

整理番号	H - J - 035	報告者氏名	竹井 邦晴
------	-------------	-------	-------

研究課題名

液体金属とナノカーボンの電気接触機構解明とその高感度センサ応用

<代表研究者> 機関名：大阪府立大学 職名：准教授 氏名：竹井 邦晴

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、常温で液体である GaInSn (Galinstan) 又は EGaIn 金属と半導体及び金属特性を有するカーボンナノチューブ(CNT)との接触構造の理解及び、その特性を利用したセンサ応用を目指した。転写型又は印刷型の電子デバイス応用は、フレキシブルデバイスや新規構造デバイスとして期待されているが、既存の半導体デバイスのように材料中に n 型や p 型の接合を形成するのは比較的難しい。そこで、本研究では、異種材料接合により材料のショットキー型バンド構造を制御することで、様々な機能を発現させることを目指した。

本研究期間で得られた成果は、仕事関数の小さい Galinstan 又は EGaIn と半導体 CNT ネットワークの接触機構を理解するため、(1) 半導体 CNT ネットワークの形成プロセスの構築、(2) 液体金属である Galinstan 電極と Au 電極でのトランジスタ特性の変化、(3) ショットキー接合を利用した高感度フレキシブル温度センサ、(4) (3) で得られた知見をもとに新たな材料で開発した温度センサとソフトロボットの融合、の4点である。まず材料物性としては予想通り、仕事関数の小さい金属である Galinstan を用いることで、トランジスタの閾値はマイナス側に大きくシフトしていることが確認できた。しかしながら、予想していた p 型特性から n 型特性への変化までは観察出来なかった。次に仕事関数の小さい液体金属の特性を利用し、CNT/PEDOT:PSS 導電材料と EGaIn 接合を用いることで、比較的高感度 (約 1.13 %/°C) な温度センサの開発に成功した。その応用としてソフトロボットの電子皮膚センサとしての活用を目指したが、ソフトロボットが必要とする伸縮性などに構造的に安定することが困難であった。そこで、本提案研究の主旨とは若干方向性が変わってしまうが、本成果をもとに温度センサの改良を行うことでソフトロボットと触覚圧力と温度センサを集積したデバイスを初めて実現することができた。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

1. Material Research Society 主催 MRS 2018 Spring (2018年4月2日-6日、米国フェニックス)
Pneumatic balloon actuator integrated with electronic skin for soft robotic application
T. Yamaguchi, S. Nakata, T. Arie, S. Akita, K. Takei
ポスター発表
2. 論文準備中

本研究では、常温で液体である GaInSn(Galinstan)金属と半導体及び金属特性を有するカーボンナノチューブ(CNT)との接触構造の理解及び、その特性を利用したセンサ応用を目指した。特にナノ材料は単一ナノ材料ではなく、大面積形成した薄膜を用いることで大面積デバイス応用を視野に入れた物性解析を行った。この転写型又は印刷型の面積電子デバイス応用は、フレキシブルデバイスや新規構造デバイスとして期待されているが、既存の半導体デバイスのように材料中に n 型や p 型の接合を形成するのは比較的難しく、これにより転写・印刷型のデバイスでは、機能化がそこまで進んでいないのが現状である。そこで本研究では、このナノ材料薄膜の更なる高性能化及び機能化を目指し、異種材料接合により材料のショットキー型バンド構造を制御することで、様々な機能を発現させることを目的とした。

