

畠 賢治

(独)産業技術総合研究所 ナノチューブ応用研究センター
上席研究員 兼研究チーム長

自己組織プロセスにより創製された機能性・複合 CNT 素子による
柔らかいナノ MEMS デバイス

§1. 研究実施の概要

CNT (Carbon Nanotube)はその優れた物理・化学的特性のため、次世代デバイスのコア素材として期待されている。しかしながら、CNT デバイスを実用化するためには、所定の位置に、所望の量の CNT を敷設し、かつ配向方向・形状を任意に制御して、多様かつ設計された機能を有する CNT デバイスを、安定に再現性良く製造する技術が必須である。このような高度な構造制御が必要なため、CNT デバイスは、CNT を大量にバルク材料として使用する用途より、実用化がはるかに困難となっている。

本研究テーマでは、かかる課題を解決し、CNT デバイスの礎を築く基盤製造技術の開発を目的とし、平成 20 年度に、CNT シートを成長基板から取り出し、任意の基板に貼り付ける技術を開発した。その技術を元に、CNT の加工技術と組合せ CNT カンチレバーを作製し、その共振周波数が Si より高いことを見出した (PRL 2009)。さらに、CNT 構造体の光吸収特性の評価も行い、合成した CNT 構造体は、紫外光から遠赤外光までの非常に広い波長範囲(波長 $0.2 \mu\text{m}$ - $200 \mu\text{m}$)にわたって、高い光吸収率を有していることを見出した (PNAS 2009)。平成 21 年度は、CNT の加工法をさらに進化させ、積層型 CNT 構造体を、Si 基板上やフレキシブル基板上に作製することに成功した。また、CNT と異材料とのインテグレーションに必要な、密度の異なる CNT 構造体の作製法を開発し、異なる密度を有する CNT 構造体を作製した (Nano Lett. 2009)。さらに、フレキシブル CNT キャパシター作製のため、CNT をキャパシター電極として利用した場合の、電極特性評価も行った (Adv. Mater. 2010, Electrochem. Comm. 2010)。

本年度は、前年度までに開発した CNT シートを取り出し、基板に貼り付ける技術を用い、伸縮可能な基板の上に高密度の配向 CNT を構築し、CNT を用いた新しい歪みセンサーを開発した。この歪みセンサーは、従来の歪みセンサーにない、大きな歪みを測定可能であり、さらに歪みに対する繰り返し耐久性や、良い応答性を有している。

今後は、本年度までに培った製造技術を駆使し、CNTを用いたフレキシブルキャパシターや、ロバストデバイス等の、新しい柔らかいナノデバイスを作製する予定である。

§2. 研究実施体制

(1)「畠」グループ

① 研究分担グループ長: 畠 賢治 ((独)産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター、
上席研究員)

② 研究項目

1. シート合成技術開発
2. CNTシートを基板に貼って作るデバイスの製造技術開発
3. 異材料とのインテグレーション技術開発
4. 柔らかいデバイス開発

§3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

3.1 CNTシートを基板に貼って作るデバイスの製造技術開発

我々のグループでは昨年度までに、板状の高密度配向 CNT「CNT wafer」を、硬い基板や柔らかい基板上の任意の位置に、任意の配向方向をもって形成することを可能とした。本年度は、この技術を用いさらに拡張し、伸縮性のある基板 (Poly Dimethylsiloxian: PDMS) 上に「CNT wafer」を作製することを可能とし(図1A)、CNT 歪みセンサーの開発(図1B)を行った[17]。

