

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-128176  
(P2019-128176A)

(43) 公開日 令和1年8月1日(2019.8.1)

(51) Int.Cl.

G01K 7/16 (2006.01)

F1

G01K 7/16

テーマコード (参考)

B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2018-8138 (P2018-8138)  
(22) 出願日 平成30年1月22日 (2018.1.22)

(71) 出願人 505127721  
公立大学法人大阪府立大学  
大阪府堺市中央区学園町1番1号  
(74) 代理人 100065248  
弁理士 野河 信太郎  
(74) 代理人 100159385  
弁理士 甲斐 伸二  
(74) 代理人 100163407  
弁理士 金子 裕輔  
(74) 代理人 100166936  
弁理士 稲本 潔  
(72) 発明者 竹井 邦晴  
大阪府堺市中央区学園町1番1号 公立大学  
法人大阪府立大学内

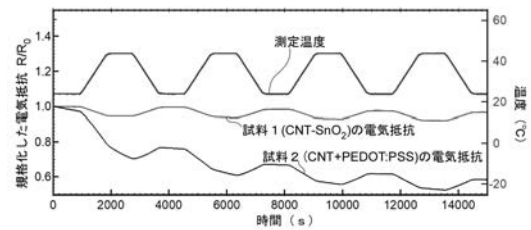
(54) 【発明の名称】 温度センサ及び温度センサの製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、低減された製造コストで製造でき、正確に温度を測定することができる温度センサを提供する。

【解決手段】本発明の温度センサは、抵抗部の電気抵抗の変化を利用する温度センサであって、前記抵抗部は、酸化スズ粒子とカーボンナノチューブの混合体からなることを特徴とする。

【選択図】 図2



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

抵抗部の電気抵抗の変化を利用する温度センサであって、前記抵抗部は、酸化スズ粒子とカーボンナノチューブの混合体からなることを特徴とする温度センサ。

**【請求項 2】**

前記抵抗部に含まれる酸化スズ粒子は、1 nm 以上 500 nm 以下の平均粒径を有し、前記抵抗部に含まれるカーボンナノチューブは、0.5 μm 以上 50 μm 以下の平均長さを有する請求項 1 に記載の温度センサ。

**【請求項 3】**

基板と、カバー部材と、第 1 及び第 2 電極とをさらに備え、前記抵抗部は、前記基板と前記カバー部材との間に挟まれ、第 1 及び第 2 電極は、前記抵抗部の電気抵抗を測定できるように前記抵抗部に接続される請求項 1 又は 2 に記載の温度センサ。

**【請求項 4】**

前記基板及び前記カバー部材は不通気性を有し、前記抵抗部は、前記基板と前記カバー部材との間に密閉されている請求項 3 に記載の温度センサ。

**【請求項 5】**

第 1 及び第 2 電極が形成された基板の上に、酸化スズ粒子とカーボンナノチューブと含む分散液又はペーストを塗布又は印刷する工程を含む温度センサの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、温度センサ及び温度センサの製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

温度センサを有するフレキシブル基板を生体に取り付けて生体情報を計測する生体情報計測装置が知られている（例えば、特許文献 1、2 参照）。生体情報計測装置を用いると、生体情報をモニタリングすることができ、体調管理、病気の早期発見、患者の病状管理、などが可能になる。これらの装置では通常、熱電対や半導体センサが温度センサとして搭載されている。

また、カーボンナノチューブの集合体を用いた抵抗型温度センサが知られている（例えば、特許文献 3 参照）。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開平 08 - 154903 号公報

【特許文献 2】特開 2014 - 217707 号公報

【特許文献 3】特開 2012 - 122864 号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

フレキシブル基板に搭載する従来の温度センサは製造コストが大きい。

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、低減された製造コストで製造でき、正確に温度を測定することができる温度センサを提供する。

**【課題を解決するための手段】****【0005】**

本発明は、抵抗部の電気抵抗の変化を利用する温度センサであって、前記抵抗部は、酸化スズ粒子とカーボンナノチューブの混合体からなることを特徴とする温度センサを提供

10

20

30

40

50

する。

【発明の効果】

【0006】

本発明の温度センサに含まれる抵抗部は塗布法や印刷法により形成できる。このため、温度センサの製造コストを低減することができる。

本発明の温度センサは優れた温度感度及び高い安定度を有するため、正確な温度測定が可能である。このことは、本発明者が行った実験により実証された。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】(a)～(c)はそれぞれ本発明の一実施形態の温度センサの概略断面図である

