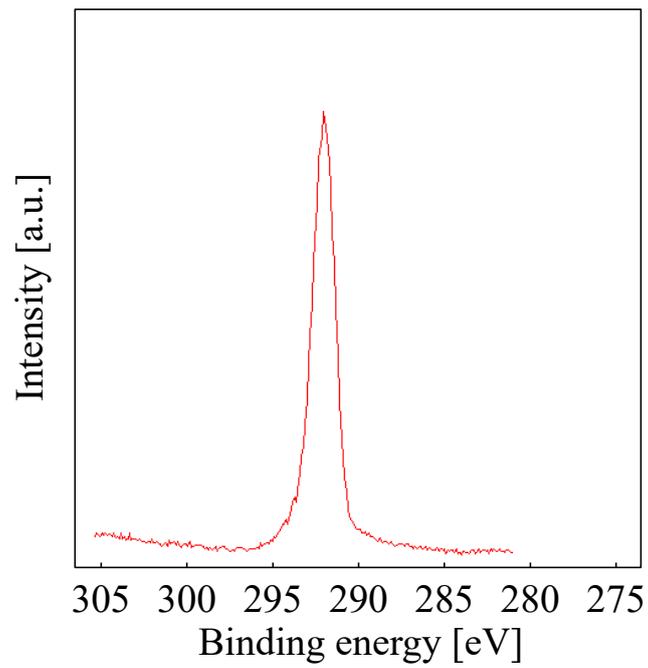


図 2.2.2-4 XPS で測定した電流 15 A, 距離 70 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜の(a)C1s と(b)F1s スペクトル²⁻¹⁾

(a)



(b)

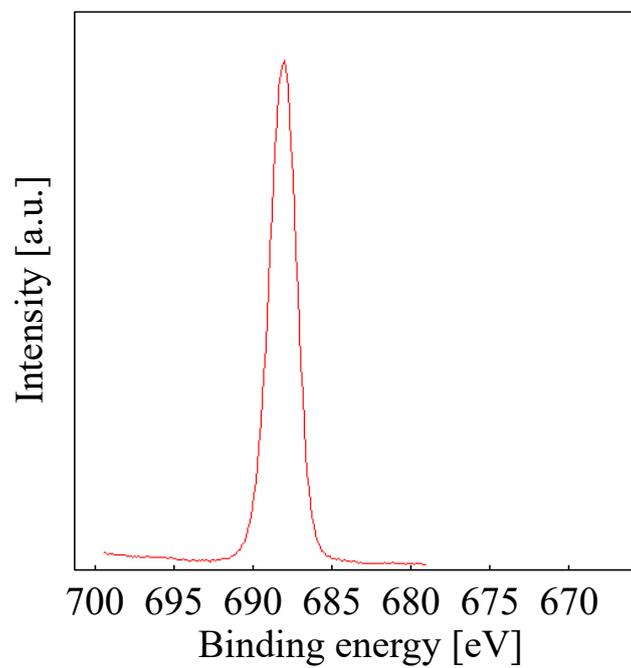


図 2.2.2-5 XPS で測定した電流 20 A, 距離 40 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜の(a)C1s と(b)F1s スペクトル²⁻¹⁾

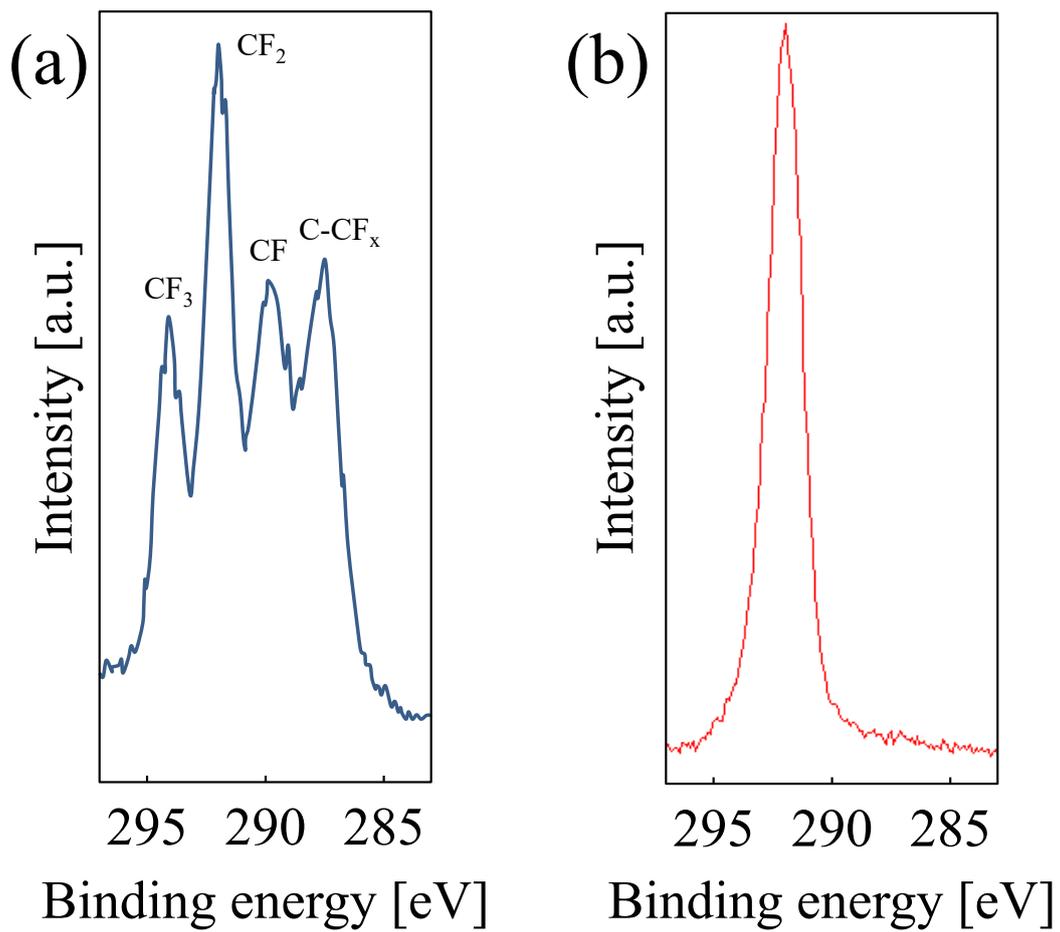


図 2.2.2-6 (a)スパッタリング PTFE 薄膜²⁻⁶⁾と(b)電流 15 A, 基板間距離 70 mm
で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜²⁻¹⁾の C1sXPS スペクトル

図 2.2.2-7 にそれぞれ(a)スライドガラス, (b)スピコート PTFE 薄膜, (c)電流 20 A, 距離 40 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜, (d)電流 15 A, 距離 70 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜の XRD スペクトルを示す. スピコートによる成膜は PTFE 分散液 (ダイキン工業, ポリフロン PTFE D-1E) を基板上に滴下し高速回転させ, その後 250°C で焼成を行い, 薄膜を形成した. これをバルク材の PTFE とした.

表 2.2.2-2 に PTFE 薄膜の結晶性と色の関係を示す. XRD スペクトルを見ると非晶質である(a)スライドガラスではピークは見られない. 白色である(c)電流 20 A, 基板間距離 40 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜は(b)スピコート PTFE 薄膜と同様にピークが見られ結晶構造であった. しかしながら, 透明である(d)電流 15 A, 基板間距離 70 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜はピークが見られるが小さく, 非晶質であるガラス基板と類似のスペクトルであり, 微結晶構造であると考えられる. スパッタリングにより形成した PTFE 薄膜は透明であり, その構造は非晶質²⁻⁷⁾であると過去に報告されている. これらの結果から結晶構造が PTFE 薄膜の透明性を左右する 1 つの要因であると考えられる.

(a)

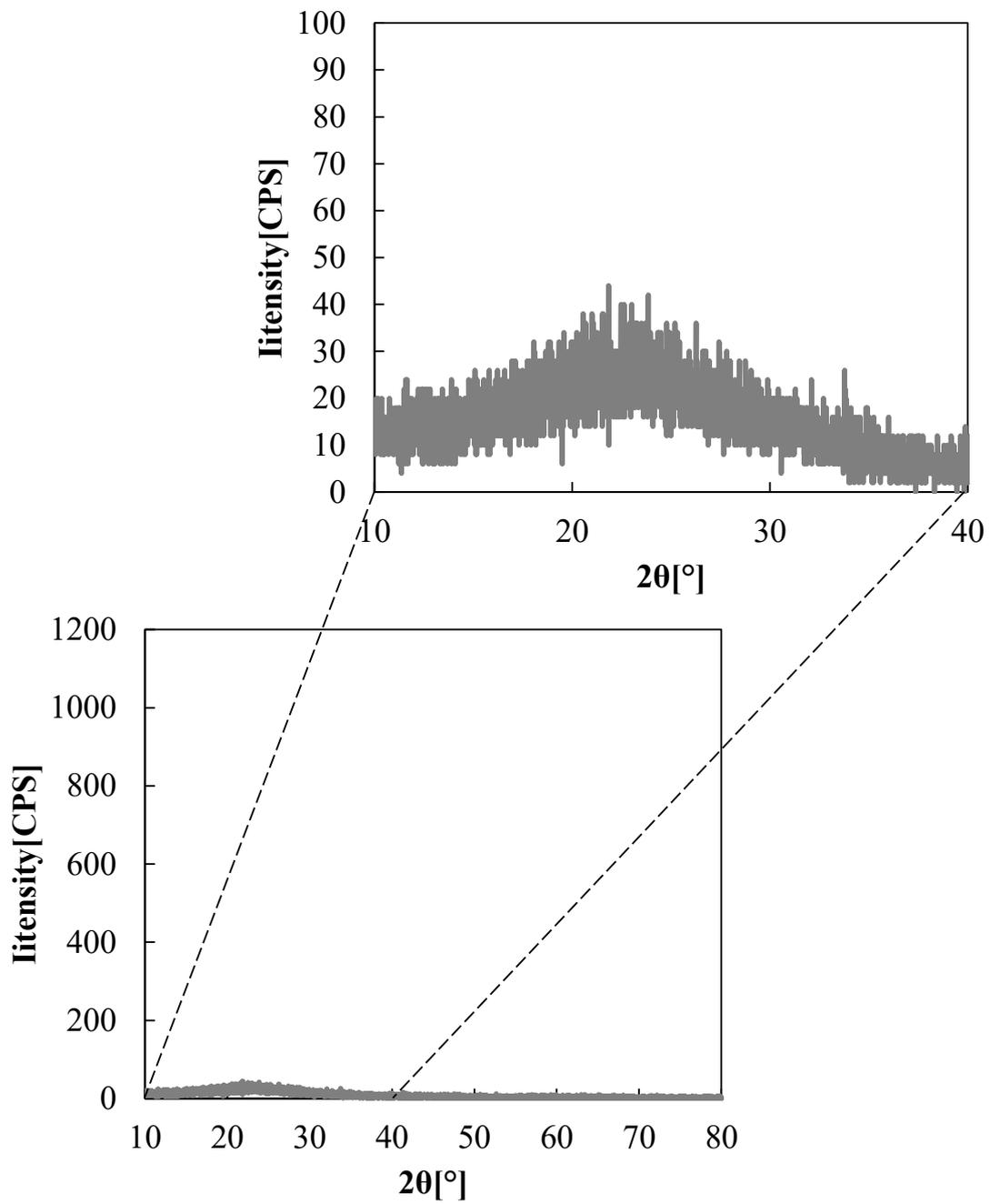


図 2.2.2-7 (a)スライドガラス, (b)スピコート PTFE 薄膜, (c)電流 20 A, 距離 40 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜, (d)電流 15 A, 距離 70 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜の XRD スペクトル²⁻¹⁾

(b)

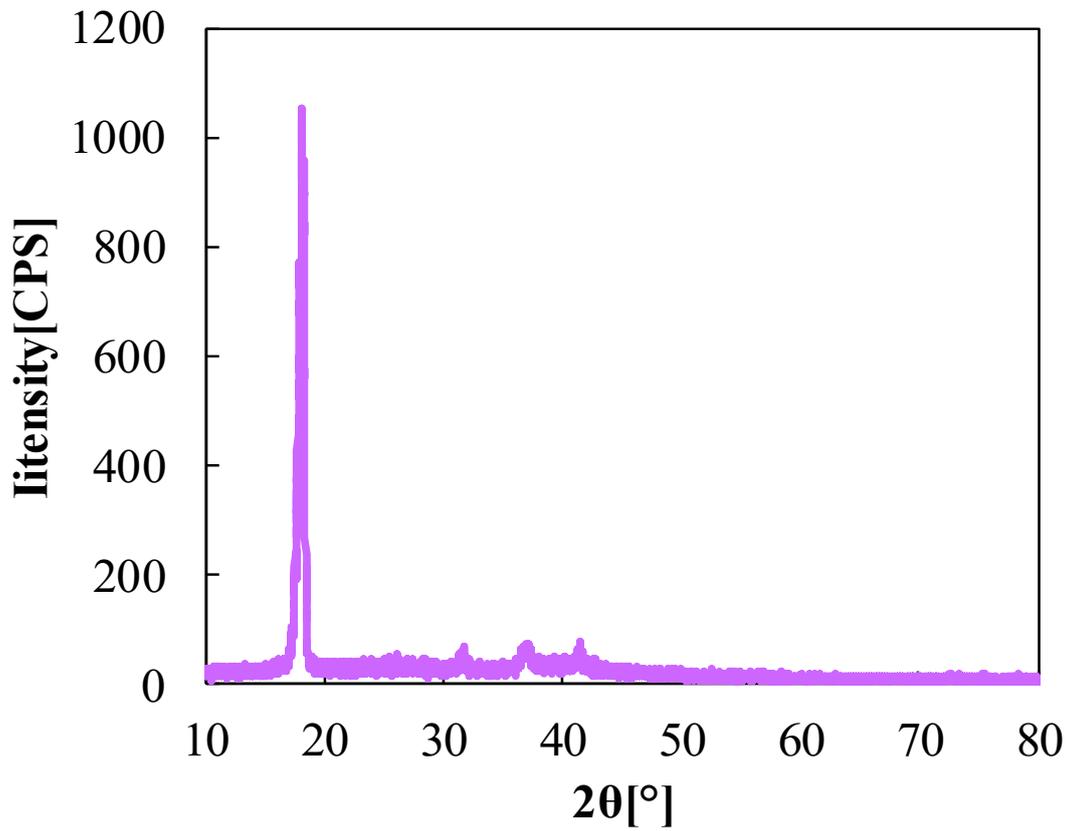


図 2.2.2-7 (a)スライドガラス, (b)スピコート PTFE 薄膜, (c)電流 20 A, 距離 40 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜, (d)電流 15 A, 距離 70 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜の XRD スペクトル²⁻¹⁾ (続き)

(c)

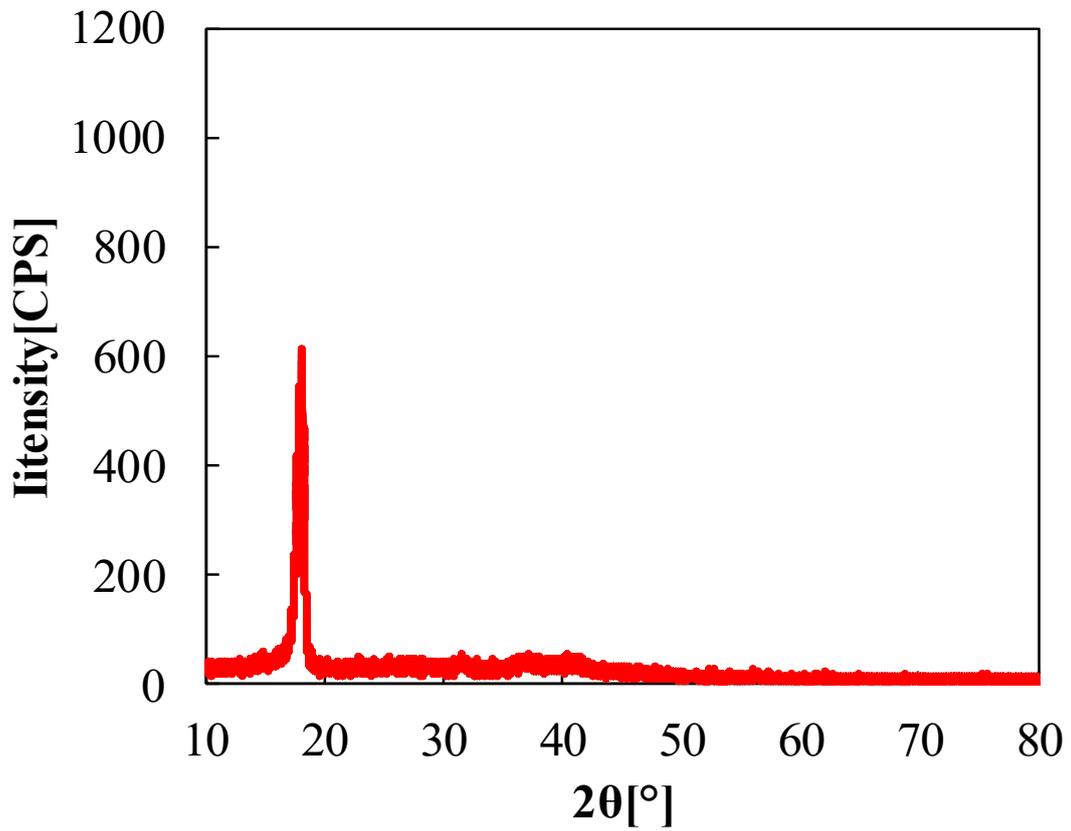


図 2.2.2-7 (a)スライドガラス, (b)スピンコート PTFE 薄膜, (c)電流 20 A, 距離 40 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜, (d)電流 15 A, 距離 70 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜の XRD スペクトル²⁻¹⁾ (続き)

(d)

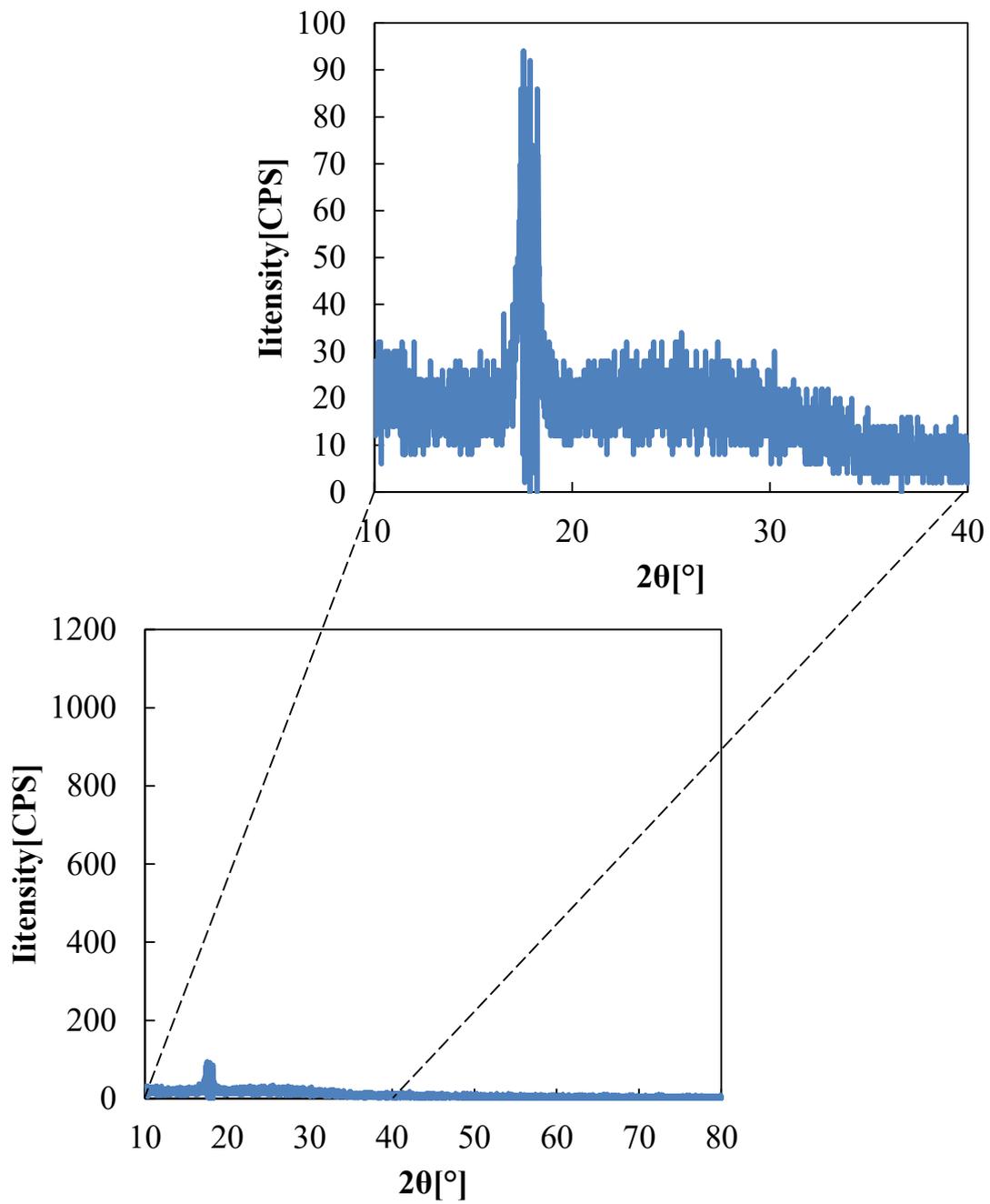


図 2.2.2-7 (a)スライドガラス, (b)スピンコート PTFE 薄膜, (c)電流 20 A, 距離 40 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜, (d)電流 15 A, 距離 70 mm で形成した真空蒸着 PTFE 薄膜の XRD スペクトル²⁻¹⁾ (続き)

表 2.2.2-2 PTFE 薄膜の結晶性と色の関係

薄膜	色	結晶性
バルク材	白色	結晶構造
真空蒸着	白色	結晶構造
真空蒸着	透明	微結晶構造
スパッタ膜	透明	非晶質 ²⁻⁷⁾

参考文献

- 2-1) Y. Ohnishi, R. Kita, K. Tsuchiya, S. Iwamori: Jpn. J. Appl. Phys., **55**, 02BB04 (2016)
- 2-2) Y. Yamada, T. Kurobe: Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 5090-5094 (1993)
- 2-3) H. Biederman: Vacuum, **59**, 594-599 (2000)
- 2-4) H. Biederman, M. Zeuner, J. Zalman, P. Bilkova, V. Stelmasuk, A. Boldyreva: Thin Solid Films, **392**, 208-213 (2001)
- 2-5) V. Stelmashuk, H. Biederman, D. Slavínská, J. Zemek, M. Trchová: Vacuum, **77**, 131-137 (2005)
- 2-6) S. Seino, Y. Nagai, M. Kobayashi, S. Iwamori, K. Noda: Jpn. J. Appl. Phys., **52**, 05DA01 (2013)
- 2-7) S. Iwamori, K. Noda: Mater. Lett., **66**, 349-352 (2012)

第 3 章

スパッタリングにより形成した有機薄膜 [PTFE および ポリエチレンテレフタレート (PET)]の揮発性有機化合物 (VOC) ガス吸着特性

本章ではスパッタリングにより形成した PTFE 薄膜および PET 薄膜の VOC ガス吸着特性について述べる。

3.1 背景

第 1 章の緒言において、PTFE を原材料としてスパッタリングにより形成した薄膜の光学特性について述べた。第 3 章では揮発性有機化合物 (VOC: Volatile Organic Compounds) のガス検知膜としてスパッタリングにより形成した PTFE およびポリエチレンテレフタレート [PET: poly(ethylene terephthalate)] 膜を用いた水晶微小天秤法による VOC ガス吸着特性^{3-1,3-2)}について述べる。

工場の塗装工程などで使用されるラッカー、シンナーおよび塗料用溶剤に含まれる VOC が作業員の健康被害を及ぼすことが問題となっている。このような VOC の高感度の検出方法は工場作業員の健康被害を防止する上でも必要とされており、水晶振動子を用いた水晶微小天秤 (QCM: Quartz Crystal Microbalance) 法も有効な手法のひとつである。

QCM を利用した VOC の検出に関して、いくつかの研究がすでに報告されている^{3-3~3-11)}。QCM 電極上に有機薄膜を形成したセンサに関する研究は、アクリル系の高分子を使用した例^{3-3,3-4)}やポリアニリンを使用したトリメチルアミンセンサの例³⁻⁵⁾が報告されている。また、QCM 上にスピコートによる PET 膜を利用したモルキュラーインプリンティング法によりナノ構造を付加したセンサが報告されている³⁻⁶⁾。空間中における VOC などの微量ガスを高感度で検出する方法として、Fine らは金属酸化物半導体によるガスセンサを概説しており、この中で二酸化スズを用いた一酸化炭素ガスの感度は 10 ppm であると報告している³⁻¹²⁾。ガス種にもよるが、1~10 ppm 以下の VOC 濃度を検知できるセンサが望まれる。また、吉田と齋藤はセンサ電極をくし型構造とする半導体ガ

スセンサを用いることにより検知ガスの選択性を向上させることが可能であることを報告している³⁻¹³。QCM の場合も、その大きさや形状によって水晶振動子の固有周波数が変わり、高い固有振動数を有する QCM を使用することで高感度化が図れる点で他の手法よりも都合がよい。また QCM では電極上の薄膜に特定のガスのみを吸着させるための分子認識膜をコーティングすることでガスに対する選択性ももたせることもできるため³⁻¹⁴、本研究では QCM を用いて VOC の吸着特性について検討を行った。

3.2 スパッタリングにより形成した PTFE 薄膜

これまでにポリイミドやフッ素系有機薄膜を水晶振動子上に形成し、VOC に対する吸着特性が検討されている^{3-1,3-15~3-19}). たとえばスパッタリングによりポリイミドをターゲットとして QCM の金電極上に形成した有機薄膜を使用し、水、エタノール、サリチル酸メチル、アセトアルデヒド、トルエン、アセトンを用いて吸着実験を行ったところ、VOC の分子量が大きくなるにつれて吸着分子数は少なくなることが明らかになっている³⁻¹⁷).

