(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 6 月 29 日(29.06.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/111004 A1

(51) 国際特許分類:
G01B 7/16 (2006.01) *G01D 5/14* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088351

(22) 国際出願日: 2016 年 12 月 22 日(22.12.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-253911 2015 年 12 月 25 日(25.12.2015) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関１丁目３番１号 Tokyo (JP). 三井化学東セロ株式会社 (MITSUI CHEMICALS TOHCELLO, INC.) [JP/JP]; 〒1018485 東京都千代田区神田美土代町７ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 安積 欣志 (ASAKA, Kinji); 〒5638577 大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 国立研究開発法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 堀内 哲也 (HORIUCHI, Tetsuya); 〒5638577 大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 国立研究開発法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 朱 子才 (ZHU, Zicai); 〒5638577 大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 国立研究開発法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 高瀬 三男 (TAKASE, Mitsuo); 〒1018485 東京都千代田区神田美土代町７ 住友不動産神田ビル 三井化学東セロ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１ 北浜ＴＮＫビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

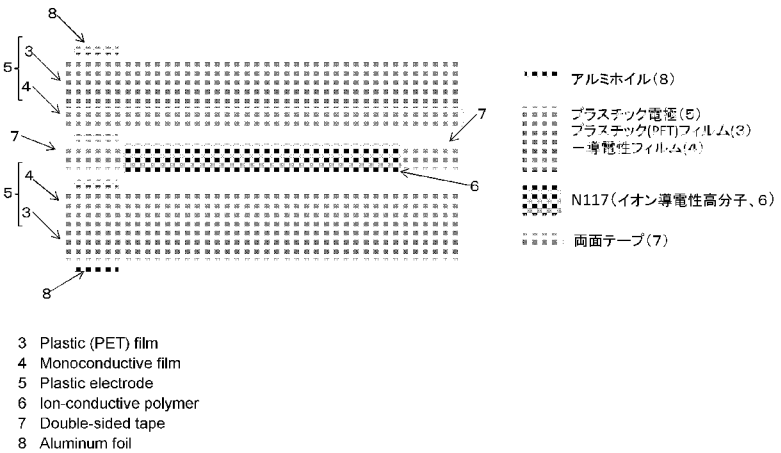
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: DEFORMATION SENSOR

(54) 発明の名称 : 変形センサー

[図4]



(57) **Abstract**: The present invention pertains to a deformation sensor characterized by having a structure in which an ion-conductive polymer layer is sandwiched by flexible electrodes, the deformation sensor being configured such that deformation generates a non-uniform ion distribution in the ion-conductive polymer layer and generates a difference in potential between the two electrodes.

(57) 要約: 本発明は、イオン導電性高分子層を柔軟な電極で挟んだ構造を有し、変形によりイオン導電性高分子層内に不均一なイオン分布が生じて、電極間に電位差が生じることを特徴とする、変形センサーに関する。

WO 2017/111004 A1

明　細　書

発明の名称 ： 変形センサー

技術分野

[0001]　本発明は、変形を検出することができる可撓性の変形センサーに関する。

背景技術

[0002]　イオン導電性高分子アクチュエータ、導電性ポリマーアクチュエータ、カーボンナノチューブアクチュエータ等のイオンポリマーベースのアクチュエータは低電圧駆動（数V以下）のソフトアクチュエータとして、研究がさかんとなっている（特許文献１～３）。これらのアクチュエータは、少なくとも1層の絶縁層であるイオン導電層を介して、2層以上の電極層が接合した構成になっており、その電極間に電圧を加えることによって、基本となる3層構造が屈曲し、アクチュエータとして機能する。

[0003]　アクチュエータを磁場により変位させるために、特許文献４では、固体高分子イオン交換膜にめっきによりコバルト、ニッケルなどの強磁性体層を形成している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-160952号公報

特許文献2：特開2010-97794号公報

特許文献3：特開2009-33944号公報

特許文献4：特開2008-99551号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　本発明は、軽量で安価な変形センサーを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006]　本発明は、以下の変形センサーを提供するものである。

項１．　イオン導電性高分子層を柔軟な電極で挟んだ構造を有し、変形によ

りイオン導電性高分子層内に不均一なイオン分布が生じて、電極間に電位差が生じることを特徴とする、変形センサー。

項２．　前記電極の電極材料が透明導電基材又は金属箔である、項１に記載の変形センサー。

項３．　前記電極がプラスチック電極である、項１に記載の変形センサー。

項４．　プラスチック電極が水蒸気非透過性である、項３に記載の変形センサー。

項５．　前記プラスチック電極がプラスチック層と導電膜を含み、導電膜でイオン導電性高分子層を挟む構造を有し、前記導電膜が無機半導体、導電性高分子、金属メッシュ及びナノカーボン薄膜の積層体からなる群から選ばれる、項１～４のいずれか１項に記載の変形センサー。

項６．　前記導電膜がＩＴＯフィルムである、項５に記載の変形センサー。

項７．　イオン導電性高分子がイオン交換樹脂を含む、項１～６のいずれか１項に記載の変形センサー。

項８．　イオン導電性高分子がポリマーコンプレックスゲルを含む、項１～６のいずれか１項に記載の変形センサー。

発明の効果

[0007]　本発明によれば、柔らかく軽量、安価で使い捨て可能な変形センサーが得られる。

[0008]　本発明の変形センサーは、変形によりイオン導電性高分子層のイオンが偏在し、それにより発生した電極膜間の電位差を検出する。本発明の１つの好ましい実施形態では、従来のメッキ電極などと異なり、イオン導電性高分子層をプラスチック電極で挟む構造とすることにより、柔軟性、軽量性を保持しつつ、イオン導電性高分子内のイオン、水などの溶媒を封じ込めることができるとともに、外気の湿気などの影響を遮断することが可能となる。本発明の変形センサーは、スマートホンやウエアラブルエレクトロニクスなどのタッチセンサ、あるいは窓ガラスなどに埋め込んだり、貼り付けることによるセキュリティー用途、さらにベッドやシーツなどに編み込むことによる褥

瘡防止用の圧力分布センシング用途など、広範な用途が可能となる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1A]センサー評価システムブロック図 Controller APD-050FCA（旭製作所製） 加振器コントローラ：加振器を制御する Wavemaker SL-0505（旭製作所製） 加振器 ：センサーフィルムに変形振動を与える IPMC sensor ： 本発明のイオン導電性高分子センサーフィルム Cont. T/H Chamber SH-222（エスペック社製） 温湿度コントロール用チャンバー（実施例では用いずに、実験室内の室温、湿度で測定(約25℃、湿度６０％程度)） Displacement Sensor IL-030（キーエンス社製） 変位振動を与えているセンサーフィルムの変位を測定 I/V circuit ： 自家製電流測定回路（実施例では用いていない） Voltage Amplifier: 自家製電圧増幅回路 Terminal Board, DAQ Board, Lab View 測定システム（National Instrument）

[図1B]センサーフィルムホルダー（センサーフィルムを固定して加振器により変位振動を加える冶具）に本発明の変形センサーを取り付けたときの模式図。

[図2]センサーフィルムの図（Ａ）ホルダーによりセンサーフィルムを固定している模式図 （Ｂ）（ａ）センサーフィルム（１）をホルダー（２）でしっかりと固定して変位を加えている模式図、（ｂ）センサーフィルムをホルダーで緩く固定して変位を加えるときの模式図

[図3]実施例１のセンサー信号を示す

[図4]実施例２で製造した変形センサーの構造を示す。

[図5]実施例２で得られた変形センサーのセンサー信号を示す。

[図6]実施例３で得られた変形センサーのセンサー信号を示す。

[図7]実施例４で得られた変形センサーのセンサー信号を示す。

[図8]カチオン性モノマーとアニオン性モノマーの共重合体（ＭＰＮＳ）の合成スキームの一例を示す。APSは熱重合触媒である過硫酸アンモニウム（ペルオキソ二硫酸アンモニウムを示す。）

[図9]本発明の変形センサーの模式図を示す。

[図10]変形センサー内の配線の模式図を示す。

[図11]変形センサーの作製方法を示す。

[図12]本発明の変形センサーの変形量の計測方法を示す。

[図13]本発明の変形センサーの変形量の計測結果を示す。

[図14]ガラス破壊検知方法を示す。

[図15]ガラス破壊検知結果を示す。

発明を実施するための形態

[0010] 本明細書において、イオン導電性高分子としては、例えば、フッ素樹脂骨格又はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどの炭化水素系樹脂骨格を有するイオン交換樹脂、ポリマーコンプレックスゲル、カチオン性モノマーとアニオン性モノマーの共重合体が挙げられる。イオン交換樹脂としては、陰イオン交換性樹脂、陽イオン交換樹脂、両性イオン交換樹脂のいずれでもよいが、陽イオン交換樹脂が好ましい。

[0011] 陽イオン交換樹脂としては、フッ素樹脂骨格又は炭化水素系樹脂骨格にスルホン酸基、カルボキシル基等の酸性官能基が導入された構造のイオン導電性高分子が好ましく例示され、好ましくはフッ素樹脂にスルホン酸基、カルボキシル基等の酸性官能基が導入された陽イオン交換樹脂が挙げられる。具体的な陽イオン交換樹脂としては、ナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ：登録商標、デュポン株式会社製）膜等のパーフルオロスルホン酸樹脂が挙げられる。スルホン酸基、カルボキシル基に結合するカチオンとしては、H^+、Na^+、K^+、Li^+などのアルカリ金属イオン、NH_4^+などが挙げられる。

