

ガスセンサとしての有機金属構造体の作製と IR 波及び THz 波の透過特性

古久根 伸吉, 李 相錫

鳥取大学大学院持続性社会創生科学研究科工学専攻

1. 序論

1.1 Metal-Organic Frameworks (MOF)とは

金属有機構造体(MOF)とは金属イオンと有機配位子からなるハイブリッド材料で、規則的に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。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を混合することで、三次元の骨格構造を持つ結晶を作る。MOFの骨格構造は、金属イオンと有機配位子のサイズや種類を変更することにより、従来の多孔性材料(活性炭やゼオライトなど)にはできない分子レベルの構造制御が可能である。この設計の自由度の高さから、MOFは分子レベルの細孔サイズや形状の制御が可能となっている。また合成法は容易であり2つ以上の相互作用点(配位結合や水素結合部位)を持つ有機配位子と金属イオンを有機配位子のみまたは金属イオンと有機配位子のみの溶液をゲスト分子存在下において混合することでMOF結晶を得られる。そして多くの場合室温・常圧化で(水熱合成等の例外もある)混合を行う。すると即座に構成要素同士が配位結合し、自己組織化することにより均一な骨格構造が得られる。

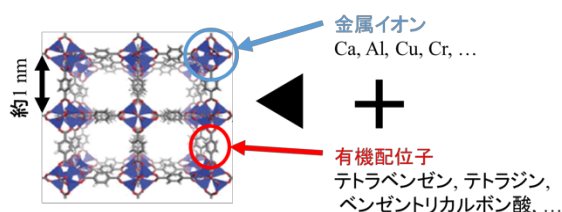


Fig. 1. MOF 結晶の概略図

1.2 MOF のデバイス応用に関して

MOFの比表面積は10,400 m²/gにも達しており、固体材料における比表面積は他材料と比較しても非常に有用性がある。加えて、特定の吸着分子に合わせて細孔の大きさと機能が制御できることもMOFの優れた点である。MOFはこのような高い比表面積や機能性を利用した天然ガスの貯蔵や気相分離、触媒、クロマトグラフィー、ドラッグデリバリーなどの幅広い応用において期待されている。そして、安価な無機半導体の特性と有機ポリマーの製造の容易さを持つ新材料としてナノエレクトロニクス分野においても注目を集めている。ガスセンサにおいては高い比表面積を生かした作製が容易なセンサとして近年MEMS技術を用いたMOFのセンサの研究[1]が行われており、本研究ではガスセンサの

作製のために、様々なガスを封入させたMOFのガス吸着ディップを測定することで、MOFのガスセンサとしての特性を解明し、ガスセンサ応用を実現することを目的として実験を行った。

2. デバイスの作製法

本研究ではCuイオンと1,3,5-ベンゼントリカルボン酸(btc)からなるHKUST-1を使用した。HKUST-1薄膜を以下のように合成した。合成手順の概略をFig. 3に示す。まずエタノールにbtcを溶解させた合成溶液を作製する。合成溶液とは別に、SiO₂基板上にスパッタリング法を用いてCuを堆積させ、Cu/SiO₂基板を作製する。合成溶液を入れたバイアルを電気炉で50℃まで加熱し、合成溶液中にCu/SiO₂基板を浸漬する。このまま一定時間浸漬し続けると、Cu基板上にHKUST-1薄膜が合成される。その後熱硬化樹脂(PDMS)をスピンドーターを用いて基板上に塗布し、リフトオフを行った。

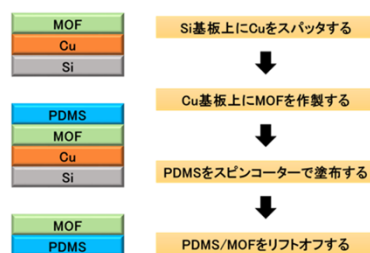


Fig. 3. HKUST-1 薄膜の合成

Table 1 HKUST-1 薄膜の合成条件

Cu 膜厚 [nm]	配位子濃度 [mol/L]	浸漬時間 [h]
500	0.0048	12

Table 2 PDMS の塗布条件

スピンドーターの 回転速度[rpm]	スピンドーターの 回転時間[s]
400	30

3. 実験結果・考察

3.1 結晶性評価

3.1.1 SEM による結晶性評価

Fig. 4 に作製したデバイスのSEM像を示す。Fig. 4より、デバイスの表面にHKUST-1多結晶薄膜が得られた。

3.1.2 X線回折(XRD)による結晶性評価

Fig. 5 に作製したデバイスのXRDによる回折結果を示す。XRDの測定結果よりPDMS剥離前後にHKUST-1のピークが確認できるため、デバイス上にHKUST-1薄膜が存在することがわかった。

