

レーザーアブレーションによる高精細伸縮性半導体デバイス

東京大学 先端科学技術研究センター

准教授 松久 直司

(2020 年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2020241-C2)

キーワード：ストレッチャブルエレクトロニクス，導電性高分子，レーザーアブレーション

1. 研究の目的と背景

ウェアラブルデバイスによるパーソナルヘルスケアは、高度な予防医療や遠隔医療を実現する。これは Covid19 などの感染症や後期高齢化の進行により医療資源の枯渇が進む社会において非常に重要である。これまでに Apple watch などが商用化されたが、手首などに装着部位が限られ、取得できる生体情報の種類も質も非常に限定的であった。薄いゴムシートのような柔らかい電子デバイスは、自由曲面に湿布やタイツのように高い追従性を示すため、体全体に長時間装着しても違和感なく生体情報を取得できる次世代ウェアラブルデバイスとしての応用が期待されている。この実現のために近年、有機高分子を用いた伸縮性半導体が発明され、非伸縮性の半導体材料に匹敵する電気特性を示すことが分かった。

しかしながら、これら伸縮性電子材料を高解像度でパターンニングすることは非常に難しい問題とされていた。これは、伸縮性電子デバイスの基材として用いられるゴム基材は熱や有機溶剤によって大きく膨張・膨潤しまうため、フォトリソグラフィなどの既存技術を用いることができないからであった。

筆者らは新規な伸縮性導電性高分子材料を開発し、レーザーアブレーション法を用いて 10 μm もの高解像度でパターンニングできることを実証した。さらに開発した電極材料を用いて伸縮性トランジスタ、タッチセンサアレイを実現した。

2. 伸縮性導電性高分子材料の開発

2.1 伸縮性 PEDOT:PSS 導電膜の成膜

まず、評価用の基材として SEBS (旭化成、H1062) および熱可塑性ポリウレタン (TPU) (日本ミラクトラン、P22MBRNAT) を有機溶剤 (SEBS にはシクロヘキサン、TPU にはテトラヒドロフランを使用) に溶かしたものをガラス基材上にドロップキャストし、ペトリディッシュをかぶせて一晚乾燥させた。

次に伸縮性 PEDOT:PSS 溶液を準備するために、PEDOT:PSS 水溶液 (Haereus, PH1000) 1 mL に対して様々な塩の水溶液 (40 mg/mL) 0.25 mL とフッ素界面活性剤 (Capstone, FS30) 10 μL を混合した。ここで塩は PEDOT:PSS のモフォロジーに影響を与えて伸長性と導電性を向上させることができる。本研究では、Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI)、Lithium Bis(pentafluoroethanesulfonyl)imide (LiBETI)、4-(3-

ethyl-1-imidazolium)-1-butanesulfonate (IonE) の 3 種類の塩を用いた。PEDOT:PSS および用いた塩の構造式を図 1 に示す。フッ素界面活性剤は、伸縮性 PEDOT:PSS 水溶液の基材への濡れ性を改善するために加えている。準備した水溶液を、酸素プラズマ処理で表面を改質した SEBS 基材および TPU 基材上に 1000 rpm 1 min の条件でスピコートし、110°C 10 min の条件で乾燥して成膜した。

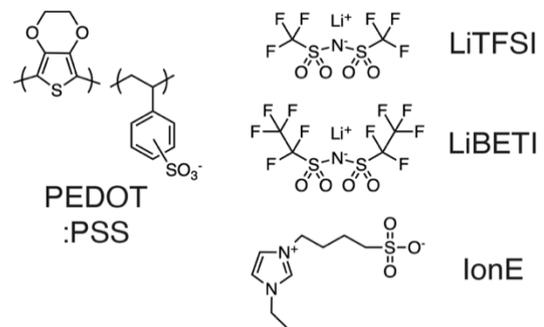


図 1 PEDOT:PSS と添加した塩の構造式。

2.2 伸縮性 PEDOT:PSS の評価

成膜された伸縮性 PEDOT:PSS の導電性と伸長性を評価するために、2 cm 長さ 5 mm 幅の大きさにナイフで切り出したものを用いた。導電性の評価のために、1 cm の長さのところに液体金属 GaIn を塗布し、x 軸ステージで伸長をかけながら抵抗をマルチメータで測定した。導電膜の厚みを同じ条件でガラス基材上に成膜したものを触針式段差計で計測し、導電率を計算した。伸長性の評価は、基材をバイスに固定し、伸長をかけながら光学式顕微鏡 (Leica, DM 4 M) で観察し、導電膜にクラックが入り始める歪をクラック歪と定義した。

