

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05103

研究課題名(和文) グラフェン・ZnOナノロッド融合体を用いたフレキシブルフォースセンサー

研究課題名(英文) Study on flexible force sensor composed of graphene and ZnO nanorods

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、グラフェン/ZnOナノロッド/グラフェンのサンドイッチ構造の作製である。この構造により、フレキシブルで高感度なフォースセンサーの実現が期待できる。そのためには、グラフェン上へのZnOナノロッド直接成長の最適化、サンドイッチ構造を完成させるためのZnOナノロッドとグラフェンシートの接合条件の確立にある。

本研究で得られた主な成果は、1) ZnOナノロッドの直接配向成長を決定するグラフェン状態の確認、2) 基体条件最適化によるグラフェンの均一化、3) 導電性高分子PEDOT:PSSを用いてZnOのナノロッドとグラフェンシートを接合させたサンドイッチ構造の完成にある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で、グラフェン/ZnOナノロッド/グラフェンのサンドイッチ構造を作ることができた。この構造体は、シリコンゴムなどの柔軟な材料で保持して、フレキシブルフォースセンサーにできる。ZnOナノロッドはフォースのみならず、ガスも検知できるので、人体や衣服に直接貼り付け、人体の動き、人体から発生する体臭・分泌液を検知できるフレキシブル多機能センサーへの応用が可能で、健康・福祉分野への貢献が見込まれる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is a well fabrication of a sandwich structure of graphene/ZnO nano-rods/graphene. The layered structure can be expected to realize a high sensitive force sensor with flexibility. To accomplish the purpose, the optimal conditions for bringing up ZnO nanorods on graphene and the binding method graphene sheet on ZnO nanorods were investigated. As for the main results in this study, 1) morphological condition of graphene for direct growth of ZnO nanorods could be found out, 2) uniform growth of graphene could be obtained by optimization of substrate condition, 3) the sandwich structure could be fabricated by using conducting polymer PEDOT:PSS for binding of ZnO nanorods and graphene sheet.

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 グラフェン フレキシブル フォースセンサー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

酸化亜鉛 (ZnO) は、半導体性、圧電性を有する透明の機能性材料で、青色・紫外発光素子、透明導電膜等への応用が期待され、その薄膜化・ナノ構造化研究¹⁾が精力的に行われてきた。申請者は、ZnO の一次元的ナノ構造・ナノロッドを低温・大面積合成が可能な水熱合成法で ZnO 薄膜状に配向成長できており、それをを用いたフォースセンサーで、市販の歪みゲージと同等以上の感度 (約 150mV/N) を得ていた。さらに、ZnO はその半導体性から、ガス吸着による抵抗変化から、ガスセンシングも可能で、表面積の大きいナノロッドを用いることで、高感度性も期待されていた。このように ZnO ナノロッドを用いると多機能センサーへの応用が期待されるが、配向性 ZnO ナノロッドを得るためには、基板としてサファイアなどの”固い”無機材料が用いられること、結晶性の ZnO 薄膜をシード層に用いるため、堆積時あるいは堆積後に 600 程度以上の加熱プロセスが必要であることから、高分子フィルム等の低融点材料を基板に用いることはできず、フレキシブルなフォースセンサー作製には無理があった。そこで、申請者は、高導電性、高透光性、高柔軟性で知られた二次元性物質であるグラフェン上への ZnO ナノロッドの成長を試み、水熱合成法で ZnO ナノロッドが、ほぼ成長することを見出し、フレキシブルセンサーの核にできるグラフェン/ZnO ナノロッド/グラフェンのサンドイッチ構造作製を構想し、本研究の申請に至った。

2. 研究の目的

本研究では、グラフェンシート上に ZnO ナノロッドを直接配向成長させ、ZnO ナノロッド (群) の先端にグラフェンシートを転写して、グラフェン/ZnO ナノロッド/グラフェンのサンドイッチ構造を作製してフォースセンサーを試作し、フォースセンシングへの有効性を実証することが目的である。そのために、

(1) グラフェン上への ZnO ナノロッド直接成長メカニズムの解明と条件最適化

グラフェン上への ZnO ナノロッドの直接成長は、グラフェンの欠陥が起因していることは確かであるが、グラフェン”シート”の厚み”、”欠陥の度合い”など直接成長が得られる条件の最適化ができていたとは言い難い。本研究で創成を目論むフレキシブルフォースセンサーの心臓部でもあるので、表面科学的な立場から、その成長メカニズムについてナノレベルから調べ、確固たる知見を得たい。