3.2 ではスパッタリングにより形成した PTFE 薄膜の VOC、特に低分子量アルコールの吸着特性をスピコートにより形成した PTFE 薄膜と比較しながら調べた。さらに比較としてフッ素を含まないポリマーとしてエンジニアリングプラスチックである PET 薄膜をスパッタリングにより形成し、その VOC 吸着特性も調べた。

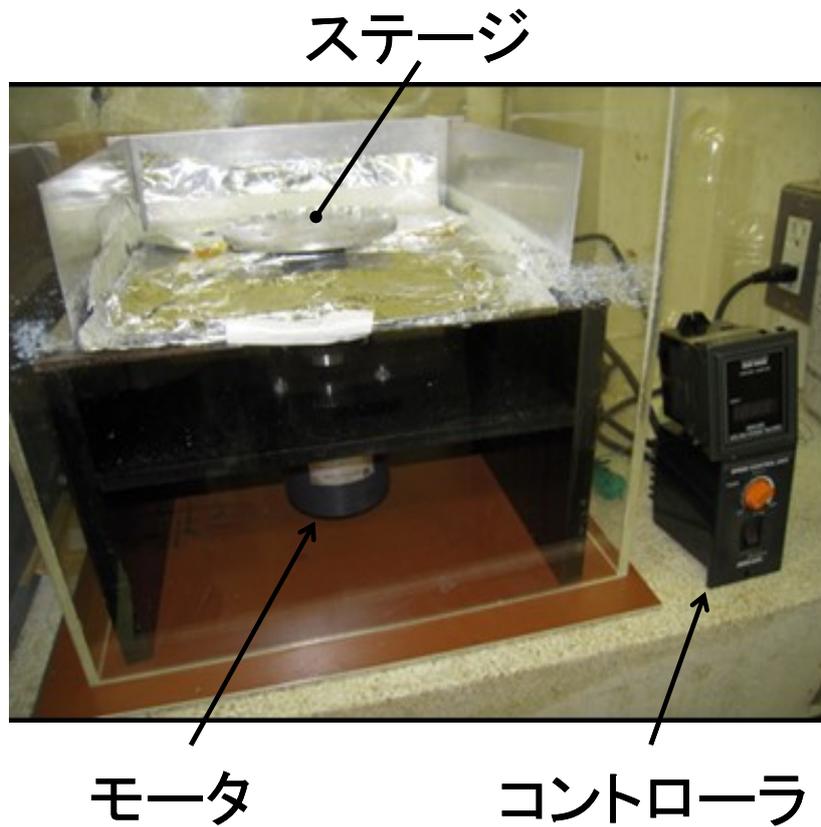
高周波スパッタリングとスピコートにより QCM 電極上に形成した PTFE 薄膜のアルコールやアセトンのような低分子量 VOC の吸着特性を調べた。

3.2.1 PTFE 薄膜の VOC 吸着実験

スパッタ PTFE 薄膜は高周波スパッタリング装置 (アルバック機工, RFS-200) を用いて PTFE の板 (Teflon[®], DuPont., USA, 直径 80 mm, 厚さ 5 mm) をターゲットに使い成膜を行った。スピコートによる成膜は図 3.2.1-1(a)に示す装置を使用し、図 3.2.1-1(b)のように PTFE 分散液 (ダイキン工業, ポリフロン PTFE D-1E) を基板上に滴下し高速回転させ、その後焼成を行い、薄膜を形成した。これらの方法を使用して薄膜を QCM の金電極とスライドガラス (76×26 mm, 厚さ 2 mm) 上に形成した。水晶振動子は図 3.2.1-2 に示す AT-cut 素子を使用し、その固有周波数は 9 MHz³⁻²⁰)である。

スパッタ PTFE 薄膜は、チャンバー内を 1.0×10^{-2} Pa まで排気し、アルゴンガスを導入した後、チャンバー内の圧力はメインバルブを調整し、3.4 Pa まで上昇させ、印可電力 50 W で 20 min 間、成膜することで形成した。

(a)



(b)

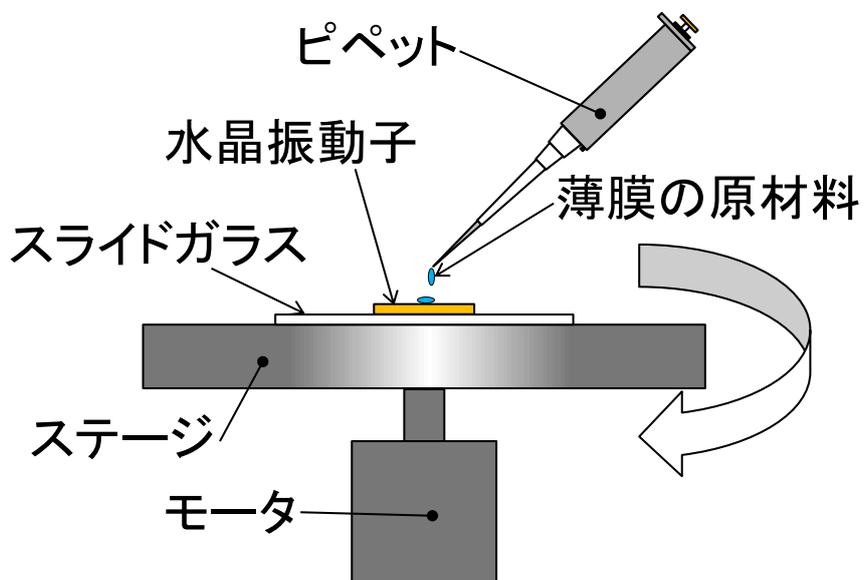


図 3.2.1-1 (a)スピコート装置の外観と(b)装置の構成



図 3.2.1-2 水晶振動子（1円硬貨との比較）

スピコート薄膜に使用した PTFE 分散液は、PTFE の粒径は $0.2\sim 0.4\ \mu\text{m}$ で蒸留水に分散されているものを使用した。スピコート装置に水晶振動子を設置し、PTFE 分散液を $50\ \mu\text{L}$ 滴下し、30 秒間回転させて薄膜を形成し、その後 250°C で 30 min 間焼成した。

成膜したスパッタ PTFE 薄膜とスピコート薄膜の表面は SPM で観察した。

水晶振動子の金電極上に形成した PTFE 薄膜の成膜量は QCM により求められる。薄膜を形成することにより水晶振動子の周波数変化が起こり、その結果をまとめると表 3.2.1-1 のようになる。薄膜の吸着特性は QCM 装置でメタノール、エタノール、1-プロパノール、アセトンを使用して評価した。図 3.2.1-3 に QCM を使用したガス吸着特性評価装置の概要図を示す。ガス吸着特性評価は図 3.2.1-4 に示すような手順で行った。図 3.2.1-3 に示すように乾燥窒素はキャリアガスとして供給される。VOC をガス洗浄瓶に滴下後それぞれの温度で 5 min 間保ち、その後、乾燥窒素をガス洗浄瓶に $100\ \text{mL}/\text{min}$ で供給する。実験中は温度を一定に保つために、恒温槽（SH-220、タバイエスペック）内で行った。測定中は QCM 装置を $20,30,40\pm 1^\circ\text{C}$ に保った。ガス濃度は（株）ガステック製検知管（各試薬用）を用いて図 3.2.1-5 のように測定し、求めた。

表 3.2.1-1 実験条件³⁻¹⁾

PTFE 薄膜	成膜量[ng]
スパッタリング薄膜	15415
スピコート薄膜	16441

測定条件	
キャリアガス (N ₂) [mL/min]	<u>100</u>
VOC 滴下量[μL]	25,50, <u>100</u> ,200
測定温度[°C]	<u>20</u> ,30,40

下線：標準条件

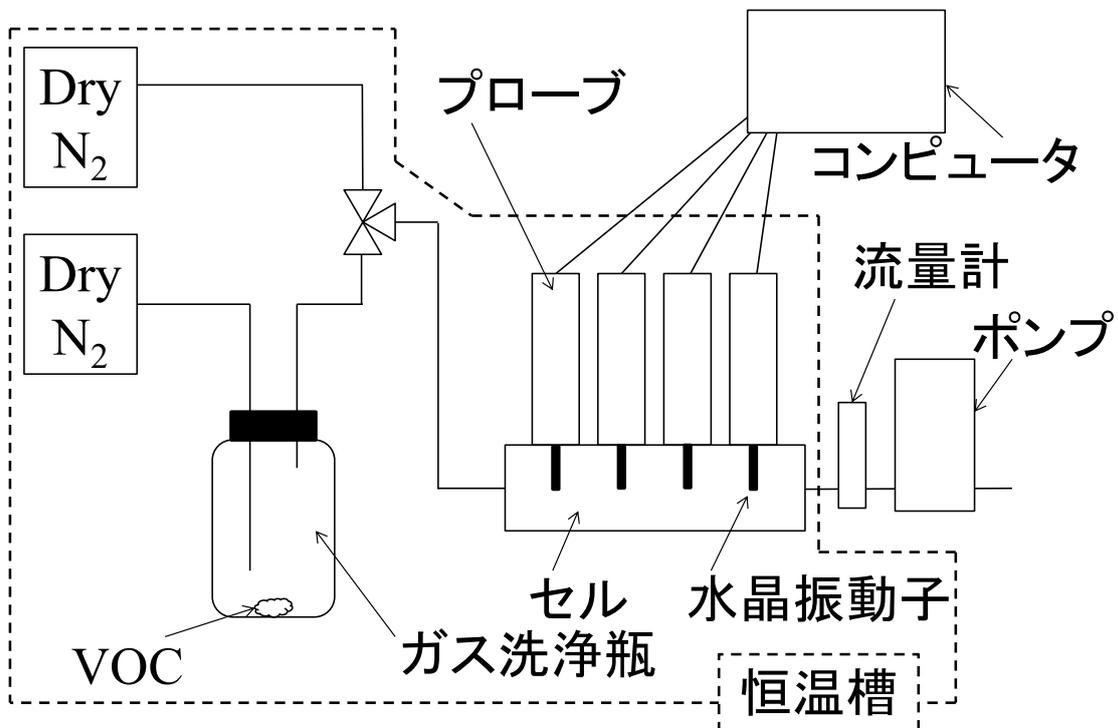


図 3.2.1-3 QCM を使用したガス吸着特性評価装置の概要図³⁻¹⁾



図 3.2.1-4 ガス吸着特性評価手順



図 3.2.1-5 ガス濃度測定方法

この実験では、QCM 金電極上に形成された薄膜へのガス吸着による質量の変化は周波数変化として示される。ここで、水晶振動子の質量変化 Δm は、Sauerbrey の式³⁻²¹⁾で表される。

$$\Delta f = - \frac{\Delta m \times F^2}{N \times S \times \rho} \dots \dots \dots \text{(式 3.2.1-1)}$$

Δf は周波数変化、 F は水晶振動子の基本周波数、 N は振動特性 (167 cm · kHz for AT cut)、 S は表面積、 ρ は密度 (2.65 g/cm³) である。Sauerbrey の式 (式 3.2.1-1) から使用した QCM は周波数変化 1 Hz が質量変化 1 ng に相当することがわかり、この関係式を利用して薄膜の形成重量や VOC 吸着による質量変化を周波数変化で表した。VOC の吸着量は単位膜重量当たりの吸着量に換算して求め、 $\mu \text{ mol/g-thin film}$ で表した。

図 3.2.1-6 にこの実験で行った高周波スパッタリングにより形成した PTFE 薄膜の代表的なメタノールの吸着・脱離プロファイルを示す。吸着量は吸着過程

の飽和したところとした³⁻²²⁾.

これら薄膜の吸着量をそれぞれの VOC で測定した. 吸着量測定は少なくとも 3 回ずつ行い, その平均値を使用した. 吸着・脱離プロファイルは十分に脱離を行えば繰り返し測定してもほとんど変わらないことを確かめた. これらの薄膜は VOC に暴露されても安定していることを示している.

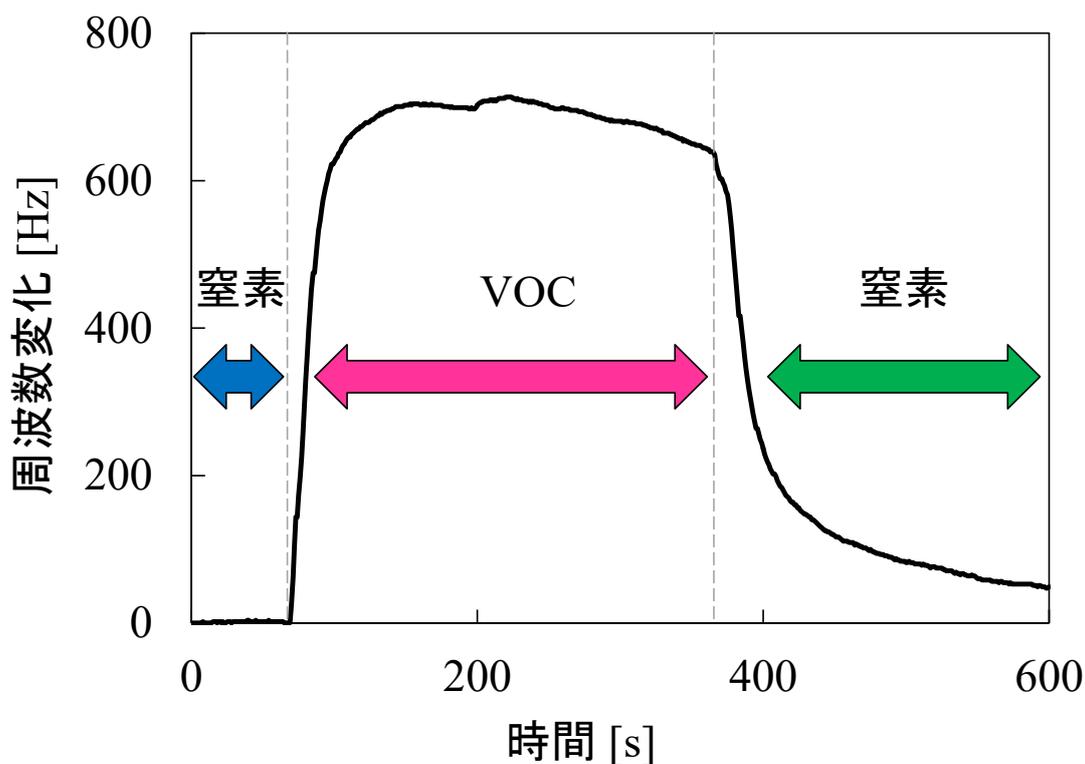
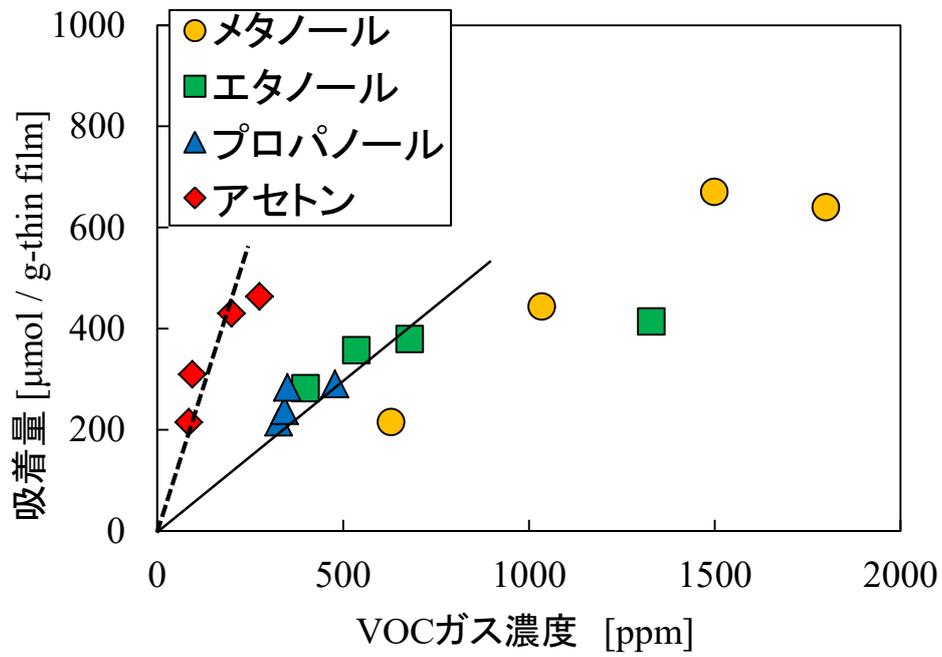


図 3.2.1-6 高周波スパッタリングにより形成した PTFE 薄膜の代表的なメタノールの吸着・脱離プロファイル³⁻¹⁾

3.2.2 VOC ガス吸着と脱離速度

図 3.2.2-1 は VOC 濃度ごとの吸着量を示す. 図 3.2.2-1 の(a)と(b)はそれぞれ高周波スパッタリングとスピコートにより QCM 金電極上に形成した PTFE 薄膜の 20°Cでのガス吸着量を示し, 吸着量は単位膜重量あたりの吸着ガス分子量で記した.

(a)



(b)

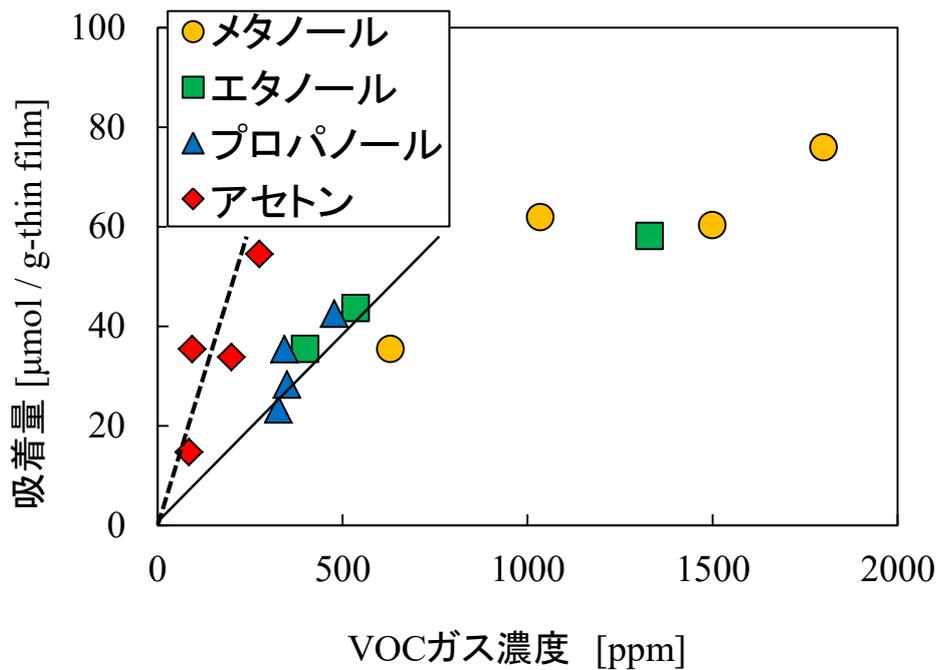


図 3.2.2-1 20°Cでの(a)高周波スパッタリングと(b)スピコートにより QCM 金電極上に形成した PTFE 薄膜のガス濃度を変化させたときの吸着量³⁻¹⁾

薄膜のメタノール、エタノール、1-プロパノール、アセトンの吸着特性を評価すると、吸着量はVOC濃度が上昇するとともに上昇した。高周波スパッタリングにより QCM 上に形成した薄膜の吸着量はスピコートにより形成した薄膜よりも高かった。表 3.2.2-1 は低濃度での VOC の吸着感度を示す。どちらの薄膜でも、これらアルコールの感度は同程度であった。しかしアセトンに対する感度はそれらアルコールよりも高かった。すでに高周波スパッタリングとスピコートにより形成した PTFE 薄膜の分子構造は大きく異なることを報告している³⁻²³⁾。高周波スパッタにより形成した PTFE 薄膜の分子構造は高い吸着特性に影響を与えると考えられる。

表 3.2.2-1 低濃度での VOC の吸着感度³⁻¹⁾

	吸着感度 [μ mol / g-thin film / ppm]	
	アルコール	アセトン
高周波スパッタリング 薄膜	0.58	2.2
スピコート 薄膜	0.078	0.2

測定環境温度を変化させて、これら VOC の吸着量を評価した。それぞれの洗浄ビンに滴下した VOC の量は $100\mu\text{L}$ である。セル内の VOC ガスの濃度はガス検知管で測定した。図 3.2.2-2 はセル内の VOC ガスの濃度を示す。アルコールのガス濃度は分子の大きさが小さくなるとともに上昇した。メタノール、エタノール、1-プロパノールの 25°C での蒸気圧を考慮すると、それぞれ 130,60,20 mmHg であり、すべての VOC ガス濃度は測定環境温度が上昇すると高くなることがわかった。

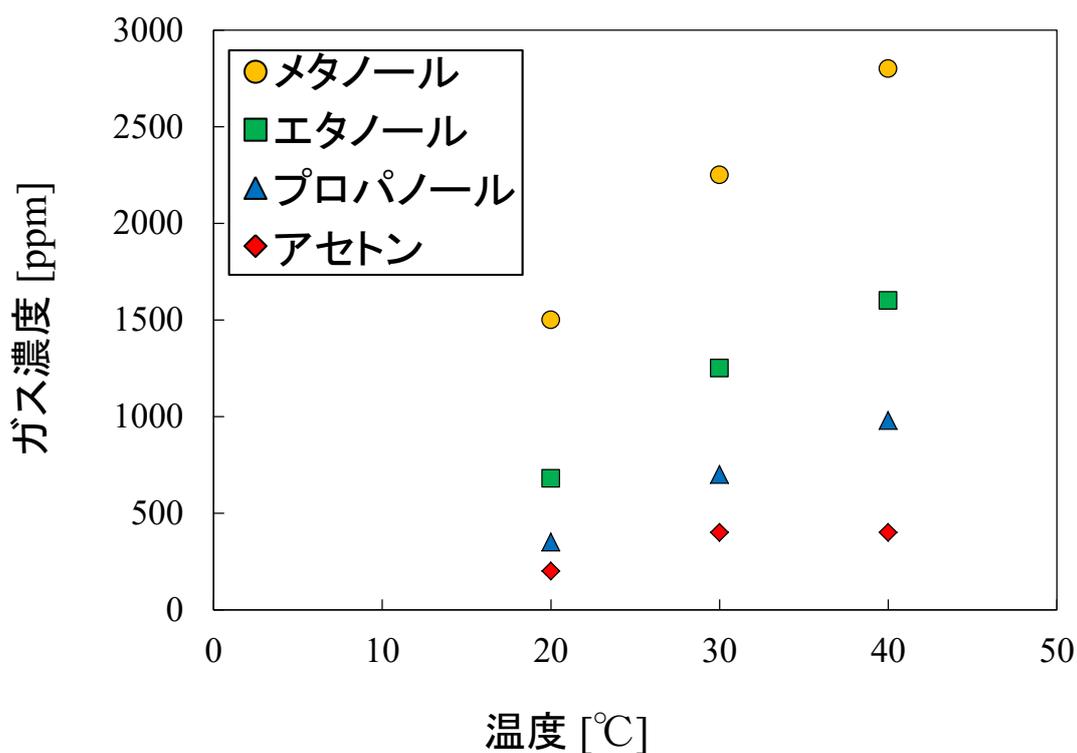
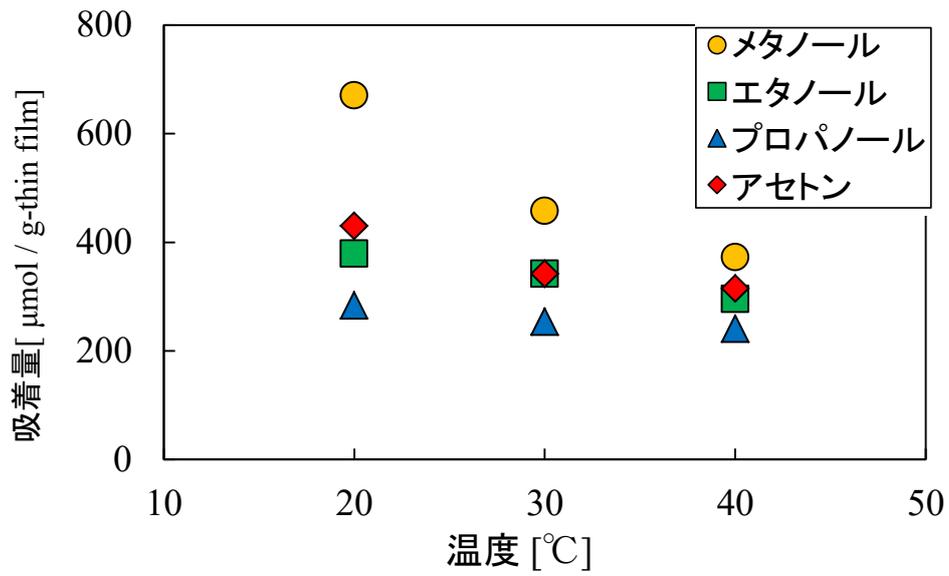


図 3.2.2-2 温度を変えたときのセル内の VOC ガスの濃度³⁻¹⁾

しかし、図 3.2.2-3(a)および(b)のようにスパッタリングおよびスピンコートにより成膜した両薄膜において、温度が上昇すると VOC の吸着量は減少することがわかった。

