

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 2 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24710144

研究課題名(和文)カーボンナノチューブ電界効果トランジスタを用いた一体型圧電・焦電センサー

研究課題名(英文)Carbon Nanotube Field Effect Transistor-Based Piezo/Pyro-Sensor

研究代表者

田畑 博史(Hiroshi, Tabata)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00462705

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円、(間接経費) 1,110,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、高感度で小型化可能な圧力・焦電センサーの実現を目指して、高感度な電荷センサーとして働くカーボンナノチューブ電界効果型トランジスタ(SWNT-FET)とPVDFや圧電性・焦電性ポリマーを組み合わせ、圧電効果や焦電効果によってコンダクタンスが変調されるデバイスを開発し、力の印加や光照射に対するその応答を調べることを目的とした。分極させたPVDF基板上に半導体SWNT分散薄膜を堆積して作製したデバイスを用いて、圧縮圧力や曲げ歪みに対するセンサー応答を測定した。また、SWNT薄膜上にイオンゲルを塗布することで、センサー応答が向上することを見出した。

研究成果の概要(英文)：For the sensitivity improvement and the miniaturization of piezo/pyro-sensors, the purpose of this project is to develop the piezoelectrically / pyroelectrically modulated conductive sensor consisting of carbon nanotube field effect transistor (SWNT-FET), which acts as a highly-sensitive charge sensor, and piezoelectric / pyroelectric polymer, and to study its sensor responses to the applied force and the light illumination. A device using a semiconducting-enriched SWNT thin film deposited on a poled PVDF film was fabricated and its sensor responses to the compressive pressure and the bending strain was measured. The sensor responses were enhanced by covering SWNT film with ion gel.

研究分野：ナノ・マイクロ科学

科研費の分科・細目：マイクロ・ナノデバイス マイクロセンサー

キーワード：カーボンナノチューブ FET P(VDF-TrFE) 強誘電体ポリマー 圧電性 焦電性 センサー イオンゲル

### 1. 研究開始当初の背景

圧電センサーや焦電(赤外線)センサーは、医療診断、セキュリティ技術、ロボット技術、食品の品質管理など、幅広い分野で用いられており、欠かすことのできないものである。近年、これらのセンサーの高機能化(超音波撮像素子、赤外線撮像素子、ロボットハンドの触覚などへの応用)を目指し、大面積、高密度集積化の研究が進められている。これを実現するためには、各センサー素子の微細化と高感度化が必要である。一般的な圧電・焦電センサーは、外部からの応力や光(熱)の信号を電圧信号に変換する圧電・焦電素子と信号増幅を行う電界効果トランジスタ(FET)のそれぞれ独立した素子から構成されている。最近、圧電膜をSi-MOSFETのゲート電極上に直接堆積させた一体型の力センサーがDahiyaら(Appl. Phys. Lett. 95 (209) 034105.)によって提案され、集積化や性能の向上が期待されている。しかし、このような一体型センサーの研究は端緒に就いたばかりであり、より高感度・高性能なセンサーの実現が望まれている。

そこで、我々は上記のSi-MOSFETの代わりに、単層カーボンナノチューブ電界効果トランジスタ(SWNT-FET)を用いた一体型センサーの開発を着想した。SWNT-FETは、単層カーボンナノチューブ(SWNT)の大きな実効表面積と半導体量子細線の特徴により、チャンネル部近傍のわずかな電荷状態の変化に対して、ドレイン電流を極めて敏感に変化させる。この特徴を利用することによって、高感度なセンサーを実現することが出来ると期待される。さらに、SWNT-FETは高い移動度、大電流輸送能力、機械的柔軟性を兼ね備えていることから、有機FETで提案されている人工皮膚の様なフレキシブルセンサーへの応用も期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、SWNT-FET作製プロセスをベースとして、これに大面積に成膜可能で、機械的柔軟性に優れた圧電性・焦電性のポリマー(PVDFやP(VDF-TrFE))を組み合わせ、圧電・焦電センサーとしての機能を発現させることを目指す。そのために、デバイス構造の最適化、ポリマー膜の成膜条件・分極処理方法の確立を行い、デバイス作製方法を確立させる。そして作製したデバイスの応力や光に対する応答特性を測定し、センサーとして動作することを検証し、性能の評価を行う。また、フレキシブル基板上にこのセンサーを作製し、圧縮応力や曲げ歪み等を検知するフレキシブルセンサーの実現に取り組む。

