

研究報告書

「柔構造制御に基づく機能性圧電ポリマーの創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016 年 12 月～2020 年 3 月

研究者: 中嶋 宇史

1. 研究のねらい

電気-力学的エネルギーの相互変換を実現する圧電材料は、その優れたエネルギー変換能と幅広い材料体系を有し、振動発電素子、センサ、アクチュエーターとして数多くの応用がなされている。ポリフッ化ビニリデン PVDF に代表される圧電性ポリマー材料は、柔軟性、成形加工性、透明性、軽量性、環境調和性に特長があり、その新しい応用展開に期待が集まっている。特に、数兆個ものセンサが結ぶ IoT 社会の実現に向けて、様々なデバイスならびに製造方法の形態に最適化された新たな圧電材料群の創出が求められている。本研究ではこの要求に応えるため、世界に先駆けて、以下の 3 つの圧電ポリマー材料をサイエンスドリブンに実現することを研究目的とする。

- ・ウェアラブルエネルギーハーベスティング技術に資する『超柔軟性圧電ポリマー』の実現
- ・プリンタブルエネルギーハーベスティング技術に資する『自己分極型圧電ポリマー』の実現
- ・低コスト・大面積化に資する『非フッ素系圧電ポリマー』の実現

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、振動発電特性に優れた圧電性ポリマーの創出を目的とし、いくつかの材料に注目した研究開発を進めてきた。まず、非フッ素系であるナイロン系材料に関して、溶液キャスト法を用いた成膜法を検討することで優れ

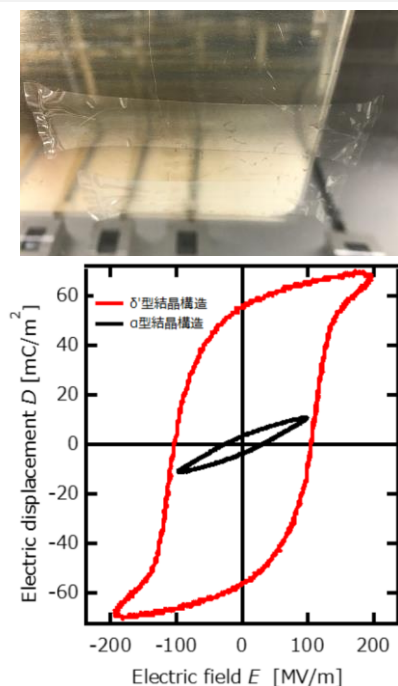


図1 ナイロン膜とその強誘電特性

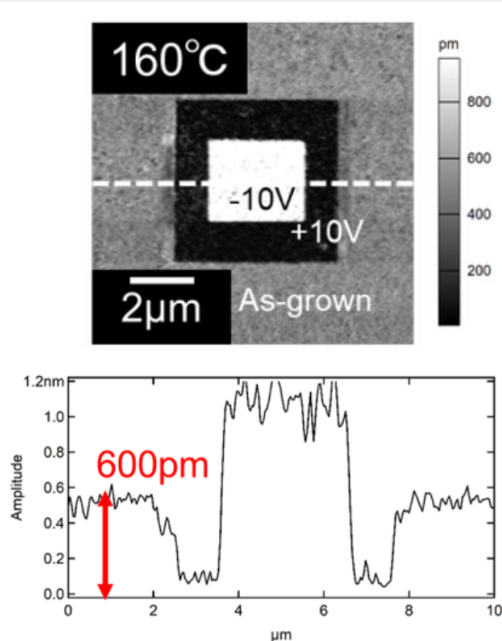


図2 熱処理による自己分極形

た圧電性を有するフィルムを実現することができた(図1)。圧電特性として電気エネルギーへの変換効率の指標となる電気機械結合係数が10%を超え、均一性に優れたフィルムが得られているため、振動発電デバイスへの応用が期待される。また、フッ化ビニリデン系材料の薄膜において、電界印加による分極処理を用いずに、熱処理のみで分極を形成する諸条件を見出すことができた。本手法は、電界を用いないため圧電膜が絶縁破壊等なくプリンタブルに形成できる技術として活用できると考えている(図2)。さらに柔軟性材料であるシアン化ビニリデン系圧電膜の構造についても詳細な検討を進め、非晶性である本材料の微構造が大きな圧電特性発現の鍵を握っていることを明らかにした。

