

カーボンナノチューブ膜に対する選択的なクリーニング手法の導入と材料制約を超えた高速透視イメージセンサへの展開

中央大学 理工学術院 電気電子情報通信工学科

李 恒

1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) は、可視光 (Vis) から赤外光 (IR), テラヘルツ波 (THz), ミリ波 (MMW) に至る広い波長域で高い光吸収特性を示すとともに、高い電気伝導性を有するナノ材料です^[1-5]. 特に CNT による光熱起電力効果 (PTE) センサは、これらの特性を活用し、MMW-IR 帯における透視性および材質識別性を利用した非破壊検査技術として注目されていました. 本センサは外部光照射による発熱と熱電変換を利用することで、外部光照射の検出応答として電気信号を生成します^[6, 7]. また CNT 型 PTE センサは外部バイアス電圧や冷却真空系を必要とせず、シンプルな構成で動作することが特徴です. 更に、エアジェットディスペンサやスクリーンコート法などの液体印刷・液体塗工プロセスを利用することで、高歩留まりな CNT 型 PTE センサの作製工程を自動化することも可能となっています.

一方で高速な非破壊検査に向けては、直流応答信号 (CNT 型 PTE センサの光検出応答) の高速読み出しが求められ、その際にはセンサ自身のノイズ低減が重要な課題でした. CNT 型 PTE センサでは熱雑音が主要なノイズ源であり、その低減には電気抵抗の低減が有効でした. しかし、従来の方法では抵抗低減と引き換えに外部光照射に対する CNT センサにおける PTE 応答自身、また PTE 応答に比例する CNT のゼーベック係数が低下するため、感度とノイズのトレードオフ^[8]が存在していました.

そこで本研究では、CNT 分散液に含まれる界面活性剤 (例: 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS))^[9, 10]に着目しました. LAS は CNT の凝集を防ぎ、高精細な液体ノズル印刷プロセスに不可欠でしたが、成膜後には絶縁性残渣として CNT 薄膜内に残存し、電気抵抗や熱雑音を増加させる要因となっていました. 本研究では、CNT 薄膜の形成後にシンプルな浸水処理を施すことで、CNT 構造を損傷させることなく LAS 残渣のみを選択的に除去しました. この方法により、液体印刷プロセスの利点を維持したまま、CNT 型 PTE センサとしてのデバイス特性の向上を図りました.

その結果、本研究では約 90 % の LAS 残渣を除去することに成功し、CNT 型 PTE センサの電気抵抗を印刷直後の 30~50 % 程度にまで低減しました. 一方で、THz-Vis 帯における高い光吸収特性は維持され、またゼーベック係数は約 1.5 倍に向上しました. 更に従来のノイズ低減手法で問題となっていた PTE 応答の低下を伴うことなく、本研究は CNT センサの光検出感度を 24 倍向上させることに成功しました (図 1).

よって本研究は、シンプルな浸水処理による界面活性剤残渣の除去によって、CNT 型 PTE センサにおける長年の感度・ノイズトレードオフを改善できることを示しました. この成果は、MMW-IR 帯における高感度かつ低雑音な非破壊検査を実現し、将来的な産業製品や日用品の高速検査システムとしての CNT 型 PTE センサの応用可能性を示しました.

