

修士論文

エレクトロスピンニング法による
皮膚貼り付け型電極に関する研究

**Electrospun Electrode
Laminated on Skin**

平成 27 年 2 月 5 日提出

指導教員 染谷隆夫 教授

東京大学工学系研究科電気系工学専攻
染谷研究室

37-136502 依田玲央奈

目次

1 章 序論	1
1.1 ウェアラブル・エレクトロニクスと生体信号測定電極.....	1
1.1.1 ウェアラブル・デバイス.....	1
1.1.2 生体表面における信号の測定.....	1
1.1.3 電氣的信号測定とその課題.....	2
1.1.4 エレクトロスピンニングによる電極.....	2
1.2 本研究の目的.....	3
2 章 皮膚上電極と生体信号.....	4
2.1 皮膚上電極の要求条件.....	4
2.2 皮膚上電極例.....	4
2.3 生体－電極界面の物性.....	7
2.3.1 電気化学ポテンシャル.....	7
2.3.2 電極電位.....	8
2.3.3 電気二重層.....	9
2.3.4 電気二重層の等価回路.....	10
2.3.5 分極特性.....	11
3 章 ファイバ状の電導体と エレクトロスピンニング法.....	12
3.1 ファイバ状の電導体.....	12
3.1.1 電氣的特性.....	12
3.1.2 透明性	14
3.2 エレクトロスピンニング.....	15
3.2.1 エレクトロスピンニングの概要.....	16
3.2.2 強電界下での液体のふるまい.....	17
4 章 メッシュ状平面の作製と評価.....	18
4.1 Polyvinyl alcohol (PVA).....	18
4.2 PVA 水溶液の調製.....	19
4.3 エレクトロスピンニング装置.....	20
4.4 エレクトロスピンニングによるファイバメッシュの作製.....	21
4.4.1 対向平面電極からの引き上げによる作製.....	21
4.4.2 立体電極の使用による作製.....	22
4.4.3 平行平板電極の使用による作製.....	24
4.5 考察	27
5 章 プラスチックフィルム上に おける特性評価.....	28
5.1 金/PVA メッシュ状電極の作製.....	28

5.2	転写前後の抵抗値変化.....	29
5.2.1	実験手順.....	30
5.2.2	転写後のファイバの観察.....	30
5.2.3	抵抗値測定結果.....	33
5.3	吐出時間に対する依存性.....	33
5.3.1	実験手順.....	33
5.3.2	ファイバの観察.....	34
5.3.3	抵抗値測定結果.....	35
5.4	線幅に対する依存性.....	36
5.4.1	実験手順.....	36
5.4.2	測定結果.....	36
5.5	線長に対する依存性.....	37
5.5.1	実験手順.....	37
5.5.2	測定結果.....	38
5.6	金の厚みに対する抵抗値の変化.....	39
5.6.1	実験手順.....	39
5.6.2	作製サンプルの観察.....	39
5.6.3	測定結果.....	40
5.7	けん化度と抵抗値との関係.....	41
5.7.1	実験手順.....	41
5.7.2	作製サンプルの観察.....	42
5.7.3	抵抗値測定結果.....	42
5.8	ファイバ引上げ方向による異方性の評価.....	43
5.8.1	実験手順.....	43
5.8.2	サンプルの観察.....	43
5.8.3	抵抗値測定結果.....	44
5.9	4端子法による抵抗値の測定.....	45
5.9.1	4端子法と2端子法.....	45
5.9.2	実験の手順.....	46
5.9.3	測定結果.....	47
5.10	透過率と抵抗値の関連.....	48
5.10.1	実験手順.....	48
5.10.2	測定結果.....	49
5.11	考察.....	51
5.11.1	ファイバ間のコンタクト抵抗.....	51
5.11.2	特性のばらつき.....	51

5.11.3	透過率のピーク	52
5.11.4	生体表面電極としての必要条件	52
6 章	皮膚上電極としての特性評価	54
6.1	皮膚インピーダンスの計測	54
6.1.1	皮膚インピーダンスの測定系	55
6.1.2	実験手順	56
6.1.3	測定の結果	59
6.2	重量変化による水分透過の測定	60
6.2.1	実験手順	60
6.2.2	測定結果	61
6.3	安全性のための剥離試験	62
6.3.1	ラット皮膚上での剥離試験	63
6.3.2	ヒト指先における剥離試験	65
6.3.3	剥離前後の様子観察	66
6.4	心電の計測	66
6.5	考察	73
7 章	まとめと今後の展望	74
	参考文献	75
	実績リスト	81
	謝辞	81

1章 序論

1.1 ウェアラブル・エレクトロニクスと生体信号測定電極

1.1.1 ウェアラブル・デバイス

ヒトの体に電子デバイスを装着することで、意識せず人の内外の情報を収集し、人々の生活に役立てようという試みが広まりを見せている。レンズに画面を投影でき、ナビゲーションや写真・動画撮影を行える眼鏡型端末 [1]や、心拍や位置情報をリアルタイムで収集し運動の情報を測定する時計 [2]が既に商用化され始めている。

このような小型かつ高機能な製品が現れ始めた背景には、半導体プロセスの微細化に伴う低消費電力化や大容量化、リチウムイオンやリチウムイオンポリマーを使用した電池などの高性能な二次電池の普及が大きな位置を占めている。半導体のプロセスルールは昨年 14 nm ルールにまで縮小されたものが製品化され [3]、この 10 年でフラッシュメモリーの容量は 1000 倍に増加した [4]。リチウムイオン電池の容量は、二次電池商用化当初の 12 倍にまで達している [5]。

これらに加えて、新たな素材で電子回路やセンサ部分を作製するといった、より人間に密着したデバイスの研究も盛んになっている。1.2 μm 厚の極薄プラスチックフィルム上への有機トランジスタアレイ [6]や有機太陽電池 [7]、有機 EL [8]の作製や、皮膚上に貼り付けられる電極やストレインセンサ [9]、皮膚のような感圧センサ [10]など、電子回路自体をフレキシブルな素材で作製する研究は、電子デバイスと人との距離を縮める手段として着目されている。また、酵素や DNA で電極を修飾することで、体からの代謝物のセンシングを抵抗変化により電気的に行う研究も活発化している [11,12]。これらを応用して、グルコースをセンシングするコンタクトレンズ [13]やアセトンなどの人体からの代謝物のセンサ [14]の開発も盛んに行われている。

1.1.2 生体表面における信号の測定

こうしたウェアラブル・デバイスによる測定の対象の 1 つに電気的な生体信号がある。心筋の収縮に伴い発せられる心電や、腕などの筋肉の収縮により発せられる筋電、更には脳の活動信号である脳波である。いずれも体の状態をあらゆる電気的な情報であり、測定を行うことでその人の現在を定量的に知ることのできる指標である。そのためウェアラブル・デバイスにより、簡便に測定を行うことで、人が自分の状態を常に把握し健康に役立てることができると期待されている。導電性高分子の電極を伸縮性の衣類に組み込み、洗浄も可能な心電測定服 [15,16]、ダブルネットワークゲル (DN ゲル) と呼ばれる、2 種のポリマーから成る強靱なゲルと導電性高分子を組み合わせた伸縮性の電極 [17]などが報告されている。

電気信号以外にも、光や音を用いた測定も近年活発化している。先に述べた脈波検知時

計 [2]は、皮膚と接する面に LED とフォトダイオードを搭載し、動脈血中のヘモグロビンの酸素飽和度を光の反射の差により測ることで脈波測定を行う (Pulse oximetry、パルスオキシメトリー)。このパルスオキシメトリーについて、有機半導体を LED とフォトディテクタ双方に使用することで装置を薄膜化しようという試みもある [18]。また、ウェアラブルなセンサを用いて、聴診器のように心音測定 (Seismocardiogram、振動性心音図) [19]や呼吸音 [20]を測定する研究もある。

これらデバイスでの測定の特徴として、いずれも非侵襲な、しかし体表面に密着した距離からの測定であることがあげられる。着脱を簡便にするために体外から測定をする必要がある一方で、取得する信号を良好なものとするためになるべく信号の発生源たる体内へ近づこうとするためである。

1.1.3 電気的信号測定とその課題

生体から得られる情報の中でも、電気的信号、特に心臓から発せられる心電は古くから研究され、現在も健康診断で測定が行われる項目となっている。電極を体各部に貼り付け、心電波形を読み取ることで、不整脈やその原因となる心臓部位の特定までもが行える [21]。運動強度を測定する上でも、心拍数は重要なパラメータである。継続して測定することで、疾患の兆候から日々の運動強度までを測定できる情報といえる。

一方、個々の筋肉から発せられる信号、筋電は筋肉の動きの情報を取得するのに有用である。運動強度の取得に使用され [22]、また筋電でロボットアームを動かすという考えが、Weaner により 1948 年に提唱された後、いくつかの方式が提案されている [23,24]。近年では装具者と信号認識のズレを補正するために筋電波形の分類を機械学習で行う研究も行われている [25]。

このように有用な電気的信号計測であるが、信号取得電極は主に電解ペーストを使用した、ウェットなものが使用されることが多い。密着性を向上し接触部分のインピーダンスを下げ、良好な信号を取得するためであるが、通気性が犠牲にされ、圧着感もあるため炎症が発生する場合もあり [26]、不快感を生じる場合がある。通気性を保てるよう、導電性の糸を使用した繊維状電極も近年登場しつつある [15]が、電極自体に密着性を持たないために専用の衣服で圧迫するなど密着性を持たせる必要がある。

1.1.4 エレクトロスピンニングによる電極

通気性と密着性を両立しつつ電極として動作するには、繊維のように穴があり、かつ粘着性を持ちつつ表面積の大きな構造であることが必要とされる。

近年、エレクトロスピンニングと呼ばれる方法を用いて紡糸されたナノファイバと金属を組み合わせた透明電極が報告されるようになった [27]。穴があることによる透明性と、ポリマー材料の密着性、金や銅などの導電率の高い金属が使用できるといった長所がある。

この複合ナノファイバを生体表面で用いる電極として使用することで、穴を持つことに

よる通気性を実現し、密着性を持つポリマーを使用することで、これらを両立した電極が作製できると予想される。

1.2 本研究の目的

そこで本研究では、エレクトロスピンニングによるナノファイバを用いて、金属（金）— ポリマー（Polyvinyl alcohol, PVA）の複合ファイバを作製し、密着性を持ちながらも、通気性を保つことのできる電極の作製と評価、それによる生体信号の測定をめざす。

以下に本研究の目的を箇条書きで示す。

【電極作製プロセスの確立】

- ・ 電極作製に適切なナノファイバメッシュ平面の作製法の確立
- ・ 生体電極の動作に必要な作製条件の評価や他の電気的特性の評価

【電極の性能評価】

- ・ 水蒸気の透過度による通気性の評価
- ・ 皮膚インピーダンスの測定
- ・ 簡便な電極除去の確認

【生体信号測定】

- ・ 心電の測定

を目指す。

上記項目の達成により、より違和感なく装着可能な電極が実現し、ウェアラブルで有る無しに関わらず、体表面における測定電極の選択肢が増えるといえる。また、電極面積やパラメータの自在な調整により、ヒトに限らず様々な動物へ使用用途を拡大できると考えられる。

2章 皮膚上電極と生体信号

本章では、本研究の主題となる、

- ・ 皮膚の表面に貼り付けて使用する電極（皮膚上電極）の要求条件（2.1節）と皮膚上電極の例（2.2節）
- ・ 電極-生体間の物性（2.3節）

について述べる。

2.1 皮膚上電極の要求条件

皮膚などの生体の表面に貼り付けて使用する電極（表面電極）における理想的な要求条件として以下があげられる [28]。

- ・ 化学的に安定であること
化学変化が起きると電極電位が大きく変化してしまい、刺激・測定波形の乱れや電極の変性による測定不能へとつながる。
- ・ 電極抵抗が小さいこと
刺激電極の場合は生体の抵抗から接地部までの抵抗に比して、測定電極の場合は測定器の内部インピーダンスに比して十分小さい抵抗でなければ、信号の減衰につながる。

がまず求められる。加えて実用上の要求として

- ・ 装着部から脱落しづらいこと
特に継続して刺激・測定を行う場合、対象箇所からのズレが極力小さいことが求められる。測定箇所から大きくずれると異なる部位の信号を取得し、完全に脱落した場合、測定不能につながる。また、微細な電極のずれについても、接触面積の増減により測定-基準電極間の電極電位のゆらぎを招き、アーチファクト（artifact）と呼ばれる、測定信号の基線のずれにつながる。

などがあげられる [28]。

更に、軽さや柔軟性、通気性などの装用感も、快適さという観点から重要な性能であると言える。

2.2 皮膚上電極例

皮膚上で使用する電極として代表的なものとして、銀と塩化銀の複合材料に、塩化物イオンを含むゲルをコートした上で乾燥しないようにシールで電極部周囲を封じたものがある

る (Figure 2.1 (a))。皮膚や体内に存在する塩化物イオンと銀が



の電荷の交換を行うことで、界面における電荷の交換を行うことができるために、Table 2.1 に示したように電極電位が小さく、低抵抗である。また化学平衡を利用しているため、電極電位が安定している。金属による電極は皮膚との密着が取りづらいが、ゲルを緩衝材として挟むことにより、事実上皮膚との接触面性が最大のものとなっている。

上記の理由から、心電図用電極の大半が、このような構造の電極となっている。

一方でゲルが乾燥するのを防ぐために電極上部は完全に遮蔽されており、密着を保つために、また水分を逃がさないように大きな面積の接着剤を使用する。そのため粘着剤によるかぶれが問題となることもある [29]。また同構造のもので電極素材にカーボンを使用したものもある (Figure 2.1 (b))。カーボンの大きな実効表面積を使用し皮膚抵抗を低減したもので、Figure 2.1 (b) は弱粘着性の導電ゲルを使用することで粘着剤による問題を低減したものである。

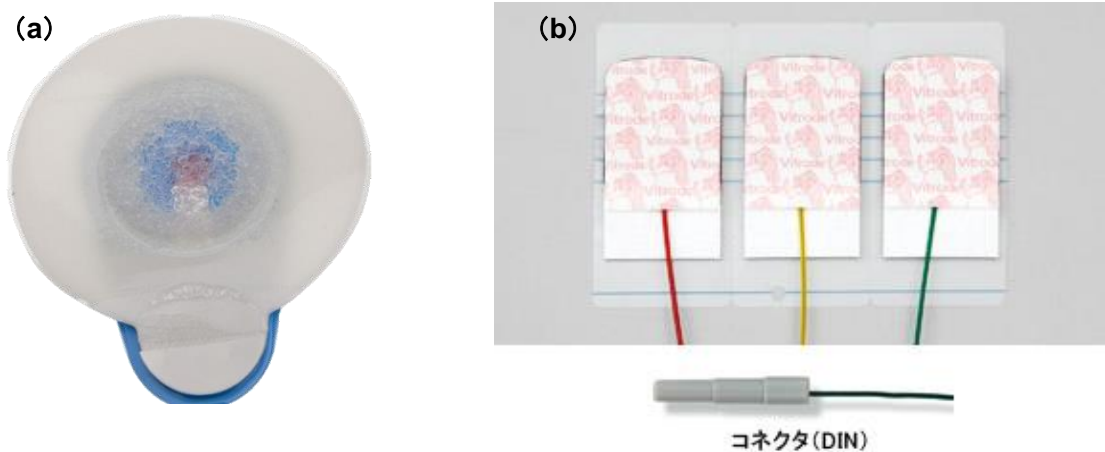


Figure 2.1 Conventional electrodes for Electrocardiogram (ECG). (a) Gel/ Ag/ AgCl electrode [30] (b) Carbon electrode [31].

Figure 2.1 に示した、現在商用化電極の課題は、導電性や密着性を求めてゲルを使用している点にあるといえる。なるべく意識せずに生体信号の取得を目指す場合、皮膚全面を液体状のもので覆うために、通気性が妨げられてしまう。

この点の克服を目指す研究が近年広まっている。に、導電性高分子である / Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT/PSS) を用いた電極を備えるシャツを示す。PEDOT/PSS は p 型の導電性高分子の PEDOT にドーパントして PSS が加えられた高伝導度のポリマー複合体として知られる。ポリマー表面が多孔質であるため [32]、実効表面積が増え、生体との接触インピーダンスを減らすことができるとして近年、脳表面の電極や、増幅器などとして報告されている [33,34]。この T シャツの元となった報告で

は PEDOT/PSS にグリセロールを混合することでファイバへの吸着性を上げ、洗浄しても導電率が落ちないとしている [15]。ファイバであるため通気性も良いと考えられる。



Figure 2.2 ECG sensing T-shirt w/ Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT/PSS). (a) Electrode on T-shirt (gray part) [35]. (b) Chemical structure of PEDOT/PSS [36].

一方でこのような電極の課題として、報告では 1 本のファイバから換算された導電率が 0.102 S/cm と比較的小さいことがあげられる。また、ファイバ自体に密着性を持たないため、十分に肌へと押し付けられている必要がある。

また、軽量性による快適さを追求したものも近年報告されている。1 μm 厚の極薄ポリエチレンテレフタレート (Polyethylene terephthalate, PET) フィルム上へと金薄膜による電極アレイと有機トランジスタにより構成されるアンプを集積化し、多点での筋電の測定を可能にしたデバイスが報告されている [37]。

また、シリコーンゴム上に金薄膜を湾曲線上にパターンニングした電極を作製し、導電ペーストを塗布した皮膚上へ転写した後、通気性のポリマーをスプレーコートすることで、通気性と密着性を両立したとするものが報告されている [9]。軽量さによる装着感などが大きな利点となる一方で、電極面積の減少や電極電位の低い金をしているため、皮膚インピーダンス (皮膚と電極との接触抵抗) が 35 Hz で 35 k Ω と高いものとなっている。

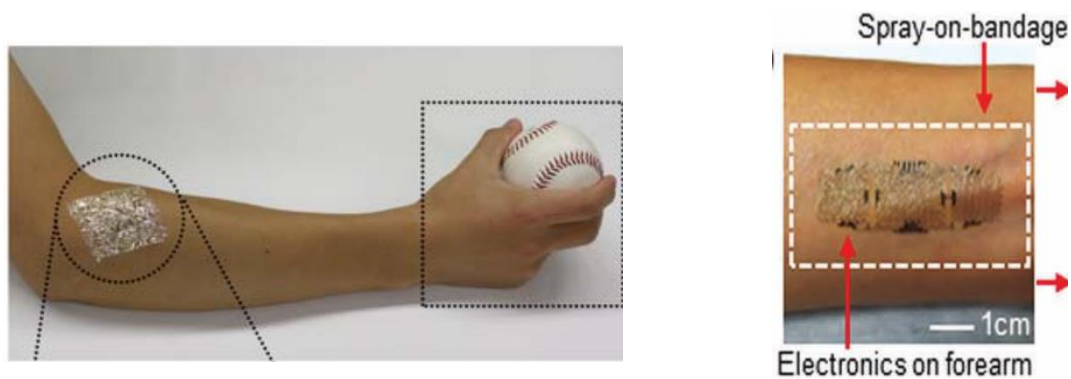


Figure 2.3 Thin metal skin electrode. (a) EMG sensor array on 1 micron thickness PET film. (b) Transferred thin gold electrode covered by spray bandage.

2.3 生体－電極界面の物性

生体现象の測定や生体に電気刺激を加えるため、生体に接触させ使用する電極を生体電極 (bioelectrode) と呼ぶ。1792年にガルヴァーニは、一方に Zn 電極を、もう一方に Cu 電極を持つピンセットを作製し、これをカエルの筋肉や神経に刺すと筋肉が収縮することを示した。これは生体表面における金属と金属イオンの熱平衡の違いを利用した電池によって、筋肉や神経を刺激したことによる。

生体の表面に電極を密着させた際の議論として、金属-イオン溶液の界面状態と類似させ議論することが多い。生体からの電気信号は体液に含まれるイオンが主たるキャリアである一方で、電極表面より内側の伝導は電子によるためである。イオンが電極表面から内部へと侵入しキャリアとなることが、基本的に考えられない以上、この界面にて電荷の交換が行われていることになる。そのため、この界面で起きる物理現象の理解は生体電極を理解する上で非常に重要な物理特性となる。

2.3.1 電気化学ポテンシャル

金属-生体間の界面における物性に重要な、電気二重層について説明するために、この現象に大きく影響を与える電気化学ポテンシャルについて簡単に説明する。定性的には、ある場におけるイオンが感じる力のことであり、このポテンシャルが高い方から低い方へとイオンは移動する。

一般的に物質の拡散はその濃度勾配に比例するため、その拡散力は

$$-RT \frac{d \ln C}{dx} \quad (2.2)$$

であらわされる。 R は気体定数 ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)、 T は絶対温度、 C は物質の活量であるが、低濃度ではモル濃度に等しい [38]。

さらにイオンのような電荷を持つ物質が受ける力は

$$-zF \frac{dV}{dx} \quad (2.3)$$

であらわされる。 z はイオン価、 F はファラデー定数 ($9.648104 \text{ C mol}^{-1}$)、 V は電圧である。したがってイオンに働く力は、

$$f = -RT \frac{d \ln C}{dx} - zF \frac{dV}{dx} \quad (2.4)$$

これを x で積分したものが電気化学ポテンシャルである。

$$\mu = \mu_0 + RT \ln C + zFV \quad (2.5)$$

このポテンシャルによって、溶液に浸された金属のイオンへかかる力があらわされる。

2.3.2 電極電位

電解液に n 価のイオンを持つ金属 M を浸し、金属の析出と溶解過程の間に熱平衡状態が存在するとき、電極表面を通る電流の量は 0 となる。このとき、



となる。

ここで熱平衡に達しているとき、(2.5) 式の両辺で化学的ポテンシャルが釣り合うため、

$$\mu_M = \mu_{M^{n+}} + n\mu_e \quad (2.7)$$

と表すことができる。 μ_M 、 $\mu_{M^{n+}}$ 、 μ_e はそれぞれ、金属、金属イオン、電子のもつ化学的ポテンシャルである。

よって (2.4) より、

$$\mu_M = \mu_M^0 + RT \ln a_M + z_M F E_S \quad (2.8)$$

$$\mu_{M^{n+}} = \mu_{M^{n+}}^0 + RT \ln a_{M^{n+}} + z_{M^{n+}} F E_S \quad (2.9)$$

$$\mu_e = \mu_e^0 + RT \ln a_e + z_e F E_S \quad (2.10)$$

と E_S は溶液の電位、 E_M は溶液の電位、 a は各成分の活量である。

(2.7-9) 式を整理すると

$$nF(E_M - E_S) = C + RT \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \quad (2.11)$$

$z_{M^{n+}} - z_M = n$ 、 $C = \mu_{M^{n+}}^0 - \mu_M^0 - n\mu_e^0$ と置いた。ここで金属と溶液の電位差 $E_M - E_S$ を電極電位と呼ぶ。電極電位を E 、定数 C を E^0 とおき、 a_M が金属の活量であり 1 であることを踏まえると

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (2.12)$$

となる。これはネルンストの式と呼ばれ、金属が溶液に浸される、そのイオンの活量によって電位差が発生することを示している。これが原因となり、次節に水素電極を基準にした、皮膚上電極として使用される代表的な金属の電位差を Table 2.1 にしめす。

Table 2.1 Standard electrode potentials measured by H2 electrode

Oxidant	Reractant	Standard electrode potential [V]
$Ti^{2+} + 2e^{-}$	Ti	-1.63 [38]
$2H_2 + 2e^{-}$	H_2	0
$AgCl + e^{-}$	$Ag + Cl^{-}$	0.22233 [39]
$Pt^2 + 2e^{-}$	Pt	1.188 [40]
$Au^{3+} + 3e^{-}$	Au	1.40 [38]

このように水素電極を基準とした電位を標準電極電位と呼ぶ。

皮膚電極のような生体電極として金属を用いる場合は、測定電極と基準電極に標準電極電位の大きく異なる金属を使用すると、汗などで体表面でイオンの拡散が十分に起きた場合、電極間に電池が形成されるために測定信号にオフセットが挿入されるため好ましくない。これを回避するため、電極には同種の金属を使用するか、測定器の前段にキャパシタを挿入し直流成分を遮断する事が多い。

2.3.3 電気二重層

溶液へと浸されることで電位差の発生した電極-溶液界面の、最も単純な模式図を Figure 2.4 に示す。このような状態を電気二重層と呼ぶ。

電極内は金属であるため電位が一定であり、溶液表面で電位差が生じる。実際にはボルツマン分布に従ってイオン濃度が拡散するモデルに近いが、電気二重層自体の厚みは数 nm 程度と非常に薄い平面となる [41]。そのため電気二重層は大きな容量をもつことが知られている。

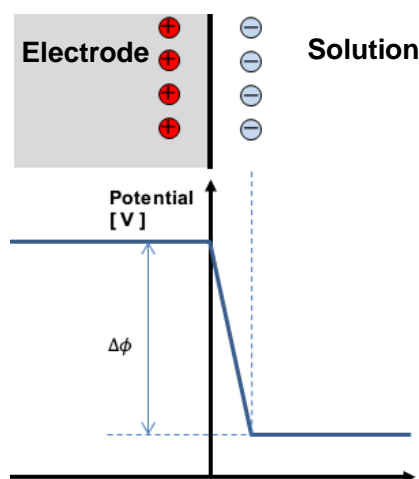


Figure 2.4 Simple model of electrical double layer. When electrode is into solution, electrical double layer surface occur (upper side), then electrical potential diverse into 2 levels (Bottom side).

2.3.4 電気二重層の等価回路

電気二重層の等価回路として広く用いられているものに、Figure 2.5 のように電極分極インピーダンスを利用したものがある [42]。 R_a は活性化エネルギー抵抗、 Z_w は拡散インピーダンス、 Z_R は化学反応に対応するもので、反応インピーダンスと呼ばれている。 R_a 、 Z_w 、 Z_R を合わせたものをファラデーインピーダンスと呼ぶ。 C_d は二重層容量を示す。

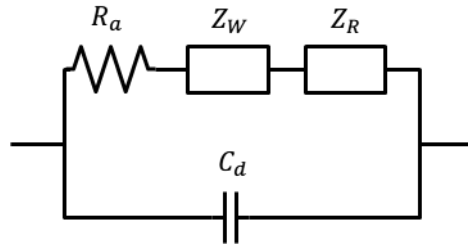


Figure 2.5 Equivalent circuit of electron polarization impedance.

このようにいくつかの要素から成り立っているために、周波数 [43] や溶液濃度 [44] などの要因でインピーダンスの値は複雑に変化する。そのため、単純化したモデルで考察することも多い [45]。電気二重層における抵抗を R_p 、容量を C_p と置き単純な並列回路と想定したときの電気二重層の等価回路は Figure 2.6 (a) のような並列モデルであらわされる。

先に示したように R_p 、 C_p ともに複数の要素から成り立ち、周波数などの条件に応じて非線形に値が変化する。

R_p は液体が電気分解をおこす電圧以下では大きな抵抗値を示し、電気分解が起こると溶液中のイオンと電子のやりとりが生まれ、抵抗値は大きく下がる。 C_p は通常のキャパシタと同様に、周波数が上がるにつれ、容量の値は小さくなっていく。

これらに先に述べた静止電極電位を加えた等価回路が Figure 2.6 (b) のようになる。

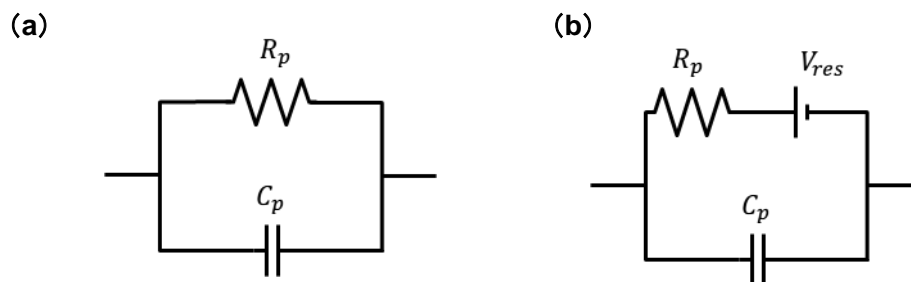


Figure 2.6 Equivalent circuit of electrical double layer. (a) Simple case. (b) With resting potentials.

