

令和 6 年 5 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14501

研究課題名（和文）微細PNドーピング及び有機膜保護層を導入した高感度高耐久テラヘルツセンサーの創成

研究課題名（英文）Development of high-sensitivity and durable terahertz sensor with fine PN doping and organic protective layer

研究代表者

鈴木 大地（Suzuki, Daichi）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員

研究者番号：80823640

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではカーボンナノチューブ（CNT）膜デバイスの深化・発展を目的とし、関連研究全体の基盤技術となる微細PNパターニング技術及び長期性能安定化技術を開発し、単一センサーを高密度アレイ化した高感度高耐久THzセンサーパッチを実現した。加えて、開発したTHzセンサーパッチを使用して強力な産業用品質検査応用を達成することで本研究成果の有用性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体微細化の極限が訪れつつある近年、シリコンに替わる革新材料としてCNTが注目を集めており、様々なデバイスが開発されている。しかしボトルネックとなっているのが、CNT膜への微細PNパターニング技術の欠落である。そこで本研究では、CNT膜デバイスの深化・発展を目的とし、CNT膜への微細PNパターニング技術及び長期性能安定化技術を開発した。本研究成果は関連研究全体の基盤技術として広く活用されることが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this research, we conducted on the development of carbon nanotube (CNT) film devices. A high-sensitivity and durable THz sensor patch was developed. In addition, we demonstrated a powerful industrial quality inspection application using the developed THz sensor patch.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：カーボンナノチューブ テラヘルツ ドーピング レーザーアブレーション

### 1. 研究開始当初の背景

半導体微細化の極限が訪れつつある近年、シリコンに替わる革新材料としてカーボンナノチューブ(CNT)が注目を集めている。我々はこれまでの研究において、CNT膜のTHz-IR帯光学特性や熱電特性といった基礎物性の解明、フレキシブルTHzセンサー等のデバイス開発、及び製造物・インフラ設備の非破壊検査応用等、CNT膜光熱電変換素子の実用化を目指した基礎・応用研究に尽力してきた。そして次の研究段階として、CNT膜によるフレキシブルTHzセンサーの超高感度化に着手した。検出感度の向上には一対のP型N型CNT膜から構成される単一センサーを小型化し、高密度にアレイ化することが有力である。しかしながら、ここでボトルネックとなっているのがCNT膜への微細PNパターニング技術の欠落である。初期実験において、Nドーパントであるクラウンエーテル混合溶液をディスペンサーで吐出することでの微細PNパターニングを試みたが、膜状構造体であるCNT膜の場合吐出口との距離制御が難しいことに加え毛管現象により液を過剰に吸い出してしまふという問題により数100 $\mu\text{m}$ 程度の荒いパターニングしか実現できなかった。加えて、NドープCNT膜の潜在的な課題が大気暴露等によりP型にアンドープされてしまい時間経過で性能が劣化する点であり、クラウンエーテルやジメチルベンゾイミダゾール誘導体等の大気安定Nドーパントを用いたとしても高々数ヶ月が性能保持の限界値であり、デバイスの社会実装を視野にいれると数年という桁でデバイス性能を安定化させる技術の開発が求められる。これらのように、CNT膜デバイスの深化・発展に向けては基盤となる新規プロセス技術の創成が必要不可欠である。

### 2. 研究の目的

本研究ではCNT膜デバイスの深化・発展を目的とし、関連研究全体の基盤技術となる微細PNパターニング技術及び長期性能安定化技術を開発し、単一センサーを高密度アレイ化した高感度高耐久THzセンサーパッチの実現を目指す。加えて、開発したTHzセンサーパッチを使用して強力な産業用品質検査応用を達成することで本研究成果の有用性を示す。

### 3. 研究の方法

本研究では、(1)エアロゾルドーピング法による微細PNパターニング技術の開発、(2)パリレンコートによる物理的・化学的長期安定化技術の開発、(3)高感度高耐久THzセンサーパッチの開発と産業用品質検査応用の3項目に大別して研究を実施する。

