

UDC : 621.373.9 : 678.743

振動型発電器用超高性能エレクトレット材料の開発

Development of Super-high-performance Polymer Electret Materials for Seismic Type Micro Power Generation

柏木王明*
Kimiaki Kashiwagi

エレクトレットを用いた静電誘導型マイクロ発電器は、環境に存在する低周波の振動を利用して大きな電力が得られることから大変注目されており、さらにより高い発電出力を得るために高性能のエレクトレット材料の開発が望まれてきた。我々は、末端基にアミドシリル基を有するCYTOP™ (Mタイプ) が従来のフッ素樹脂材料よりも高い表面電荷密度を有することを見出した。更に末端基にカルボキシ基を有するCYTOP™ (Aタイプ) にアミノシランを添加することで、 $2\text{mC}/\text{m}^2$ 以上の高い表面電荷密度を有し、保持電荷の熱安定性に優れたエレクトレット膜を作製することに成功した。この機構を解明する目的で小角X線散乱分析を行ったところ、含フッ素ポリマーであるCYTOP™中にアミノシラン由来のナノオーダーの集合体(ナノクラスタ)が形成されていることがわかった。このナノクラスタが電荷保持部位として働くことにより、高性能なエレクトレットが得られたと推定できる。本検討により最適化したエレクトレット材料を用いることで、高い発電性能と信頼性を有する振動型発電システムの構築が可能になることが期待できる。

Development of high-performance electret materials is required to achieve high-power vibration-driven micro generators. In this study, we found that perfluorinated polymer CYTOP™ having amido-silyl end groups shows high surface charge density, which is larger than that of other available fluorine containing polymers. Furthermore, it is found that formation of nano-clusters in the perfluorinated polymer films is effective to improve the properties of electrets. The addition of aminosilane derivatives into CYTOP™ significantly enhances the surface charge density and the thermal stability of trapped charges. We propose the mechanism that the nano-clusters, detected directly with small-angle X-ray scattering (SAXS) analysis, function as charge traps to give excellent electrets properties.

*中央研究所 主席 (E-mail : kimiaki-kashiwagi@agc.com)
Senior Researcher of Research Center

1. 緒言

1.1 エレクトレットとは

エレクトレットに関する研究開発は古くから行なわれており、研究成果を纏めた書籍・ハンドブックが出版されている⁽¹⁾⁽²⁾。エレクトレットとは永久磁石(マグネット)に対応して、永久電気分極を保持する物質に名づけられたもので、1919年頃に江口元太郎により発見された⁽³⁾。江口は、カルナウバ蠟や蜜蠟、松脂などの天然蠟状物質を融点以上の温度で加熱溶解し、直流の高電圧を印加しながら冷却固化すると永久分極を有する物質となることを見出し、それをエレクトレットと名づけた。江口らによるカルナウバ蠟と松脂の等量混合物よりつくられた初期のエレクトレットは、73年が経過してもなお表面電荷の数分の一が依然残存していたと報告されている⁽⁴⁾。

WiederとKaufmanはアクリル樹脂やナイロンなどの合成ポリマーがカルナウバ蠟と同様のエレクトレット現象を示す事を見出し⁽⁵⁾、またSesslerらはポリエステルフィルムをエレクトレット化し、コンデンサマイクロホンを作成した⁽⁶⁾。ポリプロピレン(PP)やポリテトラフルオロエチレン(PTFE)エレクトレットの表面電位は、ポリエステルエレクトレットと比べると安定であり、これはポリエステルが吸水性を有するため電気伝導度が増加し電荷が逃げてしまうからと考えられている。特に吸水性が低く、絶縁性の高いPTFEやテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)(Fig.1)のようなフッ素樹脂は、非常に高い電荷保持性能を有する。エレクトレットはECM(Electret Condenser Microphone)や集塵機の高性能フィルターなどの用途に応用されている。

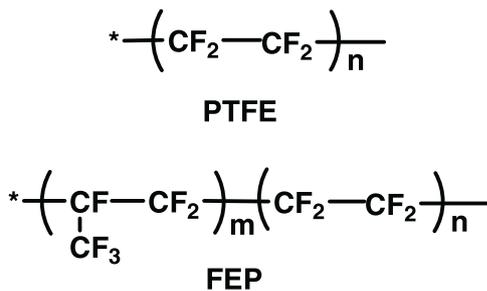


Fig.1 Structures of PTFE and FEP.