2.3.5 分極特性

金属-電解液界面に電圧を印加した際、先述したように電気二重層が形成され電極電位は平衡状態から変位する。この状態のことを分極と呼び、分極の発生する金、白金、炭素などの電極を分極性電極と呼ぶ。一方で定常的に化学反応を行うことで分極が起こりづらい、銀/塩化銀電極や水素電極のことを不分極性電極と呼ぶ。

特に低周波におけるインピーダンスは分極性電極のほうが大きくインピーダンスの変化も非線形を示すため、刺激電極など用途によっては信号の減衰や波形の歪みなどの影響を受ける。一方高周波におけるインピーダンスは、電気二重層によるキャパシタンスが十分小さくなるため、白金などの分極の大きい一方で安定な金属を用いることもある。

3章 ファイバ状の電導体と エレクトロスピンニング法

本章では、径がナノマイクロメートルオーダーの極細ファイバよりなる電導体(3.1節)とその理論、そしてファイバ作製法のひとつである、本研究で使用したエレクトロスピンニング法について述べる (3.2節)。

3.1 ファイバ状の電導体

ナノからマイクロメートルオーダーのファイバにより構成される導体は現在、主に Indium tin oxide (ITO) を部分的に代替する透明電極として研究が行われている。ITO は高い透明性 (> 90%) と低いシート抵抗 (ガラス上で 10 Ω) を持つため広く使用されているが、一方でセラミックであり硬いために曲げに対し弱く [46]、またレアメタルであるインジウムを用いるためコストがかかる。そのためフレキシブルな電子回路 (Figure 3.1 (a) [47]) や、タッチパネル (Figure 3.1 (b)) [48] など大面積かつ低コストに透明導電部を製品に取り入れる際に、直径が数 10 nm ~ 数 100 μm のファイバ上の電極を用いる例がある。

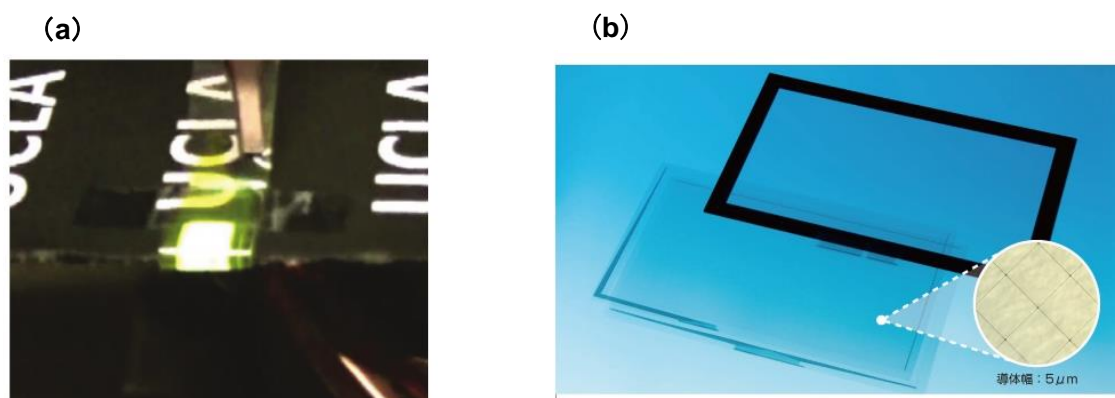


Figure 3.1 Nanowire (NW) transparent conductors. (a) Ag NW electrode used in flexible polymer light emitting chemical cells [47]. (b) Cu mesh wires on display panel [48]

3.1.1 電気的特性

このようなファイバ状の導体の一本あたりの抵抗は、バルクの導体と同様に断面積の大きさ、この場合はファイバの直径に依存するが、単純に反比例の関係にあるわけではない。

薄膜での抵抗はバルクのそれに比べ、単純な厚みには比例しない。これは薄膜表面での反射の影響が大きくなるためであるが [49]、Dingle らはこれを金属細線へと適用した理論を

提案した [50]。これらはサンプルのバルクにおける電子の平均自由行程 λ_{∞} とサンプルの次元 d との比率と、電子がサンプル表面によって鏡面反射する確率を示す、角度に依存しない反射パラメータ (angle-independent specular parameter) p の2つのパラメータによって計算され、簡便であるため良く用いられる一方で、温度による抵抗変化など説明のつかない点もあった。

これらを元に、反射角度と表面ラフネスを考慮し Ziman らは次式であらわされる反射パラメータを提案した。

$$p(\theta) = \exp[-(4\pi h/\lambda_e)^2 \cos^2 \theta] \quad (2.13)$$

θ は入射角、 h は表面粗さの二乗平均平方根 (Root mean square、RMS)、 λ_e は電子のフェルミ波長で与えられる。この値が大きいほど、キャリアが反射されやすく抵抗値が上昇する。Soffer らはこのモデルにより薄膜抵抗の表面ラフネス依存によることを示し、Sambles らはこれを細線の伝導に適用している。

近年、Dingle や Sambles らが提唱したこのパラメータを用いて、金、銀、銅ナノワイヤについて実験値との比較が行われている [51–53]。Figure 3.2 に金ナノワイヤの抵抗と直径の関係についての報告を示す。表面が平坦であれば抵抗の直径依存性は小さくなることから、実験値と理論値がある程度一致していることからわかる。また、ファイバ径がある程度大きいと表面粗さに抵抗値が影響されにくくなることからわかる。

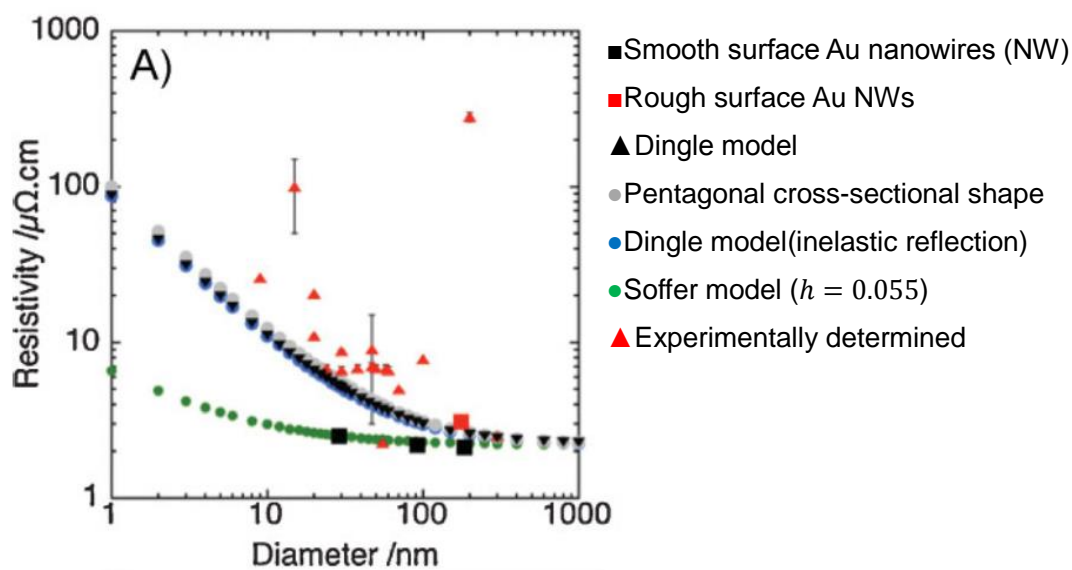


Figure 3.2 Resistivity of gold nanowires versus diameter [51]

一方でこの実験では表面粗さ (RMS = 0.3 nm) は依然として大きく、ファイバにおける抵抗はバルクよりも 2-6 倍ほど高い、と述べている。

次に複数本間の導電率について述べる。

ある面積あたりのファイバの本数が一定数以下であれば、ファイバからファイバへの導電パスがつながらなくなり導電性を示さなくなることは想像に難くない。単位面積当たりのファイバ本数の密度を N_C 、長さを次式で示される値を満たせば、ファイバ同士がつながるために伝導パスを示すというシミュレーション結果が報告されている。[54]

$$N_C L^2 = 5.71 \quad (2.1)$$

つまり、導電性を持たせるためには、本数の密度を上げるか一本あたりのファイバの長さを長いものにする必要がある。

ファイバ同士の接触部分の抵抗を無視できる、という仮定のもとであれば、単位面積当たりのファイバ重量を m/A [kg m^{-2}]、ファイバ素材の金属の密度を ρ_{NW} [kg m^{-3}]、金属のバルクでの抵抗率を ρ_∞ [$\Omega \text{ m}$]とすると、シート抵抗は

$$R_s = \frac{\rho_\infty \rho_{NW}}{m/A} \quad (2.1)$$

とあらわされる。バルクでの伝導度をそのままバルクとファイバの重量の比で除したものに等しい。

しかし実際は、ファイバ同士の接触部分の抵抗値は、ファイバ単体の抵抗に比べて非常に大きい。銀ナノワイヤを金でコートすることで、接触部分の抵抗を $1 \text{ G}\Omega$ から $450 \text{ }\Omega$ へ低減されたことが報告されている [55]。

3.1.2 透明性

ファイバによって覆われる面積 (Area fraction, AF) はファイバの本数を N 、長さを L 、直径を D とおくと

$$AF = N \times L \times D \quad (2.1)$$

とあらわされる。

単位面積あたり遮蔽される光の量 (Extinction efficiency, Q_{ext}) は、一本のファイバに散乱または吸収される光の量を C_{ext} とすると、

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{DL} \quad (2.1)$$

これらと透過率 (transmittance, % T) は以下の関係にある。

$$\%T = e^{-AF \times Q_{ext}} \quad (2.1)$$

Figure 3.3 に AF と % T の相関についての報告例を示す。上式に良く合致していることが示されている。

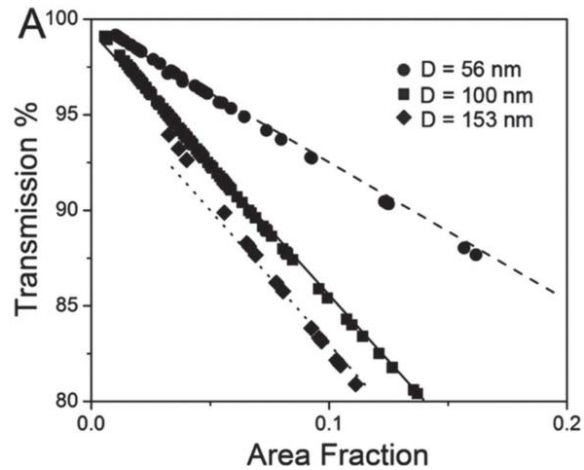


Figure 3.3 Transmittance versus AF in different diameter of Cu NWs [56,57]

3.2 エレクトロスピンニング

近年エレクトロスピンニングを用いて透明電極を作製する方法が報告されている。大面積に、一本あたりのファイバの長さが長いことが特徴であり、金属リング間へ PVA を吐出した後金蒸着を行うことで透明電極を得た例 [27]や、エレクトロスピンニングで吐出された Polyacrylonitrile (PAN) をマスクとして銅板をエッチングすることで、ファイバ状の電導体を得た例 [58]が報告されている。

本節では、このようなナノファイバを得ることのできるエレクトロスピンニングについて、簡単な概要と、吐出時の液滴のふるまいについて述べる。

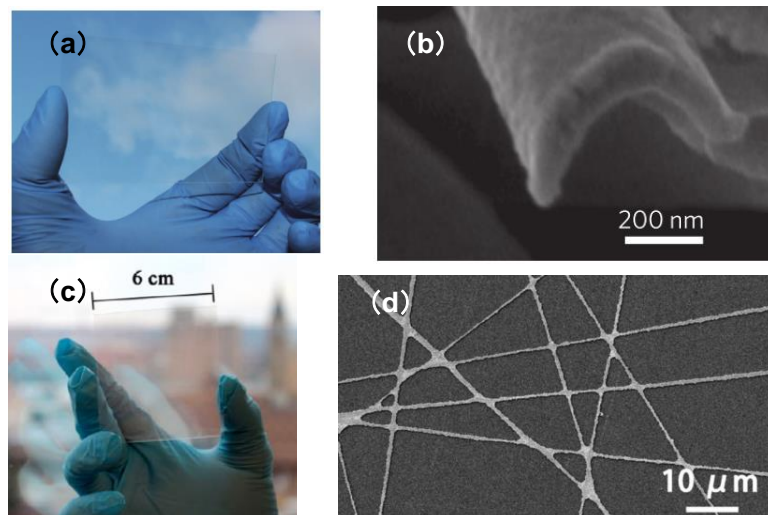


Figure 3.4 Transparent electrodes by electrospinning. (a) Au nanofiber electrode deposited on PVA fibers. (b) Au nanofiber after PVA dissolving [27]. (c) Cu nanofiber by PAN nanofiber mask. (d) Cu fiber image after etching [58].

3.2.1 エレクトロスピニングの概要

エレクトロスピニングとは、Figure 3.5 に示すように、ファイバの元となる溶液をシリンジに充填し、先端の針部とファイバ捕集プレート間に kV オーダーの高電圧を印加することで直径が 10 nm ~ 1 μ m のファイバを吐出するしくみの総称である。[59]

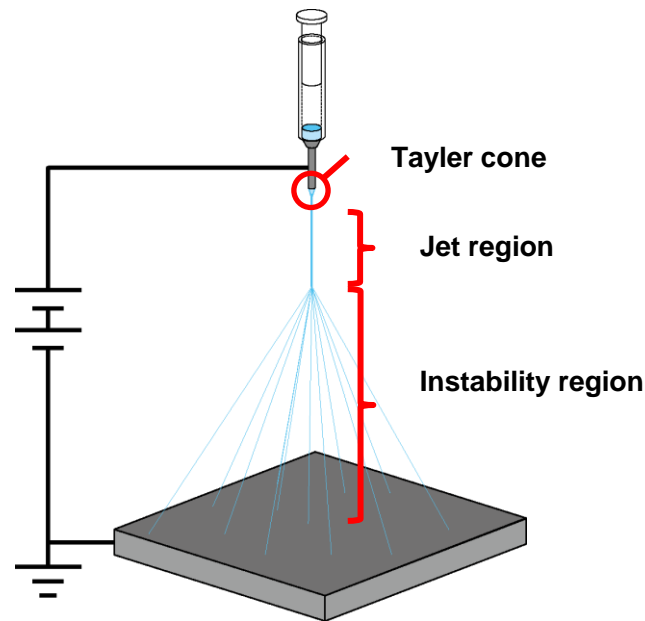


Figure 3.5 Electrospinning schematics. Applying high voltage between syringe and ground flat panel, droplets runs faster and get thinner (Tayler corn and jet region). When electrostatic force overcomes surface tension energy of droplets, diverse into stripes and dried (Instability region)

通常液体が大気中を落下する際、雨粒のように表面張力により液滴となるが、液体に電圧を印加し帯電させることで液滴が紡錘形へと変形する（テイラーコーン）。この静電気が表面張力を超えたとき、液体は液滴にならずに糸状になり落下をするようになる。この現象を利用し、溶媒に溶かしたポリマーを糸状に落下させ、落下中に溶媒が乾燥することでポリマー糸を得ることができる。

得られるファイバの径や形状は、吐出するポリマーの分子量や溶液の粘性、印加する電圧、大気中の水蒸気量、捕集プレートまでの距離に大きく影響される [60]。

エレクトロスピニングにより得られたファイバ構造は、径が小さいために、平面のフィルムに比べ 1 桁から 2 桁大きな表面積をもつ [61]。これを利用した光学検知器も報告されている [62]。

またファイバ間の孔が小さいことから水を通さず水蒸気を通す半透膜としても使用できることが報告されており [61]、他にも表面修飾や細胞培養の基材、薬剤輸送システムへの使

用例がある [63–65]。

加えて、溶媒の多様性、特に水溶性ポリマーの紡糸が可能である点も特徴である。さらには、溶解したものではなく加熱溶融した液状のポリマーについても紡糸が可能であることが報告されている [66]。

3.2.2 強電界下での液体のふるまい

強電場下における液体のふるまいは古くから Taylor らによって研究がなされていた [67]。先にも述べたように吐出の状態は電場の強度や液体の粘性に大きく影響される。吐出物がファイバ状にならない場合 **electrospray** と呼ばれる、細かい液滴が対向電極へ塗布される状態となるが、この際吐出された液体の状態について、Jaworek らは、(a) ドリッピングモード (**dripping mode**) : 球状の液滴がテイラーコーンから直接脱離する状態 (b) スピンドルモード (**spindle mode**) : 液滴に断裂する前に細い芯となって吐出される状態 (c) 振動ジェットモード (**oscillating jet mode**) : ノズルから出る液流がねじれ、そこから液滴が吐出される状態 (d) 歳差運動モード (**procession mode**) : 波打った液流が、液滴に断裂せずに吐出される状態、に分類している (Figure 3.6) [68]。表面張力と静電引力により吐出された液体の直径が不安定に波打つことで(d)のような状態となり、この状態に近い場合連続した径の小さいファイバの吐出に成功する、とこの論文では報告されている。

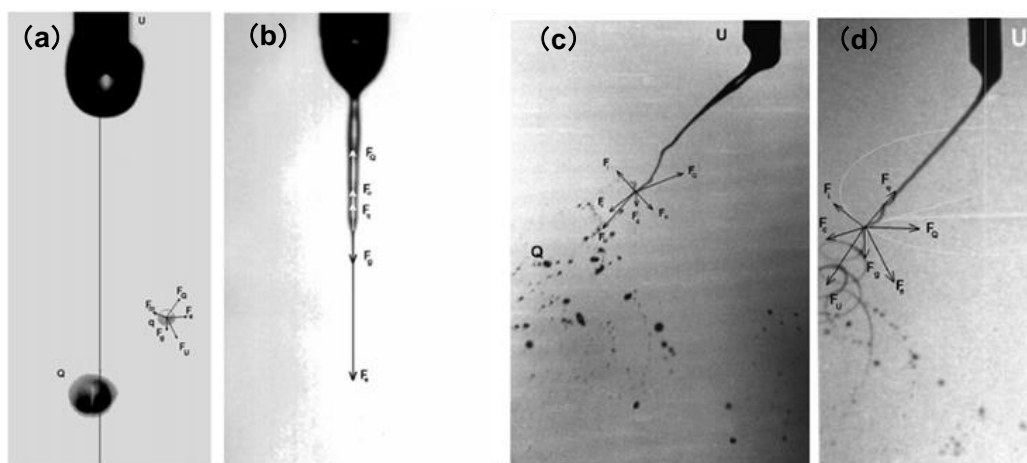


Figure 3.6 Change of droplet shape under strong electrical field (a) dripping mode (b) spindle mode (c) oscillating jet mode (d) procession mode

4章 メッシュ状平面の作製と評価

本章では、金/PVA メッシュ状電極作製に際し、電極作製を行う平面の作製法とその評価について述べる。

まず、材料となる Polyvinyl alcohol (PVA) (4.1 節) と水溶液の調製について述べ (0 節)、用いた装置 (4.3 節) について触れた後、作製方法 (4.4 節) とそれぞれに対する考察 (4.5 節) を行う。

4.1 Polyvinyl alcohol (PVA)

本研究で作製したファイバ状電極の素材として使用した polyvinyl alcohol (PVA) について述べる。

PVA の構造式を Figure 4.1 (a) に示す。PVA は水溶性のポリマーとして知られ、日常生活においても洗濯のりとして使用されている化合物である。また近年では体内において分解し、生体へ害をなさない特性 (生体分解性) を活かした研究が盛んであり、体内で分解される電子回路の基材や絶縁膜として使用されるなどの報告例がある [69,70]。

PVA のモノマーである vinyl alcohol は不安定な物質であり単体で自然界には存在しない。そのため通常、酢酸ビニル (vinyl acetate) を重合して作られたポリ酢酸ビニル (polyvinyl acetate, PVAc) から加水分解を行い、アセテート基を脱離させることで得られる。特にこの加水分解反応のことをけん化と呼ぶ。このようにして得られた PVA は、ヒドロキシル基に置換された部位の割合に応じ物性が異なる。この割合をけん化度と呼ぶ。1 モルあたりのヒドロキシル基の数を x 、アセテート基の数を y とおくとけん化度 d は

$$d = \frac{x}{x + y} \times 100 [\%] \quad (2.1)$$

とあらわされる。特に $d = 100$ に近いものを完全けん化型と呼び、それ以下のものを部分けん化型と呼ぶ。

その大量に付随するヒドロキシル基により PVA は水と水素結合を結びやすく、そのため水溶性のポリマーとして知られる。一方でヒドロキシル基同士が、ポリマー鎖間で水素結合を結ぶために水和が阻害される場合がある。特に完全けん化型は、表面積の小さな粒状のものからは冷水へ溶けづらい。部分けん化型では、アセテート基の部分が立体障害となることで、ポリマー鎖同士の水素結合を阻害し、容易に水に溶けるようになる (Figure 4.1 (b))。

完全・部分を問わず、加熱することで水への溶融を促進することができる。ポリマー鎖間の水素結合を切断できるためであり、 80°C 以上に加熱することで、粒状の表面積が小さな状態のものでも、容易に溶かすことができる。一方で加熱後急激に冷却を行うと、部分

的に粘度が高くなり、ゲル化することがある [71]。ポリマー鎖同士での水素結合が支配的になってしまうためであり、これを防ぐために加熱溶解後は攪拌しながらゆるやかに冷却する必要がある。

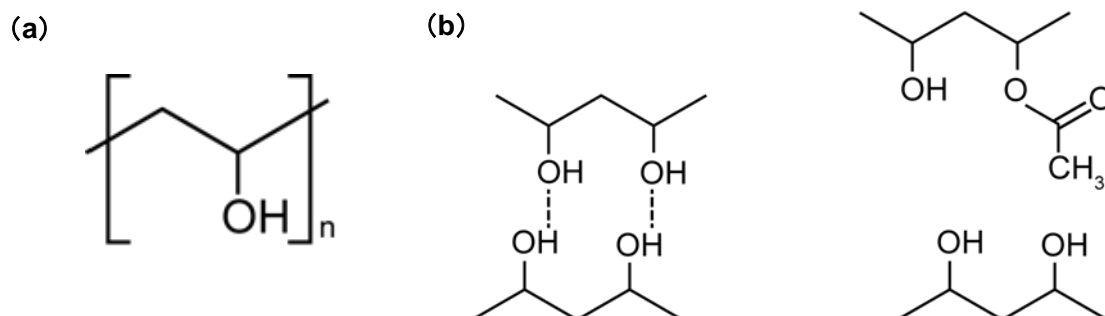


Figure 4.1 Polyvinyl alcohol (a) Structural formula. (b) Hydrogen bond between polymer chains. Left shows completely hydrolyzed PVA, right shows partially hydrolyzed PVA.

4.2 PVA 水溶液の調製

本研究で使用した PVA は主に部分けん化型のもの（クラレ株式会社、PVA-217、けん化度 94%、平均分子量約 70,000）を使用し、完全けん化型のもの（クラレ株式会社、PVA-117、けん化度 98-99%、平均分子量約 70,000）を比較検討の際に使用した。

調製の手順は以下の通り。

1. 粒状の PVA (Figure 4.4 (a)) に純水を加え、ホットマグネチックスターラー上で攪拌する。
2. 攪拌しながらホットマグネチックスターラーを 100°C 付近に加熱し、1 時間攪拌を続ける。
3. ホットマグネチックスターラーを室温まで降温する。この際、静置したまま降温すると急速に冷える液体表面がゲル化し膜となりやすい。そのため表面まで攪拌が行き届き、泡立つ程度に回転数を調整する (Figure 4.4 (b))。
4. 得られた PVA 溶液を超音波洗浄機で処理し、消泡する (Figure 4.4 (c))。

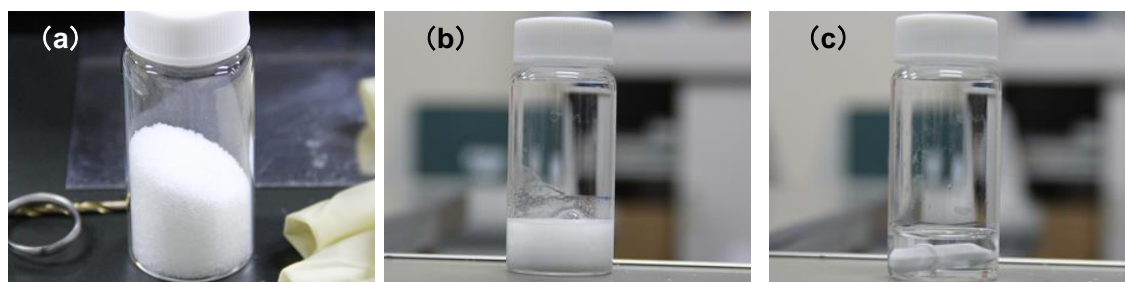


Figure 4.2 (a) PVA particle (b) PVA aqueous after mixing with heat (c) PVA aqueous after ultrasonification

濃度は主に 15wt% のものを用いた。この場合 PVA の濃度が比較的高いため、保管を行ううちに液体の一部がゲル化することがある。この際は再度加熱し攪拌することで、ゲル化をとくことができる。

4.3 エレクトロスピンニング装置

3.2 節にて述べたように、エレクトロスピンニング装置は液体に高電圧を印加しファイバを形成し、またスプレーコートを行うことのできる装置である。本研究では Figure 4.3 に示す装置（フューエンス社、エスプレイヤー ES-2000S）を使用した。

制御できるパラメータとしては

- ・ 電圧: 0~30 kV
- ・ シリンジー対向電極間距離: 0~20 cm
- ・ 先端ニードル径: 0.14~0.52 mm
- ・ シリンジ送出速度: 0~100 $\mu\text{L}/\text{s}$
- ・ 対向電極移動パターン
- ・ 対向電極温度

がある。

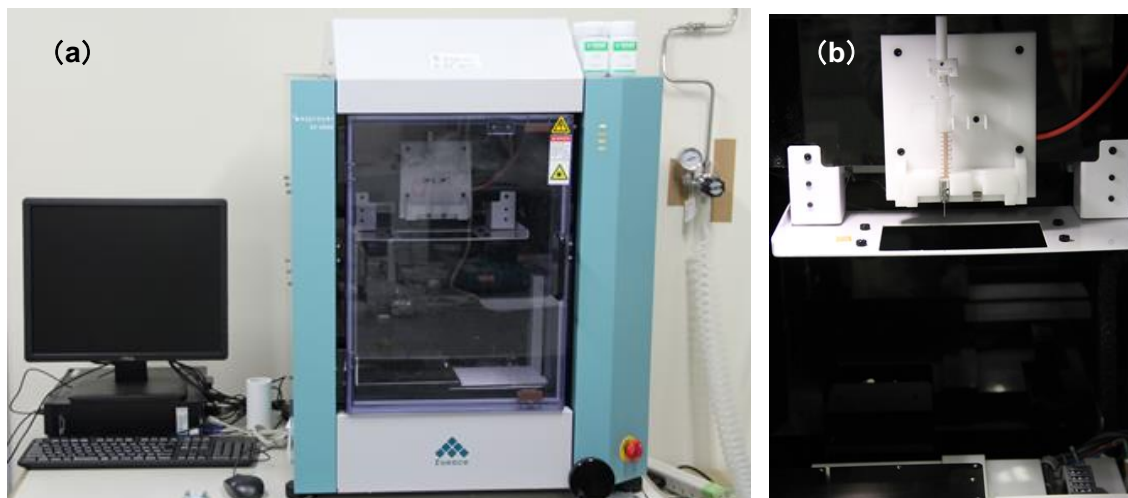


Figure 4.3 Electrospinning machine (a) Outlook (b) inside

4.4 エレクトロスピンニングによるファイバメッシュの作製

本節ではファイバ状電極の下地となる、ファイバによって織られた平面の作製について述べる。4.4.1 節ではエレクトロスピンニングでよく用いられる、平面の対向電極からの直接の捕集について、4.4.2 節では立体形状をもつ電極からの捕集について、4.4.3 節では、本研究で採用した、平行平板電極を使用した作製について述べる。

4.4.1 対向平面電極からの引き上げによる作製

通常エレクトロスピンニングでは平面状の対向電極平面（コレクタとも呼ばれる）へファイバを吐出し捕集する。この方法による実験とその結果を以下に示す。

実験の手順は以下のとおり。

1. 対向電極となるアルミ箔の上に剥離剤としてフッ素ポリマー（Novec 1700, 3M）をスピンコートした後、剥離用の支えとして 125 μm のポリイミドフィルムを円形に切り抜きアルミ箔上へ設置する。
2. 電極間電圧 30 kV、シリンジ送出速度 10 $\mu\text{L/s}$ 、電極間 20 cm の条件下で 10 分間、吐出を行う。

Figure 4.4 に、PVA を直接対向電極のアルミ箔へと吐出した結果を示す。

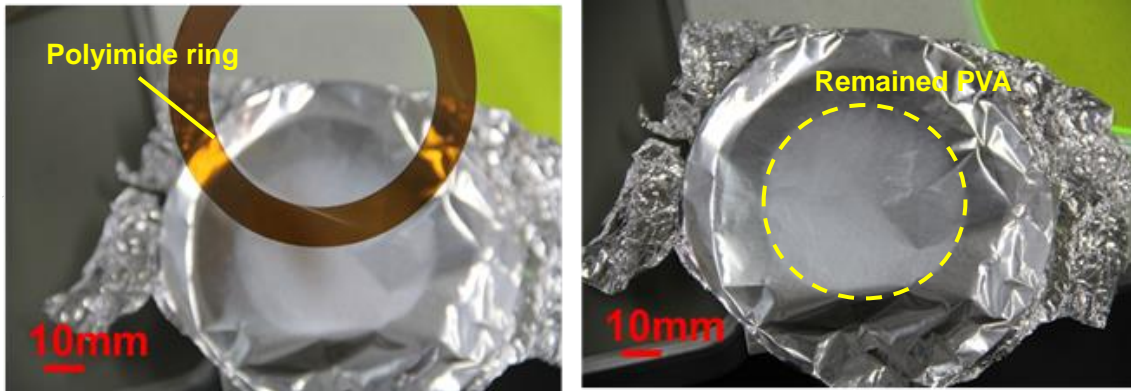


Figure 4.4 PVA mesh stuck to the surface of Al foil coated by smoothing polymer.