[0012] 陰イオン交換樹脂としては、フッ素樹脂骨格又は炭化水素系樹脂骨格に４級アンモニウム基(例えば、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム)等の塩基性官能基が導入された構造のイオン導電性高分子が好ましく例示され、好ましくはフッ素樹脂に４級アンモニウム基等の塩基性官能基が導入された陰イオン交換樹脂が挙げられる。４級アンモニウム基に結合するアニオンとしては、OH^-、塩素イオンなどのハロゲンイオン、硝酸イオンなどが挙げられる。

[0013] 両性イオン交換樹脂は、フッ素樹脂骨格又は炭化水素系樹脂骨格にスルホン酸基、カルボキシル基等の酸性官能基と４級アンモニウム基等の塩基性官能基が導入された構造のイオン導電性高分子が好ましく例示され、好ましくはフッ素樹脂にスルホン酸基、カルボキシル基等の酸性官能基と４級アンモニウム基等の塩基性官能基が導入された両性イオン交換樹脂が挙げられる。陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂を併用してもよい。

[0014] ポリマーコンプレックスゲルは、ポリカチオン性ポリマーとポリアニオン性ポリマーが静電的に結合して複合体ゲルになったもの、及び、カチオン性モノマーとアニオン性モノマーの共重合体が互いに結合して複合体ゲルになったものである。ポリカチオン性ポリマーとポリアニオン性ポリマーは、電荷が中和されるように１：１の当量比で混合されてもよく、一方が過剰に含まれていてもよい。ポリカチオン性ポリマーのカチオン基としては１級、２級又は３級のアミンにプロトンが付加したアンモニウム或いは４級アンモニウムが挙げられ、ポリアニオン性ポリマーのアニオン基としては、SO_3^-、COO^-などが挙げられる。ポリカチオン性ポリマーとしてはポリリジン、ポリアルギニン、ポリヒスチジン、リジンとアルギニンとの共重合体等の塩基性アミノ酸の単独重合体及び共重合体、コラーゲン、アイオネン、キトサン、アミノ化セルロース等の塩基性多糖類、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリジビニルピリジン等の塩基性ビニルポリマー、並びにそれらの塩類（塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩等）、ポリイミド、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリジアリルジメチルアンモニウム塩などが挙げられ、ポリアニオン性ポリマーとしてはポリマー鎖上にアニオン性の置換基を有する有機高分子であれば特に限定されないが、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸及びポリアスパラギン酸などのポリカルボン酸のアニオン；ポリスチレンスルホン酸及びポリビニルスルホン酸などのポリスルホン酸のアニオンが挙げられる。これらのポリカルボン酸及びポリスルホン酸は、ビニルカルボン酸及びビニルスルホン酸と他の重合性単量体（アクリル酸エステル及びスチレンなど）とのコポリマーであってもよい。カチオ

ン性モノマーとアニオン性モノマーの共重合体において、カチオン性モノマーとしては、（アクリロイルアミノ）アルキル－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリアルキルアンモニウムハライド、（メタクリロイルアミノ）アルキル－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリアルキルアンモニウムハライド、ビニル－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリアルキルアンモニウムハライド、アリル－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリアルキルアンモニウムハライド、四級化ビニルイミダゾールなどが挙げられ、アニオン性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミドプロピルメタンスルホン酸などが挙げられる。カチオン性モノマーとアニオン性モノマーのモル比は、好ましくは２：８～８：２、より好ましくは３：７～７：３、さらに好ましくは４：６～６：４、最も好ましくは５：５である。好ましいカチオン性モノマーとアニオン性モノマーの共重合体としては、ポリ（３－（メタクリロイルアミノ）プロピルトリメチルアンモニウムクロライド－ｐ－スチレンスルホン酸ナトリウム）共重合体（ＭＰＮＳ）、ポリ（ジメチルアミノエチルアクリレートベンジルクロライド－ｐ－スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体（ＤＭＮＳ）が挙げられる。ＭＰＮＳの合成スキームを図８に示す。また、本発明の変形センサーを模式的に図９に示す。

[0015] イオン導電性高分子層の厚さは、25～500μｍ程度である。

[0016] 本発明の変形センサーは、イオン導電性高分子層を挟むために２以上の柔軟な可撓性の電極を使用することができ、好ましくは１対の柔軟な電極を使用することができる。電極としては、例えば金属平板、金属薄膜(例えば、SUS箔、アルミ箔などの金属箔)、透明電極（例えばITOフィルム）、ナノカーボン薄膜(例えばカーボンナノチューブ薄膜)、プラスチック電極が挙げられる。電極材料は、透明導電基材(例えばフィルム)が好ましいが、透明性が要求されない用途には金属平板、金属薄膜、ナノカーボン薄膜を使用することができる。透明導電基材を用いた電極は、プラスチック電極、透明電極を含む。電極として金属平板、金属薄膜、金属箔などを使用する場合、保護フィルムをラミネートしてもよい。

[0017] 本発明の変形センサーは、空気中、水中、真空中、有機溶媒中で動作することができ、使用環境に応じて、適宜封止を施してもよい。封止材料の例としては、特に制限はなく、各種樹脂などを挙げることができる。

[0018] 電極は、エッチング等の手法で配線が書き込まれた可撓性のプリンテッド基板であってもよい。一枚の基板に複数のセンサーを設けるときにプリンテッド基板は有効である。また電極同士の接触による短絡防止のために、電極の一部に非導電性部分を設けてもよい。

[0019] 複数のセンシング部分を有する本発明の変形センサーを、図１０に示す。このような多数のセンシング部分を有する変形センサーは、（工程１）透明板に透明電極のパターンをプリントする、透明電極でコーティングした透明板の表面を削る、あるいは酸塩基で処理することによってパターンを形成する、（工程２）パターン電極を有する透明電極を２枚又はそれ以上用意し、イオン導電性高分子を挟む（図１１）、（工程３）透明電極に配線し、変形センサーとして活用する、の３工程により得ることができる。センシング部分は透明であることが好ましい。

[0020] プラスチック電極としては、プラスチック層と導電膜を積層したものが挙げられる。

[0021] プラスチックとしては、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）、ポリメチルアクリレート（ＰＭＡ）などのアクリル系樹脂、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレン－２，６－ナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ナイロン６、ナイロン４、ナイロン６６、ナイロン１２、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルスルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリエチレンブチレート、ポリアリレート、トリアセチルセルロース、セルロースプロピオネート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキサイド、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ノルボルネン系ポリマー、シク

ロオレフィンポリマー（ＣＯＰ）、シクロオレフィンコポリマー（ＣＯＣ）などの透明なプラスチックが好ましく例示される。これらのプラスチックのフィルム、シートなどをプラスチック層として使用することができる。

[0022] 前記導電膜としては、無機半導体膜、導電性高分子膜、金属メッシュ、ナノカーボン薄膜の積層体が挙げられる。導電膜は、透明なものが好ましい。また、導電膜が無機半導体膜である場合には、イオン導電性高分子層に含まれる水、カーボネート（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等）などの有機溶媒の蒸発が抑えられ（水蒸気非透過性あるいは有機溶媒非透過性）、空気中の水蒸気の影響も抑制できる。

[0023] 無機半導体としては、チタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ガリウム、インジウム、イットリウム、ニオブ、タンタル、バナジウムなどの酸化物の１種又は２種以上（複合酸化物を含む）が挙げられ、好ましくは酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛等の金属酸化物半導体や、銀薄膜や金薄膜を、高屈折誘電体で積層した積層導電膜、スズドープ酸化インジウム（ＩＴＯ）、フッ素ドープ酸化スズ（ＦＴＯ）などが挙げられる。

[0024] 導電性高分子としては、ポリチオフェン系、ポリアセチレン系、ポリパラフェニレン系、ポリアニリン系、ポリパラフェニレンビニレン系、ポリピロール系などが挙げられ、透明性のある好ましい導電性高分子としてポリスチレンスルホン酸（PPS）、ポリビニルスルホン酸（PVS）、あるいは、ｐ－トルエンスルホン酸（Ts0）をドープしたポリ（3，4－エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）、いわゆるＰＥＤＯＴ／ＰＳＳやＰＥＤＯＴ／ＰＶＳ、ＰＥＤＯＴ／ＴｓＯなどを使用することができる。

[0025] 金属メッシュの金属としては、白金、金、銀、ニッケルなどが挙げられ、経済性の点から銀、ニッケルが好ましく、導電性が優れている点で銀が最も好ましい。

[0026] ナノカーボン薄膜としては、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノファイバー、グラファイトナノ結晶などの薄膜が挙げられ、これらの薄膜を２以上積層したものが挙げられる。

[0027] 導電膜は透明であるのが好ましい。好ましい透明導電膜は、表面抵抗が100Ω／□以下で水蒸気バリア性能を有するものが望ましく、好ましい材料としては、銀薄膜をＩＴＯ膜等でサンドイッチした3層構成（ITO/Ag/ITO）、5層構成（（ITO/Ag/ITO/Ag/ITO））が用いられる。高い可視光線透過率と低い表面抵抗を得る為には、多層構成が望ましい。製品としては、三井化学が販売していた透明導電フィルム Altair-M-5,、10、20等や、プラズマディスプレー用EMIシールドフィルターに用いられていたTCOフィルム等を使う事が出来る。

