

研 究 報 告 書

「ナノ膜厚ポリマー絶縁膜を利用した全印刷型基板レス有機集積回路の創成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 26 年 10 月～平成 30 年 3 月

研 究 者: 福田 憲二郎

1. 研究のねらい

本研究での究極の目標は極限まで薄いエレクトロニクスを実現することにある。すべてのレイヤーを合わせた膜厚をとして $1\ \mu\text{m}$ 以下になるようなナノ膜厚有機エレクトロニクスを実現することで、無意識的な装着感、極限まで高められた密着感を実現することを目指す。上記のためのアプローチとして、薄膜エレクトロニクスの従来の構成レイヤーである「基板」「電極」「絶縁膜」「半導体層」のうち、ナノ膜厚の絶縁膜に基板としての役割を付与することで「基板」レイヤーを除去するものである。この手法を全印刷工程で行うことによって、超薄型・超軽量・超柔軟な大面積エレクトロニクスを実現させる。

有機エレクトロニクスの大きな特長である「柔軟性」と「大面積」を生かすことで、従来のエレクトロニクスとは質的に異なる新たなエレクトロニクス分野が可能となる。本研究ではこのような柔軟性のある大面積エレクトロニクスの特長をさらに推し進めるために、基板フィルム層を取り除き、ナノ膜厚絶縁膜に自立した電子素子を実装することで、一層の素子の薄膜化・軽量化を目指す。実際に応用例を提示することで、技術の将来性を広く示すところまでを目的とする。

基板と絶縁膜が同時に存在している、ということはすなわち材料の消費量が増すということである。基板と絶縁膜が一体となった薄膜トランジスタの分野を確立することで、このようなポリマー材料の消費量を格段に低減させることが可能となる。また、本研究を通じて全印刷方式によるトランジスタ作製手法を推進させることができる。これによって大面積エレクトロニクスの進展に貢献できる。

2. 研究成果

(1) 概要

実際に基板レス有機トランジスタを形成するための手法を確立し、そのデバイスの電気的性能、機械的安定性を評価することで、柔軟性に富んだ薄型デバイスに対する知見を得ることに成功した。まず真空蒸着による系で基板レストランジスタを作製し、世界最薄級の $350\ \text{nm}$ 膜厚の有機トランジスタを実現した。このデバイスの機械的安定性評価を通じて、「非常に薄いデバイスを厚くて柔らかいゴムで挟む」という構造の有用性を実証することができた。また、全印刷型・基板レス有機トランジスタを形成するための撥液表面処理技術についても確立し、それによって実際に厚み $1\ \mu\text{m}$ の全印刷型・基板レス有機トランジスタを作製することに成功した。

超薄型デバイスの集積回路応用を実証するために、相補型有機集積回路の作製を行い、シミュレーションと合致した応答特性を得ることに成功した。さらに、生体センサ応用への展開を目指した生体物質検出機構との集積化を行った。ターゲットとなる生体物質の濃度に応じた電気特性の変化を検出し、基板レス・超薄型有機トランジスタが生体センサへと適応可能であることを実証した。

上記の集積回路・生体センサデバイスを駆動させるための超薄型有機太陽電池の研究も同時並行で行った。超柔軟で極薄の有機太陽電池を作製し、大気中・水中の保管でも劣化なく動作させることに成功した。2枚のゴムで超薄型エレクトロニクスを挟み込むという新たなアイデアによって、高いエネルギー効率を持ち、伸縮可能でありながら水にも強いというこれまでにない機能を実現することに成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A「基板レス有機トランジスタの形成および機械的安定性の評価」

印刷手法を用いる前段階として、真空蒸着による作製プロセスを利用して総膜厚 1 μm 未満の世界最薄級有機トランジスタを作製し、その特性を評価することで超薄型エレクトロニクスが持つ可能性を探索した。

絶縁膜として、ポリクロロパラキシリレン(Parylene-SR)を用い、基板レス構造の有機トランジスタを実現した。総膜厚は 350 nm であり、世界で最も薄い有機トランジスタ構造である。このように極限の薄さ・軽さを有するため、装着感なく体表面に存在可能である(図 2b)。この基板レストランジスタの伝達特性を図 2c に示す。駆動電圧 10 V で移動度 0.37 cm^2/Vs であり、これは基板のある有機トランジスタと比較して遜色のない値である。このように、基板レス構造を有することで有機トランジスタとしての性能を保持しながら極限の薄さを実現することができることが示された(論文 3)。

