

導電性高分子ナノシートの両面グラヴィアコーティングと 透明piezo・アクチュエータの交流特性

堀井辰衛 1) 佐藤祐輔 2) 李珍咏 3) 藤枝俊宜 2)
伊東乾 3) 森山信宏 4) 白川英樹 5)

Duplitized Gravure Coating of Conductive Polymer Nanosheet and AC characteristics of Transparent Piezo-Actuator

Tatsue HORII 1) Yusuke SATO 2) Jinyoung LEE 3) Toshinori FUJIE 1)
Ken ITO 3) Nobuhiro MORIYAMA 2) & Hideki SHIRAKAWA 4)

梗概

導電性高分子 PEDOT:PSS のナノシートをマイクロ・グラビアコータ (Micro-gravure coater) を用いてpiezoフィルムの両面に積層、導電性高分子piezo・アクチュエータを作成し、その交流電流特性を測定した。薄く軽量のナノシート電極であるにもかかわらず、入力電圧振幅 20V で 10Hz から 20MHz 周波数を変化させ交流電流特性を測定したところオーディオ帯域の出力で平均 0.26mA の出力が確認された。

またサンプルのサイズを変化させて交流周波数特性を測定したところ、piezoフィルムの延伸方向にサンプルを長くすると低域での出力が増強し、長さ 2 倍に対してオーディオ帯域で出力が平均 160%に増大することを確認した。

Abstract

Conductive nano-sheets of PEDOT:PSS are printed with a micro-gravure coater on both sides of piezoelectric film. With this device, we fabricate a capacitor-type actuator and evaluated its AC (Alternating Current) current characteristics. Frequency characteristics are measured from 10 Hz to 20 MHz with AC voltage amplitude of 20 V. Although those nano-sheets are extraordinarily thin and light as electrodes, an average amplitude of 0.26 mA AC current was observed through the audio band. We also measured the variation of characteristics according to different sample sizes. When a sample doubles in the direction of “length” i.e. in the direction of piezoelectric film stretching, the output AC current was enhanced: particularly in the low-frequency range, on-average AC current amplitude increases 160 % through the audio band.

Key words: conductive polymer, nano sheet, piezo film gravure coater, AC characteristics

=====
*1) 東京工業大学生命理工学院 / School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology

4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8503 JAPAN

*2) 株式会社クレハトレーディング / Kureha Trading Co., Ltd.

Nihonbashi Horidomecho First 6F and 7F, 1-2-10 Nihonbashi Horidome-cho, Chuo-ku, Tokyo 103-0012 JAPAN

*3) 東京大学大学院情報学環 作曲＝指揮・AI 生命倫理／情報動力学研究室

Division of Composition/Conducting, Information Statistic Dynamics and AI Life ethics,

Interfaculty Initiative in Informatics, The University of Tokyo

7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113-0032 JAPAN

*4) 筑波大学名誉教授 / University of Tsukuba

1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8577 JAPAN

1. はじめに

東京大学伊東研究室では日本科学未来館での子供のための化学実験教室の取り組みを基に 2017 年から有機導電性高分子の PEDOT:PSS をシート状電極として piezoelectric film (PVDF: ポリフッ化ビニリデン) に積層する piezoelectric actuator を作成してきた [1][2][3]。これを用いて聴覚 AR デバイスを実装し、2020 年には水溶性導電性高分子 [4] を用いた actuator を作成した。水溶性の導電性高分子溶液を撥水性のある piezoelectric film に積層するために、高電圧を印加した細かい霧の噴霧と乾燥を繰り返す「液滴帯電積層法」を開発、水溶性導電性高分子を piezoelectric film の表面に積層することに成功した [5][6]。また、このようにして作成した導電性高分子薄膜の電圧電流特性を測定し、特徴的な量子化電流のステップを初めて見出した [7]。ただし、このエアブラシを用いる積層法は、一回に噴霧する水溶液の量の制御が難しく、広い範囲にわたって一様に積層されたサンプルを作成することが困難であった。

