

[研究助成 (C)]

ウェアラブル医療デバイスのための皮膚貼り付け可能な
高感度温度センサの開発

A skin-attachable, highly sensitive temperature sensor for wearable medical devices

2187003



研究代表者

東京大学大学院 工学系研究科 特任研究員
(助成受領時：東京大学大学院 博士課程)

奥谷 智裕

[研究の目的]

ヘルスケアを目的としたウェアラブルデバイスは、ヒトの健康状態を日常的に調べることができる。そのため、ヒトの健康寿命の延伸、および医療費の抑制に大きく貢献すると考えられ、将来の健康長寿社会の実現に必要なパラメータであり、体の不調や運動による体温の変動を測定することで人体の状態を知ることができる。故に、ストレスを感じさせず常時測ることは大切である。

生体におけるわずかな温度の変化を測定・感知するには、高感度な温度センサが必要である。高感度な温度センサとして、半結晶性ポリマーと導電材料の混合物の1つであるポリマー PTC (Positive Temperature Coefficient) サーミスタの利用が考えられる。ポリマー PTC サーミスタは、狭い温度領域 (~5℃) で高い抵抗変化 (~ 10^5) をもつサーミスタであり、これまでに温度センサや呼吸モニタリング、リチウムイオン電池やヒーターの自己温度制御 (ヒューズ) として、応用が進められている。

このポリマー PTC サーミスタであるが、生体温度センサとしての実用化に向けて、解決すべき以下の2つの課題があげられる。

1. 高温時に、抵抗値が逆に減少してしまう現象 (Negative Temperature Coefficient

(NTC) 効果)

2. 生体表面に密着させる・曲面の曲げに耐えられるのに不十分なフレキシブル性
- そこで本研究では、これら2つの課題の解決にそれぞれ取り組んだ。

[研究の内容, 成果]

まず課題1の NTC 効果の抑制に関して、解決を図った。ポリマー PTC は、半結晶性のポリマーが融解し非晶になる際の大きな体積変化

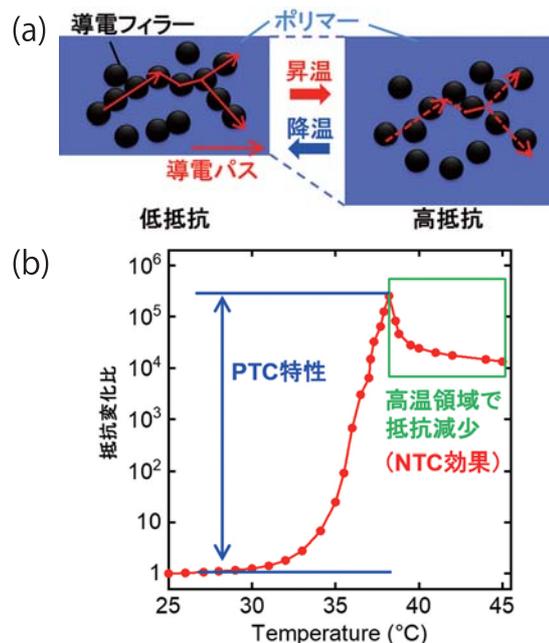


図1 (a) ポリマー PTC の動作原理 (熱膨張)
(b) ポリマー PTC の高温時での NTC 効果

で、導電パスが減少することにより抵抗値が増加する(図1(a))。NTC効果は、ポリマーPTCにおいて電気抵抗値のピークになる温度以上に加熱を続けると電気抵抗値が逆に下がる現象である(図1(b))。NTC効果が存在すると、温度センサ、ヒューズとして用いるのに、正確な測定・動作が困難になる。NTC効果はポリマーが溶けることで、フィラーが移動し、新しい導電パスが形成されることで生じていると考えられている。つまり、フィラーの移動を妨げることが重要であると考えた。そこで、サーミスタの境界部分を固定することを試みた。

NTC効果を抑制させるために、パリレンと呼ばれる高分子薄膜でサーミスタ部分を封止する手法を試みた。具体的なデバイスの作製手法は次の通りである(図2)。まず印刷プロセス

