

令和 4 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書
半導体カーボンナノチューブを用いた
微量物質検知の研究

令和 5 年 5 月

東レ株式会社

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、東レ株式会社が実施した令和4年度「半導体カーボンナノチューブを用いた微量物質検知の研究」の成果を取りまとめたものです。

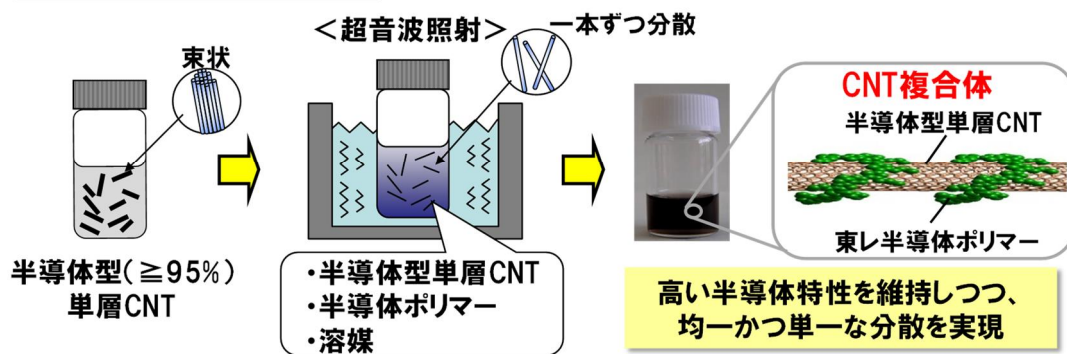
0. 研究背景

地球温暖化に代表される環境問題や食の安全性、健康志向の高まりから、化学物質の微量検知ニーズは高まりつつある。中でも微量ガス検知技術（センサ技術）は、大気中のVOC（揮発性有機化合物）検出、食品流通時の鮮度管理、人体から発せられる皮膚ガス等の検知による体調管理・診断、飛行機・列車・自動車等の複数のユーザーが利用する空間の臭い検知による快適性向上、排泄物由来ガス検知による介護者の負担軽減や被介護者のQOL向上、有害ガス検知によるセキュリティ向上など、様々な展開が期待されている。しかしながら従来のガスセンサ技術は、検査機関等で使用されている大型で高価な測定装置、もしくは都市ガス警報器など数%~1ppm程度の比較的高濃度を検出するものが一般的であり、ppb~pptオーダーの微量の化学物質を作業現場や家庭などでリアルタイムに使用できるものはない。

半導体カーボンナノチューブ（CNT）は、半導体性能を示すキャリア移動度がCNT単体で10000~100000 cm^2/Vs と現在IC等に使用されているシリコン（移動度1000 cm^2/Vs ）と比較しても極めて高く、新しい半導体材料として注目されている。また直径1~10nm、長さ数百nm~数10 μm と高いアスペクト比を有し、広い比表面積を有するため、微量検知技術としても有望である。

当社では、半導体純度を大幅に高めた半導体カーボンナノチューブ（CNT）の表面に半導体ポリマーを付着させて、半導体性能を阻害することなく半導体CNTの凝集を抑制できることを世界に先駆けて見出し、塗布型の薄膜トランジスタ（TFT）としては世界最高レベルとなる移動度182 cm^2/Vs を達成している。

東レの半導体CNT分散技術



塗布型半導体の性能比較

	金属酸化物	有機半導体	半導体CNT
移動度 (cm^2/Vs)	~40	~10	182
形成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	~300	≤ 150	≤ 150

この高い半導体性能とCNTの広い比表面積を生かし、従来技術では困難であったpptレベルの微量化学物質検知に挑戦する。また、新しいアプローチに基づいた選択的検知にも取り組み、高感度かつ選択性を有する微量化学物質検知の基礎技術を構築する。

1. 委託業務の目的

1. 1 研究課題の最終目標

本研究での最終目標は、高感度で選択性が高く低温での動作が可能なガス検知基礎技術の構築である。以下の目標達成を目指す。

- (1) 感度向上 (目標: ppt オーダーの検出感度)
- (2) 選択性付与 (目標: 2種以上のガスから目的ガスを検出)
- (3) 低温検知 (目標: 100℃以下での物質検出)

1. 2 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

要素課題は以下の通りである。

- (1) 感度向上
 - ・直径、半導体純度等の CNT (カーボンナノチューブ) 品質やセンサ素子構成における、感度向上に必要な要素の解明
 - ・上記に基づく、CNT の品質向上とセンサ素子改良
 - ・ガス種による検出感度の違い把握
 - ・ppt オーダーの微量ガス検知を行う評価系の構築
- (2) 選択性付与
 - ・p/n 接合による選択性発現メカニズムの解明
 - ・上記に基づく、材料・素子構成改良
 - ・複数ガスから目的のガスのみを検出する技術の構築
- (3) 低温検知
 - ・ガス検知能力に対する温度の影響検討
 - ・繰り返し測定のためのセンサ再生方法の検討

1. 3 要素課題に対する実施項目及び体制

1. 2 項の要素課題を解決するために、以下の項目を実施する。

- (1) 感度向上
 - ・直径や純度の異なる CNT でのガス検知能力評価
 - ・電極材料や電極サイズ (電極間距離など) の違いによるガス検知能力比較
 - ・異なるガス種に対する検出感度評価
 - ・導入中のガス検知評価系の能力把握と微量ガス作製方法の検討
- (2) 選択性付与
 - ・p 型半導体 (CNT) と n 型半導体 (酸化スズ、酸化チタン、酸化ジルコニア等) の組み合わせ評価
 - ・p 型半導体と n 型半導体の融合方法 (混合、積層など) の検討
 - ・p/n 複合素子の構造解析
 - ・電極の違いが選択性に与える影響の評価
 - ・複数素子の組み合わせによるガス選択性向上検討
 - ・応答速度への効果検討
- (3) 低温検知
 - ・各種ガスに対して、各温度でのガス検知評価の実施
 - ・ガスの吸脱着挙動に対する温度の影響評価
 - ・上記結果に基づく、具体的対策の実施
- (4) プロジェクトの総合的推進

各要素課題に関する研究の進捗を管理し、課題間の適切な融合を図る。プロジェクト全体の進捗状況を確認することを目的としたメンバーによる進捗報告会を2ヶ月に1回の頻度で実施する。本委託業務の実施により得られた成果について、国内外の学会等において積極的に発表し、本研究のさらなる進展に努める。なお、研究成果の発表にあたっては、委託契約書の定めに従い事前に発表内容等を通知する。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

本研究における最終目標は1. 1節に示した(1)～(3)の達成と、(1)～(3)を総合的に満たす、高感度で選択性が高く低温での動作が可能なガス検知基礎技術の構築である。次表に目標と取り組んだ内容、及び達成度をまとめる。

項目	最終目標	取り組み結果	目標達成状況	目標達成度
(1)感度向上	検出感度 pptオーダー	<ul style="list-style-type: none"> トランジスタ型素子を採用し、ゲート電圧調整によってガス応答感度向上に成功。 温湿度影響を調べることによって高感度化条件を明らかとした。 	800pptのNOガス検知を達成	100%
(2)選択性付与	2種以上のガスから目的のガスを検出	<ul style="list-style-type: none"> 半導体CNT単独で一定のガス選択性発現 酸化物半導体・及びドーパントの適用により、ガス選択性付与が可能であることを実証。 	CH ₄ 、EtOH混合ガスの中からNOガス検知	100%
(3)低温検知	100℃以下での物質検出	150℃加熱のフラッシングによる感度回復を検討。	フラッシングによって室温でガス検知可能となった。	100%

また、最終年度は(1)～(3)を総合的に組み合わせた目標「100℃以下で2種以上のガスからpptオーダーのガスを検知」を新たに追加し、1ppmのEtOHとCH₄存在の下、90℃、21±2%RHで、750pptのNOガス検知を確認することによって、追加目標についても達成した。

3. 委託業務における研究の方法及び成果

(1) 感度向上 (目標: ppt オーダーの検出感度)

①研究環境の整備

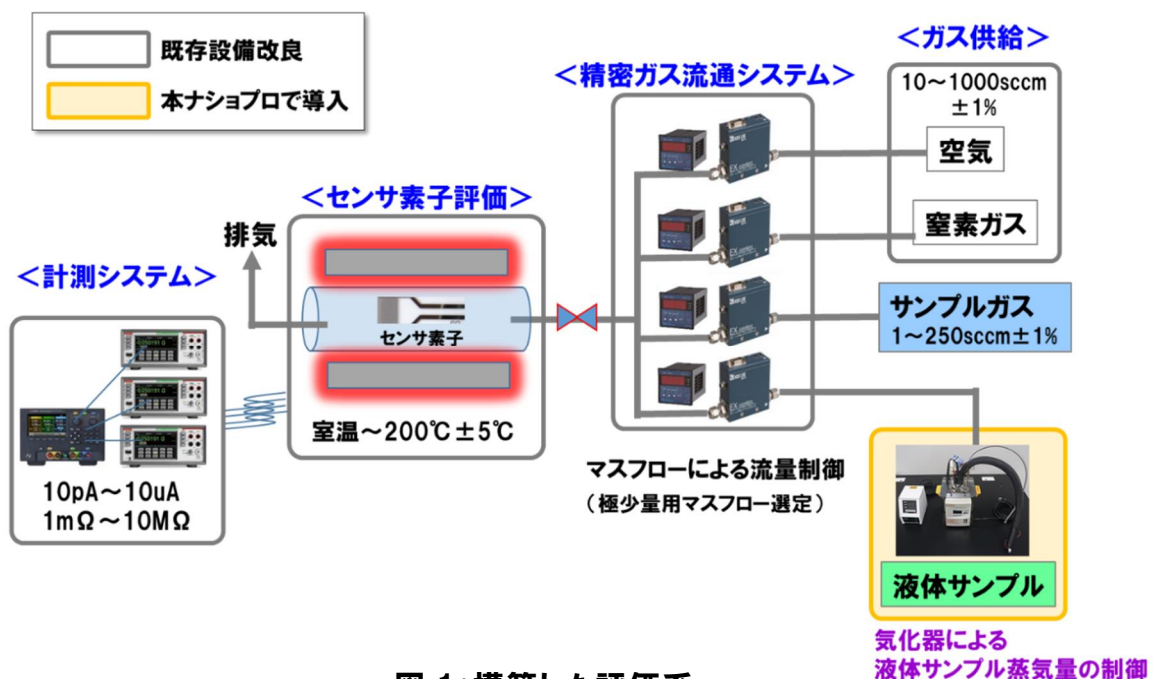


図 1:構築した評価系

研究を開始するにあたり、まず、既存設備の仕様変更と新規設備の導入を行い、**図1**に示す評価系の構築を図った。

『項目（1）感度向上』を進めるために最も重要であるpptオーダーの対象ガス測定が可能となるよう極少量ガス用のマスフローを導入し、精密ガス流通システムを構築した。

併せて『項目（2）選択性』の検討を進めるため、精密ガス流通システムに複数ガスを導入するための増設枠を導入した。湿度影響、及び、液体サンプル蒸気を流量コントロールされたガス状態でセンサ素子評価部に導入できるように、本プロジェクト費用によってパーミエーター（気化器）を導入した。更に、『項目（3）低温検知』の検討を進めるため、電気環状炉によってセンサ素子評価部の温度コントロール可能な設計とした。

