

早稲田大学大学院 創造理工学研究科

# 博士論文概要

## 論文題目

超薄型エレクトロニクスにおける薄膜界面・薄膜表面の高機能化

Research on the functionalization of interfaces and surfaces in ultra-thin electronics

申請者

高桑 聖仁  
Masahito TAKAKUWA

総合機械工学専攻 マイクロ・ナノ工学研究

2022年11月

Internet of Things (IoT) 技術、ヘルスマモニタリングデバイスへの活用を目的として、数ミクロンの厚みの軽くて柔軟な超薄型エレクトロニクスは強く期待されている。特異なエレクトロニクスの性能向上のために、電気、物理、化学の視点からの研究が主であり、機械工学的な観点からの研究は十分ではない。このため、薄さ故に外力による破れや破損が非常に生じやすい点、複数の薄膜エレクトロニクスを組み合わせることによる高機能化が可能であるが接合部が著しく厚くなってしまふ点などの課題が残っている。前者は、薄膜単体で使われるのではなく、十分な厚さを有する構造物表面に貼り付けられることから、貼り付ける対象との界面の工夫によって改善できるのではないかと考えられている。後者は薄膜というメリットが高機能化によって阻害されてしまうため、画期的な解決方法が求められていたが、新しい接着用接合材の開発といった化学的アプローチでは解決できるものではなかった。

そこで本研究では、機械工学的な微細加工を用いる事で、界面現象を制御し新たな表面機能性の創出できる事に着目した。放電加工やレーザー加工を使用し微細加工を行う事で、マテリアルの表面に高い濡れ性や摩耗性などを与え、接着性や反射特性、除霜特性などの高機能化を図る事が可能である。このような機械工学分野が培ってきた界面技術を超薄型エレクトロニクス分野に応用する事で、分野融合による新たな機能を持った超薄型エレクトロニクスの創出を本研究では試みた。特に本研究では、超薄型エレクトロニクスを集積化する事で、次世代ウェアラブルエレクトロニクスとして開発が期待される薄膜状のヘルスマモニタリングデバイスを目指し、その構成要素として重要なエネルギーハーベスター、センサー、配線接合技術に対して、機械工学的な界面技術の導入を行った。各研究に該当する章の冒頭で詳細な課題、現状のベンチマークとそれに対する目的・研究方針を述べる。

本論文は、全5章で構成されており、第1章では序論、第2章から第4章までは本論、第5章では結論を述べる。

第1章では、研究背景と次世代ウェアラブルエレクトロニクスの開発に必要な柔軟性に関する研究方針、ウェアラブルエレクトロニクスの構成要素、超薄型エレクトロニクスの先行研究と課題、本研究の目的、最後に本論文の構成について言及する。

第2章では、超薄型エネルギーハーベスターに関する研究成果を述べる。本研究では、単位面積当たりで最も大きな発電量を有する環境発電装置である太陽電池に着目し、特に5ミクロン厚未満の非常に軽量で超柔軟な超薄型有機太陽電池を研究対象とした。従来の超薄型有機太陽電池は、薄膜基板である高分子ポリマーと空気の屈折率が異なるため、入射光が太陽電池に対して垂直でない場合、一部の光が基板と空気の界面で全反射を起こし、実際に発電に利用できる光量が減少してしまう界面に関する問題を有していた。そこで機械工学的な微細加工技術を