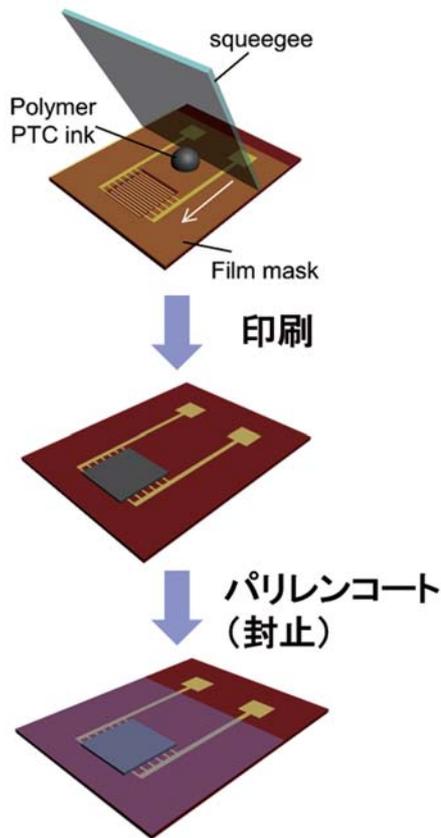


図2 温度センサ(ポリマーPTCサーミスタ)の作製プロセス。ポリマーPTCインクを対向電極上に、フィルムマスクを介して印刷し、その後パリレン高分子薄膜でコーティングした。

を適用するためのインク状のポリマーPTCサーミスタを作製した。ポリマーPTCインクはアクリル酸ポリマー(アクリル酸オクタデシル:アクリル酸ブチル=4:1の割合で光重合により合成)とグラファイトとテトラヒドロフランを混ぜ合わせて作製した。このインクを厚さ $50\mu\text{m}$ のフィルムマスクを通じて、対向電極上に印刷することでサーミスタを作製した。印刷はポリマーが融解している温度である 60°C のホットプレート上で行った。印刷したサーミスタをホットプレート上で 100°C 1時間アニールしたのち、パリレンを化学気相蒸着法でコーティングした。図3にパリレン封止ありなしでのサーミスタの温度に対する電気特性を示す。図3よりパリレン封止ありなしに関わらず、 $33\text{--}39^\circ\text{C}$ 付近で電気抵抗値が急激に増加しているのがわかる。これは、インク自体が融点 36.4°C を有しており、この温度付近でポリマーの体積が増加するためである。パリレン封止を行っていない場合、サーミスタは1桁近くのNTC特性を示した。一方で、 800nm のパリレン高分子薄膜をサーミスタにコーティングすると、図3に見られるようにNTC効果が抑制された。つまり、パリレン高分子膜をコーティングするだけで、課題1を解決することができることが分かった。

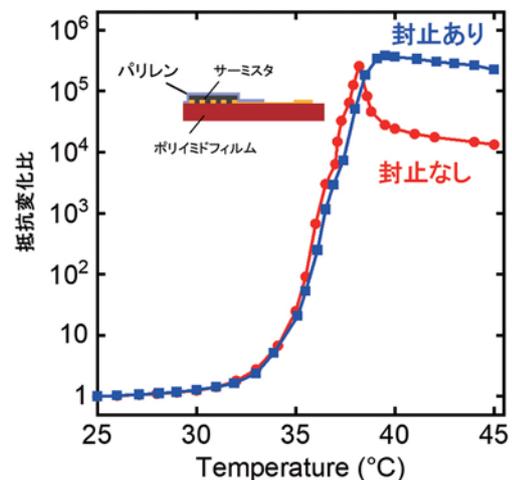


図3 印刷で作製したポリマーPTCの封止膜ありなしでの特性の違い。封止膜は 800nm 堆積した。

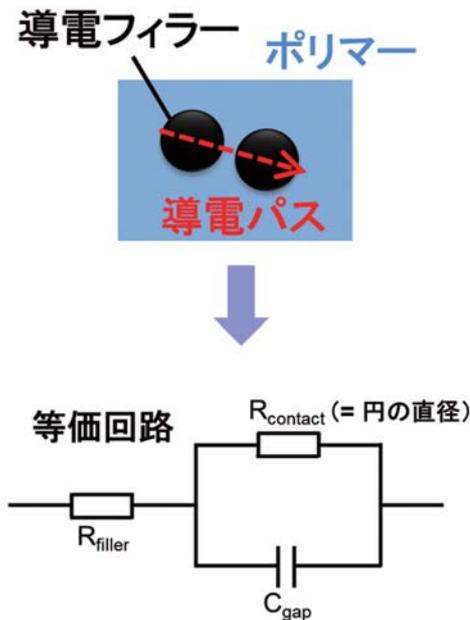


図4 ポリマー PTC サーミスタのパーコレーション領域付近での導電機構を表す等価回路モデル

このメカニズムを解き明かすために、サーミスタの導電ネットワーク形成に関して調べた。手法としては、電気インピーダンス分光法を用いて解析を行った。ポリマーと導電フィラーの複合材料は、ポリマー PTC も含め、パーコレーション領域付近の導電機構として、図4の抵抗-容量型の等価回路モデルが提唱されている。このとき、インピーダンス Z は

