



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 105960581 B

(45) 授权公告日 2022.04.08

(21) 申请号 201580007199.3

(22) 申请日 2015.02.05

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105960581 A

(43) 申请公布日 2016.09.21

(30) 优先权数据
2014-021488 2014.02.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2016.08.04

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/053287 2015.02.05

(87) PCT国际申请的公布数据
W02015/119211 JA 2015.08.13

(73) 专利权人 国立研究开发法人科学技术振兴
机构
地址 日本埼玉县

(72) 发明人 李诚远 染谷隆夫 关谷毅

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 王永红

(51) Int.Cl.
G01L 1/20 (2006.01)

(56) 对比文件
JP S57132033 A, 1982.08.16
JP 2006153471 A, 2006.06.15
CN 103208618 A, 2013.07.17
JP 2010537438 A, 2010.12.02
CN 102032964 A, 2011.04.27
CN 103063332 A, 2013.04.24
CN 1650377 A, 2005.08.03
JP 2012028051 A, 2012.02.09

审查员 魏轩

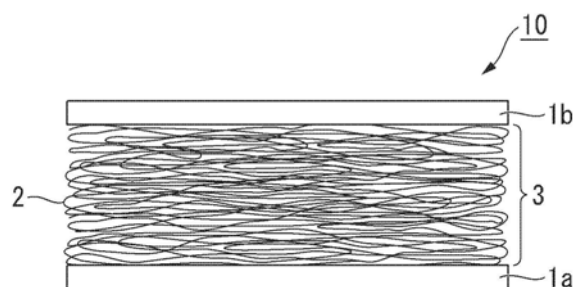
权利要求书3页 说明书18页 附图9页

(54) 发明名称

压力传感器用片、压力传感器及压力传感器
用片的制造方法

(57) 摘要

为了提供柔韧性高、更高灵敏度的极薄的压力传感器用片、压力传感器以及压力传感器用片的制造方法,本发明的压力传感器用片(10)的特征在于,其具备:第一电极片(1a)、第二电极片(1b)和棉状的压敏导电层(3),该压敏导电层(3)配置于上述第一电极片(1a)与上述第二电极片(1b)之间且是因被挤压而电阻值发生变化的导电性纤维(2)缠绕而成的,上述导电性纤维(2)在与两个电极片平行的方向取向并延伸,且在垂直的方向上层叠而被配置,在构成上述压敏导电层的上述导电性纤维彼此间还具有空隙部。



1. 一种压力传感器用片,其特征在于,具备第一电极片、第二电极片和棉状的压敏导电层,该压敏导电层配置在所述第一电极片与所述第二电极片之间且是因被挤压而电阻值发生变化的导电性纤维缠绕而成的,

所述导电性纤维在与两个电极片平行的方向上取向并延伸,且在与所述两个电极片垂直的方向上层叠而被配置,

在构成所述压敏导电层的所述导电性纤维彼此间还具有空隙部,

所述导电性纤维是在高分子材料中分散了导电性材料的导电性纤维,

所述导电性材料包含第一导电性材料及第二导电性材料,

所述第一导电性材料为线状的导电性材料,

所述第二导电性材料为粒子状的导电性材料,所述粒子状包括鳞片状,

所述导电性纤维中,所述第一导电性材料的质量比为0.5wt%~5wt%、所述第二导电性材料的质量比为5wt%~50wt%,

所述导电性纤维的直径为100nm~10 μ m,

所述压敏导电层的厚度为0.5 μ m~100 μ m,

所述压力传感器用片具有柔韧性。

2. 根据权利要求1所述的压力传感器用片,其特征在于,所述第一导电性材料为碳纳米管或碳纳米角,

所述第二导电性材料为石墨烯或炭黑。

3. 根据权利要求1所述的压力传感器用片,其特征在于,所述导电性纤维中,所述第一导电性材料的质量比小于所述第二导电性材料的质量比。

4. 根据权利要求1所述的压力传感器用片,其特征在于,在构成所述压敏导电层的所述导电性纤维中,与所述第一电极片或所述第二电极片接触的部分的至少一部分粘结于所述第一电极片或所述第二电极片。

5. 根据权利要求1所述的压力传感器用片,其特征在于,在所述压敏导电层与所述第二电极片之间还具有第二导电性纤维缠绕而成的第二压敏导电层,

所述导电性纤维的与所述第一电极片接触的部分的至少一部分粘结于所述第一电极片,

所述第二导电性纤维的与所述第二电极片接触的部分的至少一部分粘结于所述第二电极片。

6. 根据权利要求5所述的压力传感器用片,其特征在于,所述压敏导电层与所述第二压敏导电层相粘接。

7. 根据权利要求1所述的压力传感器用片,其特征在于,所述高分子材料为弹性体。

8. 根据权利要求1所述的压力传感器用片,其特征在于,所述第一电极片及所述第二电极片为透明电极。

9. 根据权利要求1所述的压力传感器用片,其特征在于,从与所述第一电极片垂直的方向来看,所述压敏导电层具有无所述导电性纤维的空隙部。

10. 根据权利要求1所述的压力传感器用片,其特征在于,所述导电性纤维的直径小于所述第一电极片及所述第二电极片的厚度。

11. 根据权利要求1所述的压力传感器用片,其特征在于,所述压敏导电层的厚度小于

所述第一电极片与所述第二电极片的厚度的合计。

12. 根据权利要求1所述的压力传感器用片,其特征在于,所述第一电极片与所述第二电极片的厚度大致相同。

13. 根据权利要求1所述的压力传感器用片,其特征在于,所述第一电极片或所述第二电极片具有通气性。

14. 根据权利要求1所述的压力传感器用片,其特征在于,所述压敏导电层的厚度为所述导电性纤维的直径的2倍以上且100倍以下。

15. 根据权利要求1所述的压力传感器用片,其特征在于,在所述压敏导电层中混杂有非导电性纤维。

16. 根据权利要求1~15中任一项所述的压力传感器用片,其特征在于,所述压力传感器用片显示出从 $10^2 \Omega$ 数量级到 $10^{10} \Omega$ 数量级的电阻值变化。

17. 一种压力传感器,其特征在于,权利要求1所述的压力传感器用片的、所述第一电极片和所述第二电极片中的至少一方的电极片与晶体管连接。

18. 一种压力传感器用片的制造方法,其特征在于,

所述压力传感器用片具备第一电极片、第二电极片和棉状的压敏导电层,该压敏导电层配置在所述第一电极片与所述第二电极片之间且是因被挤压而电阻值发生变化的导电性纤维缠绕而成的,

所述导电性纤维在与两个电极片平行的方向上取向并延伸,且在与所述两个电极片垂直的方向上层叠而被配置,

在构成所述压敏导电层的所述导电性纤维彼此间还具有空隙部,

所述导电性纤维是在高分子材料中分散了导电性材料的导电性纤维,

所述导电性材料包含第一导电性材料及第二导电性材料,

所述第一导电性材料为线状的导电性材料,

所述第二导电性材料为粒子状的导电性材料,所述粒子状包括鳞片状,

所述导电性纤维中,所述第一导电性材料的质量比为0.5wt%~5wt%、所述第二导电性材料的质量比为5wt%~50wt%,

所述导电性纤维的直径为100nm~10 μ m,

所述压敏导电层的厚度为0.5 μ m~100 μ m,

所述压力传感器用片具有柔韧性,

所述压力传感器用片的制造方法具有:

第一工序,在溶剂中混合第一导电性材料和离子液体,得到在溶剂中分散有第一导电性材料的第一分散系;

第二工序,在溶剂中混合第二导电性材料,得到在溶剂中分散有第二导电性材料的第二分散系;

第三工序,将第一分散系与第二分散系混合,得到第三分散系;

第四工序,在第三分散系中添加高分子材料并搅拌,得到第四分散系;和

第五工序,利用静电纺丝沉积法将第四分散系喷射到第一电极片上,形成导电性纤维缠绕而成的压敏导电层。

19. 根据权利要求18所述的压力传感器用片的制造方法,其特征在于,还具有:

利用静电纺丝沉积法将包含所述高分子材料、所述第一导电性材料、所述第二导电性材料的分散系喷射到第二电极片上,形成第二导电性纤维缠绕而成的第二压敏导电层的工序;和

使所述压敏导电层与所述第二压敏导电层粘结的工序。

压力传感器用片、压力传感器及压力传感器用片的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及压力传感器用片、压力传感器及压力传感器用片的制造方法。

[0002] 本申请要求基于2014年2月6日在日本申请的日本特愿2014-021488号的优先权，并将其内容援引于此。

背景技术

[0003] 用有机半导体制作的柔性电子设备因其原材的柔软性而适用于人体的表面或体内。因此，近年来，利用柔性电子设备作为从细胞或组织直接获得生物体信息的手段受到了注目。

[0004] 压力传感器作为其应用之一而受到注目。压力传感器是将被施加的压力以电信号的形式输出的元件。压力传感器被广泛利用在例如人工皮肤、机器人的操作等中(专利文献1)。这些技术不断地取得进步，并且要求获得更精密的数据。为了得到更精密的数据，需要使压力传感器更适合于被测定物的形状、或者还需追随屈伸等动作。因此，要求更柔韧且薄的压力传感器。

[0005] 为了实现此种压力传感器，进行了以下所示的研究。

[0006] 在专利文献2中，作为单纯矩阵驱动的压敏传感器，公开一种将包含圆筒状弹性体、以层状形成于该圆筒状弹性体的外周面的导电体层和形成在该导电体层上的电介质层的压敏用线材纵横编织而成的压敏片。

[0007] 在专利文献3中公开了利用电极、压敏导电片和晶体管的有源矩阵驱动的压敏传感器，并且公开了在硅橡胶中添加石墨而成的压敏导电片。

[0008] 在专利文献4中，作为压敏导电片，而公开了在橡胶基材的表面形成含有导电材料的树脂涂膜而形成两层以上的构成的柔韧的压敏传感器。通过形成两层以上的构成，从而可以改善压力—电阻变化的磁滞。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1：日本特开2013—136141号公报

[0012] 专利文献2：日本特开2008—170425号公报

[0013] 专利文献3：日本特开2013—068562号公报

[0014] 专利文献4：日本特开2012—145447号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的课题

[0016] 但是，专利文献1～4中公开的压力传感器用片具有数百 μm ～数 mm 的厚度。因此，就这些压力传感器用片而言，对于具有复杂形状的物体或活动物体而无法得到的充分的追随性，进而无法得到精密的数据。例如，在专利文献2记载的压力传感器用片的压敏用线材的基材即圆筒状弹性体的外径为 $250\mu\text{m}\phi$ 。为了作为压力传感器用片发挥作用，记载了压力传

传感器整体的厚度需要具有其外径以上的厚度。另外,在专利文献3中记载了仅作为压力传感器用片的一部分的橡胶基材的厚度需要为mm数量级的厚度。

[0017] 另外,就这些压力传感器用片而言,由于相对于施加压力的电阻值的变化并不充分,因此无法将微小的压力变化以输出信号的方式充分地反映。即,这些压力传感器用片无法得到高灵敏度的数据。例如,在专利文献2的图3中记载了相对于施加压力的电阻值的变化不超过数百k Ω 。

[0018] 若使用使橡胶基材、树脂涂膜含有导电性的材料的压力传感器用片,则除了由压力传感器用片的垂直方向的压力变化所致的电阻值的变化以外,在压力传感器用片沿着平行方向伸长的情况下,也会导致电阻值发生变化。原本想要测定的电阻值变化为伴随压力传感器用片的垂直方向的压力变化的电阻值变化。对此,与在平行方向延伸相伴的电阻值变化为噪音。因此,若使用以往的压力传感器用片,则压力传感器用片在弯曲的状态和伸展的状态下测定的结果产生差异。即,这些压力传感器用片无法高灵敏度地测定对具有复杂形状的物体或活动物体施加的压力。

[0019] 此外,有源矩阵驱动的压力传感器需要在晶体管上分别配置压敏导电层和电极片。但是,由于压敏导电层包含黑色的橡胶,因此无法在安装后目视贴附表面。另外,在将此种压力传感器用片安装于生物体的情况(例如安装在皮肤表面的情况)下,包含无通气性的橡胶的压敏导电层无法透过水分和空气,并且无法进行基于空气的移流的散热。因此,有时因安装部位闷热而出现不适感、皮肤等的炎症。

[0020] 本发明鉴于上述情况而完成,其目的在于,提供柔韧性高、更高灵敏度的极薄的压力传感器用片、压力传感器以及压力传感器用片的制造方法。

[0021] 用于解决课题的手段

[0022] 为了解决上述课题,本发明采用了以下的手段。

[0023] (1) 一种压力传感器用片,其特征在于,具备:第一电极片、第二电极片和棉状的压敏导电层,该压敏导电层配置在上述第一电极片与上述第二电极片之间且是因被挤压而电阻值发生变化的导电性纤维缠绕而成的,上述导电性纤维在与两个电极片平行的方向上取向并延伸,且在垂直的方向上层叠而被配置,在构成上述压敏导电层的上述导电性纤维彼此间还具有空隙部。

[0024] (2) 根据(1)所述的压力传感器用片,其特征在于,上述导电性纤维是在高分子材料中分散了导电性材料的导电性纤维。

[0025] (3) 根据(2)所述的压力传感器用片,其特征在于,上述导电性材料包含第一导电性材料及第二导电性材料,上述第一导电性材料为线状的导电性材料,上述第二导电性材料为粒子状(包括鳞片状)的导电性材料。

