

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

2023年2月

高桑 聖仁  
Masahito TAKAKUWA

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

2023年2月

早稲田大学大学院 創造理工学研究科  
総合機械工学専攻 マイクロ・ナノ工学研究

高桑 聖仁  
Masahito TAKAKUWA

# 目次

## 第1章 序論

1.1 研究背景	1
1.2 薄膜化アプローチが引き起こす実用化への課題	2
1.3 研究目的	5
1.3.1 超薄型有機太陽電池における界面光学特性に関する現状の課題と目的	5
1.3.2 柔軟性を維持したフレキシブルエレクトロニクスの集積化方法に関する課題と目的	6
1.3.3 超薄型圧力センサーの構造最適化の課題と目的	6
1.4 本論文の構成と概要	7

## 第2章 超薄型基板上のナノテクスチャ導入による超薄型有機太陽電池の界面光学特性制御

2.1 目的	10
2.1.1 装着型のフレキシブルエレクトロニクスに適した環境発電装置	10
2.1.2 超薄型有機太陽電池の構造と発電メカニズム及び作製方法	12
2.1.3 超薄型有機太陽電池の表面加工による機能拡張に関する課題	14
2.1.4 本研究の目的とアプローチ	16
2.2 実験方法	17
2.2.1 機能的剥離層作製のための剥離層材料の選定	17
2.2.2 機能的剥離層の作製	18
2.2.3 二次加工不要のナノテクスチャと1 μm厚基板の一体成型	21
2.2.4 ナノグレーティング基板を有した超薄型有機太陽電池の作製	22
2.2.5 ナノグレーティング超薄型有機太陽電池の発電性能測定	23
2.2.6 ナノグレーティング超薄型有機太陽電池の表面光学特性測定	24
2.2.7 ナノグレーティング超薄型有機太陽電池の長期安定性試験	25
2.2.8 マルチナノパターニングを施した超薄型有機太陽電池の作製	25
2.2.9 ナノグレーティング超薄型基板と活性層材料の関係評価	26
2.3 結果	27
2.3.1 ナノパターニング用剥離層材料の選定	27
2.3.2 機能的剥離層作製のための焼成温度と焼成時間の関係	29
2.3.3 機能的剥離層を用いた超薄型基板へのナノパターニング転写法の評価	30
2.3.4 ナノグレーティング超薄型有機太陽電池の発電性能	33
2.3.5 ナノグレーティング超薄型有機太陽電池の表面光学特性と角度依存特性	35
2.3.6 ナノグレーティング超薄型有機太陽電池の長期安定性	38

2.3.7	マルチナノグレーティング超薄型有機太陽電池の性能	39
2.3.8	ナノグレーティング超薄型基板と活性層材料の関係	40
2.4	考察	42
2.4.1	統計処理を用いたナノグレーティング構造の有意性評価	42
2.4.2	ナノグレーティング超薄型パリレン基板による発電効率増加のメカニズム	43
2.4.3	マルチナノグレーティング構造による発電効率の向上	44
2.4.4	活性層材料を変更した際のナノグレーティング構造による性能への影響	44
2.5	本章のまとめ	45

### 第3章 水蒸気プラズマ処理による界面密着性向上と活性化作用を用いた金の直接接合技術の開発

3.1	目的	47
3.1.1	実用的なフレキシブルエレクトロニクスの集積化アプローチ	47
3.1.2	従来のフレキシブルエレクトロニクス同士の接合方法と課題	48
3.1.3	本研究の目的とアプローチ	51
3.2	実験方法	52
3.2.1	接合用超薄型試験片と比較用試験片の作製	52
3.2.2	薄膜金配線の表面状態の測定	56
3.2.3	プラズマ出力による水蒸気プラズマ状態の評価	56
3.2.4	プラズマ条件と接合面平坦性が接合結果に与える影響	57
3.2.5	エネルギー分散型 X 線分光法による接合断面の元素分析	59
3.2.6	X 線光電子分光法による水蒸気プラズマ処理前後の表面分析	59
3.2.7	水蒸気プラズマ処理後の接合許容放置時間の評価	59
3.2.8	直接接合による接触抵抗の評価	61
3.2.9	薄膜金配線とチップ LED の接合	62
3.2.10	加熱処理による金属結合の促進	62
3.3	実験結果	63
3.3.1	薄膜金サンプルの表面状態の測定	63
3.3.2	プラズマ出力による水蒸気プラズマ状態の評価	64
3.3.3	プラズマ条件と接合面平坦性が接合結果に与える影響	65
3.3.4	接合領域の広範囲 SEM イメージと空隙率の評価	66
3.3.5	エネルギー分散型 X 線分光法による接合断面の元素分析	68
3.3.6	X 線光電子分光法による水蒸気プラズマ処理前後の表面分析	69
3.3.7	水蒸気プラズマ処理後の接合許容放置時間の評価	71
3.3.8	直接接合による接触抵抗の評価	72
3.3.9	薄膜金配線とチップ LED の接合	74

3.3.10 加熱処理による金属結合の促進	74
3.4 考察	76
3.4.1 水蒸気プラズマの最適な処理条件	76
3.4.2 水蒸気プラズマ処理を用いた金の直接接合のメカニズム	76
3.4.3 水蒸気プラズマ接合による配線接合部の柔軟性	77
3.4.4 薄膜金配線とチップ素子の接合の問題点	78
3.4.5 加熱処理による結合促進	79
3.5 本章のまとめ	79

## 第4章 超薄型電荷保持膜の無接着剤接合による超薄型圧力センサーの開発

4.1 目的	80
4.1.1 フレキシブルエレクトロニクスシステムにおける圧力センサーの汎用性	80
4.1.2 フレキシブルエレクトロニクスシステムに適した圧力センサーの種類	80
4.1.3 静電式自己発電型圧力センサーの駆動メカニズムと従来の課題	81
4.1.4 本研究の目的とアプローチ	82
4.2 実験方法	83
4.2.1 高密度静電荷保持膜の作製	83
4.2.2 コロナチャージによる静電荷の注入方法と静電荷保持性能の測定	84
4.2.3 無接着剤接合を用いた超薄型圧力センサーの作製方法	85
4.2.4 超薄型圧力センサーの膜厚測定	86
4.2.5 超薄型圧力センサーの出力電圧と出力電流の測定	86
4.2.6 超薄型圧力センサーの接合パッドデザインと発電電圧の関係	87
4.2.7 パリレン/テフロン膜の厚みの最適値検討	87
4.2.8 超薄型圧力センサーの感度測定	88
4.2.9 超薄型圧力センサーの長期安定性	89
4.2.10 曲げに対する超薄型圧力センサーを用いたセンシング	89
4.2.11 呼気モニタリングスマートマスクの作製方法	89
4.3 実験結果	90
4.3.1 テフロン/パリレン膜の静電荷保持性能	90
4.3.2 超薄型圧力センサーの断面構造	90
4.3.3 超薄型圧力センサーの柔軟性と重さ	91
4.3.4 静電式超薄型圧力センサーの駆動メカニズム	92
4.3.5 超薄型圧力センサーの開放電圧と時間の関係	92
4.3.6 超薄型圧力センサーの発電電流と時間の関係	93
4.3.7 超薄型圧力センサーの接合パッドデザインと発電電圧の関係	93
4.3.8 パリレン/テフロン膜の厚みの最適値検討	94

4.3.9 超薄型圧力センサーの感度測定	95
4.3.10 超薄型圧力センサーの長期大気安定性	95
4.3.11 曲げに対する超薄型圧力センサーを用いたセンシング	96
4.3.12 呼気モニタリングスマートマスクの構造とモニタリング性能	97
4.3.13 スマートマスクを用いた呼気状態の遠隔測定	98
4.4 本章のまとめ	98
<b>第5章 結論</b>	<b>100</b>
5.1 各研究における結論	100
5.2 機械工学的な研究アプローチがもたらすフレキシブルエレクトロニクスの実用 化課題に対する課題解決の可能性	102
付録	104
謝辞	109
参考文献	110
研究業績	116

