

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	スピンスプレー反応制御と90 以下の後処理により作製した機能性酸化物膜のフレキシブルセンサ応用
Title(English)	Flexible Sensors Utilizing Functionalized Oxide Films Fabricated by Controlling Spin-spray Reactions and Post-treatment below 90
著者(和文)	新田亮介
Author(English)	Ryosuke Nitta
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11784号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:松下 伸広,矢野 哲司,中島 章,生駒 俊之,宮内 雅浩
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11784号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	新田 亮介		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main) 松下 伸広
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は Flexible Sensors Utilizing Functionalized Oxide Films Fabricated by Controlling Spin-spray Reactions and Post-treatment Below 90°C(スピンスプレー反応制御と 90°C以下の後処理により作製した機能性酸化物膜によるフレキシブルセンサ)と題して英文にて記述され、下記の様に Chapter 1~7 の 7 章で構成されている。

Chapter 1 "General Introduction"では、無機酸化物膜を用いたフレキシブルセンサの概念と意義を概説した上で、Cu₂O, CuO, ZnO の物性と応用例を紹介している。さらに、それらの膜を 100°C以下で作製可能とするスピンスプレー法と新たに開発したミスト・スピンスプレー法について概説した上で、本論文の章構成を説明している。Chapter 2 "Phase-pure Cu₂O Films Fabricated by Spin-spray Method"では、反応液に水酸化ナトリウム(NaOH)とアンモニア水(NH₃)の混合アルカリ溶液を用いたスピンスプレー反応により、70°C の低温で単相 Cu₂O 膜の作製に成功し、その理由に、原料溶液を還元作用が起こる十分な酸性雰囲気にする事で Cu⁺の酸化が起こりにくく、常に新鮮な Cu⁺イオンが反応場に供給されることを挙げている。NaOH 濃度増加は結晶核密度の増加と(111)優先配向に寄与するのに対して、NH₃ 濃度増加は粒子サイズの増加と(100)優先配向に寄与があることを示し、条件最適化により 2-3 μm 厚の結晶化 Cu₂O 膜を PET 基板上に 10 分間で高速堆積することに成功している。Chapter 3 "CuO Nanostructures Fabricated by Spin-spray Method"では、原料液に銅錯体溶液、反応液に NaOH 溶液を用いれば PET 基板上に 90°C でナノシートからなる単相 CuO 膜が作製可能であることを示し、その理由として、酸性の原料液と強アルカリの反応液とを混合するスピンスプレー反応により Cu(OH)₂ 中間体が形成され、それらの水素結合による平行配置によってナノシートの微細構造になると説明している。原料溶液に銅ケエン酸錯体溶液を用いた場合は表面が接して密集したナノシートクラスター構造となるのに対し、エチレンジアミン錯体溶液を用いると基板に垂直に分散配置したナノシートアレイ構造を取ることを示し、その違いはスピンスプレー反応時の OH⁻基濃度にあると説明している。Chapter 4 "CuO Thin Film Fabricated by Mist Spin Spray Method"では、超音波励起により 2-3 μm 径の液滴(ミスト)からなる原料液と反応液を供給するミスト・スピンスプレー法を開発した上で、原料液に銅アンミン錯体、反応液に NaOH 溶液の濃度最適化により、クラックのない 33nm 厚の緻密な単相 CuO 薄膜の作製に成功している。原料溶液中の NH₃ 濃度が増加して粒子サイズが増大するに伴い、バンドギャップも増大することを示し、その理由にナノ粒子による量子閉じ込め効果の可能性を挙げている。Chapter 5 "Conductive ZnO Films Fabricated by Spin-spray Method"では、スピンスプレー法でケエン酸イオンを添加した原料液と pH 制御を行う反応溶液から作製した透明 ZnO 膜に UV 照射すると導電性が発現するメカニズムの検証を行っている。TOF-SIMS や NMR 測定データをもとに、膜中に含まれた H₂O や OH⁻基が ZnO の光触媒効果によって格子間侵入型や置換型の水素ドナーとなる可能性を提案している。また、この UV 照射による抵抗値の大幅な低減がケエン酸添加せずに作製したナノロッド状 ZnO 膜でも得られることを示している。Chapter 6 "Flexible Applications of Metal Oxide Films Fabricate by Controlling Spin-spray Reactions"では、Chapter 2 の Cu₂O 膜が曲げ方向に平行に電流を流して測定する平行抵抗が線形的に変化することから曲げセンサとして、Chapter 3 のナノシートアレイ構造 CuO 膜が抵抗変化が 20-80% と広い湿度範囲において高い線形性を示すことから湿度センサとして、Chapter 4 の 30nm 厚の CuO 薄膜はグルコースセンサとして、Chapter 5 で作製したナノロッド状 ZnO 膜と Chapter 2 の Cu₂O 膜の積層膜はフォトディテクターとして、それぞれフレキシブル応用できる可能性について述べている。Chapter 7 "General Conclusions"では、本研究で得られた成果をまとめて、結論を記している。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（ 工学 ）
学生氏名： Student's Name	新田 亮介		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	松下 伸広	
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)		

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Flexible sensors received significant attractions in many fields including healthcare and wearable electronics. Among various sensing materials such as metal, conductive polymer and metal oxides, the advantages of metal oxides, including their non-toxicity, low cost, and long-term durability, are of great significance in the development of flexible sensors for wearable electronics. However, there were few reports on the flexible sensors based on metal oxides because it is difficult to fabricate metal oxide films on flexible polymer substrates with low heat durability by conventional fabrication methods due to their high fabrication temperature. In this study, flexible sensors utilizing functionalized oxide films were fabricated by a spin-spray method and a mist spin spray method. In these methods, metal oxide films were fabricated at low temperature ($< 100^{\circ}\text{C}$) with a high deposition rate, which allows the use of flexible polymer substrates with low heat durability. Phase-pure Cu_2O were fabricated on flexible polyethylene terephthalate (PET) substrates using the spin-spray method for bending sensors. The Cu_2O bending sensor was capable of detailed monitoring of large- and small-scale human motions. In additions, the sheet-like CuO nanostructures were fabricated on PET substrates via the spin-spray method for flexible humidity sensors. The non-aggregated CuO nanosheet array sensor showed promising performance with high sensitivity, rapid response and robust durability. Flexible photodetectors based on ZnO films were fabricated on the PET substrates by the spin-spray method. In addition, the mist spin spray method was developed to fabricate CuO thin films approximately 30 nm in thickness for flexible glucose sensors.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).