導入する事で光学特性を制御し、この角度依存特性の低減を目指した。従来研究では、比較的分厚い  $100\mu\text{m}$  厚の PET 基板に対してレーザー彫刻を行う事で、ナノテクスチャを基板上に作製し、角度依存特性の低減と光の内部反射による発電効率の向上を達成していた。しかし超薄型有機太陽電池用の  $1\mu\text{m}$  厚高分子基板に対してレーザー彫刻を行うには加工ダメージの観点から非常に困難であり、新たな微細加工技術の開発が必要であった。そこで本研究では、 $1\mu\text{m}$  厚の超薄型基板上へのナノパターン加工法の確立とそのナノパターン基板を用いた超薄型有機太陽電池の特性向上（発電効率の増加及び角度依存特性の低減）を目的とした。そこでまずナノパターンを有した剝離層を開発した。そして、その機能的剝離層の上に高分子基板の成膜をする事で、基板への加工ダメージ無く、ナノパターンと薄膜基板を同時に作製する一体成型法を開発した。プラスチック製品の射出成型のように、複雑な薄膜上のパターン形状を原型に沿わせて基板を成膜する事で、二次加工を行わずにダメージレスで目的の形状（薄膜基板上のナノパターン）を得られることが特徴である。そして、ナノパターン基板上に超薄型有機太陽電池を作製した結果、最大  $5.7\%$  程度の角度依存特性の低減を確認した。また、基板上のナノパターンにより光の干渉が抑制され、超薄型有機太陽電池内部への入射光量が増加した事で、電流密度が  $2\%$  ほど向上し、それに伴い発電効率も向上した。以上より、プラスチックの射出成型を参考に加工ダメージなくナノパターンを薄膜基板上に作製し、超薄型かつ角度依存特性を低減した超薄型有機太陽電池を作製する事に成功した。更に本技術は任意のナノパターン形状を薄膜上に作製できる事から、太陽電池だけでなく他の光エレクトロニクスデバイスの光学特性の制御にも応用可能である汎用技術である。

第3章では、超薄型エレクトロニクス同士を接続する配線接合技術に関する研究成果を述べる。配線接合技術は、供給電力のロスや取得信号のノイズ、高密度集積化等に深く関係しており、高機能な次世代のウェアラブルエレクトロニクスを開発するための根幹技術の1つである。したがって接触抵抗が低く、低温プロセスが求められることに加え、超薄型エレクトロニクスの柔軟性を損なわない柔軟な接合が要求される。しかし従来の超薄型エレクトロニクスの配線接合技術は、材料や厚みの違いはあれ、エレクトロニクス間に追加の接着層を追加する手法のみ報告されていた。接着層により接合部の厚みが分厚くなると、厚みの3乗で曲げ剛性は増加するため、接合部は急伸に柔軟性を失うという致命的な課題が残っていた。そこで本研究では根本的にその課題を解決するために、大気中常温で接着層を使わない新たな導電直接接合技術の開発を目的とした。これを達成するためにアルゴンプラズマ処理を用いて工学的に金属の表面改質処理を行い、処理面同士を接触させると金属結合が生じる表面活性化接合に着目した。しかしこの技術は、超薄型エレクトロニクスの電極のような表面粗さ  $R_{\text{ms}}$  が  $7\text{nm}$  程度の粗い面は接合できず転用は不可能であった。そこで本研究ではガスを水蒸気に置換し

た水蒸気プラズマで表面処理を行う事を着想し、結果的に超薄型エレクトロニクス金の電極同士の大気中直接接合に成功した。水蒸気プラズマに含まれるOH基が金の接合界面の一部に付着する事で処理面同士の密着力が向上し金の原子拡散により、金電極同士が強固に大気中で接合したと考えている。よって接合界面をプラズマによる最適な改質処理を施す事で、接触抵抗は無視できるほど低く、柔軟で常温プロセスという特徴を持つ新たな配線接合技術を開発し、これは超薄型エレクトロニクスの配線接合技術として利用できる。また本配線接合技術は、ソフトロボット分野等への配線として応用展開も期待できる汎用性の高い技術である。

