

令和 2 年 9 月 11 日現在

機関番号：51303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06848

研究課題名(和文) 金属細線を包埋したウェアラブル圧力センサの開発

研究課題名(英文) Development of microwire-embedded wearable pressure sensor

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) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：溶液塗布法とチオール修飾による配向分極制御により、金属細線を包埋処理した型のPVDFフィルムの成膜を行うことで、汎用性に優れた新奇なフレキシブル圧力マッピングセンサの作製方法確立した。空間分解能である200 μm におおよそ一致する形で、一次元方向および二次元平面上での圧力印加位置の判別にリアルタイムで成功しており、生体における低侵襲な脈拍センサなどのウェアラブルデバイスへの応用が可能であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の溶液塗布法とチオール修飾による配向分極制御によって、高感度な一次元および二次元圧力マッピングセンサの作製が、非常に簡便な低温・溶液一貫プロセスによって実現可能となる。そのため、本研究はフレキシブル圧力センサや触覚センサの全く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 have proposed a novel flexible sensor in which microwire-embedded -phase poly(vinylidene fluoride) (PVDF) films are utilized. The polarization of PVDF was controlled by using thiol-modified gold surfaces that we developed in this study. We succeeded in detecting the pressure changes of the sensor in one-dimensional direction or two-dimensional plane, in accordance with a spatial resolution of 200 micrometers. Our proposed sensors would be very useful for practical realization of various wearable devices such as tactile sensors and sphygmometers.

研究分野：材料工学

キーワード：包埋技術 チオール修飾 ポリフッ化ビニリデン 圧力センサ ウェアラブルデバイス

様式 C-19, F-19-1, Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年, IoT と呼ばれる技術革新により, 圧電ポリマーを用いたフレキシブルセンサが注目されており, 圧力センサや触覚センサなどへ応用する研究が盛んに行われている。我々は代表的な圧電ポリマーであるポリフッ化ビニリデン (PVDF) 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。PVDF をセンサとして使用するには, 自発分極を持つ β 型 PVDF フィルムを成膜する必要がある。これまで, β 型 PVDF フィルムの作製には, フィルムを延伸して強電界で分極処理するなど様々な工程を踏む必要があったが, 我々は従来法よりも簡便・安価に β 型 PVDF フィルムを作製できる溶液塗布法を確立した[1]。この手法により作製した PVDF フィルムに Pd 電極を付けて水素センサに応用したところ, 室温で自立動作する高感度のセンサを実現することに成功した[2]。

さらに, この PVDF フィルムを圧力センサなどに応用するには, 基板上に PVDF フィルムをパターンニングする必要がある。これまで我々は, アンカー効果を付与した Ti 基板上に, 溶液塗布法にて β 型 PVDF フィルムをミリスケールでパターンニングして成膜することに成功した。印加応力に応じた出力電圧が得られ, 圧力センサとして機能することを確認している[3]。近年, PVDF をナノファイバー状にして基板上に積層したセンサや, 電極をエッチングしてパターンニングしたセンサも国内外で研究されているが, センサの作製行程が煩雑であり, より簡便で安価な製作手法が模索されている。本研究では, これまで我々が開発した技術を基に, PVDF フィルム中に電極となる金属細線を簡便な手法で包埋する技術を確立する。さらに, 呼吸, 脈拍などの生体情報をマイクロスケールで検出可能なセンサデバイスを作製する。

2. 研究の目的

我々が開発した溶液塗布法は, 有機溶媒, リン酸アミド化合物, PVDF 粉末との混合溶液を基板に塗布, 乾燥して水洗するだけの極めて簡単な手法で, β 型 PVDF フィルムを作製することができる。本研究では, この溶液塗布法の基礎技術を用いて, これまでよりも簡便な手法で, PVDF フィルム中に電極となる金属細線を包埋する方法を調査する。