PVA が電極表面へ貼り付き、支持リングを引きあげてもファイバのみの平面を得られない結果となった。アルミホイルのみの上に吐出した場合も同様の結果となった。

4.4.2 立体電極の使用による作製

エレクトロスピンニングでファイバを得る場合、対向電極の形状を立体的にして得られるファイバの方向性を制御する方法が報告されている [72]。この方法であれば、ファイバのみで自立している平面を得ることができる。

そこで、対向電極の形状を、中心部に穴の空いたものにし、上部に保持し吐出した実験を行った。

実験の手順は以下のとおり。

1. 対向電極用電極を、125 μm 厚のポリイミドフィルムの両面に金を 50 nm 真空蒸着し、導通を確保したもので作製する。電極の形状には 2 種類、円形のもの (Figure 4.5 (a)) と正方形のもの (Figure 4.5 (b)) を作製する。
2. 通常の平板対向電極上に高さ 5 cm の金属製の保持台を置き、最上部にファイバ保持用の電極を設置する。用意した対向電極の断面図を Figure 4.5 (c) に示す。
3. 電極間電圧 20 kV、シリンジ送出速度 10 $\mu\text{L/s}$ 、電極間 20 cm の条件下で 1 分間、15wt% の PVA 水溶液の吐出を行う。

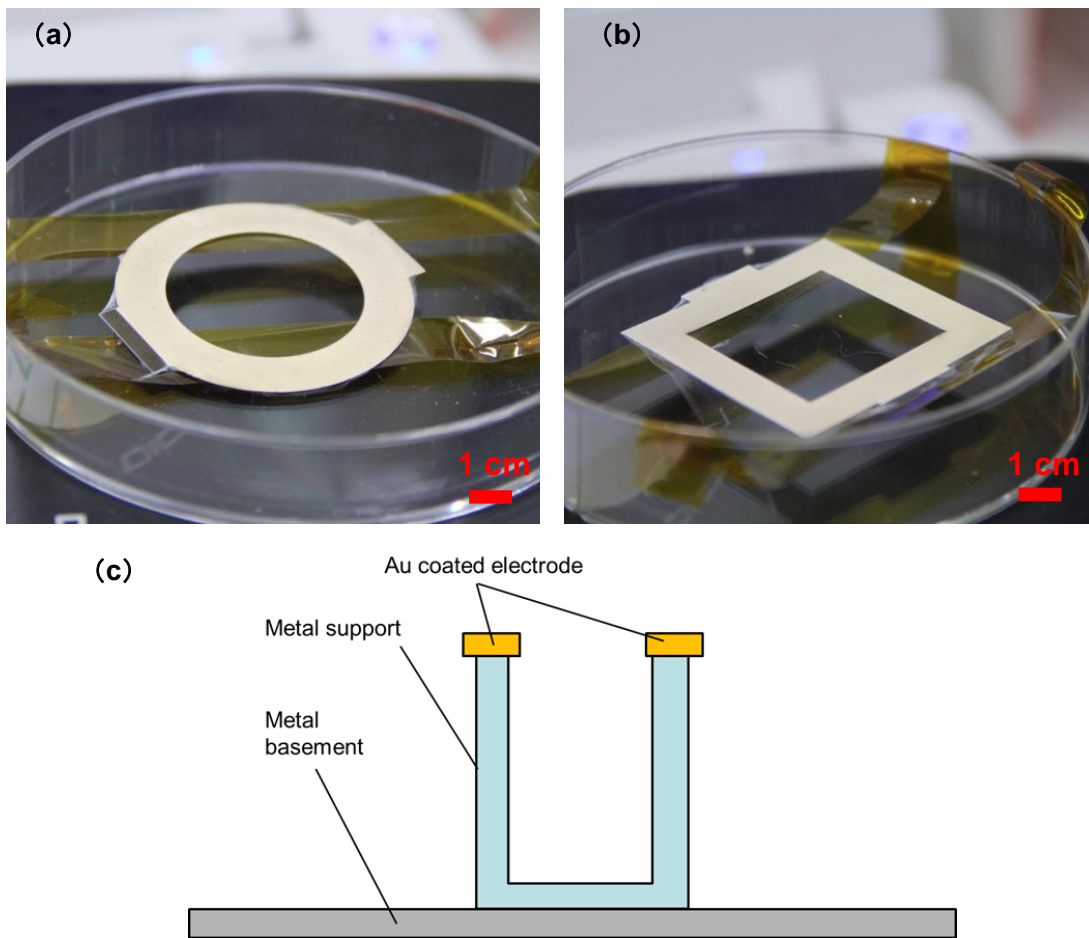


Figure 4.5 Fibre collecting method using electrode shape dependence (a) ring shape Au coated electrode (b) square shape Au coated electrode (c) counter electrode setup

得られたファイバの光学顕微鏡写真を、円形の電極上に吐出したものを Figure 4.6 に、正方形の電極上に吐出したものを Figure 4.7 に示す。

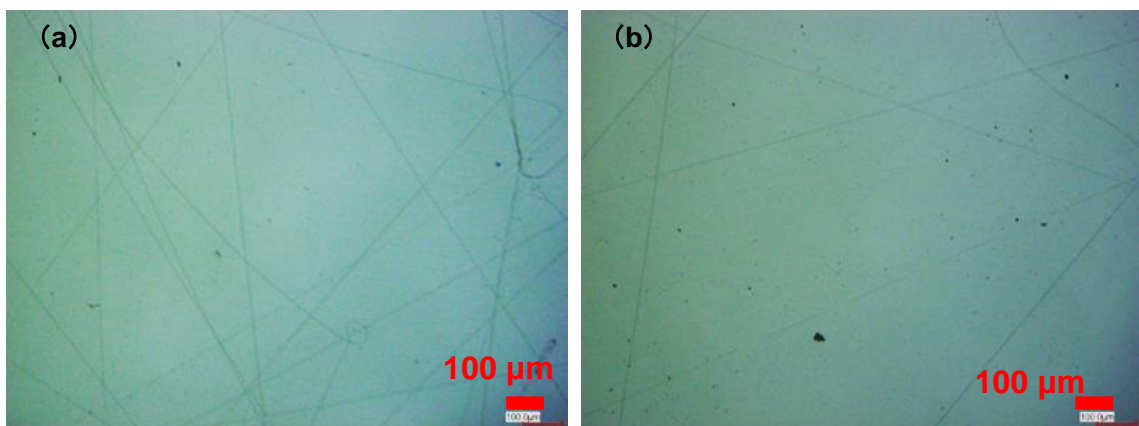


Figure 4.6 Fibers orientation on ring shape electrode (a) Corner part image. (b) Center part image.

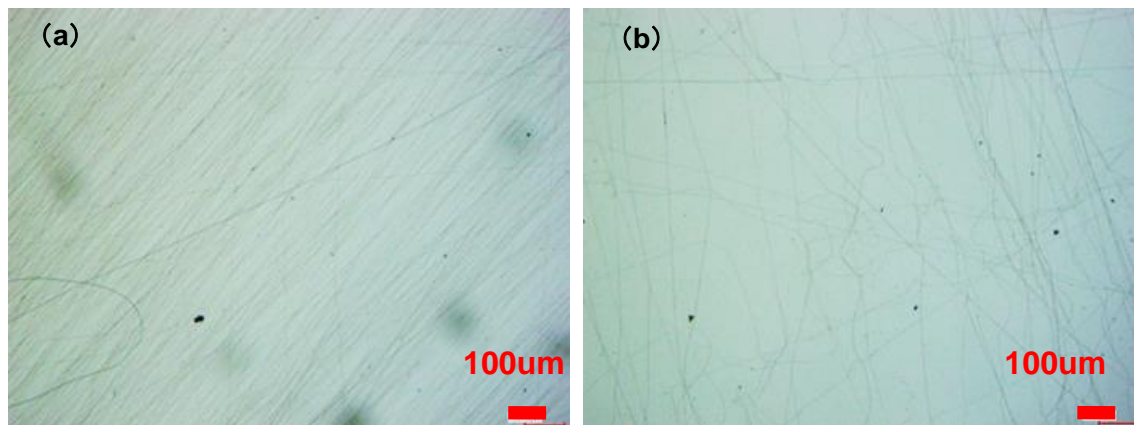


Figure 4.7 Fibers orientation on square shape electrode (a) corner (b) center

円形電極上に吐出したものは全体的にランダムにファイバがかかる一方で、中心部でのファイバの密度が小さい。正方形のものは、特に角の部分へのファイバの集中が多く、場所によるムラが大きい。

4.4.3 平行平板電極の使用による作製

エレクトロスピンニング装置を使用する利点の一つが、大面積での作製が容易である点である。前節の方法による作製は電極の大きさにより律速され、また場所による依存が大きい。この点を解消するために、平行平板電極を使用したファイバ上平面の作製を試みた。

実験の手順は以下のとおり。

1. 平行平板電極を、通常に対向電極上と接触させ接地させる。使用した実験環境の概略図を Figure 4.8 に示す。
2. 印加電圧 30 kV、送出速度 5 $\mu\text{L/s}$ で 10 分間吐出を行う。

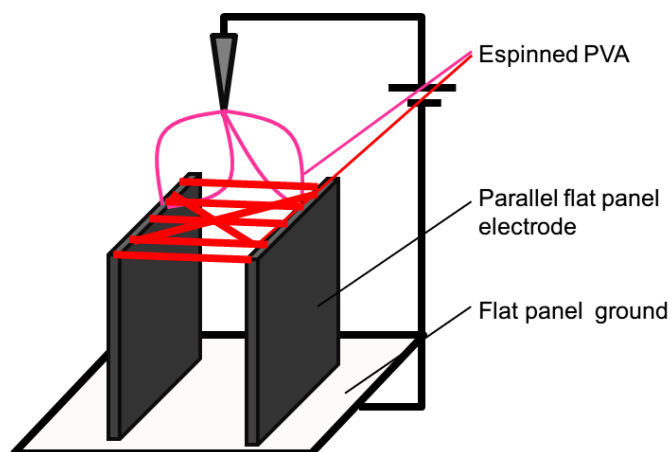


Figure 4.8 Electrospinning using parallel flat panel electrodes.

Figure 4.8 のように平行に電極が置かれた場合、電極の先端部に電気力線が集中するために、吐出されたファイバは集中する。そのため、接地されているステージを動かすことで、2つの電極間に大まかに平行に揃った形で繊維面が形成される。

電極の様子を Figure 4.9 に示す。輝線から、電極間にほぼ平行にファイバが形成されていることがわかる。

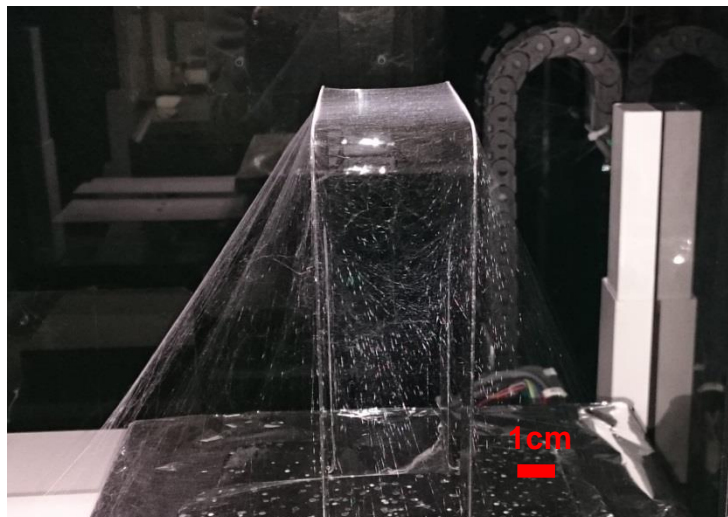


Figure 4.9 Aligned PVA nanofibers between parallel flat electrodes

このようにファイバを吐出した場合、ある程度ランダムではあるが、電極間に平行に並んだファイバを中心に斜めに架けられたものが交じる配置となる。電極や配線をこのファイバ上に作製する場合、異方性は小さいほうが望ましい。そのため、さらに示すように、一度ファイバを電極間に吐出した後、支持基板でそのファイバをすくい取り、もう一度電極間に吐出を行った後 90° 回転した支持基板ですくい取ることにより異方性の解消を試みた。

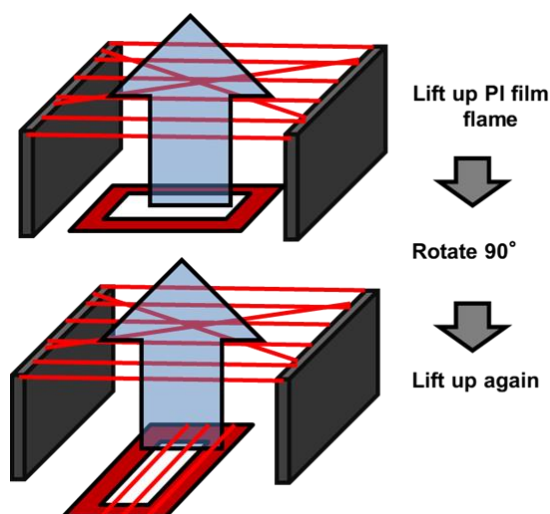


Figure 4.10 Collecting method using rotation

捕集後のファイバ状構造のレーザー顕微鏡（VK-8500、キーエンス）写真を Figure 4.11 に示す。

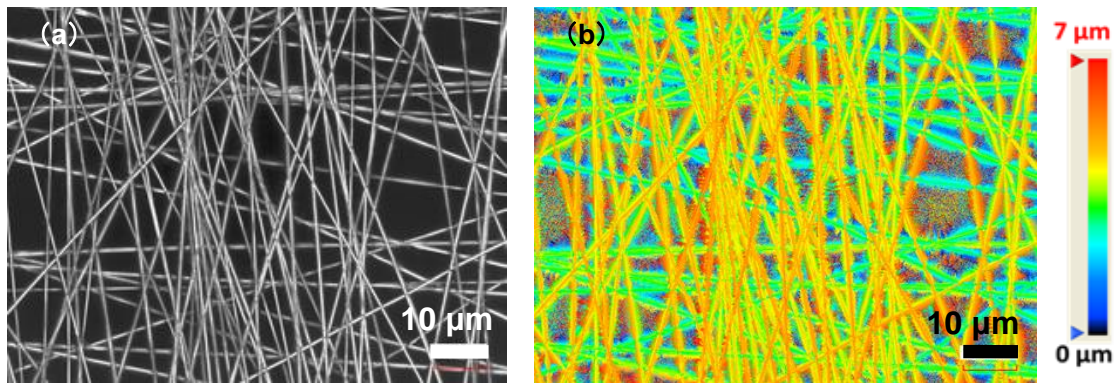


Figure 4.11 (a) Laser microscopic image of PVA mesh collected using rotation (b) Height measurement by laser microscope

縦方向に走るファイバと、横方向に走るファイバの2層に分かれていることがわかる。

また、ファイバをすくい上げる際に張力がファイバにかかることで、平坦な繊維面を作製することができる。

この方式は電極間距離を広げることである程度まで大きさの調節が可能である。

Figure 4.12 に 6 cm 角でのファイバ平面の作製結果を示す。支持基板に用いたポリイミドフィルムの切り出しの大きさの制限のためにこの大きさとなったが、更に大きなファイバ平面の作製も可能である。

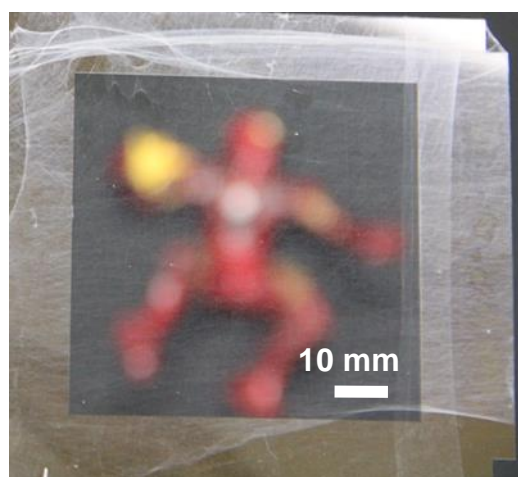


Figure 4.12 6 cm square PVA mesh substrate

4.5 考察

4.4.2 でこの手法でファイバを得る場合、中空にファイバがかかるために捕集が容易であり、円形のものであればランダムにファイバがかかり、正方形の電極を使用した場合よりも適していることが分かる。一方で、中心部ほどファイバ間が疎になり、一定の密度以上の場所を使用する場合使用できる箇所が限られてしまうという課題が残る。

そこで本研究では、ファイバの捕集に 4.4.3 節に述べた方法を採用した。欠点として、ファイバが整列されるために、ファイバ全体の伸縮性が落ちると懸念されるが、電極使用部と想定される胸部や腕部の伸縮率が女性で 10%程度と他の部位に対し小さいこと [73]、またファイバが圧縮方向には強く、予め伸長させた後に貼り付けることで十分解決できると考えられたため、この方法を採用した。

5章 プラスチックフィルム上における特性評価

金/PVA メッシュ状電極の最終目的は、生体表面上での測定である。一方で平面での電気的特性や、光学的透過度は生体表面での特性評価を行うのは難しい。そのため、本章ではまず4章で述べた方法で得られた平面上への電極作製法について述べた後（5.1節）、電極をプラスチックフィルム上へ転写したうえでの、電気的特性測定・光学的特性測定と、一連の測定結果からの考察（5.11節）について述べる。

行う測定は

- ・ 転写前後の抵抗値変化（5.2節）
- ・ 吐出時間に対する抵抗値変化（5.3節）
- ・ 線幅・線長に対する依存性（5.4、5.5節）
- ・ 金の厚みに対する依存性（5.6節）
- ・ けん化度による差異の確認（5.7節）
- ・ ファイバ引上げ方向の差による抵抗値の変化（5.8節）
- ・ 4端子法による測定（5.9節）
- ・ 電極の光学的透明度の測定（5.10節）

となる。

5.1 金/PVA メッシュ状電極の作製

4.4.3節で述べた方法で作製されたファイバ平面に対し、真空蒸着機（ULVAC, EX-200, Figure 5.1 (a)）による蒸着を行った。

電極のパターニングには、125 μm 厚のポリイミドフィルムをグリーンレーザー加工機（Keyence MD T-1000, Figure 5.1 (b)）で切り抜いたマスクを使用した。

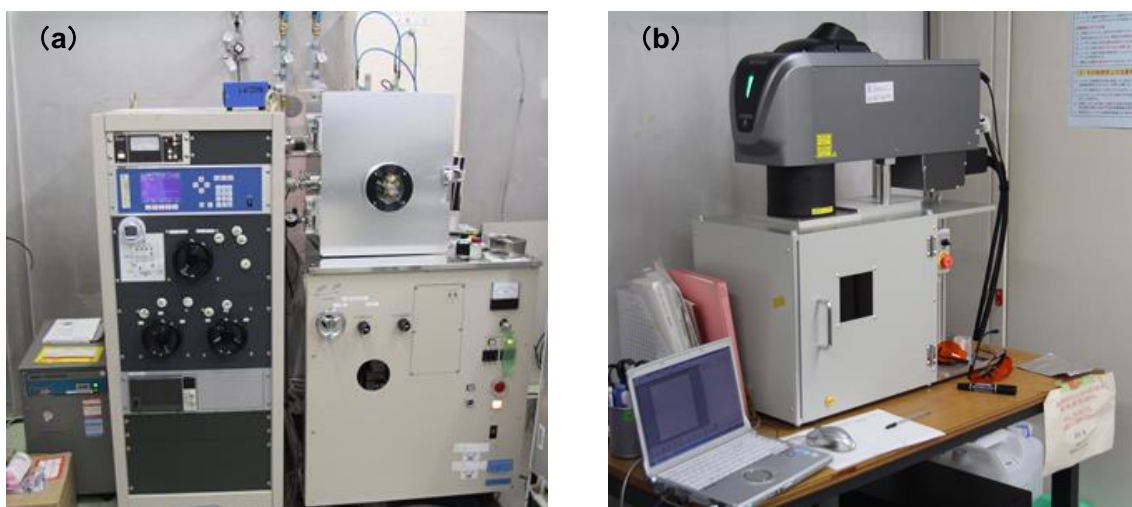


Figure 5.1 (a) Thermal evaporator (ULVAC EX-200) (b) Green laser cutting machine (Keyence MD T-1000)

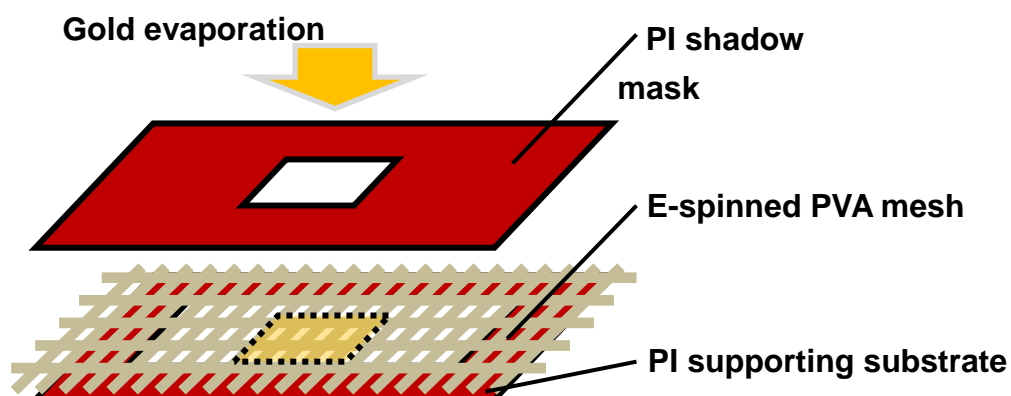


Figure 5.2 Electrode patterning using polyimide shadow mask

Figure 5.2 のようにファイバにマスクをかぶせ、マスク上部から真空蒸着を行うことで電極をパターンニングできる。

5.2 転写前後の抵抗値変化

本研究におけるこのファイバ状電極の使用目的は皮膚上における電極であり、転写を必要とする。そのため、プラスチック基板上への転写を行い、様体観察と、前後の抵抗値の変化の測定を行った。

5.2.1 実験手順

抵抗測定の手順について以下に示す。

1. Au/PVA メッシュ電極（線長 12 mm、線幅 10 mm）を作製し、転写前の抵抗値を LCR メータ（4284A、Agilent 社）で測定する。
2. 転写先のプラスチック基板として、125 μm 厚のポリイミドフィルムにコンタクト用の金を真空蒸着したものを用意する。
3. プラズマアッシング装置（SAMCO、PC-300）によって、50W、5 秒間の酸素プラズマ処理を行い、転写先基板の表面を処理することで濡れ性を向上する。
4. 基板を純水に浸した後、湿ったクリーンワイパーで大きな水滴を除去する。
5. Figure 5.3 に示すように転写先の基板を、作製した Au/PVA メッシュ電極の中をくぐらせ転写を行い、乾燥させる。
6. 転写後の電極について、パッドに LCR メータの探針をあて、抵抗値を測定する。
7. 光学・レーザー顕微鏡、走査型電子顕微鏡（S-4300、日立製作所）

転写には PVA の水溶性を利用する。一方でポリイミドのようなプラスチックフィルムは水に浸すとその表面で水が凝集し、液滴を生じる。大きな液滴があると転写時にファイバが液滴表面で浮いてしまい、基板自体に転写されずに変形し、断線する場合がある。そのためプラズマ処理によりプラスチックの濡れ性が向上する [74] ことを利用し、転写を容易にした。

また、中空部分をくぐらせるかたちで転写するため、電極の線長は 10 mm へと短縮される構造となる。

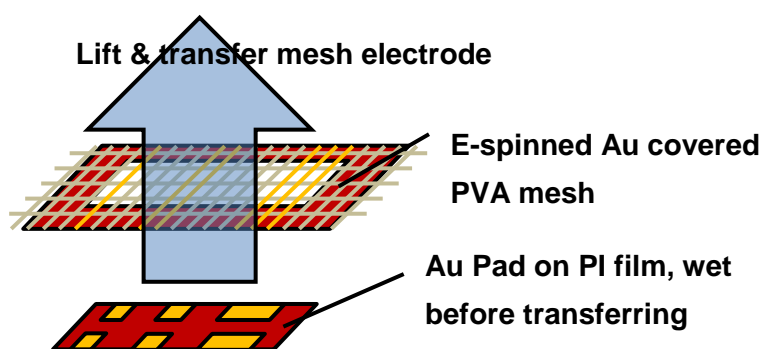


Figure 5.3 Transferring method of Au covered PVA mesh electrode

5.2.2 転写後のファイバの観察

実際に転写した電極の写真を Figure 5.4 に示す。線幅依存性（5.4 節）測定に使用するため、異なった線幅の物を作製している。

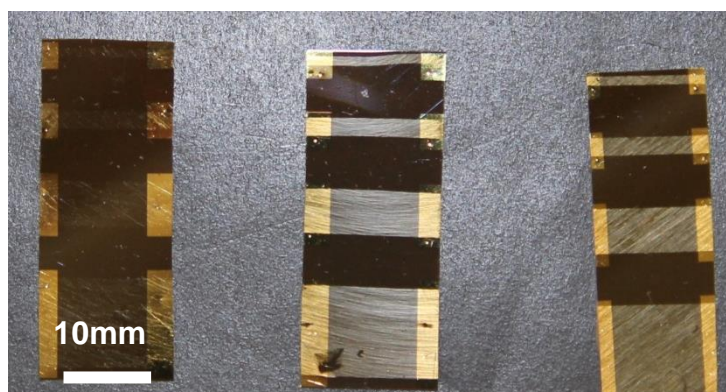


Figure 5.4 Transferred Au covered PVA mesh electrode.

Figure 5.4 中心の電極は、水滴を除去しきらずに転写を行ったものである。水滴によってメッシュが浮くことで、最上部の電極のように転写時に線が歪み、最下部の電極のように穴が空いた。

線幅 1 mm、吐出時間 2 分の電極の光学顕微鏡による拡大写真を Figure 5.5 (a) に示す。金蒸着で被覆された部分が残りに、PVA は溶出していることが分かる。溶液作製時、100 °C 近くに加熱する必要があった PVA が転写の際は室温程度の水で溶解したことになるが、これは半径がサブマイクロメートル程度のファイバとなることで、体積あたりの表面積が増加したことによる。また、大きな水滴が残りにファイバが浮いた部分の様子を Figure 5.5 (b) に示す。各ファイバが断裂し、縮んでいる様子が分かる。

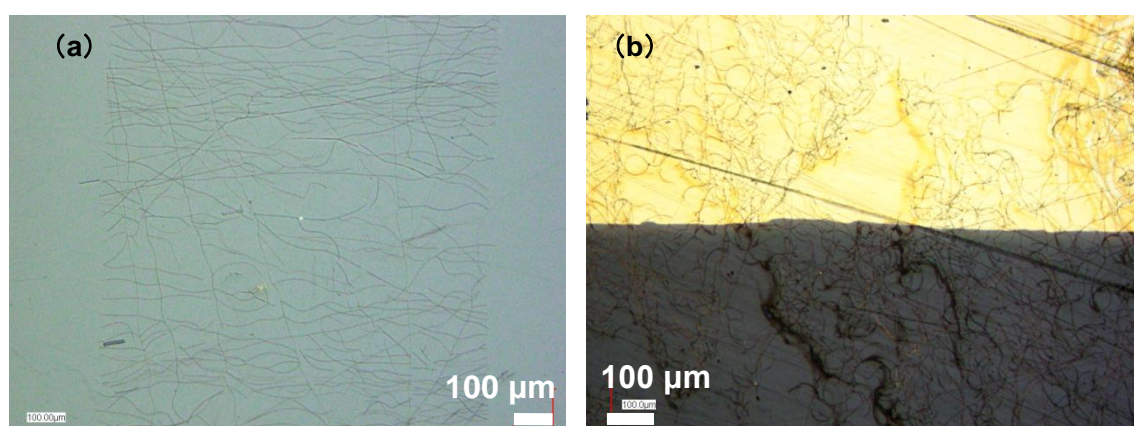


Figure 5.5 Microscopic image of PVA mesh electrode transferred on plastic film (a) 1 mm channel width mesh. Only Au covered region was remained. (b) Mesh floated by water droplets.

