

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420004

研究課題名(和文) 超高性能プリントブル圧電高分子センサ・アクチュエータ素子の開発

研究課題名(英文) Development of printable piezoelectric polymer sensor and actuator element

研究代表者

村澤 剛 (Murasawa, Go)

山形大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：90348467

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：印刷可能な塗布用圧電高分子センサ・アクチュエータの開発に向けて、以下のことを行った。(1)圧電高分子液滴の乾燥後に形成される圧電高分子フィルムの結晶構造解析を行った。(2)圧電高分子液滴の乾燥後に形成される圧電高分子フィルムの形状計測を行った。(3)圧電高分子フィルムの点描画が可能なプリンターを開発し、幾つかの形状のプリントド圧電高分子フィルムを作成した。

研究成果の概要(英文)：First, a PVDF film was fabricated by dropping and drying a PVDF solution droplet. In this film fabrication, some PVDF solution droplets were prepared by changing the combination of the PVDF solution drop quantity and PVDF concentration in solution. Second, their PVDF crystalline structure was analyzed with an X-ray diffraction device. Then, PVDF film cross-sectional profile was measured with 3D shape measurement machine. Third, a novel PVDF printer system was developed on the basis of present fabrication method. Then, the outline of free-draw 2D picture was printed as PVDF point drawing film on a 12mm×12mm glass plate, and the accuracy was investigated for printed PVDF films.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：圧電高分子材料

1. 研究開始当初の背景

(1) Poly(vinylidene fluoride) (以下、PVDF) を圧電センサ・アクチュエータ素子として使用するためには、PVDF に前処理として一軸大延伸 (β 型結晶化処理) 及びポーリング (分極化処理) が必要である。本提案技術の着想は、以下の申請者らの発見が起点となった。

『発見 1』これまで不可能であった延伸処理を必要としない β 型結晶化に成功: 近年、申請者らは PVDF にナノ Clay を均一分散化させる事により、PVDF の延伸を必要としない β 型結晶化する方法を発見した。

『発見 2』これまでになかったポーリングを必要としない自己分極化に成功: PVDF 溶液を乾燥しフィルムを形成することで、PVDF が自己分極することを見出した。

(2) これらの発見により塗布可能な圧電センサ・アクチュエータ素子開発の芽が生まれた。しかし、 β 型結晶のドメインが PVDF 中でランダム配向しているため、この手法で作成された PVDF 素子は圧電性能が実用に不十分となる。そこで本申請研究では、PVDF 溶液の乾燥過程で生じるマランゴニ対流に注目し、溶液中に生じる対流を利用することで、より効率的に PVDF の結晶ドメインを配向化するという着想に至った。

(3) さらに、本素子は描画・積層構造化が可能 (プリンタブル) であるため、最終的に超高性能プリンタブル圧電高分子センサ・アクチュエータ素子の実用化を目指すに至った。

2. 研究の目的

本研究では、印刷可能な塗布用圧電高分子センサ・アクチュエータの開発に向けて、以下のことを行う。

(1) 乾燥過程で圧電高分子液滴に生じる対流場・形状変化の計測および乾燥後に形成される圧電高分子フィルムの構造解析を行い、これまでになかった液滴乾燥のみで即座にセンサ・アクチュエータとして使用可能な圧電素子の創成技術を確立する。

(2) 素子の描画・積層構造化が可能なるプリンターを開発する。

(3) 超高性能プリンタブル圧電高分子センサ・アクチュエータ素子の実用化を目指す。

3. 研究の方法

(1) 液滴の乾燥過程での形状計測および X 線構造解析

本提案の大きなねらいは、PVDF 液滴の乾燥中に分子鎖の β 型結晶化と結晶ドメイン配向制御をすることである。申請者はこのドメイン配向化が乾燥中に溶液内で生じるマランゴニ流れ (濃度勾配による対流、Kajiya et al. *J. Phys. Chem. B* (2009)) に深く関係があると考えた。圧電特性は素子中の結晶ドメイン配向に大きく依存するため、液滴中の流れの制御は高性能 PVDF フィルム作成に向けて非常