$$Z = R_{filler} + \frac{R_{contact}}{1 + j(2\pi f)R_{contact}C_{gap}}$$

と表される。ここで、 R_{filler} は凝集した導電フィラーの抵抗値、 $R_{contact}$ は導電フィラー間のコンタクト抵抗、 C_{gap} は導電フィラー間のポリマーの容量、 j は虚数単位を示す。さらに、理想的な抵抗-容量回路はナイキスト線図において、半円の形状を示す。実際、上式を実部と虚部に分けると

$$\left(\text{Re}(Z) - R_{filler} - \frac{R_{contact}}{2} \right)^2 + (\text{Im}(Z))^2 = \left(\frac{R_{contact}}{2} \right)^2$$

と変形できる。上式からわかるように半円の直径は導電フィラー同士のコンタクト抵抗 $R_{contact}$

である。つまりフィラー間の導電パス形成は、ナイキストプロットの半円の大きさを確認して評価すればよい。そこで各温度での得られたインピーダンスを、ソフトウェアを用いて半円でフィッティング、評価した。

パリレンコートによる、NTC 効果の抑制について調べるために 38 °C、42 °C、45 °C でのインピーダンスの値を調べた (図5)。図5上にパリレンをコーティングしなかったときのナイキスト線図を示す。この結果から温度が上昇するにつれ、半円の大きさが小さくなっている、つまりサーミスタ内に新しい導電パスが形成されていることがわかる。一方でパリレンを 800 nm コーティングしたときのナイキストプロットも同様に解析したところ、半円は温度に対して小さくはなるものの、その度合いは小さくなった。これは、パリレンコートが、NTC 効

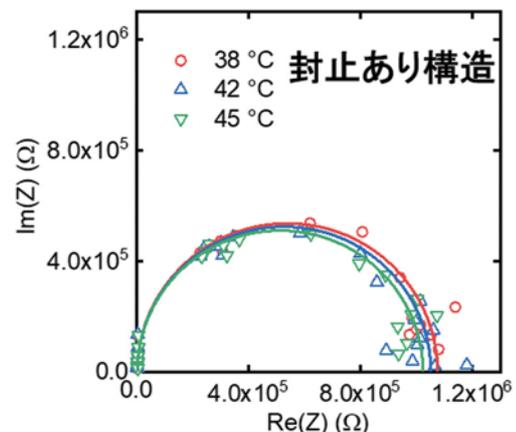
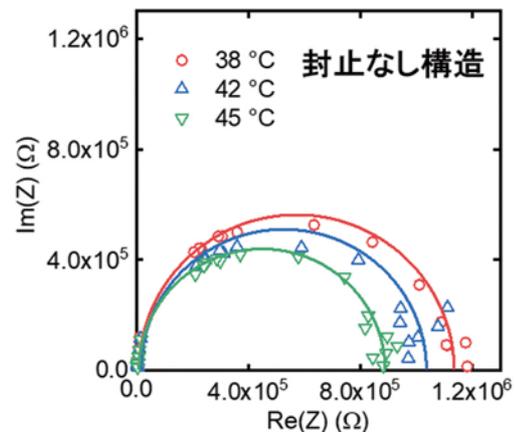


図5 パリレン封止ありなしでのポリマー PTC サーミスタの高温時のナイキストプロット

果の原因とされている新しい導電パスの形成を妨げたことを示唆している。

次に課題2のフレキシブル性の改善に取り組んだ。フレキシブル性を改善するのに、最もシンプルな方法は、デバイスの極薄化である。一般的にデバイスを薄くすると、

1. 貼り付け表面への密着力が増加する
2. 曲げに対する歪みが抑えられ、壊れにくくなる

ことが知られている。そこで、フレキシブル性を改善するために、極薄のサーミスタを作製することを試みた。手法としては、エレクトロスピンニング法と呼ばれる、高電界でポリマーのマイクロ/ナノファイバーを作製する手法を選択した。エレクトロスピンニング法を選択した理由は、同手法は溶媒を瞬時に蒸発させることが可能であるからである。本研究のポリマーと導電フィラー複合材料型のサーミスタが極薄状態で、高い抵抗変化という温度特性を示すには、極薄状態で均一に分散していることが必要である。エレクトロスピンニング法を用いることで、プロセス時の有機溶剤が蒸発する際の、ポリマーと導電フィラーが分離してしまう現象を抑えた。作製できたサーミスタはメッシュ構造を有しており、 $10\ \mu\text{m}$ 以下の大きさで極薄であった。長期貼り付けに重要な通気性のあるメッシュ電極と組み合わせ、通気性のある極薄サーミスタを作製した。メッシュ電極は、電極同士が相互接続された、低抵抗型のものを使用した(C. Okutani et al., 「ACS Applied Nano Materials,」 3, 1848-1854. (2020))。図6(a)に作製したサーミスタを皮膚に貼り付けた様子を示す。人差し指上にデバイスが密着しているのがわかる。さらに、この極薄サーミスタの応答速度を評価した。フィルム上に極薄サーミスタを作製し、熱した金属棒で温め、電流値の変化を連続的に読み取った(図6(b)-(d))。極薄サーミスタは極めて速い応答速度を持っていることがわかった。