金属細線を包埋した PVDF フィルムに圧力刺激を加えることにより, PVDF フィルムが歪みその分極状態が変化する。この分極の変化を金属細線間から電圧信号として出力することにより圧力を検知することができる。本センサはフレキシブルであるため, 様々な形状の表面に接着することで, ウェアラブルセンサとしても活用できる。

これまでの課題としては, 金属細線を PVDF フィルム中に均等間隔で包埋する技術 (センサ感度 (分解能) を向上させる技術), PVDF フィルムの膜厚を制御する技術, PVDF フィルムの分極を電極間で均一方向に整える技術, 応力により発生した電気信号をマイクロスケールレベルでマッピングする技術の確立が求められる。本研究では, 上記の課題を明らかにすることを目標として, 特に圧力センサの開発に焦点を絞り, 生体測定, 電子皮膚などへの応用を試みる。

3. 研究の方法

(1) 金属細線を包埋した PVDF 圧力センサの試作

試作段階として, 金属細線を PVDF フィルム中に均等間隔に包埋する技術の検討を行った。図 1 に金属細線包埋型 PVDF センサの作製手順の概要を示す。まず極性溶媒であるヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA) とアセトンの混合溶液に, 市販の PVDF 粉末を溶解させ PVDF 溶液を調合した。これにより, 多孔質の PVDF フィルムが形成され, 応力印加時の歪みが大きくなることにより, センサ感度が向上する。次に Ag 細線 ($50 \mu\text{m}$ 径) を数本, 等間隔に宙に浮かした状態で張り, その上から PVDF 溶液を一樣に塗布した。溶液を室温 $\sim 70^\circ\text{C}$ で数時間乾燥させた後, サンプルを治具から取り出し, 純水リンスすることによって余分な溶媒を除去した。このようにして作製したセンサにおいて, 1 対の Ag 細線をオシロスコープの端子にそれぞれ接続し, タッピングによる圧力印加を行った際の電極細線間において, 出力電圧を確認できるかどうか圧力応答特性の評価を行った。

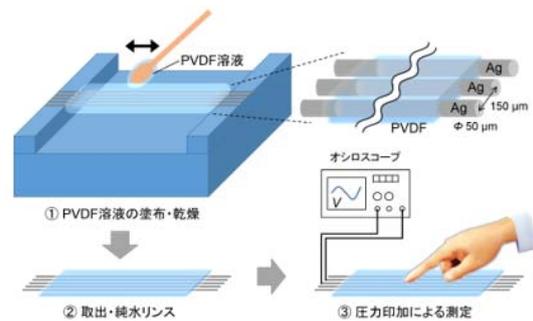


図 1 金属細線包埋型圧力センサの作製・測定

(2) チオール修飾による PVDF フィルムの配向分極制御

さらなるセンサの検出感度向上のためには, PVDF フィルムの分極を電極間で均一方向に整える技術の確立が必要不可欠であると考えられる。本研究では, 下部電極として金を用い, この金表面をチオール修飾することによって, 直上の PVDF フィルム中の分子を配向分極制御させることを試みた。

まず, 圧力マッピングセンサ作製の前段階として, 単一平面型圧力センサの作製と評価を行った。図 2

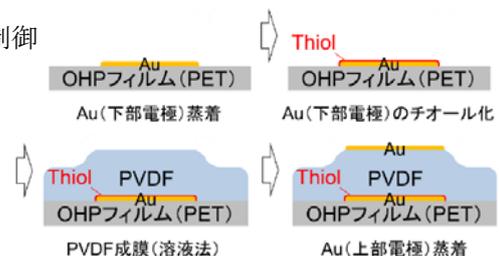


図 2 チオール修飾による配向分極制御

に示すように、フレキシブルな OHP 基板上に下部電極となる Au を蒸着し、チオール修飾材 (1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデカンチオール (PFDT) または、1-デカンチオール (DT)) をエタノールで希釈した溶液に 2 時間浸漬させた後、エタノールでリンス、窒素ブローで乾燥させることによって、Au 表面を修飾処理した。その上に、(1) で記述した PVDF 溶液を滴下して、室温から 70°C まで昇温し乾燥させることで PVDF フィルムを形成した。さらにその上に、上部電極となる Au を蒸着することでセンサ素子を作製し、センサの圧力応答特性の評価を行った。