[0026] (4) 根据(3)所述的压力传感器用片,其特征在于,上述第一导电性材料为碳纳米管或碳纳米角,上述第二导电性材料为石墨烯或炭黑。

[0027] (5) 根据(3)或(4)中任一项所述的压力传感器用片,其特征在于,上述导电性纤维中,上述第一导电性材料的质量比小于上述第二导电性材料的质量比。

[0028] (6) 根据(1)~(5)中任一项所述的压力传感器用片,其特征在于,在构成上述压敏导电层的上述导电性纤维中,与上述第一电极片或上述第二电极片接触的部分的至少一部分粘结于上述第一电极片或上述第二电极片。

[0029] (7) 根据(1)～(6)中任一项所述的压力传感器用片,其特征在于,在上述压敏导电层与上述第二电极之间还具有第二导电性纤维缠绕而成的第二压敏导电层,上述导电性纤维的与上述第一电极片接触的部分的至少一部分粘结于上述第一电极片,上述第二导电性纤维的与上述第二电极片接触的部分的至少一部分粘结于上述第二电极片。

[0030] (8) 根据(7)所述的压力传感器用片,其特征在于,上述压敏导电层与上述第二压敏导电层相粘接。

[0031] (9) 根据(2)～(7)中任一项所述的压力传感器用片,其特征在于,上述高分子材料为弹性体。

[0032] (10) 根据(1)～(9)中任一项所述的压力传感器用片,其特征在于,上述第一电极片和上述第二电极片为透明电极。

[0033] (11) 根据(1)～(10)中任一项所述的压力传感器用片,其特征在于,从与上述电极片垂直的方向来看,上述压敏导电层具有无上述导电性纤维的空隙部。

[0034] (12) 根据(1)～(11)中任一项所述的压力传感器用片,其特征在于,上述导电性纤维的直径小于上述第一电极片及上述第二电极片的厚度。

[0035] (13) 根据(1)～(12)中任一项所述的压力传感器用片,其特征在于,上述导电性纤维的直径为100nm～10 μ m。

[0036] (14) 根据(1)～(13)中任一项所述的压力传感器用片,其特征在于,上述压敏导电层的厚度小于上述第一电极片与上述第二电极片的厚度的合计。

[0037] (15) 根据(1)～(14)中任一项所述的压力传感器用片,其特征在于,上述第一电极片及上述第二电极片的厚度大致相同。

[0038] (16) 根据(1)～(15)中任一项所述的压力传感器用片,其特征在于,上述第一电极片或上述第二电极片具有通气性。

[0039] (17) 根据(1)～(16)中任一项所述的压力传感器用片,其特征在于,上述压敏导电层的厚度为上述导电性纤维的直径的2倍以上且100倍以下。

[0040] (18) 根据(1)～(17)中任一项所述的压力传感器用片,其特征在于,上述压敏导电层的厚度为0.5 μ m～100 μ m以下。

[0041] (19) 根据(1)～(18)中任一项所述的压力传感器用片,其特征在于,在上述压敏导电层中混杂有非导电性纤维。

[0042] (20) 一种压力传感器,其特征在于,(1)～(19)中任一项所述的压力传感器用片的、上述第一电极片或上述第二电极片中的至少一方的电极与晶体管连接。

[0043] (21) 一种压力传感器用片的制造方法,其特征在于,是(1)～(19)中任一项所述的压力传感器用片的制造方法,其利用静电纺丝沉积法将包含高分子材料和导电性材料的分散系液体喷射到第一电极片上,形成导电性纤维缠绕而成的压敏导电层。

[0044] (22) 一种压力传感器用片的制造方法,其特征在于,具有:第一工序,在溶剂中混合第一导电材料和离子液体,得到在溶剂中分散有第一导电材料的第一分散系;第二工序,在溶剂中混合第二导电材料,得到在溶剂中分散有第二导电材料的第二分散系;第三工序,将第一分散系与第二分散系混合,得到第三分散系;第四工序,在第三分散系中添加高分子材料并搅拌,得到第四分散系;和第五工序,利用静电纺丝沉积法将第四分散系喷射到第一电极片上,形成导电性纤维缠绕而成的压敏导电层。

[0045] (23) 根据 (21) 或 (22) 中任一项所述的压力传感器用片的制造方法, 其特征在于, 还具有: 利用静电纺丝沉积法将包含上述高分子材料和上述导电性材料的分散系液体喷射到第二电极片上, 形成导电性纤维缠绕而成的第二压敏导电层的工序; 和使上述压敏导电层与上述第二压敏导电层粘结的工序。

[0046] 发明效果

[0047] 本发明的一个方式的压力传感器用片具备: 第一电极片、第二电极片和棉状的压敏导电层, 该压敏导电层配置在这些电极片之间且是因被挤压而电阻值发生变化的导电性纤维缠绕而成的。导电性纤维在与电极片平行的方向上取向并延伸, 且在垂直的方向上层叠而被配置。在构成压敏导电层的导电性纤维彼此间具有空隙部。若施加到压力传感器用片的压力发生变化, 则缠绕成棉状的导电性纤维彼此的疏密发生变化, 导电性纤维彼此的层叠状态发生变化。若该层叠状态发生变化, 则第一电极片与第二电极片间的电阻值发生变化。导电性纤维在与两个电极片平行的方向和垂直的方向上具有各向异性。因此, 相对于垂直的厚度方向的外力, 层叠方向的电阻值变化极大, 相对于在平行方向上的应变的电阻值变化极小。在压力传感器用片弯曲变形的情况下, 由弯曲变形所致的应变为与电极片平行的方向, 因此, 由弯曲变形所致的电阻值变化小。即, 能够进行高精度的测量而测定的噪音小。

[0048] 关于本发明的一个方式的压力传感器用片, 导电性纤维可以为在高分子材料中分散了导电性材料而成的导电性纤维。另外, 可以是: 导电性纤维包含分散有第一导电性材料和第二导电性材料的高分子材料、该第一导电性材料为线状的导电性材料、第二导电性材料为粒子状(包括鳞片状)的导电性材料。高分子材料中, 线状的第一导电性材料将粒子状的第二导电性材料彼此电连接。在较弱的压力作用于压力传感器用片的情况下, 介由线状的第一导电性材料的导电性发生变化, 导电性纤维的电阻值降低。通过该作用, 可以提高在低压力下的传感器灵敏度和传感器灵敏度的稳定性。线状的第一导电性材料还具有使纤维的制成工序中的粒子状的第二导电性材料的分散稳定性提高的附带效果。

[0049] 此外, 通过使导电性纤维中的第一导电性材料的质量比小于第二导电性材料的质量比, 从而能取得极大的由压力所致的电阻值变化的动态范围。这是由于: 通过使第二导电性材料以高质量比分散, 从而在较高的压力作用时得到较大的电阻值降低。

[0050] 关于本发明的一个方式的压力传感器用片, 第一导电性材料可以为碳纳米管、碳纳米角, 第二导电性材料可以为石墨烯、炭黑。包含碳的导电性材料对氧、水分的耐久性高, 最适合于比表面积高的纤维所构成的压敏导电层。

[0051] 关于本发明的一个方式的压力传感器用片, 构成压敏导电层的导电性纤维的与第一电极片或第二电极片接触的部分的至少一部分可以粘结于第一电极片或第二电极片。若导电性纤维与电极片间的连接状态不稳定, 则在较弱压力下的测定时产生较大的噪音。通过使至少导电性纤维的一部分粘结于电极片, 从而电连接状态极为稳定, 因此能够进行噪音小的测量。

[0052] 关于本发明的一个方式的压力传感器用片, 可以是: 在压敏导电层与第二电极之间还具有第二导电性纤维缠绕而成的第二压敏导电层, 导电性纤维的与第一电极片接触的部分的至少一部分粘结于第一电极片, 第二导电性纤维的与第二电极片接触的部分的至少一部分粘结于第二电极片。由于这两个压敏导电层分别粘结于各电极片, 因此压敏导电层

与电极之间的连接状态稳定,能够进行噪音小的测量。此外,通过将这两个压敏导电层进行粘接,从而两个电极片间的压敏导电层的结构上的电气状态高度稳定。因此,能够进行噪音更小的测量。

[0053] 关于本发明的一个方式的压力传感器用片,可以使用弹性体作为导电性纤维的高分子材料。就弹性体而言,即使柔和地反复实施大的应变来进行处理,机械特性的变化也极小。若压力作用于弹性体,则在纤维彼此的重叠部分产生较大的应变,但是,通过将弹性体作为母材来使用,从而可以兼顾压力传感器用片的高柔软性和高耐久性。

[0054] 关于本发明的一个方式的压力传感器用片,第一电极片和第二电极片可以为透明电极。由于棉状的压敏导电层具有光的透过性,因此通过使两个电极片透明,从而能够实现透过光的压力传感器用片。由此,可以透过压力传感器用片来观察压力测量部位。另外,能够实现同时进行压力测量和从压力传感器用片上方的光测量等对多样化测量的展开。此外,为了提高压力传感器用片的透光性,优选:从与电极片垂直的方向来看,在构成压敏导电层的导电性纤维之间具有空隙部。通过具有空隙部从而使透光性高,且光散射变小,因此使观察和测量变得更容易。

[0055] 关于本发明的一个方式的压力传感器用片,导电性纤维的直径可以小于第一电极片及第二电极片的厚度。若导电性纤维的直径大于电极片,则沿着导电性纤维的表面,容易产生电极片的局部变形。若电极片变得容易局部变形,则在压力施加时导电性纤维与电极片的接触状态变得不规则。若导电性纤维的直径小于第一电极片及第二电极片的厚度,则可以抑制伴随此种接触状态的不规则性的、相对于压力的电阻值变化的偏差。

[0056] 关于本发明的一个方式的压力传感器用片,导电性纤维的直径可以为100nm~10 μ m。细的导电性纤维会因压力而接触状态发生大幅变化,因此为高灵敏度。相反,粗的导电性纤维的相对于压力的电阻变化为低灵敏度。极细的导电性纤维的强度低,极粗的导电性纤维的刚性高。因此,通过使导电性纤维的直径为该范围,从而可以兼顾灵敏度和柔软性。

[0057] 关于本发明的一个方式的压力传感器用片,压敏导电层的厚度可以小于第一电极片与第二电极片的厚度的合计,优选小于第一电极片及第二电极片的厚度。为了实现极为柔软、且即使发生弯曲变形也能以低噪音测量准确的压力,而需要对于弯曲而将片的刚性抑制得较低,并且需要将电极的应力抑制得较低。在以夹着压敏导电层的方式而包含两片电极片的压力传感器用片中,若压敏导电层变厚,则片刚性极度变高。另外,压敏导电层与电极片的界面的应力变大,因此,导电性纤维与电极的稳定的连接被破坏。通过使压敏导电层的厚度小于两片电极片的厚度,从而能够在电极片的屈曲时降低难以预料的故障或精度变化。这是由于:相对于电极片外面的应变,导电性纤维与电极片的界面的应变成为大致一半。此外,若压敏导电层的厚度小于第一电极片及第二电极片的厚度,则能够尽可能地降低导电性纤维与电极的连接部的应变。若第一电极片与第二电极片的厚度大致相同,则在弯曲作用时能够尽可能地减小作用于压敏导电层的应变,使因弯曲而压力测定值产生误差的情况得到抑制。

[0058] 关于本发明的一个方式的压力传感器用片,使第一电极片或第二电极片可以具有通气性。在不具有通气性的电极片中,若将压敏导电层的两侧密封,则使得被密闭的空间中包含空气。若温度发生变化,则被密封的空气发生收缩或膨胀,使内部产生压力。该内部压力使压敏导电层的电阻值发生变化,成为测量的误差。另外,即使在将电极片进行压接层叠

的工序中,内部的空气也会被压缩,而产生测量的误差。通过使电极片具有通气性,从而能够释放这些内部压力,不会产生测量误差。

[0059] 第一电极片及第二电极片这两个电极片可以具有通气性。通过在具有通气性的压敏导电层的基础上还使两个电极片具有通气性,从而使压力传感器用片整体具有通气性。由此,当在发汗的皮肤等的表面贴附传感器片时,能够散发来自皮肤等的水分。因此,抑制来自皮肤等的水分所致的作用于体表的压力误差,能够进行精密的测量。此种构成能够实现长期间安装时不产不适感、故障的测量系统。

[0060] 关于本发明的一个方式的压力传感器用片,压敏导电层的厚度可以为导电性纤维的直径的2倍以上且100倍以下。就压敏导电层而言,导电性纤维彼此的接触会因压力而增加,由此发生电阻值降低。该导电性纤维彼此的接触为能够将压力以电阻值的形式来测定的原理之一。因此,压敏导电层的厚度需要为相当于导电性纤维的2层或3层以上的厚度。即,压敏导电层的厚度需要为导电性纤维的直径的2倍以上的厚度。通过增加导电性纤维的重叠的层数,从而导电性纤维间的接触数增加,抑制电极片的局部的电阻值偏差。与此相对,若层叠数增加,则还会引起压力传感器用片的弯曲刚性的增加和电阻值的增加。通过将层数抑制在100倍以下,从而使电阻值的大小、电阻值的测定精度及机械刚性处于适当的状态。通过使压敏导电层的厚度为100 μm 以下,从而可以构成柔软的压力传感器用片。

[0061] 关于本发明的一个方式的压力传感器用片,可以在压敏导电层中混杂有非导电性纤维。为了使压力传感器用片的灵敏度降低、且连高压也能测量,有降低导电性材料的质量比的方法、使导电性纤维变粗来提高刚性的方法。但是,若减小质量比,则无法得到一定的电阻值。与此相对,若使纤维变粗,则损害压力传感器用片的柔软性。因此,通过混杂非导电性纤维,从而可以高精度地控制压力与电阻值的关系。通过混杂非导电性纤维,从而可以配合要测定的压力变化值而制作压力传感器用片,能够实现在各种用途中的应用。

