

ZnO ナノ粒子を含有した高い柔軟性を有する 圧電シートの開発

良知 健、藤井 寿（機械・材料技術部 ナノ材料グループ）

1. はじめに

圧電材料は機械/電気エネルギーを相互に変換できる特徴を持ち、センサやアクチュエータとして古くから利用されている材料である^{1,2)}。また近年では環境からエネルギーを取り出すエナジーハーベスティングの観点からも注目されている。

現在一般的に使用されている圧電材料は、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)^{3,4)}に代表される無機材料を用いた圧電セラミックスである。しかし、圧電セラミックスは柔軟性に乏しいため曲面部への適用が難しく適用箇所が制限されるという問題がある。さらに PZT は鉛を含むため、環境の観点からも課題がある。

これに対し、柔軟性の高いゴム材料に圧電セラミックスを分散させ、高電場を印加して圧電性能を付与した圧電ゴムが圧電性と柔軟性を両立する材料として検討されてきた⁵⁾。しかし、ゴム中に分散させる圧電セラミックスの量が増えてくると柔軟性が低下するため、圧電性能の向上が困難である。

そこで、本研究ではこの柔軟性の低下を緩和するため、セラミックスナノ粒子を分散した圧電ゴムを検討した。また、ゴムに添加するナノ粒子を有害な元素を含まない酸化亜鉛(ZnO)ナノ粒子とすることで、安価で環境負荷の低い圧電ゴムの開発を目指した。

2. 実験方法

酸化亜鉛(ZnO)ナノ粒子の作製は、ガスデポジション装置(真空冶金、PJ930-KK)を用い、ガス中蒸発法により行った。ガス中蒸発法は、原料となる材料をガス中で蒸発

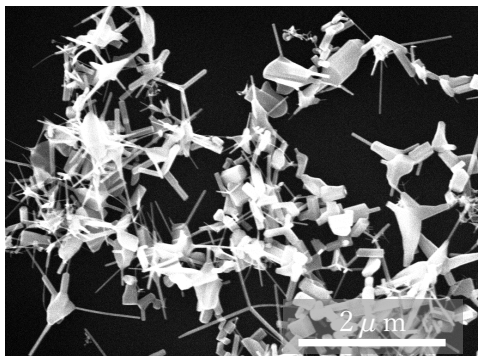


図1 ZnO ナノ粒子の SEM 像

させ、ナノ粒子を得る方法である。原料の亜鉛粉末の蒸発はアーク加熱により行い、負極はカーボン電極とした。なお、アーク放電の印加電圧、電流はそれぞれ 20 V、50 A とした。雰囲気ガスには 20 %O₂ - He ガスを用い、作製時の圧力は 1.1×10^5 Pa、ガス流量は 3 l/min とした。生成したナノ粒子は水冷されたチャンバーの内壁に付着するため、作製終了後にチャンバー内壁から掻き取って回収した。ガス中蒸発法により作製した ZnO ナノ粒子を熱硬化型シリコーンゴム KE-106 (信越化学工業㈱製) に添加し、スターラーを用いて分散させた。なお、ZnO の添加量は 0, 1, 3 vol% とした。分散液を金型に流し込み、脱泡処理を行った後 150 °C の電気炉で 30 分加熱し、 $\phi 20 \times 0.6$ mm の膜を得た。

ZnO ナノ粒子の形状と膜中での ZnO ナノ粒子の分布は走査電子顕微鏡 (SEM) により評価した。膜の比誘電率は LCR メータ (Agilent 4284A) と誘電体測定用電極 (Keysight 16451B) を用いて測定した。作製した膜の両面に Au 電極を形成して交流電場を印加し D-E 測定による強誘電分極反転の有無を確認するとともに、X 線回折 (XRD) により膜中での ZnO ナノ粒子の配向性を評価した。

3. 結果及び考察

ガス中蒸発法により作製した ZnO ナノ粒子の SEM 像を図 1 に示す。ZnO ナノ粒子は短径が 10~500 nm 程度、長径が 50 nm~1 μm 程度の異方性を持った粒子であることがわかる。この ZnO ナノ粒子を 3 vol% 添加したシリコーンゴム膜断面の SEM 像を図 2 に示す。SEM 像の下側が成膜時の下面 (金型側) であるが、膜の上面側および下面側