(3) PVDF フィルムの膜厚と結晶構造評価

圧力マッピングセンサの作製で、PVDF フィルム内に金属細線を包埋する際に重要となるのが PVDF フィルムの膜厚である。そこで、PVDF フィルムの膜厚増加と高濃度化によって、圧力印加による出力電圧がどのように変化するかを調査した。(1) と同様の作製プロセスで、溶液塗布法とチオール修飾により、PVDF フィルムの配向分極制御を行った。滴下する PVDF 溶液の濃度を 5wt%, 10wt% とした。また、作製したセンサに対して、共焦点レーザー顕微鏡による微細構造観察と XRD 測定による結晶構造の評価を行った。

(4) 圧力マッピングセンサの作製と評価

上述した金属細線の包埋技術と金チオール修飾技術を用いることにより、一次元方向および二次元平面上における圧力マッピングが可能なセンサの作製と評価を行った。図 3 に一次元圧力マッピングセンサの模式図を示す。まず OHP フィルム上に下部電極となる Au を蒸着し、チオール修飾した。次に PVDF 溶液を滴下して乾燥させて PVDF フィルムを形成した。最後に、上部電極となる Au を下部電極と直交する向きに蒸着した。下部電極をすべて接地した上で、圧力印加治具を一次元方向に走査して圧力を印加した際の各電極からの出力電圧を測定した。

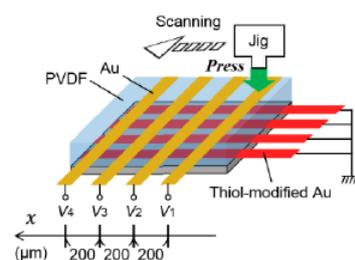


図 3 一次元圧力マッピングセンサの模式図

図 4 に二次元圧力マッピングセンサの作製工程と模式図を示す。Au 下部電極を形成しチオール修飾した。その後、X 方向検出用の電極として 50 μm 径の Ag 細線を中空設置し、これを包埋するように PVDF を配向分極して成膜した。その PVDF の上に Y 方向検出用の Au 電極を Ag 細線と直交する向きに蒸着した。これにより、グランド (GND) 端子に接続する下部電極と測定端子 (CH) に接続する上部電極 (X, Y 方向) が 2n 本となるため測定数が 2n で済むことになり、リアルタイム測定の実現につながる事が可能となる。マイコンにより一定周期で圧力印加可能なシステムを構築し、作製したセンサの圧力応答特性の評価を行った。

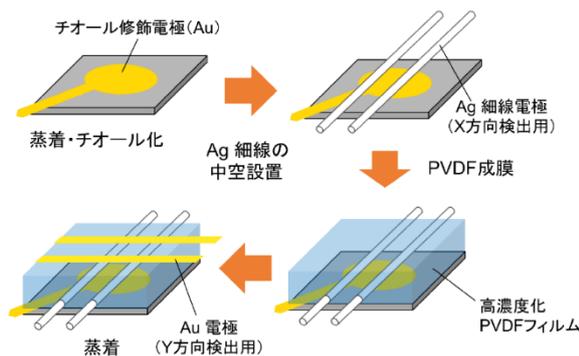


図 4 二次元圧力マッピングセンサの作製工程

4. 研究成果

(1) 金属細線を包埋した PVDF 圧力センサの試作と評価

電子走査顕微鏡 (SEM) により、図 1 の手法で作製したセンサの断面形状観察を行ったところ、いずれの Ag 細線も一定間隔を保った状態で、PVDF フィルム中に完全に埋め込まれていることを確認した。センサに対してタッピングによる圧力印加を行った際に得られた出力応答波形を図 5 に示す。図中の赤矢印は、印加したそれぞれの瞬間を示している。約 1 kPa の圧力印加に対して、数百 mV 程度の明確な出力電圧が得られた。さらに、1 回のタッピングにおいて出力電圧が変化する時間間隔は 80 ms ほどであり、非常に短時間での変化を検出できることを確認した。