[0062] 关于本发明的一个方式的压力传感器用片,使第一电极片或第二电极片中的至少一方的电极与晶体管连接。具有高柔软性的压力传感器用片适合于具有细小凹凸的表面的测量。因此,为了以高的空间分辨率测量压力分布,而将电极分割为多个区段,并在一个压力传感器用片上配设多个测定点。在以矩阵状配设多个电极区段时,将各个电极区段用晶体管进行开关是有效的。由此,能够实现高功能的压力传感器。

[0063] 在本发明的一个方式的压力传感器用片的制造方法中,利用静电纺丝沉积法将包含高分子材料和导电性材料的分散系液体喷射到电极片上,形成导电性纤维缠绕而成的压敏导电层。静电纺丝沉积法可以在电极片上不施以特别的粘接剂或处理而使导电性纤维粘结。因此,静电纺丝沉积法适合于形成包含极细纤维的压敏导电层。

[0064] 在本发明的一个方式的压力传感器用片的制造方法中,具有:第一工序,在溶剂中混合第一导电材料和离子液体,得到在溶剂中分散有第一导电材料的第一分散系;第二工序,在溶剂中混合第二导电材料,得到在溶剂中分散有第二导电材料的第二分散系;第三工序,将第一分散系与第二分散系混合,得到第三分散系;第四工序,在第三分散系中添加高分子材料并搅拌,得到第四分散系;和第五工序,利用静电纺丝沉积法使第四分散系在第一电极片上形成导电性纤维缠绕而成的压敏导电层。因此,可以使导电性纤维中均匀地分散第一导电材料及第二导电材料。

[0065] 尤其是,通过分别制作第一分散系和第二分散系,从而可以使第一导电材料及第

二导电材料更均匀地分散。在第四工序中,合成均匀地分散有第一导电材料及第二导电材料的第三分散系后,加入高分子材料,由此可以在导电性纤维中更均匀地分散导电材料。与此相对,若先将高分子材料溶解于溶剂后再加入第一导电材料、第二导电材料,则在溶解了高分子材料后的阶段溶液的粘度会上升,无法均匀地进行分散。此外,通过在第五工序中使用静电纺丝沉积法,从而以强电压拉拽(引っ張る)第四分散系,因此能够在导电性纤维中更均匀地分散第一导电材料及第二导电材料。

[0066] 在本发明的一个方式的压力传感器用片的制造方法中,可以具备:在第一电极片上形成第一导电性纤维缠绕而成的棉状的压敏导电层的工序、在第二电极片上形成第二导电性纤维缠绕而成的棉状的第二压敏导电层的工序、和将上述压敏导电层与上述第二压敏导电层粘结的工序。在可靠地进行各电极片与导电性纤维的粘结后,将第一压敏导电层与第二压敏导电层粘结,由此可以制造结构上和电气上均稳定的压力传感器用片。尤其是,利用静电纺丝沉积法在电极片上层叠导电性纤维的方法能够不使用特别的粘接工序而进行粘结,因此成为极稳定且高速的制造方法。

附图说明

[0067] 图1为示意性表示本发明的一个实施方式的压力传感器用片的剖面的剖面示意图。

[0068] 图2为使用光学显微镜俯视观察本发明的一个实施方式的压敏导电层的照片。

[0069] 图3为表示相对于对本发明的一个实施方式的压力传感器用片施加的压力的电阻值变化的图表。

[0070] 图4为将本发明的一个实施方式的压力传感器用片完全折弯成两个并在其上放置重物的状态的照片。

[0071] 图5为对在将本发明的一个实施方式的压力传感器用片折弯的状态下改变施加于压力传感器用片的压力时的、流通电流量的变化进行测定的图表。

[0072] 图6A为在本发明的一个实施方式的压力传感器用片上分别反复施加1000次2kPa、300Pa、80Pa的压力时的最初10次的测定结果。

[0073] 图6B为在本发明的一个实施方式的压力传感器用片上分别反复施加1000次2kPa、300Pa、80Pa的压力时的最后10次的测定结果。

[0074] 图7为本发明的一个实施方式的压力传感器用片的剖面示意图,其为在利用静电纺丝沉积法在电极片上形成导电性纤维时、导电性纤维与电极片相粘接的高分解剖面透射电子显微镜图像(TEM图像)。

[0075] 图8A为示意性表示构成本发明的一个实施方式的压力传感器用片的导电性纤维的剖面的图。

[0076] 图8B为构成本发明的一个实施方式的压力传感器用片的导电性纤维的剖面的高分解剖面透射电子显微镜图像(TEM图像)。

[0077] 图9为本发明的一个实施方式的压力传感器的剖面示意图。

[0078] 图10为关于本发明的一个实施方式的压力传感器用片的制造方法的第五工序中的静电纺丝沉积法而示出的示意图。

[0079] 图11为本发明的压力传感器用片(实施例1)的照片

[0080] 图12为表示相对于对实施例1和实施例2的压力传感器用片施加的压力的电阻值变化的图表。

[0081] 图13为表示在弯曲实施例1、实施例3及实施例4的压力传感器用片时的、相对弯曲半径的电阻值变化的图表。

[0082] 图14A为将实施例1的压力传感器用片设置于由硅管形成的人工血管的照片。

[0083] 图14B表示使设置有实施例1的压力传感器用片的人工血管搏动时的测定结果。

[0084] 图15为表示相对于对实施例1和实施例6的压力传感器用片施加的压力的电阻值变化的图表。

具体实施方式

[0085] 以下,使用附图对应用了本发明的压力传感器用片、压力传感器及压力传感器用片的制造方法的构成进行说明。就在以下的说明中使用的附图而言,为了容易辨识特征,有时方便起见而将特征部分放大显示,各构成要素的尺寸比率等不限于与实际相同的情况。在以下的说明中所例示的材料、尺寸等仅为一个示例,本发明并不受这些示例的限定,能够在不改变其主旨的范围内适宜变更后实施。本发明的压力传感器用片及压力传感器可以在不损害本发明效果的范围具备以下未记载的层等构成要素。

[0086] (压力传感器用片)

[0087] 图1为示意性表示本发明的一个实施方式的压力传感器用片的剖面的图。图2为使用光学显微镜俯视观察本发明的一个实施方式的压敏导电层的照片。

[0088] 以下,使用图1及图2对本发明的一个实施方式的压敏膜进行说明。压力传感器用片10具备:第一电极片1a、第二电极片1b和棉状的压敏导电层3,该压敏导电层3配置于第一电极片1a与第二电极片1b之间且是因被挤压而电阻值发生变化的导电性纤维2缠绕而成的。导电性纤维2在与两个电极片平行的方向上取向并延伸,且在垂直的方向上层叠而被配置。压敏导电层3在进行构成的导电性纤维2之间具有空隙部。在此,导电性纤维可以为在高分子材料中分散有导电性材料的导电性纤维。导电性材料包含微粒,可以为一种,也可以为多种。微粒是指:例如表示纳米尺寸的纳米材料、微微尺寸的微微材料、且毫米尺寸以下的微粒。

[0089] 若对压力传感器用片10施加压力,则导电性纤维2缠绕而成的棉状的压敏导电层3被挤压,因此导电性纤维2彼此紧密地相互重叠。另外,与此相伴,第一电极片1a及第二电极片1b、与导电性纤维2的接触面积也增加。此外,导电性纤维2本身的形状也发生变形。另一方面,若压力减弱,则导电性纤维2彼此的重叠变得稀疏,第一电极片1a及第二电极片1b、与导电性纤维2的接触面积也变小,且导电性纤维2本身的形状也会还原。就压力传感器用片10而言,利用伴随这些变化的第一电极片1a与第二电极片1b间的电阻值变化来测定压力变化量。即,就压力传感器用片10而言,有助于电阻值的变化要因较多,即使对于非常微小的压力变化,也能够灵敏地应答。

[0090] 图3为表示相对于对压力传感器用片10施加的压力的电阻值变化的图表。

[0091] 在不施加压力的状态下,导电性纤维2彼此的重叠较弱,因此压力传感器用片10几乎未导通,在第一电极片1a与第二电极片1b之间显示 $10^{10}\Omega$ 数量级的电阻值。另一方面,若施加压力,则导电性纤维2彼此的重叠变强,在第一电极片1a与第二电极片1b之间,压力传

感器用片10显示 $10^2 \Omega$ 数量级的电阻值。这是由于：第一电极片1a及第二电极片1b与导电性纤维2的接触面变多。即，该压力传感器用片10显示出从 $10^2 \Omega$ 数量级到 $10^{10} \Omega$ 数量级的宽泛的电阻值变化。

[0092] 该压力传感器用片10在施加0~200Pa的较弱的压力时电阻值变化非常显著。即，压力传感器用片10即使对于微小的压力变化也作为高灵敏度的传感器发挥功能。

[0093] 如图2的光学显微镜照片所示，导电性纤维2主要沿着与压力的施加方向垂直的方向取向并延伸。即，在剖视压力传感器用片10的图1中，导电性纤维2主要按照与两个电极片平行的方式进行取向。因此，即使在与电极片平行的方向上一定程度地横向拉拽压力传感器用片10，电阻值也不会产生大幅变化。因此，压力传感器用片10能够高灵敏度地测定压力变化。

[0094] 就压力传感器用片10而言，对于与两个电极片平行的方向的伸缩而应答量未发生大幅变化，因此在弯曲的状态下施加压力的情况和在伸展的状态下施加压力的情况，可以得到大致相同的应答量。即，压力传感器用片10对于活动部分的压力变化也能够进行测定噪音小且高精度的测定。此种高精度的测定无法利用例如以往的在橡胶中分散有导电粒子的压力传感器用片进行高灵敏度地测定。

[0095] 图4为表示将压力传感器用片折弯并在其上放置重物的状态的照片。图5为表示取下图4的重物时的电阻值变化的图表。

[0096] 在图5的测定时，对两个电极片间施加2V的电压。关于图5的测定，在从测定开始起3秒后将0.4g的重物放置在压力传感器用片上，并在从测定开始起8秒后将0.4g的重物从压力传感器用片上除去。此外，在从测定开始起14秒后将1.6g的重物放置在压力传感器用片上，并在从测定开始起20秒后将1.6g的重物从压力传感器用片上除去。

[0097] 如图5所示，压力传感器用片10即使在被折弯的状态下也会因施加压力而致电阻值产生变化。另外，在放置了0.4g的重物和1.6g的重物时，流过的电流有差异，压力传感器用片10还能检测微小的压力差。

[0098] 如图2的光学显微镜照片所示，从与各电极片垂直的方向来看，导电性纤维2具有间隙（空隙部）且相互缠绕。因此，通过该间隙，可以透过光。可以在施加压力的同时进行施加了压力的状态下的表面状态的观察、使用了光的测定、利用光施加刺激。

[0099] 图6A及图6B为在压力传感器用片10上分别反复施加1000次2kPa、300Pa、80Pa的压力的结果。图6A为最初10次的结果，图6B为最后10次的结果。根据图6A及B的结果，信号强度在最初10次和最后10次未产生大幅变化。即，压力传感器用片10具有重复再现性。

[0100] 第一电极片1a及第二电极片1b并无特别限定。例如，可以为利用轧制等方法使金属拉伸成的片，也可以是在较薄的膜基材上利用蒸镀、溅射等形成金属、透明电极等而成的片。透明电极可以使用通常使用的ITO、IZO、AZO等。通过对非常薄膜的金属进行蒸镀、溅射等，从而可以制成透明电极。

[0101] 第一电极片1a及第二电极片1b优选为透明电极。如上述那样，导电性纤维2具有空隙部，且透光。因此，通过使电极透明，从而可以实现透过光的压力传感器用片。由此，能够透过压力传感器用片观察压力测量部位。另外，能够实现同时进行压力测量和从压力传感器用片上方的光测量等向多样化测量的展开。

[0102] 在膜基材上对金属、透明电极等进行蒸镀、溅射等的情况下，该膜基材的厚度优选

为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下。若该膜基材为 $1\mu\text{m}$ 以上,则能够稳定地生产膜基材,且能够得到充分的膜强度。另一方面,若该膜基材为 $15\mu\text{m}$ 以下,则在折弯金属片时、和从折弯的状态伸展时,在相同的弯曲半径下,压力传感器用片10显示大致相同的电阻值。因此,可以得到还能够充分适应屈伸等动作的压力传感器用片10。此外,若该膜基材为 $5\mu\text{m}$ 以下,则在压力传感器用片10的弯曲状态和伸展状态下的电阻值几乎未发生变化。即,能够仅对与压力传感器用片10垂直的方向的压力具有灵敏度,在用于屈伸等进行动作的部分时的噪音变小,能够维持高灵敏度。

[0103] 作为膜基材,可以使用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酰亚胺(PI)、氯乙烯(PVC)、聚碳酸酯(PC)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚醚醚酮(PEEK)等。

[0104] 作为被蒸镀、溅射等的金属等,可以使用Au、Ag、Cu、Cr、Ti、Al、In、Sn、或这些金属的层叠体,作为透明导电材料,可以使用ITO、PEDOT/PSS等。

[0105] 第一电极片1a或第二电极片1b优选具有通气性。“通气性”是指未完全隔断气体的通过。第一电极片1a或第二电极片1b的通气性可以通过使第一电极片1a或第二电极片1b形成微小的孔来得到,也可以在具有通气性的膜上形成第一电极片1a或第二电极片1b。

