

一般セッション(口頭講演) | 17 ナノカーボン・二次元材料：17.1 カーボンナノチューブ，他のナノカーボン材料

2024年9月16日(月) 9:00 ~ 12:00 会場 A31 (朱鷺メッセ3F)

## [16a-A31-1~11] 17.1 カーボンナノチューブ，他のナノカーボン材料

井上 翼(静大)

9:00 ~ 9:15

[16a-A31-1]

AI支援によるカーボンナノチューブ・ナノカンチレバーの効率的な作製

○田所 幸浩<sup>1</sup>、舟山 啓太<sup>1</sup>、河野 圭祐<sup>1</sup>、三浦 篤<sup>1</sup>、廣谷 潤<sup>2</sup>、大野 雄高<sup>2</sup>、田中 宏哉<sup>1</sup> (1.豊田中研、2.名大)

9:15 ~ 9:30

[16a-A31-2]

カーボンナノチューブの負性容量

○平岡 圭太<sup>1</sup>、谷岡 優樹<sup>1</sup>、松尾 海飛<sup>1</sup>、白石 真弥<sup>1</sup>、孫 勇<sup>1</sup> (1.九工大工)

9:30 ~ 9:45

[16a-A31-3]

カーボンナノチューブ不揮発性メモリ素子におけるCNT潰れ構造の諸物性

○森本 崇宏<sup>1</sup>、山田 貴壽<sup>1</sup>、藤井 香里<sup>1</sup>、小橋 和文<sup>1</sup> (1.産総研)

9:45 ~ 10:00

[16a-A31-4]

コイルのない2抵抗構造の平面型インダクタの開発

○(M2)安永 光<sup>1</sup>、酒井 啓之<sup>1</sup>、白石 真弥<sup>1</sup>、孫 勇<sup>1</sup> (1.九工大工)

10:00 ~ 10:15

[16a-A31-5]

デバイス作製プロセスによるカーボンナノチューブへの影響：ラマンスペクトルにおけるG/D比の変化

○内山 晴貴<sup>1</sup>、武藤 大<sup>1</sup>、片浦 弘道<sup>2</sup>、大野 雄高<sup>1,3</sup> (1.名大工、2.産総研、3.名大未来研)

10:15 ~ 10:30

[16a-A31-6]

ポリマー配向を利用したカーボンマイクロコイルのらせん軸配向

○中島 悠輔<sup>1</sup>、望月 那生<sup>1</sup>、古川 怜<sup>1</sup> (1.電気通信大学)

10:45 ~ 11:00

[16a-A31-7]

カーボンナノチューブ複合紙を用いたガスセンサの金属粒子添加による応答性評価

○久保 峻太郎<sup>1</sup>、新井 皓也<sup>2</sup>、大矢 剛嗣<sup>1,3</sup> (1.横国大院理工、2.三菱マテリアル、3.横国大 IMS)

11:00 ~ 11:15

[16a-A31-8]

半導体型CNTネットワークを用いたMEMSボロメータの低周波雑音特性

○田中 朋<sup>1,2</sup>、佐野 雅彦<sup>1</sup>、野口 将高<sup>1,2</sup>、宮崎 孝<sup>1,2</sup>、宮本 俊江<sup>1,2</sup>、金折 恵<sup>2</sup>、弓削 亮太<sup>1,2</sup> (1.日本電気、2.産総研)

11:15 ~ 11:30

[16a-A31-9]

n型化CNT複合紙を用いた色素増感太陽電池紙の性能向上検討

○清水 千寛<sup>1</sup>、大矢 剛嗣<sup>1,2</sup> (1.横国大院理工、2.横国大 IMS)

---

11:30 ~ 11:45

[16a-A31-10]

カーボンナノチューブ/グラフェンナノリボンネットワークのリザーバーコンピューティングへの応用

○(M2)古賀 優人<sup>1</sup>、宇佐美 雄生<sup>1,2</sup>、田中 啓文<sup>1,2</sup> (1.九工大生命体工、2.九工大Neumorphセンター)

---

11:45 ~ 12:00

[16a-A31-11]

カーボンナノチューブ複合紙を用いた蒸散型熱電発電紙の吸水性制御による性能向上検討

○館 和英<sup>1</sup>、新井 皓也<sup>2</sup>、大矢 剛嗣<sup>1,3</sup> (1.横国大理工、2.三菱マテリアル、3.横国大 IMS)

---

# AI 支援によるカーボンナノチューブ・ナノカンチレバーの効率的な作製

## Efficient AI-Assisted Fabrication of Carbon Nanotube-Based Nanocantilever

豊田中研<sup>1</sup>, 名大<sup>2</sup> ◦田所 幸浩<sup>1</sup>, 舟山 啓太<sup>1</sup>, 河野 圭祐<sup>1</sup>, 三浦 篤<sup>1</sup>, 廣谷 潤<sup>2</sup>, 大野 雄高<sup>2</sup>,  
田中 宏哉<sup>1</sup>

Toyota Central R&D Labs, Inc.<sup>1</sup>, Nagoya Univ.<sup>2</sup>, ◦Yukihiro Tadokoro<sup>1</sup>, Keita Funayama<sup>1</sup>, Keisuke  
Kawano<sup>1</sup>, Atsushi Miura<sup>1</sup>, Jun Hirotsu<sup>2</sup>, Yutaka Ohno<sup>2</sup>, Hiroya Tanaka<sup>1</sup>

E-mail: y.tadokoro@ieee.org

カーボンナノチューブ (CNT) から構築されたナノスケールのカンチレバー (ナノカンチレバー) は、基礎科学分野やセンシング応用などで従来より大きな注目を浴びている。しかし、従来の製造技術では、カンチレバーを形成するために必要な電極の配置や単一 CNT の精密観察などで膨大な手間と時間が必要となっている。