まず大面積ナノ材料薄膜として、半導体 CNT のネットワーク構造形成を提案した。本研究では、液体金属と CNT ネットワーク薄膜のバンド構造解析を最初のターゲットとしたため、比較的プロセスが簡易な Si/SiO₂ ウェハを基板材料として用いた。その基板表面をプラス電位にするため poly-L-lysine (Sigma Aldrich 社製)を SiO₂ 表面に滴下することで表面処理を行った。その後、この表面処理した基板に CNT をネットワーク状に均一形成するために CNT の表面処理を施した。本実験では、99%半導体 CNT 溶液(Nanointegris 社製)内に、コール酸ナトリウムを添加することで poly-L-lysine 処理した基板表面への化学吸着を促した。図 1 には、その CNT ネットワーク薄膜を形成後の原子間力顕微鏡像とラマン分光イメージ像を示す。結果から明らかなように、Si/SiO₂ 基板上にカーボンナノチューブが比較的均一にネットワーク形成しているのがわかる。これにより、絶縁膜(SiO₂)上に、半導体ナノ材料薄膜を形成するプロセスを確立できたことを確認した。

次に、形成した CNT ネットワーク薄膜に対するソース(S)、ドレイン(D)電極材料として、Au/Cr、Au/Cr-Galinstan、Galinstan をそれぞれ用いたトランジスタ構造を作製した。ここでゲート電極には、基板材料である P⁺-Si を用いたグローバルバックゲート構造とした。図 2 にそれぞれの電極材料での CNT トランジスタの I_{DS}-V_{GS} 特性を示す。まず Au/Cr 電極では、その他の電極材料に比べ閾値がプラス側に大きくシフトしているのがわかる。これは用いた Au/Cr 電極が CNT ネットワークの価電子帯側に位置した強い p 型特性となっている。これに対し、Au/Cr 電極と Galinstan の両方を接触材料とした構造では、Au/Cr 電極のみに比べ閾値がマイナス側にシフトしている。これは、Galinstan の仕事関数が比較的小さいため、電気接触が価電子帯から離れ伝導帯側に移動しているためであると考えられる。本特性を調