[0106] 就压敏导电层3而言,在利用不具有通气性的两个电极片将两侧密封的情况下,在被密闭的空间中包含空气。因此,若温度发生变化,则被密封的空气发生收缩或膨胀,使内部产生压力。该内部压力使压敏导电层3的电阻值发生变化,产生测量的误差。另外,在将两个电极片压接层叠的工序中,若内部的空气被压缩,则其内部压力产生测量的误差。通过使各电极片具有通气性,从而能够释放这些内部压力,不会产生测量误差。

[0107] 更优选在具有通气性的压敏导电层3的基础上,还使第一电极片1a及第二电极片1b具有通气性。通过使第一电极片1a及第二电极片1b具有通气性,从而可以使压力传感器用片10整体具有通气性。由此,当在发汗的皮肤表面贴附传感器片时,压力传感器用片10不会阻碍来自皮肤的水分的散发,能够对作用于体表的压力进行测量。此种构成能够实现在长期间安装时不产不适感、故障的测量系统。

[0108] 优选使第一电极片1a与第二电极片1b的厚度大致相同。

[0109] 若第一电极片1a与第二电极片1b的厚度大致相同,则在弯曲作用时能够尽可能地减小作用于压敏导电层3的应变。因此,因弯曲压力传感器用片10而使压力测定值产生误差的情况受到抑制。

[0110] 在构成压敏导电层3的导电性纤维2中,优选为:与第一电极片1a或上述第二电极片1b接触的部分的至少一部分粘结于第一电极片1a或第二电极片1b。在此,粘结是指:在导电性纤维2中,与第一电极片1a或上述第二电极片1b接触的导电性纤维2在不施加外部能量的情况下自然地与第一电极片1a或上述第二电极片1b粘接。具体而言,形成于第一电极片1a或上述第二电极片1b上的导电性纤维2中微量地残留的溶剂蒸发,从而导电性纤维2的形状发生变化,并且粘结于第一电极片1a或第二电极片1b。若导电性纤维2与各电极片间的连接状态不稳定,则在较弱压力下的测定产生较大的噪音。

[0111] 在构成压敏导电层3的导电性纤维2中,与第一电极片1a或第二电极片1b接触的部分的至少一部分粘结于第一电极片1a或第二电极片1b,从而连接状态极为稳定。因此,使用压力传感器片10,能够进行噪音小的测量。

[0112] 构成压敏导电层3的导电性纤维2优选通过至少一部分与第一电极片1a及第二电

极片1b这两者粘结。由此,形成导电路径的第一电极片1a/压敏导电层3/第二电极片1b在结构上稳定地连接。另外,结构上的稳定使电气状态也更高度地稳定。因此,使用压力传感器片10,能够进行噪音更小的测量。

[0113] 另外,无需使用粘接剂等,即可非常简便地形成压力传感器用片10。

[0114] 图7为利用静电纺丝沉积法在基板上喷雾导电性纤维2时,导电性纤维2与基板相粘结的高分解剖面透射电子显微镜图像(TEM图像)。

[0115] 优选:在压敏导电层3与第二电极1b之间还具有第二导电性纤维缠绕而成的第二压敏导电层,导电性纤维2的与第一电极片1a接触的部分的至少一部分粘结于第一电极片1a,第二导电性纤维的与第二电极片1b接触的部分的至少一部分粘结于第二电极片1b。

[0116] 这两个压敏导电层分别粘结于各电极片,因此压敏导电层与电极之间的连接状态稳定,能够进行噪音小的测量。构成第二压敏导电层的第二导电性纤维可以使用与后述的导电性纤维相同的导电性纤维。另外,并不必须使用相同的导电性纤维,也可以使导电性纤维与第二导电性纤维不同。

[0117] 此外,优选使压敏导电层与第二压敏导电层粘接。另外,更优选使压敏导电层与第二压敏导电层相粘结。通过使压敏导电层与第二压敏导电层相粘接,从而压力传感器用片10结构上稳定。与此相伴,电气状态也更高度稳定,能够进行噪音更小的测量。另外,若压敏导电层与第二压敏导电层相粘结,则不会给压敏导电层和第二压敏导电层造成电气上的阻碍,电气状态更高度稳定,能够进行噪音更小的测量。

[0118] 需要说明的是,在此所说的“粘接”是指:可以为在本说明书中记载为“粘结”的自身组织性的接合,也可以为使用其他粘接剂等的接合。

[0119] 压敏导电层3不仅混合导电性纤维2,而且也可以混合未图示的非导电性纤维。通过调整压敏导电层3中的导电性纤维2与非导电性纤维的混合比,从而可以容易地调整压力传感器用片10的灵敏度。为了降低压力传感器用片10的灵敏度、且连高压也能够测量,有降低导电性材料的质量比的方法、使导电性纤维2变粗来提高刚性的方法。但是,若减少导电性材料的质量比,则无法得到一定的电阻值。若导电性纤维变粗,则损害压力传感器用片10的柔软性。通过混合非导电性纤维,从而可以高精度地控制压力与电阻值的关系。即,可以配合所要测定的压力变化值来制作压力传感器用片10,能够实现在各种用途中的应用。

[0120] 压敏导电层3的厚度优选小于第一电极片1a及第二电极片1b的厚度的合计,更优选小于第一电极片1a及第二电极片1b的各自的厚度。为了实现极为柔软、且即使发生弯曲变形也能以低噪音测量准确的压力,而需要对于弯曲而将片的刚性抑制得较低,并且需要将电极的应力抑制得较低。在夹着压敏导电层3而包含两片电极片的压力传感器用片10中,若压敏导电层3变厚,则片刚性极度变高。另外,导电性纤维2与各电极片的界面的应力变大,导电性纤维2与电极片的稳定的连接被破坏。若使压敏导电层3的厚度小于两片电极片的厚度,则相对于电极片外面的应变,导电性纤维2与各电极片的界面的应力成为大致一半,能够在电极片的屈曲时降低难以预料的故障或精度变化。此外,若压敏导电层3的厚度小于第一电极片1a及第二电极片1b的各自的厚度,则能够尽可能地降低导电性纤维2与各电极片的连接部的应变。

[0121] 压敏导电层3的厚度优选为导电性纤维2的直径的2倍以上且100倍以下。就压敏导电层3而言,导电性纤维2彼此的接触会因压力而增加,由此发生电阻值降低。该导电性纤维

2彼此的接触为能够将压力以电阻值的形式来测定的原理之一。因此,压敏导电层3的厚度优选为相当于导电性纤维2的2层或3层以上的厚度。即,压敏导电层3的厚度优选为导电性纤维2的直径的2倍以上的厚度。通过增加导电性纤维2的重叠的层数,从而导电性纤维2间的接触数增加,抑制电极片的局部的电阻值偏差。与此相对,若层叠数增加,则会引起压力传感器用片10的弯曲刚性的增加和电阻值的增加。通过将层数抑制在100倍以下,从而电阻值的大小、电阻值的测定精度及机械刚性处于适当的状态。

[0122] 另外,具体而言,优选为100 μm 以下、更优选为10 μm 以下。若压敏导电层3的厚度为100 μm 以下,则柔韧性高,能够追随具有复杂形状的物体或活动物体,并且能够作为高灵敏度且柔韧的压力传感器用片发挥功能。若该厚度为10 μm 以下,则能够维持充分的透明性。

[0123] 图8A为构成本发明的一个实施方式的压力传感器用片10的导电性纤维2的剖面示意图,图8B为构成本发明的一个实施方式的压力传感器用片10的导电性纤维2的高分解剖面透射电子显微镜图像(TEM图像)。

[0124] 导电性纤维2优选至少具有第一导电性材料2a、第二导电性材料2b和高分子材料2c。第一导电性材料2a和第二导电性材料2b均匀地分散在导电性纤维2中。若未均匀地分散,则导电性纤维2无法显示出良好的导电性。另外,本发明的导电性材料是指以微粒尺寸的导电性物质作为构成要素的材料。

[0125] 优选第一导电性材料2a为线状的导电性材料、第二导电性材料2b为粒子状(包括鳞片状)的导电性材料。需要说明的是,“线状”是指其长度相对于该导电性材料的直径为10倍以上。

[0126] 线状的第一导电性材料2a将粒子状的第二导电性材料2b在分子材料2c中电连接。在较弱的压力作用于压力传感器用片10的情况下,在通过线状的第一导电性材料2a的导电性变化的帮助下,导电性纤维的电阻值降低。通过该作用,可以提高低压力下的传感器灵敏度及其稳定性。另外,还可获得线状的第一导电性材料2a使导电性纤维2的制成工序中的粒子状的第二导电性材料2b的分散稳定性提高的附带效果。

[0127] 此外,通过使导电性纤维中的第一导电性材料2a的质量比小于第二导电性材料2b的质量比,从而能取得极大的由压力所致的电阻值变化的动态范围。这是由于:通过使第二导电性材料以高质量比分散,从而在较高的压力作用时得到较大的电阻值降低。

[0128] 作为第一导电性材料2a,并无特别限定。可以使用例如碳纳米管、碳纳米角、金纳米线、银纳米线等。作为第一导电性材料2a,优选为碳纳米管、碳纳米角。认为:由于碳纳米管、碳纳米角具有一定程度的长度,因此有助于分散了的第二导电性材料2b彼此的导电,并且能够利用其形状来辅助第二导电材料2b均匀地分散。

[0129] 碳纳米管具有如下结构:碳原子排列成六角网状后的石墨烯片,以单层或多层卷成圆筒状。也可以使用单层纳米管(SWNT)、2层纳米管(DWNT)、多层纳米管(MWNT)中的任意者,但优选为单层纳米管(SWNT)。这是由于:容易得到均匀且品质稳定的材料,且容易得到分散稳定性。

[0130] 碳纳米管通常可以利用激光烧蚀法、电弧放电、热CVD法、等离子体CVD法、气相法、燃烧法等来制造,使用通过任意方法制造的碳纳米管均可。

[0131] 第二导电性材料2b可以使用石墨烯、金纳米薄片、银纳米薄片、铝薄片、炭黑、金纳米粒子、银纳米粒子、铜纳米粒子等。第二导电性材料2b优选为石墨烯、炭黑。这是由于:石

墨烯、炭黑的导电性非常高且稳定。

[0132] 作为第一导电性材料2a与第二导电性材料2b的组合,优选:第一导电性材料2a为碳纳米管、碳纳米角,第二导电性材料2b为石墨烯、炭黑。包含碳的导电性材料对氧、水分的耐久性高,最适合于由比表面积高的纤维构成的压敏导电层3。

[0133] 优选使第一导电性材料2a的质量比少于第二导电性材料2b的质量比。该质量比优选第二导电性材料2b:第一导电性材料2a为3:1~25:1的范围。若为该范围,则可以在高分子材料2c中均匀地分散第一导电性材料2a和第二导电性材料2b,且能够确保充分的导电性纤维2的导电性。

[0134] 特别优选:导电性纤维中,第一导电性材料2a的质量比为0.5wt%~5wt%、第二导电性材料2b的质量比为5wt%~50wt%。

[0135] 由于第二导电性材料2b为导电性的主要因素,因此通过使第二导电性材料2b的质量比多于第一导电性材料2a的质量比,从而可以增大压力传感器用片10的电阻值变化量,可以提高压力传感器用片10的灵敏度。

[0136] 若第一导电性材料2a的质量比为1wt%~5wt%、第二导电性材料2b的质量比为15wt%~50wt%,则可以作为灵敏度更佳的压力传感器用片10来发挥功能。

[0137] 导电性纤维2中的第一导电性材料2a与第二导电性材料2b的总质量比优选为20wt%~50wt%、更优选为30wt%~40wt%。若改变导电性纤维中的第一导电性材料2a与第二导电性材料2b的总存在比,则可以控制压力传感器用片10能够发生变化的电阻值的值。若第一导电性材料2a及第二导电性材料2b的总存在比低于20wt%,则对导电性纤维2施加压力时的导电性变差,压力传感器用片10的灵敏度降低。另外,若第一导电性材料2a及第二导电性材料2b的存在比大于50wt%,则无法使导电性纤维2中均匀地分散第一导电性材料2a及第二导电性材料2b。

[0138] 高分子材料2c也可以使用氟系橡胶、氨基甲酸酯系橡胶、硅系橡胶等通常使用的弹性体、亚克力、尼龙、聚酯等弹性体以外的高分子材料。其中,作为导电性纤维2的高分子材料2c,优选使用弹性体。就弹性体而言,即使柔和地使较大的应变反复地进行作用,机械特性的变化也极小。在压力进行作用时,导电性纤维2彼此的重叠部产生较大的应变,但是通过将弹性体作为母材来使用,从而可以兼顾压力传感器用片的高柔软性和高耐久性。

[0139] 若高分子材料2c选择硬的物质,则对压力传感器用片10施加压力时的导电性纤维2彼此的重叠变小,压力传感器用片10的灵敏度降低。另一方面,若选择柔软的物质,则反之导电性纤维2彼此的重叠变大,因此可以提升压力传感器用片10的灵敏度。因此,可以根据压力传感器用片10的使用目的来变更高分子材料2c。

[0140] 导电性纤维2的直径优选小于第一电极片1a及第二电极片1b的厚度。若导电性纤维2的直径大于各电极片,沿着导电性纤维2的表面,各电极片变得容易发生局部变形。结果,施加压力时导电性纤维2与电极片的接触状态变得不规则。若导电性纤维2的直径小于第一电极片1a及第二电极片1b的厚度,则可以抑制伴随此种接触状态的不规则性的、相对于压力的电阻值变化的偏差。