そこで本研究では、多数の CNT ベースのナノカンチレバーを効率的に製造するため、AI を用いた作成方法を提案する[1]。深層学習アルゴリズムを使用して基板上にランダムに配置された単一の CNT を SEM 画像より識別し、その正確な位置を測定する。これを基に単一 CNT それぞれに対してナノカンチレバーを形成するための電極位置 (x, y 座標及び角度) を算出する。この位置情報を用いて、EB 描画による電極形成の際に必要な CAD 図面を自動的に作成する。

この提案手法を用いて作製実験にトライした。まず、深層学習アルゴリズムとして Faster R-CNN[2]を使用し、学習モデルの訓練データとして 2080 個の単一 CNT を含む 1404 個の SEM 画像を準備した。モデルの学習を行った後に提案手法による作製実験を実施したところ、単一 CNT の認識から CAD 図面作成までの一連のプロセスがわずか 2 秒で完了した。これは、手動で行う際に必要な時間：約 12 時間に対して大幅に短縮された結果である。また、単一 CNT の測定誤差は認識された CNT の 90% で 200 nm となり、電極サイズ (幅 300nm、長さ 1 $\mu$ m) に十分収まるものである。その結果、1 回の作製プロセスで 34 個以上のナノカンチレバーの製造に成功した。

この高い精度と効率は、低電圧で出力電流を生成できる CNT ベースのナノカンチレバーを使用した大量のフィールドエミッタの開発に貢献し、先進的なセンシングや IoT デバイスの設計と実装[3]に新しい可能性を開くものである。

- [1] Y. Tadokoro, K. Funayama, K. Kawano et al. Artificial-intelligence-assisted mass fabrication of nanocantilevers from randomly positioned single carbon nanotubes. *Microsyst. Nanoeng.* **9**, 32 (2023)
- [2] S. Ren, K. He, R. Girshick, et al. Faster R-CNN: Towards real-time object detection with region proposal networks. In *Advances in Neural Information Processing System* (2015)
- [3] S. Ren, K. He, R. Girshick, et al. Faster R-CNN: Towards real-time object detection with region proposal networks. In *Advances in Neural Information Processing System* (2015)

## カーボンナノチューブの負性容量

### Negative capacitance of MWCNT pellet

九工大工, °(M2) 平岡 圭太, 谷岡 優樹, 松尾 海飛, 白石 真弥, 孫 勇

Kyushu Inst Univ., °Keita Hiraoka, Yuki Tanioka, Kaito Matsuo, Masaya Shiraishi, and Yong Sun

E-mail: hiraoka.keita155@mail.kyutech.jp

**[緒言]** コンデンサの薄型化に頼らずに静電容量を増大させ、トランジスタの高性能化を図るなどの応用が期待できることから、負性容量現象に注目した。本研究では、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)の電気的特性の調査および負性容量の発生原理の探求を目的として実験を行った。

#### [実験方法]

多層カーボンナノチューブ粉末をプレスし、ペレット試料を製作した。試料の片面に導電性接着剤のついた Al 電極を付けてチャンバー内に入れ、Cu 電極を上から被せた。Figure 1 はチャンバー内部の試料設置の模式図である。上側の Cu 電極にはネジが取り付けられており、CNT と Cu 間の距離を縮めることができる。大気中および真空中で CNT-Cu 間距離、交流周波数、交流振幅及び直流バイアスを変化させながら容量の測定を行った。

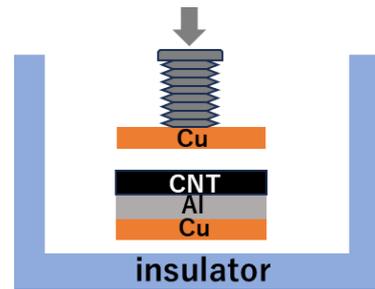


Figure 1 チャンバー内部の模式図

#### [結果と考察]

大気中と真空中で比較した結果、真空中の方が大きな負性容量を示した。figure2 は真空中において CNT-Cu 間距離、交流周波数および直流バイアスを変化させた際の容量を示した三次元グラフである(交流振幅 1.7V)。この結果から、負性容量の発生は交流周波数、CNT-Cu 間距離に大きく依存することがわかった。これらのことから、トンネル電流が発生しやすい条件において大きな負性容量を示しており、負性容量の発生にはト

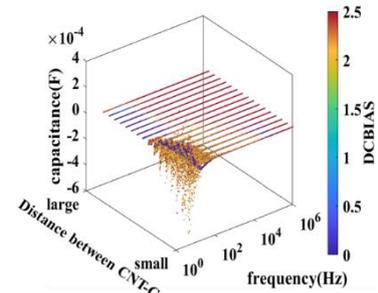


Figure 2 振幅 1.7V における容量

ンネル電流が寄与していると考えられる。また、交流振幅 1.7V における時定数を調査した結果、高周期側、すなわち低周波数側でより大きな時定数を示した。すなわち、低周波数領域において大きな時定数によって持続時間の長いトンネル電流が発生しており、このことから低周波数領域における負性容量発生はトンネル電流によるものであると考察した。

#### [結論]

真空中、低周波数領域において負性容量が観測された。電極間距離が小さいほど顕著にみられ、交流振幅や直流バイアスにも依存した。つまり、これらのパラメータを変えることで負性容量の発生やその大きさを制御できる可能性がある。さらに時定数を調査した結果、低周波数領域において時定数が大きくなっており、持続時間の長いトンネル電流が発生していることがわかった。以上の結果から、トンネル電流の存在が負性容量発生メカニズムに関わっていると考えられる。

#### [参考文献]

(1) Yong Sun, Kenta Kirimoto, Hayami Hattori, Yuto Kitamura, Enda Fan, and Koichi Onishi: Electric field and oxygen concentration-dependent transport properties of nano-graphene oxide, J. Appl. Phys. vol. 9, 095010 (2019)