この欠点を改善するため、東京工業大学生命理工学院 藤枝研究室のマイクロ・グラビアコータ (Micro-gravure coater) を用いることとなった。マイクロ・グラビアコータは約 10nm から 100nm 厚の導電性高分子ナノシートを作成出来る [Fig.1-a, Fig.1-b] [8][9]。このグラビアコータを用いて、ポリフッ化ビニリデン薄膜 (piezoelectric film) の両面に導電性高分子 PEDOT:PSS のナノシートを積層することに成功した。本研究では、この両面に導電性ナノシートが積層された piezoelectric film を用いて、導電性高分子 piezoelectric actuator を作成、交流電圧を印加し交流電流の周波数特性を測定、piezoelectric actuator を最適化するために必要なパラメータを検討した。



Fig.1-a 東京工業大学生命理工学院 藤枝研究室のマイクロ・グラビアコータ

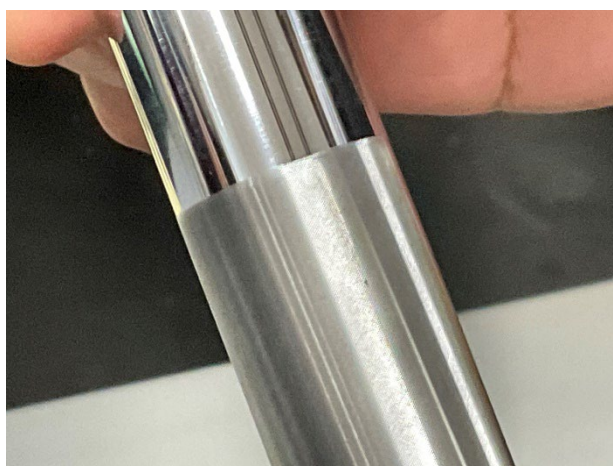


Fig.1-b 導電性高分子 Piezo 膜の作成に使用したローラ、長さ 15cm、180 線

2. 導電性高分子 Piezo・アクチュエータの作成と測定

本研究で使用した Piezo フィルム (PVDF: ポリフッ化ビニリデン) は株式会社クレハの KF Piezo Film で、幅 120mm × 厚さ 50 μ m の有機高分子フィルムを用いた。また導電性高分子溶液は Clevios™ PH1000 の PEDOT:PSS (poly 3,4-ethylenedioxythiophene: polystyrene sulfonate) にフッ素系界面活性剤 FS-31 を 1wt% 添加したものを使用した。

導電性高分子 Piezo・アクチュエータの形状は Fig.2 から確認できる。グラビアコータによって導電性ナノシートが両面積層された Piezo フィルム [Fig.3] を 210 × 20 (mm) にカットし、200 × 2 (mm) の銅箔電極を配線、導電性高分子 Piezo・アクチュエータを作成した [Fig.4]。

この形状は、応力レゾネーション原理 [10] により Piezo・アクチュエータからの発振音を増幅させるためシリンダー状に湾曲を与える際、耳介に直接触れないサイズとして選ばれた直径約 7cm を基準にしている [Fig. 5] [11] [12]。