第4章では、超薄型センサーに関する研究成果とそのセンサーを用いたウェアラブルな呼気ヘルスマニタリングシステムについて述べる。近年の感染症の経験を通し、日常的に呼吸をモニタリングし呼吸状態の変化を検出するシステムが非常に重要だと考えた。そこで呼吸の気流変化を検出可能な超薄型圧力センサー開発に着目した。しかしながら従来の薄型圧力センサーは、呼吸のような低圧領域の感度が高いとセンサーが数十ミクロン厚程度と分厚くなり、一方で数十ミクロン以下の薄膜化を行うと検出感度が非常に低いというトレードオフの課題を有していた。そこで本研究では、センサーの中の電荷保持界面と構造体作製プロセスの最適化を行う事で、超薄型かつ高感度の超薄型圧力センサーの開発を目的とした。電荷保持膜として第2章の剝離層で用いたテフロン膜を採用し、第3章で開発した接合技術で超薄型の構造体を作製した。その結果、 $5.5\mu\text{m}$ 厚で $15.1\text{V}/(\text{kPa}\cdot\mu\text{m})$ の超薄型で既存報告の中で最も出力電圧の大きい超薄型圧力センサーの開発に成功した。更にフェイスマスクの中に超薄型圧力センサーを搭載し、Wi-Fiモジュールを接続する事で、着用者の呼吸状態をリアルタイムモニタリングするシステム構築にも成功した。マスクを6時間の連続使用しつつ、出力電圧の経時変化を測定を行っても出力電圧の大きな減衰は確認されなかった事から、十分に日常生活で使用する事が可能である。したがって、電荷保持界面の材料選択とセンサー構造の最適化を行う事で、超薄型で高感度な圧力センサーの開発に成功し、そのセンサーを使う事で日常生活で呼吸状態をモニタリングする実用性の高いデバイスの開発に成功した。本技術は、呼吸だけでなく発声の識別応用や呼吸疾患に対する早期検出システム構築に向け期待できる。

以上、各章において、機械工学的な微細加工プロセスを用いて超薄型エレクトロニクスの界面に対し、光学制御機能や無接着剤接合機能、電荷保持機能等の機能付与を行った事で、超薄型エレクトロニクスの高機能化に成功した。これらの界面/表面機能化技術は、超薄型エレクトロニクスを用いた次世代ウェアラブルエレクトロニクスの構築に向けた研究を促進すると期待されるとともにソフトロボット分野等の類似他研究領域への応用展開も期待される。

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名： \_\_\_\_\_ 印

(2023年 1月 現在)