カーボンナノチューブ不揮発性メモリ素子における CNT 潰れ構造の諸物性  
Physical and electrical properties of collapsed carbon nanotubes inside nonvolatile  
memory resistors

産総研<sup>1</sup>

○森本崇宏<sup>1</sup>、山田貴壽<sup>1</sup>、藤井香里<sup>1</sup>、小橋和文<sup>1</sup>

AIST<sup>1</sup>

○Takahiro Morimoto<sup>1</sup>, Takatoshi Yamada<sup>1</sup>, Kaori Fujii<sup>1</sup>, Kazufumi Kobashi<sup>1</sup>,

E-mail: t-morimoto@aist.go.jp

カーボンナノチューブ (CNT) を用いた不揮発性メモリ素子 (CRAM) [1,2]は、メモリとしての高い基本特性 (不揮発性・高速書き込み性・高書き込み耐性・高い情報保持力) と商用化への高いポテンシャル (低コスト性・スケール性・既存半導体プロセスとの適応性) も備えた、抵抗変化型の次世代メモリ素子である。一方で、CRAM の抵抗変化時の物理機構や、電極/CNT 界面の挙動など、未解明な部分も多く残されており、特性向上に向けた設計指針を明確にするためにも、動作メカニズムの解明が求められている。前回 (第 71 回春季学術講演会) 応用物理学会[3]において、我々はこの CRAM 素子における基本構造が、CNT が潰れてスタック・バンドル化した構造であることを報告した。本講演では、これら CNT 潰れ構造が示す諸物性、特に特異な電気伝導特性を中心に報告を行う予定で有る。

図 1 (a)は CRAM 素子の基本構造である、円筒構造が潰れ扁平し積層した CNT の TEM 像である。これまで報告が有るように、CNT が扁平する事で金属的な CNT においても数十 meV 程度のエネルギーギャップが開くなど、潰れたことによる伝導特性の変化は CRAM の特性を理解するうえで重要なポイントとなって来る。そこで、単一の CNT 潰れバンドル構造の電気特性を評価する為に、SEM 観察下でのプロービングによる電気特性評価を試みた。IV 特性を繰り返し測定する事で、CRAM 素子における CNT 潰れバンドル構造は抵抗の不可逆的な低下と、線形の金属的な変化を示すことが明らかとなった。本講演では様々な CNT 種や処理条件との比較を示すとともに、CRAM 素子動作との関係性についても議論を行う予定である。この成果は、国立研究開発法人新

エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業 (JPNP21029) の結果得られたものです。

[1] D. C. Gilmer et al., *Nanotechnology*, 29, 134003 (2018)

[2] K. Hata, *NT23*, p103 (2023). [3]

森本崇宏 他, 22p-32A-8 (2024)

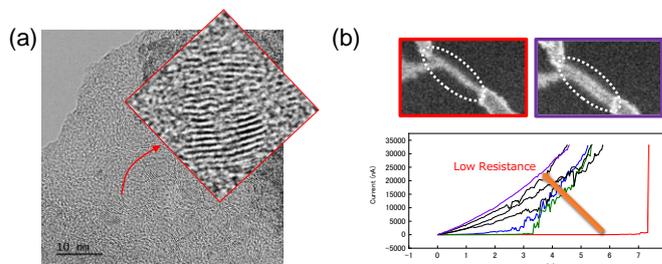


図 1 . (a) TEM image of the collapsed and stacked CNTs inside the CRAM. (b) SEM and IV characteristics for individual bundled collapsed CNT. The IV curves showed an apparent change in lower resistance and metallic-like behaviors.

## コイルのない2抵抗構造の平面型インダクタの開発

### Development of planar inductor with two-resistor structure without coil

九工大工, °(M2)安永 光、酒井 啓行、白石 真弥、孫 勇

Kyushu Inst., °Hikaru Yasunaga, Hiroyuki Sakai, Masaya Shiraishi, and Yong Sun

E-mail: yasunaga.hikaru361@mail.kyutech.jp

#### 1. 緒言

電流が抵抗を通過する際、電子の移動速度が低下することにより抵抗の両端に電荷が蓄積し容量が形成される。微分電流 $dV/dR$ がオーム電流 $V/R$ より小さい場合、容量は正になる。逆に、オーム電流が大きい場合、容量は負になると考えられる。本研究では、負の微分抵抗を持つ多層カーボンナノチューブ(MWCNT)の利用に加え、2抵抗MWCNT/MWCNT構造の界面に空間を作り、トンネル電流を発生させることで微分電流 $dV/dR$ を増加させ、この2抵抗構造の容量及びインダクタンス特性について調査した。

#### 2. 実験方法

MWCNT粉末をプレスしペレットに成型、その後ペレットの片面にカーボン系粘着剤の付いたアルミ電極を貼り付けた。同一条件下で二つのペレットを作製し真空チャンバーに入れ、MWCNTペレットが向かい合うように2抵抗構造を形成した。また、ネジを使い二つの抵抗間の距離( $d$ )を縮め接触面積を増加させながら、インピーダンスアナライザを用いて測定を行った。

#### 3. 結果と考察

図1(a)に直流バイアス及び交流振幅を2.5Vに固定した場合の、異なる $d$ における容量の周波数依存性を示す。図中のカラーバーは測定回数を表している。周波数が $10^4$  Hz以下の低周波領域では、 $d$ が大きい場合容量は正になり、小さい場合は負になった。 $d$ が小さい時、トンネル電流により抵抗 $R$ が減少し、 $dV/dR > V/R$ を満たしたため負性容量が発生したと考えられる。また、図1(b)に直流バイアス0V、AC振幅1~5Vにおけるインダクタンスの周波数依存性を示す。100 Hz以下の領域では $10^{-4}$  H、それ以上では $10^{-8}$  Hのインダクタンスが得られた。この結果より、コイルのない平面型インダクタの可能性が示唆された。

#### 4. 結論

2抵抗構造によりキャパシタが形成され、その容量値は2抵抗の界面構造と印加バイアスを変えることで、正から負まで変化させることができた。負性容量の生成には、2抵抗を通過する微分電流がオーム電流より大きくなければならず、トンネル電流の導入によりこれを実現することができた。また、負性容量はインダクタンスの存在を意味し、コイルのない平面型インダクタデバイスの実現が期待される。

参考文献 R. H. Fowler and L. W. Nordheim, Proc. R. Soc. Lond. A 119, 173 (1928).

