

明 細 書

発明の名称： 薄膜

技術分野

[0001] この発明は、薄膜に関し、例えば、機能部材や電子機能部材として利用可能な薄膜に関する。

背景技術

[0002] 近年、フレキシブルエレクトロニクスは、素材の軟らかさから様々な応用用途を有し、高い注目を集めている。中でも、世界的な社会の高齢化に伴い、ヘルスケア分野への関心が高まっている。例えば、人体の表面や体内への装着により、細胞や組織から直接生体情報を得る手段として注目を集めている。

[0003] 一般に、フレキシブルエレクトロニクスは、フレキシブルな基材上にエレクトロニクスデバイスを形成することで作製される。肌に貼って、生体情報を取得する場合、肌は体の動きなどにより伸縮を繰り返すため、上記フレキシブルな基板には高い靱性が求められる。一方、靱性を高める目的で基板を厚くすると、装着時の違和感が増大してしまうとともに、基板の通気性が減少するため、肌への炎症が起きやすくなるという欠点を有する。また、皮膚に装着する場合には、肌に密着させるための接着層が必要になるが、用いる接着層に含まれる成分により、皮膚に炎症が生じてしまう不具合が生じる場合が多い。

[0004] このような問題を解決するために、エレクトロスピンニング法で、水溶性のポリビニルアルコール（PVA）からなるナノファイバーの繊維網を形成し、その上に金を蒸着して電極層を形成することで、ガスや水分の透過性が十分高い電子機能部材が提案されている（例えば、非特許文献1参照）。

[0005] また、エレクトロスピンニング法で、ポリウレタンからなるナノファイバー繊維網を形成し、形成した繊維網表面にディップコーティング法により薄いPDMS層を作成し、その上に金を蒸着する事で、伸縮耐久性の高い電極が

提案されている（例えば、特許文献1参照）。

[0006] また、皮膚との親和性と密着性が高い材料であるPDMSを1 μ m以下の膜厚に形成し、生体に密着する柔らかい基材として用いる取り組みもなされている（例えば、非特許文献2参照）。

[0007] また、これら生体に密着する柔らかい基材は、生体情報を取得するのに用いられるフレキシブルエレクトロニクスに限らず、美容や皮膚表面付近の治療、創傷部位の保護などへの利用も考えられる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開WO2020/204171

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Akihito Miyamoto et. al., Nature Nanotechnology 12, 907 (2017)

非特許文献2：Yamagishi, Kento, et al. "Tissue-adhesive wirelessly powered optoelectronic device for metronomic photodynamic cancer therapy." Nature biomedical engineering 3.1 (2019): 27-36.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 生体に密着させて用いられる基材は、皮膚へ装着する際の靱性が高く、また通気性が高いことが望まれる。しかしながら、従来の、機能部材や電子機能部材などには、靱性や通気性の面で改良の余地がある。

[0011] この発明は、上述の点に鑑みてなされたものであり、この発明の目的は、皮膚へ装着する際の靱性が高く、また通気性が高い、機能部材や電子機能部材として利用可能な薄膜を提供することにある。また、別の目的として、電気機能部材基板や電子機能部材としてだけでなく、皮膚への密着性と通気性、靱性に優れた美容や医療用途の機能部材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 上述した目的を達成するため、この発明の薄膜は、繊維網を構成する網状に形成された繊維と、繊維の表面および繊維間の空隙に形成されている被覆膜を備えて構成される。この発明の薄膜の好適な実施形態によれば、繊維は、エレクトロスピニング法により形成される。ここで、繊維が、ポリウレタン、ポリビニルアルコール（PVA）誘導体及びポリフッ化ビニリデン（PVDF）のいずれか1つを材料として形成され、被覆膜が、ポリジメチルシロキサン（PDMS）を材料として形成されていてもよい。さらに、被覆膜上の全部又は一部に形成された導電膜を備えることもできる。

[0013] また、この発明の薄膜の他の好適な実施形態によれば、繊維の占有率が、5～50%であり、被覆膜の占有率が、50%～100%であり、より好適には、繊維の占有率が、10～30%である。