(2) 詳細

研究テーマ A「超柔軟性圧電ポリマーの開発」

非晶性を示す VDCN/VAc 共重合体に関して、その圧電性の起源について明らかにすることで柔軟性の高い圧電ポリマーの設計指針を得ることを目的とした研究を進めてきた。これまで、圧電応答顕微鏡観察の結果から、局所的には完全な非晶質ではなく、小さな秩序構造があることが明らかになった。図3に溶液キャスト法で作製したシアン化ビニリデン/酢酸ビニル(VDCN/VAc)共重合体フィルムの AFM 表面像、圧電応答顕微鏡像(PFM 強度像)、硬さ像の観察結果を示す。図の上下の違いは、観察場所の異なる結果によるものである。本測定によって、VDCN/VAc は 20~50 nm 程度の微小グレインから構成され、さらにこの微小グレイン中に 10 nm 以下の微細な圧電活性領域が存在することが明らかになった。以上の結果は、VDCN/VAc において、リラクサー強誘電体に見られるような、極微小な極性ナノ領域によって圧電性が発現していることの証左であると考えられる。さらに硬さ像と PFM 強度像との比較から、圧電応答が大きな箇所は

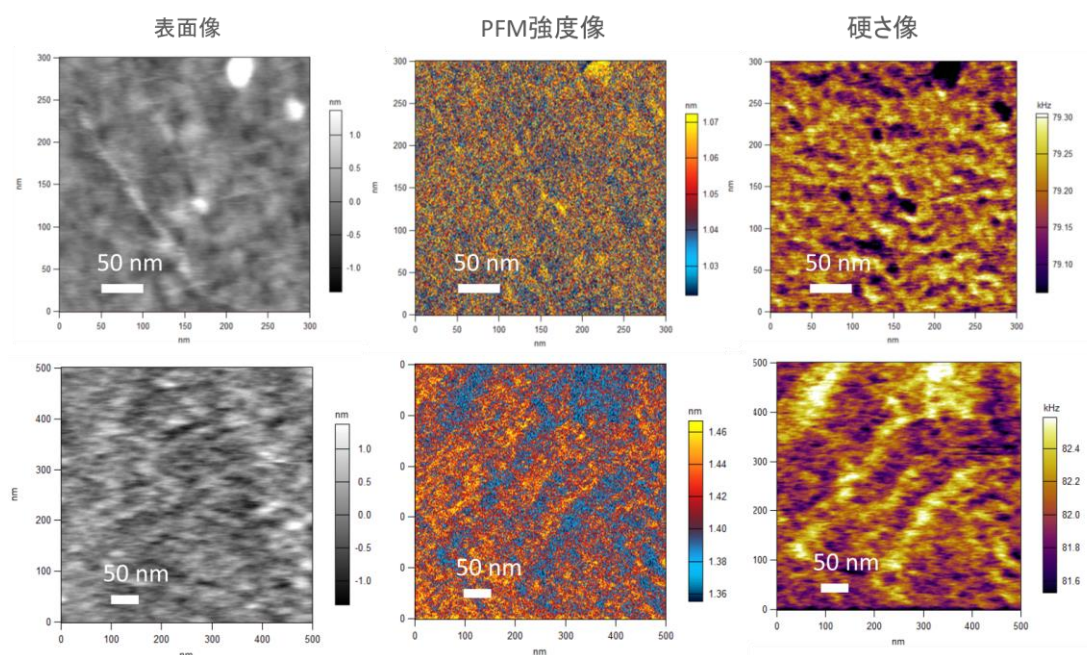


図3 VDCN/VAc の局所物性測定

柔らかく、逆に小さな箇所は硬いことが明らかになった。硬さ像の違いは VDCN/VAc の結晶性を反映しており、非晶部の存在が圧電性発現に重要な役割を果たしていることが本結果から推測されている。以上の結果は、代表的な振動発電材料である PVDF 系高分子の圧電機構とは全く異なるものであると考えられる。