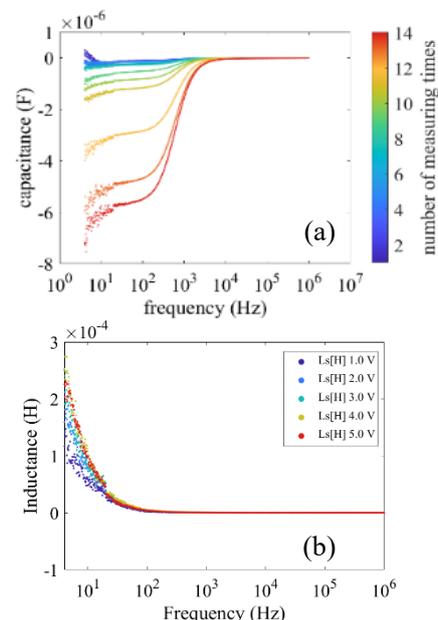


図1. 各抵抗間距離及びDCバイアスにおける容量(a)とインダクタンス(b)の周波数依存性

## デバイス作製プロセスによるカーボンナノチューブへの影響： ラマンスペクトルにおける G/D 比の変化

The influence of device fabrication process on the carbon nanotubes:  
changes in G/D ratio in Raman spectra

名大工<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>, 名大未来研<sup>2</sup> ◯内山 晴貴<sup>1</sup>, 武藤 大<sup>1</sup>, 片浦 弘道<sup>2</sup>, 大野 雄高<sup>1,3</sup>

Dept. of Electronics, Nagoya Univ.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>, IMASS, Nagoya Univ.<sup>3</sup>

◯Haruki Uchiyama<sup>1</sup>, Dai Muto<sup>1</sup>, Hiromichi Kataura<sup>2</sup>, Yutaka Ohno<sup>1,3</sup>

E-mail: yohno@nagoya-u.jp

カーボンナノチューブ(CNT)薄膜トランジスタ(TFT)は高い移動度や機械的柔軟性を備え、フレキシブルエレクトロニクスへの応用が期待されている。最近、低欠陥(G/D 比>300)の半導体 CNT を分離・精製する技術[1]が確立されたが、TFT 作製プロセスで G/D 比の著しい低下が確認された。本研究では、デバイス作製プロセスが CNT の G/D 比に与える影響を報告する。

Poly-L-lysine で修飾した Si / SiO<sub>2</sub> 基板を半導体 CNT 分散液(0.5 % コール酸ナトリウム)に浸漬し、高密度で均一な CNT 薄膜を成膜した。その試料((1)Pristine)に対して次の処理をそれぞれ施した試料を準備した：(2)アルカリ現像液 (MICROPOSIT, CD-26) 浸潤, (3)有機溶媒(MICROPOSIT, Remover 1165)浸潤, (4)紫外線露光, (5)フォトレジスト(MICROPOSIT, S1813), (6)リフトオフレジスト(KAYAKU Advanced Materials, Inc., LOR3A)塗布。試料(5), (6)はベーク後, リムーバー-1165 を用いてレジストを除去した。CNT の結晶性はラマン分光測定(532 nm, 10 kW/cm<sup>2</sup>)で評価した。

Fig. 1(a)に G<sup>+</sup>ピーク強度で規格化したラマン分光スペクトルを示す。G<sup>+</sup>/D 比 28 の試料(1)に対し, リムーバーに浸潤した試料(3)は G<sup>+</sup>/D 比が 55 に増加した。一方, LOR を使用した試料(6)では G<sup>+</sup>/D 比が 15 に悪化した。AFM で表面形状を測定したところ, Fig. 1(b)に示すように試料(6)は CNT 上に粒子状の汚れが確認された。レジストプロセスが CNT の G/D 比を低下させることから, 残渣除去プロセスや表面保護膜の導入が必要である。

[1] H. Kataura *et al.*, *The 66th FNTG general symposium*, 3-2 (2024).

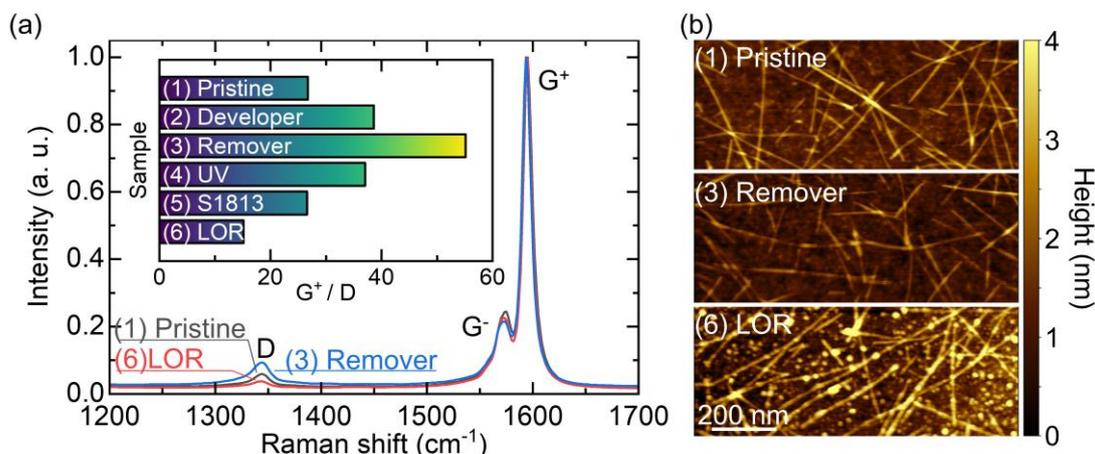


Figure 1. (a) Raman spectra of CNT normalized by the intensity of the G<sup>+</sup> peak. The inset shows the G<sup>+</sup>/D ratio after different processes. (b) AFM image of the CNT thin film.

