J161011

圧電ナノワイヤの傾斜配向と樹脂転写を利用したマイクロ発電デバイスの創製

米岡 孝^{*1}, 楊 明^{*2}

Fabrication of micro power generator through transfer of tilted piezoelectric nanowires to resin

Takashi YONEOKA ^{*1} and Ming YANG ^{*2}^{*1} Tokyo Metropolitan Univ. Dept. of Human Mechatronics Systems
6-6 Asahigaoka, Hino-shi, Tokyo 191-0065, JAPAN

We suggested the novel transfer method of tilted ZnO nanowires (ZnO NWs) for the high output flexible micro power generator. High density tilted NWs were synthesized and transferred to a resin (PMMA). The transfer contributes to making the directions of all ZnO NWs' polarization uniformed and maintaining their high density and tilt configuration on the other system. That means all ZnO NWs can contribute to electrical output through the electrodes attached on the top and the bottom. The tilt configuration contributes to giving ZnO NWs larger strain compared to vertical ZnO NWs when they are added compressive stress from the both sides. In the transfer method, PMMA was melted with heating, on which the substrate ZnO NWs synthesized on was put upside down. They were cooled with PMMA becoming solid. As the tips of NWs were fixed by PMMA, ZnO NWs were transferred after peeling the synthesis substrate off. Transferred ZnO NWs held their morphology and directionality, and the length of their transferred parts got longer with the thickness of PMMA got thicker. The power generator fabricated on this method has much possibility for higher electrical output.

Key Words : Power Generator, Piezoelectric Nanowires, ZnO, Tilt, Transfer

1. 結 言

MEMS 技術の発達により、家電、電気通信、医療・福祉、生産現場などの様々な分野において、各種デバイスの小型化が急速に発展している。これらのデバイスは小型ゆえに、微小なエネルギーで駆動可能なものが数多く存在する⁽¹⁾。一方、我々を取り巻く環境には、風、水流、ヒトの運動をはじめ、心臓の鼓動や血流など、体内外に関わらず微小な機械的エネルギーが無限に存在している。これらを小型デバイスのエネルギー源として利用できれば、外部電源からの充電が不要で、半永久的に駆動する自己発電小型デバイスが実現し、従来のデバイスは勿論、今後開発され得る小型デバイスの可能性を大きく広げることになる⁽²⁾。

上記のデバイスを実現するための発電媒体として、圧電ナノ材料である酸化亜鉛ナノワイヤ(以下 ZnO NWs)が注目されている。この材料は、ナノサイズによる寸法効果で容易に変形し、その変形により発電するため、微小な機械的エネルギーの採取には有効的であると言える。その中でも、VLS 法と呼ばれる高温の合成プロセスにより合成した ZnO NWs は、小さな歪で高電圧が得られるといった良好な圧電特性を有している^{(3),(4)}。しかし、これらの ZnO NWs に関しては、その合成基板上で電気を取り出すための電極を直接接続することが物理的に困難であるため、他機構への移植が必要とされている。さらに、その移植先は ZnO NWs を可能な限り効率よく歪を負荷できる機構であることが要求される。しかし、それら移植手法や機構は未だ確立されていない。

そこで本研究では、傾斜配向の ZnO NWs を樹脂へ転写するという新規的手法を用いて電極間に ZnO NWs を組み込み、効率的な歪負荷が可能となる発電デバイスの創製を目的とする。ここでは、そのために必要な傾斜配向 ZnO NWs の合成、樹脂への転写、及び発電デバイスの構造設計などのプロセス評価を行い、デバイスの確立に向けた基盤技術の提案を行う。

^{*1} 学生員、首都大学東京大学院 システムデザイン研究科 (〒191-0065 東京都日野市旭が丘 6-6)