[0028] 透明バリア膜と銀や銅などの金属をメッシュ状にした導電膜との積層構造でも良い。透明バリア膜としては、シリカ膜、SiON膜等を用いることが出来る。

[0029] プラスチック電極などの電極には、各々リード線が取り付けられてセンサ信号を取り出すように構成される。

[0030] プラスチック層の厚さは、12～200μｍ程度であり、導電膜の厚さは、0.03～3μｍ程度である。

[0031] イオン導電性高分子層において、イオン分布の不均一を生じさせる変形としては、屈曲、ねじれ、破壊、押圧、凹み、折れなどが挙げられる。

[0032] イオン導電性高分子層と電極は、圧着、ホットプレスなどにより接合してもよく、接着剤で接着してもよい。また、両面テープで貼着してもよく、ボルトナットで固定してもよい。

実施例

[0033] 以下、本発明を実施例を用いてより詳細に説明する。

＊測定法

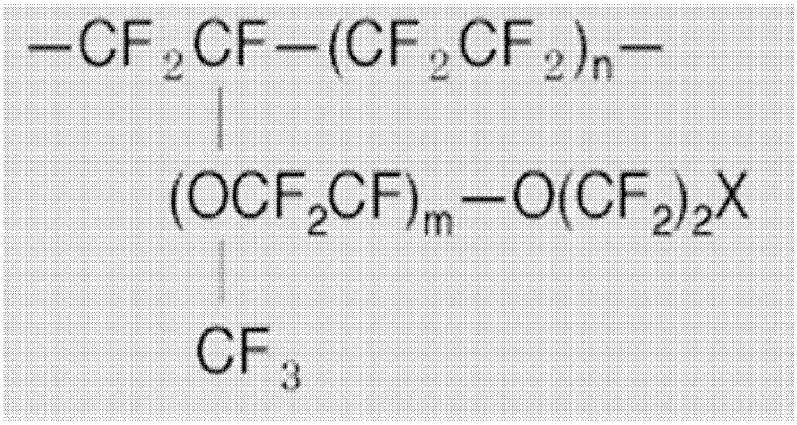
センサー特性の測定は、図１（Ａ）に示した測定システムを用いて行った。センサーフィルム(変形センサー)をチャンバー内の電極に固定、加振器につながった図１（Ｂ）に示すホルダーを用いて、図２（Ｂ）(a)、(b)に示す様に固定し、加振器を用いて振動を加え、発生する電圧信号を測定した。なお、実施例では、Cont. T/H Chamber SH-222（エスペック社製)を用いずに

、実験室内の室温、湿度で測定した(約２５℃、湿度６０％程度）。また、I/V circuit（自家製電流測定回路）は、実施例では用いていない。

[0034] 実施例１　ナフィオンへ金無電解メッキを行った接合体のセンサー電圧特性

下記に示すデュポン社のナフィオン117膜（荷電密度0.91 mequiv./g, 乾燥厚み175μm）（N117）

[0035] [化1]



$X=SO_3^-$:*Nafion*®

[0036] を用い、金電極の作製を無電解メッキにより行った。無電解メッキは、特許2961125号に記載の方法に従い行った。塩化金フェナントロリン錯体（$[Au(phen)Cl_2]^+$）水溶液中にN117フィルムを浸し、錯体イオンを吸着後、亜硫酸ナトリウム水溶液中で還元することで、金電極を接合した。このプロセスを5回繰り返してメッキ後、0.1 M NaOH中に一昼夜以上浸し、カウンターイオンをNaに変換後、純水中で保管したものを用いた。無電解金メッキした薄膜の周縁部を切断し、本発明の変形センサーとした。

[0037] N117に金メッキした本発明の変形センサーに±2mmで0.1Hzから２Hzの周波数の変位を加えた時のセンサー信号を図３に示す。１mVp-p程度の電圧信号が観測された。

[0038] 実施例２　ナフィオン/ITOフィルム接合体のセンサー電圧特性

PETフィルム（プラスチックフィルム）とITOフィルム（導電膜）を積層した２つのプラスチック電極（表面抵抗10 Ω／□、ITO/Ag/ITO、又はITO/Ag/I

TO/Ag/ITO、三井化学株式会社製）と１つのナフィオンN117膜を、両面テープを用いてN117膜の両面に貼り付けた（図４）。N117 膜は、実施例１と同様、カウンターイオンがナトリウムにした状態で、純水中に浸して保存したものを用い、純水中からN117 膜(5mm×30mm)を取り出して、表面の水を拭き取った後、45mm×15mmの大きさの両面テープに5mm×30mmの穴をあけて、前記N117膜を入れ、両面テープの両側にプラスチック電極のITOフィルムを接着する。その際、プラスチック電極のITOフィルム（導電膜）側をN117膜側に向け、導電膜とN117 膜が十分接着するようにした。また、ITOフィルムからのリード線の取出しは、図４に示す様にアルミ箔を用いた。

[0039] 実施例１と同様、±2mmの変位で、周波数が0.1Hzから10Hzまでの振動を加えた際のセンサ信号を図５に示す。原因は現在のところ不明だが、センサー信号が実施例１よりも大きい、最大８０ｍVp-p程度の信号を得られた。

[0040] 実施例３　プラスチック電極／ナフィオン薄膜／プラスチック電極接合体のセンサー電圧特性

ITOフィルムとPETフィルムから構成されるプラスチック電極のITOフィルム（15 mm x 44 mm）（表面抵抗30Ω／□）にナフィオンディスパージョン溶液（和光純薬DE1020,ナフィオン10wt%, 水90wt%）を塗布し、同じサイズのプラスチック電極（PETフィルム／ITOフィルム）のITOフィルム側をナフィオンディスパージョン層に向けて重ね、70 ℃、200 Nで3.5 時間ホットプレスを行うことで、（PETフィルム／ITOフィルム)－（ナフィオン薄膜）－（ITOフィルム／PETフィルム）接合体を作製し、その後、純水に1昼夜以上浸した後、実施例１と同様の条件でセンサー特性の測定を行った。この場合、カウンターイオンは水素イオンである。測定の結果を図６に示す。2 mVp-p～3 mVp-pの信号を得た。

[0041] 実施例４　プラスチック電極／ポリマーコンプレックスゲルフィルム／プラスチック電極接合体のセンサー電圧特性

ポリマーコンプレックスゲル（カチオン性モノマー：３（メタクリロイルアミノ）プロピルトリメチルアンモニウムクロリド、アニオン性モノマー：

パラスチレンスルホン酸ナトリウムとの共重合体からなるゲル（ＭＰＮＳ）、三井化学株式会社製）フィルムの両面に実施例３で用いた２つのプラスチック電極（PETフィルム／ITOフィルム）を、そのITOフィルムがポリマーコンプレックスゲルフィルムを挟むように重ね合わせ、プレスで圧着（常温、500 N、30分）し、（PETフィルム／ITOフィルム)－（ポリマーコンプレックスゲルフィルム）－（ITOフィルム／PETフィルム）接合体を作製し、実施例２と同様の条件でセンサー特性の測定を行った。この場合、カウンターイオンはナトリウムイオン、および、塩素イオンであった。測定の結果を図７に示す。0.2mVp-p～0.4mVp.pの信号を得た。

[0042] 実施例５

0.2mm厚10mm×40mmのステンレス板２枚とイオン導電性ゲル（MPNS-Na、MPNS-Li、DMNS-Na、又は、DMNS-Li）を用いた。２枚のステンレス板でゲルを挟みこむように配置し、それらをプレス機によって圧着して、変形センサーを得た。プレス圧は500Nで３時間であった。圧着後、保護フィルムでラミネートした。

[0043] 変形センサーにおける２枚のステンレス板にそれぞれ配線を行った。配線は増幅器に接続され、増幅されたセンサー信号をLabview環境上で計測した（図１２）。なお計測において、電圧計測の場合は10^4以上、電流計測の場合は10^6以上の増幅率が望ましい。

[0044] センサーの一端に加振機に接続した。加振機の変位は、センサーの曲率に変換され、その曲率に応じた信号が出力される。0.1～10Hzの周波数、振幅が２mmの振動を、センサクランプ部から28mmの位置に加えた。使用したゲルは、以下の４種類であった。

高TgゲルNaイオン（MPNS-Na）

高TgゲルLi置換 （MPNS-Li）

低TgゲルNaイオン（DMNS-Na）

低TgゲルLi置換 （DMNS-Li）

各ゲル（イオン導電性高分子層）の計測結果を図１３及び表１に示す。

[0045] [表1]

Amplitude, applying 1Hz to sensor	
MPNS-Na-H	0.8*10^(-1)mV
MPNS-Li-H	0.8*10^(-1)mV
DMNS-Na-H	0.4*10^(-1)mV
DMNS-Li-H	0.3*10^(-1)mV

[0046] 実施例６

図１４に示すように実施例５で得られた変形センサーとガラスをセットして、ハンマーでガラスが割れない程度の衝撃を３回、さらにガラスが割れる程度の衝撃を１回加えた。その結果、ガラス破壊時と非破壊時に明らかに異なる信号を取得できた（図１５）。

符号の説明

[0047] １　変形センサー

２　ホルダ

３　プラスチック層（ＰＥＴフィルム）

４　導電膜（ITOフィルム）

５　プラスチック電極

６　イオン導電性高分子(N117)

７　両面テープ

８　アルミホイル

請求の範囲

[請求項1] イオン導電性高分子層を柔軟な電極で挟んだ構造を有し、変形によりイオン導電性高分子層内に不均一なイオン分布が生じて、電極間に電位差が生じることを特徴とする、変形センサー。

