

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390102

研究課題名(和文)成長様式を制御したZnOナノロッドから創る高感度ピエゾセンサーに関する研究

研究課題名(英文) Study on high sensitive force sensor using a piezo-effect occurred in ZnO nano-rods synthesized controlling their growth mode

研究代表者

市川 洋 (Ichikawa, Yo)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10314072

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、酸化亜鉛(ZnO)ナノロッドを、ロッドどうしが交差した”X字状”になるように成長させ、X字状ナノロッドを電極で挟み込んで、フォース印加に対してピエゾ抵抗の変化を持って高感度に応答するフォースセンサーの創成にある。そのためには、ZnOナノロッドX字状成長メカニズム解明とその条件最適化、ナノロッド両端を挟み込む電極の形成技術の確立にある。

本研究で得られた主要な成果は、1)室温での配向性ZnOナノロッドの水熱合成、2)X字状ナノロッドのフォースセンシングの高感度性の実証、3)ZnOナノロッドが直接成長するグラフェン作製の熱CVD条件を確認できたことにある。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is a realization of a high sensitive force sensor composed of “X-formed” zinc oxide (ZnO) nano-rods. In this sensor, a piezo-resistance of the nano-rods is changed by applying force. We investigated the optimal conditions of bringing up ZnO nano-rods so that rods become cross “X-formed”, and the fine processing for forming electrodes sandwiching the both ends of the ZnO nano-rods in order to realize a high sensitive force sensor composed of ZnO nano-rods.

As for the main results in this study, 1) orientational ZnO nano-rods could be successfully obtained at room temperature by hydrothermal synthesis, 2) high sensitivity of the X-formed ZnO nanorods for applied force could be confirmed and 3) the condition of thermal chemical vapor deposition (CVD) processing that ZnO nano-rods grow up directly on graphene could be found out.

研究分野：機能性材料の薄膜化・ナノ構造化

キーワード：ZnOナノロッド ピエゾ効果 フォースセンサー

1. 研究開始当初の背景

我々は、機能性材料の一つである酸化亜鉛 (ZnO) のナノ構造、中でもナノロッドの一次元的な形状に着目し、ZnO ナノロッドのフォースセンサー応用に関する研究を行ってきた。そして、水熱合成法により、100°C以下の低温で、下部電極層 (半導体性 ZnO 薄膜) 上に半導体性 ZnO ナノロッドを配向成長させ、上部電極板を押しつけて変化するナノロッドの抵抗値から、ナノロッドに印加されるフォースを測定するフォースセンサーで市販の歪みセンサーと同等以上の感度 (約 150mV/N) を達成していた。配向性 ZnO ナノロッドを用いた本フォースセンサーは、面積の制約は受けず微小面積化には有利であるが、上部電極板-ナノロッドが接合できないので、測定ノイズが多い、フォース印加方向が上部電極板を押しつけるロッド長手方向の一方に限定される等の欠点があった。

そこで、1) 紫外線レーザーパルス光を ZnO ナノロッド先端に照射すると、ナノロッド先端が熔融し、ロッドどうしがつながり、膜化する現象から、ロッド開放端を電氣的に接合する上部電極に使える感触を得たこと、2) R 面サファイア基板上に ZnO シード層を堆積して、ZnO ナノロッドを水熱合成すると、ZnO ナノロッドが、互いに交差して“X 字状”に成長することを見いだした、これら二つの予備実験の成果から、X 字状の ZnO ナノロッドを、ナノロッドの先端を紫外線レーザーパルス光で熔融、膜化して上部電極化した上部電極と ZnO 薄膜下部電極で挟み込むことで、低ノイズでフォース印加に対するロッドの変形量、すなわち抵抗の変化量も大きく、高感度のフォースセンサー創成が期待できると考え、本研究課題の申請に至った。

2. 研究の目的

本研究では、酸化亜鉛 (ZnO) ナノロッドを、ロッドどうしが交差した“X 字状”になるように成長させ、X 字状に成長したナノロッドを電極で挟み込んで、フォース印加に対して高感度に応答するフォースセンサーの創成を目指す。そしてその目的は、1) ナノロッド X 字状成長の最適化、2) ナノロッド群を挟み込む電極形成技術の確立を行い、3) センサー素子の試作とフォースセンシングへの有効性の実証にある。

3. 研究の方法

本研究では、前述の X 字状に配向成長した ZnO ナノロッドを用いたフォースセンサーの試作と、そのフォースセンシングでの有効性を実証するために、

(1)フォースセンサー作製プロセス技術の確立：ZnO ナノロッドの X 字状交差成長条件の最適化、ナノロッド先端を紫外線レーザーで熔融して行うナノロッド先端への電極形成技術の確立を中心に、提案のフォースセンサー作製プロセス技術の確立を行う。