# 第1章 序論

## 1. 1 研究背景

現在次世代のエレクトロニクスとして、洋服に貼付いたり<sup>\*1-1</sup>人間の皮膚に直接貼付けたり<sup>\*1-2</sup>することが可能な薄膜状で容易に変形できるフレキシブルエレクトロニクスが開発されている<sup>\*1-3</sup> (図 1.1)。素子の柔軟性は着用者の装着快適性の向上や生体信号取得時のノイズ減衰<sup>\*1-4</sup>に貢献するため、素子の柔軟性を定量的に評価するために、ものの硬さの指標である曲げ剛性  $D$  (1.1 式) が使われている。<sup>\*1-5</sup>

$$D = \frac{Et^3}{12(1-\nu^2)} \quad (1.1 \text{ 式})$$

$D$ : 曲げ剛性、 $E$ : ヤング率、 $t$ : 厚み、 $\nu$ : ポアソン比

$E$ は材料固有値であるヤング率、 $t$ は厚み、 $\nu$ はポアソン比である。1.1 式から柔軟性向上のために曲げ剛性を小さくするには、使用材料をヤング率の低いものに置換することと厚みを抑えて作製することが有効な手段である。しかし人間の皮膚のヤング率はおよそ  $5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  であり<sup>\*1-6</sup>、その一方で配線などの金属材料のヤング率は  $1.0 \times 10^{10}$  以上であるため、単にヤング率の低い材料を選択するだけでは、フレキシブルエレクトロニクスの柔軟性向上には限界があった。一方でエレクトロニクスの薄膜化は、1.1 式より 10 の 3 乗で曲げ剛性  $D$  の値を大きく変動させるため、ヤング率の大きい金属材料を使用したとしても、薄膜化すれば十分な柔軟性を確保することが可能である。よってフレキシブルエレクトロニクスに関する研究では、曲げ剛性を低下させ柔軟性を向上させるために、薄膜化というアプローチが重要視されている。その結果、2000 年代にミリメートル厚で曲げることができる多点圧力センサーが開発され<sup>\*1-7</sup>、2010 年代にはその厚みを 1/1000 のマイクロメートル厚に低減させた<sup>\*1-4</sup> ことで、皮膚の上に貼り付けても装着者は知覚できないセンサーへ進化している。さらに近年、心拍センサー<sup>\*1-8</sup> や太陽電池<sup>\*1-9</sup>、温感シート<sup>\*1-10</sup> など様々な  $\mu\text{m}$  厚以下のセンサーやアプリケーションが開発されている。これらのフレキシブルエレクトロニクスは、従来の堅硬なエレクトロニクスに比べ、皮膚等の曲面や動く面に対して高い密着力を持つため、心拍等の生体信号を低ノイズで測定することができ装着者の装着違和感も低減されることから、長期装着による常時生体計測をおこなうウェアラブルエレクトロニクスとして応用も期待されている。さらに Internet of Things (IoT) 技術や (Artificial Intelligence) AI 技術と組み合わせることで、測定した心拍などの生体情報や指や腕の各関節の動きの情報をサーバー上で蓄積・分析することで、熱中症や不整脈の通知システムへの応用展開や、VR/AR 空間への入力装置としての利用展開も期待されている。

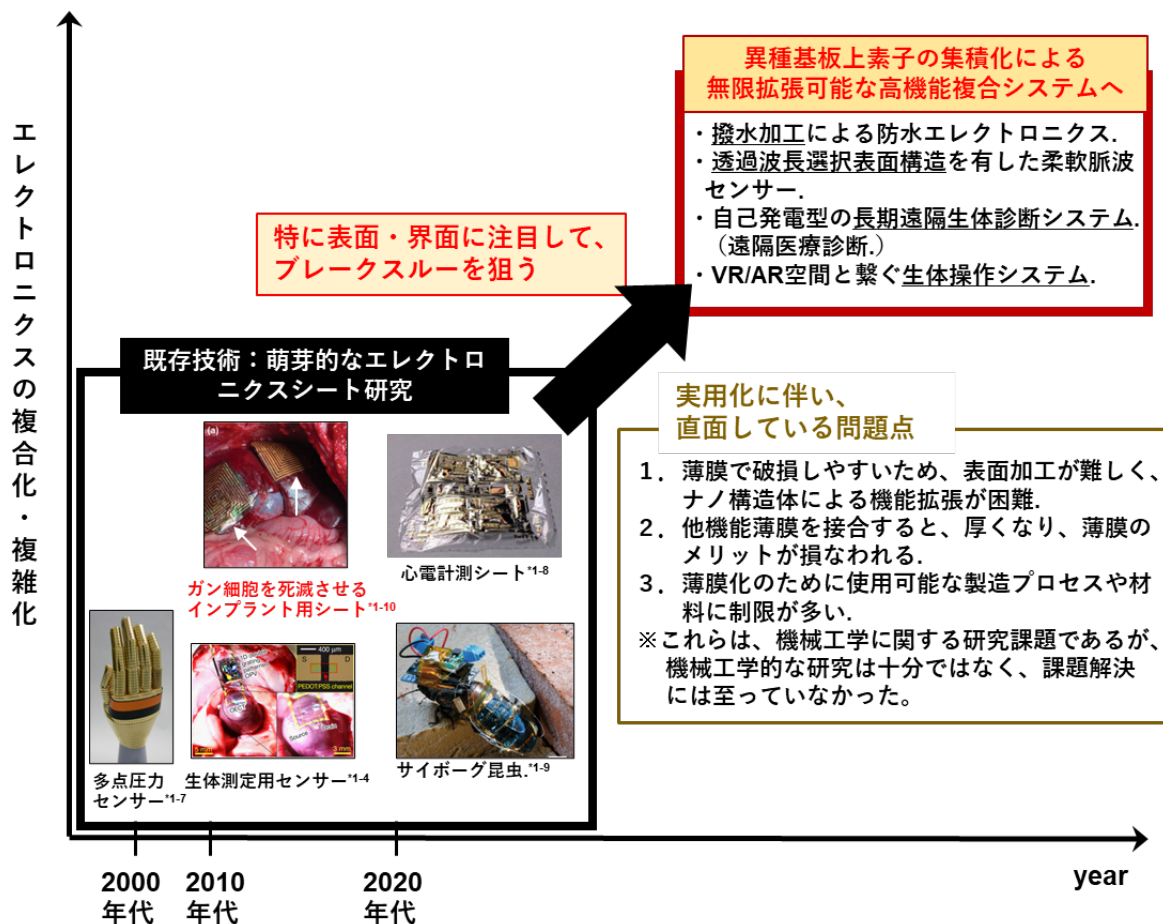


図 1.1 フレキシブルエレクトロニクスの研究開発の動向と実用化への次の課題

## 1. 2 薄膜化アプローチが引き起こす実用化への課題

現在のフレキシブルエレクトロニクスは、実用化への課題の1つとして、薄膜化アプローチ由来の機械工学的な界面や表面に起因する課題を抱えているため、研究段階から実用段階に研究の軸を移行することが困難な状況にある (図 1.1)。素子の薄膜化と新たな材料開発により様々な萌芽的に利用できる画期的な技術が様々な論文やメディアで報告されているものの、実用化に至った例は極めて少ないのが現状である。この主因は界面や表面に起因する機械工学的な課題として整理することが可能であり、以下の2つに大別可能である。

1つ目は、界面・表面を改良することで、機能のさらなる向上や拡張を行う研究である。バイオミメティクス分野を薄膜構造に適用する研究であり、生物の持つ微細なマイクロテクスチャによる特異な性質が生み出される原理を、微細加工技術を駆使することでマイクロ・ナノレベルで高精度に再現するものである。現在様々な構造物の表面にこのようなパターンを形成する研究が報告されている (図 1.2)。しかし、本研究が対象とする数



$\mu\text{m}$ 厚以下の超薄膜にマイクロ・ナノテクスチャを付与する研究は、薄膜自体の剛性が極めて低く、微細表面加工が技術的に極めて困難であると考えられていたため、これまで超薄膜のナノテクスチャ化に関する報告がなかった。一方で、このような超薄膜への加工技術を確立することによって、フレキシブルエレクトロニクスにおけるさらなる機能向上が見込める。例えば、透明なフィルムやガラスの光表面反射防止技術の付与（図 1.2a, b）や超撥水機能の付与（図 1.2c, d）、撥水加工による水滴の転がりを利用した自己洗浄機能の付与（図 1.2e）、フィブリンの成長を助ける止血パッチ機能の付与（図 1.2f, g）などその汎用性と機能は多岐にわたる。中でも、フレキシブルエレクトロニクスの電源となる超薄型太陽電池のさらなる高効率化の達成は、様々なフレキシブルエレクトロニクスの実用化の鍵となる研究テーマであることから、需要が極めて大きい。太陽電池素子の材料を改良する研究は多くの研究者によって実施されているが、加工難易度が極めて高いと想定されるためマイクロテクスチャの付与による高効率化を狙った研究は行われていなかった。