[請求項2] 前記電極の電極材料が透明導電基材又は金属箔である、請求項１に記載の変形センサー。

[請求項3] 前記電極がプラスチック電極である、請求項１に記載の変形センサー。

[請求項4] プラスチック電極が水蒸気非透過性である、請求項３に記載の変形センサー。

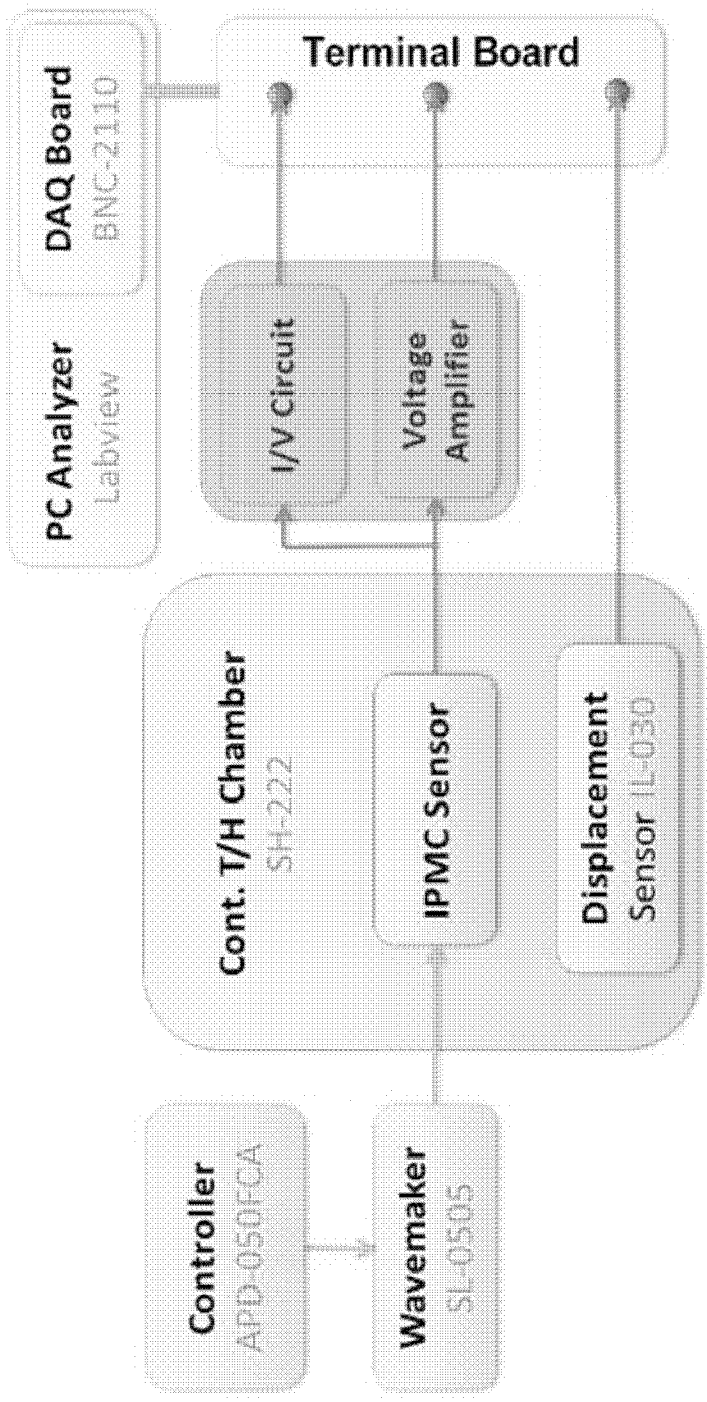
[請求項5] 前記プラスチック電極がプラスチック層と導電膜を含み、導電膜でイオン導電性高分子層を挟む構造を有し、前記導電膜が無機半導体、導電性高分子、金属メッシュ及びナノカーボン薄膜の積層体からなる群から選ばれる、請求項１～４のいずれか１項に記載の変形センサー。

[請求項6] 前記導電膜がＩＴＯフィルムである、請求項５に記載の変形センサー。

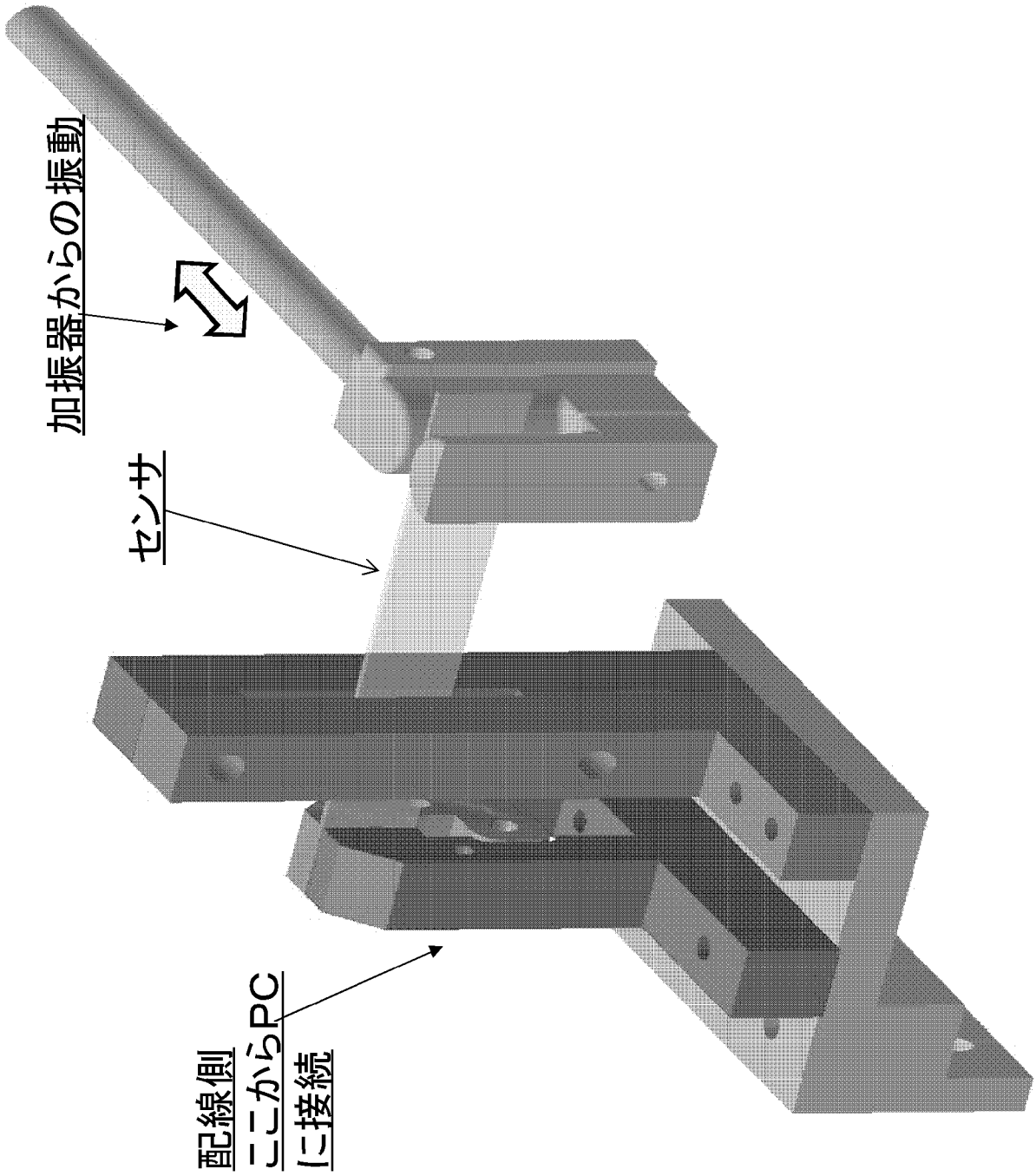
[請求項7] イオン導電性高分子がイオン交換樹脂を含む、請求項１～６のいずれか１項に記載の変形センサー。

[請求項8] イオン導電性高分子がポリマーコンプレックスゲルを含む、請求項１～６のいずれか１項に記載の変形センサー。

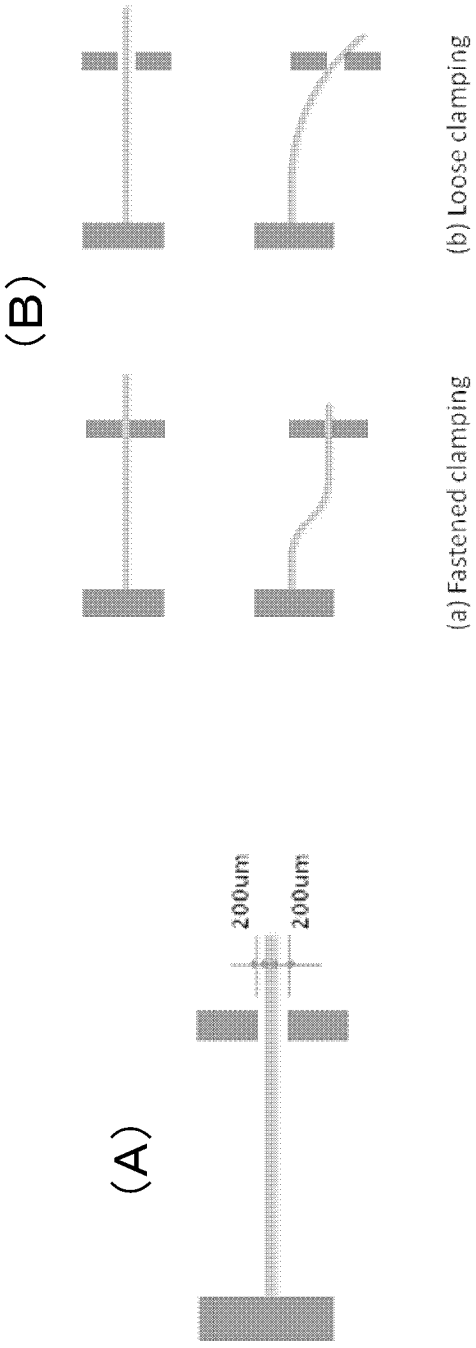
[図1A]


