

「プロセスインテグレーションによる機能発現ナノシステムの創製」  
平成 20 年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告
----------------

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  
首席研究員 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. 研究実施体制

(1)「畠」グループ

- ① 研究代表者: 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、首席研究員)
- 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

## § 2. 研究実施内容

### 2.1 柔らかいナノデバイスの開発

#### a) CNT ツイストセンサーの開発

ねじり(ツイスト)という現象は、線形ひずみに加え、回転ひずみを含んだ変形である。ねじりは人工筋肉、ロボット工学等での動作に見られるが、その変形が複雑であるため、簡易なセンシングが困難であった。これまでブラッグ反射を用いた光ファイバー素子と長周期ファイバークレーティングの複合システムによるセンサーで、ねじりの検出が行われてきた。CNT シート貼り付け技術に基づいて、CNT シートを伸縮性のある PDMS ロッドに巻き付け(右巻き)密着させ、CNT センシング構造体の作製に成功した(図 1(ア-ウ))。開発した CNT ツイストセンサーを用いると、従来の光ファイバーによるセンサーに対し、4 倍(400rad/m)のねじりを検出でき、大変形の検出が可能であった<sup>14)</sup>。加えて、従来センサーより小型で簡易に作製でき、表面実装が可能な上に、ねじり変形を受ける構成部品に直接埋設することができる。この CNT ツイストセンサーは、人体やロボットの動作をモニターでき、ストレッチャブルデバイス、ヘルスケア、バーチャルリアリティ等の広い分野で応用が期待される。

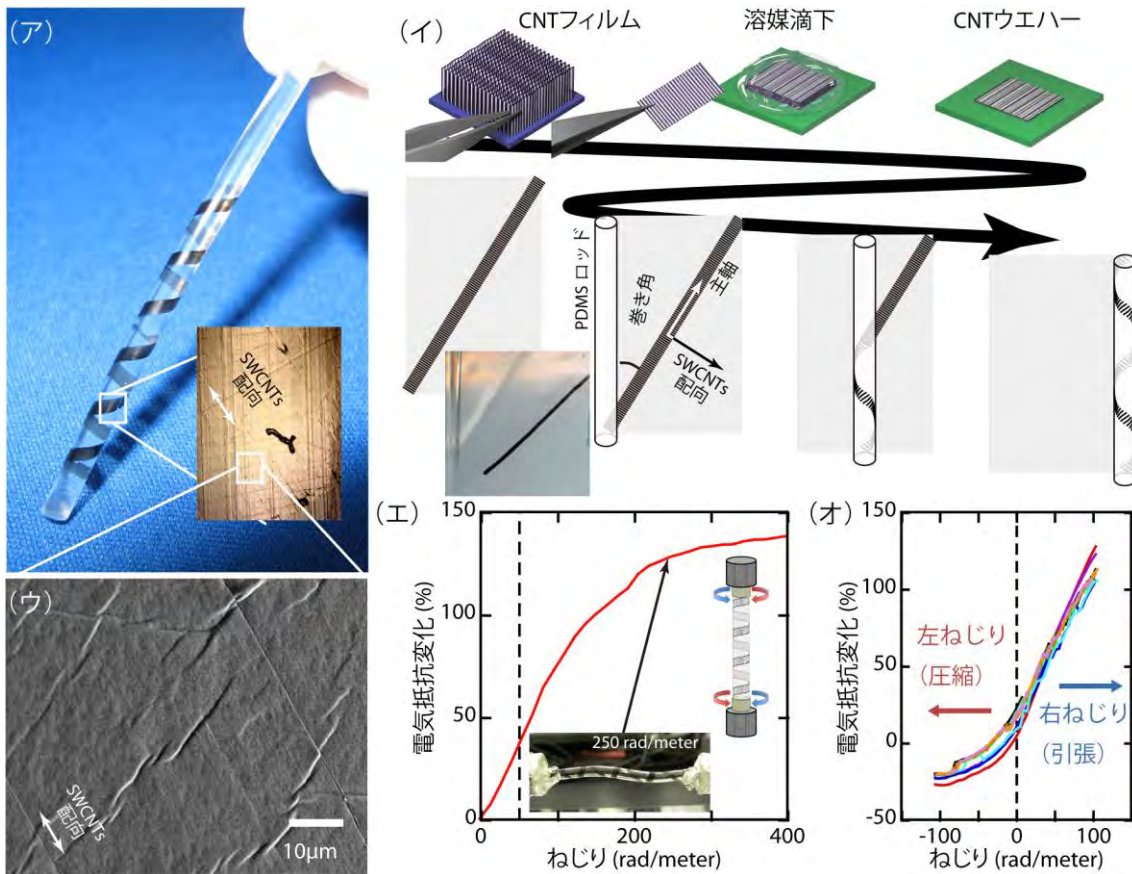


図1 伸縮性 PDMS ロッド上への CNT シート作製法(ア-ウ)と CNT ツイストセンサー特性(エ、オ)