^{*2} 正員、首都大学東京

E-mail: yoneoka-takashi@sd.tmu.ac.jp

2. 発電デバイス作製プロセスの概要

目的とするデバイスの利点は、図 1(a)に示すように、ZnO NWs を転写することで圧電効果による分極方向が一樣に揃い、その上下に電極を接続することで全ての ZnO NWs が出力に寄与することができる。さらに傾斜配向により、側方から圧縮力を加えることで、垂直配向よりも大きな歪を各 ZnO NWs に伝達させることが可能となる。傾斜配向の ZnO NWs は、m 面サファイア基板上で合成することで得られることが知られている。その転写先の樹脂には、高絶縁性、低コストで機械的強度の高い、熱可塑性樹脂のアクリル樹脂(以下 PMMA)を用いた。以上を利用した発電デバイス作製プロセスの概要を図 1(b)に示す。まず、柔軟・絶縁体のポリイミドフィルム上に電極となる Au をスパッタ成膜し、その上に PMMA をスピコートにより成膜する。180℃に加熱することで PMMA を溶融し、そこに傾斜配向の ZnO NWs を載置する。そのまま冷却・硬化させることで、ZnO NWs が固定化され、その状態で合成基板を剥離することで、傾斜形態を保持した ZnO NWs を転写することができる。その後、PMMA を再度スピコートし、上部電極となる Au を再びスパッタ成膜することで、所望の構造が完成する。

Fig. 1 (a) Characteristic of the power generator in this study (b) Transfer process for the power generator

3. ZnO NWs の合成

3・1 合成条件及び評価方法

VLS 法を用いて、ZnO NWs を m 面サファイア基板上に合成した。まず、触媒として予め基板上に Au を数 nm スパッタ成膜する。一方で、ZnO 粉末とグラファイト粉末を、0.6g ずつ計量して混合及びミリングし、アルミナボートに平らに敷く。そして、先の基板との距離が 2~3mm となるように、アルミナボートの上に合成基板を 3 枚並べて下向きに設置する。以上を石英管に挿入し、真空ポンプにより真空引きしながら、Ar ガス 50sccm、O₂ ガス 4sccm を流入する。排気系のバルブにより石英管内の圧力を 0.0193MPa 程度に保ちながら、ヒーターにより約 30min かけて 950℃まで加熱し、950℃で 15min かけて ZnO NWs を合成する。その後、室温まで自然冷却する。以上のプロセスにより、傾斜配向の ZnO NWs を得た。評価方法として、観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて行った。また、ZnO NWs の長さを、基板断面の SEM 像から幾何学的に算出した。

3・2 合成結果

合成した ZnO NWs の SEM 像を図 2 に示す。左から上方像、45° 傾斜像、断面像である。各図から、ZnO NWs

Fig. 2 SEM images of synthesized ZnO NWs

が単一軸に沿って、基板垂線と 30° の角度をなして傾斜していることが分かった。また断面像から、ZnO NWs の平均長さ及びその標準偏差は $10.4 \pm 1.39 \mu\text{m}$ と算出された。以下の実験は、全て上記の同条件下で合成した ZnO NWs を使用した。

4. ZnO NWs の樹脂への転写

4・1 転写方法・条件及び評価方法

合成した ZnO NWs を、図 1(b)のプロセスに沿って PMMA 膜へ転写した。パラメータとして、PMMA の膜厚を $2.5 \mu\text{m}$ ~ $5.0 \mu\text{m}$ で $0.5 \mu\text{m}$ 毎に変化させた。これは、合成した ZnO NWs の長さを考慮し、ZnO NWs が PMMA に完全に浸漬しない厚さとしている。また、PMMA 溶融時の温度を 120°C 、 180°C の高低二種類で行った。これにより、PMMA の粘度による転写への影響を調査した。観察は SEM により行い、転写後の合成基板上に残留した ZnO NWs の長さを算出することで、転写率を評価した。

