

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7612847号
(P7612847)

(45)発行日 令和7年1月14日(2025.1.14)

(24)登録日 令和6年12月27日(2024.12.27)

(51)国際特許分類	F I
H 1 0 N 30/857 (2023.01)	H 1 0 N 30/857
H 1 0 N 30/88 (2023.01)	H 1 0 N 30/88
H 1 0 N 30/30 (2023.01)	H 1 0 N 30/30
H 1 0 N 30/098 (2023.01)	H 1 0 N 30/098

請求項の数 10 (全21頁)

(21)出願番号	特願2023-517453(P2023-517453)	(73)特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都中央区八重洲二丁目2番1号
(86)(22)出願日	令和4年4月18日(2022.4.18)	(74)代理人	110002952 弁理士法人鷲田国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/018032	(72)発明者	岡部 潤 東京都中央区八重洲二丁目2番1号 三井化学株式会社内
(87)国際公開番号	WO2022/230707	(72)発明者	須永 忠弘 東京都中央区八重洲二丁目2番1号 三井化学株式会社内
(87)国際公開日	令和4年11月3日(2022.11.3)	(72)発明者	時任 静士 山形県米沢市城南四丁目3番16号 国立大学法人山形大学内
審査請求日	令和5年9月19日(2023.9.19)	審査官	小山 満
(31)優先権主張番号	特願2021-76711(P2021-76711)		
(32)優先日	令和3年4月28日(2021.4.28)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子圧電性フィルム素子と、それを用いた蓄電デバイスおよび荷重検知デバイス

(57)【特許請求の範囲】

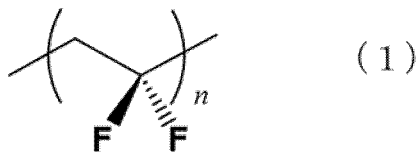
【請求項1】

高分子圧電性フィルムの両面に電極シートを形成してなり、前記高分子圧電性フィルムはその面の垂直軸に凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を有し、前記電極シートの片方または両方に配置されたワイヤーを置き、圧着フィルムによって圧着固定することによって前記構造を有することを特徴とする高分子圧電性フィルム素子。

【請求項2】

前記高分子圧電性フィルムは下記一般式(1)で表される構成単位を含むポリフッ化ビニリデンの一軸延伸フィルムを分極処理したことを特徴とする請求項1に記載の高分子圧電性フィルム素子。

【化1】

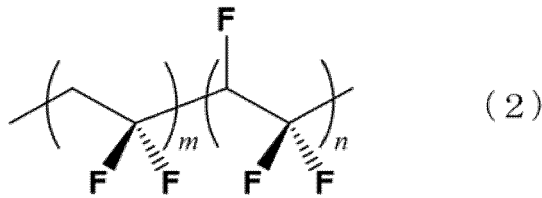


【請求項3】

前記高分子圧電性フィルムは下記一般式(2)で表される構成単位を含むフッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンの共重合体の一軸延伸フィルムを分極処理したことを特徴と

する請求項 1 に記載の高分子圧電性フィルム素子。

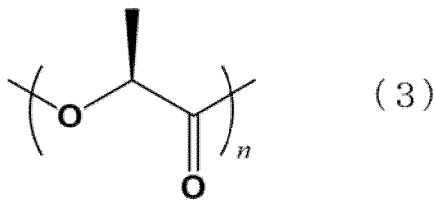
【化 2】



【請求項 4】

前記高分子圧電性フィルムは下記一般式 (3) で表される構成単位を含むポリ L - 乳酸の一軸延伸フィルムであることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子圧電性フィルム素子。

【化 3】



【請求項 5】

前記電極シートは、ヤング率が 1 MPa 以上、厚みが 100 nm 以上 100 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の高分子圧電性フィルム素子。

【請求項 6】

前記ワイヤーは、1 本以上を直線で置くことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の高分子圧電性フィルム素子。

【請求項 7】

前記ワイヤーは、1 本以上を環状にして置くことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の高分子圧電性フィルム素子。

【請求項 8】

前記ワイヤーは、断面直径が 0.10 mm 以上 1.0 mm 以下でヤング率が 1 GPa 以上の素材からなることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の高分子圧電性フィルム素子。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の高分子圧電性フィルム素子に応力が加わることで発生する電力をコンデンサまたはキャパシタに蓄電することを特徴とする蓄電デバイス。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の高分子圧電性フィルム素子に荷重が加わることでオペアンプから一定電圧を出力することを特徴とする荷重検知デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子圧電性フィルムの両面に電極シートを形成し、その面の垂直軸に凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を有することを特徴とする高分子圧電性フィルム素子、ならびに該高分子圧電性フィルム素子を有する蓄電デバイスおよび荷重検知デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

資源エネルギー庁の総合エネルギー統計によると、わが国は第二次世界大戦後、195

10

20

30

40

50

0年代から1970年代にかけての高度経済成長、その後のIT革新等によって2000年代初頭まで一次エネルギーの国内供給量は増加の一途をたどり、2011年の東北地方太平洋沖地震以降、2019年まで年間約20,000ペタジュールに落ち着いている。近年、社会の一層の電動化が進んでいることを受けて、一次エネルギーのうち電力として供給される割合は1990年においては41%であったが、2018年には46%を超えている。

【0003】

その電力であるが、エネルギー白書2019によると、2019年の電力供給のための発電の内訳は、液体天然ガス（以下、LNGという。）が40%、石炭が32%、石油が9%、水力が8%、原子力が3%、再生可能エネルギーが8%という依存割合になっている。前記の2011年以降の特徴として、一部の原子力発電所の停止に伴ってLNGと石炭への依存が増えている。しかし、2016年のパリ協定で目標化された通り、地球温暖化を抑制するために、二酸化炭素を主とする温室効果ガスの排出の削減が急務となっており、特に石炭火力発電から段階的に脱却し、再生可能エネルギーに転換していくことが世界共通の要請となっている。なお、再生可能エネルギーとは、エネルギー供給構造高度化法において、「太陽光、風力その他非化石エネルギー源のうち、エネルギー源として永続的に利用することができるものと認められるものとして政令で定めるもの」と定義されており、太陽光、風力、地熱、太陽熱、バイオマス等が定められている。

10

【0004】

世界に目を向けると、電力供給量世界第2位の米国は、割合上はLNG、石炭、原子力に分散依存しており、再生可能エネルギーは10%である。電力供給量世界第1位の中国は石炭に大半を依存しており、再生可能エネルギーは9%である。欧州は国ごとに依存割合が異なるが、ドイツが再生可能エネルギーに34%依存していることは特筆すべき事実である。こうした主要国の再生可能エネルギーは風力発電を主としている一方で、わが国は太陽光発電の割合が高いという違いがある。

20

【0005】

世界的にLNG、石炭、石油といった化石燃料による発電への依存度を下げ、再生可能エネルギーに転換すべき課題に直面している一方で、自動車を中心とする輸送の自動運転化、コンピュータやモバイル端末の一層の普及に伴う多量のデータの高速度通信、デジタルトランスフォーメーションの加速、Internet of Things（以下、IoTという。）を通じた新たな価値創出が活発化しており、そうした活動のためにより多くの電子デバイスが使われるようになっている。そして、その電子デバイスを駆動するために必要とされる電力は当面増える一方である。その結果として作られる社会は、多様かつ膨大なデータをサイバー空間に集積し、人に提供されるサービスに活用する、データ駆動型社会と言われている。その背景を受けて、日常生活の中でより多くの電子デバイスが使われるようになっているが、それを駆動する電力は、今後は前述の化石燃料中心の発電に依存するべきではない。

30

【0006】

また、水力、原子力、風力などの一部再生可能エネルギーを含め、大規模な発電所で作られた電力の送電だけを受動的に受けるべきではない。すなわち、そうした電力源から独立して、従来見過ごされていたエネルギー源を電力に変換できるデバイスがあることが望ましい。そのデバイスが、ヒトが立ち入りにくい山間部、海洋、極地等を含めたあらゆる場所に設置された電子機器やセンサを駆動する地産地消の電力源となる。一次電池は、独立した電力源であるが、使用可能な時間が有限であり、前述の自動運転、データの高速度通信、IoTのように安定して駆動しつつけて、重要な情報を漏らさないことが求められる今後の社会においては適切な電力源とは言い難い。二次電池も、電力を消費後は充電が必要であるため、適切な電力源ではない。