発明の効果

[0014] この発明の、機能部材や電子機能部材として利用可能な薄膜は、皮膚へ装着する際の靱性が高く、通気性が高い。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]この発明の第1実施形態である機能部材を説明するための模式図である。

[図2]この発明の第2実施形態である電子機能部材を説明するための模式図である。

[図3]この発明の第2実施形態である電子機能部材の、導電膜の電子顕微鏡写真である。

[図4]この発明の第1実施形態である機能部材、及び、この発明の第2実施形態である電子機能部材の水蒸気透過性を示す図である。

[図5]電子機能部材を腕に装着した際の耐水性の評価結果を示す写真である。

[図6]電子機能部材を電極として、手首及び足首の2箇所に装着して計測した心電図の結果を示す図である。

[図7]比較例の耐水性の評価結果を示す写真である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、図を参照してこの発明の実施形態について説明するが、各構成要素の形状、大きさ及び配置関係については、この発明が理解できる程度に概略的に示したものに過ぎない。また、以下、この発明の好適な構成例につき説明するが、各構成要素の材質及び数値的条件などは、単なる好適例にすぎない。従って、この発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、この発明の構成の範囲を逸脱せずにこの発明の効果を達成できる多くの変更又は変形を行うことができる。

[0017] (機能部材)

図1を参照して、この発明の薄膜の第1実施形態として、機能部材を説明する。図1はこの発明の第1実施形態である機能部材を説明するための模式図である。図1(A)は機能部材の模式的な上面図、図1(B)は、図1(A)のX-X'で切断した機能部材の模式的な断面図である。

[0018] 機能部材10は、網状に設けられている繊維20と、繊維20の表面及び繊維網の隙間を被覆する被覆膜30とを備えて構成される。被覆膜30は図1(B)で示す様に、繊維20の表面、及び繊維20間の空隙を埋める形で連続膜として存在する。

[0019] 繊維20を構成する芯材料として、ポリウレタンが用いられる。この場合、繊維網10は、13重量%のポリウレタン溶液を用いたエレクトロスピニング法で形成される。このポリウレタン溶液の溶媒として、例えば、N, N-dimethylformamideとmethyl ethyl ketoneの7:3混合溶液が用いられる。また、繊維網10の形成にあたり、エレクトロスピニング法の条件は、20分のスピニング時間、25kVの印加電圧、及び、1ml/hourの吐出レートとすることができる。エレクトロスピニング法を実施した後、1分間の紫外線(UV)オゾン処理を施し、繊維網10が得られる。

[0020] なお、繊維20、この例では、ポリウレタンファイバーの直径は、100nm~1μmの範囲内であることが好ましく、200nm~700nmの範囲内であることがより好ましい。この場合、ポリウレタンファイバーは、い

わゆる、ナノファイバーである。また、ポリウレタンのヤング率は、100 MPa～700 MPaであり、比較的ヤング率が高い。

[0021] ここでは、芯材料としてポリウレタンを用いる例を説明したが、これに限定されない。芯材料として、エレクトロスピンニング法によりナノファイバーの繊維網を形成できるものであればよい。ヤング率が非常に低い材料では、ナノファイバーの繊維網を作成しにくいためである。芯材料として、ポリウレタンの他に、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）誘導体、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などを用いることができる。

[0022] 被覆膜30を構成する被覆材料として、シリコーン樹脂、例えば、ポリジメチルシロキサン（PDMS）が用いられる。この場合、被覆膜30は、繊維に対してPDMS溶液を用いたディップコーティングを施すことにより形成される。このPDMS溶液は、PDMS前駆体（プリカーサー）を、ヘキサン（hexane）で溶解させて得られる。PDMSプリカーサーとヘキサンの重量比は、例えば1：30である。

[0023] 被覆膜30の膜厚は、30 nm～300 nmの範囲内であることが好ましく、50 nm～150 nmの範囲内であることがより好ましい。また、PDMSのヤング率は、一般的には4 MPa～40 MPaであり、比較的ヤング率が低い。