Terminal Board
DAQ Board
BNC-2110
PC Analyzer
Labview
I/V Circuit
Voltage
Amplifier
Cont. T/H Chamber
SH-222
IPMC Sensor
Displacement
Sensor IL-030
Controller
APD-050FCA
Wavemaker
SL-0505

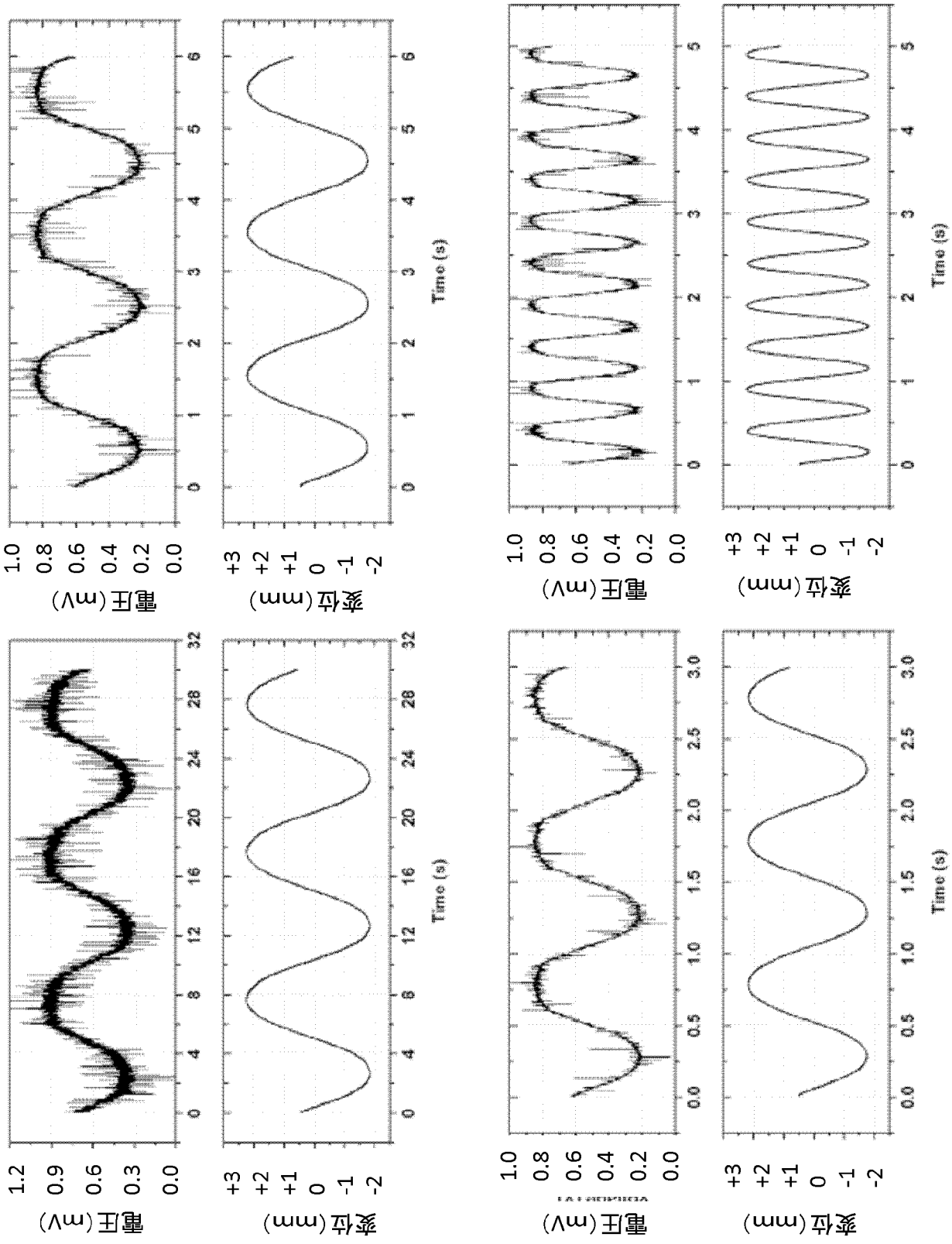
[図1B]



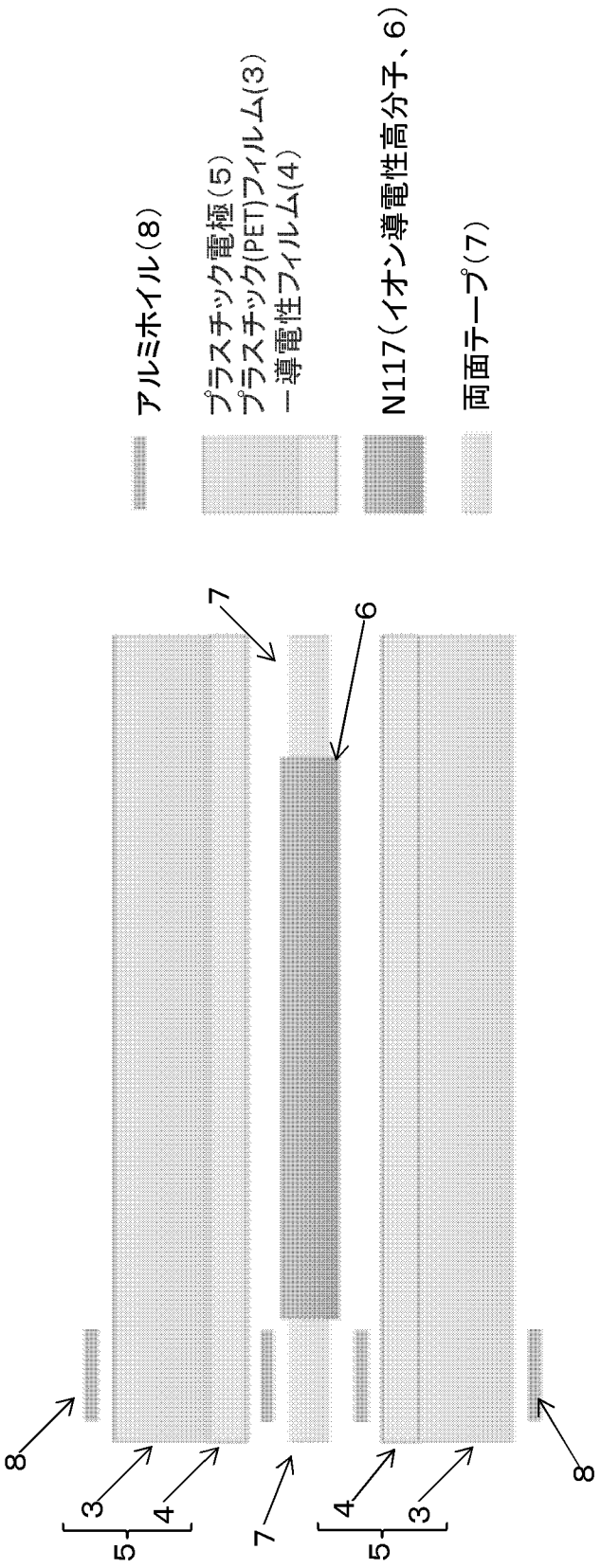
[図2]



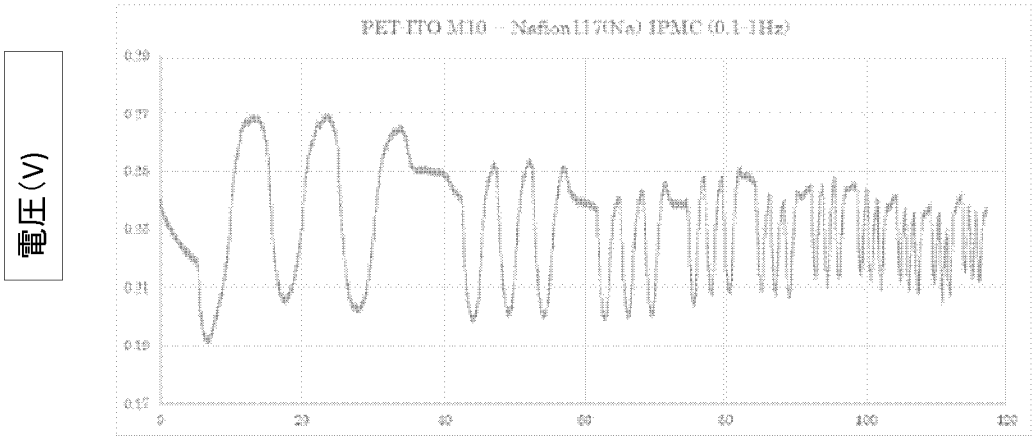
[図3]