図 3.2.2-4 の(a)と(b)はそれぞれ(a)高周波スパッタリングと(b)スピンコートにより形成した薄膜の吸着速度を示している。吸着速度は乾燥窒素をキャリアガスとしてガス洗浄ビンに供給した後の 10 秒間の平均吸着量変化により計算した。吸着速度は両方の薄膜で温度が高くなると減少した。VOC の吸着と脱離は薄膜内の平衡反応で、脱離速度が吸着速度よりも高くなったためであると考えられる。

(a)



(b)

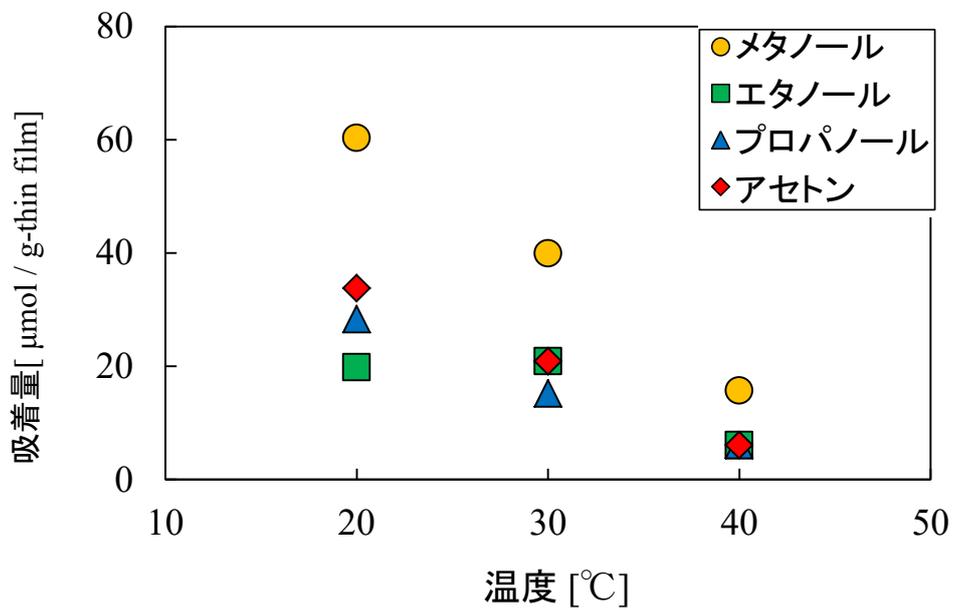
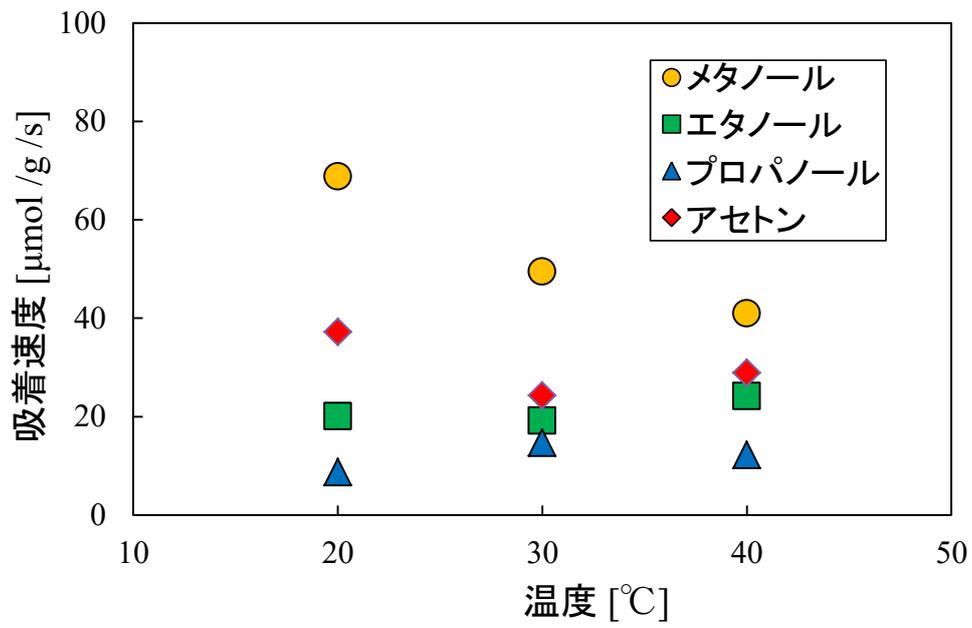


図 3.2.2-3 (a)高周波スパッタリングと(b)スピコートにより QCM の金電極上に形成した PTFE 薄膜の温度を変えたときの吸着量³⁻¹⁾

(a)



(b)

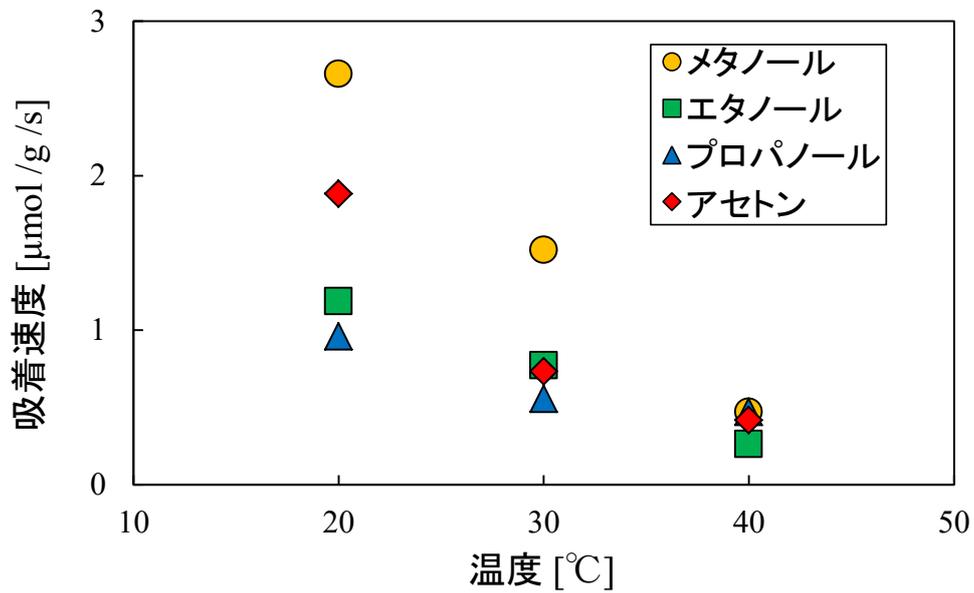


図 3.2.2-4 (a)高周波スパッタリングと(b)スピコートにより形成した薄膜の吸着速度³⁻¹⁾

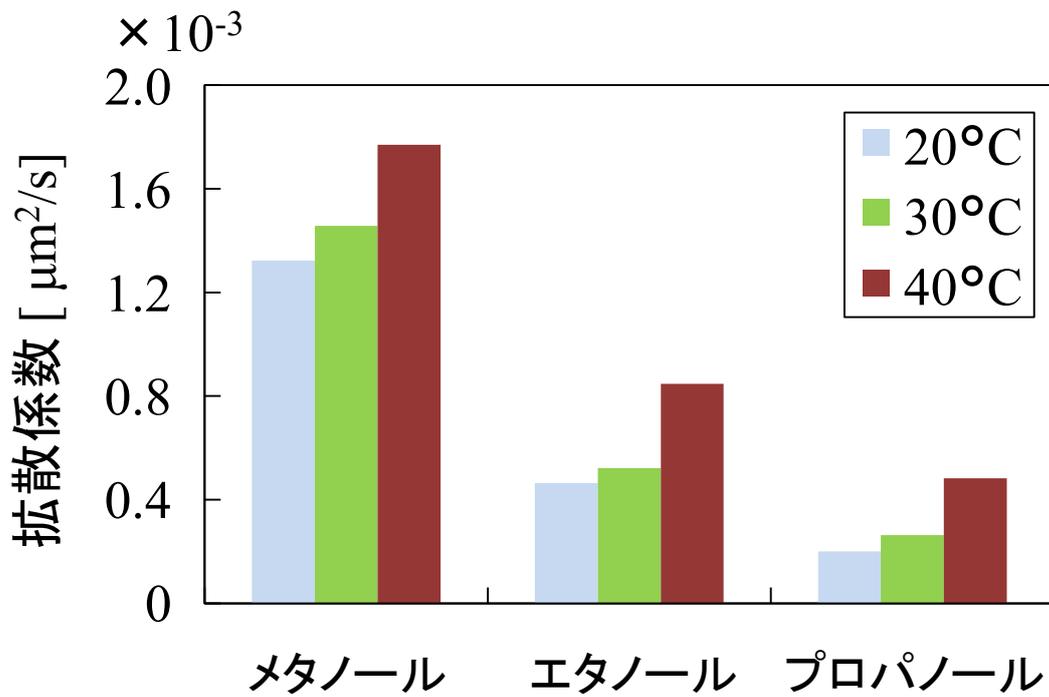
Ayad らは QCM 電極上に形成した polyaniline-emeraldine が主成分の薄膜³⁻²⁴⁾内のアルコールガスの拡散は、拡散係数 D で表すことができる³⁻²²⁾と報告しており、また、実験データをフィックの第 2 法則により解析している³⁻²⁵⁾。式 3.2.2-1 に Ayad らの用いた式を示す。

$$\frac{\Delta f_t}{\Delta f_\infty} = 4 \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \frac{t^{1/2}}{L} \dots \dots \dots \text{(式 3.2.2-1)}$$

Δf_t は各時間の PTFE 薄膜内のガス吸着による周波数変化、 Δf_∞ は吸着過程が終了したときの平衡状態での周波数変化である。

図 3.2.2-5 は(a)高周波スパッタリングと(b)スピコートにより形成した PTFE 薄膜の拡散係数を示している。高周波スパッタにより形成した PTFE 薄膜の拡散係数は温度が上がると上昇している。さらに、高周波スパッタリングにより形成した PTFE 薄膜の拡散係数はスピコートにより形成した PTFE 薄膜よりも高い。Ayad らは QCM 電極上に塗布した polyaniline-emeraldine が主成分の薄膜の拡散係数は、メタノールでは 3.99×10^{-13} 、エタノールでは 2.85×10^{-13} 、1-プロパノールでは $2.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ であると報告している³⁻²⁴⁾。表 3.2.2-2 に 20°C での拡散係数を示す。PTFE 薄膜だけでなく polyaniline-emeraldine が主成分の薄膜においても、拡散係数はアルコール分子の大きさが小さくなると増加していることがわかる。しかし PTFE 薄膜においては、これらの値は polyaniline-emeraldine が主成分の薄膜よりも高く、このことは薄膜の化学構造と化学結合状態が拡散係数に影響を与えていることを示している。

(a)



(b)

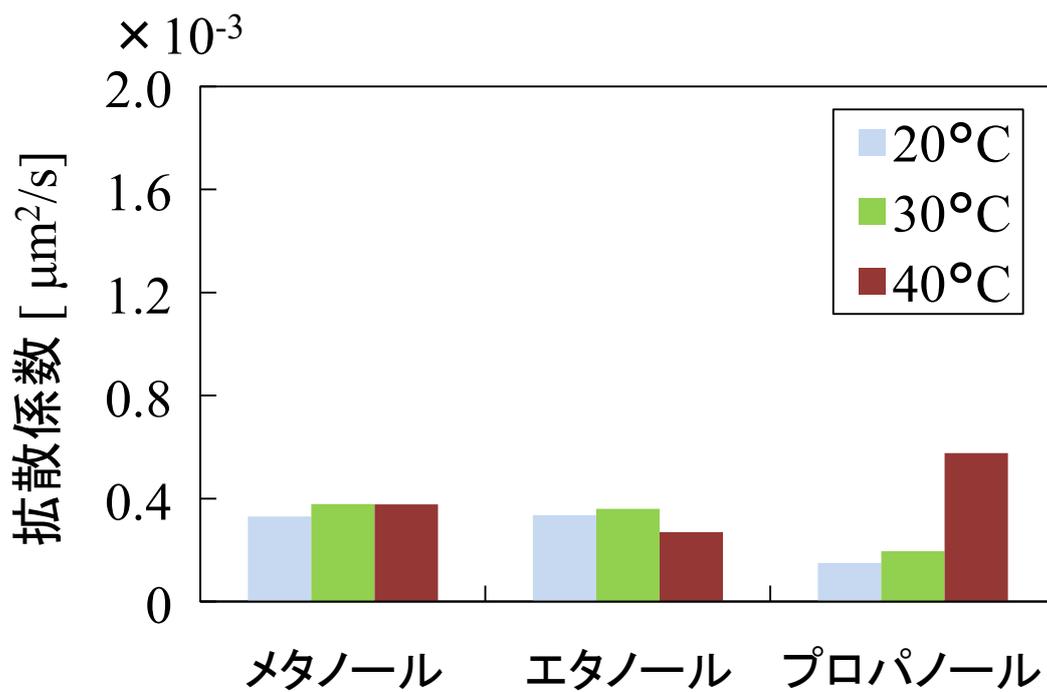


図 3.2.2-5 (a)高周波スパッタリングと(b)スピコートにより形成した PTFE 薄膜の拡散係数³⁻¹⁾

表 3.2.2-2 20°Cでの PTFE 薄膜の拡散係数³⁻¹⁾

	高周波スパッタリング 薄膜	スピコート 薄膜
メタノール	132.0×10^{-13}	33.0×10^{-13}
エタノール	46.4×10^{-13}	33.6×10^{-13}
1-プロパノール	20.0×10^{-13}	14.9×10^{-13}

(cm²/s)

吸着量に影響を与える他の要因を調べるために、表面粗さ計 (SE-300, 小坂研究所) を用いて密度を測定した。薄膜の密度は膜厚と成膜量を測定することにより密度を決定した。この実験で使用している、スピコートにより形成した薄膜の膜厚は 0.3 μm である。

図 3.2.2-6 はスパッタリングにより QCM 金電極上に形成した PTFE 薄膜の膜厚と成膜量の関係を示す。膜厚と膜重量により計算した結果、高周波スパッタリングにより形成した薄膜の密度は 1.26 g/cm³³⁻¹⁾ である。一方、スピコートにより形成した薄膜の密度は 2.17 g/cm³³⁻¹⁾ である計算され、その値はバルク材とほとんど同じであった。薄膜の密度は VOC の吸着量に影響を与える一つの要因であるところでは考えた。

図 3.2.2-7 にシリコンウエハー基板上に形成した(a)スピコートと(b)スパッタリングにより形成した PTFE 薄膜の SPM により観察した表面形状を示す。スピコート PTFE 膜とスパッタ PTFE 膜は表面形状に大きな違いはない。

高周波スパッタリングにより形成した PTFE 薄膜は均一で緻密で滑らかな表面形態をとっており、スピコートにより形成した薄膜は均一なマトリックス構造をもつことがすでに報告されている³⁻²³⁾。これらの薄膜の表面構造が VOC の吸着量に影響を及ぼすところでは考えた。

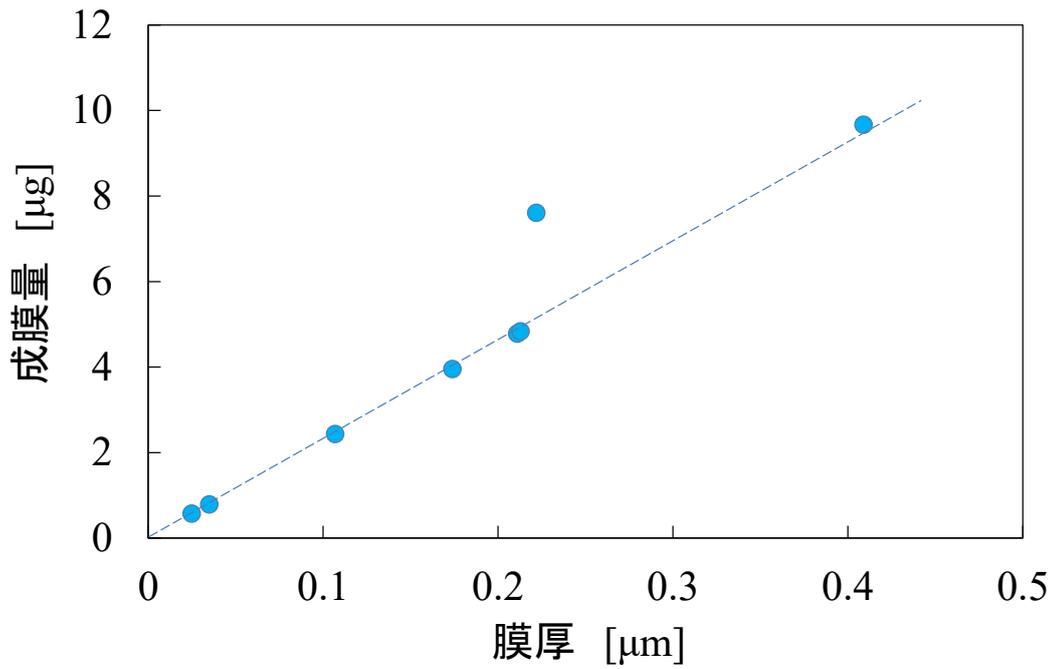


図 3.2.2-6 スパッタリングにより QCM 金電極上に形成した PTFE 薄膜の膜厚と成膜量の関係³⁻¹⁾

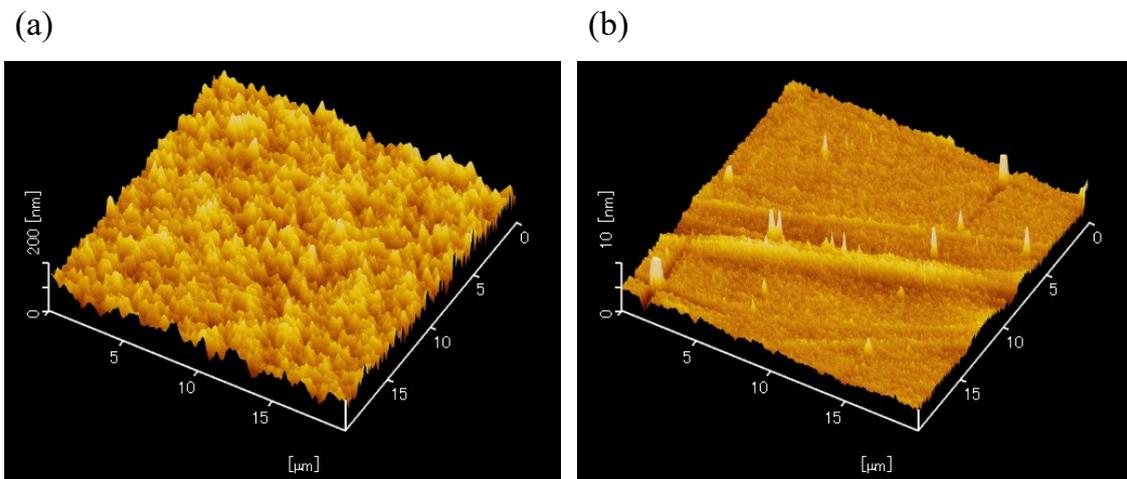


図 3.2.2-7 シリコンウエハー基板上に形成した(a)スピコートと(b)スパッタリングにより形成した PTFE 薄膜の SPM により観察した表面形状

3.3 スピンコートにより形成したポリビニルアルコール (PVA) および PTFE 薄膜

3.2 では代表的な疎水性材料である PTFE を用いて、スパッタリングにより形成した薄膜とスピンコートにより形成した薄膜を比較しながらガス吸着特性を評価した。3.3 ではスピンコートにより形成した PTFE 薄膜と代表的な親水性材料であるポリビニルアルコール (PVA: polyvinyl alcohol) 薄膜および PTFE-PVA の複合薄膜のガス吸着特性を比較した。

PVA の分子構造を図 3.3-1 に示す。

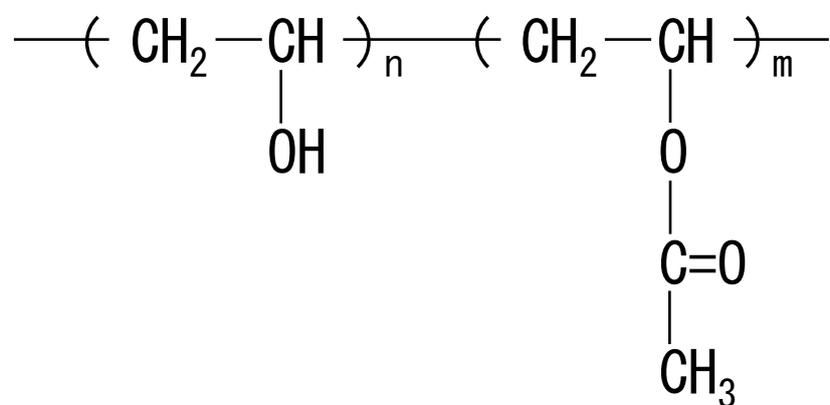


図 3.3-1 PVA の構造

3.3.1 スピンコート PVA, PTFE, PTFE-PVA 複合薄膜におけるアセトンの吸着特性

薄膜は 3.2.1 と同じスピンコート装置を使用して形成した。PTFE 分散液（ダイキン工業，ポリフロン PTFE D-1E）および PVA 水溶液（クラレ，ポパール PVA-217）を QCM 電極上に 50 μ L 滴下して回転させ，その後，焼成を行い，薄膜を形成した。スピンコート PTFE 薄膜では，PTFE 分散液を滴下し，30 秒間回転させて薄膜を形成し，その後 180°C で 30 min 間焼成した。スピンコート PVA 薄膜も同様に薄膜形成後 180°C で 30 min 間焼成して形成した。また比較のため 60°C で 60 min 間焼成したものも使用した。PTFE-PVA 複合薄膜は PTFE 分散液と PVA 水溶液を混合したものを使用した。同様に薄膜形成後 180°C で 30 min 間焼成して形成した。

QCM 金電極上に形成された PTFE 薄膜の質量は QCM により薄膜形成前後での周波数変化を測定することで求めた。表 3.3.1-1 はスパッタ薄膜の形成条件と薄膜形成前後での成膜量（周波数変化を Sauerbrey の式³⁻²¹⁾から成膜重量として換算した値を使用）を示す。

表 3.3.1-1 スピンコート PVA, PTFE, PTFE-PVA 複合薄膜の成膜条件

	スピンコート PVA	スピンコート PTFE-PVA	スピンコート PTFE
焼成温度[°C]	180 [60]	180	180
焼成時間[min]	30 [60]	30	30
成膜量[ng]	18339	11394	5222

[]は比較として使用した薄膜の成膜条件

薄膜の VOC ガス吸着特性は QCM 装置を用いて評価した。VOC ガス吸着特性の評価方法として、図 3.3.1-1 に示すパーミエーターを用いた手法に類似した気化方式を用いた。ガス洗浄瓶内に入れたベンコット (Cotton) に VOC を 100 μ L 滴下し、窒素を 100 mL/min で一定時間流し気化させ、発生したガスをガスサンプリングバッグに捕集して試料ガスとした。一旦ガスサンプリングバッグに捕集することにより、一定濃度のガスを生成した。ガス濃度は 3.2.1 で述べたのと同様に (株) ガステック製検知管 (各試薬用) を用いて測定し、その値を用いた。VOC ガス生成は恒温水槽内の一定温度下で行った。吸着実験は図 3.3.1-2 に示すような構成で行った。成膜した水晶振動子素子を図 3.3.1-3 に示すガスセル内に取り付けた。プローブには発振回路などが収められている。はじめにベースガスとしての窒素を流し、一定時間ベースラインを計測し、その後試料ガスに切り替え、一定時間 VOC ガスに対する吸着検知応答特性を計測した。その後、吸着がほぼ飽和した時点で再びベースガスとしての窒素に切り替え、その戻り特性を計測した。その際の最大変化量 (周波数変化) と応答曲線から検知膜の評価を行った。実験中は実験装置を恒温槽 (SH-220, タバイエスペック) 内に入れ一定温度 (20°C) に保った。

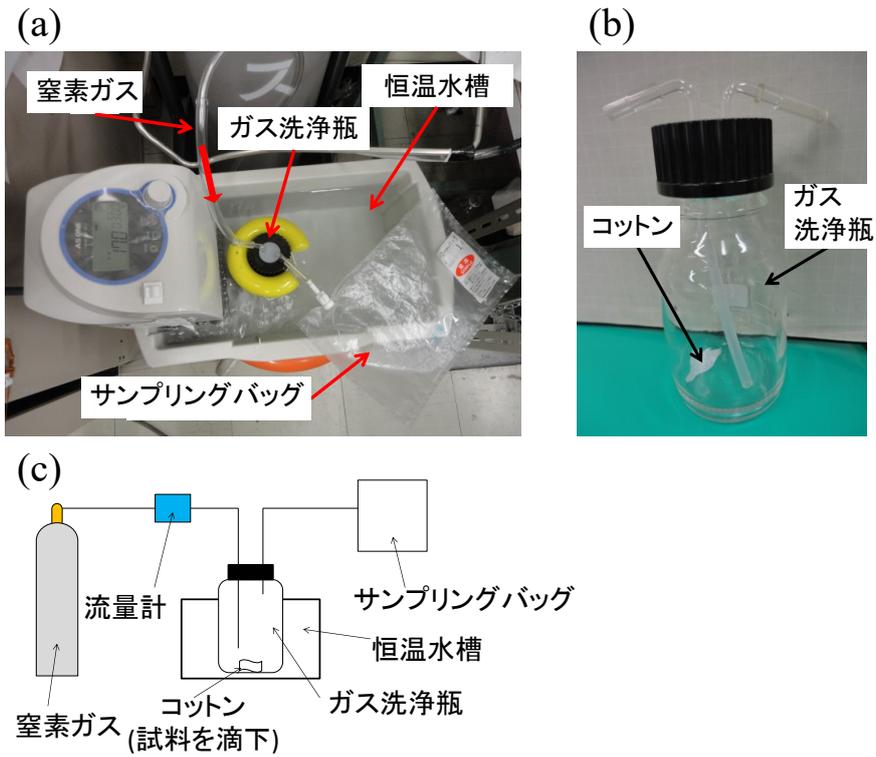


図 3.3.1-1 (a)VOC ガス生成装置と(b)ガス洗浄瓶および(c)ガス生成装置の概略図 3-2)