②ガス検知評価系の能力把握

微量ガス検知技術構築に向けて、導入したガス検知評価系の能力把握を行った（**図2**）。

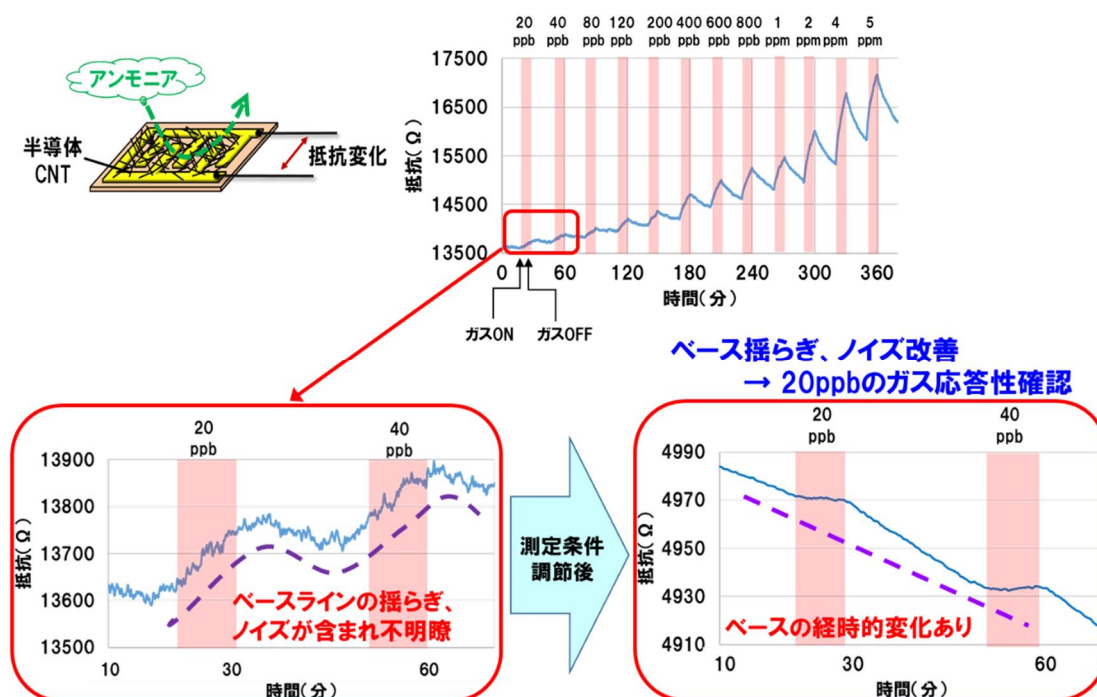


図2: 評価系の能力把握と調整

東レの半導体CNT分散液を楕型電極（金電極/10 μ mラインギャップ/ガラス基板）にドロップキャストして作製した素子を用い、アンモニア（NH₃）ガスへの応答性を調べたところ、流したガス濃度に応じて抵抗変化の形でガス応答性を示し、ガス検知の濃度下限として120ppbまでのNH₃ガス検知が確認できた。しかしながら、信号にノイズが多く、低濃度ガス検知検討に支障が出る可能性が考えられたため、原因を調べたところ、温度コントローラーの調整器の電圧揺らぎがノイズの主原因である可能性が考えられたため、温度コントローラーの電圧コントロール条件を調整したところ、ノイズを減少させることができた。

③半導体純度の異なるCNTでのガス検知能力の確認

CNTの半導体純度とガス応答性感度の関係を確認するため、半導体純度の異なるCNTでガスセンサ素子を作製し、NH₃ガスへの検出感度を評価した。

原料となるCNTは、アーク法によって合成されたCNT（直径1.5 \pm 0.3nm程度）を株式会社名城ナノカーボンより入手し、文献¹⁾を参考にゲルカラム法によって、金属型純度80%、及び、半導体型純度90%のCNTをそれぞれ準備した。結果を**図3**に示す。

各純度のCNTで作製したガスセンサ素子のNH₃ガス感度評価結果を図に示す。金属型純度80%のCNTを用いて作製したガスセンサ素子を『金属型』、半導体純度80%のCNTを用いて作製したガスセンサ素子を『半導体型』と表記している。NH₃ガスを導入する前の素子電極間抵抗を『ガス導入前抵抗値 (R₀)』、所定濃度のNH₃ガスを10分間導入した時点での素子電極間抵抗を『ガス導入後の抵抗値 (R)』とし、ガス導入前後の『抵抗変化率 (R/R₀)』をガス応答感度の評価指標とした。

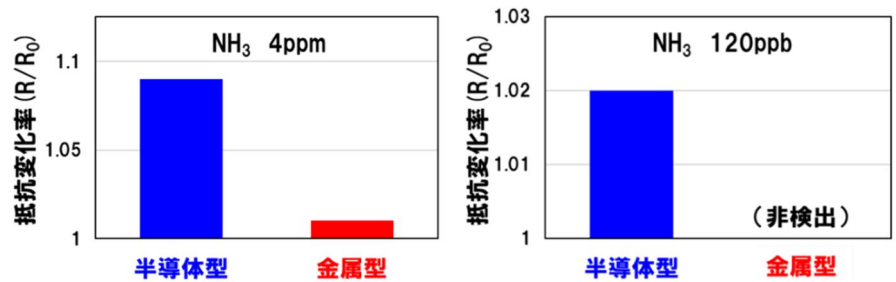


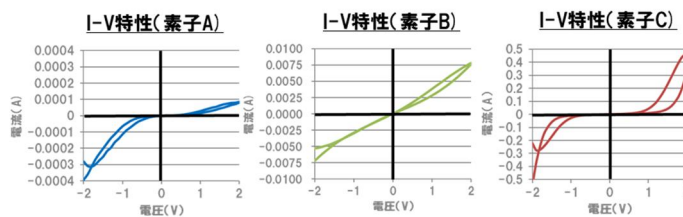
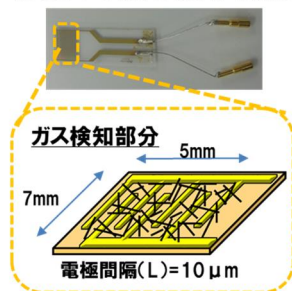
図 3:半導体型と金属型のガス応答性/NH₃ ガス検出評価

ppmオーダーの高濃度域 (4ppm) では、ガス導入に対して半導体型も金属型も抵抗変化を示し、抵抗変化率は半導体型の方が大きかった。ppbオーダーの低濃度域 (120ppb) では、金属型は抵抗変化を示さず半導体型のみ抵抗変化を示した。これらの結果から、低濃度検出のガスセンサ材料として半導体型CNTを用いる方が、高感度ガスセンサにとって優位となる可能性を確認できた。

④電極構成の検討

半導体 CNT 使用素子の感度向上のため、素子の電極構成検討を実施した。

令和2年度の素子構成

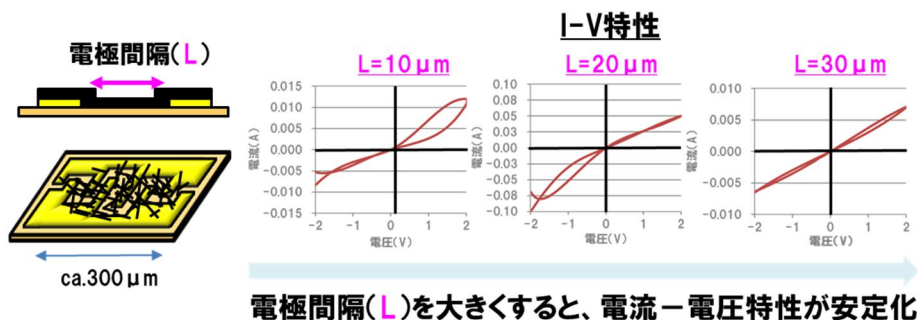


素子ごとに電流-電圧特性が異なる。

図 4:令和 2 年度の素子とその電流 (I) - 電圧 (V) 特性

令和 2 年度は図 4 に示す電極構成の基材上に、CNT をドロップキャスト、またはディップコートすることによって CNT ガスセンサ素子を構築していたが、本手法によって作製された CNT ガスセンサ素子は、電流-電圧特性が安定しないことが課題であった。

安定に CNT ガスセンサ素子を作製するため、電極のサイズを種々変更して特性を評価したところ、図 5 に示すように、電極間隔 (L) が広いほど電流-電圧特性のヒステリシスが小さくなることが分かった。