[0141] 就导电性纤维2而言,直径优选为100nm~10 μ m、更优选为200nm~2000nm。若导电性纤维2的直径发生变化,则导电性纤维的刚性、比表面积和导电性纤维彼此的接触面积发生变化,因此压力传感器用片10的灵敏度发生变化。若其直径为200nm~2000nm,则可以作

为灵敏度足够高的压力传感器用片来发挥功能。极细的导电性纤维2的强度低,极粗的导电性纤维2的刚性高,损害传感器片的柔软性。因此,通过使导电性纤维2的直径为该范围,从而可以兼顾灵敏度和柔软性。

[0142] (压力传感器)

[0143] 图9为本发明的一个实施方式的压力传感器100的剖面示意图。

[0144] 如图9所示,压力传感器用片10、和压力传感器用片10的第一电极片1a或第二电极片1b中的至少一方与晶体管20连接。

[0145] 具有高柔软性的压力传感器用片10适合于具有细小凹凸的表面的测量。因此,为了以高空间分辨率测量压力分布,而将电极分割为多个区段,并在一个压力传感器用片10上配设多个测定点。在以矩阵状配设多个电极区段时,将各个电极区段用晶体管进行开关是有效的。由此,能够实现高功能的压力传感器。

[0146] 就压力传感器100而言,由于压力传感器用片10的电阻值发生变化,因此流过晶体管20的电流值发生变化,通过将与该电流值对应的信号输出至外部,由此作为压力传感器100发挥功能。例如,在使用图9所示的场效应晶体管作为晶体管20的情况下,通过施加压力从而压力传感器用片10的电阻值降低,因此源电极21与漏电极22间的电位差变大,流过的电流值增加。若预先取得对压力传感器用片10施加的压力与电流值的关系,则通过读取与电流值对应的信号输出的变化,从而可以检测对压力传感器100施加的压力量。

[0147] 压力传感器100的总厚优选为100 μm 以下。若薄于100 μm ,则作为非常柔韧的压力传感器而还能够追随复杂的形状。

[0148] 为了使压力传感器100柔韧,晶体管20优选为有机晶体管。其结构并无特别限定,例如可以使用如图9所示的场效应晶体管等。

[0149] 通常,有机晶体管的导通电阻高达M Ω 数量级,为了使源电极21与漏电极22之间的电位差发生变动,认为理想的是:挤压时的压力传感器用片10的电阻变化以数M $\Omega \sim 100\text{k}\Omega$ 的数量级发生变动。如上所述,本实施方式的压力传感器用片10显示出从 $10^2\Omega$ 数量级 $\sim 10^{10}\Omega$ 数量级的宽泛的电阻值变化,因此能够适合使用。

[0150] (压力传感器用片的制造方法)

[0151] 在本发明的一个方式的压力传感器用片的制造方法中,利用静电纺丝沉积法将包含高分子材料和导电性材料的分散系液体喷射到电极片上,形成导电性纤维缠绕而成的压敏导电层。静电纺丝沉积法可以在第一电极片上不施以特别的粘接剂或处理而使导电性纤维粘结,因此适合于形成包含极细纤维的压敏导电层。

[0152] 压力传感器用片的制造方法优选具有:第一工序,在溶剂中混合第一导电材料和离子液体,得到在溶剂中分散有第一导电材料的第一分散系;第二工序,在溶剂中混合第二导电材料,得到在溶剂中分散有第二导电材料的第二分散系;第三工序,将第一分散系与第二分散系混合,得到第三分散系;第四工序,在第三分散系中添加弹性体并搅拌,得到第四分散系;第五工序,利用静电纺丝沉积法使第四分散系在第一电极片上形成导电性纤维缠绕而成的压敏导电层。以下,基于具有第一 $\sim$ 第五工序的优选制造条件,对压力传感器用片的制造方法进行说明。

[0153] (第一工序)

[0154] 第一工序中,在溶剂中混合第一导电材料和离子液体,得到在第一溶剂中分散有

第一导电材料的第一分散系。

[0155] 作为溶剂,适合为4-甲基2戊酮(4-methyl-2-pentanone)。作为第一导电材料,可以使用碳纳米管、碳纳米角、金属纳米线等。作为离子液体,可以使用EMIBF₄、DEMEBF₄等。离子液体具有防止第一导电材料彼此凝聚的作用。

[0156] 第一工序中,为了不使第一导电性材料彼此凝聚而有效地分散,优选施加剪切力。施加剪切力的方法并无特别限定,可以使用球磨机、辊磨机、振动磨机、喷射磨机等。

[0157] 第一工序中,优选相对于第一溶剂以0.2wt%~20wt%的范围添加第一导电材料。若第一导电材料的比例少于0.2wt%,则不易得到良好的导电性。另一方面,若第一材料的比例多于20wt%,则不易均匀地分散。

[0158] 第一工序中,优选相对于第一溶剂以1wt%~20wt%的范围添加离子液体。若离子液体的比例少于1wt%,则无法充分抑制第一导电材料彼此凝聚。另一方面,若离子液体的比例多于20wt%,则需要除去过量的离子液体。

[0159] (第二工序)

[0160] 第二工序中,在溶剂中混合第二导电材料,得到在溶剂中分散有第二导电材料的第二分散系。

[0161] 溶剂可以使用与第一工序的溶剂相同的溶剂。作为第二导电材料,可以使用石墨烯、金纳米薄片、银纳米薄片、铝薄片、炭黑、金纳米粒子、银纳米粒子、铜纳米粒子等。在第二工序中也优选施加剪切力,并且可以使用与第一工序相同的剪切力。

[0162] 第二工序中,也可以与第一工序同样地进一步混合离子液体。

[0163] 第二工序中,优选相对于第二溶剂以10wt%~80wt%的范围添加第二导电材料,更优选以6wt%~8wt%的范围进行添加。若第二导电材料的比例少于10wt%,则无法得到良好的导电性。另一方面,若第二材料的比例多于80wt%,则无法均匀地进行分散。

[0164] (第三工序)

[0165] 第三工序中,将第一分散系与第二分散系混合,得到第三分散系。由于第一工序和第二工序中使用的溶剂相同,因此也考虑在溶剂中一次性投入第一导电材料和第二导电材料。但是,若一次性投入第一导电材料和第二导电材料,则不易分别均匀地分散到溶剂中。因此,分别制作第一分散系和第二分散系、之后将两者混合而得到第三分散系是较为重要的。

[0166] 第三工序中,为了使第一分散系与第二分散系充分混合,而优选进行搅拌。此时的搅拌为机械搅拌足矣,无需施加热等。

[0167] (第四工序)

[0168] 第四工序中,在第三分散系中加入弹性体并搅拌,得到第四分散系。

[0169] 作为弹性体,可以使用氟系橡胶、氨基甲酸酯系橡胶、硅系橡胶等通常使用的弹性体。除弹性体外,也可以使用亚克力、尼龙、聚酯等高分子材料。通过选择在第三分散系中追加的弹性体材料,从而第四分散系的粘度发生变化。由于粘度发生变化,因此最终形成的导电性纤维的直径及硬度发生变化。由此,压力传感器用片的灵敏度发生变化。即,通过改变弹性体,从而可以使压力传感器用片的灵敏度发生变化。

[0170] 第四分散系中的弹性体的质量比优选为10wt%~50wt%。第四分散系中的第一导电材料的质量比优选为0.1wt%~5wt%,第二导电材料的质量比优选为0.5wt%~25wt%。

[0171] 若弹性体的质量比小于10wt%，则静电纺丝的工序中溶剂蒸发需要耗费时间，难以良好地形成纤维。另一方面，若弹性体的质量比大于50wt%，则粘度变高，难以均匀地分散第一导电材料及第二导电材料。

[0172] 通过将弹性体、第一导电材料、第二导电材料的各自的比率调整在该范围内，从而可以调整压力传感器用片的电阻值的范围、灵敏度。

[0173] 第四工序中的搅拌优选进行4小时以上。这是由于：通过追加弹性体，从而溶液的粘度提高，因此，需要充分地进行搅拌。

[0174] (第五工序)

[0175] 第五工序中，利用静电纺丝沉积法使第四分散系形成具有导电性纤维的压敏导电层。在此，使用图10对静电纺丝沉积法进行说明。

[0176] 在本实施方式的静电纺丝沉积法中，在对注射器5的针5a与第一电极片1a之间施加高电压的同时，挤出注射器5中的第四分散系4。此时，利用针5a与第一电极片1a的电位差，第四分散系4从注射器5被急剧地引出，并朝向第一电极片1a被喷雾。被喷雾后的第四分散系4在第一电极片1a上以导电性纤维2的形式堆积成棉状。第四分散系4的溶剂在针5a与第一电极片1a之间大部分蒸发，因此导电性纤维2中的溶剂的大部分在以棉状堆积于第一电极片1a上的时刻已大部分蒸发。

[0177] 优选使堆积在第一电极片1a上的导电性纤维2中的溶剂不完全蒸发。通过使堆积于第一电极片1a上的导电性纤维2中微量地残留溶剂，从而在第一电极片1a上，导电性纤维2中的溶剂蒸发。此时，导电性纤维2的形状如图7所示那样变为拱曲(かまぼこ)状，第一电极片1a与导电性纤维2相粘结。由此，不使用多余的粘接剂等，即可将第一电极片1a与导电性纤维2粘结，可以制作更高灵敏度的压力传感器。因此，针5a与第一电极片1a间的距离优选为10cm~50cm。

[0178] 还可以具有：利用静电纺丝沉积法将包含高分子材料和导电性材料的分散系液体喷射到第二电极片上，制作导电性纤维缠绕而成的第二压敏导电层的工序；和将在第一电极片上制作的压敏导电层、与在第二电极片上制作的第二压敏导电层粘结的工序。在可靠地进行各电极片与导电性纤维的粘结后，将压敏导电层与第二压敏导电层粘结，由此可以制造结构上和电气上均稳定的压力传感器用片。此时的粘结也可以与上述同样地通过溶剂的蒸发来进行粘结。压敏导电层及第二压敏导电层分别由缠绕着的导电性纤维构成，因此，即便仅使压敏导电层与第二压敏导电层接触，双方的导电性纤维也会通过缠绕而粘结，显示出充分的结构稳定性。

[0179] 在静电纺丝沉积法中，通过电位差从针5a的微孔中快速引出第四分散系4。此时，由于在第四分散系4产生剪切力，因此可以消除在第四分散系4中未彻底分散而凝聚的第一导电材料及第二导电材料的凝聚。因此，针5a的微孔优选为0.2mm~2mm的范围。

[0180] 在使形成于电极片上的压敏导电层中混杂非导电性纤维的情况下，优选将各原料注入到两个注射器中，并同时利用静电纺丝沉积法形成压敏导电层。若利用静电纺丝沉积法依次堆积导电性纤维2和非导电性纤维，则在压敏导电层中形成具有导电性的区域和不具有导电性的区域，导致导电性产生不均匀。

[0181] 优选在第四工序后，于24小时以内进行第五工序。进一步优选在12小时以内进行。若将第四分散系放置长于24小时，则分散了的第一导电材料及第二导电材料再凝聚。若将

第四分散系放置长于12小时,则即使使用通过针5a的微孔中时的剪切力,也无法使第一导电材料及第二导电材料再分散。

[0182] 实施例

[0183] 以下,对本发明的实施例进行说明。但是,本发明并不限定为以下的实施例。

[0184] (实施例1)

[0185] 作为第一工序,在包含4-甲基2戊酮的溶剂中混合0.6wt%的比例的碳纳米管、和2wt%的比例的离子液体。利用高压喷射磨均质机(60MPa;Nano-jet pal, JN10, Jokoh)对该混合液施加剪切力,由此得到在包含4-甲基2戊酮的溶剂中均匀分散有碳纳米管的第一分散系。

[0186] 同样地,作为第二工序,在包含4-甲基2戊酮的溶剂中混合6wt%的比例的石墨烯。利用高压喷射磨均质机(60MPa;Nano-jet pal, JN10, Jokoh)对该混合液施加剪切力,由此得到在包含4-甲基2戊酮的溶剂中均匀分散有石墨烯的第二分散系。

[0187] 接着,作为第三工序,利用搅拌器将第一分散系和第二分散系搅拌2小时,得到第三分散系。

[0188] 进一步地,作为第四工序,相对于第三分散系而以25wt%的比例混合作为氟系橡胶的G-912(商品名、大金工业公司制),利用搅拌器搅拌4小时,得到第四分散系。此时,第四分散系中的弹性体、碳纳米管和石墨烯的比例分别为0.3wt%、3wt%、25wt%。

[0189] 最后,作为第五工序,将所得的第四分散系注入到针微孔为20nm的注射器中,在距离针的前端为25cm的位置设置电极片。然后,在针与电极片之间施加25kV的电压,边以10 μ l/min的速度从注射器送出第四分散系,边利用静电纺丝沉积法在电极片上以20cm $\times$ 20cm见方的尺寸制作导电性纤维缠绕而成的压敏导电层。

[0190] 所得的压敏导电层的膜厚为4 μ m。此时,电极片通过在1.4 μ m的PET膜上层叠50nm的Au来制作。

[0191] 导电性纤维的直径为300nm $\sim$ 400nm,导电性纤维中的第一导电材料的质量比为1wt%,第二导电材料的质量比为12wt%。

[0192] 图11为实施例1的压力传感器用片的照片。该压力传感器用片的总厚为7 μ m。

[0193] (实施例2)