#### (1) エアロゾルドーピング法による微細PNパターニング技術の開発

図1に新たに提唱するエアロゾルドーピング装置の構成図を示す。まず、ドーピング液に超音波を照射することで平均粒径5 $\mu\text{m}$ 程度のアロゾルにする。次に送風分離を行い粒径の小さな微細ドーピングミストのみを抽出する。その後ドーピングミストを乾燥雰囲気中に保たれたチャンバーに導入することで、マクスパターン形状にCNT膜がミスト暴露されN型にドーピングされる。このときCNT膜を100以上に加熱しておくことで、ドーピングミストが付着した瞬間に水分を蒸発させ、膜内部へのドーピング液の染み出しを抑制する。チャンバーを通過したドーピングミストはコールドトラップにより凝集・液化され、再度ドーピング液として回収できる構造となっている。本研究では当該装置を新規に開発するとともに、ドーピング条件の技術検証・性能評価を行うことで、完全新規の微細PNパターニング技術を構築する。

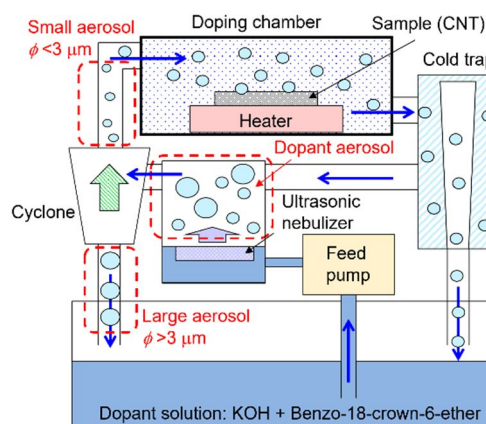


図1 エアロゾルドーピング装置概要図

#### (2) パリレンコートによる物理的・化学的長期安定化技術の開発

本項ではデバイス性能の長期安定化にむけ、化学耐性や生体適合性の高い有機高分子材料であるパリレンでデバイスをコーティングすることで物理的・化学的性能安定化を狙う。実験にはガスバリア性や誘電率等が異なる2種類のパリレン(Parylene N, C)を使用し、気相蒸着重合によりパリレンをCNT膜に5~50000nm程度コートする。コーティング条件の異なる各デバイスの光熱電特性・センサー感度及び時定数・物理/化学的的刺激への耐久性を測定することで最適なコーティング条件を解明し、大気下における感度劣化を10%以内に抑えたまま1年以上の長期性能安定化を達成する。

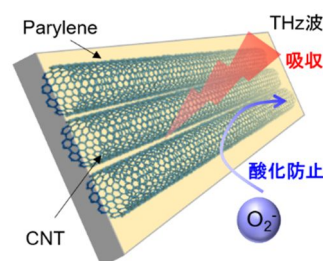


図2 パリレンコーティング

### (3) 高感度高耐久 THz センサーパッチの開発と産業用品質検査応用

本項では PN 接合 CNT 膜から構成される単一の THz センサーを高密度にアレイ化した高感度高耐久 THz センサーパッチの開発と産業用品質検査応用に取り組む。鍵となるのがセンサーの材料である CNT 膜の微細加工技術である。これまでの研究において、レーザーアブレーションで支持基板となるポリイミドフィルムに穴あけ加工を行い、穴部分にのみ CNT 膜を選択的に濾過成膜することで 100  $\mu\text{m}$  角の CNT 膜 2 次元アレイを形成する技術を確認した。本研究では、極短パルスレーザーを用いた CNT 膜の直接加工技術を構築する。対物レンズ・アクロマティックレンズによる焦点光学系と F- レンズによるスキャン光学系を構築し、レーザーフルエンス・波長・パルス幅・オーバーラップ率といった加工条件を変えた際の CNT 膜の加工品質を評価し、10  $\mu\text{m}$  以下の空間解像度で CNT 膜を微細加工する加工技術を確立する。開発技術を元に CNT 膜アレイを作製し、センサーの高感度化を狙う。最後に、開発した THz センサーパッチを使用して産業資材のオンサイト非破壊劣化診断等の産業用品質検査応用を達成することで本研究成果の実用性を示す。

