

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 28 日現在

機関番号：13601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13972

研究課題名(和文) ナノカーボン電極を有する超高速ハイブリッド薄膜ガスセンシングデバイスの開発

研究課題名(英文) Development of highly sensitive, high-speed hybrid gas sensors using nano-carbon electrodes and polymeric functional materials

研究代表者

伊東 栄次 (ITO, Eiji)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号：50303441

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では塗布形成を用いたカーボンナノチューブ膜を電極としたセンサデバイスとその計測システムの開発と評価を行った。高速なガス置換や湿度等の濃度依存性とミリ秒台の高速な計測を実現するための計測システムの開発を行った。カーボンナノチューブガス透過性電極と含フッ素ポリイミドからなる静電容量式薄膜湿度センサの薄膜化により高感度かつ 10 msec オーダーの超高速応答を実証した。さらに、酸化物と有機半導体のナノハイブリッドガスセンサによりサブppmオーダーのアセトンセンサの開発や有機半導体デバイスの高性能化及び有機半導体中のキャリア輸送の解析を行った。

研究成果の概要(英文)：We have developed printed capacitive humidity sensors with highly gas permeable carbon nanotube top electrodes using solution techniques. The hydrophobic, porous carbon nanotube network was suitable for gas permeation, and the response of the capacitive humidity sensors showed extremely fast and highly sensitive. We developed measurement system and it enabled us to vary the ambient relative humidity within 0.02 s. It was revealed that the response time was almost proportional to the square of the thickness of the polyimide dielectric layer, d , and the sensitivity was inversely proportional to d . The rise time decreased to 40 ms. This is suitable for use in high-speed humidity sensors to realize a real-time humidity and breath-sensing measurement system. An very sensitive acetone sensors were obtained by the nano-hybrid system of alumina nanorods, nano-catalysis, and organic semiconductors. Sub-ppm response was successfully obtained by p-type air-stable organic semiconductor.

研究分野：有機エレクトロニクス、ナノ誘電体

キーワード：カーボンナノチューブ ポリイミド 湿度センサ ガスセンサ ナノ誘電体 有機半導体 MISデバイス

1. 研究開始当初の背景

水蒸気(湿度)センサはエアコン、自動車、家電製品、ヘルスケア等の日常品から製造・品質管理まで幅広く利用され要求性能も多様化している。電気式高分子系湿度センサはイオン電導を利用した抵抗検出型が主流であったが温度依存性が大きく乾燥時や高湿状態の安定性に欠けるため、湿度と温度の動作範囲が広く、水の吸着による比誘電率変化を利用した静電容量型への移行が急ピッチで進んでいる。水分子の浸透は拡散モデルに基づき膜厚を薄くして上下に水分子を移動させれば高速化する。厚い金属膜を上部電極とすると蓋になりガス透過性が失われるため楯形電極(横型)も開発されたが、容量変化がfF(フェムトファラド)台に低下するので高度な回路技術が必要となる。そこで、ガス透過性の上部電極が重要となる。

研究代表者はナノ多孔性のカーボンナノチューブ(CNT)膜を上部電極とした湿度センサが1秒以下(市販品は速くても1~10秒)となり薄膜化により測定器の検出限界を超える0.1秒台以下となることを発見した。しかも感度(1%RHあたりの容量変化量)は市販品の10倍に達する。そこでガス置換と計測をミリ秒台とした超高速システムを開発してセンサ本来の動作を解明する必要があると考えた。

一方、これまで転写法により可溶性の有機半導体薄膜をパターン化・積層化して有機トランジスタや有機ELの高性能化に展開してきたが、特に酸素などの酸化ガスはp型有機半導体に対しp型ドーパントとなる反面、フラーレン等のn型半導体の導電性を大きく低下させる。逆に、水素や有機系ガス等の還元ガス、p型半導体の導電性を低下し、n型半導体の導電性を回復するので原理的に分離して検出が可能である。尚、ガスとの相互作用が大きいほど拡散係数が大きく低下するので、極薄膜化が有効となる。ガス分子の透過には有機分子中にガスと同サイズの立体障害を導入すると効果的だが、移動度が大きく低下して絶縁体化するため、横方向に通電する場合は計測が困難となる。導電パスを導入したりガス透過性の電極を上部に配置して薄くすれば低抵抗化するが容易に導通し製造面で問題となる。