[0024] ここでは、被覆材料として、PDMSを用いる例を説明したが、これに限定されない。被覆材料としては、ヤング率が低い材料が好ましい。被覆材料として、PDMSの他に、例えば、エチレン酢酸ビニル（EVA）樹脂などを用いることができる。

[0025] （電子機能部材）

図2を参照して、この発明の薄膜の第2実施形態として、電子機能部材を説明する。図2は、この発明の第2実施形態である電子機能部材を説明するための模式図である。図2（A）は電子機能部材の模式的な上面図、図2（B）は、図2（A）のX-X'で切断した電子機能部材の模式的な断面図である。

[0026] 電子機能部材は、上述したこの発明の第1実施形態である機能部材の、表面全面又は表面の一部に導電膜40を形成した構成を有する。導電膜40を構成する導電部材として、金(Au)が用いられる。この場合、機能部材上にAuを真空蒸着することにより導電膜40が形成される。

[0027] 導電膜40の膜厚は、30nm～300nmの範囲内であることが好ましく、50nm～150nmであることがより好ましい。

[0028] 図3は、この発明の第2実施形態である電子機能部材の、導電膜の電子顕微鏡写真である。図3に示す様に、導電膜の所々に亀裂(写真の黒い領域)が生じており、Auの存在しない領域が存在する。亀裂の存在が電子機能部材の水蒸気透過性に大きく関わるが、これについては後述する。

[0029] ここでは導電膜40を構成する導電部材としてAuを用いる例を説明したが、これに限定されない。導電部材としては、Auの他に、銀(Ag)、チタン(Ti)、白金(Pt)などを用いることができる。また、導電膜の形成方法は真空蒸着に限定されない。導電膜の形成方法としてスパッタリング法や上記導電部材の分散液を用いたスピコート、スリットコート、又は、スクリーン印刷を用いることができる。

[0030] (機能部材の靱性の評価)

この発明の第1実施形態である機能部材の靱性の評価を説明する。表1は、実施例として機能部材と、比較例として厚みが720nmのPDMSフィルムの靱性の評価結果を示す表である。

[0031] [表1]

評価サンプル	靱性(J/m ³)
実施例(機能部材)	3.4
比較例(PDMSフィルム)	0.6

[0032] この評価で用いた実施例の機能部材では、繊維網20としてはポリウレタンを用い密度は0.36mg/cm²とした。また被腹膜30の膜厚は95nmとした。

[0033] 比較例として用いた膜厚 720 nm の PDMS フィルムは以下の方法で作製した。まず、ガラス基板上に、剥離層としてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) をコーティングし、その上に、10 wt % の PVA 水溶液を塗布乾燥させ、PVA 薄膜を形成した。その後、PVA 薄膜上にヘキサンに溶解させた 6 wt % の PDMS をスピコートし乾燥させた。その後、ガラス基板から PDMS フィルム / PVA 層を剥離し、その後、PVA 層を水に溶解させ除去することにより膜厚 720 nm の PDMS フィルムを作製した。720 nm の膜厚はヘキサンに溶解させた 6 wt % の PDMS をスピコートして作製する際のスピナーの回転数を制御する事で実施した。

[0034] 靱性の評価は島津製作所製 AG-X を用いて行われた。表 1 に示すように、機能部材の靱性は $3.4 \text{ J} / \text{m}^3$ であった。一方で比較例として用いた膜厚 720 nm の PDMS フィルムの靱性は $0.6 \text{ J} / \text{cm}^3$ であった。

[0035] このように、膜厚 95 nm の被覆膜を備えて構成される機能部材の靱性は、膜厚 720 nm の PDMS フィルムの 5 倍以上の値になった。

[0036] この結果は、機能部材は PDMS 膜を補強する形でポリウレタン繊維網が存在するのに対し、比較例として用いた膜厚 720 nm の PDMS フィルムでは PDMS の材質そのもので靱性が決定される事に起因する。このように、この発明の薄膜は、ポリウレタン繊維網を備えることにより、より薄い膜厚で、より高い靱性が得られる。

[0037] (水蒸気透過率の評価)