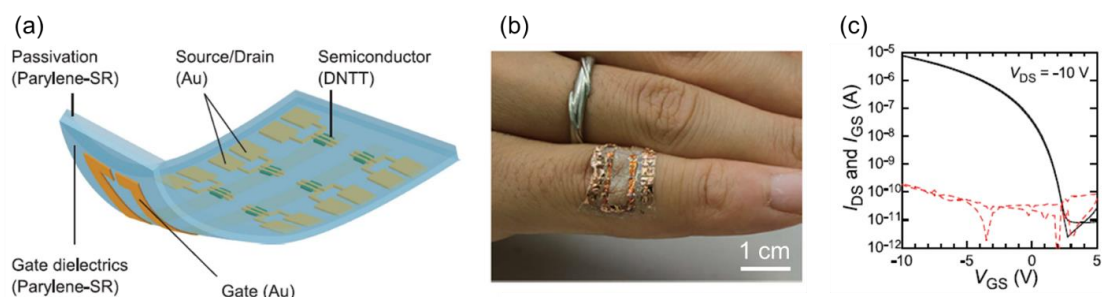


図1:(a)基板レス有機トランジスタの断面構造図。総厚みは 350 nm である。(b)基板レストランジスタを指に装着している様子。(c)基板レストランジスタの伝達特性。

機械的歪みに対する電気的特性変化の異方性を評価したところ、機械的安定性に明確な歪み異方性が存在することが明らかとなった。ソース・ドレイン電流の流れる向きに対して直交方向の歪みに対しては殆ど電気的特性の劣化は起きなかった(図 2a)。一方、平行方向の歪みに対して明確な電流値の減少が観測され(図 2b)、その特性変化は歪み量が大きくなるにつれて大きくなりかつ不可逆的な変化であった(図 2c)。

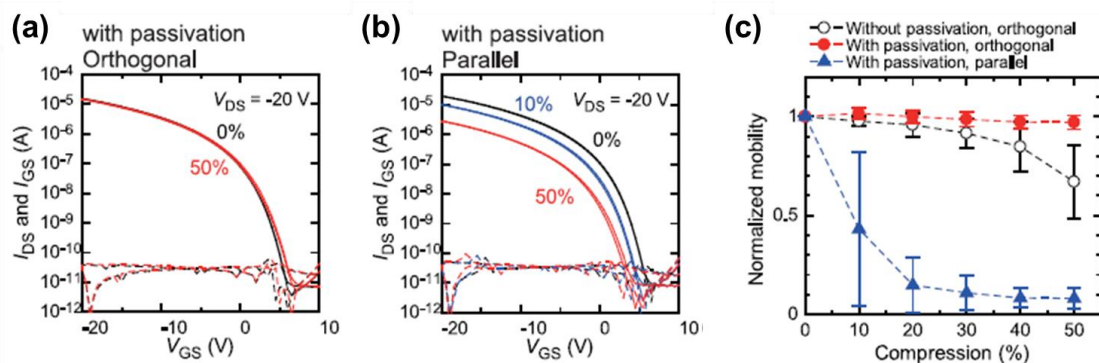


図 2: (a), (b) 歪み印加による伝達特性変化。(a) 直交歪み、(b) 平行歪み。(c) 歪み量に対する移動度の変化。

歪み方向の異方性について詳しく計算を重ねることで、機械的な変形に最も有利な構造を見出すことに成功した。非常に薄い有機デバイス層を、ある程度の厚みを有した柔らかな（例えばゴムのような）層で挟むことで、デバイスに加わる機械的な歪みの量を最小化することが可能であることを見出した（図 3）。伸縮性のあるゴムで超薄型デバイスをサンドイッチすることで、伸縮性を有しながらかつ曲げに非常に強い素子を実現することが可能となる。