電極間隔(L)を大きくすると、電流-電圧特性が安定化

図 5:電極間隔と I-V 特性の変化

電極間隔 (L) と電極幅 (W) の比率を更に変えて調整していったところ、最終的に $L/W=100\ \mu\text{m}/1000\ \mu\text{m}$ の素子構成にした際、安定して低ヒステリシスの CNT ガスセンサ素子が作製可能となることを確認できた(図 6)。

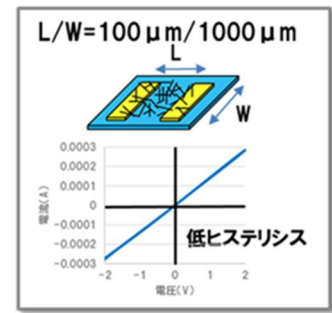


図 6: 低ヒステリシス電極構成

⑤加熱に対する安定性の改善

一方、③電極構成の検討で作製した素子は、加熱に対して不安定で、 150°C 、1 分程度の加熱でも抵抗が大きく増加し、電流が流れなくなる問題が残った(図 7)。

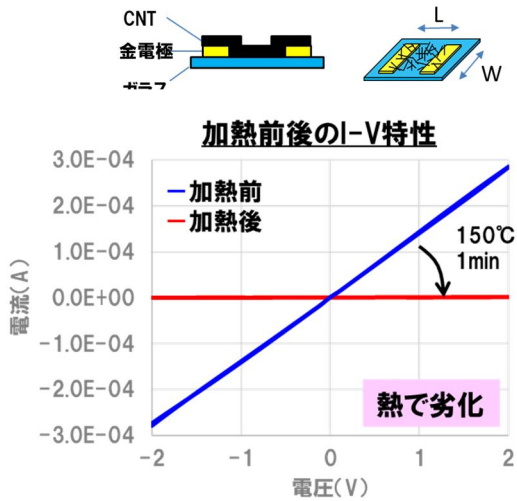


図 7: 素子加熱前後の I-V 特性変化

電極構成の検討時に観られた電極間隔 (L) の違いによる不安定化と、加熱による劣化は、いずれも CNT 膜と基材との密着性に原因があるのではないかと推定し、図 8 に示すように、電極間隔が小さい場合、CNT を塗布した際、基材への密着面積が小さな膜が形成され、構造的に不安定であることから安定した素子が形成しにくくなるが、電極間隔が大きい場合は、CNT 膜の基材との密着面積が大きくなるため、一定の安定度を得ようになる可能性を考えた。そこで、CNT の膜が平坦で、より基材との密着面積が広がる様に調整することを目的に、電極をボトムコンタクト構造から、トップコンタクトに変更したところ、図 9 に示すように、加熱に対する安定性が大幅に改善した。



図 8: CNT 膜の安定性(推定)

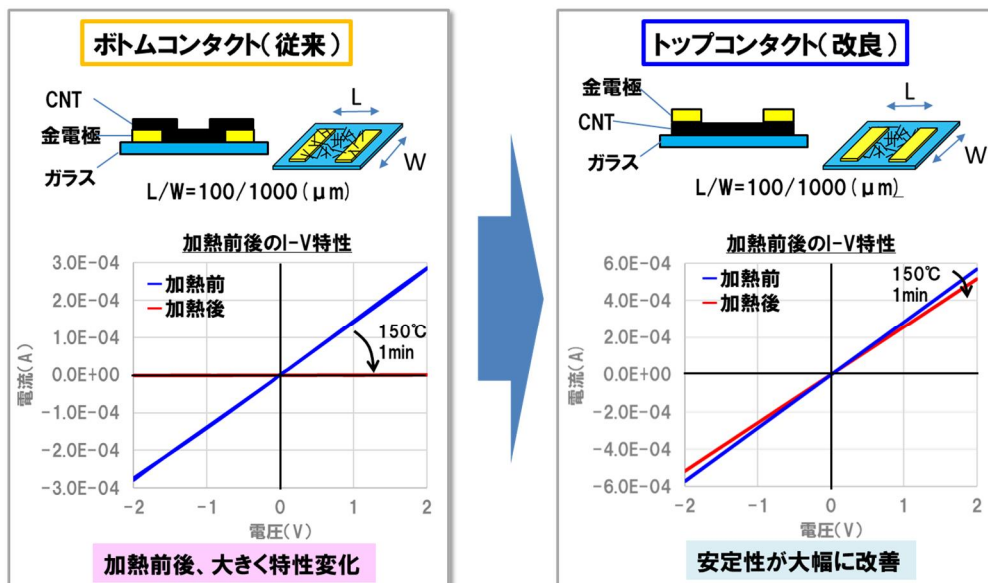


図 9: 電極構成の変更と加熱前後の I-V 特性変化

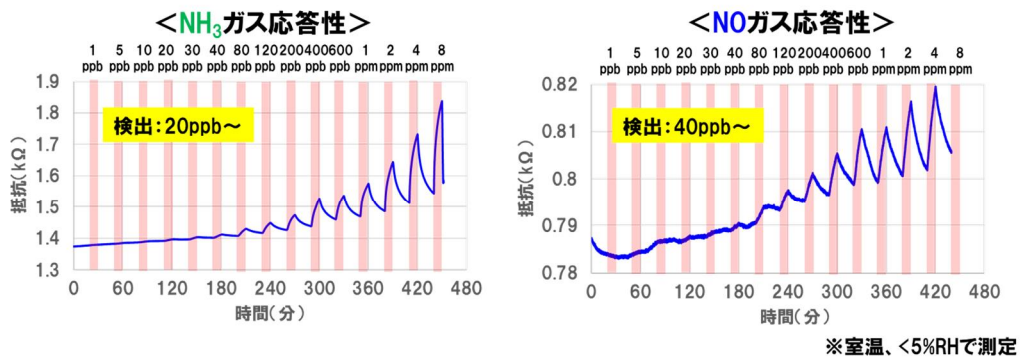


図 10: 決定素子構造でのガス応答性

作製したトップコンタクトの素子を用い、室温で各濃度のガスにさらした際の抵抗の変化を確認したところ、**図 10**に示すように、NH₃ガスに対して 20ppb 以上の濃度のガスに対して、応答性（抵抗変化）を示し、NO ガスに対して 40ppb 以上の濃度で応答性（抵抗変化）を示した。ガス応答性を示すことが確認できたことから、電極が L/W=100 μm/1000 μm のトップコンタクトを基本構造とした素子で検討を進めることに決定した。

⑥感度に対する温度影響

室温でガスに応答性を示し、加熱に対して安定な改良素子が作製できたため、代表ガスとしてNO ガスを用いてガス応答に対する温度影響を調べた。結果を下図 11 に示す。

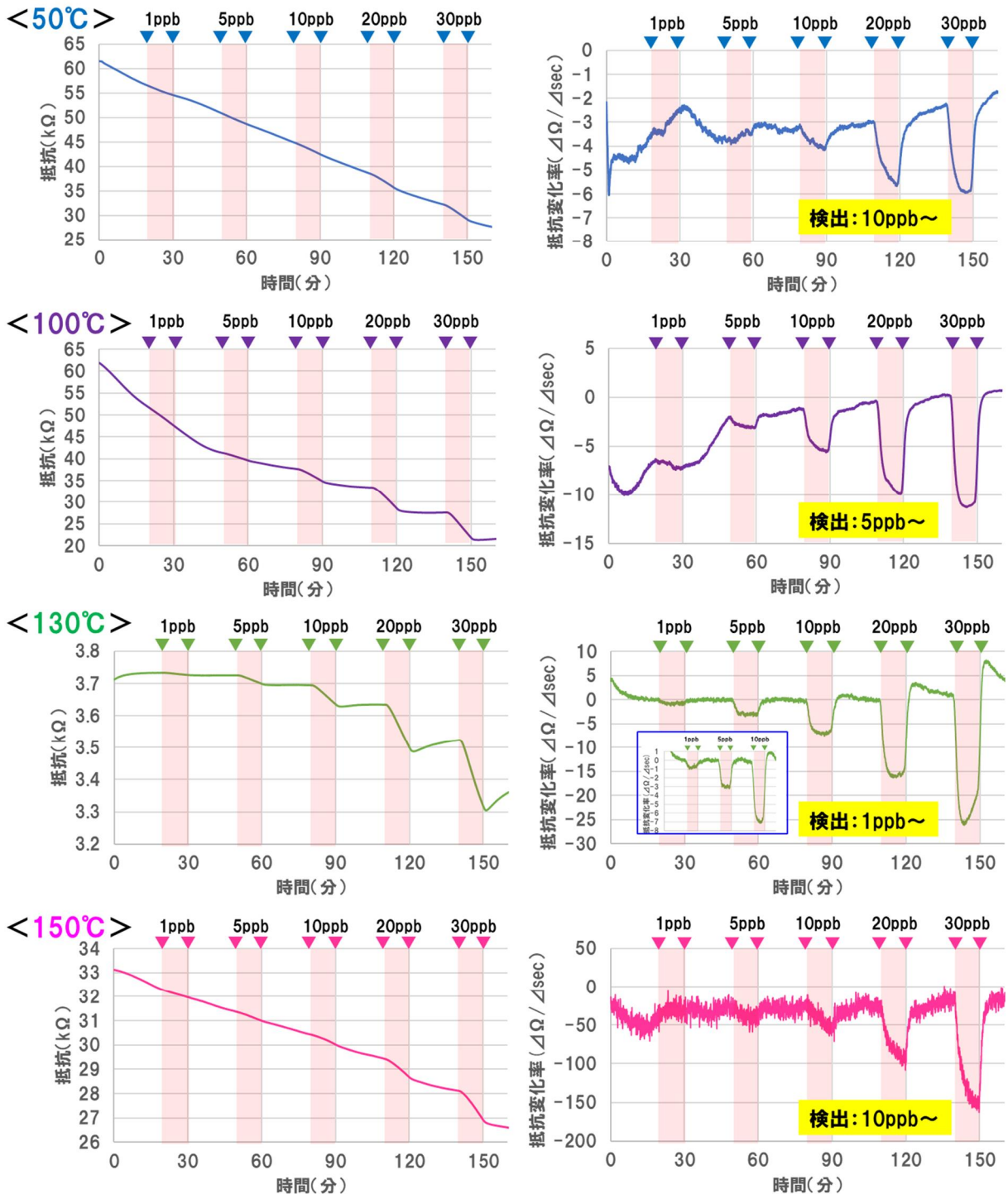


図 11:各温度における NO ガス応答性

$< 5\%RH$ の比較的乾燥した空気雰囲気下で、室温から 150°C まで温度を変えて NO ガス応答性を測定した結果、 130°C で 1ppb の NO ガスに反応性を示すことが確認された。 130°C より高温の場合、反応性を認識できる濃度下限が 10ppb 程度となった。