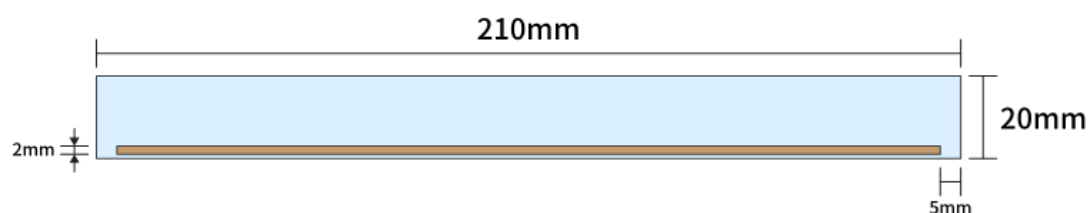


Fig.2 導電性高分子 Piezo・アクチュエータのサイズと銅箔電極の配置

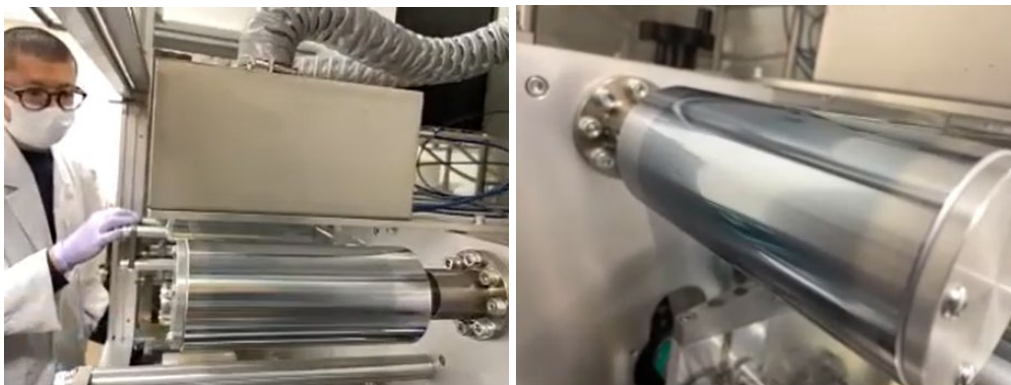


Fig.3 グラビアコータを用いて導電性ナノシートをpiezofilmに積層する様子



Fig.4 導電性ナノシートが両面積層されたpiezofilmを用いて作成した
導電性高分子piezo・アクチュエータ



Fig.5 piezo・アクチュエータを搭載した聴覚ARデバイス(左)とその装着姿(右)

ここで比較のため、バーコータを用い、導電性高分子を μm オーダーの厚さにバルク塗布したマクロなサンプルも、前述と同様のサイズで作成した。

これら二種類のpiezo・アクチュエータに交流電圧を印加し、交流電流の周波数特性を測定した。入力電圧の振幅を 5V、10V、15V、20V と変化させ、10Hz から 20MHz までの周波数帯域での応答を調べた。

3. グラビアコータとバーコータを用いたピエゾ・アクチュエータの交流電流周波数特性

グラビアコータを用いたピエゾ・アクチュエータは、どの入力電圧でも約 500kHz に電流振幅のピークが現れた[Fig.6-a]。10Hz から 10kHz までは比較的穏やかに振幅が上昇し、10kHz から 100kHz にかけて接線の傾きが大きくなる。約 10kHz から 100kHz 付近で編曲点が見られる S 字型の非線形増幅構造が観測された。500kHz 以降は電流の振幅が減衰、特に 5MHz では急激な電流振幅の減少が確認される。

可聴域の 20Hz から 20kHz の測定結果を平均すると、5V 入力で 0.05mA、10V 入力で 0.13mA、15V 入力で 0.19mA、20V 入力で 0.26mA となった。電圧を 5V から 20V に上げると約 5 倍の電流が流れたが、低域での立ち上がりは見られない。

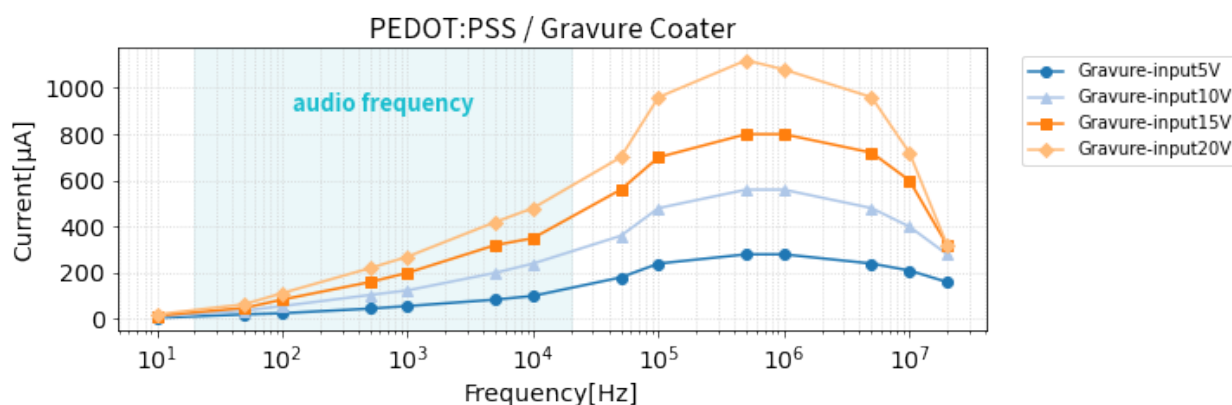


Fig.6-a グラビアコータを用いたピエゾ・アクチュエータの交流での電流周波数特性

一方、バーコータを用いたピエゾ・アクチュエータでは 10kHz に電流振幅のピークが現れる[Fig.6-b]。10Hz から 1kHz までは比較的速やかに振幅が上昇し、1kHz から 10kHz にかけて傾きが穏やかになる。グラビアコータを用いたピエゾ・アクチュエータの電流特性から見られた S 字構造の変曲点が、約 100Hz から 1kHz 付近に移動しており、これは人の声では「母音」の周波数領域に相当する。10kHz 以降は電流振幅が減衰、5MHz 以降ではさらに急な減衰が観測された。

