

体調管理を目的としたウェアラブル汗センサの開発

塩	飽	黎 ^{*1}
奥		也 ^{*1}
竹	田	典 ^{*2}
松	井	之 ^{*3}
長	峯	明 ^{*3}
時	任	士 ^{*4}

Development of Wearable Sweat Sensor for Physical Condition Management

Rei SHIWAKU
Shinya OKU
Yasunori TAKEDA
Hiroyuki MATSUI
Kuniaki NAGAMINE
Shizuo TOKITO

Wearable sensor device technologies, which enable continuous monitoring of biological information from the human body, are promising in the fields of sports, healthcare, and medical applications. Further thinness, light weight and flexibility are significant requirements for making the devices skin-attachable like a patch and enabling unobtrusive sensing. Here, we demonstrate a flexible and printed ion sensing system consisting of a sodium ion (Na^+) sensor and an amplifier circuit based on organic thin-film transistors. The Na^+ concentration sensitivity of the fabricated Na^+ sensor was 63.2 mV/dec, which was amplified to 266.8 mV/dec (by a factor of 4.2) with high linearity, indicating potential application of printed electronics to wearable sweat sensors.

1. はじめに

IoT 社会の実現へ向けたウェアラブルデバイス技術の研究開発が盛んに行われている。近年では、汗から生理学的な情報をリアルタイムで取得することを目的としたウェアラブル汗センサが報告^[1]されており、スポーツ、ヘルスケア、医療の分野への応用が期待される IoT デバイスとして関心を集めている。この汗センサは従来のシリコン半導体や真空プロセスに基づく技

術によって実現されている。

プリンテッドエレクトロニクスは、真空フリー、大面積、アディティブな電子デバイスの製造を可能にする次世代技術として注目を集めている。プリンテッドエレクトロニクスの基本能動素子として、有機半導体を活性層に利用した有機薄膜トランジスタ（有機 TFT）がある。有機 TFT は、無機材料を利用した他のあらゆる半導体スイッチング素子と比較して最も機械的な柔軟性に優れており^[2]、電極、絶縁層、半導体層のすべてを 150℃以下の印刷／塗布プロセスにより作製できることが特徴として挙げられる^[3]。

この有機 TFT に基づき上述のようなウェアラブルデバイスを実現することは、デバイスの柔軟性および

* 1 ファンクショナルポリマー研究所 有機電子材料グループ
* 2 山形大学有機エレクトロニクス研究センター 助教
* 3 山形大学有機エレクトロニクス研究センター 准教授
* 4 山形大学有機エレクトロニクス研究センター 卓越研究教授

生産性のさらなる向上に貢献するという点で大きな意義があると考えます。また、IoT、ウェアラブルデバイスを利用した体調管理システムの応用先は、スポーツや医療の現場にとどまらず、夏季の建設現場・プラント等における労働者の体調管理へも期待でき、労災の発生防止にも役立つと考える (Fig. 1)。

今回我々は、汗中に含まれるイオンを検出するためのシステムをプリントエレクトロニクス技術に基づいて構築した。本システムの動作を確認し、プリントエレクトロニクスのウェアラブル汗センサへの応用の可能性を見出したので報告する。

なお、本技術の開発目的は次世代エレクトロニクス材料と新規市場の創出であり、本技術は材料・デバイス作製プロセスを組み合わせたソリューションを提供することで、プリントエレクトロニクスの実用化の促進とエレクトロニクス産業の発展に貢献することを目指す。

2. 実 験

[1] 汗センシングシステムの構成

考案した汗センシングシステム^[4]を Fig. 2 に示す。汗センシングシステムは人体の汗を検出するイオ

ンセンサとセンサからの微弱な信号を増幅する増幅器 (Amplifier) から構成される。イオンセンサは、汗中に含まれるイオン (e.g. Na^+ , K^+ , Cl^- , NH_4^+) の濃度に応じて電位が変化する。増幅器は、増幅回路 (AMP) と参照極電位制御回路 (REF) の2つを含む。AMP は2つの抵抗による負帰還回路であり、 R_1 と R_2 の比 (R_2/R_1) を調整することで増幅率を制御できる。REF は、増幅回路の入力電圧を適正範囲内に収めるために用いる。AMP に入力されたイオンセンサの電位変化は R_2/R_1 倍に増幅され、電圧 (V_{OUT}) として出力される。 V_{OUT} は、無線通信モジュールにより、スマートフォンやタブレット端末へ無線伝送する。本研究における増幅器は有機 TFT で構成される。