130°C より低温の場合、認識可能な濃度下限は 100°C で 5ppb、 50°C で 10ppb となり、検出下限閾値濃度が低温ほど高くなる傾向が見られ、高感度となる温度域が存在することが確認できた。

⑦感度向上の検討（トランジスタ型素子の利用）

測定温度環境を調整することによって、1ppb のガス検知が可能であることが分かり、更に低濃度のガスを検知するためのアイデアとして、次図 12 に示すコンセプトの検証を考えた。

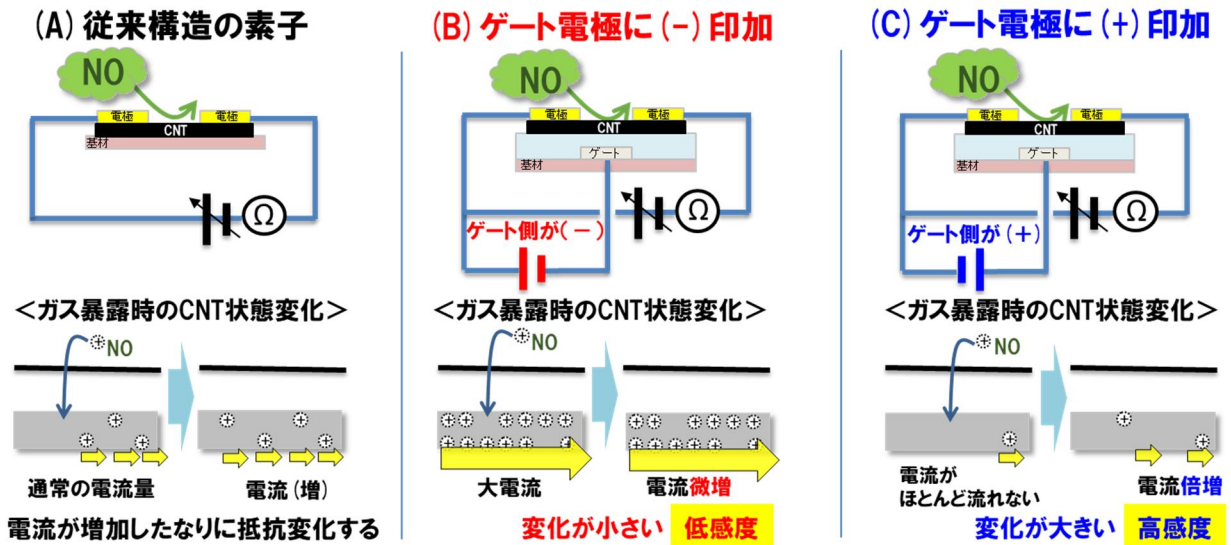
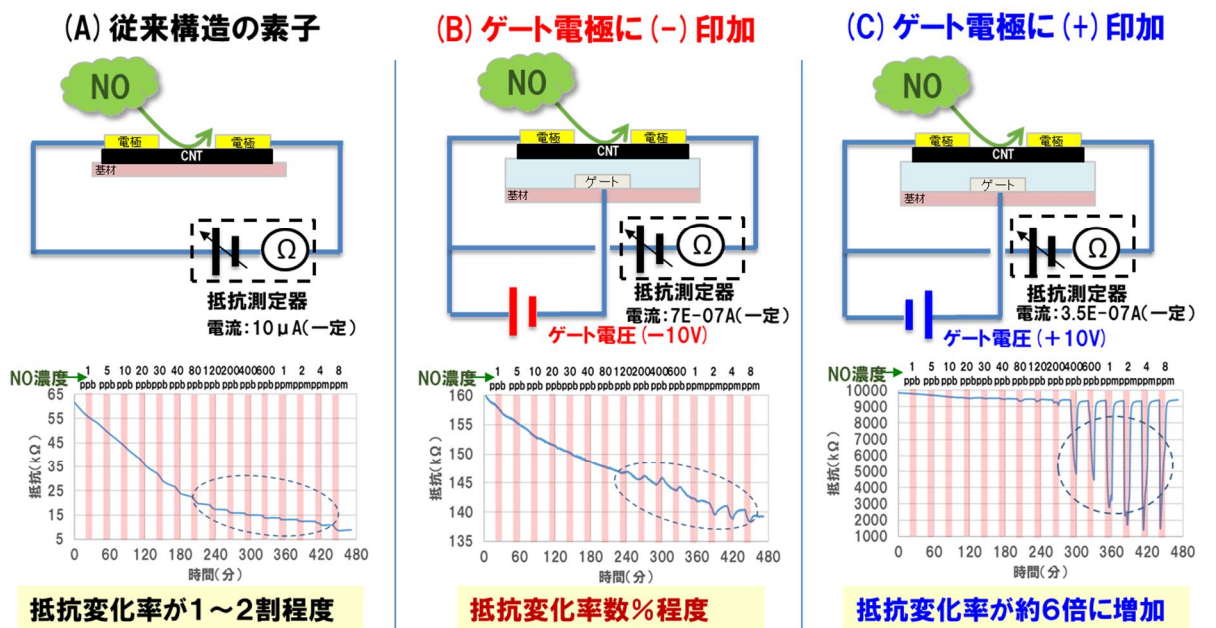


図 12: 感度向上のコンセプト

図 12 の (A) に示すように、CNTは通常、大気下では酸素、水などの影響で p 型半導体の特性を示し、価電子帯に一定の正孔が存在すると考えられている。その状態で、正孔が増加する影響を及ぼすガス分子が付着すると、正孔が増加したなりの電流増加・抵抗変化が観察できるが、図 12 の (B) に示すように、ゲート電極に (-) の電圧を印加し、予め正孔が増加している状態で正孔が増加する影響を及ぼすガス分子が付着した場合は、全体量に対する正孔の変化量は小さいため、抵抗変化率としても小さな変化として現れることが予想される。逆に、図 12 の (C) に示すように、予め正孔の量が少なくなるようにゲート電極に (+) 電圧を印加しておく、ガス分子の付着前後での全体の正孔量の変化率は大きくなるため、抵抗変化率としては大きな変化として現れると推定した。実験の結果を次の図 13 に示す。



※50℃、<5%RHで測定

図 13: ゲート電圧とガス応答性の変化結果

抵抗変化率については、コンセプト通り、予め正孔の量が少なくなるようにゲート電極に(+)電圧を印加した条件 (図13の (C)) で、ガスに対する抵抗変化率が増加した。

印加電圧の調整によって、感度調整が可能であることを確認できたため、図14に示す素子、及び条件の下、pptオーダーのガス検知を試みた。

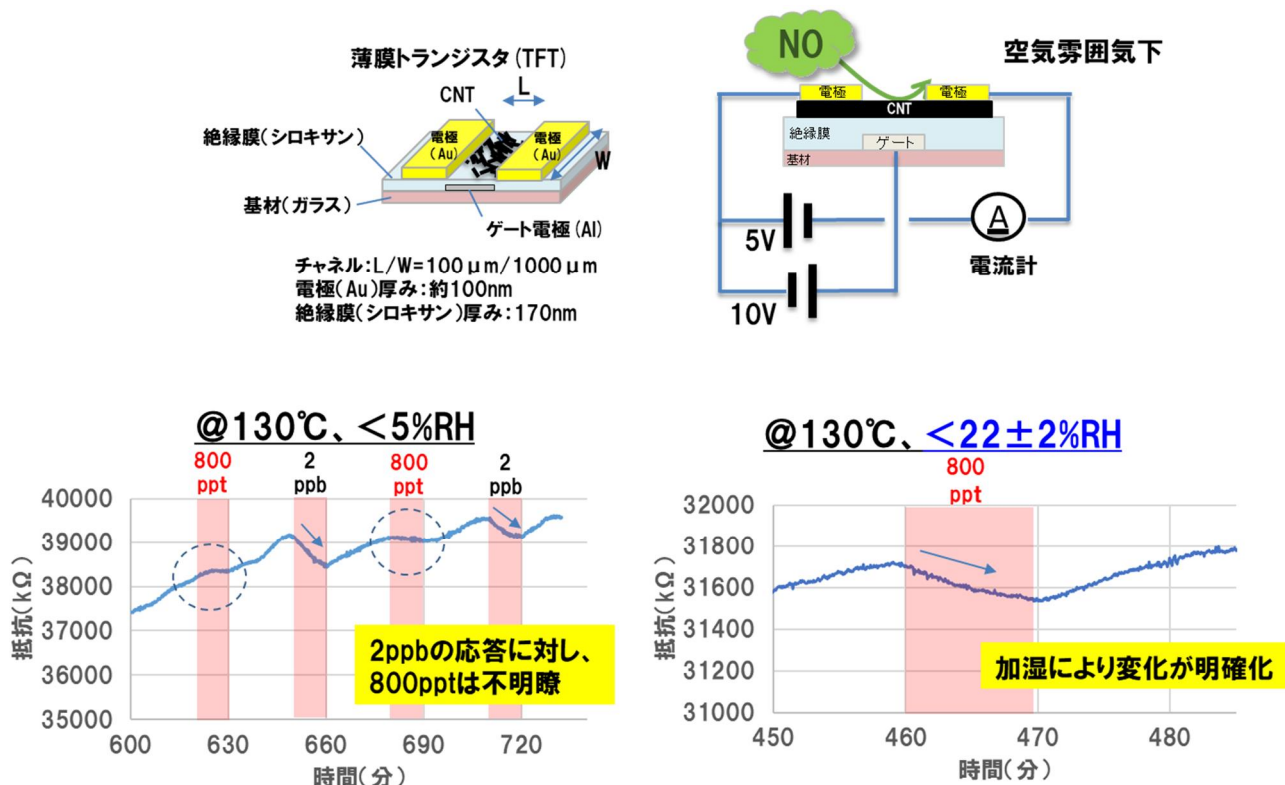


図 14:トランジスタ型素子による ppt オーダーガス検知検討とその結果

130°C、< 5 %RHの条件下で、NOガスを流した際の抵抗の変化を観察したところ、800pptの濃度のNOガスに対して、抵抗が低下する応答性を示したものの、2ppbのガスに対する応答性に比べて変化が不明瞭であり、ベース変動との区別がつかない程度の抵抗変化であった。