(2) フレキシブル高感度フォースセンサーの実現

グラフェン/ZnO ナノロッド/グラフェンのサンドイッチ構造を持ったフォースセンサーを試作し、グラフェン/ZnO ナノロッド、および ZnO ナノロッド/グラフェンの機械的・電気的接合を問題無く実現できる条件を見出し、素子を完成させる。

3. 研究の方法

グラフェンは、化学的気相成長 (CVD) 法で作製し、ZnO ナノロッドは水熱合成法で作製する。グラフェンは、基体もしくは ZnO ナノロッド上に転写し、グラフェン/ZnO ナノロッド/グラフェンのサンドイッチ構造を作り上げる。このサンドイッチ構造でフォースセンサーを試作し、センサーとしての有効性を実証するために、次の 2 項目を中心に実験を実施する。

(1) グラフェン上への ZnO ナノロッド直接成長メカニズムの解明と条件最適化

グラフェンを均一・大面積に作製し、ZnO ナノロッドがグラフェン上に直接配向成長する条件の最適化を行う。

(2) センサー素子の試作とプロセス最適化

半導体性 ZnO ナノロッドを用いたグラフェン/ZnO ナノロッド/グラフェンの積層構造を用いたフォースセンサーを試作し、接合性を検討し、プロセスの最適化を図る。

4. 研究成果

(1) 減圧 CVD によるグラフェン作製条件について

予備的な実験は、グラフェン原料としてカンファー（樟脳）等を用いた大気圧熱 CVD プロセスで行っていたが、基板上に作製されるグラフェンの均一性は高くなく、大面積化には不向きである。ZnO ナノロッドへの転写用、ナノロッドの基体用としてのグラフェンの均一・大面積化のため、減圧 CVD 装置の構築を行い、作製できたグラフェンに対して、ZnO ナノロッドの成長実験を行った。その結果、

1) メタン (CH₄)・水素 (H₂)・アルゴン (Ar) の混合ガスを用いて CVD 処理を行った。ガスの分圧比、成長温度・温度プロファイルを変えて実験を行い、水素の分圧比がグラフェン結晶の密度・形状・成長率を制御できる。Ar リッチの条件で単層グラフェンは作製できることがわかった。

2) グラフェンは、500 以下の酸素雰囲気では蒸発しないことが判明した。400 の酸素熱処理によるグラフェンの結晶性を調べたところ、炭素欠陥密度は、酸素雰囲気での熱処理時間で増やすことができることがわかった。

(2) グラフェン作製用基板について

CVD 実験条件を再確認した結果、基板そのものの選択に問題があることがわかった。当初は、厚さ数 10μm の銅 (Cu) 箔を基板として用いていたが、室温から 1000 の CVD プロセス温度変化で、波状あるいは巻き状に変形し、グラフェンの成長を不安定にしていることがわかった。そこで、高耐熱性基板の石英、サファイア基板上に Cu、チタン (Ti) 堆積後に Cu を薄膜堆積して、グラフェンの

CVD 成長を行った。グラフェンは、基板上への CVD 成長後、別の基板上に転写する必要があるが、Cu/Ti/高耐熱性基板では、Ti 層を酸などで溶かせグラフェンのみを剥離することが難しく、薄い Cu/高耐熱性基板でも同様に困難であった。Cu の膜厚を変えて実験を行った結果、10μm 程度の Cu 層を高耐熱性基板に用いた場合には、Cu 層を容易に溶かせることができ、グラフェンの剥離・転写できることがわかった。しかし、箔同様、薄膜でも CVD 処理時の Cu の蒸発により、グラフェンの均一性を損なわれていることが判明したことから、様々な

