

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：51303

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04701

研究課題名（和文）PVDFフィルムを用いた機能性マイクロカプセルの開発

研究課題名（英文）Development of functional microcapsule based on piezoelectric PVDF films

研究代表者

今井 裕司（Imai, Yuji）

仙台高等専門学校・総合工学科・准教授

研究者番号：40334693

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 1,900,000円

研究成果の概要（和文）： 溶液塗布法にて作製したポリフッ化ビニリデン（PVDF）フィルムの電圧印加時の変位量を調査した。方形波交流電圧印加時におけるPVDFフィルムの共振周波数近傍で変位量が最も大きく、マイクロカプセル内視鏡を移動させるためのアクチュエータへの利用が可能なことを確認した。さらに、PVDFフィルムにパラジウム（Pd）薄膜を堆積させたカプセル内視鏡搭載型pHセンサについて、pH値を調整して消化液を模した溶液で、センサの出力電圧とPd薄膜の抵抗値が変化することを確認した。Pd薄膜が溶液中の水素イオンを吸収してpHセンサが動作しており、消化管の診療をサポートするためのセンサ設計ができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られたPVDF系強誘電体フィルムに関する知見により、消化管の診療が必要な部位にカプセル内視鏡を移動させるアクチュエータや、消化液採取によるpH値測定で上部消化管のその場診断が可能なpHセンサ搭載型カプセル内視鏡の開発が可能となる。そのため、本研究は次世代のカプセル内視鏡の新しい方式を提案するものであり、新規性および産業上の活用性いずれの観点からも非常に重要である。特に、医療機器や検査装置への応用が可能であり、医療介護分野への大きな貢献が期待できる。

研究成果の概要（英文）： We investigated the amount of displacement of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) films fabricated using a drop-coating method when voltage was applied to the PVDF films. The displacement was the largest near the resonance frequency of the PVDF film when a square wave AC voltage was applied, confirming that it can be used as an actuator to move a microcapsule endoscope. Furthermore, for a capsule endoscope-mounted pH sensor in which a palladium (Pd) thin film was deposited on the PVDF film, we confirmed that the output voltage from the sensor and the resistance value of the Pd thin film changed with a solution that simulated digestive fluid by adjusting the pH value. The pH sensor operated by the Pd thin film absorbing hydrogen ions in the solutions, and a sensor design to support gastrointestinal treatment has been completed.

研究分野： 構造材料，機能材料

キーワード： マイクロカプセル 内視鏡 PVDFフィルム pHセンサ

1. 研究開始当初の背景

我々は代表的な圧電ポリマーであるPVDF系強誘電体フィルムに注目し、PVDFフィルムを用いた多機能センサの研究を行っている。溶液塗布法⁽¹⁾で作製したPVDFフィルム両面に、Pd電極を付けたセンサは、室温、無電源で水素ガスをワイドレンジで高感度に検出することが可能である^(2,3)。さらに、金属細線を包埋処理したβ型PVDFフィルムの成膜を行うことで、汎用性に優れたフレキシブル二次元圧力マッピングセンサの作製方法を確立している⁽⁴⁾。これまでの研究で得られたセンサに関する知見は、生体における低侵襲な脈拍測定などのウェアラブルデバイスへの応用を考える上でも非常に有用であると言え、今後のIoT時代を見据えたバイオメディカル分野の発展を促すものになると期待される。

このようなウェアラブルデバイスを用いた体外からのメディカルチェックについては、ある程度の実用化の目途が立ってきたと言える。一方、体内から健康状態を監視するマイクロカプセルなどのデバイス開発については発展途上である。現時点で実用化されているカプセル内視鏡は、消化管（主に大腸）などの映像を撮影して外部に送信するのみで、食物のように消化管を通して自然に肛門から排出されるのを待つしかない。次世代のカプセル内視鏡は、映像撮影のみならずカプセル内視鏡自身が上部消化管を含めたすべての消化管を診察、治療できることが期待されている。そのためには、消化管の診察が必要な部位に、カプセル内視鏡が移動したり滞留したりする必要が生じるため、カプセルを移動させる機構の開発が重要となり、加えて診療をサポートするセンサデバイスの開発が必要不可欠となる。