可聴域とされる 20Hz から 20kHz の測定結果を平均すると、5V 入力で 0.12mA、10V 入力で 0.27mA、15V 入力で 0.41mA、20V 入力で 0.56mA となった。電圧が 5V

から 20V 上がる間、約 4.6 倍電流振幅が上昇し、「子音」の周波数領域では十分な出力が確認された。

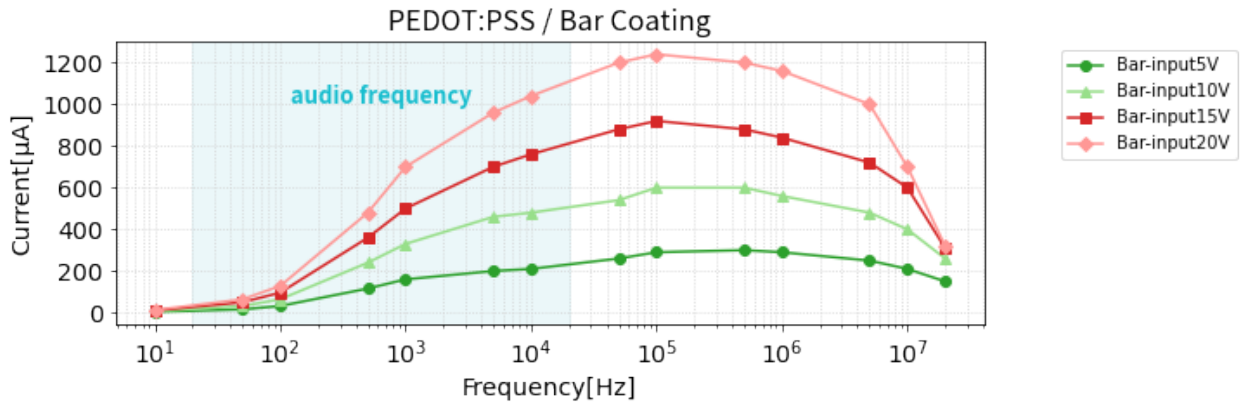


Fig.6-b バーコータを用いた piezo・アクチュエータの交流周波数特性

そこで、より細かいアクチュエータの振る舞いを調べるため同じオーダの対数軸範囲を 8 等分し、電流応答の周波数特性を調べた[Fig.7]。例えば 10Hz と 100Hz の間では、 $\sqrt[8]{100^1}$ 、 $\sqrt[8]{100^2}$ 、 $\sqrt[8]{100^3}$ 、 $\sqrt[8]{100^4}$ 、 $\sqrt[8]{100^5}$ 、 $\sqrt[8]{100^6}$ 、 $\sqrt[8]{100^7}$ (Hz)での応答を測定した。この測定から電流の振幅がプラトーになる区間が見いだされ、グラビアコータのアクチュエータでは約 316kHz から 1MHz にかけて約 0.28mA、バーコータのアクチュエータでは約 133kHz から 562kHz にかけて約 0.3mA の電流振幅が観測された。