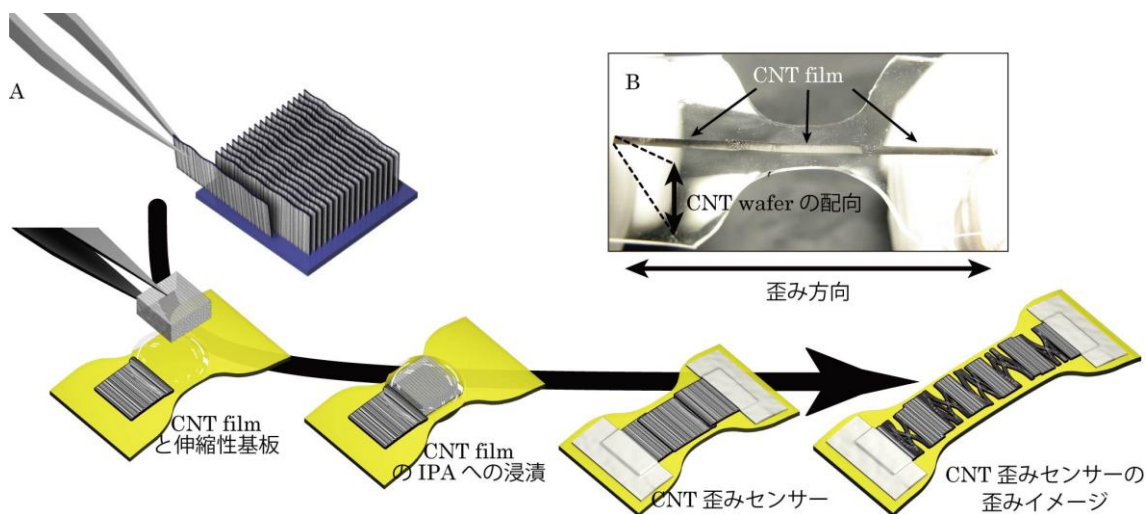


図1 伸縮性基板上への CNT wafer の作製法と CNT 歪みセンサー

3.2 柔らかいデバイス開発

a) CNT 歪みセンサーの特性

3.1で作製した CNT 歪みセンサーは、既存の歪みセンサーでは5%程度の歪み測定しかできなかったところ、最大で280%までの歪み測定を可能とした(図2A)。また、図2Bに示すように、初めの歪みを与えたとき(図2B 赤線)と、それ以降(図2B 青線)では歪みに対し、異なる抵抗変化を示した。しかしながら、初めに歪みを与えた以降は、二つの線形領域を持つものの、150%までの歪みで10,000回以上の繰り返し耐久性を有し(図2C)、急激な100%の歪みに対しても、3%程度の低クリープしか生じず、それも僅か5秒程で減衰した(図2D)。この歪みセンサーは100%程度の歪みを測定可能な、導電性フィラーと高分子の複合材料(クリープ量:8.8%、減衰:100秒以上)(文献値)と比べても、低クリープでその減衰も早いことがわかった。また、歪みに対する応答性も非常に高速であり、僅かに14ミリ秒程度の遅れで追従することがわかった(図2E)。これらの結果から、配向 CNT wafer を伸縮基板の伸縮方向と直交するように配置した我々の歪みセンサーは、既存のセンサーと比べて大きな歪みを測定可能であり、耐久性や、応答性にも優れていることが明らかとなった[17]。