緻密なナノメートル厚の誘電体層を下地層とすれば導通が防げると考えられるが厚い、または誘電率が低いと半導体層に電界が十分に加わらないため、High-k誘電体と積層したMIS(金属-絶縁体-半導体)構造が有用と期待される。ただし、絶縁層を導入するので厚さ方向の電流が制限されることから誘電特性解析による導電性の評価と導電性の解析を合わせたセンサ性能の評価とそのための測定システムの構築が重要であった。

2. 研究の目的

(1)上部電極にガス透過性に優れたカーボンナノチューブ電極を用いて有機膜(感応膜)

の膜厚方向のガスの吸脱着を利用した高速かつ高感度なハイブリッドガスセンサを開発して基本動作の評価と解析を行う。

(2)10msec台の超高速応答対応の計測システムを開発し、水蒸気の吸脱着の速さと安定性に優れた含フッ素ポリイミドを感湿膜とした静電容量型湿度センサの高速化と高感度化の限界に挑戦する。

(3)酸素と水素ガスあるいはそれに代わる酸化・還元ガスがそれぞれp型とn型有機半導体をキャリアドーピングすることを利用したガスセンサ開発にも挑戦する。室温動作と高感度化(ダイナミックレンジの増大)を実現するため立体障害を持つ可溶性有機半導体の極薄膜(20nm以下)に着目する。

(4)極薄誘電体を下層に配置した新規2層誘電体構造により漏れ電流を抑えて誘電特性解析や新しい技術を用いた超高感度での選択的ガス検出やそのための計測システムの構築を目指す。

3. 研究の方法

(1)初年度は水蒸気、酸化・還元ガスとArまたは窒素を高速にガス置換可能なセンサ計測システムを構築する。

(2)同システムを用いて湿度センサの水蒸気に対する高速応答と解析を行う。

(3)n型とp型の有機半導体極薄膜と誘電体ナノシート層を積層した2層型素子を試作する。

二年目以降は、(4)ポリイミド静電容量型湿度センサのガス導入時の電流と電圧波形の時間測定から回路解析し、等価回路を用いた動作検証を行う。

(5)ナノ誘電体と有機系半導体を組み合わせた2層型素子あるいは類似したハイブリッド構造のセンサの波形解析やガス応答を調べて、本研究で提案するハイブリッド薄膜ガスセンシングデバイスの試作と原理の提案、及び課題の顕在化までを行う。

4. 研究成果

(1)ガスセンサ計測システムの開発

研究開始当初の静電容量式湿度センサの時間応答計測は恒温恒湿槽内に設置した開閉可能な110mlの容器に乾燥空気を導入したり、ふたを開けて槽内の設定湿度にすることで切り替えて、容量値の計測はAgilent(現Keysight Technology社)の精密LCRメータ4284Aを用いてPCでデータ収集しながら行った。ポリイミド感湿膜層の厚さが2 μ m以上の場合にはこれでもデータ取得可能であったが厚さを1 μ m程度まで薄くすると応答速度に有意差が見られなくなった。これは、従前の容器内のガス置換に要する時間が1秒程度あるためと考え、まずは初年度に容器を自作のテフロン製小型容器に切り替えてその容積を5mlにサイズダウンした。また、蓋の開閉に要する機械的な時間を短縮するために応答時間が10msec以下(仕様では3msec)の高