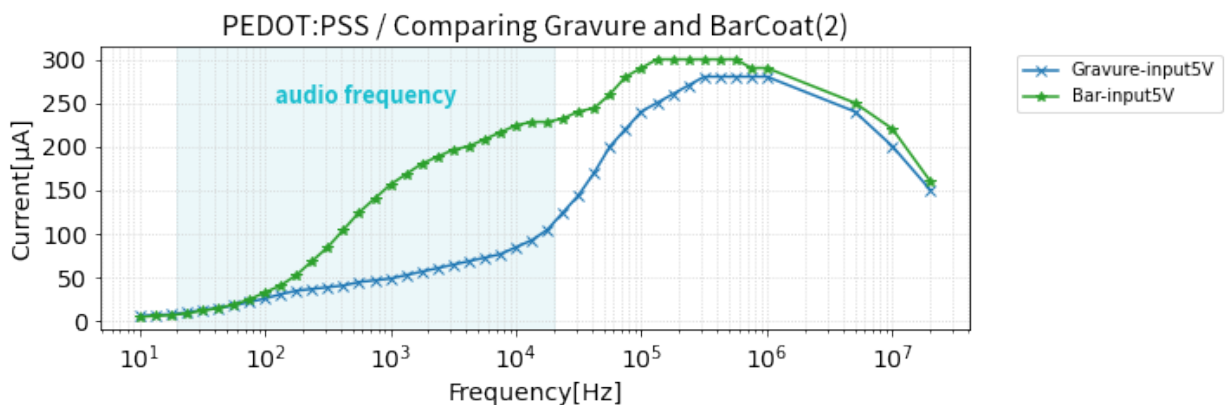


Fig.7 同じオーダの対数軸範囲を 8 等分し調べた交流周波数特性

また、前述した S 字構造は双方のアクチュエータで確認できる一方で、比較的導電性高分子膜が厚く積層されているバーコータのサンプルでは、約 200Hz と約 50kHz に

二重 S 字曲線の変曲点が観測される。この構造の由来については引き続き実験的検討を加えている。

他方、低域側では膜厚を変えても 100Hz 以下の振幅に大きな変化は見られない。しかし印加電圧を上げると 100Hz 以下の低域でも振幅の上昇が見られる。

そこで、低域での増幅条件を検討するため piezo フィルムのサイズを変化させて交流電流の周波数特性を調べた。

4. サイズの異なるサンプルでの電流周波数特性の違い

導電性ナノシートを両面積層した piezo フィルムの形状と面積が piezo・アクチュエータの電流周波数特性に及ぼす影響を調べた。基準となる piezo・アクチュエータのサイズは 210×20(mm)である。これを基に、幅と長さが各々2倍と 1/2 倍のサンプルを作成し、電流周波数特性を測定した[Fig.8-a, b, c]。