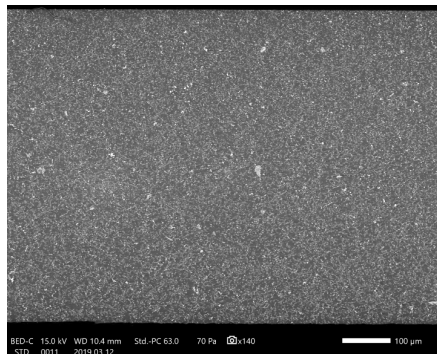


図2 ZnO ナノ粒子 3 vol% 試料の断面 SEM 像

表 1 ZnO ナノ粒子分散シリコンゴム膜の比誘電率

ZnO量 (vol%)	比誘電率
0	2.5
1	3.4
3	3.6

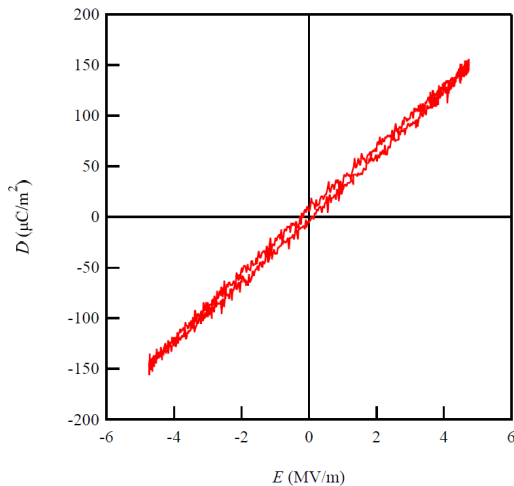


図 3 ZnO ナノ粒子 3 vol% 試料の D-E 測定結果

で分布に偏りが見られないことから、重力による粒子の沈降は顕著に見られず、ZnO ナノ粒子が膜全体に分布した膜が作製できていることを確認した。

表 1 に 100 kHz で測定した各試料の比誘電率を示す。ZnO 量の増加に伴い比誘電率が増加しており、誘電特性が向上していることがわかる。ZnO ナノ粒子を 3 vol% 添加したシリコンゴム膜に 1 Hz、振幅 5 MV/m の交流電場を印加して測定した D-E 測定結果を図 3 に示す。同図にはヒステリシスは見られず、強誘電分極反転は確認できなかった。次に ZnO ナノ粒子の配向や粒子内での分極を目的として更に高電場を印加したところ、振幅 7 MV/m で絶縁破壊を起こした。図 4 に振幅 7 MV/m の電場印加後の XRD スペクトルを、電場印加前のスペクトルと併せて示す。その結果、電場印加の前後で XRD スペクトルは変化せず、ZnO ナノ粒子の配向は確認できなかった。

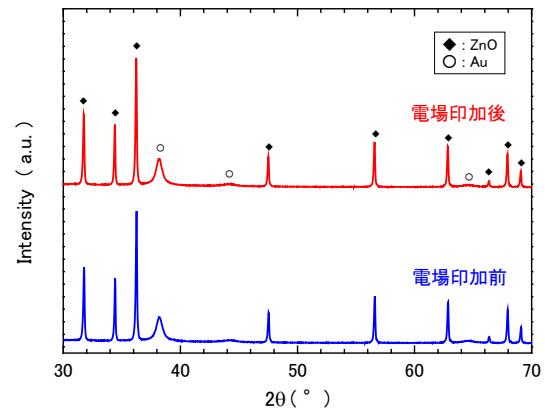


図 4 ZnO ナノ粒子 3 vol% 試料の電場印加前後での XRD スペクトル (Au は電極由来)

4. まとめ

圧電性と柔軟性を両立した安価で有害な元素を含まない圧電ゴムの開発を目的として、シリコンゴムに ZnO ナノ粒子を添加した膜の作製を試みた。しかし、D-E 測定から強誘電分極反転は確認されず、また高電場を印加した膜でも ZnO ナノ粒子の配向は見られなかった。一方で、ZnO 量の増加に伴って膜の比誘電率が増加し、誘電特性の向上が見られた。そこで、粒子を分散させる膜として膜自体が圧電性を有する圧電性高分子膜を用いれば、ZnO ナノ粒子の添加により誘電特性が向上し、圧電特性が向上することが期待できる。今後は、圧電性高分子膜に ZnO ナノ粒子を添加することにより、柔軟性と圧電性を両立した圧電材料の開発を目指す。

【参考文献】

1. C. D. Richards, M. J. Anderson, D. F. Richards, J. Micromechanics and Microengineering, **14**, 717 (2004).
2. H. Luo and S Hanagud, J. Aerospace engineering, **23**, 23 (1999).
3. G. Shirane and K. Suzuki, J. Phys. Soc. Japan, **7**, 333 (1952).
4. B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, J. Research of Natural Bureau of Standards, **55**, 239 (1955).
5. R. E. Newnham et al., Proc. IEEE Ultrasonic Symp., 501 (1984).