

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22411

研究課題名（和文）自己修復する伸縮性導体の開発とテキスタイルセンサ応用

研究課題名（英文）Development of self-healing stretchable conductors and textile sensors

研究代表者

奥谷 智裕（Okutani, Chihiro）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・特任研究員

研究者番号：60876449

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、修復性高分子の合成と、高分子、導電材料、有機溶剤を混ぜ合わせた伸縮性導電インクの開発を行い、印刷でのパターンングを実現した。また修復性高分子同士は自動的に接着させることに着目し、密着性の小さいシリコンゴム表面で修復性材料を準備し、転写プロセスを利用することで、修復高分子基板上への導電体の転写を行った。特に転写時の温度を40℃付近に設定することで、導体が修復性高分子内に埋め込まれる構造にできることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

同じ修復性高分子材料を含んでいる基材と導体を、柔らかいシリコンゴム基板を介して熱圧着することで、基材と導体が強い密着性を持ちつつ、導体が基材内に埋め込まれた、表面が平坦な電極を形成できた。この密着性の高い、平坦で埋め込まれた構造は、機械的な耐久性を向上させるのに有用であることがわかったので、ウェアラブルデバイスやソフトロボティクスへのさらなる応用における、耐久性の高い伸縮性電子デバイスの開発に役立つと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this research, we synthesized self-healable polymers and developed a stretchable conductive ink by mixing polymers, conductive materials, and organic solvents and achieved the patterning by printing. In addition, by focusing on the fact that the healable polymers self-adhere to each other, we prepared healable materials on the surface of silicone rubbers with low adhesiveness, and used the transfer process to transfer the conductive material onto the healable polymer substrate. In particular, by setting the temperature to around 40°C in the transfer process, we succeeded in creating the structure in which the conductor was embedded within the healable polymer substrate.

研究分野：フレキシブルエレクトロニクス

キーワード：伸縮性導体 コンポジット材料 転写プロセス プリンテッドエレクトロニクス

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

エレクトロニクス技術は、我々の身の回りの生活を豊かにし、発展させてきた。ウェアラブルデバイスやソフトロボティクスへのさらなる応用において、ヒトの身体やロボットの関節といった伸びる部位にも追従可能な、伸縮する電子デバイスを実現するには、電子デバイス同士をつなげる伸縮性導体が必要である。このような伸縮性導体は、伸びに対して頑強であるといった高い耐久性を持つことが求められる。耐久性を高めるアプローチの1つとして、壊れても修復できるという、修復機能をデバイスに付与することがあげられる。また上述の応用例において、大面積で自由形の配線パターンを形成できることが求められており、印刷プロセスの適用はその要求を満たすといえる。そこで本研究では、破損を修復できる配線・センサを、ゴムやテキスタイルなどの様々な伸縮する素材上に印刷できる導電インクを開発し、頑強な構造を実現することを目指した。

2. 研究の目的

修復性をもつ伸縮性導電インクを開発し、印刷でパターンニングすることで耐久性の高い電気配線を作製することを目的とする。印刷プロセスと高導電材料の利用に必要な、粘性・揮発性・耐熱性を満たす自己修復機能を持つ伸縮性高分子溶液を開発し、導電材料と混ぜ合わせることで導電インクの作製を目指す。作製した導電インクで伸縮性導体を作製し、修復性や伸縮性といった耐久性に関して評価する。

3. 研究の方法

①修復機能を持つ高分子の合成と導電インクの開発

まず、印刷プロセスと高導電材料の利用に必要な、粘性・揮発性・耐熱性を満たす自己修復性高分子溶液を合成した。2種類のモノマーと光重合開始剤、有機溶剤を混ぜ、365 nmの紫外光ランプで3時間照射することで高分子溶液を得た。この高分子溶液から溶媒を揮発させ、高分子フィルムを得ることができる。

導電インクは合成した高分子溶液と導電フィラー材料、および適度な揮発性をもつ有機溶剤を混ぜ合わせることで作製する。導電材料としては、比較的分散させやすく高導電性を示す銀フレークを使用した。印刷はシリコーンゴムなどの伸縮基材に行った。印刷形成された配線が高導電率・伸長率・修復性が得られるように、銀フレーク・ポリマー・有機溶剤の混ぜる量やインクの乾燥条件を検討した。

作製した高分子フィルムや伸縮性導体はカッターもしくはメスで傷をつけたのち、その傷が修復するかを顕微鏡観察することで調べた。

②修復高分子基材上への伸縮性導体の形成

修復しないゴム基板だけでなく、修復性をもつ高分子基材上への伸縮性導体の形成を行った。同じ高分子材料を用いているため、導電インクに含まれる溶剤は基板自体を溶解してしまった。そこで、修復性高分子同士を接続すると強固に接着することを利用して、転写プロセスを用いた。転写のため、伸縮性導体・高分子基材は密着性のない表面の上に形成されることが望ましいと考えられたため、シリコーンゴム表面を利用した。転写の成功率を高めるために、熱圧着を用い、基材の選定も行った。さらに転写した際の伸縮性導体の特性の変化を調べることで、構造依存性を調べた。

