

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2016～2019

課題番号：16H04230

研究課題名（和文）圧電高分子マルチプリンタの開発と動く三次元構造物の造形

研究課題名（英文）Development of dual-head piezoelectric polymer printer, and movable 3D structure

研究代表者

村澤 剛（Murasawa, Go）

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：90348467

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：前人未到の三次元任意形状に造形可能な高分子センサ・アクチュエータデバイスの創成を新提案技術により達成することを目的とし、まず、（1）液滴乾燥のみでセンサ・アクチュエータとして使用可能な圧電高分子材料の創成技術とナノ金属粒子含有ミストを利用した常温電極薄膜創成技術確立した。次に、（2）任意形状の圧電高分子フィルムと電極薄膜を積層造形可能な三次元構造化マルチプリンタを開発し、三次元構造圧電高分子デバイスを造形可能にした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

（1）圧電高分子溶液の滴下・乾燥のみでセンサ・アクチュエータ化する技術は未だ世界に例を見ない、先端的かつ独創的な研究である。
（2）微量のPVDF液滴を基盤上に滴下し、積層化もしくは点描画することで任意構造の圧電高分子素子を作成することができる。
（3）今日まで印刷可能なセンサ・アクチュエータはない。本成果により、夢の印刷可能なセンサ・アクチュエータの開発に一歩近づくことができる。さらに、ナノ・マイクロオーダーの印刷技術と融合することで、これまでにないセンサ・アクチュエータ素子が開発され、社会に数々のディープインパクトを与え続けることになる。

研究成果の概要（英文）：The aim of present project is to develop a novel piezoelectric polymer printer, and fabricate movable 3D structure. First, piezoelectric polymer ink was developed for printing. At the same time, novel thin electrode fabrication technology was constructed based on nano Ag distributed solution atomization. Second, a novel dual-head piezoelectric polymer printer was developed, and this novel printer enable us to fabricate 3D structure piezoelectric polymer device.

研究分野：実験力学

キーワード：圧電高分子材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本提案研究の着想は、これまでに申請者が受けてきた以下の科学研究費補助金の助成が礎となっている。

『若手研究 (B)』新しい圧電高分子のβ型結晶構造化手法の発見：

申請者は、**Poly(vinylidene fluoride)** (以下、**PVDF**) にナノ **Clay** を均一分散化させた溶液を乾燥するだけで結晶構造をβ型結晶化(センサ・アクチュエータ化)させる方法を発見した。また、研究過程で、**PVDF** のみの溶液だけでも液滴を滴下・乾燥するだけで結晶構造をβ型に変化させることも発見した。

『基盤研究 (C)』圧電高分子専用フィルムプリンタの開発に成功：

若手研究 (B) の成果をもとに、液滴の滴下・乾燥で任意形状のフィルムを造形可能な **Piezoelectric Polymer** プリンタ (**P-p** プリンタ) を開発し、圧電高分子フィルムを任意形状にプリントすることが可能となった。

本申請提案は、「**P-p** プリンタと新規提案の常温電極薄膜作成技術を融合・拡張することで、任意形状に造形可能な三次元構造センサ・アクチュエータデバイスの開発が可能になるのではないか？」という着想から発案された。

2. 研究の目的

前人未到の三次元任意形状に造形可能な高分子センサ・アクチュエータデバイスの創成を新提案技術により達成することを目的にする。まず、(1) 液滴乾燥のみでセンサ・アクチュエータとして使用可能な圧電高分子材料の創成技術とナノ金属粒子含有ミストを利用した常温電極薄膜創成技術を確立する。次に、(2) 任意形状の圧電高分子フィルムと電極薄膜を積層造形可能な三次元構造化マルチプリンタを開発し、三次元構造圧電高分子デバイスを造形可能にする。最終的に三次元構造化マルチプリンタを用いて、(3) 動く三次元構造物を造形することを目指す。

(計画変更により(3)の目的は3年目に変更された。本研究課題は2019年度から新規の基盤研究(B)に移行している)

3. 研究の方法

三次元の任意形状に造形可能な高分子センサ・アクチュエータデバイスを開発する目標に向けて、次の3つの課題にチャレンジしていく。

- (1) プリントされた PVDF フィルムの結晶構造と形状の評価および高性能化を行うとともに、室温大気下でプリントされた PVDF フィルムの上下面に電極薄膜を形成する技術を確立する。
- (2) 三次元構造化マルチプリンタを開発し、任意形状の三次元構造圧電高分子デバイスを造形可能にする。