さらに伸縮性 PEDOT:PSS 薄膜の物性評価を進めた。薄膜の結晶性評価のために、添加した塩の異なる伸縮性 PEDOT:PSS 薄膜をシリコン基材上に成膜し、SPRing-8 で微小角入射角 X 線散乱 (GIWAXS) 法で計測を行った。薄膜の Hardness は、PET 基材上に成膜した薄膜についてナノインデントを用いて評価を行った。また、薄膜の光学特性評価のために、SEBS 基板、TPU 基材上に成膜された薄膜について紫外可視分光光度計 (島津製作所、UV-2600i) を用いて評価を行った。

2.3 新規伸縮性 PEDOT:PSS の導電性

図 2 に PEDOT:PSS に図 1 に示した添加物の違いによる非伸長時の導電性を示す。LiBETI を添加剤として選ぶことで、導電性を 330 S/cm まで向上できることがわかった。これは先行研究で用いられていた LiTFSI^[1]のときの導電率 270 S/cm よりも高い値となった。LiBETI が LiTFSI よりも導電性向上できたメカニズムについて調べるために、GIWAXS 計測結果を比較する(図 3)。LiBETI を加えた PEDOT:PSS について、 0.8 \AA^{-1} 付近で PEDOT の結晶性に起因するピークが LiTFSI を加えた系よりも大きくなっていることがわかる。

2.4 新規伸縮性 PEDOT:PSS の伸長性

図 4 に PEDOT:PSS に図 1 に示した添加物の違いによる機械特性を示す。まず Hardness を見ると、LiBETI でも先行研究の LiTFSI や IonE と同じように PEDOT:PSS の半分以下にまで改質できていることがわかる。これは図 5 に示す FTIR スペクトルで 1010 cm^{-1} 付近のピークが鋭くなっていることから分かるように LiBETI が PEDOT:PSS 中の PSS 同士の水素結合を弱める効果によるものである。

次に図 4 左のクラック歪を見ると、SEBS 基板上で 10% 程度だったものが LiBETI 添加によって 30% まで改善できた。さらに、TPU 基板上で同様にクラック歪を評価すると、LiBETI を添加剤に用いた系で 160% 程度まで大きくクラック歪を改善できることがわかった。基材を変えるだけでこのように大きく伸長性が改善できるのを示したのは本研究が初めてである。実際に TPU 膜上で PEDOT:PSS 膜中の高分子が延伸されているかどうかを確認するために、二色比測定^[2]を行った(図 6)。その結果、PEDOT:PSS に LiBETI を添加し、TPU 基材上に成膜したものの伸長に従って大きな二色比を示すことがわかった。一方で SEBS 基材上に作製したものは伸長しても高分子が延伸されることが少ないので低い二色比を示した。

TPU 基材上で LiBETI を添加した PEDOT:PSS が大きな伸長性を示したメカニズムとして、LiBETI 添加した PEDOT:PSS と TPU が SEBS と比べて近い機械特性を有することが考えられる。PEDOT:PSS に LiTFSI を加えた系のヤング率は、55 MPa と報告されている。今回用い