一方、130°Cで22±2%RHに加湿した条件下で、同様にNOガス応答性を調べたところ、S/N比が向上し、800pptの濃度に対して応答の判別ができるレベルの抵抗変化を示すようになった。この結果から、pptオーダーのガスが検知可能であることが確認できた。

(2) 選択性付与 (目標: 2種以上のガスから目的ガスを検出)

①半導体 CNT の各ガス種に対する応答性

まず、本研究で使用すること決定した基本素子である、ガラス基材上に半導体CNTを塗布したトップコンタクト構造の素子 (図15) を準備し、半導体CNT単独の各種ガスに対するガス応答性を調べた。結果は図16に示す通りである。

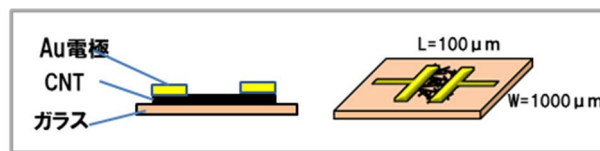


図 15:本研究における基本構造の素子

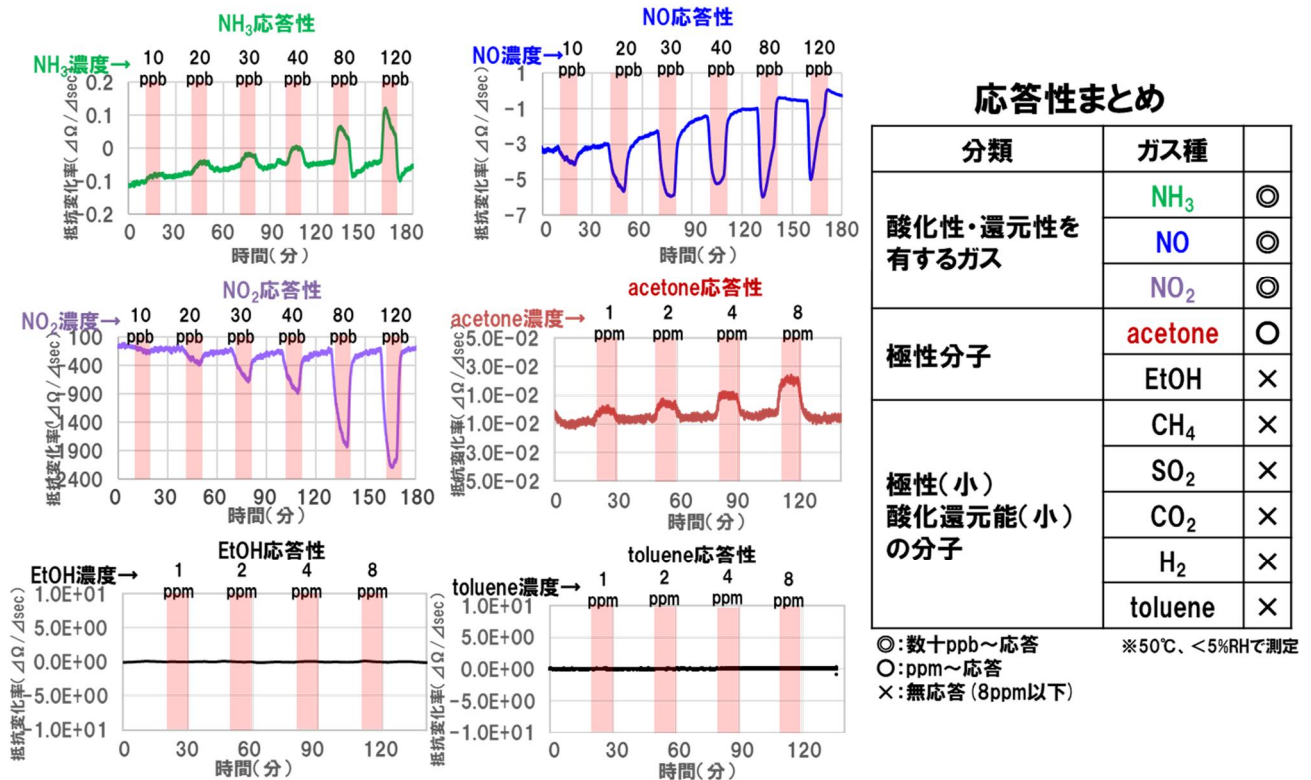


図 16: 半導体 CNT の各種ガスへの応答性と、傾向のまとめ

NH₃, NO, NO₂ に対しては、10ppb 以上の濃度のガスに反応性を示し、acetone に対しては ppm オーダー以上で反応性を示し、ethanol、toluene に対しては、反応性を示さなかった。その他ガスも含めて反応性の傾向を大別すると、表に示すように、酸化性・還元性を有するガスに対しては比較的低濃度(数十 ppb)まで反応性を示すのに対し、極性分子に対しては、反応する分子としない分子が存在し、反応する分子に関しては、ppm オーダーの濃度から反応性を示した。一方、極性が小さく、酸化還元能も小さい分子に対しては、基本的に反応性を示さない傾向が確認された。

以上の結果から、半導体 CNT 単独のガス反応性は、ガス種に応じて一定の差異があることが分かった。

② 2 種以上のガスから目的ガスを検出

半導体 CNT 単独でも、種々のガスに対して、反応性に一定の差異があることが前項で確認されたため、2 種以上のガスから目的ガスを検知可能かについての確認をおこなった。

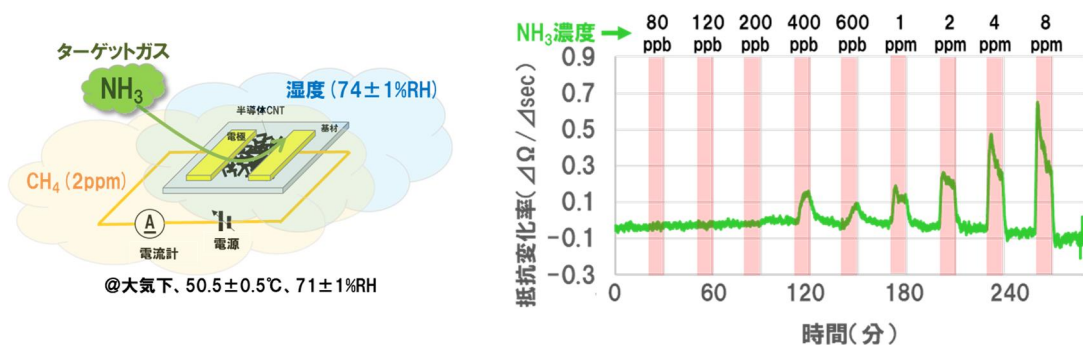


図 17: CH₄ 存在下での NH₃ ガス選択的検知

図 17 に示すように、本研究における基本構造の素子で、2ppm の CH₄ ガスが存在している状態で各種濃度の NH₃ ガスが検知可能か検討した。測定は、約 50℃で湿度約 71%RH の下、電流が 10 μA で一定となる様に調整した際の抵抗値の変化率を測定したところ、CH₄ ガス存在下でも NH₃ ガスが検知可能で

あることが確認でき、2種以上のガスから目的ガスの検出が達成できた。

③酸化物半導体との複合化によるガス選択性付与検討

次に、応答性の高かったガス同士での選択性を付与するため、酸化物半導体と半導体 CNT の複合化による選択性付与検討を実施した結果について示す。

研究開始当初は、**図 18** に示すように酸化スズ(n型半導体)と半導体 CNT(大気下では p 型半導体)の複合化によって CNT が改質され、その結果ガス選択性が付与されるメカニズムを想定して選択性付与検討に着手した。

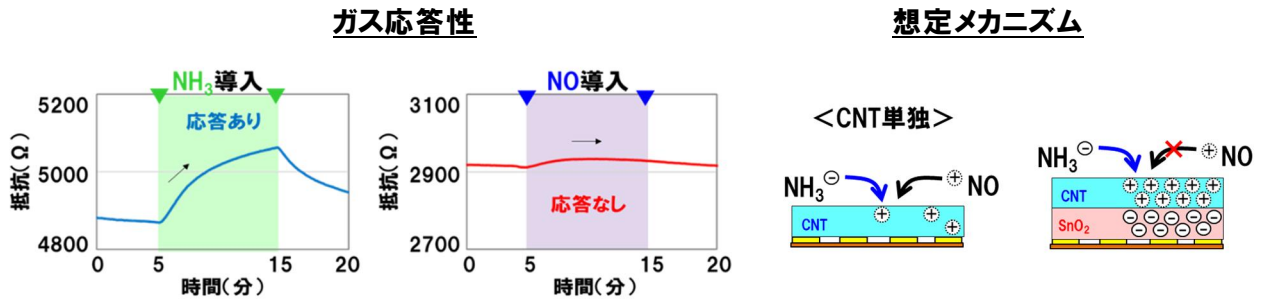


図 18:酸化スズ/半導体 CNT 複合化によるガス選択性付与と想定メカニズム(研究開始時)