[0194] 实施例2中,除第五工序以外,使用与实施例1同样的制造方法来制作压力传感器。在实施例2的第五工序中,准备注入了第四分散系的注射器,并且准备了注入有仅在不含导电性材料这一点不同于第四分散系的溶液的注射器。边从这两个注射器同时分别送出第四分散系和不含导电性材料的溶液,边利用静电纺丝沉积法在电极片上制作20cm $\times$ 20cm见方的压敏导电层。此时使用的注射器的针直径、针与电极片的距离、对针与电极片间施加的电压与实施例1相同。

[0195] 所得的压敏导电层的膜厚为4 μ m,在压敏导电层中,按照导电性纤维:非导电纤维为1:1的比例混合非导电性纤维。电极片通过在1.4 μ m的PET膜上层叠50nm的Au来制作。导电性纤维的直径为300nm $\sim$ 400nm,导电性纤维中的第一导电材料的质量比为1wt%,第二导电材料的质量比为12wt%。所得的压力传感器的总厚为7 μ m。

[0196] 图12为表示相对于对实施例1及实施例2的压力传感器用片施加的压力的电阻值的变化图。

[0197] 实施例1的压力传感器用片显示出 $10^2 \Omega$ 数量级 $\sim 10^{10} \Omega$ 数量级的电阻值变化,实施例2的压力传感器用片显示出 $10^4 \Omega$ 数量级 $\sim 10^{10} \Omega$ 数量级的电阻值变化,相对于共同施加的压力,显示出非常大的电阻值变化。

[0198] 对于实施例1的压力传感器用片,实施例2的压力传感器用片的电阻值变化小,且灵敏度不同。这是由于:就实施例2的压力传感器用片而言,导电性纤维和非导电性纤维混合存在,与实施例1的由导电性纤维构成的压力传感器用片相比,灵敏度变弱。即,通过改变压力传感器用片的导电性纤维与非导电性纤维的混杂比例,从而可以容易地调整压力传感器用片的灵敏度。

[0199] (实施例3)

[0200] 实施例3中,有机场效应晶体管被形成在厚度 $12.5 \mu\text{m}$ 的PI膜上,除此以外,使用与实施例1同样的制造方法制作压力传感器。所得的压力传感器的层厚为 $29 \mu\text{m}$ 。

[0201] (实施例4)

[0202] 实施例4中,有机场效应晶体管被形成在厚度 $75 \mu\text{m}$ 的PI膜上,除此以外,使用与实施例1同样的制造方法制作压力传感器。所得的压力传感器的层厚为 $154 \mu\text{m}$ 。

[0203] 图13为表示弯曲实施例1、实施例3及实施例4的压力传感器用片时的、相对弯曲半径的电阻值变化的图表。

[0204] 就实施例1及2而言,即使进行屈伸,在相同的弯曲半径下也显示出相同的电阻值,可见也适于屈伸等,作为柔韧的温度传感器用片而发挥功能。其中,就实施例1的压力传感器用片而言,即使在弯曲半径接近0的状态(压力传感器用片几乎折叠为两个的状态)下,电阻值的值与伸展的状态也未发生变化。即,可见对于与压力传感器用片平行的方向的压力几乎没有反应。换言之,能够准确地测量仅与压力传感器用片垂直施加的压力,更适合作为对于具有复杂形状、屈伸等的活动的物体的压力传感器用片。

[0205] 图14A为将实施例1的压力传感器用片设置于由硅管构成的人工血管的照片,图14B表示使该人工血管搏动时的测定结果。

[0206] 通过在人工血管内以 80mmHg 和 120mmHg 的压力交替地运送液体来模拟血管的搏动。如图14B所示,可知:所得的电流值与搏动对应地发生变化。即,可知:也适合追随活动的物体,并且能够高灵敏度地测定施加于活动物体的压力。

[0207] (实施例6)

[0208] 实施例6中,在未进行实施例1的第一工序这一点是不同的。即,实施例6的压力传感器用片在仅使用石墨烯作为导电性纤维内的导电材料这一点,与实施例1的压力传感器用片不同。

[0209] 图15为表示相对于对实施例1和实施例6的压力传感器用片所施加的压力的电阻值的变化图表。与实施例1的压力传感器用片相比,实施例6的压力传感器用片显示为:相对于压力的电阻值变化的灵敏度差,但是能够足以作为压力传感器来发挥功能。

[0210] 符号说明

[0211] 1a第一电极片、1b第二电极片、2导电性纤维、2a第一导电材料、2b第一导电材料、2c高分子材料、3压敏导电层、4第四分散系、5注射器、5a针、10压力传感器用片、20晶体管、21源电极、22漏电极、100压力传感器。