[2] フィルムイオンセンサの作製

試作したフィルムイオンセンサ及び構造を Fig. 3 (a), (b) に示す。イオンセンサは参照極と作用極の2電極で構成される。本研究のフィルムイオンセンサはポリエチレンナフタレート (PEN) フィルムを基板とし、全て印刷・塗布プロセスにより形成した。まず、PEN フィルム上に銀ナノ粒子インクをインクジェット印刷し、2つの Ag 電極を形成した。作用極側の Ag 電極上にカーボンペーストをドロップキャストした^[5]。

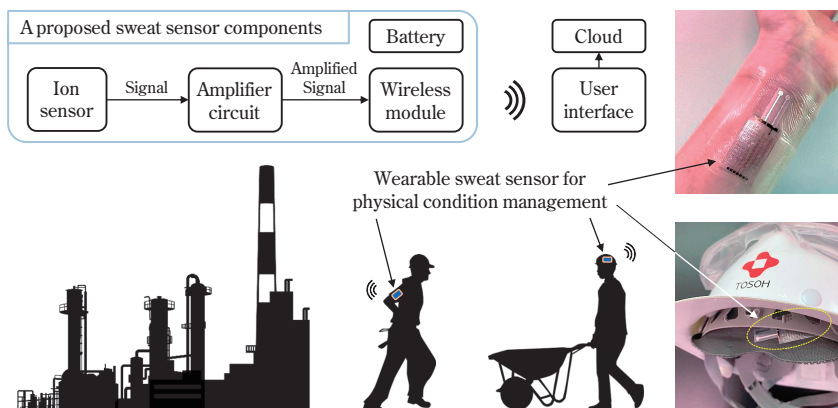


Fig.1 Future IoT ecosystem for physical condition management in manufacturing plants.

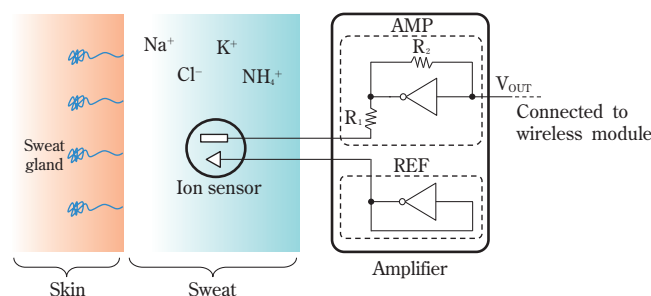
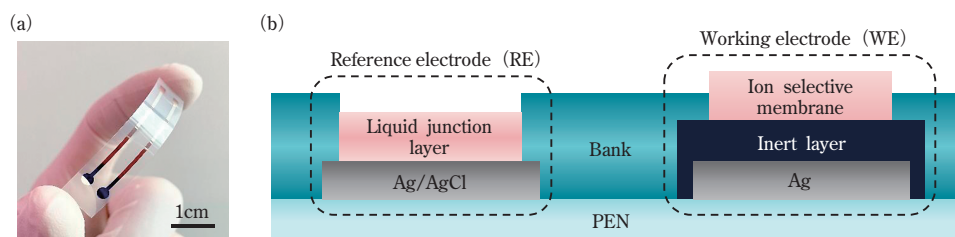


Fig. 2 Proposed ion sensing system.


 Fig. 3 Schematic structure of the printed Na^+ sensors.

次に、撥水性の高いフッ素系樹脂を用いて参照極、作用極を隔離する隔壁をドロップキャストで形成した。最後に NaCl を添加したポリマーを用いた液絡層^[6]を参照極上に、ポリ塩化ビニルと Na^+ イオノフォア X の混合系による Na^+ イオン感応膜^[7]を作用極上にそれぞれドロップキャストで形成した。

[3] 有機 TFT 増幅回路の作製

作製した有機 TFT 増幅回路の写真を Fig. 4 (a), (b) に示す。PEN フィルムを基板とし、絶縁膜および保護膜を除く全ての層を印刷・塗布プロセスにより作製した。有機 TFT 素子はボトムゲート・ボトムコンタクト構造である (Fig. 4 (c))。ゲート・ソース・ドレイン電極は Ag ナノ粒子インクをインクジェット印刷することで形成した。絶縁膜・保護膜としてパリレンを CVD プロセスにより成膜した。半導体層の隔壁バンクとしてフッ素系樹脂溶液を自動ディスペンサ装置により形成した。半導体層は、当社開発の dithieno[2,3-d;2',3'-d']benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene

(DTBDT) という低分子半導体 (開発コード: TS5)^[8]と市販品の 1,4,8,11-tetramethyl-6,13-triethylsilyl ethynyl pentacene (TMTES-p)^[9]を使用し、自動ディスペンサ装置により半導体層を形成した。Fig. 4 (d) にインバータの等価回路図を示す。本回路の 1 段目はデプレッション型インバータであり、ノーマリーオン型素子 (閾値電圧 $< 0 \text{ V}$) とノーマリーオフ型素子 (閾値電圧 $> 0 \text{ V}$) で構成することが望ましい^[10]。そのため、TS5 と TMTES-p の双方の有機半導体を用いた。2 段目はドレイン接地型のバッファ回路であり、出力インピーダンスを低減するためにノーマリーオン型素子の TMTES-p 素子で構成した。

3. 結 果

[1] フィルムイオンセンサの応答特性

本研究において、汗中に含まれる最も重要なバイオマーカーの 1 つと考えられる Na^+ ^[11]を検出対象として評価した。 Na^+ に対する応答性の評価は、ピーカー

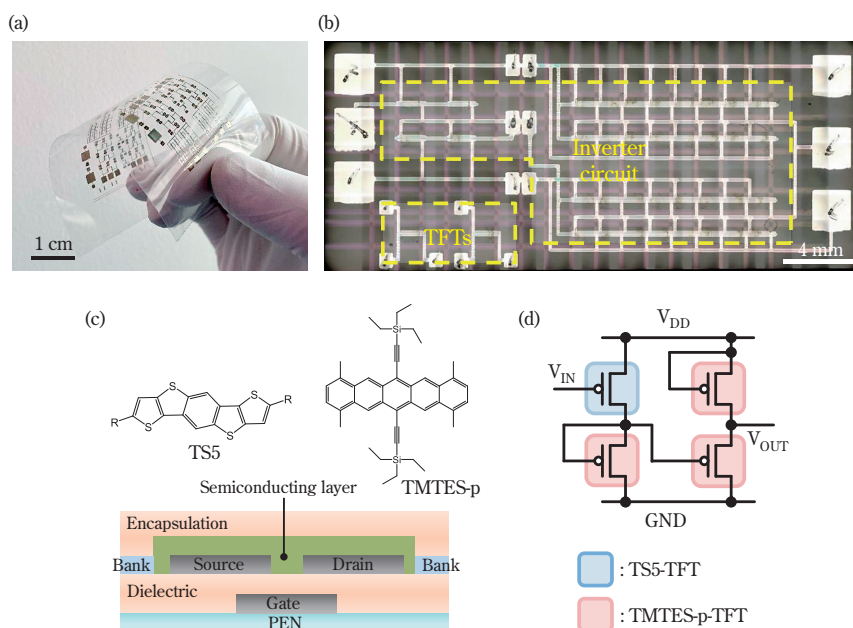


Fig. 4 Schematic structure and diagram of the printed organic TFTs and circuits.

中の NaCl 水溶液に参照極と作用極を浸漬し、2 極間の電位差を測定することで行った (Fig. 5 (a))。電位ドリフト低減のため、イオンセンサを 50 mM の NaCl 水溶液に 30 分以上浸漬した後、測定を実施した。Na⁺ に対する応答を Fig. 5 (b) に示す。ビーカー中の NaCl 濃度を 1mM、10mM、100mM と段階的に変化させたとき、NaCl 濃度変化に応じて 2 極間電位差も段階的に変化した。この電位差 E は次のネルンスト式に従って変化する。

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{F} \right) \ln a_{\text{Na}^+} \quad \dots(1)$$

E_0 は標準電極電位、 R は気体定数、 T は温度、 F はファラデー定数、 a_{Na^+} はナトリウムイオンの活量である。検量線 (Fig. 5 (c)) はネルンスト式に従った線型性を示し、感度は $62 \pm 2 \text{ mV/dec}$ 、1 mM における電位は $122 \pm 12 \text{ mV}$ であり ($N = 10$)、他の報告と比較して相違ない値を観測した^[1, 7]。50 mM の NaCl に 8 時間浸漬したときの電位ドリフトは 1.0 mV/h 以下であり、高い電位安定性を示した。