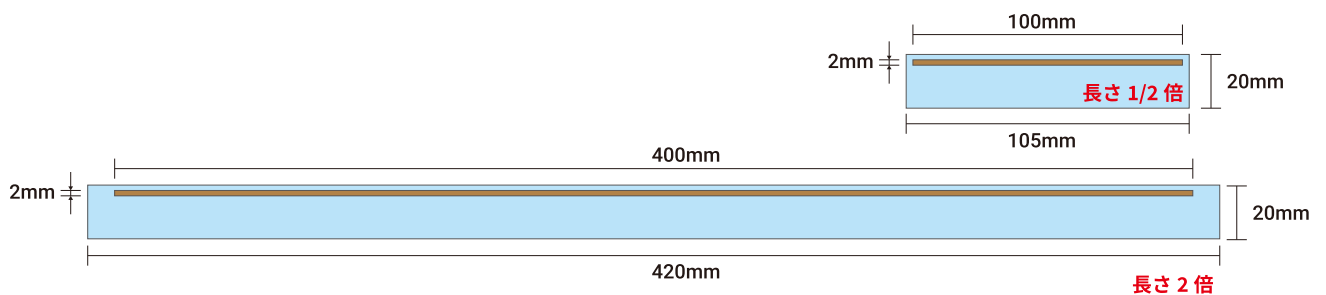


Fig.8-a 長さを変えた piezo・アクチュエータの設計図

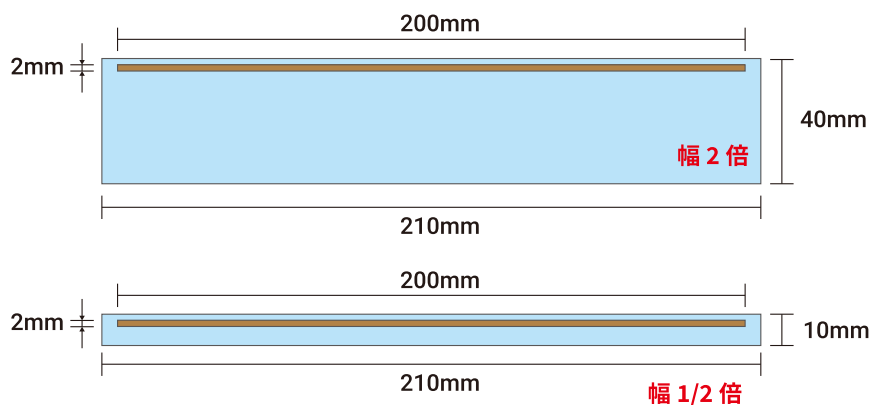


Fig.8-b 幅を変えた piezo・アクチュエータの設計図

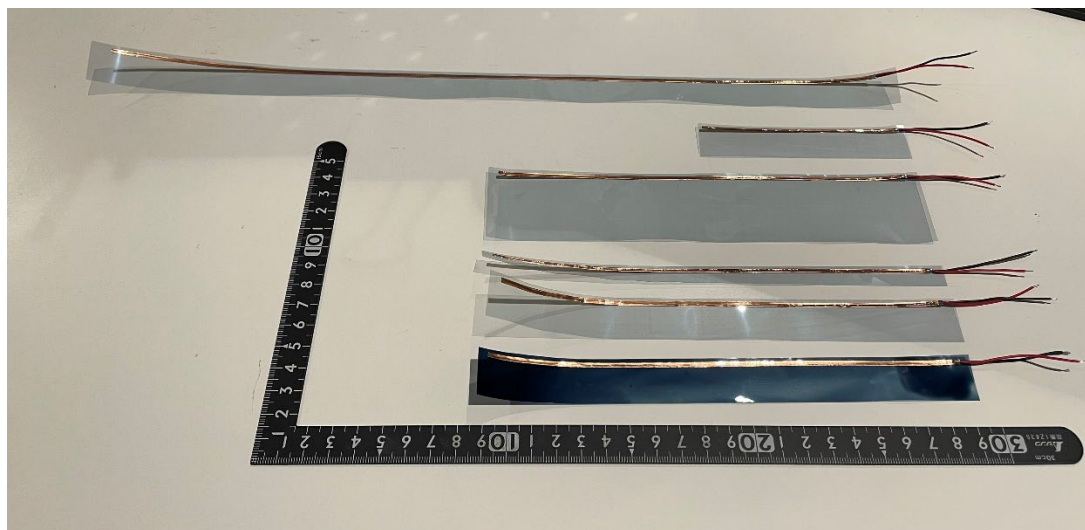


Fig.8-c ピエゾ・アクチュエータのサンプル：上から順に長さ2倍、長さ1/2倍、幅2倍、幅1/2倍、基準サイズのグラビアコータで作成したサンプル。
一番下はバーコータで作成したサンプル。

サイズが異なるサンプルの作成には導電性ナノシートが両面に積層されたピエゾフィルムを使用した。入力電圧振幅を5Vとし、10Hzから20MHzまでの周波数帯域で測定を行った。