Figure 5.6 (a) に転写後の PVA の再凝集の光学写真、Figure 5.6 (b) 同一箇所のレーザー顕微鏡による高さの測定結果を示す。転写の際、基板表面に存在する水分によって溶解し、

水分の蒸発にともなって金のファイバが交差する部分で凝集していることがわかる。

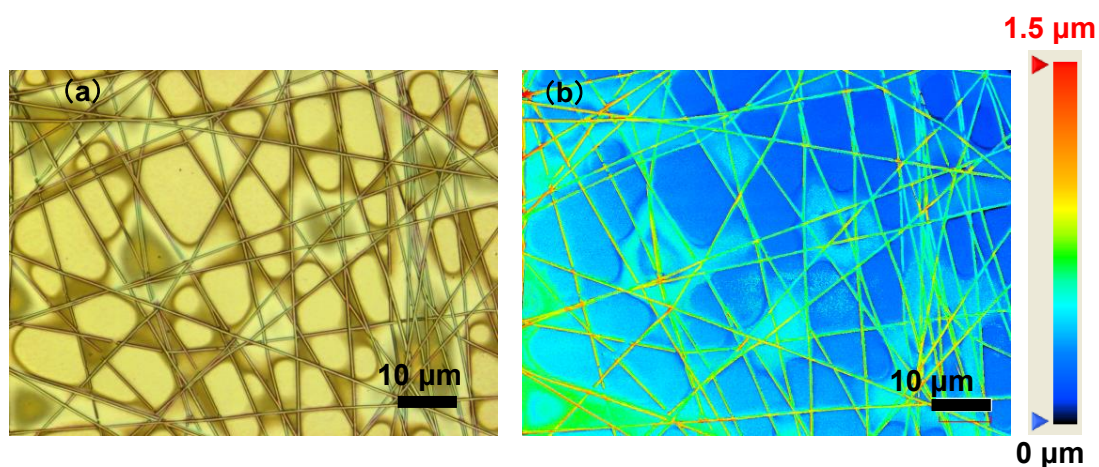


Figure 5.6 Aggregation of PVA after transferring. (a) Optical microscopic image. (b) Laser microscopic image.

また、電極部分をプラスチックフィルムごと切断し、走査型電子顕微鏡 (Scanning electrical microscope, SEM) によるファイバの写真を Figure 5.7 に示す。

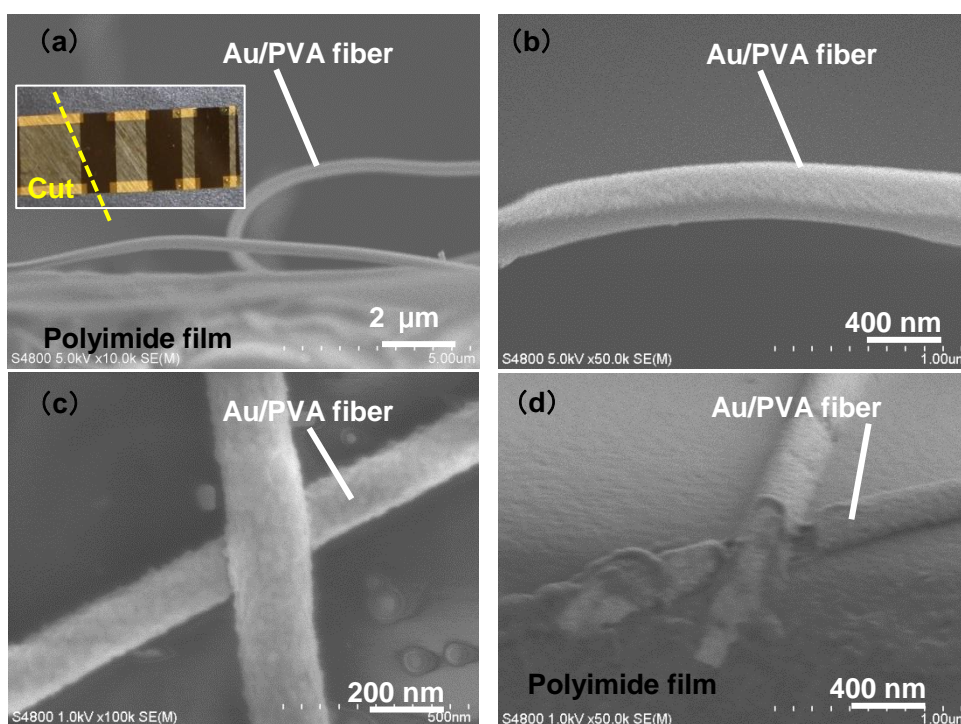


Figure 5.7 SEM image of Au/PVA fibers on polyimide film (a) Cross-sectional image and cut line image. Cut line crossed. (b) Magnified image. (c) Image of fibers crossing point. (d) Cross-sectional image of half pipe structure.

Figure 5.7 全体より、この実験で作製されたファイバの直径が 200 - 400 nm であることが分かる。また Figure 5.7 (c) に、ファイバ交差部を拡大し撮影した画像を示す。ファイバ表面に凹凸が見られる。Figure 5.7 (d) にファイバが断裂した箇所画像を示す。金が半円筒上に形成され、PVA が溶出している様子がわかる。

5.2.3 抵抗値測定結果

吐出時間が 1 分、10 分のものについての測定結果を示す。

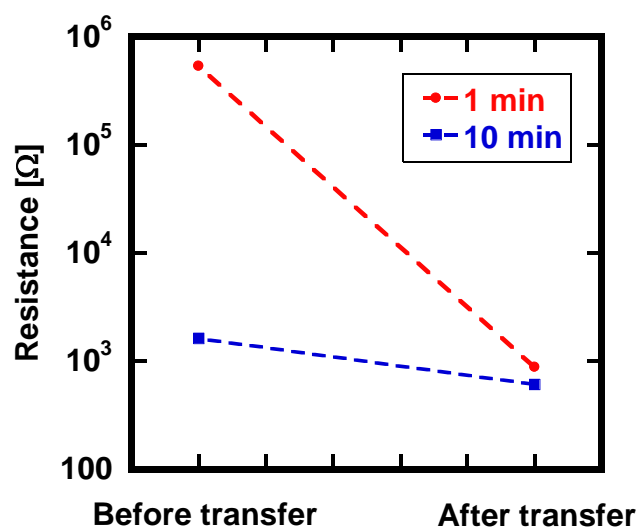


Figure 5.8 Resistance change in transferring on plastic substrate. Red points are deposited in 1 min deposition and Blue are in 10 min.

$10^1 \sim 10^2$ オーダーの、大きな抵抗値の減少が確認された。吐出時間の短い方が変化率が大きいことが分かる。

5.3 吐出時間に対する依存性

エレクトロスピンニングは、吐出時間を変えることで得られるファイバの密度を変化させることができる。PVA の吐出時間を変化し、ファイバ密度の変化の観察と、抵抗の変化の測定を行った。

5.3.1 実験手順

実験の手順を以下に示す。

1. 印加電圧 30 kV、シリンジ送出速度を 5 $\mu\text{L/s}$ とし、Au/PVA メッシュ電極(線長 10 mm、線幅 10 mm) を作製する。吐出時間を 1、2、5、10 分と変化させる。

2. プラスチックフィルム上へ転写を行う。
3. 抵抗値を LCR メータで測定する。

5.3.2 ファイバの観察

Figure 5.9 に、ポリエチレンナフタレート (Polyethylene naphthalate、PEN) フィルム上へ転写を行った後の金蒸着後のファイバの模式図と写真を示す。10 分吐出のものが若干濃く見えるが、明確な差異を認めるのは難しい。

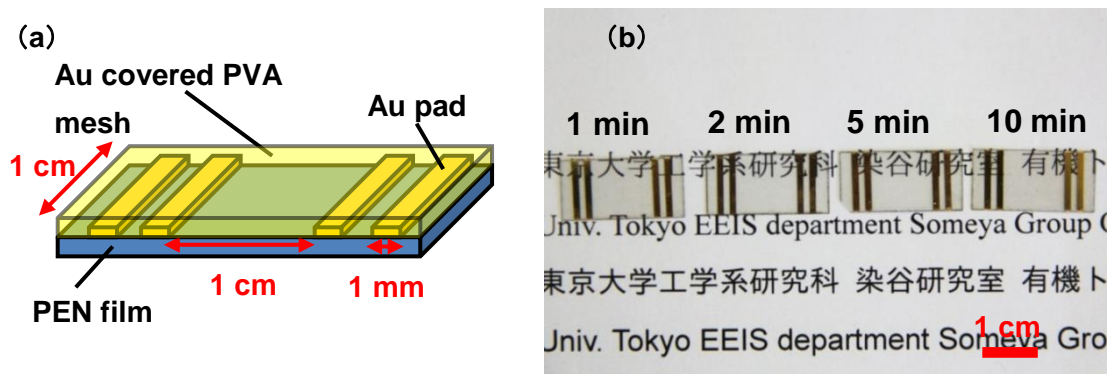


Figure 5.9 (a) Au/PVA mesh electrode on PEN film (b) Images of samples

そこでより詳細な、レーザー顕微鏡による、転写前の金蒸着されている面とされていない面の境界の拡大図を Figure 5.10 に示す。金と PVA の境界左右でコントラストが変化し、吐出時間によってファイバの量が増加していることがわかる

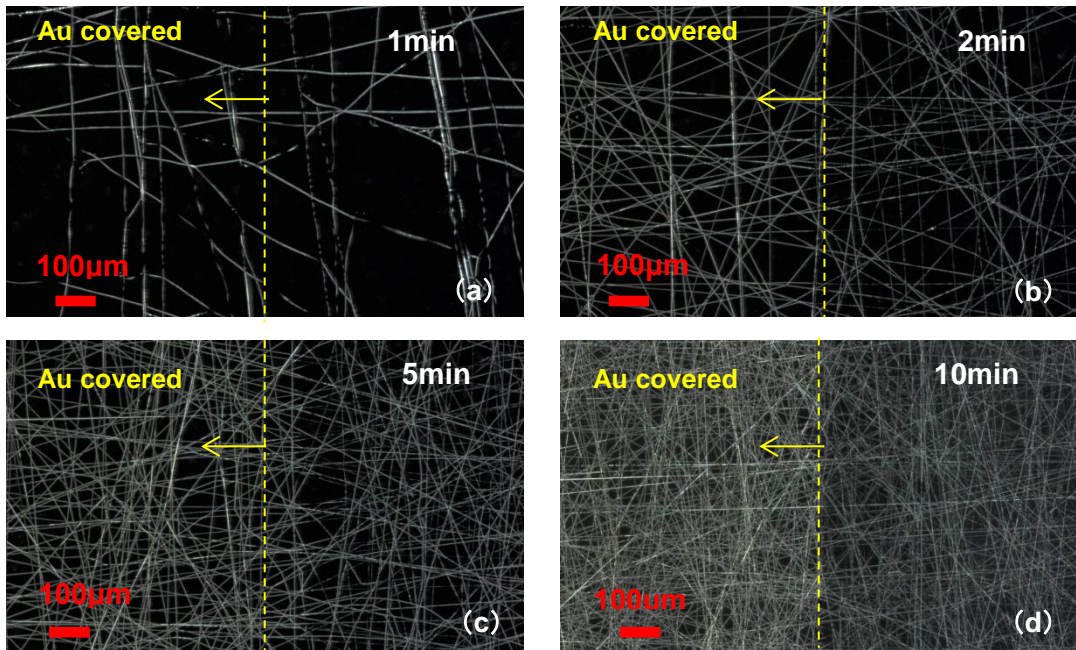


Figure 5.10 Laser microscopic image of fiber. left side is covered by 70 nm thickness Au.

(a) 1 min. (b) 2 min. (c) 5 min. (d) 10 min.

5.3.3 抵抗値測定結果

測定した抵抗値を吐出時間に応じてプロットしたものを Figure 5.11 に示す。吐出時間に応じ、抵抗値が下がりばらつきの幅も小さくなる様子がわかる。

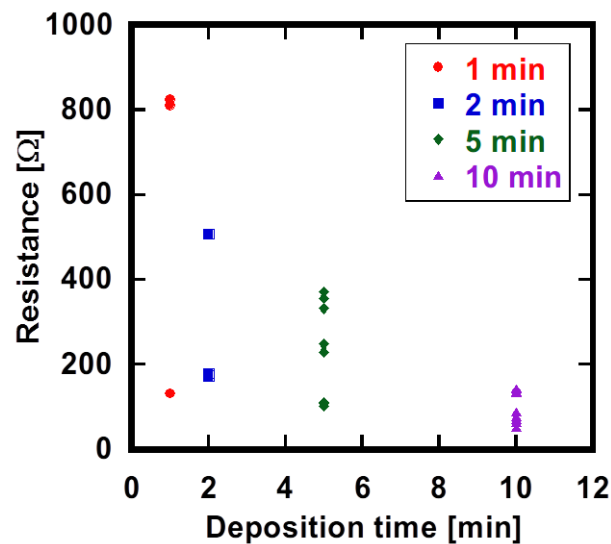


Figure 5.11 Resistance change by PVA deposition time. Channel length and width are 10 mm. Deposition time is 1 min (Red), 2 min (Blue), 5 min (Green), 10min(Purple).

5.4 線幅に対する依存性

5.1 節に示したものと同様のサンプルでの、線幅による抵抗値の変化を LCR メータによって測定を行った。

5.4.1 実験手順

実験手順は 5.1 節に示したものと同様に、Au/PVA 電極を作製した。その際、線幅が 1, 2, 5, 8, 10 mm のものを作製した (Figure 5.12)。

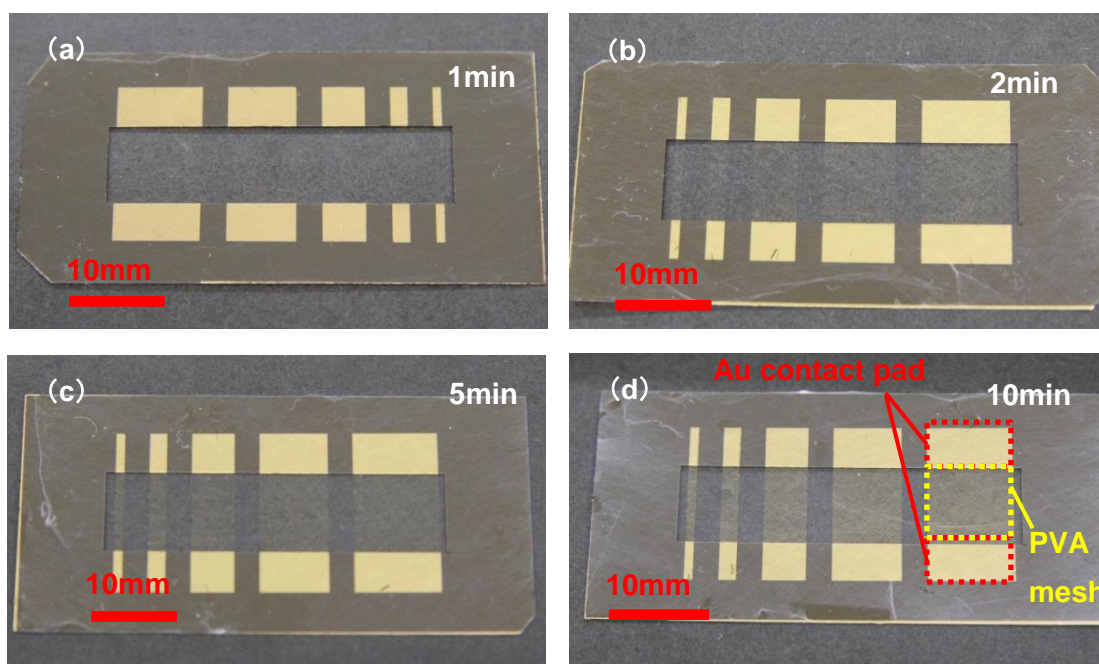


Figure 5.12 Density change by spinning time (a) 1 min. (b) 2 min. (c) 5 min. (d) 10 min.

5.4.2 測定結果

測定した抵抗値の変化を Figure 5.13 に示す。

線幅に応じ抵抗が減少していくことが分かる。一方で線幅の減少に対し完全な比例関係になく、指数関数的に抵抗が上昇していることも見て取れる。

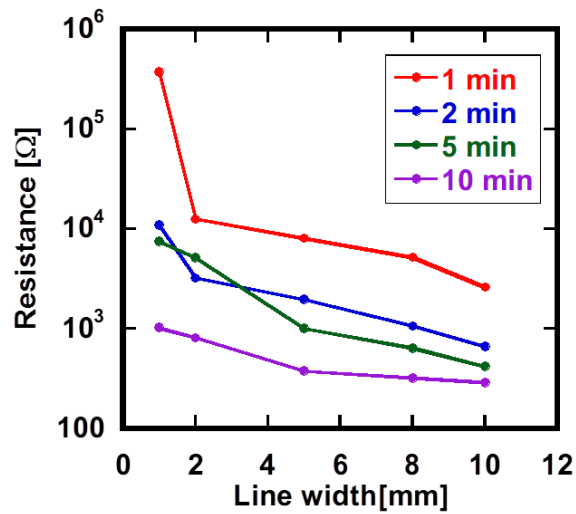


Figure 5.13 Resistance change by linewidth of mesh electrode. PVA deposition time was 1 min (Red), 5 min (Blue), or 10 min (Green)

5.5 線長に対する依存性

線長についても線幅と同様に、電極の作製と評価を行った。

5.5.1 実験手順

実験手順は5.1節に示したものと同様に、Au/PVA電極を作製した。

その際、線長が1, 2, 5, 8, 10 mmのものを作製し (Figure 5.14) のファイバ状電極の線長に対する依存性についてLCRメータによる測定を行った。

吐出時間は2分のもものと10分のもものを用い、電極間電圧は20 kV、シリンジの送出速度は1 μ L/sとした。電極の線幅については1 mmのもものと10 mmのもものを作製した。

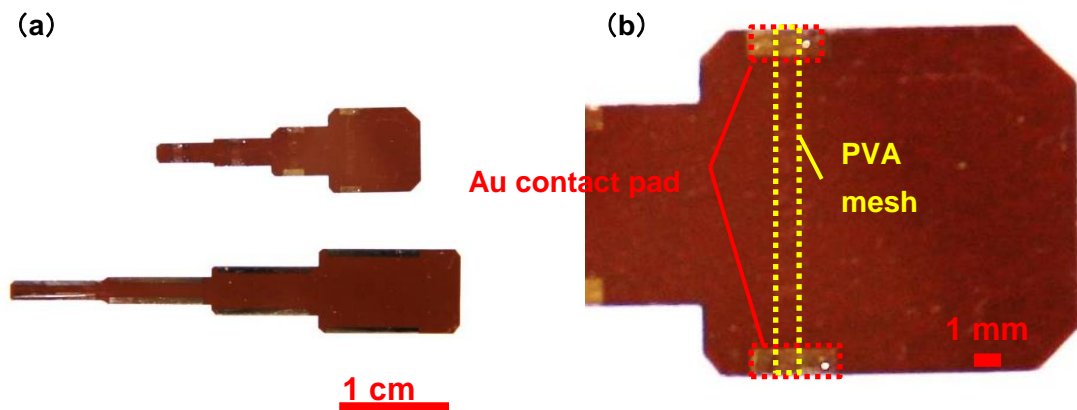


Figure 5.14 Au covered PVA mesh electrode which has different channel length transferred on 125 μm thickness Polyimide film (a) Upper part channel width is 1 mm, bottom part channel width is 10 mm. (b) Magnified image of 1 mm channel length electrode.

5.5.2 測定結果

転写時に生じた破れにより測定不能となった箇所を除いた結果を Figure 5.15 に示す。支持基板の形状による歪みによりいくつかの点が断裂した。特に吐出時間が 2 分のもは脆く、多くの点の抵抗値は測定できなかった。いずれの場合においても、線幅依存性の試験の際と同様に、抵抗値は長さに応じて指数関数的に上昇している。

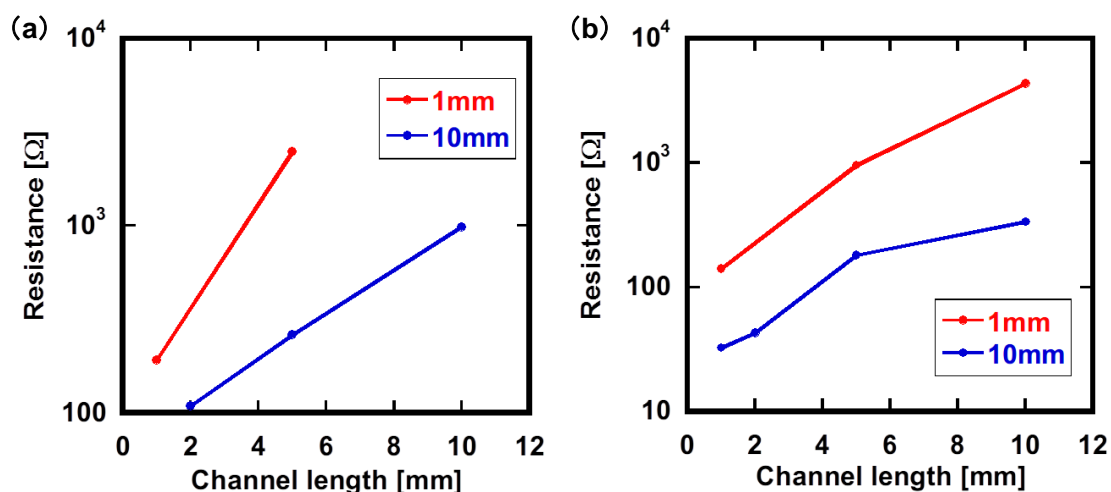


Figure 5.15 Resistance change by channel length (a) 2 min PVA deposition time (b) 10 min PVA deposition

5.6 金の厚みに対する抵抗値の変化

5.1 節で転写後、このファイバ状電極の抵抗値は大きく減少することが分かった。このことから、ファイバ状平面作製後に蒸着する金の厚みによって抵抗値が変化することが予想される。そこで蒸着する金の厚みを変化させた際の抵抗値測定を試みた。

5.6.1 実験手順

実験手順は以下のとおりである。

1. 4.4.3 節で述べた方法にてメッシュ平面を得る。吐出時間は 10 分とし、シリンジの送出速度は $5 \mu\text{L/s}$ 、印加電圧は 30 kV と固定する。
2. 得られたメッシュに加熱真空蒸着機で、厚みを変えて Au/PVA メッシュ電極を作製する。真空蒸着機の水晶振動子膜厚計の隣に設置し、膜厚計の表示によって厚みの制御を行う。厚みは 5, 10, 20, 50, 100 nm のものを作製する
3. 50 nm のサンプルを作製する際、サンプル横に Si 基板を設置し、成膜された金の厚みを原子力顕微鏡 (Atomic force microscope, AFM, Nanoscope IIIa, BRUKER 社) で測定し、実際の厚みを校正する。

5.6.2 作製サンプルの観察

作製した転写後のサンプル写真を Figure 5.16 に示す。

吐出時間は全て同じ 10 分であるため、ファイバ部分の濃淡が異なるのみで外見に大きな違いは見られない。



Figure 5.16 Au covered PVA mesh electrode, Au thickness is 5, 10, 20 or 50 nm

光学顕微鏡による拡大写真を Figure 5.17 に示す。

金の厚さが 5 nm のものは、転写の際にファイバが断裂していることが分かる。金が薄か

ったために力学的に脆いファイバになっていると考えられる。

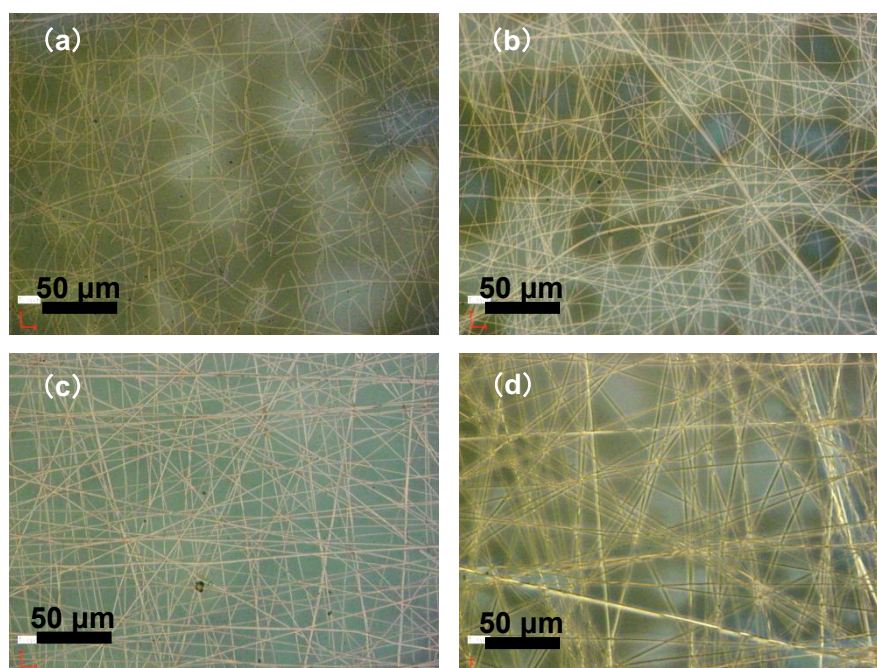


Figure 5.17 Optical microscopic image of samples. Au thickness is (a) 5 nm (b) 10 nm (c) 20 nm (d) 50 nm

5.6.3 測定結果

Figure 5.18 に各サンプルの抵抗値の測定結果を示す。

20 nm 以下では抵抗値が、50 nm 厚のものと比較しおよそ 10 倍程度と大きく上昇しており、20 nm 厚以下では抵抗値はあまり変化していないことがわかる。100 nm 厚のものは、50 nm 厚のものと比較し抵抗値が下がっていることがわかる。

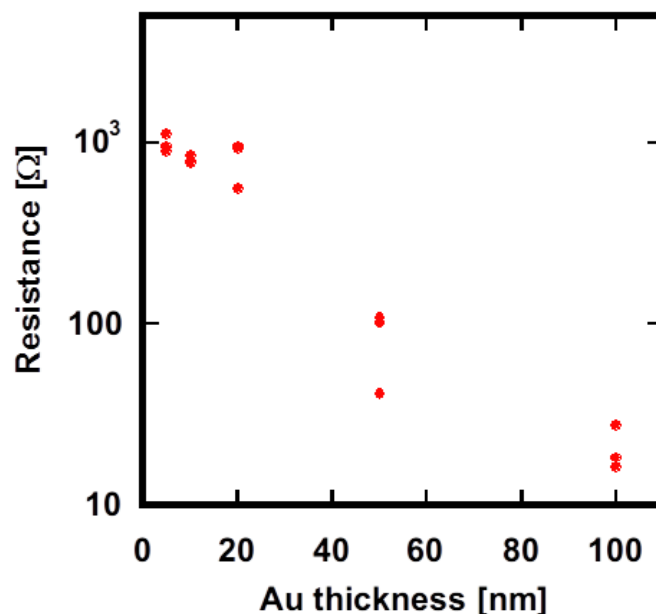


Figure 5.18 Resistance change in thickness of Au

5.7 けん化度と抵抗値との関係

4.1 節で述べたように、PVA は加水分解（けん化）の度合いにより水への溶解度などの物性が異なる。本研究における使用目的は生体表面電極であるが、部分けん化型の場合、未置換部分が分解すると酢酸を遊離する。本研究で用いた部分けん化型の PVA-217 は未置換部が少なく、薬剤放出などの分野での使用例もある [75]。一方で完全けん化型はゲル化して 2 年間生体内へ埋込む [76] など広く使用されている。水溶性などの取扱いは部分けん化型が簡便な一方で、より純度の高い完全けん化型は生体適合性が高いといえる。

本研究では電気的特性という観点から抵抗値の比較を行った。

5.7.1 実験手順

1. 部分けん化型（PVA217、クラレ）、完全けん化型（PVA117、クラレ）ともに 15wt% の水溶液を調製する。溶解の際は 0 節に述べたように、双方加熱を行うことで溶解を促進したのち、冷却後超音波洗浄を行う
2. 4.3 節の方法でメッシュを作製する。吐出時間は 10 分とし、電極間電圧は 30 kV、シリンジの送出速度は 5 $\mu\text{L/s}$ とした。
3. 金を 70 nm 真空蒸着し、5.1 節で示した用に転写した後の抵抗値を LCR メータで測定する。

5.7.2 作製サンプルの観察

Figure 5.19 に、部分けん化型と完全けん化型の PVA で作製したファイバ状電極の転写後の光学写真と拡大写真を示す。

丸まりや断裂などは観察されず、ファイバの形状については大きな変化はないといえる。

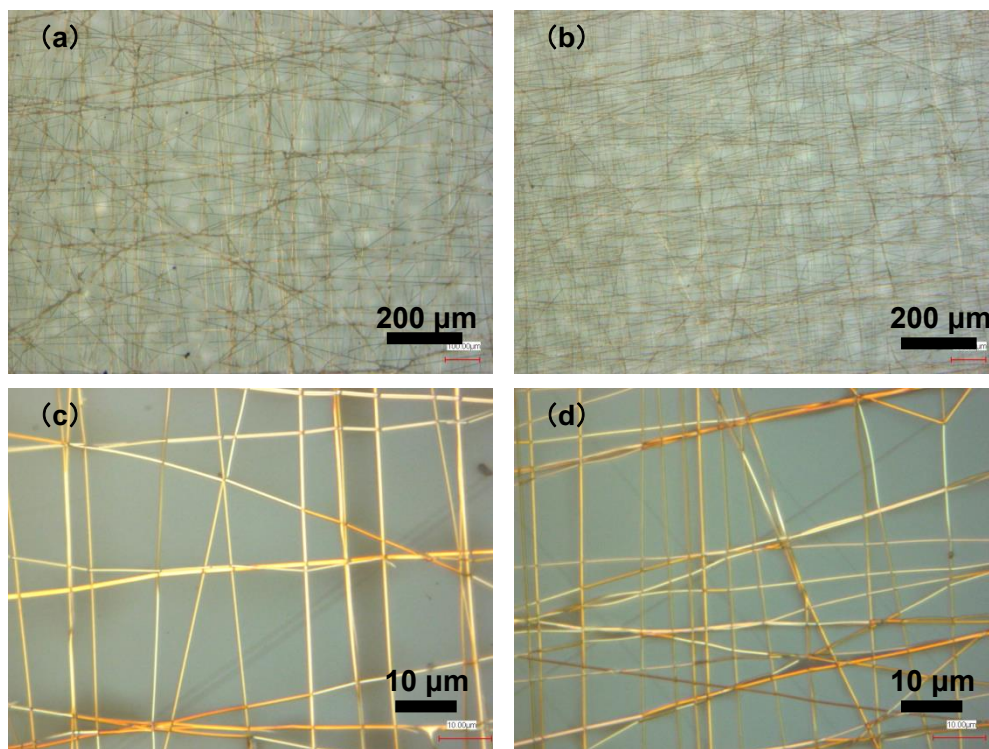


Figure 5.19 (a) Partially hydrolyzed PVA mesh. (b) Completely hydrolyzed PVA mesh. (c) Enlarged image of partially hydrolyzed PVA mesh. (d) Enlarged image of partially hydrolyzed PVA mesh.

