

修士論文

伸縮性導体の高性能化と 伸縮性有機トランジスタ集積回路

平成26年2月6日 提出

指導教員 染谷 隆夫 教授
関谷 毅 准教授

東京大学大学院工学系研究科
電気系工学専攻

37-126480 松久 直司

目次

1 章	序論	1
1.1.	背景	1
1.2.	伸縮性エレクトロニクスの現状	2
1.3.	目的	4
2 章	伸縮エレクトロニクス	6
2.1.	伸縮性配線技術	6
2.1.1.	伸縮性導体	6
2.1.2.	導電薄膜	12
2.1.3.	金属細線	13
2.1.4.	液体金属	14
2.1.5.	まとめ	15
2.2.	伸縮性デバイス	15
2.2.1.	オールゴム	16
2.2.2.	波構造	17
2.2.3.	アイランド構造	17
2.3.	伸縮性回路	20
2.4.	伸縮性システム	21
3 章	有機トランジスタ	23
3.1.	有機トランジスタの特徴	23
3.2.	有機トランジスタの構造と動作原理	23
3.2.1.	構造	23
3.2.2.	動作原理[68]	23
4 章	伸縮性導体の作製と評価	25
4.1.	伸縮性導体の作製	25
4.1.1.	材料	25
4.1.2.	作製プロセス	27
4.2.	測定手法と評価手法	28
4.2.1.	測定手法	28
4.2.2.	伸長に対する導電率の計算手法	30
4.3.	結果	31
4.3.1.	銀フレークとフッ素ゴムを用いた伸縮性導体	31
4.3.2.	フッ素系界面活性剤を用いた伸縮性導体	37
4.4.	先行研究との比較	50
5 章	伸縮性基材の作製と評価	52
5.1.	ポリジメチルシロキサン(PDMS)	52

5.2.	伸縮性基材作製プロセス.....	53
5.3.	伸縮性基材の最適化.....	55
5.3.1.	機械的強度評価手法.....	55
5.3.2.	結果	56
5.3.3.	考察	57
5.4.	伸縮性導体に与える影響.....	58
5.4.1.	評価手法.....	58
5.4.2.	結果	59
5.4.3.	考察	61
5.5.	先行研究との比較.....	61
6章	伸縮性有機トランジスタ集積回路.....	63
6.1.	伸縮性有機トランジスタ	63
6.1.1.	作製プロセス.....	63
6.1.2.	測定方法.....	66
6.1.3.	測定結果.....	67
6.1.4.	考察	69
6.2.	伸縮性有機トランジスタアクティブマトリックス.....	71
6.2.1.	作製プロセス.....	71
6.2.2.	伸縮性導体配線依存性.....	74
6.2.3.	デバイス伸長試験.....	78
6.3.	先行研究との比較.....	82
7章	まとめと今後の課題・展望.....	83
7.1.	まとめ	83
7.2.	今後の課題と展望.....	83
	参考文献.....	85
	実績リスト	92
	謝辞.....	94

1章 序論

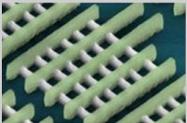
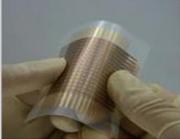
1.1. 背景

エレクトロニクスは、シリコンを代表とする無機半導体を元に発展し、現代の高度情報化社会を支えてきた。小さく高速なトランジスタを集積化したプロセッサ[1]から、867型の超巨大 3D LED ディスプレイ[2]まで、様々な応用が示されている。これらの応用を支えてきたシリコンを代表とする無機半導体は、移動度が約 $1350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と非常に高いことで知られる[3]。一方、ヤング率は約 100 GPa と非常に堅い。

これとは対照的な、有機半導体を代表的な材料とするフレキシブルエレクトロニクスが進んできた。有機半導体は、電界効果移動度は 2014 年現在世界最高性能のもので $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度[4]と劣るものの、ヤング率が数 GPa [5]と柔らかい。代表的な応用先として、フレキシブルディスプレイ[6]や電子人工皮膚[7]、太陽電池[8]等が示されている。フレキシブルなディスプレイはコンパクトに丸めたり折りたたんだりすることができ、大面積なディスプレイの手軽さが大きく向上する。また、食品用ラップの 5 分の 1 以下の薄さである厚さ $3 \mu\text{m}$ 以下のデバイスは、人体などの複雑な形状に追従することができるほどフレキシブルとなり、これまでにない生体センサとしての活用が期待されている[9]。

さらに近年、ヤング率が数 MPa と生体に近い柔らかさと伸縮性を持つストレッチャブルエレクトロニクスに関する研究が盛んになってきた。これは上で述べてきたシリコンに代表されるリジッドなエレクトロニクスやフレキシブルエレクトロニクスでは考えられなかった 10%以上の大きな変形を可能とするエレクトロニクスである。柔軟かつ追従性の高いデバイス応用が期待され、既にロボットの皮膚に応用可能なトランジスタアレイ[10]や生体応用[11]などの研究が示されている。ここまですべてを Table 1-1 にまとめる。

Table 1-1 Electronics categorized in mechanical characteristics

	Rigid Electronics	Flexible Electronics	Stretchable Electronics
Mechanical Strain	<0.1%	<1%	>10%
Young's Modulus (E)	~100 GPa	~10 GPa	<10 MPa
Key Words	High Performance/ Small  [1]	Large Area/ Light Weight  [7]	Soft/ Conformable  [10]

ストレッチャブルエレクトロニクスの具体的な応用先として、大きく 2 つの分野が期待されている。(Figure 1-1)1 つめにロボット分野である。デバイスが人間の皮膚と同様の伸長性である 30%程度[12]伸縮することができれば、ロボットや筋電義手[13]に圧力・温度センシングといった皮膚機能を付与することができる。さらに 100%に近い伸縮性があれば、ロボットの関節部にも皮膚機能を付与できると考えられる。これによって、たとえば介護ロボット[14]が人を抱きかかえた時の信頼性を向上できると考えられる。2 つめの応用先の分野として、バイオ医療応用が考えられている。ヤング率が数百 kPa~数 MPa の柔らかいデバイスは、同様のヤング率を持つ皮膚や血管[15]といった生体に追従することができるため、生体貼りつけ・埋め込みセンサの応用が期待されている。デバイスが 20%程度伸長できれば心臓表面を覆うようなセンサを実現でき、またデバイスが 100%程度伸長できれば、血管内部で膨らんで診断や治療が可能なカテーテルを実現できる[16]。

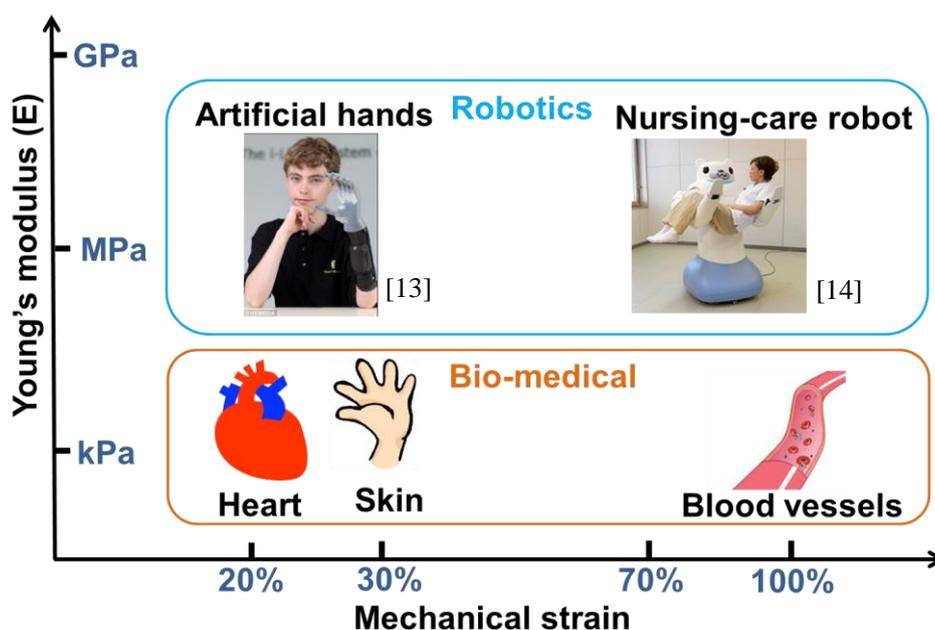


Figure 1-1 Applications of stretchable electronics

Images are from (Heart: <http://www.civillink.net/fsozai/sinzo.html>,

Skin: http://e-poket.com/illust/ma_041.htm, Blood vessels: http://medical.i-illust.com/page_01.htm)

1.2. 伸縮性エレクトロニクスの現状

伸縮性デバイスの実現手法には様々なものがあるが、主に 3 種類に分けることができる。一つ目に、デバイス自体をゴムのように伸縮させる取り組みがある。Figure 1-2 (a)に、この手法を用いたグラフェントランジスタ[17]を示す。伸縮性デバイスとしては理想的であるが、100%を超える高い伸長性や信頼できる特性を示すものは報告されていない。二つ目に、薄膜のデバイスを用いて全体でバネのような構造をとったものがある。Figure 1-2 (b)にこの手法を用いた有機トランジスタ[9]を示す。高い伸長性を得やすいものの、プロセスが煩雑で

大面積化が難しい、全ての素子が非常にフレキシブルでないといけない、といった問題がある。そこで、伸縮デバイスの中で非伸長領域を準備し、センサや発光素子といった素子をそこに配置しこれらを伸縮性配線技術でつなぐ手法が提案されている。部分的に伸長性を失うものの、従来の伸長性のないデバイスを集積化できるため、様々なグループがこの手法を用いて伸縮性デバイスを実現してきた。東京大学では、フレキシブルなデバイスをゴムに埋め込み、導電性のゴムでデバイス間をつなぐことで、50%の伸長性を持つ有機 LED ディスプレイを示した[18](Figure 1-2 (c))。この手法は大面積化が容易な有機デバイスや印刷可能な伸縮性導体を配線に用いているため、大面積性に大きな優位性がある。しかし、伸縮性導体の伸長性が 140%と限られていること、ゴムとデバイスを作製したフィルムの界面に応力集中が起こることから、伸長性・耐久性に問題があった。一方、イリノイ大学では、超薄膜の単結晶シリコン回路を転写法によってシリコーンゴムに貼りつけることで伸縮性のデバイスを実現した[11](Figure 1-2 (d))。単結晶シリコンを用いることができるため非常に高移動度であるが、大面積にしようとすると高コストになることが予想され、現実的でない。Table 1-2 にこれらをまとめる。

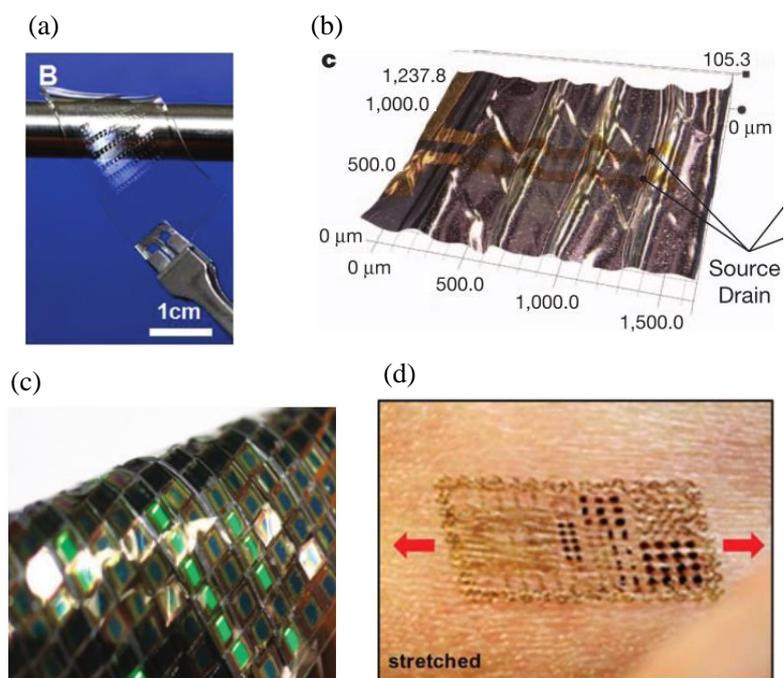


Figure 1-2 Current stretchable devices (a) fully stretchable[17] (b) wavy structure[9]
(c) OLED display[18] (d) Sensors on skin[11]

Table 1-2 Comparison of stretchable devices

Group	Sungkyunkwan Univ.	Univ. of Tokyo	Univ. of Tokyo	Univ. of Illinois
Structure	Fully stretchable	Wavy structure	Stiff islands in stretchable substrate	Stiff islands in stretchable substrate
Wiring	Graphene	Gold with wavy structure	Conductive rubber	Serpentine-structure gold
Stretchability	5%	230%	50%	>100%
Mobility (semiconductor)	1200 cm ² /Vs Low on-off ratio (graphene)	3.0 cm ² /Vs (organic semiconductor)	0.5 cm ² /Vs (organic semiconductor)	100 cm ² /Vs (silicon)
Large calability	20×20 mm ²	4×4 mm ²	60×60 mm ²	20×10 mm ²
Application	Single transistor	Single transistor	OLED display	Sensor on skin
Reference	[17]	[9]	[18]	[11]

非伸長領域を有する伸縮性デバイスは他の手法と比べデバイス特性や大面積性に優位性があるといえる。ここでロボティクスや生体応用を考えると、様々な動きに対応できる高伸長性(100%以上)と人間の臓器と同サイズのを覆る大面積性(6×6 cm²以上)を同時に有するデバイスが必要となる。

これを実現するためにまず、印刷可能で大面積化が容易な伸縮性導体を開発する必要がある。近年盛んに研究され、10000 S/cm を超える導電率を持つもの[19]や 600%もの伸長性を持つもの[20]が報告されているが、多くは伸長させると大きく導電率が落ちてしまうという問題がある。非伸縮領域を有する伸縮基材上にこれをパターンニングすることを考えると、200%伸長可能で 100 S/cm 以上の導電率を保つものが必要となる。

次に、トランジスタや LED を配置するための非伸縮領域を伸縮基材中に準備する構造[11, 18]を利用する場合、非伸縮領域と伸縮領域の界面での破断を解決する必要がある。これを解消するために、界面で高さに勾配を設けたり[21]、光架橋性ゴムを用いて光の照射の仕方で伸縮率に勾配を持たせたり[22]する手法が提案されている。しかし、既存のデバイスとの集積化が難しいものばかりであった。

1.3. 目的

本研究では、心臓や皮膚といった 30%程度の伸縮に高信頼で対応できる上に、ロボットや人間の関節部の伸長にも対応できる伸縮率である 100%を目標値と定め、伸縮性デバイスの開発に取り組んだ。ボトルネックとして1つめに考えられる伸縮性配線では、100 S/cm 以上の導電性と 200%を超える伸長性を持つ伸縮性導体を目指し、研究を進めた。2つめに

ボトルネックとして考えられる非伸縮領域を有する高強度伸縮基材については、デバイスとの集積化が容易なプロセスで作製することを目指し研究を進めた。これらを本研究では以下のようにまとめた(Figure 1-3)。

- 伸長させても導電率の下がりにくい伸縮性導体の作製 (4 章)
- 大面積性、機械的強度に優れた伸縮性基材の作製 (5 章)
- 伸縮させても安定して動作可能な伸縮性回路の作製 (6 章)

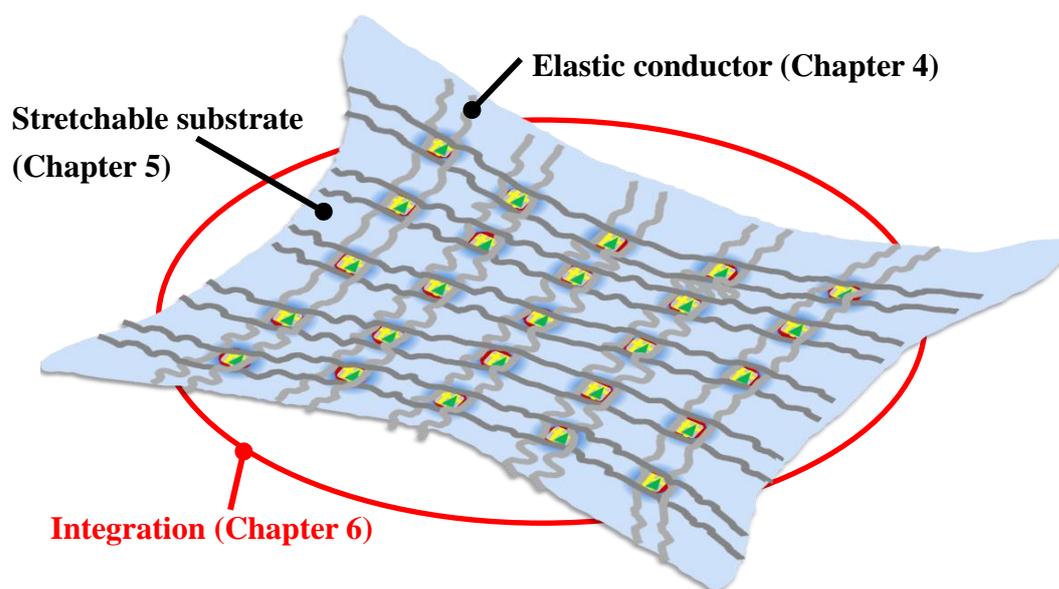


Figure 1-3 Purpose and structure of this thesis

これらを達成することで信頼性が高く、大面積な伸縮性回路の基盤技術を確立できる。これによって前述のように、ロボット分野、医療分野における全く新しいデバイスの実現に貢献する。

2章 伸縮エレクトロニクス

本章では、伸縮エレクトロニクスの基礎知識について述べる。伸縮エレクトロニクスをレイヤー毎に分割すると、次のように分けられる。

- 伸縮性配線技術(2.1)
- 伸縮性デバイス(2.2)
- 伸縮性回路(2.3)
- 伸縮性システム・アプリケーション(2.4)

これらについてそれぞれの節で述べる。

2.1. 伸縮性配線技術

伸縮性配線技術とは、伸縮性を有する配線技術のことである。伸縮性配線技術は大きく分けて4つに分類することができる。1つめは、ゴムに導電物を混合することによって、本来絶縁体であるゴムに導電性を持たせるもので、導体そのものが10%以上の歪を受けることになる。本論文ではこれを伸縮性導体と呼ぶ。2つめは、ゴム表面に薄膜の導電膜を蒸着・スピコート等で形成し、波構造・マイクロクラック等を用いて伸縮性を持たせるものである。3つめは、導電性の高い金属細線の形状変化を用いる手法である。4つめは液体金属を用いた方法である。

本節では、それぞれ2.1.1で伸縮性導体、2.1.2で導電薄膜、2.1.3で金属細線、2.1.4で液体金属について述べる。

2.1.1. 伸縮性導体

伸縮性導体は、ゴムに導電物を混ぜ込む・貼りつけることで実現される。初期の伸縮性導体は、シリコーンゴムにカーボンブラック・ニッケルを混ぜ込むことにより実現された[23](Figure 2-1)。しかし、導電性は高々0.3 S/cmとあまり高くないという問題があった。

そこで、導電性の向上と伸長時の導電性の維持を狙い、ゴム中にカーボンブラック・ニッケルとは異なる導電フィラーを混ぜる研究がおこなわれている。ここでは導電性フィラーの種類で大きく分類して紹介する。

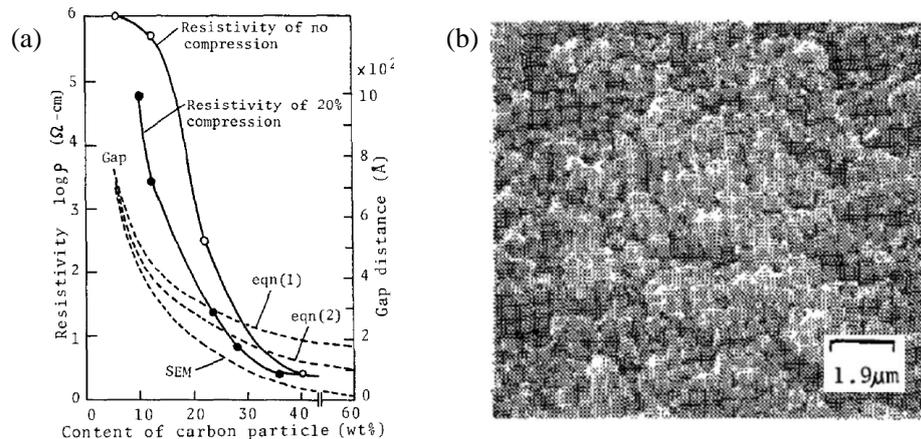


Figure 2-1 Elastic conductor made of silicone elastomer and carbon black

(a) Resistivity (b) Scanning Electron Microscope (SEM) image[23]

カーボンナノチューブ

導電ゴムの導電フィラーとして、アスペクト比の大きなものを用いる研究が盛んになされている。その中でも代表的なものとして、カーボンナノチューブ(CNT)があげられる。CNTは、1991年に飯島澄男氏に発見された炭素原子からなる分子で、グラフェンシートを巻いたような構造をとる[24]。主な特徴として、その巻き方によって、半導体特性を示したり、金属特性を示したりすることが知られている[25]。CNTは単層のグラフェンシートからなる単層カーボンナノチューブ(SWCNT)と多層のグラフェンシートからなる多層カーボンナノチューブ(MWCNT)に分類される。

電氣的・機械的特性に注目すると、CNTは、 1 GA/cm^2 もの高い電流密度で電流を流すことができ、ヤング率は $2\sim 5 \text{ TPa}$ と非常に剛性に優れることで知られている[26]。また、CNTは 10 nm 以下の直径でありながら、 mm を超える長さになることができる[27]ため、ゴムへの 0.01 wt\% という極少量の添加でも導電率を示すことができる[28]。一方、CNTはその高いアスペクト比から、アスベストに知られる発癌性が議論されている[29]。

関谷らは、非常に強い分子間力によって束状になったSWCNTをイオン液体と一緒にジェットミルと呼ばれる特殊な分散法を用いて有機溶媒中に分散させ、これをフッ素ゴムと混合することによって 100 S/cm もの高い導電性を得、同時に伸長させても全く導電性が落ちない伸縮性導体を実現した[18](Figure 2-2 (a))。また、K.-Y. Chunらは、銀を有する有機分子で表面修飾したMWCNTを銀フレークと共にフッ素系ポリマーと混合することにより、 5710 S/cm もの高い導電性と 140% もの高い伸長性を実現した[30](Figure 2-2 (b))。

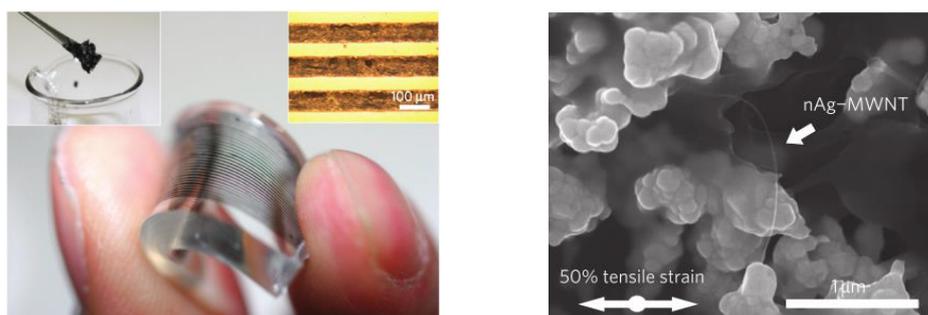


Figure 2-2 Elastic conductor with
(a) Jet-milled-SWCNT[18] and (b) Surface modified MWCNT and silver flakes[30]

金属ナノワイヤ

カーボンナノチューブと同様に、高いアスペクト比を持つ導電材料として金属ナノワイヤを用いた取り組みがある。中でも、銀ナノワイヤを用いる手法は盛んに研究されている。P. Lee らは、500 μm 以上ものとても長い銀ナノワイヤをゴムに貼りつけることによって伸縮性導体を実現した。作製された伸縮性導体は 90% の伸長性を持つ。あらかじめ 300% の伸長をかけておいたゴムに貼りつければ 460% の高い伸長性を持つ[31]。F. Xu らは、銀ナノワイヤをシリコン基板上に均一にばらまいた後に未架橋の液状のゴムでこれを覆って丸ごと架橋することで伸縮性導体を実現した。作製された伸縮性導体は 8310 S/cm の導電性と、80% の伸長性を持つ[32]。他に、導電率は低いが高コストな銅ナノワイヤを用いた方法も提案されている[33]。

銀フレーク

銀フレークと高分子を混ぜる技術は、導電性接着剤の分野で進展してきた。銀フレークはその形状から、高分子中で互いに接触しやすく球形状のものより導電率を上げやすいことで知られている[34]。

荒木らは、ポリウレタンゴムと銀フレークを混ぜることで伸縮性導体を作製した。導電率は 3570 S/cm で伸長性は 600% と非常に高い。商用化されている銀フレークは表面が脂肪酸系の有機分散剤でおおわれている。これがポリウレタンと銀フレークの間で水素結合を形成し、ポリウレタンと銀フレーク間の破断を防ぎ、伸長性を向上できる[20](Figure 2-3)。

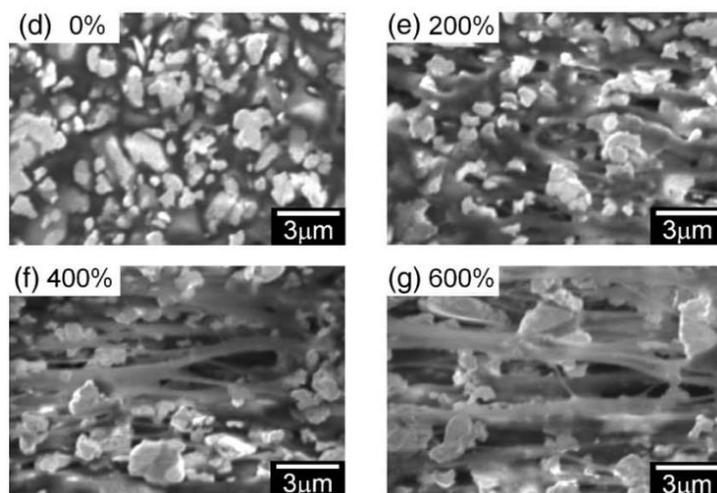


Figure 2-3 Elastic conductor with polyurethane and silver flake[20]

有機導電性高分子

金属やカーボンの他に、有機導電性分子を用いる手法がある。これまで述べてきたアスペクト比の大きな高分子を混ぜる手法では、これによってゴムのヤング率が数 MPa の固さになってしまうが、有機導電性分子を用いることにより、ヤング率を数百 kPa 程度に抑えることができる。H. Stoyanov らは、高い導電性で知られるポリアニリン(PANI)をポリスチレン系ゴムと共有結合でつないだ高分子を準備し、その配合を変えることで 1.5×10^4 S/cm もの導電性を持つ伸縮導体や 300% もの伸長率をもつ伸縮性導体を実現した[35](Figure 2-4)。

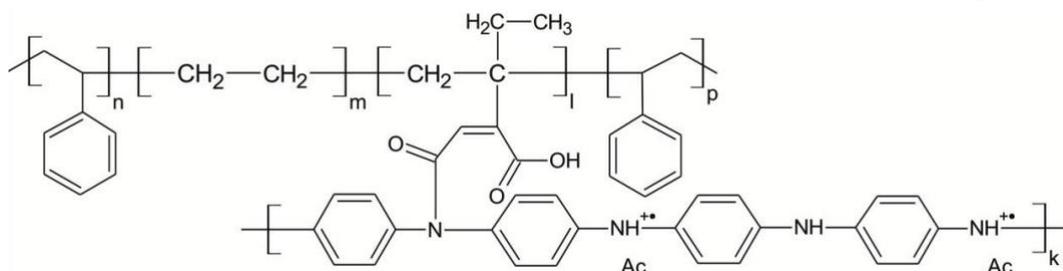


Figure 2-4 Chemical structure of poly(styrene-co-ethylenebutylene-co-styrene) grafted with polyaniline(PANI)[35]

金属ナノ粒子

金属ナノ粒子は、一般に表面に有機分子を付着させ分散性を上げて、ゴム等との混合性を向上させている。本項ではこの有機分子を除去して使うものと付着させたままで使う 2 種類の伸縮性導体を紹介する。

M. Park らは、電気紡績法により poly(styrene-block-butadiene-block-styrene) (SBS)ゴムのファイバーマットを準備し、これに銀ナノ粒子インクを染み込ませた後に、銀ナノ粒子以外の有機分子を取り除くことで、直径約 $1 \mu\text{m}$ の銀ファイバー構造を作製した。作製された伸

縮性導体は、伸長をかけていないときは 5500 S/cm もの高い導電性を持ち、140%伸長させても、1020 S/cm もの高い導電率を示した[36](Figure 2-5 (a))。

Y. Kim らは、ポリウレタンゴムと金ナノ粒子を用いることで伸縮性導体を作製した。作製された伸縮性導体中では、金ナノ粒子が自己整合的に導電パスを形成することで、伸長させても高い導電性を維持できる。作製プロセスによって特性を変えることができ、11000 S/cm もの非常に高い導電性と 108%の伸長性を持つ伸縮性導体と、1800 S/cm の導電率と 480%もの伸長性を持つ伸縮性導体を作製した[19](Figure 2-5 (b))。

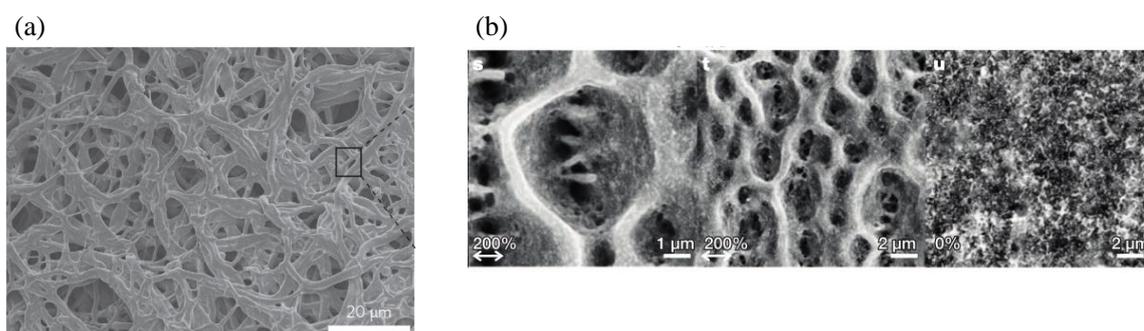


Figure 2-5 Elastic conductor with metal nanoparticles
(a) silver nanoparticle[36] (b) gold nanoparticle[19]

まとめ

本論文中で紹介した伸縮性導体に関して、Table 2-1 にまとめる。各伸縮性導体の作製プロセスに着目すると、銀フレークとポリウレタンを用いた伸縮性導体[20]が、これらを混ぜ合わせるだけと際立って容易であることが分かる。繰り返し伸長性に着目すると、CNT を用いた手法[18, 30]と、有機導電分子を用いた手法[35]において良い繰り返し伸長性があることが分かる。導入でも述べた大面積性に関する印刷性に着目すると、多くで印刷可能であるものの、金属ナノワイヤ[31, 32]や金属ナノ粒子[19, 36]を用いた手法では伸縮性導体を作製する手法が特殊であるため、特殊な印刷方法が必要であったり[32, 36]印刷性が示されていない[19, 31]した。Figure 2-6 では、伸長に対する導電性について記述のあった論文についてこれらをまとめた。すると、金属を使った伸縮性導体は、特に伸長の最初において導電性の低下が大きいことがわかる。また、有機導電分子を用いた伸縮性導体[35]は、伸長に対して導電率が落ちやすいことがわかる。一方、CNT のみを用いた伸縮性導体は伸長に対してほとんど導電性が落ちないことがわかる。

Table 2-1 Comparison of elastic conductors

Conductive fillers	SWCNT	Surface modified MWCNT & Silver flake	Silver nanowire	Silver nanowire	Silver flake	PANI	Silver nanoparticle	Gold nanoparticle	Gold nanoparticle
Rubber	Fluorine rubber	PVDF	Silicone rubber	Silicone rubber	Polyurethane	Polystyrene rubber	Styrene-block-butadiene-block-styrene rubber	Polyurethane	Polyurethane
Process	Jet milling & mixing	Mixing & Hot-rolling	Transfer	Embedding	Mixing	Synthesis	Absorption in fiber rubber	Layer-by-Layer deposition	Vacuum-assisted flocculation
Initial conductivity	100 S/cm	5710 S/cm	-	8310 S/cm	3570 S/cm	15000 S/cm	5500 S/cm	11000 S/cm	1800 S/cm
Maximum stretchability	140%	140%	460%	80%	600%	300%	140%	108%	480%
Repeatability	1000 cycles (70%)	5000 cycles (20%)	100 cycles (100%)	40 cycles (50%)	-	5000 cycles (50%)	300 cycles (140%)	10000 cycles (5%)	10000 cycles (5%)
Printability	Stencil-printable	Stencil-printable	-	Patternable with shadow mask	Stencil-printable	Spray-printable	Patternable with shadow mask	-	-
Reference	[18]	[30]	[31]	[32]	[20]	[35]	[36]	[19]	[19]

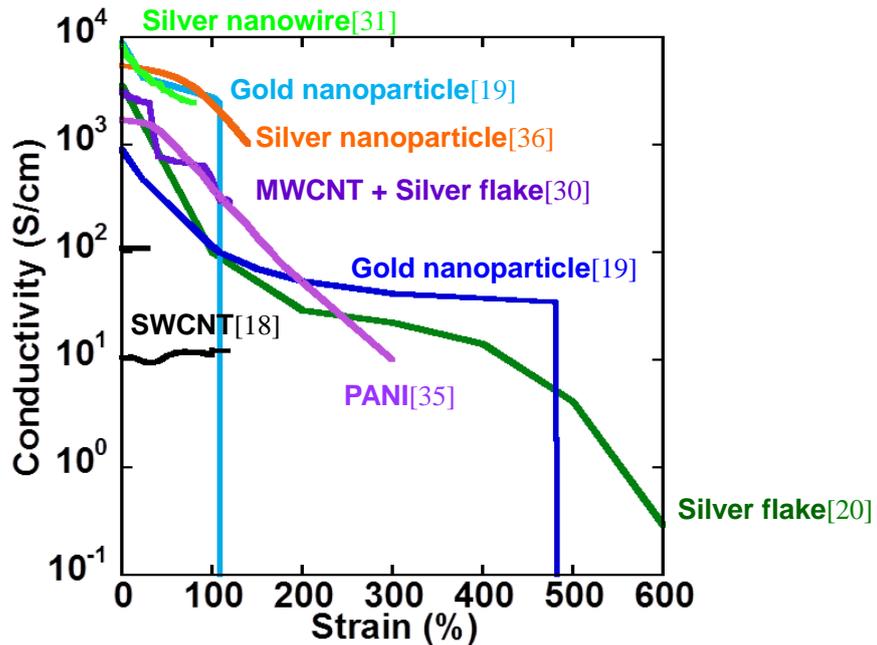


Figure 2-6 Overview of elastic conductor

2.1.2. 導電薄膜

ゴムの表面に導電薄膜の波構造を作り、伸縮性配線を実現する試みがある。S. P. Lacour らは、ゴムに伸長をかけた状態でクロムと金を蒸着し、その後伸長を解くことで、クロムと金がゴムの上で波のような構造をとることによって、約 22%の伸縮性を持つ導体を示した [37](Figure 2-7 (a))。また、D. J. Lipomi らは、シリコーンゴムを伸長させた状態で導電性高分子の PEDOT:PSS をスピコートで成膜することによって、約 22%の伸縮性を持つ導体を示した [38, 39]。この波構造では、非常に高い導電率を持つ金属に伸長率を持たせることができるが、ゴムに伸長をかけながらプロセスを行う必要があるため、大面積なデバイス等、取扱いの難しいデバイスには難しい手法であるといえる。

一方、ゴム上に導電薄膜を成膜するだけで、あらかじめ伸長をかけなくても伸長性の配線になることが報告されている。S. P. Lacour らは、クロムと金をシリコーンゴムに蒸着するだけで小さなクラックが金表面に入り、これが網目状になって 20%程度伸縮させても導電性を維持できることを報告している [40]。(Figure 2-7 (b))さらに基材にポリウレタンフォームを使うことで 100%以上の伸縮性を持たせることができると報告している [41](Figure 2-7 (c))。同様に D. J. Lipomi らは、UV オゾン法で表面改質したシリコーンゴムに PEDOT:PSS をスピコートすると、伸長の際小さなクラックが生まれることによって 180%伸長が可能な透明伸縮配線技術を示した [42]。