に重要なステップとなる。

カバーガラス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に溶かした溶液) を滴下・乾燥し、得られた PVDF フィルムの PVDF 分子鎖配向を学内設備の X 線構造解析装置により計測する。カバーガラス上に塗布した PVDF フィルムの X 線測定が困難となる場合、学内で保有する他の高強度 X 線装置の使用やカバーガラスを除去したフィルムを積層して測定する等の対応を試みる。p リットルから m リットルまでの 1 液滴量に対して計測を行う。

PVDF 溶液の構成条件 (PVDF 濃度、液滴量等) によって、液滴の対流状態・形状・ β 型結晶化と結晶ドメイン配向化の程度は異なると予想できる。本課題では、種々の構成条件の PVDF 液滴の対流状態評価・形状評価・分子鎖配向評価を通して、その自己 β 相化・自己分極化・分子鎖配向メカニズムを探るとともに、素子の圧電センサ・アクチュエータとしての性能を格段に引き上げる (残留分極値が 20 mC/m^2 以上、市販の PVDF フィルムと比較して誘起振動振幅・感度値の 50% 上昇) ことを目指す。

(2) 圧電高分子素子が描画・積層構造化可能なプリンターの開発

新提案の「描画・積層構造化可能なプリンターの開発」を実現するためには、高い精度での滴下位置・量制御を行う必要がある。デシケータもしくは真空乾燥器中に x、y、z 軸精密自動ステージとシリンジポンプを組込んだ高分子溶液の滴下・乾燥制御装置を作成する。また、乾燥器中に電子天秤を搭載することで、滴下量をモニタリングする。これにより、 μ オーダでの滴下位置制御、 μ リットル単位の滴下量制御、乾燥液滴形状制御が可能となる。これら装置は全て、オリジナルソフトウェアにより外部 PC から制御可能とする予定である。

(3) 超高性能プリンタブル圧電高分子センサ・アクチュエータ素子の実用化

面描画・積層構造化可能なプリンターが完成後、得られた知見により、PVDF 液滴の面描画を行うことによって、超高性能プリンタブル圧電高分子センサ・アクチュエータ素子の創成にとりかかる。CAD により作成された図面と本システムをリンクさせることで、様々な構造の圧電高分子センサ・アクチュエータ素子の創成が可能となる。膜厚 $5 \mu\text{m}$ ~ $30 \mu\text{m}$ 程度の任意形状のフィルム素子を作成する。

作成された超高性能プリンタブル圧電高分子センサ・アクチュエータ素子に対して、 $\pm 10\text{V}$ 程度の振幅電圧で 100kHz ~ 30MHz の周波数範囲の正弦波を印可し、誘起された振動をレーザドップラ振動計で計測する。素子性能の目標値は、これまで得られた残留分極・誘起振動振幅・感度値の 50% 上昇を目指す。

4. 研究成果

(1) 液滴の乾燥過程での形状計測および X 線構造解析結果

DMF 溶媒と PVDF 粉末 (Kynar, HSV900) をスターラーにて 24 時間混合攪拌し, PVDF 溶液を作成する. 次に, マイクロシリンジを用いてガラス基板上に PVDF 溶液を滴下し, デシケータ中で乾燥させることで PVDF フィルムを作成する (図 1). 本研究では, PVDF 溶液中の PVDF 濃度 (5%, 7%, 10%) と PVDF 溶液の滴下量 (5mg, 10mg, 30mg, 50mg) の組合せを変えた 12 種類の PVDF フィルムを作成した.

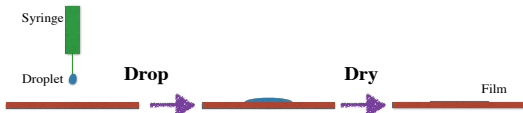


図 2 滴下・乾燥法の概図

作成された PVDF フィルムの面内結晶構造の解析を广角 X 線回折測定 (以下, WAXD 測定) により行う. WAXD 測定にはリガク社の RINT RAPID を使用する. 単色 CuK α 線を用いて, イメージングプレートにより 2 次元データとして透過回折像を得る. また, 透過回折像から X 線強度- 2θ 線図を算出し, PVDF フィルムの結晶構造を調べる. 図 2 は, PVDF 粉末と滴下・乾燥法で作成された PVDF フィルムの典型的な結晶構造解析結果 (X 線強度- 2θ 線図) である. 図からわかるように, PVDF 粉末の結果は明瞭な 2 つのピーク強度を示す α 型結晶構造を示している. 一方で, PVDF フィルムは 1 つのピーク強度のみを示す β 型結晶構造を示していることがわかる.