[2] 有機 TFT 増幅回路の電気特性

作製した有機 TFT の典型的な特性例を Fig. 6 (a) に示す。3V 駆動における TS5 素子の移動度は $0.5 \pm 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、閾値電圧 (V_{TH}) は $-0.17 \pm 0.04 \text{ V}$ であった。一方、TMTES-p 素子の移動度は、 $1.9 \pm 0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 V_{TH} は $0.40 \pm 0.19 \text{ V}$ を観測した。インバータの特性を Fig. 6 (b) に示す。最大増幅率は 50 倍であった。このインバータに抵抗素子を接続し、増幅率を 4 倍に制御可能であった (Fig. 6 (c))。出力インピーダンスは $20 \text{ k}\Omega$ 程度であり、無線通信モジュールの入力インピーダンス値におおよそ等しい $150 \text{ k}\Omega$ の抵抗素子を接続したときの出力電圧 (V_{OUT}) の低下量は 0.7 V 程度であった。

[3] イオンセンサと有機 TFT 増幅回路の接続テスト

イオンセンサと有機 TFT 増幅回路を接続し、本イオンセンシングシステムの動作確認を行った。測定系の等価回路図を Fig. 7 (a) に示す。電力供給 (3 V) および波形表示には電気測定機器を使用し、遮光下で実施した。有機 TFT 増幅回路 (AMP) の出力端子

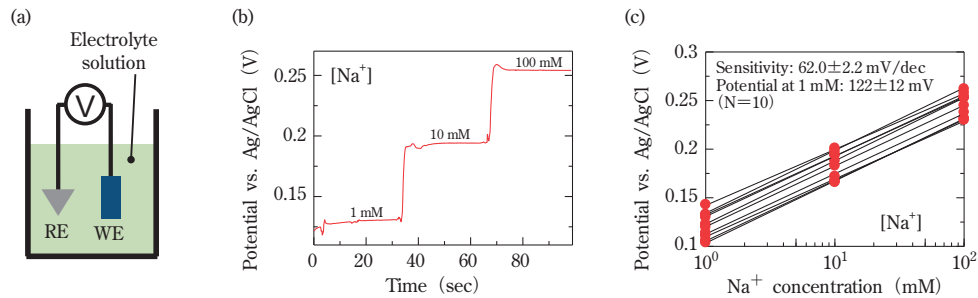


Fig. 5 Output response of the printed Na⁺ sensors.

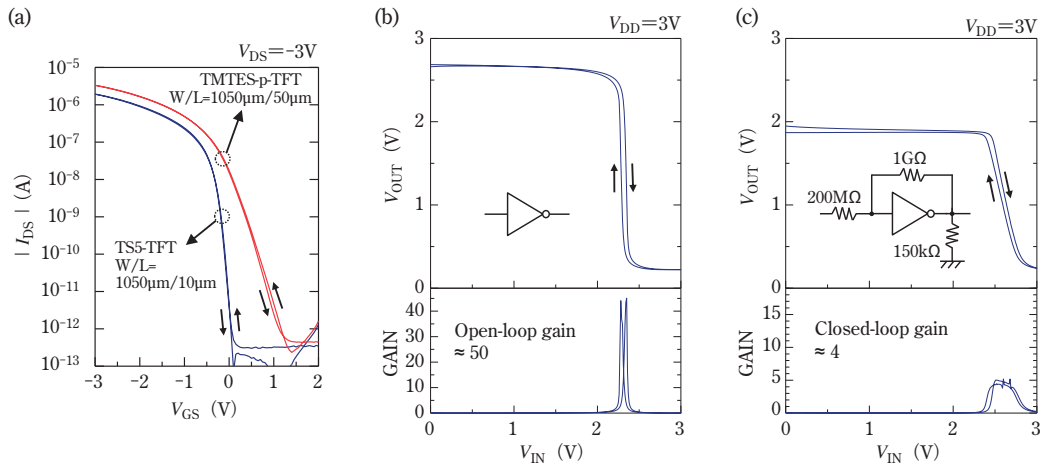


Fig. 6 Electrical performances of printed organic TFTs and circuit.