### 3. 研究の方法

#### (1) デバイス作製

本研究では、センサー特性の評価の為に、次の2通りのデバイス構造を作製した。

酸化膜付シリコン基板上に作製したバックゲート型SWNT-FET上に、圧電・焦電性膜を被膜した構造を作製した。この圧電・焦電膜としては、ポリ弗化ビニリデンと三弗化エチレンの共重合体(P(VDF-TrFE))をスピコート法によって成膜した。このP(VDF-TrFE)は圧電性高分子として最も機能する型結晶(all-trans 鎖が分極の向きを揃えて充填される)がスピコート法によって容易に得られることが知られている。圧電・焦電膜を形成後、フォトリソグラフィ法でチャンネル部にトップゲート電極を形成し、トップゲート電極に電圧を印加することによって、圧電・焦電膜の分極の向きを揃える分極処理を行った。

なお、このデバイスに用いるSWNT-FETのチャンネル材料として、次の2通りの方法で作製したSWNT薄膜を用いて検討を行った。水晶基板上で化学気相成長させた水平配向SWNTをシリコン基板上に転写させたものと、半導体SWNT(純度99%)を分散液から滴下して堆積させたものである。水平配向SWNT薄膜は、ソース・ドレイン電極間を各々のSWNTが直接一本で架橋しているため、高い移動度が得られる。一方で、1/3の割合で必ず金属的カーボンナノチューブが含まれるため、デバイスごとの特性のばらつきが大きく、高いオンオフ比を得るためには、デバイスごとに高電圧をかけて金属SWNTを除去する必要がある。一方で、半導体SWNT分散薄膜では、電極間を複数のSWNTネットワークが架橋しており、キャリアはSWNT間をホッピング伝導する。そのため、水平配向SWNT薄膜ほどの高い移動度は得られないが、デバイスごとの特性のばらつきが小さく、また、任意の基板上に薄膜を形成できるというメリットがある。

#### PVDFシート上SWNT薄膜デバイス

圧電・焦電膜とSWNT薄膜のハイブリッド構造のセンサーとして原理検証の為に、あらかじめ分極処理が施されたPVDFシート(膜厚200 $\mu$ m)基板上に、楕形の電極を形成し、前述の方法で半導体SWNT薄膜を堆積させたデバイスを作製した。

#### (2) センサー特性の評価

デバイスのセンサー応答特性の評価は、機械的な力の印加や光照射に対して、SWNT薄膜のコンダクタンス変化を測定することによって行った。コンダクタンス測定は、プローバ、あるいは、ボンディングパッドに接続された金ワイヤーを介して、半導体パラメータアナライザーで、室温・大気圧下で行った。圧縮圧力に対するセンサー応答評価のために、力印加用のプローブとロードセルをプローバと組み込んだ装置を作製し、力印加による圧力とコンダクタンスの時間的変化を同時に測定する計測プログラムを開発した。

#### 4. 研究成果

初年度に実施した研究において、SWNT-FET上に圧電・焦電膜のP(VDF-TrFE)を被膜するデバイス構造(P(VDF-TrFE)被膜 SWNT-FET)を作製し、膜の分極状態がSWNT-FETの電気伝導特性に与える影響を調べた。トップゲート電極に一時的に電圧を印加した後、FETの伝達特性を測定したところ、一部のデバイスにおいて、伝達特性カーブの閾値がP(VDF-TrFE)膜の残留分極の方向に依存してシフトする強誘電体メモリとしての特性を確認することができた。しかし、膜を流れるリーク電流が大きい為に、印加できる電圧が制限され、膜の圧電・焦電性を発現させるまで強い分極をすることが出来ず、そのためセンサー応答を得るまでに至らなかった。

そこで、この分極の困難を回避するために、あらかじめ分極を持たせたPVDFシート上にSWNT薄膜を堆積してデバイスを作製し、このデバイスを用いてセンサー応答特性を評価した。

本課題の研究で得られた成果を以下に挙げる

##### (1) PVDFシート上への半導体SWNT分散薄膜の堆積とデバイス作製法の確立

SWNT薄膜の堆積法として知られる3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)による表面処理は、基板表面のヒドロキシル(OH)基を必要とする。そのためOH基を持たないPVDFやPETのようなポリマー基板ではこの方法でSWNTを堆積することが出来なかった。そこで基板表面にAlを薄く蒸着し、自然酸化で $Al_2O_3$ 膜を形成することによって、表面にOH基が形成され、APTES表面処理で、効果的にSWNT分散薄膜を堆積させることに成功した。この方法を用いて予め楕円電極を作製したPVDFシート上に半導体SWNT薄膜を堆積し、図1(a)に示すようなフレキシブルデバイスを作製した。図1(b)にPVDFシート上に堆積したSWNT薄膜のSEM像を示す。SWNTが一様に分散して堆積していることが分かる。