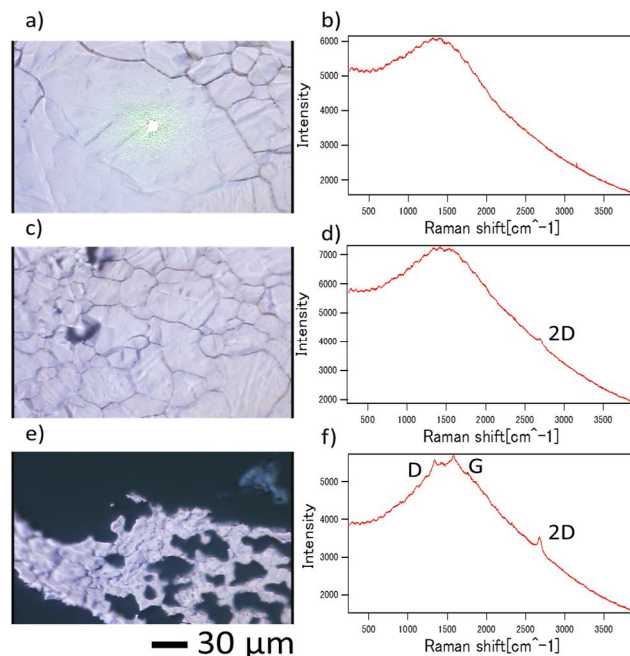


図1 CVD 処理後の Cu 薄膜表面光学顕微鏡観察像 (左列) とラマンスペクトル (右列) . a), b): アニール無し, c), d): 15 分アニール, e), f): 30 分アニール .

策を講じた。結果、CVD 処理前に、アニールを施すことで Cu の蒸発を抑制し、グラフェンを均一に成長させることができた。図 1 に、CVD 処理後の Cu 薄膜表面光学顕微鏡画像とラマンスペクトルを示す。CVD 処理前のアニール時間が増加させるにつれてグラフェンの G ピークと 2D ピークが見られるようになった。これは Cu 箔にグラフェンを作製した時よりもアニール時間を減らしたことにより、銅の結晶粒を形成は不十分と考えられるが、15 分アニールでは、Cu の蒸発も抑制できていた。アニール時間 30 分では、Cu の蒸発は確認されたので、厳密な最適化は必要と考えられる。

(3) グラフェンの構造制御

CVD グラフェンを石英等の基板に転写し、水熱合成法で ZnO ナノロッドの直接成長を試みた。グラフェンの炭素欠陥密度が、ZnO ナノロッドの成長に影響があることがわかったので、炭素欠陥密度の制御と、ZnO ナノロッド成長との関係を調べた。

グラフェンの炭素欠陥密度の制御は、管状炉を用いた大気圧での酸素 (O_2) 熱処理で行った。熱処理温度を 400 一定とし、

熱処理の時間を変化させることでグラフェンの結晶性に与える影響を探った。グラフェンは 2 層のグラフェンを用いた。実験では、石英基板上に転写したグラフェンをアルミナプレートの上に置き熱処理を行った。

図 2 に、2 層グラフェンの熱処理時間によるラマンスペクトル変化を示す。いずれのスペクトルにも 1350 cm^{-1} 付近にグラフェン上の炭素欠陥に由来する D ピーク、 1580 cm^{-1} 付近に G ピーク、 2700 cm^{-1} 付近に層数に起因する 2D ピークが確認できた。加熱時間を伸ばすことで、D ピークが増大し、一方の 2D ピークは減少することがわかった。図 3 には、図 2 のラマンスペクトルから求めたグラフェンの I_D/I_G と I_{2D}/I_G 結果変化をまとめた。 O_2 熱処理によって、グラフェンの炭素欠陥を制御が可能であることが分かった。