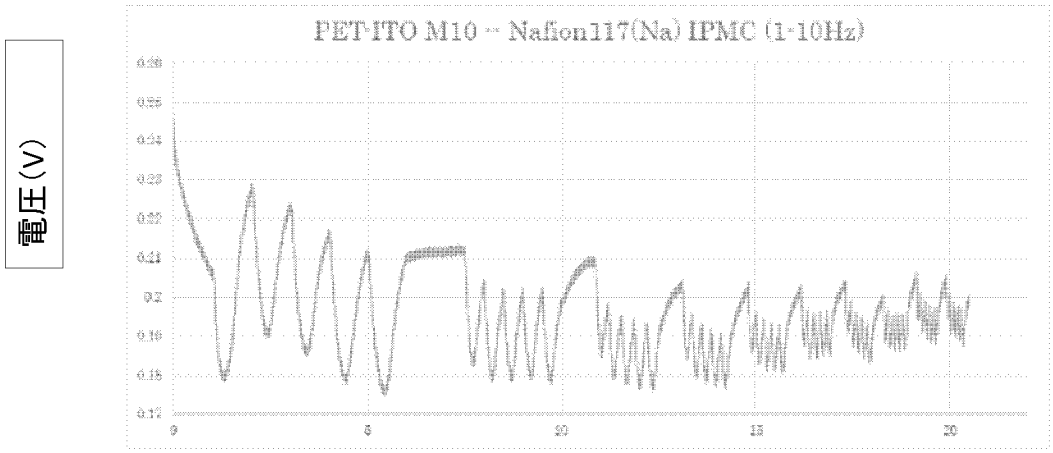


[図4]

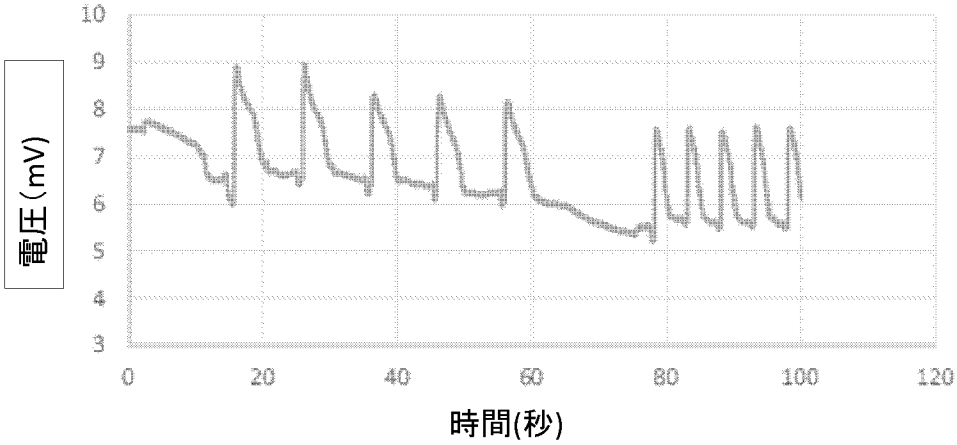

アルミホイル(8)
プラスチック電極(5)
プラスチック(PET)フィルム(3)
一導電性フィルム(4)
N117(イオン導電性高分子、6)
両面テープ(7)
8
3
4
5
7
6
4
3
5
7
8

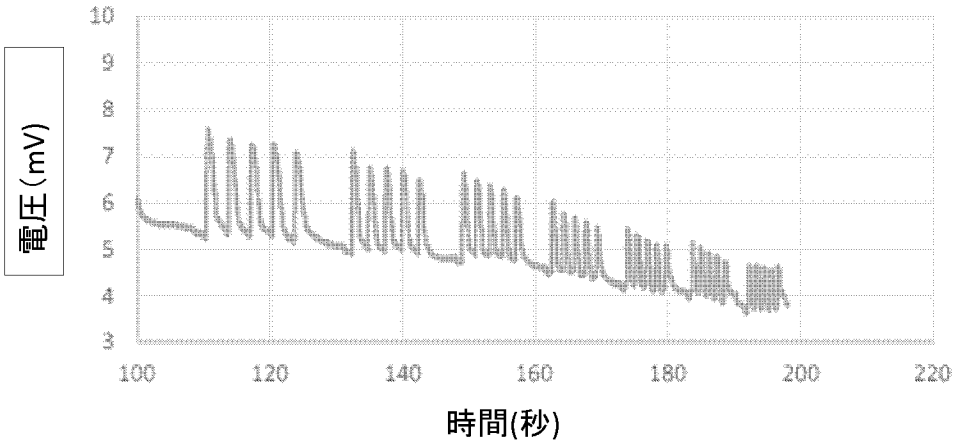
[図5]

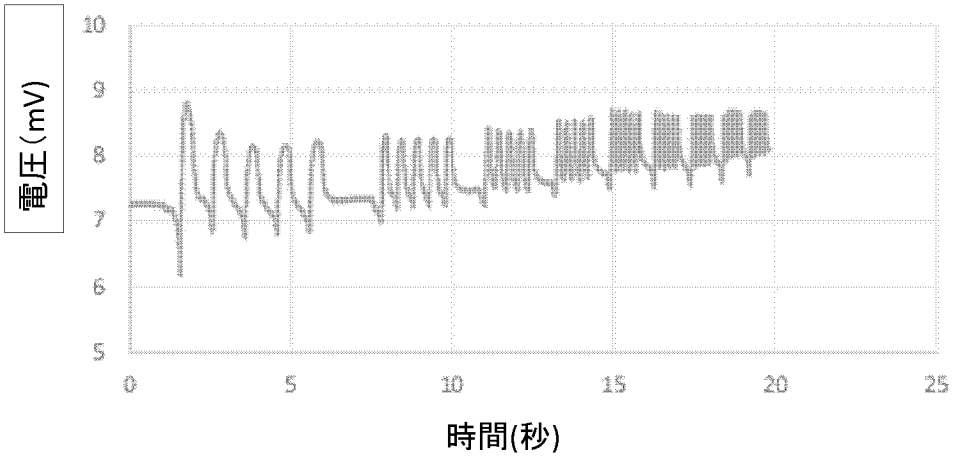

PET-ITO M10 -- Nafion117(Na) IPMC (0.1-1Hz)
電圧(V)
時間(秒)


PET-ITO M10 -- Nafion117(Na) IPMC (1-10Hz)
電圧(V)
時間(秒)

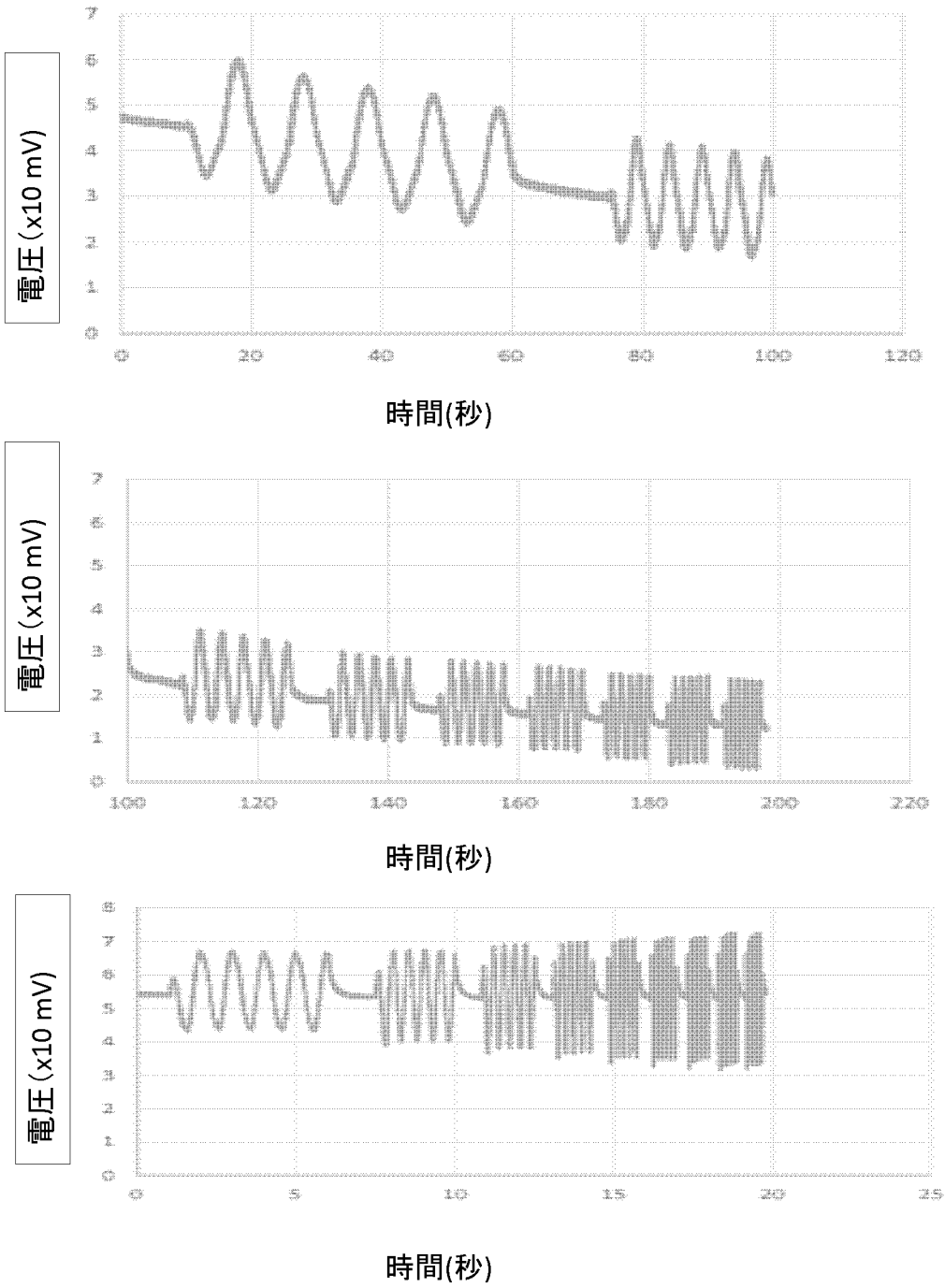
[図6]