10

【図2】電気抵抗測定実験の測定結果を示すグラフである。

【図3】電気抵抗測定実験の測定結果を示すグラフである。

【図4】電気抵抗測定実験の測定結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明の温度センサは、抵抗部の電気抵抗の変化を利用する温度センサであって、前記抵抗部は、酸化スズ粒子とカーボンナノチューブの混合体からなることを特徴とする。

【0009】

本発明の温度センサの抵抗部に含まれる酸化スズ粒子は、1nm以上500nm以下の平均粒径を有することが好ましく、抵抗部に含まれるカーボンナノチューブは、0.5μm以上50μm以下の平均長さを有することが好ましい。このことにより、温度センサが優れた温度感度と高い安定度を有することができる。

20

本発明の温度センサは、基板と、カバー部材と、第1及び第2電極とを備えることが好ましく、前記抵抗部は、前記基板と前記カバー部材との間に挟まれることが好ましく、第1及び第2電極は、前記抵抗部の電気抵抗を測定できるように前記抵抗部に接続されることが好ましい。温度センサがこのような構成を有することにより、抵抗部の電気抵抗を容易に測定できる。また、温度センサを薄くすることができる。さらに、温度センサの製造コストを低減することができる。

【0010】

30

前記基板及び前記カバー部材は不透气性を有することが好ましく、前記抵抗部は基板とカバー部材との間に密閉されていることが好ましい。このことにより、水などが抵抗部に吸着することを抑制することができ、抵抗部の電気抵抗を安定化することができる。

また、本発明は、第1及び第2電極が形成された基板上に、酸化スズ粒子とカーボンナノチューブとを含む分散液又はペーストを塗布又は印刷する工程を含む温度センサの製造方法も提供する。

【0011】

以下、図面を用いて本発明の一実施形態を説明する。図面や以下の記述中で示す構成は、例示であって、本発明の範囲は、図面や以下の記述中で示すものに限定されない。

【0012】

40

図1(a)～(c)はそれぞれ本実施形態の温度センサの概略断面図である。

本実施形態の温度センサ20は、抵抗部2の電気抵抗の変化を利用する温度センサであって、抵抗部2は、酸化スズ粒子とカーボンナノチューブの混合体からなることを特徴とする。

【0013】

抵抗部の電気抵抗の変化を利用する温度センサにおいて抵抗部の材料には、(1)測定温度域において抵抗部が高い温度感度を有すること(温度の変化に応じて抵抗部の電気抵抗が変化すること)、(2)抵抗部の電気抵抗値が測定回路によって測定可能な範囲内にあること、(3)測定温度域において抵抗部の電気抵抗が安定していることが求められる。

50

## 【0014】

本実施形態の温度センサ20に含まれる抵抗部2は、酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )粒子とカーボンナノチューブの混合体である。この抵抗部2は、上記の3つの条件を満たす特性を有している。このことは本発明者が行った実験により実証された。このため、温度センサ20は、正確な温度測定が可能である。

温度センサ20の測定温度域は、例えば0以上60以下の温度範囲に含まれる温度範囲とすることができる。

抵抗部2を構成する酸化スズ粒子とカーボンナノチューブの混合体は、酸化スズ粒子の表面とカーボンナノチューブの表面とが直接接触するように設けることができる。このことにより、酸化スズ粒子とカーボンナノチューブとを電氣的に相互作用させることができ、抵抗部2の温度感度を高くすることができる。

抵抗部2を構成する混合体は、酸化スズ粒子、カーボンナノチューブ及び不可避不純物だけから構成されてもよい。不可避不純物は、例えばカーボンナノチューブ合成時に不純物として生成する炭素物質(アモルファスカーボン、カーボンブラックなど)、カーボンナノチューブの合成時に用いた触媒の微粒子などである。

また、この混合体は、抵抗部2の形成時に利用する分散剤(界面活性剤)などの残留不純物を含んでもよい。

## 【0015】

抵抗部2に含まれるカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)であってもよく、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)であってもよいが、単層カーボンナノチューブであることが好ましい。抵抗部2に含まれるカーボンナノチューブの平均長さは、0.5 $\mu\text{m}$ 以上50 $\mu\text{m}$ 以下とすることができる。

抵抗部2に含まれる酸化スズ粒子は、1nm以上500nm以下の平均粒径を有することが好ましく、5nm以上100nm以下の平均粒径を有することがさらに好ましい。

抵抗部2を構成する混合体に含まれるカーボンナノチューブと酸化スズ粒子の重量比は例えば、1:100~1:2000とすることができる。つまり、混合体は、混合体に含まれるカーボンナノチューブの総重量の100~2000倍の重量の酸化スズ粒子を含むことができる。