(2)フォースセンシング実験：試作フォースセンサーにおいて、フォース印加によって ZnO ナノロッドに発生するピエゾ抵抗変化からの高感度フォースセンシング特性と、誘電性ナノロッドの正ピエゾ効果による発電を確認して、本研究で提案のセンサー構造の有効性を実証する。

4. 研究成果

(1) X 字状 ZnO ナノロッド成長条件の最適化：ZnO ナノロッドの X 字状成長については、A 面、C 面、R 面サファイア基板上に、スパッタ法で ZnO 薄膜をシード層とした水熱合成法により ZnO ナノロッドを作製した結果、次のことが分かった。i) A 面、C 面サファイア基板上には、シード層の表面形状に関わらず、基板に垂直に ZnO ナノロッドが成長する。ii) R 面サファイア基板上には、基板に対して斜めを向いた ZnO ナノロッドが成長する。iii) R 面サファイア上の斜交 ZnO ナノロッドは、シード層の膜厚が 100 nm 程度で基板上に一様に配列して成長する。iv) 水熱合成法により作製する ZnO ナノロッドの成長方向はシード層の配向性に強く依存する。

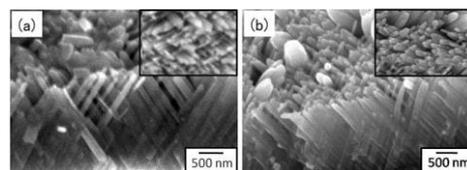


図1 R 面サファイア基板上に X 字状成長した ZnO ナノロッド

図1に、R 面サファイア上に作製した ZnO ナノロッドの SEM 観察像を示す。ZnO 種結晶層の堆積時間 5 分、10 分のときの観察像をそれぞれ (a)、(b) に示した。R 面サファイア上のナノロッドは、C 面および A 面の場合とは異なり、基板に対して斜めに成長し、互いに交差した。これは、R 面に対し ZnO 種結晶層が a 軸配向し、実格子の側面 (c 軸面) からナノロッドが成長したためと考えられる。ただし、種結晶層の成膜時間を 10 分にする、斜交ナノロッドに加えて、短軸長が ~500 nm 程度の径の大きなロッドが部分的に成長することがわかった。

(2)ZnO ナノロッド作製における水熱合成条件の最適化：フォースセンシングにおいては、半導体性 ZnO ナノロッドの変化量を多くして、抵抗の変化量を増大させることで感度の向上が期待できる。そこで、ZnO ナノロッドの長尺化を検討した。本研究で行う水熱合成法による ZnO ナノロッドの長尺化については、水熱反応溶液内で、反応が進む限りナノロッドは成長し続ける。しかしながら、時間経過とともに、反応速度は低下することから、反応容器を換えていくことでナノロッドの長尺化を試みた。我々は、水熱合成用容器温度の

時間変化と成長するナノロッド形状の関係を調べ、水熱合成用の溶液を複数用意し、最初の水熱合成実験容器が、十分に反応が起こる温度まで到達した時点で、予め反応温度まで加熱しておいた新しい溶液に試料を治具ごと漬し、この溶液をさらに加熱して、同じく溶液を交換する実験を行うことで、“節”の無い長尺の ZnO ナノロッドを成長させることができた。具体的には、水熱合成用の溶液を複数用意し、最初の水熱合成実験容器が室温から 80°C に達した時点で、予め新しい 40°C まで加熱しておいた新しい溶液に試料を治具ごと漬し、この溶液が 80°C まで加熱されたら、同じく溶液を交換する実験を行うことで、“節”の無い長尺の ZnO ナノロッドを成長させることができた。6 回の水熱実験からは、長さ 4.3 μm ナノロッドが得られ、長尺化の目処を得ることができた。

(3) 紫外線レーザーを用いた ZnO ナノロッド先端への電極形成技術の確立：ZnO ナノロッド先端への熔融層形成については、基板上に配向成長した ZnO ナノロッドに対して、10Hz で波長 355nm の紫外線パルス光（パルス幅 8ns）を照射したとき、0.1 J/cm² のレーザーエネルギー密度でロッド先端の熔融が観られ、レーザーエネルギー密度の増加に伴い、熔融が進行し 0.65 J/cm² では先端同士が完全に結合した面、すなわち熔融層を形成できることが確認できた。これらの結果から、ほぼ本技術については最適条件を見いだすことができたといえる。しかしながら、X 字状 ZnO ナノロッドへの照射や、ロッド密度が低い ZnO ナノロッドへの紫外線レーザー照射では、一樣にナノロッドが熔融し、熔融層の形成が困難であるがわかった。