40

【0007】

従来見過ごされていたエネルギー源を、身近にある、ありふれた、半永久的に存在する物理現象に求め、その物理現象を電圧に変換し電力とすることが実現すれば、機械的な破

50

損を受けない限り半永久的に電子機器やセンサを駆動させることができる。それによって、電池の交換や充電の必要がなく、前述の新たな社会の中で、重要な情報を漏らすことなく収集し続けることが可能である。さらに、発電所で作られた電力を供給するための送電網を設ける必要がないため、限られた資金の中での設備投資にも有効である。加えて、身近な物理現象を電圧に変換できることそのものにも価値があり、事故や災害を未然に防ぐためのシグナルを得るためのセンサとして取り扱うことができる。

【 0 0 0 8 】

電力に変換できる身近な物理現象には、例えば光、応力、熱、磁界がある。光から電力に変換する場合は、太陽電池のように半導体による光起電力効果を用いる。一方で、応力や熱を電力に変換するためには強誘電体と呼ばれる物質を活用する。応力を電力に変換する現象は圧電効果、熱を電力に変換する現象は焦電効果と呼ばれ、強誘電体によって発現する。しかし、焦電効果を得るには温度変化が必要であり、一定温度下の場所で電力を生むことは難しい。また、磁界を電力に変換する現象は磁気電気効果と呼び、強誘電性と強磁性を合わせ持った材料の研究が近年進んでいるが、地球上の磁場は非常に小さいため、実用性には不十分である。以上の理由から、圧電効果の利用を拡大することが、従来見過ごされていたエネルギー源から電力を得る上で重要である。振動等の応力は、人間や動物の動作、自動車、電車などの輸送機関、建設に関連した工事、製造業における工場設備等、様々な場所で発生しているため、そうした場所を利用して電力に変換できる。さらに、応力が発生していることを検知するセンサとすることも可能である。以下、この圧電効果を利用して電荷を発生させ、電力やセンサとして利用することを「発電」と言うことにする。

10

20

【 0 0 0 9 】

振動を利用した発電技術は長年取り組まれてきた。特許文献1では、支持台と、該支持台を支える複数の弾性体と、該支持台に設けられた複数の発電素子を備える振動発電装置が、入力された振動に対して安定して発電することが示されている。該装置は、前記支持台と前記複数の弾性体が第1共振器となり、前記複数の発電素子が第2共振器となっており、第1共振器と第2共振器の固有振動数の差が±15%以下にすることで安定した発電を可能としている。しかしながら、特許文献1に示されている発電素子は、片方の末端が自由に揺動する板ばねと圧電素子が一体となっており、該圧電素子を構成する圧電体層は、チタン酸ジルコン酸鉛（以下、PZTという。）、窒化アルミニウム、タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム等から選ばれる、硬く脆い性質である無機の強誘電体を使っていることから、印加できる応力と、誘起される変位の範囲が広いとはいえない。

30

【 0 0 1 0 】

また、この振動発電装置は、複数のばね、圧電素子、発電素子を複雑に構成しており、その結果、厚みがセンチメートルレベルであることで、前述の日常生活に使う電子機器やセンサと接続することを考えると、嵩んでしまい、気軽な設置ができない問題がある。さらに、生産性が低く、振動に対する耐久性に問題がある。

【 0 0 1 1 】

また、特許文献2では、圧電素子を備えたカンチレバーと、該カンチレバーから離間した位置に錘を設け、外力が作用した際に該カンチレバーに向かって錘が衝突することで発電する振動発電素子が示されている。特許文献1と同様で、該カンチレバーのうち片末端だけが筐体に固定された構造（以下、片持ち梁の構造という。）であり、かつ圧電膜に硬く脆いPZT等のペロブスカイト型酸化物を使用しているため、印加できる応力と、誘起される変位の範囲が広いとはいえない。さらに、シリコンやステンレス鋼で作られた台座に固定した振動発電素子は、真空中に配置することが必要であることが生産コストを圧迫することになり、また、発電素子の初期性能は担保できるが、外力によってカンチレバーと圧電膜が故障することが懸念されるものである。

40

【 0 0 1 2 】

特許文献1および2の片持ち梁の構造においては、特定の共振周波数でのみ圧電素子が振動するため、振動条件の制約を受けてしまう。そのため、広い周波数帯域の振動に適用

50

できるようにするために、特許文献3では両末端を固定した、両持ち梁の構造を持つ振動発電デバイスが紹介されている。該デバイスは両持ち梁の構造とするために、スリットを有する金属弾性板上に複数の圧電体を載せ、連結部材で複数の該金属弾性板をつなげている。該金属弾性板が振動で変位し、その変位を圧電体が電圧に変換する発電装置で、車載応用システムとして自動車内外で利用するものである。この発明の発電デバイスも振動を電気エネルギーに変換するために非線形ばねを利用している。

【0013】

特許文献1～3では圧電体として無機の強誘電体を用いているが、1969年の河合らによるポリフッ化ビニリデンの強誘電性の発見以来、圧電効果を示す高分子材料の研究開発が進められてきた（非特許文献1）。高分子材料による開発の動機は、高分子材料にしか発現することのできない、特異的な硬さと柔らかさのバランスを作れること、靱性を有し、薄膜にできるといった機械物性上の魅力である。圧電効果に限らず、無機材料を使うことで得られる性能を高分子材料に置き換えることで新たな価値を生み出す試みは、多様な分野で長年行われているため、材料開発において常に重要な観点である。例えば、自動車分野では、以前は鋼材の割合が高かったが、ポリプロピレン等の高分子材料の使用割合が増えることで軽量化が実現されていることで少ないエネルギーで長い距離を走行できる価値が生まれた。ヘルスケア分野においては、以前はガラスが使われていたメガネレンズは、薄く、軽量で、耐衝撃性にも優れるチオウレタンという高分子材料に置き換わったことで、多くの人が重みを感じずに気軽にメガネを使うことができるようになった。さらに、最近のエレクトロニクス分野においては、フォトレジスト塗布、エッチング、めっき等による表面処理で作られている電気配線は、近年のフレキシブル性や自由なデザイン性といった需要を受けて、硬い金属を微粒子化し、ポリウレタン等の柔軟性高分子材料と有機溶媒を含有させた、印刷指向のペーストやインクの研究開発が活発化しており、新たな市場を形成しつつある。このように、高分子材料はあらゆる分野において革新を起こす可能性を秘めており、圧電効果を狙った高分子材料の研究開発も、そうした期待を受けて始められたものと理解される。

【0014】

実際、PZT等の無機の強誘電体は単結晶または多結晶構造を作ることによって優れた圧電効果を発現するが、脆い性質のために使用可能な条件的制約を受けやすい短所がある。一方、圧電効果を示す高分子材料（以下、高分子圧電性材料という。）は結晶構造を持ちつつも、ある一定の割合で非晶構造を含むことを特徴とする。非晶構造は通常圧電効果を示さないため、高分子圧電性材料は無機の強誘電体と比較して圧電効果は劣ることが多いが、フレキシブル性や靱性には優れるため、破損しにくい長所がある。この長所は、結晶構造と非晶構造が混在することによって発現している（非特許文献2）。

【0015】

高分子圧電性材料を使った発明として、例えば、特許文献4に記載の、ポリアミノ酸、多糖類、ポリ乳酸、ポリフッ化ビニリデン等の高分子圧電層を2枚のシルクなどの基材繊維に導電性高分子材料であるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)とポリ(スチレンスルホン酸)などを含浸させた導電性布層で挟んだフレキシブルな圧電シートがある。この発明は、電極基材として導電性高分子材料を含んだ布を使い、高分子圧電性材料と組み合わせてフレキシブル性を持たせた構造であるが、導電性高分子材料が人体に接触した時の安全性には課題が残る。

【0016】

さらに、高分子圧電性材料を用いたもうひとつの例として、特許文献5に記載の、潮流、潮汐や波浪等の種々の海洋エネルギーから電気を得る積層型発電体及びその発電装置がある。該積層型発電体は、柔軟性弾性素材からなる基体の両面に圧電性フィルムと電極を形成したもので、該柔軟性弾性素材にはシリコンゴム、天然ゴム、または合成ゴムを用い、該圧電性フィルムにはポリフッ化ビニリデンまたはポリシアン化ビニリデンを用いている。しかしながら、穏やかな海洋にしか適用できず、再生可能エネルギーの課題を克服できるとは言えない。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【文献】WO2020/230509

【文献】WO2020/235208

【文献】特開2020-61938

【文献】特開2020-119995

【文献】特開2014-111911

【非特許文献】

【0018】

【文献】H. Kawai; Jpn. J. Appl. Phys., 8, 975 (1969)

【文献】Field Responsive Polymers, Chapter 6, pp 88 - 103

【文献】内野研二 強誘電体デバイス 森北出版株式会社 P. 142

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

しかしながら、特許文献1に示されている発電素子は、板ばねと圧電素子が一体となっており、該圧電素子を構成する圧電体層は、PZT、窒化アルミニウム、タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム等から選ばれる無機の強誘電体で作られるが、該圧電体層は硬く脆い性質であるため、印加できる応力と、誘起される変位の範囲が広くない。