**応用物理学会学術講演会予稿のタイトル****Title of Extended Abstract of the Japan Society of Applied Physics****応物大工<sup>1</sup>, 応物中研<sup>2</sup> ○(B)応物 太郎<sup>1</sup>, (M1)応物 花子<sup>2</sup>****Oubutsu Univ.<sup>1</sup>, Oubutsu Central Research Lab.<sup>2</sup>, °Taro Oubutsu<sup>1</sup>, Hanako Oubutsu<sup>2</sup>****E-mail: oubutsu@jsap.or.jp**

本文は1段組,あるいは2段組で作成してください。図表はカラーで作成しても結構です。予稿集DVDにはカラーのまま収録されます。図表とその説明文は英文を使用してください。明朝体とTimes Romanを本文のフォントとして使用することを推奨します。

★登壇者でポストク等の学生区分に関する記号を掲載希望の方は、プログラムに掲載することが可能です。

B: 学士課程あるいはそれに準ずる課程在籍者

M1: 修士課程 (博士前期課程) 第1学年在籍者

M2: 修士課程 (博士前期課程) 第2学年在籍者

D: 博士課程 (博士後期課程) 在籍者

P: ポストクの職に就いている研究者

プログラム記載例: ○(B)応物太郎<sup>1</sup>, (M1)応物花子<sup>2</sup> . . .

# カーボンナノチューブ複合紙を用いたガスセンサの 金属粒子添加による応答性評価

Evaluation for responsiveness of gas sensor using carbon-nanotube-composite paper  
with metal particle

横国大院理工<sup>1</sup>, 三菱マテリアル<sup>2</sup>, 横国大 IMS<sup>3</sup> ◦久保 竣太郎<sup>1</sup>, 新井 皓也<sup>2</sup>, 大矢 剛嗣<sup>1,3</sup>  
Grad. School of Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ.<sup>1</sup>, Mitsubishi Materials<sup>2</sup>, IMS, Yokohama Nat'l Univ.<sup>3</sup>  
◦Shuntaro Kubo<sup>1</sup>, Koya Arai<sup>2</sup>, Takahide Oya<sup>1,3</sup>  
E-mail: kubo-shuntaro-zy@ynu.jp

## 1. はじめに

ガスセンサは可燃性を有する水素や、人体に有毒である二酸化窒素や一酸化炭素などの気体を検出することで、人々の安全と健康を守る重要な役割を果たしている。また、その安全性を高めるためにガスセンサの高感度化や高速応答性が求められる。

カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube, 以下 CNT)は特定のガスに曝された際にそのガスに対して高い感度を示す<sup>[1]</sup>ことが知られており、ガスセンサとしての利用に注目が集まっている。しかし、CNT がナノスケールで単体では扱いにくいことが問題として挙げられる。そこで、本研究では複合材料として軽量、安価で取り扱いやすい紙と CNT とを複合した CNT 複合紙<sup>[2]</sup>を使用したガスセンサの開発を目標とする。

前回報告<sup>[3]</sup>では、CNT 複合紙の異なる形状による応答性について報告した。今回は金属粒子、特に ZnO の添加による CNT 複合紙のガスへの応答性の検討を行ったので報告する。

## 2. 実験方法及び結果

CNT 複合紙は和紙作りに用いられる紙漉き法に学んだ手法で作製する<sup>[2]</sup>。CNT 分散液には多層 CNT である NC7000 と分散剤として SDS、パルプ分散液にはユーカリ由来の物を用いる。二つの分散液を混合し、専用の機材を用いて脱水、熱プレスにより CNT 複合紙の形成、乾燥を行う。その後、作製した CNT 複合紙を適当な大きさに切り出し、硝酸に 1 時間浸すことで導電性を阻害する SDS を除去する。その後、ZnO を用いて作製した分散液を CNT 複合紙に添加しガスセンサ紙とする。

作製したガスセンサ紙を測定装置に接続しガスを流入させ抵抗値の変化を測定する。

CNT 複合紙を酸素ガスに曝することによる抵抗値変化の結果(Fig.1)から ZnO を添加することでガスセンサ紙の酸素ガス応答性が変化することが確認できた。そのため CNT 複合紙に金属粒子を添加することでガスの応答性に影響を与え、ガスの選択性を高めることができる可能性があると考えられる。今後は酸素ガス以外のガスでの応答性変化についても検討を行う。詳細については講演にて報告する。

## 謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費・挑戦的研究(萌芽) (JP23K17814) の助成を受け実施された。また、本研究の遂行にあたりサポートいただいた(株)巴川コーポレーションに感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] O. K. Varghese, et al., Sensors and Actuators B 81, 32-41 (2001).
- [2] T. Oya, et al., Carbon 46, 169-171 (2008).
- [3] 久保 他, 第 71 回応物春季学術講演会, 22p-P07-15 (2024).

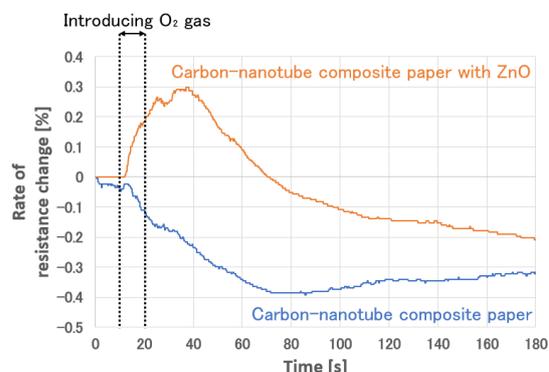


Fig.1 Rate of resistance change of carbon-nanotube-composite papers with and without ZnO.

