

TCNQ 導入による金属有機構造体化学センサの高感度化に関する研究

古久根 伸吉¹, 中嶋 誠², 李 相錫¹

¹鳥取大学大学院持続性社会創生科学研究科, ²大阪大学レーザー科学研究所

1. 序論

1.1 化学センサとは

本研究では化学センサの作製及び評価を行う。化学センサは目に見えないガスを検知するセンサであり、自動車、警報機、エアコン、空気清浄機などに幅広く用いられている。近年では空気品質コントロールへの認知度向上や職場環境の安全規制増加、ワイヤレスセンサや MEMS センサの開発などにより市場規模を伸ばしている。本論文で扱う化学センサの中でも、小型化や高精度化に関してはガス吸着時の電気的変化を測定する電気式化学センサが期待されている[1]。

1.2 MOF の化学センサ応用

金属有機構造体 (MOF) は金属イオン (Metal) と有機配位子 (Organic) からなる有機-無機ハイブリッド材料であり、規則正しく並んだナノメートルオーダーの細孔を持つ多孔性材料である。また、様々な金属イオンとそれらを連結する架橋性の有機配位子の溶液をそれぞれ混合することで、ジャングルジム状の骨格構造を持つ結晶性の高分子構造を作る。MOF の特性として、熱安定性、結晶構造のコントロール、ガス選択性が挙げられる。MOF 薄膜の電気特性の変化を用いた化学センサとして最も新しい方式として MOF 薄膜の新規合成法を用いた方式がある。従来は金電極上に MOF の粉末をペーストしたものや、金電極上に金属イオンを溶かした溶液と有機配位子を溶かした溶液を交互に浸漬して MOF 薄膜を合成していた。新規手法としては、金属電極部分を合成に必要な金属イオンの電極に置き換えることで、有機配位子を溶かした溶液に浸漬する工程のみで MOF 薄膜を合成する。

1.3 MOF の電気特性

MOF の化学センサにおける課題として、導電性が低いことが課題として挙げられる。MOF を既存の多孔性材料と同じ扱いをする場合は、MOF を粉末状から Au などの電極にペーストして応用するので、電極依存の抵抗値からの変化量をガス吸着時に測定することになることから、 $1 \times 10^3 [\Omega]$ 程度の抵抗値になるため、実際に使用する場合を想定した化学センサとして応用が期待できる。逆に MOF 自体を新規のハイブリッド材料として、MOF 薄膜を電極として応用し、化学センサとして用いる場合には、膜厚や金属イオン-有機配位子の組み合わせにもよるが、実際の測定時には $1 \times 10^6 [\Omega]$ などの大きな抵抗値や

インピーダンスになる。化学センサとして用いるためにはこの MOF 薄膜の導電性の悪さが問題となる。そのため、如何にして MOF の導電性を向上させるかを考える必要がある。

1.4 TCNQ の導入

TCNQ (テトラシアノキノジメタン) は有機半導体分子である。電荷移動錯体の電子受容体分子として用いられ、有機薄膜トランジスタや有機 EL などの研究がされており、近年様々な電気応用がされている。MOF の骨格構造と結びつき導電性が上がるため、MOF に関する研究も応用が期待されている。MOF 薄膜を電気応用に用いることを可能にするほどの導電性の向上を行うことが可能となる。

1.5 本研究の目的

先に述べたように、センサ応用には MOF が絶縁体であるといった問題があり、MOF を用いた化学センサ応用は様々な方法が模索されている。しかし、MOF 薄膜に TCNQ の導入はされていない。そこで、本論文では絶縁体の MOF 薄膜に TCNQ を導入させることで導電性を上げ、応答電流のノイズを減少させ、MOF 薄膜を用いた化学センサの高感度化を行うことを目的とした。

2. デバイスの作製法

2.1 デバイスの作製フロー

図 1 に本研究で作成するデバイスの作製フローを示す。作製フローはだまかにを SiO₂ 基板上に Cu 薄膜を作製した後、MOF 薄膜を Cu 薄膜上に合成した後、MOF 薄膜を TCNQ 溶液に浸漬することでデバイスを作製する。評価方法としては SEM による結晶性の評価と湿度測定による化学センサの評価を行った。

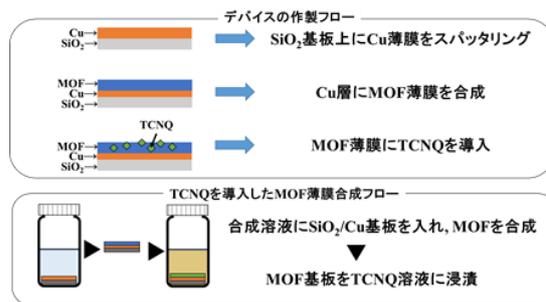


図 1. デバイスの作製フロー

2.2 合成する MOF の詳細

電気式化学センサの作製に用いるために、本研究では、銅イオンと 1,3,5-Benzenetricarboxylic acid(ベンゼントリカルボン酸)で構成される MOF である HKUST-1 を用いた。この MOF は CO_2 , H_2O , N_2 , C_2H_2 などの吸着がされると言われており、合成も容易であることから基礎研究の MOF として多く用いられている。加えて、細孔内部に有機半導体を導入することによって、導電率をある程度制御することが可能な MOF である。以上のことより、HKUST-1 を今回用いる MOF とした。図 2 に骨格構造のモデル図を示す。