【0020】

また、特許文献2の振動発電素子は、ペロブスカイト型酸化物を圧電膜に使用しているため、前記同様に印加できる応力と、誘起される変位の範囲が広くなく、該圧電膜を乗せた振動を受けるカンチレバーはアルミニウムやジルコニア等の金属が使われることが多く、変位に対する粘り強さ、すなわち靱性があるとはいえない。さらに、該カンチレバーから離間した位置に錘を設けているため、離間の距離分だけ厚くなってしまうため、既存の設備への設置を考えると、デザインが変わってしまうため、使い難い。

【0021】

さらに、特許文献3の振動発電デバイスは、両持ち梁の構造を採用し、圧電体の弾性限界を超えないよう、ストッパーやテフロン無電解ニッケル等の固定潤滑層を設ける工夫がされているが、構造的に複雑になっている。また、圧電体には特許文献1および特許文献2に記載の材料と類似の、窒化アルミニウム、スカンジウム含有窒化アルミニウム、マグネシウムおよびニオブ含有窒化アルミニウム、ニオブ酸カリウムナトリウム等から選ばれる材料を使用しており、前記同様に機械的破壊を受ける。

【0022】

特許文献4では、前記特許文献1～3の無機の強誘電体による圧電層とは異なり、ポリアミノ酸、多糖類、ポリ乳酸、ポリフッ化ビニリデン等のフレキシブル性の特長を持つ高分子圧電性材料を用い、さらに電極基材にもフレキシブル性の工夫を取り入れることで、人体を含む様々な場所や形状に適合可能な圧電シートとなっている。しかし、高分子圧電性材料を使用すると、無機の強誘電体よりも低い出力電圧を取り扱わなければならない問題に直面する。応力に対応して出力される電圧は以下式(1)で表されるが、比例定数の圧電d定数は、圧電性材料を水平に置いて垂直軸から応力を与える場合、材料固有のd₃₃の数値に相当する。例えば、無機の強誘電体のPZTのd₃₃が289 pC/Nであるのに対し、高分子強誘電体のPVDFは35 pC/Nにすぎない(非特許文献3)。

【0023】

つまり、高分子強誘電体は無機の強誘電体と比較して著しく出力電圧が低いため、限定的用途のセンサとして使うことはできても、多様な周波数と強度の振動を検出できるセンサや、得られた出力電圧を、他の電子機器を駆動する電力とするための蓄電としての利用には明らかに不十分である。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

【 数 1 】

$$V = d \cdot t \cdot \sigma / \varepsilon \quad (1)$$

(V : 出力電圧、 d : 圧電層の圧電定数、 t : 圧電層の厚み、 σ : 応力、 ε : 誘電率)

【 0 0 2 5 】

そして、一軸延伸によって結晶構造を作り、電界印加することによって高分子強誘電体となる P V D F とは異なり、ポリ乳酸は一軸延伸によって結晶構造を作るだけで圧電効果を示す高分子圧電性材料であるが、強誘電体ではない。ポリ乳酸は、材料特性上、 d_{33} がゼロで、垂直応力による出力電圧は得られない。この場合は、フィルムを延伸して、その延伸方向に対して 45° の方向にそれを引っ張ることで出力電圧を発生する。また、P V D F のような高分子強誘電体は無機の強誘電体と比較して出力電圧が非常に低く、ポリ乳酸のような限定的な方向に引っ張ることによってのみ微弱な出力電圧が発生する高分子圧電性材料は、出力電圧が低い点も含めて実用的には使いにくい。

10

【 0 0 2 6 】

つまり、高分子圧電性材料が無機の強誘電体に一部代替できるレベルに出力電圧を高めることが必要で、それが実現すると、センサとして使う場合には、外来のノイズの影響を最小化することにつながり、また蓄電デバイスとして使う場合は、小さな応力から大きな発電を得られることによって、これまで捨てられてきたエネルギーを電力として活用することができる。すなわち、出力される電圧を高める技術開発が高分子圧電性材料を使ったデバイスの普及の一助になるのである。

20

【 0 0 2 7 】

なお、特許文献 5 ではポリフッ化ビニリデンまたはポリシアン化ビニリデン等の高分子圧電性材料のフィルムを用いることで、様々な大きさの潮流、潮汐や波浪等の海洋エネルギーに対応できる発電体となっており、海水のような流体の振動を利用することには適しているが、陸上において、人間や動物の動作、自動車、電車などの輸送、建設に関連した工事、製造業における工場設備等のような固体からの振動を受けると、棒状の該発電体を並べた発電装置は、応力を受けた時に簡単に破損してしまうことが想定されるため、適用が困難である。すなわち、陸上における多様な振動を受けても破損しないデバイスのデザインが求められる。

30

【 0 0 2 8 】

前記の通り、身近にある物理現象である振動、例えば、人間や動物の動作、自動車、電車などの輸送機関、建設に関連した工事、製造業における工場設備等が発生する振動を、圧電効果によって発電することは、発電所で作られた電力を使うことのない、地産地消のクリーンな発電であり、そこから半永久的に供給される電力が、電子機器やセンサを途切れることなく駆動させることで、データ駆動型社会の実現を可能とし、電池の交換や充電、新たな送電網の建設が不要であるという点でコストメリットが高い。さらに、該圧電効果は、電力としての確保のみならず、応力を受けたことを伝える振動検出センサとして機能させることも可能であり、人間や動物、自動車の存在、移動量、建設や製造業における騒音や異常現象の予兆といった情報の収集も可能である。

40

【 0 0 2 9 】

本発明によって、微弱な接触応力、または、人間や動物の動作のような例えば 10 Hz 以下の比較的 low 周波数の振動、および、 10 Hz 以上の自動車、電車などの輸送機関、建設に関連した工事、製造業における工場設備等の高周波数の振動を含め、広い周波数帯域の振動に対して高感度に起電し、容易に破損せずに安定駆動する振動や荷重を検出するセンサ、脈波、心拍、呼吸波等の生体電気信号を測定するバイタルセンサや触覚センサ、あるいは他の電子機器を駆動する電力とする蓄電デバイスとしての利用が可能な高分子圧電性フィルム素子を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0030】

本発明は、高分子圧電性フィルムの両面に電極シートを形成し、その面の垂直軸に凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を有することを特徴とする高分子圧電性フィルム素子であって、該高分子圧電性フィルム素子が外部から応力を受けて圧電効果により起電し、振動や荷重を検出するセンサ、脈波、心拍、呼吸波等の生体電気信号を測定するバイタルセンサや触覚センサ、および他の電子機器を駆動する電力とする蓄電デバイスに関する。

【発明の効果】

【0031】

本発明によれば、薄膜性、フレキシブル性、靱性といった特長を持つ高分子圧電性フィルムを使うことによって、床などの地面に簡便に埋設させて、人間や陸上動物の歩行、自動車の走行から起電、または、列車や重機、製造装置に取り付けて、これらが発する広帯域の周波数の振動等の応力から発電できる。それによって、振動を検出するセンサ、荷重を検出するセンサ、脈波、心拍、呼吸波等の生体電気信号を測定するバイタルセンサや触覚センサ、あるいは他の電子機器を駆動する電力とする蓄電デバイスを提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】高分子圧電性フィルムの両面に電極シートを形成し、その面の垂直軸に凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を有する高分子圧電性フィルム素子とすることを説明するものである。

20

【図2】ワイヤーを電極シート上に置くことで、その面の垂直軸に凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を形成し、保持する断面構造を説明するものである。

【図3】ワイヤーを電極シートと高分子圧電性フィルムの上に置くことで、その面の垂直軸に凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を形成し、保持する断面構造を説明するものである。

【図4】凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を有する成形体を電極シート上に置いて、凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を形成し、保持する断面構造を説明するものである。

【図5】高分子圧電性フィルム素子、4つのダイオード素子からなる全波整流回路、コンデンサ、および直流-直流コンバータからなる蓄電デバイス回路を説明するものである。

30

【図6】高分子圧電性フィルム素子を使って生体電気信号の一例としての脈波を測定することを説明するものである。

【図7】高分子圧電性フィルム素子を使って印加される荷重に応じて一定電圧を出力する回路を説明するものである。

【図8】図7の回路によって、高分子圧電性フィルム素子に2.0kg、4.5kg、7.5kg、11kgの順に各10秒間、静的な荷重を印加したときに一定電圧を出力する様子を説明するものである。