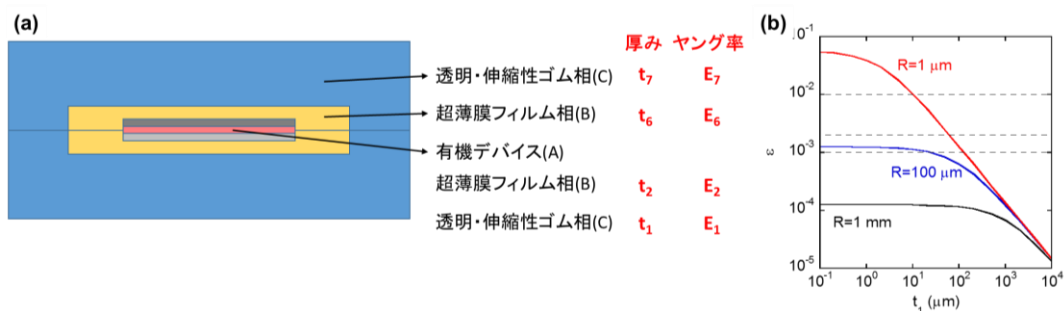


図 3: (a), 超薄型有機デバイスをゴムでサンドする構造の模式図。(b) ゴムの厚みに対する歪み量の変化。厚いゴムで挟んだ方が歪み量を小さくできることが分かる。

研究テーマ B「全印刷型基板レス有機トランジスタの作製」

基板レストランジスタは、まず支持体となるガラス上にデバイスを形成した後、剥離するというプロセスで実現する。印刷手法によって基板レストランジスタを実現するためには支持ガラス上への良好な印刷形成であることと、剥離可能であるという、相反する二つの要請を同時に克服しなくてはならない。本研究ではフッ素系高撥液材料表面を酸素プラズマ処理することによって、印刷成膜性と剥離性の両立を達成した。これによって、インクジェット印刷、凸版反転印刷（論文 1）といった印刷手法を使用し、全印刷型有機トランジスタの作製に成功し他（図 4a）。トランジスタの総膜厚は $1 \mu\text{m}$ であり、これは全印刷で世界最薄の値である。移動度は $0.08 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を達成し（図 4b）、これも全印刷型有機トランジスタとしては妥当な値である。

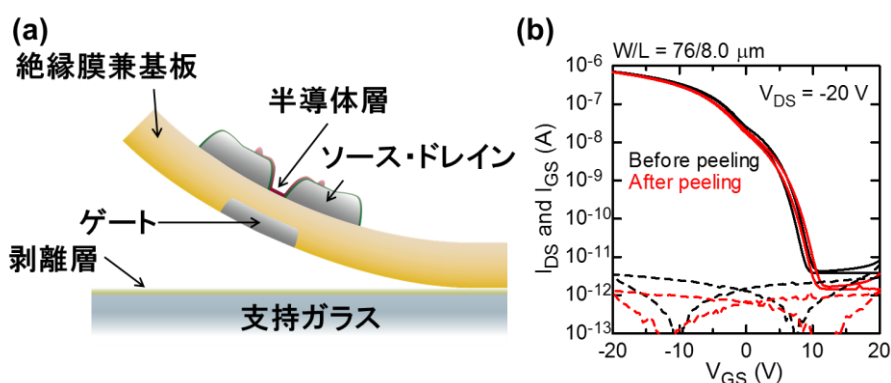


図 4: (a)全印刷型・基板レス有機トランジスタの断面構造模式図。(b)トランジスタの伝達特性。

研究テーマ C「集積回路化と生体センサ応用」

印刷・超薄型有機トランジスタの高集積化を目指して、P 型・N 型の双方を用いた超薄型 D フリップフロップ回路の実現に成功した(図 5a)(論文2)。電極・半導体の形成にはインクジェット印刷手法を用いている。この D フリップフロップの応答特性を図 5b に示す。クロックの立ち下がるタイミングでデータの値をアウトプット(Q)に適切に伝達できている様子が確認された。応答可能な最大のクロック周波数は 75 Hz であり、これはトランジスタの性能から見積もられた速度と一致する妥当な値である。