5.7.3 抵抗値測定結果

測定の結果を Figure 5.20 に示す。

双方ともに抵抗値は同程度のオーダーに有り、ばらつきを考慮すると有意な差は無いと言える。そのため、皮膚電極として用いる際は取り扱いの簡便な、部分けん化型を用いるのが簡便であるといえる。

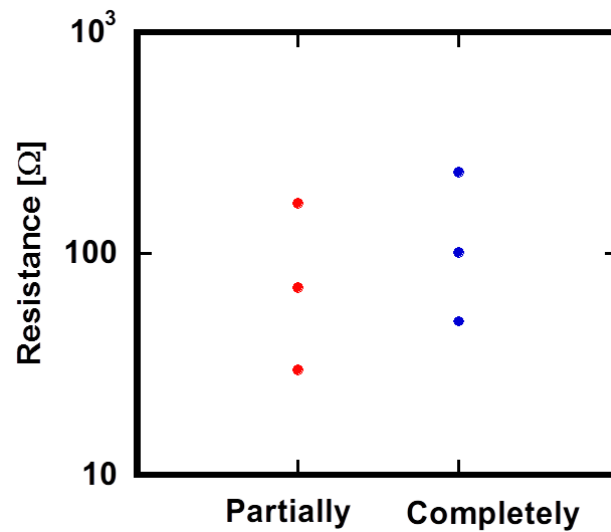


Figure 5.20 Resistance of partially and completely hydrolyzed PVA covered by Au

5.8 ファイバ引上げ方向による異方性の評価

5.1 節での電極作製の際、2 回回転させ引き上げることで異方性の解消を行った。本節では異方性の影響について実際にサンプルを作製し、評価を行う。

5.8.1 実験手順

実験の手順は以下のとおり。

- 5.1 節で述べたようにメッシュ平面を作製する。その際、転写後のチャネルに対して平行な方向のもの、垂直な方向のもの、比較のために交差させ 2 回引き上げるものの 3 種を作製する。
- 金を 100 nm メッシュに真空蒸着した後、プラスチックフィルム上に転写し、抵抗値を測定する。

5.8.2 サンプルの観察

作製したサンプルのレーザー顕微鏡による拡大写真を Figure 5.21 に示す。斜めに走るファイバが混じりながらも、引き上げ時の向きにファイバが全体として走る様子がわかる。

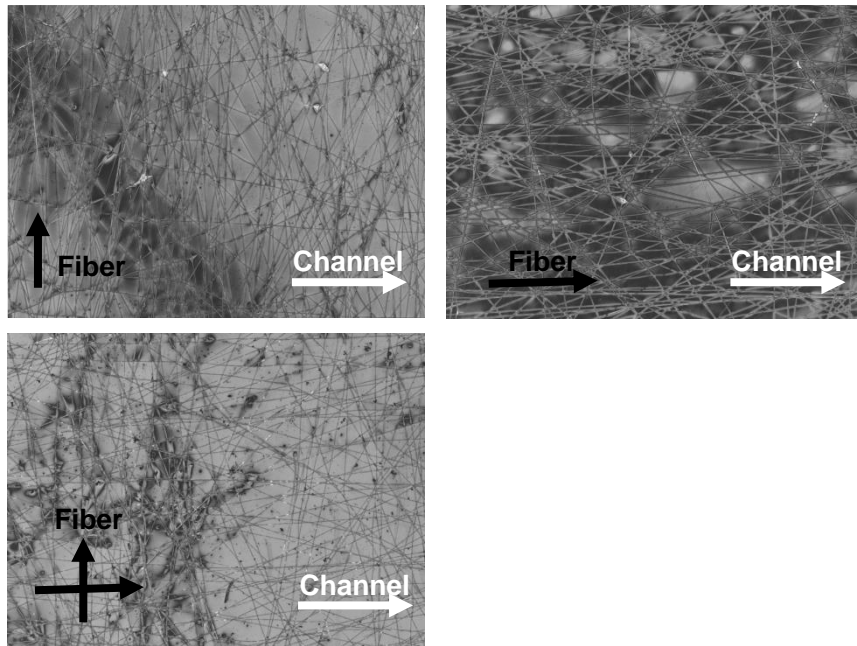


Figure 5.21 Laser microscopic image of different fiber direction to the channel. (a) Perpendicular (b) Horizontal (c) Crossing

5.8.3 抵抗値測定結果

抵抗値の測定結果を Figure 5.22 に示す。垂直に走らせたものも導通しているが、Figure 5.21 からわかるとおりチャンネル水平方向に対しても斜めの方向にファイバが走っているためと考えられる。一方で、チャンネルに対し水平な方向へファイバを走らせたものが、垂直へ走らせたものよりも抵抗値が低く、さらに交差させたものは抵抗値が低くなることが分かる。

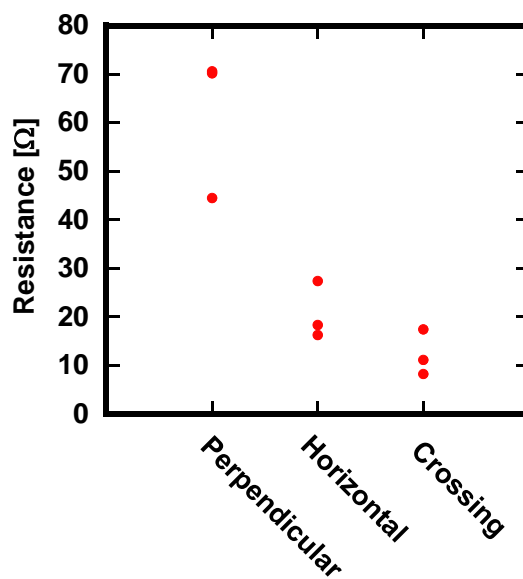


Figure 5.22 Resistances in different direction of collecting PVA mesh. Perpendicular (Red), Horizontal(Blue) and Crossing(Green) to the channel.

5.9 4端子法による抵抗値の測定

この電極は転写後、吐出時間などの条件にもよるが抵抗値が大きく下がり、その多くが1 cm 角で1 kΩを下回ることがわかった。この領域では通常の一端子法による測定では、探針とコンタクト用のパッドの接触部分に生じる抵抗の大きさによっては、正確な抵抗値と値が異なる可能性がある。そのため4端子法による測定を試みた。

5.9.1 4端子法と2端子法

4端子法と2端子法の測定系の回路図をFigure 5.23に示す。

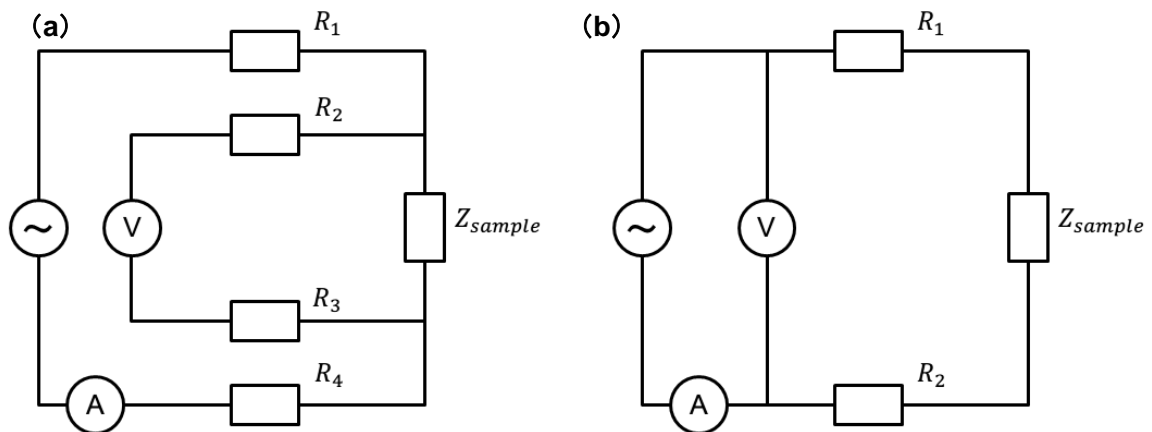


Figure 5.23 Schematics of impedance measurement system. $R_{1,2,3,4}$ is contact resistance between samples and probes. Z_{sample} is sample impedance itself. (a) 4 probe method (b) 2 probe method

資料の抵抗がある程度大きいときは Figure 5.23 (b) に示す 2 端子法を使用する。 Z_{sample} が接触抵抗 R_1 、 R_2 に比して大きいからである。一方で Z_{sample} が低抵抗化した場合は R_1 、 R_2 における電圧降下が無視できなくなるため、正確な値とのずれが生じる。

Figure 5.23 (a) に示す 4 端子法では、 Z_{sample} に流れる電流に比して十分小さな電流が R_2 、 R_3 に流れるようにすることができる。そのため R_2 、 R_3 における電圧降下を小さなものとすることができるため、資料の抵抗を正確に測定することができる。

5.9.2 実験の手順

本研究における測定では半導体パラメータアナライザ (Agilent 4155C) を用い、擬似的に 4 端子法による測定を行った。

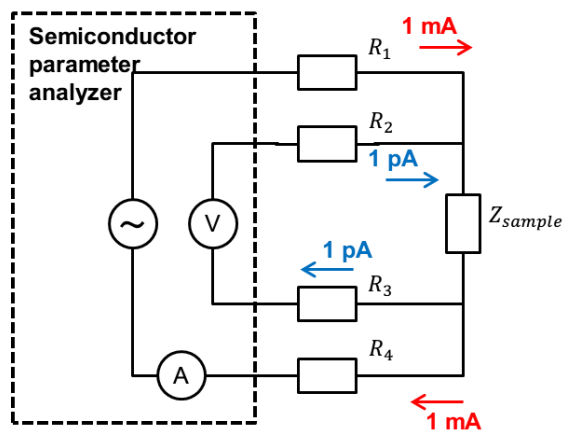


Figure 5.24 Schematics of 4 probe method measurement system using semiconductor parameter analyzer, applying constant current on each 4 probes, then divide voltage.

Figure 5.24 に半導体パラメータアナライザを用いた測定の概略図を示す。半導体パラメータアナライザより定電流を印加し得られた電圧値を電流値で除することで、4端子測定を行った。

測定に使用したサンプルは、Figure 5.9 と同型である。実際に作製したサンプルの写真を Figure 5.25 に示す。



Figure 5.25 (b) Fabricated electrodes (10 min deposition).

ファイバ状電極は電極間電圧 30 kV、シリンジの送出速度は 5 $\mu\text{L/s}$ と固定し、吐出の時間を変えて作製を行った。

5.9.3 測定結果

4端子法での測定結果と、2端子法での測定結果との比較を Table 5.1 に示す。

Table 5.1 Comparison resistance measured in 4 probes method with 2 probes method.

Deposition time		1 min			2 min		
		4 probe [Ω]	2 probe [Ω]	Difference [Ω]	4 probe [Ω]	2 probe [Ω]	Difference [Ω]
Sample No	1	128.7	132.4	3.7	171.3	173.5	2.2
	2	823	824	1	507.7	507.8	0.1
	3	809.7	811	1.3	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-
	6	-	-	-	-	-	-
Deposition time		5 min			10 min		
		4 probe [Ω]	2 probe [Ω]	Difference [Ω]	4 probe [Ω]	2 probe [Ω]	Difference [Ω]
Sample No	1	324.5	333.6	9.1	129.9	136.3	6.4
	2	224.3	229.9	5.6	63.5	70.3	6.8
	3	97.2	103.3	6.1	131.5	134.1	2.6
	4	103	107.7	4.7	62.4	63.8	1.4
	5	355.7	357.2	1.5	49.9	51.6	1.7
	6	370.5	372.8	2.3	-	-	-

吐出時間 1 分と 2 分のものについては、転写の際に破れが生じ、収率が低くなった（失敗に終わったサンプルについて表中では - で表記を行った）。

ばらつきはあるものの、全体として 4 端子法と 2 端子法による測定の差異は 10Ω 程度、元の抵抗に比して 10% 以下と小さな範囲に留まった。

5.10 透過率と抵抗値の関連

本研究におけるファイバ状電極の用途は皮膚上での信号測定であり、極端な透明性は求められないと言える。一方で透明性を活かし、電気的測定と体表面の観察を同時に行うことができるのは一つの長所と言える。また、透明性とファイバ密度、抵抗値の間には関連性があると推察される。

そこで、5.9 節にて測定したサンプルについて、東京大学先端ナノ計測ハブ拠点の共用装置である分光エリプソメータ（M-2000U、J. A. Woollam 社）を使用し、透過率の測定を試みた。分光エリプソメータは直線偏光の光を試料に当て、反射した光の偏光状態の変化から物質の屈折率や膜厚を測定することのできる装置であるが、光源と受光を直線上に配置することで、各波長に対する透過率を測定することができる。

5.10.1 実験手順

実験の手順を以下に示す。

1. 5.9 節で作製したサンプル（125 μm 厚 PEN 基板上に転写）を用意する

2. 同形のガラス基板のサンプルを用意する。吐出条件は同様に、電極間電圧 30 kV、シリンジの送出速度は 5 $\mu\text{L/s}$ と固定し、吐出の時間を変えて作製を行う。
3. エリプソメータにて透過度の測定を行う。

実際には、PEN 基板での測定の結果を受け、ガラス基板のものファイバ密度をより濃くするために吐出時間を長くした (Figure 5.26)。

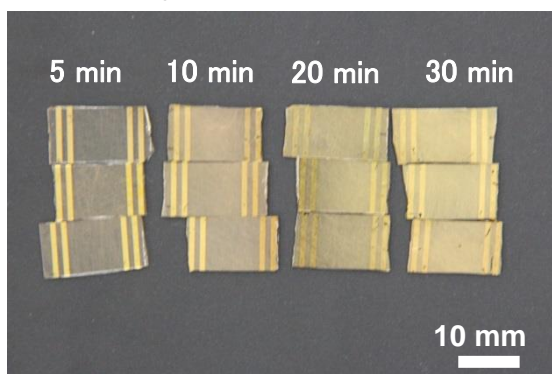


Figure 5.26 Au covered PVA mesh on glass substrate. PVA deposition time is 5, 10, 20, 30 min.

5.10.2 測定結果

サンプルに対する可視光領域 (380-780 nm) 透過率の測定結果を Figure 5.27 (a) に、各サンプルの同波長領域での積算値を、4 端子法測定結果の抵抗値に対してプロットしたものを Figure 5.27 (b) に示す

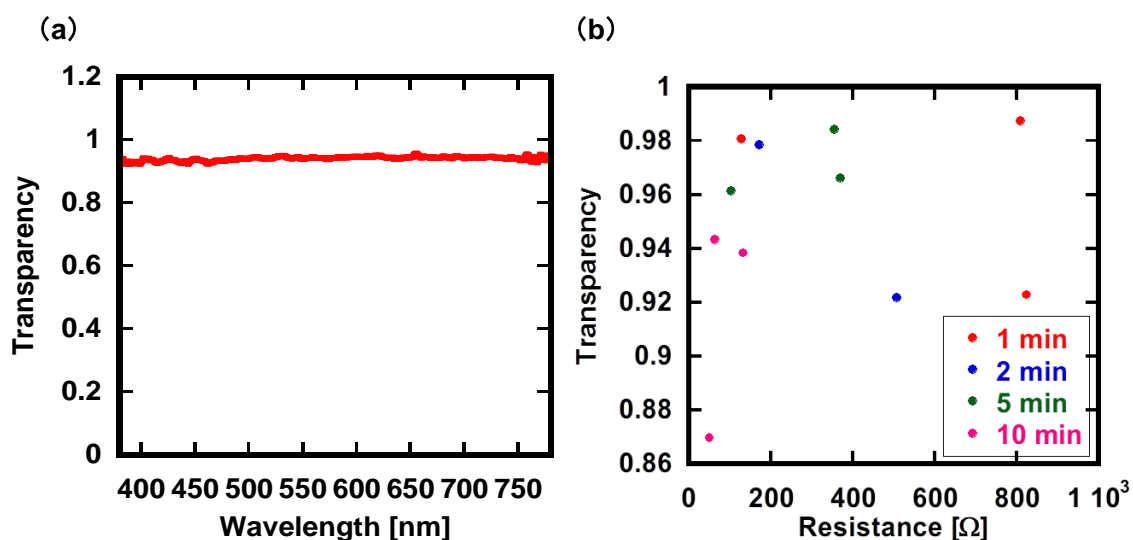


Figure 5.27 (a) Transparency of Au covered PVA mesh electrode, which resistance is 62.4 Ω (b) Resistance versus transparency on PEN film, integrated by 500-780 nm wavelength

PEN フィルムは青色領域以下の短波長を減衰するので 450 nm 程度の領域までは値が安定しない。そのため 500-780 nm の波長における透過率を積算値で求めると、このサンプルの透過率は 94.3%となる。特に 1 分、2 分の吐出時間のものは、抵抗値と透明性の関連にばらつきが大きいことが分かる。

次にガラスサンプルにおける結果について示す。

Figure 5.28 (a) に 30 分と長時間の吐出を行い作製したものの透明度を、(b) にガラス上に作製したサンプルについて、透明度と抵抗の関連をプロットしたものを、(c) に吐出時間に応じたコンダクタンスと透明性の関係を示す。

ガラスは短波長側を遮蔽しないため、PEN フィルム上では不安定であった 500 nm の波長まで、安定して値が得られた。Figure 5.28 (b) の透明度は、380-780 nm の可視光領域全域に渡る平均値を使用した。Figure 5.28 (c) 吐出時間に応じ、抵抗が減少し、透明度が低下する相関が見て取れる。

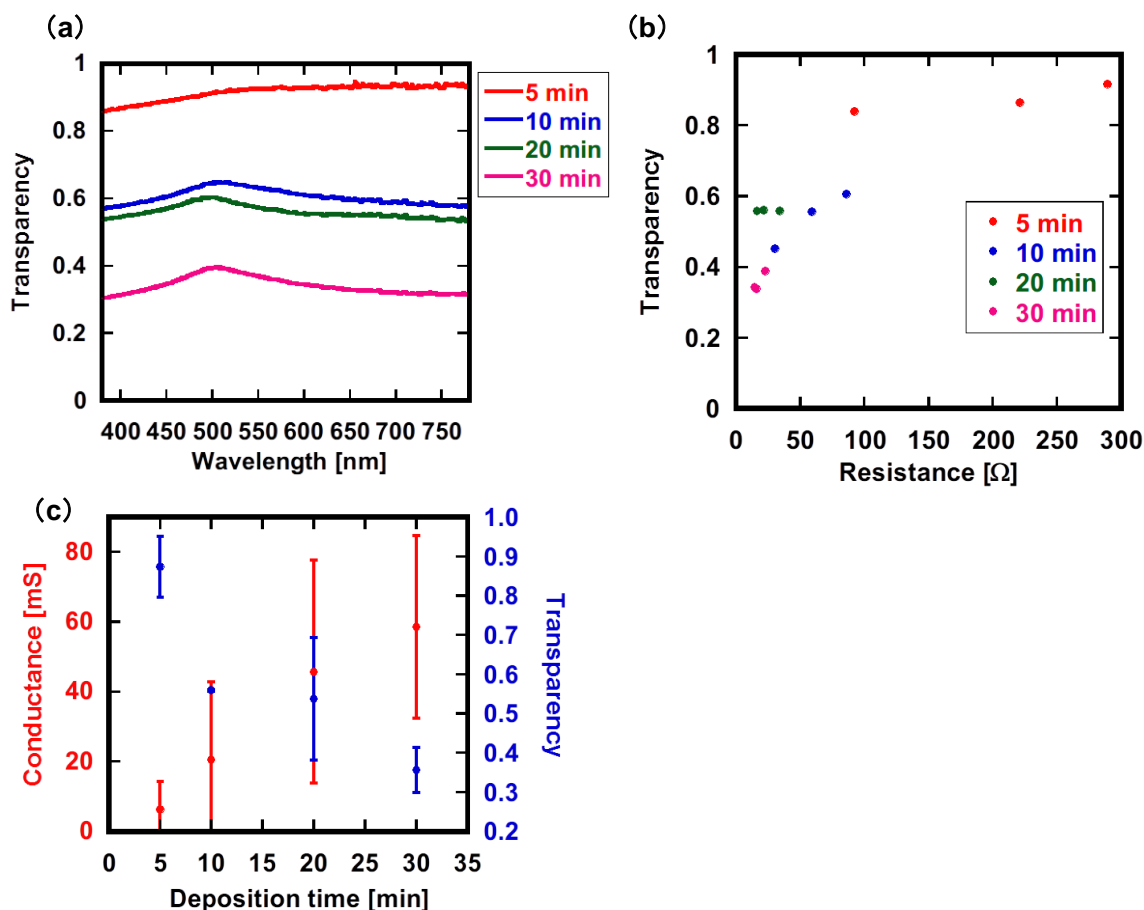


Figure 5.28 (a)Transparency of different time deposition PVA mesh electrode covered by Au. (b) Resistance versus transparency of Au cover. Transparency is culcurated by averaging 380-780 nm transparency (c) Double-Y graph of conductance and transparency depends on deposition times.

5.11 考察

本章通じての、特に電氣的抵抗の考察について述べる。

5.11.1 ファイバ間のコンタクト抵抗

5.1 節において、フィルム上への転写の前後で大きく抵抗が変化した。これはファイバ間、もしくはファイバとコンタクト用のパッド間の接触抵抗の低減が大きいためと考えられる。Figure 5.29 に PVA の溶解によるファイバと各部位の接触部の変化の模式図を示す。このように PVA のファイバが水に溶解することで、各接触部分の抵抗が減少したと考えられる。

5.6 節で金の厚みを増したところ、20 nm 以降で抵抗が急激に下がった点についても、支配的であった接触部分の抵抗値が減少したためと考えられる。

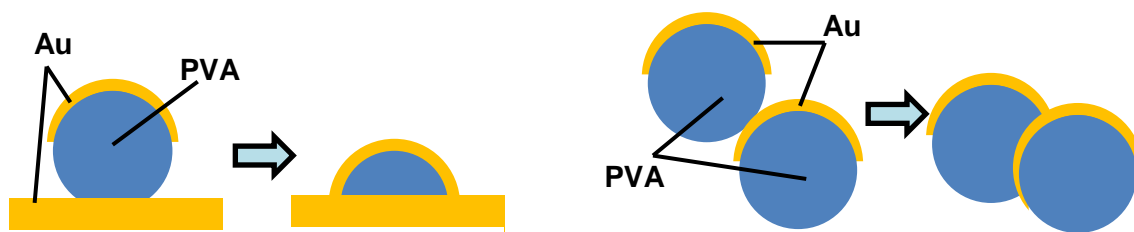


Figure 5.29 Contact area increasing between fiber and contact pad or another fiber.

5.11.2 特性のばらつき

エレクトロスピンニングというランダムに糸が吐出されるプロセスによる電極であるため、本研究で作製された電極のばらつきは避けられないと言える。ばらつきの原因としてはこのような本質的な

- ・ ファイバ同士のコンタクト部（パス）が入る確率

の他に、実験の際に生ずる

- ・ エレクトロスピンニングの際の環境: 気温、湿度、溶液の粘度、シリンジ先のニードルへの乾燥堆積物
 - ・ 支持基板引上げや転写の際のメッシュの歪み
- などが考えられる。

これらいずれもが要因としてありうるが、5.1 節や 5.10 節で吐出時間が増せば、抵抗値のばらつきが減ることが確認された。このことからファイバ同士のコンタクト部が入る確率に特に大きく左右されているのではないかと推察される。

線長・線幅依存性についても、同一メッシュ上での評価であるが、特に吐出時間 1 分のものや線幅 1 mm のものはばらつきの影響を大きく受けている可能性が高いといえる。

これを踏まえたうえで、(2.1)式にて述べたように、ファイバ同士の接触抵抗が十分小さければ、ファイバ状電極のシート抵抗は単位面積あたりのファイバの重量、つまり面積密度に反比例するが、Figure 5.11 からはそれよりも大きく抵抗値が減少していることがみてとれる。これは、この電極における電気伝導においてファイバ同士の接触抵抗が支配的であることによると考えられる。通常 1 cm 角、50 nm 厚の金の抵抗は $0.5\ \Omega$ 程度であり、それと比べ非常に大きな値であることから、ファイバとファイバの間における接触抵抗が大きいと言える。

5.11.3 透過率のピーク

Figure 5.28 (a) では波長 500 nm 近傍にて透過率が他に比べ高いが、これは金薄膜の透過率が波長 500 nm 付近にピークを持つこと [77] に主に起因していると考えられる。加えて、PVA の透過率が短波長側では徐々に落ちること [78] にも影響を受けていると考えられる。

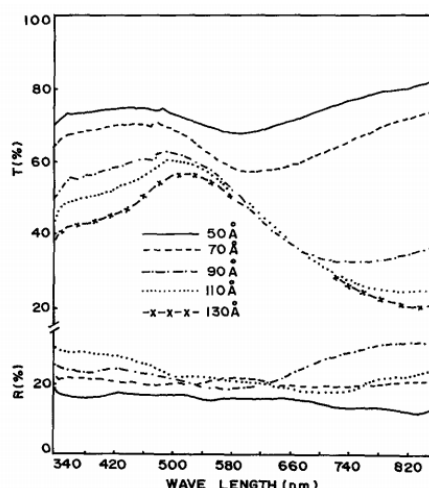


Figure 5.30 Transmittance of gold thin film evaporated in 5 Å/s speed. More than 100 Å (10 nm) thickness film has peak in around 500 nm [77].