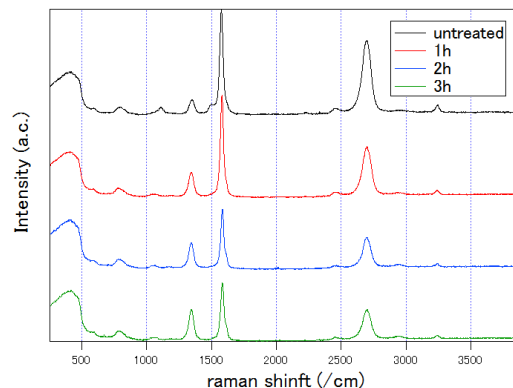


図2 400 $^{\circ}C$, O_2 熱処理時間による 2 層グラフェンのラマンスペクトル変化。

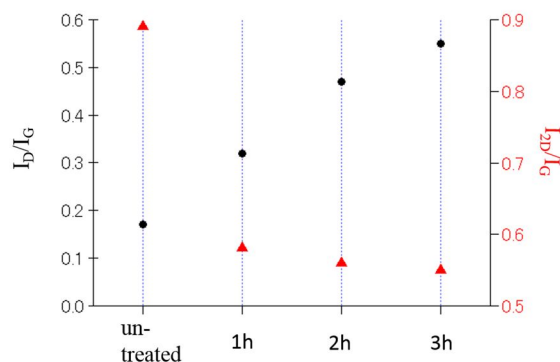


図3 図2結果の I_D/I_G , I_{2D}/I_G 分析。

(4) グラフェン上への ZnO ナノロッドの直接成長

ZnO ナノロッドは、90 $^{\circ}C$ -2h の水熱処理で合成した。ある程度欠陥のあるグラフェン上に、ZnO ナノロッドが直接配向成長することはわかったが、均一性・密度向上が重要な課題である。そこで、SEM 観察した画像をグラフィックソフト ImageJ で、ZnO ナノロッドの密度を定量的に決定した。

先の O₂ 熱処理を施したグラフェン上に水熱合成で成長させた ZnO ナノロッドの密度を調べた。グラフェン 20 μ m 四方に直接成長している ZnO ナノロッド本数の算定結果を図4に示す。ここでは、熱処理時間をグラフェンの欠陥密度 I_D/I_G に換算してある。グラフェン上の欠陥量が増加するに従って線形的に ZnO ナノロッドの本数が増加することが分かる。グラフェン上に直接成長する ZnO ナノロッドの本数を制御することが可能であることが分かった。

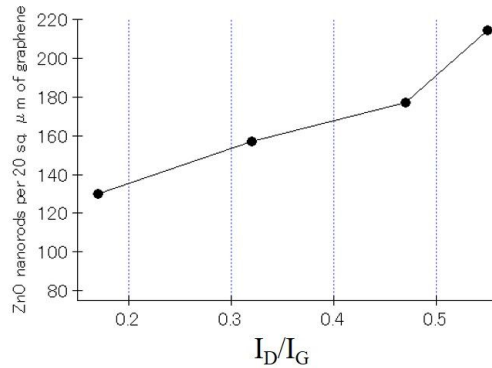


図4 I_D/I_G に対するグラフェン(20 μ m 四方)上に直接配向成長した ZnO ナノロッドの本数。

(5) グラフェン/ZnO ナノロッド/グラフェン構造の作製

半導体性の ZnO ナノロッドをグラフェン上に成長させ、ZnO ナノロッドにグラフェンを転写して、サンドイッチ構造を形成して、グラフェン/ZnO ナノロッドの接合性を評価した。上部・株グラフェン間の V-I 特性を測定したところ、測定箇所によるデータのバラツキも大きく、再現性も悪かった。これは、転写したグラフェンと ZnO ナノロッドの接合が不完全であることが原因と考えられる。様々な条件でグラフェン転写を試行し、水に分散した導電性高分子 PEDOT:PSS を接着剤としてグラフェンに塗布し、ZnO ナノロッドを押しつけたところ、十分に接着できることがわかった。V-I 特性測定では、非線形性と若干の整流性が再現性良く確認できた。挿入図の様に PEDOT:PSS は ZnO ナノロッド間に入り込み側面も覆っているものと考えられるが、半導体性の PEDOT:PSS と ZnO ナノロッドの接合特性が V-I 特性に表れているものと考えられる。申請者は、PEDOT:PSS を用いることで、グラフェンと ZnO ナノロッドの接着力が向上し、接着条件の最適化で V-I 特性の非線形性が強調され、センサーのより高感度化、ZnO ナノロッドに加え、PEDOT:PSS のガス吸着特性もセンシングに使えることなどが期待できると考えられる。