## 【0016】

抵抗部2は、基板3上に形成された薄膜又は厚膜であってもよい。また、抵抗部2は、塗布法又は印刷法により形成された膜であってもよい。例えば、酸化スズ粒子とカーボンナノチューブの分散液を調製し、この分散液を第1電極8及び第2電極9が設けられた基板3上に塗布し塗布膜を乾燥させることにより抵抗部2を形成することができる。また、この塗布及び乾燥を複数回繰り返すことにより所望の厚さの抵抗部2を形成することができる。分散液は、分散剤(界面活性剤)を含んでもよい。このことにより、液体中に酸化スズ粒子及びカーボンナノチューブを均一に分散させることができ、酸化スズ粒子とカーボンナノチューブが均質に混合した抵抗部2を形成することができる。また、分散液の溶媒は、例えば水である。なお、分散剤は、乾燥させた塗布膜を洗浄することにより除去することが可能である。

抵抗部2の厚さは、例えば、0.01 $\mu\text{m}$ 以上1mm以下とすることができる。

## 【0017】

基板3は、フレキシブル基板であってもよい。このことにより、皮膚上、曲面上などに基板3を取り付けることができる。基板3は、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンナフタレート(PEN)フィルムなどである。また、基板3は、金属層が高分子フィルムで挟まれたラミネートフィルムであってもよい。このことにより、基板3が高いガスバリア性を有することができ、水などが抵抗部2に吸着し抵抗部2の電気抵抗に影響を与えることを抑制することができる。また、基板3の熱伝導率を向上させることができ、温度センサ20の温度感度を向上させることができる。ラミネートフィルムの金属層は、金属箔であってもよく、蒸着金属膜であってもよい。

また、基板 3 は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下の厚さを有することができる。また、基板 3 は不通気性を有することができる。

#### 【0018】

温度センサ 20 は、抵抗部 2 の電気抵抗を測定できるように抵抗部 2 と接続する第 1 電極 8 及び第 2 電極 9 を有することができる。第 1 電極 8 及び第 2 電極 9 は、基板 3 と抵抗部 2 との間に設けられてもよく、抵抗部 2 とカバー部材 6 との間に設けられてもよい。また、抵抗部 2 は、第 1 電極 8 上、第 2 電極 9 上及び第 1 電極 8 と第 2 電極 9 との間に設けられてもよい。

第 1 電極 8 及び第 2 電極 9 は、2 端子測定法で抵抗部 2 の電気抵抗を測定するように設けられてもよく、4 端子測定法で抵抗部 2 の電気抵抗を測定するように設けられてもよい。例えば、温度センサ 20 に含まれる第 1 電極 8 及び第 2 電極 9 が図 1 ( a )、( c ) のような構造を有することにより、2 端子測定法により抵抗部 2 の電気抵抗を測定することができる。例えば、第 1 電極 8 と第 2 電極 9 との間に電流を流したときの電流値及び電圧値から抵抗部 2 の電気抵抗値を算出することができる。

#### 【0019】

温度センサ 20 に含まれる第 1 電極 8 及び第 2 電極 9 が図 1 ( b ) のような構造を有することにより、4 端子測定法により抵抗部 2 の電気抵抗を測定することができる。この場合、温度センサ 20 は抵抗部 2 に電流を流すための第 3 電極 10、第 4 電極 11 を備える。例えば、第 3 電極 10 と第 4 電極 11 との間に電流を流し、第 1 電極 8 と第 2 電極 9 との間の電圧を測定したときの電流値及び電圧値から抵抗部 2 の電気抵抗値を算出することができる。

抵抗部 2 の電気抵抗は、抵抗部 2 にパルス電流を流すことにより測定してもよい。このことにより、抵抗部 2 に電流を流すことにより抵抗部 2 が発熱することを抑制することができる。また、温度センサ 20 の消費電力を低減することができる。

第 1 ~ 第 4 電極は、例えば銀電極、金電極などである。第 1 ~ 第 4 電極は、印刷法などにより基板 3 上又は抵抗部 2 上に形成されたものであってもよい。

また、第 1 電極 8 と第 2 電極 9 との間隔は、 $0.05\ \text{mm}$ 以上 $2\ \text{cm}$ 以下とすることができる。

#### 【0020】

温度センサ 20 は、抵抗部 2 を覆うカバー部材 6 を備えることができる。また、基板 3 とカバー部材 6 は、その間に抵抗部 2 を密閉するように設けることができる。このことにより、水などが抵抗部 2 に吸着することを抑制することができ、抵抗部 2 の電気抵抗を安定化することができる。カバー部材 6 は、不通気性を有してもよい。