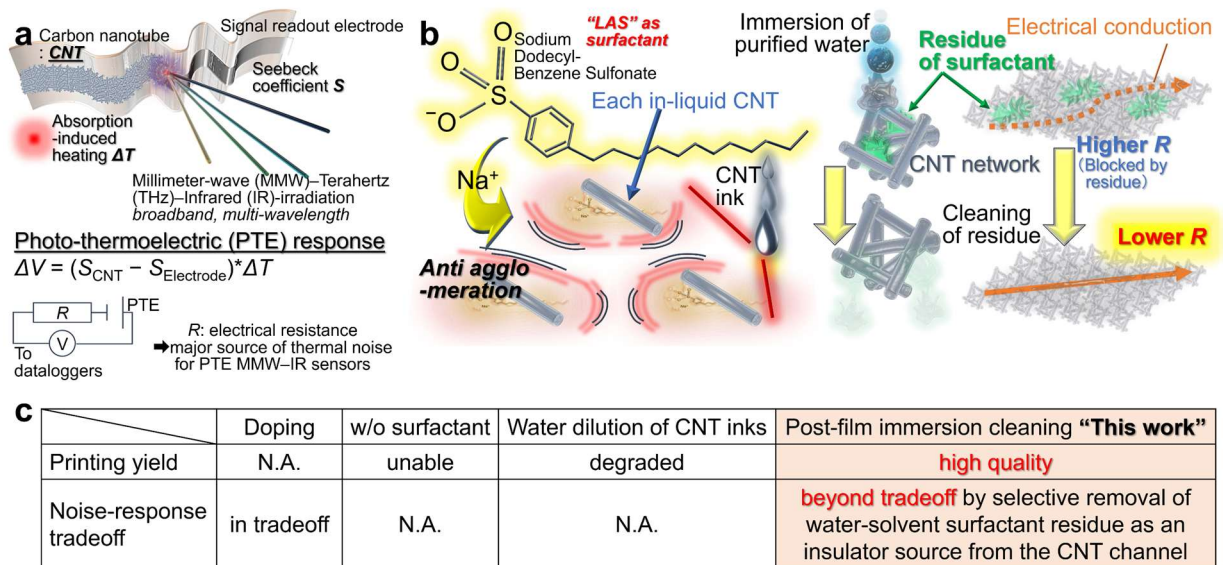


図 1 コンセプト (Hamashima, *et al.* Li, submitted)

2. 結果・考察

本研究では、CNT 型 PTE センサに対するシンプルな浸水処理が、電気抵抗およびノイズ特性に与える影響を評価しました。実験では、CNT 薄膜を形成したデバイスを水中に 10 秒間浸水し、その後乾燥させる処理を行いました。その結果、CNT 薄膜の電気抵抗は浸水直後に一時的に増加したものの、乾燥後には約 7 k Ω から約 2 k Ω へと大幅に低減しました。また、浸水・乾燥処理を繰り返すことで抵抗値は更に段階的に低下し、改善された状態は 60 時間以上維持されました。更に、浸水時間を 10 秒から 10 分まで変化させても、同様の抵抗低減効果が確認されました。

電圧ノイズスペクトルの評価では、浸水処理後の CNT 薄膜において熱雑音が低減されることを確認しました。一方で、1~5 Hz 付近の低周波領域では、1/f ノイズが支配的となるためノイズ特性が悪化する傾向も観測されました。これらの結果は、絶縁性を有する界面活性剤 LAS 残渣の除去が、抵抗値および熱雑音の低減に寄与したことを示しました。

また、THz から可視光までの広い波長領域において光吸収特性を評価した結果、浸水処理の前後で CNT 型 PTE センサの吸光率はほぼ 100 % を維持していました。すなわち、LAS 除去による光学特性の劣化は認められませんでした。分光測定では、CNT 薄膜および LAS 残渣に共通する吸収ピークが観測され、LAS が成膜後も CNT 薄膜中に残存していることが示されました。

更に、ゼーベック係数の評価では、浸水処理によって CNT 薄膜のゼーベック係数が増加しました。CNT は大気中で本来 p 型特性を示しますが、LAS 残渣は電子供与体として作用するため、過剰に残存するとゼーベック係数や PTE 応答を低下させました。本研究では、浸水によって LAS 残渣を除去することで、CNT 本来の p 型特性が強まり、ゼーベック係数が正方向に向上しました。その結果、CNT 型 PTE センサの光熱電変換効率も向上し、実際の光検出性能は処理前と比較して約 2 倍に改善しました (図 2)。

以上より，シンプルな浸水処理による LAS 残渣の選択的除去は，光吸収特性を維持したまま電気抵抗と熱雑音を低減し，ゼーベック係数および PTE 応答を向上させる有効な手法であることを実証しました．

