

ZnO 微粒子を添加した圧電性高分子膜の開発

良知 健(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、環境への影響という観点からも課題がある。これに対し、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの圧電性高分子は圧電特性や耐熱性の点ではセラミックス系には及ばないものの、柔軟性が高いという特長を持つ。そのため柔軟性と圧電性の両立を目的として、セラミックスと高分子を組み合わせた様々な複合圧電材料が検討されている⁵⁾⁶⁾。しかし、高分子膜中に分散させる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になるという課題がある。

そこで、本研究ではこの柔軟性の低下を抑制するため、圧電性高分子であるフッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンの共重合体(P(VDF-TrFE))に分散するセラミック粒子を酸化亜鉛(ZnO)微粒子とした。微粒子とすることでセラミックスの量が増えても柔軟性が確保できるとともに、ZnOは有害な元素を含まないことから環境負荷も低減できる。

2. 実験方法

ZnO 微粒子の作製は、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

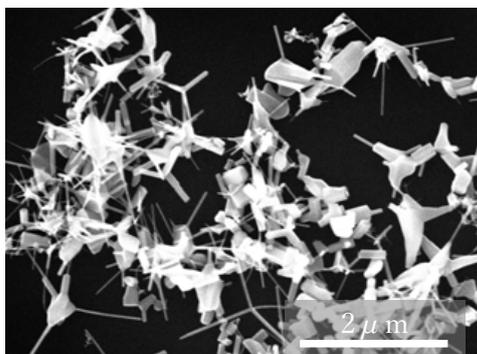


図1 ZnO 微粒子のSEM像

蒸発法は、原料となる材料をガス中で蒸発させ、微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 1.1×10⁵ Pa、ガス流量は 3 l/min とした。生成した微粒子は水冷されたチャンパー内の内壁に付着するため、作製終了後にチャンパー内壁から掻き取って回収した。

P(VDF-TrFE) (Sigma-Aldrich Solvne200/P200) をメチルエチルケトン (MEK) に溶解した後、そこにガス中蒸発法により作製した ZnO 微粒子を添加し、スターラーを用いて分散させた。なお、ZnO の添加量は 0, 1, 5 wt% とした。Au 電極を形成したポリイミドフィルム (12.5 μm) に上記分散液を滴下し、室温で乾燥させた後、強誘電性を示す β 型結晶を得るため 130-150 °C で 1 時間加熱した。最後に膜の表面に Au 電極を形成し測定試料とした。作製した膜に直流電場を印加し分極処理を行った。圧電性の発現は、ファンクションジェネレータで交流電圧を印加し、膜の振動に伴う音の発生により確認した。

ZnO 微粒子と膜表面の形状は走査電子顕微鏡 (SEM) (日本電子 JSM-IT200LA) により評価した。膜の比誘電率はインピーダンスアナライザ (日置電機 IM3570) を用いて測定した。P(VDF-TrFE)の結晶相は顕微レーザーラマン分光装置 (堀場製作所 XploRA Plus) を用いて評価した。

3. 結果および考察

ガス中蒸発法により作製した ZnO 微粒子の SEM 像を図 1 に示す。ZnO 微粒子は短径が 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。

まず ZnO を添加せずに P(VDF-TrFE)膜を作製し、加熱

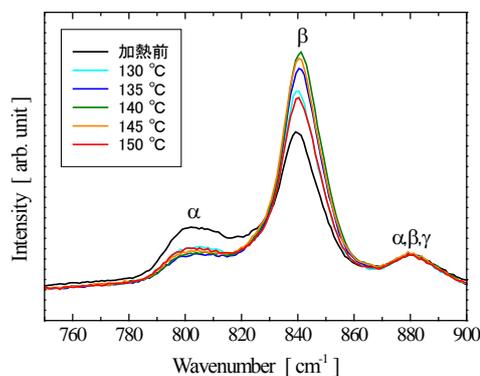


図2 P(VDF-TrFE)膜の加熱前と130~150 °Cで1時間加熱後のラマン分光スペクトル

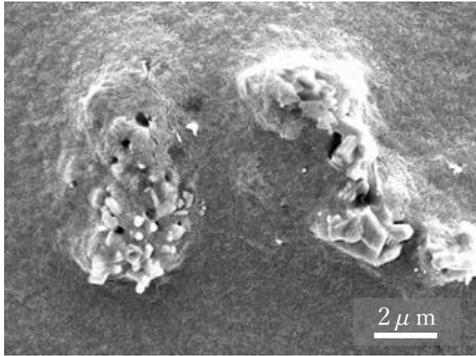


図3 ZnO 5wt% 試料表面のSEM像

温度条件、分極条件を確認した。P(VDF-TrFE)膜を130-150°Cで1時間加熱した試料のラマン分光スペクトルを図2に示す。140°Cで β 型結晶の割合が最も大きくなっていることがわかる。以後加熱温度は140°Cとした。分極条件については、膜に印加する直流電場を段階的に上げていき、その都度ファンクションジェネレータで交流電圧を印加して音の発生の有無（圧電性の有無）を確認した。その結果、22 MV/mの電場を印加した時点で圧電性の発現が確認できた。

次にZnOの添加量が1 wt%、5 wt%の試料について同様の評価をしたところ、電極間に短絡が見られ、圧電性の発現が確認できなかった。この原因を明らかにするため、試料の表面をSEMで観察したところ、膜の所々に図3に見られるようなZnOの凝集体があることがわかった。この凝集体付近では膜に空隙が見られていることから、ZnOの凝集箇所ピンホールが生じ、そのため膜の表面と裏面の電極間で短絡が生じたものと考えられる。圧電性評価のためにはZnOの凝集を防ぐ必要があり、ZnOの分散方法に課題があることがわかった。

最後に、作製した試料の1 kHzにおける比誘電率の測定結果を表1に示す。上述したようにZnOを添加した試料では電極間の短絡が見られており、これによりリーク電流が増大したために大きく見積もられている可能性はあるが、添加量の増加につれて比誘電率が大きくなっているこ

表1 1 kHzにおけるZnO添加P(VDF-TrFE)膜の比誘電率

ZnO量 (wt%)	比誘電率
0	7.5
1	27
5	150

とが分かる。このことから、ZnOの添加によってP(VDF-TrFE)膜の誘電特性が向上し、圧電特性が向上することが期待できる。

4. まとめ

P(VDF-TrFE)膜にZnO微粒子を添加することにより高い圧電性と柔軟性を両立した膜の開発を試みた。P(VDF-TrFE)膜に分極処理を施すことで圧電性の発現を確認したが、ZnO微粒子を添加して作製した膜では微粒子の凝集により膜に空隙が見られ、これにより電極間が短絡したために圧電性の発現を確認することができなかった。一方で、ZnO微粒子を添加した膜では添加量の増加に伴い比誘電率が大きくなることから、圧電特性の向上が期待できる結果となった。

【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. T. Furukawa, K. Fujino and E. Fukada, Jap. J. App. Phys., **15**, 2119 (1976).
6. R. E. Newnham et al., Proc. IEEE Ultrasonic Symp., 501 (1984).