しかしながら、研究を進めるにつれ、(i)電極位置の構成を変更すると選択性の有無が変化すること(**図 19**)、(ii)材料抵抗の影響で、素子構成を変えると電流の流れる経路が変わること(**図 20**)、(iii)それぞれ半導体特性が異なる材料であるため、一部ガスに対して応答性の符号が逆になること(**図 21**)の結果から、酸化スズと半導体 CNT 複合化によるガス選択性付与は、CNT の物性が改質された影響よりも、個々の材料物性と素子構成による電流の流れ方が主要因となっている可能性が高いことが判明した。

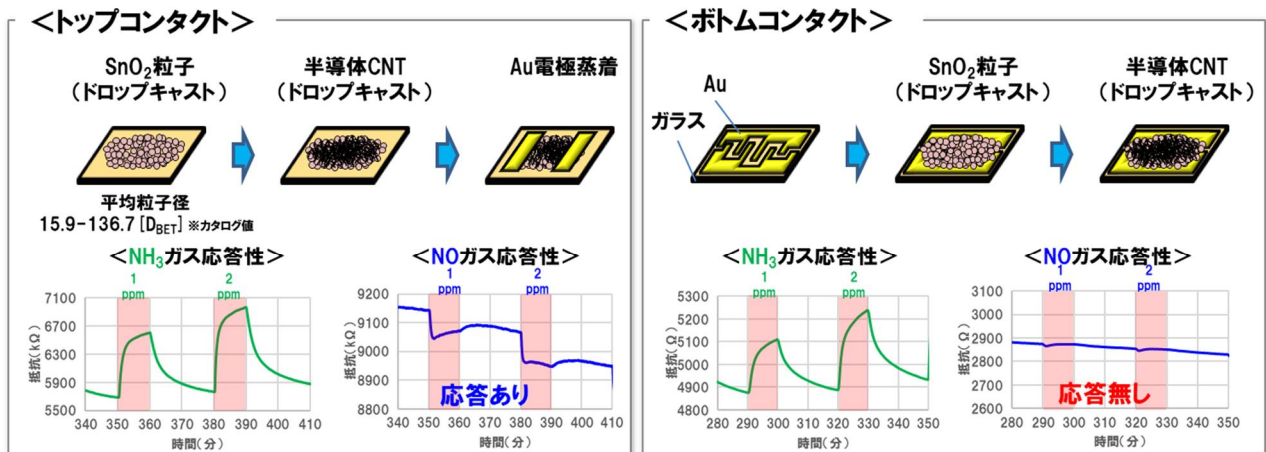


図 19:電極構成とガス応答性の変化



図 20:素子構成と電流の経路

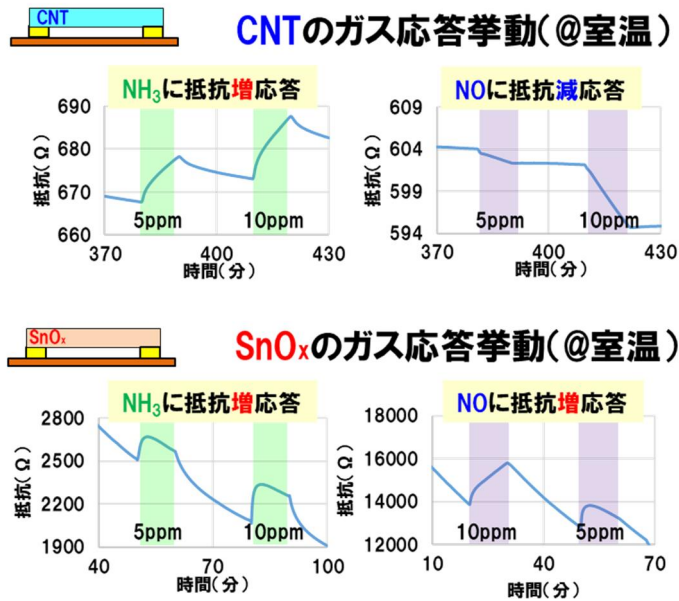


図 21:酸化スズ、及び、半導体 CNT それぞれのガス応答挙動

当初予想したメカニズムとは異なる要因が選択性付与の要因であることが判明したが、本結果は、素子構成と材料使用量の調整によって、材料の選択次第で、素子に異なるガス選択性を付与ができる可能性を示すものと考えられる。

酸化スズと半導体 CNT の複合化では、想定と異なるメカニズムでのガス選択性付与となったが、その他、酸化チタン(TiO₂)、酸化タングステン(WO₃)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化モリブデン(MoO₃)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)との複合化効果の効果を調べたところ、酸化モリブデン(MoO₃)との複合化によってガス選択性が生じることが確認された(図 22)。

酸化モリブデンと半導体 CNT の組み合わせでは、酸化スズとの組み合わせでは選択性が付与されなかったトップコンタクトの素子でもガス選択性が発現し、大気中光電子分光分析による仕事関数の測定結果(図 23)から、酸化モリブデンと半導体 CNT の複合化によって、CNT 中の正孔が増加していることが示唆された。

これらの結果から、酸化モリブデンと半導体 CNT の複合化は、図 24 エネルギーバンドのイメージに示すように、複合化によってキャリアの移動が生じ、CNT のキャリア密度が変化したことによって、ガス選択性が発現していると考えられ、研究開始時に想定していたメカニズムに近い原理での選択性付与となった。

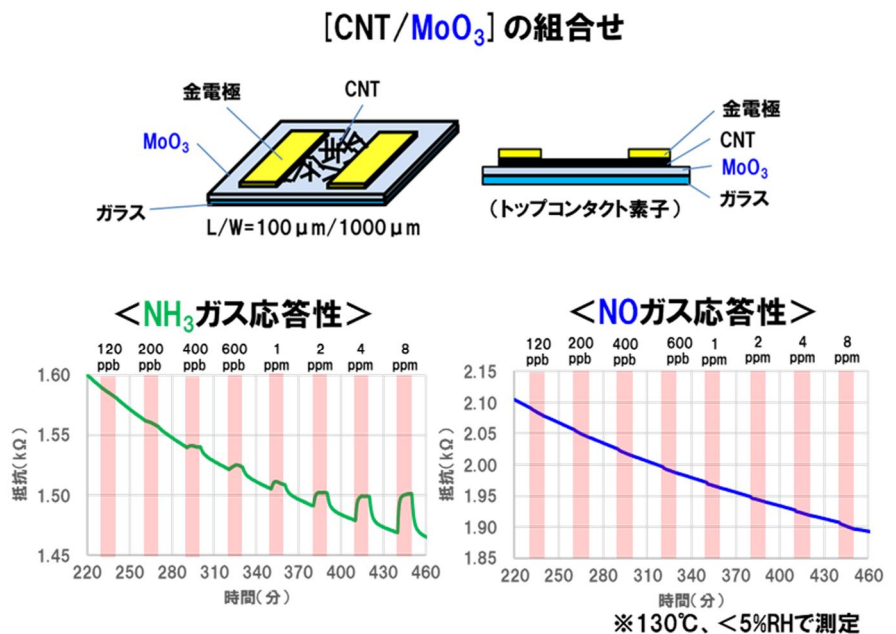


図 22:酸化モリブデンとの複合化によるガス応答挙動

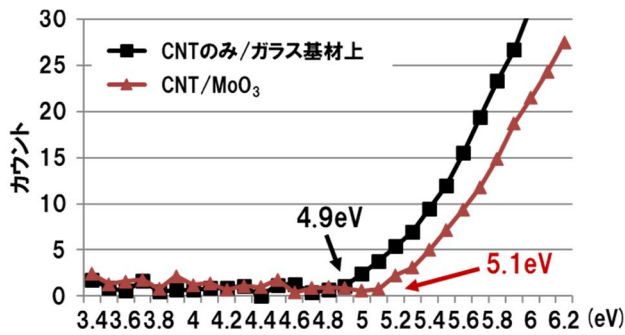


図 23:半導体 CNT、及び酸化モリブデンと複合化後の仕事関数

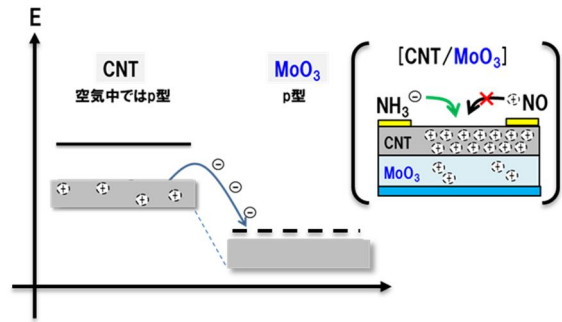


図 24:エネルギーバンドとメカニズムイメージ

一方、酸化物半導体と半導体 CNT 複合化素子は、安定性に課題が残っていることも明らかとなった。

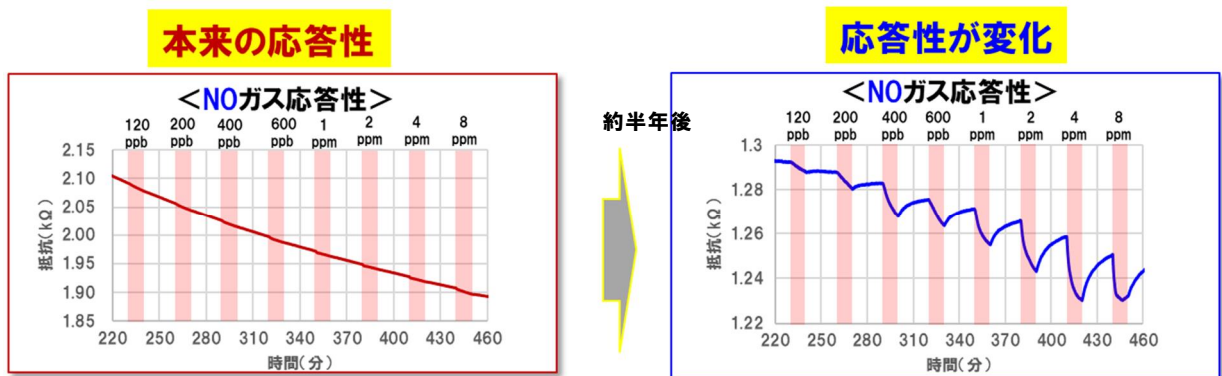


図 25:酸化モリブデン複合素子の時間経過とガス応答性変化

図 25 は、ガス選択性付与が出来ていることを確認した素子を、約半年後に再使用してガス応答性を測定した結果である。元々、作製直後は NO ガスに応答性を示さなかった素子が、約半年後には応答性を示すようになっており、ガス選択性が消失する結果となった。図 26 に示すように、選択性が消失した素子の大気中光電子分光測定をおこなうと、選択性が消失した素子の仕事関数は、CNT 単独の場合と同程度となっており、複合化による改質効果（仕事関数が増加する効果）が消失していることが分かった。原因は、研究期間中に特定に至っていないが、大気中の湿度などによって酸化物表面が変質した影響が考えられる。