4. 研究成果

モノマーに対して25 wt%分の有機溶剤(テトラヒドロフラン)を用いて合成した高分子溶液は粘性が高く扱いづらかったため、さらに希釈したのち、オープンで溶媒を揮発させることで高分子フィルムを得た。その高分子層にカッターで切り込みを加え、室温で2時間放置した際の結果、図1(上)に見られるように、傷つけた表面は修復されていた。そのため、自己修復性高分子の合成には成功したといえる。

伸縮性導体を形成するインクは、導電材料として銀フレーク、希釈溶剤としてメチルイソブチルケトンを選択することでステンシル印刷可能な粘度となった。125 μm のポリイミドフィルムマスクを介して印刷でパターンニングした導体は、80°C1時間+150°C1時間の加熱条件で乾燥させることで、 $>1000 \text{ S/cm}$ の導電率を示した。しかし、作製された伸縮性導体の表面に同様に傷を加えた際は、自己修復性を示さなかった(図1(下))。伸縮性導体をカットし、カットした部分を接触させると、密着および剥離困難になったことから、高分子同士の接着は起きていることが考えられる。自己修復性を示さなかったのは、導体作製時に充填する銀の量が多く修復性を持つ高分子領域が少ないため、高分子部分の移動が起きにくくなったことが考えられる。今後自己修復性を付与するには、銀ナノワイヤなどの充填率が少なく導電性を発現できるものや、液体金属といった修復性のある導電材料を用いることが考えられる。

修復性高分子同士を接続すると強固に接着することを利用して、修復高分子基材上への伸縮性導体の形成を行った。剥離性向上のため、伸縮性導体および修復性高分子基材ともにシリコーンゴム表面上に形成した。ガラス基板上にシリコーンゴムを成膜した場合、転写時に部分的に高分子基材と導体が密着しない問題が生じた。そこでガラス基板のない、シリコーンゴムのみの基板に変更したところ、基材と導体全体を密着させることに成功し、転写法の歩留まりが向上した。さらに転写時の温度を 40℃付近に設定することで、導体が修復ポリマー内に埋め込まれる構造にできることがわかった (図 2)。図 2 左はシリコーンゴム表面に印刷した導体であり、約 60 μm の高さを有していた。図 2 右が高分子基材上に転写を行った結果であるが、導体部分と基材部分の界面には段差がなく、表面が平坦となっていた。熱圧着により、導体が高分子基材内に埋め込まれる構造になったと考えられる。

熱圧着による構造の変化を調べるために、厚さ~45 μm、幅 3 mm、長さ 2 cm の形状を持つ伸縮性導体を印刷で作製し、熱圧着前後での伸長に対する電気特性を調べた (図 3)。熱圧着をしなかった伸縮性導体単体では、118%の伸長で導通しなくなった。一方で、熱圧着を行った場合 300%付近まで伸長率が向上した。このような埋め込み構造を形成することは、伸縮性導体において有用であることが示唆される。