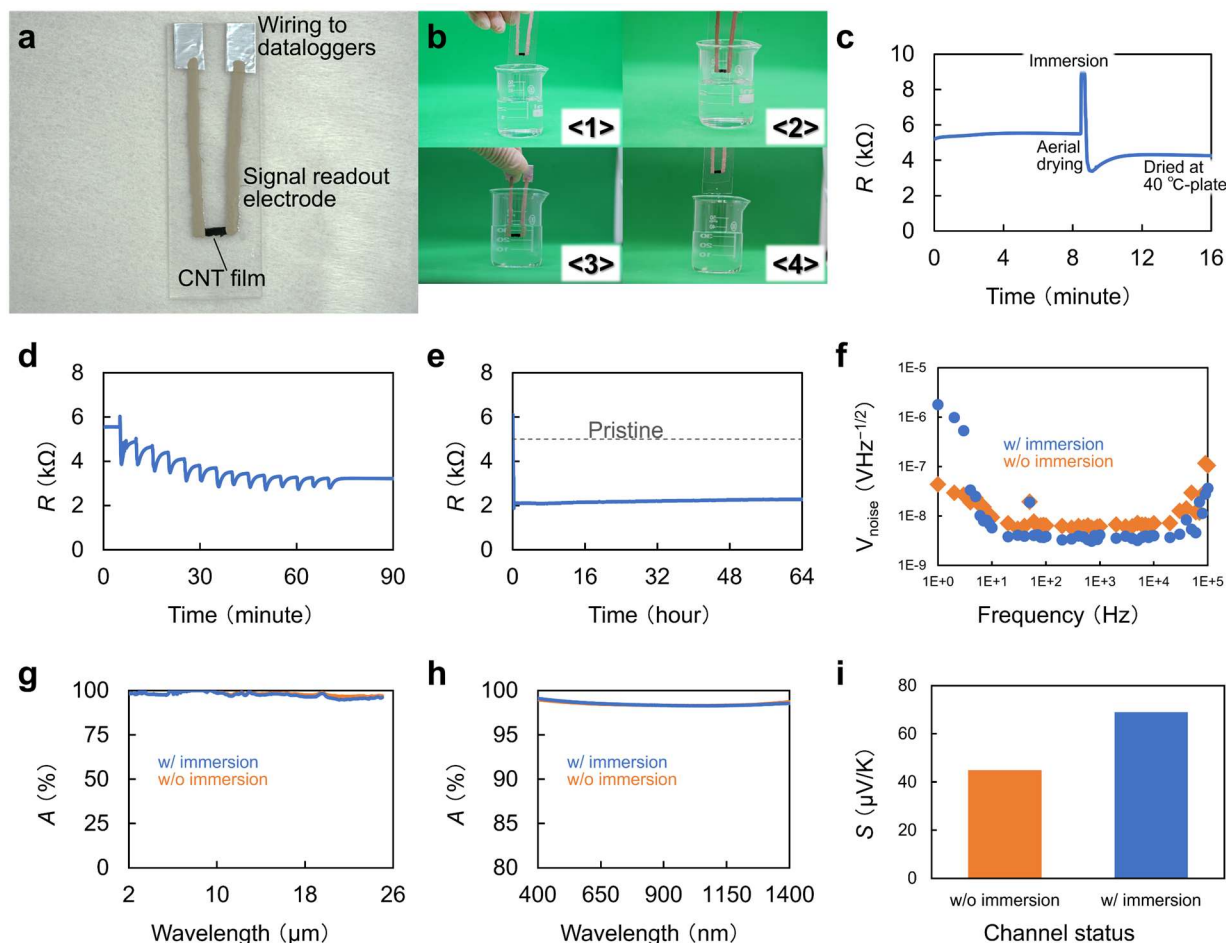


図2 浸水処理による CNT の選択的な低抵抗化 (Hamashima, *et al.* Li, submitted)

本研究では，浸水処理による界面活性剤 LAS 残渣の除去効果を定量的に評価するため，CNT 型 PTE センサの重量変化および元素組成変化を調査しました．重量測定では，CNT 薄膜上に純水を滴下した後に回収し，処理前後の重量を比較しました．その結果，1 回の浸水処理によって CNT 薄膜全体の重量が約 70 % 減少することを確認しました．また，本研究で用いた CNT 分散液は LAS と CNT が重量比 5:1 で含まれていたため，重量変化から CNT 薄膜中に残存する LAS 量を推定しました．その結果，浸水処理回数の増加に伴い CNT 薄膜の重量は段階的に減少し，この減少が全て LAS 残渣の除去によるものと仮定した場合，6 回の浸水処理によって約 90 % の LAS 残渣を除去できることを明らかにしました．

更に，本研究では走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分析 (SEM-EDX) を用いて，浸水処理による元素組成の変化を評価しました．LAS に由来するナトリウム (Na) および硫黄 (S) の存在比は，浸水処理回数の増加に伴って継続的に減少しました．一方で，CNT を構成する炭素 (C) は主要成分として維持されていました．元素マッピング結果からも，Na および S の分布量が浸水処理によって減少することが確認されました．