2. 研究の目的

本研究ではこれまで我々が蓄積してきた技術を基に、PVDF系強誘電体フィルムを用いて、消化管でマイクロカプセルを移動させる機構の開発を目的とする。従来のカプセル内視鏡は小さいものでも25×11 mm程度の大きさを持ち、ワイヤースプリングやマグネトロDCモーターでカプセルを動かしたり^(5,6)、カプセルからストッパーを伸ばして移動を制御したりする機構^(7,8)が研究されているが、サイズや消費電力が大きくなる問題がある。この問題を解決するために、本研究ではPVDFフィルムに表面加工を施すことにより、PVDFフィルムの変位量を制御して、マイクロカプセルの移動機構を検証する。さらに我々が開発した水素ガスセンサをpHセンサに応用する。本pHセンサをカプセル内視鏡に搭載し、消化液採取によるpH値測定で上部消化管のその場診断が可能か検証を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) PVDF系強誘電体フィルムの作製と評価

アセトン 10 mL とヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA) 10 mL の混合溶媒に、P (VDF-TrFE-CFE) 粉末 (Arkema, Inc.) を入れ、300 rpm、70 °C で 24 時間攪拌して、HMPA に対し 10 wt.% に調整した溶液を作製した。それをガラスシャーレ (直径 60 mm) に適量を滴下し、ホットスターラーを用いて 90 °C で 72 時間乾燥させた。有機溶剤には、HMPA のほかジメチルスルホキシド (DMSO)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) を使用して同様の条件で作製し、フィルムの硬軟度を調整した。形成されたフィルムを 30 mm×6 mm の大きさにカットし、真空蒸着装置 (SPVD23, 東栄科学産業) を用いて両面に金蒸着をした。変位量を大きくするために、深さ 1 mm、ピッチ幅 2 mm の波型になるようにフィルムに加工を施した。

走査電子顕微鏡 (SEM) (JSM-6390LA, JEOL) と X 線回折装置 (XRD) (D8 DISCOVER, BRUKER) を用いて、作製した PVDF 系強誘電体フィルムの微細構造の観察と結晶構造の同定を行った。除振台の上に試料台とレーザ変位計 (LK-G10A, KEYENCE) を設置し、試料台にフィルムの片側を固定したときの電圧印加時の変位量を測定した。印加電圧には直流電圧 (160 V) および交流電圧 ($V_{p-p}160$ V) にオフセット (80 V) を加えた電圧を使用した。

(2) pH センサの作製と評価

図 1 のように、OHP シートの上に真空蒸着法で金 (Au) を堆積させ、さらにその上にヘキサメチルリン酸トリアミドとアセトンを混合した有機溶媒に PVDF 粉末 (Polysciences, Inc.) を溶かした PVDF 溶液 (15 wt.%) を塗布し、60 °C、48 時間乾燥させた。次に、その上に Pd を真空蒸着法で堆積させ、Au と Pd の電極にリード線を取り付けて pH センサ素子を作製した。Pd 薄膜が溶液中の水素イオンを吸収 (放出) したときの体積膨張 (収縮) に伴い、有機圧電素子である PVDF フィルムに応力がかかって歪むことにより、センサから出力電圧を取り出すことを原理としている。ビーカーに希塩酸 (HCl, pH 1.0) または

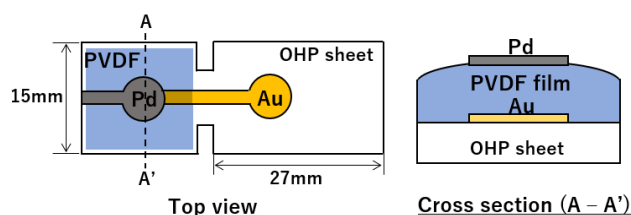


図 1 PVDF フィルムを用いた pH センサの構成図

ビーカーに希塩酸 (HCl, pH 1.0) または

炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3 , pH 8.19) を 100 mL 一定になるように混合して pH 値を調整し、消化液を模した溶液を作製した。作製したセンサ素子をこの溶液に浸したときのセンサからの出力電圧を評価した。溶液の pH 値を pH 計 (AS600, AS ONE) にて計測し、センサからの出力電圧の変化をエレクトロメーター (6514, KEITHLEY) により測定した。