【発明を実施するための形態】

【0033】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

40

【0034】

ここから、本実施形態に係る高分子圧電性フィルム素子の構成について図1を使って説明する。本実施形態に係る高分子圧電性フィルム素子は、高分子圧電性フィルムの両面に上部電極シートと下部電極シートを形成した後、その面の垂直軸に凹凸な構造、または、山谷のある波形構造とすることで作られる。なお、上部電極シートと下部電極シートは天地を意味するものではなく、単に記載上の分類である。この凹凸な構造、または、山谷のある波形構造は、上部電極シートと下部電極シートが形成された高分子圧電性フィルムの垂直軸に対し、盛り上がった凸または山と、へこんだ凹または谷を持つことを特徴とするが、凸と凹、または山と谷もまた天地を意味するものではなく、単に記載上の分類である。

50

【0035】

ここで本実施形態に係る凹凸な構造、または、山谷のある波形構造とは、高低差と幅を有する凹凸または山谷のことである。ひとつの凹または凸、あるいは、ひとつの山または谷に着目し、触針式表面形状測定やレーザー顕微鏡等の方法によって高分子圧電性フィルム素子の最表面の形状を測定し、最表面が平坦になっている箇所（以下、平坦部という。）から盛り上がりの頂点までの高さ、あるいはへこみの最下点までの深さを高低差と定義する。そして、ひとつの凹または凸、あるいは、ひとつの山または谷を挟んで、平坦部から平坦部に至るまでの盛り上がりの長さ、あるいはへこみの長さを幅と定義する。

【0036】

本発明において、例えば、この高低差は80 μm 以上が好ましく、より好ましくは200 μm 以上である。高低差が80 μm 未満である場合は、感度または出力電圧が低く、凹凸な構造、または、山谷のある波形構造の効果が出難い場合がある。また、凸凹または山谷の幅は、0.1 mm以上が好ましく、より好ましくは1 mm以上である。幅が0.1 mm未満である場合、凹凸な構造、または、山谷のある波形構造の効果が出難い場合がある。また、高低差または幅の上限は、素子の大きさ、設計、使用方法に依存して決まるので、特に、制限されない。

【0037】

さらに、この凹凸な構造、または、山谷のある波形構造が形成でき、時間の経過とともに高分子圧電性フィルムが図1の元の水平な状態に戻らないように保持できるのであれば、該構造の形成方法は特に限定されるものではない。例えば、図2に示すように、下部電極シート上またはノおおよび上部電極シート上にワイヤーを置き、圧着フィルムによって圧着固定することによって保持する方法、図3に示すように、電極シートと高分子圧電性フィルムの上にワイヤーを置き、圧着フィルムによって圧着固定する方法、図4に示すように、凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を有するエンボス成形等の成形体を電極シート上に置いて、圧着フィルムによって圧着固定する方法、ビーズのような粒状の物体を電極シート上またはノおおよび高分子圧電性フィルム上に散りばめて圧着固定する方法等がある。図2および図3ではワイヤーを片方の電極シート上に4本、または両方の電極シート上に2本ずつ置いた場合を示しているが、本実施形態ではワイヤーを片方または両方の電極シート上に置くことができ、さらに本数が限定されることはなく、1本以上を置くこととする。さらに、2本以上のワイヤーは面内で、互いに平行になるように置いて、あるいは交差するように置いてよい。なお、ワイヤーに限定せず、針金や糸状の繊維を使っても良いものである。凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を形成し、保持する方法として、手作業で加圧しながら圧着フィルムを貼る方法、ラミネーターを使用する方法、真空包装装置を使う等の方法があるが、特に限定されるものではない。なお、ワイヤーを置く場合、1本以上のワイヤーを直線的に置く構造だけでなく、ワイヤーを円形、三角形、四角形、五角形、六角形等の閉じた環状に成形して置いてよいし、こうした環状の間隙のある網状構造物を置く形を取ってもよい。

【0038】

そして、ワイヤーは、断面直径が0.10 mm以上1.0 mm以下の円形でヤング率が1 GPa以上の素材からなることが好ましい。断面直径0.10 mm未満では高分子圧電性フィルム素子に起電するための十分な高低差と幅のある凹凸な構造、または、山谷のある波形構造が出来ない。断面直径1.0 mm超過では後述の高分子圧電性フィルム素子の剛直さが顕著となり、起電力低下や実用性に問題があることが分かった。なお、ワイヤーの断面の形状は特に限定されるものではないが、三角形、四角形等の鋭角の場合、前記の圧着固定の際に電極シートや高分子圧電性フィルムに亀裂を付ける恐れがあることから、円形に加えて五角形、六角形、楕円形であることが好ましい。さらに、ワイヤーの材質は特に限定されるものではないが、ワイヤーの形状を高分子圧電性フィルム、下部電極シートおよび上部電極シートに転写することで凹凸な構造、または、山谷のある波形構造とする必要があるため、ヤング率が1 GPa以上の鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、チタン、亜鉛、クロム等の金属やその合金、プラスチック、セラミックスを芯部に持つこと

10

20

30

40

50

が好ましい。ヤング率が1 GPa未満の材質のワイヤーの場合、圧着固定の応力がワイヤー自体の変形に使われてしまい、起電するために十分な高低差と幅を持つ凹凸な構造、または、山谷のある波形構造の形成とはならない。

【0039】

なお、ワイヤーの内側および/または外側には樹脂、塗料、コーティング等が施されることで金属の腐食、傷付きから保護されてもよい。また、形状はワイヤーに変えて、粒状の物体であってもよい。この粒状の物体の外径は、0.10 mm以上1.0 mm以下であり、ヤング率が1 GPa以上の素材からなることが好ましい。

【0040】

本実施形態に係る高分子圧電性フィルムはフィルムの状態として用意する。高分子圧電性フィルムは、応力を受けることで電圧を出力するものであれば、あらゆる高分子化合物を用いることが可能である。例えば、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVDFという。）、フッ化ビニリデン トリフルオロエチレン共重合体（以下、P(VDF-TrFE)という。）、ポリ-L-乳酸（以下、PLLAという。）、ポリ-D-乳酸（以下、PDLAという。）、ポリ-メチル-L-グルタメート、ポリ-ベンジル-L-グルタメート、ポリプロピレンオキシド、ナイロン11、ポリ塩化ビニル、ポリ尿素等の高分子化合物があるが、入手容易性の観点から、PVDF、P(VDF-TrFE)およびPLLAから選ばれることが好ましい。なお、PVDFは一軸延伸によってフィルム化した際に型結晶構造を作り、該PVDFのフィルムの両面を電極に接触させて電界印加し、分極処理によって強誘電体となることで圧電効果を有するようになる。一方、P(VDF-TrFE)は、PVDF同様に一軸延伸によって型結晶構造となったフィルムを電界印加によって分極処理しても良いが、P(VDF-TrFE)の粉末をメチルエチルケトン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、リン酸トリエチル、シクロペンタノン等の極性有機溶媒に溶解させたワニスに適当な基材に塗工し、P(VDF-TrFE)の分極が消失する温度、すなわちキュリー温度以上の加熱を行い、同時に有機溶媒を加熱除去し、結晶化温度以下に冷却することで型結晶構造を作り、電界印加による分極処理によって強誘電体とすることで圧電効果を獲得させても良い。ワニスを塗工する方法でフィルム化する場合、P(VDF-TrFE)の高分子圧電性フィルムは、前記ワニスを塗工した基材から剥離させて用いる。

【0041】

前述のプロセスによって作製されたPVDFのフィルムの、垂直軸から応力を与える場合の圧電d定数である d_{33} は、 35 pC/N である。P(VDF-TrFE)のフィルムの場合、共重合モノマーのトリフルオロエチレン（以下、TrFEという。）のモル比率に依存した圧電d定数を示し、例えば、モル比率が20%の場合、 d_{33} は 27 pC/N 、モル比率が30%の場合、 d_{33} は 22 pC/N 、モル比率が45%の場合、 d_{33} は 20 pC/N である。PLLAおよびPDLAは、PVDF、P(VDF-TrFE)と異なり一軸延伸による分子鎖の配向と結晶化によって圧電効果を示すため、電界印加による分極を行い強誘電体とすることはない。PLLAのフィルムの場合、垂直軸から与えられる応力では d_{33} の圧電効果は示さず、一軸延伸方向に対し、斜め 45° の水平軸に向かってフィルムを引っ張ることで圧電効果を示す。その場合の圧電d定数である d_{14} は、 6.5 pC/N である。このように、圧電効果の発現には、それぞれの高分子化合物の特徴を理解し、適当な処理を行う必要がある。なお、該高分子圧電性フィルムの厚みは $5 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $40 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ である。この厚み範囲によって、起電するために十分な高低差と幅を持つ凹凸な構造、または、山谷のある波形構造が形成される。