特に、Na および S の原子比は浸水処理回数の増加に伴い低下し、その変化傾向は重量減少および電気抵抗低下の結果と良好に一致しました。これらの結果は、浸水処理によって CNT 薄膜本体を損傷させることなく、電気絶縁性を有する LAS 残渣のみを選択的に除去できたことを示しました（図 3）。

以上の結果から、本研究は簡便な浸水処理によって CNT 型 PTE センサ内の不要な LAS 残渣を高効率に除去できることを、重量分析および元素分析の両面から実証しました。また併せて本研究は、この選択的な LAS 除去が電気抵抗および熱雑音の低減につながる点を明らかにしました。

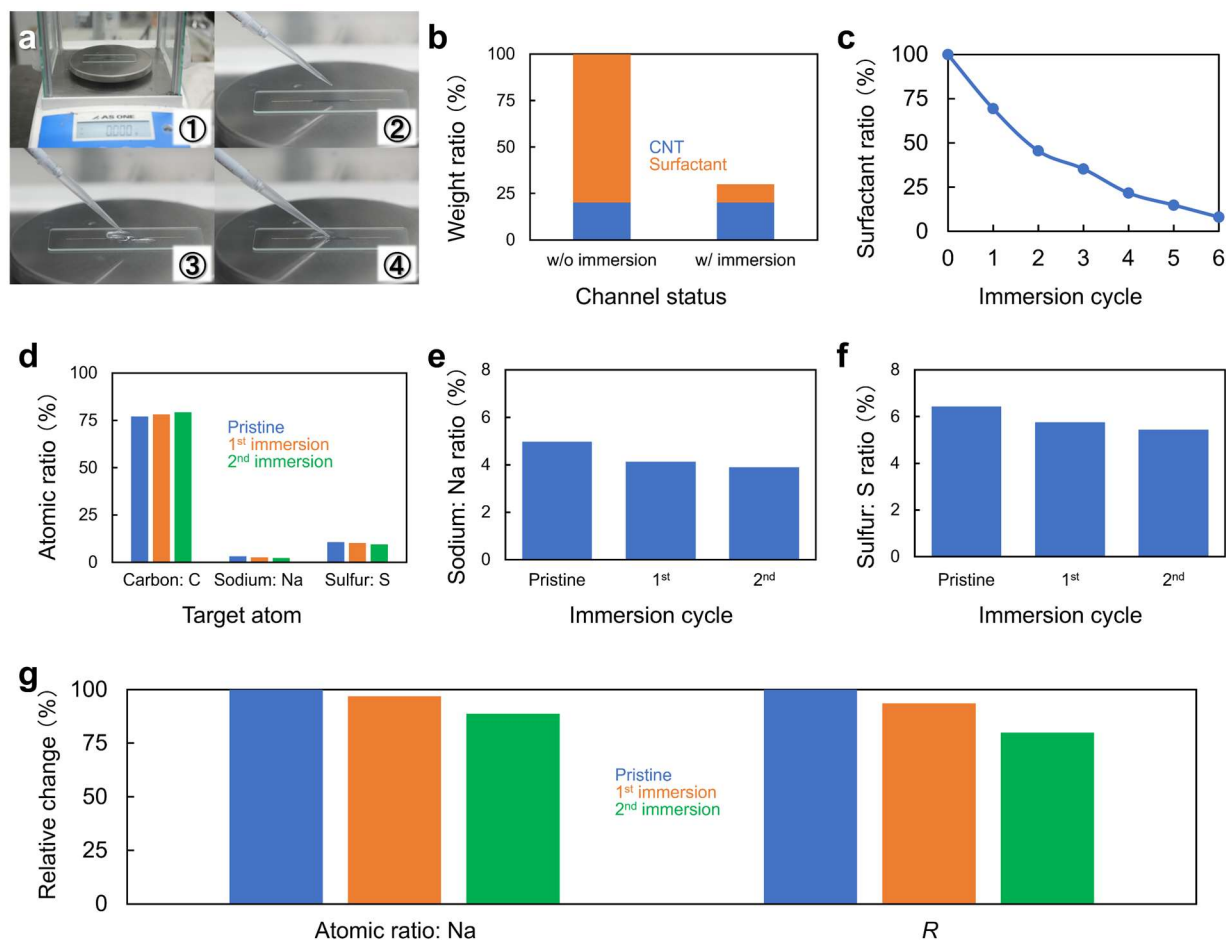


図 3 浸水された CNT の原子スケール評価 (Hamashima, *et al.* Li, submitted)