速電磁弁を PC 制御することとした。

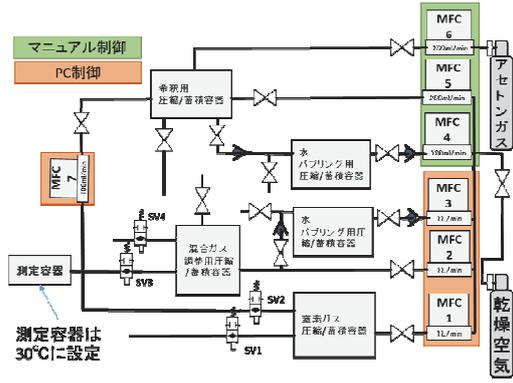


図1 開発した計測システムの概要

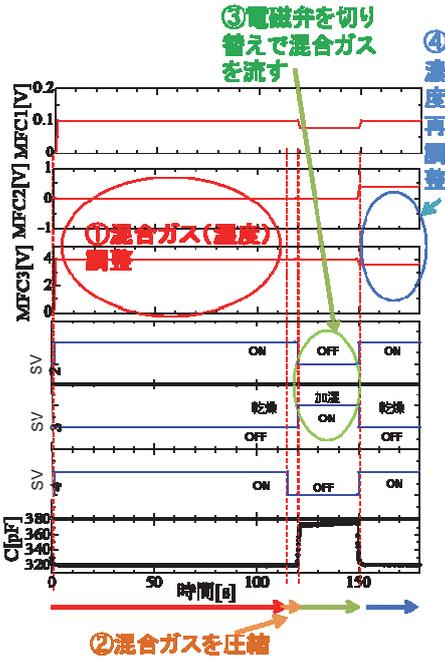


図2 湿度の自動制御の例

さらに、図1のように湿度を自在に設定するために複数のマスフローコントローラ (MFC) を並べて、乾燥空気のみを流すルートとバブリングにより高湿度を発生させる容器と乾燥空気とを流量比調整により任意で混ぜる分流法により湿度調整を行うルートを作り、濃度 (この場合は相対湿度%RH) 制御した。MFCは応答時間が 1s 以上と遅いがガスを流しながら配管を電磁弁により高速に On/OFF 制御することで図2のようにガス制御してガス置換時間の高速化を行った。低压で圧縮することにより測定容器までのガス到達時間を短くして 10msec 台の高速なガス置換を実現した。測定は全て、自作のプログラムにより自動制御して行った。2 年目以降も改良を加えて、1s 前後の比較的遅い応答は市販の高精度 LCR メータ (Agilent 4284A) で静電容量値を PC に自動取得し取り込み、0.1 s 以下の応答は LCR メータが追従できないため、専用の容量-電圧変換回路を作製して波形を直接容量に変換して測定することにより msec 台の高速な容量計測を可能とした。また、還元ガスとして計画当初は水素を念

頭に置いていたが、安全管理上の問題と同時期に呼気センサへの待望論が高まっていたことを受けて低濃度のアセトンやアンモニアなどの呼気に含まれかつ体調と因果関係の高いガスに対する応答に計画を変更した。

アセトンやアンモニアの呼気に含まれる濃度が 0.1~数 ppm オーダーと低濃度であることを受けて、ごく微量のガスの発生方法や希釈方法について検討を行った。まずは、水と同様にバブリングにより発生したガスの希釈を多段階プロセスで行いセンサの測定容器に濃度調節しながら導入するようにした。

ここで、バブリングによるガス濃度は温度やその他の条件により変動することから、サブ ppm オーダーの微量検出に対応するために 1000ppm 以下(100~500ppm)に窒素等で希釈した高圧ガスポンプを用いて PC 制御しながら任意の濃度に希釈することに変更し、サブ ppm オーダーのアセトン等のガス濃度調整を行いながらリアルタイム計測可能なシステムを実現した。なお、アセトンセンサの性能評価を行う上で、容量型よりも抵抗式が有利な場合があることが示唆されたのでシステムでは静電容量だけでなく、電流計測も可能とした。また、小型の水晶振動子マイクロバランズ(QCM)の発振周波数を取り込めるようにすることで吸着量の計測にも対応できる統合的な独自のセンサ計測システムの開発に取り組んだ。

(2) カーボンナノチューブガス透過性電極を用いた高速湿度センサ開発と高速応答評価

背景で最初に述べた理由から本研究では図 3(D)のように塗布形成可能なカーボンナノチューブ (CNT) に着目して高速センサの応答に取り組んだ。また、カーボンの付着力やデバイスの安定性向上に向けた複合電極の作製プロセスの検討も行った。ポリイミド湿度センサの感湿膜に含フッ素ポリイミドを用いてその膜厚を変えて時間応答評価を行ったところ湿度センサ中への水分子の出入りは拡散モデルに基づくことが明らかとなった。

