

(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1月19日(19.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/010135 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 41/047 (2006.01) H01L 41/113 (2006.01)
G01L 1/16 (2006.01) H01L 41/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/062250
- (22) 国際出願日: 2016年4月18日(18.04.2016)
- (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 2015-141858 2015年7月16日(16.07.2015) JP
- (71) 出願人: 住友理工株式会社(SUMITOMO RIKO COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 高橋 渉(TAKAHASHI Wataru); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 住友理工株式会社内 Aichi (JP). 吉川 均(YOSHIKAWA Hitoshi); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 住友理工株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 東口 倫昭, 外(HIGASHIGUCHI Michiaki et al.); 〒4510051 愛知県名古屋市西区則武新町4-4-19 S G名古屋駅ビル402号室 東口特許事務所 Aichi (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, 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, KN, KP, KR, 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).

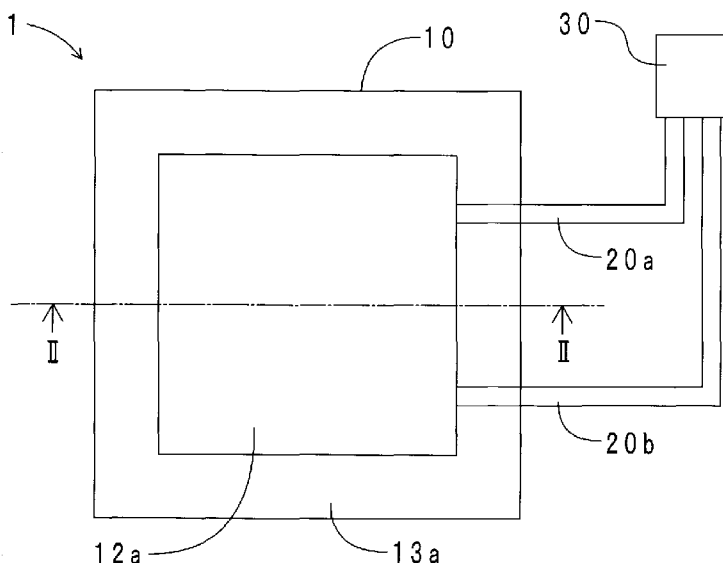
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PIEZOELECTRIC SENSOR

(54) 発明の名称: 圧電センサ

[図1]



(57) Abstract: This piezoelectric sensor (1) is provided with a piezoelectric element (10) which includes a piezoelectric layer (11) containing elastomer and piezoelectric particles and which includes electrode layers (12a, 12b) containing elastomer and a conductive material. The breaking elongation of the piezoelectric element (10) is equal to or greater than 10%, and the volume resistivity of the electrode layers (12a, 12b) in the natural state and in the elongated state of being elongated in an axial direction by up to 10% from the natural state is not greater than 100 $\Omega \cdot \text{cm}$. The piezoelectric element (10) is capable of being elongated/retracted, and has the piezoelectric performance even in the elongated state.

(57) 要約: 圧電センサ(1)は、エラストマーおよび圧電粒子を含む圧電層(11)と、エラストマーおよび導電材を含む電極層(12a、12b)と、を有する圧電素子(10)を備える。圧電素子(10)の破断伸びは10%以上

であり、電極層(12a、12b)は、自然状態およびそれから一軸方向に10%伸長した状態に至るまでの伸長状態の体積抵抗率が100 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。圧電素子(10)は、伸縮可能であり、伸長された状態でも圧電性能を有する。

WO 2017/010135 A1

明 細 書

発明の名称：圧電センサ

技術分野

[0001] 本発明は、伸縮可能な圧電素子を備える圧電センサに関する。

背景技術

[0002] 機械エネルギーを電気エネルギーに変換できる圧電材料は、圧力センサ、加速度センサ、振動センサ、衝撃センサなどに広く利用されている。圧電材料としては、チタン酸ジルコン酸鉛（P Z T）などのセラミックス、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）やポリ乳酸などの高分子、高分子マトリックス中に圧電粒子が充填された複合体などが知られている。例えば、特許文献 1 には、伸縮弾性を有する基板に、導電性ゴムからなる電極と、P Z T などの圧電体結晶薄膜と、が形成された圧電素子が記載されている。特許文献 2 には、フッ素化ポリマーからなる圧電層と、導電性ポリマーからなる電極と、織物基材と、を有する圧電素子が記載されている。特許文献 3 には、樹脂およびゴムを有するマトリックスに圧電粒子が充填された複合体と、導電性ゴムからなる電極と、を有する圧電素子が記載されている。特許文献 4 には、塩素化ポリエチレンなどの樹脂マトリックスに圧電粒子が充填された圧電シートと、塩素化ポリエチレンにカーボンを充填した可撓性電極と、を有する圧電素子が記載されている。特許文献 5 には、クロロプレンゴムにチタン酸鉛粉末が充填された複合体と、銀ペーストからなる電極と、を有する圧電素子が記載されている。特許文献 6 には、P V D F 製の圧電フィルムと、その両面に配置される一対の電極と、当該電極上に設けられる歪増幅部材と、を有する変動荷重検出用シートが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開 2 0 0 5 － 3 4 7 3 6 4 号公報

特許文献2：特表 2 0 1 4 － 5 2 9 9 1 3 号公報

特許文献3：特開2013-225608号公報

特許文献4：特開2002-111087号公報

特許文献5：特開平2-32574号公報

特許文献6：特開2006-153842号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1に記載されているような、圧電層にPZTなどのセラミックスを使用した圧電素子は、圧電層が硬く伸縮性に乏しい。このため、圧電素子を、伸縮変形する被着体に適用した場合、被着体の動きを阻害しやすい。また、特許文献2、6に記載された圧電素子は、圧電層に樹脂を使用している。このため、圧電層は可撓性を有するが、伸縮性に乏しい。仮に、圧電層が伸長できたとしても、元の形状に復元しにくい。よって、圧電素子を、伸縮変形する被着体に適用することは難しい。一方、特許文献3～5に記載された圧電素子は、圧電層に高分子マトリックスと圧電粒子との複合体を使用している。しかしながら、高分子マトリックスに樹脂が含まれる場合には、可撓性はあるものの伸縮性に乏しい。この点、特許文献5に記載された圧電層においては、高分子マトリックスにクロロプレンゴムが使用されている。このため、圧電層は伸縮性を有するが、それに積層される電極は、伸縮性に乏しい銀ペーストからなる。この場合、電極により圧電層の伸縮が規制され、圧電素子全体としての伸縮性が低下する。また、電極が伸長されると電気抵抗が増加するため、伸長時において出力が低下して、圧電層に加わった荷重を正確に検出することができない。この問題は、上述した他の特許文献に記載された圧電素子においても共通する。例えば、特許文献3には、電極に導電性ゴムを使用することが記載されている。しかし、特許文献3には、電極の伸縮性能や伸長時における電気抵抗の挙動については何ら検討されていない。また、特許文献3の段落[0020]には振動源の歪み量が5%程度と記載されており、実施例には歪み量を3%とした場合の適用例が記載されているように、特許文献3においては、圧電素子が10%以上の比較的大きな

伸長率で変形される形態を想定していない。

[0005] このように、従来は、大きく伸縮変形する被着体に適用することを想定していないため、圧電層だけではなく電極を含んだ圧電素子全体としての伸縮性について検討されていない。よって、伸長した状態においても圧電性能を維持できる圧電素子は実現されていない。

[0006] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、伸縮可能であり、伸長された状態でも使用可能な圧電素子を備える圧電センサを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の圧電センサは、エラストマーおよび圧電粒子を含む圧電層と、エラストマーおよび導電材を含む電極層と、を有する圧電素子を備え、該圧電素子の破断伸びは10%以上であり、該電極層は、自然状態およびそれから一軸方向に10%伸長した状態に至るまでの伸長状態の体積抵抗率が $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする。

[0008] 圧電素子を構成する圧電層および電極層のマトリックス（母材）は、いずれもエラストマーである。そして、圧電素子の破断伸びは10%以上である。圧電素子は、柔軟で伸縮可能であるため、繰り返し伸びたり曲がったりする被着体や大きく伸縮変形する被着体に圧電素子を配置しても、被着体の動きを阻害しにくい。また、被着体が複雑な形状を有する場合にも、その形状に沿うように圧電素子を配置することができる。

[0009] 電極層は、自然状態およびそれから一軸方向に10%伸長した状態に至るまでの伸長状態の体積抵抗率が $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。自然状態とは、荷重が加わっておらず変形していない状態を意味する。一軸方向に10%伸長した状態とは、一軸方向における長さが自然状態の1.1倍である状態を意味する。電極層は、自然状態において高い導電性を有するだけでなく、一軸方向に最大10%まで伸長した伸長状態においても電気抵抗の増加が小さく、高い導電性を有する。このため、伸長された状態においても、出力が低下しにくく、圧電層に加わった荷重を正確に検出することができる。本発明

においては、電極の体積抵抗率を自然状態と一軸方向に10%伸長した状態との両方において測定し、いずれの体積抵抗率も $100\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であれば、「自然状態およびそれから一軸方向に10%伸長した状態に至るまでの伸長状態の体積抵抗率が $100\Omega\cdot\text{cm}$ 以下」という条件を満たすと判断する。なお、本発明の圧電センサにおいて、圧電素子は一軸方向だけでなく二軸方向、拡張方向などに伸長することができる。

[0010] このように、本発明の圧電センサによると、曲げ、伸び、圧縮などの変形を伴う被着体に配置して、被着体に変形していない状態においては勿論、変形時においても被着体に加わる荷重を検出することができる。すなわち、被着体の一次変形状態においてさらに二次変形した場合にも、被着体に加わった荷重を検出することができる。また、本発明の圧電センサは静電容量型センサと比較して、センサの感度（S/N比（Signal-Noise Ratio：信号雑音比））が高いため、小さな荷重を検出しやすい。例えば、本発明の圧電センサの圧電素子を、人体の皮膚に直接的に、あるいは服を介して間接的に配置して、脈拍数や呼吸数を測定することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の圧電センサの一実施形態の上面図である。

[図2]図1のI-I断面図である。

[図3]実施例2の圧電素子を1%伸長した状態における起電圧のグラフである。

[図4]実施例2の圧電素子を10%伸長した状態における起電圧のグラフである。

[図5]圧電粒子が単粒子からなる場合の分散状態を示す模式図である。

[図6]圧電粒子が集合体からなる場合の分散状態を示す模式図である。

[図7]焼成前のチタン酸バリウムの粉末（単粒子）のSEM写真である。

[図8]焼成および粉碎後のチタン酸バリウムの粉末b（集合体）のSEM写真である。

[図9]実施例で製造した圧電素子の上下方向断面図である。

[図10]チタン酸バリウム粒子の体積割合と発生電界との関係を示すグラフである。

符号の説明

- [0012] 1 : 圧電センサ、10 : 圧電素子、11 : 圧電層、12a、12b : 電極層、13a、13b : 保護層、20a、20b : 配線、30 : 制御回路部。
40 : 圧電素子、41 : 圧電層、42a、42b : 電極層、43a、43b : 保護層。
80 : 圧電粒子、81 : エラストマー、82 : 圧電粒子の結合体。

発明を実施するための形態

- [0013] 以下、本発明の圧電センサの実施の形態について説明する。なお、本発明の圧電センサは、以下の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