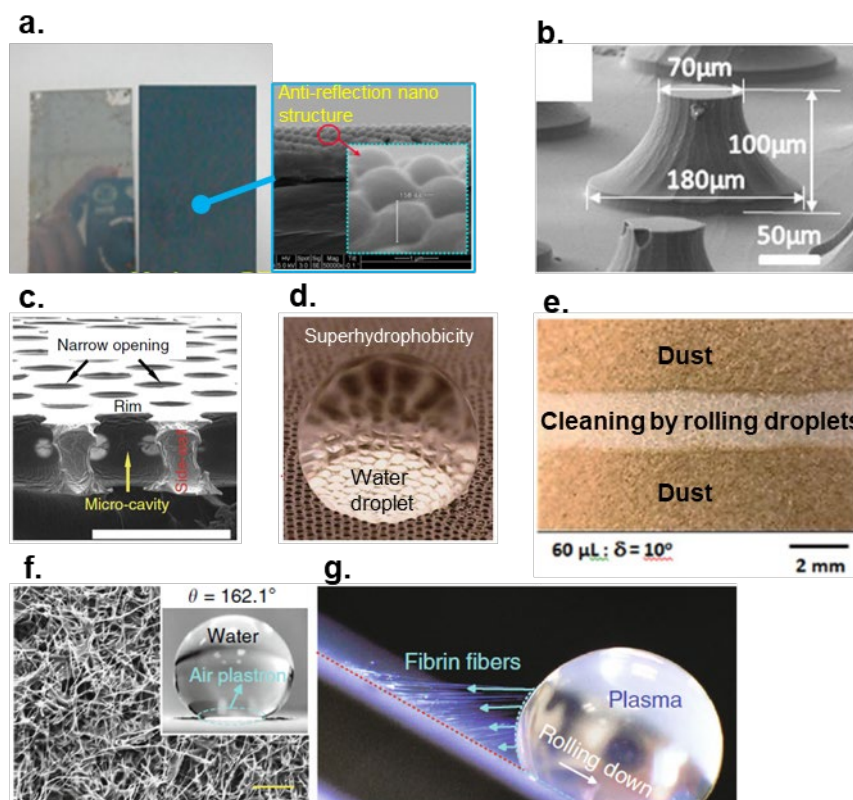


図 1.2 微細表面加工による機能拡張。a) UV ナノインプリントリソグラフィーによるモスアイ反射防止膜<sup>\*1-11</sup>. b) ドライ/ウェットエッチングによる反射防止膜<sup>\*1-12</sup>. c-d) 多孔質形状の高耐久性撥液性構造<sup>\*1-13</sup>. e) 水滴の転がりを利用した自己洗浄表面<sup>\*1-14</sup>. f-g) 超疎水性止血ナノファイバー複合材料フィルム<sup>\*1-15</sup>.

また2つ目の課題は、薄膜化アプローチゆえの素子や基板の剛性が著しく低下したことで、従来の製造技術や製造設計が転用できず、柔軟性を損なわない新たな集積化技術や接合技術の開発の必要性が生じている点である (図 1.3)。なぜなら、堅硬なエレクトロニクスの集積化に使われるはんだ付け、導電性接着剤などの従来接手法は、集積化システム内で曲げ剛性を局所的に急増させ、変形時特に接合部分で応力集中や破断点となりうるため、フレキシブルエレクトロニクスの集積化技術として不適當である。剛性増加を回避しつつ、任意に複数のフレキシブルエレクトロニクスを集積化することは実用化研究にとって必要不可欠な技術である。しかし現状は、はんだ付けを用いて、非常に薄く柔軟な基板上に市販のチップ素子を集積化しシステム化を試みた研究<sup>\*1-16</sup>や化学的に接着剤材料の改良を施し、接着剤の厚みを薄くして集積化する研究<sup>\*1-17</sup>もおこなわれているが、剛性増加を回避する根本的な課題解決には至っていない。一方で接着層を使わずに直接素子同士を接合する接手法は、フレキシブルエレクトロニクスの集積化手法として魅力的ではあるが、従来の MEMS 用実装技術の1つである表面活性化接合 (SAB) は、接合許容表面粗さの影響でフレキシブルエレクトロニクスの集積化に転用することはできない状況であった<sup>\*1-18</sup>。そのため、フレキシブルエレクトロニクス同士を剛性増加の問題を回避しつつ接合できる画期的な接合技術が求められていた。

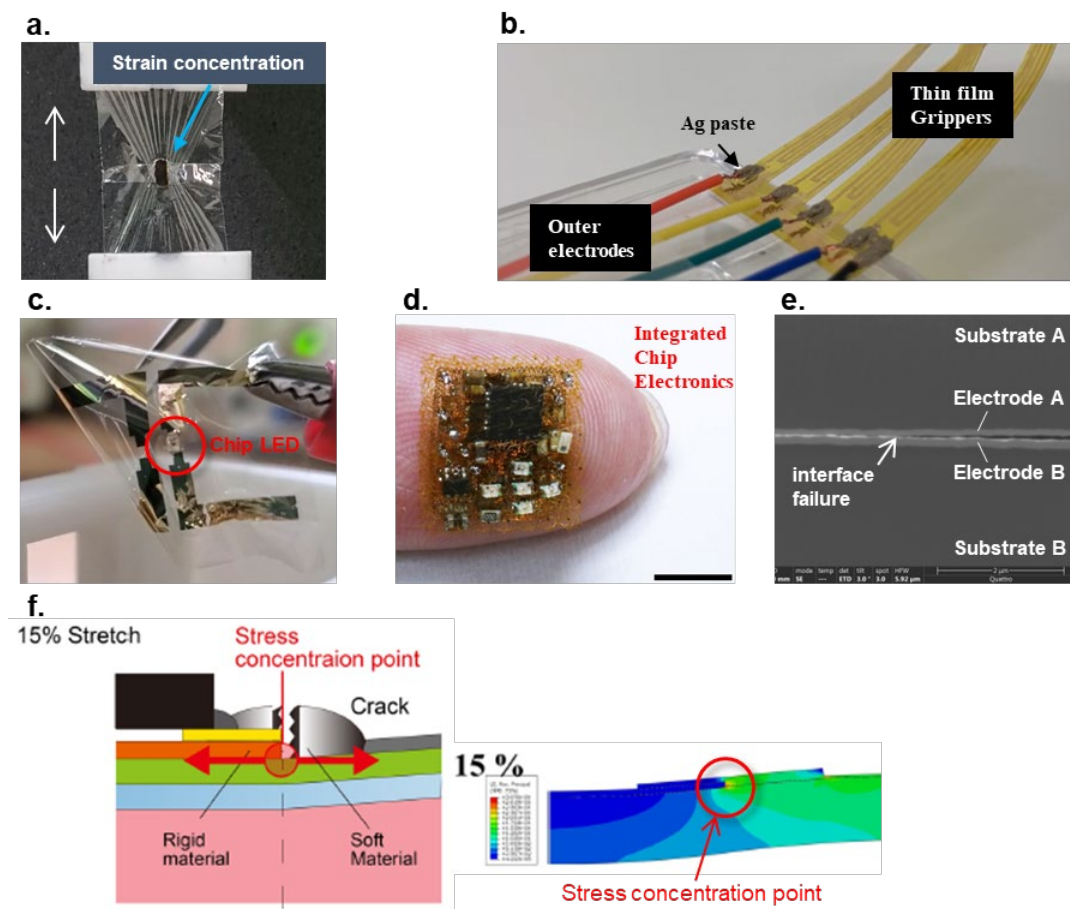


図 1.3 薄膜化アプローチによるフレキシブルエレクトロニクスにおける課題 a)引っ張り試験を用いた 2 $\mu\text{m}$  厚薄膜基板の点接合による応力集中具合の観察。b)薄膜圧電素子を用いたソフトグリッパーの外観図<sup>\*1-19</sup>。c) 2 $\mu\text{m}$  厚薄膜基板上に実装した市販のチップ LED。d)伸縮薄膜基板上に実装したチップエレクトロニクスの集積化システム<sup>\*1-16</sup>。e)MEMS 用無接着剤接合法をフレキシブルエレクトロニクスへ転用した際の接合界面<sup>\*1-18</sup>。f)有限要素法を用いた同一基板上へ異なる剛性を持つ材料の集積化した時の応力集中のシミュレーション結果<sup>\*1-20</sup>。