容量型湿度センサの構造

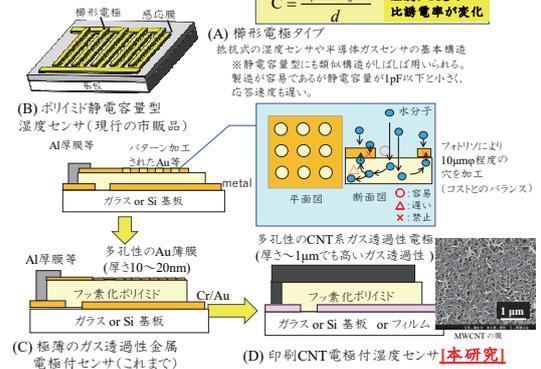


図3 湿度センサの構造

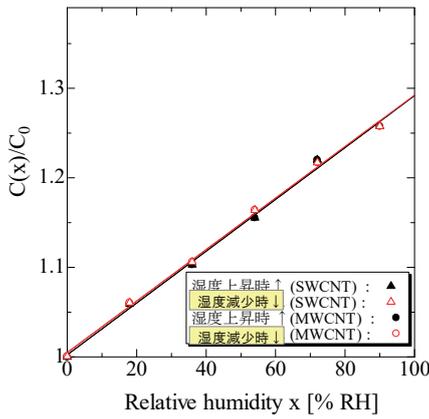


図4 開発したセンサの相対湿度依存性

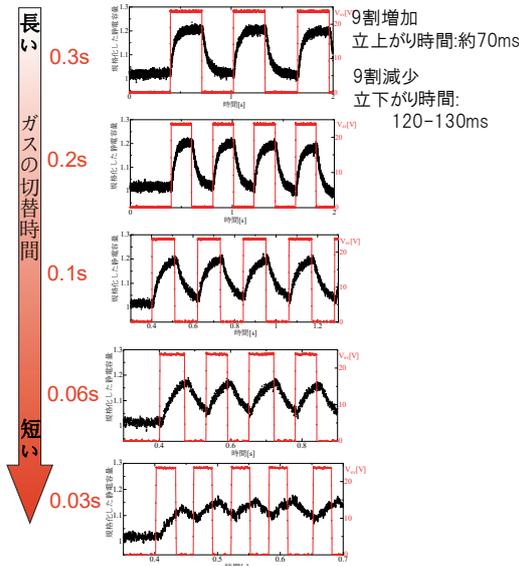
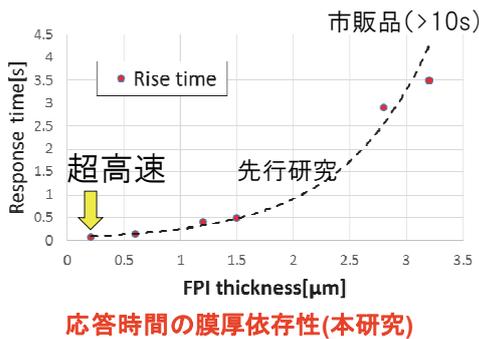


図5 開発した湿度センサの応答時間の評価



モデル解析によるフィッティングを行い、水の拡散定数が $4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ と見積もられた。これはフッ素を有しないカプトン型ポリイミドの 10 倍近い値であり、超高速湿度センサの可能性を明らかとした。また、相対湿度を変えた際の容量値の変化は 100%RH まで直線的であり、温度依存性も小さいことから回路への導入が容易で性能とコストの両面で有用であることも明らかとなった(図4)。図4から、定常状態に近いゆっくりとした動作では電極に単層と多層のカーボンナノチ

ューブ (SWCNT と MWCNT) のいずれも優位な変化はなく、低抵抗な電極という点では SWCNT が有用とみられるが開発したシステムの特徴を利用してわざと結露状態まで湿度を上げると除湿時において SWCNT の方が遅れて応答することがわかった。これは、SWCNT 分散のための欠陥が MWCNT よりも大きくわずかに親水性を持つ (水の接触角にして $80-90^\circ$) のに対して使用した MWCNT の疎水性が非常に高いため (接触角 $>120^\circ$) と考えた。