【0042】

本実施形態に係る下部電極シートおよび上部電極シートは、特に限定されるものではないが、ヤング率が1 MPa以上、厚みが 100 nm 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。ヤング率が1 MPa以上の材料として例えば、アルミニウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、銀、インジウム、スズ、タ

10

20

30

40

50

ングステン、白金、金等の金属、これら金属の酸化物や合金、グラフェンやカーボンナノチューブ等の導電性の炭素化合物、ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンビニレン等の有機高分子導電性化合物が使用できる。その高分子圧電性フィルムへの形成方法もまた特に限定されるものではなく、導電性の接着層を介して接着する方法、真空蒸着法やスパッタ法、こうした導電性材料のペーストやインクを使ったソフトブランケットグラビアオフセット印刷、インクジェット印刷、ディスペンサー、スクリーン印刷、グラビアオフセット印刷、フレキソ印刷、凸版反転印刷、スピコート塗布、スプレーコート塗布、ブレードコート塗布、ディップコート塗布、キャスト塗布、ロールコート塗布、パーコート塗布、ダイコート塗布等の印刷とその後の焼成によ

10

【0043】

ただし、下部電極シートおよび上部電極シートの形成プロセスにおいて、高分子圧電性フィルムの耐熱性に注意する必要がある。P V D FおよびP (V D F - T r F E) についてはキュリー温度以上の加熱が与えられてしまうと分極が消失し、強誘電体ではなくなることで圧電効果が失われてしまうため、キュリー温度以下の温度で電極シートを形成するように管理する。そのキュリー温度は、P V D Fでは約170 である。P (V D F - T r F E) は、T r F E のモル比率によってキュリー温度が異なるため、使用するモル比率の共重合体のキュリー温度以下の温度で電極シートを形成する。例えば、T r F E のモル比率が20%の場合、キュリー温度は130 ~ 140 、モル比率が30%の場合、キュ

20

【0044】

なお、下部電極シートおよび上部電極シートのヤング率が1 M P a 未満である場合、ワイヤーの形状を高分子圧電性フィルムに転写して凹凸な構造、または、山谷のある波形構造とする際の応力が、電極シートで緩和されてしまい、起電するために十分な高低差と幅を持つ凹凸な構造、または、山谷のある波形構造が形成できない問題が起こる。また、電極シートの厚みが100nm以下であると、前記転写時にワイヤー付近で断裂が起きて導電性が失われることがあり、100μm以上では電極シートが硬すぎてワイヤー形状を高分子圧電性フィルムに転写できず、起電するために十分な高低差と幅を持つ凹凸な構造、または、山谷のある波形構造とするだけの応力を与えることが難しくなる。なお、下部電極シートと上部電極シートは互いに同じ素材と形成方法を用いても、互いに異なる素材、形成方法を用いてもよい。

30

【0045】

前記の方法によって作製された高分子圧電性フィルム素子は、図1に記載の垂直軸から加えられる応力にตอบสนองして電圧を出力する。本発明では、様々なワイヤーの配置デザインから作られる凹凸な構造、または、山谷のある波形構造の違いによる、出力電圧への影響の解明を進めた。応力と出力電圧の関係は以下式(2)で表される。

40

【0046】

【数2】

$$V = a \cdot \sigma \quad (2)$$

(V: 出力電圧、a: 出力比例定数、σ: 応力)

【0047】

本発明では、様々な断面直径、様々な材質のワイヤーと、ワイヤーの本数や、ワイヤー

50

同士の間隔、配置を変えながら、高分子圧電性フィルム素子に対し垂直軸から応力を与え、出力される電圧を測定した。その測定によって、式(2)のaが算出される。これを出力比例定数と本発明では定義する。凹凸な構造、または、山谷のある波形構造に特有の出力比例定数が大きいと、出力電圧が高くなるため、高分子圧電性フィルム素子としての能力が高い。実験の詳細は後述の実施例、比較例に記載するが、P V D Fを使った高分子圧電性フィルム素子では、図2、図3および図4に示すように、ワイヤーや成形体を置くことで作られたP V D Fの凹凸な構造、または、山谷のある波形構造により、図1に記載の水平なフィルム状態のP V D Fでは発現しないくらい高い出力比例定数となり、高い出力電圧であった。さらに、図1に記載の水平なフィルム状態では、垂直軸からの応力に対しほぼ発電しないP L L Aにおいては、ワイヤーや成形体を置くことで作られた凹凸な構造、または、山谷のある波形構造により、大きな出力比例定数を示すようになり、高い出力電圧が得られる。このことからワイヤーによる凹凸な構造、または、山谷のある波形構造は、高分子圧電性フィルムの起電力、圧電感度等を増幅することができる。

10

【0048】

すなわち、P V D FやP L L Aに限らず、高分子圧電性フィルムに凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を作ることによって、垂直軸から加えられる応力を凸または山、または/および凹または谷に集中させ、3軸方向で電荷の発生量を増加させる。ここで増加した発生電荷が、図1の水平軸を含む3方向に分散することにより起電力、圧電感度のレベルが大幅に向上し、圧電効果を増幅していることが本発明で明らかとなった。なお、高分子圧電性フィルム1枚に電極シートとワイヤーまたは成形体を置いてよいが、2枚以上の高分子圧電性フィルムを導電性両面粘着シート等で挟んで積層して、ワイヤーまたは成形体を置くことによって圧電効果の増幅効果が得られる。

20

【0049】

さらに、本実施形態の高分子圧電性フィルム素子に応力が加わることで発生する電力をコンデンサまたはキャパシタに蓄電することを特徴とする蓄電デバイスである。詳しく説明すると、本発明の起電力を高めた高分子圧電性フィルム素子に垂直軸から応力を与えることによって出力された電圧は、電荷として電気二重層コンデンサ等のコンデンサ、スーパーキャパシタ等の電子部品に蓄えることによって、従来、起電力が低く蓄電が困難であった高分子圧電性フィルムを利用して、電力の蓄電ができることがわかった。高分子圧電性フィルム素子が出力する電圧はプラスとマイナスの両方の極性を持つ正弦波電圧であるため、マイナスの極性の電圧はプラスの極性に反転させ、プラスの極性の電圧に整流して電力として回収する。整流の方法として、例えば、1個のダイオード素子による半波整流、あるいは、4個のダイオード素子による全波整流等があるが、効率上、全波整流が好ましく用いられる。図5に示すように整流後の電圧はコンデンサ等に回収する回路とする。さらに、コンデンサまたはキャパシタに蓄電した電圧は、直流-直流コンバータ(D C D Cコンバータ)に接続することによって、直流電圧として昇圧し、他の電子機器を駆動する電力とすることができる。

30

【0050】

さらに、本実施形態の高分子圧電性フィルム素子は、例えば、15mm×15mmの電極シートのサイズに小さくすることで、手首および頸部にソフトタッチで軽く当てることで脈波を検出できることがわかった。図6に示すように、本実施形態の高分子圧電性フィルム素子が検出した脈波は、市販されている光電容積脈波計を手の指先に装着して取得した脈波の波形と同一の形状と周波数の波形となることが明らかになった。小型かつ軽量で、低コストの脈波検出素子として利用できる。

40

【0051】

また、本実施形態の高分子圧電性フィルム素子に荷重が加わることでオペアンプから一定電圧を出力することを特徴とする荷重検知デバイスである。高分子圧電性フィルム素子に垂直軸から荷重を与え、荷重値に応じて一定の電圧を出力する電子回路に接続すると、荷重値に比例した電圧値を出力することができ、荷重検知デバイスとなることがわかった。電子回路は特に限定されるものではないが、例えば図7に示すように、高分子圧電性フ

50

フィルム素子が出力した電圧をコンデンサにいったん回収し、オペアンプを使ったボルテージフォロワによってコンデンサの電圧を検出する方法とすることができる。

【実施例】

【0052】

以下、実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

【0053】

[実施例1]

80 μ mの厚み、82.5 mm \times 82.5 mmのポリフッ化ビニリデンの高分子圧電性フィルム、KFピエゾフィルム（登録商標）（（株）クレハ製）の両面に82.5 mm \times 82.5 mmのサイズで、ヤング率が110 GPaの銅箔と導電性粘着層が積層した銅箔電極シート、DAITAC（登録商標）E20CU（DIC（株）製）の導電性粘着層を高分子圧電性フィルムと接するように貼り付けた。この電極シートの片方に断面直径0.5 mmで、ヤング率が110 GPaの銅でできたワイヤー1本を82.5 mmの長さで、前記銅箔電極シートの82.5 mmの辺に平行になるように置いて、端部をテープで固定した。これをデスクトップローラミネーターH355A3（アコ・プランズ・ジャパン（株）製）で上下から圧着フィルムで圧着固定し、その面の垂直軸に凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を有する高分子圧電性フィルム素子を作製した。触針式表面形状測定装置DektakXT（Bruker社製）にて圧着フィルム表面の形状を測定したところ、高低差が200 μ m、幅が4.0 mmであった。この高分子圧電性フィルム素子を水平な加振台に置いて加圧子で垂直軸から13 ~ 34 Paの範囲で応力を加えたところ、14 ~ 29 mVの電圧を出力した。この結果、出力比例定数は平均0.93 mV / Paであった。後述の比較例1のKFピエゾフィルム（登録商標）から作製した素子では出力比例定数は平均0.036 mV / Paであり、それと比較すると本実施例の凹凸な構造、または、山谷のある波形構造では平均26倍に出力電圧が増加した。