5.11.4 生体表面電極としての必要条件

本章の結果から、作製に必要となる条件について述べる。2 節で述べたように皮膚との接触面には電気二重層が存在するため、最大の律速部となる。そのため電極自体の抵抗の大きさやばらつきはある程度許容される。

一方で後述するが、本電極を用いた皮膚インピーダンスは 5 mm 角で $10\ \text{k}\Omega$ オーダーとなる。電極部での減衰を接触部に比して 0.1% 程度に抑えたい場合、1 cm 角で $100\ \Omega$ 程度の値があれば理想的といえる。ばらつきを考慮するならば、5.1 節や 5.10 節での結果から、10 分程度が妥当であり、透明性を求めないのであればそれ以上の吐出時間を確保するのが望ましいと言える。

また、いずれの場合においても、50 nm 以上の厚みの金を、出来る限り厚く蒸着するのが望ましい。

6章 皮膚上電極としての特性評価

本章では、フィルム上ではない場所における、皮膚上電極として重要といえるパラメータの測定と、実際に本電極を用いて生体信号の取得を試みる。構成は、

- ・ 皮膚-電極界面のインピーダンスの計測 (6.1 節)
- ・ 水蒸気透過性の評価 (6.2 節)
- ・ 安全性のための剥離試験 (6.3 節)
- ・ 心電の計測 (6.4 節)

となる。

以下における生体実験は、工学部倫理会の講習を受けた監督者の立ち会いのもとで行った。またヒトの表面における信号測定は、工学部倫理会審査(許諾番号: KE14-25)のもと、行われた。

6.1 皮膚インピーダンスの計測

心電や筋電などの生体信号の取得に重要な指標となる皮膚インピーダンスの測定について述べる。

実際に測定装置を取り付けて信号を測定した際の等価回路と考えられるものを Figure 6.1 に示す。

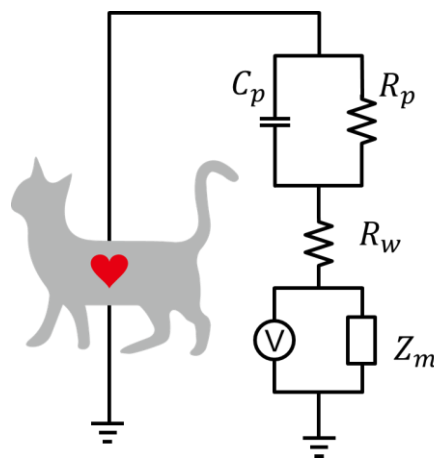


Figure 6.1 Equivalent circuit model for bio signals measurement

2節で説明したように、 C_p 、 R_p は電極-生体界面に生じる電気二重層で生じる容量と抵抗、つまり皮膚インピーダンス Z_s である。簡便なためシンプルなモデルを用いた。 R_w は配線抵抗、 Z_m は測定器の内部インピーダンスとなる。

測定器において正確な信号を取得するには、

$$Z_m \gg Z_s + R_w$$

である必要がある。

本研究で心電計測に用いた測定器の内部インピーダンスは $100 \text{ M}\Omega$ である。そのため、信号の絶対値の減衰率を 0.1% 以下に抑えるためには、 $Z_s + R_w < 100 \text{ k}\Omega$ であることが求められる。

そこで本研究では、作製したファイバ状電極の皮膚インピーダンスを計測し、実用に耐えうる範囲での動作が可能であるか測定を行った。

6.1.1 皮膚インピーダンスの測定系

通常皮膚インピーダンスの測定は、皮膚組織表面に一定の距離を置いた測定電極と参照電極を貼り付け、2点間のインピーダンスを測定する [79]。心電や筋電などの信号の周波数は数 10 Hz 程度と低いため、心電計などに備え付けのインピーダンスチェッカの機能による皮膚インピーダンスの測定は低周波領域のインピーダンスを測定する。一方で高周波領域は皮膚内部の抵抗や配線抵抗の測定に有用である。そのため、本研究では $20 \sim 1 \text{ MHz}$ と低～高周波領域のインピーダンスを LCR メータにより測定を試みた。

測定系の等価回路を Figure 6.2 に示す。

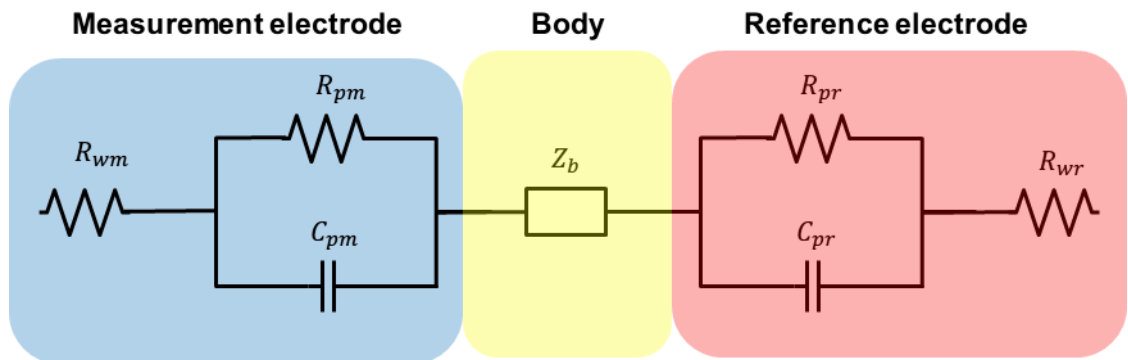


Figure 6.2 Equivalent circuit of skin impedance measurement

R_{wm} 、 R_{wr} は測定電極、配線電極それぞれの配線抵抗、 R_{pm} 、 R_{pr} 、 C_{pm} 、 C_{pr} はそれぞれに生じる二重層の抵抗と容量、つまり皮膚インピーダンスに相当する。 Z_b は電極で挟まれている部分の生体のインピーダンスである。

値の大きさとしては二重層部分が他に比べ大きく支配的であるため、低周波でのインピーダンス測定を行うと測定電極、参照電極と皮膚の間の皮膚インピーダンスの評価が行える。高周波では二重層部分のキャパシタが減少するため、配線抵抗や生体組織部分の評価となる。

6.1.2 実験手順

皮膚インピーダンスの測定には半導体デバイスなどの容量測定に用いられる LCR メータ (4284A、Agilent 社) を用いた。この測定器を用いて人体のインピーダンスを測定した例も存在し [80]、測定時に印加する電流を小さなものとすれば感電などの問題は無いと考えられる。一方で元来はデバイス測定用途であり、人体に対する保護措置は備えていない。そのため、解剖やデバイス埋込実験などの実験を経て死亡したラットの皮膚組織を利用した。

実際に使用した皮膚サンプルの準備について述べる。

1. 他の実験にて死亡した直後のマウスの腹部から背部にかけて、電気シェーバーにて体毛を刈り取った後、除毛クリームを塗布し 15 分ほど静置する (Figure 6.3 (a))。
2. 除毛クリームを生理食塩水に浸したペーパータオルで拭きとった後、腹部からはさみを入れ腹部-背部にわたる皮膚を皮下組織ごと切り取る (Figure 6.3 (b))。
3. 切り取った皮膚を生理食塩水で洗浄し、完全に除毛クリームを除去した後、クリーンワイパーにて生理食塩水を拭き取り、表面が乾く程度に乾燥させる。

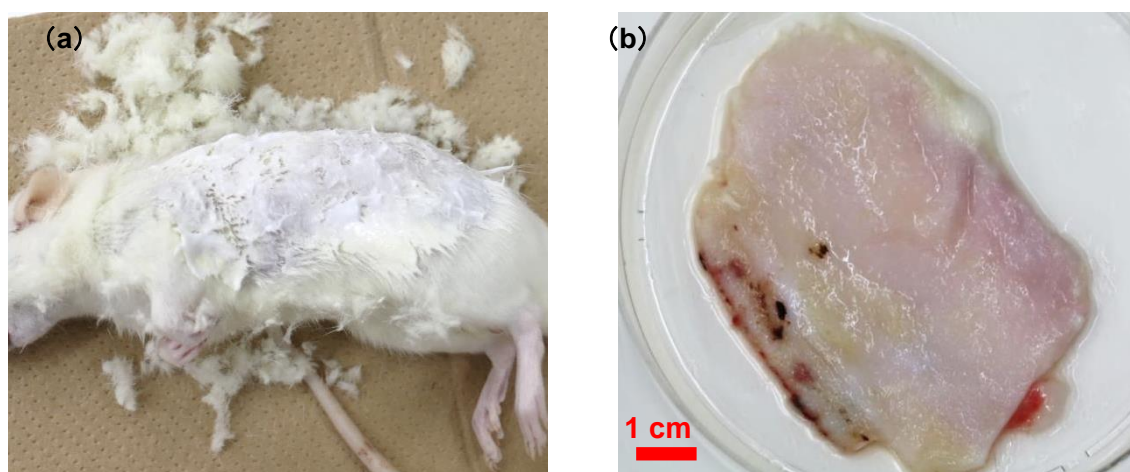


Figure 6.3 (a) Rat shaved and coat by hair remover (b) Rat skin with subcutaneous tissue

次に、測定用に使用した電極の作製について述べる。

使用した電極の構造を Figure 6.4 に示す。

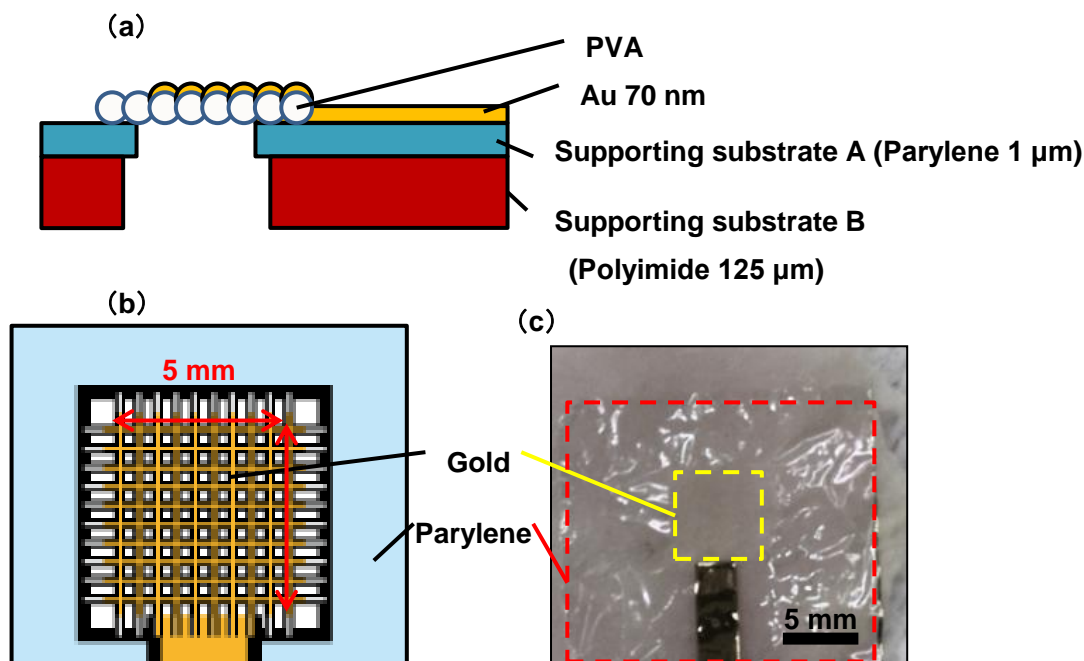


Figure 6.4 Structure of impedance measurement electrode (a) Cross sectional image (b) Overview (c) Au covered PVA mesh electrode on rat's skin

電極の作製手順について以下に述べる。

1. 支持基板として用いる 125 μm 厚のポリイミドフィルムをレーザー加工機で切り出す。
(Figure 6.4 中 Supporting substrate B、以下支持基板 B)
2. フッ素ポリマー (NovecTM 1700、3M ジャパン) を溶剤 (NovecTM 7100、3M ジャパン) にて、体積比率 1:10 で希釈した後、シリコンウェハ上に 1000 rpm、30 秒間スピコートし剥離層を形成する。
3. コートされたシリコンウェハ上に、ポリパラキシリレン (Poly(p-xylylene)、Parylene、パリレン) の高耐熱グレードである diX-SR (第三化成株式会社)、を CVD にて 2 μm 厚成膜を行う
4. 成膜したパリレンをレーザー加工機で、1.で作製した支持基板より一回り小さな形へ切り出す (Figure 6.4 Supporting substrate A、以下支持基板 A)。
5. 支持基板 A をシリコン上より剥離し、支持基板 B の上へ貼り付ける
6. 4.4.3 節にて述べた方法で PVA のファイバを支持基板 A 上へ捕集する
7. ポリイミドフィルムによるマスクをかぶせ、金を真空蒸着することでファイバ状に電極を、支持基板 A 上にコンタクト用のパッドをパターンニングする

これにより作製された電極をラットの皮膚上に転写した写真を、Figure 6.4 (c) に示す。この写真で使用した電極は、吐出時間を 10 分、シリンジの送出速度を 5 $\mu\text{L/s}$ で作製した。

ファイバの密度が薄いと皮膚上に転写すると輪郭がわかりづらくなることが見て取れる。

用意したラット皮膚上での皮膚インピーダンス測定の写真を Figure 6.5 に示す。

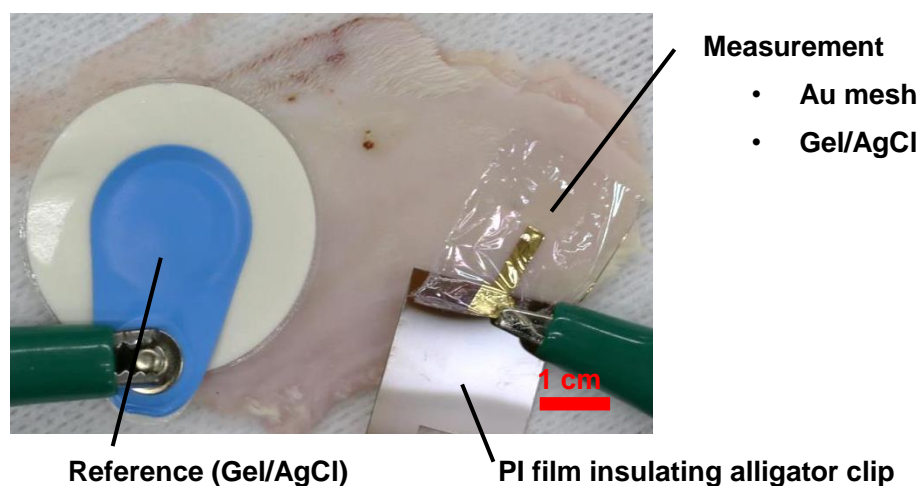


Figure 6.5 Skin impedance measurement on rat skin

参照電極として分極性電極である、銀-塩化銀電極をイオンを含むゲルでコートした心電図用電極 (Blue sensor SP-00-S/10, Ambu 社、株式会社メッツ) を用いた。電極面写真を Figure 6.6 に示す。心電図用の電極として一般的な構造であり、分極性電極であるためインピーダンスも低く、ゲルにより事実上得られる最大の密着性を得ているために安定した測定が期待できる。そのため、参照電極としてこの電極を固定した。

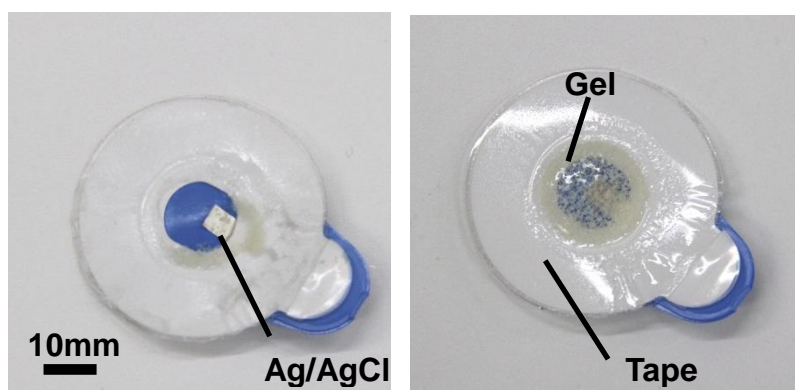


Figure 6.6 Gel/Ag/AgCl electrode

参照-測定電極間距離は 4 cm と固定し、まず測定電極として本研究で作製したファイバ状電極を転写し測定を行った後、生理食塩水を浸したクリーンワイパーにより十分ファイバ状電極を除去した後、同距離に参照用電極と同じゲル/銀/塩化銀電極を装着し測定を行った。Figure 6.7 に示すように転写はファイバを皮膚に密着させた後、上から生理食塩水で湿らせ

たクリーンワイパーにより軽く抑えることで水分を付与しファイバの溶解と皮膚への密着を行い、カメラレンズ用のブローワーで 5 分ブローし乾燥させた。抵抗の測定は転写前と転写後の双方を測定した。

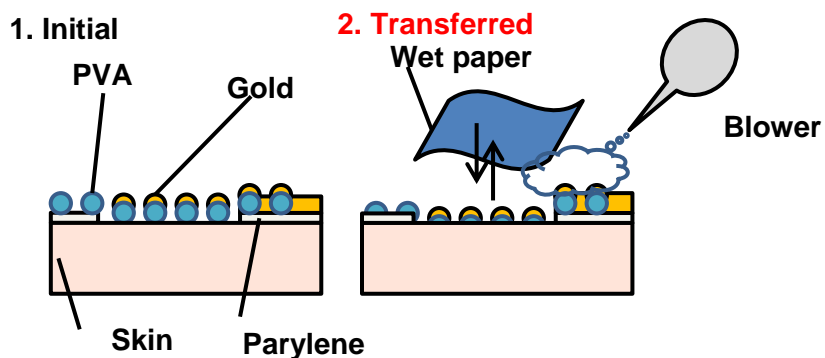


Figure 6.7 Transferring method of Au covered PVA mesh electrode

6.1.3 測定の結果

それぞれの測定の結果を Figure 6.8 に、ゲル/銀/塩化銀電極との代表的な周波数におけるインピーダンス値の比較を Table 6.1 に示す。

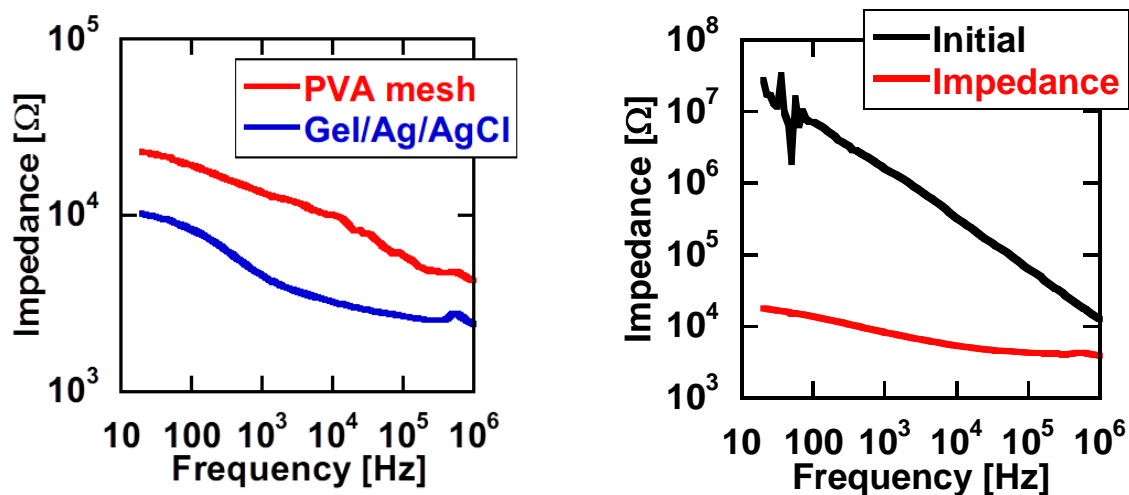


Figure 6.8 (a)Skin impedance of Au covered PVA mesh electrode, compared with Gel/Ag/AgCl electrode (b) Skin impedance of initial and transferred electrode

Table 6.1 Skin impedance of Au covered PVA mesh electrode, compared with Gel/Ag/AgCl electrode

	Au mesh [kΩ]	Gel/Ag/AgCl [kΩ]
20 Hz	23.1	10.1
1 MHz	4.26	2.42

十分な高周波では生体と、配線抵抗が測定されると仮定できる。そのため、高周波と低周波におけるインピーダンスの差をとることで、概算で 19 kΩ 程度が、Au/PVA メッシュ電極とゲル/銀/塩化銀の合成インピーダンスとなる。同様にゲル/銀/塩化銀電極同士が 7.5kΩ となるので、Au/PVA メッシュ単体の皮膚インピーダンスは 16 kΩ 程度と推測される。

抵抗値の観点からは理想的な電極であるゲル/銀/塩化銀電極と比べ、高くはあるもの同オーダー程度のインピーダンスを実現できていることが分かる。本節冒頭で述べた必要とされるインピーダンス (100 kΩ) を十分下回っており、生体表面での使用が十分見込めるといえる。

また、電極を皮膚表面へ静置しただけではほぼ絶縁状態であり、測定開始時 PVA に水分を吸収させる必要があることが分かる。

6.2 重量変化による水分透過の測定

ファイバ状電極の長所となる、水分透過性の実験について述べる。

保温性、吸水性などとともに、通気性は衣類などの肌に接するものにとって快適さに関わる重要な指標である [81]。インピーダンス測定の際に利用したゲル/銀/塩化銀電極は、ゲルを使用することで密着性と低抵抗を実現しているが、水分を保持するために封止がなされており、通気性はほぼないといって良い。

そこで本研究では、ファイバ状電極の通気性の有無について比較測定を行った。

6.2.1 実験手順

実験のモデルを Figure 6.9 に示す。

1. スクリュー管の中に 1 mL の純水を入れ、スクリュー管の口を
 - ・ エポキシ樹脂 (アラルダイト、ニチバン) を口の外縁に塗布しただけのもの
 - ・ 1μm 厚のポリエチレンテレフタレート (Polyethylene terephthalate, PET) フィルム上に金を蒸着したものをエポキシ樹脂で接着したもの
 - ・ 吐出時間 10 分の PVA ファイバ状電極をエポキシ樹脂で接着したもの
 の 3 種で塞ぐ。PET フィルムは、参照サンプルとして使用し、薄膜状の皮膚電極を想定した。エポキシ樹脂は有機 EL が大気暴露しないようケースに封入する際に用い

- られているものを使用したため、接着部分からの漏れはないといえる。
2. これら 3 種について、温度、湿度が一定に保たれたドライチャンバー内の同一箇所に静置し、時間ごとの重量変化を測定した。ドライチャンバー内の温度は 20°C、湿度は 25% とする。
 3. 同様にビンの口を、異なる吐出時間 (5, 10, 20, 30 分) の PVA ファイバ状電極で塞ぐ

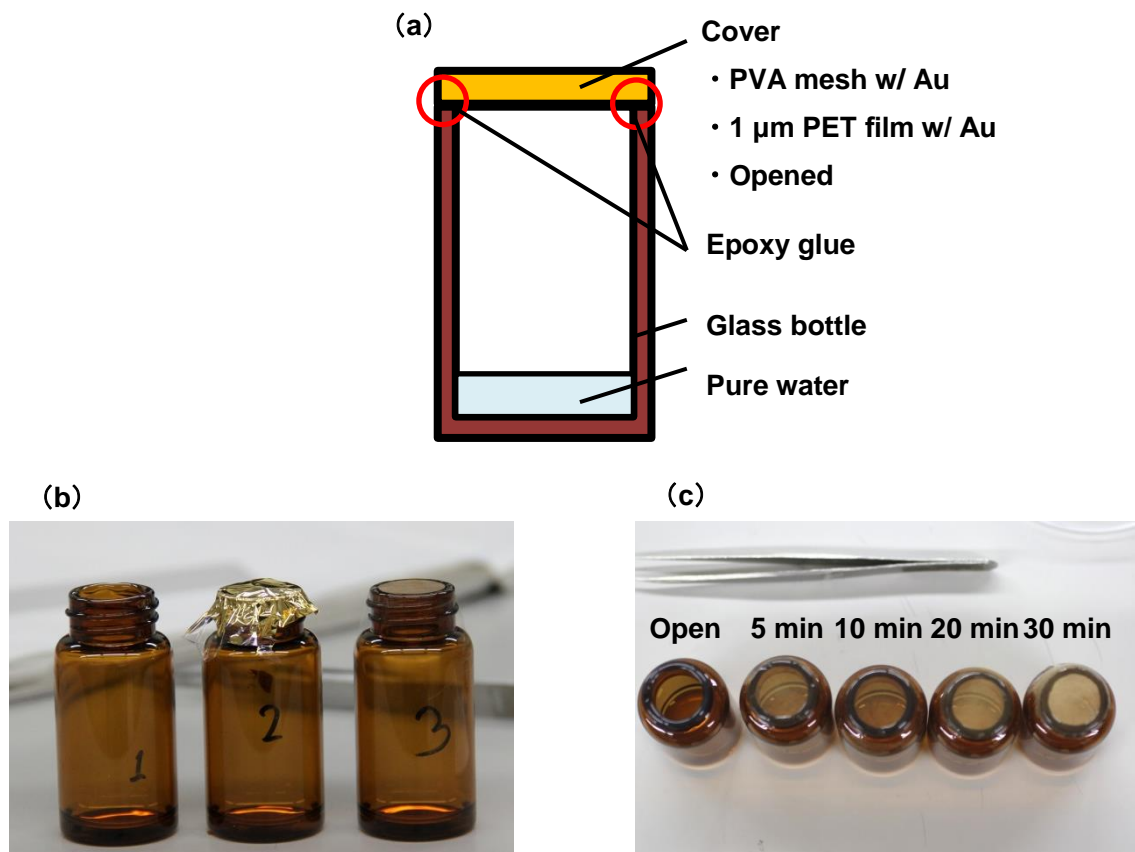


Figure 6.9 (a) models of vapor transmittance measurement (b) Comparison w/ 1 micron thickness electrode image (left: open, center: Covered by 1 μm thickness PET film coated by 50 nm thickness Au, right: Covered by PVA mesh w/ Au (c) Comparison in PVA deposition time.

6.2.2 測定結果

1 μm 厚フィルム電極との比較測定の結果を Figure 6.10 (a) に、ファイバの吐出時間による比較測定の結果を Figure 6.10 (b) に示す。

何も被せない状態と比較し透過度はすこし落ちるものの、ファイバ状電極を水蒸気が通過していることがわかる。参照用の 1 μm PET フィルムは、金を蒸着していることもあり、水蒸気を遮蔽していることがわかる。重量の揺れは、フィルムの微細な動きによるものである。

ファイバ時間による水蒸気透過の違いは、30 分の吐出時間までのファイバでは、有意な差が見られなかった。

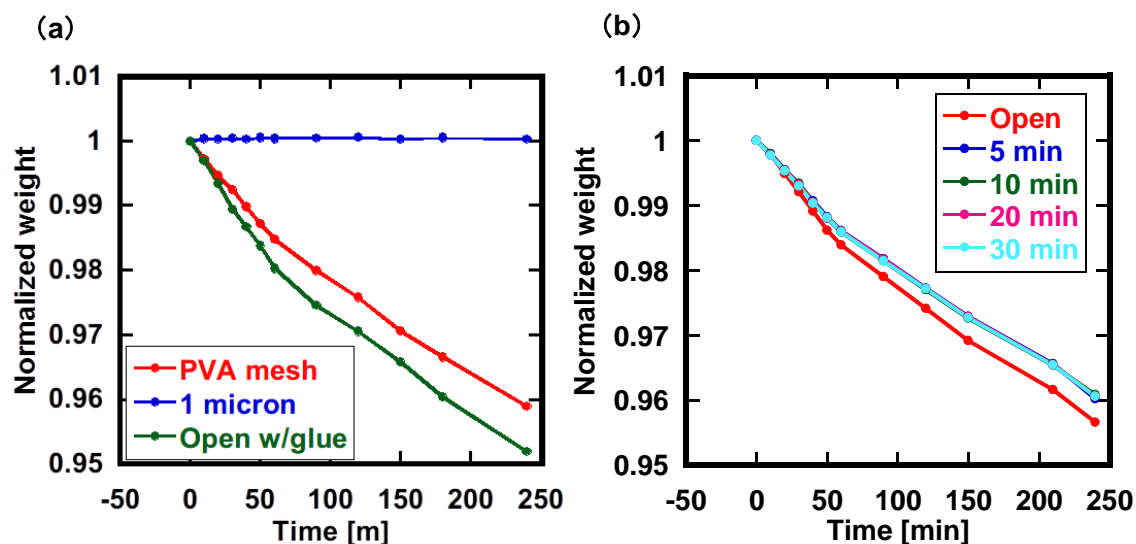


Figure 6.10 Vapor transmission test by measuring weight of water. (a) Comparison w/ 1 micron thickness electrode. (b) Comparison in PVA deposition time.