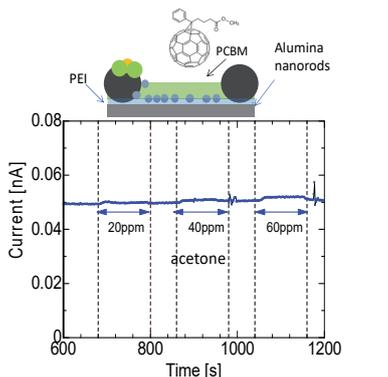
そこで、結露までを想定して MWCNT を電極に用いた約 $0.3 \mu\text{m}$ 厚のポリイミド静電容量型湿度センサの超高速ガス切り替え応答実験を行った結果 70msec の高速応答を確認した。図5は高速応答実験波形と応答時間の膜厚依存性を示すもので現在は 40msec まで高速化を実現している。得られた性能は従来報告されてきた容量型湿度センサの 10 倍以上速いものであり十分実用化が期待できる。

(3) ガスセンサの試作と評価

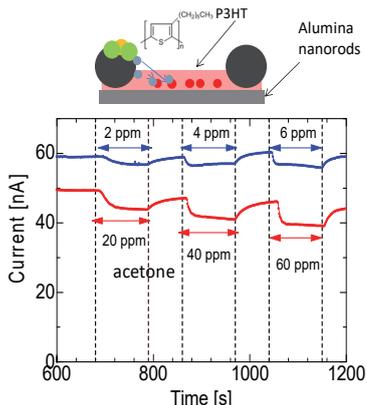
図1のシステムにおいて湿度とサブ ppm オーダーの微量なアセトンガスを導入可能として糖尿病患者や運動不足の人の指標となりうるアセトンセンサの開発を行った。健康者の呼気中のアセトン濃度は 0.5ppm 以下で疾病者では 2ppm 近いことからサブ ppm オーダーの検出感度の実現を目指した。

計画当初は有機半導体単独でのガス検出を目指したがサブ ppm オーダーの検出は困難であり数 100ppm でも十分な変化は見られなかった。そこで、アルミナナノロッドにナノ触媒を担持したナノ材料と有機半導体との複合化を試みた。還元性ガスであるアセトンを導入するとナノ触媒効果により室温で ppm オーダーのガス応答が可能となった。なお、有機半導体はこの場合、ガス吸着により生成した電子性キャリアの輸送材として機能する。有機半導体が無い場合はアルミナが絶縁体であるために電流変化の検出は出来なかったが、n 型半導体の PCBM とハイブリッド化すると 10ppm オーダーで電流上昇、すなわち抵抗減少がみられた。逆に p 型半導体の P3HT を導入すると ppm オーダーのアセトンガスにより電流が減少し、抵抗増加する還元ガス応答を実証した。しかし、これらの有機半導体は酸素ドーブに弱く、大気中あるいは呼気中に含まれる 20% (20 万 ppm) の酸素により特性が大きく劣化してしまった。そこで、酸素ドーブの影響が小さい p 型高分子の PQT-12 に着目し、乾燥空気とアセトンの混合ガス中でサブ ppm の微量アセトンガスの検出が可能であることがわかった。つまり乾燥状態では十分な応答が得られたが呼気センサを想定すると水分の影響が懸念される。そ

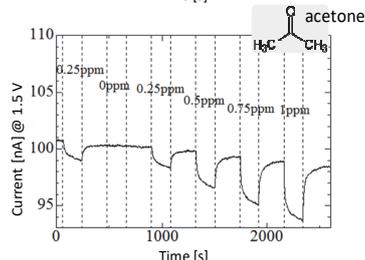
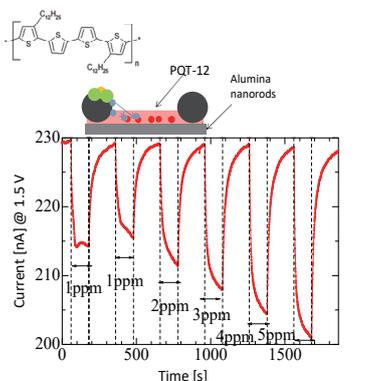
ここで、開発したシステムで評価を行った結果、