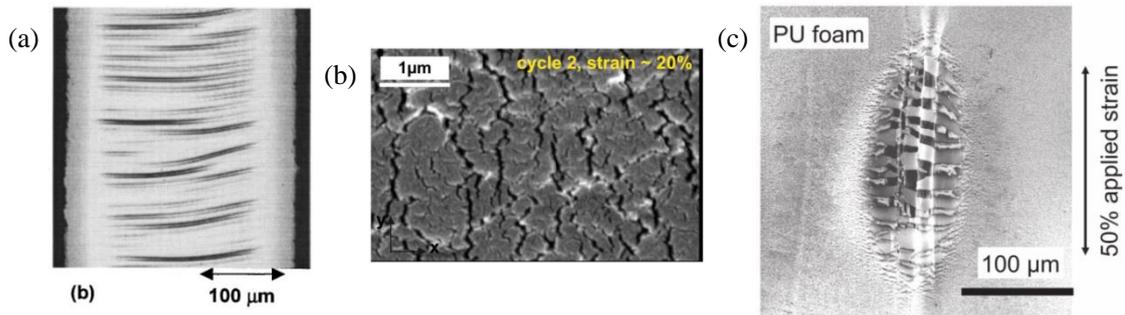


Figure 2-7 Thin conductive layer on elastomer (a) Buckled gold[37] (b) Micro-cracks of gold[40]
(c) Localized cracks utilizing foamed polyurethane[41]

2.1.3. 金属細線

金属細線を用いた手法は、金属そのものに伸長性を期待しないが、その形状とフレキシブル性を生かして伸長性を生むものである。我々の研究室では、薄膜の高分子フィルム上に網目状に金をパターンニングした後、間をパンチングで打ち抜くことにより 25%の伸縮性を持つ配線を実現した[43](Figure 2-8 (a))。M. Gonzalez らは、様々な形状の金属細線をシリコーンゴム中に埋め込み、その形状の伸長性依存性を分析し、円をいくつもつなげた様な馬蹄形状が最も良いと結論付け、約 100%の伸長性を得た[44](Figure 2-8 (b))。D. H. Kim らは、薄膜の金配線を馬蹄形状にしたものを準備し、この部分を基材のゴムから浮かせた形状をとることで、細線の二次元的な変形に加え縦方向の三次元的な変形を利用し、約 100%の伸長性を実現した[45](Figure 2-8 (c))。さらに S. Xu らは、S 字形の金属細線をフラクタル的に並べることで、リバーシブルではないものの 350%もの高い伸長性を実現した[46](Figure 2-8 (d))。

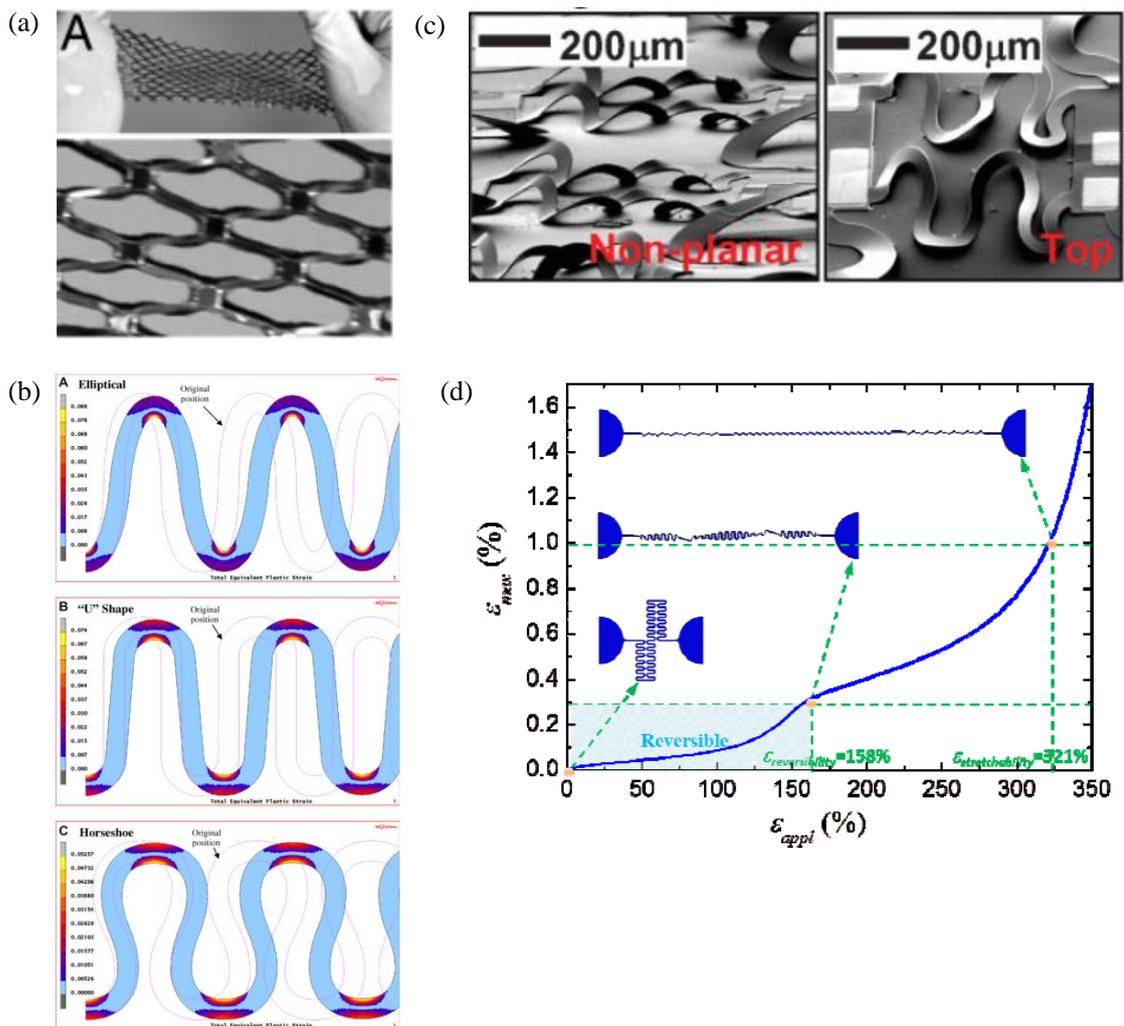


Figure 2-8 Stretchable wiring with metal thin lines (a) mesh structure[43] (b) optimized structure[44] (c) floating serpentine structure[45] (d) fractal design[46]

2.1.4. 液体金属

古くは、水銀を用いてその伸長による抵抗変化を用いたセンサの開発がなされた[47]。しかし、水銀は人体に有毒である。そこで Ga を用いた合金の液体金属である Eutectic Gallium-Indium (EGaIn)[48, 49]を用いた研究がおこなわれている。EGaIn は Ga 75%, In 25% からなる合金で、15.5°Cに融点があり、室温で液体の金属である(Figure 2-9 (a))。そのままではデバイスとして用いることができないため、ゴムやゲルで伸縮性のマイクロチャネルを作り、そこに注入されることで伸縮性の配線として用いることができる[50, 51]。導電性は 3.4×10^4 S/cm と非常に高く、伸長性も 600%と非常に高い(Figure 2-9 (b))。

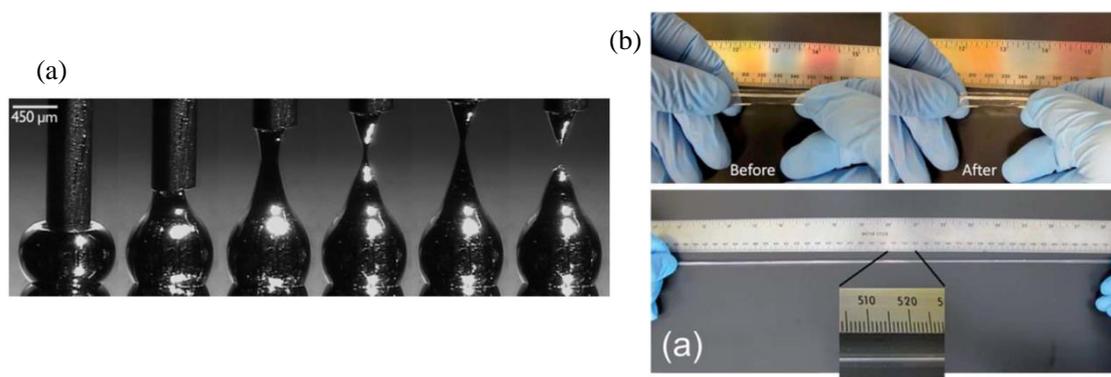


Figure 2-9 EGaln (a) Droplets[49] (b) Embedded in gel[51]

2.1.5. まとめ

Table 2-2 に伸縮性導体、導電薄膜、金属細線、液体金属を用いた伸縮性配線技術の特徴を示す。導電性の観点では、伸縮性導体が他と比べて劣るが、低ヤング率であるため、分厚くでき、結果的に配線としての性能は劣らないと考えられる。導電性と伸長性の観点では、液体金属が最も良いが、マイクロチャネルを作ってから流し込むという限定的な使い方になってしまうため、取扱いが難しいと考えられる。

Table 2-2 Summary of stretchable electrical wiring techniques

	Elastic conductor (2.1.1)	Thin conductive film (2.1.2)	Metal wire (2.1.3)	Liquid metal (2.1.4)
Conductivity	$10^3 \sim 10^4$ S/cm	$\sim 10^4$ S/cm	$\sim 10^4$ S/cm	$\sim 10^4$ S/cm
Thickness	~ 100 μ m	~ 100 nm	~ 100 nm	Free
Stretchability	100~600%	20~180%	100~350%	$\sim 600\%$
Processability	Printable	Patternable with shadow mask	Complicated	Difficult

2.2. 伸縮性デバイス

伸縮性デバイスの実現手法には、Figure 2-10 に示すように、主に3種類の方法が提案されている。以下順に説明する。1つ目はデバイス全体を伸縮材料で構成することにより、伸縮デバイスを実現する手法である。本論文ではこれをオールゴムと呼ぶ(Figure 2-10 (a))。2つ目は薄膜デバイスを準備し、これをあらかじめ伸長をかけたゴム基材に貼り合わせる手法である。本論文ではこれを波構造と呼ぶ(Figure 2-10 (b))。3つ目は、伸縮性の基材に非伸長性の領域を準備し、ここに従来の非伸長性のデバイスを準備し、これらを伸縮性配線技術でつなぐ手法である。本論文ではこれをアイランド構造と呼ぶ(Figure 2-10 (c))。本論文ではトランジスタを中心に伸縮性電子デバイスを紹介する。

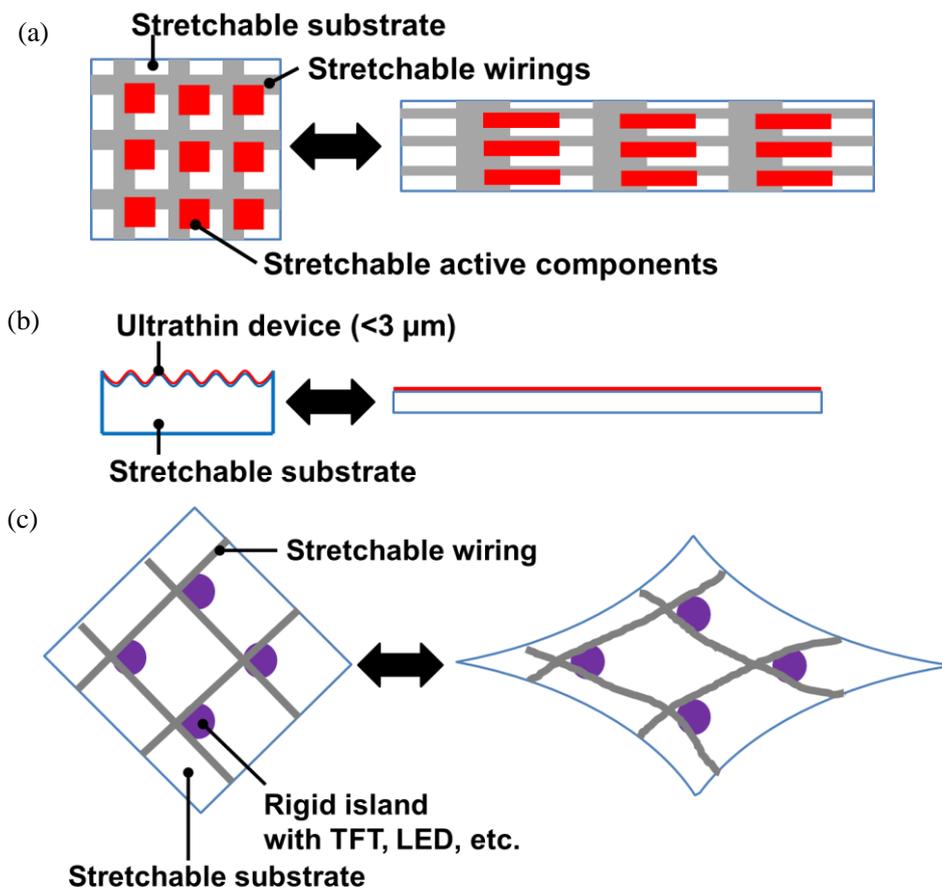


Figure 2-10 Methods to realize stretchable devices

(a) fully stretchable device (b) wavy structure with ultrathin devices (c) islands structure

2.2.1. オールゴム

全て伸縮性の材料で電子デバイスを作製する試みは、人工筋肉[52]の分野で盛んに行われている。絶縁性のゴムを伸縮性導体で挟み込むと、電圧を印加することで絶縁性のゴムが変形し、これにより力を出すという仕組みである。ここでは特に半導体にも伸縮性を持たせたものに着目する。現在、伸縮性の半導体として最も注目されているのは、グラフェンやCNTである。グラフェンを電極・半導体として用い、イオンゲルを絶縁膜としたトランジスタは、約5%伸長させることができるが、半金属のグラフェンを用いているため、オンオフ比が10以下と非常に小さい[17](Figure 2-11 (a))。また、グラフェンを電極、CNTを半導体、波構造をとったアルミナフィルムを絶縁膜としたトランジスタは、20%程度の伸縮性を示す[53](Figure 2-11 (b))。カーボン系の半導体以外では、有機半導体とイオン伝導体の混合物の発光層を、透明な伸縮性導体で挟み込むことで伸縮性 Organic Light-emitting Electrochemical cell (OLEC)が報告されている[54](Figure 2-11 (c))。

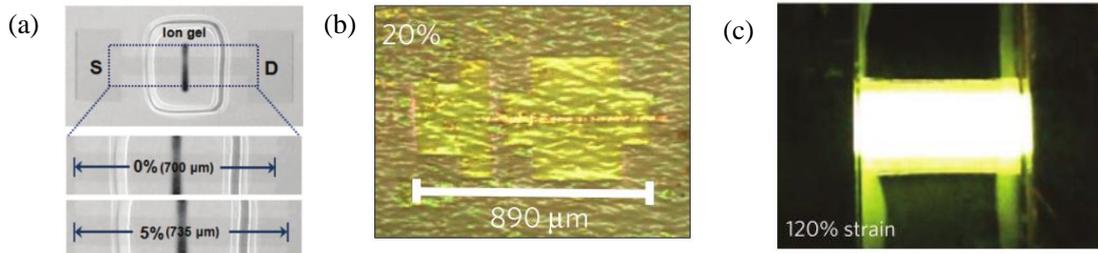


Figure 2-11 Fully elastomeric devices (a) Graphene-Ion gel transistor[17]
 (b) Graphene-CNT transistor[53] (c) Stretchable PLEC[54]

2.2.2. 波構造

波構造は、非常に薄膜のデバイスをあらかじめ伸長をかけておいたゴムに貼りつけることで作製される。イリノイ大学のグループは、非常に薄膜なシリコンをゴムに貼りつけることで、これを達成した。しかし、回路の特性は伸長によって変わってしまうという問題があった[55](Figure 2-12 (a))。そこで、ヤング率がシリコンよりも一桁以上小さい有機半導体を用いて波構造をとる試みがある。これによって、約 230%もの伸長でも特性がほとんど変わらない回路を作製することに成功している[9](Figure 2-12 (b))。また、電気回路だけでなく、太陽電池[8, 39]や OLED[56]といった光デバイスも同様の方法で実現されている(Figure 2-12 (c))。

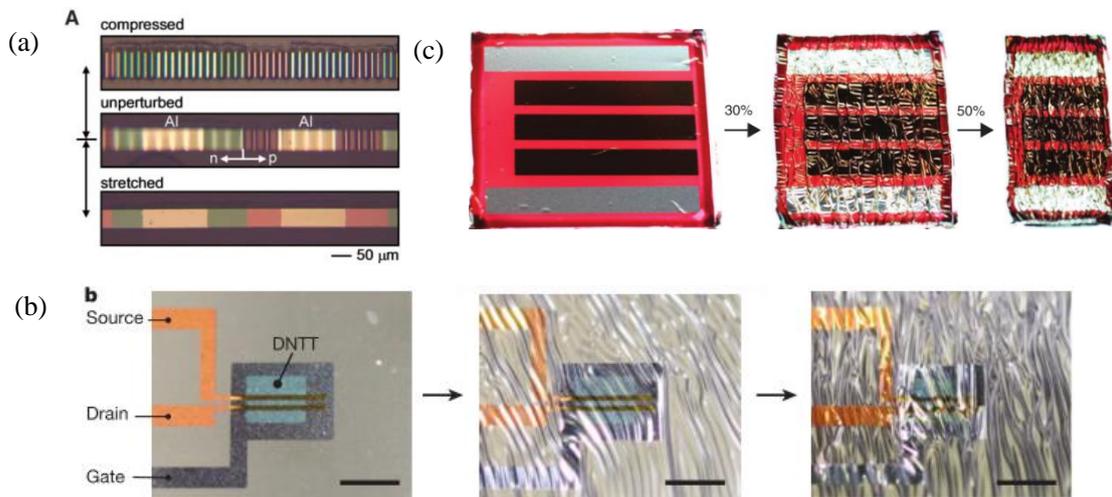


Figure 2-12 Stretchable device with wavy structure (a) Stretchable silicone circuits[55]
 (b) Stretchable organic circuits[9] (c) Stretchable organic solar cells[8]

2.2.3. アイランド構造

アイランド構造とは、伸縮性基材に非伸縮領域を準備し、この上に従来の非伸縮性のデバイスを準備し、これらを伸縮性配線技術でつなぐ手法である。配線以外は従来のデバイスを転用できる点にメリットがあるものの、機械的強度に技術的な課題がある。Figure 2-13

(a)のように、伸縮基材にいきなり非伸縮領域を準備すると、伸長の際その界面に負荷が集中し易く、破断伸長率を含めた機械的強度低下の原因となってしまう。そこで Figure 2-13 (b)のように界面の伸長性を連続的に変化させる取り組みがなされている。本項では、この伸長性の連続的な変化を実現する手法をいくつか紹介する。

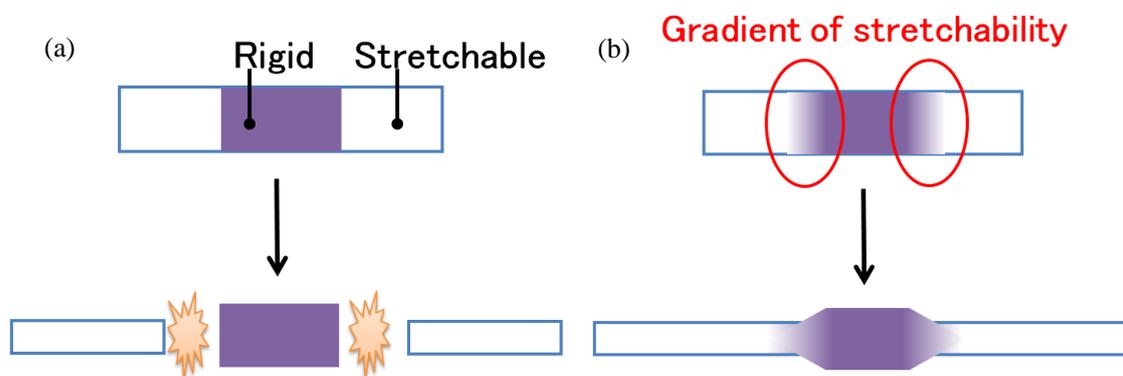


Figure 2-13 Technical challenge on stretchable island structure

(a) without a gradient of stretchability (b) with a gradient of stretchability

基材厚みの連続的な変化(Figure 2-14 (a))

伸長性の連続的な変化を作るためのアプローチとして、ゴムそのものの厚みを連続的に変化させる取り組みがある。非伸縮領域を半球形状のゴムで取り囲んだり、モールドに押し込んだりして高さにグラデュアルな変化を作っている[21, 57]。

光パターニング性ゴム(Figure 2-14 (b))

I. M. Graz らは、紫外光を照射することでヤング率を変化させることのできるゴム[58]を用いて、ヤング率の変化を作った。堅いアイランド上に有機トランジスタを作製し、金によって伸縮性の配線を行うことで 13%伸縮させることのできるトランジスタを示した[22]。一方で実験的にはヤング率を 2.88 MPa と 1.35 MPa の 2 段階にしか変化させることに成功していない。

磁場によるヤング率の制御(Figure 2-14 (c))

R. M. Erb らは、磁化したアルミナフレークをゴム中に分散させ、それに磁界をかけることでゴム中のアルミナフレークの濃度を基材中で狙った場所に局在化させることに成功した。この手法により、ヤング率は約 450 MPa から約 230 MPa まで変化した。作製された基材の上に酸化薄膜トランジスタが作製されたが、基材の表面が粗く歩留まりは 11%程度に留まった。また、作製されたトランジスタは伸長試験については示されていない[59]。

ヤング率の異なるゴムの積み上げ(Figure 2-14 (d))

同グループによって、アルミナフレーク濃度やポリマーを変えてヤング率をさまざまに変えたゴムシートをあらかじめ準備し、これらを貼り合わせることによってヤング率の連続的变化を達成したものがある。ヤング率は約 700 MPa から約 30 MPa へと段階的に変化した。これによって基材の破壊が起こる伸長率が大きく向上し、LED を貼りつけると 150%の伸長まで耐えることを示した[60]。

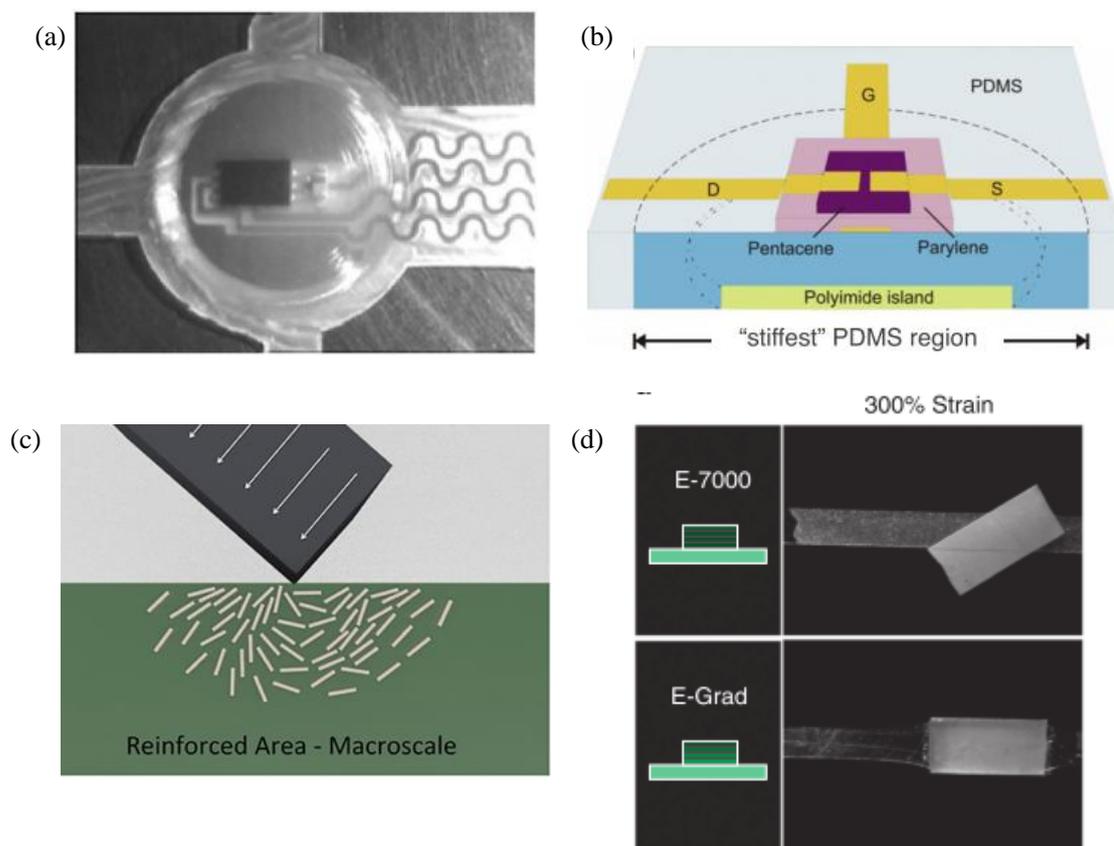


Figure 2-14 Stretchable substrate with gradient of stretchability

(a) Thickness gradient[57] (b) Photopatternable elastomer[22]

(c) Localizing magnetized alumina[59] (d) Piled polyurethanes with different modulus[60]

これらを Table 2-3 にまとめた。基材厚みを連続的に変化させる手法では、具体的な数値を見つけることができなかつたので、割愛した。いずれも伸縮性の制御を良く行えていることが分かるが、デバイスとの集積性に問題があることが分かる。

Table 2-3 Summary of the methods to realize stretchability gradient

Method	Photopatternable PDMS	Localizing magnetized alumina	Piling rubbers with different modulus
Order of modulus gradient	2 (1 Step) (2.88 MPa→1.35 MPa)	~5 (gradient) (1.5 MPa→0.3 MPa)	~230 (4 steps) (7 GPa→30 MPa)
Minimum size of rigid islands	2 mm	180 μm	4 mm
Compatibility with the other device	Necessary to fabricate devices on rubber	Difficult (Very rough surface)	Difficult (Non-planer substrate)
Reference	[22]	[59]	[60]

2.3. 伸縮性回路

本節では、ここまで述べてきた伸縮性配線技術・伸縮性デバイスの実現手法を組み合わせ、どのような伸縮性回路が実現されてきたかについて述べる。Lacour らは、シリコーンゴムに a-Si TFT を作製したフィルムを貼りつけ、伸縮性の金属配線をつなぐことで、伸縮性インバータ回路を実現した[61]。回路は 12% 程度の伸長性を示したが、特性に少し変化が見られた(Figure 2-15 (a))。D.-H. Kim らは、超薄膜の単結晶シリコンを超薄膜の高分子で挟み込んだものをあらかじめ伸長をかけたゴムに貼りつけることで伸縮性のインバータ、リングオシレータ、アンプを作製した[62]。しかし、この手法では、伸縮性は 5% 程度に留まり、回路にかかる機械的負荷によって特性が伸長によって変わってしまう(Figure 2-15 (b))。そこで同グループは、デバイスがあまり変形せず、配線部分が 3 次元的に変形するようにすることで、140% もの伸長性を持つ単結晶シリコン回路を作製した[63]。単結晶シリコンを用いた伸縮性回路は移動度が高く高性能であるが、数 mm 四方のサイズの小さいサイズでしか示されていなかった(Figure 2-15 (c))。関谷らは、大面積性に富む有機トランジスタをシリコーンゴム中に埋め込み、印刷可能な CNT からなる伸縮性導体で配線することで、80% の伸縮性を持つ有機トランジスタアクティブマトリクスを示した[10](Figure 2-15 (d))。これらを Table 2-4 にまとめる。

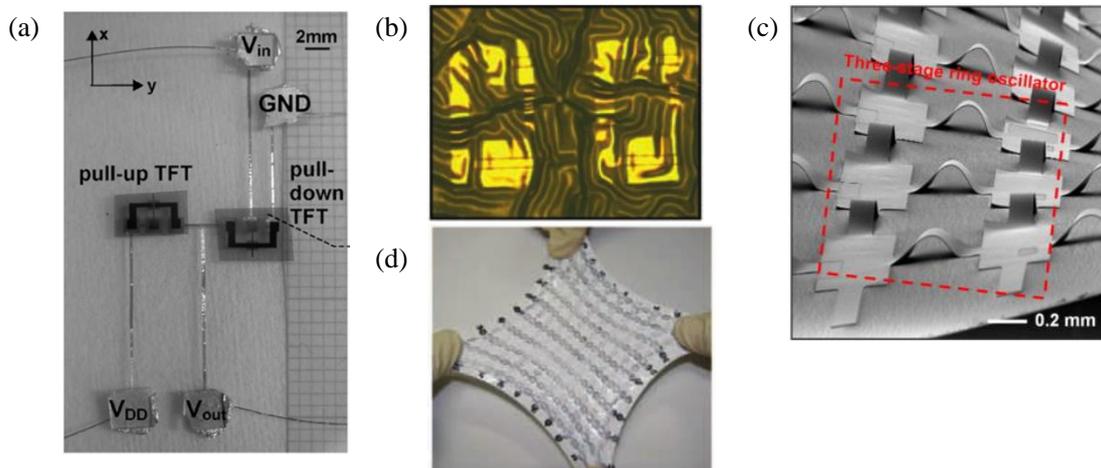


Figure 2-15 Stretchable circuit (a) load inverter[64] (b) ultrathin silicon[62] (c) ultrathin silicon with noncoplanar wirings (d) organic transistor active matrix

Table 2-4 Summary of stretchable circuits

Semiconductors	a-Si	single crystal Si	single crystal Si	Pentacene
Mobility	-	n: 290 cm ² /Vs p: 140 cm ² /Vs	n: 370 cm ² /Vs p: 130 cm ² /Vs	p: 1.0 cm ² /Vs
Wiring	Gold/Chromium on silicone rubber	wavy metal	noncoplanar metal film	CNT elastic conductor
Stretchability	12% (slight change)	5% (unstable characteristics)	140% (stable characteristics)	80% (stable characteristics)
Scale*	3 × 1.6 cm ²	8 × 8 mm ²	4 × 4 mm ²	8 × 4 cm ²
Demonstrated circuit	Load inverter (2 transistors)	Inverter, ring oscillator, differential amplifier	Inverter, ring oscillator, differential amplifier	Active matrix (64 transistors)
Reference	[61]	[62]	[63]	[10]

*estimated from figures

2.4. 伸縮性システム

本節では、伸縮性システムについて述べる。染谷らは、網目構造に打ち抜いた高分子フィルム上に有機トランジスタと圧力・温度センサを集積化することで、伸縮性の圧力・温度センサを実現した[43]。大面積性に富み、25%の伸長性を示す(Figure 2-16 (a))。関谷らは有機トランジスタをゴム中に埋め込み、伸縮性導体を用いて配線する手法で、伸縮性有機ELディスプレイを示した[18](Figure 2-16 (b))。イリノイ大学の Rogers グループは、半導体

に超薄膜の単結晶シリコンを用いて、伸縮性の表皮センサ[11]や虫の目を模したカメラ[65]などの作製に成功している(Figure 2-16 (c), (d))。

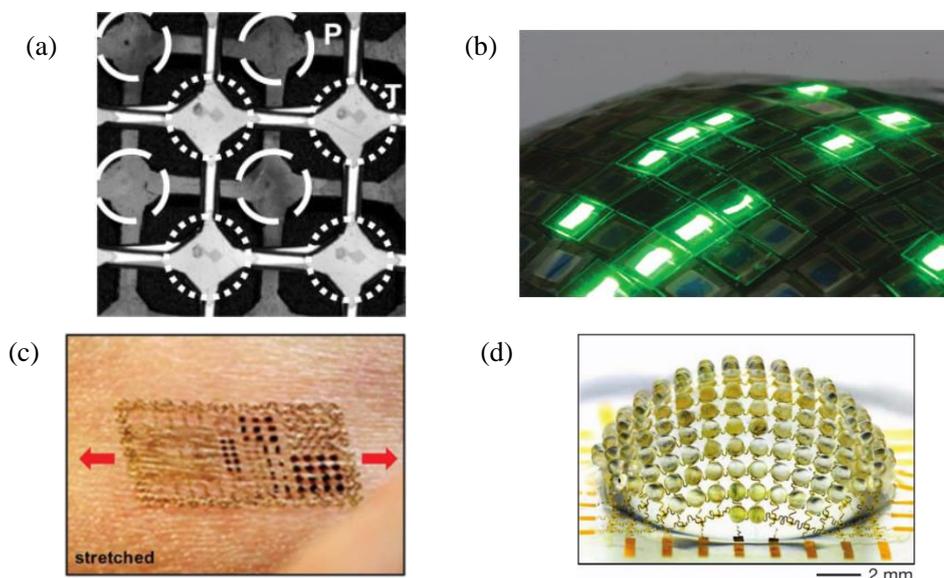


Figure 2-16 Stretchable systems (a) Pressure and thermal sensor[43]
 (b) OLED display[18] (c) Epidermal sensor[11] (d) Camera inspired by the arthropod eye[65]

この他に、半導体を用いない伸縮性システムも盛んに研究されている。D.-H. Kim らは、単結晶の無機半導体の他に感圧導電ゴムや薄膜の金属を集積化することで、バルーン状に膨らんで血管に追従して圧力・温度・流量等を計測できるカテーテルを実現している[16](Figure 2-17 (a))。D. J. Lipomi らは、CNT とシリコンゴムを用いて容量変化型の伸縮透明圧力センサを実現している[66](Figure 2-17 (c))。

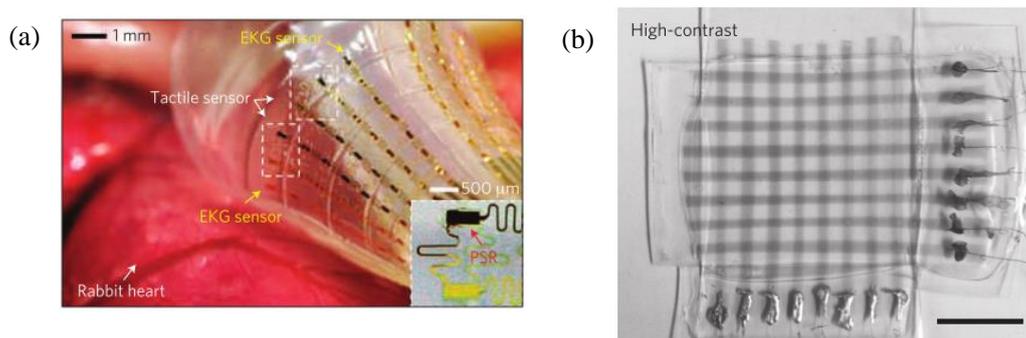


Figure 2-17 Stretchable systems without semiconductors
 (a) balloon catheter[16] (b) transparent pressure sensor[66]

3章 有機トランジスタ

3.1. 有機トランジスタの特徴

有機トランジスタは半導体層に有機半導体を用いたトランジスタである。有機半導体は他の半導体材料と比べて低温プロセス性に恵まれ、低ヤング率であるため高いフレキシビリティ[9]を持つことで知られる。さらに、構造によっては有機溶媒に可溶なため、大面積性・低コスト性に富む印刷プロセスを用いることができる。移動度・安定性が問題視されてきたが、近年では $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える移動度[4]や、 250°C もの高い耐熱性を示すトランジスタ[67]が報告されている。

3.2. 有機トランジスタの構造と動作原理

3.2.1. 構造

有機トランジスタはゲート・ソース・ドレイン電極からなる 3 端子素子でその位置関係から、様々な構造を取ることができる。本研究では、Figure 3-1 に示すように、基板の上にゲート電極、ゲート絶縁膜、有機半導体、ソース・ドレイン電極を順に積んだボトムゲート・トップコンタクト型を用いた。これはこの構造が最も有機トランジスタの移動度を高めやすいため[68]である。

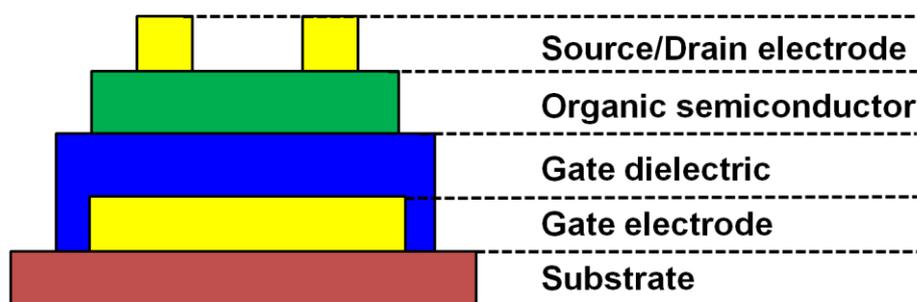


Figure 3-1 Structure of organic transistor

3.2.2. 動作原理[68]

シリコンは荷電子帯と伝導帯中のキャリアをコントロールすることで、半導体として用いる事ができる。一方有機半導体は、分子の電子雲の安定状態由来の最高被占軌道(Highest occupied molecular orbital: HOMO)、最低空軌道(Lowest unoccupied molecular orbital: LUMO)がそれぞれ荷電子帯と伝導帯として機能し、半導体として用いることができる。また、多くの有機半導体は真性半導体である。よって有機トランジスタの動作原理は、n-p-n 接合、p-n-p 接合を持ち、半導体の反転状態を用いる無機半導体電界効果型トランジスタと異なる。ここでは、ソースを接地した p 型有機トランジスタを用いて説明を行う。

Figure 3-1 に示される有機トランジスタのゲート電極に負の電圧をかけると、ゲート電極・ゲート絶縁膜・有機半導体のエネルギーレベルダイアグラムは Figure 3-2 (a) のようになり、有機半導体の HOMO に正の電荷が蓄積される。さらに、ソース・ドレイン電極に仕事