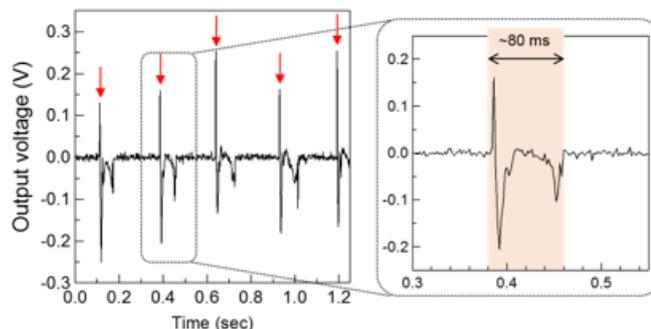


図 5 タッピング印加による出力応答波形

(2) チオール修飾による PVDF フィルムの配向分極制御

図 2 の手法でチオール修飾して配向分極した PVDF フィルムの圧力応答特性の評価を行った。図 6 に示すように、下部電極の金表面を 1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデカンチオール (PFDT) によって修飾した場合、また、1-デカンチオール (DT) によって修飾した場合のいずれにおいても、修飾なしの場合に比べて、大きな圧力応答が得られるとともに、それぞれが配線の切り替え

(接続方向) によって出力の正負反転を示し、さらにその正負反転の方向は両者互いに逆となった。この手法は、これまでの非常に簡便な低温・溶液一貫プロセスによって実現可能であり、チオール修飾によって PVDF フィルム中の分子を一方向に配向制御できるのみならず、同修飾剤の違いによって配向分極の向きを制御することができることがわかった。