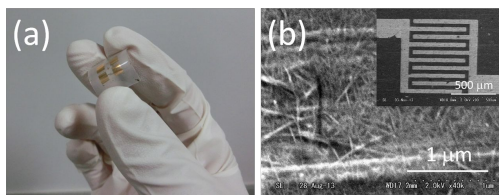


図1(a) PVDFシート上SWNT薄膜デバイス  
(b)PVDFシート上に堆積したSWNT薄膜

##### (2) 曲げ歪み・圧縮圧力に対するセンサー応答を実証

(1)で作製したデバイスを用いて測定した、曲げ歪みと圧縮圧力に対するセンサー応答をそれぞれ図2(a)と(b)に示す。センサー応

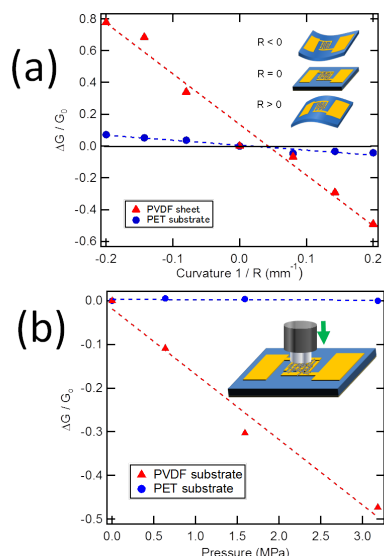


図2(a)シートの曲率(1/R)に対するセンサー応答、(b)圧縮圧力に対するセンサー応答

答は、無負荷状態のコンダクタンスを基準にしてその変化の割合で示している。

比較の為に示した圧電性を持たないPET基板上のデバイスの応答と比べて、センサー応答の大きさに明らかな差が現れている。このことは、このコンダクタンス変化がSWNT薄膜自体の歪みによるものではなく、PVDFシートの圧電効果によるものであることを示唆している。

また、シートを曲げたときの曲率(1/R : Rは曲率半径)や圧縮圧力に対して、センサー応答の大きさが線形的に変化することが分かる。圧電効果によってPVDFシート表面に誘起される表面電荷(分極電荷の変化)Pは曲率1/Rや垂直方向の応力 $X_3$ に対して比例関係にあることから、この線形的な応答は、PVDF表面に誘起された表面電荷によって、それに比例する数のキャリアがSWNTに誘起されたためと考えられる。

##### (3) イオンゲル塗布によるカップリング効率の向上

PVDFシート上のSWNT薄膜にイオンゲルを塗布すると、カップリング効率が向上し、センサー応答が2~3倍程度、増大することが分かった。これはPVDFシートとSWNT薄膜の間に電気二重層が形成され、これによりPVDF表面の分極電荷が、SWNT内のキャリアとより効率的にカップリングし、より多くのキャリアを誘起するためと考えられる。

##### (4) 半導体SWNT分散薄膜による極微量ガスに対する巨大応答の観測

半導体SWNT分散薄膜の雰囲気ガスに対する影響評価の一環として、極微量(ppb~ppmオーダー)の $NO_2$ や $NH_3$ のガス曝露に対するセンサー応答を評価した。その結果、コンダク

タンスが 2~4 桁も変化する巨大なセンサー応答を示すことが分かった。この原因は、FET の伝達特性のガス曝露前後の変化から、センサー応答がサブスレッショルド領域で起きていることと、ガス曝露によって SWNT 自体だけでなく、SWNT 同士の接合部のコンダクタンスも変化することに起因していることが示唆された。この極度にガス曝露に敏感なセンサー応答は、従来の CVD 成長で作製した SWNT 薄膜では見られなかった応答であり、圧電・焦電センサーとして用いる場合には、大きな外乱となり得る。SWNT を保護膜で封止するなどして、外気の影響を防ぐ必要があると考えられる。一方で、この半導体 SWNT 分散薄膜が優れたガスセンシングのためのコア材料として優れた性能を有していることを示唆している。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

H. Tabata, H. Fukuda, K. Matsushita, O. Kubo, T. Kikuchi, T. Sato, T. Kamimura, T. Ueda, R. Shimazaki, H. Tanjo, M. Horiuchi, M. Katarayama: “Metal-oxide-layer-coated single-walled carbon nanotubes as a sensor for trace amounts of oxygen”, Applied Physics Express, 査読有り, 7, (2014) 035101(1-4), DOI:10.7567/APEX.7.035101