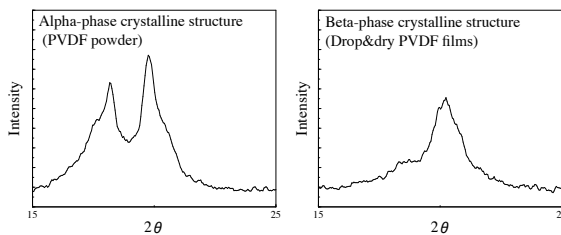


図 3 PVDF 粉末と滴下・乾燥法により作成された PVDF フィルムの結晶構造解析結果

図 3 は, 本研究で作成された PVDF フィルムの結晶構造解析結果である. 結果は, PVDF 濃度ごと (5%, 7%, 10%) に X 線強度- 2θ 線図を示し, それぞれの濃度に滴下量ごと (5mg, 10mg, 30mg, 50mg) の結果を示してある. 図から, 全ての PVDF フィルムは β 型結晶構造を示していることがわかる. また, 濃度が高く液滴量が多いほど X 線強度も高くなっていることがわかる. この結果は, 作成された PVDF フィルムの高さ (厚さ) による影響であると考えられる.

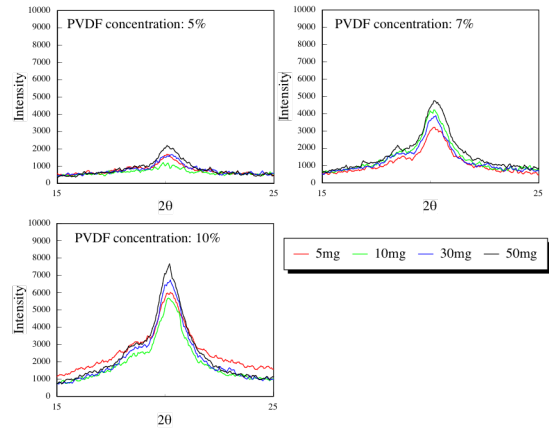


図 1 滴下・乾燥法により作成された PVDF フィルムの結晶構造解析結果

次に, 作成された PVDF フィルムの三次元形状を三次元形状計測機 (Keyence, KS-1100) により計測する. 本研究では, PVDF フィルムの断面輪郭線を計測し, 評価していく.

図 4 は, 作成された PVDF フィルムの断面輪郭線を計測した結果である. 作成されたフィルムは全て円形状である. また, 図の縦軸はフィルムの高さ, 横軸はフィルムの半径方向を示してあり, 実験結果を見やすくするために高さ と半径方向の数値比を変えてある. さらに結果は PVDF 濃度ごとに図が示され, それぞれの図に滴下量ごとの結果を示してある. 図から, PVDF フィルムは中央部が凹型のリング形状を示し, 濃度が高く滴下量が多いほどフィルムの高さも高くなっていることがわかる. この結果は, 結晶構造解析の結果とも一致している.

