

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：51303

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630310

研究課題名(和文)多孔質高性能圧電ポリマーを用いた多機能センサフィルム

研究課題名(英文)Preparation and application of functional sensing film based on a porous piezoelectric polymer

研究代表者

今井 裕司 (Yuji, Imai)

仙台高等専門学校・情報ネットワーク工学科・准教授

研究者番号：40334693

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：溶液塗布法により作製した圧電ポリマー(PVDF)フィルムを用いた水素ガスセンサは、室温で自立動作する新しいタイプのセンサであるが、回復特性が遅い問題があり実用化への課題であった。パラジウム電極表面でのガス反応機構を多重内部反射赤外線吸収分光法により調査した結果、酢酸パラジウムが水素吸着脱離反応の重要な役割を担っていることがわかった。さらに、PVDFフィルムの圧力センサへの応用を試みた。チタン金属基板上にアンカー効果を付加することにより、パターンニングした型PVDFフィルムを成膜することで、センサ素子の作製に成功し、圧力センサとして機能することを確認した。

研究成果の概要(英文)：We have proposed a new type of organic hydrogen gas sensor in which palladium-coated poly(vinylidene fluoride) (PVDF) films are utilized. The chemical reaction on the palladium surface of the sensor was investigated by using an infrared absorption spectroscopy in the multiple internal reflection geometry (MIR-IRAS). We suppose that Palladium acetate plays an important role in the mechanism of hydrogen adsorption and desorption on the palladium surface. The PVDF films fabricated by our wet process can be applied to other types of sensors such as pressure sensors and sphygmometers. We succeeded in depositing a patterned β -phase PVDF film on a surface-treated titanium film. The change in the output voltage of the PVDF film depends on the stress applied to the PVDF film. We confirmed that the patterned β -phase PVDF film worked as a pressure sensor.

研究分野：材料工学

キーワード：水素センサ 圧力センサ 溶液塗布法 ポリフッ化ビニリデン パラジウム

1. 研究開始当初の背景

近年、情報通信やエレクトロニクス技術の発展による高度情報化社会への移行が進み、だれもが場所や時間に制約されずに情報をやりとりできる「ユビキタス情報社会」が確立されつつある。最近注目されているウェアラブルデバイスに取り付けられるセンサは、フレキシブルであり耐衝撃性に優れていることが要求され、有機材料の強みを活かした有機エレクトロニクスに注目が集まっている。

有機強誘電体は、圧電性と焦電性を有する材料であり、圧力センサ、温度センサ、アクチュエータなど幅広い分野で応用されている。特に、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) やトリフルオロエチレンとの重合体である P(VDF/TrFE) が優れた圧電性を示すことから盛んに研究がおこなわれている^①。これに対して、PVDF 原料は比較的安価であり、様々な有機溶媒に溶解してフィルム状に加工することができることから、我々は PVDF フィルムに着目してセンサへの応用に取り組んできた。

PVDF フィルムをセンサ素子として使用するには、厚さ数百 μm 程度の自発分極を有する β 型の PVDF フィルムを得る必要がある。現在市販されている β 型 PVDF フィルムは、押出成型したフィルムを加熱して延伸したり、強電界で分極処理したりするなど様々な作製工程^②を踏む必要がある。近年の環境負荷低減の観点から、工程が少なくかつコストを抑えたセンサの製造方法が求められている。我々が提案する溶液塗布法では^③、従来法と比べて非常に簡便に β 型 PVDF フィルムを形成できるため製造コストが抑えられる。また、市販の PVDF フィルムは基板上に成型できないため、PVDF の混合溶液を基板上に塗布できる我々の溶液塗布法により、低コストで多機能を持つ多孔質 β 型 PVDF センサフィルムを量産的に提供できる。