(4) グラフェン上への ZnO ナノロッドの直接成長：並行して行っていた別テーマの実験で、熱 CVD 法で作製されたグラフェン上への水熱合成法による ZnO ナノロッドの形成を試みる別テーマの実験で偶然見出した現象である。従来法のように、スパッタ法でグラフェン上にシード層 ZnO 薄膜堆積を試みたが、グラフェンが消失してしまうことから、グラフェン上への水熱合成による ZnO ナノロッドの直接成長を試みた。本研究では結晶性のよい数層グラフェンおよび結晶性の悪い多層グラフェンを用い実験を行った。その結果、数層グラフェン上には ZnO ナノロッドは独立して成長しないが、多層グラフェン上には、部分的ではあるが高い c 軸配向性の ZnO ナノロッド群が成長することが分かった。ラマンスペクトルの比較から、多層グラフェンの D ピークが数層グラフェンのものに比べ非常に強いことは明らかであり、ZnO ナノロッドの成長の有無は、グラフェンの結晶欠陥の多寡によるものと考えられる。この結果は、結晶性の悪いグラフェンには ZnO ナノロッドの直接成長が期待できることがわかってき

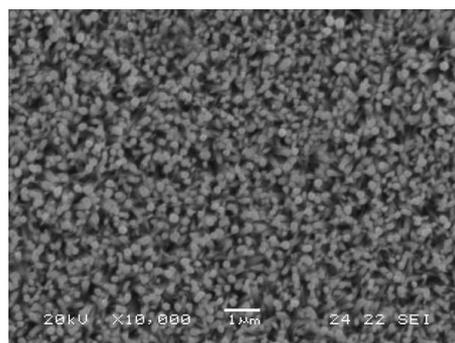
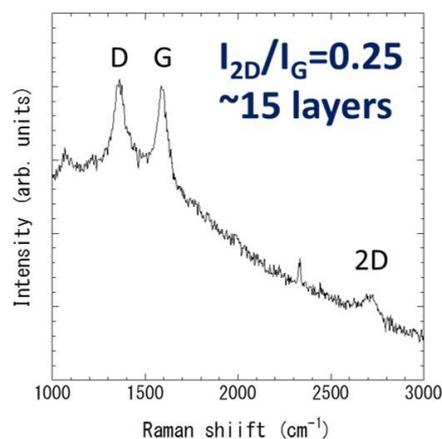


図2 熱 CVD 法で得られたグラフェンのラマンスペクトル(上図)とその上に水熱合成で成長した ZnO ナノロッドの SEM 画像(下図)

た。一例として、図2には、グラフェンのラマンスペクトルとそのグラフェン上に直接成長した ZnO ナノロッドの SEM 画像を示す。この場合、まずグラフェンを熱 CVD 法により、銅 (Cu) フォイル上に作製する。グラフェン上に PMMA 膜をコーティングし、希硝酸水溶液で Cu フォイルを溶かし除去する。そして、グラフェンを石英基板の上に転写し、アセトンで PMMA を除去する。グラフェン/石英試料に対して、水熱合成処理を施し、ZnO ナノロッドを形成する。図2 (下図) では、かなり配向性の高い ZnO ナノロッド群の成長が観られるが、グラフェン全面にこのようなナノロッドが得られる訳ではなく、30~50%程度の割合でしか得られてはいない。熱 CVD プロセスでは、熱変化による撓みの大きい Cu フォイルを基体として用いているために、グラフェンの物性・モフォロジーが均一ではないことに起因しているものと考えられる。今後は、表面モフォロジーの均一性が保証される基体の適用等を考慮した実験が必要と考えられる。

(5) X 字状 ZnO ナノロッドを用いたフォースセンシング特性：ナノロッドのフォースセンシング特性評価は、ロッドのピエゾ抵抗変化の測定をもって行った。ナノロッド群の上下に電極形成し挟み込んだ形をつくり、電極同素の加圧により生じる抵抗値の変化を測定