- [0014] 本発明の圧電センサは、エラストマーおよび圧電粒子を含む圧電層と、エラストマーおよび導電材を含む電極層と、を有する圧電素子を備える。

- [0015] <圧電層>

圧電層を構成するエラストマーとしては、架橋ゴムおよび熱可塑性エラストマーから選ばれる一種以上を用いればよい。弾性率が比較的小さく柔軟なエラストマーとして、ウレタンゴム、シリコーンゴム、ニトリルゴム（NBR）、水素化ニトリルゴム（H-NBR）、アクリルゴム、天然ゴム、イソプレンゴム、エチレンープロピレンジエンゴム（EPDM）、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンー酢酸ビニルーアクリル酸エステル共重合体、ブチルゴム、スチレンーブタジエンゴム、フッ素ゴム、エピクロルヒドリンゴム、クロロプレンゴム、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンなどが挙げられる。また、官能基を導入するなどして変性したエラストマーを用いてもよい。変性エラストマーとしては、例えば、カルボキシル基変性ニトリルゴム（X-NBR）、カルボキシル基変性水素化ニトリルゴム（XH-NBR）などが挙げられる。

[0016] 圧電層に荷重が加わった時に発生する起電界 (V/m) は、圧電層の圧電歪み定数 (C/N)、誘電率 (F/m)、および加わった荷重 (N/m^2) により、次式 (a) で示される。

$$\text{起電界} = \text{圧電歪み定数} / \text{誘電率} \times \text{荷重} \quad \cdots (a)$$

起電界を大きくするという点においては、圧電層の誘電率は小さい方が望ましい。この場合、比誘電率が比較的小さいエラストマーを採用することが望ましい。例えば、比誘電率が 1.5 以下 (測定周波数 100 Hz) のエラストマーとして、ウレタンゴム、シリコンゴム、NBR、H-NBR などが好適である。

[0017] 圧電粒子は、圧電性を有する化合物の粒子である。圧電性を有する化合物としては、ペロブスカイト型の結晶構造を有する強誘電体が知られており、例えば、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ニオブ酸カリウム、ニオブ酸ナトリウム、ニオブ酸リチウム、ニオブ酸カリウムナトリウム、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT)、チタン酸バリウムストロンチウム (BST)、チタン酸ビスマスランタン (BLT)、タンタル酸ビスマスストロンチウム (SBT) などが挙げられる。圧電粒子としては、これらのうちの一種類あるいは二種類以上を用いればよい。

[0018] 圧電粒子の粒子径は、特に限定されない。例えば、平均粒子径が異なる複数種の圧電粒子粉末を用いると、エラストマー中に大粒径の圧電粒子と小粒径の圧電粒子とを混在させることができる。この場合、大粒径の圧電粒子の間に小粒径の圧電粒子が入り込み、圧電粒子に圧力が伝わりやすくなる。これにより、圧電層の圧電歪み定数が大きくなり、起電圧を大きくすることができる。

[0019] 圧電粒子は、単粒子でも複数の粒子が集合した集合体であってもよい。複数の圧電粒子からなる集合体を含む場合には、柔軟性と圧電性とのバランスが取りやすくなる。例えば、エラストマーに圧電粒子を多量に配合すると、圧電性は向上するが、エラストマーの体積割合が小さくなるため柔軟性は低下する。反対に、圧電粒子の配合量が少ないと、エラストマーの体積割合が

大きくなるため柔軟性は向上するが、圧電性は低下する。本発明者の検討によると、圧電層の柔軟性、具体的には破断伸びが大きくなることにより、伸縮を繰り返しても起電圧の変化が小さくなる、すなわち伸縮耐久性が向上することが確認されている。このため、圧電粒子の配合量をできるだけ少なくして所望の圧電性を確保することが望ましい。

[0020] 高い圧電性を得るためには、圧電粒子同士の繋がりが重要である。図5に、圧電粒子が単粒子からなる場合の分散状態を模式的に示す。図6に、圧電粒子が集合体からなる場合の分散状態を模式的に示す。図5に示すように、圧電粒子80は、エラストマー81中に充填されている。個々の圧電粒子80は、略球状を呈している。このため通常は、圧電粒子80を多量に配合して最密充填構造に近づけることにより、圧電粒子80同士の繋がりを確保する。これに対して、図6に示すように、複数の圧電粒子80が集合した塊状の集合体82を配合すると、その形状が立体障害になり、密な充填構造にならなくても圧電粒子80同士の繋がりを構築することができる。つまり、圧電粒子80の体積割合が小さくても所望の圧電性を確保することができる。これにより、圧電性、柔軟性、伸縮耐久性の全てを満足しやすくなる。例えば、圧電センサを、エラストマーおよび圧電粒子を含む圧電層と、エラストマーおよび導電材を含む電極層と、を有する圧電素子を備え、該圧電粒子は、複数の圧電粒子が集合した集合体を含む構成にするとよい。当該構成によると、柔軟で高感度の圧電センサを実現することができる。

[0021] 複数の圧電粒子が集合した集合体としては、個々の粒子が静電力などにより凝集した凝集体、個々の粒子が化学結合した結合体などが挙げられる。個々の粒子が分離しにくく圧電粒子の連結構造を構築しやすいという観点から、後者の結合体为好適である。結合体の製造方法は特に限定されないが、例えば、単粒子からなる粉末を焼成した後、粉砕して製造することができる。凝集体と結合体との違いは、次のようにして分析することができる。まず、圧電層を加熱してエラストマー成分を取り除く。次に、残った圧電粒子を良溶媒に分散させて、超音波処理する。その結果、個々の粒子に分離したら凝

集体、分離しなければ結合体と判断する。ここで、良溶媒とは、圧電粒子を分散させた場合に沈降しにくい極性溶媒をいう。具体的には、S P 値（溶解度パラメータ）が8以上13以下であり、かつエラストマーを溶解できる溶剤であればよい。例えば、2-メトキシエタノールが挙げられる。

[0022] 複数の圧電粒子が集合した集合体は、個々の圧電粒子の平均粒子径の2倍より大きい直径を有する粒子として定義することができる。ここで、集合体の直径（ d_2 ）としては、レーザー回折・散乱式の粒子径分布測定装置において測定したメディアン径を採用する。圧電粒子の平均粒子径（ d_1 ）としては、集合体の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を撮影し、偏りがないよう任意に選出された100個以上の圧電粒子の最大径の平均値を採用する。そして、 $2d_1 < d_2$ を満たすものが集合体である。

[0023] 圧電粒子を表面処理するなどして、エラストマーと圧電粒子とを化学結合させてもよい。圧電粒子を表面処理する方法としては、エラストマーポリマーと反応可能な官能基を有する表面処理剤を圧電粒子に予め反応させておき、当該圧電粒子をエラストマーポリマーと混合する方法や、圧電粒子の表面を酸、アルカリまたは亜臨界水で溶解して水酸基を生成させた後、水酸基と反応可能な官能基を有するエラストマーポリマーと混合する方法などが挙げられる。圧電粒子がエラストマーに化学結合していると、伸縮を繰り返しても圧電粒子が位置ずれしにくい。また、エラストマーから圧電粒子が剥離しにくいため、物性や出力の初期値からの変動が少なくなる。このため、出力が安定すると共に、圧電層の耐へたり性が向上する。また、圧電層の破断伸びが大きくなるため、伸長時に局所破壊などによる圧電性能の低下を抑制することができる。その結果、伸長した状態においても高い圧電性能を維持することができる。

[0024] 圧電粒子の配合量は、圧電層、ひいては圧電素子の柔軟性と、圧電層の圧電性能と、を考量して決定すればよい。圧電粒子の配合量が多くなると、圧電層の圧電性能は向上するが柔軟性は低下する。したがって、使用するエラストマーと圧電粒子との組み合わせにおいて、所望の柔軟性を実現できるよ

う、圧電粒子の配合量を調整することが望ましい。

[0025] 圧電層は、エラストマーおよび圧電粒子に加えて、圧電粒子よりも比誘電率が小さい補強粒子を含んでいてもよい。補強粒子の比誘電率は、圧電粒子の比誘電率よりも小さいことを条件として、例えば100以下、さらには30以下であることが望ましい。

[0026] 比誘電率が大きい圧電粒子が連結した構造は、外力が圧電粒子に伝わりやすいため、前述した式(a)の圧電歪み定数の向上が期待できる。しかしながら、比誘電率が大きい圧電粒子が連結することで、圧電層全体としての誘電率が上昇してしまう。これに対して、圧電層に圧電粒子と補強粒子との両方が含まれる場合、比誘電率が大きい圧電粒子同士の繋がりが、それよりも比誘電率が小さい補強粒子の介在により分断される。これにより、圧電層全体としての誘電率の上昇を抑制することができる。一方、補強粒子と圧電粒子とにより粒子の連結構造は維持されているため、圧電歪み定数を維持することができる。すなわち、圧電層に補強粒子が含まれる場合には、圧電歪み定数を維持したまま、圧電粒子のみが含まれる場合よりも圧電層全体の誘電率を小さくすることができる。よって、前述した式(a)により、大きな起電界を得ることができる。

[0027] 補強粒子としては、電気抵抗が大きい粒子が望ましい。補強粒子の電気抵抗が大きいと、圧電層の絶縁破壊強度が大きくなる。これにより、後述する圧電層の分極処理において、高い電界を印加して処理時間を短くすることができる。加えて、分極処理中に破壊する圧電素子の数を減らすことができるため、生産性が向上する。

[0028] また、補強粒子は、エラストマーに化学結合していることが望ましい。この場合、エラストマー中に補強粒子のネットワークが形成されるため、架橋剤、添加剤、空気中の水分などがイオン化した不純物イオンが動きにくくなり、圧電層の電気抵抗が増加する。補強粒子とエラストマーとの化学結合は、例えば、補強粒子を表面処理するなどして実現することができる。表面処理の方法としては、エラストマーポリマーと反応可能な官能基を有する表面

処理剤を補強粒子に予め反応させておき、当該補強粒子をエラストマーポリマーと混合する方法や、補強粒子の表面を酸、アルカリまたは亜臨界水で溶解して水酸基を生成させた後、水酸基と反応可能な官能基を有するエラストマーポリマーと混合する方法などが挙げられる。補強粒子がエラストマーに化学結合していると、伸縮を繰り返しても補強粒子が位置ずれしにくい。また、エラストマーから補強粒子が剥離しにくいいため、物性や出力の初期値からの変動が少なくなる。このため、出力が安定すると共に、圧電層の耐へたり性が向上する。また、圧電層の破断伸びが大きくなるため、伸長時に局所破壊などによる圧電性能の低下を抑制することができる。その結果、伸長した状態においても高い圧電性能を維持することができる。

[0029] 補強粒子の種類は特に限定されない。例えば、二酸化チタン、シリカ、チタン酸バリウムなどの酸化物、ゴム、樹脂などの粒子を用いることができる。但し、ゴム粒子などの比較的柔らかい粒子を含む場合には、加わった荷重が樹脂粒子にて減衰し、圧電粒子に伝わりにくくなるおそれがある。圧電粒子に力を伝達しやすくして、前述した式（a）における圧電層の圧電歪み定数を大きくし、起電界を大きくするという観点から、補強粒子としては、マトリックスのエラストマーよりも弾性率が大きい粒子を採用する方がよい。例えば、比誘電率が小さく、耐絶縁破壊性の向上効果が大きいなどの理由から、二酸化チタンなどの金属酸化物粒子が好適である。金属酸化物粒子の製造方法としては、結晶性が低く比誘電率が小さい粒子が得られるという理由から、ゾルゲル法が好適である。