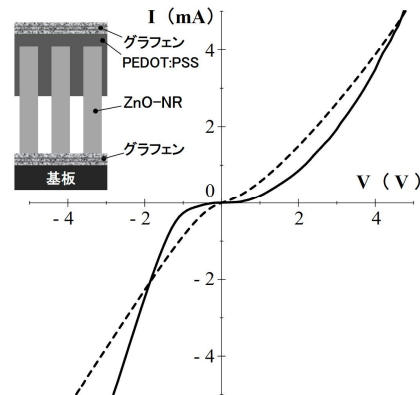


図5 PEDOT:PSS を使って ZnO ナノロッドをグラフェンと接合させた上下グラフェン間の V-I 特性(実線)。挿入図は素子の断面概略図、破線はグラフェンを ZnO ナノロッドに直接転写して測定した V-I 特性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 HONDA Mitsuhiro, ZHANG Qiyang, TATEYAMA Hiroki, ICHIKAWA Yo	4. 巻 126
2. 論文標題 Densely aligned ZnO nanoneedle arrays prepared via room temperature growth	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 367 ~ 371
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.17227	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhang Qiyang, Honda Mitsuhiro, Takayanagi Shinji, Ichikawa Yo	4. 巻 57
2. 論文標題 UV-laser-induced orientation of ZnO seed layer crystals for the growth of ZnO nanorods	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 070306 ~ 070306
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.57.070306	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Honda Mitsuhiro, Tokuda Fuyuki, Ichikawa Yo	4. 巻 56
2. 論文標題 Effects of carbon defects on ZnO nanorods directly grown on graphene	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 110306 ~ 110306
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.7567/JJAP.56.110306	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 11件）

1. 発表者名 M. Honda, K. Hizumi, Y. Saito and Y. Ichikawa
2. 発表標題 Efficient TiO ₂ photocatalysis with UV plasmonic nanostructures
3. 学会等名 SPIE Optics + Photonics 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Hizumi, M. Honda and Y. Ichikawa
2. 発表標題 UV plasmonic property of Al-Mg nanostructures
3. 学会等名 SPIE Optics + Photonics 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 デシムク・ラフル、本田光裕、安部功二、後藤敬典、高柳真司、堀尾吉巳、市川 洋
2. 発表標題 マグネトロンスパッタにより作製した酸化チタン薄膜の結晶構造及び光学・電子物性の評価
3. 学会等名 第80回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Honda, K. Hizumi, Y. Saito and Y. Ichikawa
2. 発表標題 UV Plasmonics for Photocatalysis
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Q. Zhang, M. Honda and Y. Ichikawa
2. 発表標題 Cu-Doped ZnS Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Liquid
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Deshmukh, M. Honda, T. Ochiai, Y. Ichikawa
2. 発表標題 Anatase TiO ₂ Thin Film Photocatalyst Prepared by RF-magnetron Sputtering
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Yamada, K. Zengame, T. Hikosaka, S. Iwata, M. Honda and Y. Ichikawa
2. 発表標題 Mist-CVD growth of ZnO films with different spraying configuration
3. 学会等名 755th International Conference on Nanoscience, Nanotechnology and Advanced Materials (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Oya, Sanusi, R. Deshmukh, M. Honda, Y. Horio and Y. Ichikawa
2. 発表標題 ZnO nanostructure growth via liquid phase deposition (LPD)
3. 学会等名 755th International Conference on Nanoscience, Nanotechnology and Advanced Materials (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Honda, K. Hizumi, Y. Saito and Y. Ichikawa
2. 発表標題 UV plasmonic enhancement for TiO ₂ photocatalysis
3. 学会等名 755th International Conference on Nanoscience, Nanotechnology and Advanced Materials (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高柳真司、堀場靖央、本田光裕、市川 洋
2. 発表標題 スパッタ成膜中のイオン照射に基づく酸化物薄膜の結晶配向制御
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Qiyang Zhang、Mitsuhiro Honda、Yo Ichikawa
2. 発表標題 ZnO nanorod arrays with sharp tips for the enhancement of electroluminescence
3. 学会等名 Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takahiro Hirano、Qiyang Zhang、Shinji Takayanagi、Mitsuhiro Honda、Yo Ichikawa
2. 発表標題 Optical band gap of Cu-Zn-O films using RF magnetron sputtering
3. 学会等名 Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 張栖岩、本田光裕、市川洋
2. 発表標題 UVレーザー照射したシード層上へのZnOナノロッド成長
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Q. Zhang, Y. Horiba, M. Honda, S. Takayanagi and Y. Ichikawa
2. 発表標題 UV-laser irradiation effect on the ZnO seed layer for weel-aligned ZnO nanorods growth
3. 学会等名 9th International Conference on Nanoscience & Nanotechnology 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 張栖岩、本田光裕、市川洋、佐藤利文
2. 発表標題 先端先鋭化したZnOナノロッドを用いた分散型無機ELの発光強度の向上
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	本田 光裕 (Honda Mitsuhiro) (50749504)	名古屋工業大学・工学研究科・助教 (13903)	