4. 研究成果

(1) PVDF 系強誘電体フィルムの作製と評価

DMF, DMSO, HMPA を溶媒として PVDF フィルムを作製した。いずれのフィルムも透光性を有し、DMF で作製したフィルムの硬度が最も高かった。PVDF フィルムの微細構造の観察をするために、各溶媒で作製した PVDF フィルムの SEM 観察を行った。結果を図 2 に示す。DMF のフィルムでは、 $10\ \mu\text{m}$ 程度の粒子が密に詰まった状態で、数 μm 程度の孔が多数確認できた。DMSO, HMPA のフィルムは、滑らかで平坦な状態であった。

作製したフィルムの XRD による結晶構造の同定を行った。図 3 に各溶媒で作製した PVDF 系強誘電体フィルムの X 線回折スペクトラムを示す。いずれのフィルムも 18.2° 付近に回折ピークが観測された。これは、P (VDF-TrFE-CFE) の γ 相 (020) に帰属するピーク (18.5°) とほぼ同位置に観測されたことから、比較的結晶性の高い P (VDF-TrFE-CFE) フィルムであることが確認できた。

試料台から片持ち梁のように固定したフィルム中央の電圧印加時の変位量をレーザ変位計で測定した。フィルム作製時にガラスシャーレとフィルムが接していた面を下面と定義した。各フィルム上面に正電圧を印加した時と下面に正電圧を印加した時の測定を、変位方向の変化を確認できるまで行った。各溶媒で作製したフィルムの膜厚と電圧印加時の変位量の最大値との関係を図 4 に示す。いずれのフィルムも膜厚が小さいほど変位量が大きくなる傾向が見られた。これは、膜厚が小さくなると単位厚さあたりの電界が大きくなるからだと考えられる。一方、サンプルごとの変位量に大きなばらつきが見られた。HMPA 溶媒で作製したフィルムの変位量が特に大きく、膜厚 $58\ \mu\text{m}$ のフィルムで最大変位量が $772\ \mu\text{m}$ であった。

図 5 に HMPA 溶媒で作製した PVDF 系強誘電体フィルムの印加電圧と変位量の関係を示す。いずれのフィルムも印加電圧の増加に伴い、変位量と電圧印加開始直後の応答速度が大きくなることが確認できた。