[0030] 圧電層は、エラストマーポリマーに圧電粒子の粉末や架橋剤などを加えた組成物を、所定の条件下で硬化させて製造される。その後、圧電層には分極処理が施される。すなわち、圧電層に電圧を印加して、圧電粒子の分極方向を所定の方向に揃える。

[0031] 本発明者が検討したところ、薄膜状の圧電素子においては、圧電層の引張方向に垂直な断面積が小さい方が、加えられた荷重に対する感度が大きいことが確認された。よって、圧電層は薄い方が望ましい。例えば、圧電層の厚

さは $200\mu\text{m}$ 以下、さらには $100\mu\text{m}$ 以下が望ましい。一方、薄過ぎると分極処理時に絶縁破壊しやすくなる。このため、圧電層の厚さは、 $10\mu\text{m}$ 以上、さらには $20\mu\text{m}$ 以上が望ましい。

[0032] <電極層>

電極層を構成するエラストマーとしては、圧電層のエラストマーと同様に、架橋ゴムおよび熱可塑性エラストマーから選ばれる一種以上を用いればよい。弾性率が比較的小さく柔軟であり、圧電層に対する粘着性が良好なエラストマーとして、アクリルゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、ウレアゴム、フッ素ゴム、H-NBRなどが挙げられる。

[0033] 導電材の種類は、特に限定されない。例えば、銀、金、銅、ニッケル、ロジウム、パラジウム、クロム、チタン、白金、鉄、およびこれらの合金などからなる金属粒子、酸化亜鉛、酸化チタンなどからなる金属酸化物粒子、チタンカーボネートなどからなる金属炭化物粒子、銀、金、銅、白金、およびニッケルなどからなる金属ナノワイヤ、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト、およびグラフェンなどの導電性炭素材料の中から、適宜選択すればよい。また、銀被覆銅粒子など、金属で被覆された粒子を用いてもよい。導電材としては、これらの一種を単独で、あるいは二種以上を混合して用いることができる。なお、電極層は、その他の成分として、架橋剤、分散剤、補強材、可塑剤、老化防止剤、着色剤などを含んでもよい。

[0034] 電極層の体積抵抗率は、自然状態およびそれから一軸方向に 10% 伸長した状態に至るまでの伸長状態のいずれにおいても $100\Omega\cdot\text{cm}$ 以下である。 $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であるとより好適である。電極層の電気抵抗が大きいと、圧電層で発生した起電圧が電極層で降下してしまい、出力される電圧が小さくなる。すなわち、センサのS/N比が低下する。また、伸長により電気抵抗が大きく上昇する電極層を用いると、自然状態における出力と伸長状態における出力とが大きく異なり、荷重を正確に検出できないという問題が生じる。したがって、伸縮可能で伸長しても圧電性を維持できる柔軟な圧電層

と、伸縮可能で伸長しても導電性を維持できる柔軟な電極層とを組み合わせることにより、伸長された状態でも使用可能な圧電素子を実現することができる。

[0035] 導電材の配合量は、電極層が所望の体積抵抗率を実現できるよう、適宜決定すればよい。導電材の配合量が多くなると、電極層の体積抵抗率を小さくすることができるが柔軟性は低下する。例えば、導電材としてケッチェンブラック（登録商標）を使用した場合、エラストマー１００質量部に対して、導電材の配合量を５質量部以上５０質量部以下にすることが望ましい。

[0036] <圧電素子>

圧電素子は、圧電層と電極層とが積層されてなる。例えば、一对の電極層を、圧電層中の圧電粒子の分極方向に離間して配置すればよい。圧電粒子が圧電層の厚さ方向に分極している場合には、一对の電極層を、圧電層の厚さ方向の二面に一つずつ配置すればよい。圧電粒子が圧電層の厚さ方向に交差する面方向に分極している場合には、一对の電極層を、圧電層の厚さ方向に交差する一面上に離間して配置すればよい。電極層は、圧電層の表面全体に形成してもよく、一部のみに形成してもよい。

[0037] 圧電素子の破断伸びは、１０％以上である。３０％以上であるとより好適である。本明細書において、破断伸びは、ＪＩＳ Ｋ６２５１：２０１０に規定される引張試験により測定される切断時伸びの値である。引張試験は、ダンベル状５号形の試験片を用い、引張速度を１００ｍｍ／ｍｉｎとして行うものとする。

[0038] 圧電素子の弾性率は、１０ＭＰａ以上５００ＭＰａ以下であることが望ましい。本明細書において、弾性率は、ＪＩＳ Ｋ７１２７：１９９９に規定される引張試験により得られる応力－伸び曲線から算出した値である。引張試験は、試験片タイプ２の試験片を用い、引張速度を１００ｍｍ／ｍｉｎとして行うものとする。

[0039] 圧電素子は、一軸方向に１０％伸長した状態において、次式（１）を満たすことが望ましい。次式（１）は、柔軟性、および伸長時においても使用で

きるか否かを示す指標である。すなわち、次式（１）を満たす圧電素子は、柔軟であり、伸長時においても変形により起電圧を生じさせることができる。一方、次式（１）を満たさない場合には、伸長した際の起電圧の変化が大きく、正確なセンシングが難しくなる。

$$0.5 < V_2 / V_1 \quad \dots (1)$$

[式（１）中、 V_1 は自然状態における圧電素子の起電圧（ V ）、 V_2 は一軸方向に１０％伸長した状態における圧電素子の起電圧（ V ）。]

自然状態における起電圧 V_1 は、次のようにして測定すればよい。まず、圧電素子を伸長しない自然状態で高分子計器（株）製の反発弾性試験機に設置する。次に、懸垂長さ２０００ｍｍにて吊り下げられた直径１４ｍｍ、質量３００ｇの鋼球を、振り幅（水平方向における試験片からの距離）１５ｍｍにて振り子運動させて圧電素子に衝突させる。そして、衝突時に生じる起電圧のピーク値をオシロスコープ（テクトロニクス社製「TPS2012B」）で測定する。これを五回繰り返して、起電圧のピーク値の五回の平均値を自然状態の起電圧 V_1 とする。また、圧電素子を一軸方向に１０％伸長した状態で反発弾性試験機（同上）に設置して、上記同様の方法にて測定された起電圧のピーク値の五回の平均値を、伸長状態の起電圧 V_2 とすればよい。

[0040] 圧電素子は、圧電層、電極層に加えて保護層を有してもよい。保護層は、圧電層および電極層のうち、少なくとも電極層に積層されるように配置すればよい。例えば、圧電層と電極層との積層体の積層方向外側の一方または両方に、保護層を配置すればよい。また、一对の電極層間に圧電層が介装されたユニットを複数積層する場合には、積層方向に隣接する電極層間に保護層を配置してもよい。

[0041] 保護層は、圧電層および電極層と共に伸縮可能であることが望ましい。保護層にも、架橋ゴムおよび熱可塑性エラストマーから選ばれる一種以上を用いることが望ましい。エラストマー製の保護層を配置することにより、圧電素子の絶縁性を確保し、外部からの機械的応力による圧電素子の破壊を抑制

することができる。また、後述するように、保護層が伸長することにより圧電層の歪みを増加させて、センサの感度を向上させることができる。

[0042] 弾性率が比較的小さく柔軟であり、電極層に対する粘着性が良好なエラストマーとして、天然ゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム、ウレアゴム、フッ素ゴム、NBRなどが挙げられる。繰り返し使用した場合にセンサの感度の変化を小さくするためには、保護層は耐へたり性に優れることが望ましい。また、保護層は、外部の機械的応力から圧電素子を保護する役割を果たすため、摩耗耐久性や引き裂き耐久性に優れることが望ましい。また、伸長時に保護層が破断して圧電素子が破壊することを防ぐため、保護層の破断伸びは圧電層の破断伸びよりも大きいことが望ましい。

[0043] 例えば、圧電素子の積層方向に力を加えた場合（圧電素子を圧縮した場合）、保護層が面方向に伸長することにより、圧電層にせん断力が作用する。これにより、圧電層には、積層方向の押圧力に加えて面方向の引張力が加わることになり、圧電層の歪みが増大する。その結果、圧電層で発生する電荷量が増大し、センサの感度が向上する。保護層による感度向上効果は、保護層の引張方向における弾性率が小さい程顕著である。保護層の弾性率は、保護層に隣接し一对の電極層とその間に介装される圧電層からなる一組の積層体の合成弾性率よりも小さいことが望ましい。ここで、一組の積層体の合成弾性率とは、圧電層の弾性率と一对の電極層の弾性率との和である。

[0044] 弾性率は、縦軸に応力、横軸に伸び（歪み）をとった応力－伸び（歪み）曲線の傾きとして得ることができる。しかし、弾性体の場合には、歪みの増加に伴い傾きが変化するため、どこの歪み領域で傾きを求めるかにより弾性率の値が異なる。従来 of PZT に代表される圧電セラミックスや、PVDF、ポリ乳酸に代表される圧電樹脂は、伸長率が極小さい領域でしか使用することができないため、歪み量が極小さい領域の弾性率を考慮すればよい。しかしながら、本発明の圧電センサは、柔軟で伸縮可能であるため、伸長率が大きい（歪みが大きい）領域における弾性率をも考慮して設計する必要がある。

る。

[0045] 例えば、保護層は伸長率が25%以下の領域で弾性変形可能であり、同領域における保護層の弾性率は、50MPaより小さいことが望ましい。これを式に示すと次式(α)になる。伸長率が25%以下の領域における保護層の弾性率は、20MPaより小さく、さらには10MPaより小さいとより好適である。

[数1]

$$\frac{\sigma_{a-b}}{\gamma_{a-b}} < 50 \text{ MPa} \quad \dots (\alpha)$$

a : 0~25%の任意の伸長率 [%]、 $a > b$

b : 0~25%の任意の伸長率 [%]

σ_{a-b} : 保護層の伸長率a%の引張応力－伸長率b%の引張応力 [Pa]

γ_{a-b} : 保護層の伸長率a%の引張歪み－伸長率b%の引張歪み [m/m]

[0046] また、保護層による感度向上効果は、保護層の引張方向における弾性率と、圧電層の引張方向における弾性率と、の差が小さい程顕著である。したがって、保護層と、一对の電極層とその間に介装される圧電層からなる一組の積層体と、は伸長率が25%以下の領域で弾性変形可能であり、さらに伸長率が10%以上25%以下の領域における保護層の弾性率と一組の積層体の合成弾性率とは、次式(β-1)を満たすことが望ましい。次式(β-2)を満たすとより好適である。保護層と一組の積層体とが式(β-1)または式(β-2)を満たす場合には、10%以上伸長された状態においてもセンサの感度を向上させることができる。

[数2]

$$\frac{\frac{\sigma_{a-b}}{\gamma_{a-b}}}{\frac{\sigma'_{a-b}}{\gamma'_{a-b}}} < 0.5 \quad \dots (\beta-1)$$

$$\frac{\frac{\sigma_{a-b}}{\gamma_{a-b}}}{\frac{\sigma'_{a-b}}{\gamma'_{a-b}}} < 0.3 \quad \dots (\beta-2)$$

a : 10~25%の任意の伸長率 [%]、 $a > b$

b : 10~25%の任意の伸長率 [%]