種類別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
投稿論文	<ol style="list-style-type: none"> <li>1 Y. Kakei, S. Katayama, S. Lee, <u>M. Takakuwa</u>, K. Furusawa, S. Umezu, H. Sato, K. Fukuda, T. Someya, “Integration of body-mounted ultrasoft organic solar cell on cyborg insects with intact mobility”, Nature Partner Journals Flexible Electronics, 6, 78 (2022)</li> <li>2 ○<u>M. Takakuwa</u>, K. Fukuda, T. Yokota, D. Inoue, D. Hashizume, S. Umezu, T. Someya, “Direct gold bonding for flexible integrated electronics”, Science Advances 7, eabl6228 (2021)</li> <li>3 ○J. Zhong, Z. Li, <u>M. Takakuwa</u>, D. Inoue, D. Hashizume, Z. Jiang, Y. Shi, L. Ou, M. Nayeem, S. Umezu, K. Fukuda, T. Someya, “Smart Face Mask Based on an Ultrathin Pressure Sensor for Wireless Monitoring of Breath Conditions”, Advanced Materials, 34, 2107758 (2021) *申請者は、共同第一著者として掲載。</li> <li>4 A. Maeda, R. Liu, K. Yu, S. Lee, K. Nakano, <u>M. Takakuwa</u>, S. Zhang, K. Tajima, K. Fukuda, S. Umezu, T. Someya, “Photoactive layer formation in the dark for high performance of air-processable organic photovoltaics”, Journal of Physics: Materials 4, 044016, (2021)</li> <li>5 ○<u>M. Takakuwa</u>, S. Heo, K. Fukuda, K. Tajima, S. Park, S. Umezu, T. Someya, “Nanograting Structured Ultrathin Substrate for Ultraflexible Organic Photovoltaics” Small Methods, 4, 1900762 (2020)</li> <li>6 R. Liu, <u>M. Takakuwa</u>, A. Li, D. Inoue, D. Hashizume, K. Yu, S. Umezu, K. Fukuda, T. Someya, “An Efficient Ultra-flexible Photo-charging System Integrating Organic Photovoltaics”, Advanced Energy Materials 4, 2000523 (2020)</li> </ol>
国際会議	<ol style="list-style-type: none"> <li>1 <u>M. Takakuwa</u>, D. Inoue, K. Fukuda, T. Someya, S. Umezu, Low temperature direct bonding of thin parylene film for the integrated ultrathin electronics, MIPE2022, B2-1-03, 2022.08.30</li> <li>2 <u>M. Takakuwa</u>, K. Fukuda, T. Yokota, D. Inoue, D. Hashizume, S. Umezu, T. Someya, Development of the Flexible Conductive Bonding Method Without Any Adhesive for Wiring of Soft Robots, 2022 MRS Spring Meeting &amp; Exhibit, SB02.06.05, 2022.05.11</li> <li>3 <u>M. Takakuwa</u>, S. Heo, K. Fukuda, K. Tajima, S. Umezu, T. Someya, Developing the ultra-thin anti-reflection substrate for ultra-flexible organic photovoltaics, Pacificchem2021, 3413564, 2021.12.17</li> <li>4 <u>M. Takakuwa</u>, K. Fukuda, T. Yokota, D. Inoue, D. Hashizume, S. Umezu, T. Someya, Development of the Au-Au Flexible Bonding without Any Adhesives, 2021 MRS Fall Meeting &amp; Exhibit, SB08.22.03, 2021.12.09</li> <li>5 <u>M. Takakuwa</u>, S. Heo, K. Fukuda, K. Tajima, S. Umezu, T. Someya, Developing of Ultraflexible Organic Photovoltaics with Reduced Angular Dependence, 2020 virtual MRS Spring/Fall Meeting &amp; Exhibit, F.FL03.09.02, 2020.11.21</li> <li>6 <u>M. Takakuwa</u>, S. Heo, H. Kimura, K. Fukuda, T. Someya, K. Tajima, S. Umezu, “Developing the High Efficiency Ultra-thin Organic Photovoltaics via a Nano-grating Structured Ultra-thin Substrate”, International Conference on Flexible and Printed Electronics 2019, P1-13, 2019.10.25</li> </ol>

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名： \_\_\_\_\_ 印

(2023年 1月 現在)