1.2 エレクトレットを利用した振動型発電システム

近年、身の回りの環境に薄く広く存在するエネルギーを電力として取り出す環境発電(energy harvesting)が注目されている。中でも環境振動から発電するマイクロデバイスはセンサーや無線チップと組み合わせることにより、配線不要でメンテナンスフリーなセンシングデバイスを実現できる可能性があるため、実用化への期待が高まっている。

Fig.2にエレクトレットを用いた静電誘導型発電器の原理を示す。エレクトレットにより形成される静電

場によって対向電極に誘導電荷が生じ、エレクトレットと対向電極の重なり面積を変化させることによって、外部回路に交流電流を発生させることができる。

エレクトレットを用いた静電誘導方式の発電では、発電出力は振動の周波数 f と発電器の寸法(エレクトレット部の面積 A に相当)すなわち振動子の移動速度に比例する⁽⁷⁾(eq.1, Fig.3)。

そのため、発電出力が移動速度の2乗に比例する電磁誘導方式に比べて、環境に広く存在する低周波領域の振動を利用して発電する場合に有利であり、かつ、発電器を小型化する上でも有利である(Fig.3)。

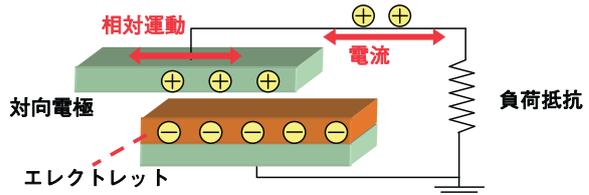


Fig.2 Principle of micro power generation using electrostatic induction.

$$\text{eq.1} \quad P_{\max} = \frac{\sigma^2 \cdot nAf}{4 \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} \left(\frac{\epsilon g}{d} + 1 \right)}$$

- σ : Surface charge density
- f : Oscillation frequency [Hz]
- d : Thickness of electret film
- g : Electret/electrode gap
- A : Area of electret

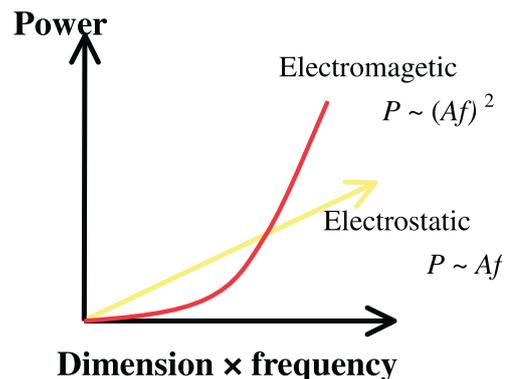


Fig.3 Power generation comparison between electro-magnetic induction and electrostatic induction method.

1.3 エレクトレット材料の要求特性について

振動型エレクトレット発電器に適用するためには、デバイス化でMEMS(Micro Electro Mechanical Systems)の作成プロセスを用いるため、エレクトレット材料は半導体微細加工技術に適用可能である事が重要である。すなわち、ガラスや金属、シリコンウエハな

どの基板の上に数 μm ~数十 μm 厚の均一な薄膜が形成できること、フォトリソグラフィ・ドライエッチングにより微細加工ができることが必要である。PTFEやFEPなどのフッ素樹脂は絶縁性が高く、吸水性も低いために非常に安定な表面電位を有する理想的なエレクトレット材料であるが、溶媒に溶解しないために焼結や熔融成形といった方法でしか加工できず、基板上への薄膜形成には適さない。しかし、旭硝子社製CYTOPTM、および米国Du Pont社製Teflon[®]AFはPTFE同様に構造骨格中の水素原子がフッ素に全て置換されたペルフルオロ樹脂でありながら、その骨格に環構造を有する事から非晶質となるために特定のフッ素系溶媒に溶解し、スピコートやディップコート法などによる薄膜コーティングが可能である。Fig.4,5にサイトップおよびテフロンAFの構造式を示す。Teflon[®]AFはテトラフルオロエチレンモノマーとペルフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)モノマーの共重合体であり、一部 $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)-$ の連鎖が存在するため不均一であるが、サイトップはペルフルオロ(ブテニルビニルエーテル)の環化重合による単独重合体であるため、 $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)-$ ユニットと環構造が交互に存在する均一な構造を有する。また、高い表面電荷密度を得るには、誘電体に高電圧を印加する必要があるため、高い絶縁耐性が必要であるが、これらフッ素樹脂は非常に優れた絶縁特性(絶縁破壊電圧 $>20\text{kV/mm}$)を有している。