Pt decorated Al₂O₃
+ PEI(EIL)/ PCBM (n-type) @ 1.5V



Pt decorated Al₂O₃
+ P3HT (p-type) @ 1.5V



Sub-ppm ~ 5 ppm operation at 30 °C in dry air (O₂ + N₂) owing to air stability of PQT-12

図 6 アルミナナノ誘電体と有機半導体のハイブリッドセンサのアセトン応答

湿度存在下では PQT-12 を用いた場合もセンサが大きく劣化することが判明した。そこで、新たな導電材料として酸化グラフェンやグラフェンなどナノカーボンに着目しこれを

導電層としたセンサについても検討を行ったところ湿度に対する耐性が改善されることがわかった。詳細な機構や動作についてはまだ解明できておらず引き続き検討を進めていく予定であるがガスセンサ開発の展望を明らかと出来た点で意義ある成果が得られたと考えている。

(4) ナノ誘電体との積層型素子の開発と評価

High-k 酸化物ナノ誘電体と有機半導体を積層した MIS デバイスの作製と評価を行った。誘電体の材料や厚さを nm 単位で変えることで有機太陽電池のバッファ層としたり MIS デバイスの絶縁層として機能することや MIS デバイスを用いたキャリア輸送解析を行い論文発表 3 件他の成果を得た。今後センサに本研究の知見を活用していく予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① [Eiji Itoh](#), Shota Sakai, and Katsutoshi Fukuda, Inverted bulk-heterojunction organic solar cells with the transfer-printed anodes and low-temperature-processed ultrathin buffer layers, *JJAP*, 57, 2018, 03EJ07. DOI:10.7567/JJAP.57.03EJ07
- ② Naoya Chosei and [Eiji Itoh](#), Estimation of carrier mobility and charge behaviors of organic semiconductor films in metal-insulator-semiconductor diodes consisting of highk oxide/organic semiconductor double layers, *JJAP*, 57, 2018, 02CA05. DOI:10.7567/JJAP.57.02CA05
- ③ [Eiji Itoh](#) and Zihan Yuan, Comparative study of all-printed polyimide humidity sensors with single- and multiwalled carbon nanotube gas-permeable top electrodes, *JJAP*, 56, 2017, 05EC03. DOI:10.7567/JJAP.56.05EC03
- ④ [Eiji Itoh](#) and Akira Kanamori, Fabrication of organic FETs based on printing technologies and the improvement of FET properties by the insertion of solution-processable buffer layers, *JJAP*, 55, 2016, 04EL06. DOI:10.7567/JJAP.55.04EL06
- ⑤ [Eiji Itoh](#), Yoshinori Goto, Yusuke Saka and Katsutoshi Fukuda, Interface Energy Alignment at the ITO/Ultra-Thin Electron Selective Dielectric Layer Interface and Its Effect on the Efficiency of Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16, 2016, 3248-3253. DOI:10.1166/jnn.2016.12322
- ⑥ [Eiji Itoh](#) and Akinori Takada, Fabrication of fast, highly sensitive all-printed capacitive humidity sensors, *JJAP*, 55, 2016, 02BB10. DOI:10.7567/JJAP.55.02BB10

[学会発表] (計 22 件)

- ① 長生 直哉、[伊東 栄次](#)

MIS ダイオード構造を用いた P3HT 及び PCBM 膜のキャリア輸送と蓄積現象の検討, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年.

② 杉浦 弘晃、伊東 栄次、小野 博信

グラフェンコートした白金触媒担持アルミナナノロッドハイブリッド膜を用いた抵抗式高感度アセトンセンサ, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年.

③ 畑山 誠、伊東 栄次

上部電極としてガス透過性のある多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を用いたポリイミド湿度センサの研究, 平成 29 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会, 2017 年.

④ 上野 純平、伊東 栄次

メニスカス法により High-k 酸化膜上に製膜した面内配向 TIPS-pentacene FET の電気的特性の向上, 平成 29 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会, 2017 年.

⑤ 尾川 卓、伊東 栄次

酸化膜/ポリマーの二層誘電体を持つ MIS キャパシタの閾値電圧の検討, 平成 29 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会, 2017 年.