## 4. 研究成果

(1) 提案研究手法に従い、エアロゾルドーピング装置を新規に開発した (図 3(a))。70 の恒温槽に用意された N 型ドーピング溶液 (水酸化カリウムおよび Benzo-18-crown-6-ether 錯体の濃度 0.1 mol/L の水溶液) を送液ポンプにより霧化ユニットへ送り、超音波霧化法によりドーパントのエアロゾルを形成する。次にエアロゾルをサイクロンへと送り、送風分離技術により平均粒径の小さな微小エアロゾルのみを抽出しドーピングチャンパーへ移送する。このとき、送風分離後のドーパントエア

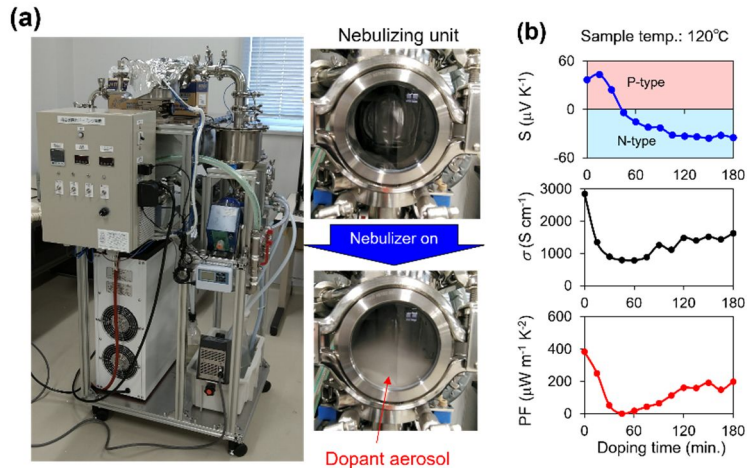


図3 開発したエアロゾルドーピング装置(a)と実験結果(b)

ロゾルの平均粒径は 1  $\mu\text{m}$  であった。その後温調器にて加熱された CNT 膜が設置されているドーピングチャンパー内部にエアロゾルを導入し、ドーパントエアロゾルに CNT 膜を暴露させることで N ドーピングを行う。実験では CNT 膜温度 120 および 150 の条件でドーピングを行い、暴露時間ごとの CNT 膜のゼーベック係数  $S$ 、電気伝導率  $\sigma$ 、パワーファクター PF の値を計測した。実験結果を図 3(b)に示す。エアロゾルへの暴露時間の増加に伴い、元来 P 型であった CNT 膜の  $S$ 、 $\sigma$ 、PF の全てが明確に N 型にドーピングされていく結果を得ることができた。このとき、N 型への転換点 ( $S = 0 \mu\text{V K}^{-1}$ ) はサンプル温度 120 の場合は 45 分前後、サンプル温度 150 の場合は 100 分前後であることが分かった。これはサンプル温度が高いほどサンプルから離れる方向の対流が強くなり、結果としてサンプルに到達するエアロゾルの総量が減ったためと考察される。エアロゾルドーピング法による PN パターニングの解像度を EDS により解析したところ、染み出し長は最小で 2  $\mu\text{m}$  であった。本実験結果から、完全新規の微細 PN パターニング技術であるエアロゾルドーピング法・装置を開発することができたといえる。

(2) 本項ではパリレンコーティングによる N ドープ CNT 膜の安定性向上に取り組んだ。気相蒸着重合によりパリレンを堆積させることで、CNT 膜の内部までパリレンを緻密に蒸着することができる (図 4(a))。クラウンエーテル錯体を用いて CNT 膜を N 型にドーピングし、その後パリレンでコーティングし、室温大気雰囲気下で保管した際の熱電性能の経時変化の結果を図 4(b)に示す。パリレンコーティング無しの N ドープ CNT 膜の場合、60 日前後で PN 転換点を迎え、120 日前後で完全な P 型に戻ってしまう。一方パリレンでコーティングした CNT 膜は 365 日以上完