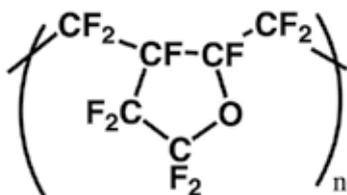


Fig.4 Molecular structure of CYTOPTM.

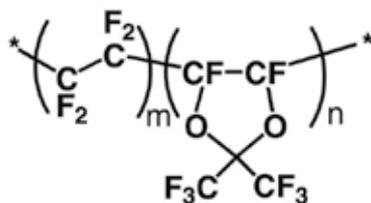


Fig.5 Molecular structure of Teflon[®]AF.

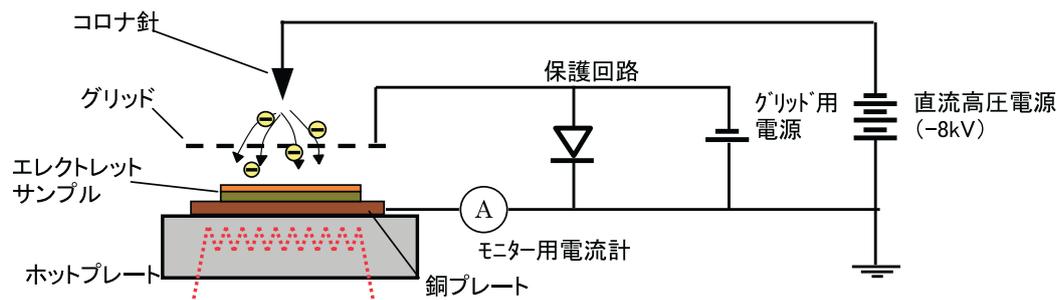


Fig.6 Schematic of a corona charging setup.

2. エレクトレット評価方法

2.1 エレクトレット膜の作製方法

前述の含フッ素ポリマー(旭硝子社製CYTOPTM、および米国Du Pont社製Teflon[®]AF)をフッ素系溶媒に溶解した溶液をスピコート法、またはキャスト法により銅基板、または金属薄膜付きガラス基板上に製膜し、約10~20 μm の膜厚で含フッ素ポリマーの薄膜を形成した。続いて、作製したコーティング膜に負極性のコロナ荷電装置を用いて負電荷を注入し、エレクトレット膜を作製した。Fig.6にコロナ荷電装置の概略図を示した。

表面電位測定装置を用いて、荷電後のサンプルの表面電位の経時変化を測定した。表面電荷密度(C/m^2)は以下の式を用いて表面電位値から算出した。

$$= \epsilon_r \epsilon_0 V / d$$

[ϵ_r : 材料の比誘電率, ϵ_0 : 真空の誘電率, V : 表面電位値(V), d : 膜厚(m)]

2.2 エレクトレットの熱安定性評価

エレクトレットの熱安定性についてはTSD(Thermal Stimulated Discharge)法により評価した。TSDの原理について以下に述べる。エレクトレットに対して対向電極を配置し、エレクトレット-対向電極間でキャパシタを形成させる。その状態でエレクトレットを加熱すると、膜中にトラップされた電荷が不安定となり、拡散などにより表面付近の電荷量が減少すると、対向電極に誘起された電荷も減少する。その結果、対向電極から微少な電流が流れ、その流れる電流値を加熱温度に対してプロットすることによりエレクトレットの熱安定性を測定することができる。