【0054】

[実施例2]

実施例1と同様に高分子圧電性フィルムの両面に銅箔電極シートを貼り付けた。この銅箔電極シート各々に断面直径0.5 mmで、ヤング率が110 GPaの銅でできたワイヤーを1本ずつ、82.5 mmの長さで、前記銅箔電極シートの片方の82.5 mmの辺に平行になるように、また、2本のワイヤーの間の距離が5 mmになるように置いて、端部をテープで固定した。これをデスクトップローラミネーターH355A3（アコ・プランズ・ジャパン（株）製）で上下から圧着フィルムで圧着固定し、その面の垂直軸に凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を有する高分子圧電性フィルム素子を作製した。実施例1と同様に圧着フィルム表面の形状を測定したところ、高低差が200 μ m、幅が4.0 mmであった。この高分子圧電性フィルム素子を水平な加振台に置いて加圧子で垂直軸から13 ~ 34 Paの範囲で応力を加えたところ、84 ~ 138 mVの電圧を出力した。この結果、出力比例定数は平均5.3 mV / Paであった。後述の比較例1のKFピエゾフィルム（登録商標）から作製した素子では出力比例定数は平均0.036 mV / Paであるため、本実施例の凹凸な構造、または、山谷のある波形構造によって平均14.7倍に出力電圧が増加した。

【0055】

[実施例3]

実施例1の高分子圧電性フィルムを、50 μ mの厚み、82.5 mm \times 82.5 mmのポリ-L-乳酸の高分子圧電性フィルム、ミューフレックス（登録商標）（三井化学（株）製）に変えて垂直軸に凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を有する高分子圧電性フィルム素子を作製した。実施例1と同様に圧着フィルム表面の形状を測定したところ、高低差が290 μ m、幅が4.0 mmであった。この高分子圧電性フィルム素子を水平な加振台に置いて加圧子で垂直軸から13 ~ 34 Paの範囲で応力を加えたところ、3.1 ~ 14 mVの電圧を出力した。この結果、出力比例定数は平均0.33 mV / Paであっ

10

20

30

40

50

た。後述の比較例 2 のミューフレックス（登録商標）では出力比例定数は $0 \text{ mV} / \text{Pa}$ であるため、ポリ L - 乳酸の高分子圧電性フィルム素子での垂直応力に対する出力を初めて観測した。

【 0 0 5 6 】

[実施例 4]

実施例 2 の高分子圧電性フィルムを、 $50 \mu\text{m}$ の厚み、 $82.5 \text{ mm} \times 82.5 \text{ mm}$ のポリ L - 乳酸の高分子圧電性フィルム、ミューフレックス（登録商標）（三井化学（株）製）に変えて垂直軸に凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を有する高分子圧電性フィルム素子を作製した。実施例 1 と同様に圧着フィルム表面の形状を測定したところ、高低差が $290 \mu\text{m}$ 、幅が 4.0 mm であった。この高分子圧電性フィルム素子を水平な加振台に置いて加圧子で垂直軸から $13 \sim 34 \text{ Pa}$ の範囲で応力を加えたところ、 $4.7 \sim 13 \text{ mV}$ の電圧を出力した。この結果、出力比例定数は平均 $0.37 \text{ mV} / \text{Pa}$ であった。

10

【 0 0 5 7 】

[実施例 5]

実施例 4 に記載のワイヤーを、断面直径が 0.26 mm で、ヤング率が 110 GPa の銅でできたワイヤーに変えた高分子圧電性フィルム素子を作製した。実施例 1 と同様に圧着フィルム表面の形状を測定したところ、高低差が $136 \mu\text{m}$ 、幅が 3.5 mm であった。この高分子圧電性フィルム素子を水平な加振台に置いて加圧子で垂直軸から $13 \sim 34 \text{ Pa}$ の範囲で応力を加えたところ、 $4.4 \sim 16 \text{ mV}$ の電圧を出力した。この結果、出力比例定数は平均 $0.41 \text{ mV} / \text{Pa}$ であった。

20

【 0 0 5 8 】

[実施例 6]

実施例 4 に記載のワイヤーを、断面直径が 1.0 mm で、ヤング率が 110 GPa の銅でできたワイヤーに変えた高分子圧電性フィルム素子を作製した。実施例 1 と同様に圧着フィルム表面の形状を測定したところ、高低差が $446 \mu\text{m}$ 、幅が 4.5 mm であった。この高分子圧電性フィルム素子を水平な加振台に置いて加圧子で垂直軸から $13 \sim 34 \text{ Pa}$ の範囲で応力を加えたところ、 $3.1 \sim 20 \text{ mV}$ の電圧を出力した。この結果、出力比例定数は平均 $0.36 \text{ mV} / \text{Pa}$ であった。

【 0 0 5 9 】

[実施例 7]

実施例 3 のポリ L - 乳酸の高分子圧電性フィルム、ミューフレックス（登録商標）（三井化学（株）製）の両面に $82.5 \text{ mm} \times 82.5 \text{ mm}$ のサイズで、ヤング率が 110 GPa の銅箔と導電性粘着層が積層した銅箔電極シート、DAITAC（登録商標）E20CU（DIC（株）製）の導電性粘着層を高分子圧電性フィルムと接するように貼り付けた。この電極シートの片方に断面直径 0.5 mm の銅でできたワイヤー 1 本を 15 mm の内径になるように、円形の環状に成形して置いた。これをデスクトップロールラミネーター H355A3（アコ・プランズ・ジャパン（株）製）で上下から圧着フィルムで圧着固定し、その面の垂直軸に凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を有する高分子圧電性フィルム素子を作製した。実施例 3 と同様に圧着フィルム表面の形状を測定したところ、高低差が $290 \mu\text{m}$ 、幅が 4.0 mm であった。この高分子圧電性フィルム素子を水平な加振台に置いて加圧子で垂直軸から $13 \sim 34 \text{ Pa}$ の範囲で応力を加えたところ、 $2.7 \sim 12 \text{ mV}$ の電圧を出力した。この結果、出力比例定数は平均 $0.24 \text{ mV} / \text{Pa}$ であった。

30

40

【 0 0 6 0 】

[比較例 1]

$80 \mu\text{m}$ の厚み、 $82.5 \text{ mm} \times 82.5 \text{ mm}$ のポリフッ化ビニリデンの高分子圧電性フィルム、KFピエゾフィルム（登録商標）（（株）クレハ製）の両面に $82.5 \text{ mm} \times 82.5 \text{ mm}$ のサイズで、ヤング率が 110 GPa の銅箔と導電性粘着層が積層した銅箔電極シート、DAITAC（登録商標）E20CU（DIC（株）製）の導電性粘着層

50

を高分子圧電性フィルムと接するように貼り付けた。デスクトップロールラミネーターH355A3（アコ・プランズ・ジャパン（株）製）で上下から圧着フィルムで圧着固定し、実施例1と同様に、この素子を水平な加振台に置いて加圧子で垂直軸から13～34 Paの範囲で応力を加えたところ、0.50～1.2 mVの電圧を出力した。この結果、出力比例定数は平均0.036 mV/Paであった。

【0061】

[比較例2]

50 μmの厚み、82.5 mm×82.5 mmのポリ L-乳酸の高分子圧電性フィルム、ミューフレックス（登録商標）（三井化学（株）製）を使い、比較例1と同様に電極シートを貼って、デスクトップロールラミネーターH355A3（アコ・プランズ・ジャパン（株）製）で上下から圧着フィルムで圧着固定し、実施例1と同様に、この素子を水平な加振台に置いて加圧子で垂直軸から13～34 Paの範囲で応力を加えたところ、電圧は発生しなかった。出力比例定数は0 mV/Paであった。

10

【0062】

[実施例8]