# 半導体型 CNT ネットワークを用いた MEMS ボロメータの低周波雑音特性

## Low-frequency Noise of MEMS Bolometer with Semi-conducting CNT Networks

日本電気<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup> ○田中 朋<sup>1,2</sup>, 佐野 雅彦<sup>1</sup>, 野口 将高<sup>1,2</sup>, 宮崎 孝<sup>1,2</sup>,

宮本 俊江<sup>1,2</sup>, 金折 恵<sup>2</sup>, 弓削 亮太<sup>1,2</sup>

NEC<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>, °Tomo Tanaka<sup>1,2</sup>, Masahiko Sano<sup>1</sup>, Masataka Noguchi<sup>1,2</sup>, Takashi Miyazaki<sup>1,2</sup>,

Toshie Miyamoto<sup>1,2</sup>, Megumi Kanaori<sup>2</sup>, Ryota Yuge<sup>1,2</sup>

E-mail: tomotanaka@nec.com

マイクロボロメータ型赤外線検出器は、冷却機構を必要とせず2次元アレイ化も容易な、安価で軽量な赤外線カメラの一つである。ボロメータ材料を内包した受光部は、基板と細い梁で電氣的熱的に接続される。受光部が赤外線を吸収すると温度が上昇し、それに伴うボロメータ材料の電気抵抗変化を読み出すことで、赤外線入射光量を算出する。そのため感度はボロメータ材料の抵抗温度係数(Temperature Coefficient of Resistance : TCR)に強く律速される。我々は電界誘起層形成法で抽出された半導体型カーボンナノチューブ(CNT)ネットワークが大きな TCR を持つことを見出し<sup>[1]</sup>、これを用いたマイクロボロメータ型赤外線検出アレイの製造プロセスを開発し、その感度特性を報告してきた<sup>[2]</sup>。今回その低周波雑音特性を評価した。

雑音の評価には、前回報告した感度測定と同様の単素子状の TEG (Test Element Group)<sup>[2]</sup>を用いた。Fig. 1 内にその評価系を示す。真空デュワー内に TEG が形成されたセンサチップを設置し、センサ素子とロード抵抗に直列に電圧を印加、センサ素子とロード抵抗間の電位をカレントアンプで増幅し、スペクトラルアナライザで雑音の周波数依存性を測定した。ロード抵抗はセンサ素子と同程度の抵抗値のものを選定した。Fig. 1 に低周波雑音の電圧依存性を示す。一般的に MEMS ボロメータは 100 Hz 未満

のフレームレートで用いられ、これを元に測定周波数範囲を設定した。雑音密度は周波数におおよそ反比例し、 $1/f$  雑音が支配的であることが分かった。今後の比検出能の向上には、高 TCR 化による感度向上に加え、 $1/f$  雑音の低減も重要であることが示唆された。

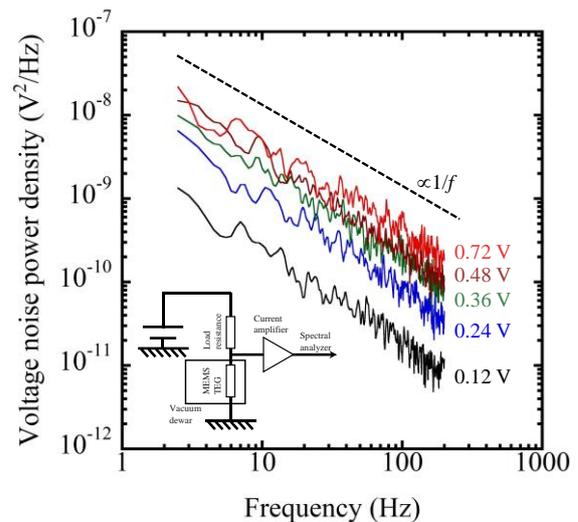


Fig. 1 Voltage noise power density and measurement setup.

### 参考文献

- [1] T. Tanaka *et al.*, Proc. SPIE **12534**, 125341U (2023).
- [2] 田中他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23p-32A-6 (2024).

【謝辞】本研究の一部は、防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度 (JPJ004596) の支援を受けたものである。

# n 型化 CNT 複合紙を用いた色素増感太陽電池紙の性能向上検討

Study on improving power generating efficiency of paper dye-sensitized solar cell

using n-type semiconducting carbon-nanotube-composite-paper

横国大院理工<sup>1</sup>, 横国大 IMS<sup>2</sup>, 清水 千寛<sup>1</sup>, 大矢 剛嗣<sup>1,2</sup>

Grad. School Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ.<sup>1</sup>, IMS, Yokohama Nat'l Univ.<sup>2</sup> C. Shimizu<sup>1</sup>, T. Oya<sup>2</sup>

E-mail: shimizu-chihiro-rt@ynu.jp

## 1. 研究背景・目的

環境問題への関心から、近年再生可能エネルギーが注目を集めている。中でも太陽光発電・太陽電池の研究が盛んに行われている。本研究では、低コストで作製が容易な太陽電池である色素増感太陽電池 (以下 DSSC) に着目し、カーボンナノチューブ (以下 CNT) と組み合わせた DSSC 開発を目標としている。

CNT は様々な特性を持つ材料であるが、ナノスケールである点から単体での応用が困難である。そこで本研究室では、CNT を紙の原材料であるパルプと混ぜ合わせることで扱いの容易な“CNT 複合紙<sup>②</sup>”を開発した。CNT はその構造により、金属的性質、半導体的性質を持つため、それぞれの性質を持った CNT 複合紙を正極と負極に用いることで紙製の DSSC を作製することが可能であり、環境の負荷が少ない紙デバイスの実現が期待される。