する。ここで下部電極は導電性の基板上にナノロッドを成長させることにより形成できるが、ナノロッド上部に平板状の電極構造を作製することは困難である。そこでリニアモーター駆動ステージに直径 2.2mm の円筒状プローブ電極を垂直に取り付け、ナノロッド上部から徐々にこれを下げていくことにより電極形成と加圧を同時に行った。この時、サンプルを分析用天秤の上に配置して測定を行った。サンプルの重さを差し引けば、プローブ電極の接触力が表示されるので、電気特性と同時にこれを記録する。電源で一定電圧をサンプルに印加し、エレクトロメータを用いて、電流値を読み取る。図3には、長さを変えて作製した X 字状 ZnO ナノロッドのフォース印加に対する抵抗値の測定結果が示されている。図中、“vertical”は基板に対して垂直したナノロッドを示している。“cross”はX字状ナノロッドを示している。

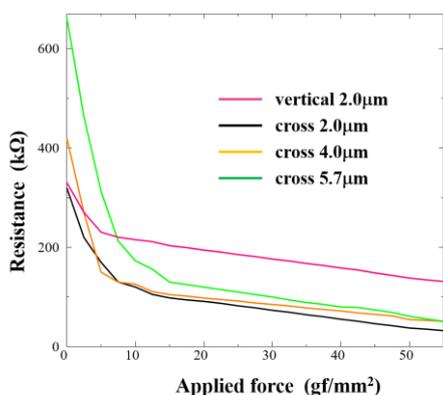


図3 各種 ZnO ナノロッドのフォース印加に対する抵抗値測定結果

X字状ナノロッドの長さが 4 μm 以上で抵抗の変化率が大きくなることから、高感度フォースセンサーへの有効性が示されたと考えられる。しかしながら、これらの試料は固いサファイア基板上に作製された物であり、フレキシブルなセンサーへの応用を可能にするものではない。高分子等の柔軟性材料上への ZnO ナノロッド・センサーの形成が今後の課題といえる。

(6)ZnO ナノロッド先端形状が電気特性に及ぼす影響：今回の課題遂行において、ZnO ナノロッドの先端形状が、合成プロセス、特に温度プロファイルや、基体の設置位置の影響を受けて変化することに気がついた。水熱合成のプロセス温度の制御においては、通常 90 $^{\circ}\text{C}$ 程度の反応温度でナノロッドの合成を行うが、溶剤を自然冷却した場合には、先端が平らなナノロッドが得られる。一方、反応終了後、直ちに氷水等で急冷却した場合には先鋭化したナノロッド得られる。他、先鋭化したナノロッドは、基体上の ZnO 薄膜シード層面を下向きに設置して水熱合成を行った場合にも得ることができる。一般に、先鋭化

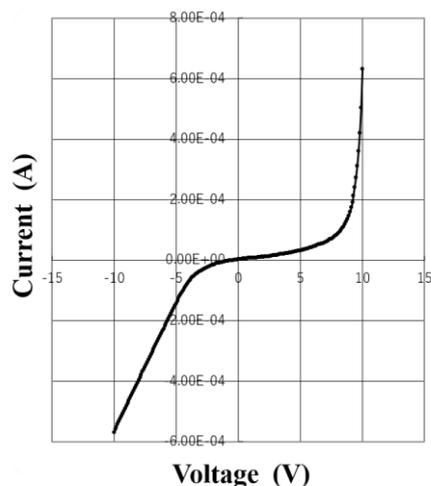


図4 先鋭化した ZnO ナノロッドの電圧-電流特性

した ZnO ナノロッドは、ナノロッド根元部分と先端部分で電子密度が異なることから分極化が進むといわれている。その場合、電極との界面でオーミックコンタクトに影響があるのではと考え、先端形状が異なる ZnO ナノロッドの電圧-電流を調べた。先端が平坦もしくは丸みを帯びている場合には、ほぼオーミックコンタクトが実現できることがわかった。一方、先鋭化したナノロッドについては、図4に示すような非線形の特性を示すことがわかった。このような非線形の電圧-電流特性はセンシングにとっては高感度性に活かせると期待できることから、ナノロッド先端形状が電極との界面電気特性に及ぼす影響をさらに詳しく調べる必要があると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① M. Honda, R. Okumura, Y. Ichikawa, Direct growth of densely aligned ZnO nanorods on graphene, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, 査読有, 2016, 80301
DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.080301>
- ② 奥村竜二、廣芝伸哉、市川洋、サファイア基板上に成長した ZnO ナノロッド成長機構の面方位依存性、*真空*, 査読有, 57 巻, 2014, 173-178
DOI: <http://doi.org/10.3131/jvsj2.57.179>
- ③ Y. Tabata, T. Sakai, N. Hiroshiba, Y. Ichikawa, Size controlled ZnO nanoparticles synthesized by liquid phase deposition and polymer hybridization, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 査読有, vol. 39, 2014, 313-315
DOI: <http://doi.org/10.14723/tmrsj.39.313>