電圧(mV)
10
9
8
7
6
5
4
3
0
20
40
60
80
100
120
時間(秒)

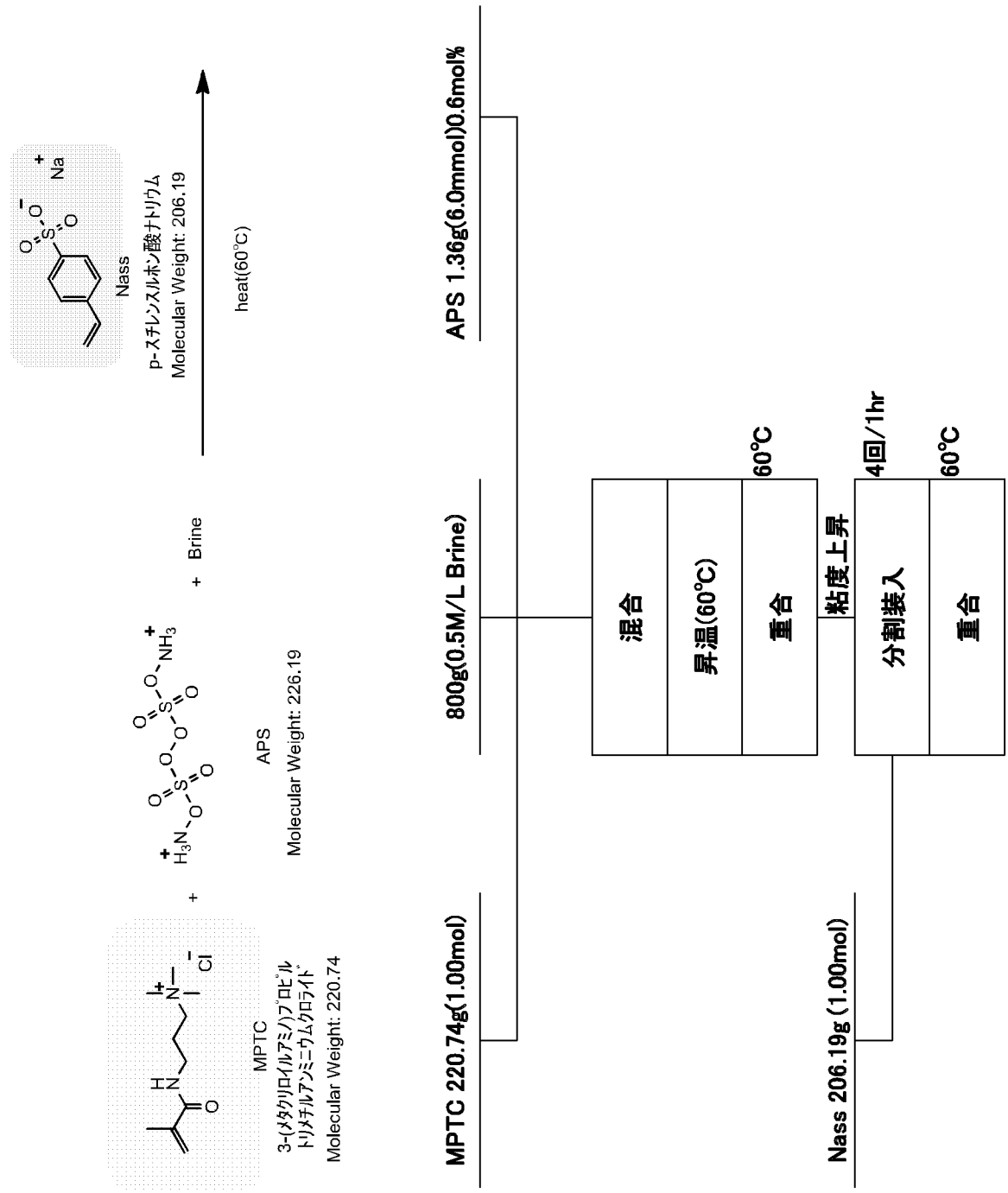

電圧(mV)
10
9
8
7
6
5
4
3
100
120
140
160
180
200
220
時間(秒)


電圧(mV)
10
9
8
7
6
5
0
5
10
15
20
25
時間(秒)

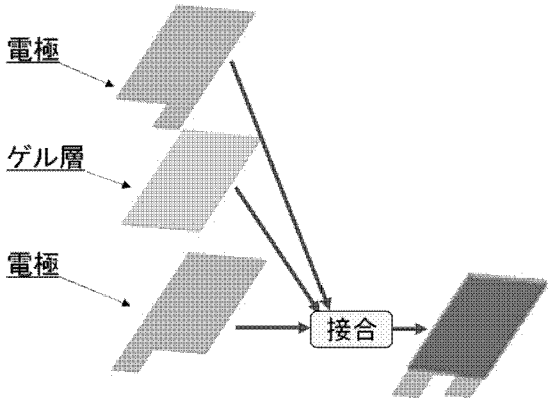
[図7]


電圧（x10 mV）
0
1
2
3
4
5
6
7
0
20
40
60
80
100
120
時間(秒)
電圧（x10 mV）
0
1
2
3
4
5
6
7
100
120
140
160
180
200
220
時間(秒)
電圧（x10 mV）
0
1
2
3
4
5
6
7
8
0
5
10
15
20
25
時間(秒)

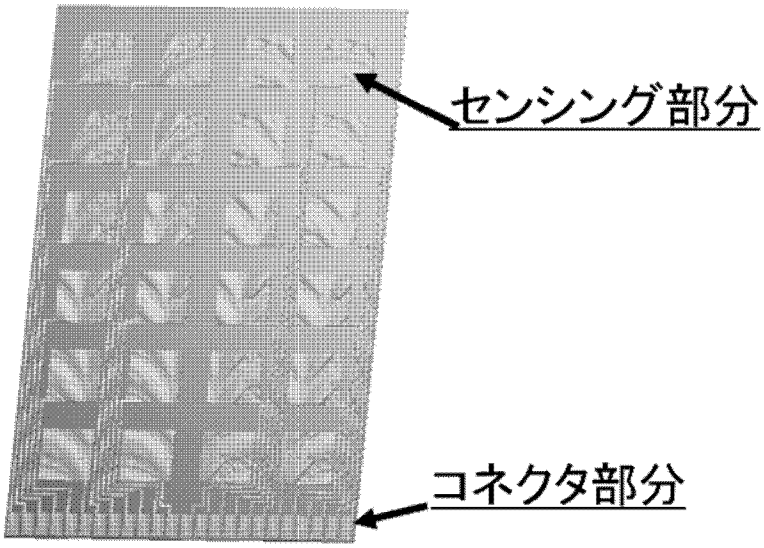
[図8]


Nass
p-スチレンスルホン酸ナトリウム
Molecular Weight: 206.19
heat(60°C)
+ Brine
APS
Molecular Weight: 226.19
MPTC
3-(メタクリロイルアミノ)プロピル
トリメチルアンモニウムクロライド
Molecular Weight: 220.74
APS 1.36g(6.0mmol)0.6mol%
800g(0.5M/L Brine)
MPTC 220.74g(1.00mol)
Nass 206.19g (1.00mol)
混合
昇温(60°C)
重合
60°C
粘度上昇
4回/1hr
分割装入
重合
60°C

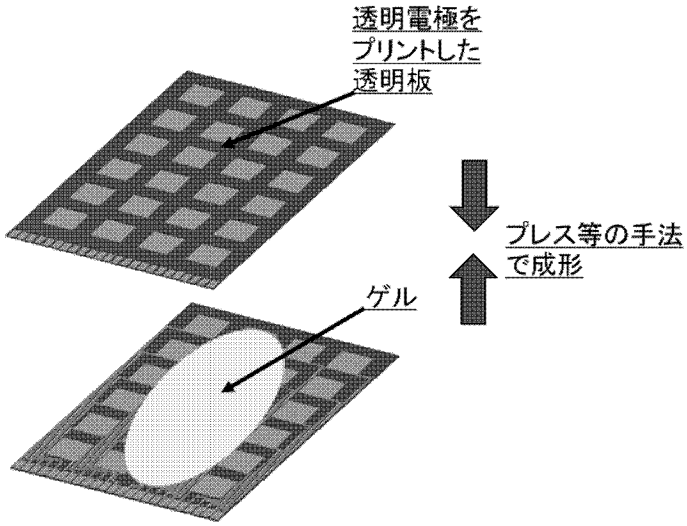
[図9]


電極
ゲル層
電極
接合

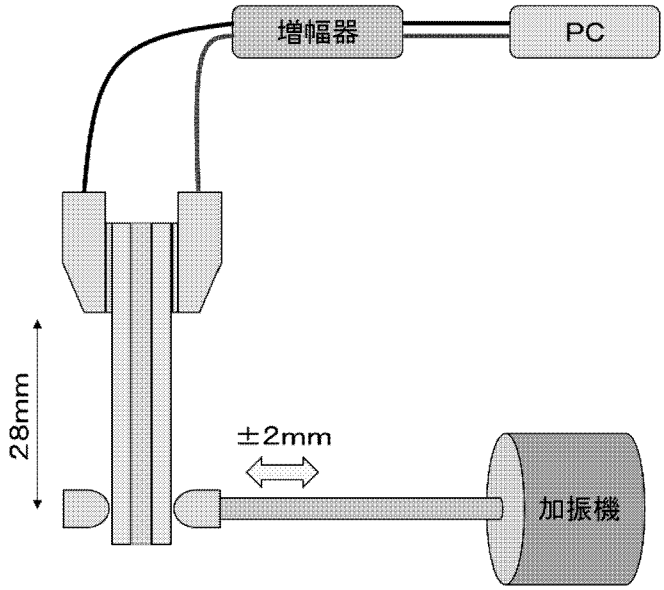
[図10]