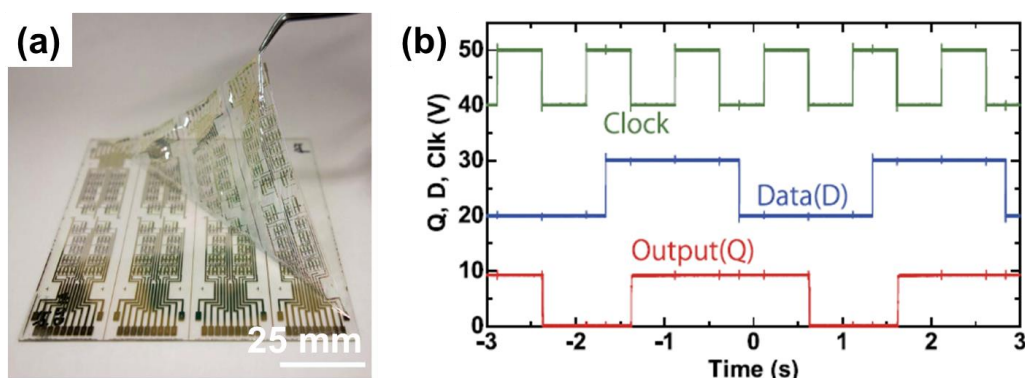


図 5: (a)超薄型 D フリップフロップ回路。(b)フリップフロップの応答特性。

基板レストランジスタの化学センサ応用に向けて、基板レス構造を用いたターゲット物質の検出を行った。抗酸化物質であるグルタチオンをターゲットとする物質とした(図 6a)。検出機構は金とグルタチオン内のチオール基との反応によるポテンシャル変化を利用した、延長ゲート型構造である。実際に作製した素子構造を図 6b に示す。総厚み 750 nm の基板レス有機トランジスタを用い、延長ゲート部の及び参照電極 Ag/AgCl をグルタチオンの緩衝液溶液に浸した。グルタチオン濃度が増加するに従って、トランジスタのオン電流の減少が観察された(図)。濃度に応じた電気特性の変化が見られ、本基板レス有機トランジスタの構造によって生体物質のセンシングが可能であることが示唆された。

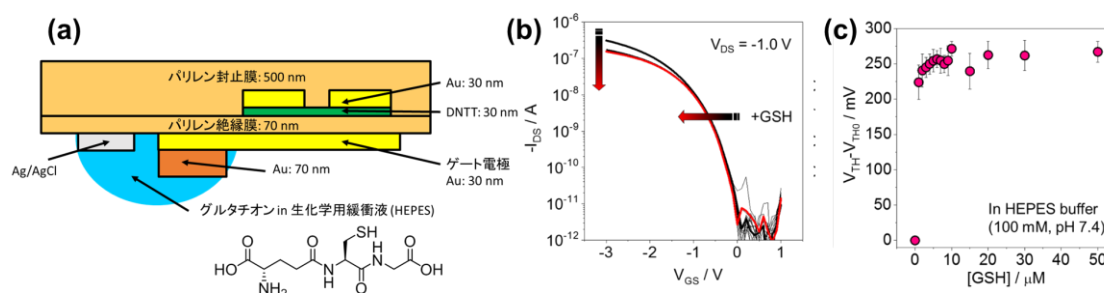


図 6: (a) 基板レストランジスタを用いた化学センサシステムの断面模式図、(b)グルタチオン濃度によるトランジスタ伝達特性の変化。(c)閾値電圧のグルタチオン濃度依存性。

研究テーマ D「超薄型・高安定有機太陽電池の形成」

上記の集積回路・生体センサデバイスを駆動させるための超薄型有機太陽電池の研究も同時並行で行った。超柔軟で極薄の有機太陽電池を作製し、大気中・水中の保管でも劣化なく動作させることに成功した(図 7a)。2枚のゴムで超薄型エレクトロニクスを挟み込むという新たなアイデアによって、伸縮可能でありながら水にも強いというこれまでにない機能を実現することに成功した。作製した超薄型有機太陽電池は、ガラス支持基板から剥離した状態でも、擬似太陽光(出力 100 mW/cm²)照射時におけるエネルギー変換効率 7.9%という高いエネルギー変換効率を達成した(図 7b)。また伸縮性を保持しながら耐水性が劇的に向上する封止を実現した。120 分間の水中浸漬でもエネルギー変換効率の低下は 5%程度であり(図 7c)、また水滴をデバイス上へ滴下・一定時間保持しつつ約 50%の伸縮を繰り返し行った際にも、エネルギー変換効率は初期の 80%を保つことに成功した。