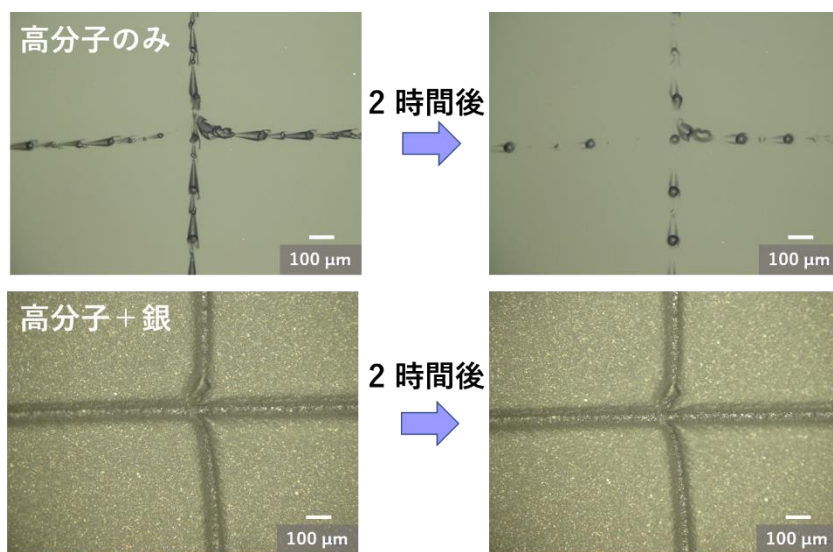


図 1 合成した高分子と開発した伸縮性導体に傷を加えた際の時間変化。(上) 高分子フィルム。
(下) 高分子と銀フレークを混ぜたコンポジット材料。

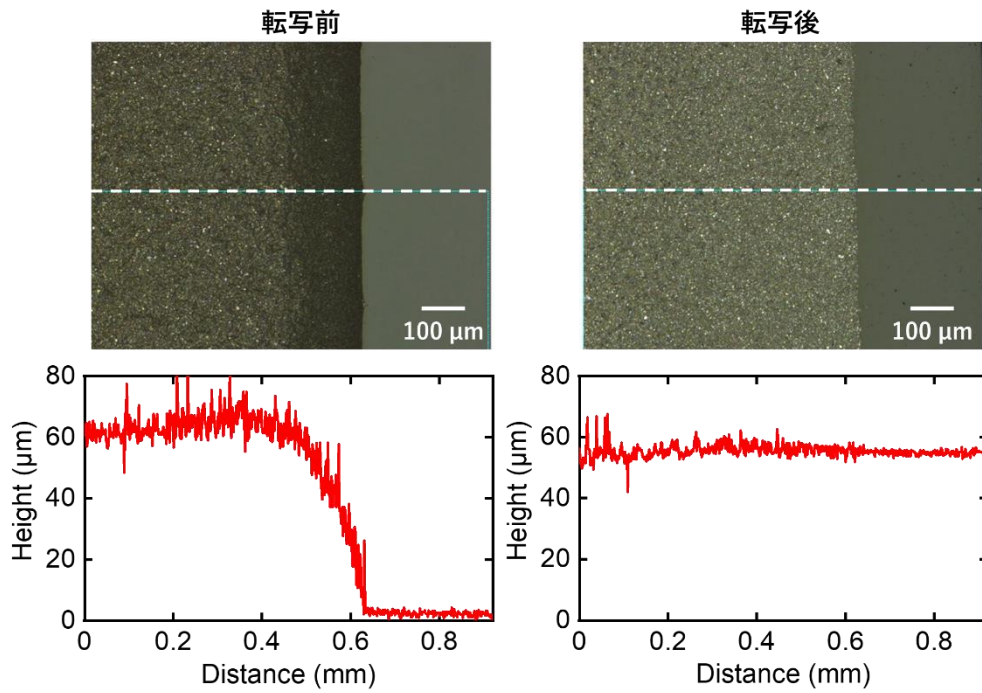


図2 転写前後での伸縮性導体の顕微鏡画像と高さプロファイル。(左) 転写前のシリコンゴム上に印刷された伸縮性導体。(右) 熱圧着により修復性高分子基材に転写された伸縮性導体。表面が平坦となっており、伸縮性導体が高分子基材内に埋め込まれている。

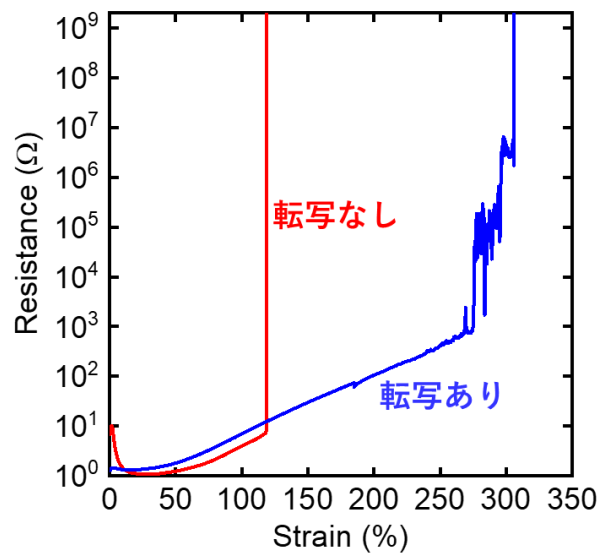


図3 転写による伸縮性導体の特性向上。修復性高分子基材上に転写することで、伸長率が向上した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Chihiro Okutani, Tomoyuki Yokota, Hiroki Miyazako, Takao Someya	4. 巻 ()
2. 論文標題 3D Printed Spring-Type Electronics with Liquid Metals for Highly Stretchable Conductors and Inductive Strain/Pressure Sensors	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Materials Technologies	6. 最初と最後の頁 2101657
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/admt.202101657	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4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Chihiro Okutani, Tomoyuki Yokota
2. 発表標題 Ultrastretchable and Durable Conductive Wiring with Liquid Metal Injected in 3D-Printed Spring-type Channel
3. 学会等名 The 11th International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Chihiro Okutani, Takao Someya, Tomoyuki Yokota
2. 発表標題 Highly reliable spring-type strain/pressure sensor with inductance change
3. 学会等名 第3回フレキシブル・ストレッチャブルエレクトロニクス若手研究者の会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥谷智裕, 宮廻裕樹, 横田知之
2. 発表標題 ソフトロボティクス応用に向けたエラストマーばねの構造安定性と引張変形の解析
3. 学会等名 COMSOL Simulations WEEK 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥谷智裕, 神保泰俊, 横田知之
2. 発表標題 光造形式3Dプリンタを用いたマイクロ流路作製技術
3. 学会等名 第33回東京大学工学部・工学系研究科技術発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------