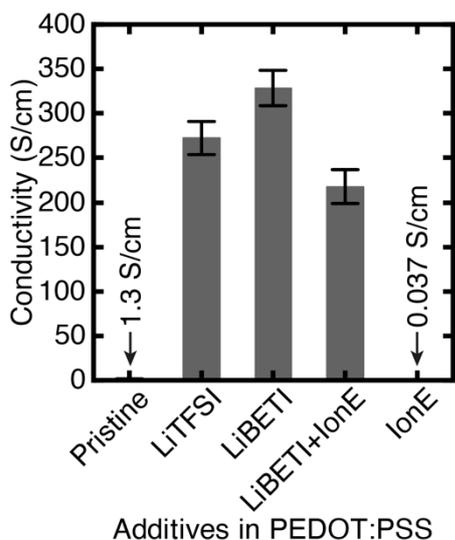


図 2 PEDOT:PSS の導電率の添加物依存性。

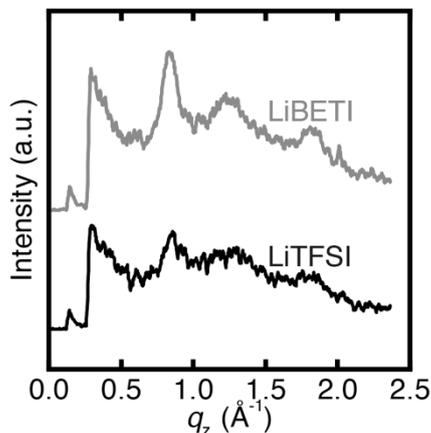


図 3 PEDOT:PSS に LiTFSI と LiBETI をそれぞれ添加した薄膜の GIWAXS 測定結果。

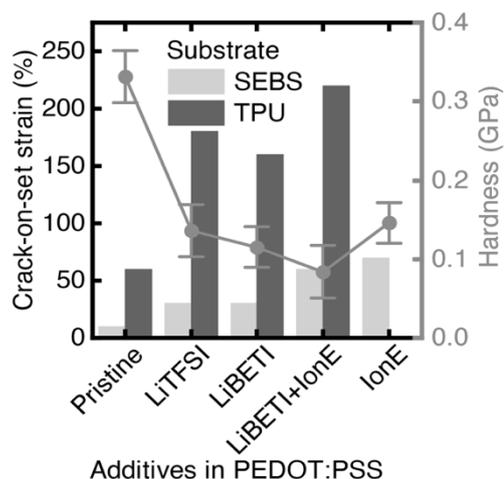


図 4 PEDOT:PSS の機械特性の添加物依存性。

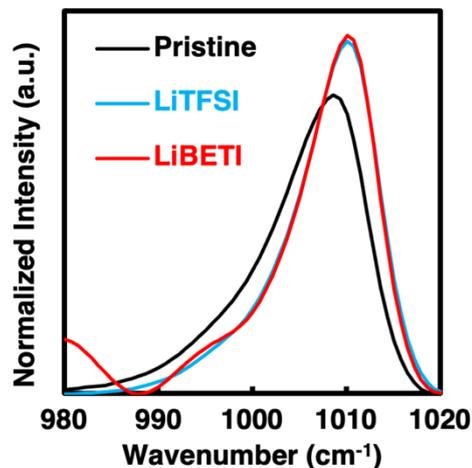


図 5 LiTFSI、LiBETI をそれぞれ添加した PEDOT:PSS の FTIR スペクトル。

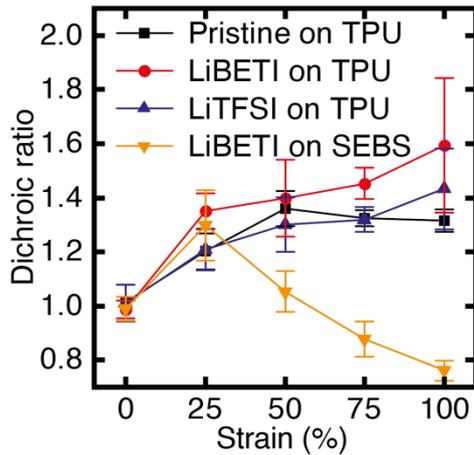


図 6 伸長による高分子の吸収スペクトルの二色比（伸長に並行方向と垂直方向の比）計測結果。高ければ高いほど高分子鎖が伸長方向に並んでいることを示す。

た SEBS 基板および TPU 基板のヤング率はそれぞれ 5.5 MPa と 30.6 MPa である。また、PEDOT:PSS、SEBS、TPU のポアソン比はそれぞれ 0.35, 0.49, 0.45 となっている。

次に伸長をかけながら導電性を評価した結果を図 7 に示す。LiBETI を加えた系は、LiTFSI を用いたものよりもどの伸長歪でも大きな導電性を示していることがわかる。これは図 6 に示したように、LiBETI を加えた系の方が伸長によって高分子が伸長方向にしやすいことが理由と考えられる。さらに LiBETI を加えた系について LiBETI のメタノール溶液を膜に後からスピコートすると、導電性がさらに向上できることがわかった。これは後処理により余分な PSS が除去されたことによると考えられる。