カバー部材 6 は、例えば、図 1 ( a ) ( b ) に示したような保護層 5 であってもよい。保護層 5 は例えばポリマー樹脂層である。ポリマー樹脂層の材料には、ガス透過性の低い材料を用いることができる。

カバー部材 6 は、例えば、図 1 ( c ) の示したような保護フィルム 4 であってもよい。保護フィルム 4 は、例えばポリエチレンテレフタレート ( PET ) フィルム、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンナフタレート ( PEN フィルム ) などである。また、保護フィルム 4 は、金属層が高分子フィルムで挟まれたラミネートフィルムであってもよい。基板 3 と保護フィルム 4 をその間に抵抗部 2 を挟んで貼り合わせることにより、基板 3 と保護フィルム 4 との間に抵抗部 2 を密閉することができる。

#### 【0021】

##### 温度センサの作製

表 1 に示した各抵抗部材料を用いて試料 1 ~ 11 の温度センサを作製した。

まず、抵抗部材料の原料と分散剤と水とを混合して分散液を調製した。分散剤には、硫酸ドデシルナトリウム ( SDS ) を用いた。カーボンナノチューブ ( CNT ) には外径が約  $1.8\ \text{nm}$  で平均長さが  $5\ \mu\text{m}$  以上の単層カーボンナノチューブを用い、 $\text{SnO}_2$  ナノ粒子には平均粒径が  $100\ \text{nm}$  以下のものを用いた。試料 2、3、11 では、水に分散されたポリ ( 3,4-エチレンジオキシチオフェン ) ( PEDOT ) とポリスチレンスルホン酸 ( PSS ) が

10

20

30

40

50

ら成る導電性ポリマー（PEDOT:PSS）を用い、試料 7、8 の I T O ナノ粒子には平均粒径が 1 0 0 n m 以下のものを用い、S i ナノ粒子には平均粒径が 1 0 0 n m 以下のものを用い、T i C N ナノ粒子には平均粒径が 1 5 0 n m 以下のものを用いた。

【 0 0 2 2 】

次に、2 つの銀電極（第 1 電極 8 及び第 2 電極 9）を設けた P E T フィルム（基板 3）を 1 1 0 のホットプレートで加熱した状態で P E T フィルム上に調製した分散液を塗布し、この塗布膜を乾燥させた。この塗布及び乾燥を複数回繰り返して抵抗部 2 を作製した。

次に抵抗部を設けた P E T フィルムを水に浸漬することにより抵抗部を洗浄し、分散剤を除去した。その後、9 0 のオープン中に 1 時間入れることにより乾燥させ温度センサを作製した。なお、カバー部材 6 は設けていない。また、第 1 電極と第 2 電極との間隔は、0 . 6 m m ~ 5 m m とした。

【 0 0 2 3 】

電気抵抗測定実験

作製した試料 1 ~ 1 1 の温度センサを常温付近で温度制御できる環境試験機内に設置し、試験機内の温度を 2 5 ~ 4 5 で変化させたときの抵抗部の電気抵抗を 2 端子測定法で測定した。また、抵抗部の近くに熱電対を配置し、抵抗部の電気抵抗の測定と同時に温度も測定した。

抵抗部の電気抵抗の安定度及び抵抗部の電気抵抗の温度感度についての試料 1 ~ 1 1 の評価結果を表 1 に示す。また、図 2 は試料 1、2 の抵抗部の電気抵抗の変化を測定温度と共に示すグラフである。図 3 は試料 4 の抵抗部の電気抵抗の変化を測定温度と共に示すグラフである。図 4 は試料 5 の抵抗部の電気抵抗の変化を測定温度と共に示すグラフである。

【 0 0 2 4 】

【表 1】

	抵抗部材料	安定度	感度	備考
試料 1	CNT + SnO <sub>2</sub> ナノ粒子	○	○	
試料 2	CNT + PEDOT:PSS	×	⊙	
試料 3	PEDOT:PSS	×	○	
試料 4	CNT	○	△	
試料 5	SnO <sub>2</sub> ナノ粒子	×	⊙	抵抗値が高い
試料 6	CNT + ITO ナノ粒子	×	△	
試料 7	Si ナノ粒子 + ITO ナノ粒子	×	△	
試料 8	ITO ナノ粒子	×	△	
試料 9	CNT + TiCN ナノ粒子	×	△	
試料 1 0	TiCN ナノ粒子	×	×	
試料 1 1	CNT + TiCN ナノ粒子 + PEDOT:PSS	×	△	