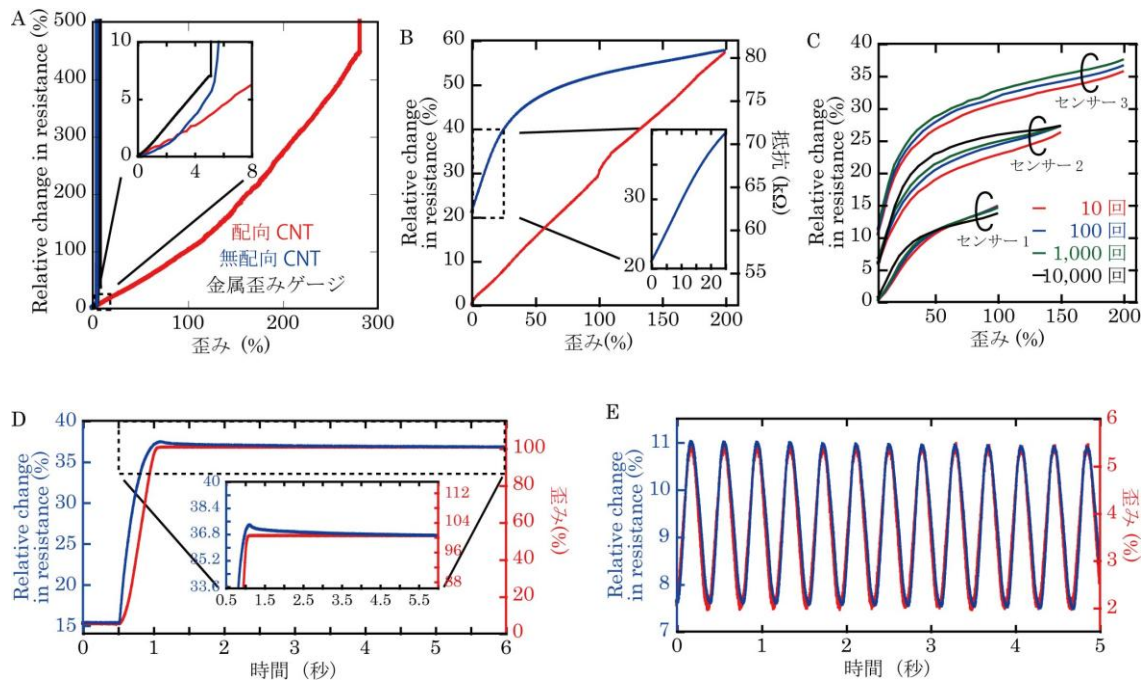


図2 CNT 歪みセンサーの特性

b) CNT 歪みセンサーのメカニズム

この様に特異な性質を示す我々の歪みセンサーのメカニズムを解明するため、CNT wafer 表面の詳細な観察を行った。その結果、歪み前には、凹凸のない表面だったが(図3A)、初めて 100%の歪みを与えると、表面に座屈及び歪み方向と直交する方向(CNT の配向方向)に亀裂が入った(図3B)。その後、歪みを解除すると亀裂が収縮し(図3C)、再度歪みを加えると、初めに生じた亀裂が再度開くことがわかった(図3D)。この CNT が変形する亀裂の開閉により(図3E,F)、伸縮性基板に CNT が追従していることがわかった。さらに、走査型電子顕微鏡により、CNT の亀裂表面を詳細に観察したところ(図3G)、この亀裂はただ割れているだけでなく、CNT により架橋されていることがわかった(図3H)。このため、亀裂が生じているにもかかわらず、導電経路を確保できているのもわかった。また、このメカニズムに対し、図3I に示すような CNT の架橋のモデルを導入し、フィッティングをしたところ、伸縮に対して、抵抗値を良くフィッティング可能(図3J)であることもわかった。