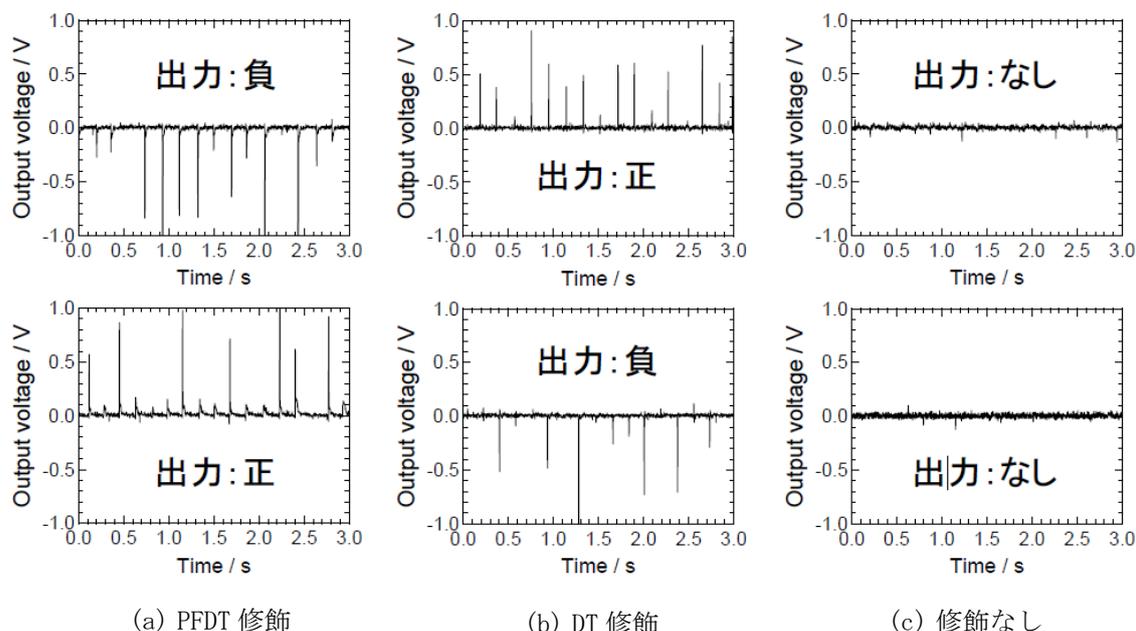


図 6 チオール修飾した PVDF フィルムの出力応答特性。上部のグラフは、センサの上部電極をグランドに接続，下部のグラフは，センサの下部電極にグランドを接続。

(3) PVDF フィルムの膜厚と結晶構造評価

滴下する PVDF 溶液の濃度を 5wt%，10wt%として作製した PVDF フィルムの圧力印加時の出力電圧を図 7 に示す。印加圧力の増加に伴い，PVDF フィルムの出力電圧は比例して増加した。また，10wt%で作製した PVDF フィルムは，5wt%と比べて，出力感度が約 3.2 倍に増加した。

共焦点レーザー顕微鏡を用いて，観察用に膜の一部を切削した PVDF フィルムの構造観察を行った。図 8 に示すように，高濃度化によって，膜厚が約 1.6 倍に増加し，粒径が 0.4 倍に減少した。粒の堆積密度を約 1.25 倍と算出した。これは，PVDF フィルムを高濃度化したことによって，粒の成長速度よりも核の生成速度の方が早くなったことに起因すると考えられる。

PVDF フィルムの結晶構造を調べるために，X 線回折 (XRD) による評価を行った。図 9 に示すように，作製した PVDF フィルムに対して，β 型 PVDF に起因するピークが観測され，10wt%のフィルムのピーク強度は 5wt%の約 1.5 倍であった。

以上より，PVDF 溶液の濃度を大きくすることにより，圧力マッピングセンサの作製において，金属細線包埋処理，出力電圧，結晶性の観点から，大きなメリットが期待できることがわかった。