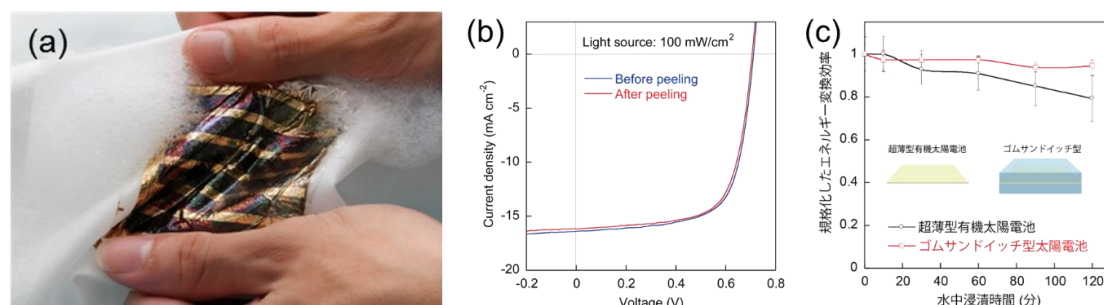


図 7: (a)衣服上に貼り付けた超薄型有機太陽電池の洗濯写真。(b) 太陽電池の電流電圧特性。(c)水中への浸漬時間によるエネルギー変換効率の変化。

3. 今後の展開

電源・トランジスタ・回路・センサ部分のそれぞれの素子について超薄型化と安定動作を実現することに成功した。今後は各素子を集積化させた一体型素子を確立することで、ウェアラブルまたはオンスキン型センシングシステム構築に向けた研究を取組んで行く。単体の素子の性能に関しては材料の研究者との連携も密に行いながら、構造側からのアプローチを同時並行的に進めることで、有機エレクトロニクス全体が課題としている長期安定性・信頼性の問題を克服していき、産業化への道を模索する。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究で得られた知見は単に超薄型エレクトロニクスを実現するための作製技術にとどまらず、どのような構成・構造によって最も機械的強度を増すことができるかといった観点や、どのようにして薄さ・軽さと性能・安定性というトレードオフ関係を両立させるかといった観点に対する具体的な解決の方向性を提案している。その観点では当初目標としていた基板レス構造による超薄型デバイスの実現、という目標を大幅に上回る成果を達成することに成功し他と考えている。また、実際に生体情報を取得するための機構への適応可能性や、集積回路等への応用、さらには一体型デバイス実現のための問題となる電源に対するアプローチに対して一定の成果を得ることができたため、本成果によって超薄型エレクトロニクスの進展に寄与できるものと確信する。ただし、各研究成果は単発的な成果にとどまってしまっており、全てを有機的に統合した実際の一体型システムを構築するには至らなかった。本点に関しては研究期間全体に対するペース配分や人件費等への予算配分などが甘かった部分が要因として挙げられる。今後はこれらの一体型システム構築を目指した研究を進めるとともに、本研究期間を通じて得ることができた経験・反省をもとに研究遂行力のさらなる改善に努める。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は、絶縁性のポリマーナノ薄膜を利用し、配線等を印刷技術というコストイフェクティブな製造工程を用いて、基板レスのフレキシブルな有機集積回路を創成する課題に取り組んだ。当初、有機集積回路の応用は、バイオセンサであり、生体、例えば皮膚へ貼付しセンシングする機構を想定していた。

さがけ期間中に、研究者の所属が理化学研究所に異動になったこと、バイオセンサという生体を対象としたセンシングの難しさから、当初予定の応用目的を変更し、フレキシブルな有機太陽電池という新しい方向性の展開を行った。単にフレキシブルという既存のデバイスとの大きな違いは、エラストマー(ゴム弾性)による高伸縮性と、耐水性の両者の機能を持たせた厚さ約 $3\mu\text{m}$ 程度の薄膜デバイス構造である。これらの性質を特徴づける機能として洗濯が可能であることを示した。ポリマー膜を利用した基板レス有機集積回路の実現という目標を十分に達成したと評価できる。