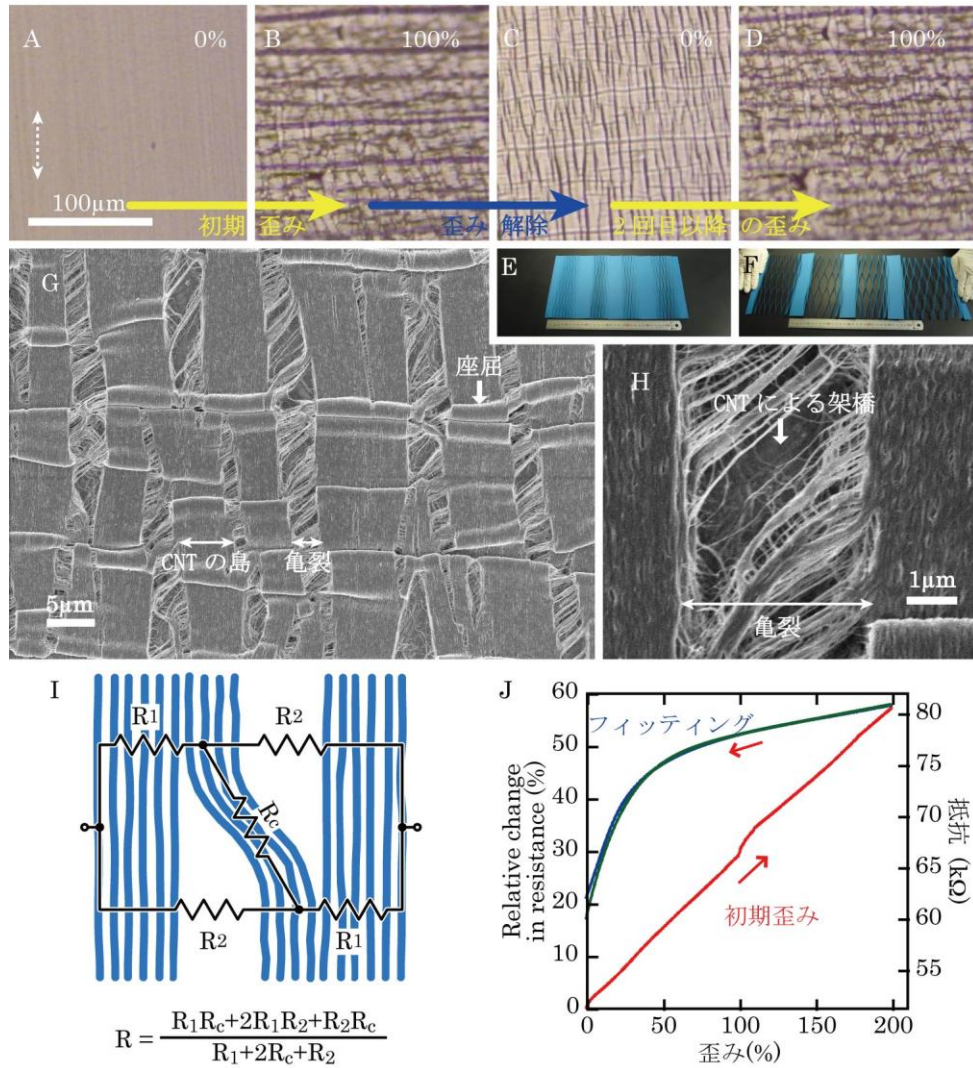


図 3 CNT 歪みセンサーの伸縮メカニズムとフィッティング

c) 人体モニタリングセンサーへの応用

これら歪みセンサーのデバイス応用を見据え、人体モニタリングデバイスの開発を行った。人体モニタリングデバイスとして、呼吸・発声・手の動き・足の動きをモニタリングするデバイスを試作した。図 4 に測定結果を示す。膝の動きをモニタリングするタイツ(図 4a)では、膝を曲げるとひずみが加わって電気抵抗が増加し、伸ばすとひずみが解放され電気抵抗が小さくなるが、足の動きに伴う電気抵抗の変化が検出できている(図 4b)。また、ジャンプをするための膝の素早い屈伸動作と、着地に伴う衝撃を吸収する動作も検出できた。また、手袋の指それぞれに CNT ひずみセンサーを取り付け(図 4c)、指を動かすと各指の形状をすべて判別でき、データグローブとして利用の可能性を確認できた(図 4d)。

