

柔軟なフィルムに成膜したVDFオリゴマーの圧電特性

高嶋一登（理研） 堀江聡（神戸大） 向井利春（理研）
石田謙司（神戸大） 上田裕清（神戸大）

Piezoelectric Properties of Vinylidene Fluoride Oligomer Evaporated on Flexible Film

*Kazuto TAKASHIMA (RIKEN), Satoshi HORIE (Kobe Univ.),
Toshiharu MUKAI (RIKEN), Kenji ISHIDA (Kobe Univ.), Yasukiyo UEDA (Kobe Univ.)

Abstract— Vinylidene fluoride (VDF) oligomer is a new substance with a smaller number of VDF units and lower molecular weight than poly(vinylidene fluoride). Previously, we reported that the piezoelectric coefficient of VDF oligomer evaporated on a glass plate was greater than that of vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymer, and a film composed of VDF oligomer was thin and uniform. In this study, we evaluated the piezoelectric properties of vinylidene fluoride oligomer evaporated on a polyethylene naphthalate (PEN) film.

Key Words: Tactile Sensor, Vinylidene Fluoride Oligomer, Piezoresponse, Stress Rate, Soft sensor

1. はじめに

有機強誘電体であるポリフッ化ビニリデン (PVDF) や、フッ化ビニリデン (VDF) と三フッ化エチレン (TrFE) のコポリマー (P(VDF/TrFE)) は、圧電定数が大きく、軽量・柔軟・広帯域であるなどの利点があり、触覚センサの材料として広く研究されている [1]。一方、VDF オリゴマーは、PVDF の低分子量体であり、真空蒸着によって均一かつ構造制御された膜質を得ることが可能である [2]。さらに、薄膜試料を用いた実験により、VDF オリゴマー膜は薄く均一であり、圧電定数は PVDF や P(VDF/TrFE) に比べて大きいことが分かっている [3]。

これまでの研究では、石英基板上に成膜したサンプルを用いて評価してきたので、VDF オリゴマー自体の柔軟性を十分に活用していなかった。一方、圧電ポリマーをエラストマーのような柔らかい材質のものに貼り付けたり、裏打ちをなくしたりして、膜を伸張させて出力電荷を大きくしようしている研究もある [1]。

そのため、本研究では、有機強誘電体の柔軟性を生かすために、これまで石英基板上に成膜していた VDF オリゴマーを柔軟なポリエチレンナフタレート (PEN) フィルム上に成膜し、その圧電特性を調べた。

2. 圧電特性のモデル化

圧電歪み定数 ($[d_{31}d_{32}d_{33}]$) は、印加された圧力 ($[\sigma_1\sigma_2\sigma_3]^T$) と出力電荷の関係を定めるもので材料に固有の材料定数である。ただし、Fig.1 左のように添字の 3 は膜の厚み方向であることを表す。このとき、発生する電流 (I) は、次式のように印加された応力の 1 階時間微分特性に比例する。

$$I = A(d_{31}d_{32}d_{33}) \begin{pmatrix} \frac{d\sigma_1}{dt} \\ \frac{d\sigma_2}{dt} \\ \frac{d\sigma_3}{dt} \end{pmatrix} \quad (1)$$

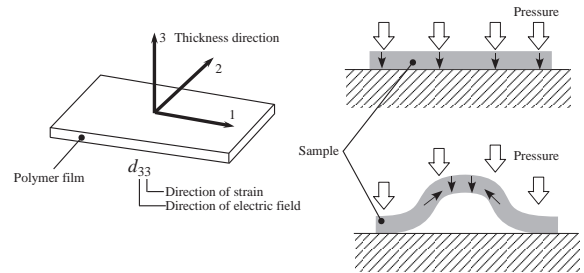


Fig.1 Piezofilm orientation and sensitivity

ここで、 A は強誘電体膜を挟む電極の面積である。

式 (1) のように圧電定数は膜内のそれぞれの方向に対して定義される。一方、これまでの研究では VDF オリゴマー膜は石英基板上に固定されており、膜のたわみは少ないので、膜の厚み方向の応力 (σ_3) による圧電定数 (d_{33}) のみで近似した (Fig.1 右上)。このとき、式 (1) は、 d_{33} のみを用いて次式で表される。

$$I = Ad_{33} \frac{d\sigma_3}{dt} \quad (2)$$

これに対し実際は、Fig.1 右下のように、強誘電体膜を柔軟物質内に入れたり、背面を柔軟な物質にすることが多いので、 d_{31} や d_{32} を含めた定式化が必要である。また、同じ力が働いた場合、断面積の小さい σ_1 , σ_2 の方が大きく、PVDF の d_{31} と d_{33} の大きさは近いので、膜の伸張を利用することで、出力を大きくできる [1]。

3. 実験

3.1 試料

今回の研究に用いたサンプルを Fig.2 に示す。下部電極 (アルミ)、VDF オリゴマー ($\text{CF}_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_{17}\text{I}$)、上部電極 (アルミ) の順に基板 (20 [mm] 角) 上に真空蒸着することで、サンプル基板を作製した。本研究