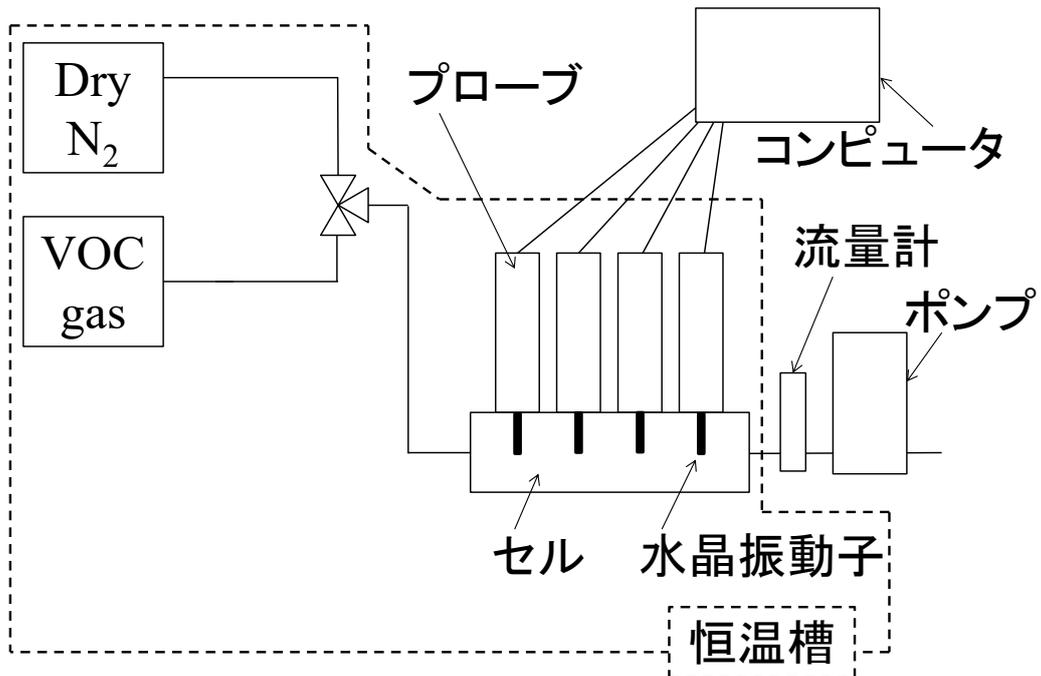
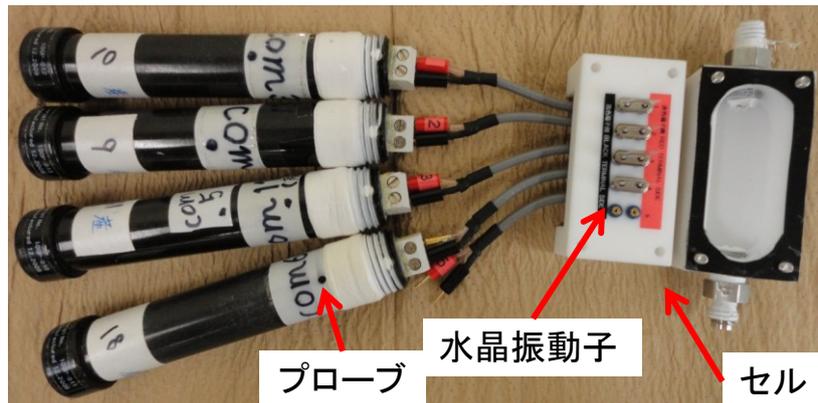


図 3.3.1-2 QCM を用いた VOC ガス吸着特性評価装置 3-2)

(a)



(b)



図 3.3.1-3 (a)プローブおよびガスセルと(b)水晶振動子を取り付けたガスセル

VOC としてアセトンを用いた場合の吸着特性評価のプロファイルを図 3.3.1-4 に示す. ガス濃度は 20880 ppm である. アセトンを用いて VOC ガス吸着特性評価を行った場合, 図 3.3.1-5 に示すように吸着量(周波数変化の最大値)はスピンコート PVA 薄膜が最も多くのガス吸着を示し, 次に PTFE-PVA 複合薄膜, 最も小さいのはスピンコート PTFE 薄膜となった. スピンコート PTFE-PVA の複合薄膜は, PVA と PTFE の中間的な吸着特性を示した. エラーバーを見ると, PVA を含有することにより吸着量にばらつきが大きくなることがわかった. このばらつきの原因は PVA が加熱により部分分解を起こしていること³⁻²⁶⁾と PTFE との局所的な分布によるものであると考えられる.

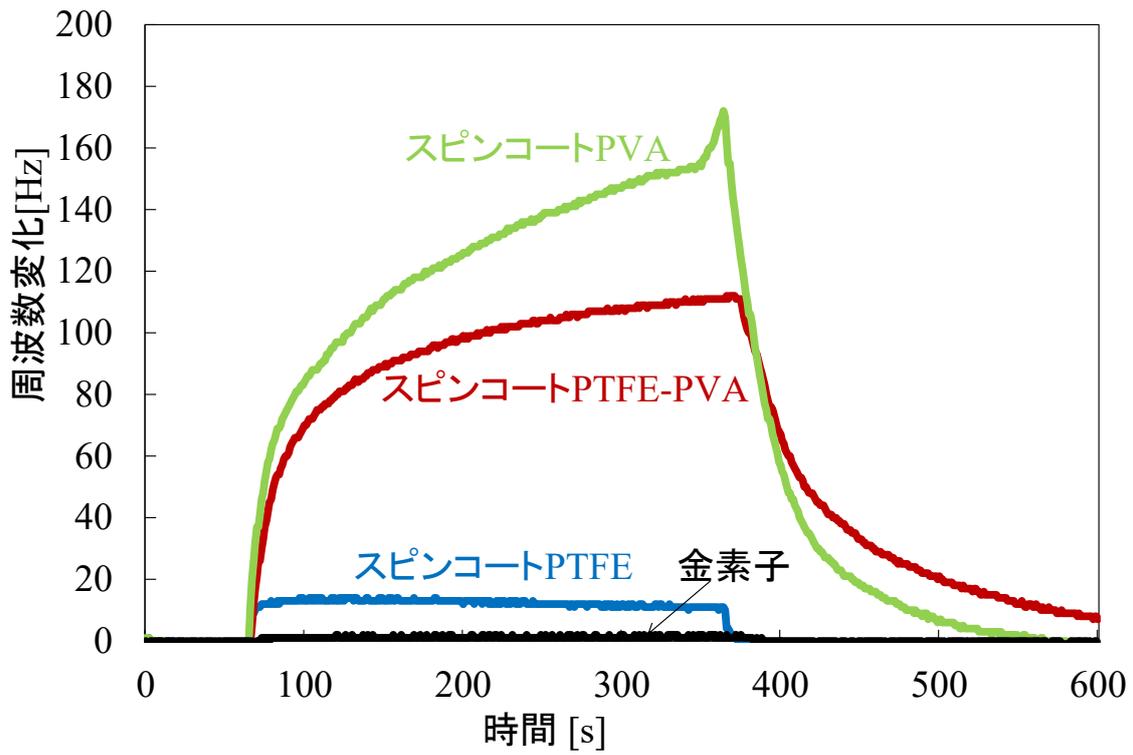


図 3.3.1-4 有機（複合）薄膜のアセトン吸着・脱離プロファイル

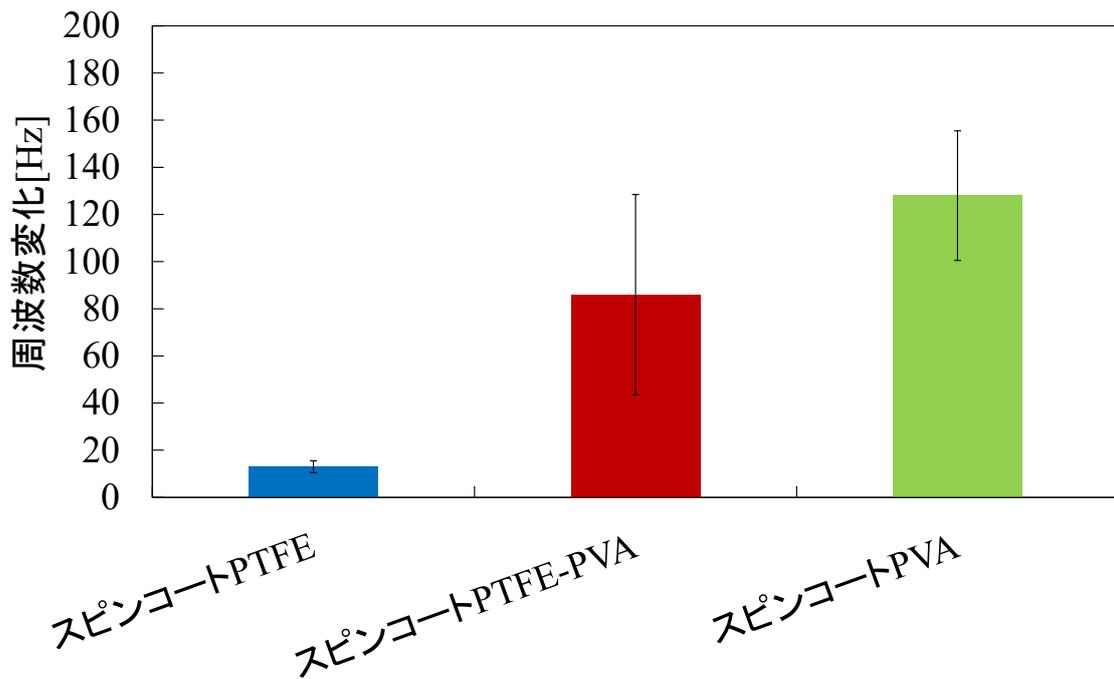


図 3.3.1-5 有機（複合）薄膜のアセトン吸着量

3.3.2 PVA 薄膜におけるアセトンの繰り返し吸着-脱離測定による吸着量変化

図 3.3.2-1 にアセトンを用いて，ガス濃度 20880 ppm，測定温度 20°C で繰り返し吸着-脱離測定を行った場合の吸着量変化を示す．PVA 薄膜は繰り返し連続して測定を行うと薄膜からアセトンが完全に脱離しきれず，吸着量が減少することがわかった．

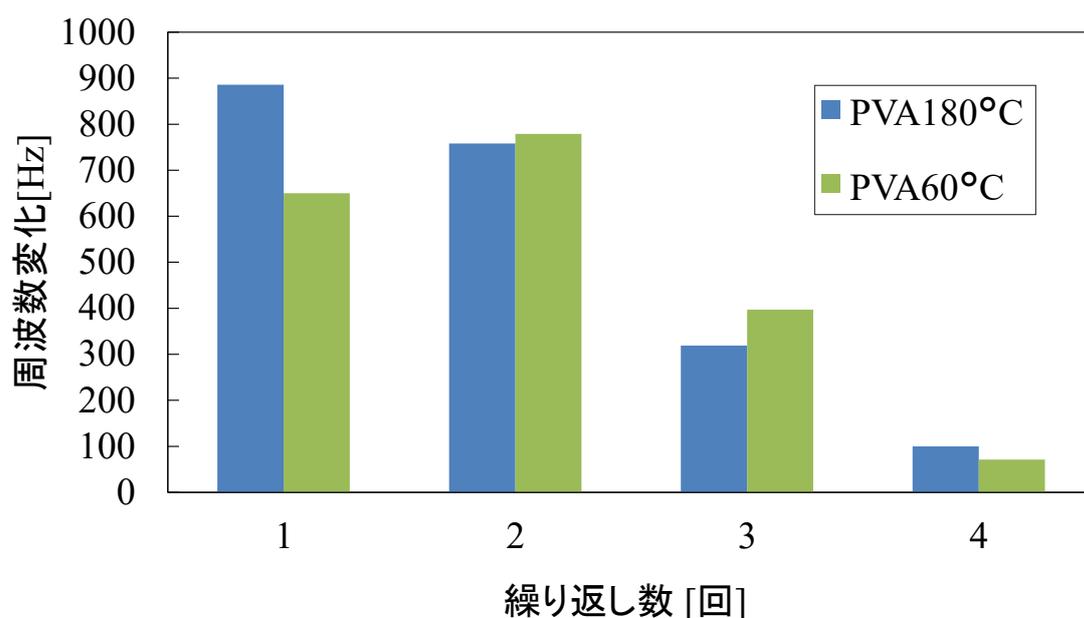


図 3.3.2-1 PVA 薄膜におけるアセトンの繰り返し測定による吸着量変化

3.3.3 PVA 薄膜における吸着量の経過時間依存性

PVA 薄膜は時間をおいて測定をすると，吸着量が元に戻りつつあることがわかった．図 3.3.3-1 にアセトンを使用した場合の吸着量の経過時間依存性を示す．PVA 薄膜は焼成温度 180°C，焼成時間 30 min，および焼成温度 60°C，焼成時間 60 min のものを使用した．測定温度 20°C で測定後，一定環境（精密恒温器：30°C）で放置した．その後，同条件で測定をして経過時間ごとの吸着量を 24 時

間経過後まで調べた。図 3.3.3-1 が示すように、放置をすることにより、どちらの薄膜も吸着量が元に戻りつつあることがわかった。

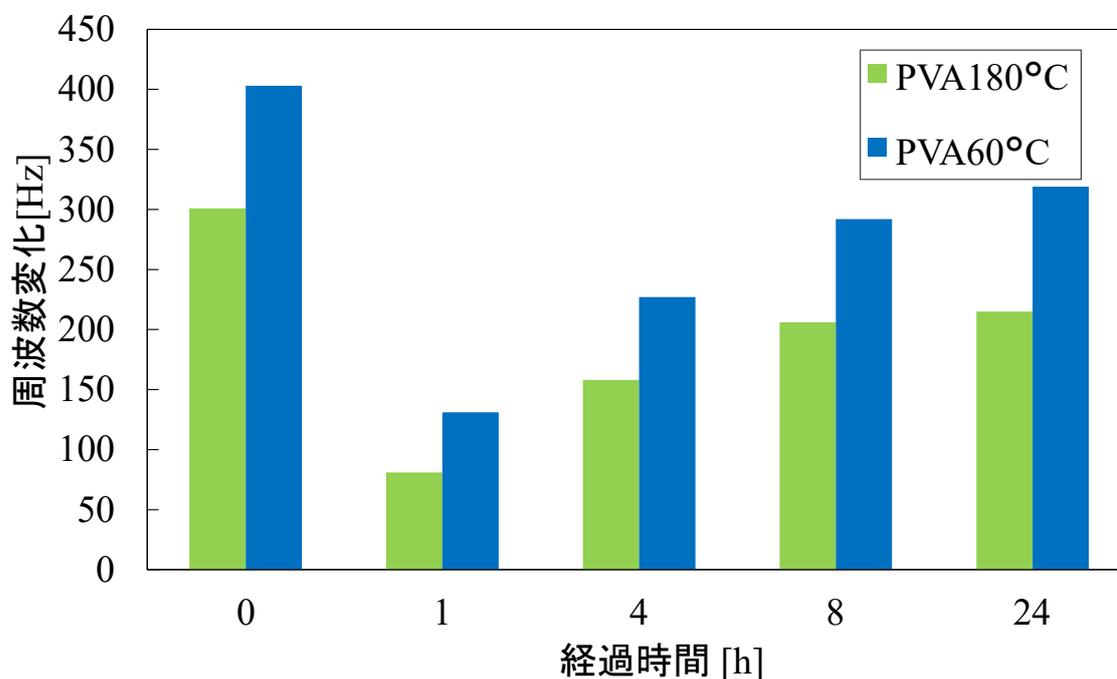


図 3.3.3-1 PVA 薄膜におけるアセトンの吸着量の経過時間依存性

3.3.4 スピンコート PVA, PTFE, PTFE-PVA 複合薄膜におけるエタノールの吸着特性

図 3.3.4-1 にエタノールを用いた場合の吸着特性プロファイルを示す。ガス濃度は 10710 ppm である。エタノールを用いて VOC ガス吸着特性評価を行った場合、スピンコート法により成膜した PVA 薄膜が最も大きい吸着量を示すことが分かった。またスピンコート法により成膜した PVA 薄膜は、吸着が飽和するまでに時間がかかることが分かった。図 3.3.4-2 にはエタノールを用いた場合の吸着量を示す。この図においてもエラーバーを見るとアセトンを使用した場合と同様に、PVA を含有することにより吸着量にばらつきが大きくなることがわかった。このばらつきの原因としては有機（複合）薄膜に含有される PVA の C=O とエタノールの-OH 基は化学的に親和性が強く、図 3.3.4-3 に示すように

水素結合に近い状態となってしまう、一度エタノールが吸着するとなかなか脱離しない状態になってしまっていると考えられる。薄膜と VOC ガス分子の吸着は物理吸着であるため、通常 VOC ガス分子はすぐに脱離すると考えられる。

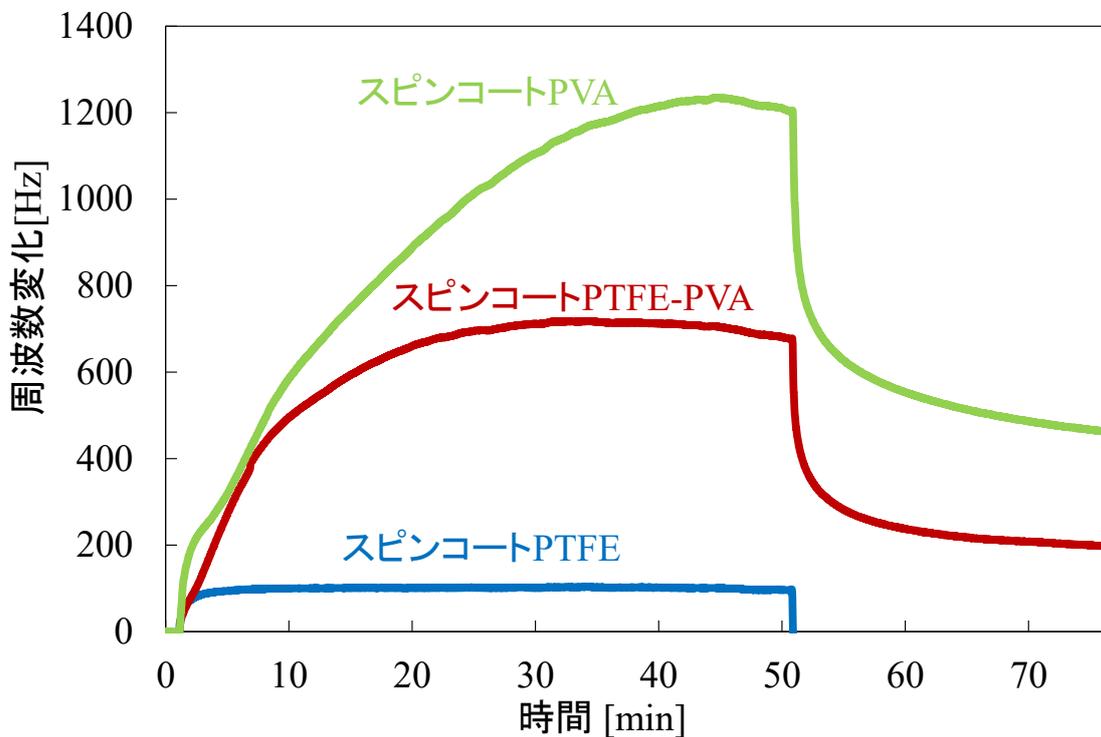


図 3.3.4-1 有機（複合）薄膜のエタノール吸着・脱離プロファイル

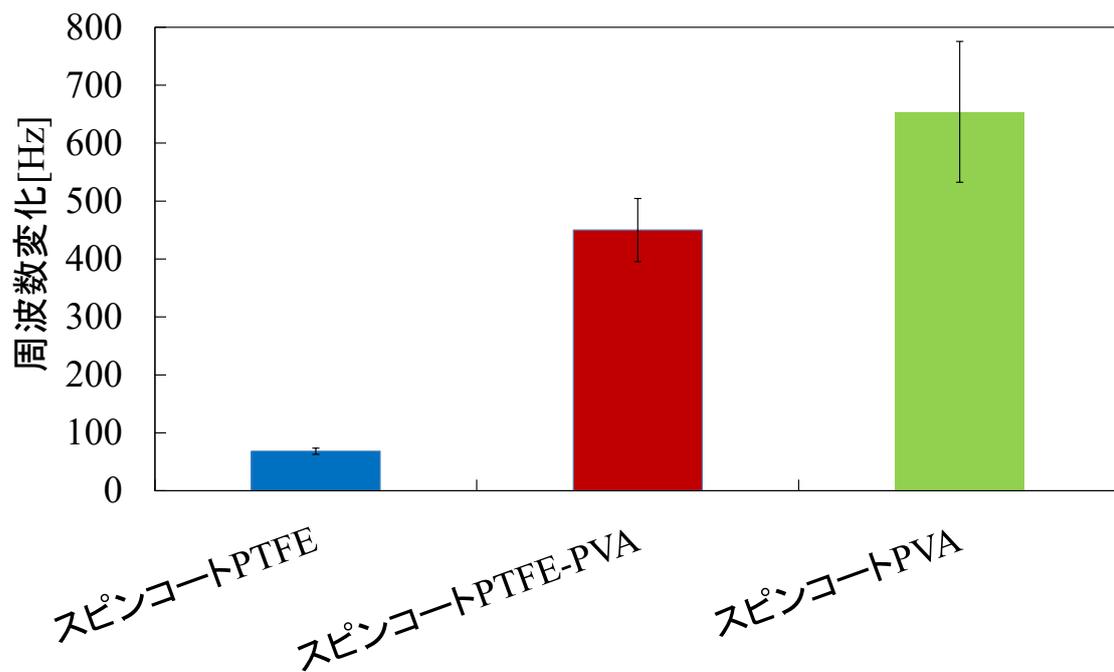


図 3.3.4-2 有機（複合）薄膜のエタノール吸着量

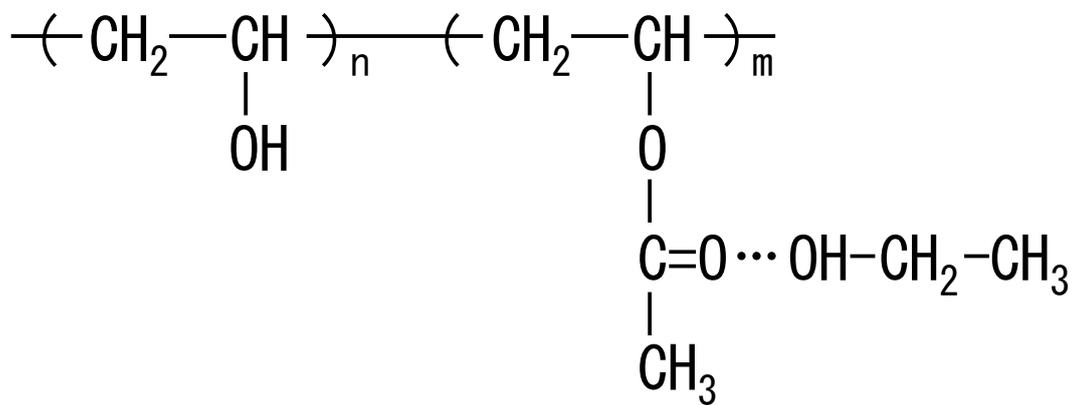


図 3.3.4-3 PVA とエタノールの水素結合

3.3.5 ガス濃度を変化させたときの有機(複合)薄膜の吸着特性

図 3.3.5-1 にアセトンガスの濃度を変化させたときの吸着量を示す。これらの有機(複合)薄膜ではアセトンガス濃度を増加させても吸着量はあまり変化していなかった。すなわち 2000 ppm 程度で飽和しているものと思われる。

図 3.3.5-2 にエタノールガスの濃度を変化させたときの吸着量を示す。エタノールを用いた場合にはすべての有機(複合)薄膜でガス濃度が高くなるにつれて吸着量も高くなっていることが分かった。