σ_{a-b} : 保護層の伸長率 a %の引張応力-伸長率 b %の引張応力 [Pa]

γ_{a-b} : 保護層の伸長率 a %の引張歪み-伸長率 b %の引張歪み [m/m]

σ'_{a-b} : 一組の積層体の伸長率 a %の引張応力-伸長率 b %の引張応力 [Pa]

γ'_{a-b} : 一組の積層体の伸長率 a %の引張歪み-伸長率 b %の引張歪み [m/m]

[0047] エラストマーのポアソン比は略0.5である。このため、保護層がエラストマーからなる場合には、厚さ方向に加えられた力がそのまま面方向の力として作用する。このため、保護層の厚さが大きいほど、圧電層の歪み増大効果が大きく、センサの感度向上効果が大きくなる。一方、保護層の厚さが大きくなると、圧電素子が大きくなる。このため、保護層の厚さは、設置場所や用途に応じて適宜設定すればよい。例えば、5 μ m以上5 mm以下にする
とよい。

[0048] <圧電センサ>

本発明の圧電センサの一実施形態を図面を用いて説明する。図1に、本実施形態の圧電センサの上面図を示す。図2に、図1の11-11断面図を示す。図1においては、保護層13aを透過して示す。図1、図2に示すように、圧電センサ1は、圧電素子10と、制御回路部30と、を備えている。圧電素子10は、圧電層11と、一对の電極層12a、12bと、一对の保

護層 13 a、13 b と、を備えている。圧電素子 10 の破断伸びは、50% である。

[0049] 圧電層 11 は、X-NBR とチタン酸バリウム粒子とを含んでいる。圧電層 11 は、正方形の薄膜状を呈している。圧電層 11 には分極処理が施されており、チタン酸バリウム粒子は、圧電層 11 の厚さ方向（上下方向）に分極している。電極層 12 a は、アクリルゴム、導電性カーボンブラック、およびカーボンナノチューブを含んでいる。電極層 12 a は、正方形の薄膜状を呈している。電極層 12 a は、圧電層 11 の上面に配置されている。電極層 12 a の右端には、配線 20 a が接続されている。電極層 12 b は、電極層 12 a と同じ材料からなり、正方形の薄膜状を呈している。電極層 12 b は、圧電層 11 の下面に配置されている。電極層 12 b の右端には、配線 20 b が接続されている。上方から見て、圧電層 11 および電極層 12 a、12 b の大きさは同じである。電極層 12 a、12 b の自然状態の体積抵抗率は $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、左右方向（一軸方向）に 10% 伸長した状態の体積抵抗率は $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ である。保護層 13 a は、シリコンゴム製であって、正方形の薄膜状を呈している。保護層 13 a は、圧電層 11 および電極層 12 a、12 b よりも大きく、上方から圧電層 11 および電極層 12 a、12 b を被覆している。保護層 13 b は、シリコンゴム製であって、正方形の薄膜状を呈している。保護層 13 b は、圧電層 11 および電極層 12 a、12 b よりも大きく、電極層 12 b の下面を被覆している。電極層 12 a と制御回路部 30 とは、配線 20 a により電氣的に接続されている。電極層 12 b と制御回路部 30 とは、配線 20 b により電氣的に接続されている。圧電素子 10 に荷重が加わると、圧電層 11 に電荷が発生する。発生した電荷は、制御回路部 30 にて電圧や電流の変化として検出される。これにより、加えられた荷重が検出される。

[0050] 本実施形態において、圧電素子 10 を構成する圧電層 11 および電極層 12 a、12 b のマトリックスは、いずれもエラストマーである。また、保護層 13 a、13 b もエラストマー製である。そして、圧電素子 10 の破断伸

びは10%以上である。したがって、圧電素子10は、柔軟で伸縮可能である。このため、圧電素子10を伸びたり曲がったりする被着体に配置しても、被着体の動きを阻害しにくい。また、被着体が複雑な形状を有する場合にも、その形状に沿うように圧電素子10を配置することができる。

[0051] 電極層12a、12bは、自然状態およびそれから一軸方向に10%伸長した状態に至るまでの伸長状態の体積抵抗率が $100\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。すなわち、電極層12a、12bは、自然状態において高い導電性を有するだけでなく、一軸方向に最大10%まで伸長した伸長状態においても電気抵抗の増加が小さく、高い導電性を有する。このため、伸長された状態においても、出力が低下しにくく、圧電層11に加わった荷重を正確に検出することができる。

[0052] このように、圧電センサ1によると、曲げ、伸び、圧縮などの変形を伴う被着体に配置して、被着体に変形していない状態においては勿論、変形時においても被着体に加わる荷重を検出することができる。すなわち、被着体の一次変形状態においてさらに二次変形した場合にも、被着体に加わった荷重を検出することができる。

[0053] 圧電センサ1は、静電容量型センサと比較して、センサの感度（S/N比）が高いため、小さな荷重を検出しやすい。また、荷重を電圧値や電流値で検出できるため、静電容量から荷重を検出する場合と比較して、回路構成を簡素化することができる。また、圧電素子10への通電が不要であるため、駆動のための電源も必要ない。ちなみに、圧電素子10の静電容量についても測定すれば、圧電センサ1に静電容量型センサとしての機能を付加することができる。例えば、静電容量の変化により面圧分布などの静荷重を検出し、電圧の変化により振動などの動荷重を検出することができる。

実施例

[0054] 次に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0055] <圧電層の製造>

[圧電層1～4]

まず、エラストマーとしてのカルボキシル基変性水素化ニトリルゴムポリマー（ランクセス社製「テルバン（登録商標）XT8889」）100質量部をアセチルアセトンに溶解して、ポリマー溶液を調製した。次に、調製したポリマー溶液に、圧電粒子としてのチタン酸バリウムの粉末（共立マテリアル（株）製「BT9DX-400」）を加えて混練した。ポリマー分100質量部に対するチタン酸バリウムの粉末の配合量は、後出の表1、表2に示すように、圧電層1では650質量部、圧電層2では480質量部、圧電層3では350質量部、圧電層4では800質量部とした。続いて、混練物を三本ロールに五回繰り返し通して、スラリーを得た。そして、得られたスラリーに、架橋剤のテトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタン5質量部を加えてエア攪拌機で混練した後、スラリーをバーコート法により基材上に塗布した。これを150℃で1時間加熱して、厚さ50 μ mの圧電層1～4を製造した。

[0056] [圧電層5]

エラストマーとしてポリウレタンポリマー（東ソー（株）製「N5139」）を用いた点、および架橋剤としてポリイソシアネート（東ソー（株）製「コロネート（登録商標）HX」）を2質量部用いた点以外は、圧電層2と同様にして圧電層5を製造した。

[0057] [圧電層6]

まず、エラストマーとしてのシリコンゴムポリマー（信越化学工業（株）製「KE-1935」）のA液とB液とを同じ質量で混合した混合液100質量部に、チタン酸バリウムの粉末（同上）を480質量部加えて混練した。次に、混練物を三本ロールに五回繰り返し通して、スラリーを得た。そして、得られたスラリーをバーコート法により基材上に塗布した。これを150℃で1時間加熱して、厚さ50 μ mの圧電層6を製造した。

[0058] [圧電層7]

圧電粒子としてチタン酸ジルコン酸鉛の粉末（林化学工業（株）製「PZT-ALT」）を1050質量部用いた点以外は、圧電層5と同様にして圧

電層 7 を製造した。

[0059] [圧電層 8]

圧電粒子としてニオブ酸カリウムの粉末（フルウチ化学（株）製「ピエゾファイン」）を 350 質量部用いた点以外は、圧電層 5 と同様にして圧電層 8 を製造した。

[0060] [圧電層 9～11]

圧電層 2 の製造に使用したスラリーに、架橋剤のテトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタン 5 質量部と補強粒子としての二酸化チタンゾルとを加えてエア攪拌機で混練した後、スラリーをバーコート法により基材上に塗布した。これを 150℃で 1 時間加熱して、厚さ 50 μm の圧電層 9～11 を製造した。スラリーのポリマー分 100 質量部に対する二酸化チタンゾルの配合量は、後出の表 2 に示すように、圧電層 9 では 1 質量部、圧電層 10 では 5 質量部、圧電層 11 では 20 質量部とした。

[0061] 二酸化チタンゾルは、次のようにして製造した。まず、有機金属化合物のテトラ *i*-プロポキシチタン 0.01 mol に、アセチルアセトン 0.02 mol を加えてキレート化した。次に、得られたキレート化物に、イソプロピルアルコール 0.083 mol と、メチルエチルケトン 0.139 mol と、水 0.08 mol と、を添加しながら攪拌し、添加終了後に 40℃に昇温してさらに 2 時間攪拌した。それから室温で一晩静置して、二酸化チタンゾルを得た。

[0062] [圧電層 12、13]

圧電層 2 の製造に使用したスラリーに、補強粒子が分散したスラリーを加え、さらに架橋剤のテトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタン 5 質量部を加えてエア攪拌機で混練した後、スラリーをバーコート法により基材上に塗布した。これを 150℃で 1 時間加熱して、厚さ 50 μm の圧電層 12、13 を製造した。スラリーのポリマー分 100 質量部に対する補強粒子が分散したスラリーの配合量は、後出の表 2 に示すように、圧電層 12 では 5 質量部、圧電層 13 では 20 質量部とした。

[0063] 補強粒子が分散したスラリーは、次のようにして製造した。まず、カルボキシル基変性水素化ニトリルゴムポリマー（同上）をアセチルアセトンに溶解して調製したポリマー溶液に、補強粒子としての二酸化チタンの粉末（アナターゼ型、和光純薬工業（株）、製品コード205-01715）を加えて混練した。次に、混練物を三本ロールに五回繰り返し通して、補強粒子が分散したスラリーを得た。

[0064] [圧電層14]

圧電粒子としてチタン酸バリウム粒子の結合体の粉末a（日本化学工業（株）製「BT-D-UP」）を480質量部用いた点以外は、圧電層1～4と同様にして圧電層14を製造した。

[0065] [圧電層15]

圧電粒子としてチタン酸バリウム粒子の結合体の粉末bを480質量部用いた点以外は、圧電層1～4と同様にして圧電層15を製造した。使用したチタン酸バリウム粒子の結合体の粉末bは、チタン酸バリウムの粉末（単粒子の粉末、日本化学工業（株）製「BT-UP2」）を1050℃で180分間焼成した後、ボールミルで粉砕して製造した。

[0066] 図7に、焼成前のチタン酸バリウムの粉末（単粒子）のSEM写真を示す。図8に、焼成および粉砕後のチタン酸バリウムの粉末b（結合体）のSEM写真を示す。図7、図8に示すように、焼成および粉砕することにより、複数のチタン酸バリウム粒子が集合してなる結合体が生成されていることが確認できる。

[0067] [圧電層a]

比較のため、PVDフ（クレハエラストマー（株）製）からなる厚さ40μmの圧電層を圧電層aとした。

[0068] [圧電層b]

比較のため、エポキシ樹脂にチタン酸バリウム粒子が分散されてなる圧電層を圧電層bとした。圧電層bは、次のように製造した。まず、ビスフェノールA（三菱化学（株）製「JER（登録商標）828」）100質量部に

