

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21656023

研究課題名（和文） ナノ・ロッドZnOを核とした高効率piezo発電素子の創製

研究課題名（英文） High efficient piezoelectric device using ZnO nanorods

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

研究成果の概要（和文）：本研究では、配向性の酸化亜鉛（ZnO）ナノ・ロッド群、カーボン・ナノ構造体を基本構造にしたpiezo発電素子を着想し、研究を行ってきた。明確なZnOナノ・ロッドの正piezo効果は確認されなかったが、piezo抵抗効果は確認された。また配向性のカーボン系ナノ構造体として、配向性カーボン・ナノ・フレイクを作製でき、その生成条件を見いだすことができた。電極用導電性高分子とZnOナノロッドの接合技術を新たに考案できた。

研究成果の概要（英文）：Study on a new piezoelectric device using ZnO nanorods and carbon nanostructures was carried out. However a clear piezoelectricity could not be observed, piezo-resistivities could be successfully observed from highly oriented ZnO nanorods with semiconducting properties. On the other hand, oriented carbon nano-flakes could be prepared on substrates by sputtering technique. It is necessary to interpose nanorods or carbon nanostructures by electrodes to realize the piezoelectric device. In this study, the new technique of jointing nanorods with conducting polymer could be developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	600,000	0	600,000
2010年度	1,000,000	0	1,000,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	2,400,000	240,000	2,640,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学一般

キーワード：ナノロッド、酸化亜鉛、piezo発電

1. 研究開始当初の背景

背景：ナノ構造酸化亜鉛（ZnO）の研究の進展にともない、単一ナノ・ワイヤーでの正圧電効果が確認され、我々の研究においても、水熱合成から、ZnOナノ・ロッドが100℃以下の低温で得られることを見出した。加えて、カーボン・ナノ・チューブ（CNT）の配向成長にも、成功していた。

動機：上記研究動向、および我々の成果を元に、ZnOナノ・ロッドからの正piezo効果による発電、弾性に優れたCNTにはスプリング機能を期待して、申請課題の着想に至った。すなわち、配向性のZnOナノ・ロッド群とCNT群を基板上に集積形成して素子を構成し、ロッドの長手方向への力の印加によりpiezo発電を行い、CNTが、収縮したZnOナノ・ロッドの復元を助けることで、繰り返し発電で

の電力取り出しに効力発揮を期待した。

## 2. 研究の目的

(1) 素子作製プロセス技術の確立：ZnO ナノ・ロッドおよびカーボン・ナノ構造の配向形成、これらナノ構造から電気信号を取り出すための電極形成を中心としたプロセス要素技術を確立すること。

(2) ピエゾ発電素子作製と原理実証実験：素子を実際に作製し、技術的課題を抽出するとともに、原理を実証すること。

## 3. 研究の方法

(1) 配向性 ZnO ナノ・ロッドの作製技術の確立：ナノ・ロッドの低温成長が可能な水熱合成法における、配向性、成長密度、導電性（絶縁性および半導体性）の最適条件を求める。具体的には、ZnO ナノ・ロッドの配向成長に必要な基板上への ZnO 薄膜の堆積条件、水熱合成条件、水熱実験に用いる原料を変えて実験を行った。

(2) ZnO ナノ・ロッドおよびカーボン・ナノ構造への電極形成プロセス技術の確立：ZnO ナノ・ロッドからのピエゾ発電、ピエゾ抵抗変化信号を取り出すため、またカーボン・ナノ構造体が通電しつつ、ZnO ナノ・ロッドの伸縮を機械的に助けるためには、これらナノ構造体を機械的に強固に挟み込むよう電極を構成することが必要である。電極とナノ構造体を強固に接合するために、電極材料、形成条件、ナノ構造の形態を検討しながら実験を行った。

(3) ピエゾ効果の原理実証実験：素子構造が形成された上での実験になるが、絶縁性（誘電性）ZnO ナノ・ロッドについての正ピエゾ効果、半導体性 ZnO ナノ・ロッドについてのピエゾ抵抗変化を、印加するフォース状態を変えながら調べ、データを集めて実験を行った。