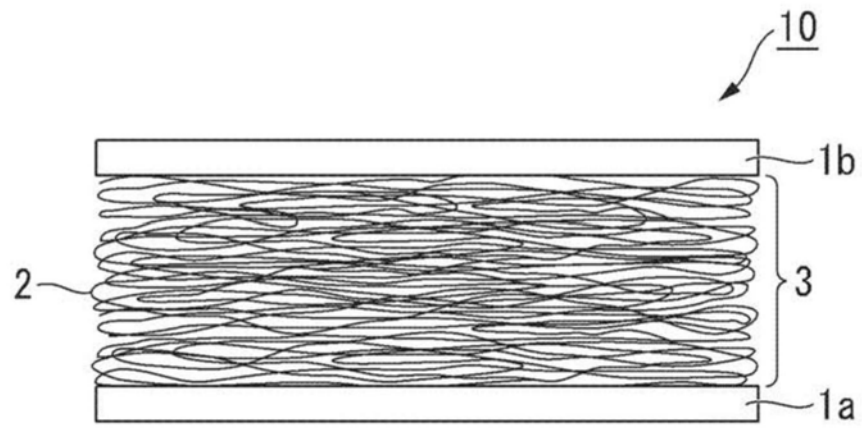


图1

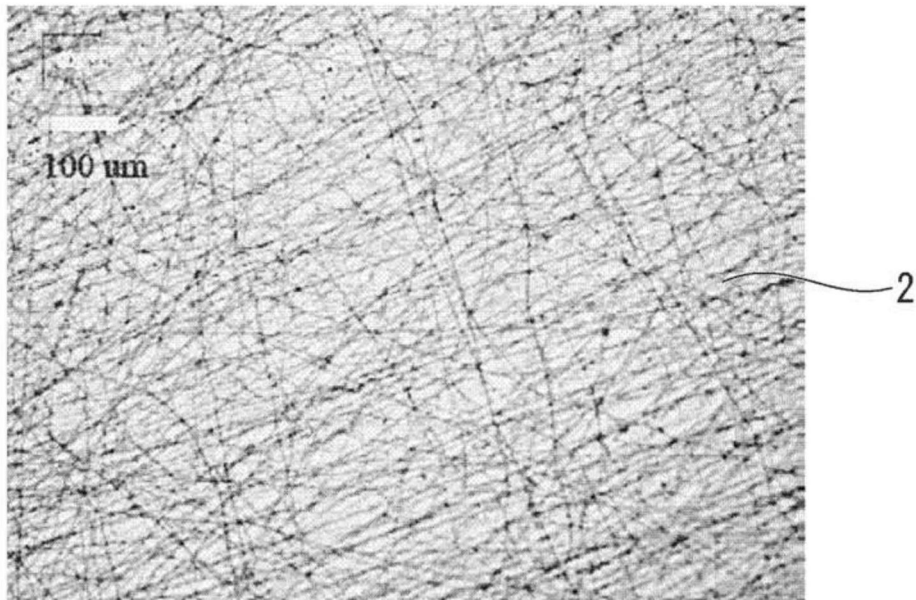


图2

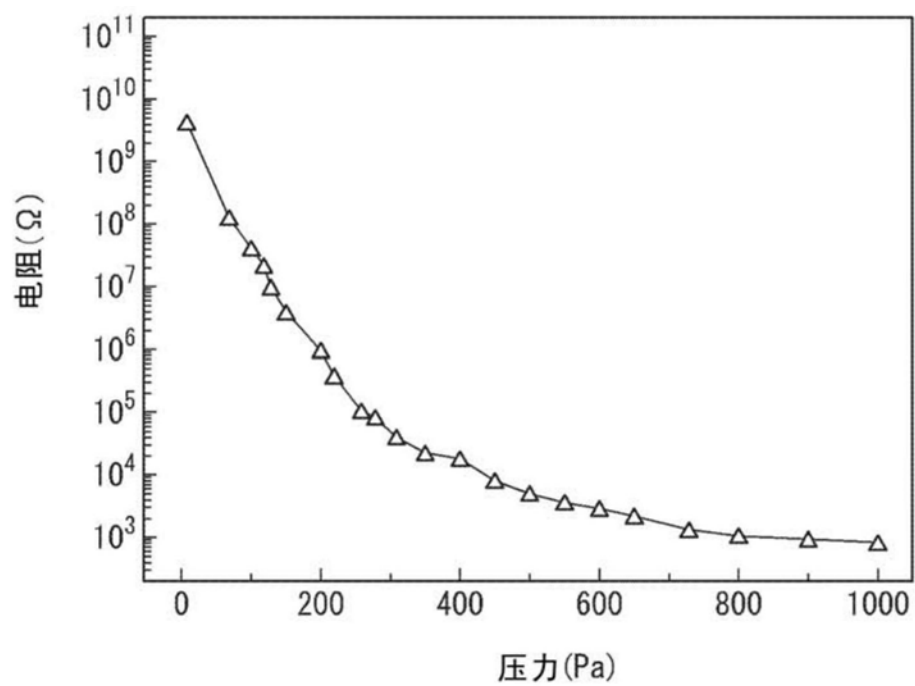


图3

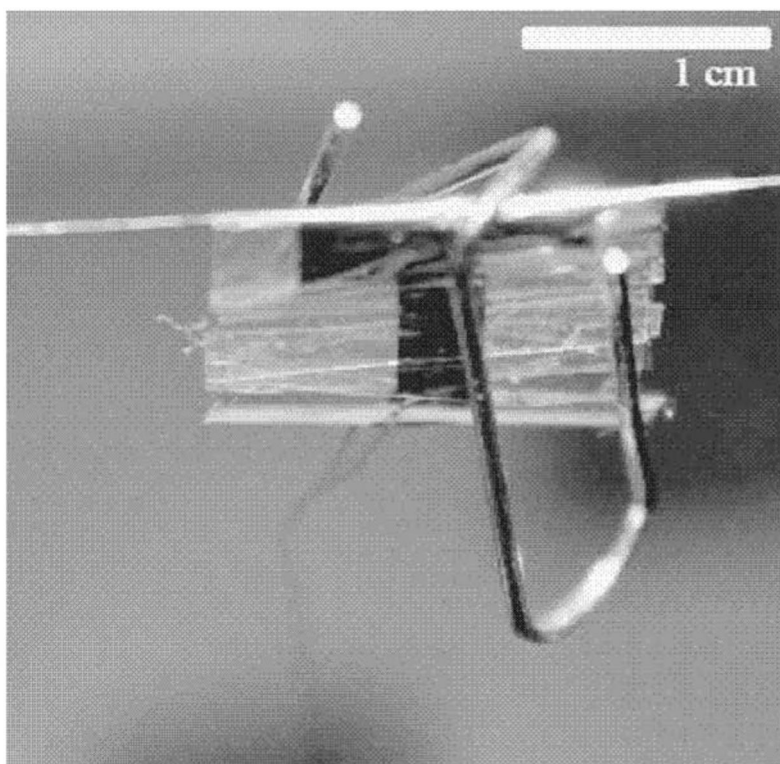


图4

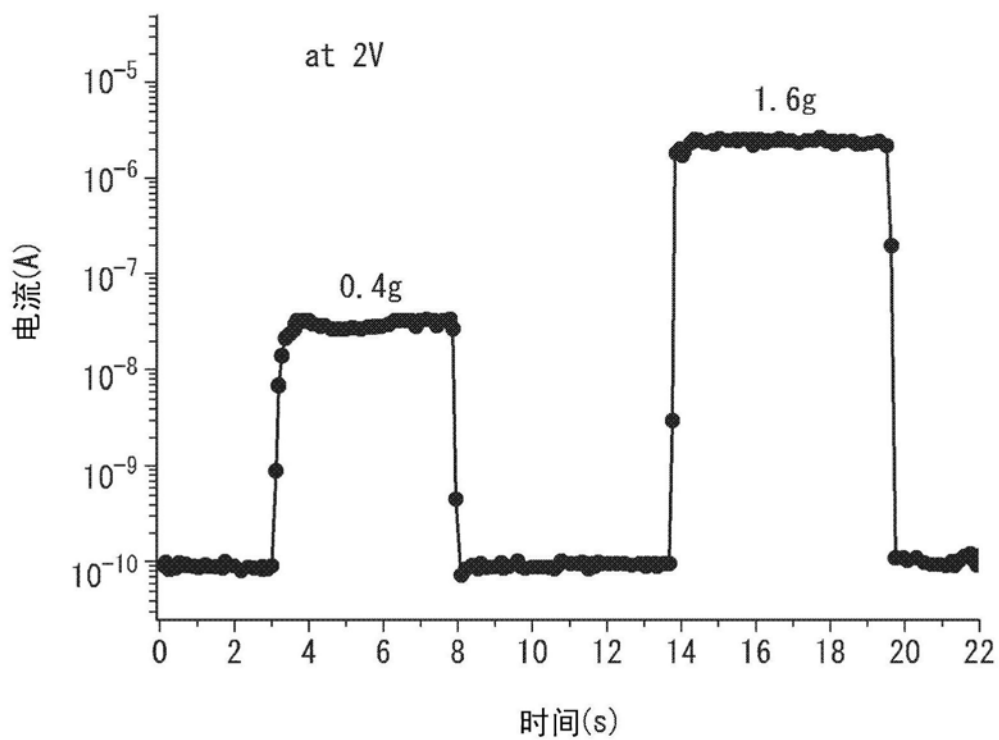


图5

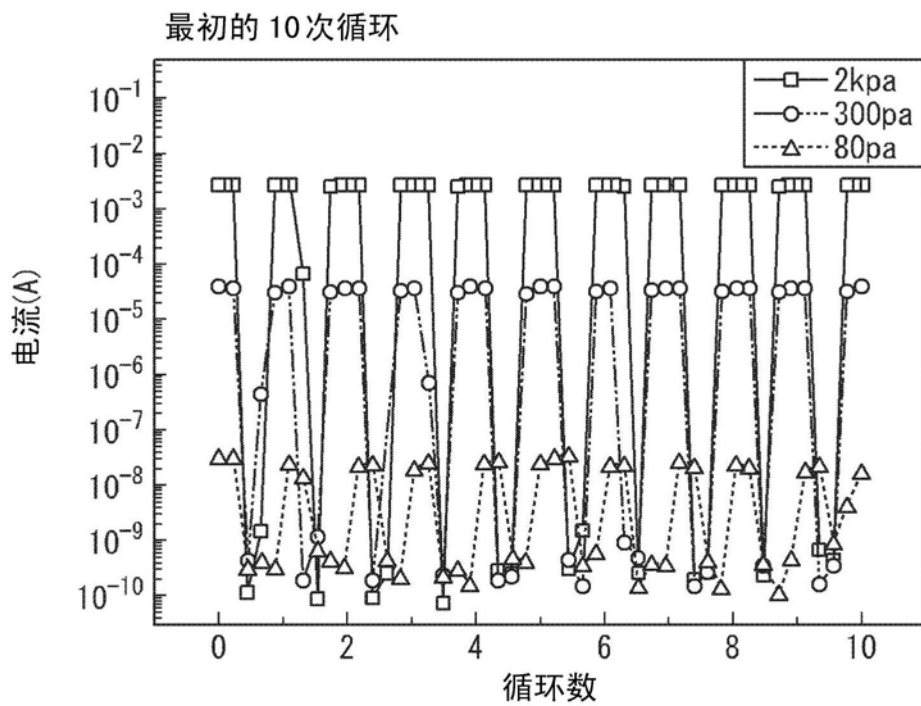


图6A

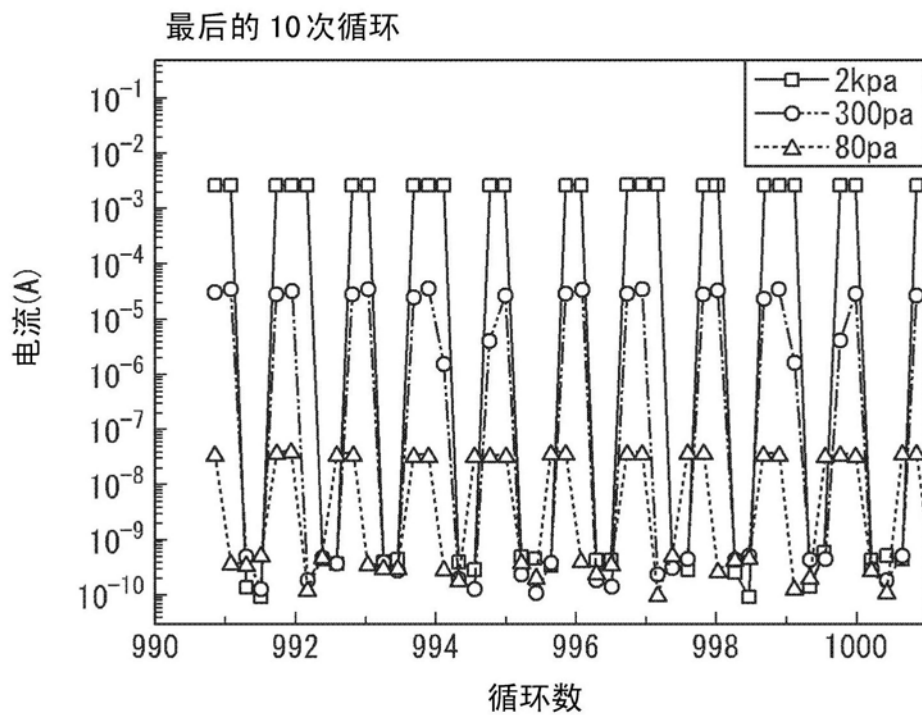


图6B

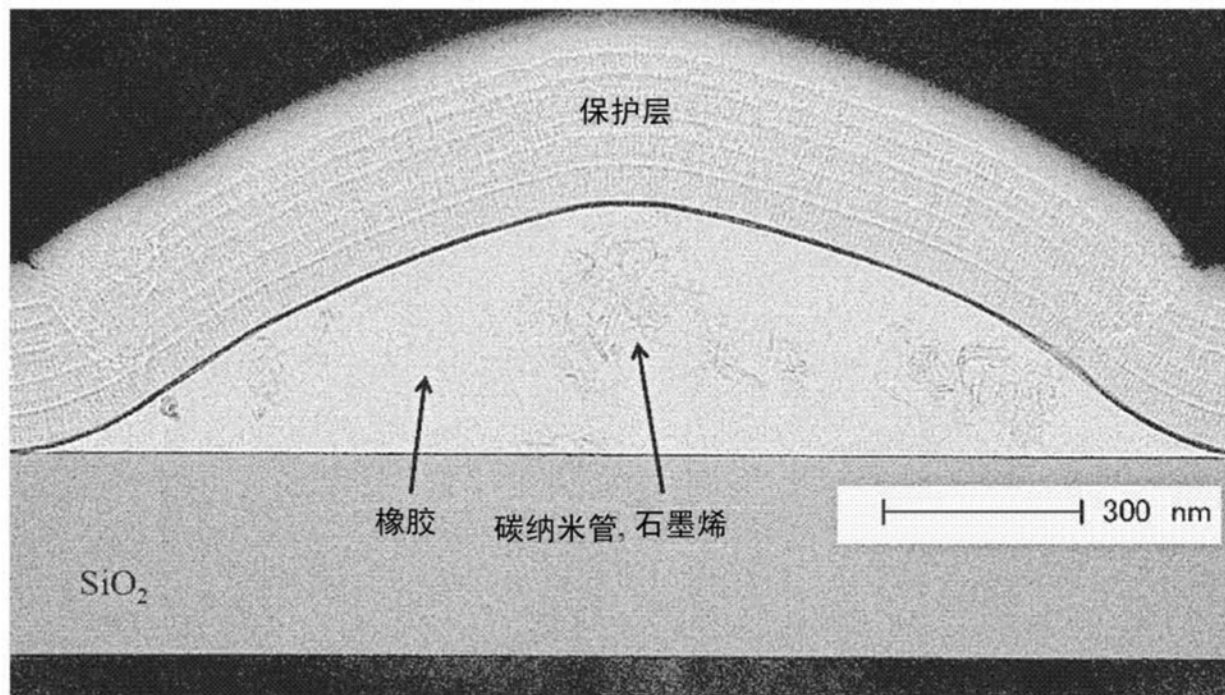


图7

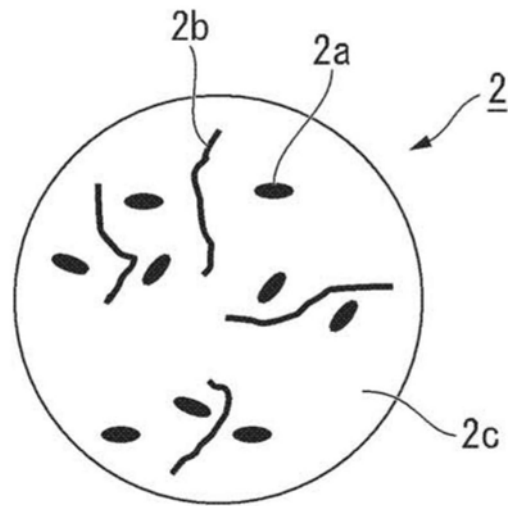


图8A