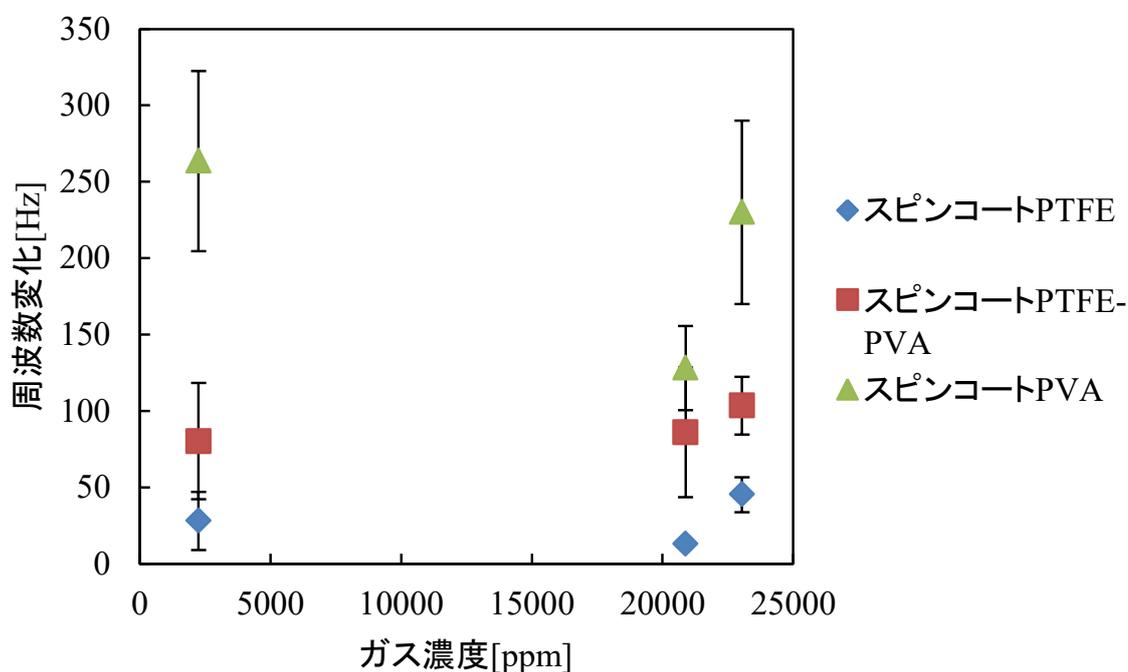


図 3.3.5-1 アセトンガス濃度を変化させたときの吸着量

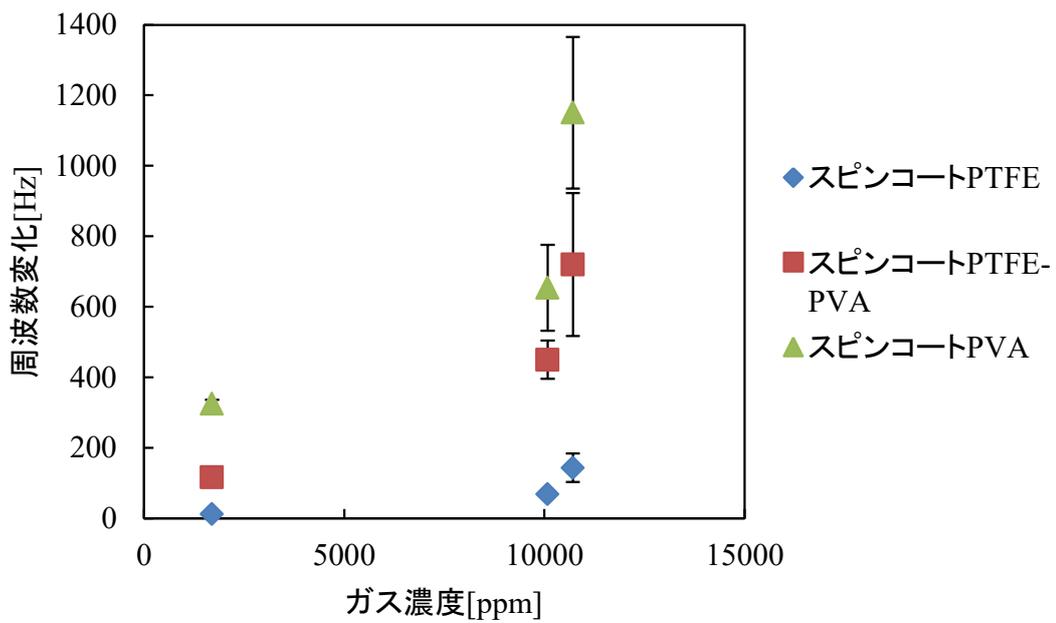


図 3.3.5-2 エタノールガス濃度を変化させたときの吸着量

3.4 スパッタリングにより形成した PET 薄膜

フッ素系有機薄膜であるスパッタ PTFE 薄膜と、フッ素を含まない有機系薄膜としてポリエチレンテレフタレート (PET) 薄膜を高周波スパッタリング法により QCM の金電極上に形成した。PTFE は直鎖状の高分子材料で、スパッタリングを行った際、自己スパッタが起こり、高い成膜速度が得られる高分子である。一方 PET は炭素、水素、酸素から構成される芳香族の高分子材料であり、分子の構造が比較的シンプルである。また PET はガスバリア性が高いため、ガスの吸着をするかどうかはわかっていない。構造の違うポリマーをスパッタリングにより薄膜形成をするとどのようなガス吸着特性を示すのかを調べるべく、トルエン、アセトアルデヒド、エタノール、アセトンなどの VOC ガスや水を用いて検討を行った。

3.4.1 PET・PTFE 薄膜のスパッタ成膜とガスセンシング

スパッタ薄膜はスパッタ装置 (アルバック機工, RSF-200) を用いて PTFE と PET ターゲットを用い、QCM の金電極とスライドガラス (76×26 mm, 厚さ 2 mm) 上に形成した。水晶振動子は 3.2.1 で述べたものと同様の AT-cut 素子を使用した。Teflon® (DuPont., USA) と、PET の板 (それぞれ直径 80 mm, 厚さ 5 mm) を薄膜形成のターゲットとして使用した。スパッタ装置のチャンバー内を 7×10^{-3} Pa まで排気し、チャンバー内にアルゴンガスを導入した。チャンバー内の圧力はメインバルブを調整することにより操作圧力まで上昇させ、その後 RF 電源により放電を生起しスパッタ成膜を行った。表 3.4.1-1 はスパッタ薄膜の形成条件と形成前後での周波数変化量 (成膜量) を示す。PTFE 薄膜は代表的な成膜条件として印加電力 50 W で形成した。PET 薄膜は成膜時の熱の影響を考慮して印加電力 50 W で形成した。

表 3.4.1-1 成膜条件³⁻²⁾

	PTFE	PET
真空到達度 [Pa]	7.7×10^{-3}	2.0×10^{-2}
ガス流量 [sccm]	4.0	4.0
電力 [W]	50	50
成膜時間 [min]	20	60
操作圧力 [Pa]	3.4	1.5
成膜量 [ng]	17099	3530

また、スパッタ薄膜のアセトアルデヒドとトルエンを用いた吸着特性は 3.3.1 と同様の QCM 装置を用いて評価した。パーミエーターを用いた手法に類似した気化方式を用いてガス洗浄瓶内に入れたベンコット (Cotton) に VOC を 200 μ L 滴下し、窒素を 100 mL/min で一定時間流し気化させ、発生したガスをガスサンプリングバッグに捕集して試料ガスとした。アセトアルデヒドの場合 20 min 間気化させ、2 L のガスを生成した。トルエンの場合 20 min 気化させる作業を 2 回行い、4 L のガスを生成した。100 mL/min でガスを流すことにより、アセトアルデヒドは 20 min 間、トルエンは 40 min 間一定濃度のガスを供給できる。実験中は実験装置を恒温槽 (SH-220, タバイエスペック) 内に入れ一定温度に保った。また、QCM 装置を 20, 30, 40 \pm 1 $^{\circ}$ C に保った条件で温度特性としてのガス吸着および脱離実験も行った。

また、VOC 吸着量は成膜の関係で薄膜の成膜量がすべての素子で一定でないため、一定質量の薄膜に対する VOC の吸着変化量として表現するため、周波数変化を成膜量で割った値とした。

図 3.4.1-1 は、PTFE 薄膜の成膜量 (膜厚) を変化させた場合のエタノールのガス吸着特性の変化を示している。膜厚が増加すると直線的に周波数変化も増加しており、ガス応答が膜厚に比例していることを意味している。図 3.4.1-1 に

において、原点を通らないのは、QCM 金電極表面の粗さによる影響であり、薄膜の厚さが薄い場合、薄膜が金電極表面全体的にコーティングされないため、周波数変化が小さくなると考えられる。

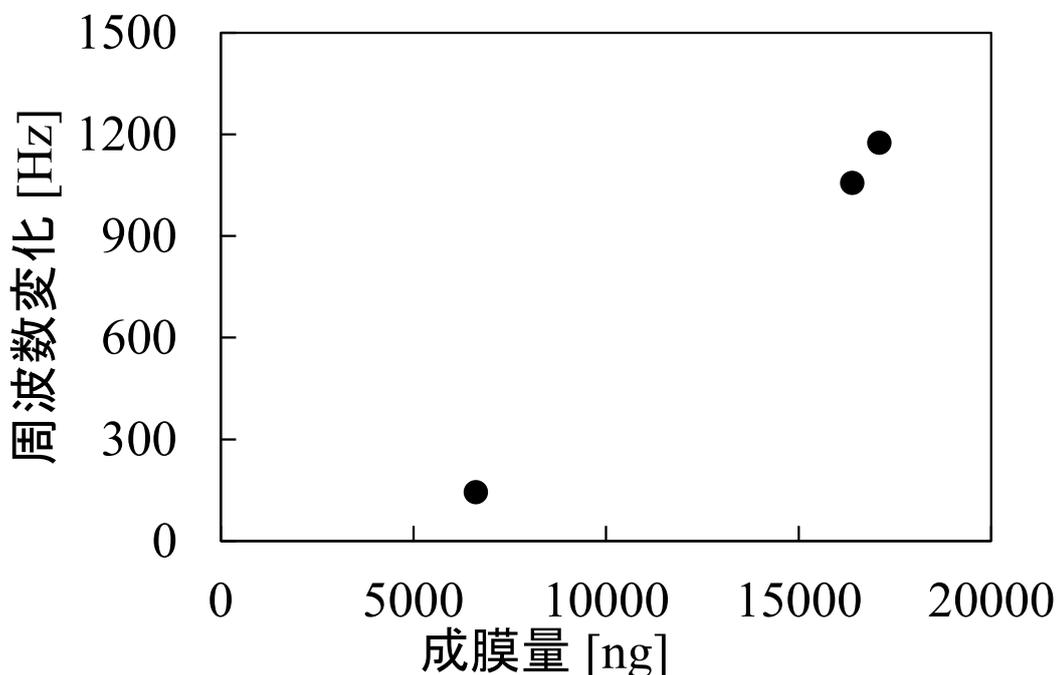
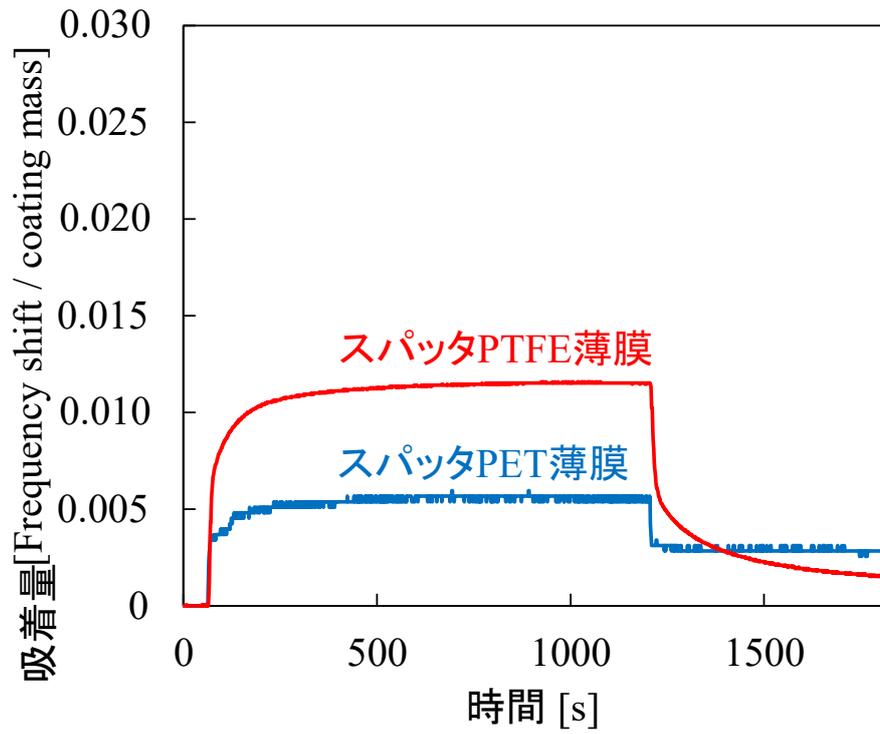


図 3.4.1-1 エタノールを用いた場合の PTFE 薄膜の膜量とガス吸着による周波数変化の関係³⁻²⁾

3.4.2 スパッタ PET 薄膜, PTFE 薄膜の VOC ガス吸着・脱離特性

図 3.4.2-1 に QCM 電極上にスパッタで成膜した PET と PTFE 薄膜の吸着・脱離プロファイルを示す。測定環境温度は 20°C (一定) とし (a) はアセトアルデヒド, (b) はトルエンである。また、ガス濃度はそれぞれ 18800 ppm と 11500 ppm である。吸着量は周波数変化が飽和したところとしてここでは定義した³⁻²²⁾。両方の VOC とも、スパッタ PTFE 薄膜の吸着量は PET 薄膜よりも大きくなった。

(a)



(b)

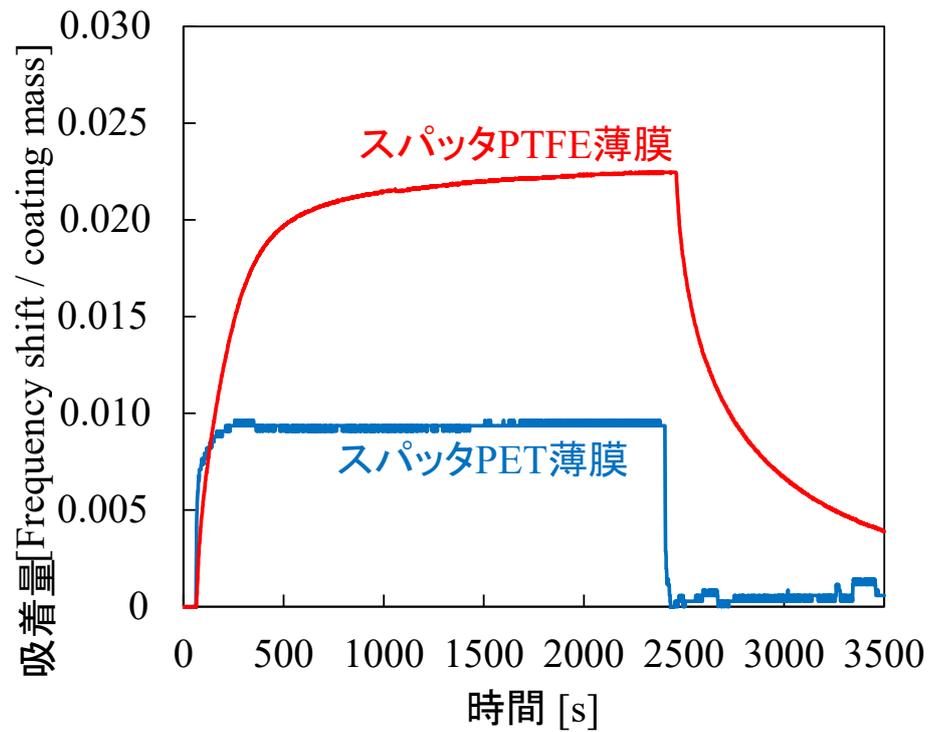


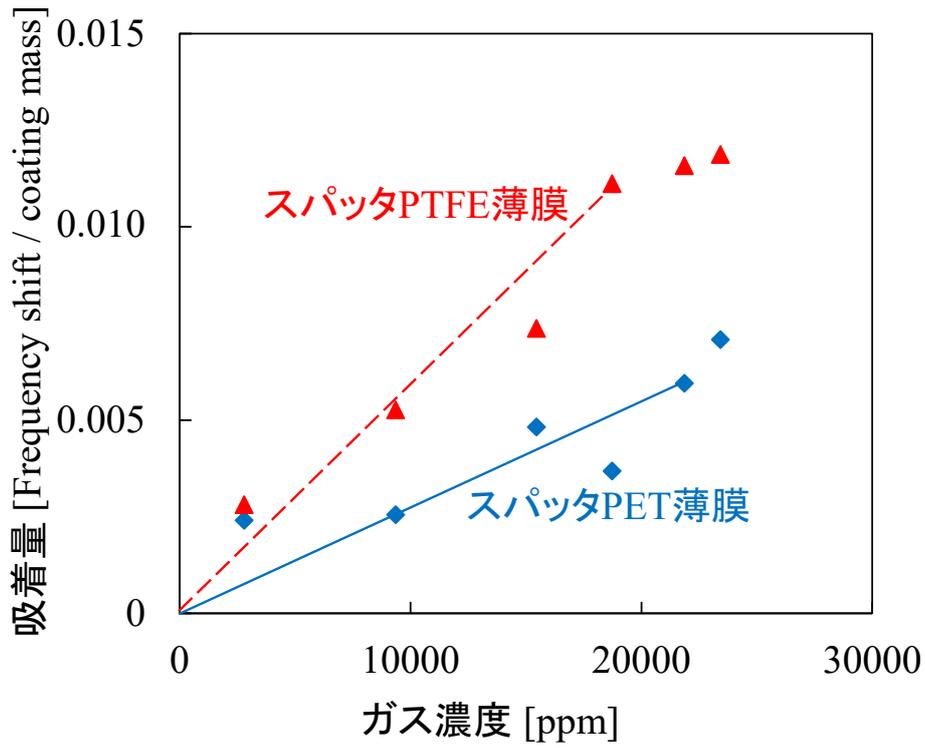
図 3.4.2-1 20°Cでの QCM 電極上のスパッタ PET と PTFE 薄膜の

(a)アセトアルデヒド, (b)トルエンの吸着・脱離プロファイル³⁻²⁾

図 3.4.2-2 は測定環境温度 20℃における(a)アセトアルデヒド、(b)トルエンに対するスパッタリング法により形成した PET 薄膜と PTFE 薄膜のガス濃度を変化させた場合の吸着量を示す。アセトアルデヒドに対する PTFE 薄膜と PET 薄膜の吸着感度は、実線と点線の傾きから計算したところ、それらの感度はそれぞれ 0.59 と 0.27 になった。加えて、PTFE 薄膜と PET 薄膜のトルエンに対する吸着感度はそれぞれ 1.95 と 0.84 になった。

PTFE 薄膜におけるこれら VOC の感度は、PET 薄膜の 2 倍となり、スパッタ PTFE 薄膜の方が高い吸着特性を示すことがわかった。今回作製したデバイスは、例えば、トルエンを使用した場合、PTFE 薄膜では 1 Hz の周波数変化が約 32 ppm に相当し、人間が臭気を感じる濃度であると考えられる。作業環境に実際に適用する場合、感度を更に向上させることが必要と考えられ、そのためには、たとえば使用する水晶振動子の基本周波数を今回使用した 9 MHz よりも高い基本周波数の水晶振動子に変えて薄膜形成を行い、検討を行うことなどが必要と思われる。

(a)



(b)

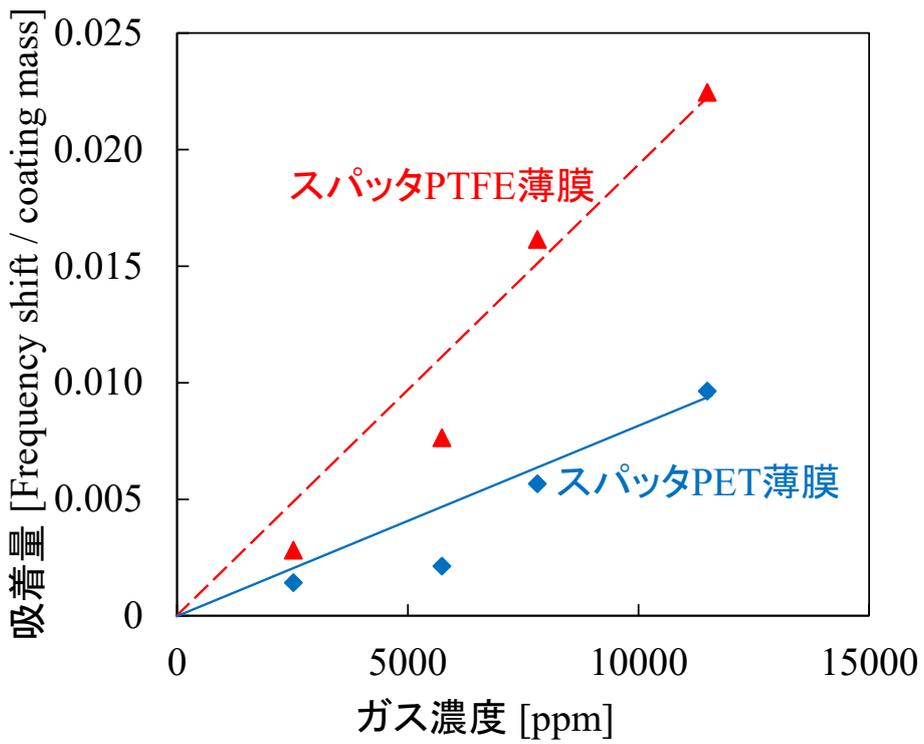


図 3.4.2-2 20°Cでの QCM 電極上のスパッタ PET と PTFE 薄膜のガス濃度を変化させたときの(a)アセトアルデヒド, (b)トルエンの吸着量³⁻²⁾

図 3.4.2-3 の(a)と(b)は測定環境温度を変化させたときの吸着量変化を示している。アセトアルデヒドとトルエンの濃度は 23400 ppm と 11500 ppm である。本実験においても、ポリイミド系蒸着重合膜³⁻¹⁹⁾と同様、温度が上がると吸着量が低下した。これから VOC 分子は温度が高くなると吸着速度と比較して脱離速度が大きくなることを示している。

従来の研究から、スパッタリング法とスピコート法による PTFE 薄膜の分子構造の違いを示してきた。すなわち、スピコート法によって成膜された PTFE 薄膜の分子構造はバルク材 PTFE と同等であるが、スパッタリングによって形成した PTFE 薄膜はバルク材にない CF₃, CF, C-C といった官能基や結合が存在することを報告している³⁻²³⁾。これからスパッタリング法による PTFE 薄膜の分子構造が VOC の高い吸着特性に影響すると考えられる。

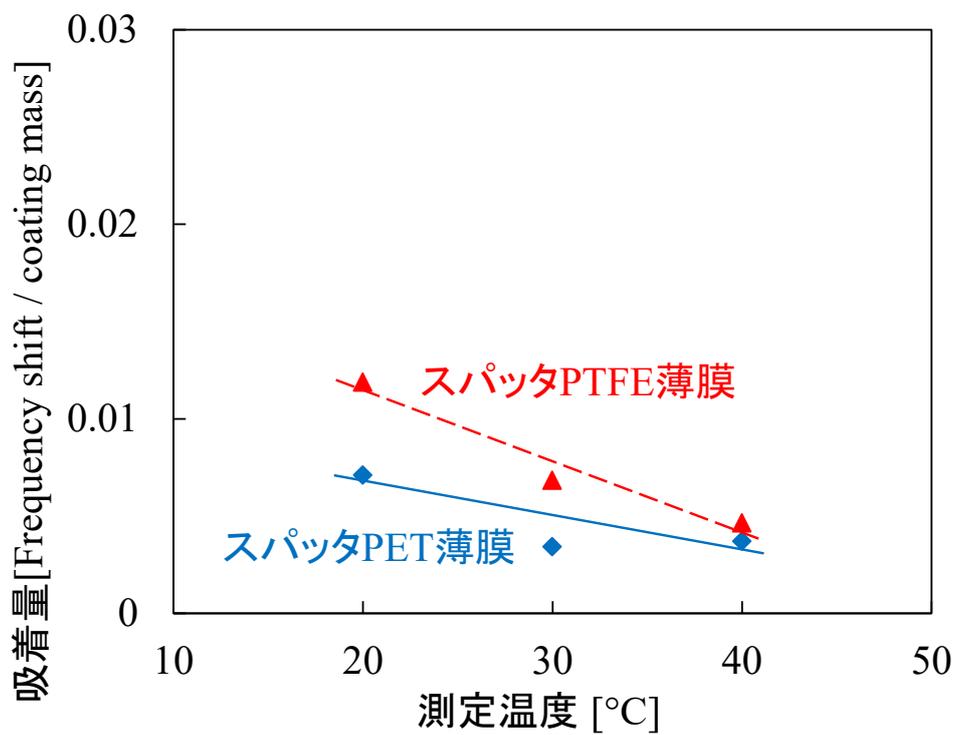
図 3.4.2-4 にバルク材 PET とスパッタリング法により形成した PET 薄膜の FT-IR スペクトルを示す。バルク材 PET と比較して、スパッタリング法により形成した PET 薄膜のピーク数は劇的に減少し、ピーク面積は大きくなった。これらの結果から、スパッタリングで形成した PET 薄膜の化学構造は、プラズマによって解離と再結合が起こり元の構造には完全に戻らないため、バルク材の PET (ターゲット材料) と異なることを示している。スパッタリングなどのプラズマプロセスにより高分子材料を成膜すると、高分子鎖が切断し、プラズマ中でさらに分解・再結合が起こる。再結合が起こる際、元の高分子とは異なる化学構造の薄膜が形成される。

3.2 において、スパッタリング法とスピコート法で QCM 上に成膜した PTFE 膜のアルコールやアセトンなど低分子量の VOC の吸着特性について述べた。またスパッタリング法により形成した薄膜に対する VOC の吸着量はスピコート法によるものよりも大きく、この高い吸着特性は分子構造と薄膜の低い密度が一因であると推定した。このことから、スパッタリング法により形成した PET 薄膜の吸着特性はバルク材とは異なる分子構造のためにバルク材の PET とは異なることが考えられる。

PET と同じ芳香族高分子のポリイミド (Polyimide) をターゲットとして高周波スパッタリングにより形成した薄膜の分子構造を FT-IR にて解析した結果、PET と同じく薄膜のピーク数は劇的に減少し、ピーク面積は大きくなったこと

が報告されている³⁻²⁷⁾。また、このスパッタポリイミド薄膜の水、及び VOC 吸着特性について評価したところ、水に対する吸着量（吸着分子数）が最も大きいことも報告されている³⁻¹⁷⁾。

(a)



(b)