研究テーマ B「自己分極型圧電ポリマーの開発」

熱処理のみで圧電性ポリマーの分極を一方向に誘起する研究に関しては、代表的な強誘電性ポリマーである VDF/TrFE 共重合体を用いて実験を進めた。190℃で融解させた後、90～160℃の温度域で 300min の等温結晶化を行うことで、その分極形成がどのように変化するかについて詳細に調査した。図4に示すように、160℃と高い温度で熱処理を行うことで、最も高い圧電性を誘起できることが明らかとなった。この時に自発分極の向きは、熱処理温度によらず試料下部から上部方向になることも明らかとなった。融解後からの結晶形成過程を AFM によってその場観察すると、より高温側では

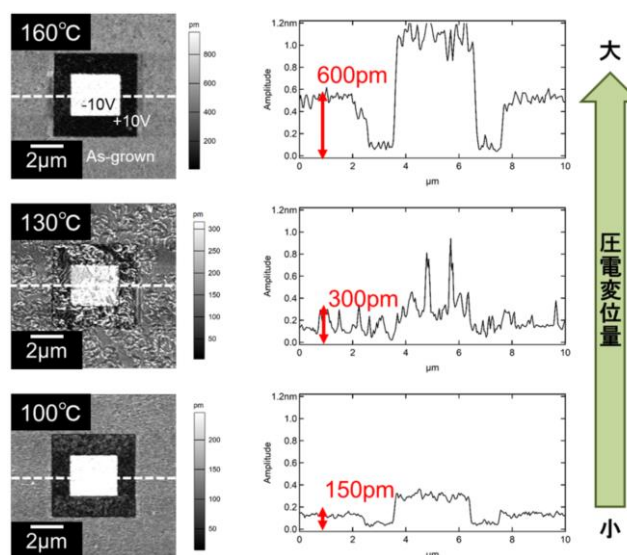


図3 各温度で等温結晶化した VDF/TrFE 膜の局所圧電応答計測（中央部が電圧印加部分）

分子鎖が基板平行方向になると推測される針状結晶（エッジオンラメラ結晶の集合体）が形成されており、この分子鎖の配向性の違いが自己分極形成後の圧電性の違いに影響を及ぼしていると推測される。一方向に分極が形成される駆動力については、基板と結晶界面の相互作用について検討を重ねる必要があるが、運動性の高い融解状態から、降温過程で分極が自己組織的に形成されるという事実は PVDF 系強誘電性ポリマーにおいては普遍的な現象であると言え、インクジェット法といったプリンタブル成膜技術を本技術に活用することで、塗布のみによって圧電性が発現可能な技術を確立することができた。

研究テーマ C「非フッ素系圧電ポリマーの開発」

圧電性ナイロンフィルムの実用化展開を目的とし、フィルムの大面積化および特性向上のための諸条件の確立を進めた。これまで溶液をシャーレ等に入れて乾燥させる溶液キャスト法をドクターブレード法に変更し、最大 A4 サイズの膜を短時間で得られることを確認した（図4）。さらに、膜の乾燥条件、熱処理条件、延伸条件の最適条件を調査し、圧電性が発現する δ 結晶を優先的に結晶化させることに成功するとともに、その強誘電性を評価した（図5）。このときの残留分極値は 50 mC/m^2 であり、PVDF フィルム 60 mC/m^2 とほぼ同程度となった。さらに、圧電共鳴法を用いて、ナイロン膜の誘電率、弾性率、圧電率に関する評価を行った。その結果をまとめたものが、表1である。まずエネルギー変換能を示す電気機械結合係数 k は一般的な PVDF を超える結果となっており、応用上有用な結果が得られている。

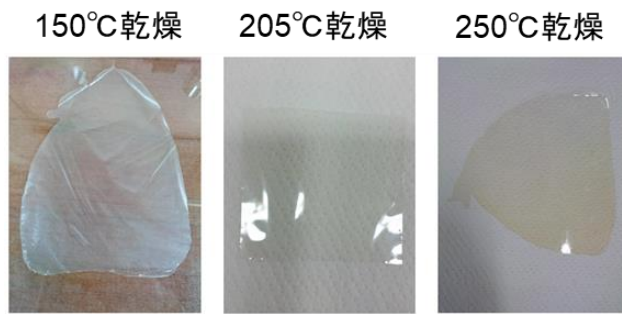


図4 作製したナイロン膜
(いずれも 10mm 角程度)