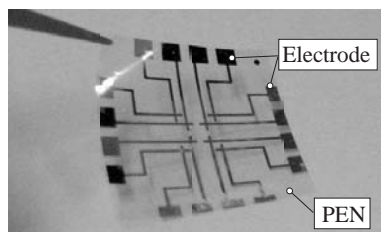


Fig.2 Photograph of sample

では、基板として、石英（0.5 [mm] 厚）と PEN（25 [μm] 厚）の二種類を用いて、基板の柔軟性の影響を調べた。VDF オリゴマーの成膜部分の直径は電極幅より大きい1 [mm] であり、上下電極（厚み：60 [nm]、電極幅：0.25 [mm]）がクロスする八箇所配置した。電極パターンがクロスしているキャパシタ構造を持つ領域が圧電応答を行う部分となる。サンプル基板はポーリング処理を行い、強誘電体の分極方向を揃えた。

3.2 実験方法

Fig.3の実験装置を用いてサンプルの圧電特性を調べた。Fig.2のサンプル基板を上下ホルダによって挟み、ネジで締め込んだ。下ホルダは平面状になっており、サンプルの屈曲を防いでいる。上ホルダと試料表面の間にはOリングによって密閉された隙間があり、その部分の空気の圧力を変化させたときの出力を測定した。空気によって加圧することで、サンプルに均一な圧力を負荷できる。サンプルからの出力電荷は、電流入カプリアンプ（ゲイン： 10^8 [V/A]、NF回路設計製 LI-76）を經由してオシロスコープに取り込んだ。

サンプルが Fig.1 左の1, 2方向に伸び縮みや屈曲する場合、式(1)のように、 d_{33} だけでなく、 d_{31} や d_{32} の影響も考慮した定式化が必要である。ただし、本研究では、簡略化して、加えた空気の圧力 P に対して、以下の式で d^* を定義して、出力の大きさを評価した。

$$I = Ad^* \frac{dP}{dt} \quad (3)$$

石英基板に成膜した場合のように、膜が伸長しない場合、本式は式(2)に一致し、 $d_{33} = d^*$ となる。一方、膜が伸長する場合、 d^* と d_{33} の間にずれが生じる。

Fig.3のように片端を密閉したベローズを加振機で変形させ、正弦波状の圧力（周波数： $f=10 \sim 200$ [Hz]）を加えた場合、加えた圧力は以下のように表される。

$$P = P_o \sin(2\pi ft) \quad (4)$$

式(4)の両辺を時間で微分し、式(3)に代入することにより、次式が得られる。

$$I = Ad^* \cdot 2\pi f P_o \cos(2\pi ft) \quad (5)$$

式(5)の振幅を I_o とすると、 $|d^*|$ は以下の式で算出できる。

$$|d^*| = \frac{I_o}{2\pi A f P_o} \quad (6)$$

本研究では、電源ノイズの影響を取り除くために、測定データをFFTして加圧した周波数 f 近傍以外の成分を消去して、 d^* を求めた。測定は室温・空気中で行った。

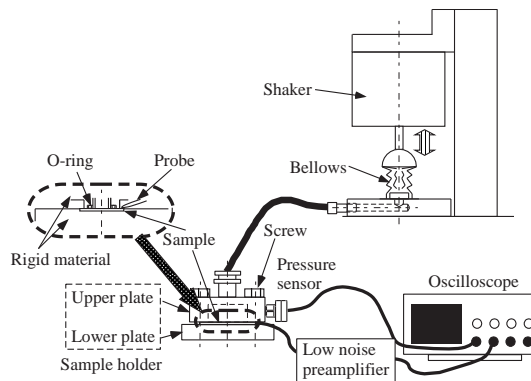


Fig.3 Experimental apparatus for the measurement of piezoelectric coefficient

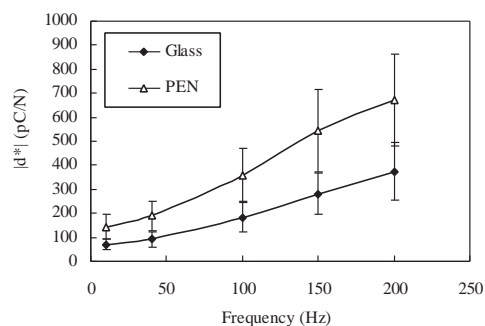


Fig.4 Piezoelectric coefficient of sample

4. 結果および考察

$|d^*|$ の測定結果を Fig.4 に示す。石英サンプルの $|d^*|$ は、手動で加圧したときの測定結果（181 [pC/N][3]）と同程度であった。一方、PEN サンプルでは、石英サンプルに比べて大きかった。またどちらのサンプルも周波数が上がると d^* は大きくなった。

PEN サンプルで d^* が大きかった原因として、サンプルがところどころたわんでおり、 d_{31} の寄与があるためと考えられる。今後、あらかじめ凸形状にフィルムサンプルをたわませて同種の実験を行う予定である。一方、周波数が上がるにつれて d^* が大きくなった原因としては、測定に用いた圧力センサの感度が高周波数領域で落ちたためとも考えられる。

5. まとめ

本研究では、VDF オリゴマーの柔軟性を生かすため、PEN フィルム上に成膜し圧電特性を調べ、フィルムの柔軟性を生かして出力が大きくなる可能性を示した。

謝辞 本実験で使用した VDF オリゴマーをご提供頂いたダイキン工業様に謝意を表す。なお、本研究の一部は島津科学技術振興財団の助成金によって行った。

- [1] J. Dargahi, Sens. Actuators A vol.80, pp.23-30, 2000.
- [2] K. Noda et al., Jpn. J. Appl. Phys. vol.42, L1334-L1336, 2003.
- [3] 高嶋一登ほか, 日本ロボット学会誌, vol.22, no.6, pp.806-814, 2008.