

## プリント技術による MoS<sub>2</sub> 粒子膜を応用したガスセンサ作製

東京都立大学 ○増田拓己, ◎金子 新

### 要旨

二次元材料は物質吸着による仕事関数の変化を特性として持ち、次世代のデバイス材料として注目されている。本研究ではトランスファプリントとインクジェットを用いて、二次元材料のひとつである二硫化モリブデン (MoS<sub>2</sub>) のナノ粒子と Au 薄膜を微細構造化した静電容量型ガスセンサを作製した。チャンバ内に試作したセンサを設置し、エタノール蒸気に曝露したところ、ガス吸着にともなう静電容量の変化を確認できた。

### 1. 緒言

本研究では、トランスファプリント (以下 TP) とインクジェットを用いて、微細構造化した静電容量型ガスセンサの作製を試みている。静電容量型ガスセンサは物質吸着による静電容量の変化を測定しガス分子の検出を行う。一般に微細構造は、犠牲層エッチングを含む複雑な半導体プロセスで作製されるが、近年ではプリント技術を応用したプロセスが利用されつつある<sup>[1][2]</sup>。TP は金属配線が容易であるが、スタンプ凸部への成膜が困難なナノ粒子の構造化にはあまり適していない。しかし、グラフェンや二硫化モリブデン (MoS<sub>2</sub>) に代表される二次元材料は、高い電子易動度と物質吸着による仕事関数の変化が顕著であり、それらのナノ粒子もセンサ材料として注目されている<sup>[3][4]</sup>。そこで本研究では、**図 1**のように粒子膜成膜に適したインクジェット<sup>[5]</sup>と TP を併用することで、ガスセンサ用の微細構造の作製を行っている。すなわち、TP により Au 薄膜の櫛歯状電極を作製し、次いでインクジェットで MoS<sub>2</sub> ナノ粒子を Au 電極間に成膜し、静電容量型ガスセンサを試作する。本報告では、作製プロセスの確立およびエタノール蒸気を対象としたセンシング実証を目的とした。

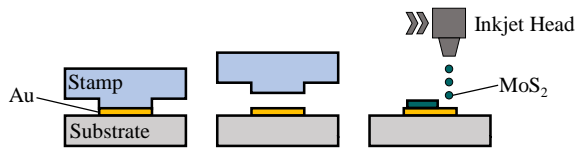


Fig. 1 TP and Inkjet

### 2. MoS<sub>2</sub> 粒子のインクジェット条件

本研究では市販の MoS<sub>2</sub> 粒子 (G-64, EM japan) を使用している。はじめに、同粒子のサイズおよび形状を確認するため、ピペットでキャスト成膜した MoS<sub>2</sub> を AFM 観察した。**図 2**に示すように、フレーク状かつ多角形の粒子が確認でき、1 粒子の厚さは約 1nm であるので単原子層ではないことがわかった。

本研究では、**図 3**に示すピエゾ式のインクジェット装置 (Labojet-600, マイクロジェット) を使用した。同装置での液滴吐出の主たる条件は、ピエゾ素子に印加するパルス電圧とパルス幅である。これらの条件最適化で精度の高い連続吐出が可能になる。吐出濃度にもよるが、本装置では液滴速度が 4m/s~8m/s で吐出が安定し、6m/s が最も安定した液滴速度である。よって本研究では 6m/s を目標速度とした。そこで、パルス幅とパルス電圧をパラメータとして予備実験を行った。

**図 4** および **図 5** にこれらの結果を示す。印加電圧 40V、パルス幅 100μs のときに、液滴速度は 7.4m/s で最大となり、パルス電圧は 35V で 6m/s に達していた。これらの結果から、印加電圧 35V およびパルス幅 100μs を採用した。