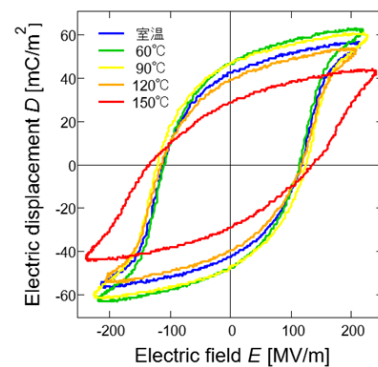


図5 D - E ヒステリシス曲線の熱処理温度依存性

弾性率 c が大きく柔らかな材料とは言えないが、一定の歪に対する発電量 U は $U(J) \propto k^2 c$ で表されるため、例えば 1%の歪を仮定すると 1.35 mJ と PVDF をはるかに凌ぐ出力が得られることが明らかになった。また、あくまで材料コストのみの考慮であるが、出力を材料コストで割った際の性能指標を比較すると、高分子系圧電材料中最も優れた特性となること

が明らかになった。実際には、弾性率が大きいので大きな応力を印加する機構や、成膜プロセスまでも含めたコスト試算、さらには圧電性の経時変化等についても検討していく必要があるが、弾性率 c が大きいことから優れた結晶性、配向性を有していることは間違いなく、本材料が振動発電材料として優れた可能性を秘めていると結論づけた。

表1 ナイロン膜の圧電特性比較

サンプル 10mm × 10mm × 50 μ m	k [-]	c [GPa]	発電(mJ) @1%	出力 比較	J/\$ 比較
高配向PVDF	0.2	3.0	0.75	4.2	4.2
商用PVDF	0.12	2.0	0.18	1	1
高配向VDF/TrFE	0.3	10	5.6	31	6.3
未延伸VDF/TrFE	0.23	2.3	0.76	4.2	0.85
ナイロン	0.14	11	1.35	7.5	10

3. 今後の展開

今後は、実用化につながる基礎・応用両面の研究を加速させていきたいと考えている。ナイロン系材料はフッ素を含まず、使い捨ても可能な低コストな振動発電素子の実現できる可能性を有している。これについては、材料のみならず電極やパッケージ、配線なども含めた素子全体の低コスト化を検討していく必要がある。使いすて可能ということで、医療用途や温湿度や振動環境が過酷なインフラ応用への展開を検討していきたい。シアン化ビニリデン系材料に関しても、その大きな振動発電能の発現機構をもとに、より最適な材料設計を実行していくフェーズに取り組んでいきたいと考えている。また、自己分極現象に関しても、より普遍的な材料において適用可能な原理を見出していくことによって、新しい展開を見出していきたいと考えている。

振動発電素子自体の発電能はいまだ mW 以下であり、蓄電素子との差別化が難しいところではあるが、本研究でも見出している機械学習を併用することで、スパースなセンサ信号でも有意な情報を抽出可能な新しいエッジデバイスの創出にも挑戦していきたいと考えている。