### 1. 3 研究目的

前述した、機械工学分野における界面・表面における課題・問題点を直接解決するための研究を実施する。具体的な目的を以下に示す。

#### 1. 3. 1 超薄型有機太陽電池における界面光学特性に関する現状の課題と目的

本研究では、フレキシブルエレクトロニクスにおける課題の1つである、極めて剛性の低い薄膜に対する表面加工は加工難易度が急増するために技術的に困難であり、フレキシブルエレクトロニクスの基板表面加工による機能拡張の研究が滞っている課題に対して、超薄型超薄型有機太陽電池（超薄型 OPV）<sup>\*1-21</sup> 表面加工による機能拡張の研究を通して、その課題に取り組む。表面加工によるナノテクスチャの代表的な例として、入射光の低反射機能を付与可能なモスアイ構造があり、この構造は光学特性の制御に貢献し 50  $\mu\text{m}$  厚以上の太陽電池の高効率化に寄与することが報告されている<sup>\*1-22</sup>。そこで、超薄型 OPV の薄膜基板上にもマイクロ・ナノテクスチャを作製することで、超薄型 OPV の光特性のさらなる向上を図れないかと考えた。そこで材料開発アプローチだけでは得られない、それらの超薄型 OPV の角度依存特性の低減<sup>\*1-23</sup> や集光機能による発電効率の向上などの様々な機能拡張を狙うためには、従来表面加工に用いられているレーザー加工<sup>\*1-24,1-25</sup> やソフトリソグラフィー<sup>\*1-26,1-27,1-28</sup> 等の二次加工による表面加工技術ではなく、超薄膜に損傷を与えない新たな超薄膜基板の表面加工技術が必要である。したがって本研究では、既存の二次加工方法では困難とされていた 1  $\mu\text{m}$  厚の超薄型基板上への表面加工方法を機械工学系の研究によって開発された様々な加工方法を参考にすることで確立し、超薄型ナノテクスチャ基板による超薄型 OPV の機能拡張が可能であるか評価をおこなった。そしてその結果を通し、フレキシブルエレクトロニクス全体における表面加工技術の有用性について検証をおこなった。

### 1. 3. 2 柔軟性を維持したフレキシブルエレクトロニクスの集積化方法に関する課題と目的

本研究では、フレキシブルエレクトロニクスにおける課題の1つである、薄膜化アプローチゆえの素子や基板の剛性が著しく低下したことで、柔軟性を損なわない新たな集積化技術の開発の必要性が生じている課題に対して、新たな無接着剤接合の開発に挑戦する。実用化に向けて、薄膜化による優れた柔軟性を有したフレキシブルエレクトロニクス単体同士を、柔軟性を維持したまま集積化するための接合/配線技術は、非常に重要な研究課題である。なぜなら、堅硬なエレクトロニクスの接合/配線技術や MEMS 作製のための集積化に使われるワイヤーボンディングや導電性接着剤等の従来の微細導電接合技術<sup>\*1-29,1-30</sup>は、フレキシブルエレクトロニクスの厚みよりも接着方法自体が分厚く、このような手法で集積化すると接合部分の極端な柔軟性の低下を引き起こす。そのような既存手法を用いた柔軟性に著しい差異が発生しているフレキシブルエレクトロニクスの集積化システムは、被接着面との密着性低下や取得生体信号のノイズ原因、変形時に応力集中が発生する等様々な問題を引き起こす。この課題を解決するために、化学的に導電性接着剤の厚みを薄く作製し、接合部分の剛性増加を抑制する研究は行われているが、追加の層自体を設けることで剛性は著しく増加するため、根本的な課題解決には至っていない。また高密度 MEMS の作製のために素子電極と配線を接着層を使わずに接合する SAB が開発されているが、フレキシブルエレクトロニクスのような表面粗さの大きい接合同士の接合には転用できなかった。よって従来の導電接合技術は、フレキシブルエレクトロニクスの集積化には利用できず画期的な解決方法が求められてきたが、従来の新たな接着用接合材の開発といった化学的なアプローチでは解決できるものではなかった。

そこで接着剤などの追加層を必要としない、全く新しいフレキシブルエレクトロニクス電極の界面接合技術に関するブレイクスルーが求められていた。そこで表面活性化接合をベースに界面技術やプラズマ工学の知識を拡張させ、表面粗さが MEMS の電極の 10 倍程粗い接合面を持つフレキシブルエレクトロニクス同士を柔軟性を維持したまま、集積化可能な直接接合技術の開発を研究目的とした。

### 1. 3. 3 超薄型圧力センサーの構造最適化の課題と目的

本研究では、2つ目の課題である柔軟性を損なわない接合技術の開発が技術的困難であったために、性能と薄膜化の両立が困難な状況に直面していた超薄型圧力センサーの開発に対し、1.3.1 項で培った薄膜形成技術や 1.3.2 項で開発した直接接合技術を基にセンサー構造の再設計をおこない、圧力検出感度と薄膜化を両立した超薄型圧力センサーの開発に挑戦した。本研究では、様々な種類が存在する圧力センサーの中で、外部電源を必要とせず気流や音、動きなどを検出する受動的なセンサーとして様々な用途で使用され、フレキシブルエレクトロニクスの集積化システムとしても人間の生体情報取得をはじめとする

様々な利用が見込める静電式自己発電圧力センサーに着目した。静電式圧力センサーの主な構造は、電荷保持層/絶縁層/電荷保持層の三層構造であり、外部の圧力によって絶縁層が変形し電荷保持層の表面距離が変化することで発生する静電容量変化を圧力変化として検出することが可能である。しかし 10  $\mu\text{m}$  厚未満の柔軟性に優れ、呼吸のような小さい圧力変化を測定できる超薄型圧力センサーは開発が困難であった。これは、電荷保持性能に優れた材料を用いて薄膜状の3層構造を作製することが困難であったことに起因している。そのため従来研究では、ヤング率の大きい絶縁材料の両面に電荷保持界面を形成したり、製造プロセスの都合で電荷保持性能の高くない材料で圧力センサーを作製するなど、電荷保持界面の形成とセンサー構造との両立が達成されていない。

そこで本研究では、既存のセンサー構造に捕らわれず、センサーに使用する材料や製造方法の再設計をおこなうことが重要であると考えた。具体的にはフレキシブルエレクトロニクスの作製で基板として用いられている数ミクロン厚の高分子ポリマー（絶縁材料）と電荷保持機能に優れた材料を組合せ、薄膜電荷保持膜を作製することや、変形可能な絶縁層に空気を使用すること、空気層を設けつつ薄膜化するために 1.3.2 項の研究で開発する無接着剤接合法を使用することなど大きく3つのセンサー構造の再設計を考えた。よって、センサー構造の再設計と製造時の局所無接着剤接合の利用、電荷保持膜の界面機能評価をおこなうことで、膜厚を 10  $\mu\text{m}$  未満に抑えながら、高い感度を両立した超薄型圧力センサーの開発を研究目的とした。

#### 1. 4 本論文の構成と概要

本研究では、フレキシブルエレクトロニクス研究を研究段階から実用段階に移行させるために、そのボトルネックの1つである材料力学的な課題について、機械工学的アプローチによる界面・表面における課題・問題点を直接解決するための研究を実施する。本研究では、具体的な材料力学的課題が残る発電装置、集積化技術、センサー（本研究では、特に汎用性の高い圧力センサーに着目。）の3つのフレキシブルエレクトロニクスについて機械工学的な立場から研究を展開する。各研究の詳細なこと前知識、課題と目的は該当する章の冒頭で後述し、それらの課題に対して機械工学の立場から微細加工技術や界面技術の導入を行い課題解決を試みた。その研究結果を各章でさらに展開していく。以下に概要を示す。

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

第1章では、研究領域の背景、研究意義、研究目的、本論文の構成について述べる。

第2章では、材料力学的課題の1つである超薄膜への表面加工技術開発について、超薄型 OPV の基板表面へのナノテクスチャ作製技術の開発を通して、機械工学的なアプローチの妥当性を検証した。フレキシブルエレクトロニクスの代表的な電源装置である超薄型 OPV の機能拡張に関する研究成果を述べる。実用化時に潤沢な電力供給が可能なことは、