種類別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
国内学会/研究会	<p>1 <u>高桑聖仁</u>, 井ノ上大嗣, 福田憲二郎, 横田知之, 梅津信二郎, 染谷隆夫, フレキシブルエレクトロニクスの集積化に向けた柔軟な配線技術, 応用物理学会秋季学術講演会, 20p-C105-4, 2022.09.20</p> <p>2 <u>高桑聖仁</u>, 井ノ上大嗣, 福田憲二郎, 染谷隆夫, 梅津信二郎, プラズマ表面処理とスチーム加熱を組合わせたパリレン薄膜の接合, 日本機械学会2022年度年次大会, J163-08, 2022.09.14</p> <p>3 <u>高桑聖仁</u>, 福田憲二郎, 横田知之, 井ノ上大嗣, 橋爪大輔, 梅津信二郎, 染谷隆夫, 水蒸気プラズマと水を用いた超柔軟基板の接合, ソフトロボット学の創生第九回領域班会議, No1, 2022.06.17</p> <p>4 <u>M. Takakuwa</u>, D. Inoue, K. Fukuda, T. Yokota, S. Umezu, T. Someya, Development of Parylene Direct Bonding with Low-temperature via Plasticizer Effects of Water, Young Researchers Society for Flexible and Stretchable Electronics 4th event, P-E3, 2022.07.14</p> <p>5 <u>高桑聖仁</u>, Soo Won Heo, 福田憲二郎, 梅津信二郎, 染谷隆夫, 超薄型有機太陽電池の角度依存性の低減, Young Researchers Society for Flexible and Stretchable Electronics 3rd event, 2021.12.28</p> <p>6 <u>高桑聖仁</u>, 福田憲二郎, 横田知之, 井ノ上大嗣, 橋爪大輔, 梅津信二郎, 染谷隆夫, 超薄型高分子薄膜上の金配線の直接導電接合, 2021年第82回応用物理学会秋季学術講演会, 12p-N304-10, 2021.09.12</p> <p>7 <u>高桑聖仁</u>, 福田憲二郎, 梅津信二郎, 染谷隆夫, アクアプラズマを用いた表面活性化接合の検討, 日本機械学会2021年度年次大会, J043-03, 2021.09.08</p> <p>8 <u>M. Takakuwa</u>, K. Fukuda, T. Yokota, S. Umezu, T. Someya, Investigation of the direct gold bonding via plasma treatment, Young Researchers Society for Flexible and Stretchable Electronics 2nd event, 2021.06.15</p> <p>9 <u>高桑聖仁</u>, 福田憲二郎, 染谷隆夫, 梅津信二郎, “プラズマ処理を用いた超柔軟導電接合技術の開発”, 日本機械学会 2020年度年次大会, J04210, 2020.09.14</p> <p>10 <u>高桑聖仁</u>, 福田憲二郎, 染谷隆夫, 梅津信二郎, “超柔軟有機太陽電池の角度依存性の低減”, 日本機械学会 2020茨城講演会, 710, 2020.08.21</p> <p>11 <u>高桑聖仁</u>, Soo Won Heo, 福田憲二郎, 梅津信二郎, 但馬敬介, 染谷隆夫, “PDMSプリンティングによるナノ構造を有する超柔軟有機太陽電池用超薄型フィルムの開発”, 2020年度日本材料科学会学術講演大会, 2020.07.16</p>
	他7件

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名： \_\_\_\_\_ 印

(2023年 1月 現在)

種類別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
招待講演	1 高桑聖仁, “フレキシブル有機太陽電池の高効率化とウェアラブルエレクトロニクスへの応用”, 板橋オプトフォーラム第46回&第47回マイクロファブ리케이션研究の最新動向, 2020.10.27
受賞	1 高桑聖仁, ベストプレゼンテーション表彰, 日本機械学会情報・知能・精密機器部門, (2023). 2 高桑聖仁, 育志賞, 日本学術振興会, (2023). 3 高桑聖仁, WASEDA Early Bird PRESENTATION CONTEST 最優秀賞, 早稲田大学理工学術院総合研究所, (2022). 4 高桑聖仁, 若手研究者奨励賞, 早稲田大学理工学術院総合研究所, (2022). 5 高桑聖仁, 小野梓記念学術, 早稲田大学, (2021). 6 高桑聖仁, 三浦賞, 日本機械学会, (2021). 7 高桑聖仁, 優秀講演奨励賞, 日本機械学会情報・知能・精密機器部門, (2019). 8 Masahito Takakuwa, Outstanding Paper Award, 2019 International Conference on Flexible and Printed Electronics (国際会議), (2019). 9 高桑聖仁, ベストポスター賞, 第二回インフォマティクバイオマテリアル研究会, (2018).
特許	1 2021.01.20出願, "接合方法および接合体", 高桑聖仁, 福田憲二郎, 染谷隆夫, 特願2021-006995
その他	1 投稿論文2. がNature Electronics Research highlight, 5, 17 (2022) に掲載. 2 投稿論文3. が掲載ジャーナル誌のFrontispieceに採用. 3 投稿論文5. が掲載ジャーナル誌のBack cover pictureに採用. 4 投稿論文6. が掲載ジャーナル誌のInside front cover pictureに採用.