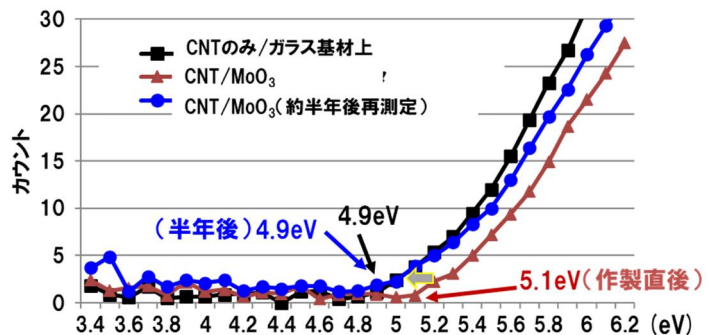


図 26:選択焼失後の大気中光電子分光分析

③ドープメントによるガス選択性付与検討

酸化物半導体には安定性に課題があったため、次に、安定して選択性付与できる材料を探索する目的で、ドープメント利用によるガス選択性付与の原理検証を実施した。

ドープメントは、p 型ドープメントとしてポリスチレンスルホン酸、n 型ドープメントとしてポリエチレンジアミンを用い、それぞれ、水溶液をガラス基材上にスピンコート後、ドープメントの上層として、半導体CNTをスピンコートし、その後、Au電極をL/W=100 μm/1000 μmとなるように蒸着によって作製した。

それぞれの素子について、NH₃ガスとNOガスに対するガス応答性を調べ、未ドープ半導体CNTの応答性と比較した結果を次の図 27 にまとめた。

※50℃、<5%RHで測定

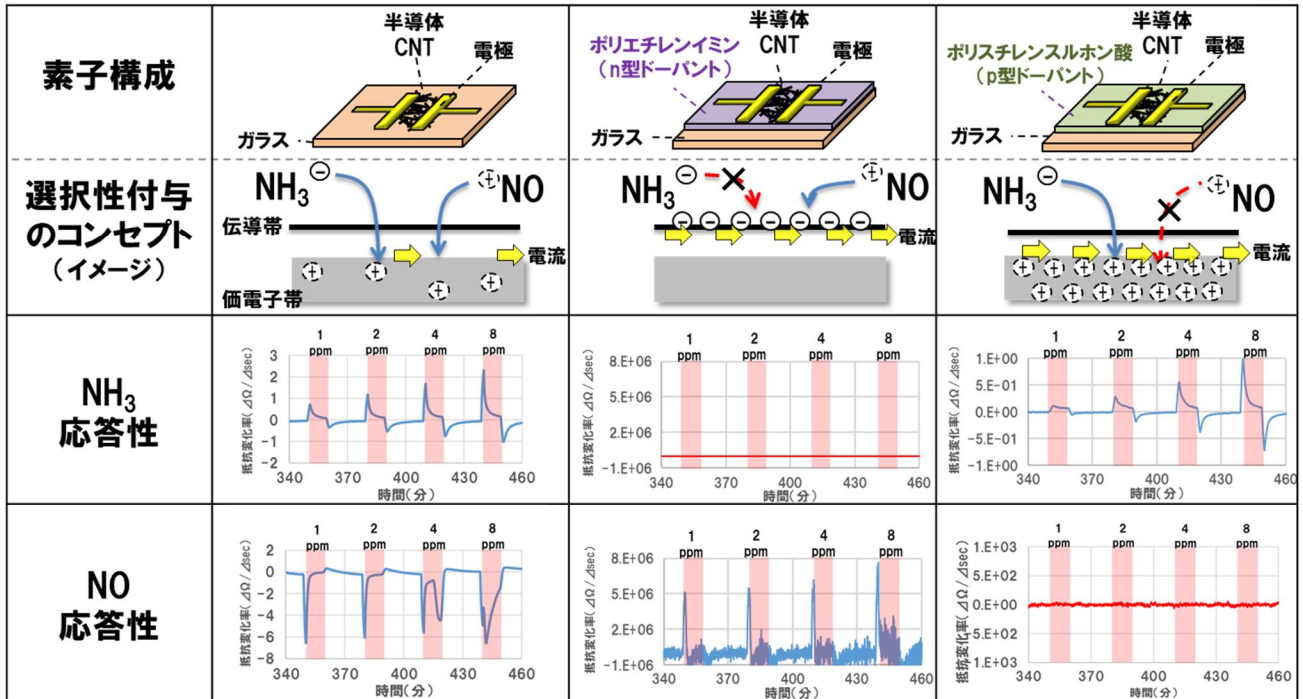


図 27:ドーパントによるガス選択性付与検討結果のまとめ

ドーパントを使用していない素子が、NH₃ガスとNOガスそれぞれに対して応答性を示すのに対し、ポリエチレンイミン(n型ドーパント)を下地層とした素子はNH₃ガスには応答性を示さず、NOガスに応答性を示し、ポリスチレンスルホン酸(p型ドーパント)を下地層とした素子は、NH₃ガスには応答性を示し、NOガスに応答性を示さないことが確認でき、それぞれNH₃ガスとNOガスの一方だけに応答性を示す素子が作製可能であることがわかった。

今後、製品化の際は、加工に適したドーパントの探索、安定性の検討が必要となるが、ドーパントを利用した半導体CNTのキャリアの状態を調整によって、ガス応答性への一定の選択性付与が可能であることを今回の検討で確認できた。

(3) 低温検知

大気下でのガス応答測定では、空気中の様々な夾雑物がCNTに吸着し、目的ガスの応答性を阻害することが予想される。低温でも再現性良く安定的に測定できる方法を探るため、測定前処理条件として、短時間加熱(フラッシング)を行った際のガス応答精度の変化を調べた。結果を図28に示す。

CNTガスセンサ素子を作製後、大気下に静置しておいた素子を加熱せずに、そのまま室温でNOガスへの応答性を測定に用いた結果、400ppb以上の濃度のガスに対して比較的弱い強度での応答性を示したのに対し、素子を150℃まで加熱昇温後150℃で1分保持し、その後室温まで冷却してからNOガスへの応答性を調べた結果、<5%RHの乾燥空気中で80ppb以上の濃度に応答性を示し、応答強度も増加することが確認され、フラッシングによって低温検知の目標達成を確認できた。

更に、フラッシングの有無によるガス応答性の変化と、検出下限濃度閾値の変動の確認を続けたところ、フラッシング無しの場合、NOガスに対する検出下限濃度閾値(S/N比:>3)が400ppb~8ppmの範囲で変動し、NOガスに応答性を示さないこともあるのに対し、フラッシングを実施すると、検出下限濃度閾値の変動幅は40~80ppbの範囲に縮小し(図29)、NOガスに対して安定して応答性を示すようになることが確認できた。

今回、フラッシングによって低濃度ガスを安定的に再現良く検知可能となる事を確認できたが、安定性、及び再現性の精度を更に向上させるための今後の課題として、熱処理条件の更なる詳細検討が必要と考えている。