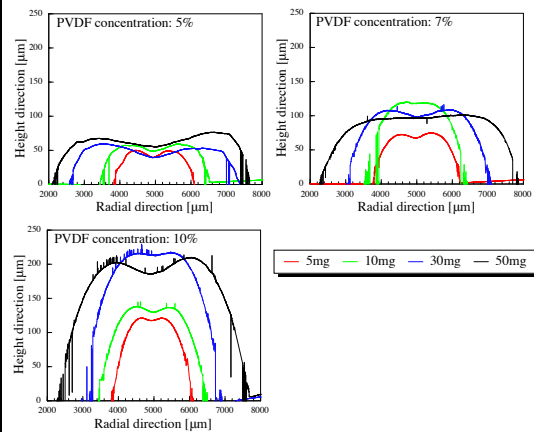


図 4 滴下・乾燥法により作成された PVDF フィルムの形状計測結果

(2) 圧電高分子素子が描画・積層構造化可能なプリンターの開発

PVDF 溶液の滴下・乾燥の実験結果に基づいて, P-p プリントシステムを開発した. 図 5

に P-p プリントシステムの写真を示す。P-p プリントは、PVDF 溶液の滴下・乾燥で PVDF フィルムを点描画可能なシステムである。図 5 に示すように、デシケータ中にシリンジポンプを配置することで滴下量を制御可能とした。また、プリントステージに対して平行に X 軸、Y 軸および垂直に Z 軸方向移動させることで、ステージ面に対して滴下位置を制御可能とした。また、これら移動は、ステッピングモータにより行った。

P-p プリントの制御系統においては、PC にモーションコントローラ (Interface, LPC-742020) を搭載することで 3 つのステッピングモータを制御し、PC の RS232C インターフェースを利用することでシリンジポンプ (ISIS, Micro syringe pump) を制御した。また、これら制御は全て、LabVIEW で開発されたオリジナルソフトウェアにてなされている。

さらに本システムでは、紙面上に描いた任意画像を PC に取り込むことで、その形状の PVDF をプリント可能としている。

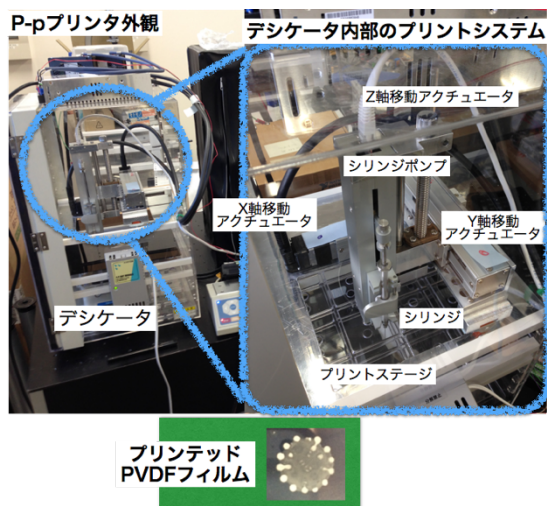


図 5 P-p プリントシステム

(3) 超高性能プリンタブル圧電高分子センサ・アクチュエータ素子の実用化

図 6 は、P-p プリントによって作成されたプリント PVDF フィルムである。図中のそれぞれの写真の左側が紙面上に描いたイラスト、右側がプリント PVDF フィルムである。今回の PVDF 溶液の条件は、PVDF 溶液の滴下・乾燥の結果に基づき、作成されるプリント PVDF フィルムの厚さの安定性と形状精度を重視し、PVDF 濃度を 3%、PVDF 液滴の滴下量を 0.5mg とした。また、プリント時の湿度は 20%、温度は 18°C であった。

図から、プリント PVDF フィルムは、ほぼイラスト通りの形状に作成されていることがわかる。また、滴下位置の精度を確認するために、図 7 左のような 7mm 間隔の点を 8 つ描いたイラストを準備し、P-p プリントにて図 7 右のようなプリント PVDF フィルムを作成し、滴下中心点の精度を確認した。結