⑥ 伊東 栄次

塗布型カーボンナノチューブ電極を有するハイブリッドセンサの高性能化に向けた検討と計測システムの開発, 電子情報通信学会 OME 研究会, 2017 年.

⑦ 長生 直哉、伊東 栄次

MIS 型ダイオード構造を用いた有機半導体膜のキャリア注入と輸送特性の検討, 2017 年電子情報通信学会ソサイエティ大会, 2017 年.

⑧ 伊東 栄次

リアルタイムセンシングを目指した超高速容量式湿度センサ(招待講演), 第 78 回応用物理学秋季学術講演会 シンポジウム(萌芽的デバイスと有機センサ—IoT 時代に向けて—), 2017.

⑨ Naoya Chosei, Eiji Itoh

Estimation of Carrier Mobility of Organic Semiconductor Films in MIS Diodes Consisting of High-k Oxide/Organic Semiconductor Double Layers, The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO2017), 2017 年.

⑩ 杉浦 弘晃、エンシハン、伊東 栄次、小野博信
室温動作する白金触媒担持アルミナナノロッドと有機半導体の複合体を用いた抵抗式高感度アセトンセンサの開発, 電子情報通信学会 2017 年総合大会, 2017 年.

⑪ 伊東 栄次

ナノハイブリッド界面層を持つ有機薄膜デバイスの作製と高性能化
電子情報通信学会 2017 年総合大会シンポジウム(招待講演), 2017 年.

⑫ 伊東 栄次、袁 子はん

カーボンナノチューブ複合電極を有する超高速容量式湿度センサと計測システムの開発, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年.

⑬ 上野 純平、伊東 栄次

ポリマーコート High-k 酸化物絶縁層とカーボンナノチューブキャリア注入層を用いた塗布型有機 FET の高性能化, 平成 28 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会, 2016 年.

⑭ 杉浦 弘晃、エンシハン、伊東 栄次、小野博信
白金触媒担持アルミナナノロッドと有機半導体の複合体を用いた室温動作する高感度アセトンセンサの開発, 平成 28 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会, 2016 年.

⑮ 長生 直哉、伊東 栄次

高誘電率絶縁体/有機半導体の MIS ダイオード構造を用いたキャリア移動度の解析, 平成 28 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会, 2016 年.

⑯ 伊東 栄次、金森 暉

塗布形成カーボンナノチューブを両極性キャリア注入層に用いて印刷形成した p 型及び n 型有機トランジスタの作製と評価, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年.

⑰ Zihan Yuan and Eiji Itoh

Comparative study of all-printed polyimide humidity sensors with Single- and multi-walled carbon nanotube gas permeable top electrodes, International Conference on Flexible and Printed Electronics, 2016 年.

⑱ 袁 子はん、伊東 栄次

オール印刷ポリイミド静電容量型湿度センサーとリアルタイム混合ガス制御・計測システムの開発, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年.

⑲ 金森 暉、伊東 栄次

塗布型カーボンナノチューブをバッファ層に用いた印刷形成有機 FET の作製・評価, 平成 27 年度応用物理学会 北陸・信越支部学術講演会, 2015 年.

⑳ 金森 暉、伊東 栄次

塗布型カーボンナノチューブを電極バッファ層とした印刷形成有機トランジスタの作製と評価, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年.

㉑ 袁 子はん、伊東 栄次

カーボンナノチューブ複合電極を有するポリイミド静電容量型湿度センサーの特性や安定性における電極形成条件の検討, 2015 年度特別企画応用物理学会北陸・信越支部若手研究者サマーセミナー合宿勉強会と研究討論会, 2015 年.

㉒ Eiji Itoh, Akinori Takada

Fast, high sensitive all-printed capacitive humidity sensors with carbon nanotubes/polyimide hybrid electrodes, The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO2015), 2015 年.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 容量型ガスセンサ及びその製造方法

発明者: 伊東 栄次

権利者: 国立大学法人信州大学

種類: 特許

番号: 特願 2016--46713

出願年月日: 平成 28 年 3 月 10 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.shinshu-u.ac.jp/faculty/engineering/chair/elec004/research2017.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊東 栄次 (ITOH, Eiji)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号: 50303441