【(1)- プリントされた PVDF フィルムの結晶構造と形状の評価および高性能化】

ガラス基板上に高分子ピエゾ溶液 (PVDF 粉末を N,N-ジメチルホルムアミド(アセトンもしくはヘキサメチルリン酸トリアミド)に溶かした溶液) を P-p プリンタにて描画し、得られたプリントされた PVDF フィルムの結晶構造分布を学内設備の X 線構造解析装置とラマン分光装置により計測する。

【(1)- ナノ金属粒子含有ミストを利用した常温電極薄膜創成技術の確立】

2 MHz 程度の共振周波数帯を持つ超音波素子によりナノ金属粒子含有溶液をミスト化(目標液滴直径 100 μm) する。また、ナノ金属粒子含有溶液の粘度とミスト化の可否・液滴直径の関係を調べ、プリントされた PVDF 用電極薄膜インクとして最適なナノ金属粒子含有溶液の構成条件を決定する。さらに、プリントされた PVDF 上にプリントすることを目指して、プリントされた PVDF フィルム上に電極薄膜を形成させるシステムを開発していく。

【(2)三次元構造化マルチプリンタの開発】

デシケータ(申請備品)中に x、y、z 軸自動ステージ(申請備品)とシリンジポンプ(申請備品)を組込んだ、P-p プリンタをバージョンアップした高分子溶液の滴下・乾燥制御装置(3D 試作積層プリンタ)を作成する。これにより、μオーダーでの滴下位置制御、μリットル単位の滴下量制御が可能となる。装置は全てオリジナルソフトウェアにより外部 PC (申請備品) から制御可能とする。また、pリットル単位で滴下量制御可能なインクジェット(申請備品)を採用し、プリンタの描画精度を飛躍的に高めることも試みる。

CAD による図面と三次元構造化マルチプリンタをリンクさせることで、様々な三次元形状の圧電デバイスの創成が可能となる。試作として 5mm × 5mm × 5mm 程度の単純形状の三次元圧電デバイスを作成する。

4. 研究成果

【(1)- プリントド PVDF フィルムの結晶構造と形状の評価および高性能化】
 (YAMADA N, Murasawa G. (2017) *J Mater Eng Perform* 26, 2072-2078)

ガラス基板上に高分子 Piezo 溶液 (PVDF 粉末を N,N-ジメチルホルムアミド (アセトンもしくはヘキサメチルリン酸トリアミド) に溶かした溶液) を P-p プリントにて描画し、得られたプリントド PVDF フィルムの結晶構造分布を X 線構造解析装置により計測した (図 1)。X 線構造解析装置では、型と型の結晶構造を区別することができるが、型と型の結晶構造を区別するまでには至っていなかった。そこで、ラマン分光測定により得られた結果を詳細に解析することで、プリントド PVDF フィルムの結晶構造をより詳細に分類評価可能であることを見出した (図 2)。