果として、最大誤差 600 μm 、誤差の期待値 10 μm であり、滴下位置の精度は滴下量に対して十分な値を示した。



図 6 プリント PVDF フィルム

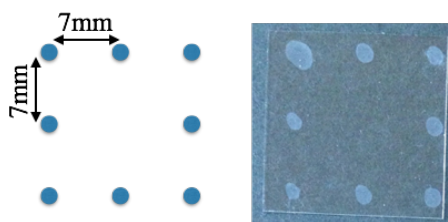


図 7 滴下点精度の実験

さらに、レーザドップラ振動計をベースに、オリジナル振動計測システムを構築した。システムは、ドップラ振動計、オシロスコープ、xyz 自動ステージから構成され、これにより面の振動分布が計測可能となる。xyz 自動ステージは、RS232C により PC から制御され、ドップラ振動計との組合せにより任意位置での振動計測や多点計測を可能にしている。また、立体物の振動計測に対応するために、レーザーの自動焦点合わせ機能も開発した。ドップラ振動計から計測された速度データはオシロスコープを通して PC に保存される。また、オリジナルソフトウェアにより、速度データは変位データに計算され、各種振動解析 (FFT 解析等) を行うことができる。上記の制御・計測・解析ソフトウェアは全て LabVIEW により開発された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

① SHIRATORI A, YAMADA N, Nishioka A, Murasawa G, Fabrication of poly (vinylidene fluoride) film and application to printing technology. *Mechanical Engineering Journal*, 査読有, 3(1), 2016, 14-00405. DOI: <http://doi.org/10.1299/mej>.

② 白鳥篤樹, 山田典靖, 村澤剛, PVDF 溶液の滴下・乾燥によるフィルム創成とプリント技術への応用, 砥粒加工学会誌 特集記事 (3D プリンターが拓く新しい”モノづくり”), 査読有, 60 巻 3 号, 2016, 138-141. <http://www.jsat.or.jp/file/journal/201631875132.pdf>

③ 山田典靖, 村澤剛, 圧電高分子材料, 実験力学, 査読有, 15 巻 3 号, 2015, 82-83.

④ K. MIYATA, T. OZAMA, A. NISHIOKA, T. KODA and G. MURASAWA, The relationships between crystallization characteristics and heat sealing properties of high-density polyethylene films. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 査読有, 30(1), 2014, 28-47. doi: 10.1177/8756087913487542

[学会発表] (計7件)

① 白鳥篤樹, 山田典靖, 村澤剛, “圧電高分子プリンターの開発”, 第64回高分子討論会, 東北大学 (仙台), 2015年9月18日.

② 村澤剛, “圧電高分子プリンターの開発” 日本材料学会理事会企画「3D プリンティング技術に関する講演と見学の会」, 山形大学 (山形), 2015年5月25日.

③ 白鳥篤樹, 村澤剛, “圧電 PVDF フィルムプリンターの開発”, 日本機械学会 2014 年度年次大会, 東京電気大学 (東京), 2014 年 9 月 8 日.

④ N. YAMADA, A. SHIRATORI, A. NISHIOKA and G. MURASAWA, “Fabrication of Poly(vinylidene fluoride) Film Using Drop & Dry Method and Application to Printing Technology”, *Proceedings of 5th JSME/ASME 2014 International Conference on Materials and Processing (ICM&P)*, 査読有, デトロイト (米国), 2014 年 6 月 10 日.

⑤ G. MURASAWA, N. YAMADA, K. MIYATA and A. NISHIOKA, “Beta-phase Poly(vinylidene fluoride) Fabrication under Droplet Drying process”, *2014 SPIE Smart Structures/NDE (only*

abstract), サンディエゴ (米国), 2014 年 3 月 10 日.

⑥ 山田典靖, 村澤剛, “Drop&Dry 法によるベータ型 Poly(vinylidene fluoride) フィルムの作製”, 日本機械学会 M&M 2013, 岐阜大学 (岐阜), 2013 年 10 月 12 日.

⑦ G. MURASAWA, K. MIYATA, A. NISHIOKA and H. FURUKAWA, “Drop&Dry Film Fabrication of Beta-phase Poly(vinylidene fluoride)”, *2013 SPIE Smart Structures/NDE (only abstract)*, サンディエゴ (米国), 2013 年 3 月 11 日.

[図書] (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://smart-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/Site/555.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村澤 剛 (MURASAWA, Go)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 90348467

(2) 研究分担者なし

(3) 連携研究者

西岡 昭博 (NISHIOKA, Akihiro)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 50343075

宮田 剣 (MIYATA, Ken)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 60333994

香田 智則 (KODA, Tomonori)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 60261715

古川 英光 (FURUKAWA, Hidemitsu)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 50282827