

「伸縮性導体・半導体による超柔軟ダイオード」

研究期間:2020 年 12 月～2024 年 3 月

研究者:松久 直司

1. 研究のねらい

情報担体(電子・光など)はシリコンのような堅くて脆い半導体材料(ヤング率: 160 GPa)を用いた電子デバイスによって制御されてきた。研究開発の結果、高結晶性の有機半導体(ヤング率: 16 GPa)において高い電気特性を発現させ、フレキシブルディスプレイの実用化が進み、18%を超える変換効率を示す太陽電池が実現されてきた。さらに近年、高分子有機半導体を改質することで、ヤング率が 1~10 MPa 程度とシリコンと比較して一万倍以上柔らかい上に、電気特性は最新の有機半導体とほぼ同じの高性能な伸縮性半導体材料が発明された[Nature 539, 411 (2016)., Science 355, 59 (2017).]。

新しい伸縮性半導体を用いたデバイスは、感染症や後期高齢化の進行によって医療資源の枯渇が進む社会において非常に重要である。生体の皮膚と全く同じ機械特性を持つ電子デバイスは、装着者の皮膚の皺にまで密着し、全身に長時間装着しても全く違和感を与えない。Apple Watch などの現状のウェアラブルデバイスが抱える、測定部位・面積、測定信号の質・種類などの問題を一気に解決できる。さらに人工知能の発展とともに大きく注目を集めるロボットや、その生体・環境親和性を向上させたソフトロボットの人工皮膚としても重要な応用が実現できる。

しかしながら、これまで開発されてきた伸縮性半導体デバイスは半導体デバイス用の伸縮性導体や絶縁体、プロセス技術、デバイス物理が未成熟なため、非伸縮性のデバイスと比較して高い特性を示すに至っていない。そこで本研究では、伸縮性電子材料とプロセスの開発を通じて伸縮性半導体デバイスの物理を正しく理解し、情報担体(主に電子)をゴムのような柔らかい材料の中でも自在に操るデバイスを開発することを研究目的とする。特に高周波駆動や光デバイスに向けたダイオード構造のデバイスを中心に開発を進め、無線デバイス、伸縮性太陽電池、イメージャなどに応用し、究極のウェアラブルデバイスの完成を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究における伸縮性ダイオード開発の第一歩として、伸縮性半導体デバイスで世界最高周波数となる 13.56 MHz で駆動できる伸縮性ダイオードを実現した。この高周波伸縮性ダイオードは、1.5 倍に伸長しても動作が可能であり、繰り返しの伸縮に対しても高い電気特性を維持できた。開発の決め手は、高周波駆動のために精密にチューニングされた新しい伸縮性電子材料群であった。この技術を用いて、皮膚に貼り付けたウェアラブルデバイスに対して安定して無線給電できるようになった。本研究成果は Nature 誌に掲載され、研究代表者の松久が MIT Technology Review Innovators Under 35 Global を含む国際賞や国内賞を多数受賞するに至った。

次に、伸縮性光デバイスの開発に向け、高い導電性と伸縮性、高解像度パターンニング性、

透明性を有する導電性高分子材料を開発した。これによりまず、伸縮性透明タッチセンサを作製した。柔軟いロボット用の電子人工皮膚や、ウェアラブルデバイス用のインターフェースとして応用できる。

次に、60%以上の伸長に耐える伸縮性フォトディテクタを実現した。伸縮性フォトディテクタは、血中酸素濃度や血流分布を測定するためのセンサとして有用である。まず、100%以上の伸長にも耐える活性層を開発した。次に、伸縮性導電性高分子膜によって暗電流を大きく低減できることがわかった。

最後に、高い伸長性と導電性を示す新型の導電性高分子材料開発に成功した。通常、導電性高分子の伸長性を向上するには安定性や導電性を低減する添加剤の導入が必要であったが、自己ドーピング型導電性高分子の材料系を用いることで添加剤なしで高い伸縮性と導電性を達成できた。この新材料は、ゴムの絶縁性という常識を覆すものである。

これらの研究から、ウェアラブルデバイスやヘルスケアモニタリングなどへの多岐にわたる応用が期待され、柔軟性と耐久性を兼ね備えた新世代の電子デバイスの開発に貢献することが示された。