高機能な集積化システムを作製する際に重要である。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 OPV を研究対象とする。一般的な太陽電池は、基板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（角度依存特性）を有している。その対策として表面加工によるナノテクスチャの作製が挙げられるが、超薄型 OPV の場合は1 $\mu\text{m}$ 厚という薄さ故に基板が加工ダメージを受けやすくおこなわれていなかった。そこで機械工学系の研究で開発された様々な加工方法を参考に、加工ダメージを抑制しつつ超薄型 OPV の薄膜基板上にナノテクスチャを作製する手法の開発を試みた。そして本研究では、射出成型による一体成型法に着目し、薄膜基板作製と表面加工の同時加工法開発を目指した。そして基板上にナノテクスチャを作製することで、材料開発だけでは得られない、角度依存特性の低減やその他にも集光機能による発電効率の向上などの様々な機能拡張が可能になると考えた。したがって、既存の二次加工方法では困難とされていた1 $\mu\text{m}$ 厚の超薄型基板上への加工方法を確立し、超薄型ナノテクスチャ基板による超薄型 OPV の機能拡張を目指す。

第3章では、2章で培ったフレキシブルエレクトロニクスの薄膜形成技術や超薄型 OPV の作製プロセスで用いたプラズマ処理に表面改質の知識を応用して、実用化に向けた材料力学的課題の集積化時の曲げ剛性を増加させない柔軟な導電接合技術の開発について研究を進めた。接合/配線技術は、電力のロスや取得信号のノイズ増加、高密度集積化等に深く関係しており、実用的な高機能な集積化システムを作製する際に重要な技術の1つである。フレキシブルエレクトロニクスの集積化技術は、接触抵抗が低く、低温プロセスが求められることに加え、素子の柔軟性を損なわないことが要求される。しかし現在使用される主な接合技術は、材料や厚みの違いはあれ、素子間に接着層を導入し、接合する手法であった。この方法は接着層自体の厚みにより接合部の柔軟性を急伸に失うという本末転倒な課題を引き起こしていた。そこで本研究では抜本的な解決を目指し、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試みた。水蒸気プラズマを接合部である金配線に照射することで、水蒸気プラズマ処理による界面活性化と水酸基効果を利用して、金処理面同士を大気中で接触させるだけで金属結合を達成する新たな直接導電接合法を確立する。このような接合手法を開発することで、直接導電接合由来の、優れた柔軟性や低接触抵抗を達成できると考えられる。

第4章では、フレキシブルエレクトロニクスの薄膜化アプローチに伴う製造プロセスの限定化により、十分な薄膜化と小さい圧力変化に対する優れた感度特性の両立ができていなかった超薄型圧力センサーに対して、2章で培ったフレキシブルエレクトロニクスの薄膜形成技術と3章で開発した柔軟性を阻害しない薄膜同士の直接接合技術を応用して、その研究開発を進めた。本研究では、実用化後の集積化システムを想定し、限られた電力で長時間駆動が可能なように自己発電型の静電式超薄型圧力センサーに着目した。しかし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、一方で数十マイクロン以下の薄膜化をおこな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構造を再設計し、変形可能な絶縁層に空気を利用したり、空気層を設けつつ薄膜化するために局所無接着剤接合を取り入れたり、電荷保持膜の薄膜化をおこなうことで、薄膜化に伴う柔軟で高感度な超薄型圧力センサーの開発をおこなう。さら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ことで、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も目指す。

第5章では、本論文における機械工学的観点からの界面技術導入による超薄型エレクトロニクス開発に関する結論を示し、今後の課題について言及する。

## 第2章 超薄型基板上のナノテクスチャ導入による超薄型有機太陽電池の光学特性の向上

### 2. 1 目的

#### 2. 1. 1 装着型のフレキシブルエレクトロニクスに適した環境発電装置

フレキシブルエレクトロニクスの実用化に向けて、皮膚や洋服上で長時間駆動可能な適切な環境発電装置を集積化システムに組み込むことが重要である。代表的なエレクトロニクスの消費電力と各環境発電装置の発電量を示す<sup>2-1</sup> (図 2.1、表 2.1)。超薄型エレクトロニクスのセンサー部分の消費電力は数 100  $\mu$ W オーダーである。一方、データ送受信ユニットがフレキシブルエレクトロニクスの中で最も消費電力が大きい。Bluetooth であれば、10 mW オーダーであり、Wi-Fi を使用すると 100~1000 mW オーダーの電力消費となる。また、皮膚上や洋服上で使用するフレキシブルエレクトロニクスシステムの使用を想定した場合、電源として使用できるエネルギーとして、体温の熱エネルギー、太陽光や屋内光などの光エネルギー、関節などの動きによる変形を使う運動エネルギー、汗などの代謝物を使ったバイオエネルギーが挙げられる。熱エネルギーや運動エネルギーを用いた発電は、継続的な発電が見込めるが発電量が小さく、フレキシブルエレクトロニクスとの電力つり合いが取れない可能性が高い。バイオ発電は発電に発汗が必要であり、継続的な発電は難しい。また長期装着に伴う皮膚の炎症の問題も生じる可能性がある。したがって、フレキシブルエレクトロニクスの発電装置として有力なものは、太陽光や屋内光を使った発電装置である。太陽電池も光が無いと継続的な発電は難しいが、発電量が熱や運動エネルギーによる発電に対して 100 倍以上大きいため、蓄電装置を併用することで十分な電力を継続的に供給可能であると考えられる。また太陽電池の中でも、数  $\mu$ m 厚の高分子ポリマー基板と有機半導体材料を組み合わせた超薄型有機太陽電池 (超薄型 OPV) は、非常に軽く柔軟であるため装着者の装着違和感を低減しつつ発電するため、フレキシブルエレクトロニクスの集積化システムのための理想的な発電装置の 1 つである。



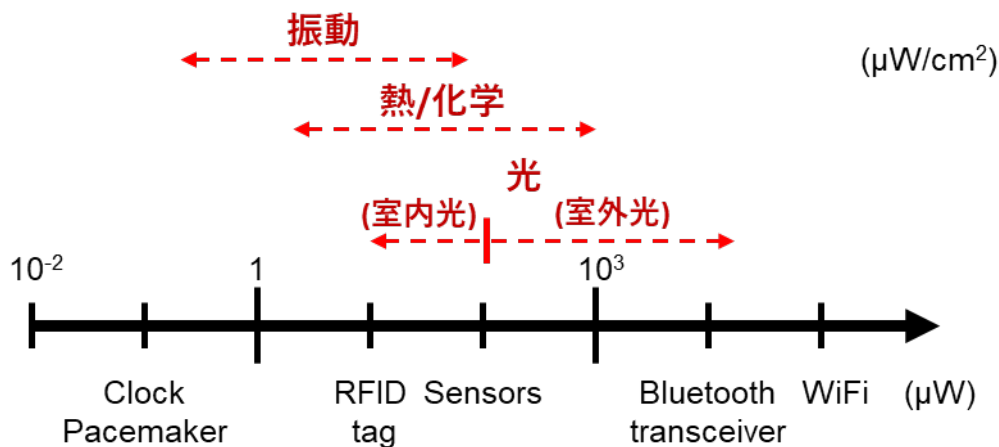


図 2.1 環境発電装置の発電電力とエレクトロニクスの必要電力\*2-1

表 2.1 装着型フレキシブルエレクトロニクス用パワースOURCEの特徴\*2-1

発電方法	発電量 ( $\mu\text{W} / \text{cm}^2$ )	柔軟性/伸縮性	参考文献
熱 (体温)	50 ( $\Delta T = 5 \text{ K}$ )	最小曲げ半径： 20 mm	<i>S. J. Kim</i> <sup>2-2</sup>
熱 (体温)	40 ( $\Delta T = 5 \text{ K}$ )	-	<i>M. Thielne</i> <sup>2-3</sup>
太陽光	7130 (1 Sun)	30%伸長可	<i>Z. Yang</i> <sup>2-4</sup>
太陽光	3450 (1 Sun)	20-30%伸長可	<i>D. J. Lipomi</i> <sup>2-5</sup>
ピエゾ素子	0.4 ( $f = 0.5 \sim 2.0 \text{ Hz}$ )	最小曲げ半径： 20 mm 未満	<i>C. Dagdeviren</i> <sup>2-6</sup>
摩擦発電	8.0 ( $f = 1 \text{ Hz}$ )	最小曲げ半径： 0.5 mm 未満	<i>X. Pu</i> <sup>2-7</sup>
摩擦発電	70 ( $f = 2 \text{ Hz}$ )	-	<i>J. Wang</i> <sup>2-8</sup>
バイオ発電 (汗、乳酸)	100	最小曲げ半径： 20 mm 未満	<i>W. Jia</i> <sup>2-9</sup>