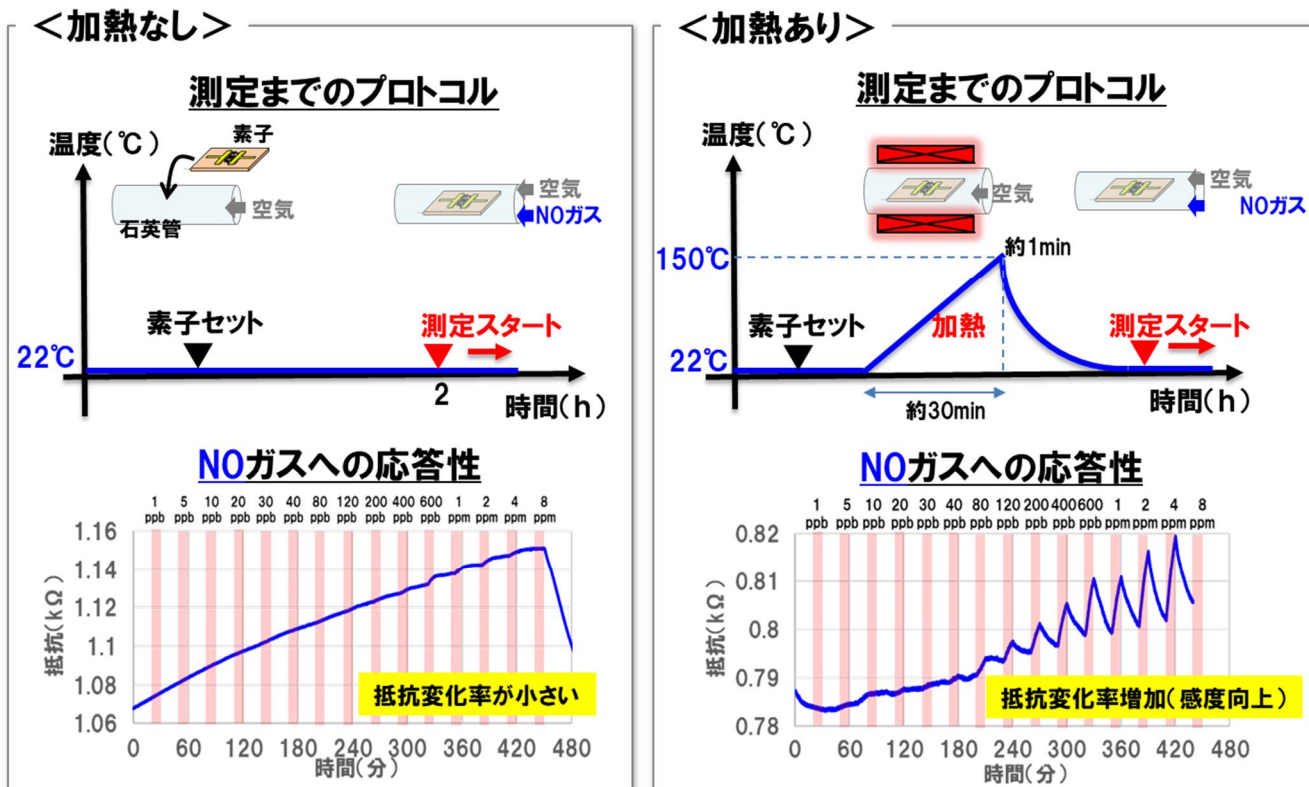


図 28:短時間加熱(フラッシング)によるガス応答精度の変化

フラッシングの有無	有り	無し
NOガスの検出下限濃度閾値 (S/N比: >3)	40~80ppb	80ppb~8ppm

図 29:フラッシング有無による検出下限濃度閾値の変化

(4) 各課題の結果を組み合わせた総合的な最終目標の達成について

(1) ~ (3) の目標達成の過程で得られた知見から、(1) の高感度化する温湿度領域でのトランジスタ型素子による高感度化と応答性の制御、(2) の半導体CNTのガス選択性、(3) のフラッシングによる感度回復、を組み合わせ、高感度で選択性が高く低温での動作するガス検知が可能かについて検証を行った(図30)。

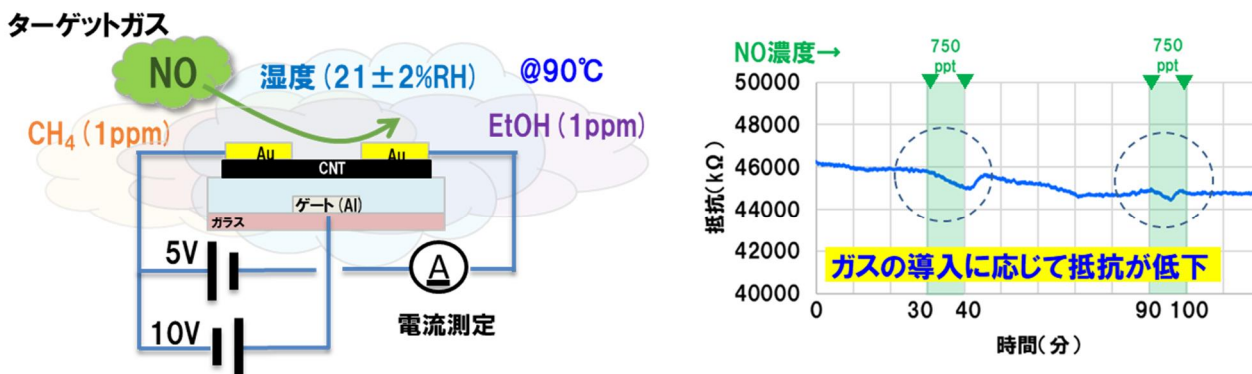


図 30:総合的な目標達成検討の結果

図30に示すように、ソース電極—ドレイン電極間に5Vの電圧を印加し、ゲート電極へ+10Vの

電圧を印加、90℃で湿度21±2%RHの湿度存在下、且つ、1ppmのCH₄ガスとEtOHが存在する状態で750pptの濃度になるようマスフローコントローラーでガス濃度を調整して素子の抵抗変化を測定した。その結果、ターゲットガスよりも高濃度の混合ガス中でも、100℃以下の低温で、pptオーダーのターゲットガスのみにもガス応答性を示すことが確認できた。

pptオーダーのガス検知が、ベース変動の影響や、マスフローの切り替え操作の影響、酸素濃度の微量な変化などの影響ではないことを確認するため、同素子、同条件でターゲットガス分子が含まれていない窒素ガスを用いて、同様の操作でベースの変化を観察したところ、窒素ガスの導入によって抵抗変化は見られなかった(図31)。

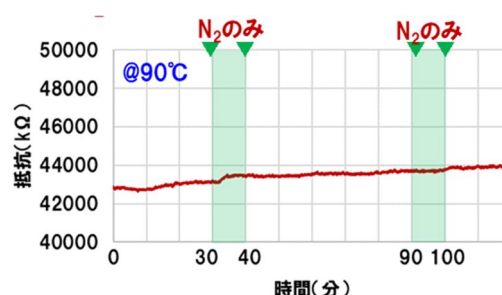


図 31: N₂ ガスで同条件同操作を実施

—参考文献—

1) Takeshi Tanaka, Yasuko Urabel, Daisuke Nishide¹, Hiromichi Kataura¹. Applied Physics Express 2 (2009) 125002.

4. 委託業務全体の成果

4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

各個別目標それぞれの達成だけでなく、新たに追加した総合的な目標についても達成することができた。

ガス選択性付与に関しては、当初予想とは異なる要因で選択性付与が発現する場合もあることが判明した（酸化スズ/半導体CNT複合体の結果）。また、CNT単独でも一定のガス選択性があることについても確認ができた。更に、ドーパントによるガス選択性付与も可能であり、これらの結果は、ガス選択性を付与する手法が、当初予想していた手段以外にも存在していたことを示す結果であり、製品化の足掛かりとなる知見を複数得られたと考えられる。

4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

①今後の製品化に向けて、得られた知見を基にしたターゲットガスに応じて必要な特性の精度向上につなげられる。

②ガス選択性付与の手法として複数の手段が選択可能なこと、及び、トランジスタ型素子によって感度コントロールが可能なこと等の知見が得られたことは、感度や選択性の異なる複数CNT素子を利用したセンサレイへの可能性を大きく前進させたと考えられる。

CNT以外の既存材料を利用したニオイセンサ開発の報告例は多数存在するが、今後期待が寄せられている医療分野への適用には、選択性を有するセンサ素子の種類が圧倒的に足りないのが現状である。既存材料とは異なるガス選択性を示す素子材料の発見は、ニオイセンサの医療分野適用にも大きく貢献できる(図31)。

③安定なCNT素子構造についての知見は、センサ用途だけでなく、その他半導体用途へCNTを展開する際にも応用が可能である。

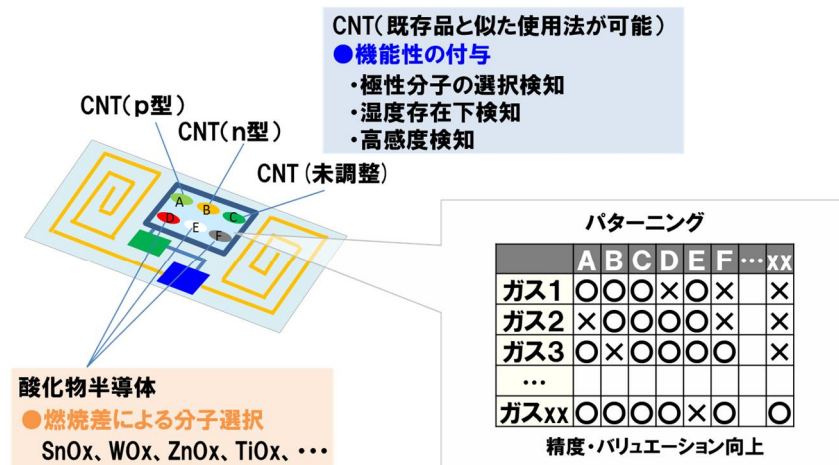


図 31:ニオイセンサの将来イメージ

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

得られた研究成果の発表・発信を進めるために、第70回 応用物理学会 春季学術講演会にて発表を行い、3件の特許出願を行った。また、ガスセンサ関連企業との共同開発も進めている。得られた成果の利用機会の開拓を目的として、本プロジェクトが終了した次年度も、学会等を利用したPRを続ける予定である。

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

進捗の報告会を、初年度6回、次年度10回、最終年度12回実施することによって、検討結果を総合的に評価し、プロジェクトを推進した。

P0からの意見を参考とし、業界関係者等との意見交換も行いながら研究開発を推進した。

5. 2 経費の効率的執行

研究の進展に応じて物品購入の計画を随時見直し、経費の効率的な執行に努めた。想定外の結果から購入すべき物品の優先度、種類が変わった際にも、費目間流用等で柔軟に対応した。

また、消耗品一括購入による費用削減、社内購買システム利用による費用削減にも努めた。

6. まとめ、今後の予定

—まとめ—

本研究では、CNTを用いてpptオーダーのガス検知が可能であること、及び、低温で複数ガスから選択的にガス検知が可能であり、ガス選択性付与の手段も複数存在することが分かった。

—今後の予定—

製品化には、得られた結果をターゲットガスに応じて調整する必要がある、併せて、応答速度、耐久性、安定性なども詰めていく必要がある。これら検討を行うために、既に幾つかの業界関連企業と、用途開拓に向けた共同研究を開始している。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	該当なし
学会発表	1件
展示・講演	該当なし
雑誌・図書	該当なし
プレス	該当なし
その他	該当なし

(2) 知的財産権等の状況

発明の名称	発明者	出願登録区分	出願番号 (出願日)	出願区分	出願国	登録番号 (登録日)
ガスセンサ	内藤孝二郎 平井孝佳 村瀬清一郎	出願	特願 2021-149186	国内	日本	
センサー素子及びガスセンサー	平井孝佳 渡辺伸博 村瀬清一郎	出願	特願 2022-157438	国内	日本	
センサー素子及びガスセンサー	平井孝佳 渡辺伸博 村瀬清一郎	出願	特願 2023-28011	国内	日本	

(3) その他特記事項

該当なし