CNT ツイストセンサー作製にあたり、まず PDMS ロッドへの CNT シートの巻き角について検討した。0° では規則性のある抵抗値変化が観察できず、センシングに適さなかった。30°、45°、60° の巻き角で試料を作製したところ、センサーの破壊につながるせん断力を小さくなり、検出感度が高くなる 45° が好適であることが分かった。

次に、45° の巻き角で CNT シートを PDMS ロッドに貼り付け、ねじりに伴う電気抵抗値の変化を調べた。ねじりの増大に伴い電気抵抗値が上昇し、センシングが可能であることが分かった。50rad/m までは線形に抵抗値が増大し、その後 400rad/m までゆるやかな増加が見られた(図 1(エ))。ねじりが逆方向(左)にかけられた場合は、抵抗値が減少し、左右のねじりを判別することができた(図 1(オ))。ただし、順方向(右)に比べ、逆方向(左)では抵抗値が線形に変化せず、感度が低いことが分かった。ねじり角が 100rad/m を超えると、PDMS ロッド上の CNT シートに座屈、剥離が生じた(図 2(ア-カ))。また、逆方向にねじった場合、座屈、剥離がより生じやすく、非線形な抵抗値の変化につながるということが理解できた。従来のセンサーでは左右のねじりを判別できなかったが、この CNT ツイストセンサーで判別に成功した。

耐久性について検討したところ、±100rad/m での 1000 サイクルねじり試験で電気抵抗値に基づく検出性能は保持され、良好な耐久性をもつことが分かった(図 1(オ))。950rad/m までねじり試験を行ったところ、CNT シートは決裂せず、高度なねじりを検出できたが、CNT シート内に不均一な座屈が生じた。PDMS ロッド上の CNT シートがせん断力による不均一な負荷を受けたため、この座屈が生じたと示唆された。したがって、ねじりを検出できる測定範囲は、基材のロッドの伸縮性に依存すると考えられ、基材検討により、検出できるねじり角の向上が期待できる。

ねじりを検出するメカニズムを検討するため、PDMS ロッド上の CNT シートの構造変化をねじり前後で観察した(図 2(ア-カ))。ねじりにより CNT シートに島構造が発生し、島間には裂きチーズのように CNT バンドルが橋渡しされた構造が観察された。ねじり角が大きくなるにつれ、島間すき間サイズ、座屈部サイズの増大が確認された(図 2(キ))。ねじりの増大とともに、ねじり軸方向に対して平行方向へのせん断力が増加するため、ねじり角が大きくなると広範囲に座屈が生じた(図 2(ウ、カ))。これら島構造の発生により、抵抗値の増加が生じ、ねじりの検出が可能であることが分かった。島間を橋渡しする CNT バンドルは、配向 CNT シートから生じる固有の構造である。ねじりの大変形に対する良好な耐久性は、この架橋構造によってもたらされると示唆された。また、島構造は PDMS ロッドからの剥離を防ぐアンカーの役割を担ったと考えられる。

また、ねじり以外の変形時の CNT シート構造変化を調べた。線形の引張変形のみを受けた CNT シートに対して(図 2(ク))、ねじりの変形を経た CNT シートには異なる構造変化が確認された。両変形で同様な島構造の発生が生じたが、ねじりにおいては CNT シート内に座屈が顕著に観察された。したがって、ねじりでは CNT シート全体に変形が及ぶが、例えば曲げでは CNT シートの一部に変形が生じ抵抗変化が小さいため、各変形を判別可能である。