4. 自己評価

当初掲げた3つの研究課題については、それぞれ学術的な未解決の課題は残すものの、企業連携に繋がる実用的成果が得られ、当初の計画以上に発展性が見られたと考えている。研究実施体制及び研究費執行状況も、当初の計画通り進めることが出来たとともに、企業提携研究費用や研究加速予算を適宜申請し、集中すべき課題に対して効果的な研究展開を推し進めることができたと考えている。成果発表のために参加した CEATEC2019 での講演は講演会場が満席、成果展示ブースでは 3500 名を超える参加者を向かい入れることが出来、社会的関心を誘起するができたと考えている。また、領域内研究者と新たな連携を開始できるきっかけになったとともに、SciFos 活動等を中心とした企業連携を高密度に推し進めることもできた。さきがけ研究にて得られた成果を社会実装に活用するフェーズに移行するための環境準備も同時に整えることができ、今後の進展に注力していきたいと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. N. Takahashi, N. Sakiyama, T. Yamamoto, S. Kishi, Y. Hashizume, T. Nakajima, T. Yamamoto, M. Hasegawa, T. Ito, T. Kawahara, “An Evaluation of Wooden House Health Monitoring System using PVDF Piezoelectric Sensor with 3-layer Neural Network and Inverted Binary-Data Augmentation”, *PROCEEDINGS of IEEE 17th World Symposium on Applied Machine Intelligence and Informatics* **2019**, 135-140.
2. S. Fukuda, Y. Hashizume, T. Nakajima, S. Okamura, “Composition dependence of energy storage properties of antiferroelectric (Pb,Y)(Sn,Zr)O₃ thin film capacitors”, *Jpn J. Appl. Phys.* **2018**, 57, 11UF08-1~5.
3. Y. Kamata, T. Sekiguchi, T. Nakajima, T. Sasaki, Y. D.-Hyun, D. Tanaka, S. Shoji, “Analysis of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer film for nonpolarized energy harvester”, *Jpn J. Appl. Phys.* **2017**, 56, 070301-1~3.
4. Y. Kamata, D. H. Yoon, T. Sasaki, Y. Nozaki, S. Yamaura, T. Sekiguchi, T. Nakajima, and S. Shoji, “Stacked piezoelectric energy harvesting device by printing process”, *Micro Nano Lett.* **2016**, 11, 650-653.
5. Y. Nakagawa, Y. Hashizume, T. Nakajima, A. Gruverman, and S. Okamura, “Domain switching kinetics in vinylidene fluoride/tetrafluoroethylene copolymer thin films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2016**, 55, 10TA12-1~5.

(2)特許出願

研究期間累積件数: 10 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

1.

発 明 者: 山田秀祐、中嶋宇史、橋爪洋一郎、岡村総一郎

発明の名称: 位置検出装置、モデル学習装置、位置検出システム、及びプログラム

出 願 人: 学校法人 東京理科大学

出 願 日: 2018/11/12
出 願 番 号: 特願 2018-085731

2.

発 明 者: 中嶋宇史
発明の名称: 無線センサ装置及び状態推定システム
出 願 人: 学校法人 東京理科大学
出 願 日: 2018/6/19
出 願 番 号: 特願 2018-125320

3.

発 明 者: 中嶋宇史、山本貴博、福山秀敏、橋爪洋一郎
発明の名称: 熱電物性測定装置及び熱電物性測定方法
出 願 人: 学校法人 東京理科大学
出 願 日: 2017/7/24
出 願 番 号: 特願 2017-142754

4.

発 明 者: 川江健、徳田規夫、松本翼、馬場一気、柄谷涼太、中嶋宇史
発明の名称: MFS型の電界効果トランジスタ
出 願 人: 国立大学法人 金沢大学
出 願 日: 2017/3/17
出 願 番 号: 特願 2017-052989

5.

発 明 者: 山本貴博、中嶋宇史、阿武宏明、小鍋哲
発明の名称: 半導体材料、導電性層にキャリアを生じさせる方法、熱電変換素子、及びス
イッチング素子
出 願 人: 学校法人 東京理科大学
出 願 日: 2016/10/14
出 願 番 号: 特願 PCT/JP2016/080628

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1.(受賞) 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 Poster Award、2018 年 3 月「圧電素子を用いた建物の損傷検出における機械学習の活用」岸 朔矢、岸 映裕、橋爪 洋一郎、中嶋宇史、山本 貴博、河原 尊之、長谷川 幹雄、伊藤 拓海、崔 彰訓、岡村 総一郎

2.(招待講演) T. Nakajima, “Materials development of piezoelectric polymers for vibrational energy conversion”, The 10th Japan and China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications, 2018 年 9 月, 犬山国際観光センター

3.(招待講演) T. Nakajima, “Vibrational Energy Harvesting Based on Flexible Polymers”, IUMRS-ICEM2018, 2018 年 8 月, Daejeon convention center (Korea)

4.(著作物) 中嶋宇史、橋爪洋一郎、岡村総一郎「高性能フィルムの開発と応用」第 27 章 圧電性高分子材料を用いた振動発電エネルギーハーベスト」、シーエムシー出版, 2016, pp.

287-294

5. (著作物) T. Nakajima, “Magnetostrictive Fe-Co Alloy Thin Film”, Novel Structured Metallic and Inorganic Materials, Springer, 2019, pp.99-103