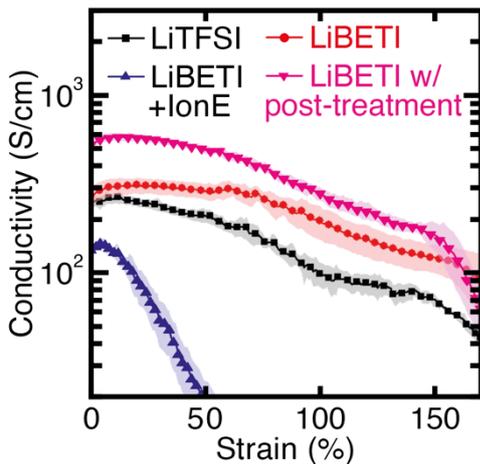


図 7 添加剤を加えた PEDOT:PSS の導電性の伸長歪依存性。

2.5 新規伸縮性 PEDOT:PSS の光学特性

図 8 に添加剤を加えた PEDOT:PSS の透過性を示す。どの添加剤を加えた系でも添加剤なしと比較して透過度が向上していることがわかる。これは、添加剤が可視光内

に吸収スペクトルがほとんどないことに起因すると考えられる。550 nm で基材込みの透過性が 85%程度あり、ディスプレイやセンサなどの応用に十分な値である。

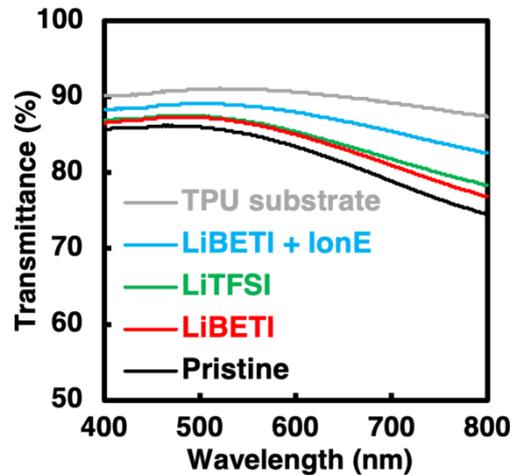


図 8 添加剤を加えた PEDOT:PSS の透過率。

2.6 伸縮性 PEDOT:PSS のパターニング

本研究で開発した伸縮性 PEDOT:PSS はナノ秒 UV レーザーによるレーザーアブレーションを用いて高解像度にパターニングも可能である。図 9 にさまざまなライン幅でパターニングした様子を示す。ライン幅 10 μm でも高い伸長性を示すことがわかった。図 10 にライン幅の異なる伸縮性 PEDOT:PSS の伸長によるシート抵抗の変化を示す。線幅を細かくすることで、低い伸長歪で大きな抵抗変化を示した。これは図 9 の光学顕微鏡像でもわかるように、パターニングされた配線の端部からマイクロクラックが成長するためと考えられる。線幅 10 μm でも皮膚の伸長性である 30%以上の伸長性を示した。

2.7 パターナブル伸縮性 PEDOT:PSS の比較

ここまでで開発した伸縮性導電性高分子を専攻研究のパターニング可能な伸縮性導電性高分子と比較したものを表 1 に示す。^[1,3-10]10 μm 以下の高解像度と高導電性・伸縮性をシンプルな添加剤で達成している。

3. 伸縮性トランジスタ

3.1 製造プロセス

図 11 に伸縮性トランジスタの構造を示す。伸縮性トランジスタとして用いるために全ての層が伸縮性を示す。本構造の作製プロセスを以下に記す。まず、本研究で開発した高解像度にパターニングできる伸縮性導電性高分子を TPU 基板上に成膜・パターニングしたものをソース・ドレイン電極として用いた。その上に、クロロベンゼンに溶かした伸縮性半導体材料の DPP4T-oSi10(図 12)をスピコートした。^[11]その上にゲート絶縁膜としてシリコーン (PDMS)をスピコートした。最後にゲート電極として印刷できる液体金属材料の酸化ガリウムインジウム (OGaIn)をステンシル印刷形成した。^[12]