、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂（昭和電工（株）製「BRG#558」4.8質量部を加えてポリマー溶液を調製した。次に、調製したポリマー溶液に、チタン酸バリウムの粉末（同上）を480質量部加えて混練した。続いて、混練物を三本ロールに五回繰返し通して、スラリーを得た。そして、得られたスラリーをバーコート法により基材上に塗布した。これを150℃で1時間加熱して、厚さ50μmの圧電層bを製造した。

[0069] <電極層の製造>

[電極層1]

まず、エラストマーとしてのエポキシ基含有アクリルゴムポリマー（日本ゼオン（株）製「Nipol（登録商標）AR42W」）100質量部を、ブチルセロソルブアセテートに溶解して、ポリマー溶液を調製した。次に、調製したポリマー溶液に、導電性カーボンブラック（ライオン（株）製「ケッチェンブラックEC600JD」）10質量部と、カーボンナノチューブ（昭和電工（株）製「VGCF（登録商標）」）16質量部と、分散剤としてのポリエステル酸アミドアミン塩12質量部と、を添加して、ビーズミルにて分散させて導電塗料を調製した。続いて、導電塗料を離型処理されたポリエチレンテレフタレート（PET）製のフィルム上にバーコート法により塗布した。これを150℃で1時間加熱して、厚さ20μmの電極層を製造した。

[0070] [電極層2]

カーボンナノチューブおよび分散剤を配合せずに導電塗料を調製した点以外は、電極層1と同様にして電極層2を製造した。

[0071] [電極層3]

導電性カーボンブラックを、ライオン（株）製「ケッチェンブラックEC600JD」から三菱化学（株）製「#3050B」に変更し、カーボンナノチューブおよび分散剤を配合せずに導電塗料を調製した点以外は、電極層1と同様にして電極層3を製造した。

[0072] [電極層4]

銀ペースト（藤倉化成（株）製「ドータイト（登録商標）D-362」）を、離型処理されたPETフィルム上にバーコート法により塗布した。これを150℃で1時間加熱して、厚さ20μmの電極層4を製造した。

[0073] <保護層の製造>

[保護層]

シリコンゴムポリマー（信越化学工業（株）製「KE1935」）のA液とB液とを同じ質量で混合し、真空脱泡して気泡を抜いた後、離型処理されたPETフィルム上にバーコート法により塗布した。これを150℃で1時間加熱して、厚さ10μmの保護層を製造した。

[0074] <圧電素子の製造>

製造した圧電層、電極層、保護層を適宜組み合わせて、次のようにして種々の圧電素子を製造した。まず、圧電層の厚さ方向の二面（上面および下面）に各々電極層を配置して、ラミネーター（フジプラ（株）製「LPD3223」）を用いて圧電層と電極層とを圧着した。次に、予めエキシマ処理を施した保護層を電極層に積層して、ラミネーター（同上）を用いて保護層と電極層とを圧着した。エキシマ処理には、浜松ホトニクス（株）製エキシマランプ光源「FLAT EXCIMER」を使用した。得られた保護層／電極層／圧電層／電極層／保護層からなる積層体の電極層に直流電源を接続し、圧電層に10V／μmの電界を1時間印加して、分極処理を行った。図9に、製造された圧電素子の上下方向断面図を示す。図9に示すように、圧電素子40は、上から順に保護層43a、電極層42a、圧電層41、電極層42b、保護層43bが積層されてなる。製造された圧電素子は、縦、横30mmの正形状の検出部を有する。

[0075] <圧電素子の評価>

表1および表2に、製造した圧電素子の構成、特性、および評価結果を示す。表1および表2中、ε（比誘電率）、体積抵抗率、弾性率、破断伸び、起電圧、伸縮耐久性の測定方法は、以下の通りである。

[0076] [エラストマーの比誘電率]

圧電粒子および補強粒子を配合せずに、ポリマーのみから製造した成形体を、サンプルホルダー（ソーラトロン社製、12962A型）に設置し、誘電率測定インターフェイス（同社製、1296型）および周波数応答アナライザー（同社製、1255B型）を併用して、比誘電率を測定した（周波数100Hz）。

[0077] [圧電粒子、補強粒子の比誘電率]

測定により比誘電率が既知となったエラストマーのポリマーに、圧電粒子または補強粒子を配合して複合体を製造した。この際、配合量が異なる種々の複合体を製造し、各々について、エラストマーの比誘電率を測定したのと同じ方法で比誘電率を測定した。そして、次式（b）により、配合した粒子の比誘電率を算出した。

$$\text{Log } \varepsilon = V_f \text{Log } \varepsilon_f + V_p \text{Log } \varepsilon_p \quad \cdots (b)$$

[ε : 複合体の比誘電率、 V_f : 粒子の体積比率（%）、 ε_f : 粒子の比誘電率、 V_p : エラストマーの体積比率（%）、 ε_p : エラストマーの比誘電率。]

[電極層の体積抵抗率]

(1) 自然状態の体積抵抗率

厚さ20 μ mの電極層を幅10mm、長さ40mmの短冊状に切り出して試験片とし、長さ方向に20mm離間する位置に標線を付けた。標線位置に銅箔製の端子を取り付けて、標線間の電気抵抗を測定した。測定された電気抵抗値と試験片の寸法とに基づいて、次式（c）により体積抵抗率を算出し、電極層の自然状態の体積抵抗率とした。

$$\text{体積抵抗率} (\Omega \cdot \text{cm}) = \text{電気抵抗値} (\Omega) \times \text{試験片の断面積} (\text{cm}^2) / \text{標線間距離} (\text{cm}) \quad \cdots (c)$$

(2) 伸長状態の体積抵抗率

引張試験機（（株）島津製作所製）を用いて、電極層の試験片を長さ方向に伸長した。試験片を10%伸長させた状態で、標線間の電気抵抗を測定し、先の式（c）により体積抵抗率を算出し、電極層の10%伸長時の体積抵

抗率とした。試験片を50%伸長させた場合についても同様に体積抵抗率を算出し、電極層の50%伸長時の体積抵抗率とした。伸長状態における試験片の断面積は、試験片のポアソン比を0.5と仮定して算出した。

[0078] [弾性率]

圧電素子についてJIS K 7127:1999に規定される引張試験を行い、得られた応力-伸び曲線から弾性率を算出した。引張試験は、試験片タイプ2の試験片を用い、引張速度を100mm/minとして行った。

[0079] [破断伸び]

圧電素子についてJIS K 6251:2010に規定される引張試験を行い、切断時伸びを算出した。引張試験は、ダンベル状5号形の試験片を用い、引張速度を100mm/minとして行った。

[0080] [起電圧]

JIS K 6255:2013に規定される振子式試験に類似する方法で起電圧を測定した。まず、圧電素子を自然状態で高分子計器(株)製の反発弾性試験機に設置した。次に、懸垂長さ2000mmにて吊り下げられた直径14mm、質量300gの鋼球を、振り幅(水平方向における試験片からの距離)15mmにて振り子運動させて圧電素子に衝突させた。そして、衝突時に生じる起電圧のピーク値をオシロスコープ(テクトロニクス社製「TPS2012B」)で測定した。これを五回繰り返して、起電圧のピーク値の五回の平均値を自然状態の起電圧V1とした。また、圧電素子を一軸方向に10%伸長した状態で反発弾性試験機(同上)に設置して、上記同様の方法にて測定された起電圧のピーク値の五回の平均値を、伸長状態の起電圧V2とした。

[0081] [伸縮耐久性]

圧電素子について伸縮試験を行い、試験前後における起電圧の変化により伸縮耐久性を評価した。伸縮試験においては、圧電素子を面方向の一方向に10%伸長した後復元させるというサイクルを1万回繰り返した。伸縮は、2サイクル/秒の速さで行った。そして、前述した自然状態の起電圧の測定

方法により、試験前後の圧電素子の起電圧を測定し、次式（d）により、初期の起電圧に対する変化率を算出した。

$$\text{起電圧の変化率（\%）} = V1 / V3 \times 100 \quad \cdots (d)$$

[V1：初期（自然状態）の起電圧（V）、V3：伸縮試験後の起電圧（V）。]

[表1]

圧電素子									
実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8		
圧電層1	圧電層2	圧電層2	圧電層3	圧電層5	圧電層6	圧電層7	圧電層8		
エラストマ	XH-NBR (ε:12)	100	100	100	-	-	-	-	-
	ポリウレタンゴム (ε:8)	-	-	-	100	-	100	100	100
	シリコーンゴム (ε:2)	-	-	-	-	100	-	-	-
	エポキシ樹脂 (ε:3)	-	-	-	-	-	-	-	-
圧電層	チタン酸バリウム (ε:700)	650	480	480	350	480	480	-	-
	チタン酸ジルコン酸鉛 (ε:600)	-	-	-	-	-	1050	-	-
	ニオブ酸カリウム (ε:300)	-	-	-	-	-	-	350	350
	チタン酸バリウムの結合体a (ε:700)	-	-	-	-	-	-	-	-
圧電層	チタン酸バリウムの結合体b (ε:700)	-	-	-	-	-	-	-	-
	二酸化チタン(ゾルゲル法、ε:10)	-	-	-	-	-	-	-	-
	二酸化チタン(アナーゼ型、ε:80)	-	-	-	-	-	-	-	-
	電極層	電極層1	電極層2	電極層1	電極層1	電極層1	電極層1	電極層1	電極層1
圧電層	体積抵抗率 [Ω・cm]	0.2	3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	10%伸長時の体積抵抗率 [Ω・cm]	0.1	3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	50%伸長時の体積抵抗率 [Ω・cm]	1	5	1	1	1	1	1	1
	弾性率 [MPa]	195	115	120	70	480	200	410	360
圧電素子の特性	破断伸び [%]	50	80	80	120	60	40	70	80
	自然状態の起電圧V1 [V]	2.0	1.5	1.5	0.9	2.5	2.6	3.1	1.8
	10%伸長状態の起電圧V2 [V]	1.4	1.3	1.3	0.8	1.9	1.8	2.2	1.3
	V2/V1	0.70	0.87	0.87	0.89	0.76	0.69	0.71	0.72
圧電素子の特性	伸縮耐久性 (起電圧の変化率) [%]	111	110	108	107	128	145	128	134
	被着体に対する追従性	○	○	○	○	○	○	○	○

[表2]