### 2. 1. 2 超薄型有機太陽電池の構造と発電メカニズム及び作製方法

基本的な超薄型 OPV の構造を示す (図 2.2)。透明電極側から光が入射し有機活性層に光が到達することで発電し、発電した際の電子の流れる向きで順型構造と逆型構造に大別することができる。順型構造では電子が上部の金属電極側に流れ、逆型構造では電子が下部の透明電極側に流れる。一般に順型構造では金属電極に仕事関数の低いアルミニウムが使用され、逆型構造では電極材料として仕事関数の高い銀や金を使用される。金属電極の材料によって、順型構造よりも逆型構造の方が電極の腐食や有機活性層への空気の侵入を抑制することができるため、大気中の安定性が高いとされている<sup>\*2-10</sup>。しかし近年、金属電極をアルミニウムから液体金属に電極を置換することで、順型構造でも高い安定性を有する研究報告もおこなわれている<sup>\*2-11</sup>。よって、大気安定性を考慮した電極材料の選定と各材料の仕事関数の組み合わせの最適化が実用化時に求められる長時間駆動に向けて最も重要である。有機活性層には、電子を供与する p 型有機半導体材料と電子を受容する n 型有機半導体材料が存在している。

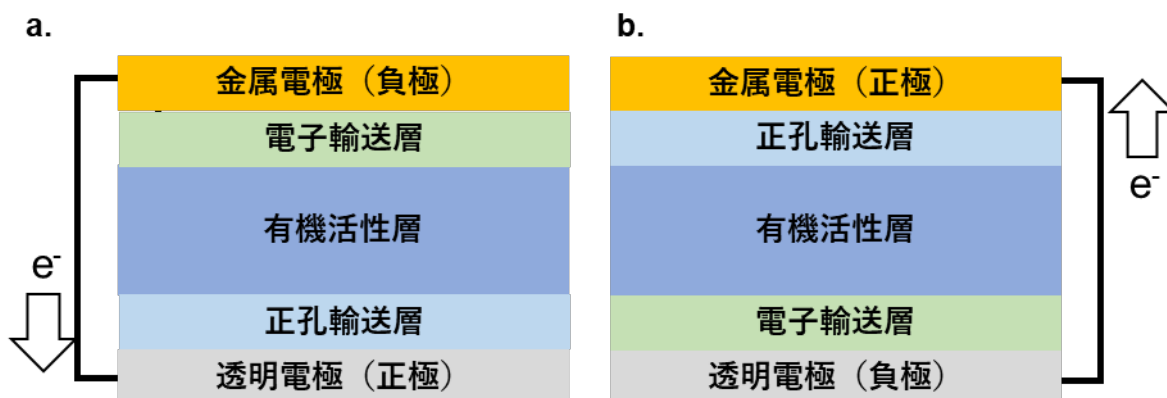


図 2.2 有機太陽電池の構造図。a) 順型構造。b) 逆型構造。

OPV の発電原理は、光エネルギーによる励起子の生成と電荷分離による電子と正孔の輸送である。光が活性層に到達すると、励起子と呼ばれる正電荷と負電荷のペアが生成される。そのペアが活性層中を動き n 型、p 型の界面に到達すると、n 型半導体側に電子が p 型半導体側に正孔が移動しようとして、電荷分離が生じる。その後エネルギー準位にしたがって、それぞれの材料中を動きそれぞれの電極に電子と正孔が集まる。そして電極間を繋ぐことにより電流が流れる。以上が OPV の発電原理である<sup>\*2-12,2-13</sup>。

またこの n 型、p 型有機半導体層の作製方法によっても発電効率が変わるため、OPV の性能向上に向けてそれぞれの半導体層の作製方法を考慮することも重要である<sup>\*2-14</sup>。n 型、p 型有機半導体層がそれぞれ別々に成膜され、2 層に積層されている構造をヘテロ構造といい、1986 年に 1% の発電効率を有する有機太陽電池として発表された (図 2.3a)。その後、n 型、p 型有機半導体材料を混合し n 型、p 型有機半導体が混じり合うように有機活性層を成膜したポリマー系のバルクヘテロ構造が発表された (図 2.3b)。ランダムに

混ぜ合わせることでn型p型の界面の面積が増加するため、励起子が電荷分離可能な領域が格段に増え効率的に電子や正孔を生成することが可能になった。しかし、ランダムに混ぜられているため生成した電荷が動くことが可能なパスが切断されやすく、電荷輸送に対して問題があった。そこで、定期的にn型、p型有機半導体が貫入している、くし歯状の相互貫入構造の活性層が2009年に報告された(図2.3c)。この構造により効率よく電荷生成とその輸送をおこなうことが可能である。

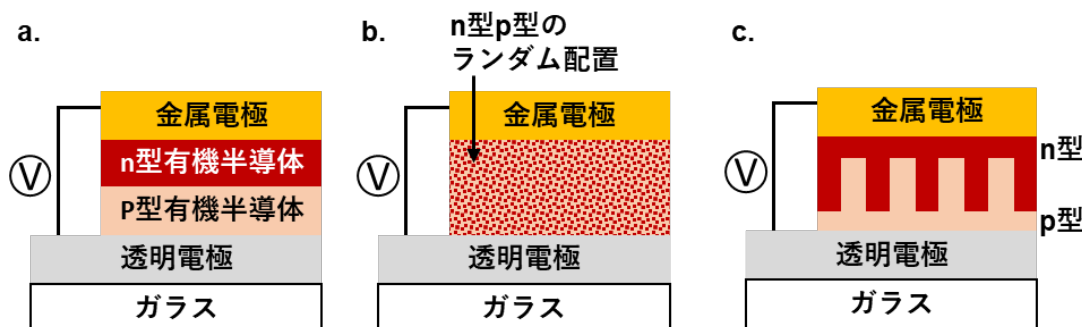


図 2.3 有機活性層の構造。a. ヘテロ構造。b. バルクヘテロ構造。c. 相互貫入構造。

本研究では、大気中での性能劣化が少ない逆型構造かつ作製が簡単で発電効率が高いバルクヘテロ構造を採用して超薄型 OPV を作製して各種実験を遂行した。超薄型基板以外は、従来研究の超薄型 OPV の作製方法に準じており、剥離剤を塗布した支持ガラス上にまず薄膜基板を成膜する。その後各層(図2.2)を重ね、最後に支持ガラスから薄膜基板ごと OPV を剥離することで超薄型 OPV を作製することができる(図2.4)。本論文では、主な研究成果であるナノテクスチャを有した薄膜基板の作製方法以外の詳細な超薄型 OPV の作製方法は付録に示す。

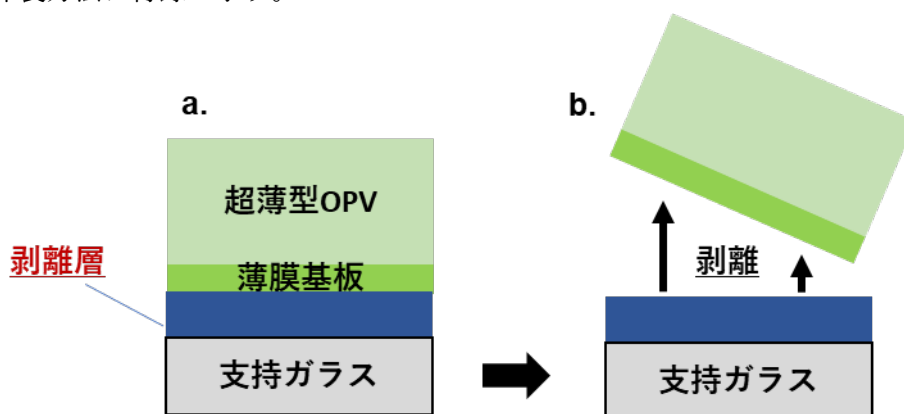


図 2.4 超薄型 OPV の作製方法概要。剥離層を塗布した支持ガラス上に基板、超薄型 OPV を作製する(a)。最後に支持ガラスから基板と超薄型 OPV を剥離することで 3 μm 厚程の太陽電池が作製される。