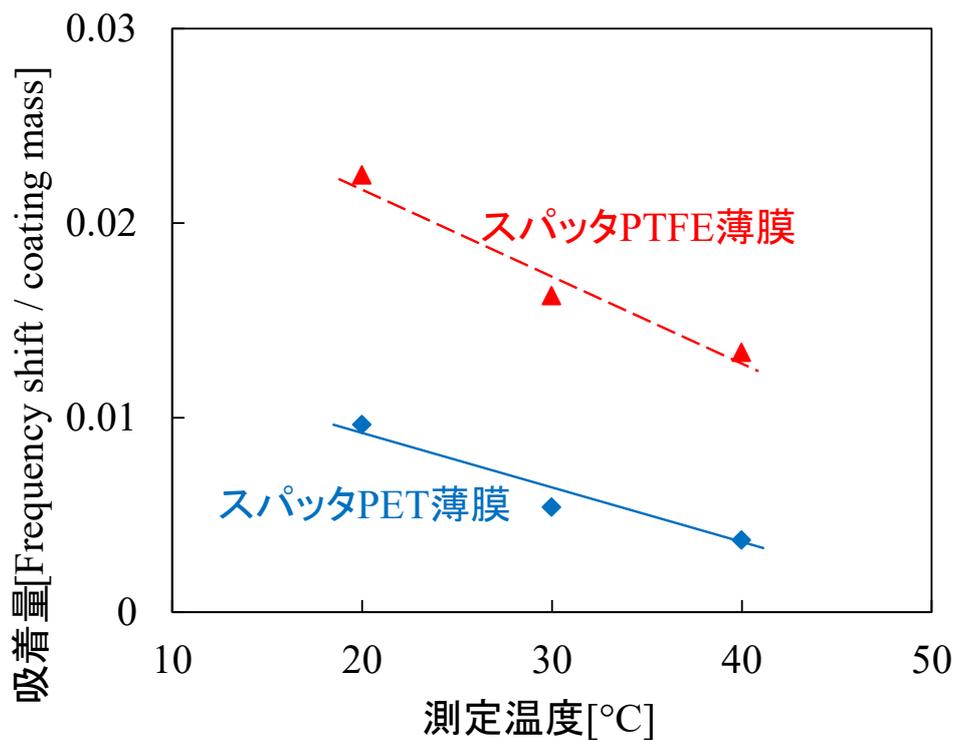


図 3.4.2-3 測定環境温度を変化させたときのスパッタ PET と PTFE 薄膜の
(a)アセトアルデヒド, (b)トルエンの吸着量変化³⁻²⁾

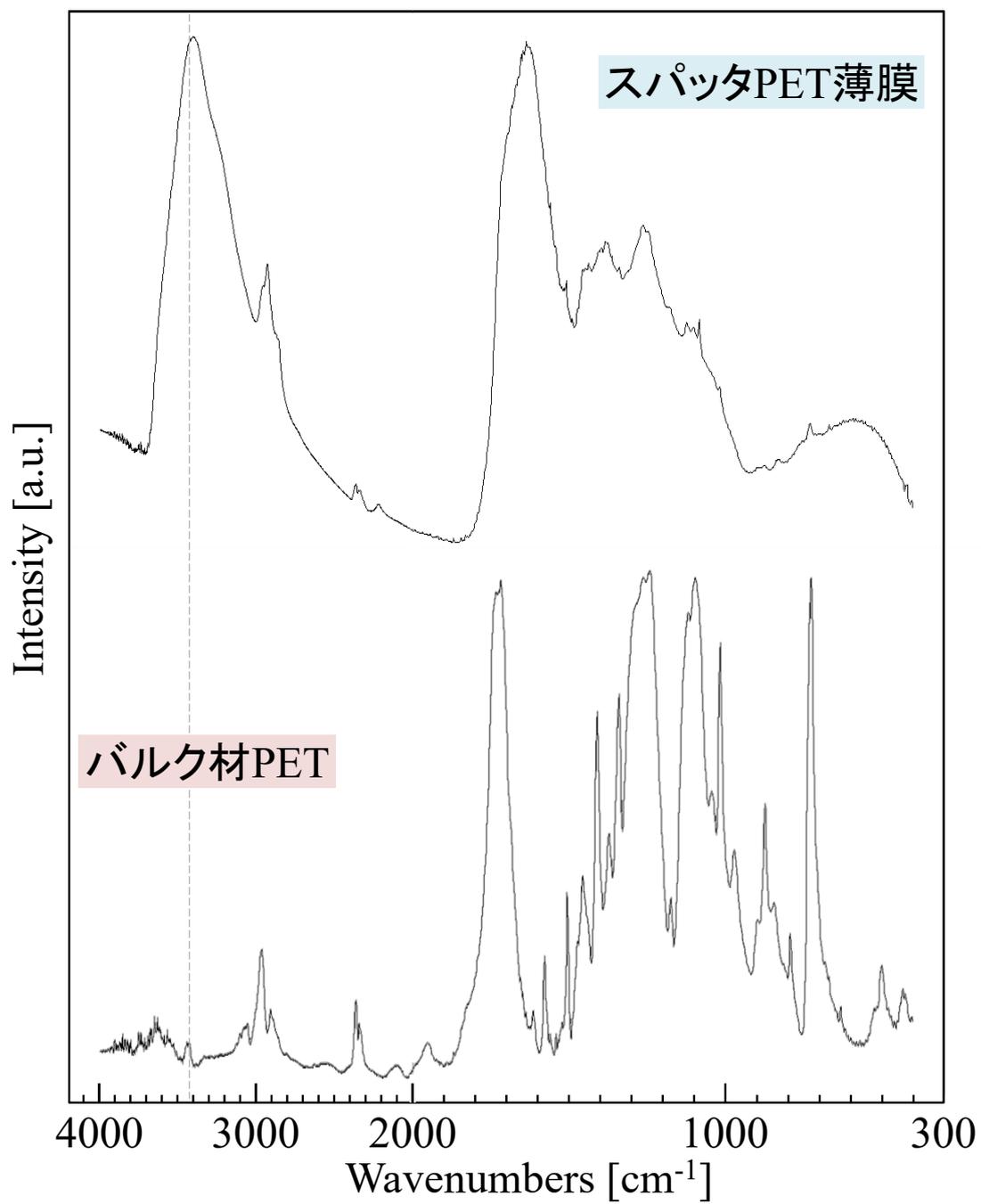


図 3.4.2-4 PET ターゲットとスパッタリング法により形成した PET 薄膜の FT-IR スペクトル³⁻²⁾

そこで、PET 薄膜に対する水（水分）、トルエン、アセトアルデヒド、エタノール、アセトンのガス吸着による周波数変化（吸着量）を調べた。その結果を図 3.4.2-5 に示す。また、PTFE 薄膜に対する吸着量をあわせて示す。

PET 薄膜の場合、薄膜重量 1 Hz (1ng) に対する VOC ガス吸着量は全て 0.01 以下であり、PTFE 薄膜の 0.012~0.023 と比較して半分以下の検知感度であることがわかる。PET 薄膜の場合、特にトルエン、アセトアルデヒド、エタノール、アセトンはほとんど吸着しないことが分かった。一方で、水に対する検知特性をみると、VOC の 3 倍以上、特にアセトアルデヒドの 7 倍以上の吸着量であり、PTFE 薄膜の 10 倍程度となることが分かった。また、前述のスパッタポリイミド薄膜と比べても水に対する吸着量は際立っている。スパッタポリイミド薄膜は水のみが高い吸着特性を示してはいない³⁻¹⁷⁾。これらの結果から、例えば PET 薄膜と PTFE 薄膜を組み合わせる使用することにより、VOC と水を選択して検知するセンサとして利用できる可能性が示された。

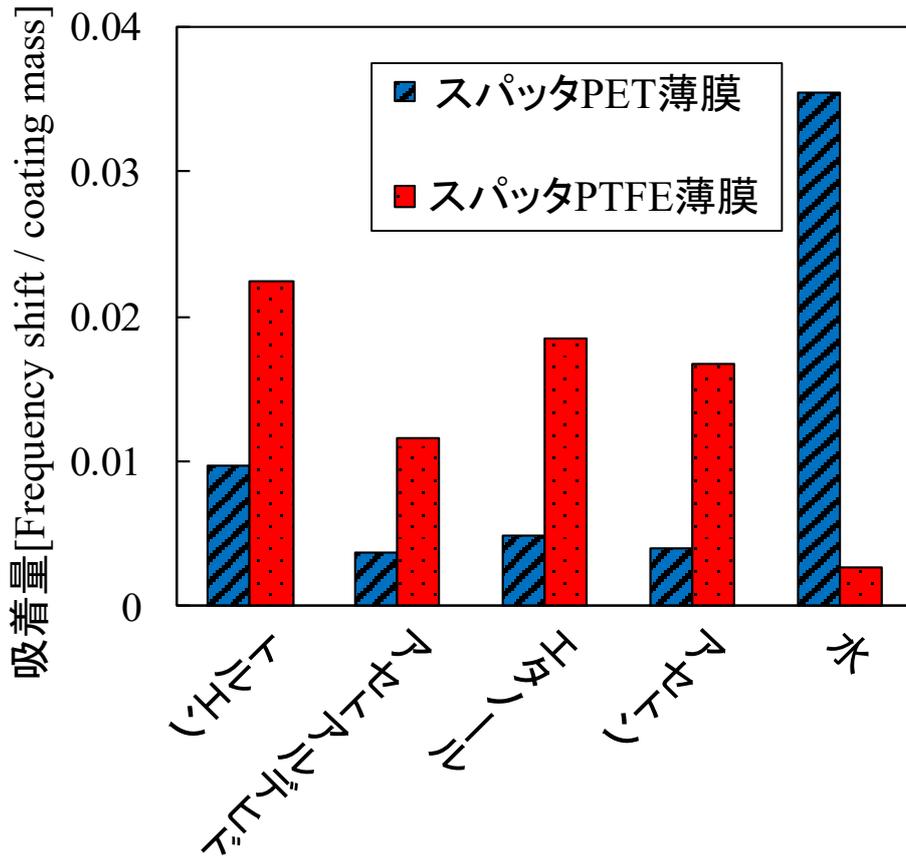


図 3.4.2-5 PET 薄膜と PTFE 薄膜に対する水（水分），トルエン，アセトアルデヒド，エタノール，アセトンのガス吸着量

次に、これら VOC や水に対する PET 薄膜の応答特性の一例を図 3.4.2-6 に示す。スパッタリングにより形成した PET 薄膜では、VOC と比較して、水に対する吸着検知応答特性が良いことが示された。また、ベースガスに戻した際の戻り特性も良好であることがわかる。図 3.4.2-4 からわかるようにスパッタリングで形成した PET 薄膜には親水性官能基である OH が多く存在するため水に対する吸着量が多くなったものと考えられる。これらの結果から、今回成膜した PET 薄膜は水に対する吸着特性が特に大きく、水分子の吸着に対する応答性の面でも優れていることから、QCM ガスセンシング用のリファレンスセンサとしての可能性が示された。

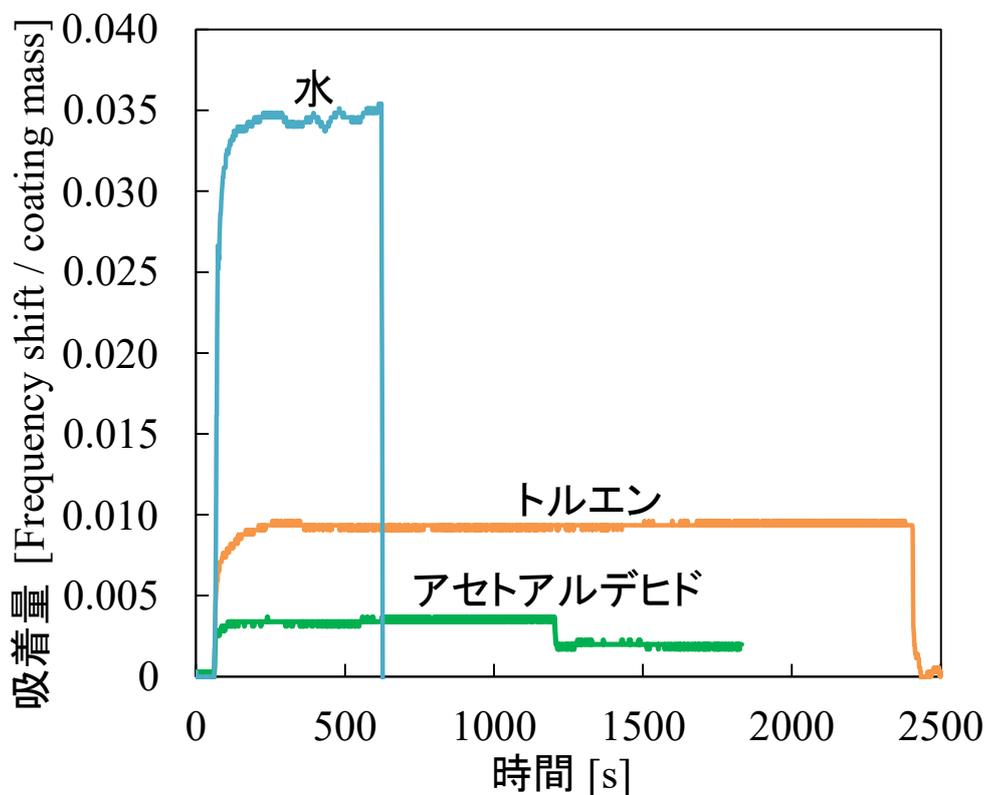


図 3.4.2-6 スパッタ PET 薄膜のトルエン、アセトアルデヒド、水の吸着・脱離プロファイル

参考文献

- 3-1) S. Iwamori, T. Miyamoto, Y. Ikeda, Y. Ohnishi, K. Noda: IEEJ, Sec. E, **132**, 6, 149-153 (2012)
- 3-2) 大西康貴, 野田和俊, 岩森暁: 電気学会論文誌 E, **134**, 9, 278-283 (2014)
- 3-3) Y. Nakayama, T. Matsuda: Macromolecules, **32**, 5405-5410 (1999)
- 3-4) D. Lianga, J. Zhang, L. Tanguy, A. Ernst, P. Koltay, R. Zengerle: Procedia Engineering, **47**, 1017-1020 (2012)
- 3-5) G. Li, J. Zheng, X. Ma, Y. Sun, J. Fu, G. Wu: Sensors, **7**, 2378-2388 (2007)
- 3-6) K. Reimhult, K. Yoshimatsu, K. Risveden, S. Chen, L. Ye, A. Krozer: Biosensors and Bioelectronics, **23**, 1908-1914 (2008)
- 3-7) V. Syritski, J. Reut, A. O'pik, K. Idla: Synth. Met., **102**, 1326-1327 (1999)
- 3-8) 野田和俊, 長縄竜一, 田尾博明, 桜井一彦, 沼田祐子, 松本俊介: 電気学会論文誌 E, **121**, 7, 388-394 (2001)
- 3-9) 野田和俊, 松延邦明, 愛澤秀信, 黒澤茂, 長縄竜一, 田尾博明: 電気学会論文誌 E, **125**, 2, 50-56 (2005)
- 3-10) Z. Ying, Y. Jiang, H. Qin, L. Zheng, X. Du: COMPEL, **29**, 2, 477-483 (2010)
- 3-11) B. Wyszynski, T. Nakamoto: Sensor Review, **31**, 3, 277-284 (2011)
- 3-12) G. F. Fine, L. M. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions: Sensors, **10**, 5469-5502 (2010)
- 3-13) 吉田充邦, 齋藤敦史: 電子情報通信学会技術研究報告, 有機エレクトロニクス, **104**, 300, OME2004-68, 27-32 (2004)
- 3-14) 東崇利, 宮竹智樹, 中慎太郎, 北出康人, 参沢匡将, 竹井義法, 南戸秀仁: 電子情報通信学会技術研究報告, 有機エレクトロニクス, **104**, 300, OME2004-63, 1-4 (2004)
- 3-15) 上村彰宏, 矢野智士, 岩森暁, 野田和俊: 材料の科学と工学, **45**, 4, 143-147 (2008)

- 3-16) S.Iwamori, N.Hasegawa, S.Yano, K.Noda: J. J. Appl. Phys., **49**, 04DK-17-1~4 (2010)
- 3-17) S.Iwamori, S.Yano, R.Sugimoto, A.Uemura, H.Matsumoto, K.Noda: J. Appl. Phys., **49**, 04DK-18-1~5 (2010)
- 3-18) S. Iwamori, T. Tanabe, S. Yano, K. Noda: Surf. Coat. Technol., **204**, 2803-2807 (2010)
- 3-19) S.Iwamori, R.Sugimoto, K.Osada, M.Kurata, H.Matsumoto, K.Noda: Sensors & Materials, **22**, 7, 347-356 (2010)
- 3-20) K. Noda, R. Naganawa, Y. Kanekiyo, H. Tao: Chem. Lett., **32**, 1128-1129 (2003)
- 3-21) G. Sauerbrey: Z. Phys., **155**, 2, 206-222 (1959)
- 3-22) M. M. Ayad, G. E. Hefnawey, N. L. Torad: J. Hazardous Mater., **168**, 85-88 (2009)
- 3-23) S. Iwamori: Key Eng. Mater., **384**, 311-320 (2008)
- 3-24) M. M. Ayad, G. El-Hefnawey, N. L. Torad: Sens. Actuators B., **134**, 2, 887-894 (2008)
- 3-25) J. Crank: Clarendon Press, Oxford, 414 (1975)
- 3-26) クラレポバール PVA-217 製品安全データシート : 株式会社クラレ,
<http://www.kuraray.co.jp/products/msds/pdf/PVA-217.pdf>
- 3-27) 上村彰宏, 田部智也, 岩森暁 : 電気学会論文誌 A, **130**, 2, 147-154 (2010)

第 4 章

真空蒸着により形成した有機薄膜 (PTFE・PP) の VOC ガス吸着特性

本章では、真空蒸着により形成した PTFE 薄膜と比較として PP 薄膜の VOC ガス吸着特性について検討する。

4.1 背景

第 2 章で真空蒸着により形成した PTFE 薄膜の特性について述べた。白色の真空蒸着 PTFE 薄膜はバルク材 PTFE と同様に結晶構造であった。透明な真空蒸着 PTFE 膜の結晶性はアモルファスに近い構造であった。高周波スパッタリングにより成膜した PTFE 薄膜はアモルファスであると報告している。これらのことから透明性は主に結晶性に関係していると考えられる。

スパッタリングにより形成した薄膜はバルク材とは異なる化学構造をもつ。しかし真空蒸着により形成した PTFE 薄膜はバルク材とほぼ同様の化学構造であることを明らかにした。これら薄膜の VOC ガス吸着特性を調べるため、第 3 章ではスパッタリングにより形成した PTFE 薄膜 (フッ素系の有機薄膜) について検討した。第 4 章は真空蒸着により形成した PTFE 薄膜の VOC ガス吸着特性について検討する⁴⁾。真空蒸着により形成した PTFE 薄膜と比較として、非フッ素系の有機材料であるポリプロピレン (PP) を用いてガス吸着特性の検討を行った。

4.2 真空蒸着により形成した PTFE 薄膜

PTFE の特性を揮発性有機化合物 (VOC) ガス検知に応用すべく、水晶微量天秤 (QCM) 法を活用し、真空蒸着により水晶振動子の電極上に形成したフッ素系有機薄膜を検知膜として、VOC の代表例であるエタノール、およびアセトンガスの吸着特性について調査した。3.2 で述べたように、特に高周波スパッタリングで形成したフッ素系有機薄膜はスピンコート膜 (バルク材 PTFE と同じ分子構造) と比べてエタノールやアセトンといった VOC ガスに対する高い吸着特性を示すことを報告してきた⁴⁾²⁾。ガス検知では二酸化スズ (SnO_2) を用いた半導体式ガスセンサが一般に用いられているが、PTFE を原材料とした薄膜を形成した QCM と比較すると硫化水素等の腐食性ガスやシリコン系ガスに対して被毒の影響から検知部の劣化が生じやすく、適さない。また半導体式ガスセンサは基本的に酸素濃度の影響を受けるが、QCM では無酸素状態でも利用可能⁴⁾³⁾であるという特徴があり有効である。

一方で、PTFE を原材料とする薄膜の構造がガス吸着に与える影響は十分な報告がない。ここでは、ガス吸着特性に与える因子を調べるべく、PTFE を原材料として真空蒸着法により形成した薄膜とスパッタリングにより形成した薄膜の結晶性と分子構造及び VOC ガス吸着特性を比較した。

4.2.1 真空蒸着による PTFE 薄膜の作製および評価

(1) 薄膜形成方法

蒸着により形成した薄膜は 2.2 で述べたのと同様に真空蒸着装置 (日立, HUS-5GB) を使用して成膜した。タンゲステンにアルミナコートがされたるつぼ (フルウチ化学, New BR-4) を使用した。るつぼ内に約 3 mm 角の PTFE ペレットを 1 g 入れた。るつぼの上方に基板としてスライドガラス (76×26 mm, 厚さ 2mm) あるいは水晶振動子を設置した。スライドガラスは超音波洗浄器を使用してアセトン洗浄を行った。水晶振動子は AT-cut 素子を使用し、その固有周波数は 9MHz⁴⁾⁴⁾である。真空蒸着装置のチャンバー内を 1.0×10^{-2} Pa まで排

気したあと、るつぼに電流を流し加熱した。電流 15 A で成膜するときにはるつぼと基板の距離を 70 mm として、成膜中のチャンバー内の圧力は約 1.0×10^{-1} Pa (ほぼ一定) に保った。電流 20 A で成膜するときにはるつぼと基板の距離を 40 mm として、成膜中のチャンバー内の圧力は約 67 Pa (ほぼ一定) に保った。

スパッタによる薄膜は 3.2 で述べたのと同様に、高周波スパッタ装置 (アルバック機工, RFS-200) を使用して成膜した。ターゲットとして PTFE を使用した。真空蒸着と同様のスライドガラスや水晶振動子を使用してチャンバー内に設置し、チャンバー内を 7×10^{-3} Pa まで排気したあと、アルゴンガスを導入した。チャンバー内の圧力をメインバルブの操作により、操作圧力まで上昇させ、高周波電源により放電を生起し、スパッタ成膜を行っている^{4-5, 4-6)}。

水晶振動子上に形成した薄膜の成膜量は成膜前後で周波数を測定し、その周波数の変化量とした⁴⁻⁷⁾。

(2) VOC ガス吸着測定

水晶振動子上に形成した薄膜への吸着特性⁴⁻⁸⁾を調べるため、試料ガス (VOC ガス) としてアセトンとエタノールを使用した。3.3.1 で述べたのと同様に試料ガス生成にはパーミエータ方式を用いた手法に類似した気化方式を使用した。30°C の恒温水槽内に入れた瓶内に VOC を 100~200 μ L 滴下し、そこへ窒素ガスを 100 mL/min で流し気化させて生成した一定濃度のガスをサンプリングバッグに捕集した。ガス濃度は 3.2.1 で述べたのと同様に検知管 (ガステック, 各試薬用) を使用して測定した。

ガス吸着特性評価には 3.3.1 で述べたのと同様の装置を使用した。水晶振動子は同時に複数のもので評価できるようにガスセル内に取り付けた。ガスセルおよびサンプリングバッグは恒温槽内に入れ一定温度に保った。測定環境の温度は 30°C (一定) である。水晶振動子は発振回路などが入ったプローブを介してコンピュータに接続され周波数変化が測定される。このガス吸着特性評価では、水晶振動子上に形成した薄膜へ VOC が吸着すると質量が変化し、周波数も変化する。質量変化と周波数変化の関係は Sauerbrey の式⁴⁻⁹⁾で表すことができる。最初にエアープンプを用いて 100 mL/min でサンプリングバッグ内の窒素ガス

をベースガスとしてセル内に流しベースラインをとる。次にバルブを試料ガスへ切り替えてセル内にサンプリングバッグ内の試料ガスを流し、水晶振動子上に形成した薄膜に VOC を吸着させる。吸着が飽和したところで再びバルブを切り替え、セル内に窒素ガスを流し水晶振動子上の薄膜から VOC を脱離させる。これを行ったときに得られる周波数変化量の最大値から薄膜への VOC ガスの吸着特性を評価した。なお成膜の関係で水晶振動子上への薄膜の成膜量は一定ではないため、周波数変化量を成膜量で除した値を使用し、吸着量（比率）とした。

(3) 薄膜の密度と表面形状の測定

薄膜の密度はスライドガラスの重さを成膜前と成膜後に計測することで求めた。マスキングをして一定の面積にのみ成膜した後に計測し、その差から一定面積内に成膜された薄膜の重量を求めた。そのスライドガラスを割り、断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、薄膜の厚さを計測した。成膜した面積と膜厚を乗じて薄膜の体積を求め、この一定面積に成膜された薄膜の重量を薄膜の体積で除して膜密度を求めた。表面形状は走査型プローブ顕微鏡（SPM）（島津，SPM-9700）を使用して測定した。

(4) 薄膜の熱物性の測定

薄膜の熱物性の測定には、示差走査熱量（DSC）計（PerkinElmer, DSC 7）を使用した。アルミニウム製サンプルパンに試料を入れ 200℃まで加熱した。その後 200℃から 400℃まで 10℃/min で加熱して測定した。