圧電素子													
実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5		
圧電層9	圧電層10	圧電層11	圧電層12	圧電層13	圧電層14	圧電層15	圧電層a	圧電層4	圧電層2	圧電層2	圧電層b		
XH-NBR (ε:12)	100	100	100	100	100	100	PVDF	100	100	100	-		
ポリウレタンゴム (ε:8)	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-		
シリコーンゴム (ε:2)	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-		
エポキシ樹脂 (ε:3)	-	-	-	-	-	-		-	-	-	100		
チタン酸バリウム (ε:700)	480	480	480	480	-	-		800	480	480	480		
チタン酸ジルコン酸鉛 (ε:600)	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-		
ニオブ酸カリウム (ε:300)	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-		
チタン酸バリウムの結合体a (ε:700)	-	-	-	-	480	-		-	-	-	-		
チタン酸バリウムの結合体b (ε:700)	-	-	-	-	-	480		-	-	-	-		
二酸化チタン(ゾルゲル法、ε:10)	1	5	20	-	-	-		-	-	-	-		
二酸化チタン(アナーゼ型、ε:80)	-	-	-	5	20	-	-	-	-	-			
電極層													
体積抵抗率 [Ω・cm]	電極層1	電極層1	電極層1	電極層1	電極層1	電極層1	電極層1	電極層1	電極層3	電極層4	電極層1		
10%伸長時の体積抵抗率 [Ω・cm]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	110	0.002	0.2		
50%伸長時の体積抵抗率 [Ω・cm]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	3200	>10 ⁸	0.1		
弾性率 [MPa]	1	1	1	1	1	1	1	1	>10 ⁸	>10 ⁸	1		
破断伸び [%]	130	150	160	125	130	62	38	1200	520	112	2200		
自然状態の起電圧V1 [V]	75	70	50	65	60	390	370	30	8	50	15		
10%伸長状態の起電圧V2 [V]	2.3	2.7	3.5	2.0	2.1	2.6	2.7	14	3.4	1.1	3.0		
V2/V1	2.2	2.6	3.4	1.8	2.0	2.3	2.4	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可		
伸縮耐久性 (起電圧の変化率) [%]	0.96	0.96	0.97	0.90	0.95	0.88	0.89	-	-	0.45	-		
被着体に対する追従性	105	106	105	105	108	104	104	-	-	4200	-		
	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	×		

[0082] まず、圧電層に補強粒子が含まれない実施例 1～8 の圧電素子について説明する。表 1 に示すように、実施例 1～8 の圧電素子によると、圧電素子の破断伸びは 40 % 以上であった。電極層の体積抵抗率は、自然状態および 10 % 伸長時で $3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、50 % 伸長時で $5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。これにより、実施例 1～8 の圧電素子を構成する電極層は、自然状態およびそれから一軸方向に 10 % 伸長した状態に至るまでの伸長状態の体積抵抗率が $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下という条件を満足すると判断できる。また、実施例 1～8 の圧電素子における V_2 / V_1 の値は 0.5 % より大きく、前述した式 (1) の条件を満足している。また、伸縮を繰り返した後の起電圧の変化率も 150 % 以下であり、伸縮を繰り返した後でも起電圧の変化が小さく、伸縮耐久性に優れることが確認された。また、圧電素子の弾性率が大きいと、被着体の動きを阻害するおそれがある。この点、実施例 1～8 の圧電素子の弾性率は 500 MPa 以下である。よって、表 1 に○印で示すように、実施例 1～8 の圧電素子は、被着体に対する追従性が良好であり、被着体の動きを阻害しにくいことが確認された。

[0083] これに対して、P V D F 製の圧電層を有する比較例 1 の圧電素子、およびエポキシ樹脂をマトリックスとする圧電層を有する比較例 5 の圧電素子においては、表 2 に示すように弾性率が大きく、伸長させた後に元の形状に復元しなかった。このため、伸長状態の起電圧を測定することができず、伸縮耐久性を評価するに至らなかった。また、比較例 2 の圧電素子においては、圧電粒子の配合量が多いため、圧電素子の弾性率が大きくなり、破断伸びも 10 % 未満であった。このため、伸長状態の起電圧を測定することができず、伸縮耐久性を評価するに至らなかった。また、比較例 3 の圧電素子においては、伸長時に電極層の体積抵抗率が大幅に増加したため、起電圧が大幅に低下した。また、銀ペースト製の電極層を有する比較例 4 の圧電素子においては、伸長時に電極層の体積抵抗率が大幅に増加して絶縁状態になったため、伸長状態の起電圧を測定することができず、伸縮耐久性を評価するに至らなかった。

[0084] 次に、圧電層に補強粒子が含まれる実施例 9～13 の圧電素子について説明する。表 2 に示すように、実施例 9～13 の圧電素子の構成は、圧電層に補強粒子が配合されている点を除いて、実施例 3 の圧電素子の構成と同じである。したがって、実施例 9～13 の圧電素子は、実施例 3 の圧電素子と同様に、伸縮を繰り返した後でも起電圧の変化が小さく、伸縮耐久性に優れる。また、実施例 9～13 の圧電素子においては、実施例 3 の圧電素子と比較して、自然状態における起電圧が大きくなった。これは、補強粒子を配合したことによる大きな効果である。また、補強粒子は表面に水酸基を有し、エラストマーに化学結合している。このため、伸縮を繰り返した後の起電圧の変化率がより小さくなった。

[0085] 次に、圧電粒子として個々の粒子が化学結合した結合体を用いた実施例 14、15 の圧電素子について説明する。表 1、2 に示すように、実施例 14、15 の圧電素子の構成は、使用した圧電粒子が異なる点を除いて、実施例 3 の圧電素子の構成と同じである。実施例 14、15 の圧電素子によると、チタン酸バリウム粒子（単粒子）を用いた実施例 3 の圧電素子と比較して、弾性率が小さく、破断伸びが大きくなった。一方、実施例 14、15 の圧電素子の起電圧は、実施例 3 の圧電素子のそれよりも大きくなった。そして、実施例 14、15 の圧電素子の伸縮耐久性は、実施例 3 の圧電素子のそれと同等レベルであった。このように、実施例 14、15 の圧電素子によると、高い圧電性を確保しつつ柔軟性を大幅に向上させることができた。これは、圧電粒子の集合体を用いると、圧電粒子同士の連結構造が形成されやすくなるため、圧電粒子の配合量を増加させなくても高い圧電性が得られるためである。

[0086] 図 10 に、チタン酸バリウム粒子の体積割合と発生電界との関係を示す。図 10 に示すように、圧電層 14 で使用した結合体の場合、圧電層 1 で使用した単粒子と比較して、低充填率でも大きな電界が発生することがわかる。同様に、圧電層 15 で使用した結合体の場合、焼成前の単粒子と比較して、低充填率でも大きな電界が発生することがわかる。

[0087] 一例として、実施例2の圧電素子に振動を加えた場合に発生する起電圧のグラフを示す。図3は、圧電素子を面方向の一方向に1%伸長した状態で厚さ方向に振動を加えた場合の起電圧のグラフである。図4は、圧電素子を面方向の一方向に10%伸長した状態で厚さ方向に振動を加えた場合の起電圧のグラフである。図3、図4中、起電圧は太線で、荷重は細線で示されている。圧電素子には、(有)旭製作所製の疲労耐久試験機「APC-1000」を用いて、荷重 $p-p$ が1.7Nのサイン波状の振動を加えた。

[0088] 図3、図4に示すように、圧電素子は、伸長された状態においても圧電性能を維持しており、加えられた荷重を検出できることがわかる。

[0089] <圧電素子における保護層の検討>

保護層の種類、厚さを変更して圧電素子を製造し、自然状態および伸長状態の起電圧を測定した。圧電素子の構成は保護層/電極層/圧電層/電極層/保護層であり、製造方法は上述した通りである。保護層としては、次の三種類を使用した。

[0090] [保護層1]

シリコーンゴムポリマー（信越化学工業（株）製「KE2004-5」）のA液とB液とを同じ質量で混合し、真空脱泡して気泡を抜いた後、離型処理されたPETフィルム上にバーコート法により塗布した。これを150℃で1時間加熱して、厚さ1mmの保護層1を製造した。

[0091] [保護層2]

シリコーンゴムポリマー（信越化学工業（株）製「KE1935」）のA液とB液とを同じ質量で混合し、真空脱泡して気泡を抜いた後、離型処理されたPETフィルム上にバーコート法により塗布した。これを150℃で1時間加熱して、厚さ1mmの保護層2を製造した。なお、保護層2は、上述した実施例1～15の圧電素子に使用した保護層の厚さ違いである。

[0092] [保護層3]

市販のNBRシート（商品コード「07-012-02-04」、厚さ2mm）を使用した。

[0093] 表 3 に、圧電素子の構成、積層体の合成弾性率、保護層の弾性率および破断伸び、圧電素子の起電圧の測定結果を示す。弾性率、破断伸び、起電圧の測定は、上述した方法に準じて行った。積層体の合成弾性率は、圧電層の弾性率と電極層の弾性率とを別々に求め、それらを足し算した値である。20%伸長状態の起電圧は、圧電素子を一軸方向に20%伸長した状態で反発弾性試験機（同上）に設置して測定された起電圧のピーク値の五回の平均値である。

[表3]

		実施例16	実施例17	実施例18	参考例	比較例6
圧電素子	圧電層	圧電層15	圧電層15	圧電層15	圧電層15	圧電層a(PVDF)
	電極層	電極層1	電極層1	電極層1	電極層1	電極層1
	保護層	なし	保護層1	保護層2	保護層3	保護層1
積層体 (電極層/圧電層/電極層) の合成弾性率 σ'/γ' [MPa]	a=5%, b=0%	-	38	38	38	1200
	a=15%, b=10%	-	16	16	16	1100
	a=25%, b=20%	-	9	9	9	950
	a=5%, b=0%	-	0.4	2.5	25	0.4
保護層の弾性率 σ/γ [MPa]	a=15%, b=10%	-	0.2	2.5	15	0.2
	a=25%, b=20%	-	0.2	2	10	0.2
	a=5%, b=0%	-	0.01	0.07	0.66	0.0003
式 $(\beta-1)$ 、 $(\beta-2)$ の左辺 $(\sigma/\gamma)/(\sigma'/\gamma')$	a=15%, b=10%	-	0.01	0.16	0.94	弾性領域外
	a=25%, b=20%	-	0.02	0.22	1.11	弾性領域外
保護層の破断伸び [%]		-	320	400	450	320
圧電素子の特性	自然状態の起電圧V1[V]	2.5	9.8	3.6	2.6	32
	10%伸長状態の起電圧V2[V]	2.2	9.0	3.3	2.4	測定不可
	25%伸長状態の起電圧[V]	1.9	7.2	2.8	2.2	測定不可

[0094] 表3に示すように、保護層1、2の弾性率は10MPaより小さく、保護層1、2は、上述した弾性率の式(α)を満たす。また、保護層1を有する実施例17の圧電素子、保護層2を有する実施例18の圧電素子は、いずれ

も式 ($\beta - 1$) および式 ($\beta - 2$) を満たす。したがって、実施例 17、18 の圧電素子においては、保護層を有さない実施例 16 の圧電素子よりも、起電圧が大きくなった。実施例 17、18 の圧電素子においては、保護層による圧電層の歪み増大効果が存分に発揮されていることがわかる。また、保護層の厚さが 1 mm の実施例 18 の圧電素子においては、保護層の厚さが $10\ \mu\text{m}$ の実施例 15 の圧電素子と比較して、起電圧が大きくなった。これは、保護層の厚さが大きい分だけ、圧電層の歪み増大効果が大きくなったためと考えられる。一方、参考例の圧電素子においては、保護層 3 は上述した弾性率の式 (α) を満たすものの、式 ($\beta - 1$) を満たさない。このため、参考例の圧電素子の起電圧は、保護層を有さない実施例 16 の圧電素子と同等レベルであった。また、P V D F 製の圧電層を有する比較例 6 の圧電素子においては、伸長率 10 % 以上になると積層体が弾性領域を超えてしまった。すなわち、比較例 6 の圧電素子は柔軟な保護層を有しているが、圧電層の柔軟性が乏しいため、大きく伸長する用途には使用できないことが確認された。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明の圧電センサは、伸びたり曲がったりする（伸縮や屈曲が繰り返される）被着体に適用することができるため、生体の自然な動きを妨げずに脈拍数や呼吸数などを計測するウェアラブルな生体情報センサなどとして好適である。また、未伸長状態に限らず伸ばした状態でも使用できる（計測可能である）ため、人やロボットにおいて伸縮が必要な関節部や、製造工程でセンサ設置面が伸びて戻る工程においても使用することができる。また、ロボット（産業用、コミュニケーション用を含む）、医療用、介護用、健康用、スポーツ機器、自動車などの圧力センサとして好適である。