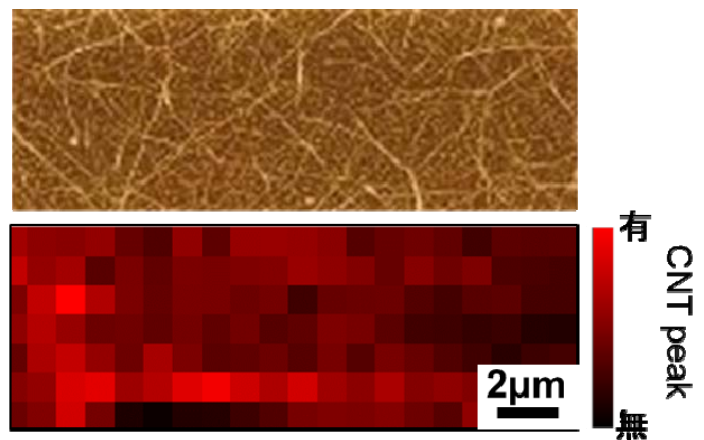


図 1 半導体カーボンナノチューブネットワークフィルムの AFM 像 (上) とラマン分光顕微鏡によるカーボンナノチューブネットワークの確認結果。

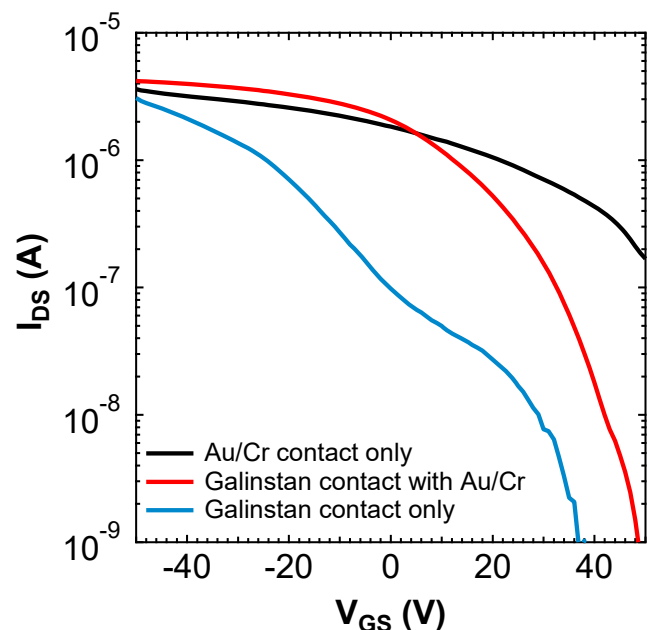


図 2 半導体カーボンナノチューブネットワークフィルムにおける各ソース・ドレイン電極構造の I_{DS}-V_{GS} 特性。

べるため、Au/Cr 電極構造の無い Galinstan 電極のみの構造での測定も行った。図 2 の結果からも明らかなように、電気特性の閾値は、その他の電極に比べ閾値がマイナス側に大きくシフトしているのがわかる。本結果から、電極材料の仕事関数を制御することによりトランジスタの電気特性を大きく変化させることが可能であるとわかる。また興味深い電気特性として、Galinstan のみの接触では、 $V_{GS}=0$ V 付近で一旦電流の著しい増加がなくなり、そしてさらに負電圧を印加することでまた電流が大きく増加する結果が得られている。これは、CNT ネットワークに生じるなんらかの欠陥と、Galinstan によるそのバンド構造接触などに起因するものであると考えられる。ここで、Au/Cr と Galinstan 両方を用いた結果では、電気接触に両電極成分の効果が現れてしまったため、Au/Cr 電極のみの場合と Galinstan 電極のみの場合のちょうど間の特性を示す結果になったと考えられる。しかし、電気的解析のみでは本特性の原因を追究することは出来なかった。本解析には低温計測等の解析が必要であるが、液体金属が固体へと状態が変動してしまう。本変化は、解析に重要となる安定した状態での計測が困難になってしまう。特に、温度変化に伴う電気変化が、接合による電気的特性変化なのか、液体・固体変動による変化なのかを区別することが困難であり、新たな解析手法の開発が必要である。

ここまでの成果をまとめる。CNT と Galinstan の接触構造制御によるトランジスタ構造の作製及びその物性解析を試みた。CNT 表面と SiO_2 表面の化学処理により、比較的均一な CNT ネットワーク薄膜を形成することが可能になった。液体金属と CNT ネットワーク薄膜を用いたショットキー接合の解析は困難であったが、その接合による効果は図 2 に示すように明らかであり、基本的には理論通りの結果が得られた。しかし、本物性解析は困難な状況であり、今後新たな計測手法の開発が必要不可欠である。

CNT-Galinstan の詳細な接触構造解析は行うことが出来なかったが、液体金属(Galinstan 又は EGaIn)が自然酸化膜(障壁)を形成することなく、小さい仕事関数でその他の材料に接触可能であることが分かった。そこで、本特性を利用した温度センサの開発を行った。温度センサ材料としては、これまで我々のグループで開発してきた CNT と導電性ポリマーである PEDOT:PSS の混合材料を用いた。温度検出原理は CNT と PEDOT:PSS 間に存在する障壁を温度変化に伴う電子のホッピング伝導確率を電気的に測定するものである。本材料を用いることで温度変化に伴う抵抗変化率、即ち感度は $0.8 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ 程度であることが明らかになっている。そこに電気接触材料として液体金属を用いることで、その感度を約 $1.13 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ まで向上させることに成功した(図 3)。これは異種材料間の