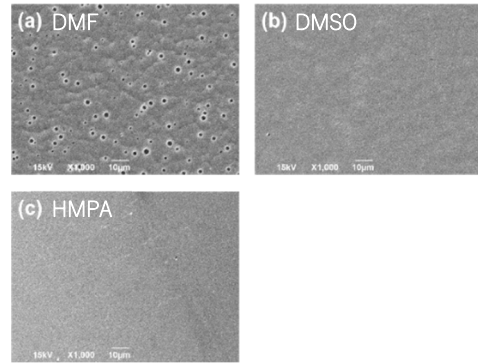


図 2 各溶媒で作製した PVDF 系強誘電体フィルムの SEM 写真

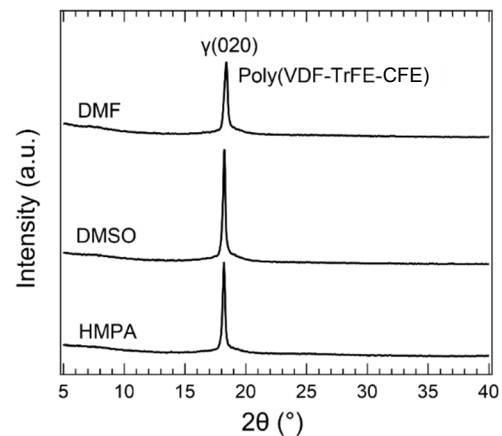


図 3 各溶媒で作製した PVDF 系強誘電体フィルムの X 線回折スペクトラム

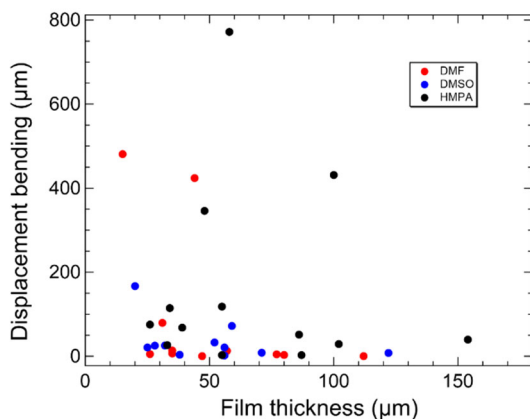


図 4 各フィルムの膜厚と変位量の関係

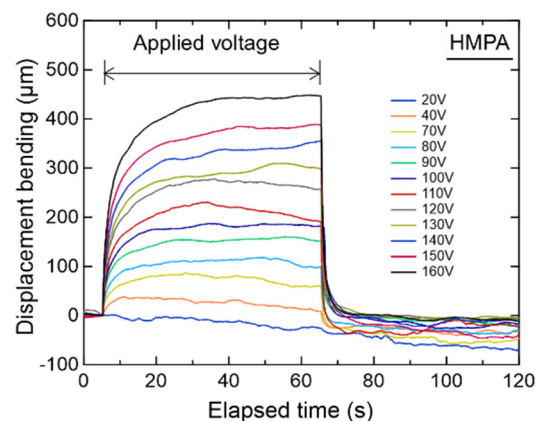


図 5 印加電圧と変位測定データの関係 (HMPA, 膜厚 $58\ \mu\text{m}$)

オフセットを加えた交流電圧を印加する測定では、60秒を1セットの測定とし、周波数を100 mHz~20 Hzとした。図6 (a)にフィルム(膜厚46 μm)に交流電圧(方形波, 100 mHz)を印加した際の変位量の経時変化を、図6 (b)にフィルムに印加した電圧波形を示す。印加した方形波の形を追従するように、方形波の立ち上がりとしり下り変位量の増加と減少が見られ、約200 μm の変位量を確認できた。方形波の立ち上がりの変位している途中で、方形波が立ち下がるため、直流電圧印加時の変位量より小さい値となっていると考えられる。

フィルム(膜厚46 μm)に正弦波, 方形波, 三角波の各波形の交流電圧を印加した際の周波数と変位量の関係を図7に示す。いずれの周波数でも方形波印加時の変位量が最も大きかった。また、周波数を100 mHzから大きくしていくと、6 Hzまで徐々に変位量が減少した。一方、6 Hz以上の周波数では、9 Hzをピークに変位量が急激に増加し、9 Hzからさらに周波数が大きくなると、徐々に変位量が減少していき、約15 Hz以上ではほとんど変位を確認できなくなった。9 Hz付近で変位量が大きくなった理由は、この周波数にフィルムの固有振動数が存在し、この固有振動数と共振したためと考えられる。この固有振動数に近い周波数の波形を印加することができれば、直流電圧印加時よりも短い応答時間で大きな変位を得られる可能性があるため、交流電圧印加時のフィルムの変位量と応答時間についてさらに調査を行う必要がある。

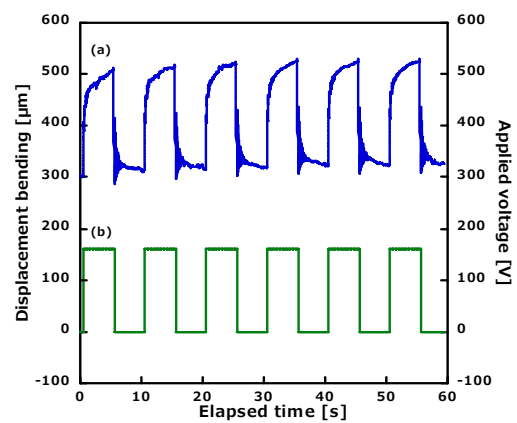


図6 (a) 変位量の経時変化, (b) 印加電圧(方形波, 100mHz)