(2) 詳細

研究テーマ A 「伸縮性高周波ダイオードの実現」

伸縮性ダイオード開発の第一歩として、伸縮性半導体デバイスで世界最高周波数となる 13.56 MHz で駆動できる伸縮性ダイオードを実現した（図 1）。この高周波伸縮性ダイオードは元の長さの 1.5 倍の長さに伸ばしても高周波動作し、繰り返しの伸長を与えても高い電気特性を維持した。開発の決め手になったのは、高周波駆動用に精密にチューニングされた様々な新しい伸縮性電子材料である。例えば伸縮性半導体材料では、元々ガラスのように割れやすい高分子半導体の化学構造の中に、柔軟いシリコンの化学構造を少しだけ取り込むことで高い電気特性と伸縮性を実現した。他にも導電性高分子材料や、金属ナノ材料の一種である銀ナノワイヤといった電子材料も、伸縮性を付与すると同時に電気特性が高周波動作の要件を満たすように本研究のために新しく設計された。

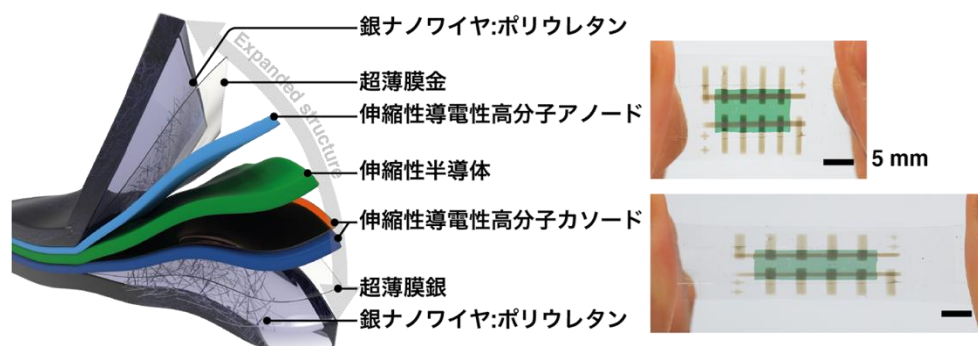


図 1 本研究で開発した高周波伸縮性ダイオード (左) 構造 (右) 実写

さらに開発した高周波伸縮性ダイオードを用いて、柔らかく伸び縮みするセンサ・ディスプレイ・アンテナと集積化したシステムを作製した（図2）。このシステムは、衣服に仕込まれたアンテナからワイヤレスで給電され、抵抗型センサの信号をリアルタイムでディスプレイ素子の色変化として表示することができる。本システム全体を大きく伸長しても壊れることはなく、次世代のウェアラブルデバイスには着け心地だけでなく優れた機械的耐久性も期待できる。



図2. ワイヤレスで駆動できる伸縮性センサ・ディスプレイシステム。

本成果は **Nature** 誌に掲載され世界的に高く評価されており、**Nature** 誌に研究成果を動画で紹介された。さらに本成果をきっかけに **MIT Technology Review Innovators Under 35 Global** や **Project Management Institute (PMI) Future 50** を含む国際賞や国内賞を多数受賞するに至った。2021年12月に掲載された本成果は、2023年12月18日現在 **123** 回引用されている。(Google scholar)

研究テーマ B 「高解像度パターンニング可能な透明伸縮性導電性高分子」

次に伸縮性光デバイス(フォトダイオード、太陽電池、発光ダイオード)の開発のために、伸縮性導電性高分子材料の開発に取り組んだ。導電性高分子材料は透明性が高い上に仕事関数が深く半導体高分子材料との親和性も高いため、ホール注入材料として優秀である。本研究では、そのままでは伸縮性が乏しい導電性高分子の PEDOT:PSS にイオン系添加剤の一つである LiBETIを導入することで、高い導電性と伸長性、デバイス製造のためのパターンニング性を有する材料の開発に成功した（図3）。さらに開発した伸縮性透明導電性高分子を用いて伸縮性透明タッチセンサを作製した。作製した透明タッチセンサは伸長しても問題なく駆動でき、柔らかいロボットの表面に取り付けてヒトとのインタラクションのための人工皮膚として応用したり、手の甲に貼り付けることで現行のウェアラブルデバイスのインターフェース面積を拡大できたりする。