[0096] 本発明の圧電センサは、特に人と触れ合うヒューマン－マシン－インターフェイス（H M I）としての応用に適している。例えば、マットレス、車椅子のシートなどに配置すれば、脈拍や位置、動きの情報を取得できる。また、スポーツ用品、例えばスポーツウエアなどの体に触れる（靴、グローブな

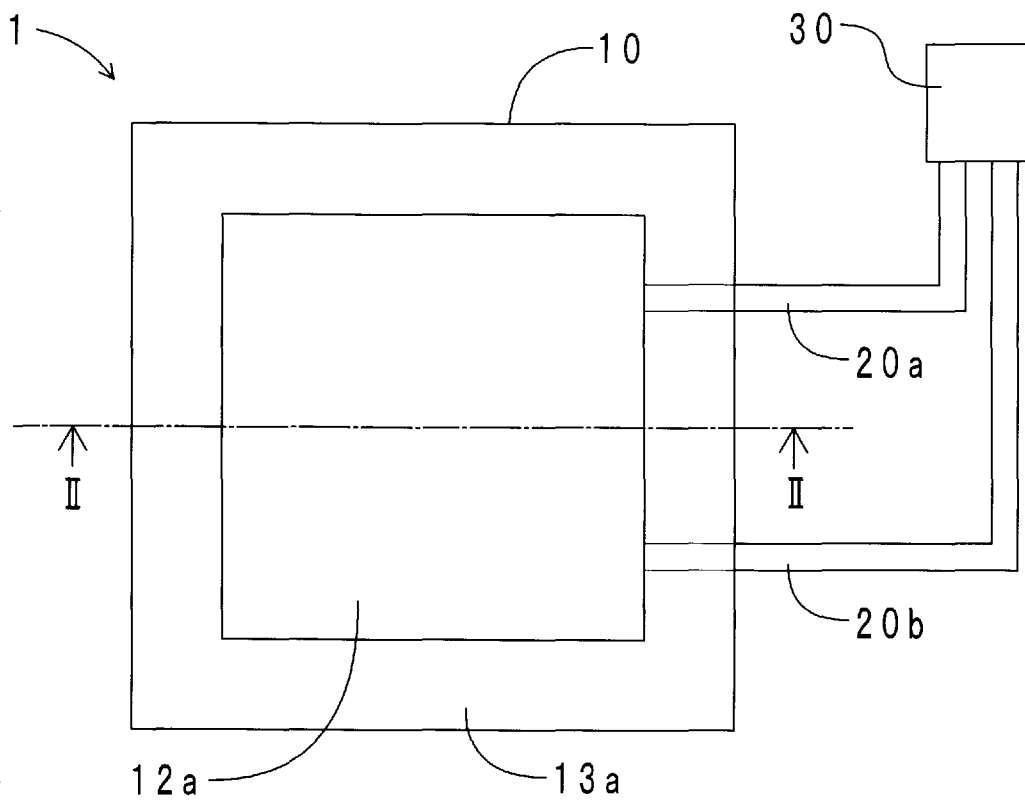
どのウェアラブルな) 用具や、ボール、バット、ラケット、各種防具、ウェイトトレーニング、走行機器などのスポーツ用具に配置して、当たった位置、その強さ、重さ(加速度)などを測定することにより、打感を損なわずにトレーニングの効果などを数値化することができる。勿論、スポーツ、医療に限らず、日常的な用品(衣服、帽子、眼鏡、靴、ベルト、マスク、ペンダントなど)に対しても同様に適用することができる。数値化したデータ、情報は、IOT(Internet of Things)機器に送って制御手段とすることができる。

請求の範囲

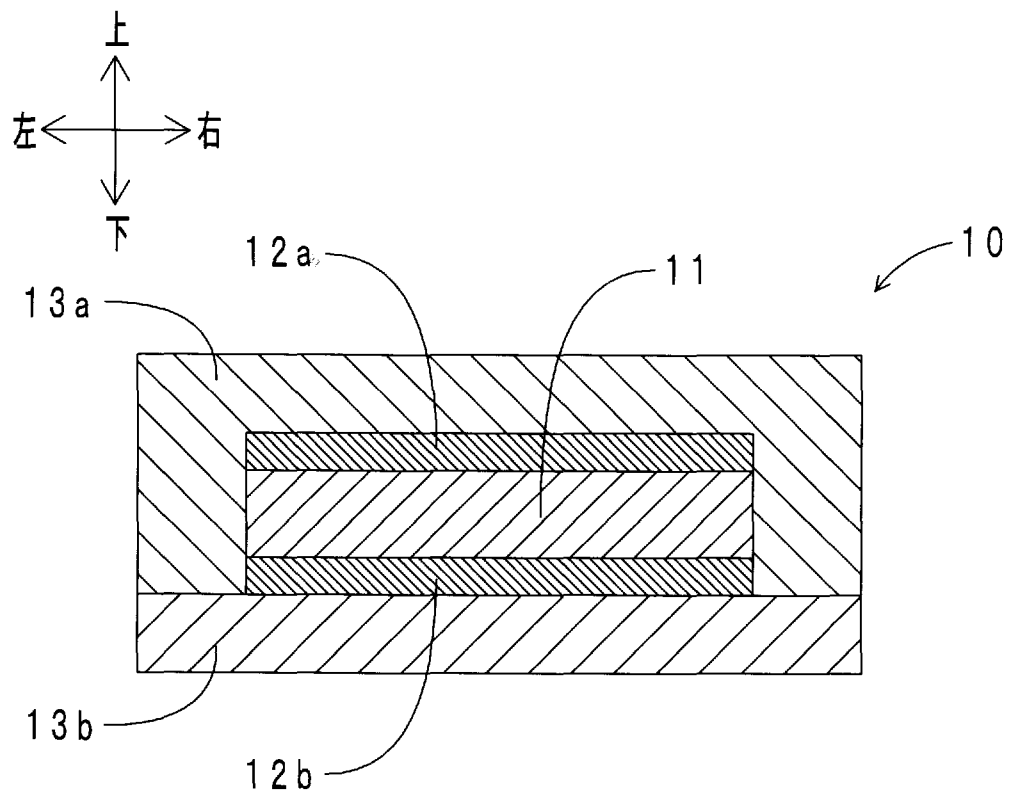
- [請求項1] エラストマーおよび圧電粒子を含む圧電層と、エラストマーおよび導電材を含む電極層と、を有する圧電素子を備え、
該圧電素子の破断伸びは10%以上であり、
該電極層は、自然状態およびそれから一軸方向に10%伸長した状態に至るまでの伸長状態の体積抵抗率が $100\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする圧電センサ。
- [請求項2] 前記圧電素子は、一軸方向に10%伸長した状態において、次式（1）を満たす請求項1に記載の圧電センサ。
$$0.5 < V_2 / V_1 \cdots (1)$$

[式（1）中、 V_1 は自然状態における圧電素子の起電圧（V）、 V_2 は一軸方向に10%伸長した状態における圧電素子の起電圧（V）。]
- [請求項3] 前記圧電素子は、前記圧電層および前記電極層のうち少なくとも該電極層に積層される保護層を有する請求項1または請求項2に記載の圧電センサ。
- [請求項4] 前記保護層の弾性率は、該保護層に隣接し一対の前記電極層とその間に介装される前記圧電層からなる一組の積層体の合成弾性率よりも小さい請求項3に記載の圧電センサ。
- [請求項5] 前記圧電粒子は、複数の圧電粒子が集合した集合体を含む請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の圧電センサ。
- [請求項6] 前記圧電層において、前記エラストマーと前記圧電粒子とは化学結合している請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の圧電センサ。
- [請求項7] 前記圧電粒子は、表面処理されている請求項6に記載の圧電センサ。
- [請求項8] 前記圧電層は、比誘電率が100以下の補強粒子を含む請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の圧電センサ。
- [請求項9] 前記補強粒子は、金属酸化物である請求項8に記載の圧電センサ。

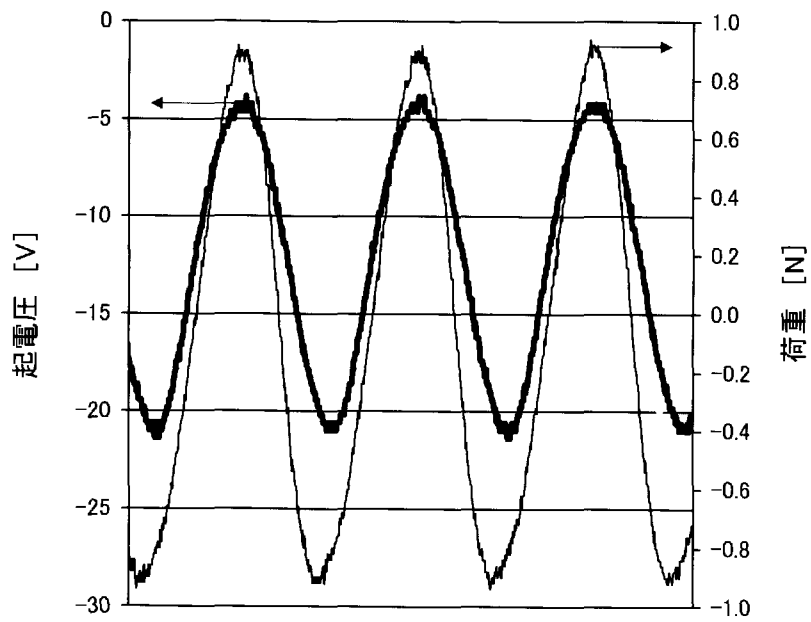
[図1]



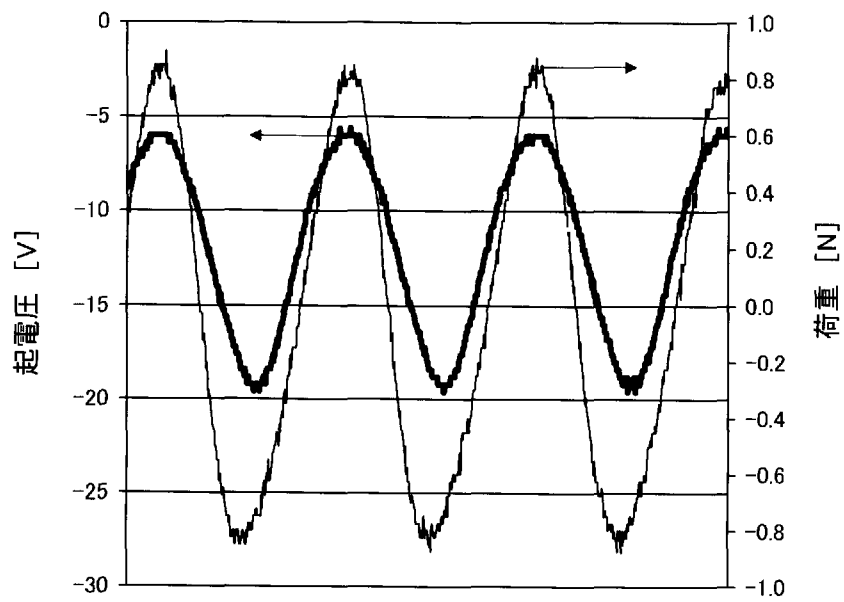
[図2]