一般的に DSSC は n 型半導体電極を用いるため CNT 複合紙を n 型ドーピングする必要がある。以前の報告<sup>③</sup>では水酸化カリウムを用いたドーピングを行っていたが、n 型安定性などの課題があった。そこで今回の報告では、文献 [4] を参考に、陽性界面活性剤であるジメチルジオクタデシルアンモニウムクロリド (DODMAC) による分散を行い、それを用いて CNT 複合紙を作製、アルゴン・水素雰囲気下でアニールすることで n 型 CNT 複合紙の作製を行う。この手法による n 型化によって n 型化の長期安定性が見込めるため、これを利用した紙 DSSC の作製と性能評価を目的とした。

## 2. 実験方法・結果

CNT 複合紙は紙漉き法により作製する。純水、CNT、DODMAC の混合液を超音波分散することで CNT 分散液を作製する。これと別に

用意したパルプ分散液を混合し、脱水、熱プレスにより複合紙を作製する。作製した半導体型 CNT 複合紙を赤外線加熱炉内に配置し、アルゴン、水素環境下でアニール処理を施すことで n 型ドーピングする。それを紙 DSSC に組み込み、疑似太陽光 (1000W/m<sup>2</sup>) を照射し、半導体パラメータアナライザを用いて I-V 特性を測定した。結果として、従来の n 型ドーピング手法と比べて大幅な性能向上がみられた (Fig.1)。持続性等の詳細検討については講演にて報告する。

## 参考文献

- [1] 荒川裕則, “色素増感型太陽電池の最新技術 II”, シーエムシー出版, 2007.
- [2] T. Oya, et al., Carbon **46**, 169, 2008.
- [3] 尾形 他, 応物秋季講演会, 5p-PA1-15, 2017.
- [4] Y. Amma, et al., Sci Rep **12**, 21603, 2022.

## 謝辞

本研究の遂行にあたり貴重なご意見をいただいた、三菱マテリアル (株) の新井皓也氏に感謝申し上げます。また、サポートいただいた (株) 巴川コーポレーションに感謝申し上げます。本研究の一部は JSPS 科研費・挑戦的研究 (萌芽) (JP23K17814) の助成を受け実施された。

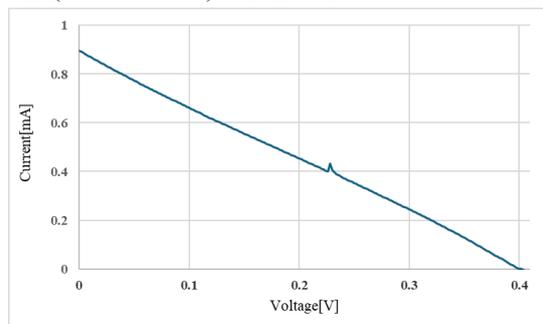


Fig.1 Current-voltage characteristics of paper dye-sensitized solar cell

## カーボンナノチューブ/グラフェンナノリボンネットワークの リザーコンピュティングへの応用

### Carbon nanotube/Graphene nanoribbon network for reservoir computing

九工大生命体工<sup>1</sup>, 九工大 Neumorph センター<sup>2</sup> 古賀 優人<sup>1</sup>, 宇佐美 雄生<sup>1,2</sup>, 田中 啓文<sup>1,2</sup>

Kyushu Inst. Tech. LSSE.<sup>1</sup>, Kyushu Inst. Tech. Neumorph Center.<sup>2</sup>

°Yuto Koga<sup>1</sup>, Yuki Usami<sup>1,2</sup>, Hirofumi Tanaka<sup>1,2</sup>

E-mail: [tanaka@brain.kyutech.jp](mailto:tanaka@brain.kyutech.jp)

【緒言】リザーコンピュティング(RC)は、リザー層と出力層間の重み更新を行うため、従来の人工知能のシステムと比べ消費電力を減らすことが期待できる。最近では、リザー層を材料系で置換したインマテリアルリザーが報告されている<sup>[1]</sup>。本研究では、二層カーボンナノチューブ(DWNT)とグラフェンナノリボン(GNR)のネットワークをリザー層として利用した。線形電気特性を示す DWNT とジャンクション部分で非線形電気特性が発生する GNR<sup>[2]</sup>の混合物は多様な出力を示し、高い RC 性能につながると期待できる。

【実験方法】GNR は、アンジップ剤 poly[m-phenylenevinylene-co-(2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene)] (PmPV)を用いたアンジップ法により DWNT を長軸方向に切り開くことで作製した。本研究では、DWNT/GNR (PmPV 無)、DWNT/GNR (PmPV あり) 溶液を放射状パターンの 16 電極基板に滴下してサンプルを作製した。

【結果と考察】作製したサンプルの構造解析を AFM、SEM を用いて行ったところ、高さが 1nm 以下の線状物質が確認でき、DWNT をアンジップした GNR の生成に成功した (Fig. 1)。IV 計測と FFT 解析、リサージュ曲線の結果から PmPV 有 DWNT/GNR ネットワークが非線形電気特性と高次高調波特性、位相差 (Fig. 2) を示すことを確認した。最後に、FFT 解析に用いたものと同様の出力を使って波形生成タスクを行った。PmPV の存在により予測精度が 5% 向上 (Fig. 3) した。これらの結果から、PmPV がネットワーク内に存在することで、キャパシタンスの発生、そして波形生成の精度向上を実現し、IMRC として有用なデバイスの作製に成功した。