4・1 転写結果及び考察

まず結果として、PMMA の溶融温度 180°C に対して、その厚さが $3.5 \mu\text{m}$ 以上の条件下では、PMMA が合成基板側に吸着、すなわち PMMA が逆に転写されてしまう箇所が無数に見られた。これは発電デバイスの欠陥に繋がると考え、以降考慮しないこととした。

図 3 は厚さ $5.0 \mu\text{m}$ 、溶融温度 120°C の PMMA に転写した ZnO NWs の SEM 像である。転写後の ZnO NWs は、転写前の形態の方向性や傾斜性を保持していることが分かる。また、その傾斜角は 30° よりも大きくなっていった。これは、転写時に加わる外力が影響していると考えられる。

また、各条件下で転写した後、合成基板上に残留した ZnONWs を SEM 像から算出した。それらをまとめたグラフを図 4 に示す。なお比較のため、合成時での ZnO NWs の長さも示している。この結果より、溶融温度 180°C では厚さ $3.5 \mu\text{m}$ 以上では良好な転写が行えなかったのに対し、溶融温度 120°C では厚さ $5 \mu\text{m}$ でも良好に転写が行え、さらにその膜厚が厚くなるほど残留長さが短くなっていることが分かる。つまり、転写された ZnO NWs の相対量は、厚さ $5 \mu\text{m}$ のときに最も多いということが間接的に考察される。

Fig. 3 SEM images on PMMA after transfer

Fig. 4 Length of remaind ZnO NWs on m-sapphire after transfer

4. 発電デバイスの構造設計

転写したサンプルを用い、図 1(b)のプロセスに沿って所望の発電デバイス構造を作製した。構造の安定化及び上部電極の良好な成膜のため、転写後の ZnO NWs の上から再度 PMMA をコーティングし、その表面を平滑化した。その後、その表面に上部電極を成膜する。以上のプロセスにより作製した構造の概略図を図 5 に示す。図中の挿入写真は、本研究で実際に作製した構造である。下部電極は、構造の長方形外に凸構造を設けることで露出させる。また上部電極の成膜時、構造周囲の淵をテープでマスキングすることで、構造側面での上下電極間の短絡を防止する。ポリイミドフィルムの厚さ $100\mu\text{m}$ は、材料力学的理論上、構造を湾曲させたときに ZnO NWs - PMMA 複合層に圧縮力を加えることのできる十分な厚さである。

本研究では、所期の作製プロセスに沿って所望の発電デバイス構造を作製することに成功した。今後はそのデバイスの発電機能評価をし、さらに各転写率の違いによる発電特性の違いを比較することで、高出力発電デバイスのための最適構造を調査していく。

Fig. 5 Design of the power generator

5. 結 言

本研究では、傾斜配向の ZnO NWs を樹脂へ転写し、電極間へと組込むことで、効率的な発電デバイスの作製を行った。ZnO NWs の転写については、熔融温度 120°C で厚さ $5\mu\text{m}$ の PMMA に対して、最も相対量の多い ZnO NWs が転写されることを確認した。それを用いて作製した発電デバイスは、電氣的、力学的、及び他の観点から見ても高い機能が期待される。今後は発電機能評価、及び高効率発電のための最適構造設計を行う必要がある。

文 献

- (1) J. Paulo and P.D. Gaspar, Review and Future Trend of Energy Harvesting Methods for Portable Medical Devices, Proceedings of the World Congress on Engineering 2010.
- (2) Zhong Lin Wang, Nanogenerators for Self-powered Devices and Systems, School of Materials Science and Engineering Georgia Institute of Technology (2011)
- (3) Sheng Xu, Yong Qin, Chen Xu, Yaguang Wei, Rusen Yang and Zhong Lin Wang, Nature Nanotechnology 5, 366 - 373 (2010)
- (4) Youfan Hu, Yan Zhang, Chen Xu, Guang Zhu, and Zhong Lin Wang, Nano Lett., 2010, 10 (12), 5025–5031.