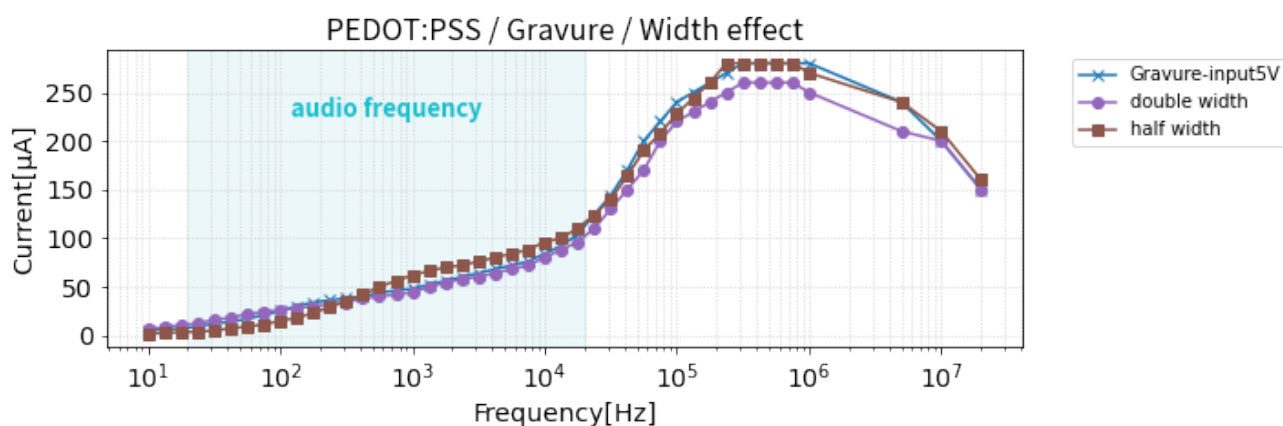


Fig.9-a 「幅」を変えたピエゾ・アクチュエータの交流周波数特性の比較

ピエゾフィルムの延伸方向と直交する、「幅」方向だけでサイズを変えたピエゾ・アクチュエータは、測定した全周波数帯域で大きな変化は見られなかった。サンプル

の「幅」はアクチュエータの電流振幅に顕著な影響を及ぼさないが、縦横の長が大きく異なる「幅」1/2 のサンプルでは 200Hz 付近に変曲点が観察される [Fig.9-a]。

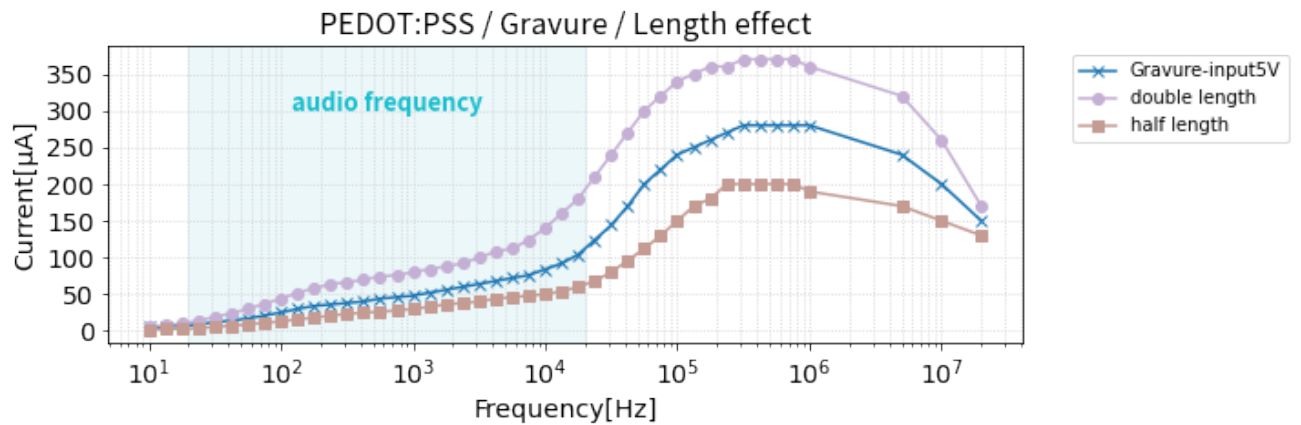


Fig.9-b 「長さ」を変えたピエゾ・アクチュエータの交流周波数特性の比較

一方、ピエゾフィルムの延伸方向である、「長さ」を変化させたピエゾ・アクチュエータは、「長さ」によって電流振幅に顕著な変化が見られた [Fig.9-b]。

基準となるピエゾ・アクチュエータの超音波領域でのプラトーが約 $280\mu\text{A}$ であるのに対し、「長さ」1/2 倍のアクチュエータは約 $200\mu\text{A}$ 、2 倍のアクチュエータは約 $370\mu\text{A}$ が観測された。ピエゾ・アクチュエータが延伸方向に 2 倍長くなる毎に約 1.3~1.4 倍の電流増幅が確認された。

また、可聴域の 20Hz から 20kHz の範囲で電流振幅を平均すると、基準サイズで $48\mu\text{A}$ だった電流振幅は、「長さ」1/2 倍では約 $29\mu\text{A}$ 、2 倍では $79\mu\text{A}$ が観測された。ピエゾ・アクチュエータが延伸方向に 2 倍長くなる毎に約 1.6 倍という顕著な電流増幅が確認された。また、膜厚を変化させても変わらなかった 100Hz 以下の低域での電流増幅が観測され、男声の低音域を含む周波数帯域で出力が増強した。ピエゾ・アクチュエータは、延伸方向にサンプル長を伸ばすことで可聴域全域の電流に十分な出力を得られることが期待される。