6.3 安全性のための剥離試験

本研究の電極は生体表面、とくにヒトの皮膚上での使用を目指す。そのため生体に対する毒性は重要なパラメータとなる。

直径や粒子径がナノメートルオーダー材料の毒性に関する研究は広く行われている。有名なものではかつて建材で用いられていたアスベスト（石綿）がある。アスベストの直径は 20~350 nm [82]であり、飛散した粉体が肺へと吸入されることで肺の線維化や悪性中皮腫などの病気を引き起こすことが知られている [83]。近年では、カーボンナノチューブ (CNT) が、長さのアスペクトなどアスベストと共通する点があるとして [84]、議論が盛んとなっている。長さが短い (< 220 μm) ものは長いもの (> 0.8 μm) よりマクロファージに捕食されるため毒性が低く [85]、長さが長いものは体内に残り続けるため炎症を起こすという研究がある [86]。一方で長さが 5 μm だが表面修飾された安全な CNT をを用いてイメージングや薬剤輸送を行う例 [84]も報告されており、皮膚電極として使用されている例もある [87]。

本研究で用いる金と PVA は双方生体に対し毒性の低い材料であり、ヤング率も CNT (1 TPa 程度 [88]) と比較し非常に小さく (金: 数 GPa、PVA: 数十 MPa)、飛散についても PVA が吸湿性であるため起きにくく、皮膚上における使用において人体での侵襲性・毒性は十分低いと考えられる。

しかしながら一方で、使用后皮膚に長期間残留をした場合、指輪などと同様に、対象者によっては金属アレルギーなどの反応が出るおそれがある。そのため、使用後は金/PVA ナ

ノファイバが皮膚上から除去されている必要がある。

そこで、水に濡らすことでファイバが簡単に除去できることを示す。まず、ラット表皮にて剥離試験を試みた後、ヒトの指部にての観察を行う。

6.3.1 ラット皮膚上での剥離試験

実験の手順を以下に示す。

1. 皮膚インピーダンス測定で使用したラットと同種のラットの表皮を同様の手順で除毛する。
2. 体毛除去後の皮膚を約 2 cm 角切り取り、生理食塩水でよく洗浄した後、軽く乾燥させる。
3. 5 mm 角の金/PVA メッシュ電極を作製する。吐出時間は 10 分、シリンジ送出速度は 5 $\mu\text{L/s}$ 、電圧は 30 kV とする。
4. 電極をラット皮膚上に転写し、レーザー顕微鏡で表面を観察する。
5. 純水でよく湿らせたクリーンペーパーでラット皮膚表面をぬぐい、乾燥後レーザー顕微鏡で観察する。
6. 最後に、石鹼水にてラット皮膚を洗浄し、同様にレーザー顕微鏡で皮膚表面を測定する。

用意した電極写真を Figure 6.11 (a) に、ラット皮膚サンプルを Figure 6.11 (b) に示す。生理食塩水での洗浄後、皮膚サンプルが縮み 1 cm 角程度の大きさとなった。

電極貼り付け後のラット表皮サンプルを Figure 6.11 (c) に示す。レーザー顕微鏡による観察を同一箇所で行うために、予めサインペンで印をつけてある。

クリーンペーパーにて拭き取り直後のラット表皮サンプルを Figure 6.11 (c) に示す。水滴の反射でわかりづらいが、Figure 6.11 (b) ではコントラストの分かれていた、電極貼り付け部がなくなっていることが分かる。

Figure 6.11 (d) に石鹼水による表皮洗浄後のラット表皮を示す。サインペン書き込み後もほぼなくなっていることが分かる。

Figure 6.11 (e) に、拭取り後クリーンペーパーへと除去されたファイバを示す。凝集し黒い糸のような形状へと凝集したことがわかる。

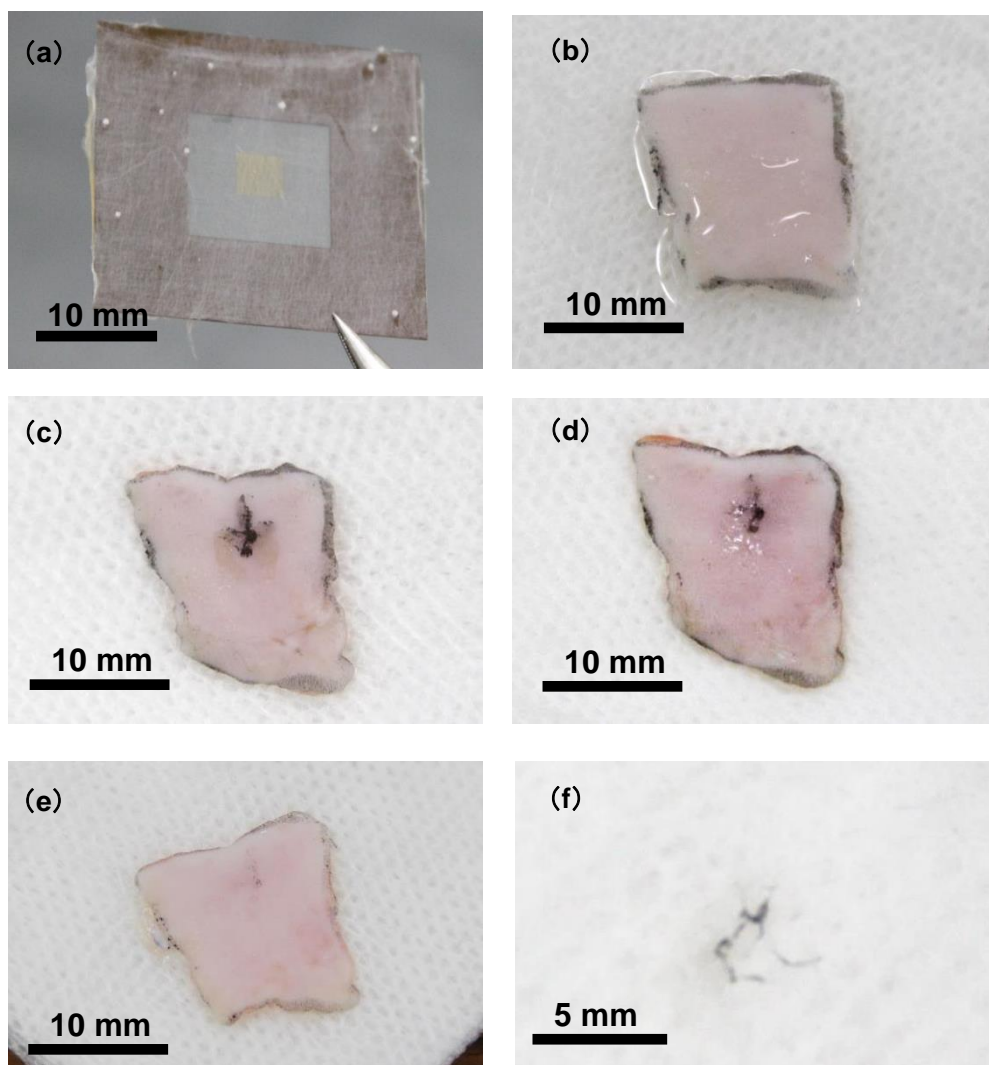


Figure 6.11 (a) Au/PVA mesh electrode using in this experiment (b) Rat skin sample in saline (c) Mesh electrode on a rat skin (d) Rat skin after removing by wet clean paper (e) Rat skin after washing in soap (f) Removed fiber aggregates on a clean peper.

ラット皮膚表面の、レーザー顕微鏡画像と光学顕微鏡画像の合成画像について Figure 6.12 に示す。左上から順に、(a) ファイバ貼り付け前 (b) ファイバ貼り付け後 (c) クリーンペーパーによる除去後 (d) 石鹼水による洗浄後 となる。

Figure 6.12 (b) では、ファイバが皮膚に密着している様子が見て取れる。実際にこの状態で電極上部をひっかくなどしても、ファイバは剥離しない。

Figure 6.12 (c) や (d) を見ると、ファイバの存在は確認されることが分かる。このような屈曲面に対しても、ファイバが密着し、かつ多量的水分を用いれば簡単に剥離できることが示されたといえる。

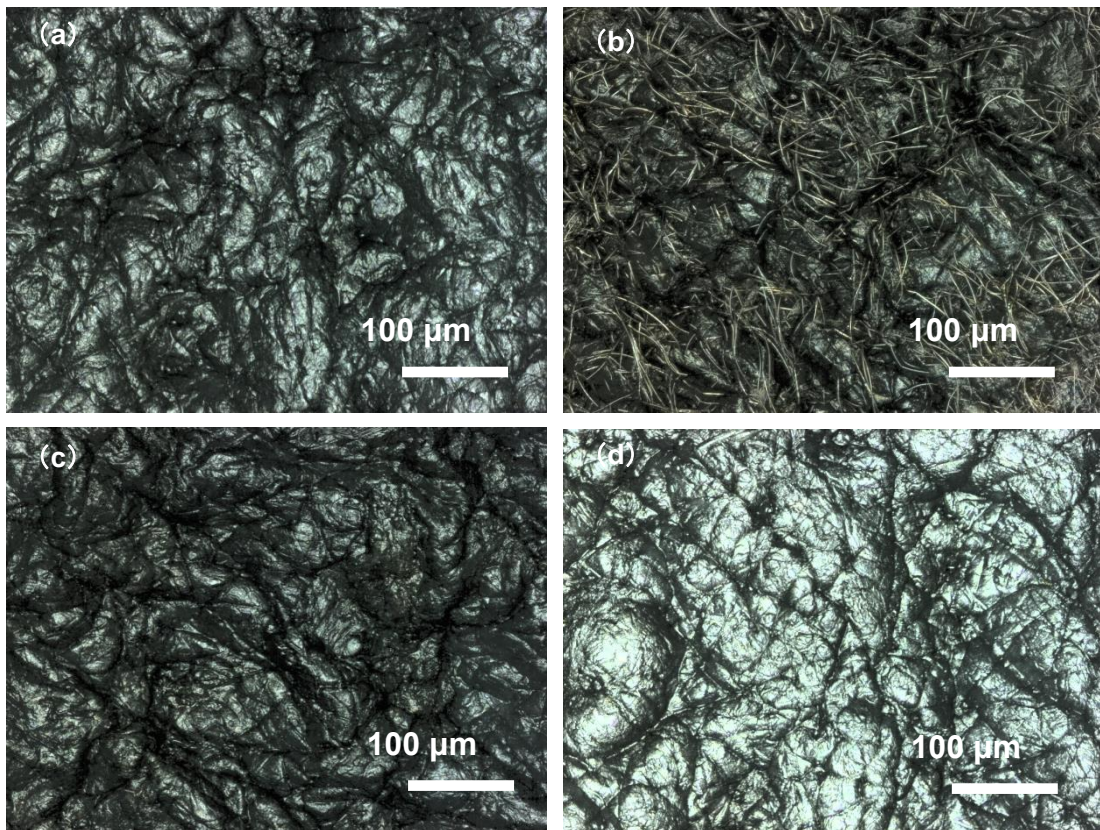


Figure 6.12 Laser microscopic image of rat skin. (a) Before transferring mesh. (b) After transferring mesh. (c) Wiped by wet paper. (d) Washed by soap.

6.3.2 ヒト指先における剥離試験

同様に、ヒト指先部に金/PVA メッシュ電極を貼り付け剥離試験を行う。

Figure 6.13 にファイバの皮膚上からの剥離試験の流れを示す。



Figure 6.13 Sequence of Au/PVA fiber removal test

石鹼にて洗浄後乾燥させた指先を、生理食塩水で湿らせ 5 mm 角の電極を貼り付けた後、レーザー顕微鏡で印中央部を撮影した。その後、湿らせたクリーンワイパーで指先を拭取り、同様にレーザー顕微鏡での撮影を行った。

6.3.3 剥離前後の様子観察

Figure 6.14 に拭取り前後の光学写真と、レーザー顕微鏡による写真を示す。

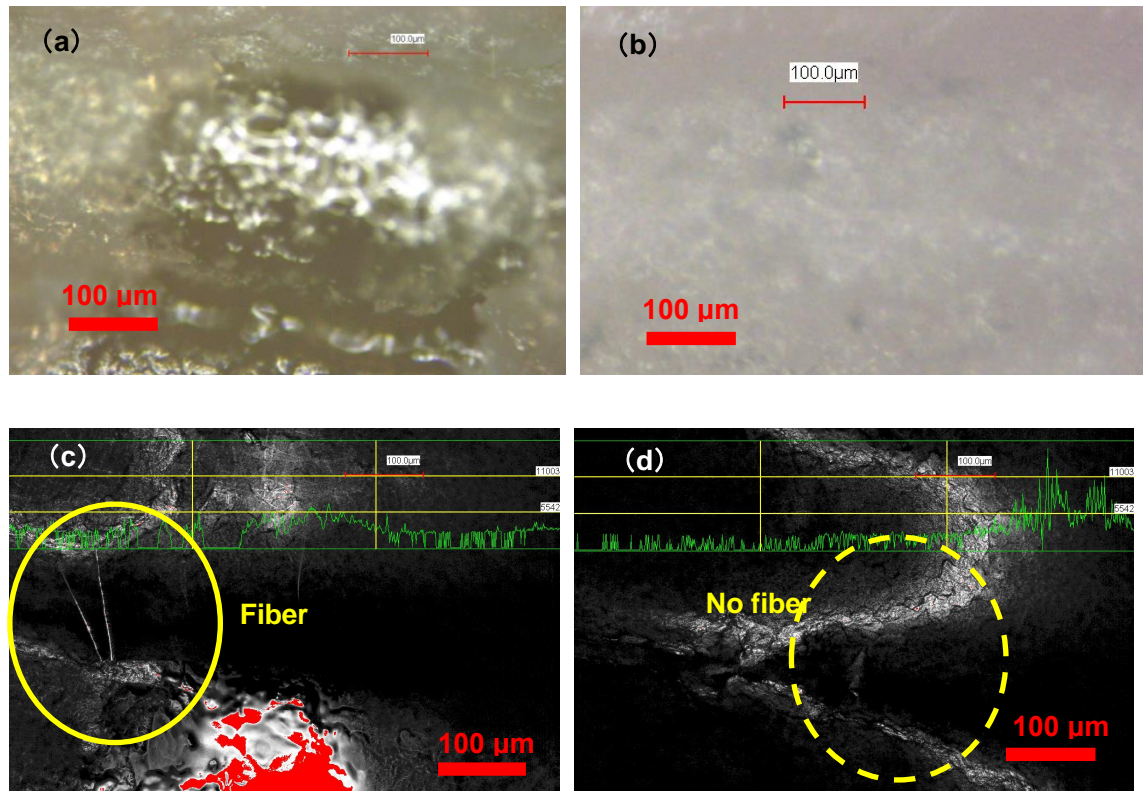


Figure 6.14 (a) Optical image of skin surface w/ Au/PVA fibers before removing (b) after removing (c) lazer microscopic image of skin surface before removing (d) after removing

平面ではなく、かつ体動があるためピントをあわせ撮影出来た箇所が限られるが、指紋の溝上に見えるファイバが、拭取り後はなくなっている様子が見て取れる。

残留物が残らない原因としては、十分な水の存在下では PVA が完全に融解し、密着層がなくなっただけのため、もしくは背後の印が薄れていることから角質ごと剥がれたためと考えられる。いずれの場合においても、十分な水分を用意し摩擦をかけることで、ファイバが皮膚上から簡単に剥離できることが示された。

6.4 心電の計測

ファイバ状電極を用いての人の心電の計測について述べる。

心電の測定には、ワイヤレス ECG センサ (RF-ECG EK、マイクロ・メディカル・デバイ

株式会社)を使用した。入力インピーダンスは $100\text{ M}\Omega$ 以上、差動増幅器のゲインは 60 dB であり、ハイパスフィルタ (カットオフ周波数 0.16 Hz)、ローパスフィルタ (カットオフ周波数 100 Hz) を備える。通常ゲル/銀/塩化銀電極を接続し測定するが、本研究では電極部分を換装しての測定を試みた。使用した電極の概形と構造を Figure 6.15 に示す。パリレンのフィルム上に金を蒸着したワイヤレス ECG センサへの接続パッド部と、 1 cm 角のファイバ状電極部分からなる。この2つを別々に作製し、測定時に接続することで測定を行った。

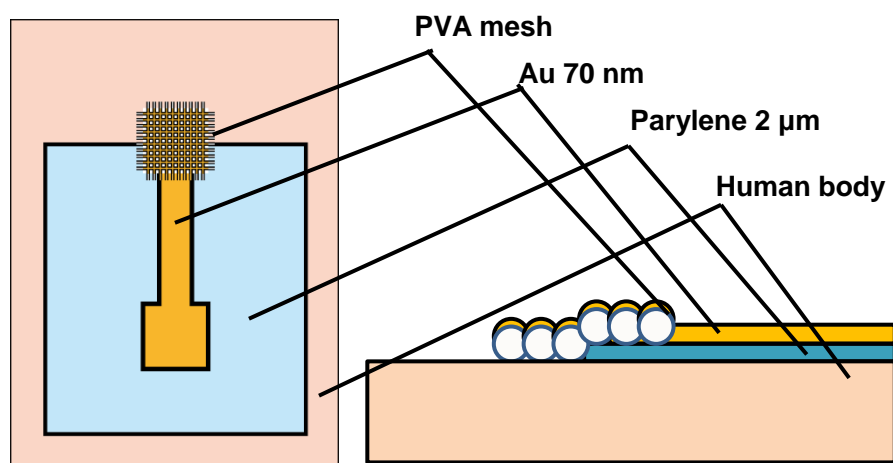


Figure 6.15 Over view and cross sectional images of ECG measurement electrode

この電極の作製手順について述べる。コンタクト用フィルムとファイバ状電極部について別々に作製を行った。

1. コンタクト用フィルムの作製を行う。フッ素ポリマーを溶剤で、体積比率 1:10 で希釈した後、シリコンウェハ上に 1000 rpm 、30 秒間スピコートし剥離層を形成する。
2. コートされたシリコンウェハ上に、パリレン(diX-SR)、を CVD にて $2\text{ }\mu\text{m}$ 厚成膜を行う
3. 成膜したパリレンをレーザー加工機で、絶縁用フィルムの形状へ切り出す。
4. コンタクト用の電極、配線を金を、ポリイミドフィルムで作製したマスクをかぶせ、真空蒸着することでパターニングを行う
5. ファイバ状電極の作成を行う。4.4.3 節にて述べた方法で PVA のファイバを $125\text{ }\mu\text{m}$ 厚のポリイミドの支持基板上へ捕集する。抵抗値を下げ、また剥離場所を容易に判別するために、30 分の吐出を行う
6. 5.で作製した PVA 繊維面上にポリイミドフィルムで作製した 1 cm 角の穴の空いたマスクを被せ、金を 70 nm 真空蒸着を行った。

次に、ワイヤレス EMG センサの設置とファイバ状電極の転写の手順について述べる。

転写を行う箇所を生理食塩水で湿らせた布で軽く湿らせる。次に、コンタクト用のフィルムを接続したワイヤレス心電計を設置し、フィルムに半分被る形で、上からメッシュ状電極を測定部位に転写を行う。

センサ設置・電極転写後の写真を Figure 6.16 に示す。



Figure 6.16 Au covered PVA mesh electrode and wireless ECG sensor set on a human body.

電極を転写した際に実効的に肌に接する面積は、ファイバの密度を考慮に入れずに考えると一つの電極あたり半分の、 $5 \times 10 \text{ mm}$ の部分となる。

Figure 6.17 にホルター心電測定と呼ばれる、負荷試験の際の心電電極の位置を示す [89]。電極の転写位置は、体動によるずれの少なく筋電の影響を受けづらいとされる NASA 誘導を使用した。

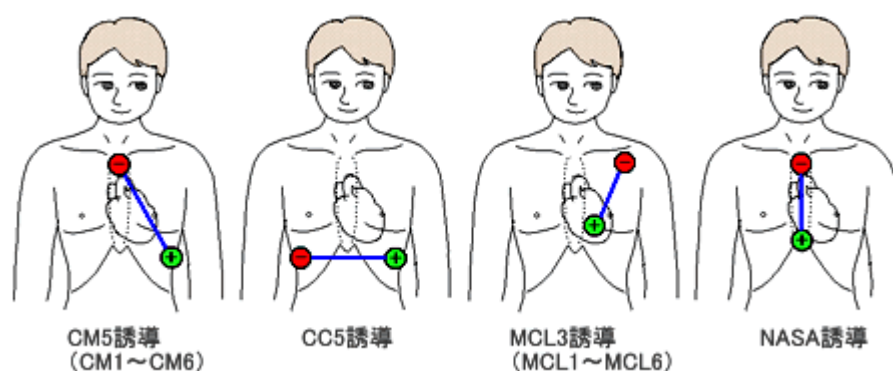


Figure 6.17 Electrode position in ECG recording [89].

測定のタイミングは、転写時と、転写後生理食塩水で湿らせた布でファイバを湿らせた時、湿らせてから 10 分、30 分後の測定とした。また、ファイバ状電極が無い状態での測定

も試みた。

実際に測定を行った結果を Figure 6.18 に示す。

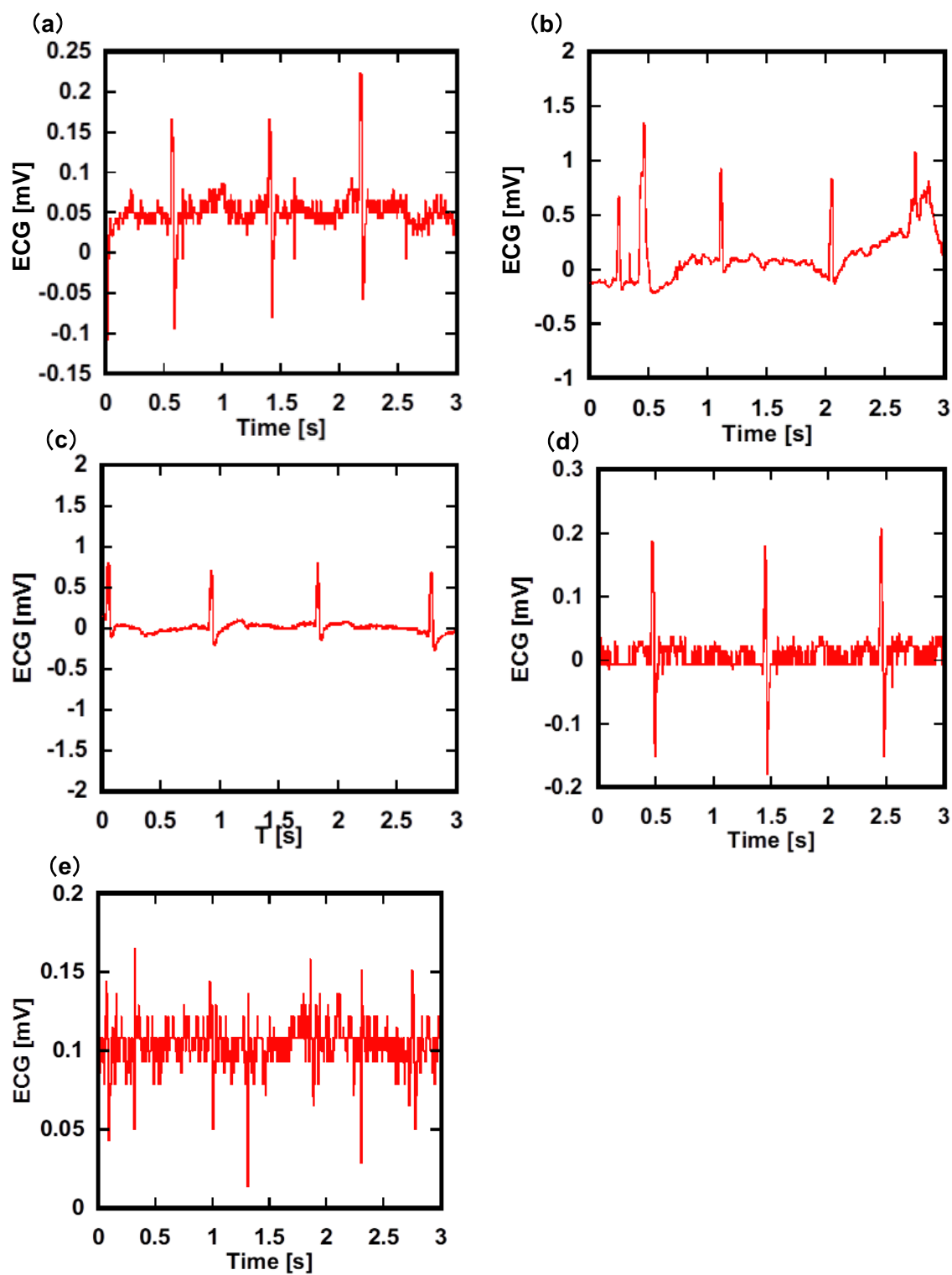


Figure 6.18 ECG measurement by mesh electrode (a)after transferred (b)after wet by cotton paper (c)10 min after wet (d) dried (30 min after wet) (e) measured without mesh electrode

Figure 6.18 (a) より、心電の測定がこの電極より可能であることがわかる。一旦濡らすと、実効表面積が増加することにより皮膚インピーダンスが低下し、得られる心電ピークが一時増加するが、時間を追うごとに減少し、乾燥した 30 分経過時には、得られる心電ピークは貼り付け時に戻るが依然として測定が可能であった。このことから、継続的に水分を供給するなどの措置の有無に関わらず、この電極が測定可能であることが分かる。

また、ファイバ状電極電極なし（フィルムのみ）の場合、ノイズやオフセットが大きく、測定できていない。そのため、配線のキャパシタによるカップリングの影響はないものといえる。

前節の測定では、配線にフィルムを使用した。そのため、力学的に強度がなく、またその部分は通気性がなく、通気性を持ちかつ密着性のよいというこの電極長所を完全に発揮できていなかったと言える。理想的には、通気性が保たれた配線を用いての測定が望ましい。この問題の解決の方向性の 1 つとして、伸縮導電性インクを使用した服の利用について述べる。

Figure 6.19 に実際に使用した伸縮配線をもつボディタイツ、貼り付けた電極、断面の模式図について示す。

使用したボディタイツについて述べる。伸縮性のファイバで出来たタイツに、銀ベースの伸縮性導体 [90] について耐久性を向上したものを、印刷することにより作製されたものである。このボディタイツ単体でも測定は可能であるが、水分を供給しつづけないと接触表面積が小さくなり、心電ピークが減少してしまいまた濡らしている部分は通気性が妨げられ不快感を催すという課題がある。この点を、本研究にて作製したファイバ状電極で補助することで、通気性を保ったまま、良質な信号の測定を試みた。

作製したファイバ状電極は、元の電極と同程度のサイズの 6 cm 角のものとし、4.4.3 節にて述べた方法で作製されたファイバ平面へ金を 70 nm 蒸着することにより作製した。

測定は、まずタイツを着た状態での測定と、タイツの電極面を生理食塩水で湿らせ測定した後、その後乾いた状態での測定を行った。次に、ファイバ状電極をタイツの電極面と皮膚の間へ転写し、転写直後と、乾燥後の状態での測定を試みた。

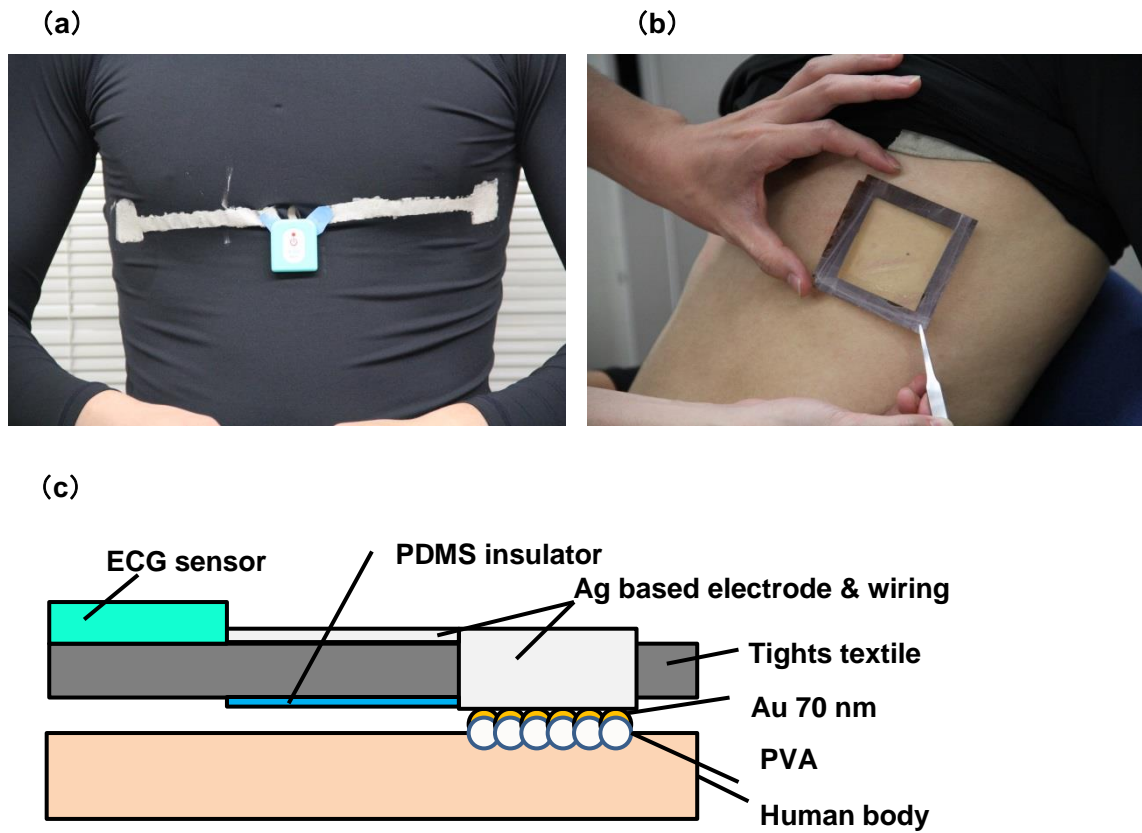


Figure 6.19 (a) ECG sensing shirt with strachable wiring (b) 6×6 cm PVA mesh electrode covered by Au (c) Model of measuring system using ECG sensing shirt and mesh electrode