TSD測定装置の概略をFig.7に示した。ベース電極、エレクトレット及び対向電極から成る筐体全体をヒーターでゆっくり昇温する。ガラス転移温度以上の高温領域ではエレクトレット中にトラップされた電荷が徐々に減少するためエレクトレットの表面電位が低下する。その結果、対向電極上の誘起電荷も減少するため、電荷の減少分が微小電流として回路を流れる事になる。この方法を用いて、前述の方法で作成したエレクトレット膜の熱安定性を測定した。

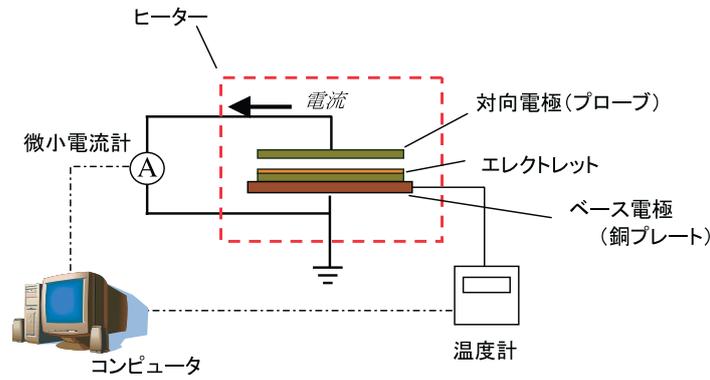


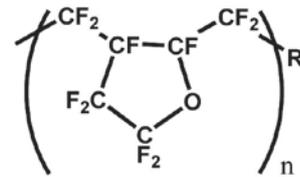
Fig.7 Schematic of TSD(thermally stimulated discharge) setup.

3. エレクトレット材料としての CYTOP™

エレクトレットを利用した振動型発電システムを実用化するためにあたって、高性能なエレクトレット材料を開発することが最も重要な要素の1つとなっている。理論発電量はエレクトレットの表面電荷密度の2乗に比例するため、多くの電荷を保持できるエレクトレット材料が望ましく、また、前述のようにMEMSプロセスへの適合性が重要であるため、これまでの例ではDu Pont社製Teflon®AFが用いられてきた。これに対して、旭硝子社製CYTOP™をエレクトレット材料として適用した場合に、Teflon®AFと比較して極めて高い表面電荷密度を実現可能であることを見出した⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。以下に詳細な検討結果を述べる。

CYTOP™には、透明性の確保や基材への密着性の確保といった様々な要求特性に応じて、末端基をトリフルオロメチル基(-CF₃:Sタイプ)、カルボキシ基(-COOH:Aタイプ)およびアミドシリル基(-CONH~Si(OR)₃:Mタイプ)とした3つの種類が存在している(Fig.8)。これら3種類のポリマーを銅基板にコーティングし、エレクトレット化した後、表面電荷密度の比較を行なった。その結果、カルボキシ基(Aタイプ)、アミドシリル基(Mタイプ)とした場合は、表面電荷密度が大幅に向上した。特にアミドシリル基を官能基として導入した場合(Mタイプ)には、極性官能基を持たないSタイプと比較して高い表面電荷密度を有すると同時に、初期表面電位からの変化が小さい安定なエレクトレット膜が得られた。更に、このCYTOP™ Mタイプは、Teflon®AFを用いて同じ条件で作製したエレクトレット膜と比較して、極めて高い表面電荷密度を安定に保持できることを見出した(Fig.9)。

続いて、末端基の異なる3種類のCYTOP™を用いたエレクトレットについて、TSD法による熱安定性評価を行った(Fig.10)。その結果、保持電荷の熱安定性の面でもCYTOP™ Mタイプが最も優れているという結果が得られた。以上の結果からエレクトレットの電荷保持性能に関して、ポリマー末端に存在している極性官能基の寄与が大きいことが示唆された。



- Sタイプ : R=CF₃
- Aタイプ : R=COOH
- Mタイプ : R=CONH~Si(OR)₃

Fig.8 Polymer end groups of CYTOP™.