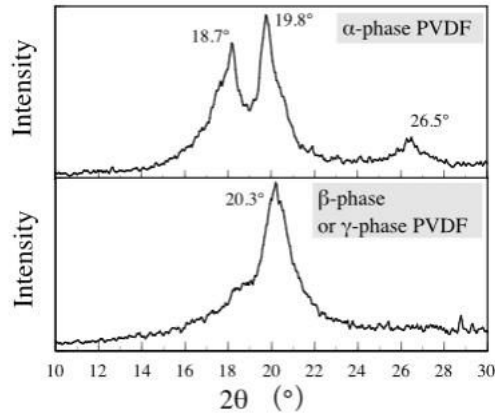


図 1 X 線構造解析結果

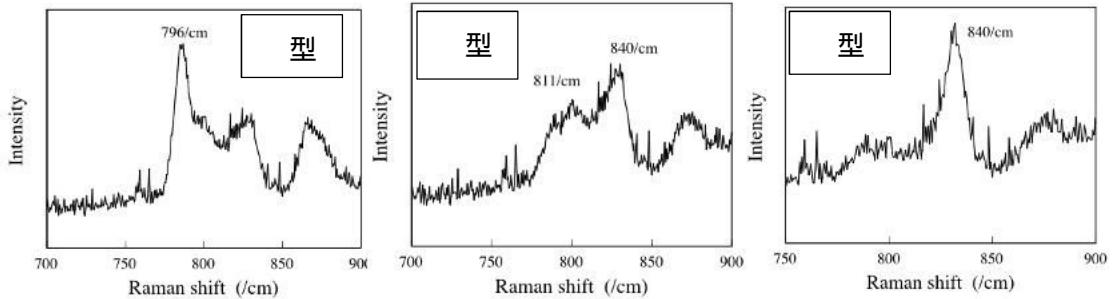


図 2 ラマン分光測定結果

次に、ラマン分光計測を基礎として、PVDF 溶液の乾燥過程での乾燥速度と結晶構造のその場計測システムを構築した。このシステムは、3 軸ステージとラマン分光器を PC から同時制御することで、乾燥中の PVDF 溶液の 1 液滴に対して計測位置とレーザーの計測条件の自動最適化を行うことができる (図 3)。また、得られた PVDF 溶液 1 液滴の乾燥中のラマンスペクトルデータを解析することで、乾燥中の PVDF 結晶の成長を評価することが可能になった。この解析は、Matlab で作成された独自のソフトウェアで行うことができる (図 4)。

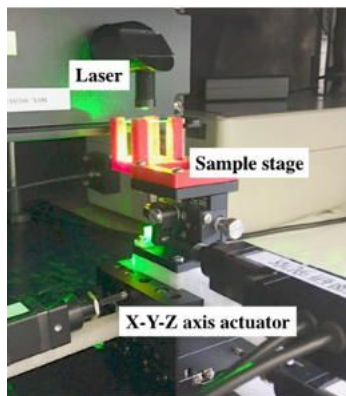


図 3 結晶構造その場解析システム

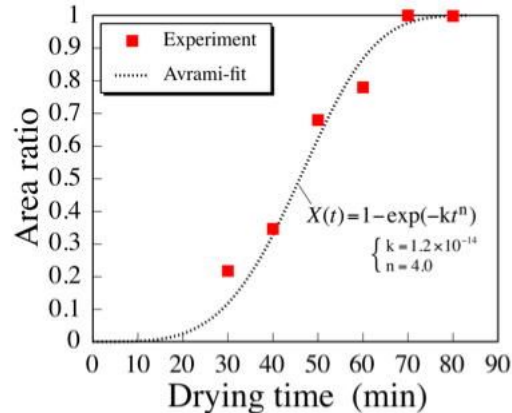


図 4 乾燥中の結晶の成長挙動結果

【(1)- ナノ金属粒子含有ミストを利用した常温電極薄膜創成技術の確立】
 (OKUBO S and Murasawa G. (2017) **Mechanical Engineering Journal** 17-00001)

大気中でプリント PVDF フィルム上に電極薄膜を形成する技術を提案・確立していくことを試みた。超音波を用いたミスト化(霧化)技術を応用して、ナノ金属粒子含有溶液をミスト化した(液滴直径:数十 μm を達成)。また、ナノ金属粒子含有溶液の粘度とミスト化の可否・液滴直径の関係を調べ、プリント PVDF 用電極薄膜インクとして最適なナノ金属粒子含有溶液の構成条件を決定することを試みた(図5)。さらに、プリント PVDF 上にプリントすることを目指して、プリント PVDF フィルム上に電極薄膜を形成させるシステムを開発した(図6)。