3. まとめ

本研究では、CNT 型 PTE センサを日常環境や産業現場における高性能な非破壊検査デバイスとして実装するための性能向上手法を確立しました。上記成果の中心的役割を担った発想は、CNT 薄膜を数秒間浸水させるだけの簡便な後処理によって、電気絶縁性を有する界面活性剤 LAS 残渣を選択的に除去するという技術でした。この手法により、光吸収率やゼーベック係数を損なうことなく、電気抵抗を初期値の約 50 % にまで低減し、熱

雑音を効果的に抑制しました。従来の熱電デバイスで課題となっていた感度とノイズのトレードオフを改善できることを示しました。

また本研究では CNT 分散液を事前に希釈する方法ではなく、成膜後に LAS 残渣のみを除去する後処理手法の重要性を明らかにしました。LAS は液体印刷プロセスにおいて CNT の凝集を防ぎ、高歩留まりな印刷製造を支える不可欠な成分であるため、成膜後に不要成分のみを除去する手法が有効であることを示しました。

更に本研究は重量測定および SEM-EDX による元素分析を実施し、浸水処理によって LAS 残渣が選択的に除去されることを多角的に検証しました。重量減少、ナトリウムおよび硫黄の原子比低下、ならびに電気抵抗低減が良好に対応しており、提案手法の妥当性を実験的に裏付けました。

実際の光検出測定においても、浸水処理による LAS 残渣除去は熱雑音を低減し、長期間安定した状態で動作しました。その結果、CNT 型 PTE センサの光検出感度は処理前と比較して 24 倍向上しました。

加えて本研究では、ロボット支援型エアジェットディスペンサ印刷装置を用いた CNT 型 PTE センサに対する一連の全自動作製プロセスを構築しました。この手法では、CNT 分散液、導電ペースト、および水を供給するシリンジをロボット内において交換するだけで、微細パターン形成、センサ構造形成、および LAS 残渣除去までを単一の卓上装置上で連続的に実施することができました。これにより、高感度 CNT 型 PTE センサを高歩留まりかつ自動的に製造できることを示しました。

以上の成果から本研究は、簡便な浸水処理による LAS 残渣の選択的除去を基盤として、CNT 型 PTE センサの低雑音化、高感度化、高歩留まり製造を同時に実現し、将来的な非破壊検査システムへの応用可能性を示しました。

謝辞

本研究は公益財団法人・天野工業技術研究所 2025 年度研究助成（前期）からのご支援により遂行されました。

参考文献

1. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
2. Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **363**, 603–605 (1993).
3. Frank, S., Poncharal, P., Wang, Z. L. & de Heer, W. A. Carbon nanotube quantum resistors. *Science* **280**, 1744–1746 (1998).
4. Burdanova, M. G. et al. A review of the terahertz conductivity and photoconductivity of carbon nanotubes and heteronanotubes. *Adv. Opt. Mater.* **9**, 2101042 (2021).
5. Jin, Y. et al. Broadband omnidirectional perfect absorber based on carbon nanotube films. *Carbon* **161**, 510–516 (2020).

6. Shikichi, D. et al. Multi computer vision-driven testing platform: structural reconstruction and material identification with ultrabroadband carbon nanotube imagers. *Adv. Mater. Technol.* **10**, 2401724 (2025).
7. Kubota, M. et al. Operation speed tuning for infrared computer vision testing with pixel integration structures of carbon nanotube photo-thermoelectric imagers. *Opt. Contin.* **4**, 2834–2844 (2025).
8. Konjevod, J., Malarić, R., Jurčević, M., Mostarac, P. & Dadić, M. Comparison of Digitizers for High-Precision Sampling Power Meters. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **69**, 3719–3728 (2020).
9. Jensen, J. Fate and effects of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in the terrestrial environment. *Sci. Total Environ.* **226**, 93–111 (1999).
10. Mungray, A. K. & Kumar, P. Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: a review. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **63**, 981–987 (2009).