関数が有機半導体の HOMO に近い金などを用い、ドレイン電極に負の電圧をかけると Figure 3-2 (b)のように電流を流すことができる。

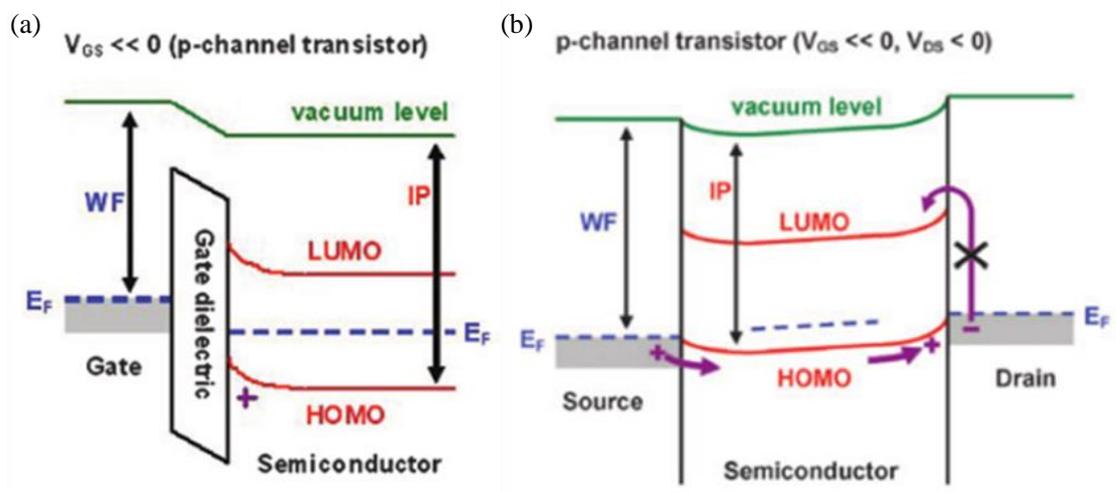


Figure 3-2 Energy-level diagram of p-type organic transistors
 (a) Accumulation of semiconductor (b) Carrier transportation [68]

トランジスタのソース・ドレイン間に流れる電流は、シリコンを用いた電界効果トランジスタに用いられる式でほとんど説明でき、次の Equation 1, Equation 2 のように表される。本論文では作製・評価したトランジスタの $\sqrt{I_{DS}} - V_{GS}$ カーブを Equation 2 の絶対値の根号を取った式で線形近似し、移動度(本論文中では電界効果移動度)と閾値電圧を見積もった。

$$I_{DS} = -\frac{\mu CW}{L} \left((V_{GS} - V_{TH})V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right) \quad \text{Equation 1}$$

for $|V_{GS} - V_{TH}| > |V_{DS}|$

$$I_{DS} = -\frac{\mu CW}{2L} (V_{GS} - V_{TH})^2 \quad \text{Equation 2}$$

for $|V_{DS}| > |V_{GS} - V_{TH}|$

I_{DS} : Current between source and drain electrodes, V_{GS} : Voltage between gate and source electrodes, V_{DS} : Voltage between drain and source electrodes, μ : Field effective mobility, V_{TH} : Threshold voltage, C: Gate dielectric capacitance per unit area, W: Channel width, L: Channel length

4章 伸縮性導体の作製と評価

4.1. 伸縮性導体の作製

4.1.1. 材料

本項で、実験に使用した材料について述べる。

銀フレーク

銀フレークは、Sigma Aldrich 社のフレークサイズが 10 μm、純度 99.9%以上の物を用いた。表面の酸化を防ぐため、プロセスの直前まで銀フレークはグローブボックスの窒素雰囲気下で保管された。

フッ素ゴム

フッ素ゴムは、フッ素を含むゴムのことである。中でも、次の Figure 4-1 のような構造で知られている、ビニリデンフルオライド(VDF)-ヘキサフルオロプロペン(HFP)系の二元共重合体(Figure 4-1 (a))と、それにさらにテトラフルオロエチレン(TFE)を加えた三元共重合体(Figure 4-1 (b))が代表的である。他のゴムと比較して耐熱性・耐薬品性等の環境耐性が高く、自動車産業といった過酷な条件で使用されてきた[69]。

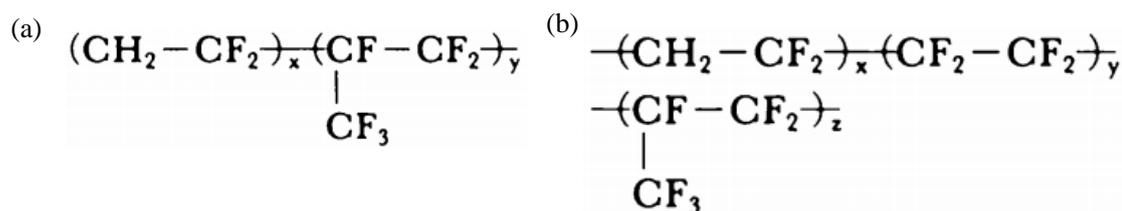


Figure 4-1 Main structure of fluorine rubbers

(a) VDF-HFP copolymer (b) VDF-HPF-TFE terpolymer[69]

実験ではフッ素ゴムに、DAIKIN 社の G801, G912, G8001, LT-302 を用いた。G801, G8001 は二元系フッ素ゴムで、G912, LT-302 は三元系フッ素ゴムであり、ポリマー鎖の末端は I 基や Br 基である。G8001 は G801 と比べポリマーの分子量が小さい。LT-302 はフッ素ゴムの弱点とされる低温での特性がほかのフッ素ゴムと比べ良いものである。それぞれの特徴を以下の Table 4-1 にまとめ、ゴムの外観を Figure 4-2 に示す。

Table 4-1 Characteristics of fluorine rubber[70, 71]

Fluorine rubber	G801	G912	G8001	LT-302
Elongation* (%)	450	170	290	270
Fluorine content (wt%)	66	71	66	65
Density (g/cm ³)	1.81	1.91	-	1.80
100% Modulus* (MPa)	2	6.5	4	2.4
Chemical structure	Copolymers	Terpolymers	Copolymers	Terpolymers

*Values of vulcanized rubbers

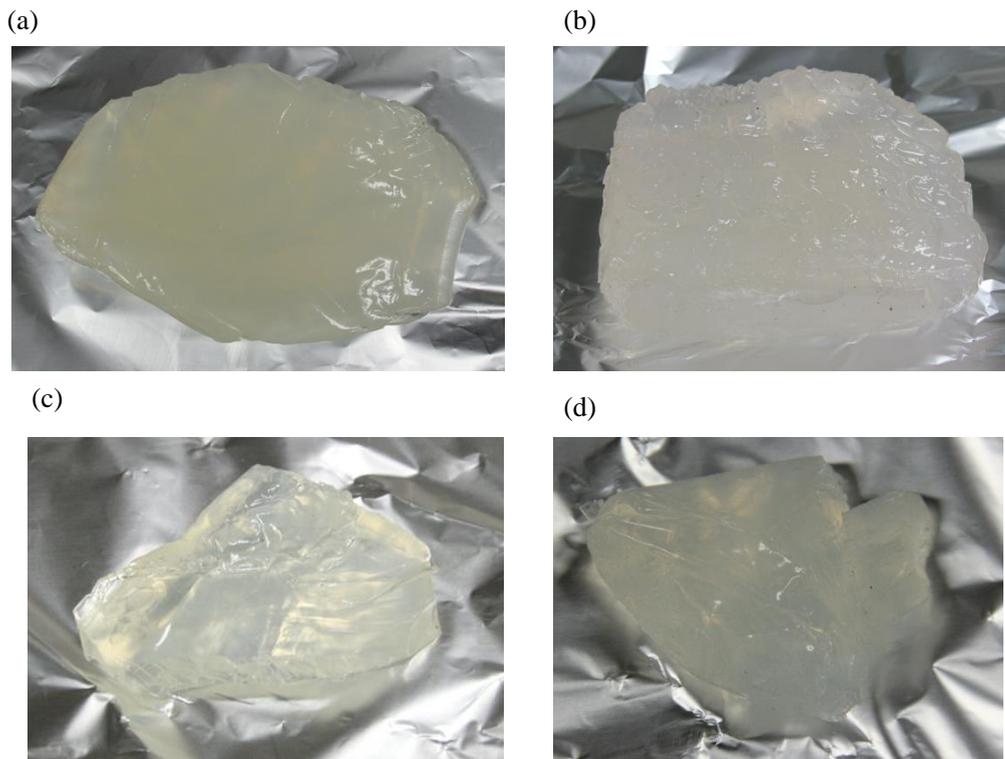


Figure 4-2 Fluorine rubbers (a) G801 (b) G912 (c) G8001 (d) LT-302

4-methyl-2-pentanone

4-methyl-2-pentanone は固体であるフッ素ゴムを溶かすために使用する。本実験では Sigma Aldrich のものを利用した。Figure 4-3 にその構造を示す。

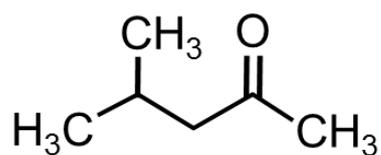


Figure 4-3 4-methyl-2-pentanone

フッ素系界面活性剤

フッ素系界面活性剤として、Sigma Aldrich 社の Zonyl FS-300 を用いた。これは、Figure 4-4 に示すように疎水性の炭化フッ素鎖と親水性のポリエチレングリコール鎖からなり、購入した段階では 40 wt% 水溶液である。

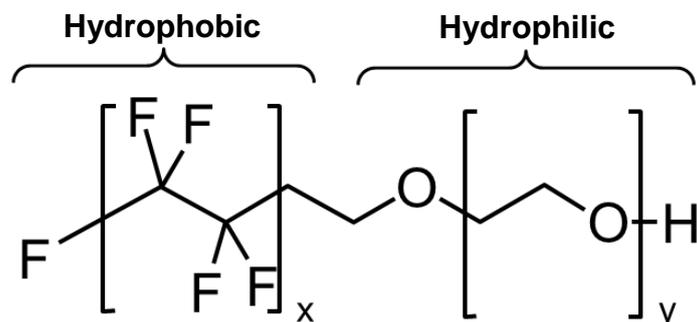


Figure 4-4 Chemical structure of fluorine surfactant (Zonyl FS-300)

4.1.2. 作製プロセス

以下に作製プロセスを述べ、Figure 4-5 にステップIVまでのプロセスを示す。

- I フッ素ゴム(DAIKIN G801, G912, G8001, LT-302)をペンチ、はさみ等を用いて細かく切り刻む。
これはフッ素ゴムの表面積を増やし、4-methyl-2-pentanone に溶けやすくするためである。
- II フッ素ゴム、銀フレーク、4-methyl-2-pentanone を計り取って同一のスクリー管に入れる。
- III スクリー管にさらに回転子を入れ、マグネチックスターラーで 12 h.以上攪拌する。
回転子はスクリー管の底の直径になるべく近いものを用いる。
- IV フッ素系界面活性剤 40 wt%水溶液(Sigma Aldrich Zonyl FS-300)を入れ、12 h.以上攪拌する。
- V 伸縮性導体のインクを孔版マスクで基材にパターンニングする。
孔版マスクには、125 μm 厚ポリイミドフィルム(宇部興産 UPILEX 125S)をグリーンレーザ(KEYENCE MD-T1010)で切り抜いたものを用いた。印刷の際は印刷後すぐにマスクを取り去る必要がある。伸縮性導体の溶媒は非常に揮発しやすいため、特にシリコーンゴムといった表面エネルギーの低いものの上に印刷すると、孔版マスク側に伸縮性導体がくっついてしまうことがある。
- VI 溶媒を揮発させるためにオーブンで 80°C, 30 min.加熱する。
室温で放置していても溶媒は揮発するが、再現性良く実験を行うため加熱して完全に溶媒を除去した。

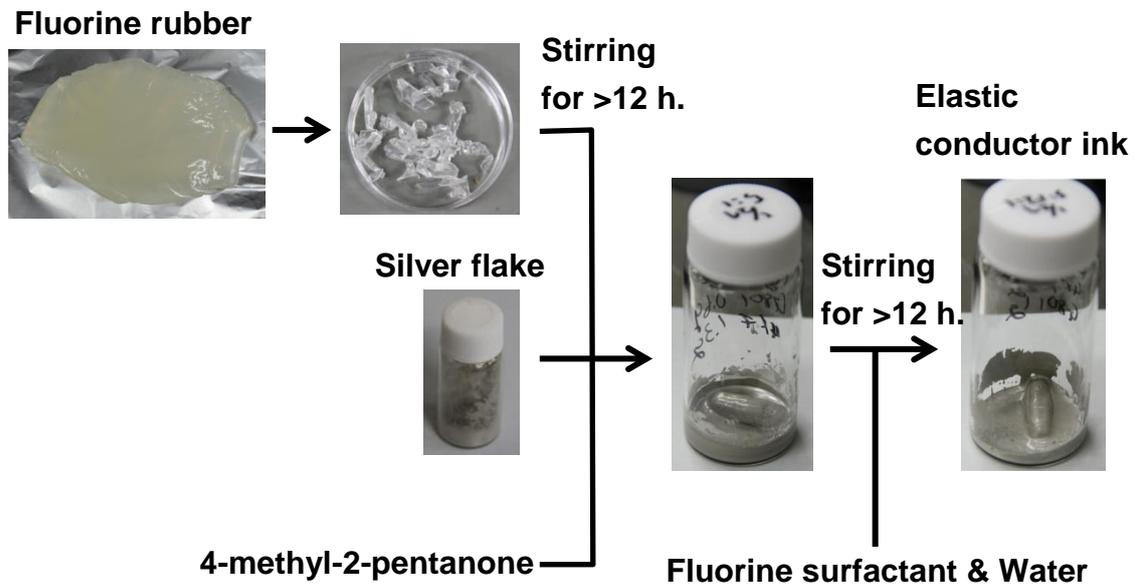


Figure 4-5 Fabrication process of elastic conductor ink

4.2. 測定手法と評価手法

4.2.1. 測定手法

導電率測定

5.2 で述べる手法を用いて、Figure 4-6 (a)に示すようなシリコーンゴム中にポリイミドフィルムが埋め込まれた構造を作製し、伸縮性導体を幅 500 μm 、長さ 30 mm のポリイミド孔版マスクで印刷した。Figure 4-6 (b)に実際に印刷された伸縮性導体を示す。次に、印刷された伸縮性導体のうち、3 点をレーザ顕微鏡(KEYENCE: VK-9710)を用い、実際の高さと幅を計測した。次にこれを Figure 4-7 (a)に示すように電極付きの挟み具でポリイミド部を挟み、引っ張り試験器(SHIMADZU: AG-X)で引っ張りながらプログラム(National Instruments: Lab view)でソースメータ(Keithley 2400)を駆動させ、伸長中の伸縮性導体の抵抗を 4 端子測定法で測定した。電流は 1 mA で一定とし、電圧値を読んだ。なお、特に記述がない限りは、速度 3 mm/min(10%/min)で伸長を行った。Figure 4-7 (b)に測定系の全体図を示す。なお、基材の PDMS 1 には PDMS A:PDMS B=7:1, PDMS 2 には PDMS A:PDMS B=20:1 を用いた。(PDMS 1、PDMS 2 の意味については 5.2 を参照)また、伸縮性導体は各条件でサンプルを 2 つずつ測定した。

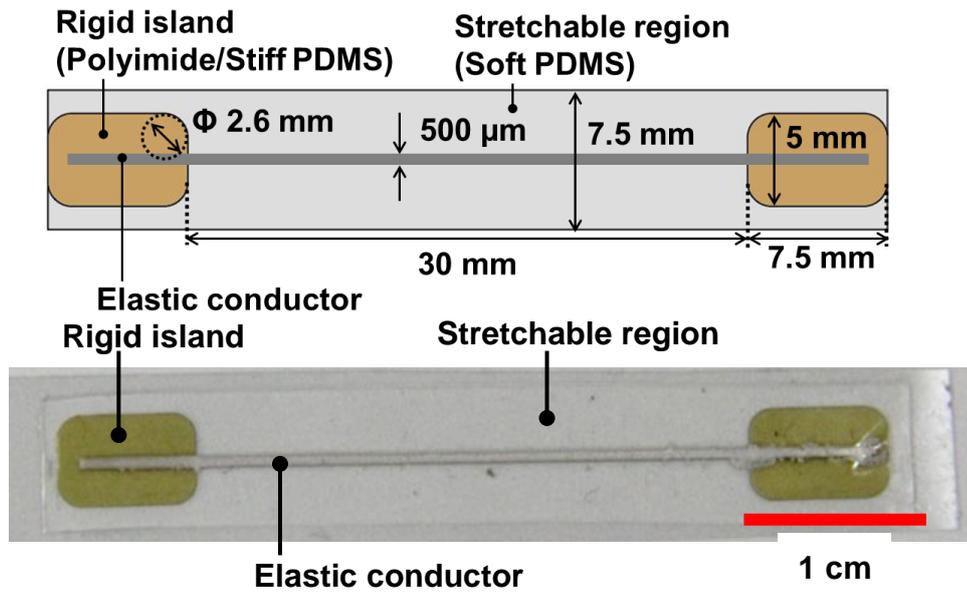


Figure 4-6 Structure for the evaluation of elastic conductor (a) Design (b) Actual device

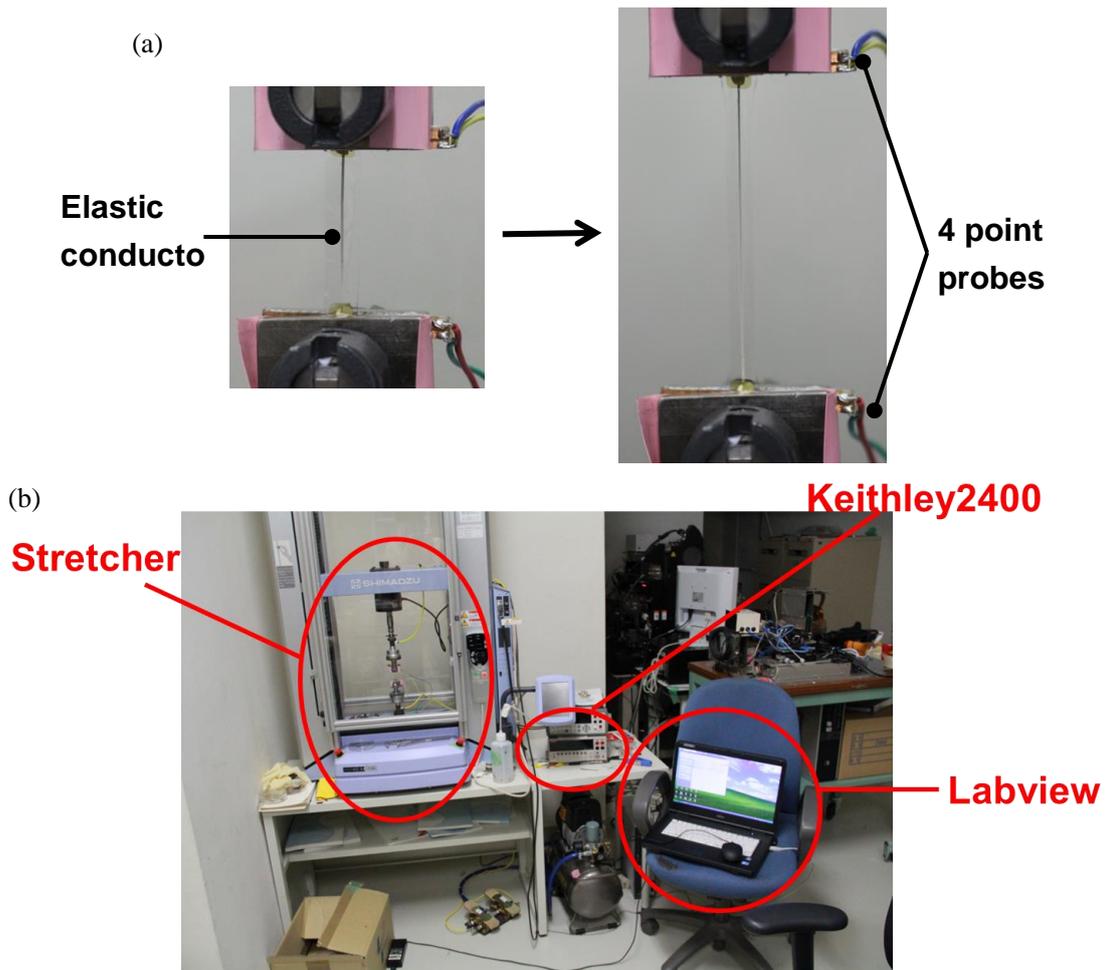


Figure 4-7 (a) Elastic conductor being measured (b) Measurement setup of elastic conductor

走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)

必要に応じて、SEMによって伸縮性導体の表面・断面を観察した。SEMは測定試料に電子線を照射し、発生した散乱電子や二次電子で試料を観察することができる[72]ため、フッ素ゴム中に銀フレークがどのように分布しているかを観察できる。なお、伸縮性導体を鋭利なメスで切断することで観察用の断面を得た。

透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)

必要に応じて、TEMによって伸縮性導体の断面を観察した。TEMは薄片化した試料に電子線を照射し、透過してきた電子を観察して試料を観察する手法である[73]。本研究では集束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)という数 nm～数百 nm 径に集束したイオンビーム[74]を用いて試料を薄片化した。

飛行時間型二次イオン質量分析法

(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: TOF-SIMS)

必要に応じて、TOF-SIMSによって伸縮性導体の断面を観察した。TOF-SIMSは、試料にイオンを照射することで発生する二次イオンを飛行時間型の質量分析器を用いて分析し、試料表面の構造解析を行うことができる。検出深さは第 1 原子層、第 1 分子層で試料表面は殆どスパッタされることはない[75]。本研究では、試料を液体窒素で冷却したのちにダイヤモンドナイフで切断する手法(クライオ加工[76])で試料の断面を得た。

4.2.2. 伸長に対する導電率の計算手法

作製された伸縮導体を比較・評価するために、伸長に対する導電率の変化を計算した。次に計算方法を示す。まず、導電率は Equation 3 で表される。

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad \text{Equation 3}$$

σ : conductivity, R: resistance, l: length, S: sectional area

次に、体積一定を仮定し、伸長中の断面積を見積もると、Equation 4 で表す事ができる。

$$S = \frac{S_0}{(1 + \varepsilon)} \quad \text{Equation 4}$$

S_0 : initial sectional area, ε : strain

すると、Equation 3, Equation 4 より、伸長中の導電率は、次の Equation 5 のように計算できる。

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l_0}{S_0} \cdot (1 + \varepsilon)^2 \quad \text{Equation 5}$$

l_0 : initial length

本論文では、Equation 5 を用いて伸長に対する導電率を計算した。

4.3. 結果

本節では作製した伸縮性導体を評価した結果を示す。

4.3.1. 銀フレークとフッ素ゴムを用いた伸縮性導体

フッ素ゴム依存性

【実験】

まず、異なるフッ素ゴム(DAIKIN: G801, G912, LT-302, G8001)で特性の変化を見た。本実験では銀フレーク・フッ素ゴム・4-methyl-2-pentanone を質量比 3:1:2 で混合したものを用いた。

【結果】

Figure 4-8 に作製した伸縮性導体の伸長に対する導電率の変化を示す。G801, G912, LT-302 を用いた伸縮性導体は、1000 S/cm 近い導電率を示したが、約 50%以下の伸長域で印刷された伸縮性導体が断線した。この中でも G912 は高い導電性を示した。G8001 は伸長前導電性が非常に低かったが、伸長すると導電性が向上し、10%以上の伸長では抵抗がほとんど変化しなかった。このため伸長によって導電率が向上するよう見えた。G8001 に限って、伸縮性導体より先に基材のゴムが断線した。

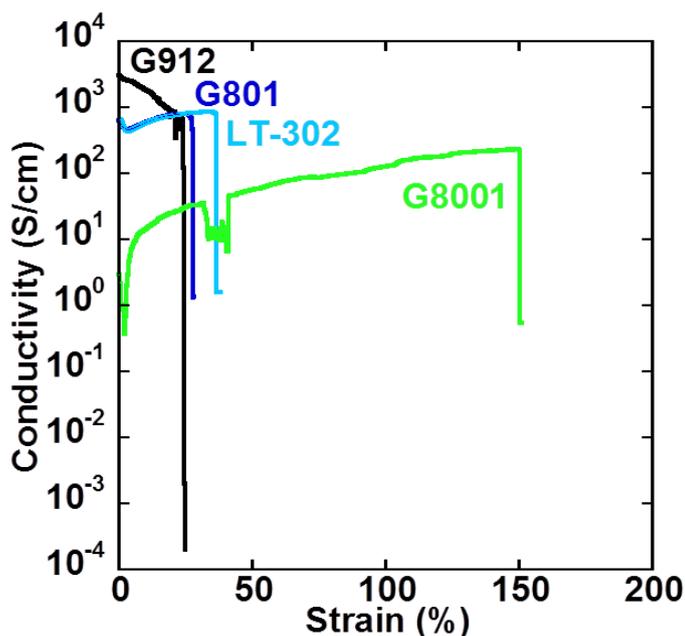


Figure 4-8 Fluorine rubber dependence on elastic conductor

銀フレーク対フッ素ゴム混合比依存性

【実験】

次に、G801, 4-methyl-2-pentanone を質量比 1:2 で固定し、G801 に対する銀フレーク量を変えて特性の変化を見た。

【結果】

Figure 4-9 にそれぞれの伸縮性導体の伸長に対する導電率変化を示す。銀フレークの量を増やせば増やすほど、導電率が向上し、伸長率が落ちていることが分かる。また、銀フレークの充填率が少ないとき、導電率が一旦下がったあと上がる傾向がみられた。

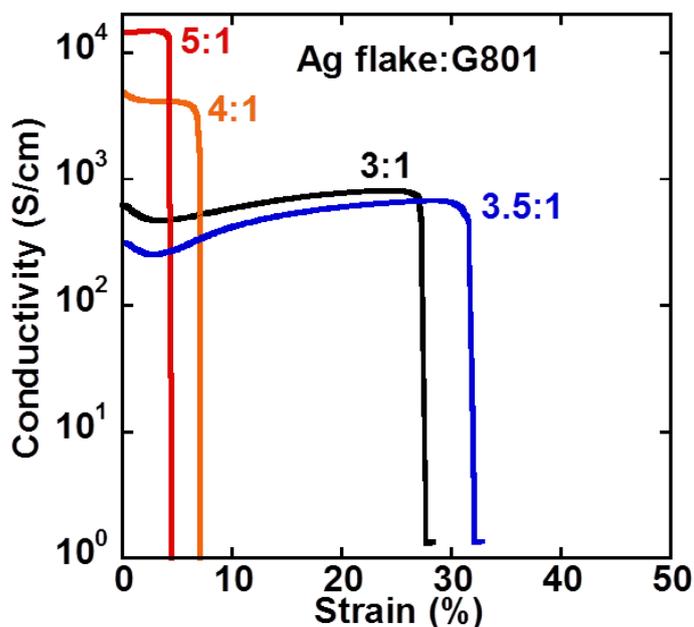


Figure 4-9 Ag flake-fluorine rubber ratio dependence on elastic conductor

【考察】

銀フレークの導入に従って、導電率が向上し、伸長性が落ちた理由について考える。伸縮性導体中の導電パスの密度が上がったため導電性が向上したと考えられる。また、銀フレークの導入に従って伸長性のあるフッ素ゴムの占める割合が減るため、伸長性が落ちると考えられる。銀フレーク:G801=3.5:1 で逆の傾向がみられるのは外れ値と考えられる。

次に、銀フレークが少ないとき、導電率が伸長にしたがって下がったあと上がる傾向が顕著に見られた理由について考える。この現象は、参考文献[77]から説明できるように、伸縮性導体中の気泡によるものと考えられる。伸縮性導体中の銀フレークが少ないと、急速に溶媒が乾燥した時にできる空隙が占める割合が多くなる。すると、小さい伸長では銀フレーク間距離が広がるため、導電率が下がるが、ある程度大きな伸長では、気泡がふさがって銀フレーク間の距離が縮まるため、導電率が向上すると考えられる。

溶媒量依存性

【実験】

本実験では、銀フレーク、G801 を質量比 3:1 で固定し、G801 に対する 4-methyl-2-pentanone の量を変えて伸縮性導体を作製した。

【結果】

Figure 4-10 に印刷された伸縮性導体写真を示し、Figure 4-11 に伸縮性導体の伸長に対する導電性の変化を示す。4-methyl-2-pentanone の量が、G801 の質量比 1.0 以下では、溶媒の乾燥スピードが速く、評価用伸縮基材の上にパターニングできなかった。また、質量比 1.2, 1.6 では、インクの粘性が高くマスク通りにパターニングできず、Figure 4-10 (a)に示すようにひだひだのようなものがつくように印刷された。次に電気的特性に着目すると、溶媒が少ないと導電率が低く、伸長率が高いことがわかる。また、溶媒が多いと導電率が上がって伸長率が下がることがわかるが、4-methyl-2-pentanone が質量比でフッ素ゴムの 2 倍以上になると性能がそれほど変わらないことがわかる。また、溶媒量が少ないとき、伸長にしたがって導電率が下がったあと導電率が向上する傾向が大きかった。

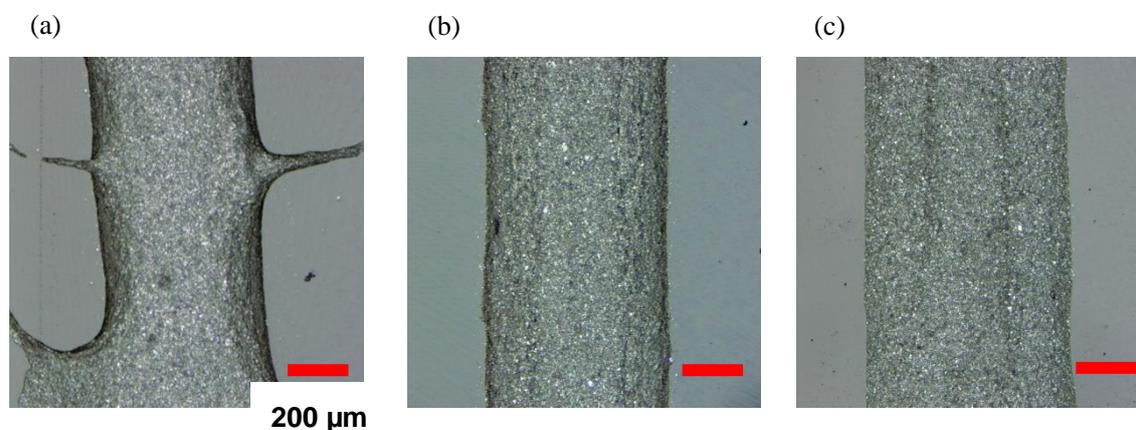


Figure 4-10 Laser microscope images of elastic conductors with different concentration of 4-methyl-2-pentanone, G801: 4-methyl-2-pentanone (a) 1:1.2, (b) 1:2, (c) 1:4

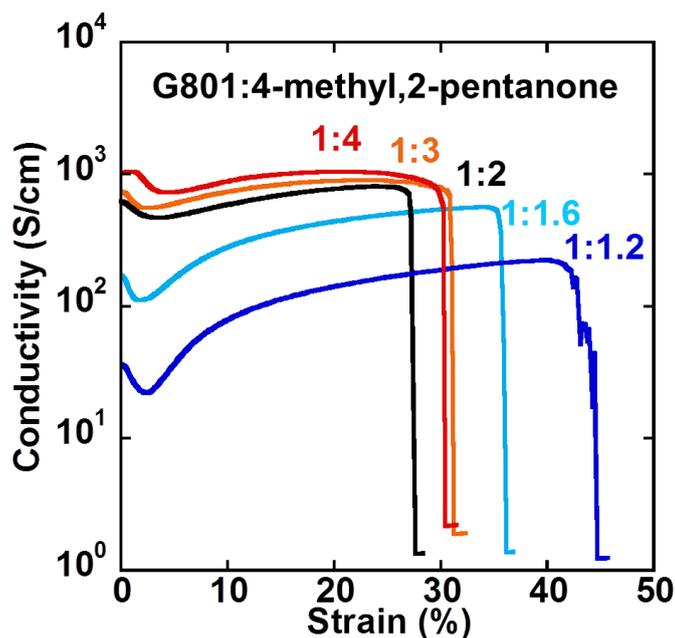


Figure 4-11 Solvent ratio dependence on elastic conductor

【考察】

ここで、4-methyl-2-pentanone を増やすと導電性が上がり、伸縮性導体の伸長性が落ちる理由について考える。理由として主に3つが考えられる。

1 つ目に、伸縮性導体の厚みが考えられる。Figure 4-12 に印刷された伸縮性導体厚みの4-methyl-2-pentanone 量依存性を示す。すると、溶媒を加えるにしたがって膜厚が薄くなっていることが分かる。銀フレークの大きさが約 10 μm あるため、厚みによって断面を銀フレークが占める割合が異なると考えられる。よって、伸縮性導体が分厚いときフッ素ゴムが占める確率が上がるため、伸長によって伸縮性導体が断裂しにくくなったと考えられる。

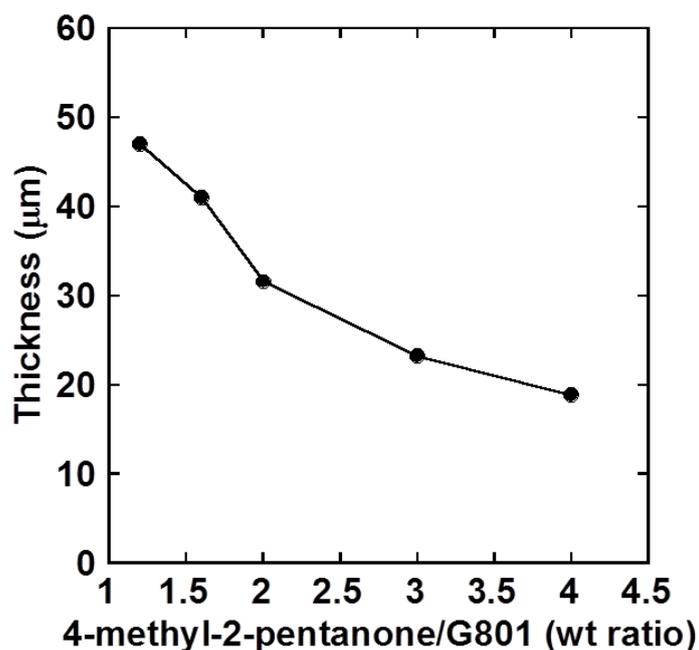


Figure 4-12 4-methyl-2-pentanone concentration dependence on the thickness of printed elastic conductor

2つ目に、伸縮性導体中の空隙が考えられる。溶媒の導入量が少ないとき、印刷された伸縮性導体は乾燥しやすくなる。これによって、伸縮性導体中の空隙がつぶれにくくなり、溶媒が少ない伸縮性導体中には多くの空隙ができることになる。これは溶媒が少ないとき導電率が低いことと、導電率が伸長にしたがって下がったあと上昇する傾向からも説明できる。

3つ目に、伸縮導体インクの粘性が考えられる。前述の通り、溶媒の導入量が少ないと、インクの粘性が高くなる。Figure 4-13のように粘性が高いと、伸縮性導体中の銀フレークが基材の平面に対してランダムに並びやすいが、粘性が低いと、銀フレークが基材に対して並行になりやすい[78]。従って、4-methyl-2-pentanone が少ないと粘性が高い分、導電パスが遠回りになりやすい分導電率が下がるが、変形の自由度が上がる分、伸長性は向上すると考えられる。

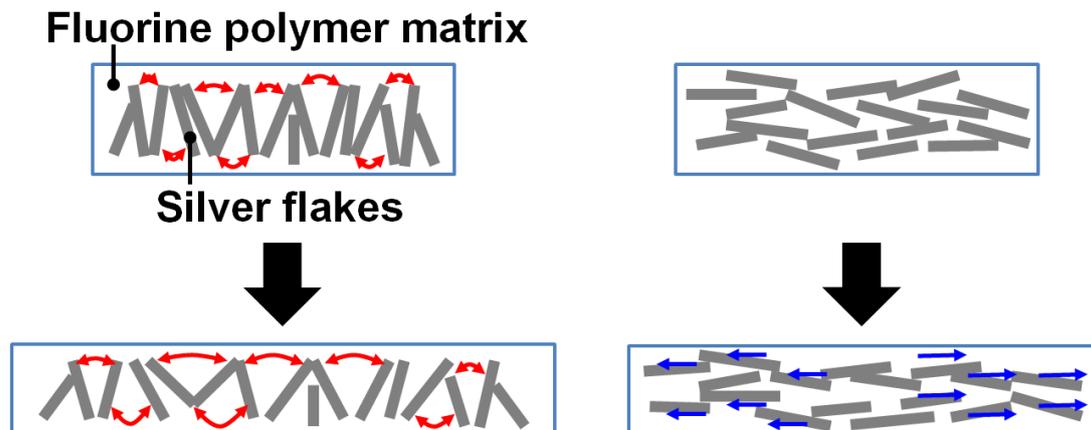


Figure 4-13 Ink viscosity dependence on orientation of silver flakes
(a) High viscosity (b) Low viscosity