80 μmの厚み、82.5 mm×82.5 mmのポリフッ化ビニリデンの高分子圧電性フィルム、KFピエゾフィルム（登録商標）（（株）クレハ製）の片面に82.5 mm×82.5 mmのサイズで、ヤング率が110 GPaの銅箔と導電性粘着層が積層した銅箔電極シート、DAITAC（登録商標）E20CU（DIC（株）製）の導電性粘着層を高分子圧電性フィルムと接するように貼り付けた。これを2枚作製した。そのうち、1枚にKFピエゾフィルムの電極面と逆面に電極と同じサイズの導電性不織布両面粘着テープ9720S（スリーエムジャパン（株）製）を貼り合わせた。さらに、その導電性不織布両面粘着テープの片面に、残りの片側電極付きのKFピエゾフィルム電極面と逆面を貼り合わせた。この導電性テープを介してKFピエゾフィルムを積層した銅箔電極シートの各々の面に断面直径0.5 mmで、ヤング率が110 GPaの銅のワイヤーを1本ずつ、82.5 mmの長さで、前記銅箔電極シートの辺に平行に、かつ、2本のワイヤーの間の距離が5 mmで互いに平行になるように置いて、ワイヤー端部をテープで固定した。これをデスクトップロールラミネーターH355A3（アコ・プランズ・ジャパン（株）製）で上下から圧着フィルムで圧着固定し、その面の垂直軸に凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を有する高分子圧電性フィルム素子を作製した。実施例1と同様に圧着フィルム表面の形状を測定したところ、高低差が240 μm、幅が3.5 mmであった。この高分子圧電性フィルム素子を水平な加振台に置いて加圧子で垂直軸から13～34 Paの範囲で応力を加えたところ、1.2～4.2 mVの電圧を出力した。この結果、出力比例定数は平均0.93 mV/Paであった。

20

30

【0063】

[比較例3]

実施例8と同様に導電性テープを介してKFピエゾフィルムを積層した素子を作製し、同様に、デスクトップロールラミネーターH355A3（アコ・プランズ・ジャパン（株）製）で上下から圧着フィルムで圧着固定し、実施例8と同様に、垂直軸から13～34 Paの範囲で応力を加えたところ、0.8～3.8 mVの電圧を出力した。この結果、出力比例定数は平均0.10 mV/Paであった。

40

【0064】

[実施例9]

80 μmの厚み、38 mm×38 mmのポリフッ化ビニリデンの高分子圧電性フィルム、KFピエゾフィルム（登録商標）（（株）クレハ製）の両面に38 mm×38 mmのサイズで、ヤング率が110 GPaの銅箔と導電性粘着層が積層した銅箔電極シート、DAITAC（登録商標）E20CU（DIC（株）製）の導電性粘着層を高分子圧電性フィルムと接するように貼り付けた。この銅箔電極シート各々の面に断面直径0.5 mmで、ヤング率が110 GPaの銅でできたワイヤーを1本ずつ、38 mmの長さで、前記銅箔電極シートの38 mmの辺に平行になるように、また、2本のワイヤーが同一面内で直交

50

交差するように置いて、端部をテープで固定した。これをデスクトップロールラミネーターH355A3（アコ・プランズ・ジャパン（株）製）で上下から圧着フィルムで圧着固定し、その面の垂直軸に凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を有する高分子圧電性フィルム素子を作製した。この高分子圧電性フィルム素子を水平な加振台に置いて加圧子で垂直軸から19～90 Paの範囲で応力を加えたところ、26～161 mVの電圧を出力した。この結果、出力比例定数は平均1.5 mV / Paであった。後述の比較例4のKFピエゾフィルム（登録商標）から作製した素子の出力比例定数は平均0.036 mV / Paと比較して平均4.2倍に出力電圧が増加した。

【0065】

[実施例10]

実施例9と同様の高分子圧電性フィルムの各々の面に断面直径0.5 mmで、ヤング率が110 GPaの銅でできたワイヤーを1本ずつ3.8 mmの長さで、2本のワイヤーが面内で直交交差するように置いて、端部をテープで固定した。さらに、この高分子圧電性フィルムの両面に3.8 mm x 3.8 mmのサイズで、ヤング率が110 GPaの銅箔と導電性粘着層が積層した銅箔電極シート、DAITAC（登録商標）E20CU（DIC（株）製）の導電性粘着層を高分子圧電性フィルムと接するように、またワイヤーを覆うように貼り付けた。これをデスクトップロールラミネーターH355A3（アコ・プランズ・ジャパン（株）製）で上下から圧着フィルムで圧着固定し、その面の垂直軸に凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を有する高分子圧電性フィルム素子を作製した。この高分子圧電性フィルム素子を水平な加振台に置いて加圧子で垂直軸から19～90 Paの範囲で応力を加えたところ、75～74.8 mVの電圧を出力した。この結果、出力比例定数は平均5.3 mV / Paであった。後述の比較例4の通り、水平のKFピエゾフィルム（登録商標）では出力比例定数は平均0.036 mV / Paであるため、本実施例の凹凸な構造、または、山谷のある波形構造によって平均1.47倍に出力電圧が増加した。

【0066】

[実施例11]

実施例7のポリ-L-乳酸の高分子圧電性フィルム、ミューフレックス（登録商標）（三井化学（株）製）の銅箔電極シートに変えて、ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸（Heraeus社製）の水/アルコール溶液の塗工と加熱による水/アルコールを蒸発させ両面電極としたこと以外は、実施例7と同様に、垂直軸に凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を有する高分子圧電性フィルム素子を作製した。実施例7と同様に圧着フィルム表面の形状を測定したところ、高低差が260 μm、幅が4.5 mmであった。この高分子圧電性フィルム素子を水平な加振台に置いて加圧子で垂直軸から13～34 Paの範囲で応力を加えたところ、8.4～21 mVの電圧を出力した。この結果、出力比例定数は平均0.65 mV / Paであった。

【0067】

[実施例12]

実施例1と同様に高分子圧電性フィルムの両面に銅箔電極シートを貼り付けた。この電極シートの片方に、幅2 mm、長さ80 mm、高低差0.4 mmの凸状のラインが3 mm間隔で格子状に形成されたPET成形体を、図4に示すように凸状表面が電極シートに接するように置いてデスクトップロールラミネーターH355A3（アコ・プランズ・ジャパン（株）製）で上下から圧着フィルムで圧着固定し、その面の垂直軸に凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を有する高分子圧電性フィルム素子を作製した。実施例1と同様に圧着フィルム表面の形状を測定したところ、高低差が84 μm、幅が4.0 mmであった。この高分子圧電性フィルム素子を水平な加振台に置いて加圧子でPET成形体の垂直軸から13～34 Paの範囲で応力を加えたところ、25～29 mVの電圧を出力した。この結果、出力比例定数は平均1.2 mV / Paであった。前述の比較例1の通り、水平のKFピエゾフィルム（登録商標）では出力比例定数は平均0.036 mV / Paであるため、本実施例の凹凸な構造、または、山谷のある波形構造では平均3.3倍に出力電圧が増加した。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

[実施例 1 3]

実施例 2 の高分子圧電性フィルム素子の 2 枚の電極シートを、図 5 に示す 4 つのダイオード素子からなる全波整流回路に接続し、さらに、該整流回路を保護する目的のツェナーダイオードと、該高分子圧電性フィルム素子が出力した電圧を蓄電する $10 \mu\text{F}$ のコンデンサに接続した。該高分子圧電性フィルム素子を水平な台に置いて垂直軸から手で連続的に加圧しながら、該コンデンサの電圧をオシロスコープで測定したところ、 4.0 V の電圧を蓄電した。

【 0 0 6 9 】

[実施例 1 4]

実施例 2 のワイヤーを各々の銅箔電極シート上に 7 本ずつ置き、実施例 2 と同様の方法で高分子圧電性フィルム素子を作製した。この高分子圧電性フィルム素子を実施例 1 3 と同様の回路に接続し、さらに、 $10 \mu\text{F}$ のコンデンサを図 5 に示す直流 - 直流コンバータ LTC 3 1 0 8 (Analog Devices 社製) に接続した。該高分子圧電性フィルム素子を水平な台に置いて垂直軸から手で連続的に加圧しながら、コンデンサの電圧をオシロスコープで測定したところ、該コンデンサへの 4.0 V の蓄電の後、LTC 3 1 0 8 の出力端子より 2.4 V の昇圧された直流電圧を出力した。

【 0 0 7 0 】

[実施例 1 5]

実施例 4 のワイヤーを各々の面の銅箔電極シート上に 1 2 本ずつ置き、実施例 4 と同様の方法で高分子圧電性フィルム素子を作製した。この高分子圧電性フィルム素子を実施例 1 3 と同様の回路に接続し、該高分子圧電性フィルム素子の垂直軸から手で連続的に加圧しながら、該コンデンサの電圧をオシロスコープで測定したところ、 0.4 V の電圧を蓄電した。

【 0 0 7 1 】

[比較例 4]