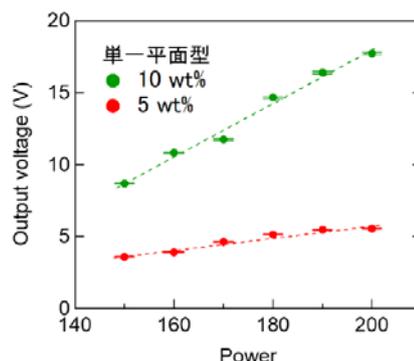


図 7 圧力印加システムの電流制御値に対する出力電圧

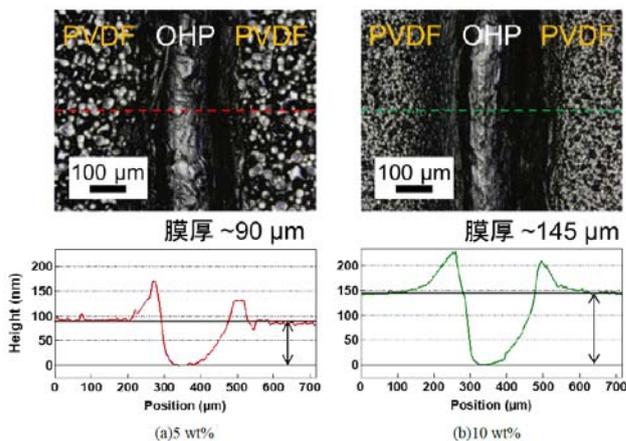


図 8 共焦点レーザー顕微鏡による PVDF フィルムの観察

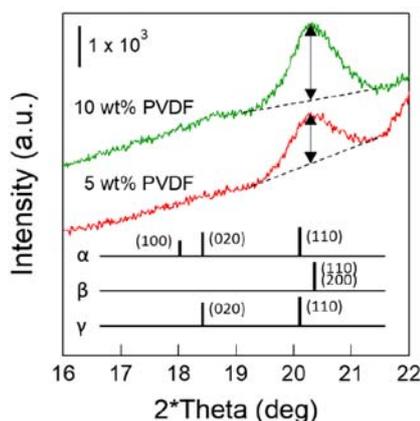


図 9 PVDF フィルムの XRD による評価

(4) 圧力マッピングセンサの評価

図3の一次元圧力マッピングセンサに、一次元方向に $100\mu\text{m}$ 移動させるごとに、幅 $100\mu\text{m}$ の突起が付いた治具を圧力印加したときの、各電極からの出力電圧 (CH1~CH4) の関係を図10に示す。得られた出力は、CHごとに最大値を1、最小値を0として規格化を行った。上部電極のピッチは $200\mu\text{m}$ であり、それぞれの電極上で圧力が印加されたときに最大値を示したことから、空間分解能 ($200\mu\text{m}$) におおよそ一致する形で、CHごとにリアルタイムで圧力印加位置を判別することができた。

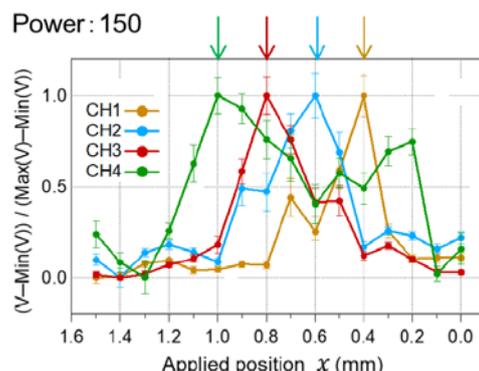
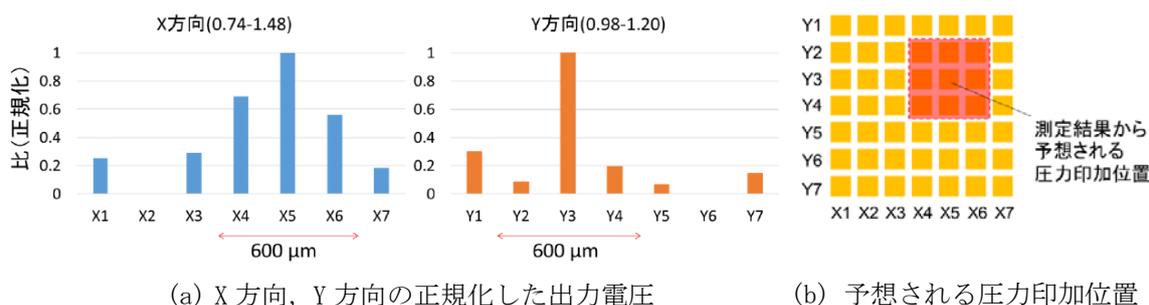


図10 一次元圧力マッピングセンサの圧力応答特性

図4の手順で作製した二次元圧力マッピングセンサを用いて、二次元平面での圧力印加位置の検出を試みた。 $600\mu\text{m}$ 四方の正方形の突起が付いた治具をセンサに圧力印加できるようにマイコン制御した。サンプリングレートを $8\mu\text{s}$ とした。二次元圧力マッピングの測定結果を図11(a)に示す。各電極で電極全面を均一に押した際の出力電圧と突起付き治具で得られた出力電圧の比を取り、X、Y方向それぞれ0~1で正規化を行っている。得られた結果は、治具の想定印加スケールである $600\mu\text{m}$ 四方とおおよそ一致し、予想される圧力印加位置は図11(b)となった。X、Y方向の複数同時計測を行うことにより、測定数を従来よりも70%まで減少させて二次元平面における圧力印加位置の検出に成功した。

作製したいずれのマッピングセンサにおいても、空間分解能 (各電極中心間距離) である $200\mu\text{m}$ におおよそ一致する形で、一次元および二次元上での出力電圧の差別化に成功した。



(a) X方向、Y方向の正規化した出力電圧

(b) 予想される圧力印加位置

図11 二次元圧力マッピングの測定結果

(5) まとめ

溶液塗布法とチオール修飾による配向分極制御により、金属細線を包埋処理したβ型の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圧力マッピングセンサの作製方法を確立した。本研究で得られた当該マッピング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。今後は耐久性を向上させるための保護膜の導入や圧力印加位置をリアルタイムで画像表示できるデバイスの開発が必要であると考えられる。