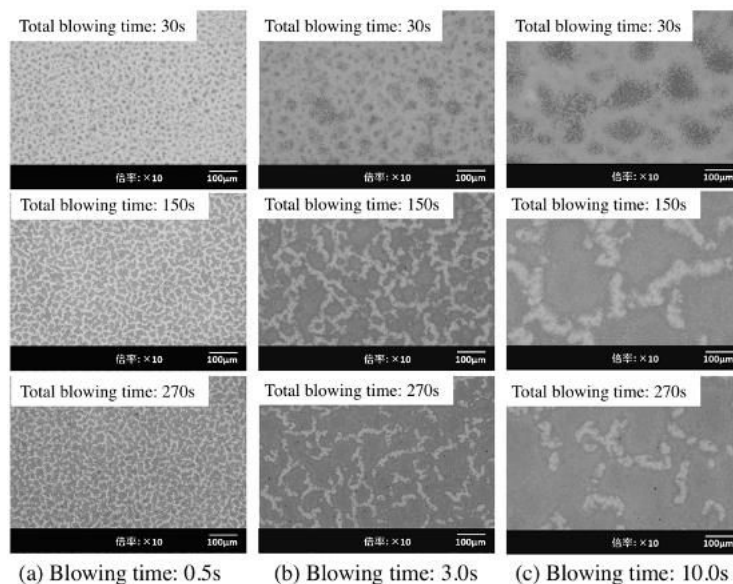


図5 ナノ金属粒子含有ミストを利用した電極薄膜の形成結果

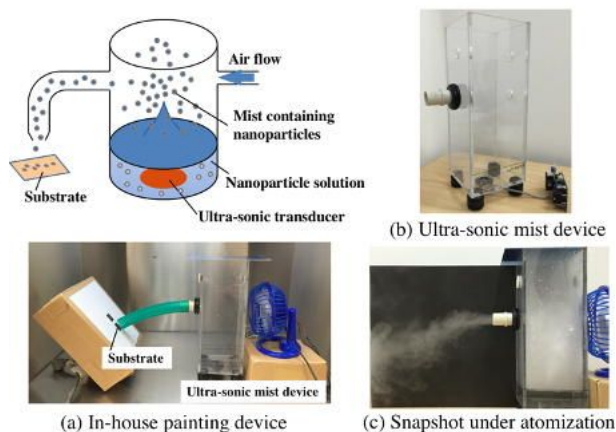


図6 電極薄膜を常温で形成させるシステム

【(2)三次元構造化マルチプリンタの開発】

(SHIRATORI A, YAMADA N, Nishioka A, Murasawa G (2016) **Mechanical Engineering Journal** 3(1), Paper No.14-00405), (YAMADA Noriyasu, SHIRATORI Atsuki and MURASAWA Go (2019) **Smart Materials and Structures** 28, pp 044003-9)

デシケータ中に x、y、z 軸自動ステージとシリンジポンプを組込んだ、P-p プリンタをバージョンアップした高分子溶液の滴下・乾燥制御装置(3D 試作積層プリンタ)を作成した。これにより、μオーダーでの滴下位置制御、μリットル単位の滴下量制御が可能となる。装置は全てオリジナルソフトウェアにより外部 PC から制御可能とした。また、pリットル単位で滴下量制御可能なインクジェットヘッドを用いて、プリンタの描画精度を飛躍的に高める研究を着手し始めた。

シリンジポンプによる高い精度での液滴の滴下位置・量制御を可能とした試作プリンタを開発した。さらにインクジェットヘッドを追加搭載することで超高精細の描画が可能な P-p デュア

ルヘッドプリンタを開発した(図7)。これにより、 μ オータでの2D形状造形が可能となった。装置は全てオリジナルソフトウェアにより外部PCから制御可能となっている。また、PCの描画ソフトウェアによる画像とP-pデュアルヘッドプリンタをリンクさせることで、様々な形状の圧電PVDFフィルムの創成が可能となった。試作として5mm×5mm程度の形状(円形、四角形、星形)の圧電PVDFフィルムを作成した(図8)。