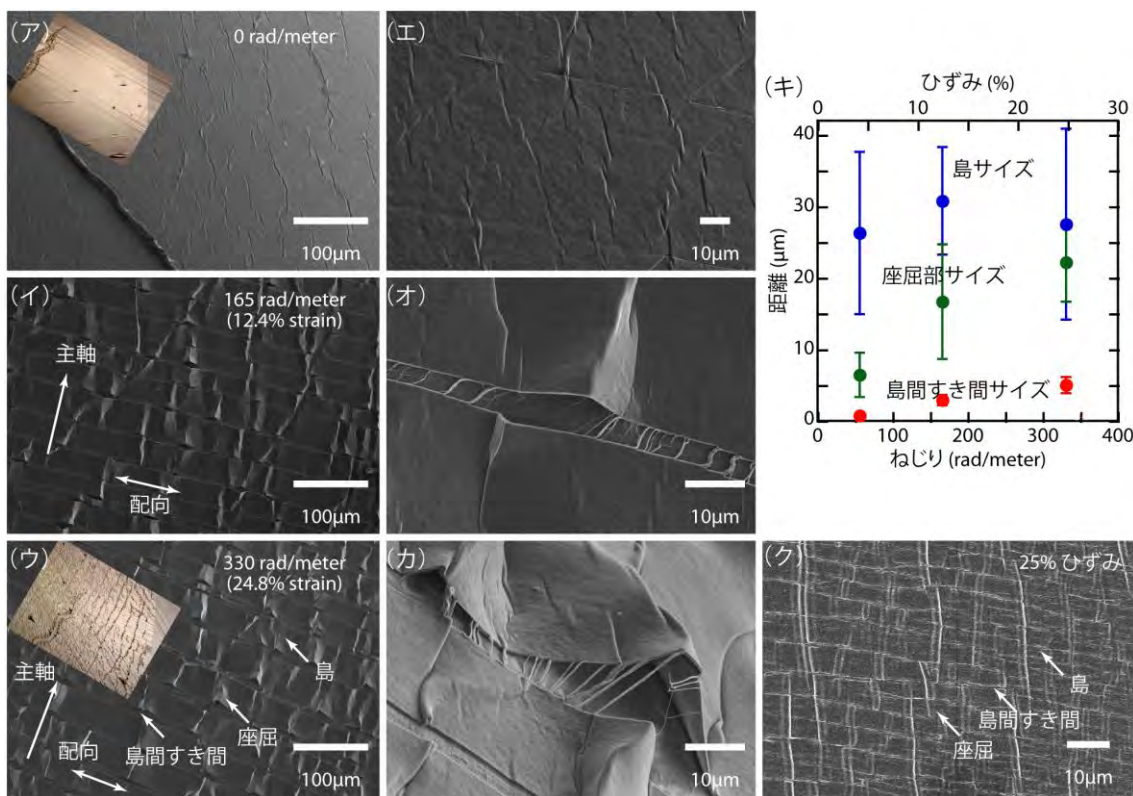


図2 伸縮性PDMSロッド上のCNTシート：ねじりによる構造変化  
 (ア-ウ) 0, 165, 330rad/mでの低倍率SEM画像、(エ-カ)各高倍率画像、  
 (キ)島、座屈部、島間すき間サイズの変化、(ク)25%引張変形を受けたCNTシート

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ● 論文詳細情報

1. Seisuke Ata, Motoo Yumura Kazufumi Kobashi, Kenji Hata, "Mechanically Durable and Highly Conductive Elastomeric Composites from Long Single-walled Carbon Nanotubes Mimicking the Chain structure of Polymers", Nano Letter, vol. 12, No. 6, pp.2710-2716, 2012 (DOI: 10.1021/nl204221y)
2. Hiroe Kimura Don N. Futaba Motoo Yumura Kenji Hata, "Mutual Exclusivity in the Synthesis of High Crystallinity and High Yield Single-Walled Carbon Nanotubes", JACS(Journal of the American Chemical Society), vol. 134, No. 22, pp.9219-9224, 2012 (DOI: 10.1021/ja300769j)
3. Don N. Futaba, Hiroe Kimura, Bin Zhao, Takeo Yamada, Hiroyuki Kurachi, Sashiro Uemura, and Kenji Hata, "Carbon Nanotube Loop Arrays for Low-Power,