比較例 1 の電極シートを $38 \text{ mm} \times 38 \text{ mm}$ のサイズに変更して垂直軸から $19 \sim 90 \text{ Pa}$ の範囲で応力を加えたところ、 $0.7 \sim 3.3 \text{ mV}$ の電圧を出力した。この結果、出力比例定数は平均 $0.036 \text{ mV} / \text{Pa}$ であった。

【 0 0 7 2 】

[実施例 1 6]

ワイヤーの長さを 15 mm 、電極シートのサイズを $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ とし、実施例 2 と同様の方法で高分子圧電性フィルム素子を作製した。2 枚の電極シートを、導電性接着剤を使って同軸ケーブルに接続し、該同軸ケーブルをオシロスコープに接続した。リファレンスとして、指先に光電容積脈波計を取り付けて光学的に脈波を測定しながら、該高分子圧電性フィルム素子を手首および頸部の脈拍発生部位に軽く当てたところ、図 6 に示すように明瞭な脈波を検出した。リファレンスの光電容積脈波と該高分子圧電性フィルム素子を使った脈波の波形と周波数が一致していた。

【 0 0 7 3 】

[比較例 5]

電極シートのサイズを $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ とし、比較例 1 と同様の方法で作製した素子を実施例 1 6 と同様の方法で手首および頸部の脈拍発生部位に当てたところ、脈波は検出しなかった。

【 0 0 7 4 】

[実施例 1 7]

実施例 1 5 の高分子圧電性フィルム素子を図 7 に示すように、 10 k の抵抗器、 10 nF のコンデンサ、オペアンプからなるボルテージフォロワに接続し、該高分子圧電性フィルム素子に 2.0 kg 、 4.5 kg 、 7.5 kg 、 11 kg の順に静的な荷重を印加したときのボルテージフォロワの出力電圧を測定した。さらに、 11 kg 、 7.5 kg 、 4.5 kg 、 2.0 kg の順に除荷したときのボルテージフォロワの出力電圧を測定した。

10

20

30

40

50

その結果、図 8 に示すように、2.0 kg では 150 mV、4.5 kg では 280 mV、7.5 kg では 400 mV、11 kg では 550 mV の出力電圧が発生し、荷重に対応した一定電圧が出力した。印加する荷重を増加させる場合と除荷される場合で同一の出力電圧であった。

【0075】

[比較例 6]

比較例 2 の素子を実施例 17 と同様の回路に接続し、該素子に 2.0 kg、4.5 kg、7.5 kg、11 kg の順に静的な荷重を印加したが、ボルテージフォロワから出力電圧は発生しなかった。

【0076】

本出願は 2021 年 4 月 28 日出願の特願 2021 - 076711 号の優先権を主張する出願である。上記出願の明細書、特許請求の範囲および図面に記載された内容は、本出願に援用される。

【産業上の利用可能性】

【0077】

本発明の高分子圧電性フィルムの面の垂直軸に凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を有することを特徴とする高分子圧電性フィルム素子によって、シート状の軽く、しなやかな発電デバイスおよび応力、または、微小な起電力を検知するセンサとすることができ、応力が発生する箇所の物理形状に影響を与えない、簡便な設置が可能なデバイスを提供できる。ウェルフェア・メディカル用途のセンサやウェアラブルデバイス用途やスマートフォン、タブレット端末、コンピュータ、ディスプレイ等向けのトランジスタ用途センサやメディカル、介護ベッド、防犯、育児、自動車自動運転、愛玩ロボット、ドローン等向けのセンサまたは制御部品用途や有機 EL、液晶ディスプレイ、照明、自動車、ロボット、電子メガネ、音楽プレイヤー等の電子部品用途に用いることができる。

10

20

30

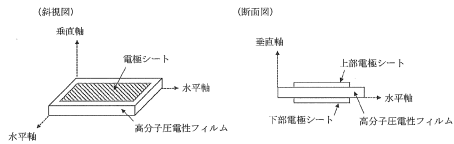
40

50

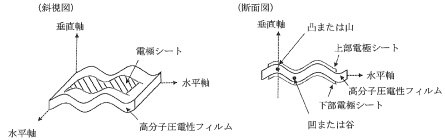
【図面】

【図 1】

高分子圧電性フィルムの両面に電極シートを形成する

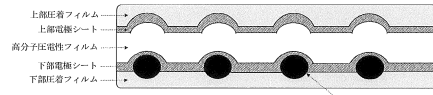


高分子圧電性フィルムの面の垂直軸に凹凸な構造、または、山谷のある波形構造とする

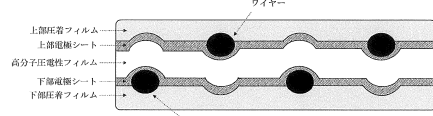


【図 2】

片方の電極シート上にワイヤーを置くことで凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を形成し、保持する場合



両方の電極シート上にワイヤーを置くことで凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を形成し、保持する場合

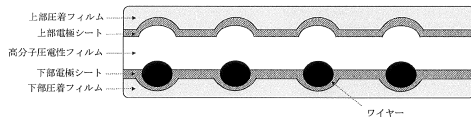


10

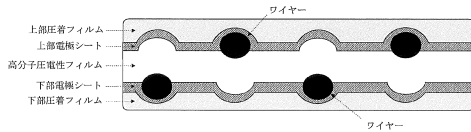
20

【図 3】

片方の電極シートと高分子圧電性フィルムの上にワイヤーを置くことで凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を形成し、保持する場合

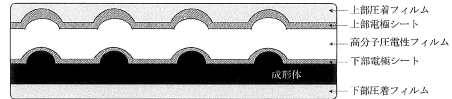


両方の電極シートと高分子圧電性フィルムの上にワイヤーを置くことで凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を形成し、保持する場合

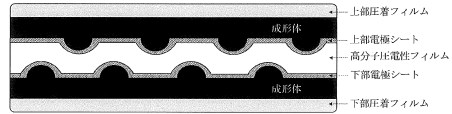


【図 4】

片方の電極シート上に成形体を置くことで凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を形成し、保持する場合



両方の電極シート上に成形体を置くことで凹凸な構造、または、山谷のある波形構造を形成し、保持する場合

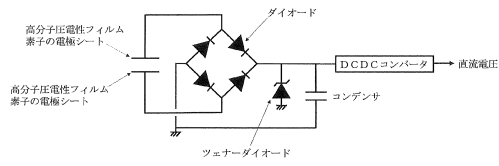


30

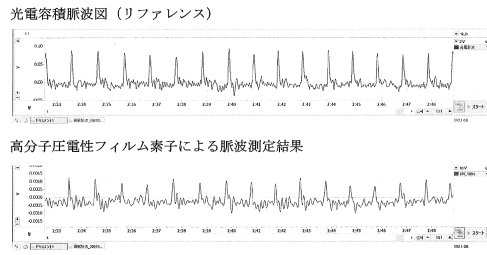
40

50

【図5】

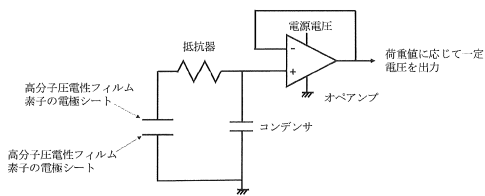


【図6】

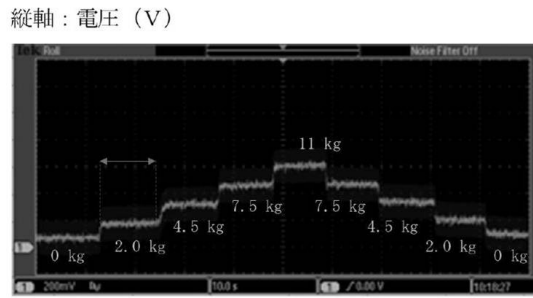


10

【図7】



【図8】



縦軸：電圧 (V)
横軸：時間 (s)

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2020/261954(WO,A1)
国際公開第2009/107305(WO,A1)
米国特許出願公開第2021/0066574(US,A1)
国際公開第2013/122047(WO,A1)
特開2011-222679(JP,A)
国際公開第2018/181261(WO,A1)
特開2017-017831(JP,A)
国際公開第2012/137897(WO,A1)
米国特許出願公開第2022/0103949(US,A1)
欧州特許出願公開第03993442(EP,A1)
国際公開第2021/041007(WO,A1)
特表2022-545857(JP,A)
米国特許出願公開第2015/0171305(US,A1)
欧州特許出願公開第02819293(EP,A1)
米国特許出願公開第2014/0049137(US,A1)
欧州特許出願公開第02696163(EP,A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H10N 30/857
H10N 30/88
H10N 30/30
H10N 30/098