SEM による観察

【実験】

銀フレーク、G801、4-methyl-2-pentanone を質量比 3:1:2 で混合し、PDMS 上に印刷したもののについて、その表面と断面を SEM で観察した。また、伸長時の銀フレーク分布を調べるために伸縮性導体に 20%伸長をかけた状態で両面テープを用いて固定し、SEM で表面を観察した。

【結果】

伸長をかけていないときの SEM 像を Figure 4-14 に示す。銀フレークが横に寝た状態で全体に分布していることが分かる。また、20%の伸長をかけながら SEM で観察した結果を Figure 4-15 に示す。Figure 4-14 (a)と比べ、銀フレークが縦方向に詰まったように見える。

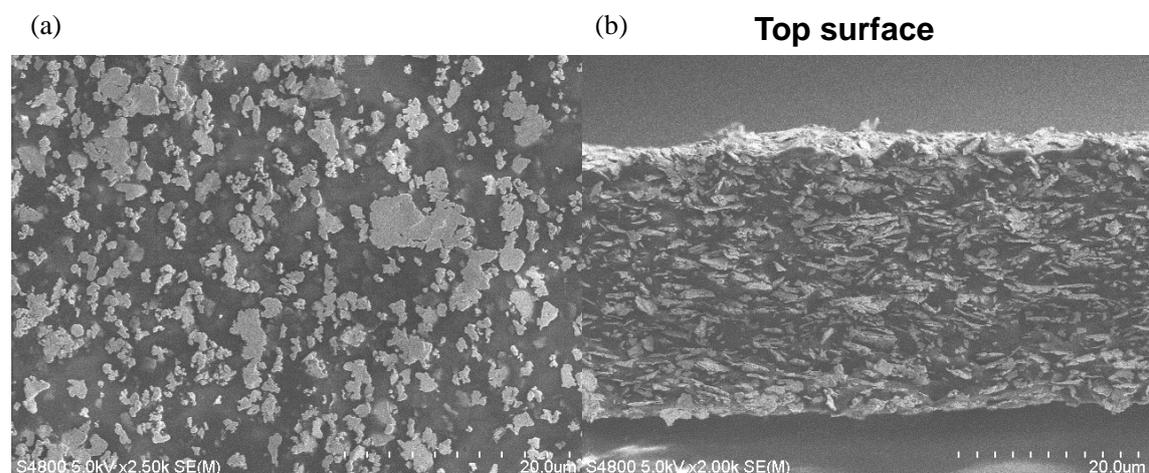


Figure 4-14 SEM image of elastic conductor (a) Top surface (b) Cross section

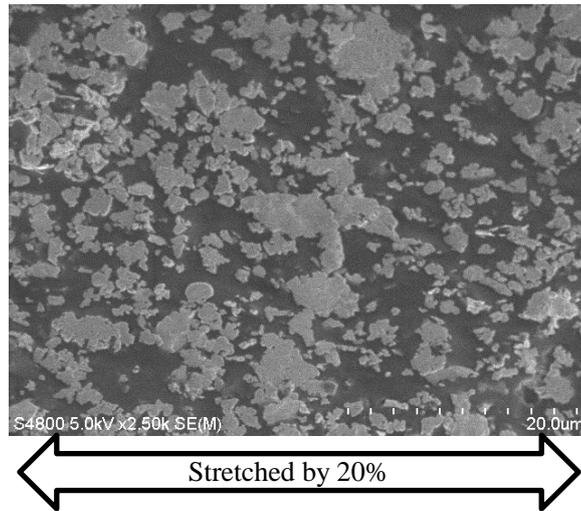


Figure 4-15 SEM image of 20%-stretched elastic conductor

4.3.2. フッ素系界面活性剤を用いた伸縮性導体

本項では、フッ素系界面活性剤を混合した伸縮性導体の特性について述べる。

フッ素系界面活性剤水溶液量依存性

【実験】

本実験では、銀フレーク・G801・4-methyl-2-pentanone を質量比(3:1:2)で作製した伸縮性導体にフッ素系界面活性剤 40 wt%水溶液を導入し、特性の変化を観察した。

【結果】

まず Figure 4-16 に作製した印刷された伸縮性導体の顕微鏡写真を示す。フッ素系界面活性剤の量を増やすごとに気泡のようなものが増えていく様子が見てとれる。次に Figure 4-17 にフッ素系界面活性剤を導入することによる伸縮性導体の厚み依存性を示す。すると、厚みにはほとんど変化がないことが分かる。次に Figure 4-18 に伸長に対する導電率を評価した結果を示す。フッ素系界面活性剤水溶液を少しずつ加えていくと、伸長率が少しずつ上がっていくことがわかる。なお、フッ素系界面活性剤水溶液とフッ素ゴムの比が 0.8 を超えたところで、印刷された伸縮性導体の伸長性が基材の PDMS よりも大きくなって伸縮性導体より先に PDMS が破断し、最大伸長率を計測することができなかった。

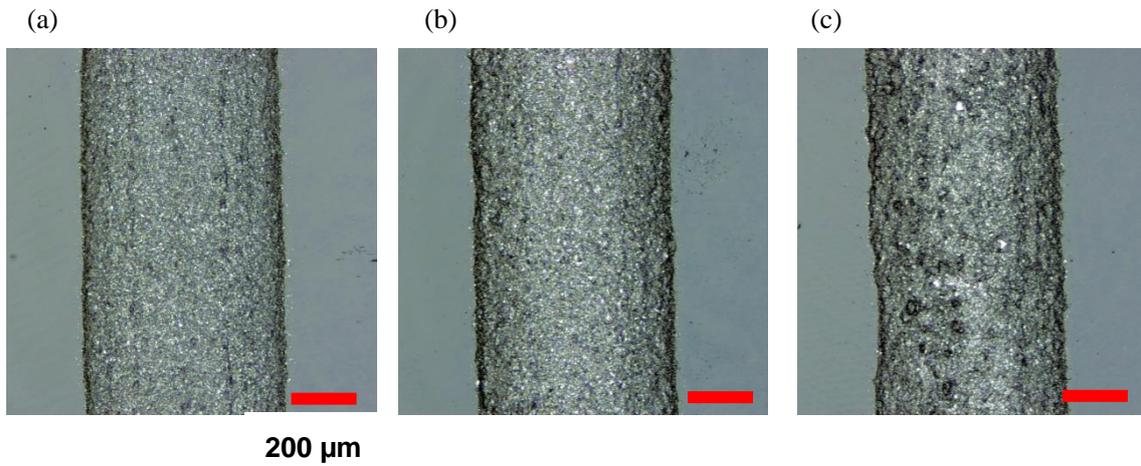


Figure 4-16 Elastic conductor with a water solution of fluorine surfactant (40wt%)
water solution/G801(wt ratio) (a) 0.1 (b) 0.6 (c) 1.0

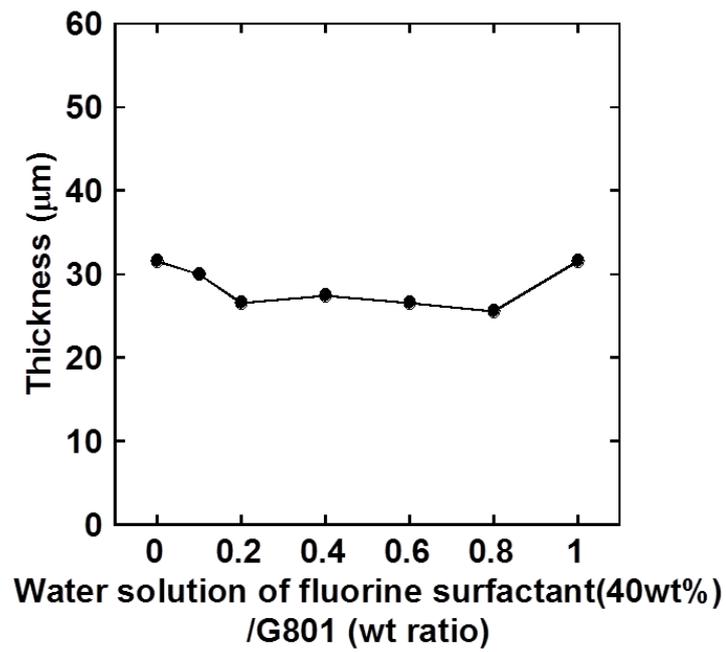


Figure 4-17 Fluorine surfactant water solution amount dependence
on the thickness of elastic conductor

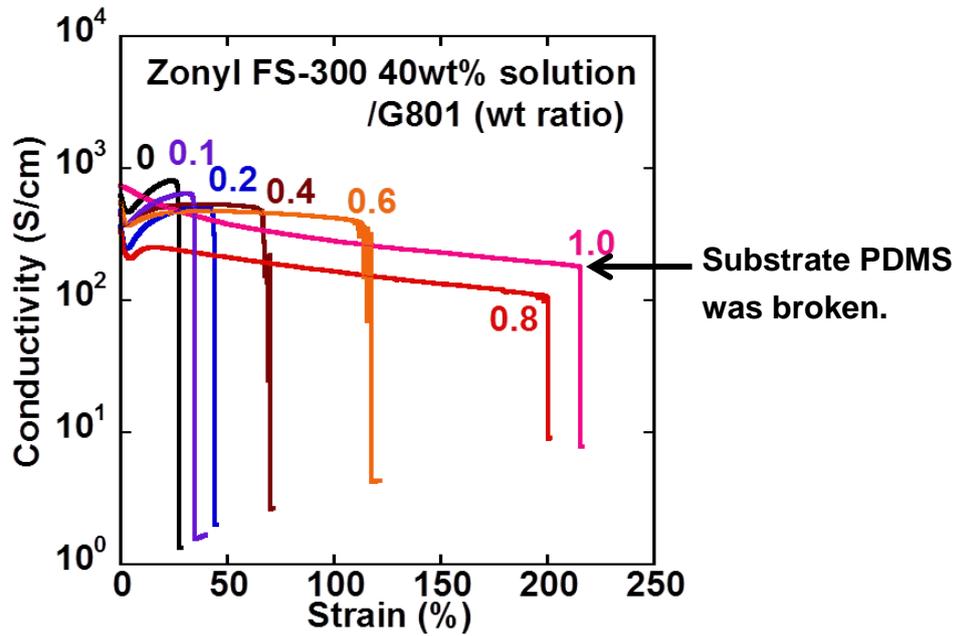


Figure 4-18 Fluorine surfactant dependence on elastic conductor

さらに、フッ素界面活性剤水溶液あり(G801:Zonyl FS-300=1:1)の伸縮性導体の表面と断面を観察した。Figure 4-19 にその結果を示す。すると、Zonyl FS-300 の導入によって伸縮性導体の表面に銀フレークが集まっていることが分かる。Figure 4-14 (b)のフッ素界面活性剤を導入しなかったときと比較して厚みが分厚くなっていることが分かる。

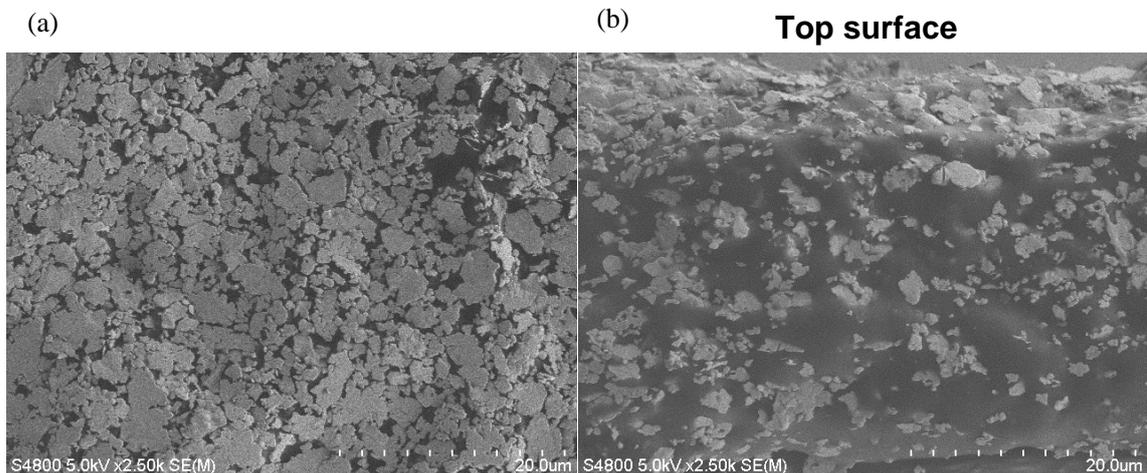


Figure 4-19 SEM image of the surface of elastic conductor with Zonyl FS-300

(a) Top surface (b) Cross section

次に、この伸縮性導体を 50%、100%、150%、200% 伸長させながら、SEM でその表面を観察した。Figure 4-20 にその結果を示す。伸長につれて表面の銀フレークが集中した層が破れて内側のゴムの層が見えることが分かる。

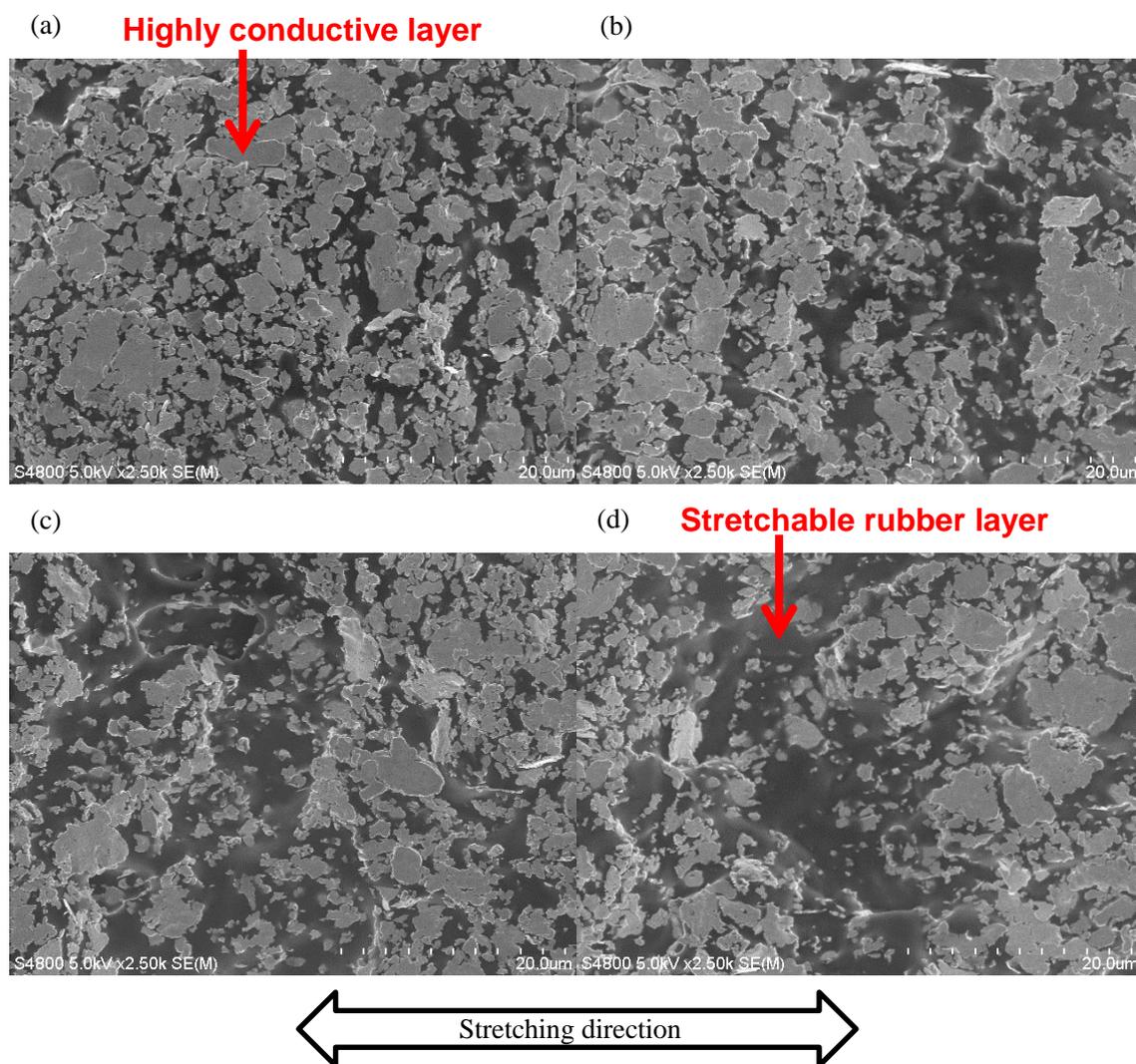


Figure 4-20 SEM image of stretched elastic conductor with fluorine surfactant

(a) 50% (b) 100% (c) 150% (d) 200%

TEM による観察

【実験】

Figure 4-6 の非伸長領域のポリイミド/薄膜 PDMS 上に印刷された伸縮性導体の断面を TEM で観察した。本実験では、フッ素系界面活性剤水溶液の効果を見るために、銀フレーク:G801:4-methyl-2-pentanone=3:1:2 で混合したものと、これに G801 と等量のフッ素系界面活性剤水溶液を加えたもの(G801:フッ素系界面活性剤水溶液=1:1)とを観察した。

【結果】

Figure 4-21 (a), (b)にそれぞれフッ素系界面活性剤水溶液を入れなかったときと入れたときの伸縮性導体の TEM 像を示す。フッ素系界面活性剤の導入により、銀フレーク密度が低下し、Figure 4-21 (b)右下には、気泡のようなものが見えていることが分かる。

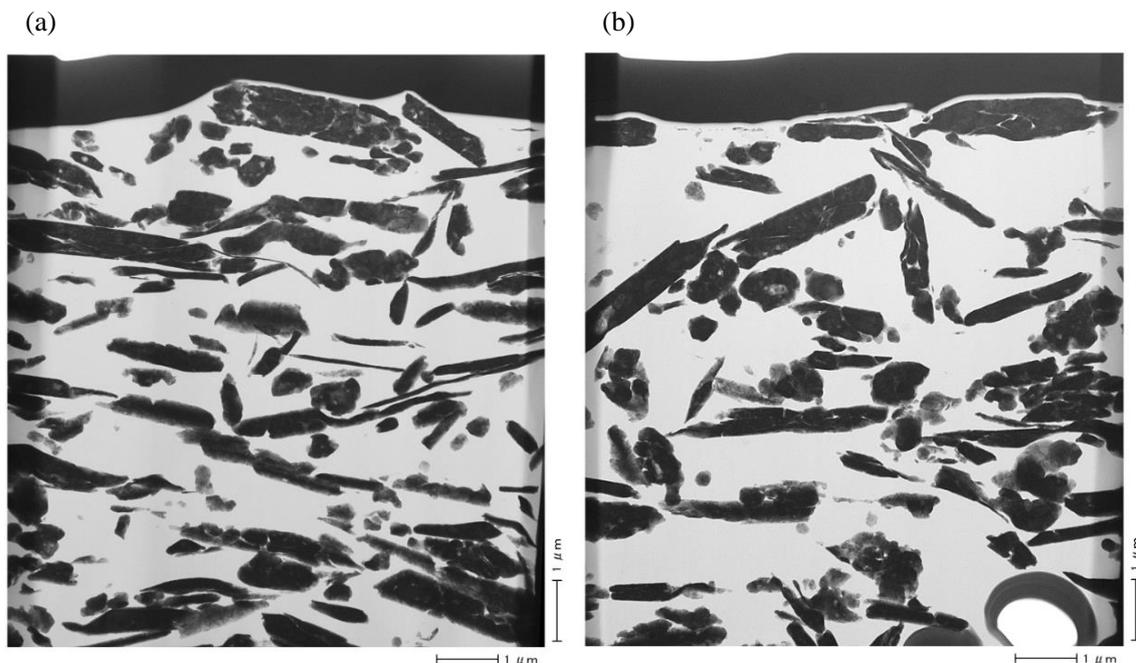


Figure 4-21 TEM images

(a) elastic conductor without fluorine surfactant (b) elastic conductor with fluorine surfactant

TOF-SIMS による観察

【実験】

Figure 4-6 の非伸長領域のポリイミド/薄膜 PDMS 上に印刷された伸縮性導体の断面を TOF-SIMS で観察した。本実験では、フッ素系界面活性剤水溶液の効果を見るために、銀フレーク:G801:4-methyl-2-pentanone=3:1:2 で混合したものと、これに G801 と等量のフッ素系界面活性剤水溶液を加えたもの(G801:フッ素系界面活性剤水溶液=1:1)とを観察した。

【結果】

Figure 4-22 にフッ素系界面活性剤水溶液を加えなかったときの伸縮性導体の Total Ion Image とそれに対応する光学顕微鏡写真を示し、Figure 4-23 にフッ素系界面活性剤水溶液を加えたときの伸縮性導体の Total Ion Image とそれに対応する光学顕微鏡写真を示す。Figure 4-23(a)を見ると、Figure 4-22 (a)では見られなかった空隙が基材近くに観察できる。さらに Table 4-2 に Ag, C₂H₅O, F の分布とそれに対応する光学顕微鏡写真を示す。すると、Ag の強度がフッ素系界面活性剤水溶液を導入したものの方が弱くなっており、対照的に C₂H₅O の

強度がフッ素系界面活性剤水溶液を導入したものの方が強くなっていることが分かる。一方、Fの強度には大きな変化は見られなかった。

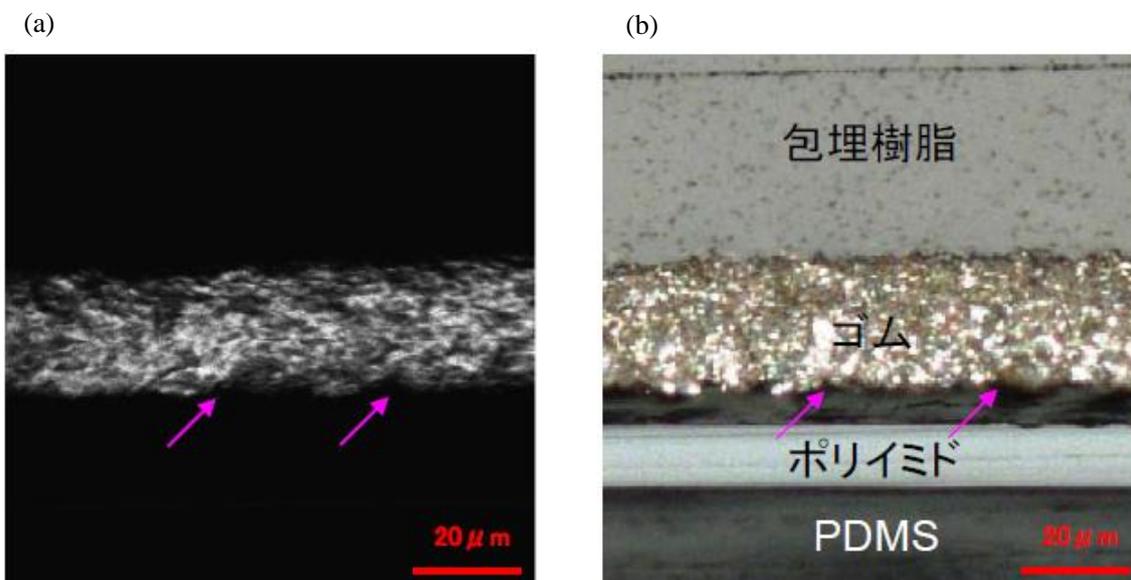


Figure 4-22 TOF-SIMS image of elastic conductor without fluorine surfactant
(a) total ion image (b) corresponding optical microscope

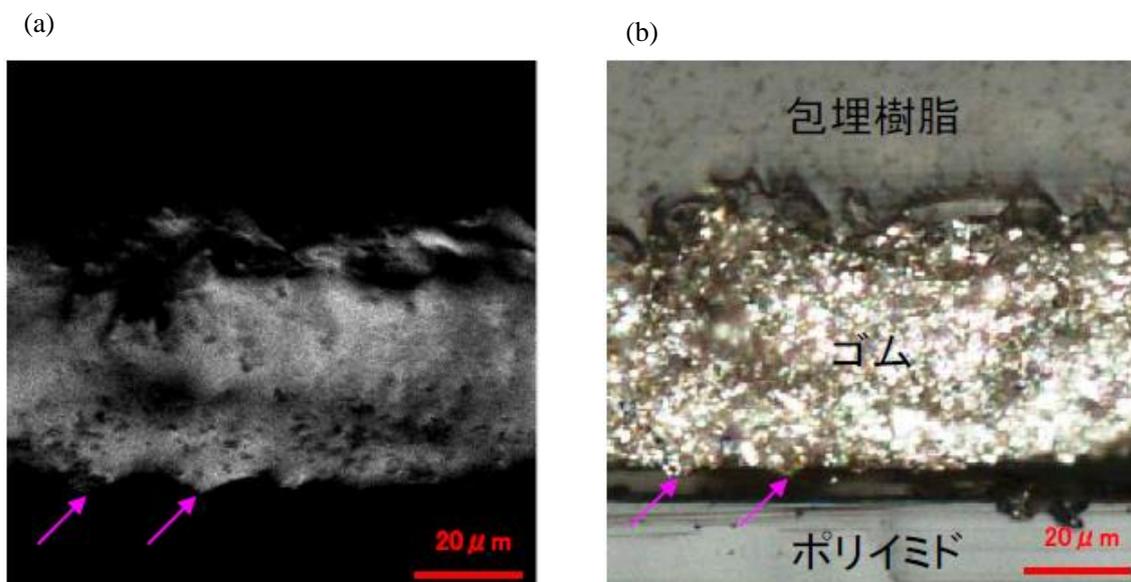


Figure 4-23 TOF-SIMS image of elastic conductor with fluorine surfactant
(a) total ion image (b) corresponding optical microscope

Table 4-2 Ion images obtained by TOF-SIMS

	Ag	C ₂ H ₅ O	F	Optical microscope image
without fluorine surfactant				
with fluorine surfactant				

【考察】

ここで、フッ素界面活性剤の導入に従って伸長性が向上する理由について考えると、理由がいくつか考えられる。

・泡の導入

Figure 4-16 に示されるように、フッ素界面活性剤を導入すると、伸縮性導体中に気泡が導入される。これは、フッ素界面活性剤水溶液中の水と界面活性剤とでミセルを形成することによると考えられる。伸縮性導体の厚みに着目すると、レーザ顕微鏡で観察した結果である Figure 4-17 では、厚みに殆ど変化が見られなかったが、SEM で断面を観察した Figure 4-14 (b)と Figure 4-19 (b)では明らかな厚みの変化が見られた。これは、気泡の導入によってフッ素系界面活性剤を導入した側で厚みにばらつきが大きくなったことによると考えられる。

・銀フレークのフッ素系界面活性剤による表面修飾

Figure 4-4 に示すように、今回使用した Zonyl FS-300 は親水性のポリエチレンオキシド鎖を持つ。また、銀フレークは空気中の酸素・界面活性剤溶液中の水によって表面に酸化膜を形成すると考えられる。すると、混合により銀フレーク表面にフッ素界面活性剤が結合する。すると、フッ素ゴムと界面活性剤の炭化フッ素基が分子間力で結合する。これによって、フッ素ゴムと銀フレーク間に化学結合が生まれ、これにより、破断しにくくなったことが考えられる。Table 4-2 の TOF-SIMS 結果をみると、フッ素系界面活性剤を導入によって、Ag の強度が落ち、フッ素系界面活性剤の主成分と考えられる C₂H₅O の強度が上がっている。これは、銀フレーク表面をフッ素系界面活性剤が覆っているからと考えることができる。また、クライオ加工処理では、試料を冷却してから機械的に破断することで断面を得る。よって断面は試料中で最も結合力が弱いところが見えると考えられる。フッ素系

界面活性剤水溶液を導入しないと、銀が露出するため、銀とフッ素ゴムの結合が弱いことが考えられる。一方フッ素系界面活性剤水溶液を導入によって銀が見えなくなったのは、この表面修飾効果でゴムと銀フレークに何か強い結合ができたからと考えられる。

フッ素界面活性剤に対するゴム溶媒量依存性

【実験】

この実験では、銀フレーク・G801・Zonyl FS-300 40 wt%水溶液を質量比(3:1:1)で固定し、ゴムの溶媒である 4-methyl-2-pentanone 量を変え、伸長に対する導電率の変化を計測し、表面と断面を SEM で観察した。

【結果】

G801: 4-methyl-2-pentanone が 1:1.2 のものは、3 cm 印刷しても伸縮性導体同士が繋がらなかった。Figure 4-24 に印刷された伸縮性導体の特性を示す。すると、いずれにおいてもフッ素系界面活性剤を導入しなかったとき(Figure 4-11)と比較して伸長性向上の効果がみられた。次に導電率に着目すると、溶媒が少ない(G801:4-methyl-2-pentanone=1:1.6)とき、導電性が非常に小さくなることが分かる。逆に溶媒が多い(G801:4-methyl-2-pentanone=1:4)と溶媒量が中間のもの(G801:4-methyl-2-pentanone=1:2)と比べ伸長前の導電性が少し落ちるが、伸長に対して導電性が落ちにくくなっていることが分かる。

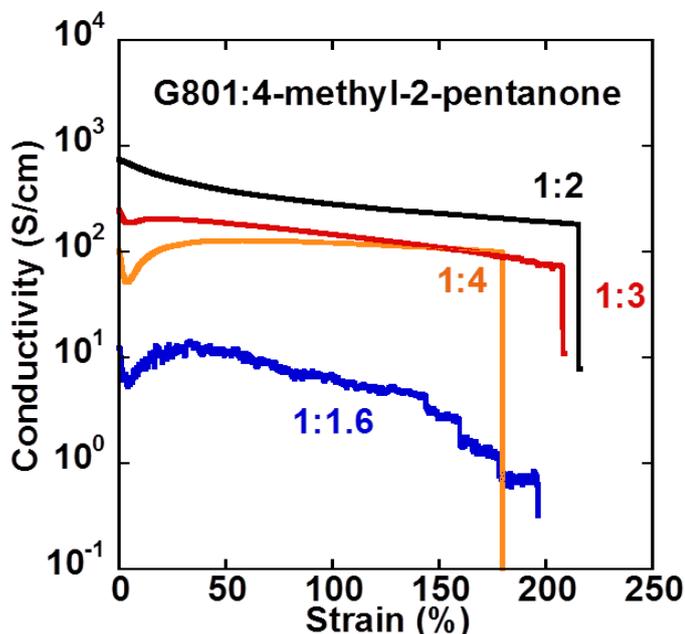


Figure 4-24 Solvent ratio dependence on elastic conductor with Zonyl FS-300

次に、Figure 4-25 に G801:4-methyl-2-pentanone=1:4 の伸縮性導体の表面と断面を SEM 像を示す。表面を見ると、G801:4-methyl-2-pentanone=1:2 の Figure 4-19 (a)と同様に表面に銀フレークが集まっていることが分かる。一方断面を見ると、G801:4-methyl-2-pentanone=1:2 の

Figure 4-19 (b)では、表面に銀フレークが集まっている様子が見えたが、それと比べ全体に分散していることが分かる。

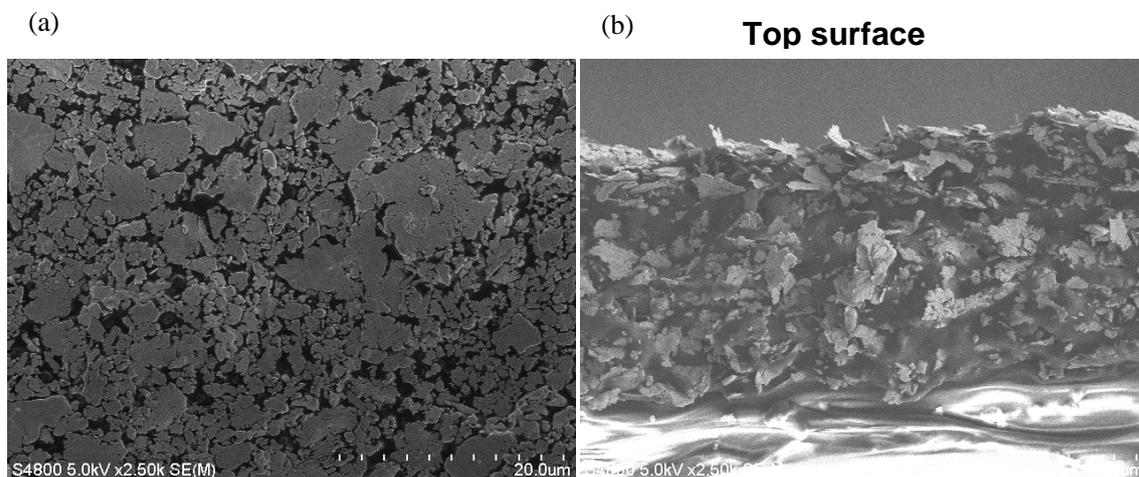


Figure 4-25 SEM image of elastic conductor with fluorine surfactant and much solvent

(a) Top surface (b) Cross section

【考察】

溶媒を増やすと導電性が落ちて、導電性が伸長に対して落ちにくくなる理由について考える。これは、銀フレークの表面への集まりやすさが変わるからと考えられる。まず、基材のPDMSは疎水性が高い。よって、印刷後疎水性の高い4-methyl-2-pentanoneに溶けたゴム液がPDMS側に集中し、親水性の高い水と表面が薄く酸化された銀フレークが表面に集まると考えられる。ここでG801:4-methyl-2-pentanone=1:2のときは、印刷後水と4-methyl-2-pentanoneが相分離してほぼ同時に乾燥すると考えられる。すると、Figure 4-14 (b)に示すように銀フレークが高密度に表面に集まった状態を維持できるため、高い導電率が実現されるものの、Figure 4-20に示すように伸長にしたがってその層が切れ、導電率が落ちると考えられる。一方でG801:4-methyl-2-pentanone=1:4のときは量の少ない水が先に蒸発し、量の多い4-methyl-2-pentanoneがゆっくり乾燥するため、先述のような銀フレークが高密度な層が失われるため、導電性が落ちると考えられる。一方で伸張によるクラックの発生がないため、導電率は落ちにくいと考えられる。

フッ素界面活性剤濃度依存性

【実験】

この実験では、濃度の異なるフッ素界面活性剤水溶液を伸縮性導体(銀フレーク・G801・4-methyl-2-pentanoneの質量比3:1:2)に水の量をG801に対して60wt%で一定となるように加え、その特性の変化を見た。また、水だけを加えたものについては表面と断面をSEMで観察した。また、フッ素系界面活性剤を100℃、6h加熱し、水を完全に蒸発させきった後に銀

フレーク・G801・4-methyl-2-pentanone を質量比 3:1:2 で混合したものを作製し、これの電気的特性を計測した。

【結果】

Figure 4-26 に伸長に対する導電性の変化を示す。すると、単に水を加えると導電性が向上し、伸長性が落ちることが分かる。さらに、水に対するフッ素界面活性剤量が 0.4 を超えるところで伸長性が大きく向上していることが分かる。一方で水を蒸発させ、フッ素系界面活性剤のみを導入したものは導電性を示さなかった。次に Figure 4-27 に水だけを加えた伸縮性導体の表面と断面の SEM 像を示す。Figure 4-19, Figure 4-25 で観察できたような銀フレークが表面に集まるような現象を見ることはできなかった。また、Figure 4-19 (b), Figure 4-25 (b)では、銀フレーク間に銀フレークが存在しない領域が確認できるが、Figure 4-27 (b)では全体的に密に銀フレークが詰まっているように見える。