- High Uniformity Field Emission with Lifetime over 10,000”, *Carbon*, vol.50, No. 8, pp.2796-2803, 2012 (DOI: 10.1016/j.carbon.2012.02.043)
4. Ming Xu, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata, “Alignment Control of Carbon Nanotube Forest from Random to Nearly Perfectly Aligned by Utilizing the Crowding Effect ”, *ACS NANO*, vol. 6, No. 7, pp.5837-5844, 2012 (DOI: 10.1021/nn300142j)
  5. Takeo Yamada, Natsumi Makimoto, Atsuko Sekiguchi, Yuki Yamamoto, Kazufumi Kobashi, Yuhei Hayamizu, Yoshiki Yomogida, Hiroyuki Tanaka, Hisashi Shima, Hiroyuki Akinaga, Don Futaba and Kenji Hata “Hierarchical Three-dimensional Layer-by-Layer Assembly of Carbon Nanotube Wafers for Integrated Nanoelectronic Devices”, *NANO Letters*, vol.12, No.9, pp.4540-4545, 2012 (DOI: 10.1021/nl3016472)
  6. Kentaro Yamato, Ken Mukai, Kenji Hata & Kinji Asaka “Fast-moving bimorph actuator based on electrochemically treated millimeter-long carbon nanotube electrodes and ionic-liquid gel”, *International Journal of Smart and Nano Materials*, vol.3,No.4,pp.263-274,2012(DOI:10.1080/19475411.2011.652992)
  7. Hirotoshi Kagita, Tomonori Ohba, Toshihiko Fujimori, Hideki Tanaka, Kenji Hata, Sei-ichi Taira, Hirofumi Kanoh, Daiki Minami, Yoshiyuki Hattori, Tsutomu Itoh, Hyuma Masu, Morinobu Endo, and Katsumi Kaneko, “Quantum Molecular Sieving Effects of H-2 and D-2 on Bundled and Nonbundled Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol.116, No.39, pp.20918-20922, 2012 (DOI: 10.1021/nn300142j)
  8. Tomonori Ohba , Kenji Hata ,Hirofumi Kanoh, “Significant Hydration Shell Formation Instead of Hydrogen Bonds in Nanoconfined Aqueous Electrolyte Solutions”, *Journal of the American Chemical Society* , vol.134, No. 43, pp.17850-17853, 2012 (DOI: 10.1021/ja307338t)
  9. Syuhei Yoshino, Takeo Miyake, Takeo Yamada, Kenji Hata, Matsuhiko Nishizawa,, “Molecularly Ordered Bioelectrocatalytic Composite Inside a Film of Aligned Carbon Nanotubes ”, *Advanced Energy Materials* , vol. 3, No. 1, pp.60-64, 2013 (DOI: 10.1002/aenm.201200422)
  10. Kazufumi Kobashi, Seisuke Ata, Don N. Futaba, Takeo Yamada, Motoo Yumura, Kenji Hata, , “A dispersion strategy: dendritic carbon nanotube network dispersion for advanced composites”, *Chemical Science*, vol. 4,No.2, pp.727-733, 2013 (DOI: 10.1039/C2SC21266H)
  11. Wei-Hung Chiang, Don N. Futaba, Motoo Yumura and Kenji Hata, “Direct wall number control of carbon nanotube forests from engineered iron

- catalysts”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, (accepted)
12. Subaru Niimura, Toshihiko Fujimori, Yoshiyuki Hattori, Lloyd Abrams, Dave Corbin, Kenji Hata, and Katsumi Kaneko, “A Quantum Fluctuation-Induced Dynamic Separation of D<sub>2</sub> from H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> Mixture with Nanoporous Materials”, *Journal of the American Chemical Society*, (accepted)
  13. Hiroe Kimura, Jundai Goto, Satoshi Yasuda, Shunsuke Sakurai, Motoo Yumura, Don N. Futaba, and Kenji Hata, “Unexpectedly High Yield Carbon Nanotube Synthesis from Low Activity Carbon Feedstocks at High Concentrations”, (*ACS Nano*, published online ASAP)
  14. Takeo Yamada, Yuki Yamamoto, Yuhei Hayamizu, Atsuko Sekiguchi, Hiroyuki Tanaka, Kazufumi Kobashi, Don N. Futaba, and Kenji Hata, “Torsion-Sensing Material from Aligned Carbon Nanotubes Wound onto a Rod Demonstrating Wide Dynamic Range”, (*ACS Nano*, published online ASAP)
  15. Shunsuke Sakurai, Masayasu Inaguma, Don N. Futaba, Motoo Yumura, and Kenji Hata, “Diameter and Density Control of Single-wall Carbon Nanotube Forests by Modulating Ostwald Ripening through Decoupling the Catalyst Formation and Growth Processes”, (*Small*, accepted)

(3-2) 知財出願

- ① CREST 研究期間累積件数(国内 5 件)