センシング部分
コネクタ部分

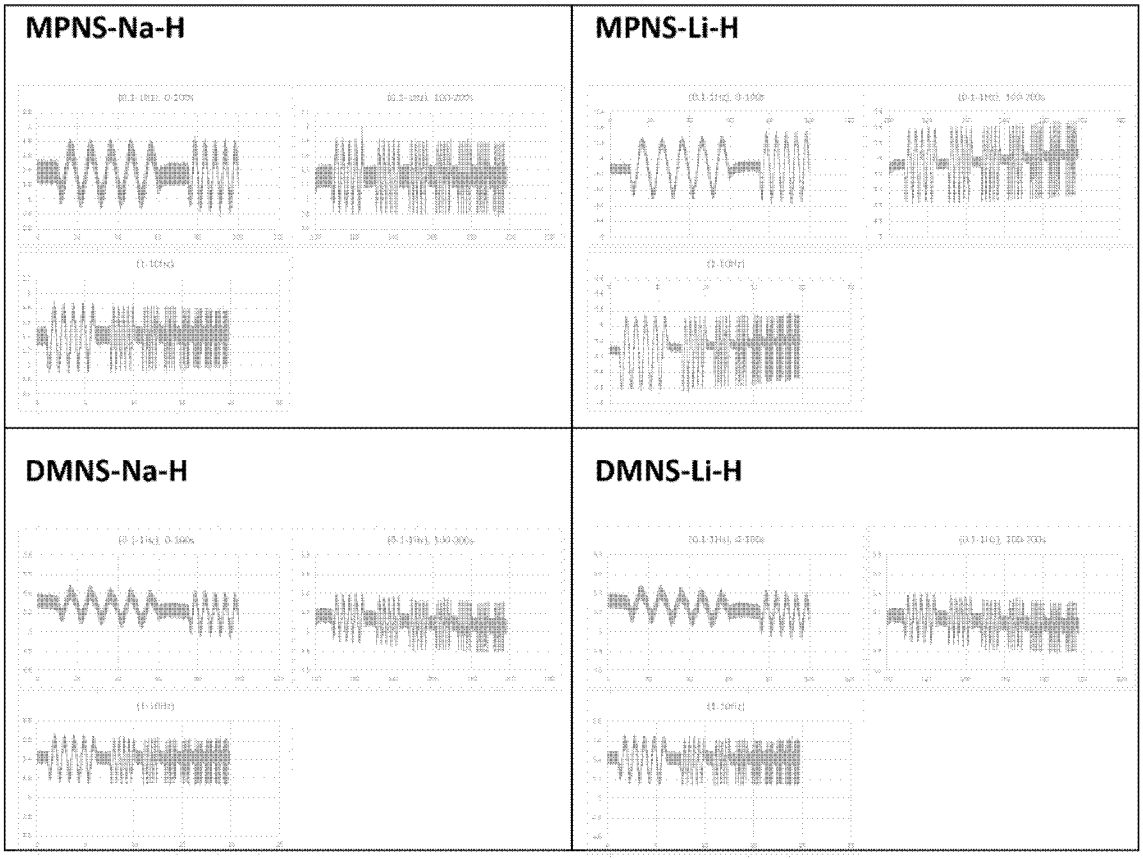
[図11]


透明電極を
プリントした
透明板
プレス等の手法
で成形
ゲル

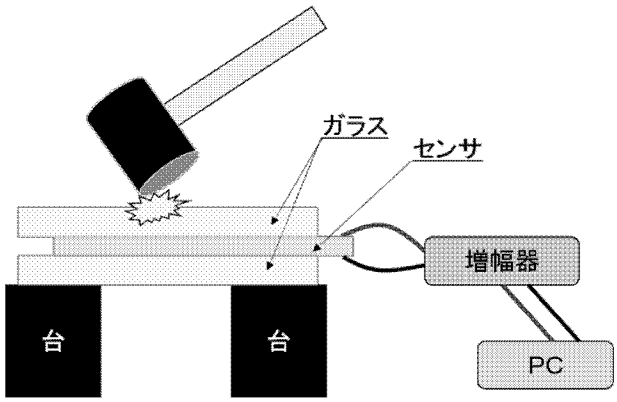
[図12]


増幅器
PC
28mm
±2mm
加振機

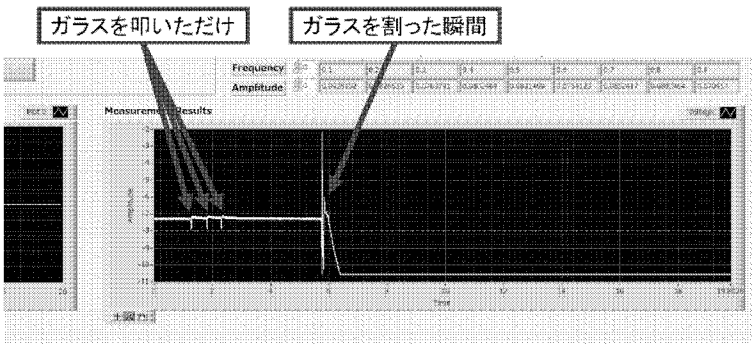
[図13]


MPNS-Na-H
MPNS-Li-H
DMNS-Na-H
DMNS-Li-H

[図14]


ガラス
センサ
増幅器
台
台
PC

[図15]


ガラスを叩いただけ
ガラスを割った瞬間
Frequency
Amplitude
Measurement Results

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/088351

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01B7/16(2006.01)i, *G01D5/14*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01B7/00-7/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-32325 A (Sony Corp.), 16 February 2012 (16.02.2012), claims; paragraphs [0014] to [0037]; fig. 1 to 3 & US 2012/0025803 A1 claims; paragraphs [0040] to [0062]; fig. 1 to 3 & EP 2416110 A2 & CN 102374843 A & KR 10-2012-0012758 A	1,7 2-6,8
X Y	US 2003/0034534 A1 (THAKUR Mrinal), 20 February 2003 (20.02.2003), paragraphs [0003] to [0010], [0023], [0024], [0035] to [0037]; fig. 1 (Family: none)	1 2-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01 March 2017 (01.03.17)	14 March 2017 (14.03.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/088351

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-153026 A (Kuraray Luminas Co., Ltd.), 03 July 2008 (03.07.2008), claims 1 to 3 (Family: none)	2,4-6,8
Y	JP 6-223838 A (Meidensha Corp.), 12 August 1994 (12.08.1994), paragraph [0023]; fig. 1 to 3 (Family: none)	3-6,8
Y	JP 2014-201800 A (Lintec Corp.), 27 October 2014 (27.10.2014), paragraphs [0018], [0035], [0057] (Family: none)	4-6,8
Y	JP 2006-172722 A (Gakko Hojin Toin Gakuen, Peccell Technologies, Inc.), 29 June 2006 (29.06.2006), paragraphs [0024] to [0026] (Family: none)	5,6,8
Y	JP 2007-128280 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 24 May 2007 (24.05.2007), claim 1 (Family: none)	5,6,8
Y	JP 2007-96049 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 12 April 2007 (12.04.2007), paragraph [0023] & WO 2006/057416 A1 & TW 200628851 A	5,6,8
Y	JP 3-81909 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 April 1991 (08.04.1991), claim 3 (Family: none)	8
A	JP 2005-39995 A (Eamex Corp.), 10 February 2005 (10.02.2005), entire text; all drawings & WO 2005/001406 A1	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０８８３５１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01B7/16(2006.01)i, G01D5/14(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01B7/00-7/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2012-32325 A (ソニー株式会社) 2012.02.16, 特許請求の範囲, 段落【0014】-【0037】, 第1-3図 & US 2012/0025803 A1, 特許請求の範囲, 段落【0040】-【0062】, 第1-3図 & EP 2416110 A2 & CN 102374843 A & KR 10-2012-0012758 A	1,7 2-6,8
X Y	US 2003/0034534 A1 (THAKUR Mrinal) 2003.02.20, 段落【0003】-【0010】,【0023】,【0024】,【0035】-【0037】, 第1図 (ファミリーなし)	1 2-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０１．０３．２０１７	国際調査報告の発送日 １４．０３．２０１７
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｓ　３３０３ 梶田　真也 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２１６

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2008-153026 A（クラレルミナス株式会社）2008.07.03, 請求項1-3（ファミリーなし）	2,4-6,8
Y	JP 6-223838 A（株式会社明電舎）1994.08.12, 段落【0023】, 第1-3図（ファミリーなし）	3-6,8
Y	JP 2014-201800 A（リンテック株式会社）2014.10.27, 段落【0018】, 【0035】, 【0057】（ファミリーなし）	4-6,8
Y	JP 2006-172722 A（学校法人桐蔭学園, ペクセル・テクノロジーズ株式会社）2006.06.29, 段落【0024】-【0026】（ファミリーなし）	5,6,8
Y	JP 2007-128280 A（信越ポリマー株式会社）2007.05.24, 請求項1（ファミリーなし）	5,6,8
Y	JP 2007-96049 A（住友大阪セメント株式会社）2007.04.12, 段落【0023】 & WO 2006/057416 A1 & TW 200628851 A	5,6,8
Y	JP 3-81909 A（松下電器産業株式会社）1991.04.08, 請求項3（ファミリーなし）	8
A	JP 2005-39995 A（イーメックス株式会社）2005.02.10, 全文, 全図 & WO 2005/001406 A1	1-8