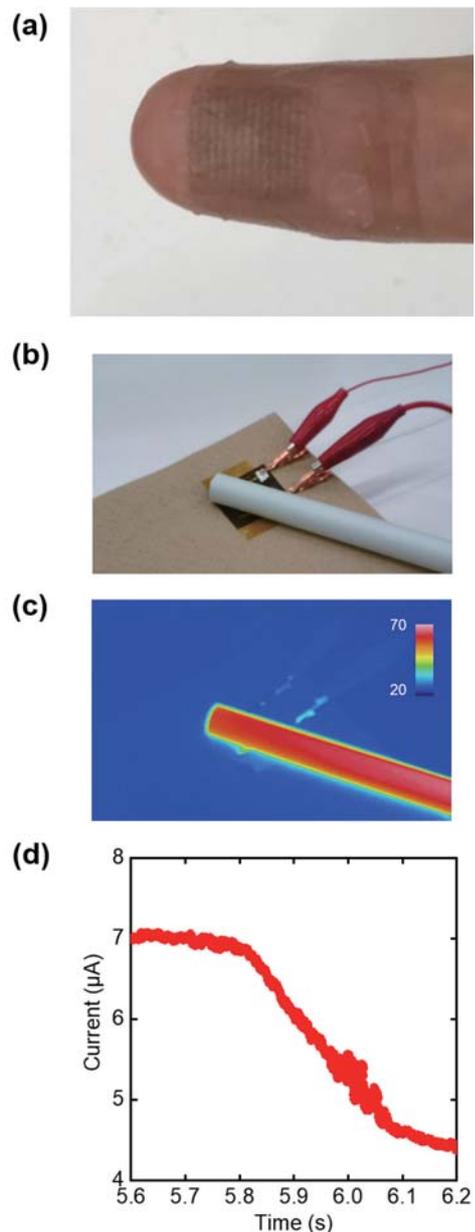


図6 (a) 指に貼り付けたメッシュサーミスタ
(b)-(d) メッシュサーミスタの応答速度測定。
サーミスタに流れる電流量が低下した。

[今後の研究の方向, 課題]

本研究では、フレキシブルで高感度な温度センサとして近年注目されているポリマー PTC サーミスタの高温時の特性安定性改善と極薄化を実現できた。今後の課題としては、皮膚貼り付け応用としての火傷防止デバイスの実現、および皮膚貼り付け以外の応用の実証である。例えば体内の温度変化の測定があげられる。特に

注射針を用いた丸めた状態での埋め込み応用が期待される。

[成果の発表, 論文等]

- [1] Chihiro Okutani, Tomoyuki Yokota, Ryotaro Matsukawa, Takao Someya, "Suppressing the negative temperature coefficient effect of resistance in polymer composites with positive temperature coefficients of resistance by coating with parylene," *Journal of Materials Chemistry C*, 8, 7304-7308 (2020). **selected as Inside back cover**
- [2] [口頭発表] Chihiro Okutani, Tomoyuki Yokota, Takao Someya, "Thermal Characteristics of Multi-

walled Carbon Nanotube and Acrylate Co-polymer Composites," Proceedings of the 50th International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2018), K-2-03, The University of Tokyo, Tokyo (Japan), (2018.9.11).

- [3] [口頭発表] 奥谷智裕, 横田知之, 染谷隆夫, "電界紡糸法でのファイバー化に向けた新規アクリル酸ポリマーの開発", 第80回応用物理学会秋季講演会予稿集, 18p-B12-10, 北海道大学(北海道), 2019.9.18.
- [4] [口頭発表] 奥谷智裕, 横田知之, 染谷隆夫, "カーボン-アクリル酸高分子複合材料の温度特性の導電フィラー依存性", 第79回応用物理学会秋季講演会予稿集, 19a-211A-4, 名古屋国際会議場(愛知), 2018.9.19.