## 4. 研究成果

(1) 配向性 ZnO ナノ・ロッドの作製と正ピエゾ効果：水熱合成法により、反応温度 100°C 以下の低温で、配向性の高い ZnO ナノ・ロッドを作製することができた（図 1）。しかしながら、期待したナノ・ロッドからの正ピエゾ効果による発電確認できなかった。ナノ・ロッド群の微細構造を TEM 観察により調べた結果、極めて緻密にナノ・ロッドが成長していることがわかった（図 2）。ナノ・ロッド

の配向密度が高く、ロッドの長手方向に対するフォース印加に対して、ロッドの短手方向への伸縮、あるいは屈曲の余裕が無く、有効に正ピエゾ現象が発現し難い状況を生み出したのではと考えている。ロッドの配向性、形状は、水熱合成前に基板に堆積する ZnO 薄膜の作製条件に強く依存することがわかった。高周波マグネトロンスパッタ法、レーザーアブレーション法、ディップコート法による薄膜作製を試みた。結果、膜厚数 10nm の結晶性が高く、表面平坦性の高い膜が、成長するロッドの配向性、均一性に有利であることがわかった。

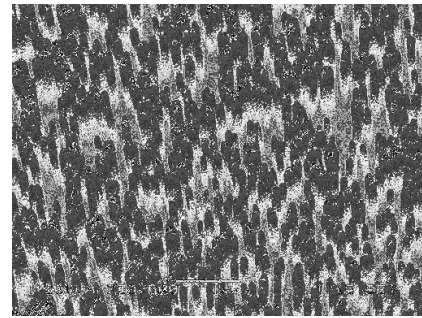


図 1

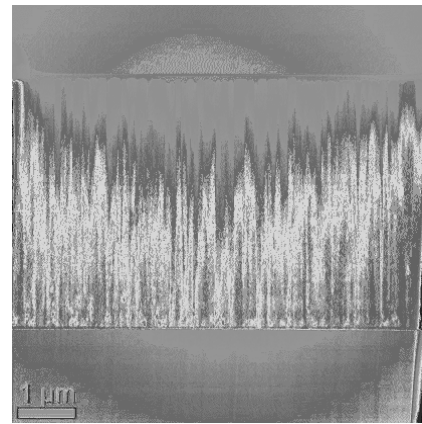


図 2

(2) ZnO ナノ・ロッドへの in-situ ドーピング：前記水熱合成実験は、硝酸亜鉛、水酸化ナトリウムから成る水溶液を用いて行った。ZnO の n 型半導体化には、通常 Al、Ga のドーピングで行われるが、硝酸アルミニウム、硝酸ガリウムを用いたときに、ロッドの半導体化が行えることがわかった。両元素について、Zn の 5% までのドーピングが行えたが、Zn に比べてイオン半径の小さい Al では、イオン半径の近い Ga をドーピングした場合（図 3）に比べて、ロッドが細くなる傾向が確認された（図 4）。また、ZnO ナノ・ロッド群の長手方向にフォース印加し、そのときの抵抗変化を調べたところ、接触圧 10~50gf/mm<sup>2</sup> の範囲で

線形的に抵抗が変化するピエゾ抵抗変化を確認した(図5)。Gaをドーブした場合にも、ほぼ同様な結果が得られた。この線形変化は、フォースセンサーへの応用が期待される。