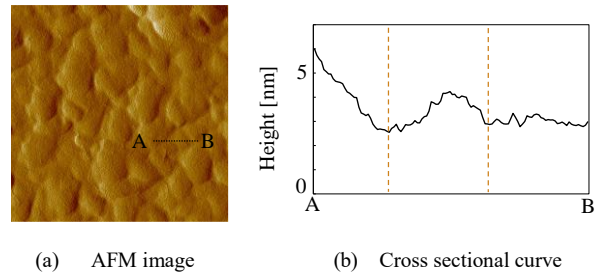


Fig. 2 Particles film of MoS<sub>2</sub>

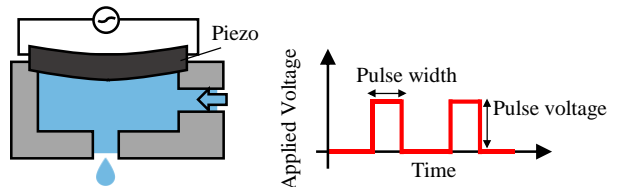


Fig. 3 Inkjet head and parameter

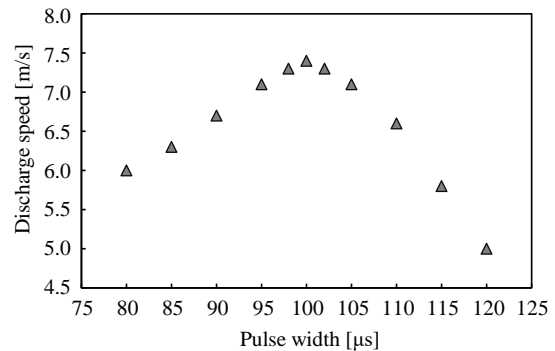


Fig. 4 Relationship between pulse width and discharge speed

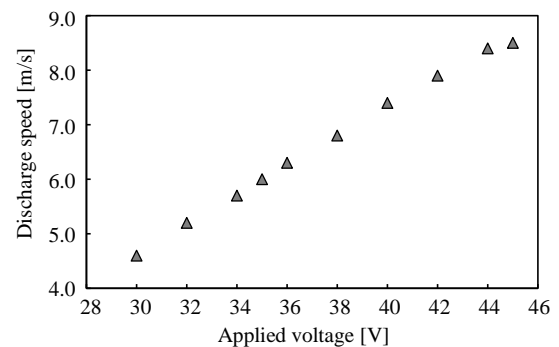


Fig. 5 Relationship between applied voltage and discharge speed

### 3. TP およびインクジェットによるセンサ構造の作製

作製するセンサ構造を図6に示す。PET基板上にTPでAu櫛歯電極を作製し、その上にインクジェットでMoS<sub>2</sub>粒子膜を成膜した。ガス分子がMoS<sub>2</sub>粒子膜に付着することで、静電容量が変化する。TPのスタンプはポリジメチルシロキサン (PDMS) で作製しており、真空蒸着でAu薄膜50nmを成膜した。そのスタンプをPET基板に押し付け(温度150°C, 接触圧力200kPa, 10分間), Au薄膜をトランスファプリントして櫛歯電極を作製した。MoS<sub>2</sub>溶液はAuと基板に対して疎水的であるため、UV照射による親水化を行った。次いで、前述の条件でMoS<sub>2</sub>溶液をインクジェットして、Au上に粒子膜を作製した。なお、本研究では膜厚を調整するため、同一箇所にもMoS<sub>2</sub>溶液を15回吐出させた。

成膜前後のAu櫛歯電極を図7に示す。色むら(濃淡)からMoS<sub>2</sub>の膜厚のばらつきが確認できるが、Au電極を覆うように粒子膜が成膜できており、本研究では以降のセンサ試験に耐える構造であると判断した。

### 4. エタノール蒸気のセンシング

はじめに、センサの動作周波数を決定するため、コンデンサとしての特性である自己共振周波数の調査を行った。図8は周波数を0.1Hzから100kHzまで変化させたときの静電容量の変化であり、周波数が大きくなるにつれて静電容量が小さくなっている。この結果から自己共振周波数は100kHzよりも大きく、0.1Hz~100kHzの範囲内であれば動作可能であることが分かった。

次に密閉されたデシケータ内に同センサを設置し(図6)、シリンジでエタノールを注入して蒸気を発生させ、静電容量の変化を測定した。

静電容量の測定結果を図9に示す。装置内にエタノールを導入すると静電容量が増加し、約30分で20%ほど静電容量が増加して概ね飽和した。その後、大気開放すると静電容量は減少し、測定開始から約55分で初期値まで減少した。これらの結果は、MoS<sub>2</sub>粒子膜へのエタノール分子の付着が誘電率と静電容量を増加させ、大気開放によってエタノール分子が脱離して誘電率が回復したと考えられる。以上から提案手法で作製した構造のセンサ特性を実証できた。