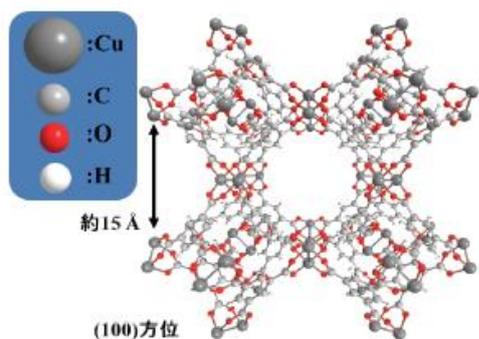
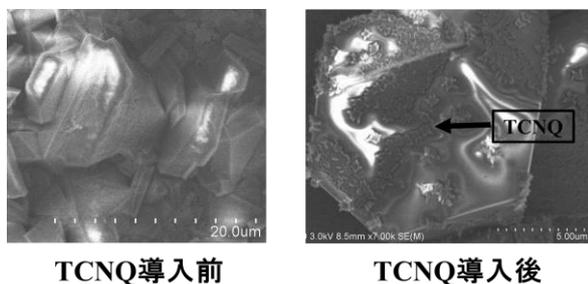


図 2. MOF (HKUST-1) 骨格構造のモデル

3. 実験結果・考察

3.1 MOF 結晶の評価

図 3 に HKUST-1 薄膜の表面 SEM 像を示す。表面 SEM 像より、 $10\mu\text{m}$ 程度の HKUST-1 結晶が得られた。TCNQ が導入された HKUST-1 結晶は結晶表面に $1\mu\text{m}$ 程度の TCNQ 結晶が得られ、TCNQ の導入が確認できた。



TCNQ導入前

TCNQ導入後

図 3. TCNQ 前後の HKUST-1 薄膜の SEM 像

3.2 湿度測定結果

本研究で化学センサとしての評価として湿度の変化による抵抗値の変化を測定した。測定を行った実験装置の概略図を図 4 に示す。湿度測定に作製したデバイスの湿度測定結果を図 5 に示す。横軸はガラスチャンバ内の水分量を示しており、縦軸は抵抗値を示す。図から読み取れるように 1200ppm 程度から 3500ppm 程度の湿度測定において、線形性のある結果が得られた。薄膜の抵抗は $40[\text{M}\Omega]$ 程度となり、抵抗測定におけるノイズが大きいため測定することができなかったが、TCNQ を導入した

HKUST-1 薄膜の抵抗値は $24[\text{k}\Omega] \sim 25[\text{k}\Omega]$ となり、TCNQ の導入によって、HKUST-1 薄膜の抵抗値の測定が可能となったと考えられる。湿度測定結果としては、ガラスチャンバ内の H_2O 濃度が上昇した時にデバイスの抵抗値が上昇した。理由としては、HKUST-1 薄膜の細孔内に H_2O が吸着され、細孔内の H_2O が妨げとなり HKUST-1 薄膜の導電性が悪くなることで抵抗値が上昇したと考えられる。

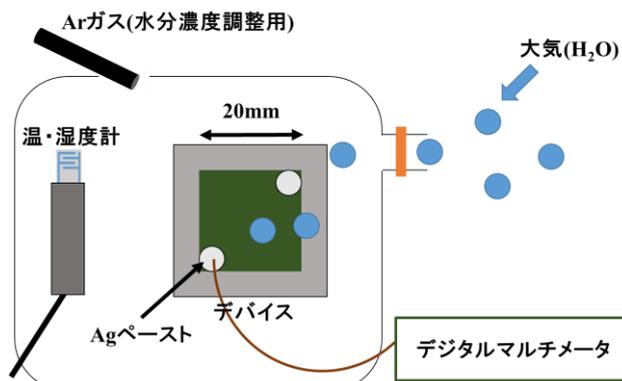


図 4. 湿度センサ測定装置概略

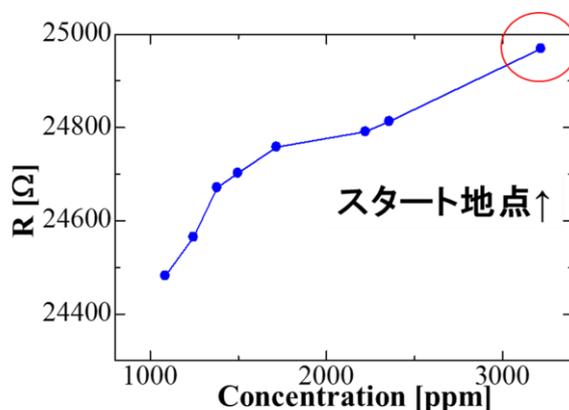


図 5. 湿度測定結果

4. 結論

本研究では絶縁体である HKUST-1 結晶に有機半導体分子である TCNQ を導入することで MOF の導電性を向上させ、応答電流のノイズを減少した。結果としては、水分濃度と抵抗値の変化に関する線形性が得られた。今後は TCNQ の濃度による抵抗値の変化を求めるために、濃度ごとの抵抗値の変化と、赤外分光装置 (FTIR) による TCNQ 導入量の測定を行うことで導入量の最適化と微細加工による化学センサの高感度化を行う予定である。

参考文献

- [1] K. Lauren, L. Kirsty, "Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors," Chemical Reviews, vol. 112, No. 2, pp. 1105–1125, 2012.