図 4 を参照して、この発明の第 1 実施形態である機能部材、及び、この発明の第 2 実施形態である機能部材の水蒸気透過性の評価を説明する。図 4 は、この発明の第 1 実施形態である機能部材、及び、この発明の第 2 実施形態である電子機能部材の水蒸気透過性を示す図である。

[0038] 水蒸気透過性の評価は、ガラス瓶に水を入れ、ガラス瓶の上部を開放にした場合の水の減少量に対して、機能部材及び電子機能部材、並びに、比較例として用いた膜厚 $1 \mu\text{m}$ の PDMS フィルム及び膜厚 1.4 mm の PDMS フィルムによりガラス瓶の上部を密閉した場合の水の減少量を比較して評価

を行った。ガラス瓶に入れた水は水蒸気として瓶の口から蒸発するため、水の減少量が多いほど水蒸気透過性が高い事を意味する。図4では、横軸に経過日数（単位：日）をとって示し、縦軸に水の減少量（単位：g）を撮って示している。

[0039] ○印と実線でプロットした値（Open）がガラス瓶の上部を開放にした場合の水の減少量、□印と実線でプロットした値（Nanofilm）がガラス瓶の上部を機能部材を用いて密閉した場合の水の減少量、◇印と実線でプロットした値（Nanofilm electrode）がガラス瓶の上部を電子機能部材を用いて密閉した場合の水の減少量、△印と破線でプロットした値（Thin PDMS）がガラス瓶の上部を膜厚1 μm のPDMSを用いて密閉した場合の水の減少量、○印と破線でプロットした値（Thick PDMS）がガラス瓶の上部を膜厚1.4 mmのPDMSを用いて密閉した場合の水の減少量を示す。

[0040] 機能部材の構成は、上述の靱性を評価した機能部材と同じである。また、電子機能部材は、上述の靱性を評価した機能部材上に真空蒸着で70 nmの厚みでAuを蒸着して構成されている。膜厚1 μm のPDMSは、上述の靱性の評価で用いたPDMS膜は靱性を評価した際に比較例と同じ方法で作製し、1 μm の膜厚はヘキサンの溶解させた6 wt %のPDMSをスピコートして作成する際の回転数を制御する事で得た。また、膜厚1.4 mmのPDMSは市販のPDMSフィルムを用いた。

[0041] 図4の結果から判るように、機能部材および電子機能部材はガラス瓶の上部を開放した場合と類似の水の減少量を示しており、水蒸気透過性が高い事が判る。機能部材の水蒸気透過性が高いのは、PDMS膜が95 nmと非常に薄いためと考えられる。Auを蒸着した電子機能部材でも水蒸気透過性が高い理由は、先に図3に示した様に、蒸着したAuの一部に亀裂が入っており、亀裂の部分から水蒸気が拡散するためと考えられる。

[0042] 一方、膜厚1 μm のPDMSは、機能部材よりPDMSの膜厚が1桁程度厚いため、水蒸気透過性が低い値を示した。また、膜厚1.4 mmのPDMS

Sは、電子機能部材基板よりPDMSの膜厚が4桁以上厚いため、水蒸気透過性がほとんど無い事が判る。

[0043] (機能部材、電子機能部材の密着性の評価)

表2を参照して、機能部材、および電子機能部材の皮膚への密着性の評価を説明する。表2は、機能部材、電子機能部材、および比較例の密着性の評価結果を示す表である。密着性の評価はビューラックス社製の人口皮膚であるバイオスキムプレート（品番：P001-001）に各サンプルを密着させて実施した。密着力の評価は島津製作所製AG-Xを用いた。

[0044] [表2]

評価サンプル	密着力($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)
実施例1	158
実施例2	62
実施例3	20
比較例1	8.0
比較例2	0

[0045] 実施例1は、上述の水蒸気透過性の評価で用いた機能部材と同じ構成の薄膜を用いた。実施例2及び3は、上述の水蒸気透過性の評価で用いた電子機能部材と同じ構成の薄膜を用いた。実施例2では、電子機能部材のPDMSが露出している面（Auの導電膜が形成されていない面）を人工皮膚に密着させている。また、実施例3では、電子機能部材のAuの導電膜が形成されている面を人工皮膚に密着させている。