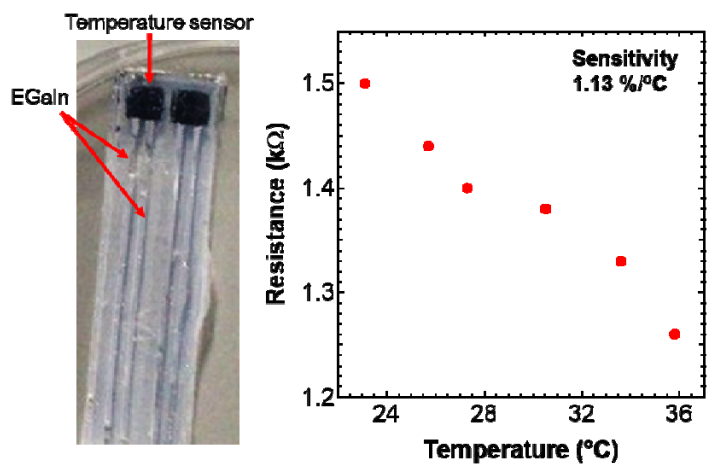


図 3 液体金属 (EGaIn) と CNT/PEDOT:PSS 混合膜で形成したフレキシブル温度センサデバイス写真とその温度変化に対する抵抗変化の結果

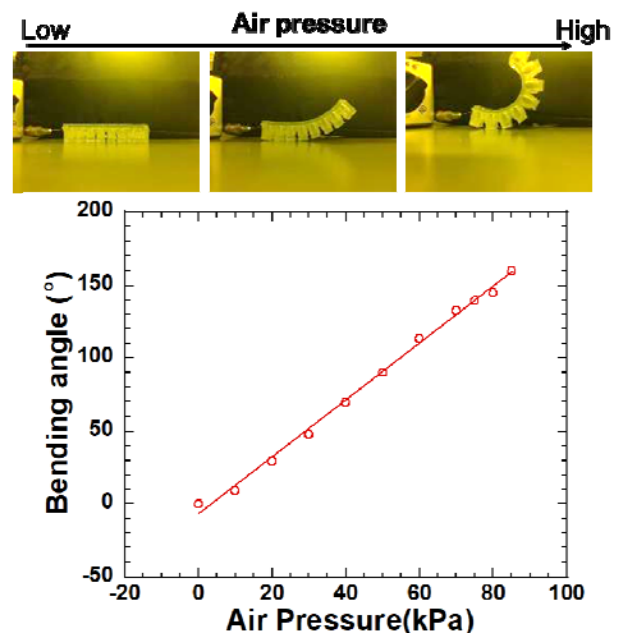


図 4 ソフトアクチュエータへの印加空気圧に対する曲がり角度依存性

ホッピング伝導に加え、液体金属と温度センサ材料とのショットキー接合により、障壁を大きくすることで温度変化に伴う電子の平均移動量が大きくなったものであると推測できる。しかし、問題点として、液体金属を図3のように配線材料として用いる場合、その液体金属を流路内に封止しなければならない。同時に、フレキシブルセンサ応用を考慮した場合、基板の曲げにも安定した電極材料である必要がある。しかし、基板の曲げによる歪みの影響により流路内の形状が変化してしまい、その結果、液体金属に圧力が印加し