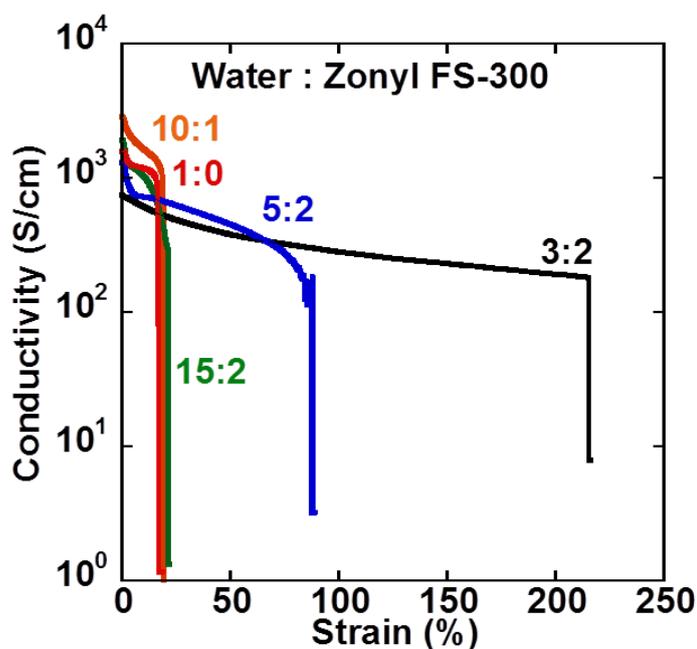


Figure 4-26 Fluorine surfactant concentration dependence

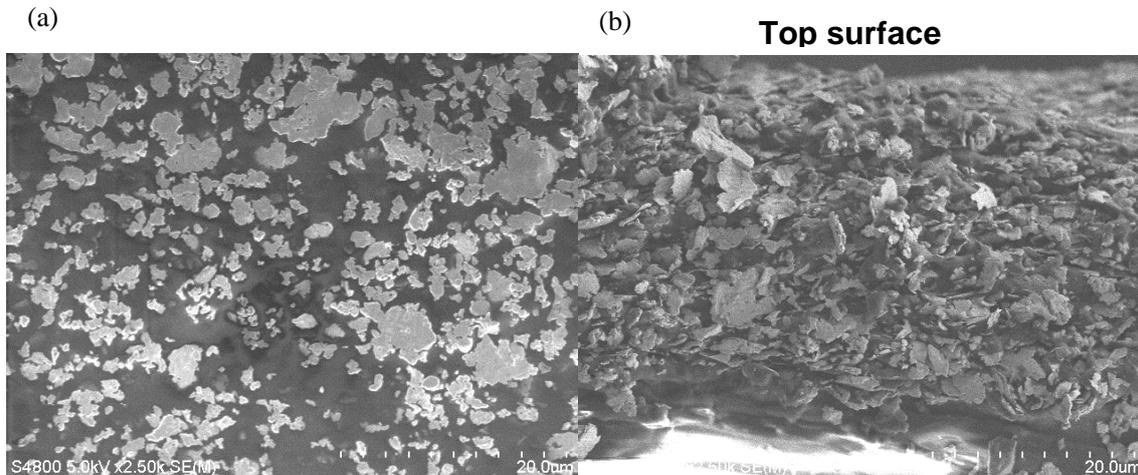


Figure 4-27 SEM images of elastic conductor with water (a) Top surface (b) Cross section

【考察】

Figure 4-18 の Zonyl FS-300 原液を少しずつ加えていった結果では、界面活性剤量が増えるにつれ伸縮性導体の伸長率が向上していったのに対し、今回は界面活性剤量が等量でも、水が多く含まれているだけで伸長性改善の効果は見られなかった。これは、水が界面活性剤の効果を阻害しているものと考えられる。

次に界面活性剤だけでは導電性を示さなかった理由について考える。Figure 4-19(b)に示されるように、水と界面活性剤の両方が伸縮性導体インクに含まれるときのみ、相分離が観察される。よって、水が存在するときは界面活性剤が水側に局在化し、界面活性剤の効果でインク表面にこれらが集まるため、相分離が起き導電性を確保できるが、水が存在しないときは導電性のない界面活性剤がゴム中に均一に分散され、導電を阻害すると考えられる。

銀フレーク量依存性

【実験】

本実験では、銀フレーク以外の G801、4-methyl-2-pentanone、フッ素界面活性剤水溶液を質量比 1:2:1 で固定し、銀フレーク:G801 を、3:1、4:1、5:1 と変化させたものをそれぞれ準備し、その特性の変化を見た。

【結果】

結果を Figure 4-28 に示す。銀フレークの導入により導電性の向上が認められるが、銀フレーク:G801=3:1 のとき以外では、大きな伸長性向上の効果は認められなかった。

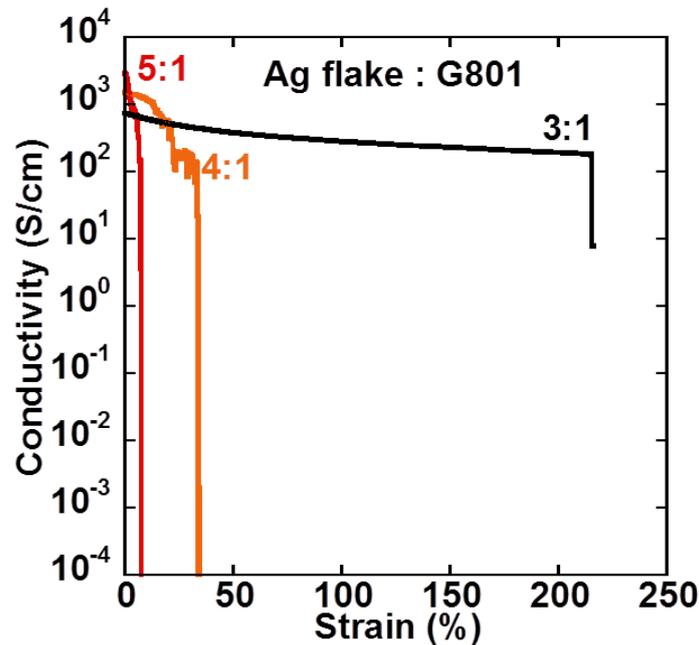


Figure 4-28 Ag flake concentration dependence on elastic conductor with fluorine surfactant

【考察】

銀フレーク量が多くなったことによって、伸長率向上が妨げられた原因について考える。伸長率向上のメカニズムとして、フッ素系界面活性剤と水の導入によって、多量の泡が伸縮性導体中に形成されることが考えられる。銀フレークを導入すると、これら泡の占める割合が減ってしまうため、伸長率向上を妨げたと考えられる。

フッ素界面活性剤効果のゴム依存性

【実験】

ここまでで、G801 を用いてフッ素系界面活性剤の効果を確認した。この実験では、G801 以外のフッ素ゴム(G912, G8001, LT-302)にこの効果があるかを確認した。銀フレーク・フッ素ゴム・4-methyl-2-pentanone・Zonyl FS-300 40wt%水溶液を質量比 3:1:2:1 で混合し、その効果を見た。

【結果】

Figure 4-29 に伸長に対する導電率を示す。すると、G912 では伸長性向上の効果が少しみられる。また、G8001 では導電性が低いため効果がみにくく、LT-302 では全く伸長性向上の効果が見られないことが分かる。Figure 4-30, Figure 4-31, Figure 4-32 に、それぞれ G912, G8001、LT-302 を用い、フッ素系界面活性剤水溶液を入れて作製した伸縮性導体の表面と断面の SEM 像を示す。G912 においては Figure 4-14 に示したフッ素系界面活性剤水溶液なしの伸縮性導体と似て、表面への銀の偏在が見受けられない。G8001 では、Figure 4-25 に示

す G801 と同様の表面への銀の偏在が見られた。LT-302 は最も Figure 4-25 と類似の銀フレイクの分布が見られた。

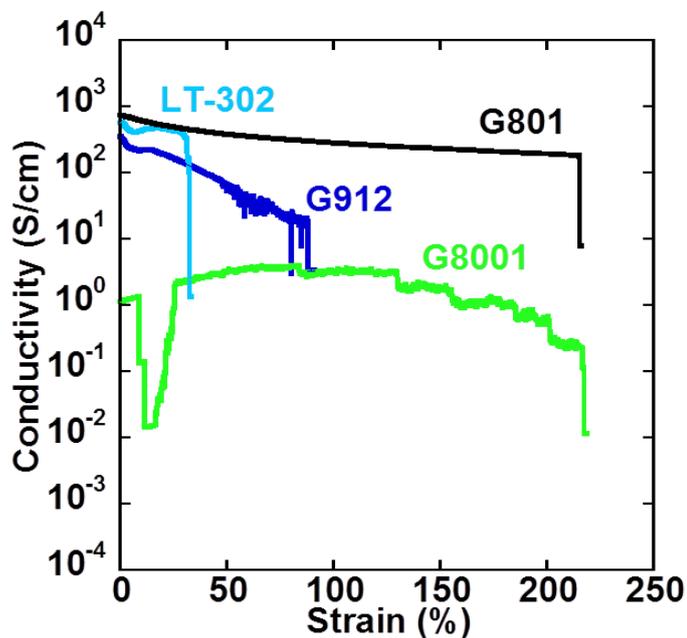


Figure 4-29 Fluorine rubber dependence on the effect of fluorine surfactant

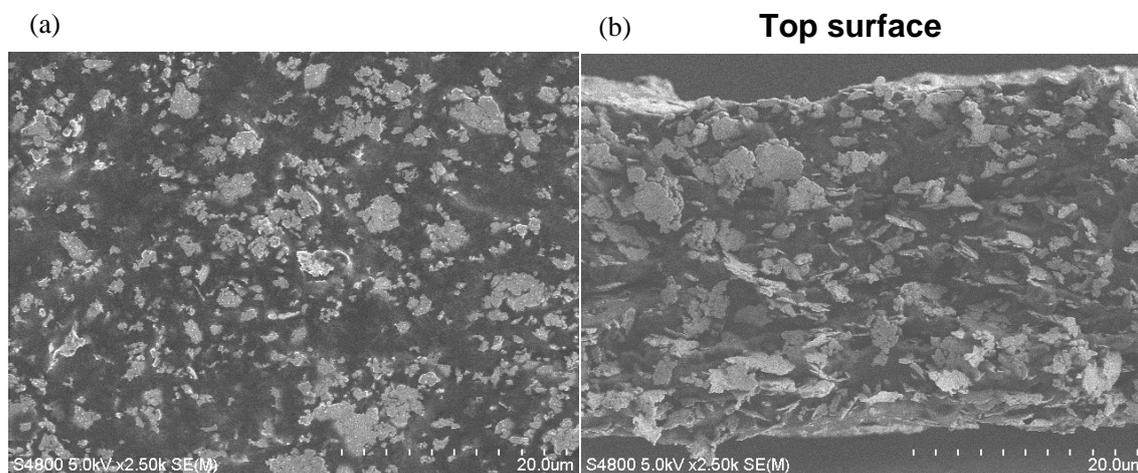


Figure 4-30 SEM image of elastic conductor with G912 and fluorine surfactant

(a) Top surface (b) Cross section

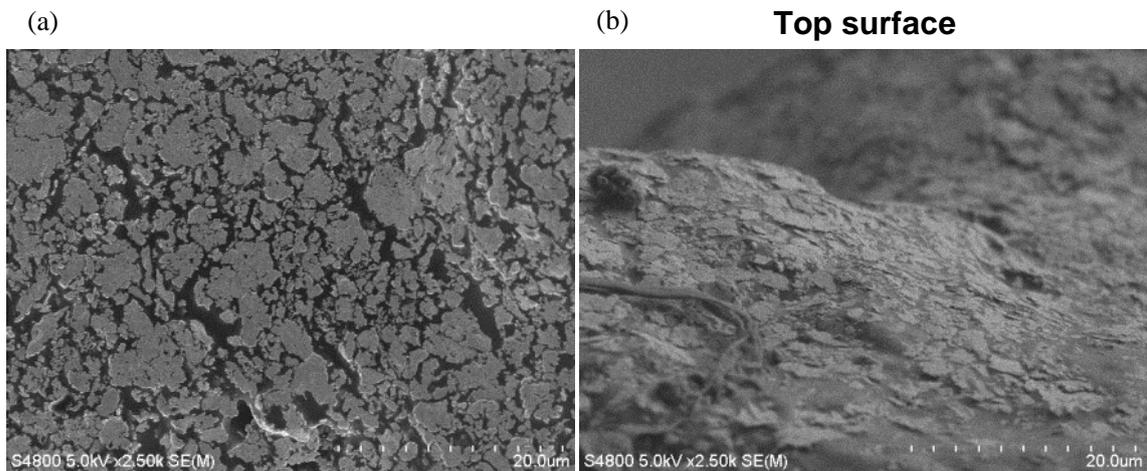


Figure 4-31 SEM image of elastic conductor with G8001 and fluorine surfactant

(a) Top surface (b) Cross section

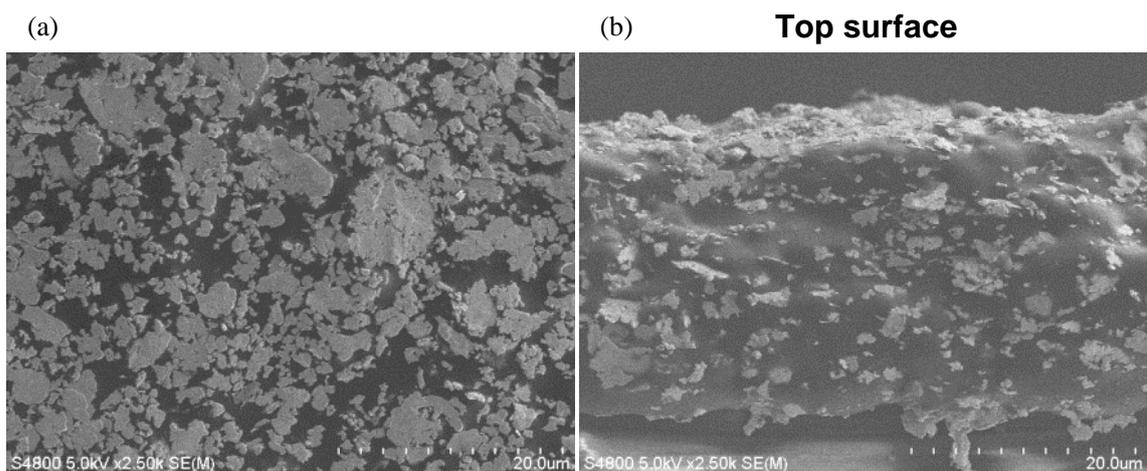


Figure 4-32 SEM image of elastic conductor with LT-302 and fluorine surfactant

(a) Top surface (b) Cross section

【考察】

G912 を用いた伸縮性導体断面は G801 を用いた伸縮性導体断面とは異なり、導電率は減少し、伸長性は少し向上したが、LT-302 を用いた伸縮性導体断面は G801 を用いた伸縮性導体断面に非常に近く、導電率はほとんど変わらず、伸長性向上の効果は全く見られなかった。ここから、導電率の向上・維持には前述のような層分離が必要と考えられる。一方伸長性向上の効果は、フッ素ゴムと界面活性剤の相互作用が最も効いていると考えられる。

4.4. 先行研究との比較

本節では、2.1.1 で紹介した伸縮性導体との比較を行う。Table 4-3 と Figure 4-33 に、これらをまとめた。他の伸縮性導体と比較して非伸長時の導電率は高くないが、伸長に対する

導電率の変化が非常に小さい、プロセスが非常に簡単、大面積に印刷可能、という点に優位性があると考えられる。なお、本研究では基材の PDMS で最大伸長率が限定されてしまったため、伸長性に関する議論は難しい。

Table 4-3 Comparison of this study with the other elastic conductors

Conductive fillers	Silver flake	Gold nanoparticle	Gold nanoparticle	Silver flake
Rubber	Polyurethane	Polyurethane	Polyurethane	Fluorine rubber
Process	Mixing	Layer-by-Layer deposition	Vacuum-assisted flocculation	Mixing
Initial conductivity	3570 S/cm	11000 S/cm	1800 S/cm	730 S/cm
Maximum stretchability	600%	108%	480%	>200% (substrate was ruptured)
Repeatability	-	10000 cycles (5%)	10000 cycles (5%)	-
Printability	Stencil-printable	-	-	Stencil-printable
Reference	[20]	[19]	[19]	This study

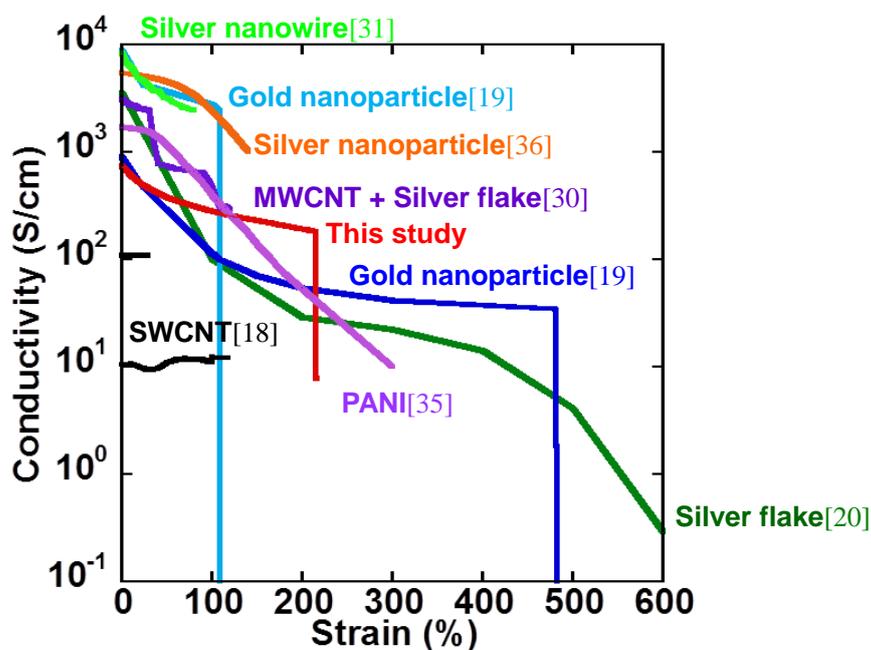


Figure 4-33 Position of this study in the other elastic conductors

5章 伸縮性基材の作製と評価

5.1. ポリジメチルシロキサン(PDMS)

本節では、本研究で基材として用いたポリジメチルシロキサン(PDMS)について説明を行う。PDMSは、シロキサン結合(-Si-O-Si-O-)を主骨格としたポリマーで、Figure 5-1 に示すようにシロキサン鎖のSiにメチル基が2つついた構造を取る。ポリマーがヘリックス構造を取りやすいことから、安定性に優れ、弾性に富むことで知られている[79]。現在市販されているPDMSには様々な種類があるが、本研究では2液付加重合タイプのPDMSを用いた。二種類の液体を混合し加熱することで、次のFigure 5-2に示すような反応がおこり、硬化して伸縮性基材として用いる事ができる[80]。

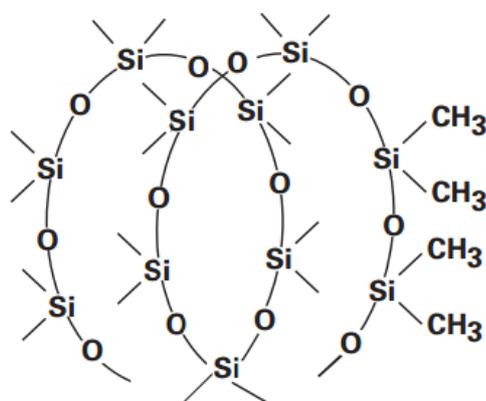


Figure 5-1 Chemical structure of silicone rubber[79]

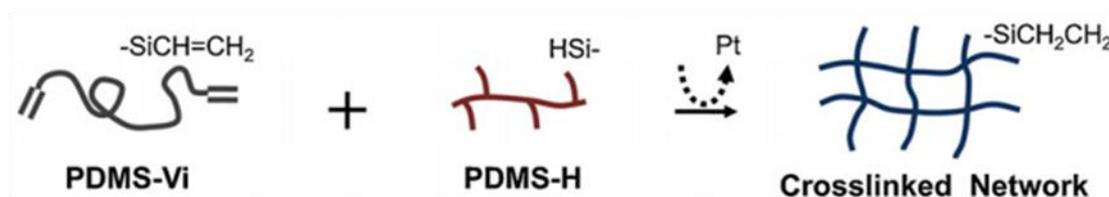


Figure 5-2 Chemical reaction of 2 liquid addition type PDMS[80]

2液付加重合タイプのPDMSは、Figure 5-3, Figure 5-4に示すようにその混合比を変えることでヤング率や破断伸長率等の物性をコントロールできることで知られている。一方で、2液付加重合タイプのPDMSの中には混合比の異なるPDMSを貼り合わせるだけで、互いのゴムの物性を変えてしまうものがあることが知られている。これは、2液のうち的一方が低分子系であるため、未反応のこの分子がポリマー中を拡散し、移動したところで反応を進めるからと考えられている[80]。本研究では、PDMSとしてDow Corning TorayのSILPOT 184を用いた。

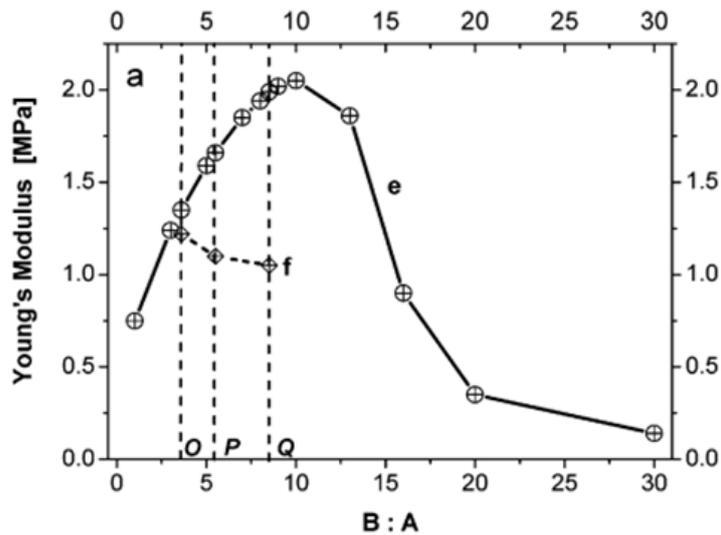


Figure 5-3 Modulus controllability of PDMS by the ratio of 2 liquids[80]

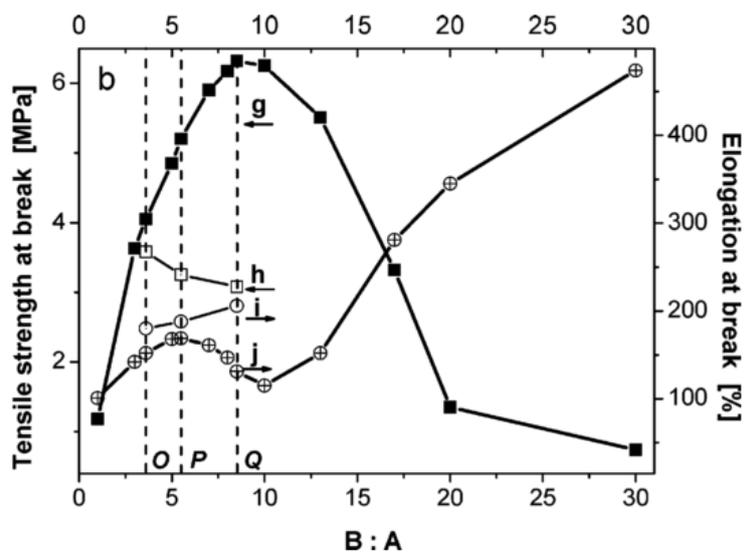


Figure 5-4 Breaking stress and strain dependence on the PDMS with different ratio of PDMS A:B[80]

5.2. 伸縮性基材作製プロセス

本節では、伸縮性基材の作製プロセスとその際の注意点について述べる。Figure 5-5 に概略を示し、以下でそれを用いて説明を行う。その後、作製上の注意について述べる。

作製プロセス

- I ガラス基材をアセトンと窒素エアージェットで洗浄後、酸素プラズマを 300 W, 30 sec.の条件で SAMCO プラズマドライクリーナ PC-300 を用いて照射し、フッ素ポリマー(3M

Novec 1700: Novec 7100=1:6 (vol 比))を 2000 rpm, 30 sec.の条件でスピコートする。

フッ素ポリマーのスピコートの際、ガラス基材の温度が高すぎると、均一なスピコートが難しい。また、フッ素ポリマーをこれ以上に希釈すると、PDMS がプロセスIXのあと剥がれないことがある。

- II 12.5 μm 厚ポリイミドフィルム(宇部興産: UPILEX 12.5SN)に酸素プラズマを 50 W, 5 sec.の条件で照射し、PDMS 希釈液(A 液:B 液:ヘキサン=10:1:20)を 7000 rpm, 1 min.スピコートし、オープンまたはホットプレートで 80°C, 5 min.加熱する。

ポリイミドフィルムは薄いほうがプロセスIVにおいてガラス基材に密着しやすく、プロセスVでレーザによる切り取りが容易となり、デバイスの均一性が高くなる。酸素プラズマは PDMS とポリイミド基材の密着性を向上するためのものである。これにより、プロセスVIIで余分なフィルムをはがし取った際、このステップでスピコートした PDMS がガラス基材側に残ることを防ぐことができる。また、スピコートする PDMS はなるべく薄いものが良い。厚いと、プロセスVIにおいてレーザで PDMS が切りきれないことがある。オープンで 80°C, 5 min.加熱するのは、スピコートした PDMS に含まれるヘキサンを蒸発させ、同時に部分的に PDMS を架橋させるためである。

- III グリーンレーザ加工機を用い、1.5 mm 角のグリッドをポリイミドフィルム上に作成する。この際、レーザ条件には、レーザパワー: 70%, スピード: 100 mm/sec, Q スイッチ周波数: 400kHz を用いる。これはポリイミドフィルムとガラス基材の間の空気を抜くための穴である。

穴を単にドットとせず、グリッド状にすることで、フィルムをガラスに貼りつけた際の歪を解消しやすい。これによりフィルムのガラスへの密着性を向上できる。

- IV I で準備したガラス基材に、II で準備したポリイミドフィルムを PDMS が接着面になるように貼りつけ、オープンで 80°C, 5 min.加熱する。

加熱によってフィルムのガラスへの密着性を向上できる。

- V 非伸長性にしたい領域のポリイミドをグリーンレーザ加工機で切り出す。この際の条件は、レーザパワー: 70%, スピード: 100 mm/sec, Q スイッチ周波数: 400kHz を用いる。

レーザの条件が強すぎると、設計通りに切断できない上、切断面にカーボンが大量にでき、これが回路に悪影響を及ぼす可能性がある。

- VI B 液過剰の PDMS(混合比は 5.3 でパラメータとして最適化を行った。)を 500 rpm, 1 min.の条件でスピコートする。本論文ではこの PDMS のことを PDMS 1 と呼ぶ。

- VII 伸長領域となる部分のポリイミドフィルムを未架橋の PDMS 1 ごとにはがし取る。オープンで 80°C, 5 min.加熱する。ガラスフレックを導入したものは硬化の速度が遅くなるため、10 min.加熱した。

このはがし取りの際、未架橋の PDMS 1 が切り取ったポリイミド上から、少しだ

れる。また、PDMS 1 の表面張力により、PDMS 1 の縁は角をとったような形状になる。

- VIII A 液過剰の PDMS(PDMS A:PDMS B=20:1)を 500 rpm, 60 sec. スピンコートし、80°Cのオーブンで 2 時間以上加熱した。本論文中では、この PDMS のことを PDMS 2 と呼ぶ。レーザー顕微鏡により厚みを計測したところ、約 150 μm であった。

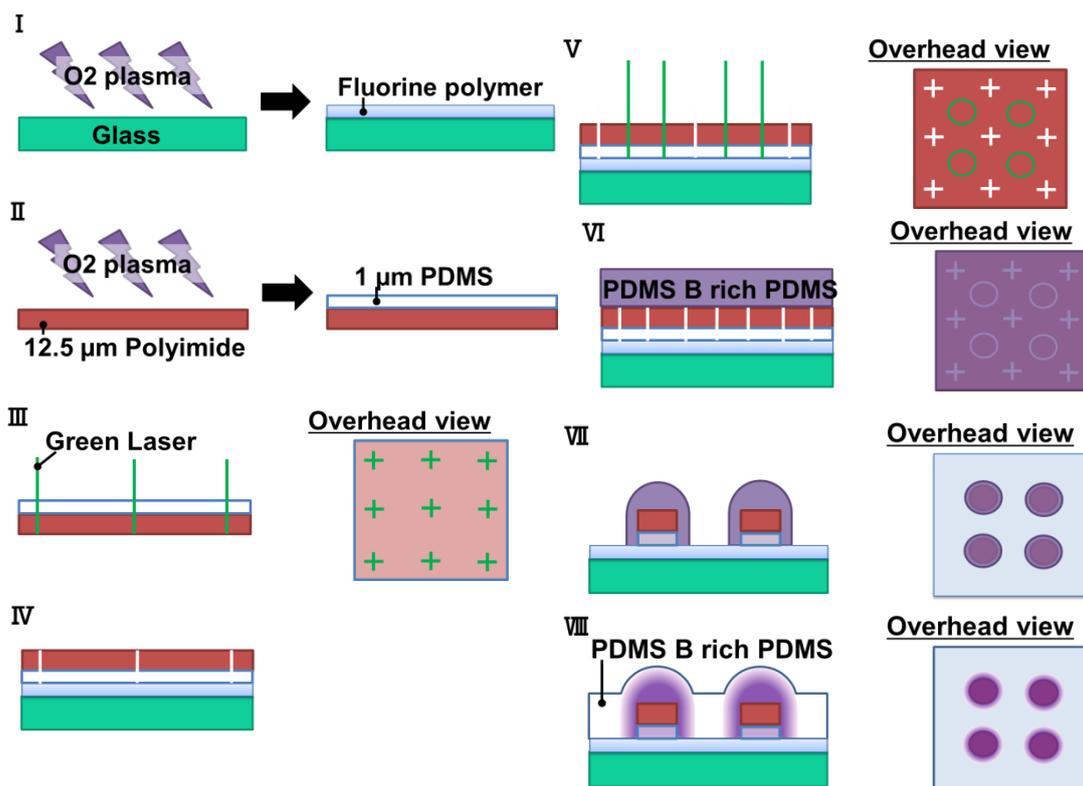


Figure 5-5 Fabrication process of the stretchable substrate

5.3. 伸縮性基材の最適化

本節では、伸縮性基材の作製パラメータを変化させることにより、最も機械的強度が高くなるよう最適化を行った。2.2.3 で述べたように、非伸縮領域を有する伸縮基材では、その界面の伸長率の変化が最も重要となる。よって、本節では、PDMS における PDMS A と PDMS B の混合比をパラメータとして最適化を行った。5.3.1 で実験の手法について述べ、5.3.2 で結果について述べ、5.3.3 でそれについて考察する。

5.3.1. 機械的強度評価手法

Figure 5-6 (a), (b)に示すような構造を 5.2 で述べた手法にのっとりて作製した。サンプルとして、PDMS 1 を抜いて作製したサンプル(以降参照用サンプルと呼ぶ)、PDMS 1 中の PDMS A と PDMS B の混合比を変えて作製したサンプルを計 6 種類ずつ準備した。これらを引っ張り試験器(SHIMADZU AG-X)を用いて 2.4 mm/sec(10%/sec)のスピードで Figure 5-6 (c)のよ

うにデバイスを伸長し、破断までの破断伸長率と破断時の応力を測定した。この際構造は、中央部の非伸長領域周辺に最も大きな機械的負荷がかかるように設計した。なお、サンプルは各条件で 10 個ずつ準備し、計測した。

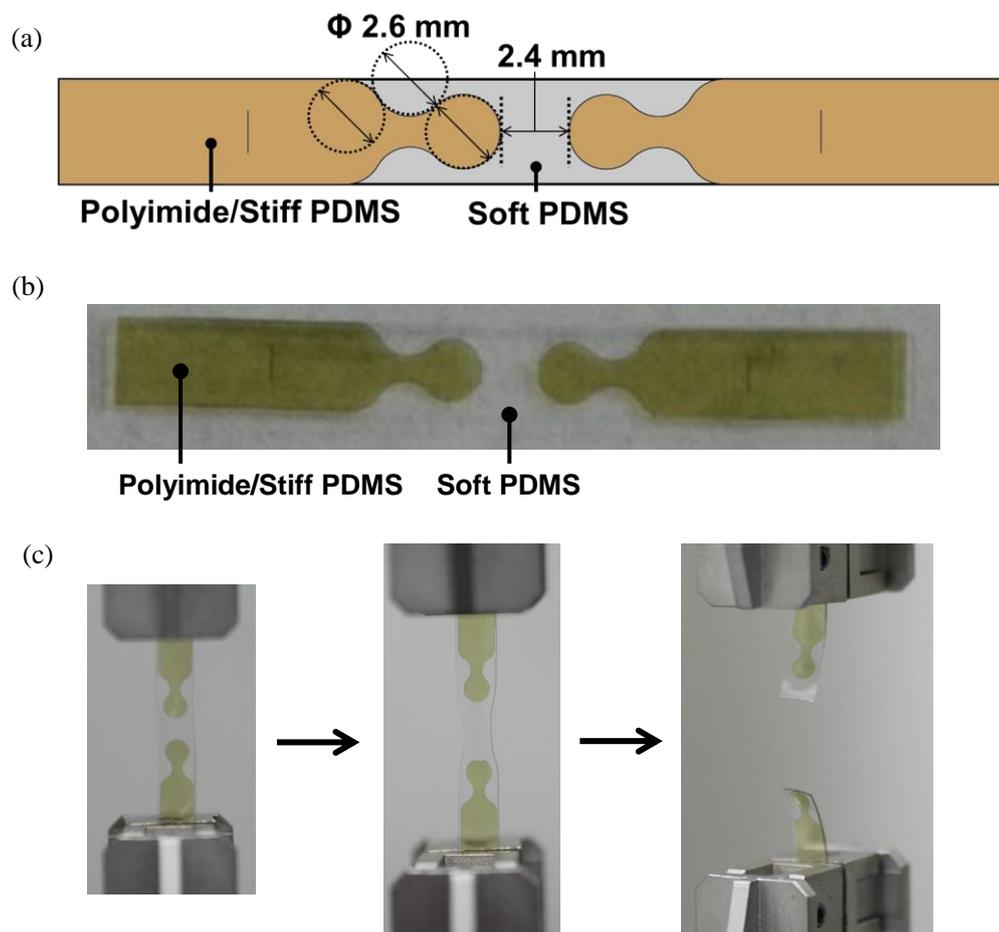


Figure 5-6 The evaluation of mechanical robustness

(a) Structure (b) Device image (c) Measurement procedure of breaking strain and stress

5.3.2. 結果

Figure 5-7 に各サンプルの破断伸長率と破断応力を示す。これによれば、参照用サンプルと比較して PDMS 1 ありのサンプルはどれも破断伸長率が向上していることが分かる。また、PDMS A と PDMS B の混合比 7:1 で最も破断伸長率が高いことが分かる。次に、破断時の応力に着目する。すると、参照用サンプルと比較して、PDMS 1 ありのサンプルはどれも破断時の応力が大きく、特に PDMS 1 が PDMS A:PDMS B=3:1, 5:1 のサンプルでは応力が大きくなっていることが分かる。

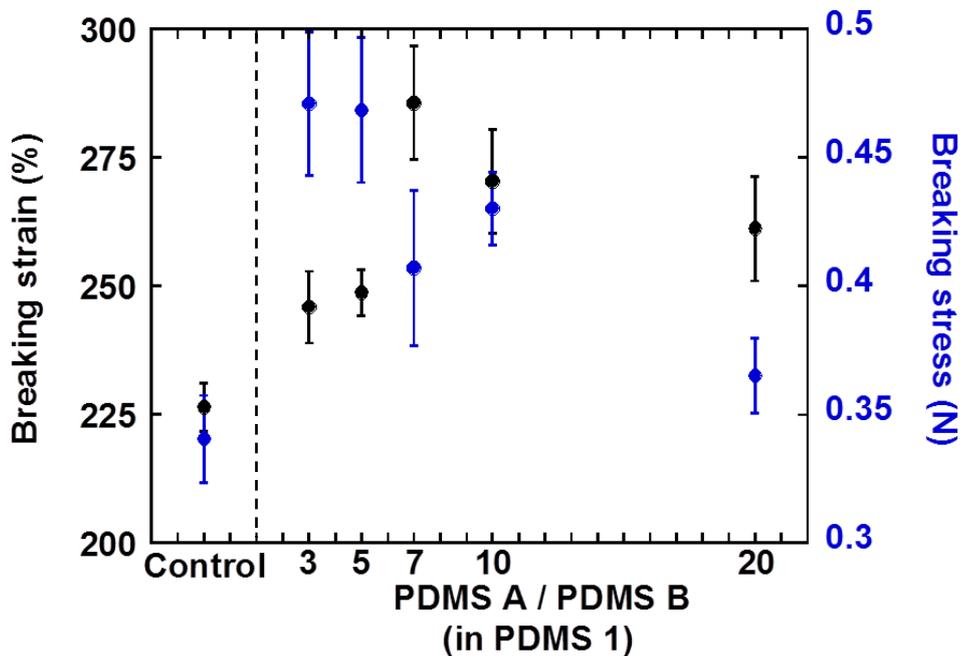


Figure 5-7 PDMS A-PDMS B ratio in PDMS 1 dependence on the robustness of substrate

5.3.3. 考察

まず、参照用サンプルとそれ以外のサンプルの破断伸長率の差について考える。特に PDMS 1 が PDMS A:PDMS B=20:1 のサンプルと参照用サンプルとの間で差が生まれたことに着目して考える。この理由として、高さ勾配による伸長性の連続的変化が考えられる。Figure 5-8 (a), (b), (c)に、それぞれ参照用サンプル, PDMS 1 が PDMS A:PDMS B=7:1, 20:1 のサンプルの高さプロファイルを示す。これはレーザ顕微鏡によって非伸長領域と伸長領域の境を観察することによって得た。すると、参照用サンプル, PDMS 1 が PDMS A:PDMS B=7:1, 20:1 の順で高さ勾配が大きくなっていることが分かる。これによって伸長性の連続的変化が生まれたと考えられる。