4.2.2 真空蒸着による PTFE 薄膜の VOC ガス吸着特性

(1) エタノール及びアセトンガス吸着特性

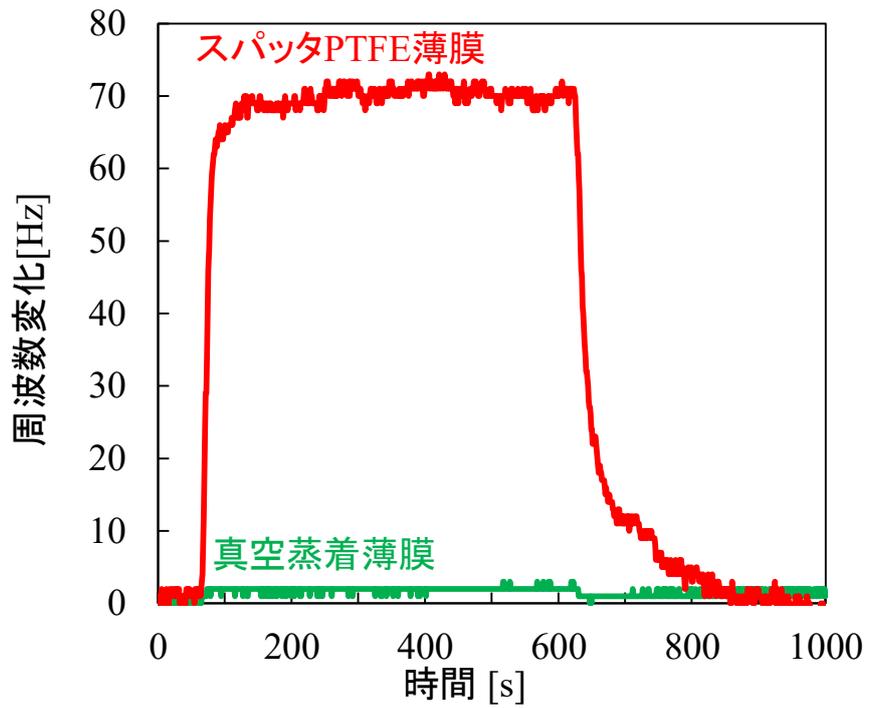
真空蒸着により成膜した PTFE を原材料とした透明な薄膜のガス吸着量を VOC としてエタノールとアセトンを使用して評価した。

アセトンの場合を例に挙げ、本吸着実験を説明する。真空蒸着とスパッタリングにより成膜した PTFE を原材料とした透明な薄膜のアセトン吸着特性を図 4.2.2-1 に示す。ガス吸着に使用した試料ガスの濃度は、18800 ppm である。そのときの吸着-脱離プロファイルである。図 4.2.2-1 (a)の縦軸は周波数変化量を表しており、図 4.2.2-1 (b)の縦軸は単位膜重量 (1 ナノグラムの質量が 1 Hz に相当) あたりのガス吸着量 (1 ナノグラムのガス吸着に対し 1 Hz の周波数変化に相当) で表しており、ガス吸着量はグラフの縦軸の最大値とした。最初の 60 秒間は窒素ガスを流し、ベースラインをとっているため吸着は起こっていない。その後アセトンガスを流すと吸着が起こって吸着量が増加している。概ね吸着が飽和した約 600 秒で再び窒素ガスを流すと、薄膜からガスが脱離し、吸着量はベースラインの値にほぼ戻っている。スパッタリングにより形成した薄膜は吸着量が多く、さらにガス切り替え後の応答も良かった。真空蒸着により形成した薄膜において、変動しながら吸着しているように見えるのはガスの吸着量が少ないためである。

つぎに、ガスの濃度を変化させたときの吸着量を調べた。比較としてスパッタリングにより形成した PTFE を原材料とした薄膜も併せて使用した。そのときのエタノールおよびアセトンの吸着量を図 4.2.2-2 および図 4.2.2-3 に示す。このときの温度は共に 30°C である。

吸着実験の結果、真空蒸着により形成した PTFE を原材料とした薄膜は、エタノールとアセトンガスともにほとんど吸着しなかった。一方で同じ PTFE を原材料としながらもスパッタリングにより形成したものは、より多くのガスを吸着している。また、グラフを直線で結ぶと原点を通らないのはガス濃度が低い場合、ほとんどガス吸着が起こらず、誤差を含んでいると考えられる。

(a)



(b)

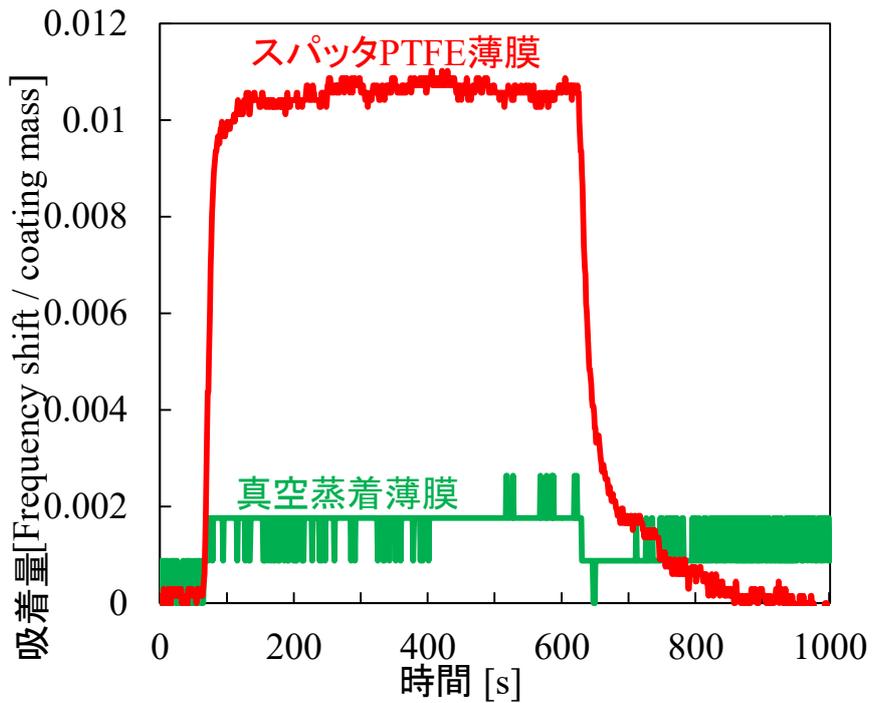


図 4.2.2-1 真空蒸着とスパッタリング PTFE 薄膜のアセトンの吸着特性
縦軸は(a)周波数変化, (b)周波数変化を成膜量で除した値⁴⁻¹⁾

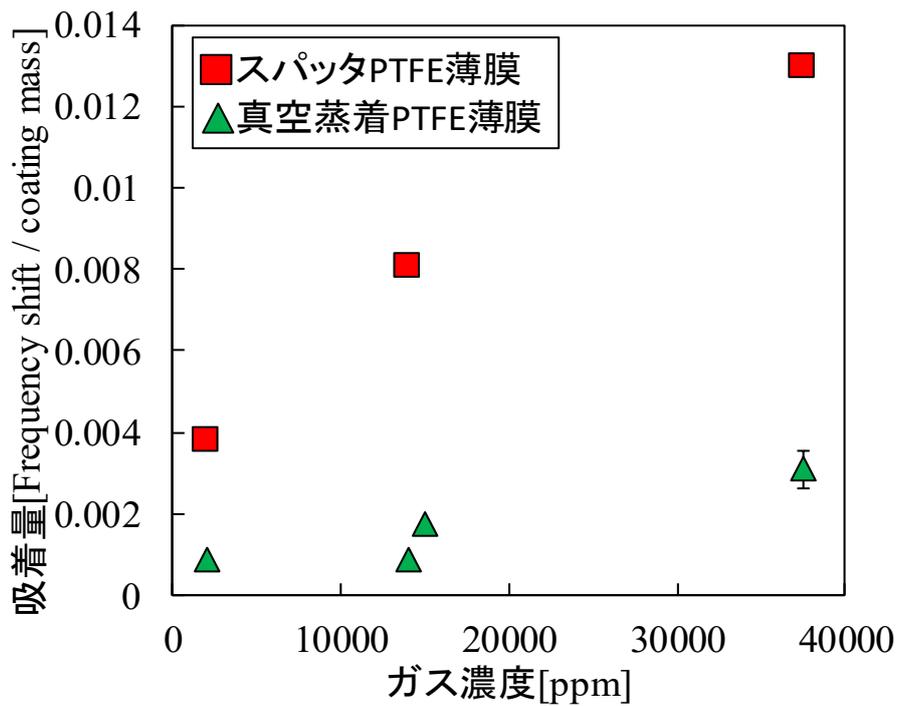


図 4.2.2-2 真空蒸着とスパッタリングにより形成した PTFE 薄膜のエタノールの吸着量⁴⁻¹⁾

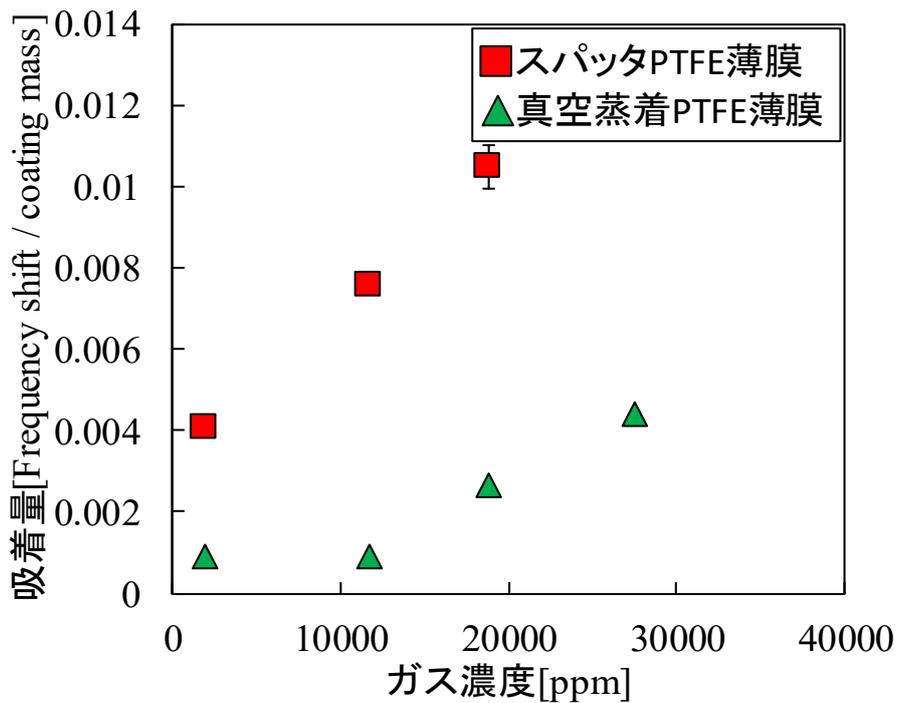


図 4.2.2-3 真空蒸着とスパッタリングにより形成した PTFE 薄膜のアセトンの吸着量⁴⁻¹⁾

(2) 薄膜の密度とガス吸着の関係

バルク材の PTFE、PTFE を原材料とした真空蒸着及びスパッタリングにより形成した薄膜の密度を測定した結果を表 4.2.2-1 に示す。

真空蒸着により形成した透明な薄膜は、バルク材の PTFE の密度と比較をすると低密度になっている。スパッタリングにより形成した薄膜もバルク材よりも低密度になっている⁴⁻¹⁰⁾。低密度になることにより VOC を吸着できる部分が増加すると考えられるが、真空蒸着により形成した透明な薄膜はほとんど VOC ガスを吸着しなかった。このことから単に薄膜密度が低下することでガス分子が薄膜内に拡散しやすくなることが直接、ガス吸着量の増加に結びつくわけではないことがわかる。

表 4.2.2-1 バルク材，真空蒸着，スパッタリングによる PTFE 薄膜の密度

	バルク材	真空蒸着 薄膜	スパッタ 薄膜 ⁴⁻¹⁰⁾
密度[g/cm ³]	2.20	0.93	1.26

(3) 薄膜の分子構造・結晶構造とガス吸着の関係

PTFE を原材料とした白色と透明な薄膜について X 線光電子分光 (XPS) を使用して化学結合状態を調べて報告した⁴⁻¹¹⁾。その結果、白色と透明な薄膜どちらもバルク材と同様に、PTFE の構造を表す -CF₂ のみのピークが認められた。

一方、スパッタリングにより形成した薄膜は、プラズマにより化学構造の解離や再結合が起こり、原材料とは異なる構造の薄膜が形成される。XPS を使用して化学結合状態を調べたところ、-CF₂ 以外に -CF、-CF₃ さらには -C-C などを表すピークが認められている⁴⁻⁶⁾。また、表 4.2.2-2 に示すようにスパッタリングにより形成した薄膜内には 2~3% 程度の酸素が含まれている⁴⁻¹²⁾。有機材料をターゲットとしたスパッタリングではチャンバー内圧力をより低くすることはできないため、材料由来やチャンバー内に残留した酸素や水が成膜時に膜中

に取り込まれる。スパッタリングにより形成した薄膜内の酸素や水が図 4.2.2-4 に示すように水酸基などの極性成分を生成し、これが例えばエタノールやアセトンと親和性があるためガス吸着量が多くなっているものと考えられる。ここで図 4.2.2-1 においてスパッタリングにより形成した PTFE 薄膜のアセトンの脱離特性を見ると最初は急激に脱離している。しかしその後はゆっくりとした脱離となっている。基本的に薄膜と VOC ガスの分子は物理吸着であるため最初はすぐに脱離しているが、その後は薄膜と VOC ガス分子の化学的な親和性が影響し、ゆっくりとした脱離となっているものと考えられる。

表 4.2.2-2 スパッタ PTFE 薄膜の元素組成⁴⁻¹²⁾

C	O	F
36	2	62

(atomic %)

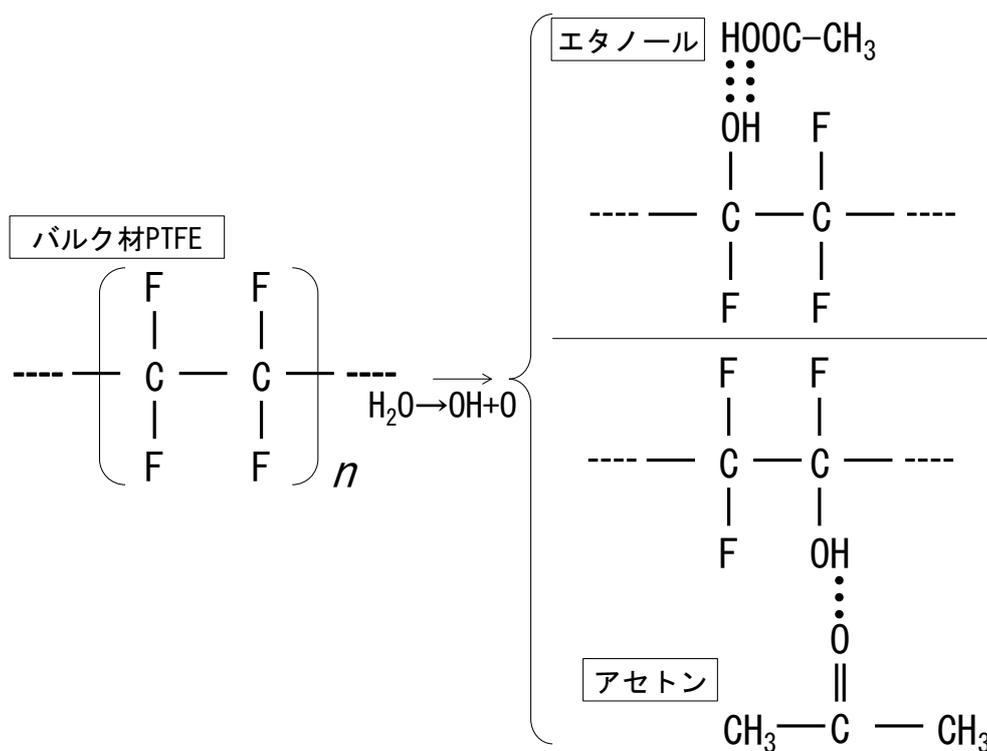


図 4.2.2-4 スパッタリングにより形成した PTFE 薄膜の VOC 吸着・脱離メカニズム

真空蒸着により形成した白色と透明な薄膜のエタノールおよびアセトンの吸着量の比較を図 4.2.2-5 に示す。エタノールガスの濃度は 37500 ppm, アセトンガスの濃度は, 18800 ppm である。

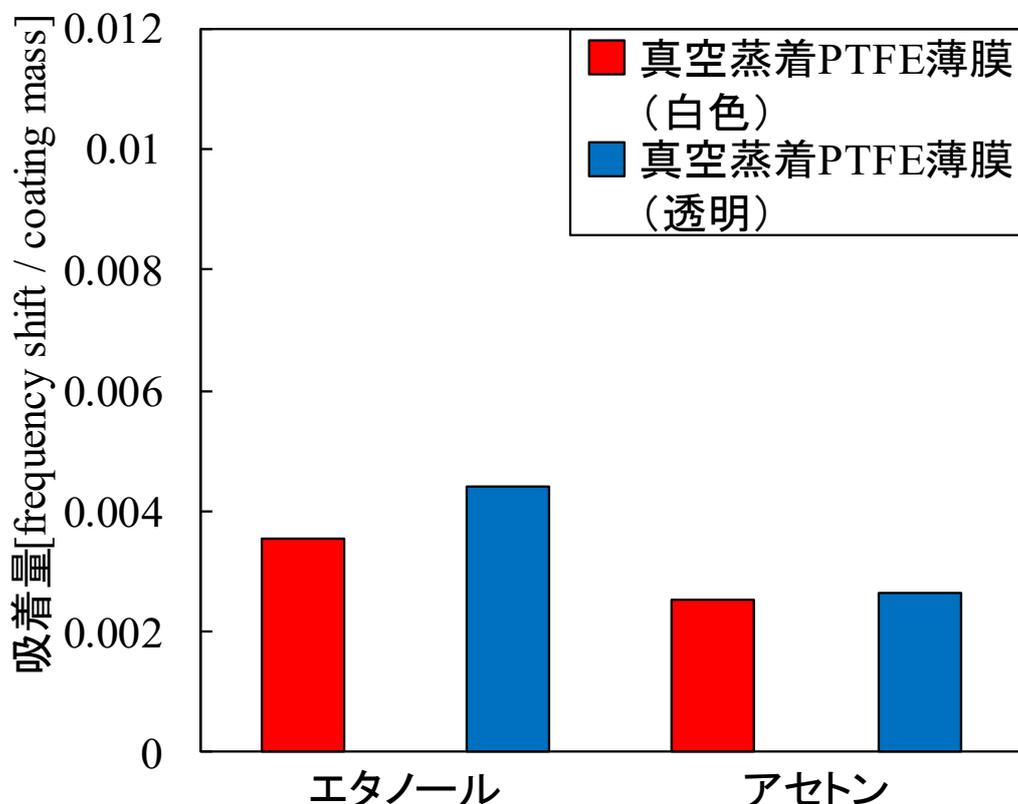


図 4.2.2-5 真空蒸着により形成した白色と透明な PTFE 薄膜のエタノールとアセトンの吸着量⁴⁻¹⁾

真空蒸着により形成した薄膜は、成膜時の電流によるるつぼの温度と、るつぼと基板の距離の関係により、2.2 で説明したように電流 20 A では白色の薄膜、電流 15 A では透明な薄膜が形成される⁴⁻¹⁾。真空蒸着装置で成膜した PTFE を原材料とした透明な薄膜の透過率を測定すると、成膜がされていないガラス基板よりも透過率が上昇することを報告している⁴⁻¹⁾。X 線回折(XRD)を使用し、薄膜の結晶構造を調べたところ、バルク材の薄膜としてのスピコート薄膜と真空蒸着により形成した白色の薄膜は結晶構造であり、真空蒸着により形成した透明な薄膜は微結晶構造であった⁴⁻¹⁾。さらにスパッタにより形成した薄膜は

透明であり、非晶質⁴⁻⁵⁾であるとすでに報告されている。

ここで示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定した薄膜の熱物性を図 4.2.2-6 に示す。それぞれ(a)バルク材 PTFE, (b)スピコートにより形成した PTFE 薄膜, (c)真空蒸着により 20 A の電流を印加して作製した白色の PTFE 薄膜, (d) 真空蒸着により 15 A の電流を印加して作製した透明な PTFE 薄膜の DSC スペクトルである。バルク材と同じようにスピコート薄膜の大きい吸熱ピークが 330°C において観察できる。バルク材の PTFE の融点は 327°C であり、この結果は、ほぼ今回のバルク材 PTFE の融点と一致している。20 A で蒸着した薄膜では 321°C と 303°C の 2 つの吸熱ピークが観察でき、15 A で蒸着した薄膜では 303°C に吸熱ピークが確認できる。発熱と吸熱のピークはそれぞれ再結晶の過程、融点における蓄積エネルギーに該当する⁴⁻¹³⁾。真空蒸着により形成した PTFE 薄膜の吸熱ピークはバルク材に比べ低温にシフトしている。

一般に物質が昇華温度に加熱されたとき PTFE 重合体の結合が分解され、低分子量のフッ化炭素が堆積されて形成されることが報告されている。すなわち PTFE は tetrafluoroethylene と difluorocarbonyl radicals (CF_2) に分解される⁴⁻¹⁴⁾。また一般に、低分子量の重合体は低い融点を示すことが知られている。たとえば、低分子量の hydroxybutyrate/hydroxyvalerate copolymers⁴⁻¹⁵⁾ では融点の低下がみられる。服部らは真空蒸着により形成したポリエチレン (PE) 薄膜の分子量は少なくともバルク材のポリエチレンより一桁小さいことを明らかにしている⁴⁻¹⁶⁾。また Švorčík らは真空蒸着により形成したポリスチレン (PS) 薄膜の分子量はバルク材の PS より小さくなると報告している⁴⁻¹⁷⁾。真空蒸着により成膜することでバルク材の重合体の結合が分解され、再重合される。

DSC の結果から抵抗加熱型の真空蒸着により形成された PTFE 薄膜の分子量はバルク材の PTFE よりも低いことを示している。低分子量の PTFE 薄膜は結晶構造が減少し、非晶質に至り、またそれにより透明性が高まったと考えられる。この DSC 測定結果は XRD により調べた結晶構造の結果と一致している。

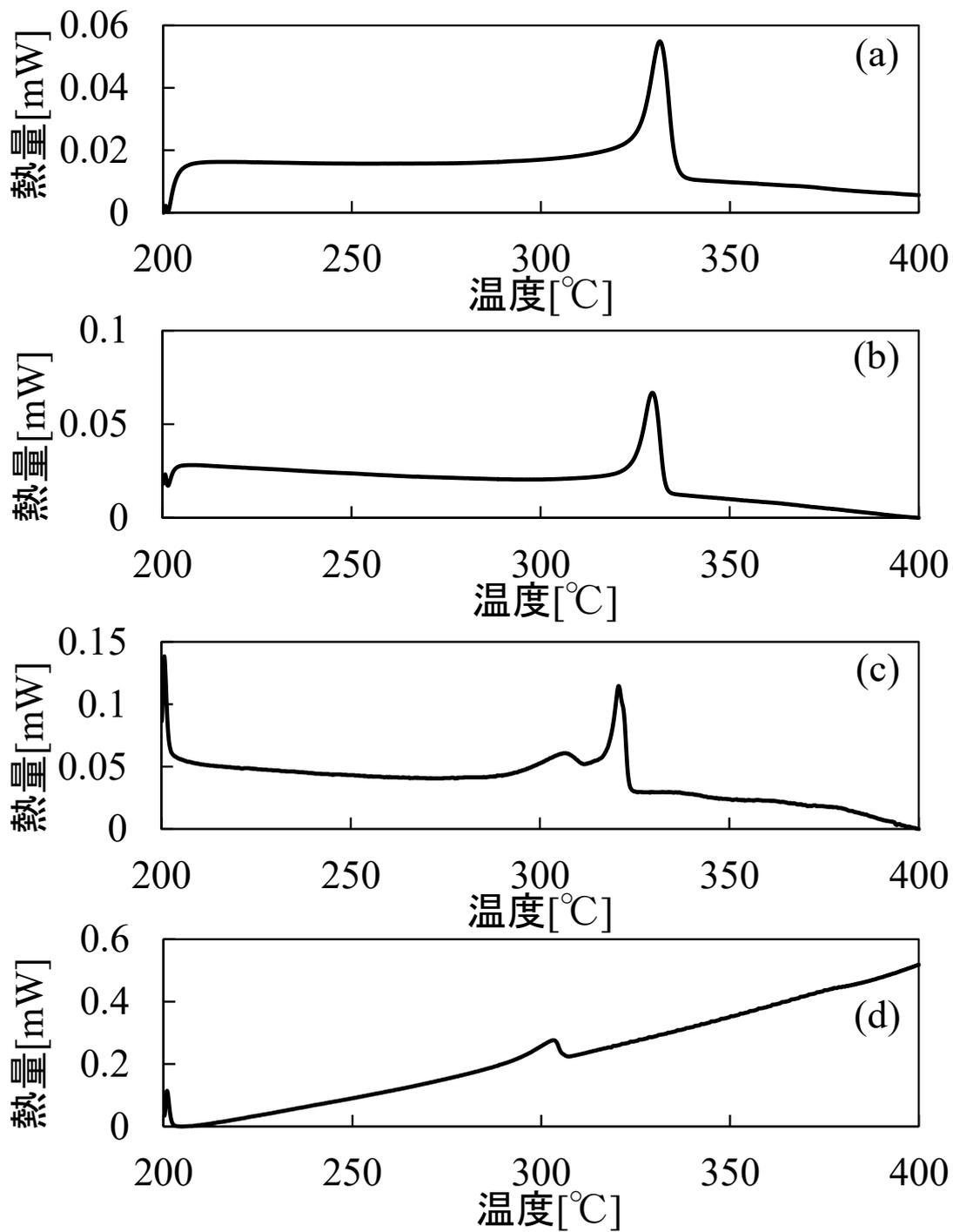


図 4.2.2-6 (a)バルク材 PTFE, (b)スピンコート PTFE 薄膜, (c)PTFE 蒸着 20 Å 薄膜, (d)PTFE 蒸着 15 Å 薄膜の DSC スペクトル⁴⁻¹¹⁾

以上のことから、薄膜の透明性については結晶性に関係していると考えられる。真空蒸着により形成した透明な薄膜の結晶性は、スパッタにより形成した非晶質の透明な薄膜^{4,5)}の結晶性に近い構造である。しかし真空蒸着により形成した白色と透明な薄膜には結晶構造の違いはあるが、白色と透明な薄膜のエタノールおよびアセトンガスに対する吸着量はスパッタにより形成した薄膜に比べると小さく、どちらのガスもほとんど吸着しなかった。