【 0 0 2 5 】

図 2 のグラフに示した試料 1 の電気抵抗は、温度が上昇すると抵抗値は低下し、温度が低下すると抵抗値が上昇した。従って、試料 1 は優れた温度感度を有することがわかった

。また、試料 1 の電気抵抗は、時間の経過と共に変化することがなかった。従って、試料 1 は高い安定度を有することがわかった。このため、試料 1 は、優れた抵抗型温度センサとして利用できることがわかった。なお、試料 1 の電気抵抗値は約 9 k であつた。また、試料 1 の抵抗部に含まれるSnO<sub>2</sub>ナノ粒子とカーボンナノチューブの重量比は、1 0 0 0 : 1とした。

【 0 0 2 6 】

図 2 のグラフに示した試料 2 では、温度が上昇すると抵抗値は低下し、温度が低下すると抵抗値が上昇した。しかし、試料 2 の電気抵抗は、時間の経過と共に低下していく傾向があつた。このため、試料 2 の安定度は低いことがわかった。

図 3 のグラフには、試料 4 のCNTのみによる電気抵抗の温度変化に対する変化を示している。温度変化に対する安定度は良好であるが、試料 1 と比べると温度変化に対する電気抵抗の変化率は小さかつた。従って検出感度が低いことがわかった。

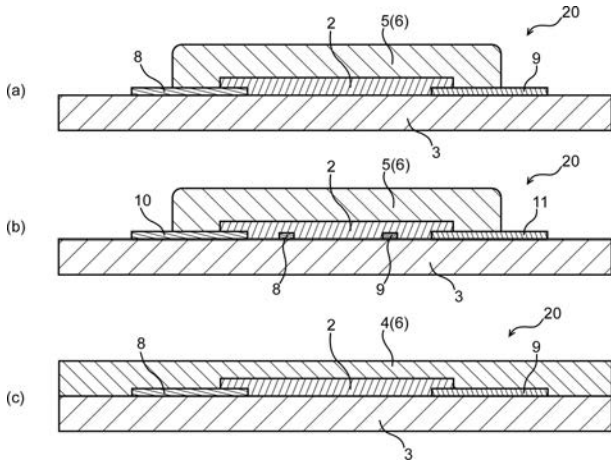
図 4 のグラフには、試料 5 のSnO<sub>2</sub>のみによる電気抵抗の温度変化に対する変化を示している。電気抵抗値が非常に高く、安定度にバラツキがあつた。従って、試料 5 では特性にバラツキがあることがわかった。

【 符号の説明 】

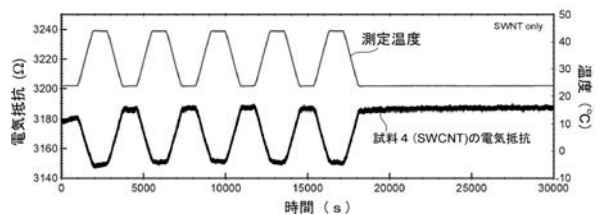
【 0 0 2 7 】

- 2 : 抵抗部            3 : 基板            4 : 保護フィルム            5 : 保護層            6 : カバー部材
- 8 : 第 1 電極        9 : 第 2 電極        10 : 第 3 電極            11 : 第 4 電極            20 : 温度センサ

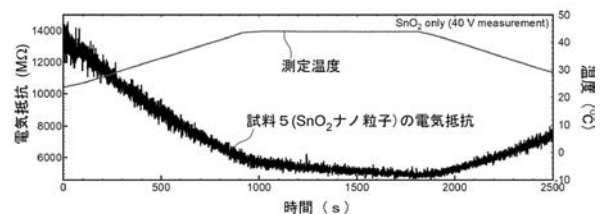
【 図 1 】



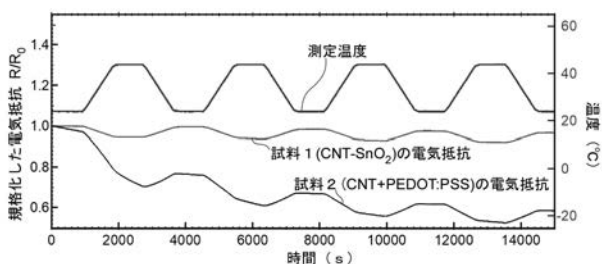
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 2 】



10

20