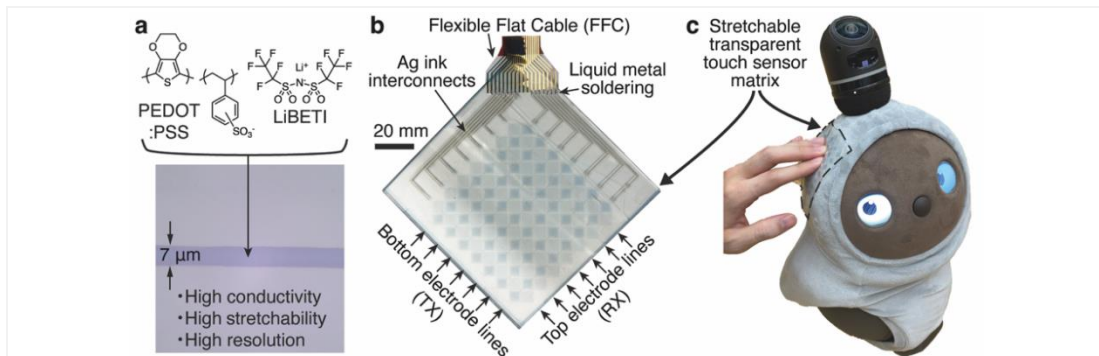


図 3. 高解像度パターンニング可能な透明伸縮性導電性高分子。 a. 材料構造と顕微鏡

写真。 b. 伸縮性透明タッチセンサ。 c. センサをロボット表面に貼り付けた様子。

さらに、立命館大学情報理工学部村尾研究室との共同研究で、伸縮性 ECD の応用探索にも取り組んだ。図 10 に示すように、フレキシブルな ECD を心拍のリズムで駆動することでウェアラブルデバイスに搭載されている光学式脈波測定 (PPG) 装置に情報を送信できることがわかった。本技術により、義手の方でも別の部位で計測した PPG の情報を ECD に送ることで市販のウェアラブルデバイスを使ってヘルスケアモニタリングができるようになった。

他にも、慶應義塾大学理工学部情報工学科杉浦裕太研究室との共同研究で、伸縮性電極を用いて静電気力を動的に制御し、超柔軟な触覚インターフェースを実現した。

研究テーマ C 「伸縮性フォトダイオード・太陽電池の実現」

次に、60%以上伸長しても動作する伸縮性フォトディテクタの実現に成功した。伸縮性フォトディテクタは皮下の血中酸素濃度や血流分布を知るために非常に重要なセンサである。そのためにも、伸縮性の活性層の開発に取り組んだ。本活性層は伸縮性高周波ダイオードのために開発した p 型伸縮性半導体材料の DPP4T-oSi10 と、n 型伸縮性半導体材料の NDI-TVT-2T を混ぜ合わせたバルクヘテロジャンクション膜で、100%以上伸長しても膜にクラックが発生することはなかった。次に伸縮性フォトディテクタ用の透明導電性高分子を開発した。先に開発した LiBETI を添加した PEDOT:PSS を用いたところ、暗電流が大きくなってしまい問題があったため、添加剤によって暗電流がどのように変わるのか調査した。その結果、添加剤として PEO の高分子量体を選ぶことで PEO が導電性高分子の表面に相分離して中間層として働くため、大きく暗電流を低減できることがわかった。製造したフォトディテクタは、60%以上伸長しても動作することが確認できた。