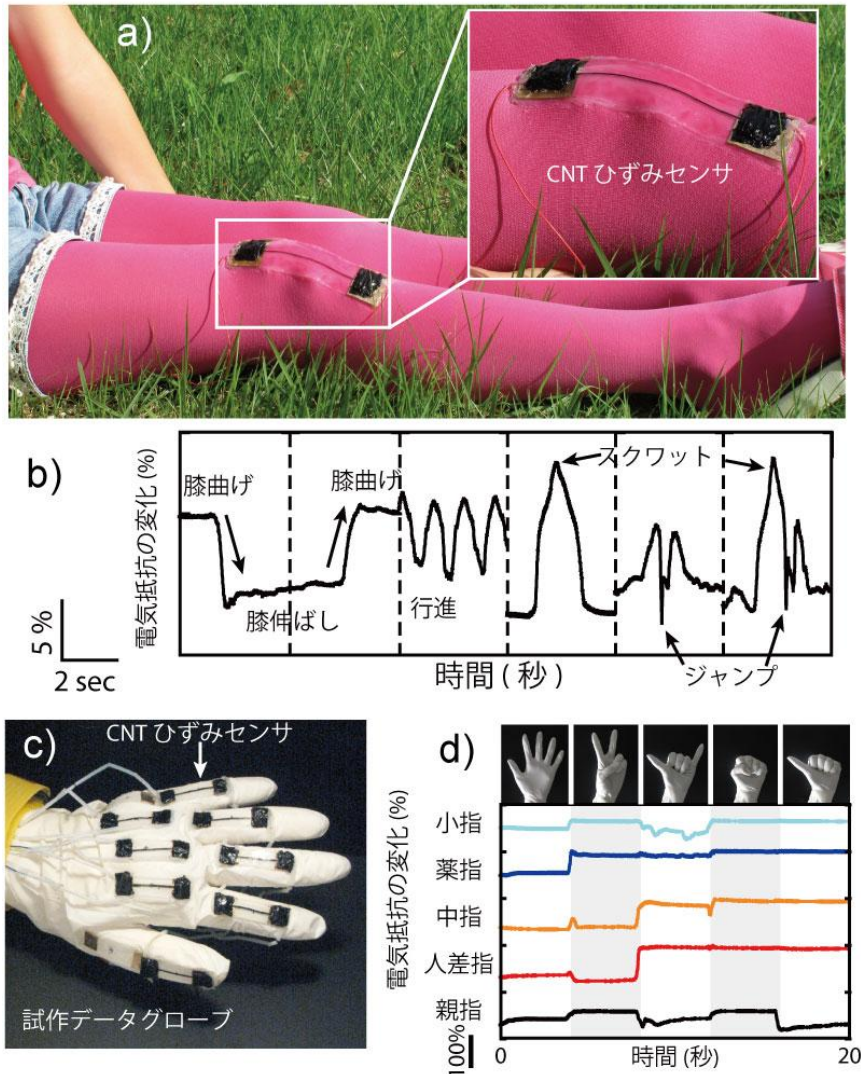


図4CNT 歪みセンサーを利用した人体モニタリングデバイス

3.3 柔らかい材料開発と異材料とのインテグレーション

フレキシブルマイクロキャパシター作製のため、キャパシター電極として、CNT と Carbon Nanohorn を用いた電極の評価を行った。その結果、キャパシター電極として重要である、電解質イオンがアクセスする、CNT の隙間構造を調節することが可能となった[11]。