### 2. 1. 3 超薄型有機太陽電池の表面加工による機能拡張に関する課題

超薄型 OPV は、発電効率 (PCE: Power Conversion Efficiency) 限界や光学特性に課題を抱えている。超薄型 OPV の PCE の上昇に関する成果は、化学的なアプローチで新たな有機半導体材料を作製することで達成されてきた。しかし、材料開発に頼った研究アプローチには限界があり、PCE 向上のための他の研究アプローチを開発することが重要である。既存の化学的なアプローチと新アプローチを組み合わせることでより効率的な研究成果が生まれ出せると考えられる。また超薄型 OPV に限らず様々な種類の太陽電池は、光の入射角度によって発電量が変化してしまう角度依存特性という光学的な界面問題を有している。これは、基板と空気の屈折率が異なるため、光の入射角度により一部の光が基板と空気の界面で全反射を起し、発電層に入射する光量が減少し発電に利用できる光量が減少してしまうことに起因している<sup>\*1-23</sup> (図 2.5)。特に超薄型 OPV は、入光角度の変化が大きい環境での使用が想定されるため、角度依存性の課題は安定的な電力供給に向け重要な課題である。

基板厚みが 7  $\mu\text{m}$  以上の曲がる有機太陽電池研究やガラス基板上的堅硬な有機太陽電池研究では、これらの光学的な課題に対して表面加工技術が導入され対応している。基板表面にレーザー彫刻やソフトリソグラフィ法を用いた表面加工を施してマイクロテクスチャを作製することで、光の閉じ込め効果を用いた PCE の向上 (図 2.6) や角度依存特性の低減が報告されている。

しかしながら、超薄型 OPV の基板は、1  $\mu\text{m}$  厚の非常に薄い高分子ポリマーであるため、従来手法のレーザー彫刻法やソフトリソグラフィ法で生じる強度の強い可視光や紫外線は熱ダメージや紫外線劣化を引き起こした溶媒等の化学的なダメージも与える可能性が高く、超薄型基板の致命的な損傷になり得る。そのため、超薄型 OPV の PCE に関する課題や角度依存特性の課題も同じように表面加工技術の導入がブレイクスルーをもたらすと予測できるが、超薄型 OPV の基板に対して表面加工による機能拡張をおこなった研究報告はなかった。

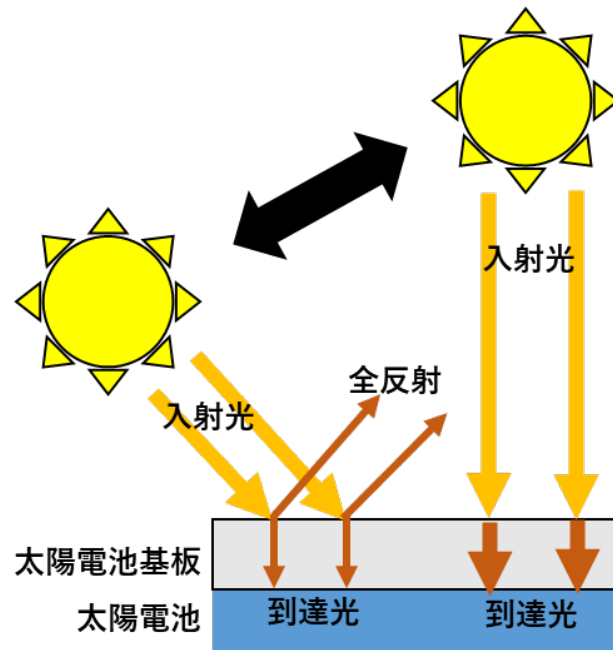


図 2.5 太陽電池の角度依存特性の概念図

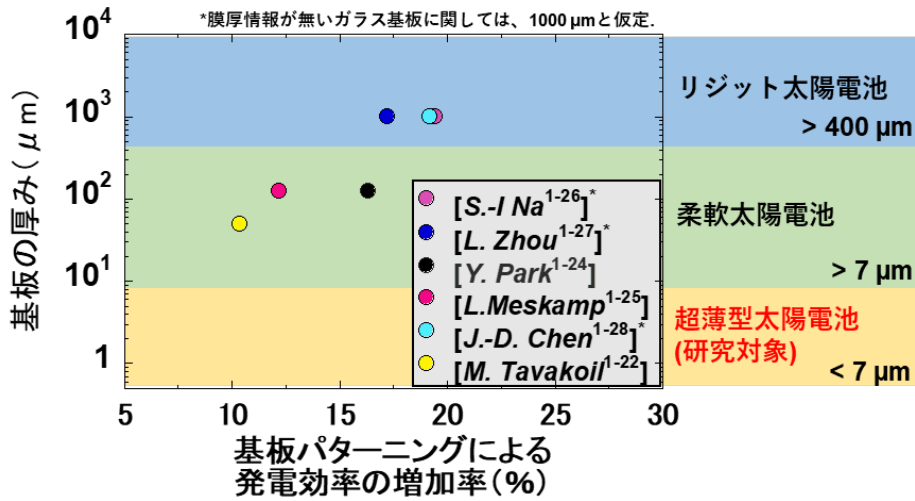


図 2.6 マイクロ、ナノテクスチャを有した有機太陽電池の先行研究

### 2. 1. 4 本研究の目的とアプローチ

本研究の目的は、1  $\mu\text{m}$  厚の超薄型 OPV の薄膜基板に対する表面加工技術を開発することで、薄膜基板に対してナノテクスチャを導入し、入射光の低反射機能付与や光の乱反射を利用した光閉じ込め効果などの機能を付与することである。そして、このナノテクスチャを有した薄膜基板上に超薄型 OPV を作製することで、材料開発のアプローチだけでは得られなかった角度依存特性の低減や材料由来ではない PCE の向上機能有した超薄型 OPV を作製する。

目的の達成のために本研究では、従来の堅硬な太陽電池への表面加工で使われるレーザー彫刻法やソフトリソグラフィ法による二次加工的な微細加工技術は、1  $\mu\text{m}$  厚の薄膜基板に対して使用できないため、新たな加工方法を提案する必要がある。本研究では複雑な形状を一体成型することが可能なプラスチックの射出成型法に着目した。原型上に熔融状態のプラスチックを流し込み固めてから原型を外すことで、二次加工の必要なく複雑な三次元形状を作製することが可能である。この理論を 1  $\mu\text{m}$  厚の薄膜基板上の微細加工にも応用する。本研究で使用した薄膜基板は高分子ポリマーのパリレンであり、化学気相蒸着法を用いて剥離剤を塗布した支持ガラス上に作製される。その後支持ガラスから剥離することで薄膜基板として使用することが可能である。したがって、前もって支持ガラス上の剥離層に対して原型となるナノテクスチャを作製しておき、その原型と剥離性を両立した機能的剥離層の上にパリレン基板を成膜することで、基板の成膜と表面へのナノテクスチャの作製を一体的に行えると考えた (図 2.7)。この加工法の利点は、二次加工の必要が無く薄膜基板が加工損傷を受ける心配はない点である。また、超薄型 OPV は従来方法を用いてナノテクスチャを有した薄膜基板上に作製可能なため、従来の OPV 研究で培われた知識や技術も組合せながら機能拡張を狙うことが可能である。