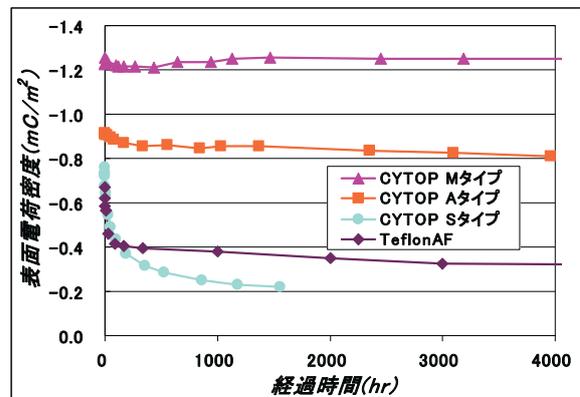


Fig.9 Time trace of the surface charge density of the electroretents with CYTOP™ and Teflon®AF.

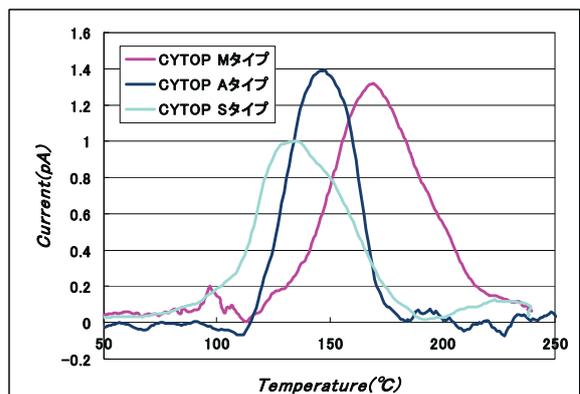


Fig.10 Thermal stability of the electroretents with CYTOP™.

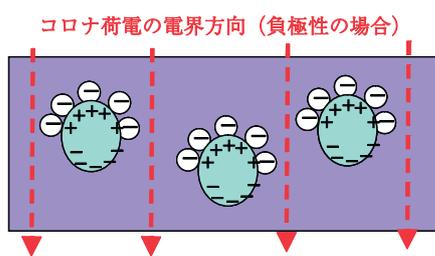
4. ナノクラスタ形成による電荷保持性能の向上

4.1 不均一部導入による効果

高分子膜中に空孔や添加剤を導入し、膜中に不均一部を形成させ、強電界を掛けることにより不均一部を分極させてエレクトレットを形成する方法が知られている^(11,12)。この方法にて形成されたエレクトレットは“Ferro-Electrets”と呼ばれている。このような不均一部は、例えば、高分子膜の延伸プロセスによる多孔質膜の作成⁽¹¹⁾や、添加剤を導入した後に共押し出しにより成形すること⁽¹²⁾などから得られる。また、結晶性の樹脂を用いる場合は結晶欠陥の導入によっても得られることが知られている。しかしこれらの方法で樹脂中の不均一部の量をコントロールすることは容易ではない。

それに対して、溶剤に可溶なアモルファス樹脂と添加剤を組み合わせると、溶液中の添加剤導入量により不均一部の含有量を人為的にコントロールすることができる。この理由からCYTOPTMのような含フッ素アモルファスフッ素樹脂を用いることで、高分子膜中の不均一部の導入量のコントロールが容易になり、かつその高い絶縁性から、一旦蓄積した電荷を外に放電することを抑制できる利点があると予測できる。

更に、エレクトレットの電荷保持性能に関して、前述のようにCYTOPTMのポリマー末端に存在している極性官能基の寄与が大きいため、アミノシランのような極性官能基を有する添加剤をCYTOPTMを導入することにより不均一部を形成させることを考えた。このような不均一部はFig.11に示すように、コロナ放電による強電界により分極し、より強固に電荷を保持しうる部位を形成することが期待された。



強電界により不均一部が分極し、注入された電荷を安定化

Fig. 11 Charge stabilizing mechanism by polarization of inhomogeneous parts.