2. 研究の目的

これまで本申請者は、パラジウム (Pd) が水素を吸うと膨張することを利用して、PVDF フィルムに Pd 電極を付けて水素ガスセンサに応用したところ、10ppm~100%水素を検知できることを確認した^④。本圧電式水素ガスセンサは、外部電源が不要で室温で自立動作するという新しいタイプのセンサである。小型化が可能であり、水素ガス漏えいが想定される箇所に貼り付けできるため、水素エネルギー社会に向けた実用化が重要となる。一方、我々の水素ガスセンサは、回復特性が遅いため、濃度が頻繁に変化する水素ガスのモニタリングに遅れが生じる問題がある。この問題解決が実用化への課題のひとつである。そこで、回復特性向上のために、センサの実動作環境下における Pd 電極表面の水素ガスと酸素ガスの反応機構の解明を本研究課題の目的のひとつとする。

さらに、この PVDF フィルムは、溶液塗布法により基板上にパターニングできることから、水素ガスセンサのみならず脈拍計などの圧力センサにも応用可能であると考えられる。本研究課題では、PVDF フィルムを用いた圧力センサへの発展を試みるために、電極基板上への PVDF フィルムの作製手法とパターニング手法を確立し、圧力センサとしての特性を評価することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 水素ガス吸着脱離機構のその場観測法

PVDF フィルムを用いた水素ガスセンサの Pd 電極の水素ガス吸着脱離機構を解明するために、Pd 表面での水素ガスと酸素ガスの化学反応を多重内部反射赤外線吸収分光法 (MIR-IRAS) を用いてその場観察した。Pd を微量堆積させたシリコンプリズムをガス置換できる超高真空チャンバー内に設置して、酸素ガスと水素ガスを交互に暴露したときの赤外線吸収スペクトルの変化を計測した。

(2) 電極基板への PVDF フィルムの塗布方法

PVDF などのフッ素系樹脂材料は、その表面エネルギーが小さいという特徴により、他材との接着性に劣るという問題がある。PVDF フィルムを圧力センサに応用するには、PVDF フィルムと電極基板との密着性を高める必要がある。まず、電極基板にアンカー効果を付加するような表面改質を行うことにした。電極基板には厚さ 20 μm のチタン (Ti) 箔を用いた。Ti 箔上にラフネスを持たせるために、Ti 箔にフッ酸 (HF) 処理した。次に、アンカー効果を付加するために、HF 処理した Ti 箔上に酸化チタン (TiO_2) 水溶液をスピコート法で成膜し、450°C でアニールすることで TiO_2 ナノ粒子膜を形成した。その後、ヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA) とアセトンの混合溶媒に α 型 PVDF 粉末を溶解した溶液を表面改質した基板上に滴下し、約 70°C で乾燥後、純水リンスを行うことで Ti 箔上に PVDF フィルムを成膜した。

(3) PVDF フィルムのパターニング方法

Ti 箔上に成膜した PVDF フィルムを圧力センサ素子へ応用するために、PVDF フィルムのパターニングを試みた。図 1 に示すように、パターニング時に使用する電極マスクとして、PVDF フィルム上に DC マグネトロンスパッタリング法を用いて白金 (Pt) 薄膜を成膜し、さらにその上に有機導電性膜 (PEDOT : PSS) をドロップキャスト法で成膜して、約 70°C でアニールした。その後、約 40°C のジメチルアセトアミド (DMA) 溶液で PVDF フィルムをエッチングすることでパターニングを行い、圧力センサ素子を作製した。

(4) PVDF フィルムの圧力センサへの応用

作製した圧力センサの応力応答特性を測定

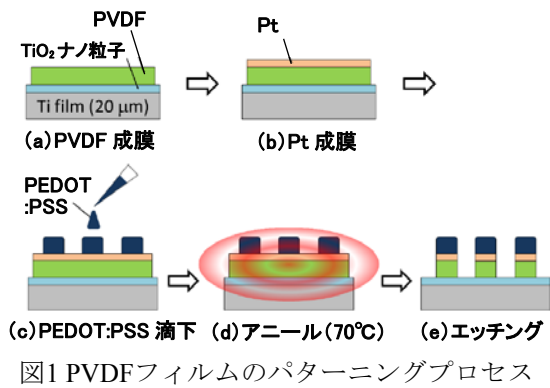


図1 PVDFフィルムのパターニングプロセス

するために、感圧抵抗体素子（FSR-402, Interlink electronics Co.）の上に圧力センサを両面テープで固定し、先端が1 mmφの円形テフロンロッドで、マニピュレーターにて応力を加えた。そのときの圧力センサからの電圧信号の経時変化と感圧抵抗体の抵抗変化をオシロスコープ（TDS-1012, Tektronix Co.）で測定した。