〔学会発表〕(計 11 件)

井川 剛士、平 知明、孫 永佳、田畑 博史、久保 理、片山 光浩: “PVDF シート上の半導体単層カーボンナノチューブ薄膜を利用した圧電デバイスの作製”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 19 日、青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県相模原市)

T. Taira, T. Ikawa, H. Hotta, H. Tabata, O. Kubo, M. Katayama: “Responses for mechanical strain/stress of single walled carbon nanotube thin film deposited on piezoelectric flexible sheet”, The 26<sup>th</sup> International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 7, 2013, Royton Sapporo, Sapporo, Japan.

松竹 直斗、鈴木 雄登、野本 龍一、田畑 博史、久保 理、片山 光浩、上田 剛、嶋寄 僚太郎、丹上 博雅、堀内 雅司: “半導体単層カーボンナノチューブを用いた極微量 NH<sub>3</sub> ガスセンシング”, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013 年 9 月 17 日、同志社大学田辺キャンパス(京都府田辺市)

Y. Suzuki, R. Nomoto, N. Matsutake, H.

Tabata, O. Kubo, M. Katayama, T. Ueda, R. Shimazaki, H. Tanjo, M. Horiuchi: “Gas Sensing using Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes Thin Film”, 第 45 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2013 年 8 月 5 日、大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市)

H. Fukuda, K. Matsushita, H. Tabata, O. Kubo, M. Katayama, R. Shimazaki, H. Tanjo, M. Horiuchi: “Highly Sensitive Detection of Oxygen Gas by Perovskite Materials Decorated Single-Walled Carbon Nanotubes”, 第 45 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2013 年 8 月 5 日、大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市)

福田 洋志、松下 八土史、田畑 博史、久保 理、片山 光浩、菊池 勉、佐藤 哲也、上村 隆裕、上田 剛、嶋寄 僚太郎、丹上 博雅、堀内 雅司: “ペロブスカイト型材料を被膜した単層カーボンナノチューブによる極微量酸素ガスの検知”, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会、2013 年 3 月 29 日、神奈川工科大学(神奈川県厚木市)

田畑 博史、鈴木 雄登、野本 龍一、松竹 直斗、平 知明、久保 理、片山 光浩、上田 剛、嶋寄 僚太郎、丹上 博雅、堀内 雅司: “半導体 SWNT 薄膜の NO<sub>2</sub> ガスに対する高感度応答メカニズム”, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会、2013 年 3 月 29 日、神奈川工科大学(神奈川県厚木市)

松下 八土史、福田 洋志、鈴木 雄登、板橋 健太、田畑 博史、片山 光浩、菊池 勉、上田 剛、嶋寄 僚太郎、丹上 博雅、堀内 雅司: “金属酸化物修飾単層カーボンナノチューブによる極微量酸素分子の高感度センシング”, 第 73 回応用物理学会学術講演会、2012 年 9 月 14 日、愛媛大学城北地(愛媛県松山市)

鈴木 雄登、野本 龍一、板橋 健太、田畑 博史、片山 光浩、上田 剛、嶋寄 僚太郎、丹上 博雅、堀内 雅司: “半導体単層カーボンナノチューブを用いた超高感度ガスセンサー”, 第 73 回応用物理学会学術講演会、2012 年 9 月 14 日、愛媛大学城北地区(愛媛県松山市)

R. Nomoto, Y. Suzuki, K. Itabashi, H. Tabata, M. Katayama: “Improved Properties of Gas- and UV-Responses of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes”, 7th Photonics Center

Symposium Nanophotonics in Asia 2012,  
September 18, 2012, Kanazawa Excel  
Hotel Tokyu, Kanazawa, Japan.

H. Tabata, M. Katayama: “Giant  
chemiresistive response to gas  
molecules from semiconducting  
single-walled carbon nanotube  
network”, The 25<sup>th</sup> International  
Microprocesses and Nanotechnology  
Conference, November 2, 2012, Kobe  
Meriken Park Oriental Hotel, Kobe,  
Japan.

〔その他〕

ホームページ等

[http://nmc.eei.eng.osaka-u.ac.jp/index\\_](http://nmc.eei.eng.osaka-u.ac.jp/index_j.html)  
[j.html](http://nmc.eei.eng.osaka-u.ac.jp/index_j.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田畑 博史 (TABATA, Hiroshi)  
大阪大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：00462705