[0046] 比較例1は上述の靱性の評価で用いた膜厚720nmのPDMSフィルムを人工皮膚に密着させている。また、比較例2は特許文献1で開示されている、ポリウレタンの繊維網の表面にPDMSをコーティングし、その上にAuを蒸着したナノメッシュ電極を、人工皮膚に密着させている。ポリウレタンの繊維網の密度は0.36mg/cm²、ポリウレタンの表面にコーティングされたPDMSの膜厚は200nm、真空蒸着したAuの膜厚は70nmとした。Auの真空蒸着はポリウレタン繊維網の表面及び裏面の両側から行

った。

- [0047] 実施例1の機能部材を人工皮膚に密着させた場合の密着力が $158 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ と最も大きく、実施例2の電子機能部材のPDMSが露出している面を人工皮膚に密着させた密着力が $62 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ と次に大きく、実施例3の電子機能部材のAuの導電膜が形成されている面を人工皮膚に密着させた密着力が $20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ と三番目に大きい。比較例1の密着力は $8.0 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ であり、比較例2の密着力は $0 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ であった。
- [0048] 実施例1が実施例2より密着力が大きい理由は、実施例2では実施例1の表面に金属薄膜が形成されているため、柔軟性が実施例1よりも小さくなり、人工皮膚への追従性が実施例1より若干であるが劣るためと考えられる。
- [0049] また、実施例2が実施例3より密着力が大きい理由は、実施例2では人工皮膚と接触する面がPDMSであるのに対し、実施例3では人工皮膚と接触する面がAuである事に起因し、PDMSの方がAuよりも人工皮膚に対する界面での密着力が高いためと考えられる。また比較例1に対して、実施例1、実施例2及び実施例3が、いずれも密着力が高いのは、実施例1、実施例2及び実施例3のPDMS被覆膜の膜厚が比較例1のPDMSの膜厚に比べて一桁程度薄いため、人工皮膚の微細な凹凸に対して、機能部材および電子機能部材が追従して接触しているためと考えられる。また、特許文献1に記載されたナノメッシュ電極の密着力が無いのは、ナノメッシュ電極が人工皮膚と接触する面積が少ない事に加えて蒸着されたAuの人工皮膚に対する密着力が乏しいためと考える。なお、シート状のデバイスを皮膚に貼る場合、シートの周辺部分に剥がす力が加わり易いのは周知の事実である。また表2から明らかなように、皮膚への密着力は実施例1で示された機能部材が最も高い。このことから、実施例2や実施例3で示した電極が形成されている電気機能部材を皮膚に貼る際に、図2(A)で図示されている様に、周辺部には電極領域を設けない構成にする事により、皮膚からはがれにくくなる事は明らかである。すなわち、被覆膜上の全部に導電膜が形成されていなくてもよく、被覆膜上の一部の領域に導電膜が形成されている構成もこの発明に含

まれる。

[0050] 表3は実施例3の構成及び皮膚への密着方法において、繊維網の隙間の一部が空隙として存在する被覆膜を形成し、その上にAuを蒸着し、Auの蒸着された面を皮膚に貼った場合の密着性の評価結果である。

[0051] [表3]

評価サンプル	被覆膜占有率(%)	密着力($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)
サンプル1	100	20
サンプル2	80	15
サンプル3	50	11
サンプル4	30	5

[0052] サンプル1は、表2に示す実施例3と同じサンプルであり、サンプル2～4は被覆膜の機能部材に対する占有率（被覆率）が異なるサンプルの密着力の評価結果となる。被覆率が高くなればなるほど密着力は高くなるが、被覆率が50%においても、 $11\mu\text{J}/\text{cm}^2$ となり表2の比較例に比べて密着力が高い結果が得られた。従って、被覆膜は占有率が100%の連続膜として形成されていなくてもよい。なお、被覆膜が連続膜でない場合、比較例よりも優れた密着力を示すためには、被覆率は50%以上であることが好ましい。なお、被覆率の制御は被覆膜を形成する際のPDMSプリカーサーとヘキサンの重量比を調整して実施した。