4. 研究成果

(1) 水素ガス吸着脱離機構の解明

シリコンプリズム上に微量堆積させた Pd 薄膜に水素ガスと酸素ガスを交互に暴露したときの赤外線吸収スペクトル変化を図2に示す。波数 2900 cm^{-1} 近傍領域において、2回目までのガス暴露時にスペクトルの吸収ピークが見られ、それ以降は変化が見られなくなった。この領域に現れた数本の赤外線吸収ピークは C-H 伸縮振動に起因するため、測定環境中の有機汚染成分が Pd 表面に付着したことによるものである。この有機物が Pd の触媒作用により水素ガスと酸素ガスと反応して分解されていったと解釈できる。次に、波数 3227 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} , 1391 cm^{-1} におけるスペクトルに着目した。ガスを交互に暴露す

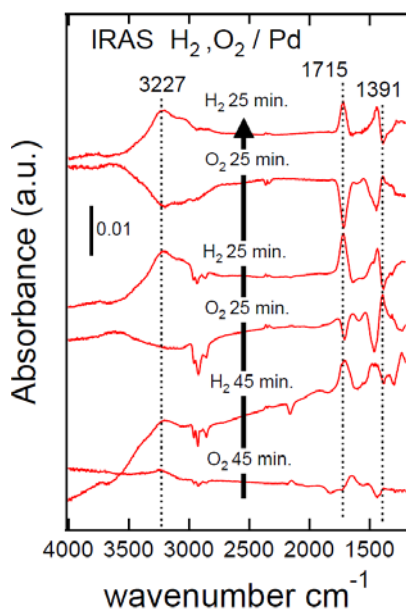


図2 Pd 薄膜に水素ガスと酸素ガスを交互に暴露したときの赤外線吸収スペクトル変化

るとスペクトルが可逆的に変化することから、Pd 表面で何かしらの物質が繰り返し生成されていることを示唆している。このことについて詳しく分析するために、第一原理計算によるシミュレーションを行った結果、Pd 表面では Pd-H 結合が水素吸着脱離反応の主要な活性サイトではなく、酢酸パラジウム（Pd-CH₃COOH）が水素吸着脱離反応の重要な役割を担っていることが推察された。

(2) 電極基板への PVDF フィルムの塗布

図3に電極基板である Ti 箔上への PVDF フィルムの成膜結果を示す。(a)は HF 処理と TiO₂ ナノ粒子膜を形成した場合、(b)は HF 処理のみを行った場合、(c)は TiO₂ ナノ粒子膜のみを形成した場合、(d)は一切の表面改質を行わなかった場合をそれぞれ示す。

(a)では、Ti 箔上に PVDF フィルムが密着して成膜出来ていることがわかる。この時 Ti 箔が湾曲しているのは、図4に示す通り、PVDF 溶液が凝固する際に Ti 箔表面の凹凸とかみ合うことにより、アンカー効果が得られていることが理由である。