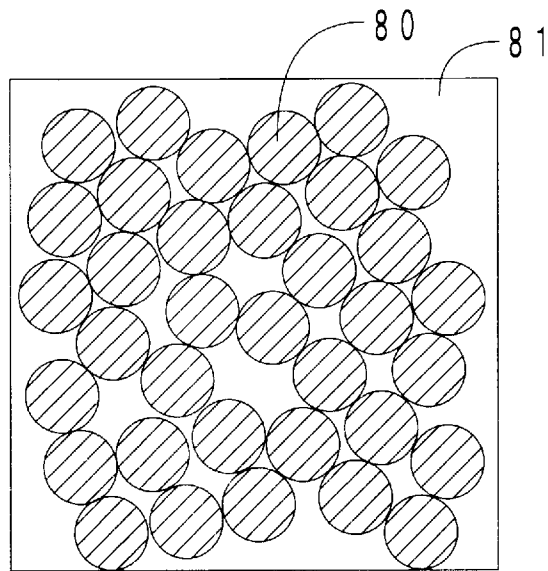
[図3]



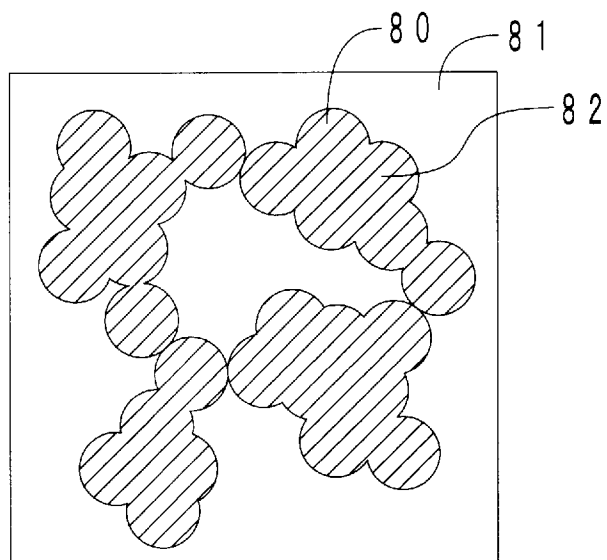
[図4]



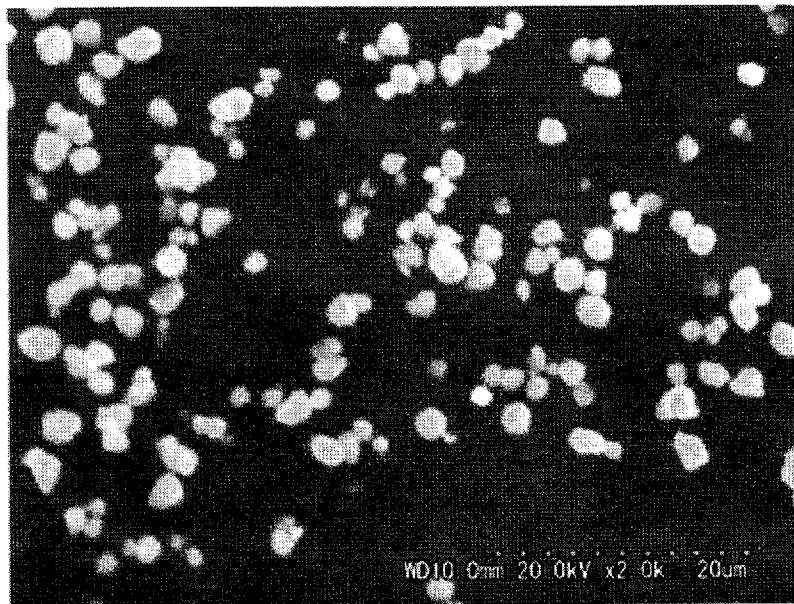
[図5]



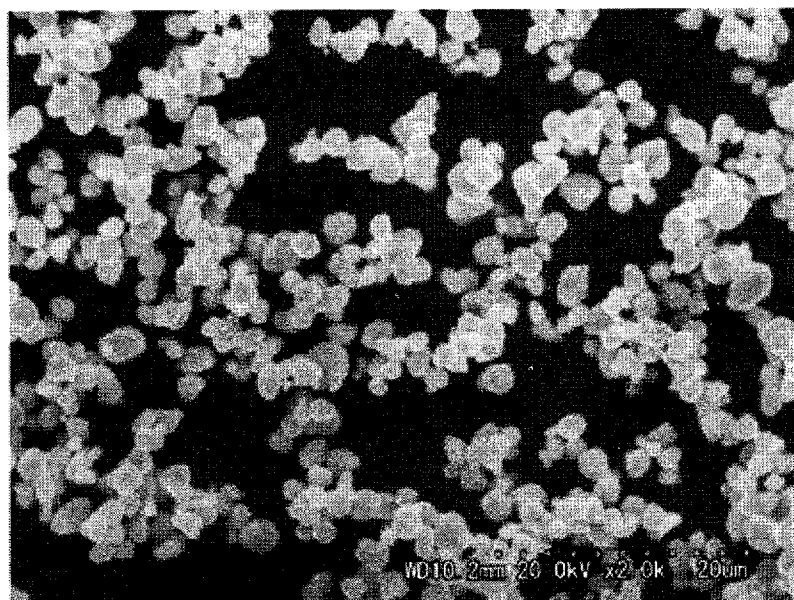
[図6]



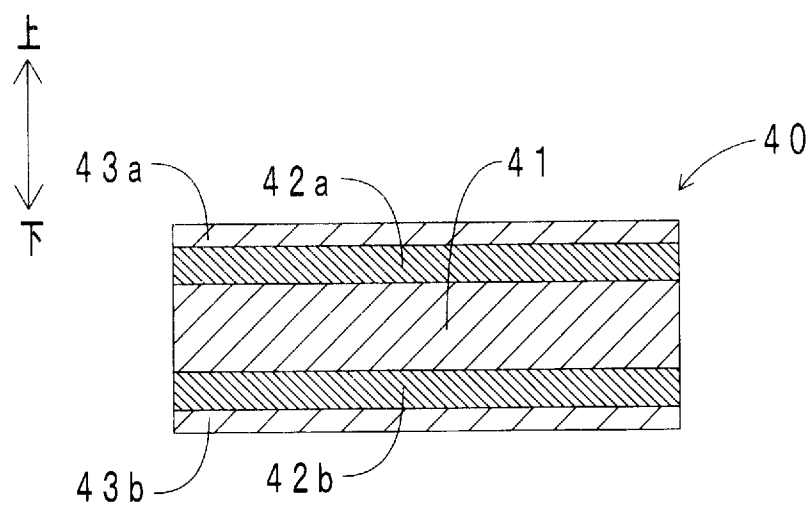
[図7]



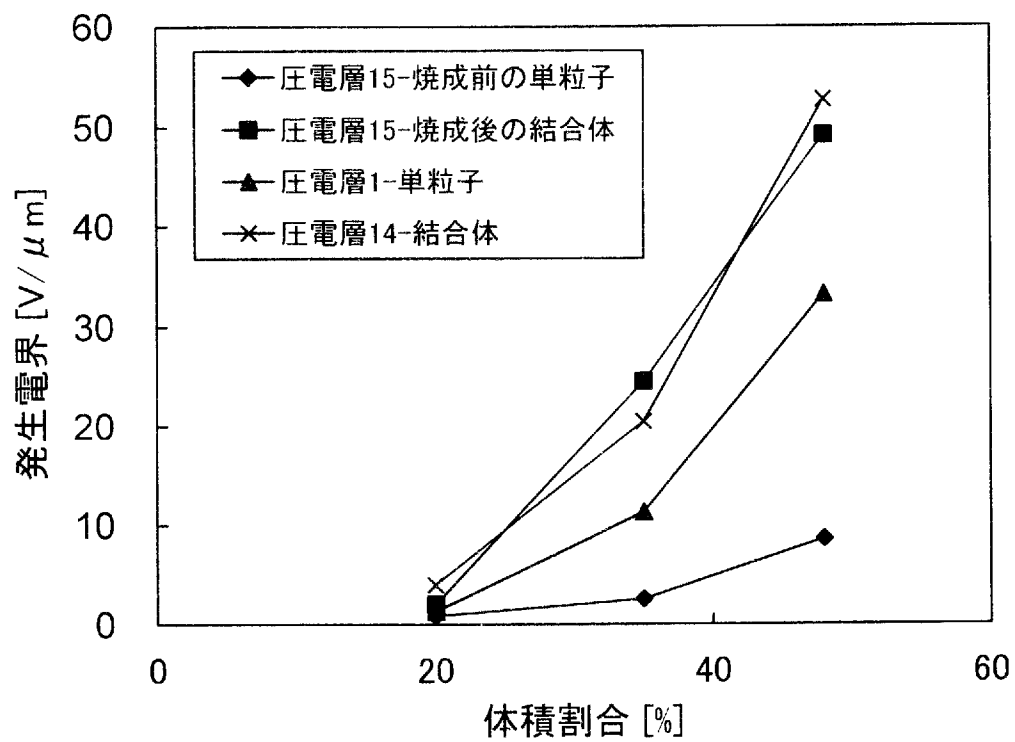
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062250

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L41/047(2006.01)i, G01L1/16(2006.01)i, H01L41/113(2006.01)i, H01L41/18(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)

H01L41/047, G01L1/16, H01L41/113, H01L41/18

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 2012-251896 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 20 December 2012 (20.12.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2011-83122 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 21 April 2011 (21.04.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2008-160045 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-9

☒ 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
29 June 2016 (29.06.16)

Date of mailing of the international search report
12 July 2016 (12.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062250

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014/0260653 A1 (BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY), 18 September 2014 (18.09.2014), entire text; all drawings & WO 2014/144532 A1 & EP 2973766 A1 & AU 2014229010 A1 & CA 2901848 A1 & CN 105190923 A & KR 10-2015-0131241 A	1-9
P,A	JP 2015-189776 A (Sumitomo Riko Co., Ltd.), 02 November 2015 (02.11.2015), entire text; all drawings & WO 2015/147167 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L41/047(2006.01)i, G01L1/16(2006.01)i, H01L41/113(2006.01)i, H01L41/18(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. H01L41/047, G01L1/16, H01L41/113, H01L41/18

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	JP 2012-251896 A（東海ゴム工業株式会社）2012.12.20, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2011-83122 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2011.04.21, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9

☒ 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

29.06.2016

国際調査報告の発送日

12.07.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

上田 智志

5 F

3664

電話番号 03-3581-1101 内線 3514

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
A	JP 2008-160045 A (松下電器産業株式会社) 2008. 07. 10, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
A	US 2014/0260653 A1 (BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY) 2014. 09. 18, 全文, 全図 & WO 2014/144532 A1 & EP 2973766 A1 & AU 2014229010 A1 & CA 2901848 A1 & CN 105190923 A & KR 10-2015-0131241 A	1-9
P, A	JP 2015-189776 A (住友理工株式会社) 2015. 11. 02, 全文, 全図 & WO 2015/147167 A1	1-9