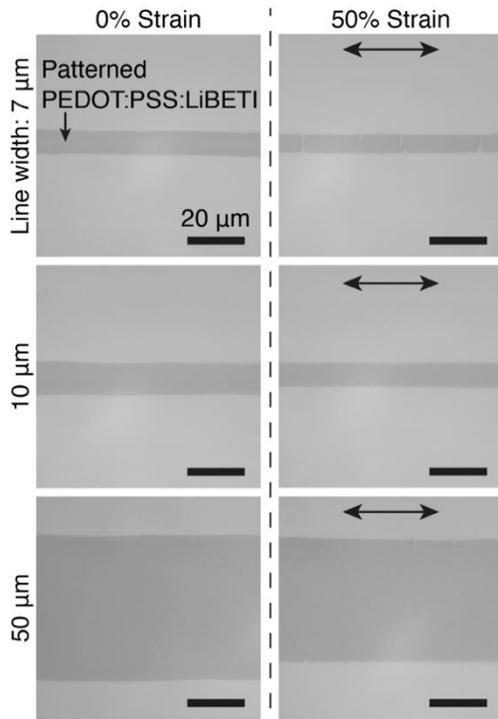


図9 伸縮性 PEDOT:PSS の高解像度パターニング。

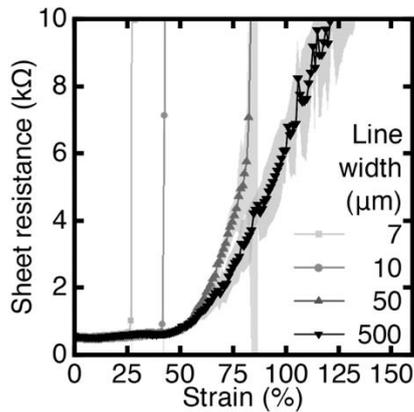


図10 微細化した伸縮性 PEDOT:PSS の伸長性。



図11 伸縮性トランジスタの構造図

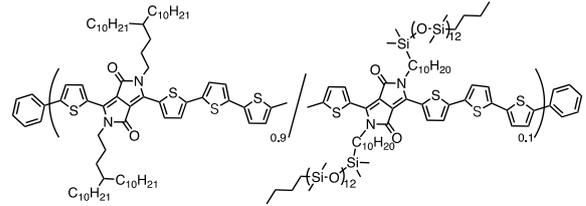


図12 DPP4T-oSi10 の化学構造図

3.2 伸縮性トランジスタ特性

図13に出力特性を示す。トランジスタとして良好な特性を得ることに成功した。電解効果移動度は $0.09 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と、非伸縮性材料で構成した高分子半導体トランジスタよりも若干低い値になったが、絶縁膜と半導体の界面などを検討することで今後改善できると考える。

4. 伸縮性透明タッチセンサレイ

4.1 製造プロセス

さらに今回開発した伸縮性 PEDOT:PSS の特性を最大限に活用できる応用として、伸縮性透明タッチセンサを作製した。まず、レーザーアブレーションでパターニングを行った伸縮性 PEDOT:PSS を成膜した。さらに転写プロセスにより絶縁膜として厚み $4 \mu\text{m}$ の SEBS を電極上に成膜し、その上に再度レーザーでパターニングした伸縮性 PEDOT:PSS を成膜した。

表1. パターナブル伸縮性導電性高分子の先行研究群との比較。

Ref.	Additives in PEDOT:PSS	Patterning method	Conductivity	Crack-onset strain	Patterning resolution
[1]	LiTFSI	Inkjet	3100 S/cm	100~150%	40 μm
[3]	Polyethylene glycol dimethacrylate	Photo-lithography	525 S/cm	>100%	2 μm
[4]	LiTFSI, sodium dodecylbenzene sulfonate, DMSO	Inkjet	700 S/cm	-	100 μm
[5]	LiTFSI, sodium dodecylbenzene sulfonate, DMSO	Inkjet	-	40%	50 μm
[6]	EG, PEO	Inkjet	84 $\Omega/\text{sq.}$	50%	400 μm
[7]	EG, Zonyl	Directed wetting localization	49 $\Omega/\text{sq.}$	50%	30 μm
[8]	Polyethylene glycol diacrylate (interface)	Photo-lithography	500 S/cm	50%	2 μm
[9]	Polyrotaxane- polyethylene glycol methacrylate	Photo-lithography	2700 S/cm	>150%	2 μm
[10]	LiTFSI	Photo-lithography	-	50%	20 μm
This work	LiBETI	Laser ablation	328 S/cm	160%	7 μm