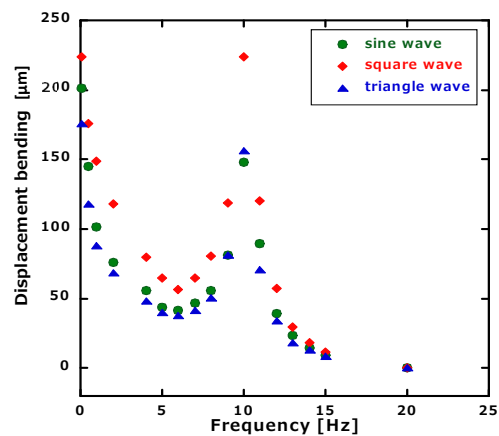


図7 交流電圧の周波数と変位量の関係

(2) pH センサの作製と評価

pH 値の調整が可能な溶液に、作製した pH センサを浸したときのセンサからの出力電圧の変化を図8に示す。溶液を①アルカリ性 (pH 9.28) から酸性 (pH 4.16) に変化させたとき、②酸性 (pH 4.13) からアルカリ性 (pH 9.07) に変化させたときで実験を行った。①では、pH 値が減少するに伴い、センサからの出力電圧は減少する傾向がみられた。②では、pH 値が増加するに伴い、センサからの出力電圧は増加する傾向を示した。溶液中の水素イオン濃度は酸性の方が大きいため、①の過程ではセンサ素子の Pd 薄膜が水素イオンを吸収して膨張し、②の過程では水素イオンを放出して収縮する振る舞いしていると推察される。それに伴い、PVDF フィルムの静電容量が変化してセンサからの出力電圧も変化したと考えられる。実際に Pd 薄膜が水素イオンを吸収して pH センサが動作しているか確認するために、pH 値を調整した溶液中での Pd 薄膜の抵抗値の測定を行った結果、溶液の pH 値の減少に伴い抵抗値が増加することが確認できた。

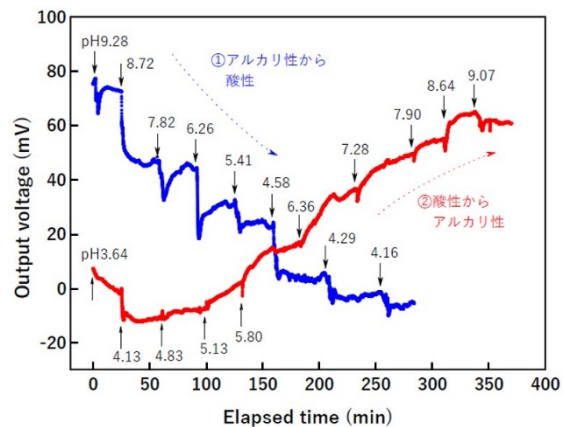


図8 pH センサの応答特性

5. まとめ

溶液塗布法にて作製したPVDFフィルムに、変位量を大きくするために、深さ1 mm, ピッチ幅2 mmの波型になるように加工を施し、直流電圧 (160 V) と交流電圧 (V_p -p160 V) を印加したときの変位量を調査した。直流電圧印加時の変位量は約500 μm であったのに対し、交流電圧印加時の変位量は約200 μm であった。また、方形波交流電圧印加時とフィルムの共振周波数近傍 (9 Hz) で変位量が最も大きくなることが確認できた。以上の結果から、マイクロカプセル

内視鏡を移動させるためのアクチュエータを動作させることが可能なことを確認した。今後は、制御を含めたPVDFフィルムの最適設計と小型化を行い実際のカプセルに適応できるように研究を進めていく。さらに、PVDFフィルムにパラジウム (Pd) 薄膜を堆積させたカプセル内視鏡搭載型pHセンサについて、pH値を調整して消化液を模した溶液で、センサの出力電圧とPd薄膜の抵抗値が変化することを確認した。Pd薄膜が溶液中の水素イオンを吸収してpHセンサが動作しており、消化管の診療をサポートするためのセンサ設計ができた。