### 5. 結言

本研究では、TPとインクジェットによって静電容量型ガスセンサの作製とその作製プロセスにおける諸条件の確立を行った。またコンデンサとしての特性評価とエタノール蒸気に対する応答を測定することでセンサとして機能していることを確認した。

今後、エタノールの導入量に対する定量的測定や再現性の評価を行い、センサとしての実用性を検討する。

### 謝辞

本研究の一部は(公財)工作機械技術振興財団の助成を受けて実施いたしました。

### 参考文献

- [1] A. Kaneko et al., Int. Journal of Automation Technology, 9, 4, (2015), 411-417
- [2] 村上ほか, 精密工学会誌, 81, 4, (2015), 344-348
- [3] K. Lee, et al., ADVANCED MATERIALS, 25, 46, (2013), 6699-6702
- [4] G. J. Choi, et al., Materials Letters, 264, (2020), 127385
- [5] H. S. Koo, et al., Displays, 27, 3, (2006), 124-129

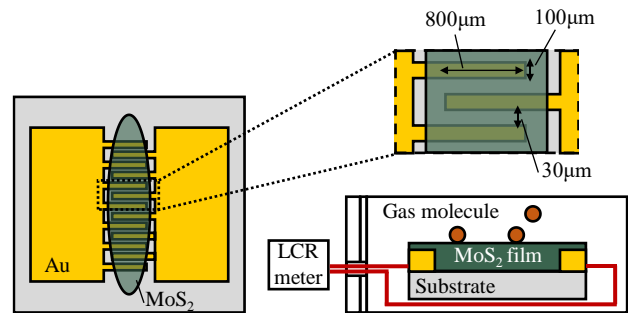
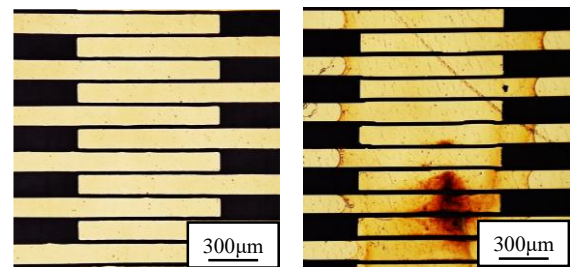
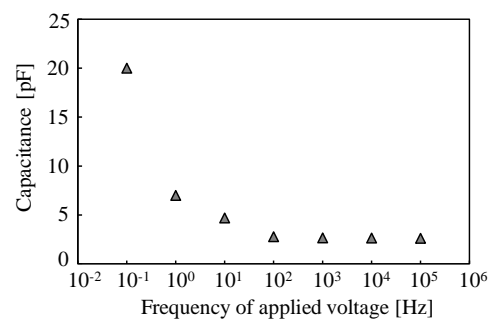


Fig. 6 Sensor structure with Au electrode and MoS<sub>2</sub> particles

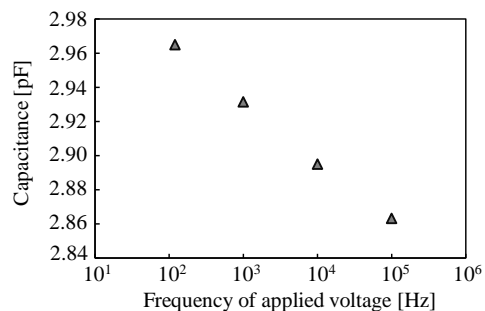


(a) Before inkjet (b) After inkjet

Fig. 7 MoS<sub>2</sub> particles deposited on Au Comb electrode



(a) 0.1Hz - 100kHz



(b) 100Hz - 100kHz

Fig. 8 Frequency response of fabricated

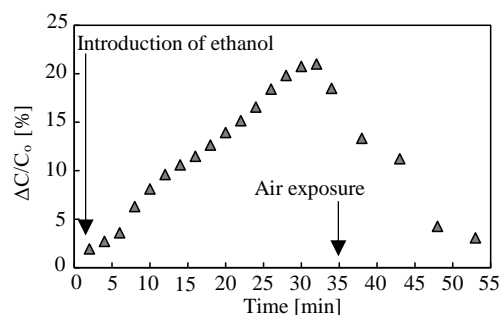


Fig. 9 Effect of ethanol on the capacitance of MoS<sub>2</sub>