測定の結果について Figure 6.20 に示す。

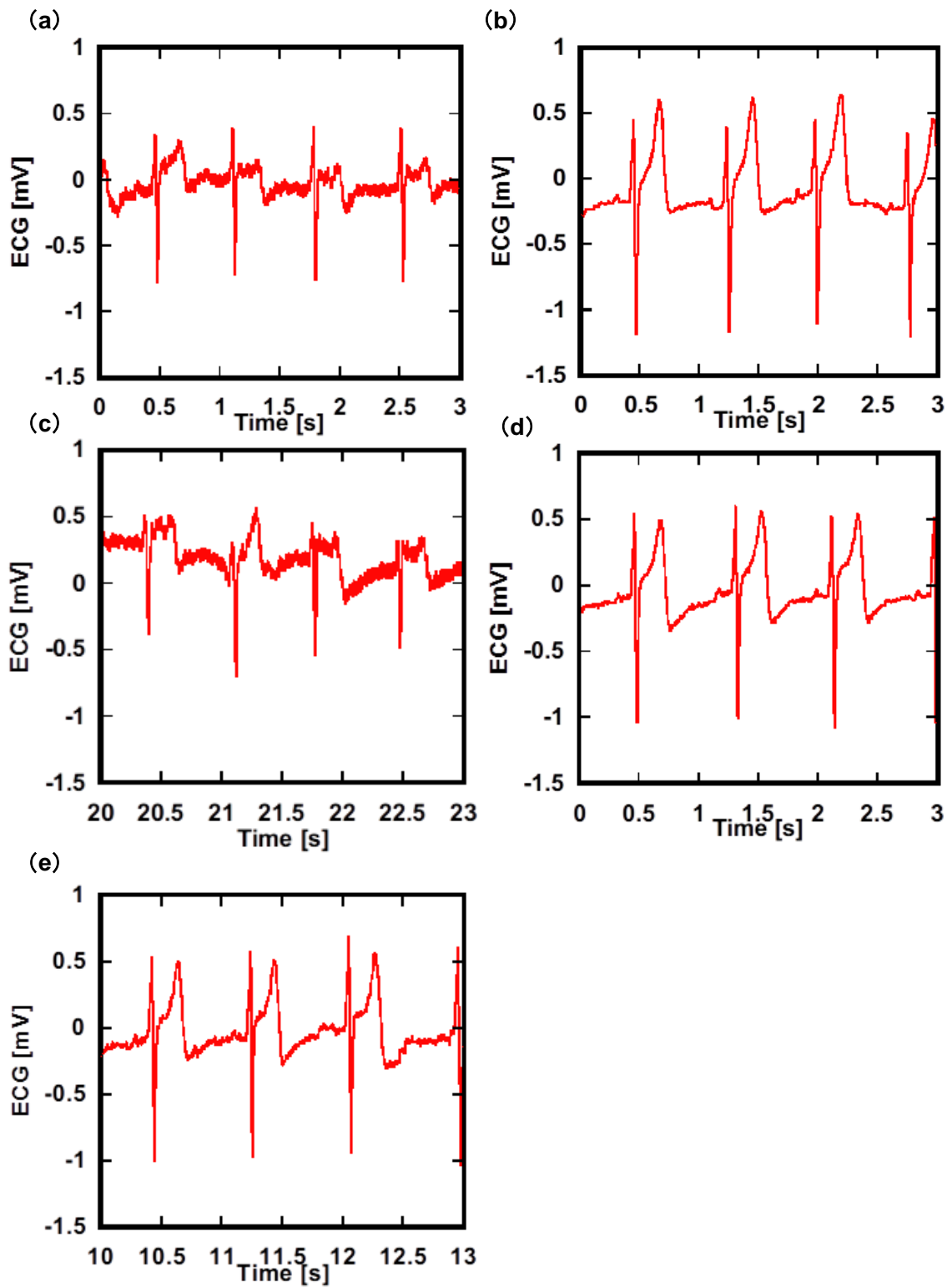


Figure 6.20 ECG measurement by (a) Tights only (b) Sweaten Tights (c) Dried after sweating tights (d) W/ PVA mesh electrode (e) Dried after transferring mesh

一旦濡らすと、タイツのみでは心電ピークが増加するものの、乾燥するにつれて減少していることがわかる。ファイバ状電極を貼り付けることによって、乾燥の有無に関わらず浸潤状態と同程度までピークが保たれていることがわかる。

6.5 考察

本章通しての考察について述べる。

皮膚インピーダンスの試験では、5.11.4 節での考察のように、10 分の吐出での試験を行い、皮膚インピーダンスの面からみても、十分な性能を実現できたと言える。これより長く吐出することで、皮膚インピーダンスは更に下がると考えられ、どの程度の透明性を求めるかによって変更できるといえる。

水蒸気透過試験においても、水蒸気が十分に抜けていくことが分かる。さらに皮膚上における試験ではないものの、水蒸気の透過速度は、吐出時間が 30 分までであれば差異は見られなかった。ファイバの空隙が、水分遮蔽を行うほど狭くないためであると考えられるが、この場合 30 分までであれば通気性について考慮せずに電極作製を行って良いと考えられる。

そして最後に、フィルム基板とタイツによる心電の測定を行った。フィルム基板によるものは、乾燥後も測定できており、PVA により十分ファイバが密着、水分とイオンを保持していることがわかる。基線のずれ（ドリフトノイズ）についても、NASA ポジションで貼り付けたために大きなものはみられなかった。

一方で、基線部分のノイズが大きい。電池を使用した心電計であり、電源ノイズは考えづらいことと、配線フィルムのみから取得したデータにも同様のノイズがのっていることから、配線部分と体の接触部分のキャパシタからの熱雑音と推測される。

タイツを使用しての測定は、電極をタイツのものに合わせ大型のものを作製したこともあり、良好な心電ピークがとれている。こちらの場合も、密着性と通気性を保つインターレイヤー（ゲル/銀/塩化銀におけるゲルに相当）として働くことが示された。

7章 まとめと今後の展望

本研究では、エレクトロスピンニング法を使用した金/PVA 複合ナノファイバによる通気性と密着性を併せ持つ生体表面電極の作製を目的とした。

- ・ 電極作製に適切なナノファイバメッシュ平面の作製法
- ・ 生体電極の動作に必要なパラメータの評価（電圧 30 kV、5 μ L/s のシリンジ送出处で吐出時間 10 分以上、金の厚み 50 nm 以上）や他の電気的特性の評価について行ったうえで、

- ・ 水蒸気の透過度による通気性の評価（30 分吐出まで、開放状態とほぼ同程度の透過を確認）
 - ・ 皮膚インピーダンスの測定（電極片面で約 16 k Ω ）
 - ・ 簡便な電極除去の確認
- を確認し、十分目標の電極として働くことを示した。最後に

- ・ フィルム基板配線による心電の測定
- ・ 心電測定タイツとの組み合わせによる心電信号の質向上

を実現した。この電極の作製により、簡便で快適な生体表面での信号が可能になったといえる。また、電極面積やパラメータの自在な調製により、ヒトに限らず様々な動物へ使用用途を拡大できると考えられる。

今後の展望としては、今回心電タイツ電極と金/PVA メッシュ電極間にはタイツの着厚による密着性があるのみで、今後激しい運動を伴いながらの測定を行う場合はタイツの電極面を起毛などの立体形状にし、密着性を保ち続けるなどの改善が必要と考えられる。

また、簡便な除去が可能であることを示したが、汗をかきながら衣擦れを伴うような運動の際はファイバがもろく剥がれてしまうことが予測される。ポリウレタンなどの伸縮性のポリマーを同時に吐出し、メッシュの耐久性を向上するなどの解決が求められる。

参考文献

- [1] Google, Google glass, (2013), [Online].Available: <http://www.google.com/glass/start/> [Accessed: January 21, 2015].
- [2] Adidas, miCoach, (2014), [Online].Available: <http://shop.adidas.jp/micoach/> [Accessed: January 21, 2015].
- [3] Intel, Core M Processors, (2014), [Online].Available: <http://www.intel.com/content/www/us/en/processors/> [Accessed: January 21, 2015].
- [4] 512GiB SD card press release, (n.d.), [Online].Available: <http://newsroom.sandisk.co.jp/manual-releases/2014> [Accessed: January 21, 2015].
- [5] 暖水慶孝, *Annu. Rep. No. 24, June 2013, NTT Facil. Res. Inst.* 67 (2013).
- [6] M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwödiauer, I. Graz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, and T. Someya, *Nature* **499**, 458 (2013).
- [7] M. Kaltenbrunner, M. S. White, E. D. Glowacki, T. Sekitani, T. Someya, N. S. Sariciftci, and S. Bauer, *Nat. Commun.* **3**, 770 (2012).
- [8] M. S. White, M. Kaltenbrunner, E. D. Glowacki, K. Gutnichenko, G. Kettlgruber, I. Graz, S. Aazou, C. Ulbricht, D. a. M. Egbe, M. C. Miron, Z. Major, M. C. Scharber, T. Sekitani, T. Someya, S. Bauer, and N. S. Sariciftci, *Nat. Photonics* **7**, 811 (2013).
- [9] W.-H. Yeo, Y.-S. Kim, J. Lee, A. Ameen, L. Shi, M. Li, S. Wang, R. Ma, S. H. Jin, Z. Kang, Y. Huang, and J. a Rogers, *Adv. Mater.* **25**, 2773 (2013).
- [10] D. J. Lipomi, M. Vosgueritchian, B. C.-K. Tee, S. L. Hellstrom, J. a Lee, C. H. Fox, and Z. Bao, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 788 (2011).
- [11] A. B. Kharitonov, M. Zayats, A. Lichtenstein, E. Katz, and I. Willner, *Sensors Actuators, B Chem.* **70**, 222 (2000).
- [12] A. T. Charlie Johnson, C. Staii, M. Chen, S. Khamis, R. Johnson, M. L. Klein, and A. Gelperin, in *Nano Lett.* (2005), pp. 1774–1778.

- [13] Y. T. Liao, H. Yao, A. Lingley, B. Parviz, and B. P. Otis, *IEEE J. Solid-State Circuits* **47**, 335 (2012).
- [14] 山田祐樹 and 檜山聡, *NTT DOCOMO テクニカル・ジャーナル Vol. 20 No. 1* 49 (2012).
- [15] S. Tsukada, H. Nakashima, and K. Torimitsu, *PLoS One* **7**, e33689 (2012).
- [16] hitoe 報道発表資料, (2014), [Online]. Available: https://www.nttdocomo.co.jp/info/news_release/2014/01/30_00.html [Accessed: January 30, 2015].
- [17] M. Sasaki, B. C. Karikkineth, K. Nagamine, H. Kaji, K. Torimitsu, and M. Nishizawa, *Adv. Healthc. Mater.* **3**, 1919 (2014).
- [18] C. M. Lochner, Y. Khan, A. Pierre, and A. C. Arias, *Nat. Commun.* **5**, 5745 (2014).
- [19] M. Di Rienzo, P. Meriggi, F. Rizzo, E. Vaini, A. Faini, G. Merati, G. Parati, and P. Castiglioni, in *Proc. Annu. Int. Conf. IEEE Eng. Med. Biol. Soc. EMBS* (2011), pp. 4263–4266.
- [20] X. Fu, C. Liu, Y. Xu, Y. Hu, X. Luo, X. Wu, and S. Liu, *Electron. Components Technol. Conf.* 1189 (2014).
- [21] 武志山下, *心筋細胞の電気生理学 - イオンチャネルから、心電図、不整脈へ -* (株式会社メディカル・サイエンス・インターナショナル, 2002).
- [22] C. Delecluse, M. Roelants, and S. Verschueren, *Med. Sci. Sports Exerc.* **35**, 1033 (2003).
- [23] R. Mann and S. Reimers, *Man-Machine Syst. IEEE ...* 110 (1970).
- [24] S. C. Jacobsen, D. F. Knutti, R. T. Johnson, and H. H. Sears, *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **29**, 249 (1982).
- [25] M.-F. Lucas, A. Gaufriau, S. Pascual, C. Doncarli, and D. Farina, *Biomed. Signal Process. Control* **3**, 169 (2008).
- [26] G. Litscher, K. Gunter, G. Schwarz, and H. P. Soyer, *J. Neurosurg. Anesthesiol.* **9**, 277 (1997).
- [27] H. Wu, D. Kong, Z. Ruan, P.-C. Hsu, S. Wang, Z. Yu, T. J. Carney, L. Hu, S. Fan, and Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 421 (2013).

- [28] 松尾正之, *医用電子と生体工学* **20**, 513 (1982).
- [29] 武田朴, *医機学* **80**, 28 (2010).
- [30] Ambu, Ambu bluesensor SP, (2013), [Online].Available:
http://www.ambu.com/corp/products/patient_monitoring_and_diagnostics/product/ambu@_bluesensor_sp-prod842.aspx .
- [31] 日本光電株式会社, デイスポ電極 V ビトロード, (n.d.), [Online].Available:
http://www.nihonkohden.co.jp/iryo/products/supplies/electrode/v191m3_v19io3.html [Accessed: January 30, 2014].
- [32] F. Louwet, L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, J. Van Luppen, E. Verdonck, and L. Leenders, *Synth. Met.* **135-136**, 115 (2003).
- [33] D. Khodagholy, T. Doublet, M. Gurfinkel, P. Quilichini, E. Ismailova, P. Leleux, T. Herve, S. Sanaur, C. Bernard, and G. G. Malliaras, *Adv. Mater.* **23**, H268 (2011).
- [34] S. Inal, J. Rivnay, P. Leleux, M. Ferro, M. Ramuz, J. C. Brendel, M. M. Schmidt, M. Thelakkat, and G. G. Malliaras, *Adv. Mater.* **26**, 7450 (2014).
- [35] 日経 BP, 着るだけで心拍数や心電波形の計測が可能に, (2014), [Online].Available:
<http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20140130/331027/?rt=nocnt> [Accessed: January 30, 2015].
- [36] SigmaAldrich, PEDOT/PSS, (n.d.), [Online].Available:
<http://www.sigmaaldrich.com/japan/materialscience/org-electronics/orgsolv-pedot.html>
[Accessed: January 29, 2015].
- [37] H. Fuketa, K. Yoshioka, Y. Shinozuka, K. Ishida, T. Yokota, N. Matsuhisa, Y. Inoue, M. Sekino, T. Sekitani, M. Takamiya, T. Someya, and T. Sakurai, *Dig. Tech. Pap. - IEEE Int. Solid-State Circuits Conf.* **56**, 104 (2013).
- [38] P.W. Atkins, *アトキンス物理化学(上)*, 6th ed. (東京化学同人, 2001).
- [39] W. M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition* (CRC Press, 2012).
- [40] A. . Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, 2nd Edition* (John Wiley and Sons Inc, 2001).

- [41] K. Bohinc, V. Kralj-Iglič, and A. Iglič, *Electrochim. Acta* **46**, 3033 (2001).
- [42] H. P. Schwan, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **148**, 191 (1968).
- [43] S. Gabriel, R. Lau, and C. Gabriel, *Phys. Med. Biol.* **2251**, (1996).
- [44] P. Mirtaheri, S. Grimnes, and Ø. G. Martinsen, *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **52**, 2093 (2005).
- [45] 星宮望, *生体情報計測* (森北出版, 1997).
- [46] V. Zardetto, T. M. Brown, A. Reale, and A. Di Carlo, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **49**, 638 (2011).
- [47] J. Liang, L. Li, X. Niu, Z. Yu, and Q. Pei, *Nat. Photonics* **7**, 817 (2013).
- [48] Panasonic, 大画面サイズのタッチパネルを実現できる銅パターンを用いた「微細配線電極フィルム」を開発, (2013), [Online]. Available: <http://panasonic.co.jp/news/topics/2013/112371.html> [Accessed: January 30, 2015].
- [49] K. Fuchs and N. F. Mott, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **34**, 100 (1938).
- [50] R. B. Dingle, *Proc. R. Soc. London* **201**, 545 (1950).
- [51] K. Critchley, B. P. Khanal, M. Ł. Górzny, L. Vigderman, S. D. Evans, E. R. Zubarev, and N. a Kotov, *Adv. Mater.* **22**, 2338 (2010).
- [52] R. L. Graham, G. B. Alers, T. Mountsier, N. Shamma, S. Dhuey, S. Cabrini, R. H. Geiss, D. T. Read, and S. Peddeti, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 042116 (2010).
- [53] M. M. Kolečnik, S. Hansel, T. Lutz, N. Kinahan, M. Boese, and V. Krstić, *Small* **7**, 2873 (2011).
- [54] G. E. Pike and C. H. Seager, *Phys. Rev. B* **10**, 1421 (1974).
- [55] L. Hu, H. S. Kim, J. Y. Lee, P. Peumans, and Y. Cui, *ACS Nano* **4**, 2955 (2010).
- [56] S. Ye, A. R. Rathmell, Z. Chen, I. E. Stewart, and B. J. Wiley, *Adv. Mater.* n/a (2014).
- [57] S. Ye, A. R. Rathmell, I. E. Stewart, Y.-C. Ha, A. R. Wilson, Z. Chen, and B. J. Wiley, *Chem. Commun. (Camb)*. **50**, 2562 (2014).

- [58] T. He, A. Xie, D. H. Reneker, and Y. Zhu, *ACS Nano* **8**, 4782 (2014).
- [59] J. Doshi and D. H. Reneker, *J. Electrostat.* **35**, 151 (1995).
- [60] N. Bhardwaj and S. C. Kundu, *Biotechnol. Adv.* **28**, 325 (2010).
- [61] P. Gibson, H. Schreuder-gibson, and D. Rivin, **188**, 469 (2001).
- [62] X. Wang, C. Drew, S. H. Lee, K. J. Senecal, J. Kumar, and L. A. Samuelson, *Nano Lett.* **2**, 1273 (2002).
- [63] M. Khil, D. Cha, H. Kim, I. Kim, and N. Bhattarai, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* **675** (2003).
- [64] A. S. Badami, M. R. Kreke, M. S. Thompson, J. S. Riffle, and A. S. Goldstein, *Biomaterials* **27**, 596 (2006).
- [65] J. Zeng, X. Xu, X. Chen, Q. Liang, X. Bian, L. Yang, and X. Jing, *J. Control. Release* **92**, 227 (2003).
- [66] J. Lyons, C. Li, and F. Ko, *Polymer (Guildf)*. **45**, 7597 (2004).
- [67] G. Taylor, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **313**, 453 (1969).
- [68] A. Jaworek and A. Krupa, *J. Aerosol Sci.* **30**, 873 (1999).
- [69] C. J. Bettinger and Z. Bao, *Adv. Mater.* **22**, 651 (2010).
- [70] Y. Jang, D. H. Kim, Y. D. Park, J. H. Cho, M. Hwang, and K. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 072101 (2006).
- [71] C. M. Hassan and N. A. Peppas, *Adv. Polym. Sci.* **153**, 37 (2000).
- [72] M. V Kakade, S. Givens, K. Gardner, K. H. Lee, D. B. Chase, and J. F. Rabolt, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2777 (2007).
- [73] 原田隆司, 土田和義, 苻坂佳世子, and 入矢昌子, *纖維機械学会誌* **36**, 275 (1983).
- [74] M. Kogoma, H. Kasai, K. Takahashi, T. Moriwaki, and S. Okazaki, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **20**, 147 (1987).

- [75] T. Niwa, H. Takeuchi, T. Hino, N. Kunou, and Y. Kawashima, *J. Control. Release* **25**, 89 (1993).
- [76] M. Kobayashi, Y.-S. Chang, and M. Oka, *Biomaterials* **26**, 3243 (2005).
- [77] M. S. R. Khan and a. Reza, *Appl. Phys. A Solids Surfaces* **54**, 204 (1992).
- [78] S. Virtanen, J. Vartianen, H. Setälä, T. Tammelin, and S. Vuoti, *RSC Adv.* **4**, 11343 (2014).
- [79] S. Grimnes, *Med. Biol. Eng. Comput.* **21**, 750 (1983).
- [80] N. Pavšelj, M. Mitar, F. X. Hart, and D. Miklavčič, *J. Phys. Conf. Ser.* **224**, 012131 (2010).
- [81] 弓削治, *繊維製品消費科学会誌* **25**, 386 (1984).
- [82] 独立行政法人環境安全機構, アスベスト(石綿)とは?, (n.d.), [Online].Available:
<http://www.erca.go.jp/asbestos/what/higai/mechanism.html> [Accessed: January 30, 2015].
- [83] 厚生労働省, アスベスト(石綿)情報, (n.d.), [Online].Available:
http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/koyou_roudou/roudoukijun/sekimen/index.html
[Accessed: January 30, 2015].
- [84] C. a Poland, R. Duffin, I. Kinloch, A. Maynard, W. a H. Wallace, A. Seaton, V. Stone, S. Brown, W. Macnee, and K. Donaldson, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 423 (2008).
- [85] C. Klumpp, K. Kostarelos, M. Prato, and A. Bianco, *Biochim. Biophys. Acta* **1758**, 404 (2006).
- [86] Y. Sato, A. Yokoyama, K. Shibata, Y. Akimoto, S. Ogino, Y. Nodasaka, T. Kohgo, K. Tamura, T. Akasaka, M. Uo, K. Motomiya, B. Jeyadevan, M. Ishiguro, R. Hatakeyama, F. Watari, and K. Tohji, *Mol. Biosyst.* **1**, 176 (2005).
- [87] G. Ruffini, S. Dunne, E. Farrés, J. Marco-Pallarés, C. Ray, E. Mendoza, R. Silva, and C. Grau, *Sensors Actuators A Phys.* **132**, 34 (2006).
- [88] J.-P. Salvétat, J.-M. Bonard, and N. H. Thomson, *Appl. Phys. A* **69**, 255 (1999).
- [89] G. H. Japan, コメディカルのための心電図講座, (n.d.), [Online].Available:
http://japan.gehealthcare.com/cwcjapan/static/cardiology/magazine_lecture2/comedical/com_05.html
[Accessed: February 04, 2015].
- [90] 松久直司, 東京大学工学系研究科電気系工学専攻修士論文 (2013).

実績リスト

国内学会発表（主著）

①依田 玲央奈、横田 知之、関谷毅、染谷隆夫 “生分解性電極を用いた有機薄膜トランジスタ” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 12.4、20a-A4-10

謝辞

本研究は多くの方々のご支援、ご協力の元に行われました。この場を借りて、深い感謝の念を述べさせていただきます。

指導教官の染谷隆夫教授には、その幅広い知見から、研究の方向性について多くの示唆をいただきました。また、この研究室にいた 3 年間、研究者・社会人・学生問わず、また数多くの国々の方々との貴重な交流の機会を日本にしながら得ることができましたが、これは教授が多くの国々・企業・大学を訪ねられ、仲立ちを続けられたからだと感じております。深く感謝を述べさせていただきます。

前指導教官の関谷毅教授には、学部生のころより、多くの指導をたまわりました。一学生に過ぎない私の質問やお願いに親身に接していただき、またタフで魅力的な実験テーマをいただき、自らの研究者としての成長につながりました。深く感謝を述べさせていただきます。

横田知之 ERATO 特任助教には、私が学部生のころより、厳しくも温かい指導をたまわりました。どうしてその実験をするのか、する価値、意味はあるのか、を横田さんに説明できるよう、行う実験について考え続けた結果が、今に繋がっていると感じております。心よりの感謝を述べさせていただきます。

Lee Sung Won 博士研究員には、金-PVA ナノファイバを皮膚上電極に使用するというアイデアをいただきました。氏の常に先を見続ける姿勢は、実験を続ける上での大きなモチベーションとなりました。

関野正樹准教授には、本実験における重要な部分である、人体や動物における実験に際し、数多くの便宜をはかっていただきました。

井上雄介特任研究員には、動物実験に際し、実験後のラット皮膚の提供など、数多くの便宜をはかっていただきました。またその知見から数多くのアドバイスをいただき、実験の方向性の決定に大きな助けとなりました。

小野寺宏教授には、ワイヤレス心電測定機器や、電極を用いての実験について、その豊富な知見から、貴重な意見をいただきました。

高島健太博士研究員には、動物実験の主幹を努めていただき、監修のもとで動物実験を

させていただきました。心電測定についてもともに執り行わせていただきました。高島さんに種々の動物・生体実験のサポートをいただけなかったらこの修論のデータは揃いませんでした。深く感謝申し上げます。

酒井真理 ERATO 研究主幹、今林文枝 JST 研究プロジェクト推進部主査には、特に展示会での説明の際お世話になりました。研究の説明は、自分の考えを整理する上でも大変助けになりました。大変ありがとうございました。

網森一郎特任研究員、中島正雄学術支援専門職員、田代真沙美さん、相川遊太さんからは、この研究室の外側におられた、社会人としての経験から、気付かされる点が多々ありました。大変ありがとうございました。

小泉真里さん、雪田和歌子さん、立花勇太郎さんら学術支援専門職員の方々には、実験を行う上で数多くのご支援をいただきました。立花さんには、装置の動作原理の教授からトラブル時の対応まで、実験を円滑に進める上で大変多くのサポートをいただきました。深く感謝を申し上げます。

三浦真帆さん、鷹野玲美さん、松岡一代さん、田代陽子さん、山崎祥子さん、高見沢かづみさん、山口彰子さんら秘書の方々には、研究活動を円滑に進める上で大変多くの支援をいただきました。三浦さんには、打刻から航空券に至るまで多くの迷惑について、謝罪させていただきたく思います。鷹野さんには展示会や日々の細々としたことまで、大変お世話になりました。皆様に心より感謝を申し上げます。

共同研究員の大井寛崇さんには、化学の観点から様々なアドバイスをいただきました。東京工業大学石割文崇助教には、先の研究テーマの折、化学者として多くの知見をいただきました。深く感謝を申し上げます。

株式会社クラレには、エレクトロスピンングで吐出する PVA のサンプルをご提供いただき、安定した吐出につながりました。ここに感謝を述べさせていただきます。

一足先に卒業された栗原一徳さん、伊藤篤義さん、武直矢さん、寺川雄貴さんをはじめ博士課程の平田郁恵さん、Amir Reuveny さん、松久直司さんら先輩方には、数え切れないほどのご指導をいただきました。栗原さんには学部の頃より、実験器具やデバイスの持ちかたから一つ前の研究テーマに至るまで様々な面倒を見ていただきました。多くの迷惑や手間をお掛けしましたが、栗原さんの実験に対する姿勢を思い出しながら、ここまでがんばり続けることができました。深く感謝を述べさせていただきます。松久さんには3年間、テーマによらず研究の様々な面でお世話になりました。皆様に心よりの感謝を申し上げます。

北之迫浩輝、志立鍊、Lee Wonryung の各名には、同期として2年間、大変お世話になりました。社会人として働く2人と博士課程に進む2人と道は分かれますが、互いに切磋琢磨して行けたらと思います。

坂本弘明くん、甚野裕明くん、Jin Hanbit くん、Philipda Luangprasert (Din) くん、山本直人くんたち修士一年とは、1学年下として仲良くさせていただきました。Hanbit くんには、

本研究の一つの到達点となる、衣服を使用した測定に力添えいただきました。奥谷智裕くん、嶋田啓くんたち学部生とは席も近く、公私ともに良く関わらせていただきました。関野研究室の中村達也くん、鈴木俊貴くん、榎本慎太郎くんには、ラットの実験にあたり実作業のアドバイスをいただきました。

Really thanks to Martin Kaltenbrunner, Peter Zalar, Jonathan Reeder, Ji Zhouyu, Porraphon Tantitarntong (Man), Christian Siket, Warren Rieutort-Louis and Tahir Patel, postdocs and intern members for helping my experiment and daily life.

To Cheng Dongkai, Pollawat Prisawong (Pud), Suksmandhira Harimurti (Sukman) and Ju Yanyang, master degree students, I really appreciate for helping my understanding about OTFTs or experimental sets. Conversations and discussions with Pud-san about many things significantly improve my English. 2 years ago, I couldn't imagine I can have lunch and chat with Pud-san in English.

最後になりますが、長々大学生活を続けさせていただいた両親への感謝にて、この論文を締めさせていただきます。