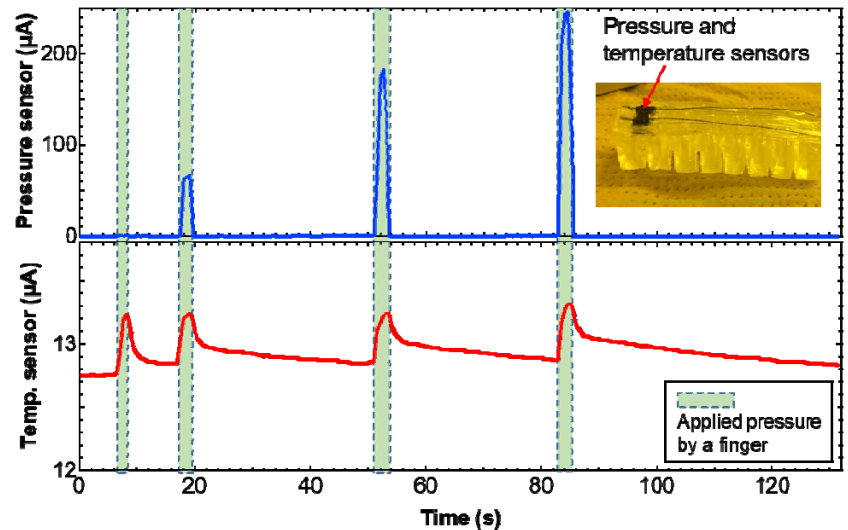


図5 ソフトロボットに集積したフレキシブル温度センサと触覚圧力センサのリアルタイム計測結果。

パッケージ材料（本研究ではシリコーンゴム）と密着性の悪い温度センサに浸透してしまう場合が多々観察された。本問題は、温度センサ動作の安定性及び信頼性に大きく起因するものであった。本問題である機械的柔軟性及び歪みに対する安定性等を解決する方法として考慮した結果、本提案研究の内容からは外れてしまうが、銀メッキされた導電性糸を利用することを提案した。本助成研究の成果から、本アイデアに結び付いたため本成果についても報告する。

本センサの応用先として、現在注目を集めているソフトロボットへの適用を考慮に入れたため、上述してきたような機械的柔軟性、安定性が必要なセンサ開発をする必要があった。まず、本センサ適用に向け、空気圧で駆動可能なソフトロボット用のアクチュエータの開発を行った。図4に示すようにシリコーンゴムで作製した構造の最適化を行うことで、印加空気圧に対して比例してアクチュエータの曲がり角度を制御することが可能になった。

次に、本ソフトアクチュエータ構造に、人と同じような感覚機能を付与するため温度センサと触覚圧力センサを集積した。詳細な構造は、特許の関係上、現在示すことはできないがアクチュエータの曲げに対しても安定したセンサを搭載することに成功した。また図5に示すように、温度と触覚圧力をリアルタイムで計測することも可能であった。センサ感度は、温度センサで $0.5\%/\text{°C}$ 程度、触覚センサで、 $3.88\%/\text{kPa}$ 程度であることがわかっている。ただし、触覚センサは約 2 kPa 以下の触覚圧力は感知することができないため、図5の最初の触覚時は温度センサのみが反応し、触覚センサの反応はゼロの状態を示している。

最後に、これまでに得られている成果をまとめる。上記まとめと重複するが、仕事関数の小さいGalinstanと半導体CNTネットワークの接触機構を理解するため、(1)半導体CNTネットワークの形成プロセスの構築、(2)液体金属であるGalinstan電極とAu電極でのトランジスタ特性の変化を観察することができた。特性としては予想通り、仕事関数の小さい金属であるGalinstanを用いることで、トランジスタの閾値はマイナス側に大きくシフトしていることは確認できた。しかしながら、予想していたCNTトランジスタのp型特性からn型特性への変化は観察出来なかった。またGalinstan電極を用いることで、電気特性における特徴的な変化が観察されており、その解析が必要である。本解析には、低温測定等の解析が必要不可欠であるが、液体金属が液体から固体に低温環境では変化してしまうため、計測される電気計測結果を信頼性高く解析することが現状困難である。今後、本解析に向けた新たな手法の提案及び確立が必要であると考えられる。次に液体金属とCNT-PEDOT:PSS混合薄膜を用いることで温度センサ感度を約 $1.13\%/\text{°C}$ と従来の液体金属を用いない構造と比較して約40%感度向上できることがわかった。これは温度センサ材料と仕事関数の小さい液体金属のショットキー接合が温度に対する電子伝導を活性化させたためであると考えられる。ま

た本成果及び問題点解析から、ソフトロボット応用に向けた新たな温度センサ構造等を検討した。液体金属の利用を諦めたため、温度センサ感度の低下が観察されたが、曲げや圧力印加においても安定した温度センサ及び触覚センサをソフトロボット用のアクチュエータに集積化することに成功した。今後は、本技術をさらに発展させることで、次世代ロボットの一つの可能性を示すことを目指す。