3.4 CNT のバイオ燃料電池電極への応用 (西澤チームとの共同研究)

CNT をバイオ燃料電池の電極に用いるため、配向した CNT シートを合成し、西澤チームに提供した。さらに、バイオ燃料電池電極への応用のため、CNT シート中への酵素の含浸方法を西澤チームと共同で開発した。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. Van Thanh Dau, Dzung Viet Dao¹, Takeo Yamada, Bui Thanh Tung, Kenji Hata and Susumu Sugiyama, Integration of SWNT film into MEMS for a micro-thermoelectric device, *Smart Materials and Structures*, 19, 75003 (2010). (DOI : 10.1088/0964-1726-19-7-075003)
2. Van Thanh Dau, Takeo Yamada, Dzung Viet Dao, Bui Thanh Tung, Kenji Hata and Susumu Sugiyama, Integrated CNTs thin film for MEMS mechanical sensors, *Microelectronics Journal*, 41, pp860-864 (2010). (DOI: 10.1016/j.mejo.2010.07.012)
3. Daisuke Noguchi, Hideki Tanaka, Toshihiko Fujimori, Hirotohi Kagita, Yoshiyuki Hattori, Hiroaki Honda, Koki Urita, Shigenori Utsumi, Zheng-Ming Wang, Tomonori Ohba, Hirofumi Kanoh, Kenji Hata, Katsumi Kaneko, Selective D-2 adsorption enhanced by the quantum sieving effect on entangled single-wall carbon nanotubes, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 22 (33, Sp. Iss.), 334207 (2010). (DOI: 10.1088/0953-8984/22/33/334207)
4. Maurizio Biso, Alberto Ansaldo, Don N. Futaba, Kenji Hata, and Davide Ricci, Benchmarking bucky gel actuators: Chemically modified commercial carbon nanotubes versus super-growth carbon nanotubes, *Phys. Status Solidi B* 247, No. 11-12, pp3055-3058 (2010). (DOI: 10.1002/pssb.201000214)
5. Ali Izadi-Najafabadi, Satoshi Yasuda, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Hiroaki Hattori, Motoo Yumura, Sumio Iijima and Kenji Hata, Extracting the Full Potential of Single-Walled Carbon Nanotubes as Durable Supercapacitor Electrodes Operable at 4V with High Power and Energy Density, *Advanced Materials*, 22, E235-E241 (2010). (DOI: 10.1002/adma.200904349)
6. Hui Xu, Hiroya Abe, Makio Naito, Yoshinobu Fukumori, Hideki Ichikawa, Shigehisa

Endoh, Kenji Hata, Efficient dispersing and shortening of super-growth carbon nanotubes by ultrasonic treatment with ceramic balls and surfactants, *Advanced Powder Technology*, 21, pp551-555 (2010). (DOI: 10.1016/j.appt.2010.02.011)

7. Ali Izadi-Najafabadi, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Hiroaki Hatori, Sumio Iijima, Kenji Hata, Impact of cell-voltage on energy and power performance of supercapacitors with single-walled carbon nanotube electrodes, *Electrochemistry Communications*, 12, pp1678-1681 (2010). (DOI: 10.1016/j.elecom.2010.09.020)

8. Ali Izadi-Najafabadi, Don N. Futaba, Sumio Iijima and Kenji Hata, Ion Diffusion and Electrochemical Capacitance in Aligned and Packed Single-Walled Carbon Nanotubes, *Journal of the American Chemical Society*, 132, pp18017-18019 (2010). (DOI: 10.1021/ja108766y)

9. Don N. Futaba, Jundai Goto, Takeo Yamada, Satoshi Yasuda, Motoo Yumura, Kenji Hata, Outer-Specific Surface Area as a Gauge for Absolute Purity of Single-Walled Carbon Nanotube Forests, *Carbon*, 48, pp4542-4546 (2010). (DOI: 10.1016/j.carbon.2010.08.036)

10. Ming Xu, Don N. Futaba, Takeo Yamada, Motoo Yumura and Kenji Hata, Carbon Nanotubes with Temperature Invariant Viscoelasticity from -196°C to 1000°C, *Science*, 330, pp1364-1368 (2010). (DOI: 10.1126/science.1194865)

11. Ali Izadi-Najafabadi, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Masako Yudasaka, H. Takagi, Hiroaki Hatori, Sumio Iijima, Kenji Hata, High Power Supercapacitor Electrodes from Single-Walled Carbon Nanohorn/Nanotube Composite, *ACS Nano*, 5, pp811-819 (2011). (DOI: 10.1021/nn1017457)

12. Takeo Miyake, Syuhei Yoshino, Takeo Yamada, Kenji Hata, Matsuhiko Nishizawa, Self-Regulating Enzyme-Nanotube Ensemble Films and Their Application as Flexible Electrodes for Biofuel Cells, *J Am. Chem. Soc.*, 133, pp5129-5134 (2011). (DOI: 10.1021/ja111517e)

13. Don N. Futaba, Takeo Yamada, Kazufumi Kobashi, Motoo Yumura, Kenji Hata, Macroscopic Wall Number Analysis of Single-Walled Double-Walled, and Few-Walled

Carbon Nanotubes by X-ray Diffraction, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, pp5716-5719 (2011).
(DOI: 10.1021/ja2005994)