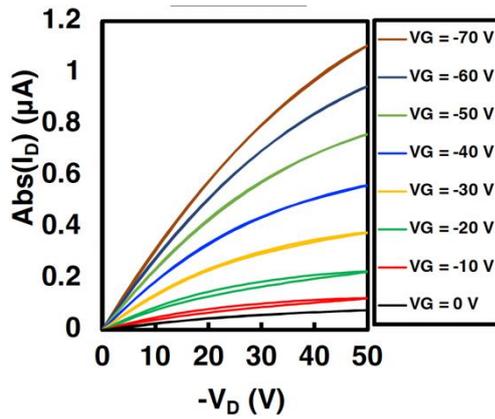


図 13 伸縮性トランジスタの出力特性

4.2 伸縮性タッチセンサの動作検証

図 14 に作製した伸縮性透明タッチセンサを示す。図 14a に示されるように柔らかいロボットの表面にも高い追従性を有する。図 14b,c,d に全体の構造と模式図を示す。二層にパターンニングされた伸縮性 PEDOT:PSS の配線が交差するようになっており、伸縮性の絶縁層が挟み込まれている。作製されたセンサは相互容量方式で、直交する上部電極と下部電極の間のキャパシタンスを読み取ることで指が触れているかどうかをセンシングする。指が近づくと交差した電極の形成する容量が変化し、タッチを認識できる。図 14e,f に示すようにシングルタッチ、マルチタッチを両方認識することに成功した。

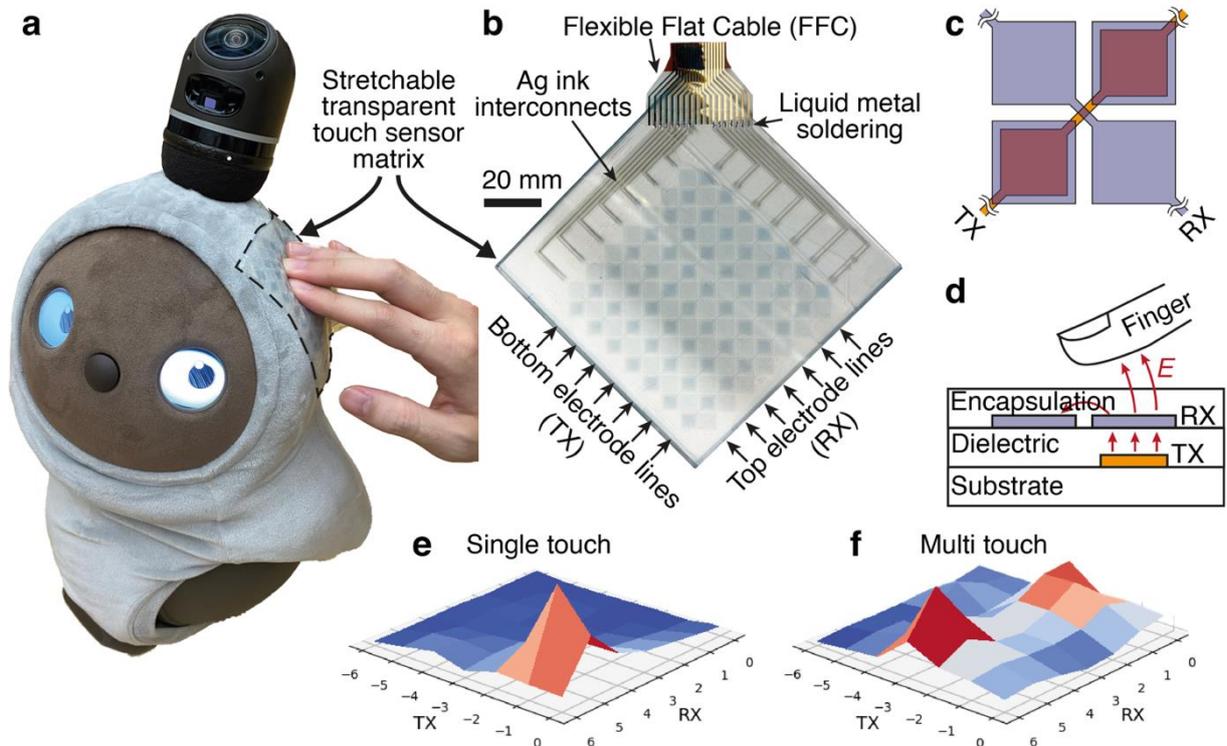


図 14 伸縮性透明タッチセンサアレイ。(a) ロボットに貼り付けられた写真。(b) 構造。(c) タッチセンサ配線図。(d) タッチセンサの動作メカニズム。(e) 指一本のタッチをセンシングする様子。(f) 指二本のタッチをセンシングする様子。