4.2 アミノシラン添加によるナノクラスタの形成

含フッ素アモルファス樹脂CYTOPTMを含フッ素溶媒 (ex. 旭硝子社製CT-Solv180) に溶解し、そこへ添加剤を導入した組成物を作製する。この組成物を湿式プロセス (スピンコート法、ダイコート法など) により製膜すると、含フッ素樹脂と添加剤がナノ相分離し、不均一部としてのナノクラスタが導入された膜が形成

されることが期待できる。

CYTOPTMに適用可能な添加剤として、例えば - アミノプロピルトリエトキシシランのようなアミノシランが挙げられる。本化合物は基板への密着性を付与するための添加剤として使用されてきたが、極性官能基を有していること、アルコキシシラン部が縮合することにより凝集体を作りやすいことなどから、ナノクラスタの形成にも有効であると推定できる。末端にカルボキシ基を有するCYTOPTM (Aタイプ)のCT-Solv180溶液にアミノシランを添加・混合し、均一な樹脂組成物を得た。この組成物を用いたコーティング膜中のアミノシランナノクラスタ形成の確認は、小角X線散乱分析により行った。分析用サンプルとして、上記組成物を用いてPTFEシート上にキャスト製膜を行い、膜厚約100 μ mのキャスト膜を作製した。更に、比較用サンプルとして、アミノシランを添加しないCYTOPTM (Aタイプ)を用いて同様なキャスト膜を作製した。これらのキャスト膜の小角X線散乱スペクトルを測定したところ、前述のアミノシランを添加剤として用いた場合、添加していない場合には見られない散乱ピークが検出された (Fig.12)。このことは本来均一なCYTOPTM膜中に、添加剤由来の不均一構造が生成したことを示している。さらに解析すると、CYTOPTMにアミノシランを添加した系では約20nmの不均一部分が存在していることがわかった⁽¹³⁾。本結果から、前述のようにCYTOPTM膜中にアミノシラン由来のナノクラスタが生成していると推定される。

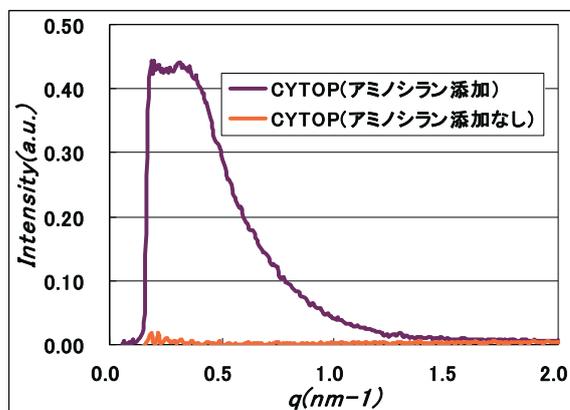


Fig.12 Small-angle X-ray scattering (SAXS) spectra CYTOPTM cast film.

4.3 アミノシランナノクラスタがエレクトレットの電荷保持性能に及ぼす効果

CYTOPTMにアミノシランを添加した組成物に関して、前述の通りにコーティング、コロナ荷電試験を経て、エレクトレットを作製した。本検討の基板としては銅基板を用いた。また、比較のためにTeflon[®] AF、アミノシランを添加しないCYTOPTM (Aタイプ)についても銅基板上に10~20 μ mの膜厚で製膜し、同様の手順にてエレクトレットを作製した。

これらのエレクトレットの表面電荷密度経時変化を

追跡した結果、アミノシランを添加したCYTOP™は他の材料と比較して初期表面電荷密度が高く、電荷保持安定性も優れていることがわかった (Fig.13)。特に、安定値で1.5mC/m²以上の表面電荷密度を有しており、更に電荷条件を検討することにより、2mC/m²以上の表面電荷密度値を実現できることがわかった⁽¹⁴⁾ (Fig.13中に高電位条件と記載した)。

以上の結果から、CYTOP™膜中にアミノシラン由来のナノクラスタを形成させることにより、エレクトレット化した際の電荷保持性能が向上することがわかった。またこの手法により、表面電荷密度を大幅に向上させることが可能になり、従来から用いられてきたTeflon® AFの5倍以上である2mC/m²以上の表面電荷密度を有するエレクトレット膜を得ることができた。

続いて、アミノシラン添加CYTOP™を用いたエレクトレットについて、TSD法による熱安定性評価を行った (Fig.14)。その結果、アミノシランを添加しない場合と比較して、保持電荷の熱安定性も大きく向上することがわかった。これは電荷保持部位であるアミノシランナノクラスタがポリマー末端のカルボキシ基と結合することにより、熱運動が抑制されるためと考えている。更に、当該エレクトレットは前述の末端にアミドシリル基を有するCYTOP™ Mタイプを用いたものと比較しても熱安定性に優れていた。このことからアミノシランがポリマー末端に存在するだけでなく、ポリマー中に残存して、ナノクラスタを形成していることが推察できる。