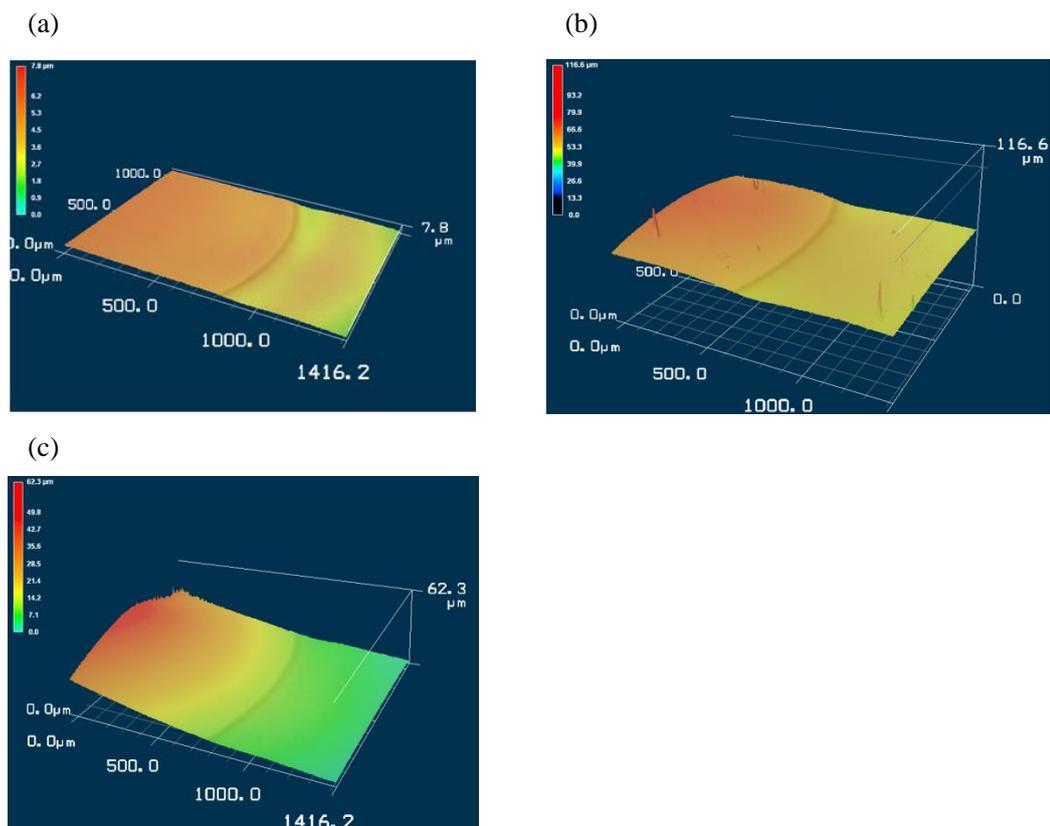


Figure 5-8 Height profile of samples (a) without PDMS 1
 (b) with PDMS 1 (PDMS A:PDMS B=7:1) (c) with PDMS 1 (PDMS A:PDMS B=20:1)

次に PDMS 1 中の PDMS A と PDMS B の混合比が 7:1 で破断伸長率が最大になる理由について考える。これには、PDMS 1 に含まれる PDMS B の PDMS 2 中への拡散が考えられる。PDMS 1 中の PDMS B を増やしすぎると、PDMS 1 そのもののヤング率が小さくなる。また、PDMS 1 が PDMS A:PDMS B=3:1, 5:1 の領域では、PDMS B が過度に PDMS 2 中に拡散してしまい、PDMS 2 が固くなって伸長率が落ちたと考えられる。

5.4. 伸縮性導体を与える影響

本項では、作製した伸縮基材が伸長性の連続的な変化を実現しているか直接確かめる実験を行う。参考文献[22]に示されるように、伸長率の連続的な変化を実現できれば、伸長領域全体で均一な伸長を実現できる。よって、今回作製した伸縮基材にパターンニングされた伸縮性導体の最大伸長率を比較することで、伸長性の連続的な変化を実現できているか確かめることができる。

5.4.1. 評価手法

まず、5.3 で用いた構造の伸縮基材に、4 章で紹介した伸縮性導体(銀フレームク:G801:4-methyl-2-pentanone=3:1:2)を Figure 5-9 に示されるように幅 500 μm のポリイミドマ

スクを用いてパターンニングした。この実験では、機械的強度に大きな差の出た PDMS 1 なしの構造と、PDMS 1 に PDMS A:PDMS B の混合比 7:1 を用いたものを伸縮基材として用いた。次に伸長しながら 4 端子法で伸縮性導体の抵抗を測定した。

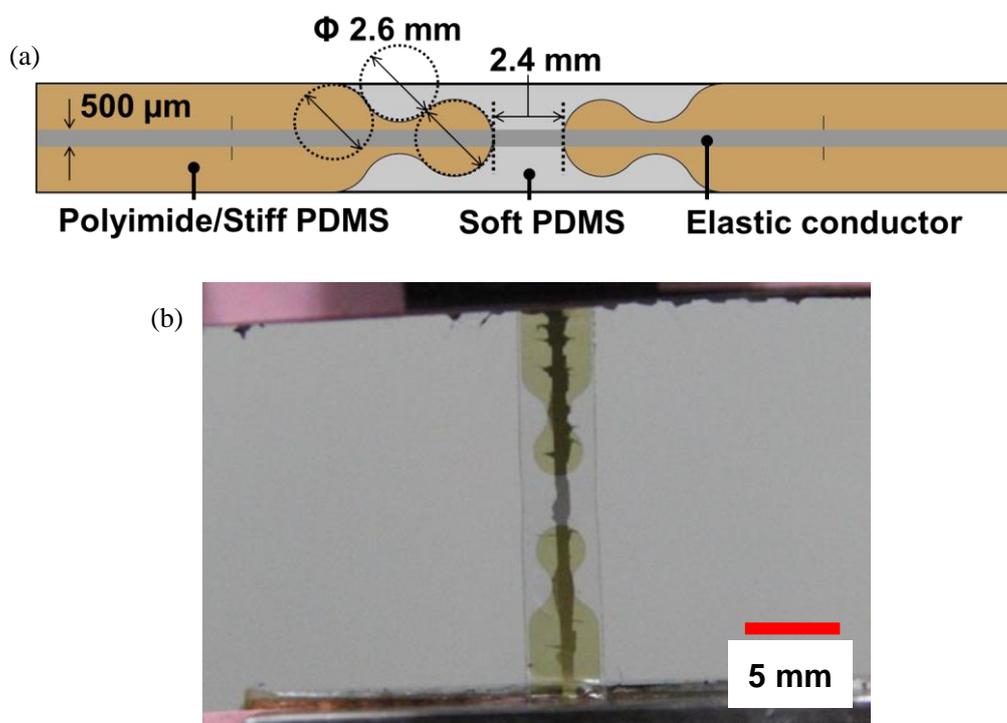


Figure 5-9 Effect of stretchable substrate on stretchable conductor
(a) Design for the measurement system (b) Measurement setup

5.4.2. 結果

測定結果を Figure 5-10 に示し、Figure 5-11 に最大伸長率の平均をとったものを示す。すると、PDMS 1(PDMS A: PDMS B=7:1)がある構造にパターンニングされた伸縮性導体は、ないものと比べ高い最大伸長率を示した。また、伸縮性導体が破断して導通がとれなくなった際の写真を Figure 5-12 に示す。PDMS 1 がない構造では、伸長領域と非伸長領域の境目で伸縮性導体が破断している。一方、PDMS 1 がある構造では、伸縮性導体が伸長領域全体に渡って破断していることがわかる。

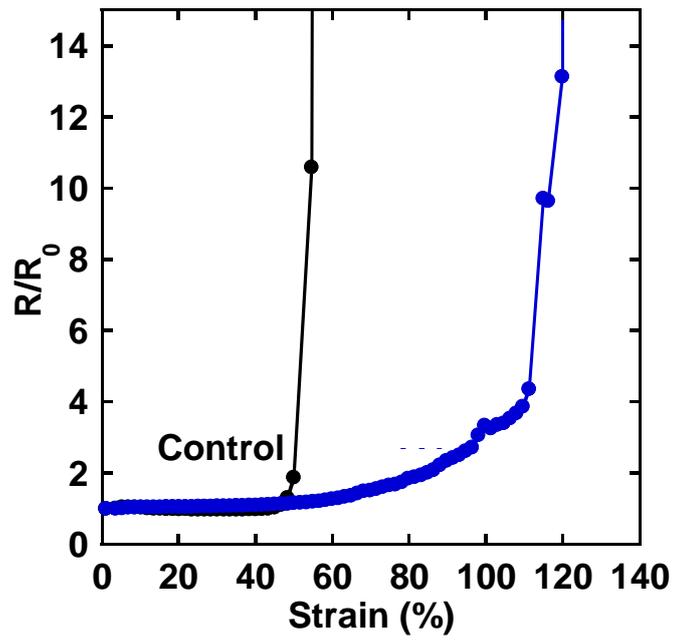


Figure 5-10 Comparison of two design for PDMS substrate on elastic conductor

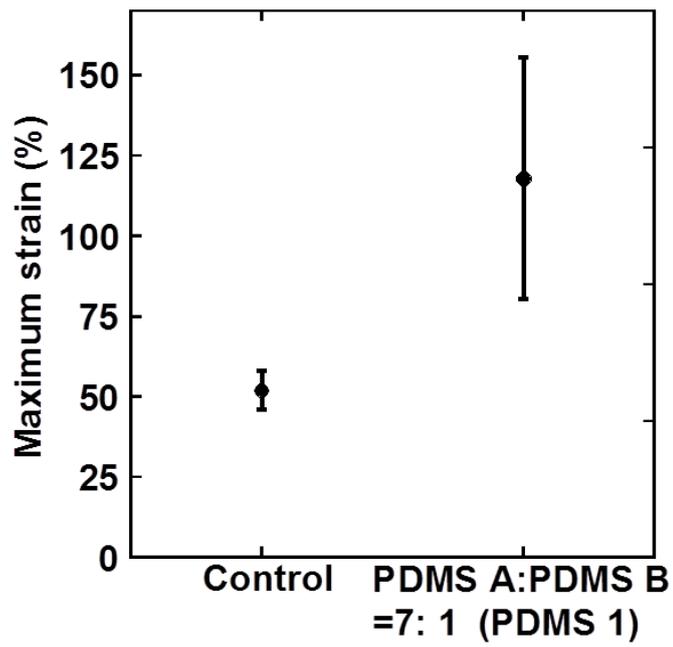


Figure 5-11 Maximum strain of stretchable conductor

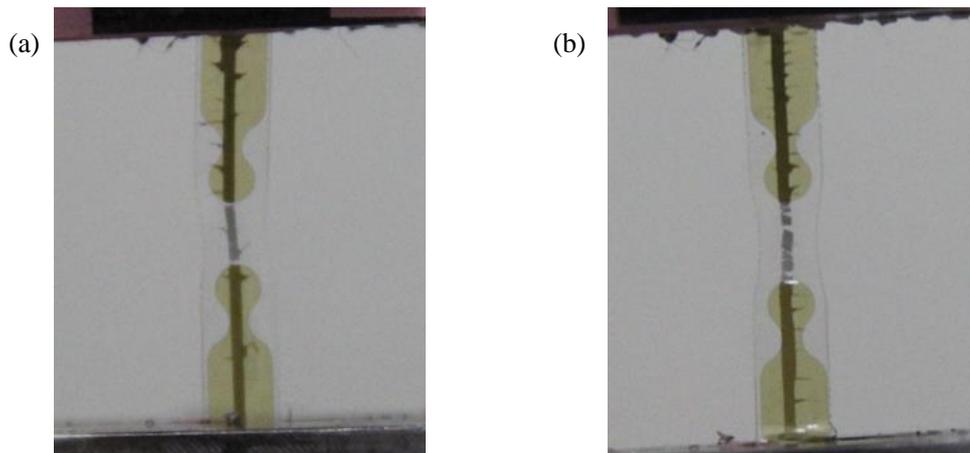


Figure 5-12 Ruptured stretchable conductor

(a) non-gradient of stretchability (b) gradient of stretchability

5.4.3. 考察

伸縮性導体の最大伸長率が向上した理由について考える。これは、PDMS 1(PDMS A:PDMS B=7:1)の導入によりポリイミドによる非伸長領域と伸長領域の界面に伸長率の連続的な変化を実現できた結果、伸長領域全体に伸長が分配されたことによると考えられる。実際、Figure 5-12 をみると、PDMS 1 なしでは非伸長領域と伸長領域の界面で伸縮性導体が破断しているが、PDMS 1 ありでは、伸長領域全体に渡って伸縮性導体が破断していることが分かる。

5.5. 先行研究との比較

本節では2.2.3で紹介した伸縮率の制御法との比較を行う。Table 5-1にこれらをまとめた。本研究の手法では、ヤング率が6倍程度しか変わらないが、伸縮率を連続的に変化させることに成功した上に、基材厚みの連続的な変化もあるため、伸長による負荷の分散効果は大きいと考えられる。次にアイランドの解像度は他の手法と遜色ないことが分かる。また、他のデバイスとの集積しやすさという観点では、先行研究[22, 59, 60]ではいずれも問題があったが、本手法では6章で示すように集積化に成功しており、他の手法と比較してもデバイスとの集積性は良いと考えられる。

Table 5-1 Comparison of this study with the other methods
to realize stretchable substrate with rigid islands

Method	Photopatternable PDMS	Localizing magnetized alumina	Piling rubbers with different modulus	This study (Thickness and diffusion of cross-linker)
Order of modulus gradient	2 (1 Step) (2.88 MPa →1.35 MPa)	~5 (gradient) (1.5 MPa →0.3 MPa)	~230 (4 steps) (7 GPa →30 MPa)	6 (gradient) [80] (2.1 MPa →0.35 MPa)
Minimum size of rigid islands	2 mm	180 μ m	4 mm	2.6 mm
Compatibility with the other device	Necessary to fabricate devices on rubber	Difficult (Very rough surface)	Difficult (Non-planer substrate)	Good
Reference	[22]	[59]	[60]	-

6章 伸縮性有機トランジスタ集積回路

6.1. 伸縮性有機トランジスタ

6.1.1. 作製プロセス

作製プロセスは大きく分けて有機トランジスタの作製と伸縮性デバイス化の2つからなる。これらを順番に説明する。

有機トランジスタの作製

ここでは、有機トランジスタの作製プロセスについて述べる。Figure 6-1 に作製した有機トランジスタの構造と写真を示す。今回作製されたトランジスタは高いフレキシビリティと高い耐熱性に知られている[9, 81]。

- I 4章でも用いた 12.5 μm ポリイミドフィルムにアルミを真空蒸着法により 100 nm 堆積する。このアルミはゲート電極となる。真空蒸着の際は毎回メタルマスクを用いてパターンニングを行った。
- II 陽極酸化法により酸化アルミを 19 nm 成膜する。

陽極酸化は、1 mM クエン酸水溶液中にアルミゲート電極を陽極、プラチナ電極を陰極として浸し、電圧を印加することで酸化膜を成膜する手法である[82]。本実験では陽極に、12 V の電圧を 10 分かけて成膜を行った。電流の流れすぎによるアルミゲート電極の剥離を防ぐために、陽極にかける電圧を 0 V から 100 mV/sec で 12 V まで増加させた[83]。
- III 酸素プラズマを 150 W, 3 min. 照射し、すぐに octadecylphosphonic acid(C18-SAM)の 2-プロパノール 5 mM 溶液に 16 h. 浸漬する。
- IV 有機半導体として dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNNTT[84])を 30 nm 真空蒸着する。
- V ソース・ドレイン電極として金を 70 nm 真空蒸着する。
- VI 封止膜としてパリレン(diX-SR)を 1.5 μm 化学気相成長法(CVD)によって堆積する。

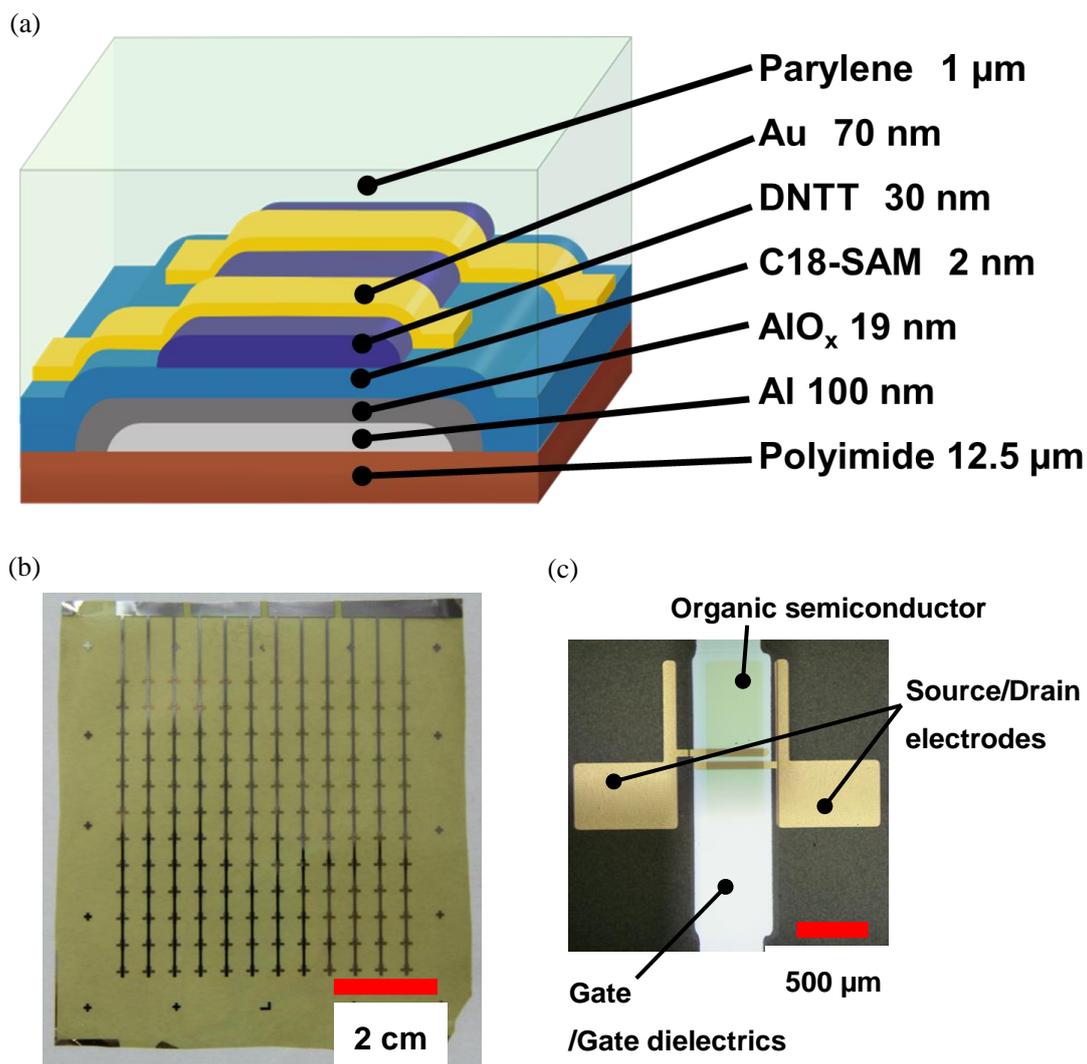


Figure 6-1 Organic transistor fabrication (a) structure (b) whole image (c) microscope image

伸縮性デバイス化

ここでは、有機トランジスタに伸縮性を付与するためのプロセスについて述べる。Figure 6-2 にプロセスの各ステップを示す。

- I 有機トランジスタを作製した 12.5 μm 厚ポリイミドフィルムを 4 章で説明した方法を用い、トランジスタ作製面がガラスに来ないように PDMS 中に埋め込む。
- II ガラスからデバイスをはがし取り、PDMS(PDMS A:PDMS B=20:1)をガラスと密着していた側に 4000 rpm, 1 min. スピンコートする。続いてオーブンで 80°C, 2 h. 加熱する。

4.2 で述べたプロセスステップ V におけるレーザ加工で、切断されたポリイミドフィルムの断面が残留物により導電的になる。ここでスピンコートする PDMS はこのプロセスのステップ IV で伸縮性導体をパターニングした際にこの残留物を介して導通してしまうのを防ぐためである。

III 12.5 μm 厚ポリイミドフィルムをIIでPDMSをスピコートした側に貼りつけ、レーザーでトランジスタのソース・ドレイン・ゲート電極のパッドにビアホールを作製する。

ここで12.5 μm 厚ポリイミドフィルムを貼りつけるのは、プロセスに使用したレーザーの波長が緑(532 nm)であるからである。ポリイミドフィルムなしでは、可視光領域で透明なPDMSにビアホールを開けることは難しい。

IV IIIで貼りつけた12.5 μm ポリイミドフィルムを剥がす。次に伸縮性導体をソース・ドレイン・ゲート電極から幅500 μm 、高さ30 μm 、長さ3 cmでパターンニングする。本実験では、銀フレーク:G801:4-methyl-2-pentanone:Zonyl FS-300 40wt%水溶液=3:1:3:1の伸縮性導体を使用した。

伸縮性導体印刷の際は、静電気でも有機トランジスタを破壊しないよう、以下の対策を行った。

- ・印刷者を接地
- ・印刷スキージに接地したITOフィルムを使用
- ・静電気除去装置(TRINC TAS-311BAM)を常時動作

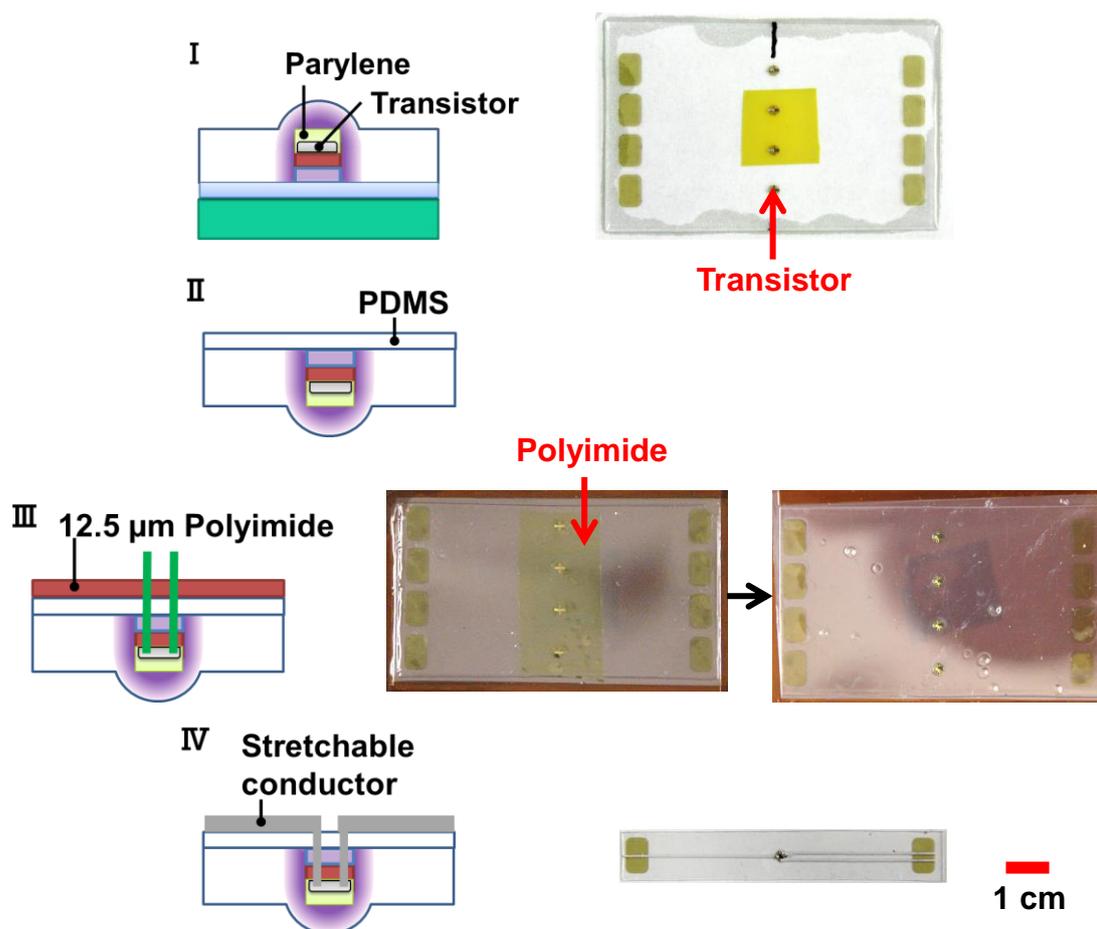


Figure 6-2 Fabrication process of stretchable transistors

6.1.2. 測定方法

測定方法を Figure 6-3 に示す。まず、作製したデバイスに伸長をかけない状態で伸縮性導体を介してトランジスタを測定する。次に両端の非伸長領域間距離(6 cm)を基準に 10%伸長をかけ、そのままトランジスタを計測する。次に 20%伸長、30%伸長と 10%ずつ伸長を大きくしてトランジスタを計測した。また、100%以上の伸長では、Integration を普段 MEDIUM にしているのを LONG にしても測定を行った。実験では 160%伸長させたとき、Figure 6-3 (c) のようにトランジスタ周辺でデバイスが断裂した。また破断後、デバイス中のトランジスタ部に直接針を当て、特性を計測した。なおデバイスの測定には半導体パラメータアナライザ Agilent: 4156C を用いた。

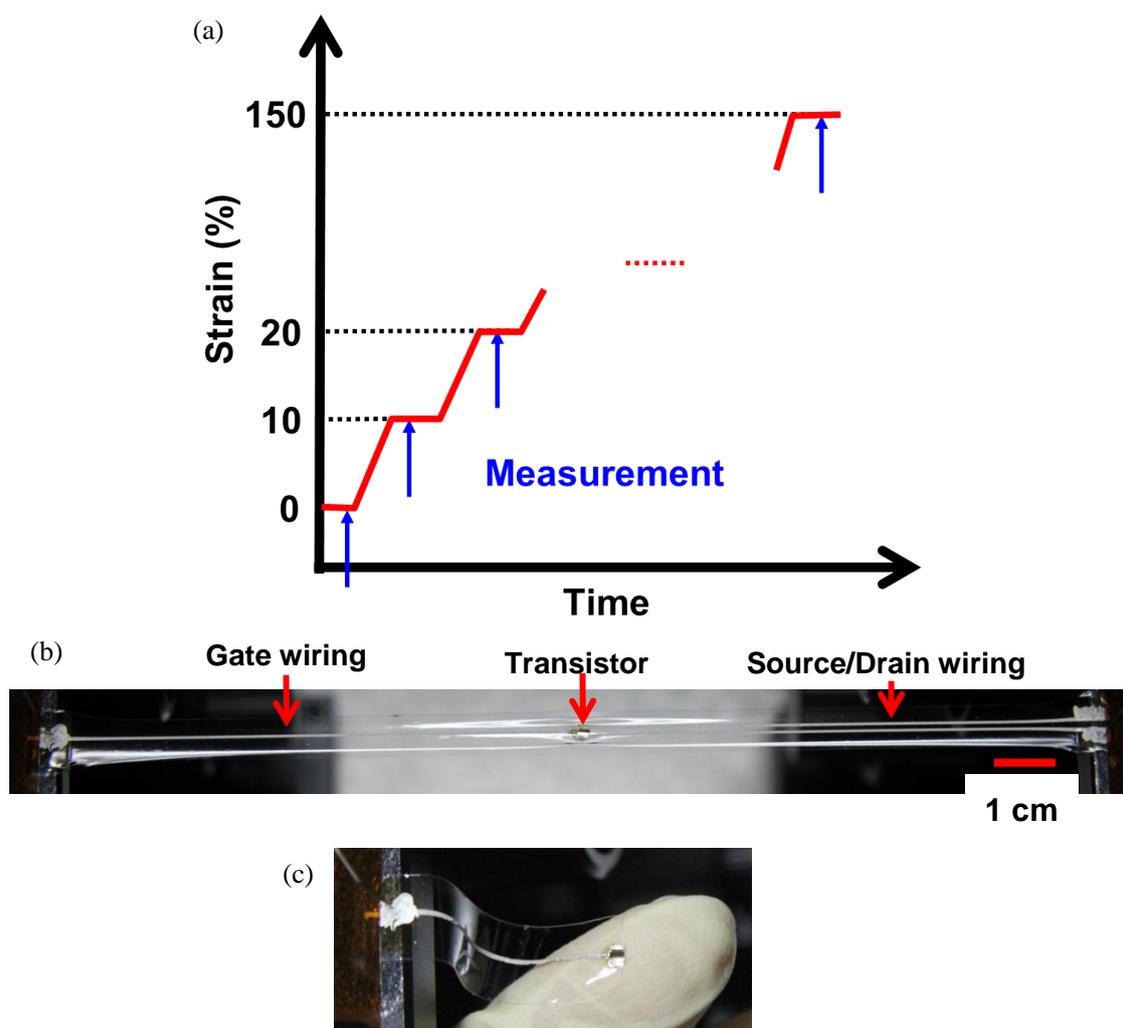


Figure 6-3 Measurement of single stretchable transistor
(a) procedure (b) device stretched by 150% (c) torn device

6.1.3. 測定結果

90%伸長までのトランジスタ特性を Figure 6-4 に測定結果を示す。すると、90%まで有機トランジスタの特性がほとんど変わらないことがわかる。また、Figure 6-5 にそれぞれの伸長に対するトランジスタの移動度と閾値電圧を示す。するとほとんど変化がないことが分かる。次に 100%以上伸長した時の特性を Figure 6-6 に示す。100%以上の伸長では、帰りで電流値が大きくなるようなヒステリシスが見られた。このとき、Integration を MEDIUM から LONG に変えると、Figure 6-7 に示すようにヒステリシスが減少し、伸長をかけていないときのトランジスタ特性と同等のオン電流が流れた。160%の伸長ではデバイスが Figure 6-3 (c)のように断裂したが、トランジスタに直接針を当てて計測すると、Figure 6-8 に示すように元とほぼ同性能を示した。

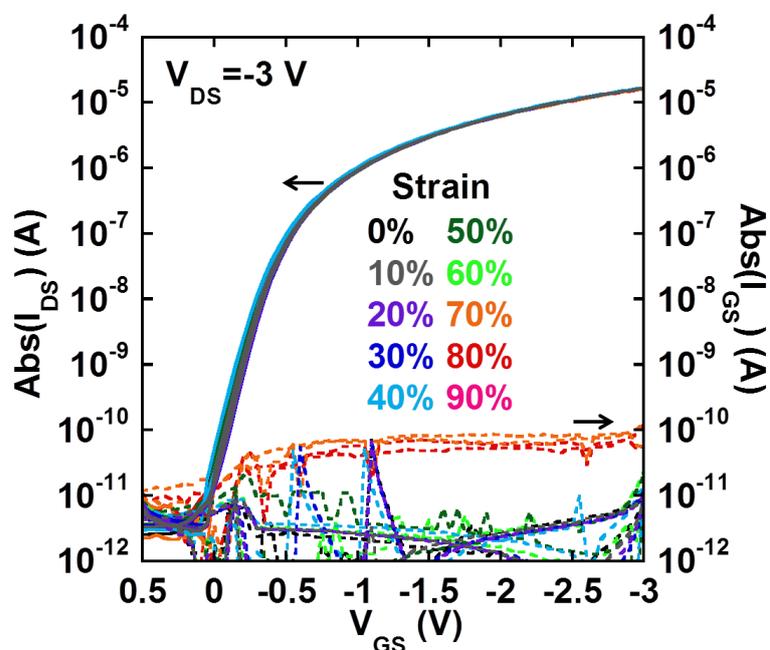


Figure 6-4 Transfer curve of stretched transistor by 0~90%

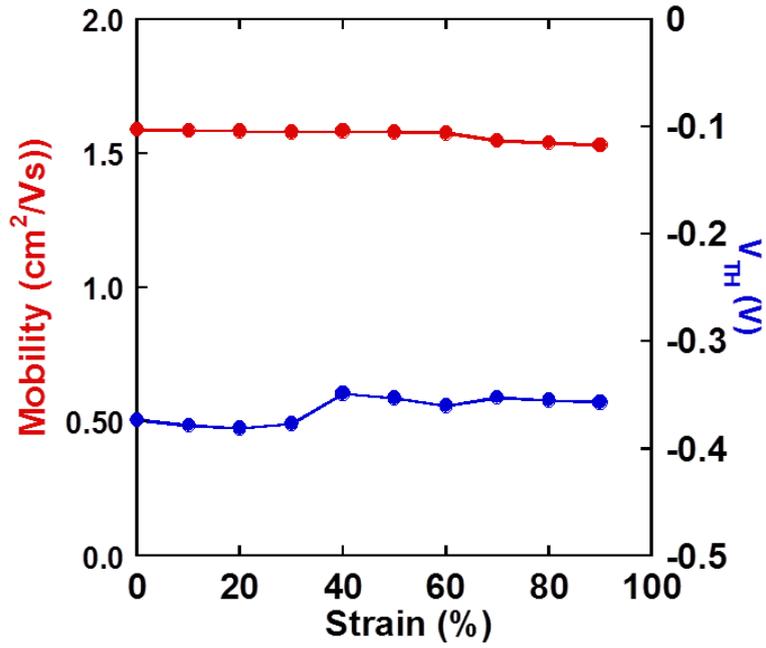


Figure 6-5 Mobility and threshold voltage dependence on the applied strain to the stretchable transistor

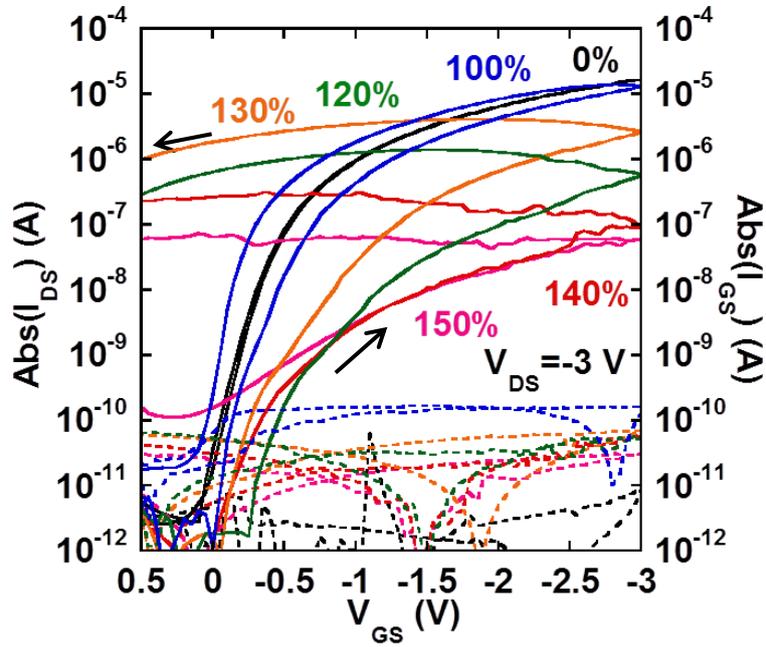


Figure 6-6 Transfer curve of stretchable transistor by over 100% being stretched

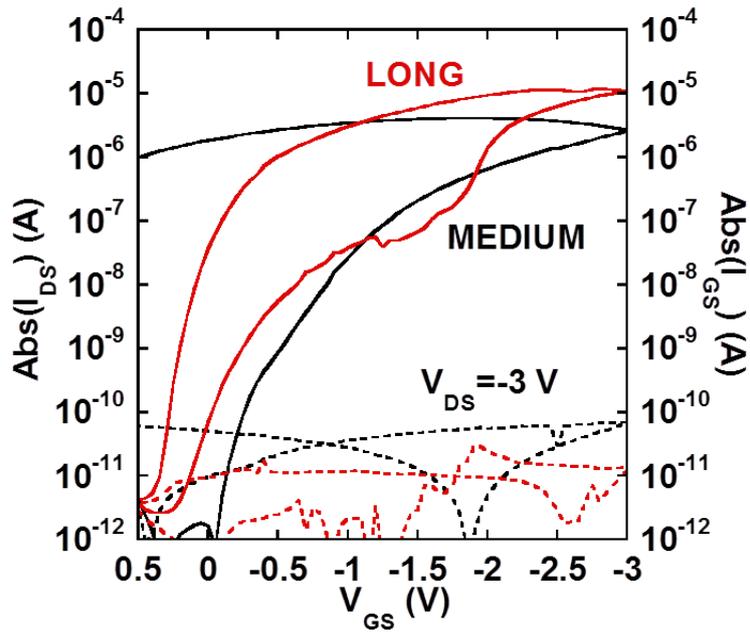


Figure 6-7 Integration time dependence on transistor stretched by 130%

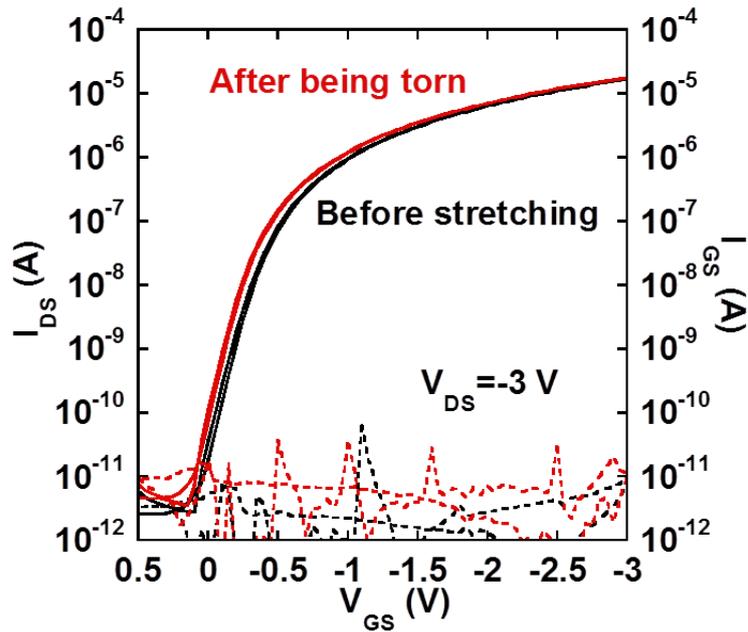


Figure 6-8 Transfer characteristics before being stretched and after being torn

6.1.4. 考察

90%の伸長までトランジスタ特性がほとんど変わらなかった理由について考える。まず、トランジスタそのものはほとんど伸長による歪を受けなかったことが考えられる。参考文献[85]によれば、有機トランジスタが約1.5%の圧縮・引張歪を受けると、オン電流値が10%