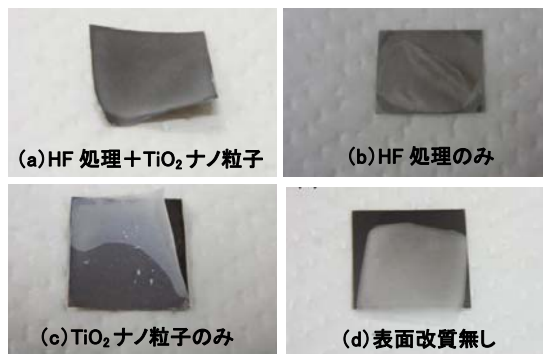


図3 表面改質した Ti 箔上への溶液塗布法による PVDF フィルムの形成

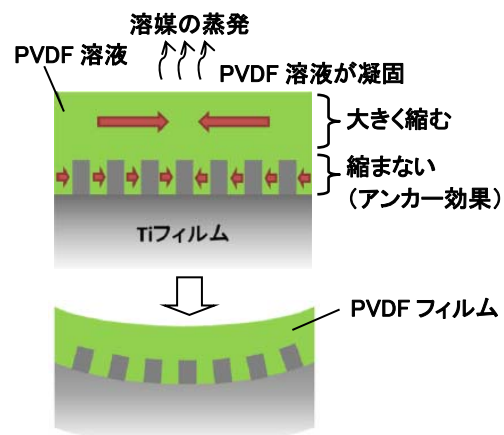


図4 アンカー効果による PVDF フィルム

このアンカー効果のメカニズムを図5に示す。(a)の HF 処理と TiO₂ ナノ粒子膜を形成した場合には、TiO₂ ナノ粒子の隙間に PVDF 溶液が流れ込み、この状態で PVDF 溶液が凝固することにより PVDF と TiO₂ ナノ粒子が組み合って大きなアンカー効果が得られてい

ると考えられる。一方、(b) の HF 処理のみを行った場合には、PVDF 溶液が流れ込む TiO₂ ナノ粒子の隙間がないため、PVDF が凝固する際に十分なかみ合わせが得られないため剥離したと考えられる。また、(c) の TiO₂ ナノ粒子膜のみを形成した場合には、Ti 箔と TiO₂ ナノ粒子との密着が不十分であるため、PVDF 溶液が凝固した際に、TiO₂ ナノ粒子と PVDF が剥離したと考えられる。

以上より、Ti 箔を用いた電極基板では、HF 処理と TiO₂ ナノ粒子膜を形成することにより、溶液塗布法にて密着性の高い PVDF フィルムを形成できることがわかった。

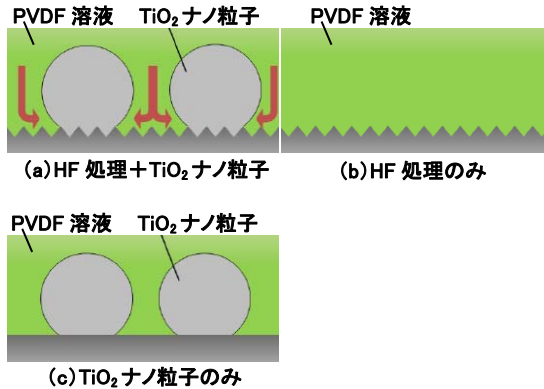


図 5 HF 処理と TiO₂ ナノ粒子膜形成によるアンカー効果

(3) PVDF フィルムのパターニング

図 6 に DMA にて PVDF フィルムをエッチングした写真を示す。PEDOT:PSS/Pt/PVDF の積層構造にすることにより、PVDF フィルムを 2 mm 程度のパターン幅にエッチングすることができ、圧力センサ素子を作製できた。パターニングプロセスが及ぼす PVDF フィルムへの影響を確認するため、X 線回折測定を行った。測定には PVDF フィルムエッチング後の試料を純水に浸し、PEDOT:PSS 膜を剥がした状態で行った。得られた X 線回折スペクトルを図 7 に示す。Ti 箔上に成膜直後のスペクトルでは、20.26° に β 型に帰属するピークが観測されたことから、作製した PVDF フィルムは β 型が支配的であることがわかった。パターニング後も、X 線回折スペクトルに変化が見られなかったことから、本研究でのパターニング手法は PVDF フィルムに影響を与えない有効な手段であることがわかった。