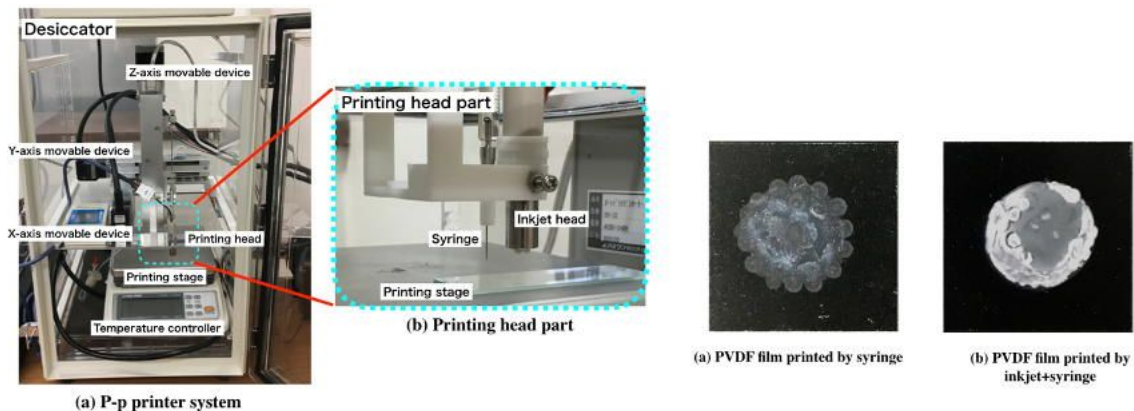


図7 P-pデュアルヘッドプリンタ

図8 プリントッドPVDFフィルム

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yamada Noriyasu, Shiratori Atsuki, Murasawa G	4. 巻 28
2. 論文標題 Poly(vinylidene fluoride) film printing system using solution droplet casting	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Smart Materials and Structures	6. 最初と最後の頁 044003-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1088/1361-665X/ab0842	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shin OKUBO, Go MURASAWA	4. 巻 4(5)
2. 論文標題 Drying of a nanoparticle solution droplet and development of film fabrication method using ultra-sonic mist	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Mechanical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 17-00001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1299/mej.17-00001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Go Murasawa, Viktor Pinneker and Manfred Kohl	4. 巻 73
2. 論文標題 Simultaneous Measurement of Continuum Strain Field and Intermittent Martensite Band Nucleation in Single Crystal Ni-Mn-Ga Foils	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Advanced Structured Materials	6. 最初と最後の頁 161-171
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 太田崇文, 岡田耕治, 齊藤梓, 吉田一也, 村澤剛, 川上勝, 古川英光	4. 巻 83(850)
2. 論文標題 3Dプリンタで造形したゲルとプラスチックの機械的特性の積層方向依存性	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 日本機械学会論文集	6. 最初と最後の頁 16-00567
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1299/transjsme.16-00567	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 YAMADA N, Murasawa G	4. 巻 18
2. 論文標題 Film Fabrication Using Poly(Vinylidene Fluoride) Solution Droplet	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Materials Engineering and Performance	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://doi.org/10.1007/s11665-017-2645-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 SHIRATORI A, YAMADA N, Nishioka A, Murasawa G	4. 巻 3(1)
2. 論文標題 Fabrication of poly (vinylidene fluoride) film and application to printing technology	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Mechanical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 14-00405
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://doi.org/10.1299/mej.14-00405	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 MURASAWA Go, SHIRATORI Atsuki, YAMADA Noriyasu
2. 発表標題 Poly(vinylidene fluoride) film fabrication and its printing system
3. 学会等名 IUTAM (International Union of Theoretical and Applied Mechanics) Symposium on Mechanics of Electro/Magneto-Active Materials and Structures (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 YAMADA Noriyasu, SHIRATORI Atsuki, MURASAWA Go
2. 発表標題 Smart material for printing: piezo-electric polymer film
3. 学会等名 2018 SPIE Smart Structures + Nondestructive Evaluation (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 YAMADA Noriyasu, SHIRATORI Atsuki, MURASAWA Go
2. 発表標題 Smart material for printing: piezo-electric polymer film
3. 学会等名 2018 SPIE Smart Structures + Nondestructive Evaluation (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田典靖、白鳥篤樹、村澤 剛
2. 発表標題 液滴乾燥による高分子フィルムの作成とそれを応用した圧電高分子プリンタの開発
3. 学会等名 高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 OKUBO Shin, MURASAWA Go
2. 発表標題 Metal Thin Film Fabrication using Ultra-Sonic Mist for Printing Technology
3. 学会等名 Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength 2016 (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Atsuki Shiratori and Go Murasawa
2. 発表標題 Influence of Nanofiller on Shape and Crystalline Structure of Printed Poly (vinylidene fluoride) Composite Film
3. 学会等名 5th Asian Conference on Mixing, 2016 (国際学会)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 成田史生、森本卓也、村澤剛	4. 発行年 2017年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 141
3. 書名 楽しく学ぶ 材料力学	

〔産業財産権〕

〔その他〕

村澤研究室HP http://smart-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/murasawa/
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	西岡 昭博 (Nishioka Akihiro) (50343075)	山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授 (11501)	