以上変化する。よって、今回作製した構造において、90%伸長させてもトランジスタは歪を受けなかったと言える。

次に、伸縮性導体の与える影響について考える。今回作製した伸縮性有機トランジスタの回路図を Figure 6-9 に示す。すると、トランジスタのオン抵抗が約 $20\text{ k}\Omega$ であるのに比べ、使用した伸縮導体の抵抗値は Figure 4-24 から見積もって 90%伸長しても $540\ \Omega$ と非常に小さい。よって、伸縮性導体を介しても、トランジスタにかかる電圧はほとんど変わらないため、トランジスタ特性はほとんど変わらなかったと考えられる。

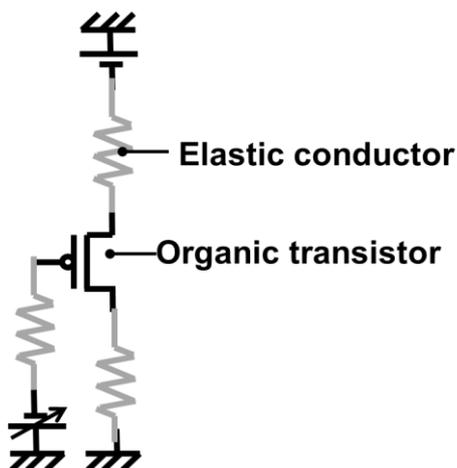


Figure 6-9 Equivalent circuit with stretchable transistor

一方100%以上の伸長でヒステリシスが見られたのは、ゲート配線に用いた伸縮性導体と、トランジスタの接触不良によると考えられる。まず伸縮性導体の抵抗値は Figure 4-24 から見積もって 150%伸長しても $1.3\text{ k}\Omega$ である。よってまだトランジスタのオン抵抗よりは一桁は小さいため、作製したデバイスにおいて、特性に大きな変化を及ぼすとは考えにくい。次に、デバイス中で最も伸長のかかる位置を考えると、Figure 6-3 (b), (c)より、ゲート配線の伸縮性導体とトランジスタのゲートビアホールをつないだところ周辺が考えられる。この部分で伸縮性導体の剥離が生じ、トランジスタのチャネルへのキャリアの注入と脱離が妨げられ、上記のようなヒステリシスが見られたと考えられる。この問題は、プロセスの最後に、伸縮性導体の上から PDMS をスピコートすることで解決できると考えられる。参考に、破断したデバイスのトランジスタゲート電極周辺の顕微鏡写真を Figure 6-10 に示す。

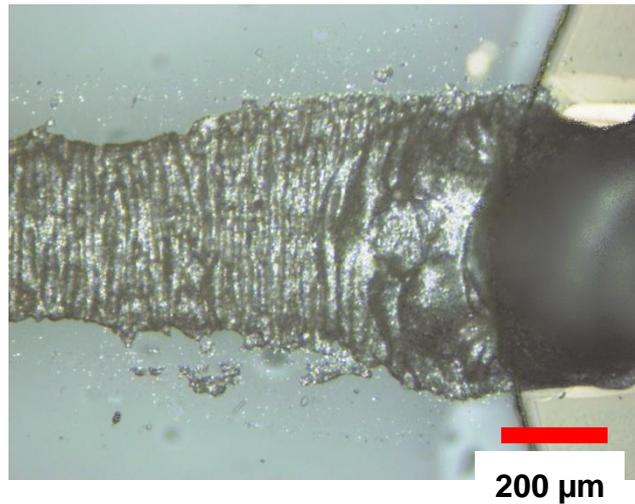


Figure 6-10 Microscope image of the area around gate electrode of the transistor

6.2. 伸縮性有機トランジスタアクティブマトリックス

6.2.1. 作製プロセス

伸縮性有機トランジスタアクティブマトリックスの作製プロセスは、6.1の伸縮性有機トランジスタの作製と同じで有機トランジスタの作製と伸縮デバイス化の2つに分けられる。有機トランジスタの作製プロセスは6.1と全く同一であるが、伸縮デバイス化のプロセスが少し異なるため、本項では伸縮デバイス化のプロセスに関して説明を行う。Figure 6-11に概図と対応する写真を示し、Figure 6-12に作製したデバイス写真を示す。

- I 有機トランジスタ($W/L=2700\ \mu\text{m}/50\ \mu\text{m}$, $C_{ox}=272\ \text{nm}/\text{cm}^2$)を作製した $12.5\ \mu\text{m}$ 厚ポリイミドフィルムを4章で説明した方法を用い、トランジスタ作製面がガラスに来ないようにPDMS中に埋め込む。
- II ガラスからデバイスをはがし取り、PDMS(PDMS A: PDMS B=20:1)をガラスと密着していた側に4000 rpm, 1 min. スピンコートする。続いてオーブンで 80°C , 2 h. 加熱する。
- III $12.5\ \mu\text{m}$ 厚ポリイミドフィルムをIIでPDMSをスピンコートした側に貼りつけ、グリーンレーザーでトランジスタのソース・ドレイン・ゲート電極のパッドにビアホールを作製し、貼りつけた $12.5\ \mu\text{m}$ ポリイミドフィルムを剥がす。
- IV トランジスタのゲート配線用の伸縮性導体を幅 $500\ \mu\text{m}$, 厚み $30\ \mu\text{m}$ で $125\ \mu\text{m}$ 厚ポリイミドフィルムで作製した孔版マスクを用いてパターンニングする。
本実験では、4.1で説明した材料とプロセスを用いて銀フレーク:G801:4-methyl-2-pentanone:フッ素系界面活性剤40wt%水溶液=3:1:2:1で混合した伸縮性導体を用いた。Figure 4-18に示す伸長に対する電気特性を持つ。
- V PDMS(PDMS A: PDMS B=20:1)をよく混合して真空に引いて脱気した後、オーブンで 80°C , 5 min. 加熱する。引き続きこのPDMS液をIVでパターンニングした伸縮性導体の上に幅 $1\ \text{mm}$ で厚み $125\ \mu\text{m}$ のポリイミドマスクを用いてパターンニングし、オーブンで

80°C, 2 h.加熱する。

ここでパターニングする PDMS は、VIでパターニングするソース・ドレイン電極用の配線との短絡を防ぐためである。オープンであらかじめ加熱しておくのは、マスクを用いて印刷された PDMS がだれてデザイン以外のところに PDMS がいってしまうのを防ぐためである。また、ここでパターニングする PDMS が分厚いと、ソース・ドレイン電極用の伸縮性導体を印刷するときにマスクが浮き、インクがにじんで隣の配線とつながってしまうことがある。

VI ソース・ドレイン電極用の伸縮性導体を幅 500 μm , 厚み 20 μm で 125 μm 厚ポリイミドマスクを用いてパターニングする。

今回使用した伸縮性導体は非常に柔らかく、計測のために針を直接当てようとしても安定しなかった。これを防ぐために、針を当てるところには、銀フレーク:G801:4-methyl-2-pentanone=5:1:2 の導電性が高く伸長性に乏しい伸縮性導体インクを塗っておいた。

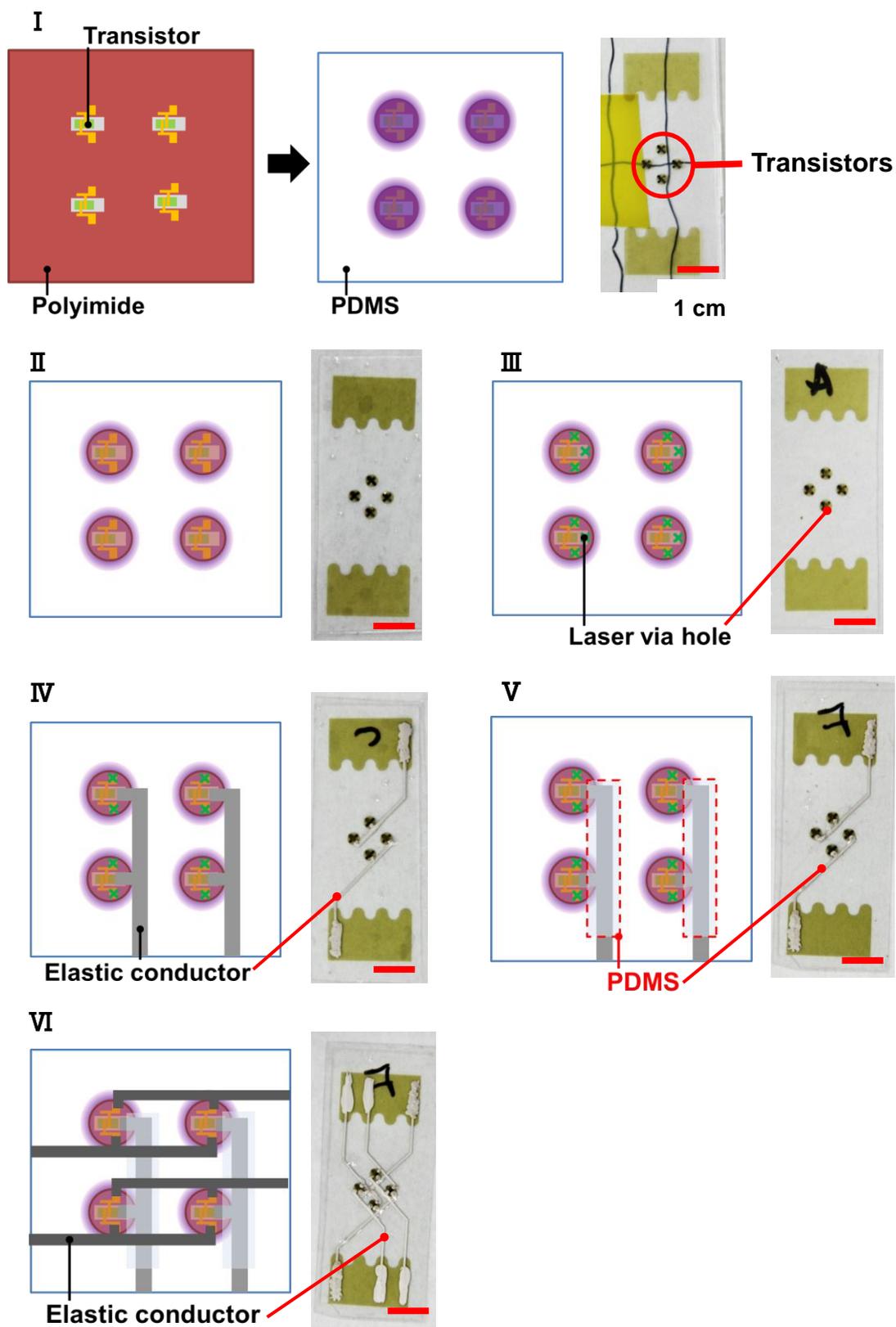


Figure 6-11 Fabrication process of stretchable active matrix

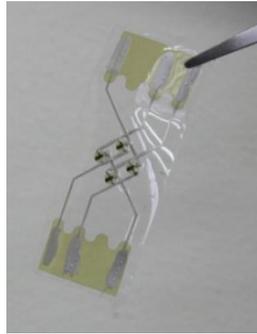


Figure 6-12 Stretchable active matrix

6.2.2. 伸縮性導体配線依存性

【実験】

配線前後での特性変化を見るために、Figure 6-11 のステップⅢとⅥの段階でトランジスタを計測した。ステップⅥの状態のトランジスタは、ソース・ドレイン電極用の配線が2つのトランジスタで共有されているため、次の Figure 6-13 のように測定したいトランジスタ以外のトランジスタには1 V の定電圧をかけ、トランジスタがオフ状態になるようにした。また、Figure 6-14 に示すようにトランジスタに A, B, C, D と名前を付けて計測を行った。A と D、B と C がそれぞれソース・ドレイン配線を共有しているペアとなる。

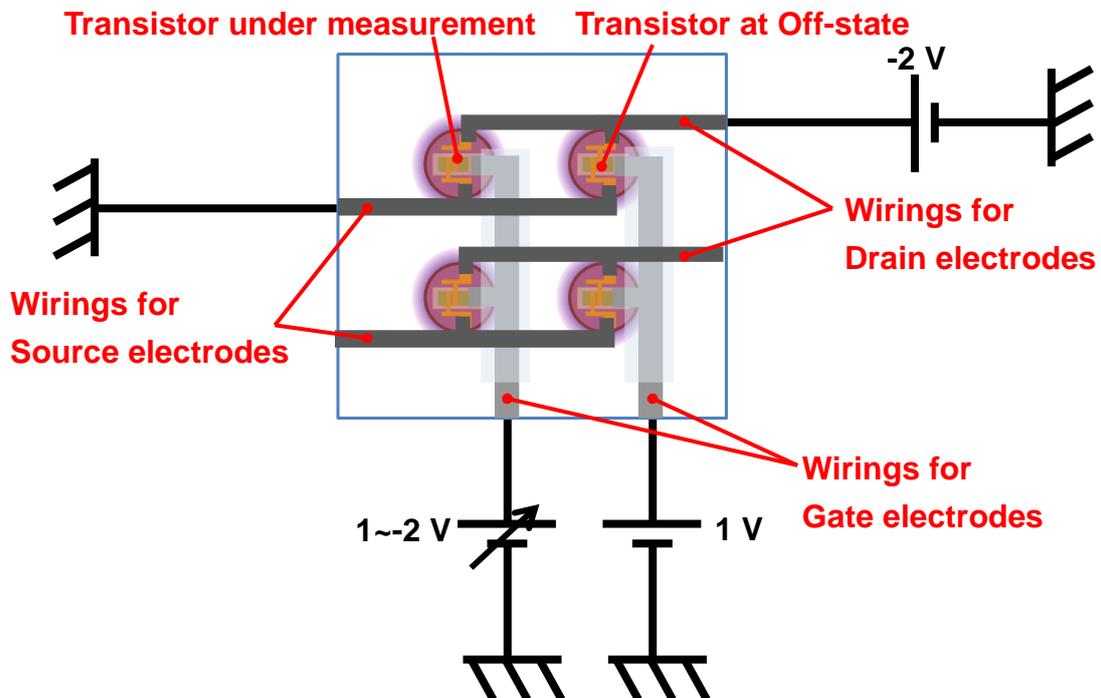


Figure 6-13 Measurement system of transistors in stretchable active matrix

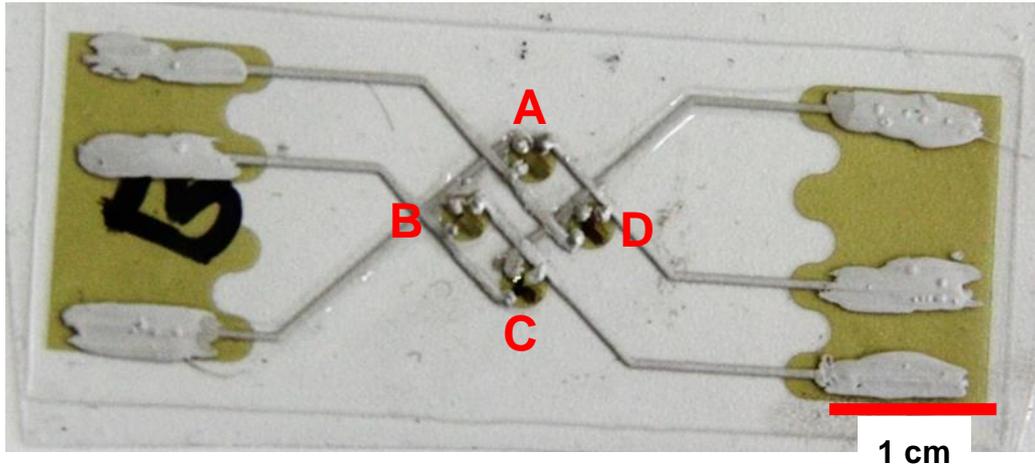


Figure 6-14 Device IDs of transistors in active matrix

【結果】

Figure 6-15 に作製した 2×2 のアクティブマトリックス中の有機トランジスタそれぞれの伝達特性を示し、Figure 6-16 に移動度と閾値電圧を示す。伸縮性導体配線によって移動度はほとんど変わらなかったが、閾値電圧が平均で 1.0 V シフトした。また、オフ電流が上がっていることが確認できる。

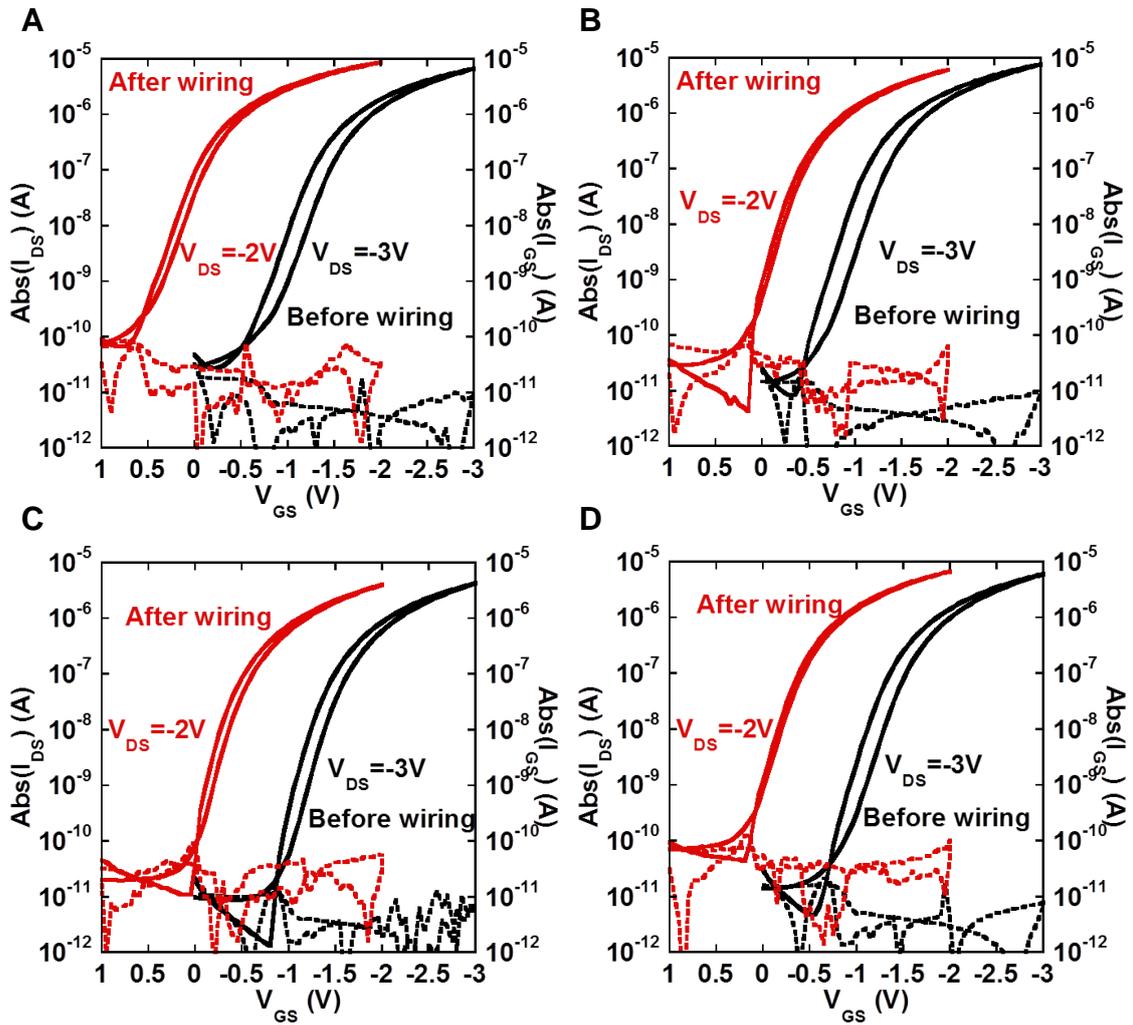


Figure 6-15 Transfer characteristics of transistors before and after wiring with elastic conductor
 Alphabets(A, B, C, and D) mean device IDs.

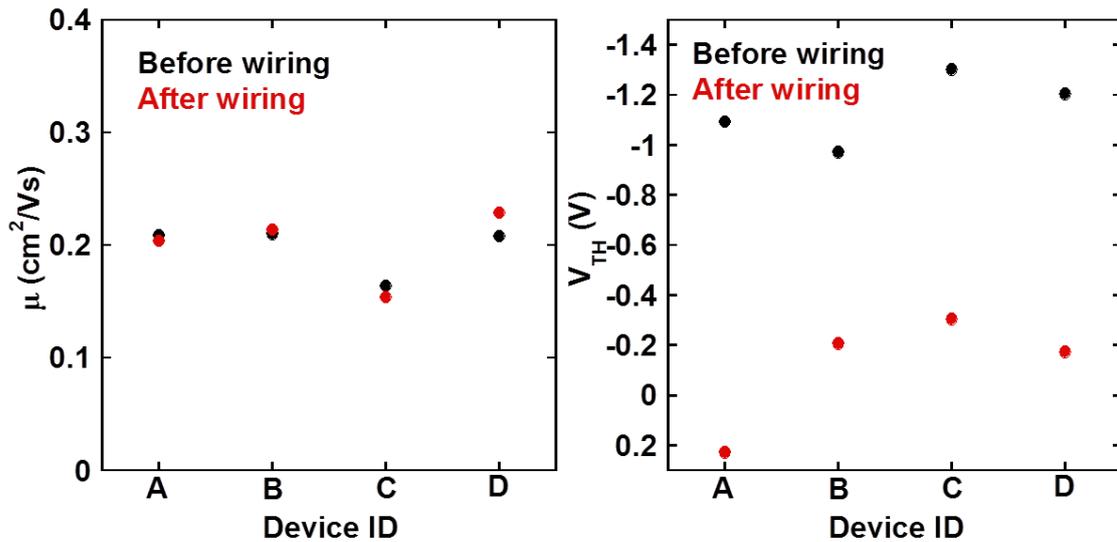


Figure 6-16 (a) Mobility and (b) threshold voltage dependence on wiring with elastic conductor

【考察】

配線によって移動度が変わらなかったのは、6.1.4 で述べたのと同様にトランジスタのオン抵抗が約 $300 \text{ k}\Omega$ に対し伸縮性導体の抵抗は導電率 700 S/cm 、長さ 21 mm 、厚み $30 \text{ }\mu\text{m}$ 、幅 $500 \text{ }\mu\text{m}$ で見積もって約 $10 \text{ }\Omega$ と非常に小さい。よってトランジスタの電流には影響を及ぼさなかったと考えられる。

次に、配線によって閾値電圧が変わった理由について考える。この現象は同様にフッ素ゴムからなる伸縮性導体で PDMS 基材上に配線を行った参考文献[10]でも見られる。これは、伸縮性導体によって基材の PDMS に静電気によって帯電した負の電荷がトランジスタのチャネルをチャージするからと考えられる。今回基材に用いた PDMS は摩擦によって負に帯電しやすいことで知られる[86, 87]。よって、配線した瞬間 PDMS 上の負電荷が伸縮性導体を介してチャージしたと考えられる。これを確かめるために印刷する伸縮性導体長さを変える・静電気がたまりにくい空間でのデバイス作製等の実験が必要と考えられる。

次にゲートリーク電流が上昇した理由について考える。これはソース・ドレイン電流を共通にしているからと考えられる。これは Figure 6-15 においてソースとドレインを共通に持つデバイス A と D、デバイス B と C において配線後 $V_{GS}=1 \text{ V}$ のときのオフ電流がほとんど同じ値になっていることから確認できる。他に、ドレイン配線とゲート配線の交差部からのリーク電流が考えられる。Figure 6-17 に、幅 $500 \text{ }\mu\text{m}$ の伸縮性導体の上に、幅 1 mm で $75 \text{ }\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを用いて PDMS をパターニングし、その上に幅 $500 \text{ }\mu\text{m}$ の伸縮性導体を下の伸縮性導体と直角に交差するようにパターニングし、絶縁性を確認した結果を示す。すると、 3 V 以内の電圧下では、電流のオーダーは 10^{-11} A であり、大きな影響を与えないと考えられる。

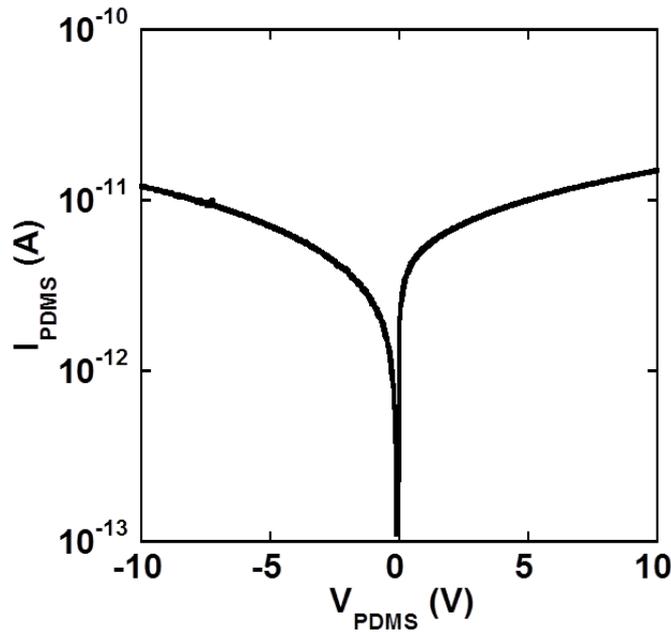


Figure 6-17 Insulation property of printed PDMS on elastic conductor at $500 \times 500 \mu\text{m}^2$

6.2.3. デバイス伸長試験

【実験】

次に、伸長によってトランジスタ特性が変化するかどうかを見た。まず伸長をかけない状態でマトリックスのトランジスタを全て計測した。次に、Figure 6-3 (a)に示されるように10%ずつ伸長をかけながらトランジスタを計測した。ここで伸長率の定義は、Figure 6-14の左側と右側にある非伸長領域のそれぞれ右端と左端の距離をもとに計算した。なお、トランジスタを計測するときは、Figure 6-13のように計測したいトランジスタ以外には1Vの定電圧をかけてトランジスタをオフするようにした。なお、6.2.2で計測したデバイスと同じものを用いたため、各トランジスタの名前は、Figure 6-14に示したものを引き継ぐ。

【結果】

Figure 6-18に、非伸長時のデバイスと、100%、140%伸長しているときのデバイスをそれぞれ示す。伸長にしたがって、中心部のアクティブマトリックスが伸長されている様子が分かる。120%デバイスを伸長したとき、Figure 6-19のようにゲート配線のうち、トランジスタAとBにアクセスするのに必要な一本が断裂した。さらに150%デバイスを伸長したとき、Figure 6-20に示すように、トランジスタのある非伸長領域付近でデバイス全体が断裂した。

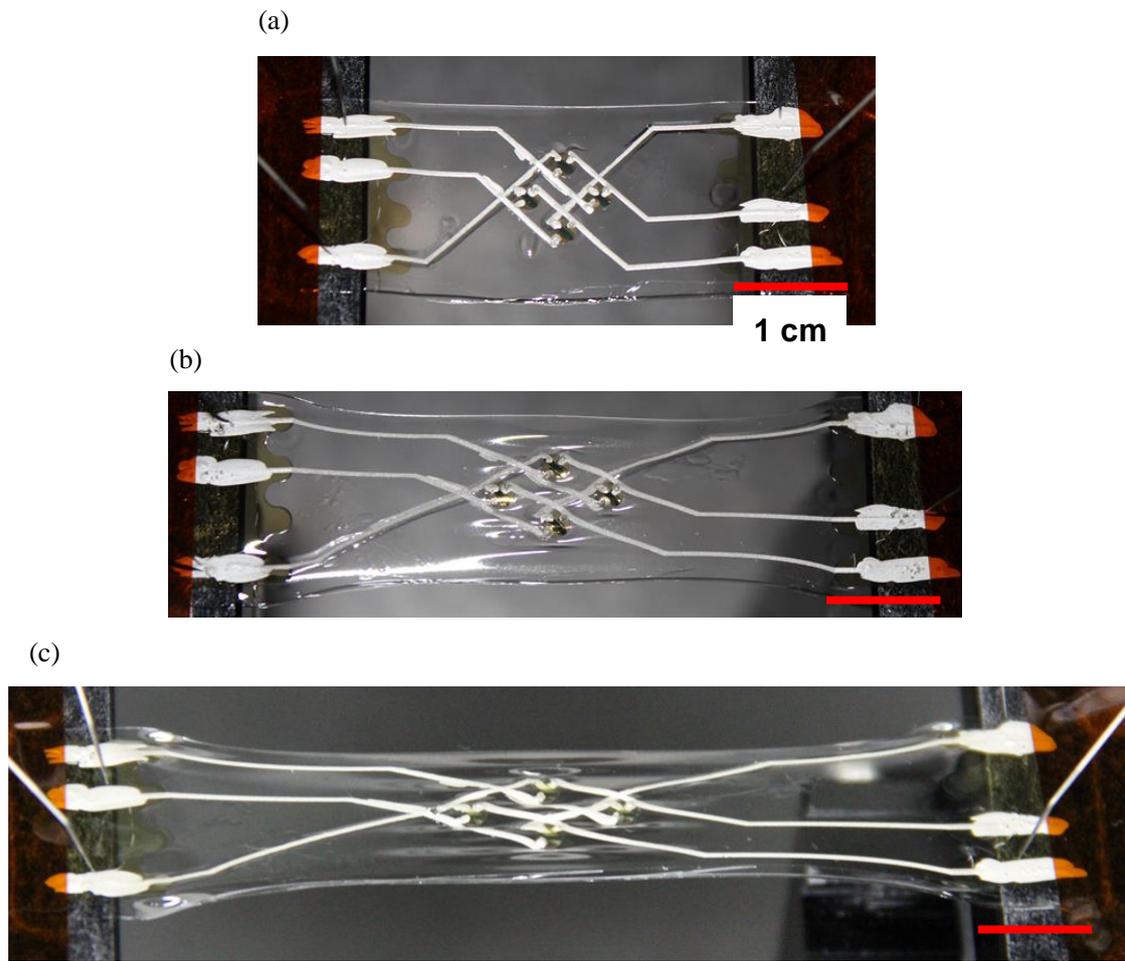


Figure 6-18 Stretched organic transistor active matrix
 (a) without strain, with (b) 100%, (c) 140% strain

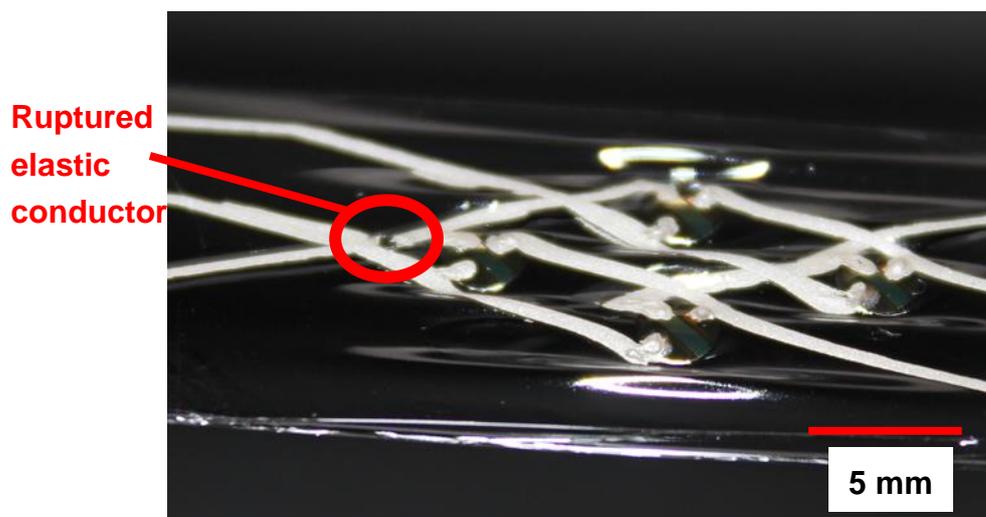


Figure 6-19 Ruptured elastic conductor at 120% strain

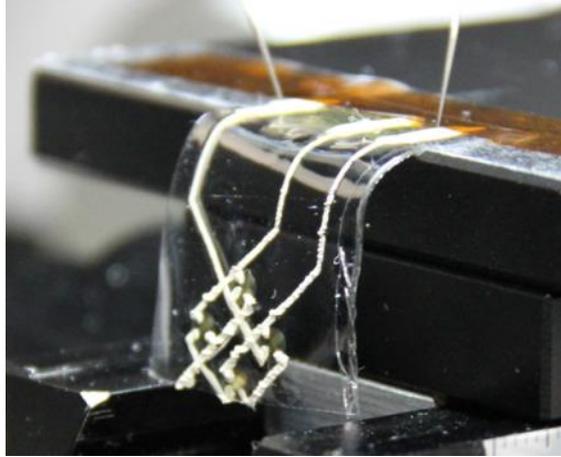


Figure 6-20 Broken stretchable active matrix at 150% strain

次に、Figure 6-21 に各トランジスタの伸長に対する伝達特性を示す。110%伸長まではデバイス特性はほとんど変わらなかったが、120%伸長したところでデバイス A と B がゲート電圧で電流を変調できなくなった。それと同様に、デバイス C と D では、全体的なオン電流の増加が見られた。Figure 6-22 に各伸長に対する移動度と閾値電圧の変化を示す。移動度にはほとんど変化が見られないが閾値電圧がランダムに変動しているように見える。