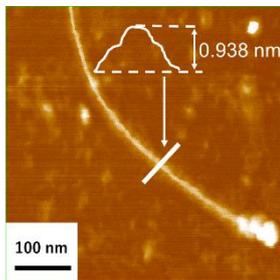


Figure 1. AFM image

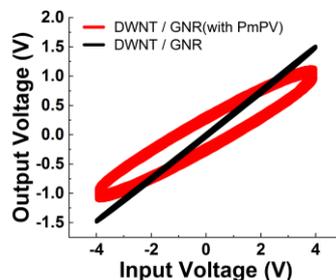


Figure 2. Lissajous plots

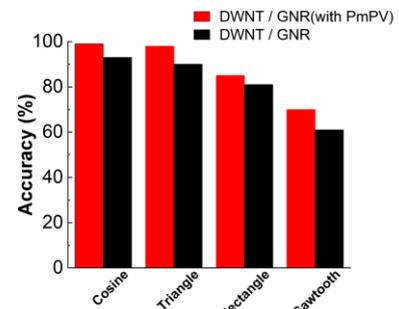


Figure 3. Result of waveform generation task

[参考文献] [1]T. Kotooka et al. Appl. Phys. Express 16, 014002 (2023).

[2] L. Bolin, (2016), (Master Thesis, Kyushu institute of technology)

## カーボンナノチューブ複合紙を用いた蒸散型熱電発電紙の 吸水性制御による性能向上検討

Improvement of power generating efficiency of transpiration-type thermoelectric power generation paper based on CNT-composite paper by controlling its liquid absorption ability  
横国大理工<sup>1</sup>, 三菱マテリアル<sup>2</sup>, 横国大 IMS<sup>3</sup>, 〇館 和英<sup>1</sup>, 新井 皓也<sup>2</sup>, 大矢 剛嗣<sup>1,3</sup>  
College Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ.<sup>1</sup>, Mitsubishi Materials<sup>2</sup>, IMS, Yokohama Nat'l Univ.<sup>3</sup>  
Kazuhide Yakata<sup>1</sup>, Koya Arai<sup>2</sup>, Takahide Oya<sup>1,3</sup>

### 1. 研究背景・目的

熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電発電は、普段利用されることの少ない排熱からエネルギーを取り出せるという利点から、近年注目を集めている。本研究では大きなゼーベック係数を持ち、熱電材料として優れた特性を持つカーボンナノチューブ(CNT)に着目し、それを利用した新たな熱電発電の開発を目標としている。

CNTは様々な特性を持つ材料であるがナノスケールである点から、単体で扱うことが困難である。そこで我々はCNTと紙を複合した「CNT複合紙」を作製することでCNTの取り扱いを容易にする<sup>[1]</sup>。また、CNT複合紙の元を成す材料の一つが紙であるという利点を活かし、液体を含んだ複合紙から液体が蒸発する際の気化熱を利用して温度差を生み出す、熱源を必要としない「蒸散型熱電発電紙」を開発した<sup>[2]</sup>。また、複合紙は材料・作製方法によって液体の吸いやすさを改変できることが分かっている。

そこで今回の報告では、二種類の作製方法を組み合わせて作製した二段構造の複合紙を用いた蒸散型熱電発電紙の検討を行う。通常p型のCNT複合紙の一部を水の吸いにくい構造で作製することで熱的なpn接続型の実現が期待できる。

### 2. 実験方法

CNT複合紙は和紙作りに用いられる紙漉き法を利用して作製する。純水と単層CNT、分散剤としてSDS(ドデシル硫酸ナトリウム)を混合し超音波分散した分散液と、パルプを純水に分散させたパルプ分散液を混合する。紙漉きにより水分を取り除いたあとに、複合紙の半分を熱プレス、もう半分はプレスせずオープンで乾燥させ、成型した。これによりプレスした側は低吸水性、オープンのみでの乾燥をさせた側は高吸水性となる。作製した複合紙に関して、二種の成型方法の境界が容器内の純水に浸すように固定する(Fig.1)。このとき、高吸水側の上部では、毛細管現象によって持ち上げられた水が蒸発することによる気化熱によって、水に浸かっている下部より温度が低下する。一方で、低吸水性側では気化熱が生

じないため、上部が高温(室温)で下部が低温という状況が生じ、高吸水側から低吸水性側でより大きな温度差が獲得可能になる。

また比較のため、熱プレス乾燥のみ、オープン乾燥のみで作製した複合紙の中央を純水に浸し、同様の方法で測定を行う。

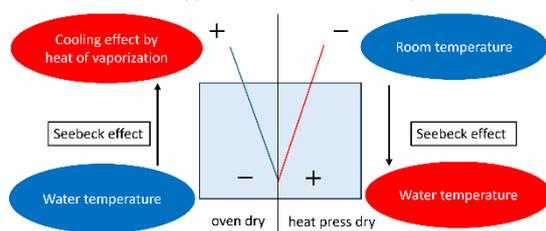


Fig. 1 Double-stage structure of transpiration type thermoelectric power generation paper

### 3. 実験結果

熱プレス、オープン乾燥を行った複合紙(No.1)とオープン乾燥のみを行った複合紙(No.2)、熱プレス乾燥のみを行った複合紙(No.3)の各測定結果をTable1に示す。温度差1Kあたりの起電力はNo.1では78 $\mu$ V/K、No.2では20 $\mu$ V/Kとなった。Table1により、熱プレス乾燥、オープン乾燥のみでは大きな起電力は発生せず、熱プレス、オープン乾燥ともに行った二段構造のデバイスでは有効な起電力が生じたことがわかる。その他の条件での結果の詳細については、講演にて報告する。

Table 1 Experimental results. (T1: right side, and T2: left side temperatures in air.)

The number of papers	T1[°C]	T2[°C]	V[ $\mu$ V]
No.1	20.8	21.8	78
No.2	20.7	20.8	2
No.3	20.8	20.8	6

### 参考文献

- [1] T. Oya, et al., Carbon **46**, 169 (2008).  
[2] 亀川 他, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-B203-8(2022).

### 謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費・挑戦的研究(萌芽)(JP23K17814)の助成を受けて実施された。