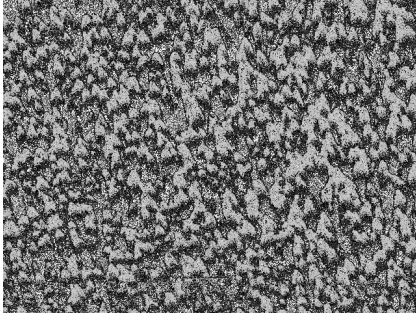


図3

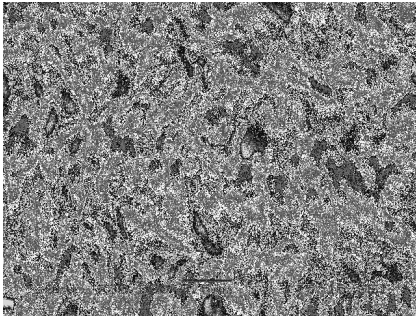


図4

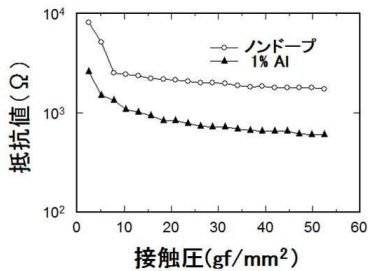
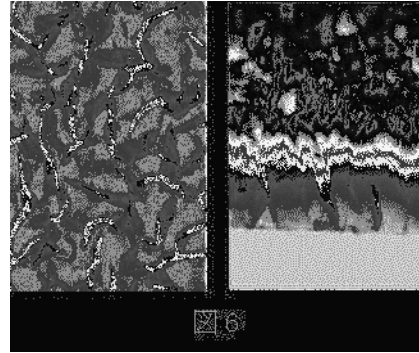


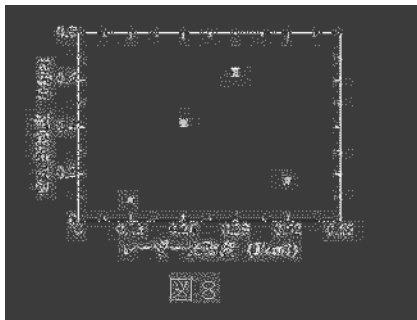
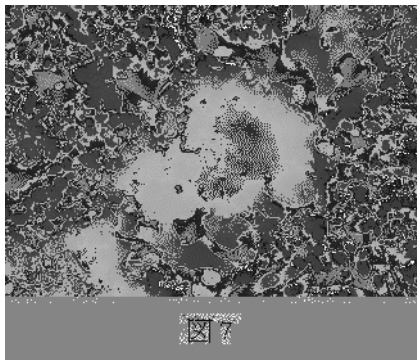
図5

(3) 配向性カーボン・ナノ・フレイクの成長：種々カーボン・ナノ構造体について、配向成長について調べた。その結果、多層のグラフェン・シートからなるカーボン・ナノ・フレイクがスパッタ法で、配向成長できることがわかった。グラシーカーボンをターゲットに用い、Arとメタンの混合ガス雰囲気中(10~20Pa)で高周波マグネトロンスパッタを行うことで、様々な基板の上に、配向性カーボン・ナノ・フレイクを成長させることができた。図6は、シリコン基板上に成長したカーボン・ナノ・フレイクの平面(左図)、断面(右図)SEM観察像である。このような配向性のナノ構造は、基板温度が600~700℃の狭い範囲でしか得ることができず、グラフェン

の成長温度(結晶化温度)に、強く依存していることが示唆された。



(4) ZnO ナノ・ロッドと電極の溶着：ZnO ナノ・ロッドの長手方向からの電気信号取り出しについては、下地基板をITOガラス、Ptコートガラスを選ぶことで、下部電極は確保される。しかしながら、上部電極は、機械的強度を確保されるよう強固に接合される必要がある。まず、我々は、赤外線ランプを用いた線状加熱によるAl箔のロッドへの溶着、酸系およびアルカリ系溶剤を用いた金属箔とロッドの接合などを試みたが、金属箔(上部電極)においては、十分な機械的強度を持ってナノ・ロッドに接合することはできなかった。そこで、上部電極材として、柔軟な形状を持つ導電性高分子を検討し、導電性高分子とナノ・ロッドの接合実験を行った。加熱接合、薬剤による熔融接合等を試したが、紫外線レーザー・パルス光を用いることで、強固に、しかも所望の箇所を接合できることがわかった。実験は、イオン性導電高分子として広く使われているデュポン社ナフィオン117を上部電極材として用いた。配向成長したZnO ナノ・ロッド群の上に、ナフィオン117フィルム(膜厚0.1mm)を敷き、ナフィオン側からNd:YAGレーザーの第三高調波・波長355nmのパルス光(パルス幅8ns、繰り返し周波数10Hz)を照射することで、接合することができた。ナフィオン117の光学的バンドギャップは7.29eV(換算波長170nm)であり、波長355nmの紫外光は透過する。一方、ZnO単結晶のそれは3.37eV(換算波長368nm)であるが、ナノ・ロッドの先端では、レーザー・パルス光の電界集中が起こり、ロッド先端が熔融することを確認している(図7)。この効果により、ナフィオンフィルムとロッドの界面で溶着が起こった、すなわちナノ・ロッド固有の特性によるものと考えられる。図8は、照射レーザー強度(照射時間1s)に対するロッド群に溶着されたナフィオンフィルムの剪断力測定結果を示す。このように、十分な機械的強度をもって、ナフィオンフィルムがロッドに溶着(接合)されていることがわかる。