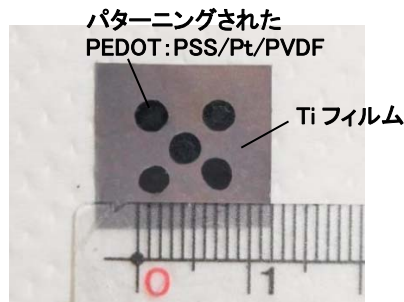


図 6 パターニング後の PVDF フィルムの写真

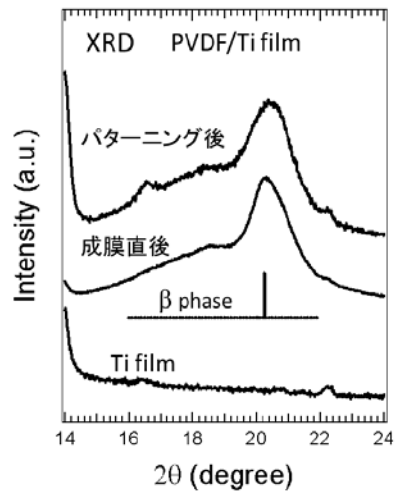


図 7 パターニング前後の PVDF フィルムの X 線回折スペクトル

(4) PVDF フィルムの圧力センサへの応用

図 8 にパターニングした PVDF フィルムを用いた圧力センサの出力電圧特性を示す。左軸に圧力センサからの出力電圧、右軸に圧力センサへの加圧圧力を示している。圧力センサに圧力を加えるとそれに応じた電圧変化が得られており、作製した素子は圧力センサとして機能していることがわかった。圧力センサに応力を加えた時には出力電圧が低下し、応力を除去したときには出力電圧が増加することがわかった。また、圧力センサから応力を除去したときに出力電圧が 1/e まで低下する時間は約 170 ms であった。

図 9 に圧力センサに加える圧力と出力電圧の関係を示す。出力電圧値は、圧力センサに応力を加えた時と除去したときの最大値の絶対値を平均した値である。本研究で作製した圧力センサは、2 Pa 程度の応力を検知することが可能であり、このときの出力電圧値は約 0.5 mV であることを確認した。また、圧力センサに加える圧力が大きくなるに伴い出力電圧値もそれに依りて増加する傾向を示した。

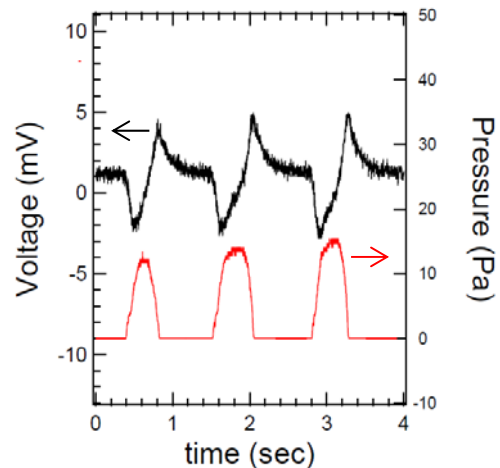


図 8 パターニング PVDF フィルムを用いた圧力センサの出力電圧特性

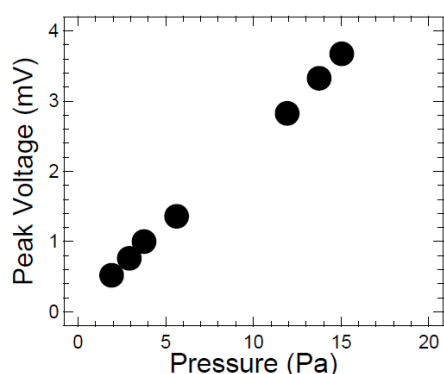


図9 パターニングPVDFフィルムを用いた圧力センサの印加応力と出力電圧の関係

本研究課題で得られた研究成果は、自立動作型圧電式水素ガスセンサの実用化へのアプローチに大きく貢献することができた。このタイプのセンサは、国内外でも初めての試みであり、実用化された時の社会的波及効果は大きいと考える。また、溶液塗布法により作製したPVDFフィルムのパターニング手法は、フレキシブルな有機エレクトロニクスデバイスを低コストで作製できる新たな手法であり、今後さらにパターニングを細線化してPVDFフィルムの小型化を図ることにより、将来の有機エレクトロニクスデバイスの発展に貢献できると考える。

<引用文献>

- ① 例えば, T. Furukawa, Phase Transition, 18, (1989) 143
- ② G. T. Davis, J. Appl. Phys., 49 (1978) 4998
- ③ Y. Imai, Y. Kimura, M. Niwano, Appl. Phys. Lett., 101 (2012) 181907

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1件)