研究テーマ D 「次世代伸縮性導電性高分子材料の開発」

最後に、伸縮性ダイオード用導電性高分子開発の中で添加剤なしで高い伸長性と導電性を示す導電性高分子材料を開発することに成功した。伸縮性導電性高分子は普通、前述の

ように導電性の高い PEDOT:PSS に添加剤を加えることで実現されてきた。しかしながら、添加剤は伸縮性導電材料の安定性や再現性を大きく下げる問題があった。本研究で開発した導電性高分子は、側鎖や空気中の水分によってドーピングされる自己ドーピング型であることに特徴があり、ホール輸送性材料の S-PEDOT と電子輸送性材料の nPBDF の両方で 50%以上の高い伸長性を得ることに成功している。本材料は、ゴムは絶縁性、という常識を覆す画期的な新材料であり、ダイオード型デバイスに組み込むことで大きな性能向上が期待される。

3. 今後の展開

本研究により、伸縮性高周波ダイオード、フォトダイオード、発光ダイオードの3つの重要なデバイスについて基礎材料・プロセス技術を開発することができた。また、開発された超柔軟デバイスは皮膚と一体化するような次世代ウェアラブルデバイスの到来を期待させるものである。今後、小型集積回路とのシステム集積化や、製造プロセスのスケールアップにより、実世界へのヘルスケアセンサやヒューマンコンピュータインターフェースとしての実装が期待される。

さらに、本研究期間中に研究代表者が立ち上げたフレキシブル・ストレッチャブルエレクトロニクス若手研究者の会により、同分野の若手研究者の国内コミュニティを作ることに成功している。今後、国際頭脳循環事業などこのコミュニティでの活動を組み合わせることで、同分野における日本人の存在感をさらに大きくすることが期待される。

4. 自己評価

当初の研究計画以上に研究が進んだと考える。研究の進行が2回の研究室立ち上げとコロナによる工事遅延で遅れてしまったことがあったが、さきがけによる追加の支援や学生や共同研究者によって大きく研究を進展することができた。

特筆すべき成果としては、伸縮性高周波ダイオードに関する成果を Nature に出版できたことである。本成果は Nature 誌に研究紹介のビデオを作製してもらえたり、MIT Technology Review Innovators Under 35 Global や PMI Future 50 などの世界規模の賞を受賞するなど、国際的に成果をかなり評価してもらえた。

研究の裾野を広げる活動が成功した。4ヒューマンコンピュータインターフェース分野の研究者と共同で論文を出版したり、日本医学会総会に招待講演者として呼ばれて医学系研究者との共同研究が始まったりした。さらにフレキシブル・ストレッチャブルエレクトロニクス若手研究者の会を立ち上げ、代表として国内の分野全体の活動の活性化に貢献できた。JST Aspire での活動もふくめ、今後の展開が期待できる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 6件

1. N. Matsuhisa†, S. Niu†, S. J. K. O'Neill, J. Kang, Y. Ochiai, T. Katsumata, H.-C. Wu, M. Ashizawa, G.-J. N. Wang, D. Zhong, X. Wang, X. Gong, R. Ning, H. Gong, I. You, Y. Zheng, Z. Zhang, J. B.-H. Tok, X. Chen, Z. Bao* "High-frequency and intrinsically stretchable

polymer diodes" <i>Nature</i> 600 , 246-252 (2021).
2. T. Shimura, S. Sato, T. Tominaga, S. Abe, K. Yamashita, M. Ashizawa, T. Kato, H. Ishikuro, N. Matsuhisa* "A High - Resolution, Transparent, and Stretchable Polymer Conductor for Wearable Sensor Arrays" <i>Advanced Materials Technologies</i> 8 , 2201992 (2023).
3. A. Fujii, K. Murao*, N. Matsuhisa "Pulse Wave Generation Method for PPG by Using Display" <i>IEEE Access</i> 11 , 31199-31211 (2023).

(2) 特許出願

研究期間全出願件数：2 件 (特許公開前のものは件数にのみ含む)

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- 受賞: PMI Future 50, 2023 年 9 月.
- 受賞: MIT Technology Review 35 Innovators Under 35 Global, 2023 年 9 月.
- 受賞: 応用物理学会講演奨励賞, 2022 年 6 月.
- 主要な学会発表: 招待講演 松久直司, “超柔軟ウェアラブルデバイスによる最先端ヘルスケア”, 第 31 回日本医学会総会, 東京国際フォーラム, 2023 年 4 月 21 日.
- 受賞: 山上の光賞 (35 歳以下の部 研究者部門), 2022 年 4 月.