参考文献

- (1) 今井, 木村, 庭野, 坂本, 特願 2012-186910.
- (2) Y. Imai, Y. Kimura, M. Niwano, Appl. Phys. Lett. **101**, 181907 (2012).
- (3) Y. Imai, D. Tadaki, T. Ma, Y. Kimura, A. Hirano-Iwata and M. Niwano, Sens. Actuators B, **247**, 479-489 (2017).
- (4) D. Tadaki, T. Ma, S. Yamamiya, S. Matsumoto, Y. Imai, A. Hirano-Iwata, M. Niwano, Sens. Actuators A, **316**, 112424 (2020).
- (5) K Wang *et al.*, Ann. Biomed. Eng. **37**, 210-221 (2009).
- (6) J. Zuo *et al.*, J. Med. Eng. Technol. **29**, 1-7 (2005).
- (7) S Tognarelli *et al.*, Procedia Chem. **1**, 485-488 (2009).
- (8) W Chen *et al.*, Int. J. Med. Robot. Comput. Assist. Surg. **10**, 147-161 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0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 但木大介, 松本晋太郎, 山宮慎, 馬騰, 今井裕司 | 4. 巻 122 |
| 2. 論文標題 有機強誘電体膜を用いた圧力マッピングセンサの作製 | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 電気情報通信学会技術研究報告 (IEICE Technical Report) | 6. 最初と最後の頁 12-14 |
| 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 無 |
| 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9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 乙黒亮, 佐久間実緒, 川崎浩司, 鈴木順, 今井裕司, 阿部貴美, 柏葉安兵衛, 長田洋, 柏葉安宏 |
| 2. 発表標題 RFスパッタリング法による単結晶NdGaO ₃ (001) 基板上へのZnO (1120) 薄膜の作製におけるパッファ層の作製条件の検討 |
| 3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 乙黒亮, 佐久間実緒, 川崎浩司, 鈴木順, 今井裕司, 阿部貴美, 柏葉安兵衛, 長田洋, 柏葉安宏 |
| 2. 発表標題 RFスパッタリング法により単結晶NdGaO ₃ 基板上に作製したZnO薄膜の諸特性 |
| 3. 学会等名 2023年応用物理学会東北支部 第78回学術講演会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|------------------------------|
| 1. 発表者名 鈴木順, 今井裕司, 矢島邦昭 |
| 2. 発表標題 自走型カプセル内視鏡の要素技術開発 |
| 3. 学会等名 日本高専学会第29回年会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 杉山聖弥, 鈴木順, 今井裕司 |
| 2. 発表標題 カプセル内視鏡に用いるPVDF系強誘電体フィルムの作製 |
| 3. 学会等名 令和5年東北地区若手研究者研究発表会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 杉山聖弥, 今井裕司, 鈴木順 |
| 2. 発表標題 PVDF系強誘電体フィルムの作製と変位量の調査 |
| 3. 学会等名 第28回高専シンポジウム in 米子 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 川原田弘, 鈴木順, 今井裕司 |
| 2. 発表標題 大腸内におけるバルーンを用いたカプセル内視鏡の停止機構に関する研究 |
| 3. 学会等名 令和4年度東北地区高等専門学校専攻科産学連携シンポジウム |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 川原田弘, 鈴木順, 今井裕司 |
| 2. 発表標題 消化管内でのバルーンを用いたカプセル内視鏡の停止機構の検討 |
| 3. 学会等名 2022年度電気関係学会東北支部連合大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名 本田茉那, 鈴木順, 今井裕司 |
| 2. 発表標題 PVDFフィルムを用いたpHセンサへの応用 |
| 3. 学会等名 令和4年東北地区若手研究者研究発表会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 但木大介, 松本晋太郎, 山宮慎, 馬騰, 今井裕司, 平野愛弓, 庭野道夫 |
| 2. 発表標題 金属細線電極を用いたPVDF圧力マッピングセンサの作製 |
| 3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 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 |
|---------|---------|
|---------|---------|