5. まとめ

本研究でまず得られた成果として、高解像度でパターンニングできる伸縮性導電性高分子材料の開発に成功した。さらに本研究では、開発した伸縮性導体を用いて伸縮性トランジスタ、伸縮性タッチセンサアレイ、の二つの応用探索を行い、いずれも良好に動作することを示した。今後、伸縮性デバイスが、ウェアラブルヘルスケアやヒューマンマシンインターフェース用のデバイスとして用いられることが期待される。

本研究成果は、以下の国際学術誌に掲載された。

T. Shimura, S. Sato, T. Tominaga, S. Abe, K. Yamashita, M. Ashizawa, T. Kato, H. Ishikuro, N. Matsuhsisa* "A High - Resolution, Transparent, and Stretchable Polymer Conductor for Wearable Sensor Arrays" *Advanced Materials Technologies*, 2201992 (2023).

謝辞

本研究は天田財団奨励研究助成の助成を受けたものである。

参考文献

- [1] Y. Wang, C. Zhu, R. Pfattner, H. Yan, L. Jin, S. Chen, F. Molina-Lopez, F. Lissel, J. Liu, N. I. Rabiah, Z. Chen, J. W. Chung, C. Linder, M. F.

- Toney, B. Murmann, Z. Bao, *Sci Adv* **2017**, *3*, e1602076.
- [2] G.-J. N. Wang, A. Gasperini, Z. Bao, *Adv. Electron. Mater.* **2018**, *4*, 1700429.
- [3] Y.-Q. Zheng, Y. Liu, D. Zhong, S. Nikzad, S. Liu, Z. Yu, D. Liu, H.-C. Wu, C. Zhu, J. Li, H. Tran, J. B.-H. Tok, Z. Bao, *Science* **2021**, *373*, 88.
- [4] U. Kraft, F. Molina-Lopez, D. Son, Z. Bao, B. Murmann, *Adv. Electron. Mater.* **2020**, *6*, 1900681.
- [5] F. Molina-Lopez, T. Z. Gao, U. Kraft, C. Zhu, T. Öhlund, R. Pfattner, V. R. Feig, Y. Kim, S. Wang, Y. Yun, Z. Bao, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2676.
- [6] L.-W. Lo, J. Zhao, H. Wan, Y. Wang, S. Chakrabartty, C. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 21693.
- [7] S. Kang, B.-Y. Lee, S.-H. Lee, S.-D. Lee, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 13066.
- [8] Z. Zhu, G. Yang, R. Li, T. Pan, *Microsyst Nanoeng* **2017**, *3*, 17004.
- [9] Y. Jiang, Z. Zhang, Y.-X. Wang, D. Li, C.-T. Coen, E. Hwaun, G. Chen, H.-C. Wu, D. Zhong, S. Niu, W. Wang, A. Saberi, J.-C. Lai, Y. Wu, Y. Wang, A. A. Trotsyuk, K. Y. Loh, C.-C. Shih, W. Xu, K. Liang, K. Zhang, Y. Bai, G. Gurusankar, W. Hu, W. Jia, Z. Cheng, R. H. Dauskardt, G. C. Gurtner, J. B.-H. Tok, K. Deisseroth, I. Soltész, Z. Bao, *Science* **2022**, *375*, 1411.
- [10] J. Liu, X. Zhang, Y. Liu, M. Rodrigo, P. D. Loftus, J. Aparicio-Valenzuela, J. Zheng, T. Pong, K. J. Cyr, M. Babakhanian, J. Hasi, J. Li, Y. Jiang, C. J. Kenney, P. J. Wang, A. M. Lee, Z. Bao, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2020**, *117*, 14769.
- [11] N. Matsuhisa, S. Niu, S. J. K. O'Neill, J. Kang, Y. Ochiai, T. Katsumata, H.-C. Wu, M. Ashizawa, G.-J. N. Wang, D. Zhong, X. Wang, X. Gong, R. Ning, H. Gong, I. You, Y. Zheng, Z. Zhang, J. B.-H. Tok, X. Chen, Z. Bao, *Nature* **2021**, *600*, 246.
- [12] X. Wang, L. Fan, J. Zhang, X. Sun, H. Chang, B. Yuan, R. Guo, M. Duan, J. Liu, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1907063.