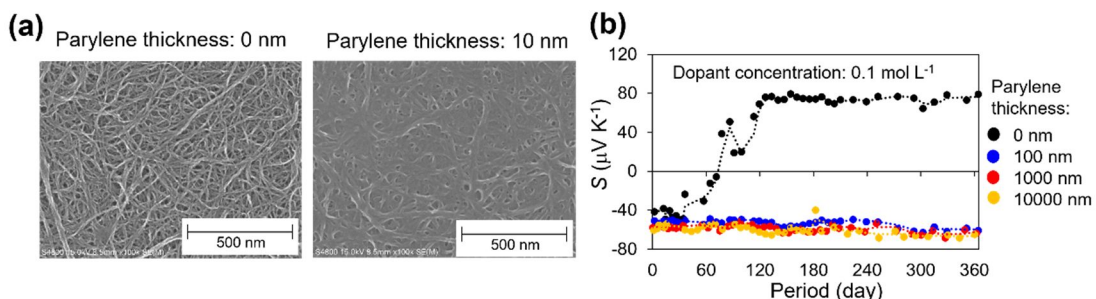


図4 (a) パリレンコーティング前後の CNT 膜 (b) N ドーピング後の熱電性能の経時変化特性



全に N 型を保持しており、その劣化率は目標値である 10% 以内に抑えられていた。この時、コーティング膜厚が厚いほど劣化率は低く高耐久であった。一方、1 年間の測定期間においてはパリエンの種類ごとの違い (Parylene N, C) はなく両方とも N 型で安定であった。最後にパリエンの物理的・化学的耐久性を利用することで、酸・アルカリ熱水からの熱電発電という、極限環境におけるデバイス応用を達成した。

(3) まず初めに、レーザーアブレーション加工系を構築し、CNT 膜に対する加工条件を明らかにした。レーザーのパルス幅やフルエンスを適切に選定することで、数  $\mu\text{m}$  厚の CNT 膜を  $1 \mu\text{m}$  の空間解像度で切断する微細加工系を構築することができた。次に THz センサーの高感度化に着手した。感度向上に重要となるのが、THz 光を効率よく吸収するという光学的な項と吸収した熱量から高い熱勾配を作る熱的な項の両方の改善である。まずは光学的な項を計測するため、開発した微細加工系を使用して CNT 膜による THz 帯光学フィルタを作製し THz-TDS にて光学特性を評価した。その結果、入射 THz 波の  $1/2$  波長程度のサイズ ( $100 \mu\text{m}$ ) で CNT 膜を微細アレイ化することで、THz 光の吸収率を最大化できることが明らかになった。次に熱的な項について有限要素法による伝熱解析を実施。デバイスサイズを小さくし熱容量を低減させるほど熱勾配が向上することが明らかになった。上記光学的・熱的な特性を重ね合わせた「光熱効率」を算出したところ、 $65 \mu\text{m}$  幅の CNT 膜が THz 帯に対する最適構造であることが判明した。得られた知見に基づき  $65 \mu\text{m}$  幅の CNT 膜を高密度にアレイ化したセンサーを作製し感度を評価したところ、構造最適化前のセンサーと比較して電圧感度を 13 倍に向上することができた (図 5)。最後に、開発した高感度センサーを用いた非破壊検査応用に取り組み、医薬品の非破壊分光計測を達成した。