14. Maurizio Bisio, Alberto Ansaldo, Don N. Futaba, Kenji Hata, Davide Ricci, Cross-linking super-growth carbon nanotubes to boost the performance of bucky gel actuators, *Carbon*, 49, pp2253-2257 (2011). (DOI: 10.1016/j.carbon.2011.01.057)

15. Dzung Viet Dao, Tung Thanh Bui, Koichi Nakamura, Van Thanh Dau, Takeo Yamada, Kenji Hata, Susumu Sugiyama, Towards highly sensitive strain sensing based on nanostructured materials, (*Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, accepted)

16. Luca Ceseracciu, Maurizio Bisio, Alverto Ansaldo, Don N. Futaba, Kenji Hata, Alberto C. Barone, Davide Ricci, Mechanics and actuation properties of bucky gel-based electroactive polymers, *Sensors and Actuators B*, accepted. (DOI: 10.1016/j.snb.2011.03.012)

17. Takeo Yamada, Yuhei Hayamizu, Yuki Yamamoto, Yoshiki Yomogida, Ali Izadi-Najafabadi, Don N. Futaba, Kenji Hata, A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection, *Nature Nanotechnology*, accepted. (DOI: 10.1038/nnano.2011.36)

※以下、H21 年度研究年報に未記載の H21 年度発表論文

18. Y. Mera, Y. Harada, S. Arima, K. Hata, S. Shin, K. Maeda, “Defects generation in single-walled carbon nanotubes induced by soft X-ray illumination”, *Chem. Phys. Lett.*, 473, pp138-141(2009). (DOI: 10.1016/j.cplett.2009.03.058)

19. Y. Hayamizu, R. C. Davis, T. Yamada, D. N. Futaba, S. Yasuda, M. Yumura, and K. Hata, “Mechanical Properties of Beams from Self-Assembled Closely Packed and Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.*, 102, 175505 (2009). (DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.175505)

20. K. Mizuno, J. Ishii, H. Kishida, Y. Hayamizu, S. Yasuda, D. N. Futaba, M. Yumura, K. Hata, “A Black Body Absorber from Vertically Aligned Single Walled Carbon Nanotubes”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 106, pp6044-6047 (2009). (DOI:

10.1073/pnas.0900155106)

21. M. Akoshima, K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Baba, M. Yumura , “Thermal diffusivity of the carbon nanotube forest measured by the laser flash method”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48, 05EC07-1-6 (2009). (DOI: 10.1143/JJAP.48.05EC07)

22. 阿子島 めぐみ, 畠 賢治, Futaba Don, 水野 耕平, 斎藤 毅, 馬場 哲也, “レーザフラッシュ法によるカーボンナノチューブの熱拡散率測定”, *Thermophysical Properties* 30, pp58-60 (2009).

23. L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, Yu. V. Lavskaya, D. V. Vyalikh, U. Dettlaff-Weglikowska, A. Fonseca, K. Hata, “Comparative NEXAFS examination of single-wall carbon nanotubes produced by different methods”, *Phys. Status Solidi B*, 246, pp2637-2640 (2009). (DOI: 10.1002/pssb.200982258)

24. Y. Oshima, T. Takenobu, K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, K. Hata, Y. Iwasa, H. Nojiri, "Intrinsic Magnetoresistance of Single-Walled Carbon Nanotubes Probed by a Noncontact Method", *Phys. Rev. Lett.*, 104, 16803, (2010). (DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.016803)

25. P. B. C. Pesce, P. T. Araujo, P. Nikolaev, S. K. Doorn, K. Hata, R. Saito, M. S. Dresselhaus, A. Jorio, "Calibrating the single-wall carbon nanotube resonance Raman intensity by high resolution transmission electron microscopy for a spectroscopy-based diameter distribution determination", *Appl. Phys. Lett.*, 96, 51910 (2010). (DOI: 10.1063/1.3297904)

(4-2) 知財出願

① 平成22年度特許出願件数(国内 3 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 5 件)