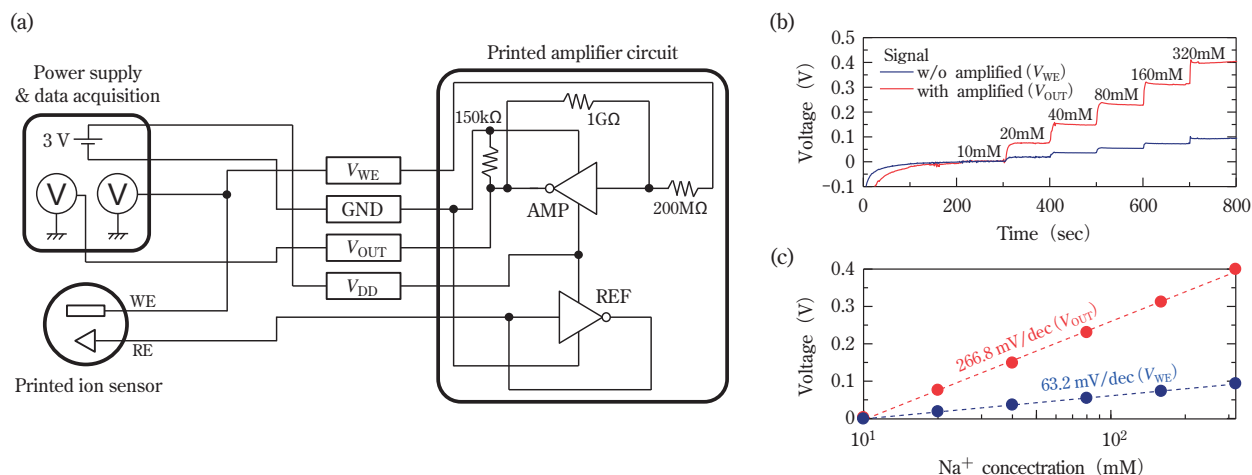


Fig. 7 Demonstration of the ion sensing system including printed electronics.

に $150\text{k}\Omega$ の抵抗素子を接続することで、無機通信モジュールを接続した場合とインピーダンス的に等価条件とした。ピーカー中の電解質水溶液の濃度範囲は、汗中に含まれる Na^+ 濃度範囲 ($10\text{--}200\text{mM}$)^[11] をカバーする $10\text{--}320\text{mM}$ とした。

増幅の有無による信号の比較を Fig. 7 (b) に示す。 Na^+ 濃度に応じた電位変化を観測した。検量線 (Fig. 7 (c)) は線型を示しており、増幅なしの信号 (V_{WE}) は 63.2 mV/dec であったのに対し、増幅ありの信号 (V_{OUT}) は 266.8 mV/dec であり、フィルムイオンセンサの微弱な電気信号を有機 TFT 増幅回路で 4 倍以上に増幅できた。以上より、我々が考案した汗センシングシステムの動作が実証された。

4. まとめ

汗中に含まれるイオンを検出するための汗センシングシステムをプリントドエレクトロニクス技術に基づいて構築した。無線通信モジュールを接続した場合と電氣的に等価条件において、フィルムイオンセンサと有機 TFT 増幅回路の動作を実証した。本フィルムイオンセンサおよび有機 TFT 増幅を、小型無線通信モジュール、シートバッテリーと一体化することにより、従来のシリコンエレクトロニクスに対してより薄く柔軟なパッチ型のウェアラブル汗センサの実現が見込め、夏季の建設現場・プラント等における労働者の体調管理、労災の発生抑制に役立つと期待される。

5. 参考文献

- [1] W. Gao *et al.* *Nature*, **529**, 509 (2016).
- [2] T. Sekitani *et al.* *Nat. Mater.*, **9**, 1015 (2010).
- [3] K. Fukuda *et al.* *Nat. Comm.*, **4**, 4147 (2014).
- [4] R. Shiwaku *et al.* *Sci. Rep.*, **8**, 3922 (2018).
- [5] M. Bariya *et al.* *ACS Nano*, **12**, 6978 (2018).
- [6] T. Guinovart *et al.* *Analytica Chimica Acta*, **821**, 72 (2014).
- [7] A. M. Zamarayeva *et al.* *APL Mater.*, **8**, 100905 (2020).
- [8] T. Fukuda, S. Hamura and M. Watanabe, SID Display Week 2013
- [9] S. D. Ogier *et al.* *Org. Electron.*, **54**, 40 (2018).
- [10] R. Shiwaku *et al.* *Adv. Electron. Mater.*, **3**, 160057 (2017).
- [11] Z. Sonner *et al.* *Biomechanics*, **9**, 031301 (2015).