さがけのネットワークを上手く活用し、企業との共同研究も積極的に行い、得られた成果は、フレキシブルエレクトロニクス、ウェアラブルデバイスという、エレクトロニクスの新たな展開を見据えた研究として、新聞(朝日、読売、日経など)やテレビ(テレビ東京)に取り上げられ、さらに、インパクトの大きい学術雑誌に掲載された。一方、競合する既存技術と比較された場合、エネルギー変換効率が必ずしも十分ではないなど問題点もある。これらの克服には原理の追求が必須であり、今回のキーテクノロジーの、高分子薄膜物性、印刷配線の無機・有機ハイブリッド材料の理解という学問的、学術的な知識を追求した研究を今後積み重ねる必要

があると感じる。さらに、シリコンチップを薄くして実装する、フレキシブルハイブリッドエレクトロニクスへの展開も見据えた基礎研究も重要である。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Kenjiro Fukuda, Yudai Yoshimura, Tomoko Okamoto, Yasunori Takeda, Daisuke Kumaki, Yoshinori Katayama, and Shizuo Tokito, Reverse-Offset Printing Optimized for Scalable Organic Thin-film Transistors with Sub-micrometer Channel Lengths, Advanced Electronic Materials, 1, 1500145 (2015).
2. Yasunori Takeda, Kazuma Hayasaka, Rei Shiwaku, Koji Yokosawa, Takeo Shiba, Masashi Mamada, Daisuke Kumaki, Kenjiro Fukuda, Shizuo Tokito, Fabrication of Ultra-Thin High-Density Printed Organic TFT CMOS Logic Circuits Optimized for Low-Voltage Wearable Sensor Applications, Scientific Reports, 6, 25714 (2016).
3. Kenjiro Fukuda, Tomohito Sekine, Rei Shiwaku, Takuya Morimoto, Daisuke Kumaki, and Shizuo Tokito, Free-standing Organic Transistors and Circuits with Sub-micron Thicknesses, Scientific Reports, 6, 27450 (2016).
4. Kenjiro Fukuda, and Takao Someya, Recent Progress in the Development of Printed Thin-film Transistors and Circuits with High-resolution Printing Technology, Advanced Materials, 29, 1602736 (2017).
5. Hiroaki Jinno, Kenjiro Fukuda, Xiaomin Xu, Sungjun Park, Yasuhito Suzuki, Mari Koizumi, Tomoyuki Yokota, Itaru Osaka, Kazuo Takimiya, and Takao Someya, Stretchable and waterproof elastomer-coated organic photovoltaics for washable electronic textile applications, Nature Energy, 2, 780-785 (2017).

(2) 特許出願

研究期間累積件数:4 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

・国際学会招待講演

1. Kenjiro Fukuda, Shizuo Tokito, Fully-printed organic integrated circuits with high mobility, exceptional uniformity and ultra-flexibility, EMN EAST Meeting Energy Materials Nanotechnology, Beijing Xijiao Hotel, Beijing, China (2015).
2. Kenjiro Fukuda, Recent progress of fully-printed and ultra-flexible integrated circuits, 16th INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOTECHNOLOGY (IEEE NANO 2016), WePM18 Sendai International Center, Sendai, Miyagi, Japan.
3. Kenjiro Fukuda, Hiroaki Jinno, Xiaomin Xu, Sungjun Park, Tomoyuki Yokota, and Takao Someya, Ultraflexible opto-electrical devices, 9th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2017), J-01-3, Suntec Singapore, Singapore
4. Kenjiro Fukuda, Hiroaki Jinno, Xiaomin Xu, Sungjun Park, and Takao Someya, Ultra-thin and Large-area Organic Electronic Devices for Wearable Applications, 9th International Conference

on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2017), R-06-1, Suntec Singapore, Singapore.

・プレスリリース

1. 「洗濯可能な超薄型有機太陽電池－衣服貼り付け型の電源としての応用に期待－」(2017 年 9 月 19 日)、http://www.riken.jp/pr/press/2017/20170919_2/