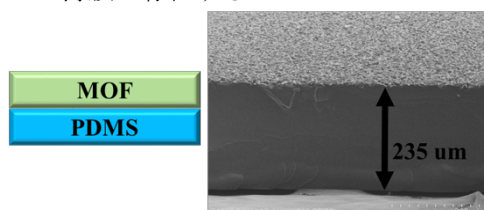


Fig. 4. 作製したデバイスのSEM像

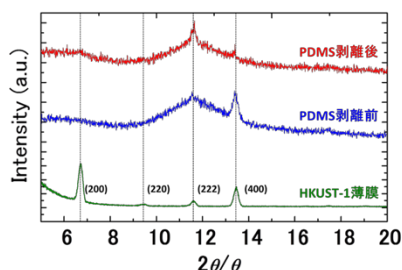


Fig. 5. 作製したデバイスのX線回折結果

3.2 ガスセンサとしての評価

3.2.1 ガスの吸着方法

MOFのガス吸着方法としてはグローブボックス内にCO₂, Ar, N₂, C₂H₂ガスをそれぞれ置換し、上記のデバイス作製法で示したMOF/PDMS基板をグローブボックス内に暴露する。その後MOF/PDMS薄膜上にPDMSを用いてガスを封入することでMOF薄膜にガスを吸着させた。

3.2.2 THz波による透過特性

THz波による吸収ピークをFig. 6に示す。いずれのTHz透過特性も十分なディップを得られずデバイスのガス吸着特性が確認できないことが分かる。

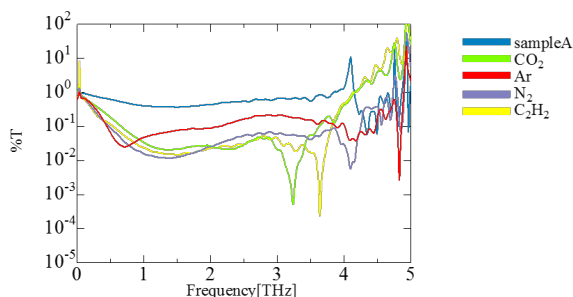
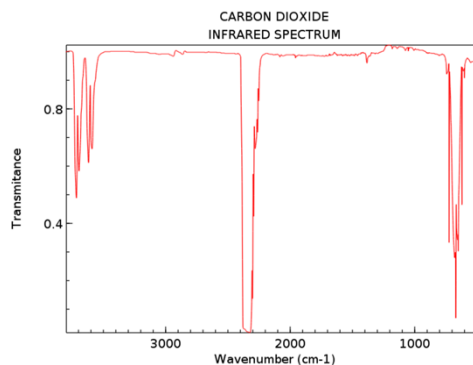


Fig. 6. CO₂, Ar, N₂, C₂H₂ガスのTHz透過特性 (sampleAはガス吸着を行っていないデバイス)

3.2.3 FTIRによる透過特性

Fig. 7にCO₂のデータベースのFTIRの透過特性を示す。Fig. 8に今回の実験でCO₂を吸着させたデバイスの透過特性を示す。吸収ディップを比較すると、ガス吸着を行ったデバイスにはCO₂と同じ透過特性が得られなかった。他のガスもデータベースと比較したが、同じ吸収ディップを得られなかった。原因としては、ガスの封止に使用したPDMSからガスが漏れてしまったと考えられる。また、ガス吸着を行うHKUST-1薄膜の膜厚が吸収ディップを確認できるほど厚くないといったことが考えられる。



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Fig. 7. データベースにおけるCO₂透過特性[2]

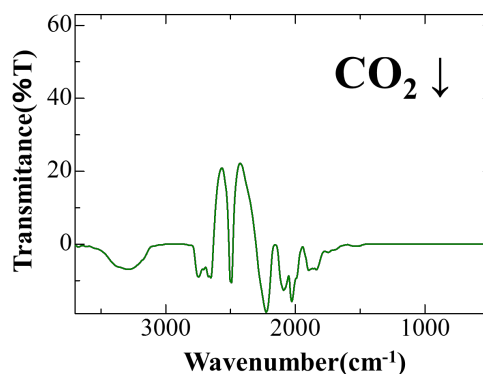


Fig. 8. CO₂ガス吸着デバイスの透過特性

4. 結論

MOFのガス吸着特性の解明とガスセンサ作製のためにFTIR, THzによる透過測定を行った。しかし、PDMSでのガス封止方法やMOFの膜厚がガス吸着ディップが得られなかった原因であると考えられる。今後は別の樹脂によるガス封止を行うことで、MOFのガスセンサの作製を実現していく必要がある。

REFERENCES

- [1] K. Lauren, L. Kirsty, "Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors," Chemical Reviews, vol. 112, No. 2, pp. 1105-1125, 2012.
- [2] NIST Chemistry WebBook, SRD 69, 2018.