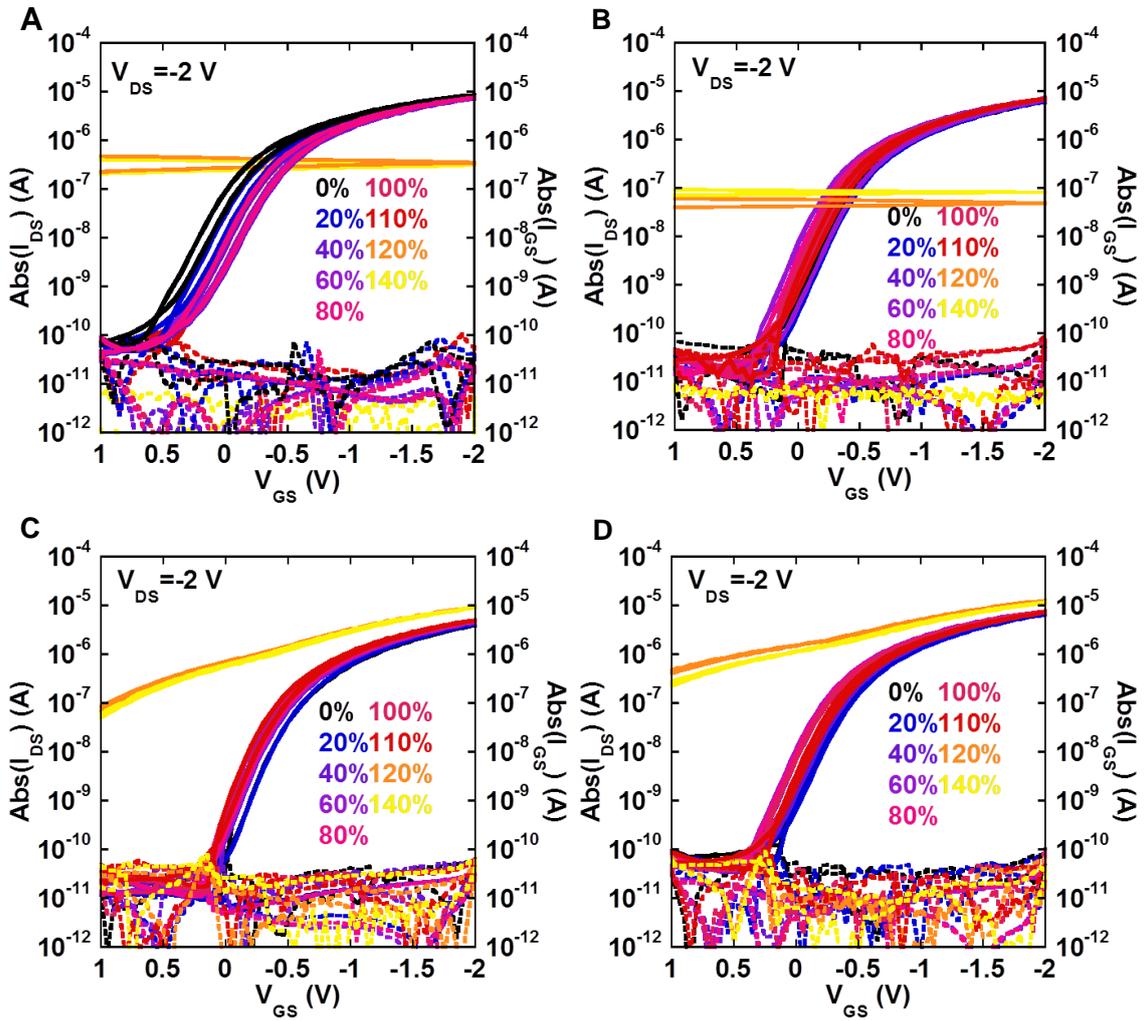


Figure 6-21 Transfer characteristics of active matrix when stretching

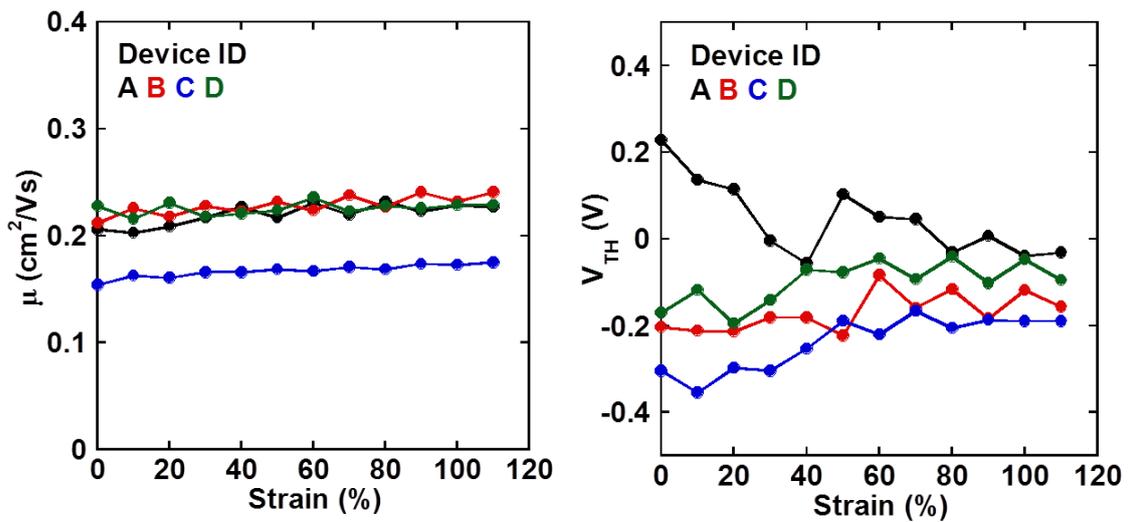


Figure 6-22 (a) Mobility and (b) threshold voltage when stretching

【考察】

110%伸長までトランジスタ特性に変化が見られなかった理由は 6.1.4 で述べたものと同様に伸縮性導体の抵抗がトランジスタのオン抵抗よりも十分に小さいからと考えられる。また、6.1.3 での結果と比べて伸長に対する閾値電圧の変動が大きい理由は今回作製したトランジスタそのものの安定性が低かったことが考えられる。移動度も 6.1.3 では、約 $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であったが、今回は 6.2.2 で述べたように配線前から約 $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と低かった。

次に、120%以上でトランジスタ C と D の電流値が全体的に増えてしまった理由を考える。これは、120%伸長でトランジスタ A と B がオフできなくなり、ソース・ドレイン電極を共有しているためにトランジスタ C と D を計測しようとしたときにこれらの電流も同時に測定されてしまったためと考えられる。

6.3. 先行研究との比較

本節では Table 1-2 で挙げた伸縮性デバイスのうち、構造に近いものとの比較を行う。これを Table 6-1 に示す。今回作製したデバイスの伸長性は 100%を超え、先行研究[11]と同程度以上となった。デバイスの特性も先行研究[18]と比べ遜色ない。大面積性の観点では、本研究では $3 \times 2 \text{ cm}^2$ と、先行研究[11]と比べ大面積ではあるものの、先行研究[18]と比べ小さいものとなった。しかし、プロセスに着目すると大面積性を有する有機デバイスと、印刷可能な伸縮性導体を用いているので、先行研究[18]と同等の大面積なデバイスを作製可能と考えられる。

Table 6-1 Comparison of this study with the other stretchable devices

Group	The University of Tokyo	University of Illinois	This study
Method	Cutting out and embedding flexible devices	Lamination of silicon circuit to rubber	Cutting out and embedding flexible devices
Wiring	Conductive rubber with carbonnanotubes	Gold with serpentine structure	Conductive rubber with silver flakes and fluorine surfactant
Stretchability	50%	>100%	110%
Mobility (semiconductor)	$0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Large scalability	○ $(6 \times 6 \text{ cm}^2)$	× $(2 \times 1 \text{ cm}^2)$	○ $(3 \times 2 \text{ cm}^2)$
Application	OLED display	Sensor on skin	Active matrix
Reference	[18]	[11]	-

7章 まとめと今後の課題・展望

7.1. まとめ

本研究では、伸縮性導体の作製・評価(4章)と伸縮性基材の作製・評価(5章)を行い、さらにこれらと有機トランジスタの集積化(6章)を行った。これらについてそれぞれまとめる。

・伸縮性導体(4章)

銀フレーク、フッ素ゴムを用いて伸縮性導体を作製した。この伸縮性導体の伸長性は30%に留まったが、これにさらにフッ素系界面活性剤水溶液を適量加えることで、伸長性が200%以上に向上することを示した。さらに表面、断面をSEM、TEM、TOF-SIMSによって調査し、フッ素系界面活性剤水溶液を導入することで、銀フレークが印刷した伸縮性導体上部に偏在すること、多孔質構造になること、銀フレーク表面が界面活性剤で修飾されることを示した。作製した伸縮性導体は2014年2月現在世界最高性能の伸縮性導体と比較しても遜色ない性能を示した。

・伸縮性基材の作製・評価(5章)

PDMS硬化液の拡散性・PDMSの高さを制御することで、伸縮性基材の伸縮性を制御し、破断伸長率を約25%改善することに成功した。また、今回作製した基材上に伸縮性導体をパターンニングし、この性能の変化を観察したところ、伸縮率の制御によって伸縮性導体の最大伸長率を100%以上改善できることを示した。

・伸縮性有機トランジスタ集積回路(6章)

有機トランジスタを作製したフィルムに対して、5章で紹介したプロセスを適用することで伸縮性基材中に伸縮性を制御しつつ高特性な有機トランジスタを埋め込むことに成功した。トランジスタ単体を伸縮性導体で配線したものは90%伸長しても特性は殆ど変わらず、2×2の有機トランジスタアクティブマトリクス構造にすると、110%伸長しても特性が安定することを示した。

7.2. 今後の課題と展望

伸縮性導体は一回伸長に対しては非常に高い性能を示したが、また、繰り返し伸長性については調査が行われなかった。ここで、Figure 6-10を見ると大きな伸長を解いた後の伸縮性導体は基材から剥離して波状になっていることが分かる。よって今回作製した伸縮性導体に高い繰り返し伸長性を付与するためには、基材への密着性向上・伸縮性導体を架橋することによる復元力の付与が重要と考えられる。基材への密着性向上は酸素プラズマ処理、UVオゾン処理等で向上できると考えられる。伸縮性導体の架橋には、架橋の際の150°C超の温度が問題となると考えられる。

また、今回用いた基材の PDMS の伸長性が低く、伸縮性導体の限界性能を知ることができなかつた。実際の応用でも、伸縮性基材の強度が高いほど今回の構造では信頼性・解像度が高くなり、更なる性能向上には基材に 300%以上の高い伸長性が必要となる。これを達成するための手法として、もともと伸長しやすい PDMS への材料変更や、本研究では顕著な結果が見られなかつたがフィラーを導入することが考えられる。

伸縮性有機トランジスタ集積回路は、上記 2 点の問題点を解決することで更なる高性能化が望める。これらを解決することができれば、ほぼ全ての伸縮性デバイスの基盤技術を提案することができ、より人間に近いエレクトロニクスとして、ロボティクス分野・生体応用分野で欠かすことのできないデバイスを実現できると考えられる。

参考文献

- [1] Intel, Intel 22nm Technology, [Online]:
<http://www.intel.com/content/www/us/en/silicon-innovations/intel-22nm-technology.html>.
- [2] SONY 867 inches 3D display, [Online]: <http://www.sonypcl.jp/sonypcl/3d/index.html>.
- [3] C. Kittel and 共訳(宇野良清・津谷昇・新関駒次郎・森田章・山下次郎), 「丸善株式会社 キッテル固体物理学入門 上 第8版」(2005).
- [4] Y. Yuan, G. Giri, A. L. Ayzner, A. P. Zoombelt, S. C. B. Mannsfeld, J. Chen, D. Nordlund, M. F. Toney, J. Huang, and Z. Bao, "Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method.", *Nat. Commun.*, **5**, 3005 (2014).
- [5] D. Tahk, H. Lee, and D. Khang, "Elastic moduli of organic electronic materials by the buckling method", *Macromolecules*, **42**, 7079–7083 (2009).
- [6] SONY Flexible displays using organic transistors, [Online]:
http://www.sony.co.jp/SonyInfo/technology/technology/theme/organictransistor_01.html.
- [7] T. Someya, T. Sekitani, S. Iba, Y. Kato, H. Kawaguchi, and T. Sakurai, "A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications.", *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **101**, 9966–70 (2004).
- [8] M. Kaltenbrunner, M. S. White, E. D. Głowacki, T. Sekitani, T. Someya, N. S. Sariciftci, and S. Bauer, "Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility.", *Nat. Commun.*, **3**, 770 (2012).
- [9] M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwödäuer, I. Graz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, and T. Someya, "An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics.", *Nature*, **499**, 458–63 (2013).
- [10] T. Sekitani, Y. Noguchi, K. Hata, T. Fukushima, T. Aida, and T. Someya, "A rubberlike stretchable active matrix using elastic conductors.", *Science*, **321**, 1468–72 (2008).
- [11] D.-H. Kim, N. Lu, R. Ma, Y.-S. Kim, R.-H. Kim, S. Wang, J. Wu, S. M. Won, H. Tao, A. Islam, K. J. Yu, T. -i. Kim, R. Chowdhury, M. Ying, L. Xu, M. Li, H.-J. Chung, H. Keum, M. McCormick, P. Liu, Y.-W. Zhang, F. G. Omenetto, Y. Huang, T. Coleman, and J. a. Rogers, "Epidermal Electronics", *Science*, **333**, 838–843 (2011).
- [12] P. Agache and P. Humbert, 「Measuring the Skin: Non-invasive Investigations, Physiology, Normal Constants」.
- [13] DAILY MAIL REPORTER, The teenager with a Mercedes hand: Car firm grants £35,000 wish for disabled boy2011, [Online]:
<http://www.dailymail.co.uk/sciencetech/article-2025859/Mercedes-car-firm-grants-35k-bionic-hand-wish-Formula-One-fan-Matthew-James.html>.
- [14] 理化学研究所, RIBA, [Online]: <http://rtc.nagoya.riken.jp/RIBA/>.

- [15] I. Levental, P. C. Georges, and P. a. Janmey, "Soft biological materials and their impact on cell function", *Soft Matter*, **3**, 299 (2007).
- [16] D.-H. Kim, N. Lu, R. Ghaffari, Y.-S. Kim, S. P. Lee, L. Xu, J. Wu, R.-H. Kim, J. Song, Z. Liu, J. Viventi, B. de Graff, B. Elolampi, M. Mansour, M. J. Slepian, S. Hwang, J. D. Moss, S.-M. Won, Y. Huang, B. Litt, and J. a Rogers, "Materials for multifunctional balloon catheters with capabilities in cardiac electrophysiological mapping and ablation therapy.", *Nat. Mater.*, **10**, 316–23 (2011).
- [17] S.-K. Lee, B. J. Kim, H. Jang, S. C. Yoon, C. Lee, B. H. Hong, J. a Rogers, J. H. Cho, and J.-H. Ahn, "Stretchable graphene transistors with printed dielectrics and gate electrodes.", *Nano Lett.*, **11**, 4642–6 (2011).
- [18] T. Sekitani, H. Nakajima, H. Maeda, T. Fukushima, T. Aida, K. Hata, and T. Someya, "Stretchable active-matrix organic light-emitting diode display using printable elastic conductors.", *Nat. Mater.*, **8**, 494–499 (2009).
- [19] Y. Kim, J. Zhu, B. Yeom, M. Di Prima, and X. Su, "Stretchable nanoparticle conductors with self-organized conductive pathways", *Nature*, **500**, 59–63 (2013).
- [20] T. Araki, M. Nogi, K. Sukanuma, M. Kogure, and O. Kirihara, "Printable and Stretchable Conductive Wirings Comprising Silver Flakes and Elastomers", *IEEE Electron Device Lett.*, **32**, 1424–1426 (2011).
- [21] T. Loher, M. Seckel, and A. Ostmann, "Stretchable electronics manufacturing and application", in *Electronic System-Integration Technology Conference (ESTC), 2010 3rd*, 2010, 1–6.
- [22] I. M. Graz, D. P. J. Cotton, A. Robinson, and S. P. Lacour, "Silicone substrate with in situ strain relief for stretchable thin-film transistors", *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 124101 (2011).
- [23] T. Tamai, "Electrical properties of conductive elastomer as electrical contact material", *Components, Hybrids, Manuf.*, **5**, 56–61 (1982).
- [24] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, **354**, 56–58 (1991).
- [25] S. B. Sinnott and R. Andrews, "Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications", *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **26**, 145–249 (2001).
- [26] 名城ナノカーボン, カーボンナノチューブ特性, [Online]:
<http://www.meijo-nano.com/applications/properties.html>.
- [27] S. Yasuda, D. Futaba, T. Yamada, and J. Satou, "Improved and large area single-walled carbon nanotube forest growth by controlling the gas flow direction", *ACS Nano*, **3**, 4164–4170 (2009).
- [28] 産業技術総合研究所, 極少量の単層カーボンナノチューブを添加して作った導電性樹脂 2011, [Online]:
https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2011/pr20111012_3/pr20111012_3.html.

- [29] C. Lam and J. James, "Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation", *Toxicol. Sci.*, **77**, 126–134 (2004).
- [30] K. Chun, Y. Oh, J. Rho, J. Ahn, and Y. Kim, "Highly conductive, printable and stretchable composite films of carbon nanotubes and silver", *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 853–857 (2010).
- [31] P. Lee, J. Lee, H. Lee, J. Yeo, S. Hong, K. H. Nam, D. Lee, S. S. Lee, and S. H. Ko, "Highly Stretchable and Highly Conductive Metal Electrode by Very Long Metal Nanowire Percolation Network", *Adv. Mater.*, **24**, 3326–32 (2012).
- [32] F. Xu and Y. Zhu, "Highly conductive and stretchable silver nanowire conductors.", *Adv. Mater.*, **24**, 5117–22 (2012).
- [33] W. Hu, R. Wang, Y. Lu, and Q. Pei, "An elastomeric transparent composite electrode based on copper nanowires and polyurethane", *J. Mater. Chem. C*, **2**, 1298–1305 (2014).
- [34] 中屋学・鈴木宏則, 導電性接着剤の近年の技術動向, *スリーボンド テクニカルニュース* 521999.
- [35] H. Stoyanov, M. Kollosche, S. Risse, R. Waché, and G. Kofod, "Soft conductive elastomer materials for stretchable electronics and voltage controlled artificial muscles.", *Adv. Mater.*, **25**, 578–83 (2013).
- [36] M. Park, J. Im, M. Shin, Y. Min, and J. Park, "Highly stretchable electric circuits from a composite material of silver nanoparticles and elastomeric fibres", *Nat. Nanotechnol.*, **7**, 803–809 (2012).
- [37] S. P. Lacour, S. Wagner, Z. Huang, and Z. Suo, "Stretchable gold conductors on elastomeric substrates", *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2404 (2003).
- [38] M. Vosgueritchian, D. J. Lipomi, and Z. Bao, "Highly Conductive and Transparent PEDOT:PSS Films with a Fluorosurfactant for Stretchable and Flexible Transparent Electrodes", *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 421–428 (2012).
- [39] D. J. Lipomi, B. C.-K. Tee, M. Vosgueritchian, and Z. Bao, "Stretchable organic solar cells.", *Adv. Mater.*, **23**, 1771–5 (2011).
- [40] S. P. Lacour, D. Chan, S. Wagner, T. Li, and Z. Suo, "Mechanisms of reversible stretchability of thin metal films on elastomeric substrates", *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 204103 (2006).
- [41] H. Vandeparre, Q. Liu, I. R. Mineev, Z. Suo, and S. P. Lacour, "Localization of folds and cracks in thin metal films coated on flexible elastomer foams", *Adv. Mater.*, **25**, 3117–21 (2013).
- [42] D. Lipomi and J. Lee, "Electronic properties of transparent conductive films of PEDOT: PSS on stretchable substrates", *Chem. Mater.*, **24**, 373–382 (2012).

- [43] T. Someya, Y. Kato, T. Sekitani, S. Iba, Y. Noguchi, Y. Murase, H. Kawaguchi, and T. Sakurai, "Conformable, flexible, large-area networks of pressure and thermal sensors with organic transistor active matrixes.", *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **102**, 12321–5 (2005).
- [44] M. Gonzalez, F. Axisa, and M. Bulcke, "Design of metal interconnects for stretchable electronic circuits", *Microelectron. Reliab.*, **48**, 825–832 (2008).
- [45] D.-H. Kim, Z. Liu, Y.-S. Kim, J. Wu, J. Song, H.-S. Kim, Y. Huang, K.-C. Hwang, Y. Zhang, and J. a Rogers, "Optimized structural designs for stretchable silicon integrated circuits.", *Small*, **5**, 2841–7 (2009).
- [46] S. Xu, Y. Zhang, J. Cho, J. Lee, X. Huang, L. Jia, J. a Fan, Y. Su, J. Su, H. Zhang, H. Cheng, B. Lu, C. Yu, C. Chuang, T.-I. Kim, T. Song, K. Shigeta, S. Kang, C. Dagdeviren, I. Petrov, P. V Braun, Y. Huang, U. Paik, and J. a Rogers, "Stretchable batteries with self-similar serpentine interconnects and integrated wireless recharging systems.", *Nat. Commun.*, **4**, 1543 (2013).
- [47] H. Holling, H. Boland, and E. Russ, "Investigation of arterial obstruction using a mercury-in-rubber strain gauge", *Am. Heart J.*, **62**, 194–205 (1961).
- [48] S. FRENCH, "The System Gallium-Indium", *J. Phys. Chem.*, **42**, 265–274 (1938).
- [49] R. C. Chiechi, E. a Weiss, M. D. Dickey, and G. M. Whitesides, "Eutectic gallium-indium (EGaIn): a moldable liquid metal for electrical characterization of self-assembled monolayers.", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **47**, 142–4 (2008).
- [50] M. D. Dickey, R. C. Chiechi, R. J. Larsen, E. a Weiss, D. a Weitz, and G. M. Whitesides, "Eutectic Gallium-Indium (EGaIn): A Liquid Metal Alloy for the Formation of Stable Structures in Microchannels at Room Temperature", *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1097–1104 (2008).
- [51] K. P. Mineart, Y. Lin, S. C. Desai, A. S. Krishnan, R. J. Spontak, and M. D. Dickey, "Ultrastretchable, cyclable and recyclable 1- and 2-dimensional conductors based on physically cross-linked thermoplastic elastomer gels", *Soft Matter*, **9**, 7695 (2013).
- [52] S. Ashley, "Artificial muscles", *Sci. Am.*, **289**, 52–59 (2003).
- [53] S. H. Chae, W. J. Yu, J. J. Bae, D. L. Duong, D. Perello, H. Y. Jeong, Q. H. Ta, T. H. Ly, Q. A. Vu, M. Yun, X. Duan, and Y. H. Lee, "Transferred wrinkled Al₂O₃ for highly stretchable and transparent graphene-carbon nanotube transistors.", *Nat. Mater.*, **12**, 403–9 (2013).
- [54] J. Liang, L. Li, X. Niu, Z. Yu, and Q. Pei, "Elastomeric polymer light-emitting devices and displays", *Nat. Photonics*, **7**, 817–824 (2013).
- [55] D.-Y. Khang, H. Jiang, Y. Huang, and J. a Rogers, "A stretchable form of single-crystal silicon for high-performance electronics on rubber substrates.", *Science*, **311**, 208–12 (2006).
- [56] M. S. White, M. Kaltenbrunner, E. D. Głowacki, K. Gutnichenko, G. Kettlgruber, I. Graz, S. Aazou, C. Ulbricht, D. a. M. Egbe, M. C. Miron, Z. Major, M. C. Scharber, T. Sekitani, T.

- Someya, S. Bauer, and N. S. Sariciftci, "Ultrathin, highly flexible and stretchable PLEDs", *Nat. Photonics*, **7**, 811–816 (2013).
- [57] A. Ostmann, T. Loher, L. Bottcher, and H. Reichl, "Manufacturing concepts for stretchable electronic systems", in *2008 3rd Microsystems, Packaging, Assembly & Circuits Technology Conference*, 2008, 24–27.
- [58] D. P. J. Cotton, a. Popel, I. M. Graz, and S. P. Lacour, "Photopatterning the mechanical properties of polydimethylsiloxane films", *J. Appl. Phys.*, **109**, 054905 (2011).
- [59] R. M. Erb, K. H. Cherenack, R. E. Stahel, R. Libanori, T. Kinkeldei, N. Münzenrieder, G. Tröster, and A. R. Studart, "Locally Reinforced Polymer-Based Composites for Elastic Electronics.", *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2012).
- [60] R. Libanori, R. M. Erb, A. Reiser, H. Le Ferrand, M. J. Süess, R. Spolenak, and A. R. Studart, "Stretchable heterogeneous composites with extreme mechanical gradients.", *Nat. Commun.*, **3**, 1265 (2012).
- [61] S. P. Lacour, J. Jones, S. Wagner, T. Li, and Z. Suo, "Stretchable Interconnects for Elastic Electronic Surfaces", **93**, 1459–1467 (2005).
- [62] D.-H. Kim, J.-H. Ahn, W. M. Choi, H.-S. Kim, T.-H. Kim, J. Song, Y. Y. Huang, Z. Liu, C. Lu, and J. a Rogers, "Stretchable and foldable silicon integrated circuits.", *Science*, **320**, 507–11 (2008).
- [63] D.-H. Kim, J. Song, W. M. Choi, H.-S. Kim, R.-H. Kim, Z. Liu, Y. Y. Huang, K.-C. Hwang, Y. Zhang, and J. a Rogers, "Materials and noncoplanar mesh designs for integrated circuits with linear elastic responses to extreme mechanical deformations.", *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **105**, 18675–80 (2008).
- [64] S. Lacour and S. Wagner, "Thin film transistor circuits integrated onto elastomeric substrates for elastically stretchable electronics", *Electron Devices Meet. 2005. IEDM Tech. Dig. IEEE Int. IEEE*, 101–104 (2005).
- [65] Y. M. Song, Y. Xie, V. Malyarchuk, J. Xiao, I. Jung, K.-J. Choi, Z. Liu, H. Park, C. Lu, R.-H. Kim, R. Li, K. B. Crozier, Y. Huang, and J. a Rogers, "Digital cameras with designs inspired by the arthropod eye.", *Nature*, **497**, 95–9 (2013).
- [66] D. J. Lipomi, M. Vosgueritchian, B. C.-K. Tee, S. L. Hellstrom, J. a Lee, C. H. Fox, and Z. Bao, "Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes.", *Nat. Nanotechnol.*, **6**, 788–92 (2011).
- [67] T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, U. Zschieschang, H. Klauk, K. Takimiya, Y. Sadamitsu, M. Hamada, T. Sekitani, and T. Someya, "Flexible low-voltage organic transistors with high thermal stability at 250 °C.", *Adv. Mater.*, **25**, 3639–44 (2013).
- [68] H. Klauk, "Organic thin-film transistors.", *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2643–66 (2010).

- [69] 友田正康・植田豊, フッ素ゴムの混練配合, [Online]:
https://www.jstage.jst.go.jp/article/gomu1944/65/6/65_6_336/_pdf.
- [70] DAIKIN, DaikinDAI-EL™ HighPerformanceFluoroelastomers, [Online]:
http://issuu.com/aire/docs/daikin_4volets.
- [71] DAIKIN HP フッ素ゴム, [Online]: <http://www.daikin.co.jp/chm/products/rubber/>.
- [72] MST 材料科学技術振興財団, "SEM(走査電子顕微鏡法) Scanning Electron Microscopy". .
- [73] MST 材料科学技術振興財団, TEM(透過電子顕微鏡法) Transmission Electron Microscopy, [Online]: <http://www.mst.or.jp/method/eachmethod/a0015.html>.
- [74] MST 材料科学技術振興財団, FIB(集束イオンビーム) Focused Ion Beam, [Online]:
<http://www.mst.or.jp/method/eachmethod/a0013.html>.
- [75] 住化分析センター, TOF-SIMS による広領域マッピング Wide area mapping by Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS), [Online]:
<http://www.scas.co.jp/analysis/pdf/tn288.pdf>.
- [76] MST 材料科学技術振興財団, クライオ加工, [Online]:
<http://www.mst.or.jp/method/eachmethod/b0105.html>.
- [77] T. Araki and T. Sugahara, "Effect of Void Volume and Silver Loading on Strain Response of Electrical Resistance in Silver Flakes/Polyurethane Composite for Stretchable Conductors", *Japanese J. ...* (2012).
- [78] 佐々木宣征, "水性メタリックベース塗装における色変動の制御 Control of color fluctuation in water-borne metallic base coatings", *TECHNO-COSMOS*, **22**, 8–15 (2009).
- [79] 信越シリコーン, シリコーンゴムの特性, [Online]:
http://www.silicone.jp/j/catalog/pdf/rubber_j.pdf.
- [80] D.-J. Guo, S.-J. Xiao, H.-B. Liu, J. Chao, B. Xia, J. Wang, J. Pei, Y. Pan, Z.-Z. Gu, and X.-Z. You, "Diffusion of hydrosilanes from the control layer to the vinylsilane-rich flow membrane during the fabrication of microfluidic chips.", *Langmuir*, **21**, 10487–91 (2005).
- [81] K. Kuribara, H. Wang, N. Uchiyama, K. Fukuda, T. Yokota, U. Zschieschang, C. Jaye, D. Fischer, H. Klauk, T. Yamamoto, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, T. Sekitani, Y.-L. Loo, and T. Someya, "Organic transistors with high thermal stability for medical applications.", *Nat. Commun.*, **3**, 723 (2012).
- [82] A. I. Mardare, M. Kaltenbrunner, N. S. Sariciftci, S. Bauer, and A. W. Hassel, "Ultra-thin anodic alumina capacitor films for plastic electronics", *Phys. Status Solidi*, **209**, 813–818 (2012).
- [83] 加藤裕, "高機能性フィルムを用いた形状適合型有機トランジスタの作製", 東京大学工学系研究科電気系工学専攻 修士論文 (2012).

- [84] T. Yamamoto and K. Takimiya, "Facile Synthesis of Highly π -Extended Heteroarenes , Application to Field-Effect Transistors", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 2224–2225 (2007).
- [85] T. Sekitani, Y. Kato, S. Iba, H. Shinaoka, T. Someya, T. Sakurai, and S. Takagi, "Bending experiment on pentacene field-effect transistors on plastic films", *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 073511 (2005).
- [86] Department of defence U.S.A., "ELECTROSTATIC DISCHARGE PROTECTIVE PACKAGING", *Dep. Def. Handb. MIL-HDBK-773A* (2005).
- [87] The TriboElectric Series, [Online]: <http://www.trifield.com/content/tribo-electric-series/>.

実績リスト

国際学会発表(主著)

- ① [ORAL] Naoji Matsuhisa, Hiroaki Jinno, Martin Kaltenbrunner, Tomoyuki Yokota, Tsuyoshi Sekitani, and Takao Someya, “Stretchable Transistor Active Matrix on a Modulus-Gradient Substrate with Elastic Conductors”, *Material Research Society fall Meeting & Exhibit 2013*, K2.05, Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, MA, USA (December 2nd 2013).
- ② [POSTER] Naoji Matsuhisa, Hiromitsu Hirai, Tomoyuki Yokota, Kazunori, Kuribara, Tsuyoshi Sekitani, and Takao Someya, “Stencil Printing of an Elastic Conductor on a Modulus-gradient Substrate for Reliable Stretchable Organic Transistors”, *Material Research Society spring Meeting & Exhibit 2013*, JJ13.03, Moscone West and San Francisco Marriott, San Francisco, CA, USA (April 3rd 2013).
- ③ [POSTER] Naoji Matsuhisa, Hiromitsu Hirai, Tomoyuki Yokota, Tsuyoshi Sekitani, and Takao Someya, “Design Rules for Elastomeric Interconnects Enabling Stretchable Organic Transistor Active Matrix Arrays”, *International Thin-Film Transistor Conference 2013*, 1pLP24, The University of Tokyo, Tokyo, Japan (March 1st 2013).
- ④ [POSTER] Naoji Matsuhisa, Tomoyuki Yokota, Tsuyoshi Sekitani, and Takao Someya, “Organic transistor fabricated on stretchable urethane substrate”, *International Conference on Flexible and Printed Electronics 2012*, S20-P3, The University of Tokyo, Tokyo, Japan (September 7th 2012).

国際学会発表(共著)

- ① [ORAL] Tsuyoshi Sekitani, Tomoyuki Yokota, Naoji Matsuhisa, Martin Kaltenbrunner, Yusuke Inoue, Masaki Sekino, Hiroshi Fuketa, Makoto Takamiya, Takayasu Sakurai, and Takao Someya, “Organic Active Matrix Amplifier System of 1- μ m Thickness for Multi-channel Surface Electromyogram Measurement”, *Material Research Society spring Meeting & Exhibit 2013*, SS5.09, Moscone West and San Francisco Marriott, San Francisco, CA, USA (April 1st -5th 2013).
- ② [ORAL] Jonathan Reeder; Taylor Ware; Dustin Simon; Naoji Matsuhisa; Tsuyoshi Sekitani; Takao Someya; and Walter Voit, “Flexible Organic Transistors on Shape Memory Polymer Substrates for Conformable Biointegrated Interfaces”, *2013 TMS Annual Meeting & Exhibition*, Henry B. Gonzalez Convention Center, San Antonio, TX, USA (March 4th 2013).
- ③ [ORAL] Hiroshi Fuketa, Kazuaki Yoshioka, Yasuhiro Shinozuka, Koichi Ishida, Tomoyuki Yokota, Naoji Matsuhisa, Yusuke Inoue, Masaki Sekino, Tsuyoshi Sekitani, Makoto Takamiya, Takao Someya, and Takayasu Sakurai, “1 μ m Thickness 64 Channel Surface Electromyogram Measurement Sheet with 2V Organic Transistors for Prosthetic Hand Control”, *International Solid-State Circuits Conference 2013*, 6.4, San Francisco, CA (February 17th -21st 2013).

④ [ORAL, INVITED] Tsuyoshi Sekitani, Tomoyuki Yokota, Naoji Matsuhisa, Martin Kaltenbrunner, Hiroshi Fuketa, Makoto Takamiya, Takayasu Sakurai, and Takao Someya, “1- μ m-thick, ultraflexible organic amplifier for bio-medical applications”, *International Thin-Film Transistor Conference 2013*, 2aBI01, The University of Tokyo, Tokyo, Japan (January 30th -31st 2013).

国内学会発表(共著)

① 更田裕司, 吉岡和颯, 篠塚康大, 石田光一, 横田知之, 松久直司, 井上雄介, 関野正樹, 関谷毅, 高宮真, 染谷隆夫, 桜井貴康, “2V 有機トランジスタを集積化した義手の制御向け 1 μ m 厚の表面筋電位測定シート”, 電子情報通信学会, 信学技報, ICD2013-46, pp. 135-140, 函館, (July 2013).

② [POSTER] 徳原健富, 横田知之, 武直矢, Martin Kaltenbrunner, 松久直司, 関谷毅, 染谷隆夫, “パリレン絶縁膜を用いた有機トランジスタの閾値電圧制御”, 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 12.9 13p-PB2 31 (September 14th 2012).

特許

- ① 名称: 伸縮性回路基板, 特許番号: 特願 2012-031854, 出願日: 2012/2/16, 特許: 関谷毅 (東京大学) (30%)、染谷隆夫 (東京大学) (30%)、松久直司 (東京大学) (30%)、志村亮 (日東電工) (10%)
- ② 特願 2014-020830
- ③ 特願 2014-020701

謝辞

本研究は多くの方々からのご協力と応援から成り立ちました。ここでは皆様に感謝の意を述べさせていただきたいと思います。

指導教員の染谷隆夫教授には、研究の進め方や見せ方について沢山の指導をいただきました。本研究を進めるうえで最高の環境があったのは、先生のお力あってのことだと思います。セミナー、テレビ、アウトリーチ活動といった直接研究に関係がないことでも、一切手を抜かず熱心に取り組まれる姿は研究者としてあるべき姿だと思います。心より感謝申し上げます。

関谷毅准教授には、研究の方法について大変多くのご指導をいただきました。伸縮性エレクトロニクスに関して世界最高の研究者の一人である関谷先生から伸縮性導体の作製手法や評価手法について直接ご指導いただけたことは本研究に不可欠でした。心より感謝申し上げます。

フォトンサイエンスリーディング大学院(ALPS)のプログラムコーディネーターの五神真教授、ALPS 副指導教員の中野明彦教授には、研究に集中できる環境と、他分野の研究者や学生の研究について勉強できる貴重な機会をいただきました。心より感謝申し上げます。

横田知之特任助教には、多くのご指導をいただきました。学生が朝誰も来なくても横田氏が研究室に朝早くから夜遅くまでいらっしゃるのおかげで私は多くの時間を研究に割くことができました。横田氏のおかげで非常に心地よく研究できる雰囲気が研究室にあったと思います。心より感謝申し上げます。

ダイキン工業株式会社の小松雄三様には、本研究で使用したフッ素ゴムを提供していただきました。また、フッ素ゴムの化学に関して様々なことを教えていただきました。大変ありがとうございます。

外国人研究員の Martin Kaltenbrunner 博士、Sungwong Lee 博士には豊富な経験からたくさんのご意見をいただきました。特に Martin Kaltenbrunner 博士には本研究の肝となる貴重なアドバイスをいただいただけでなく、たくさん楽しい時間を共に過ごさせていただきました。心より感謝しております。

染谷・関谷研究室の先輩である栗原一徳様、加藤裕様、平田郁恵様、Amir Reuveny 様、徳原健富様、永井(旧姓: 三浦)淳様には、装置の使い方、スライドの作り方等多くのご指導をいただきました。特に栗原様とは研究について多くのご意見をいただき、良い結果を得て興奮気味の私とも喜びを分かち合っていたいただきました。心より感謝しております。

染谷・関谷研究室の同期である伊藤篤義様、武直矢様、寺川雄貴様とは学部時代から楽しい時間を共に過ごさせていただきました。3人とも非常に優秀で、研究室を離れても一層ご活躍すると思います。大変ありがとうございました。

染谷・関谷研究室の後輩である北之迫浩輝様、志立鍊様、平井宏光様、依田玲於奈様、李元領様、Suksmandhira Harimurti 様、Cheng Dongkai 様、Pollawat Prisawong 様、甚野裕明様、

山本直人様、Luangplasert Philipda(Din)様、関野研究室の中村達也様は、非常に研究熱心かつ協力的でした。私の理不尽な要求にも応えてくれるタフな後輩ばかりだと思います。特に平井宏光様、甚野裕明様は共同研究者として研究について議論させていただきました。心より感謝いたします。

外国人研究員の Yiyang Zhao 博士、Chloé Bois 博士、Zhouyu Ji 博士、Changjian Zhou 博士、外国人留学生の Trifunovic Miki 様、Darren Alvares 様、Jonathan Reeder 様、Anna Cyganowski 様、Li Zili 様とは、研究について議論させていただきました。特に Jonathan Reeder 様には英文ライティングにおいて何度もお世話になりました。プライベートでも楽しい時間を共に過ごさせていただきました。誠にありがとうございます。

技術員の小泉真里様、雪田和歌子様とは、研究だけでなく私のくだらない会話にも付き合っていていただき、楽しい時間を過ごせました。立花勇太郎様には学生に非常に近い立場で装置の立ち上げ・修理等で研究を助けていただきました。おかげで安心して研究することができました。大変ありがとうございます。

研究推進主任の酒井真理様には、豊富な経験から研究等に関して貴重なアドバイスをいただきました。研究室秘書の鷹野玲美様、三浦真帆様、田代陽子様、山崎祥子様、松岡和代様、千葉めぐみ様、JST 研究プロジェクト推進部主査の今林文枝様には、研生活でのサポート等で大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。

本研究を進めるうえで、両親、兄、祖父の応援は非常に心強いものでした。ここまで育てていただき、大変ありがとうございます。

最後に私の研究活動・研生活にかかわって下さった皆様に改めて厚く御礼申し上げます。

2014 年 2 月 松久直司