ここでガス吸着のときの薄膜内部構造のイメージを図 4.2.2-7 に示す。それぞれの薄膜へ VOC ガスを図の左側から右側に向けて流したときのイメージである。(a)のバルク材 PTFE (スピコート薄膜) では他の薄膜よりも密度が高いため大部分の VOC は薄膜内部まで浸透せず、VOC はほとんど吸着しない。(b)の蒸着 PTFE 薄膜ではスピコート薄膜よりも密度が低いため内部まで VOC が浸透すると考えられる。しかし VOC を吸着するサイトがほとんど無いため吸着はほとんど起こらない。(c)のスパッタ PTFE 薄膜でも蒸着 PTFE 薄膜と同様にスピコート薄膜よりも密度が低いため内部まで VOC が浸透すると考えられる。スパッタ PTFE 薄膜は架橋構造となっており、さらに 4.2.2 (3) で述べたように OH などの親水性官能基があることから VOC の吸着量が多くなっていると考えられる。

これらのことからガス吸着には薄膜の密度や結晶性の影響は小さく化学結合状態が大きく影響を与えていると考えられる。

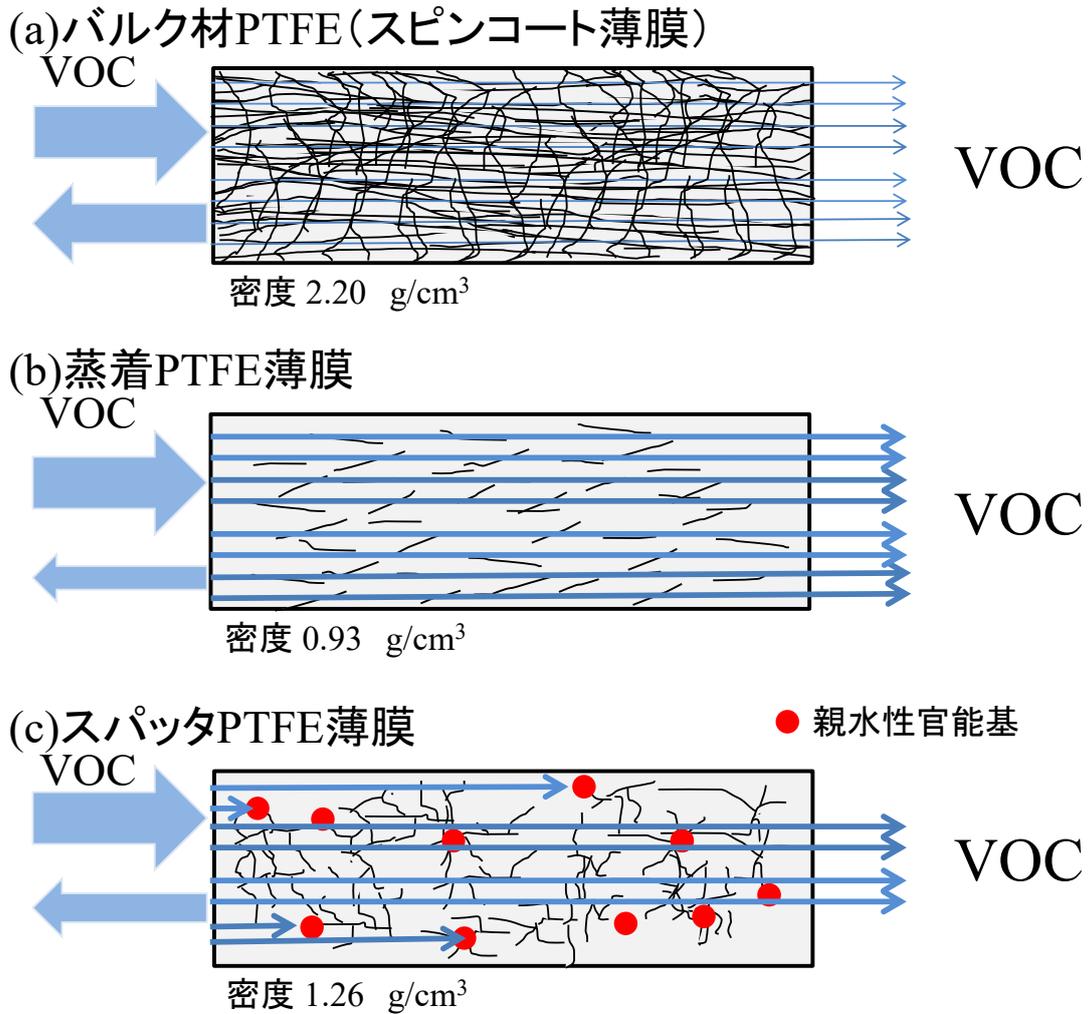
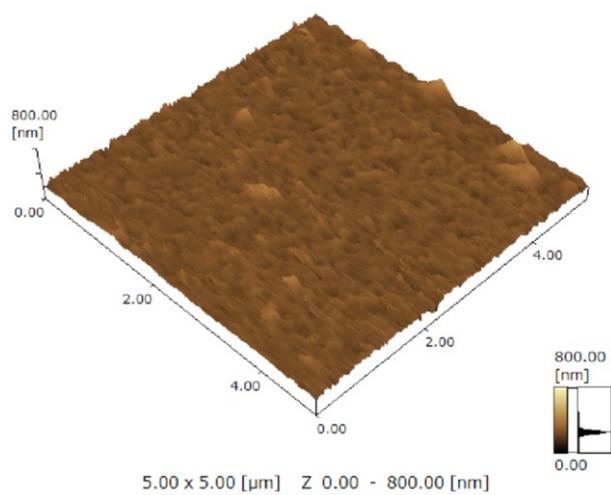


図 4.2.2-7 (a)バルク材 PTFE (スピコート薄膜), (b)蒸着 PTFE 薄膜,
 (c)スパッタ PTFE 薄膜の内部構造のイメージ図

(4) 薄膜の表面粗さとガス吸着の関係

図 4.2.2-8 は白色と透明な薄膜の SPM 像である。白色薄膜は透明な薄膜に比べて細かな凹凸が多い。しかし算術平均粗さ (Ra) は白色薄膜が 30.0 nm であり、透明な薄膜は 26.1 nm であり、大きな違いはないと言える。つまり表面の粗さは同レベルであり、ガス吸着には影響が少ないものと思われる。

(a)



(b)

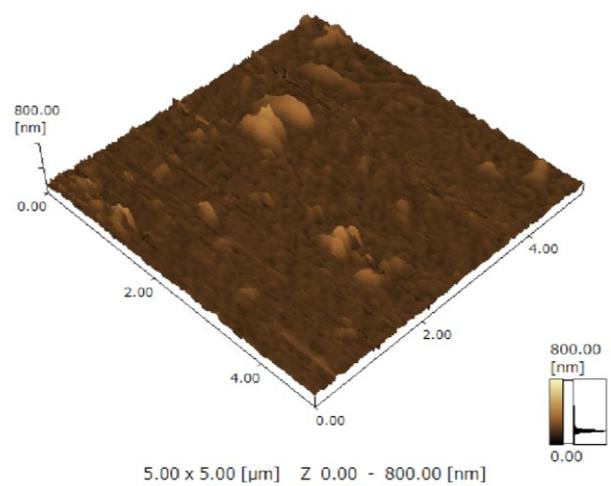


図 4.2.2-8 真空蒸着により形成した(a)白色と(b)透明な PTFE 薄膜の表面形態 4-1)

4.3 真空蒸着により形成したポリプロピレン（PP）薄膜

真空蒸着 PTFE 薄膜と比較するために、非フッ素系の有機物である PP を用いてガス吸着特性の検討を行った。

4.3.1 真空蒸着による PP 薄膜の作製および評価

(1) 薄膜形成方法

PP 成膜は 2.1 で述べた PP 薄膜と同様の条件で行った。抵抗加熱型真空蒸着装置（HUS-5GB, 日立）を使用して成膜を行った。タングステン製のボート型るつぼに PP ペレット（約 $\phi 3$ mm）を 0.4 g 導入し、ボートを抵抗加熱することにより行った。るつぼの上方 40 mm に固有周波数 9 MHz の AT-cut 水晶振動子を設置した。成膜条件は、真空蒸着装置のチャンバー内を 1.0×10^{-4} Pa まで排气し、るつぼに 25 A 流して 90 min 加熱を行った。チャンバー内の圧力はメインバルブを調整することにより約 1.0×10^{-4} Pa (ほぼ一定) に保った。

(2) VOC ガス吸着量の測定

3.3.1 で述べたガス吸着測定方法と同様の装置で行った。ガス生成条件は表 4.3.1-1 に示す条件で行った。測定温度は 30°C とした。成膜の関係で水晶振動子上への薄膜の成膜量は一定ではないため、周波数変化量を成膜量で除した値を使用し、吸着量（比率）とした。

表 4.3.1-1 VOC ガス生成条件

試料ガス	エタノール	アセトン	水
試料滴下量[μl]	500		
ガス生成温度[°C]	30		
ガス流入量[L/min]	100		
ガス生成時間[min]	50		
ガス濃度[ppm]	30000	27000	23100

(3) 真空蒸着 PP 薄膜の密度

真空蒸着 PP 薄膜の密度は、4.2 に示した真空蒸着 PTFE 薄膜と同様に、成膜前後の基板の重量変化と膜の厚さから計算する方法で求めた。

表 4.3.1-2 に PP のバルク材と真空蒸着 PP 薄膜の密度を示す。真空蒸着 PP 薄膜もバルク材と比較すると低密度になっている。

表 4.3.1-2 バルク材，真空蒸着 PP 薄膜の密度

	バルク材	PP 薄膜
密度[g/cm ³]	0.90	0.78

4.3.2 真空蒸着による PP 薄膜の VOC ガス吸着特性

図 4.3.2-1, 4.3.2-2, 4.3.2-3 は真空蒸着により形成した PTFE と PP 薄膜のエタノールガス, アセトンガス, 水の吸着プロファイルである. 4.2.2 で述べたように真空蒸着により形成した PTFE 薄膜はほとんど VOC を吸着しないが, それと比較すると PP 薄膜は僅かに多くガスを吸着した. フッ素系有機薄膜である PTFE 薄膜は化学的に不活性であるため, 吸着しなかったが, 非フッ素系の有機物である PP 薄膜は僅かであるが吸着した.

表 4.3.1-2 に示すように真空蒸着 PP 薄膜もバルク材と比較すると低密度になっているが, ガス吸着量は僅かであった.

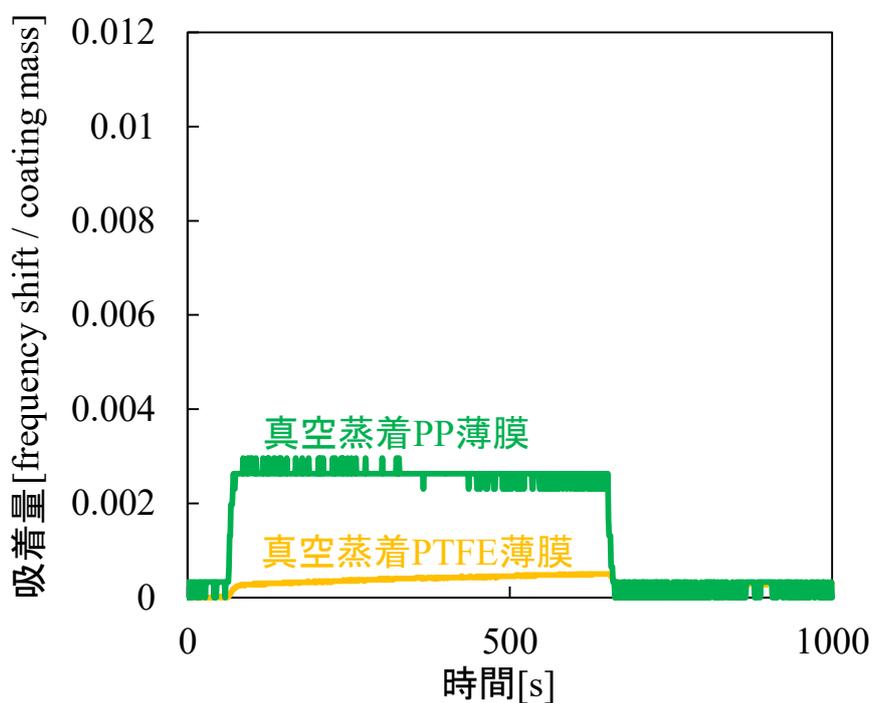


図 4.3.2-1 真空蒸着により形成した PTFE と PP 薄膜のエタノールガス吸着プロファイル

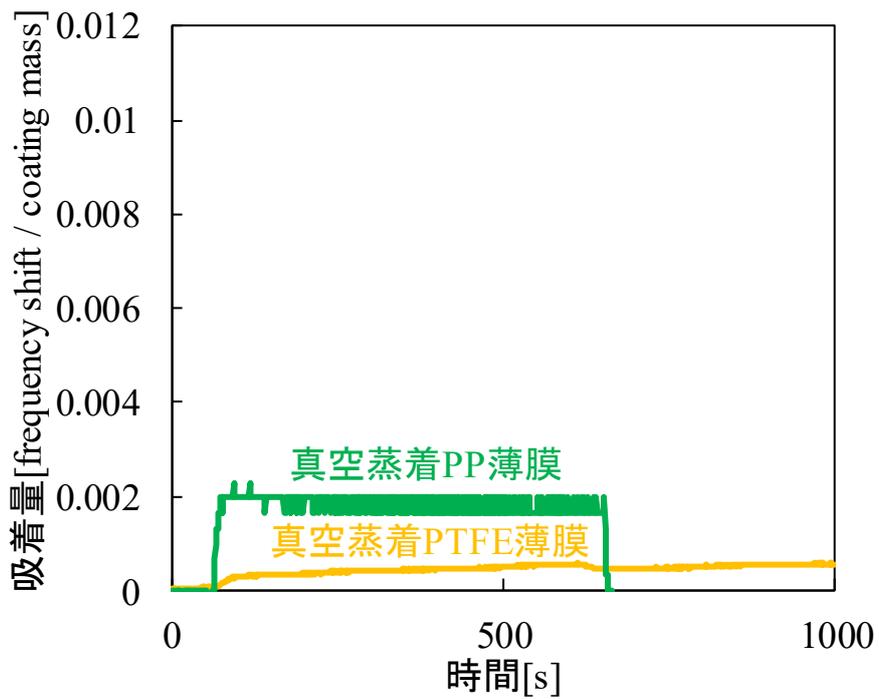


図 4.3.2-2 真空蒸着により形成した PTFE と PP 薄膜のアセトンガス吸着プロファイル

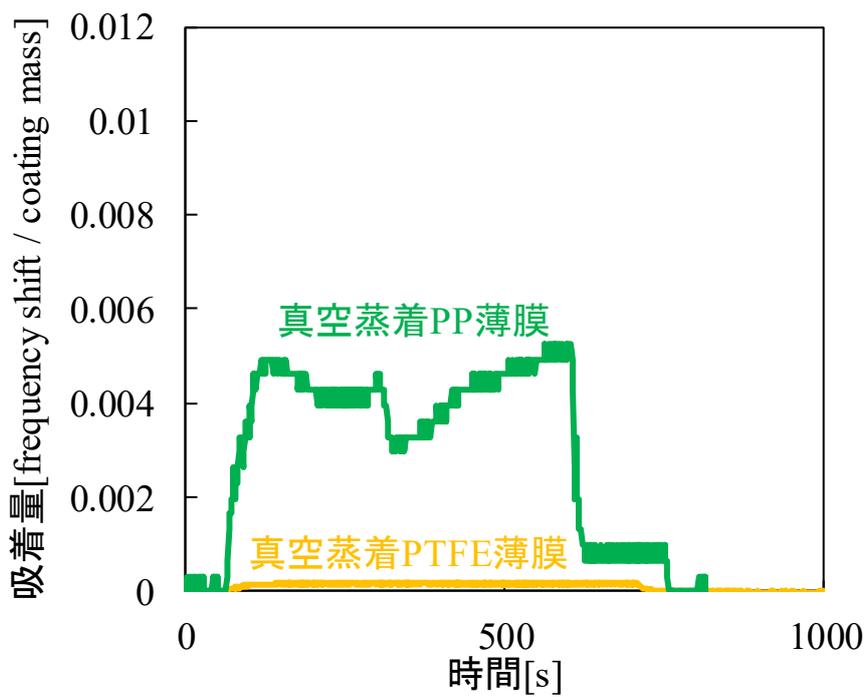


図 4.3.2-3 真空蒸着により形成した PTFE と PP 薄膜の水の吸着プロファイル

参考文献

- 4-1) 大西康貴, 野田和俊, 岩森暁: 材料の科学と工学, **53**, 4, 116-120 (2016)
- 4-2) 大西康貴, 岩森暁: 電子情報通信学会技術研究報告, 有機エレクトロニクス, **114**, 134, DEI-14-60, 19 (2014)
- 4-3) 野田和俊, 愛澤秀信: 電気学会論文誌E, **135**, 8, 292-298 (2015)
- 4-4) K. Noda, R. Naganawa, Y. Kanekiyo, H. Tao: Chem. Lett., **32**, 1128-1129 (2003)
- 4-5) S. Iwamori, K. Noda: Mater. Lett., **66**, 349-352 (2012)
- 4-6) S. Seino, Y. Nagai, M. Kobayashi, S. Iwamori, K. Noda: Jpn. J. Appl. Phys., **52**, 05DA01 (2013)
- 4-7) 大西康貴, 野田和俊, 岩森暁: 電気学会論文誌E, **134**, 9, 278-283 (2014)
- 4-8) 大西康貴, 野田和俊, 岩森暁: 第30回電気学会センサ・マイクロマシン部門大会シンポジウム予稿集 (2013)
- 4-9) G. Sauerbrey: Z. Phys., **155**, 2, 206-222 (1959)
- 4-10) S. Iwamori, T. Miyamoto, Y. Ikeda, Y. Ohnishi, K. Noda: IEEJ, Sec. E, **132**, 6, 149-153 (2012)
- 4-11) Y. Ohnishi, R. Kita, K. Tsuchiya, S. Iwamori, Jpn. J. Appl. Phys., **55**, 02BB04 (2016)
- 4-12) 岩森暁, 毛塚和哉, 上村彰宏: 材料, **57**, 611-616 (2008)
- 4-13) G. Benchabane, Z. Boumerzoug, T. Gloriant, I. Thibon: Physica B, **406**, 1973-1976 (2011)
- 4-14) C. M. Simon, W. Kaminsky: Polym. Deg. Stab. **62**, 1-7 (1998)
- 4-15) S. J. Organ: Polymer, **34**, 2175-2179 (1993)
- 4-16) 服部幸和, 芦田道夫, 渡辺禎三: 日本化学会誌, 496-500 (1975)
- 4-17) V. Švorčík, V. Rybka, K. Efimenko, V. Hnatowicz: J. Mater. Sci. Lett. **16**, 1564-1566 (1997)

第5章 考察と結言

本章では、各章のまとめと考察を行い、結言を述べる。

5.1 まとめと考察

本研究は、今まであまり報告がなかった真空蒸着およびスパッタリングといった物理気相蒸着法による薄膜形成を行い、バルク材にない新たな機能と薄膜の構造の関係を明らかにすることができた。

第2章では真空蒸着により形成した有機薄膜の光学特性を調べた。

ガラス基板上に真空蒸着により形成したPPを原材料とした薄膜の透過率は、PPを成膜することにより元のガラス基板のみよりも透過率が低下した。

一方でガラス基板上に真空蒸着により条件を変えてPTFEを原材料とした薄膜を成膜すると透明な薄膜と白色の薄膜が得られた。XPSにより化学結合状態を調べると真空蒸着PTFE薄膜は白色の薄膜、透明な薄膜ともにバルク材のPTFEと同様であった。一方でスパッタリングにより形成したPTFE薄膜はバルク材とは異なる化学構造であった。XRDを使用して結晶性を調べると白色の真空蒸着PTFE薄膜はバルク材と同様に結晶構造であった。透明な真空蒸着PTFE薄膜は非晶質に近く、微結晶構造であった。スパッタリングPTFE薄膜は透明であり非晶質である。これらの結果から薄膜の透明性は、化学構造よりも結晶性に影響を受けると考えられる。

第3章ではスパッタリングにより形成した有機薄膜(PTFE薄膜・PET薄膜)のVOCガス吸着特性を調べた。

メタノール、エタノール、1-プロパノールやアセトンのような低分子量のVOCの吸着特性を高周波スパッタリングとスピコートによりQCM上に形成したPTFE薄膜により評価した。その結果、高周波スパッタリングにより形成した薄膜のVOCの吸着量はスピコートにより形成したものよりも1桁程度多かった。また両方の薄膜で、これらアルコールの感度はほとんど同じであった。しかしアセトンの感度はアルコールよりも高かった。この高い吸着特性は薄膜の

化学構造と密度によるものと推定している。さらに VOC ガス吸着量は温度が高くなると減少した。VOC の吸着と脱離は薄膜内において平衡状態にあるが、脱離速度が吸着速度よりも高いために温度が高くなると減少したと考えられる。

スパッタリングにより QCM 上に形成した PET 薄膜と、同じくスパッタリングで形成した PTFE 薄膜のアセトアルデヒドとトルエンの吸着特性を比較評価したところ、高周波スパッタリングにより形成した PET 薄膜の VOC 吸着量は PTFE 薄膜よりも低く、PET 薄膜の VOC 吸着感度は PTFE 薄膜の 1/2 以下であった。PET 薄膜においても測定環境温度が上昇するとガス吸着量は減少した。高い温度では吸着速度と比較して脱離速度が上昇するためと考えられる。高周波スパッタリングにより形成した PET 薄膜は VOC に対する吸着量は低いものの、水に対する吸着量が大きく、応答性の面でも優れていることがわかった。これから、QCM ガスセンシング用のリファレンスセンサとして使用できる可能性が示された。

第 4 章では、真空蒸着により形成した有機薄膜（PTFE 薄膜と PP 薄膜）の VOC ガス吸着特性を調べた。

真空蒸着により形成した PTFE を原材料とした薄膜の透明性の違いは第 2 章で化学結合状態の違いによるものではなく結晶性に関係していることを述べた。しかし、真空蒸着とスパッタリングにより形成した PTFE を原材料とした薄膜の構造とガス吸着特性を評価した結果、薄膜の結晶性よりもむしろ、化学結合状態がガス吸着に影響を与えることが推定された。

第 3 章では薄膜の密度は VOC の吸着量に影響を与える一つの要因であると考えた。しかし透明な真空蒸着 PTFE 膜とスパッタ PTFE 膜を比較した結果、単に薄膜密度が低下することで、ガス分子が薄膜に吸着する割合が増えるということではないことがわかった。

真空蒸着 PTFE 薄膜と真空蒸着 PP 薄膜の水、エタノール、アセトンの吸着特性を比較すると、フッ素系有機薄膜である PTFE 薄膜は化学的に不活性であり吸着しなかったが、非フッ素系の有機薄膜である PP 薄膜は吸着した。また真空蒸着 PP 膜もバルク材より密度は低下しているが、スパッタ PTFE 薄膜と比較するとガス吸着量は僅かである。

本研究から得られた結果をまとめると表 5.1-1 ようになる。本研究により、

PTFE を用いて作成した薄膜の光学特性とガス吸着特性についてバルク材と異なる性質を示すことが明らかとなった。

表 5.1-1 それぞれの薄膜の特性

	スパッタ PTFE 薄膜	蒸着 PTFE 薄膜 (白色)	蒸着 PTFE 薄膜 (透明)	スピコート PTFE 薄膜 (バルク材)
成膜条件	—	電流 20 A るつぼ温度は 高い	電流 15 A るつぼ温度は 低い	—
ガス吸着	吸着量が多い	スパッタ膜と比較して吸着量が少ない		
密度	1.26	—	0.93	—
化学結合状態	<ul style="list-style-type: none"> ・ -CF₂ 以外に -CF, -CF₃, -C-C など ・ 2~3%の酸素を含むことから水酸基など極性成分を生成している 	ほとんどが -CF ₂ である		
表面粗さ	—	Ra=30.0 nm	Ra=26.1 nm	—
膜の色	透明	白色	透明	白色
結晶構造	非晶質	結晶構造	微結晶構造	結晶構造
熱物性	—	321°C と 303°C の 2 つの吸熱ピーク	303°C に吸熱ピーク	330°C に吸熱ピーク

5.2 結言

光学特性については PTFE 薄膜の組成や化学結合状態よりもその結晶性がバルク材との特性の違いに大きく関与していると考えられる。

ガス吸着特性については薄膜の化学結合状態や分子構造，とりわけごく微量に含まれる酸素による親水性の官能基の生成が影響しているものと考えられ，単に低密度化によるガスの吸着面積の増加によるものではないと考えられる。

特に工業的には QCM 上にスパッタリングで成膜した PET 薄膜は水を多く吸着することから，VOC に対して高い反応性を示したスパッタリングによる PTFE 薄膜と組み合わせることで VOC の吸着，誤差の要因となる水の吸着の影響を取り除く可能性を示せたことにも本研究の意義があると考えられる。

謝辞

本研究の遂行および本論文作成に当たり，多大なるご助言，ご指導，ご鞭撻を賜りました東海大学・工学部・機械工学科・岩森暁教授に謹んで感謝申し上げます．

本論文の査読を頂き，貴重なご意見を賜りました東海大学・工学部・機械工学科・神崎昌郎教授，落合成行教授，木村啓志准教授，同精密工学科・槌谷和義教授に感謝申し上げます．

また，本研究を遂行するに当たり，DSCによる薄膜の分析で丁寧にご指導いただいた東海大学・理学部・物理学科・喜多理王教授，総合理工学研究科・総合理工学専攻・博士課程3年・佐々木海渡様に心より御礼申し上げます．

本研究の遂行ならびに論文作成にあたり，ご助言，ご指導賜りました，産業技術総合研究所・環境管理研究部門・環境計測技術研究グループ・野田和俊主任研究員に心より御礼申し上げます．