- ① 今井裕司, 飯野祥平, 中山貴裕, 但木大介, 木村康男, 庭野道夫, 有機PVDFフィルムを用いた圧電式水素ガスセンサの開発, 電気情報通信学会技術研究報告 (IEICE Technical Report), 査読無, 113巻9号, 2013, 31-35

[学会発表] (計11件)

- ① 中山貴裕, 今井裕司, 馬騰, 山本英明, 平野愛弓, 庭野道夫, 溶液塗布法による有機強誘電体薄膜 (PVDF 薄膜) の成膜, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月13日, 東海大学 (神奈川県・平塚市)
- ② 中山貴裕, 今井裕司, 馬騰, 山本英明, 平野愛弓, 庭野道夫, 溶液塗布法による有機強誘電体薄膜 (PVDF 薄膜) の成膜,

平成26年度日本表面科学学会東北・北海道支部講演会, 2015年3月10日, 北海道大学 (北海道・札幌市)

- ③ T. Nakayama, Y. Imai, Y. Kimura, A. Hirano-Iwata and M. Niwano, Infrared spectroscopic study on the mechanism of hydrogen adsorption and desorption on Pd surface, The Joint Symposium of 9th International Symposium on Medical, Bio-and Nano-Electronics, and 6th International Workshop on Nanostructures & Nanoelectronics, 3 March 2015, Tohoku University (Sendai, Miyagi)
- ④ 菅野貴晋, 今井裕司, 有機圧電フィルムを用いた水素ガスセンサの作製と検知特性, 平成27年東北地区若手研究者研究発表会「音・光・電波・エネルギー・システムとその応用」, 2015年2月28日, 日本大学 (福島県・郡山市)
- ⑤ 小野凌太, 菅野貴晋, 今井裕司, 有機圧電ポリマーを用いた多機能センサの作製とその応用, 第20回高専シンポジウム in 函館, 2015年1月10日, 函館工業高等専門学校 (北海道・函館市)
- ⑥ 中山貴裕, 今井裕司, 山田夏樹, 平野愛弓, 庭野道夫, 水素・酸素暴露時のパラジウム表面化学反応の赤外分光観察, 第69回応用物理学会東北支部学術講演会, 2014年12月5日, 東北大学 (宮城県・仙台市)
- ⑦ T. Nakayama, Y. Imai, Y. Kimura, A. Hirano-Iwata and M. Niwano, Infrared absorption spectroscopic study of surface chemical reactions on Pd exposed to hydrogen and oxygen, The 7th International Symposium on Surface Science, 6 November 2014, Shimane Prefectural Convention Center (Matsue, Shimane)
- ⑧ 中山貴裕, 今井裕司, 木村康男, 庭野道夫, パラジウムへの水素吸着脱離反応の赤外分光法観察, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014年3月18日, 青山学院大学 (神奈川県・相模原市)
- ⑨ 小川菜摘, 真山達哉, 今井裕司, 有機圧電フィルムの作製とその応用, 平成26年東北地区若手研究者研究発表会「音・光・電波・エネルギー・システムとその応用」, 2014年2月28日, 東北工業大学 (宮城県・仙台市)

- ⑩ 中山貴裕, 今井裕司, 木村康男, 庭野道夫, パラジウムへの水素吸着脱離反応の赤外分光観察, 第 33 回表面科学学術講演会, 2013 年 11 月 26 日, つくば国際会議場 (茨城県・つくば市)
- ⑪ 今井裕司, 中山貴裕, 飯野祥平, 但木大介, 木村康男, 庭野道夫, 有機圧電フィルムを用いた水素ガスセンサの検知特性, 第 74 回応用物理学会学術講演会, 2013 年 9 月 16 日, 同志社大学 (京都府・京田辺市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今井 裕司 (IMAI, Yuji)

仙台高等専門学校・情報ネットワーク工学科・准教授

研究者番号：40334693

(2) 研究分担者

庭野 道夫 (NIWANO, Michio)

東北大学・電気通信研究所・教授

研究者番号：20134075

木村 康男 (KIMURA, Yasuo)

東京工科大学・工学部・教授

研究者番号：40312673