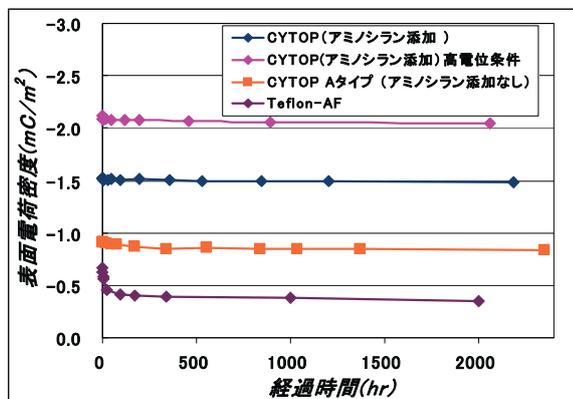


Fig.13 Time trace of the surface charge density of the electrets with CYTOP™ added by aminosilane, and Teflon® AF.

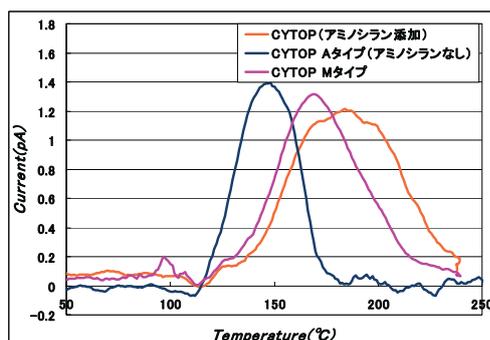


Fig.14 Thermal stability of the electrets with aminosilane added CYTOP™.

5. 結論

旭硝子社製CYTOP™は電荷保持性能に優れたエレクトレット材料であり、特に末端基としてアミドシリル基を有する場合に電荷保持性能及び保持電荷の熱安定性に優れていることがわかった。また、CYTOP™中にアミノシラン由来のナノクラスタを形成することで、更に電荷保持性能を向上させることができ、2mC/m²以上の表面電荷密度を有するエレクトレット膜を作製することに成功した。このエレクトレット用に最適化したCYTOP™を用いることで、高い発電性能を有する振動型発電システムの構築が期待できる。

参考文献

- G. M. Sessler, *Electrets 3rd Edition* (Laplacian Press) 1998.
 静電気ハンドブックp1108, IV編 静電気理論22・6 エレクトレット.
 M Eguchi, On the permanent electret, *Philosophical Magazine* 49 178-180 (1925)
 T Takamatsu, *7th Int. Symp. Electrets*, Berlin, 106-110 (1991)
 H. H. Wieder and S Kaufman, Plastic electrets, *J. Appl. Phys.*, 24, 156 (1953)
 G. M. Sessler and J. E. West, *J. Acoust. Soc. Am.* 53, 1589 (1973)
 Y Tada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 pt. 1 846-851 (1992)
 Tsutsumino T, Suzuki Y, Kasagi N, and Sakane Y, Seismic power generator using high-performance polymer electret *19th IEEE Int. Conf. MEMS '06*, Istanbul, 98-101 (2006)
 Tsutsumino T, Suzuki Y, Kasagi N, Kashiwagi K, and Morizawa Y, *Int. Workshop Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS 2006)* Tokyo, 279-282 (2006)
 Y Sakane, Y Suzuki, and N Kasagi, *J. Micromech. Microeng.* 18 104011 (2008)
 X Qiu, A Mellinger, M Wegener, W Wirges, and R Gerhard, *J. Appl. Phys.*, 101, pp.104112, 2007.
 N Mohmeyer, N Behrendt, X Zhang, P Smith, V Altstaedt, G M. Sessler, H W Schmidt, *Polymer*, 48, pp.1612 - 1619, 2007.
 公開技報2009-503633, エレクトレット膜表面電位および熱安定性の向上.
 公開技報2010-502904, エレクトレット膜表面電位の制御方法.