[学会発表] (計 15 件)

- ① 張栖岩、本田光裕、市川洋、ZnO シード層

- の形態による ZnO ナノロッドの成長、第 64 回応用物理学学会春季学術講演会、2017 年 3 月 16 日、パシフィコ横浜（神奈川県横浜市）
- ② H. Tateyama, Q.-Y. Zhang, Y. Ichikawa, Room temperature growth of ZnO nanorods in aqueous solution, International Conference on Nanoscience and Nanotechnology 2017, 2017 年 2 月 2 日、Shah Alam (Malaysia)
- ③ F. Tokuda, M. Honda, Y. Ichikawa, The effect of annealing graphene in O₂ and N₂ flow, International Conference on Nanoscience and Nanotechnology 2017, 2017 年 2 月 25 日、Shah Alam (Malaysia)
- ④ Q.-Y. Zhang, M. Honda, Y. Ichikawa, Effect of ZnO seed layers on ZnO Nanorod growth, The 9th International Symposium on Photonics and Optoelectronics (SOPO2016), 2016 年 8 月 28 日、西安（中国）
- ⑤ K. Goto, Y. Ichikawa, W. Kanematsu, Auger and Secondary Electron Emissions from Single Layer of Graphene, Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '15, 2015 年 10 月 28 日、くにびきメッセ（島根県松江市）
- ⑥ 徳田冬樹、本田光裕、奥村竜二、市川洋、グラフェン上への配向性 ZnO ナノロッドの直接合成、第 63 回応用物理学学会春季学術講演会、2016 年 3 月 21 日、東京工業大学大岡山キャンパス（東京都）
- ⑦ 奥村竜二、高田直也、大久保貴雅、近藤祐太、市川洋、グラフェン上への ZnO ナノロッドの直接成長、第 62 回応用物理学学会春季学術講演会、2015 年 3 月 14 日、東海大学（神奈川県平塚市）
- ⑧ 奥村竜二、高田直也、大久保貴雅、近藤祐太、市川洋、ZnO/graphene ナノ複合体の作製とその電気的特性、第 62 回応用物理学学会春季学術講演会、2015 年 3 月 14 日、東海大学（神奈川県平塚市）
- ⑨ Y. Ichikawa, Experiments for Fabrication of Various Structures using ZnO Nanorod, International Conference on Nano-Electronic Technology Devices and Materials, 2016 年 3 月 1 日、Shah Alam (Malaysia)
- ⑩ 奥村竜二、大久保貴雅、カリタ・ゴラップ、酒井智啓、種村眞幸、市川洋、グラフェン転写による ZnO ナノロッド上への電極作製、第 24 回日 MRS 年次大会、2014 年 12 月 11 日、横浜市開港記念会館（神奈川県横浜市）
- ⑪ 大久保貴雅、奥村竜二、カリタ・ゴラップ、酒井智啓、種村眞幸、市川洋、UV 照射による酸化グラフェンの作製とその特性、第 24 回日 MRS 年次大会、2014 年 12 月 11 日、横浜市開港記念会館（神奈川県横浜市）
- ⑫ 酒井智啓、近藤祐太、奥村竜二、矢野航、市川洋、シード層の状態が水熱合成 ZnO ナノロッドの成長に及ぼす影響、第 34 回表面科学学術講演会、2014 年 11 月 6 日、くにびきメッセ（島根県松江市）
- ⑬ 奥村竜二、大久保貴雅、カリタ・ゴラップ、酒井智啓、矢野航、種村眞幸、市川洋、ナノ構造 ZnO へのグラフェン転写、第 34 回表面科学学術講演会、2014 年 11 月 6 日、くにびきメッセ（島根県松江市）
- ⑭ R. Okumura, T. Okubo, Y. Ichikawa, Graphene transfer onto functional materials, Asian Symposium on Printing Technology 2014, 2014 年 10 月 8 日、Manila (Philippines)
- ⑮ Y. Kondo, T. Sakai, Q.-Y. Zhang, R. Yasuhara, N. Hiroshiba, Y. Ichikawa, Growth of aligned ZnO nanorods on soft material using physical and chemical processing, Asian Symposium on Printing Technology 2014, 2014 年 10 月 8 日、Manila (Philippines)

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://miturin01.wixsite.com/nanophotolab-nitech>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

市川 洋 (ICHIKAWA, Yo)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：10314072

(2) 研究分担者

市村 正也 (ICHIMURA, Masaya)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30203110

(3) 連携研究者

該当無し

(4) 研究協力者

該当無し