(5) 以上のように、正ピエゾ効果の発現を確認することはできなかったが、得られた成果は、ナノ構造体を使った圧電素子に必要な要素技術に発展する可能性が高い。水熱合成法による ZnO ナノロッドの作製技術は、低温・大量合成法へと繋がる可能性が高く、また Al, Ga が 5%までドーピングができた事実は、バルクで固溶限界が 3%程度であったことを考えると、新しいドーピング方法創成が期待される。ピエゾ抵抗効果が確認されたことは、水熱合成法が低温・大量（大面積）合成が可能な手法であることと考え合わせると、フレキシブルなフォースセンシング機能を持った構造物（例えば、接触検知機能を持った車のバンパー）への応用が期待される。ZnO ナノ・ロッドと高分子（イオン導電性のナフィオン）との接合は、従来、メッキ法により数 10 ミクロンの厚みの金属を使っていた電極形成法を、さらに薄く、高効率の高分子膜の電極形成法、セラミックスと高分子の接合法に発展することが可能であり、生体材料分野等への展開が期待される。

##### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 1 件）

- ①H. Takeuchi, H. Ito, K. Nojiri, S. Ono

and Y. Ichikawa

Piezoresistance of Ga doped ZnO nanorods grown by hydrothermal deposition, Transact. Mater. Res. Soc. Jpn., 査読有、Vol. 35、2010、175-176

〔学会発表〕（計 11 件）

- ①伊藤太志、レーザーパルス光を用いた Nafion フィルムと ZnO ナノロッドの溶着、平成 23 年度電気関係学会東海支部連合大会、2011 年 9 月 26 日、三重大学
- ②壁谷裕樹、電気化学堆積法による ZnO ナノ構造の作製及び評価、平成 23 年度電気関係学会東海支部連合大会、2011 年 9 月 26 日、三重大学
- ③早矢仕佳史、水熱合成法によるソフトマテリアル上への ZnO ナノロッドの形成、平成 23 年度電気関係学会東海支部連合大会、2011 年 9 月 26 日、三重大学
- ④島田賢、ZnO ナノロッドへの Nafion フィルムのレーザー溶着、2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会、2011 年 9 月 2 日、山形大学
- ⑤伊藤広顕、水熱合成法による PDMS 膜上への ZnO ナノロッドの作製、2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会、2011 年 9 月 2 日、山形大学
- ⑥平松沙奈恵、水熱合成 ZnO ナノロッドの先端先鋭化、第 10 回日本表面科学会中部支部学術講演会、2010 年 12 月 18 日、名古屋工業大学
- ⑦H. Takeuchi, Growth and piezoresistive properties of Al doped ZnO nanorods synthesized by hydrothermal method, 20th Academic Symposium of MRS-Japan 2010、2010 年 12 月 20 日、横浜開港記念館
- ⑧伊藤広顕、水熱合成法による ZnO ナノロッドの作製とその先端先鋭化、2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会、2010 年 9 月 17 日、長崎大学
- ⑨竹内宏樹、水熱合成 ZnO ナノロッドへの Al ドーピングとピエゾ抵抗特性、2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会、2010 年 9 月 16 日、長崎大学
- ⑩伊藤広顕、水熱合成 Ga:ZnO ナノロッド群のピエゾ抵抗測定、第 9 回日本表面科学会中部支部学術講演会、2009 年 12 月 19 日、名古屋工業大学
- ⑪H. Takeuchi, Piezoresistance of Ga doped ZnO nanorods grown by hydrothermal synthesis, 2009 年 12 月 17 日、横浜開港記念館

〔図書〕（計 0 件）

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ

<http://thinfilm.web.nitech.ac.jp/>

## 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

小野 晋吾 (ONO SHINGO)  
名古屋工業大学・大学院工学研究科  
・准教授  
研究者番号：40370126

### (3) 連携研究者

杉山 勝 (SUGIYAMA MASARU)  
名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：20110257