[0053] ここで、被覆膜の占有率である被覆率は、単位面積当たりの、被覆膜が占める面積の割合である。上述の通り、被覆率は、50%～100%であることが好ましい。このとき、繊維の占有率は、5%～50%であることが好ましく、また、被覆率より小さい値となる。なお、繊維の占有率が低い場合には、靱性が低下する恐れがあるため、より好ましくは、繊維の占有率は、10%～30%である。

[0054] （電子機能部材の耐水性の評価）

図5及び図6を参照して電子機能部材の耐水性の評価結果を説明する。図

5は、電子機能部材を腕に装着した際の耐水性の評価結果を示す写真である。また、図6は、この電子機能部材を電極として、手首及び足首の2箇所に装着して計測した心電図の結果を示す図である。この評価で用いた電子機能部材は表2の密着力評価で用いた実施例3と同じ構成のものをを用いた。

[0055] 図5は、腕に装着した電子機能部材の7日間の変化を示すが、毎日シャワーを浴びても皮膚への密着性に変化が無い事が判った。また、図6に示されるように、7日間にわたり安定して心電図が計測できたことから、電子機能部材の電極として機能している事が確認できた。

[0056] また、使用後の皮膚の状態に変化はなく、この電子機能部材の装着による皮膚感作性がないことも確かめられた。

[0057] なお、電気機能部材の導電膜が形成されている面を皮膚に密着して電極として用いる場合、フィルム上に形成した導電膜を、この導電膜が電気機能部材の導電膜と接触する構成で皮膚と電気機能部材の間に挟み込み、電気機能部材の外側に電極を取り出す事が出来る。これにより心電測定などにおける外部の測定回路と電氣的に接続する事が可能になる。上記のフィルム上に形成した導電膜としてこの発明の電気機能部材そのものをを用いても良い。

[0058] 図7は、上記密着性の評価の比較例として用いたナノメッシュ電極について、耐水性の評価結果を示す写真である。図7（A）は、比較例のナノメッシュ電極を皮膚に装着した状態を示し、図7（B）は、ナノメッシュ電極に水流を当てた状態を示し、図7（C）は、水流を当てた後のナノメッシュ電極を示している。ここで用いたナノメッシュ電極は皮膚への密着性がないため、予め皮膚表面にPVAの水溶液を塗布し、水溶液が乾燥する前にナノメッシュ電極を貼る事で皮膚と密着させた。ナノメッシュ電極に水流を当てただけで電極の一部剥げることが見られ、耐水性が乏しい事が確認できた。

[0059] なお、皮膚にこの発明の機能部材もしくは電子機能部材を密着させる前に予め皮膚表面を水の噴霧などで湿らせておくことにより、皮膚表面と機能部材もしくは電子機能部材の間に存在する空気層を除去する事が可能になり、皮膚への密着力を高める効果がある事も確認できた。

符号の説明

[0060]	1 0	機能部材
	2 0	繊維
	3 0	被覆膜
	4 0	導電膜

請求の範囲

- [請求項1] 繊維網を構成する網状に形成された繊維と、
前記繊維の表面および繊維間の空隙に形成されている被覆膜を
備える薄膜。
- [請求項2] 前記繊維は、エレクトロスピンング法により形成される
ことを特徴とする請求項1に記載の薄膜。
- [請求項3] 前記繊維が、ポリウレタン、ポリビニルアルコール（PVA）誘導
体及びポリフッ化ビニリデン（PVDF）のいずれか1つを材料とし
て形成され、
前記被覆膜が、ポリジメチルシロキサン（PDMS）を材料として
形成されている
ことを特徴とする請求項1又は2に記載の薄膜。
- [請求項4] さらに、
前記被覆膜上の全部又は一部に形成された導電膜
を備えることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の薄膜
。
- [請求項5] 前記繊維の占有率が、5～50％であり、
前記被覆膜の占有率が、50％～100％である
ことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の薄膜。
- [請求項6] 前記繊維の占有率が、10～30％である
ことを特徴とする請求項5に記載の薄膜。