5. まとめと展望

グラビアコータを用いて PEDOT:PSS からなる導電性高分子ナノシートをピエゾフィルム両面に積層した。これを用いてピエゾ・アクチュエータを作成、交流電流での周波数特性を測定したところ、バルクで積層するよりはるかに薄い電極(ナノ電極)であるのにも関わらず、共鳴周波数付近のプラトーでは同じオーダの電流振幅が観測された。

また入力電圧振幅を高くしたり、アクチュエータの形状をピエゾフィルムの延伸方向に長くすることで可聴域低域を含むオーディオ帯域全体での電流増幅が確認された。

グラビアコータを用いた導電性ナノシートは、たった 1 層積層しただけでもアクチュエータの電極として実用に供する出力が得られることが期待される。

アクチュエータを延伸方向に延長した細長いサンプルの作成などを通じて、引き続きピエゾ・アクチュエータの特性を検討する。また、物理的な電流出力だけでなく、オーディオ・デバイスに応用した際のユーザー「聴こえ」の特性を、「ベクトル有効持続時間モデル[13]」など、被験者を用いない物理的認知評価法で効率的に調べ、聴覚アクチュエータとしての性能を推定評価していく。

参考文献

- [1] 白川英樹 & 廣木一 亮 / 実験でわかる 電気をとおすプラスチックのひみつ / コロナ / 2017
- [2] 奥崎 秀典 / PEDOT-PSS の階層構造と電気伝導度向上のメカニズム / 応用物理 / 2014 / 83 巻 / 10 号 p. 834-838
- [3] H. Okuzaki ed. / PEDOT: Material Properties and Device Applications / Science & Technology / 2012
- [4] 箭野裕一, 西山正一, & 林定快 / 自己ドープ型導電性材料の開発 / TOSOH Research & Technology Review / 2017 / 61
- [5] 李珍咏 / 水溶性導電性高分子を用いた聴覚 AR アクチュエータの作成と物理測定モデルによる言語認知性能の評価 / 東京大学大学院学際情報学府令和 2 年度修士学位論文 / 2021

- [6] Jinyoung Lee, Ken Ito / Organic Switching Devices processed from Water-Soluble Conductive Polymer and their Characteristics / 10th International Conference on Molecular Electronics / poster session / November 30, 2021
- [7] Jinyoung Lee, Ken Ito / Organic Semiconductor Switching Device processed from Self-doped Conductive Polymer / Brightlands Polymer Days 2021 / oral session / November 9, 2021
- [8] Toshinori Fujie / Development of free-standing polymer nanosheets for advanced medical and health-care applications / Polymer Journal volume 48 / pages773-780 / 2016
- [9] 藤枝 俊宣, 武岡 真司 / 「高分子ナノ薄膜とバイオ・エレクトロニクスの融合」 / 化学と工業 / 70(6), 494-496 / 2017
- [10] Ken Ito, Yoshiharu Soeta, Shin-ichi Sato, Ryota Shimokura, Yoshiyasu Takefuji, Hajime Ohiwa and Yoichi Ando / Several Measurements on Stressed Resonators -- from Violin without sound post up to Bell Cricket / JTD Vol.9. p55-58 / 2009
- [11] Jinyoung Lee, Akira Yoshida, Mitsuharu Ishikawa and Ken Ito / Development of Auditory AR devices using Piezo actuator / ICSM2022 / poster session / 2022
- [12] Jinyoung Lee, Ken Ito / Synthesis and Evaluation of Lo-Fi Low-Load Hearing Aids Module with Piezo Film and Conductive Polymer / ICSV28 / oral session / 2022
- [13] Jinyoung Lee, Akira Yoshida, Mitsuharu Ishikawa and Ken Ito / A New Method to Evaluate Piezo Film Actuator using Correlation Function Analysis / ICSM2022 / poster session / 2022

本研究は科学研究費「挑戦的研究(開拓)」20K20500「機械学習を用いた東アジア数理調和思想の実証的研究と共生倫理の検討 (研究代表者;筆者)」

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PROJECT-20K20500/> の助成を受けて行ったものです。関係ご各位に深く感謝します。