<引用文献>

- [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] 中山, 今井, 馬, 山本, 平野, 庭野, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 13p-P15-22 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4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 松本晋太郎, 但木大介, 山宮慎, 馬騰, 今井裕司, 平野愛弓, 庭野道夫	4. 巻 119
2. 論文標題 有機強誘電体膜を用いた二次元圧力マッピングセンサの作製	5. 発行年 2020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 61-63
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 -

1. 著者名 但木大介, 山宮慎, 馬騰, 今井裕司, 平野愛弓, 庭野道夫	4. 巻 119
2. 論文標題 金チオール修飾表面を用いたPVDF膜中の分極処理	5. 発行年 2019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 17-19
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 -

1. 著者名 但木大介, 山宮慎, 馬騰, 今井裕司, 平野愛弓, 庭野道夫	4. 巻 118
2. 論文標題 金属細線を包埋したPVDFフレキシブル圧力センサの作製	5. 発行年 2018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 1-3
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 -

1. 著者名 Y. Imai, D. Tadaki, T. Ma, Y. Kimura, A. Hirano-Iwata and M. Niwano	4. 巻 247
2. 論文標題 Response characteristics of hydrogen gas sensor with porous piezoelectric poly(vinylidene fluoride) film	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Sensors & Actuators: B. Chemical	6. 最初と最後の頁 479-489
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.snb.2017.03.001	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9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 松本晋太郎, 但木大介, 山宮慎, 馬騰, 今井裕司, 平野愛弓, 庭野道夫
2. 発表標題 金属細線電極を包埋したPVDF圧力マッピングセンサの作製
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 但木大介, 山宮慎, 馬騰, 今井裕司, 平野愛弓, 庭野道夫
2. 発表標題 圧力マッピングへの応用を指向した金属細線包埋型PVDF薄膜センサの作製
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山宮慎, 但木大介, 馬騰, 今井裕司, 平野愛弓, 庭野道夫
2. 発表標題 PVDF膜中の配向分極制御のためのAu表面処理
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山宮慎, 但木大介, 馬騰, 今井裕司, 平野愛弓, 庭野道夫
2. 発表標題 金チオール修飾表面を用いたPVDF膜中の配向分極制御
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山宮慎, 但木大介, 馬騰, 今井裕司, 平野愛弓, 庭野道夫
2. 発表標題 Ag細線を包埋したPVDFフレキシブル圧力センサ
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Yamamiya, D. Tadaki, T. Ma, Y. Imai, A. Hirano-Iwata, M. Niwano
2. 発表標題 Microwire-embedded PVDF flexible pressure sensor
3. 学会等名 The 9th International Workshop on Nanostructures & Nanoelectronics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山宮慎, 但木大介, 馬騰, 今井裕司, 平野愛弓, 庭野道夫
2. 発表標題 金属細線を包埋したPVDF圧力センサの作製
3. 学会等名 第72回応用物理学会東北支部学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 D. Tadaki, R. Abe, M. Yamamiya, T. Ma, Y. Imai, A. Hirano-Iwata, M. Niwano
2. 発表標題 Microwire-embedded flexible pressure sensor with β -phase poly(vinylidene fluoride) thin films
3. 学会等名 The 8th International Symposium on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 今井裕司, 但木大介, 馬騰, 木村康男, 平野愛弓, 庭野道夫
2. 発表標題 PVDFフィルム水素ガスセンサの検知特性に及ぼす湿度の影響
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 圧電素子および圧電素子の製造方法	発明者 庭野道夫, 但木大介, 平野愛弓, 今井裕司	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018 - 155471	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
研究分担者	平野 愛弓 (Hirano-Iwata Ayumi) (80339241)	東北大学・材料科学高等研究所・教授 (11301)	
研究分担者	但木 大介 (Tadaki Daisuke) (30794226)	東北大学・電気通信研究所・助教 (11301)	