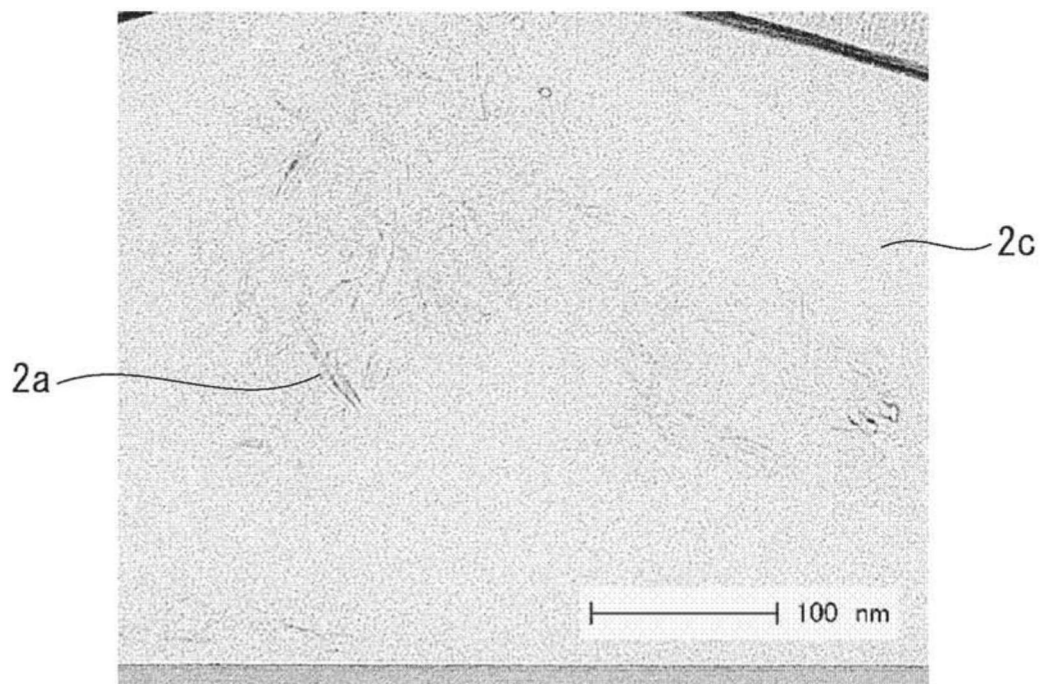


图8B

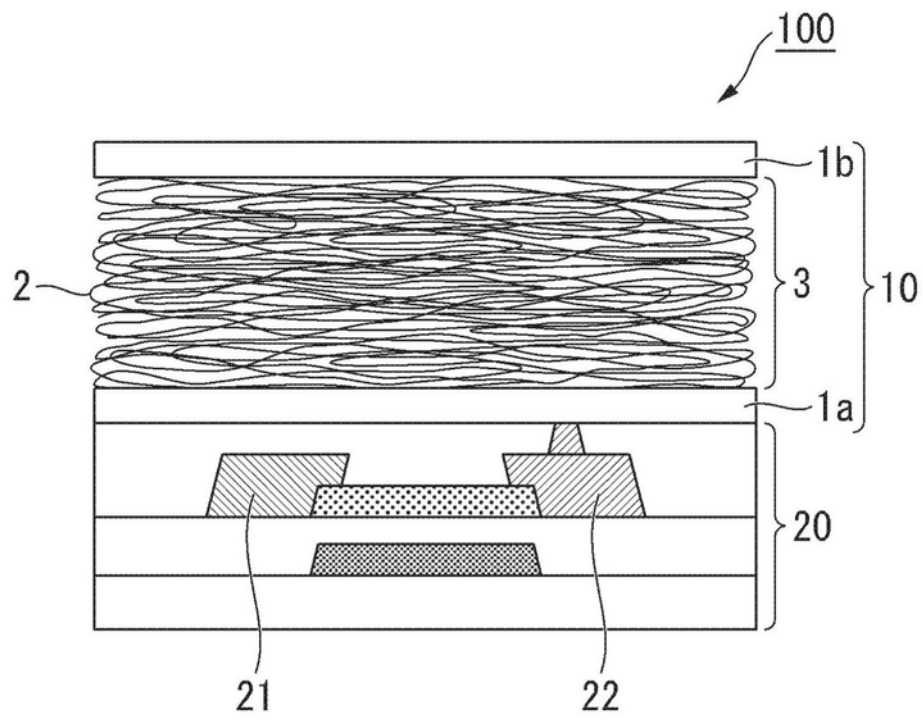


图9

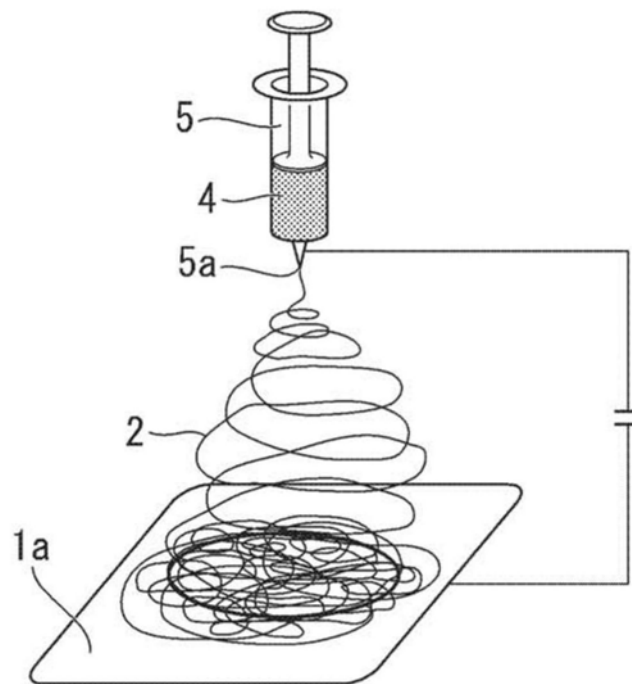


图10

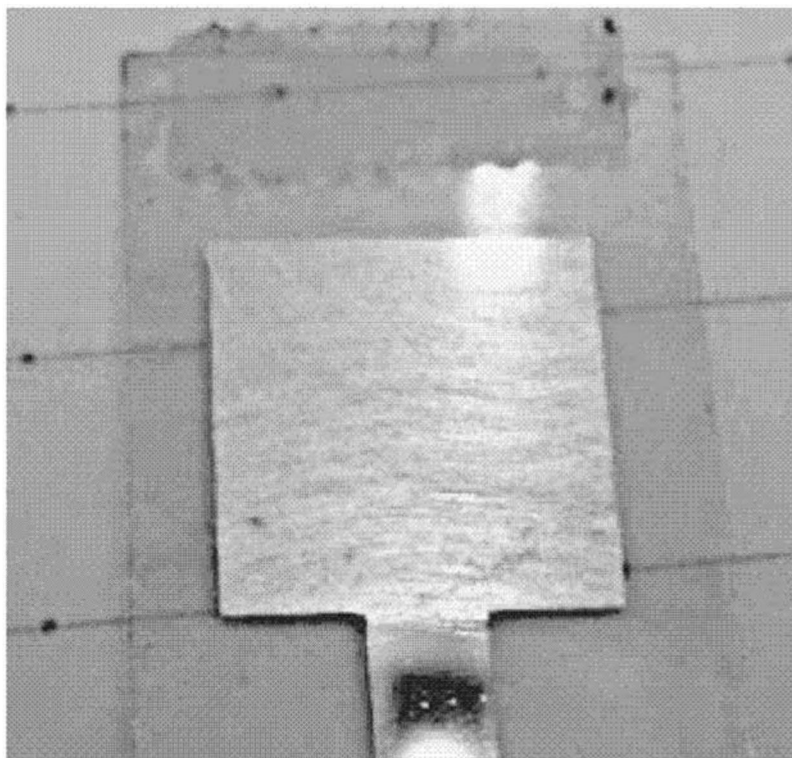


图11

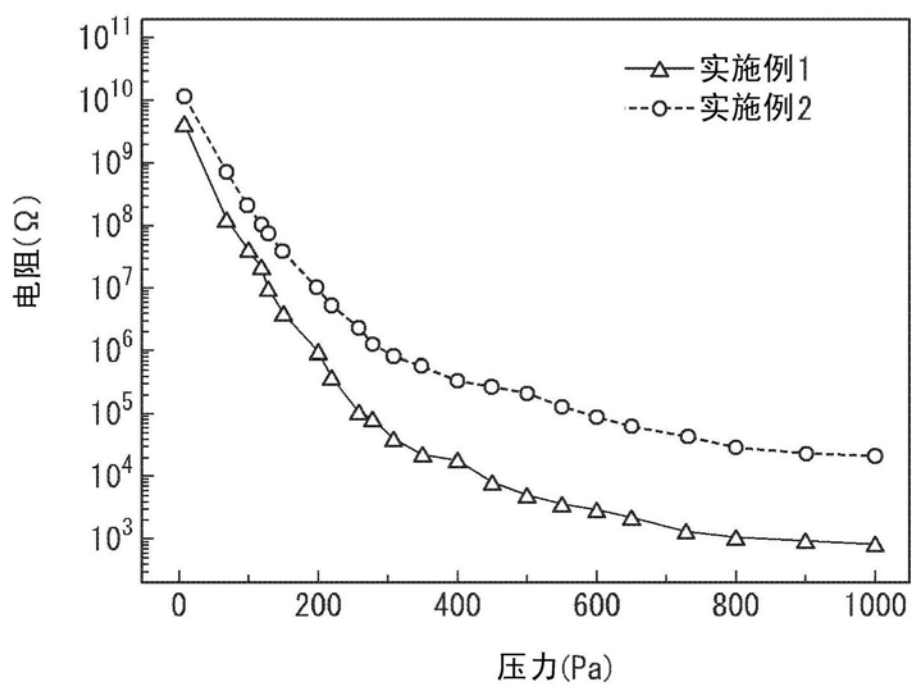


图12

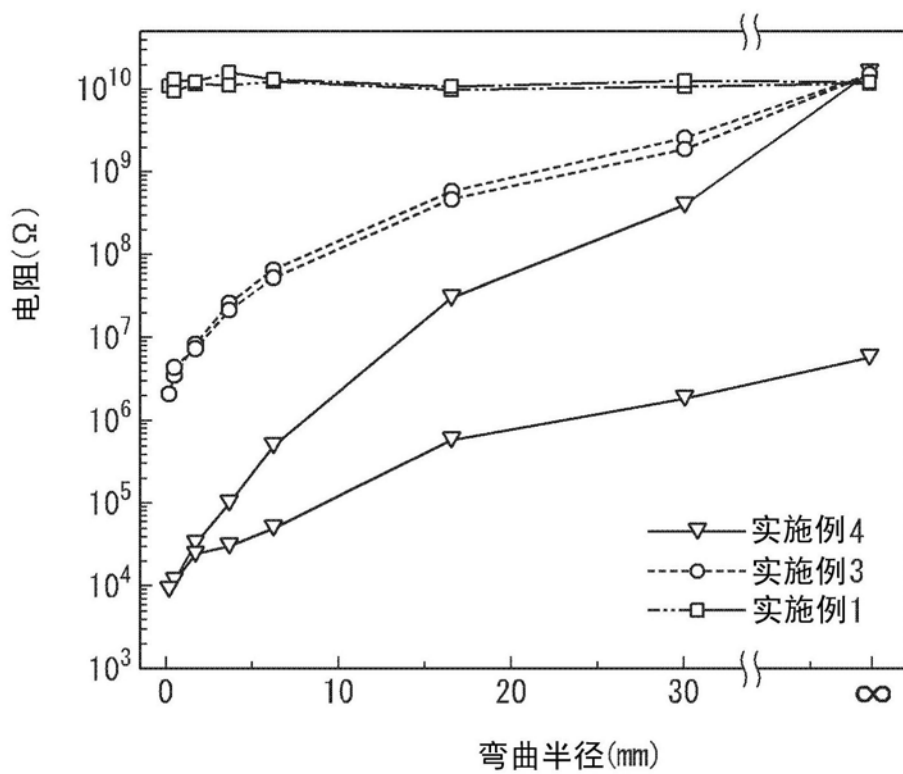


图13

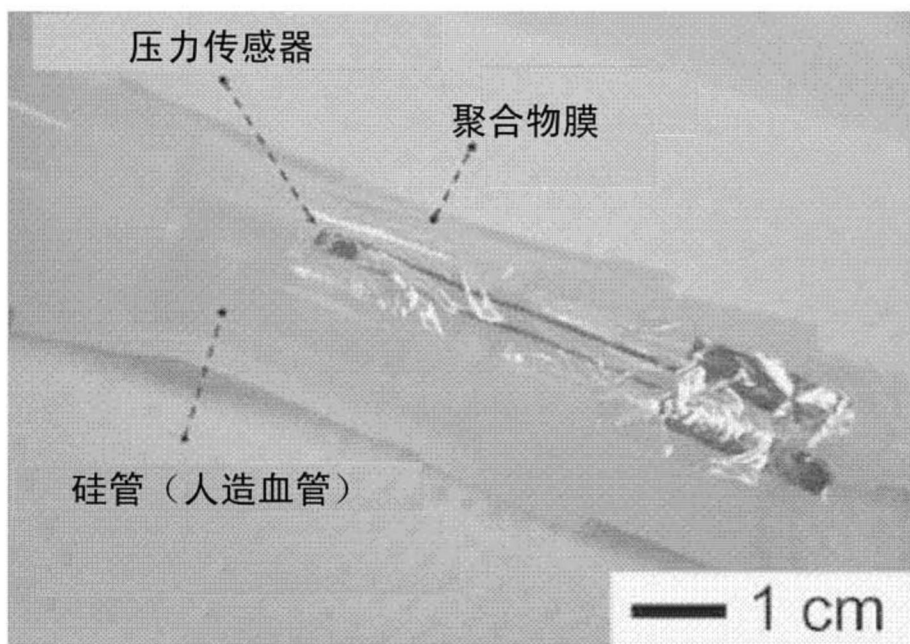


图14A

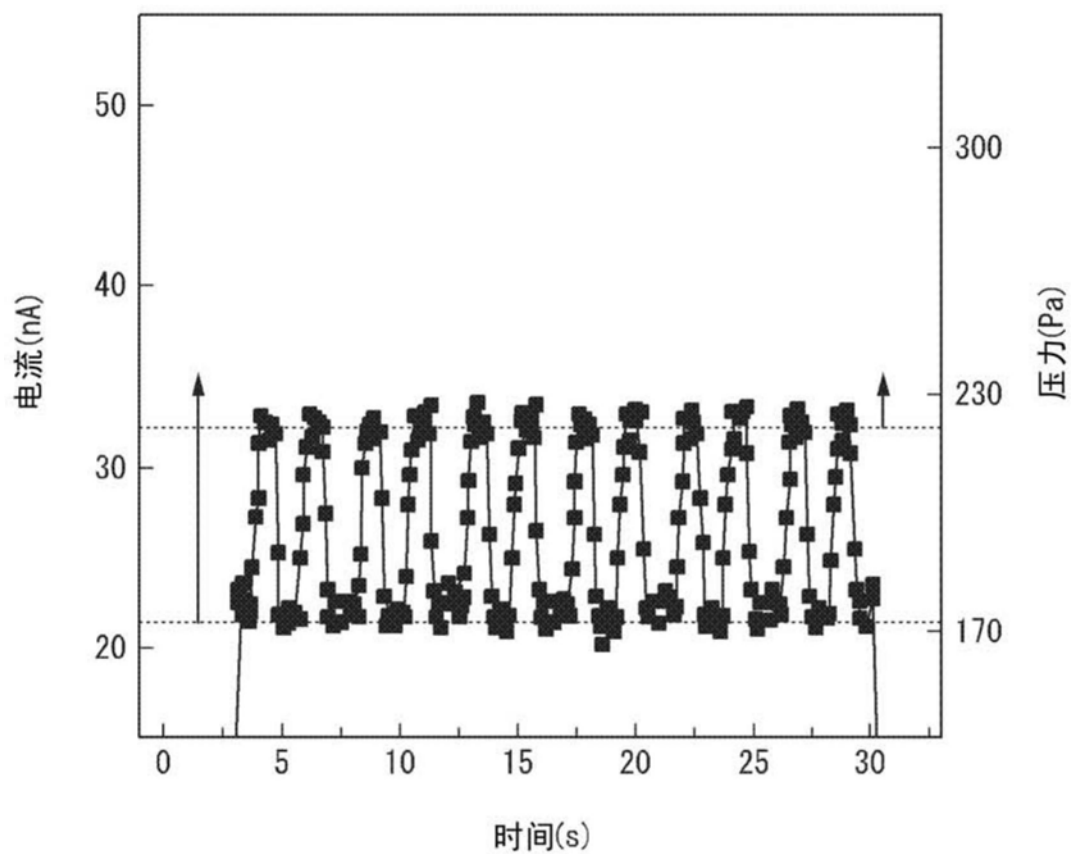


图14B

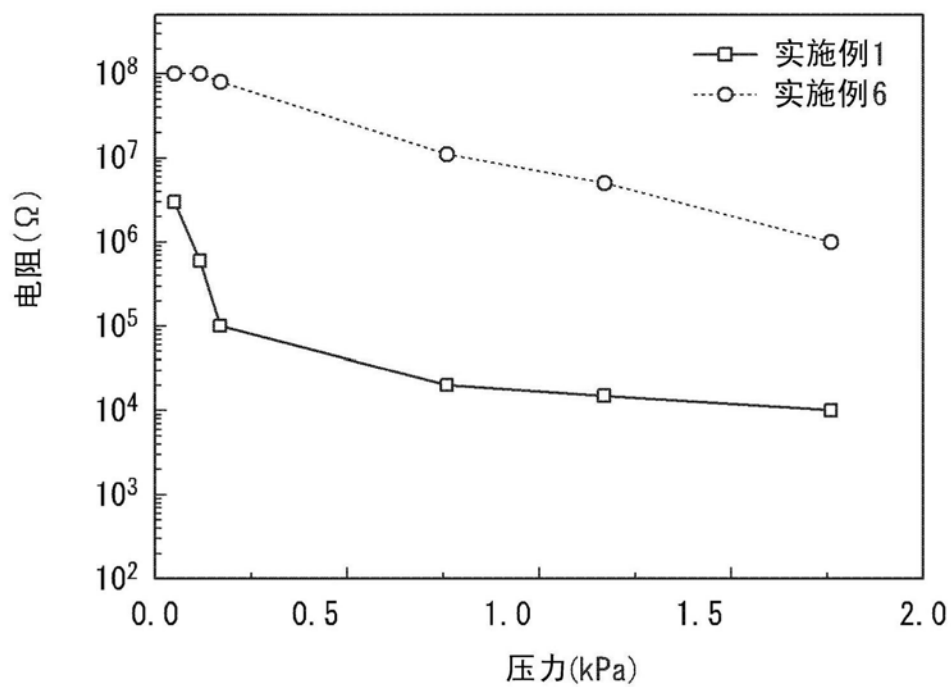


图15