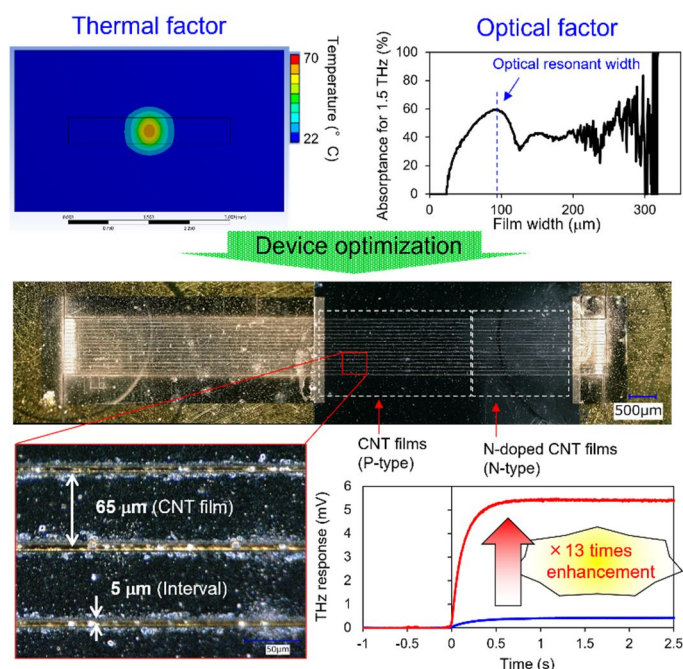


図 5 光熱特性向上によるセンサー高感度化

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 K. Li, T. Araki, R. Utaki, Y. Tokumoto, M. Sun, S. Yasui, N. Kurihira, Y. Kasai, D. Suzuki, R. Marteiijn, J.M.J. Toonder, T. Sekitani, Y. Kawano	4. 巻 8
2. 論文標題 Stretchable broadband photo-sensor sheets for nonsampling, source-free, and label-free chemical monitoring by simple deformable wrapping	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eabm4349
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/sciadv.abm4349	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 D. Suzuki, Y. Takida, Y. Kawano, H. Minamide, N. Terasaki	4. 巻 23
2. 論文標題 Carbon nanotube-based, serially connected terahertz sensor with enhanced thermal and optical efficiencies	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 424
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/14686996.2022.2090855	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 D. Suzuki, Y. Nonoguchi, K. Shimamoto, N. Terasaki	4. 巻 15
2. 論文標題 Outstanding Robust Photo- and Thermo-Electric Applications with Stabilized n-Doped Carbon Nanotubes by Parylene Coating	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 9873
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsami.2c21347	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 D. Suzuki, N. Terasaki	4. 巻 354
2. 論文標題 Freely attachable thermal property measurement method based on the photo-thermo-electric effect	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Sensors and Actuators A: Physical	6. 最初と最後の頁 114296
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.sna.2023.114296	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 鈴木大地、寺崎正	4. 巻 9
2. 論文標題 カーボンナノチューブ膜を利用したテラヘルツセンサーの開発	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 月間オプトロニクス	6. 最初と最後の頁 1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Daichi, Serien Daniela, Obata Kotaro, Sugioka Koji, Narazaki Aiko, Terasaki Nao	4. 巻 15
2. 論文標題 Improvement in laser-based micro-processing of carbon nanotube film devices	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 026503 ~ 026503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ac4d06	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 鈴木大地
2. 発表標題 カーボンナノチューブ膜を用いたパッチ型テラヘルツ撮像デバイス
3. 学会等名 第11回FNTG若手研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Daichi Suzuki, Yoshiyuki Nonoguchi, Kazumasa Shimamoto, Nao Terasaki
2. 発表標題 Study on time-related thermal property deterioration of n-doped CNT film
3. 学会等名 The 63rd Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木大地、野々口斐之、島本一正、寺崎正
2. 発表標題 Nドープカーボンナノチューブ膜の熱電特性経年劣化に関する研究
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木大地
2. 発表標題 光熱起電力効果を原理としたテラヘルツセンサーパッチの開発
3. 学会等名 第67回光波センシング技術研究会講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Daichi Suzuki, Yoshiyuki Nonoguchi, Nao Terasaki
2. 発表標題 A stand-alone electrochemical doping method for the ambient energy harvesting
3. 学会等名 The 64th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木大地、野々口斐之、寺崎正
2. 発表標題 アンビエント発電に向けた自立型電気化学ドーピング技術の開発
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木大地
2. 発表標題 Patterning and Photo-thermal Sensing Applications of Suspended, 2D, Micro-scale CNT film array
3. 学会等名 The 61st Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木大地
2. 発表標題 マイクロスケールのCNT自立膜2次元アレイ成膜法とセンサー応用
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木大地
2. 発表標題 ナノカーボン膜によるテラヘルツ帯ソフトセンサーの開発
3. 学会等名 Microwave Workshop & Exhibition 2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木大地
2. 発表標題 Multi-element photo-thermo-electric (PTE) devices by a micro-scale CNT film array
3. 学会等名 The 62nd Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 鈴木大地
2. 発表標題 CNT膜によるTHz-IR帯光熱電センサーの熱的・光学的構造最適化
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 テラヘルツ帯バンドパス偏光子およびテラヘルツ帯バンドパス偏光子の製造方法	発明者 鈴木大地	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2022/037618	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 テラヘルツ帯バンドパス偏光子およびテラヘルツ帯バンドパス偏光子の製造方法	発明者 鈴木大地、寺崎正	権利者 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-011423	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------