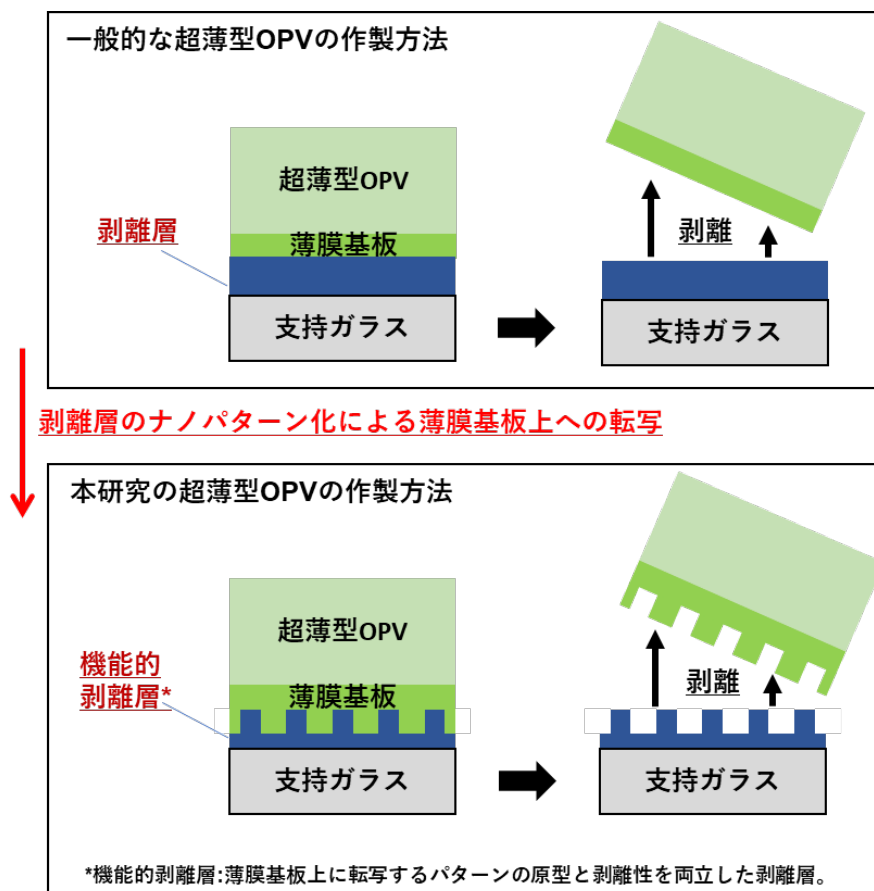


図 2.7 本研究で用いる二次加工不要な薄膜基板上へのナノテクスチャの作製方法

## 2. 2 実験方法

本節では、加工損傷なくナノテクスチャを有した薄膜基板を作製するために、薄膜基板の成膜とナノテクスチャの作製を同時におこなう一体成型手法の開発に関わる実験方法と実際にナノテクスチャを有した薄膜基板上に超薄型 OPV を作製しその特性を評価した際の実験方法を示す。また超薄型 OPV の作製方法は、一般的な従来手法を用いて作製した。その詳細な作製方法は、付録に示す。

### 2. 2. 1 機能的剥離層作製のための剥離層材料の選定

剥離層は、超薄型 OPV を支持ガラスから剥離し薄膜化する際に、剥離を手助けする機能層である。剥離層が無ければ、剥離時に超薄型 OPV に対して不必要な大きな力が加わり、超薄型 OPV の劣化を引き起こす原因となるため、重要な層である。また本研究では

特に、この剥離層に対してナノパターンニングを行い、超薄型基板にその凹凸を転写させる。そのため、剥離時に無駄な力を加えることなく剥がれる剥離性とナノパターンニング性を両立した、機能的剥離層を作製するために剥離材料の選定をおこなう。作製プロセスの簡便性と先行研究を参考に、Novec とテフロン の2つ候補を用いて評価をおこなう。下記にそれぞれの剥離層の作製手順を示す。

### (1) Novec を用いた剥離層 (図 2.8a) の作製手順

1. フッ素ポリマーである Novec1700 (3M)(溶質)と絶縁性溶媒である Novec7100 (3M)を体積比 1:5 で混合する。
2. 大気中で支持ガラス板上に剥離剤をスピコーター(MS-B100、MIKASA)で成膜する。  
: 200  $\mu$ L, slope 2s  $\rightarrow$  1000rpm, 60s  $\rightarrow$  slope 2s

### (2) テフロンを用いた剥離層 (図 2.8b) の作製手順

1. フッ素ポリマーである AF1600 (Dupont) (溶質)、FC-43 (3M) を 3wt%の割合でバイアルに入れ、70°Cで6時間攪拌する。
2. 大気中で支持ガラス上にスピコーターで成膜する。  
: 350 $\mu$ L, 500rpm, 5s  $\rightarrow$  3000rpm, 40s
3. 大気中ホットプレート上で加熱する。  
: 90°C, 3min  $\rightarrow$  150°C, 45min

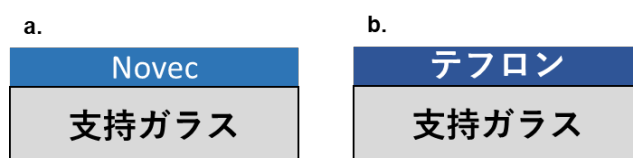


図 2.8 剥離層を作製したサンプルの断面構造。a. Novec。b. テフロン。

## 2. 2. 2 機能的剥離層の作製

超薄型 OPV の薄膜基板であるパリレンの表面に加工ダメージなくナノテクスチャを作製するために、パリレン成膜の被蒸着面の形状をナノオーダーでトレースすることが可能という特徴を使用する。そのために、パリレン表面に形成するナノテクスチャの原型を剥離層上に作製する。

まず剥離層のパターンニングをおこなうためのナノパターンの原型をシリコン (PDMS: ジメチルシロキサン) によって作製する。本研究では、直線状のナノ回折格子構造 (ナノグレーティング構造) を超薄型基板に作製するために、DVD-R に含まれる 760  $\mu$ m ピッ



チの溝を利用する。DVD-Rを解体し有機色素をエタノールとイソプロパノールを用いて洗浄する。そしてそのDVD-R上にPDMSを流し込み、硬化した後に剥離することで、ナノグレーティング構造を有したシリコンモールドを作製する。また比較用に1.2  $\mu\text{m}$ ピッチの溝を有するCDも同様に加工し、CDパターンを有するシリコンモールドも作製する。下記に、詳細な作製プロセスを示す。

### (1) 剥離層へのパターニングに使用するシリコンモールドの作製プロセス

1. PDMS (SILPOT184、東レ) と架橋剤 (SILPOT184CAT、東レ) を10:1 (重量) で混合する。
2. PDMS (液体) 内に生じた気泡を真空引きしながら脱気する。
3. エタノールとイソプロパノールを用いて、DVD及びCDの有機色素を除去し、乾燥させる。
4. DVD-RまたはCDのパターン面に2. の脱気したPDMSを流し込む。(図2.9a)
5. 再度真空引きを行いPDMS液中に生じた気泡を脱気する。
6. オープンで加熱焼成する。: 60°C、8 hour
7. ゲル化したPDMSからDVD-RまたはCDを取り除き、ナノグレーティング構造を有したシリコンモールドを作製する。(図2.9b)

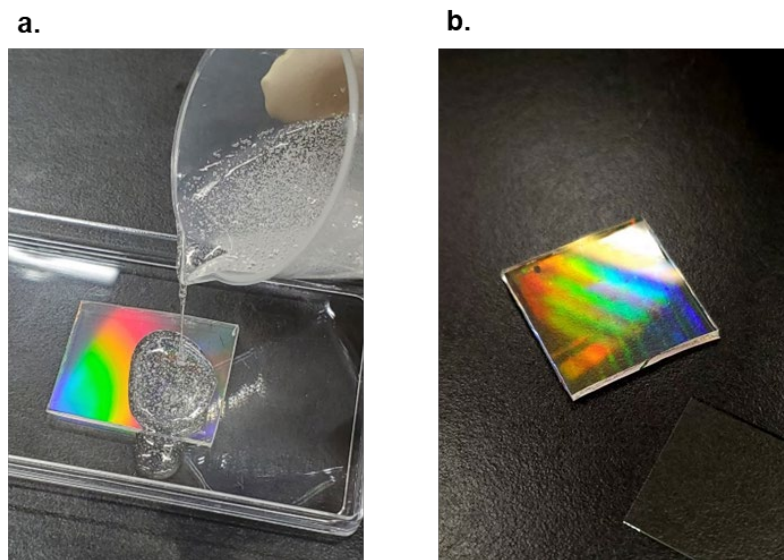


図 2.9 ナノグレーティング構造を有したシリコンモールドの作製。a. 原型上に PDMS を流し込んでいる図。b. 作製したナノグレーティング構造を有したシリコンモールド。

次に剥離層(テフロン)にパターニングを行い、機能的剥離層を作製する方法を示す。支持ガラスにスピコート後の液状のテフロン上に、作製したパターンを有するシリコンモールドを静置する。その後シリコンモールドが熱変形しないように低温で長時間の乾燥を行い、乾燥後にシリコンモールドを除去することで、任意のパターンを有した機能的剥離層を作製する(図2.10)。下記に詳細な作製手順を示す。

(2) 機能的剥離層の作製方法

1. 支持ガラスに対して、酸素プラズマ処理による表面洗浄をおこなう。  
 プラズマ処理条件：300 W, 5 sccm, 10 Pa, 10 min, RIE mode
2. 2.2.2 項と同様に 3wt%のテフロン溶液をスピコートする。  
 : 500 rpm, 5 s→3000 rpm, 40 s
3. 2.2.1 項で作製したシリコンモールドをテフロン(液体)の上に静置する。
4. 真空オーブンで真空乾燥をおこなう。  
 : 35°C, 3 days
5. シリコンモールドをテフロン(膜)から剥離する。

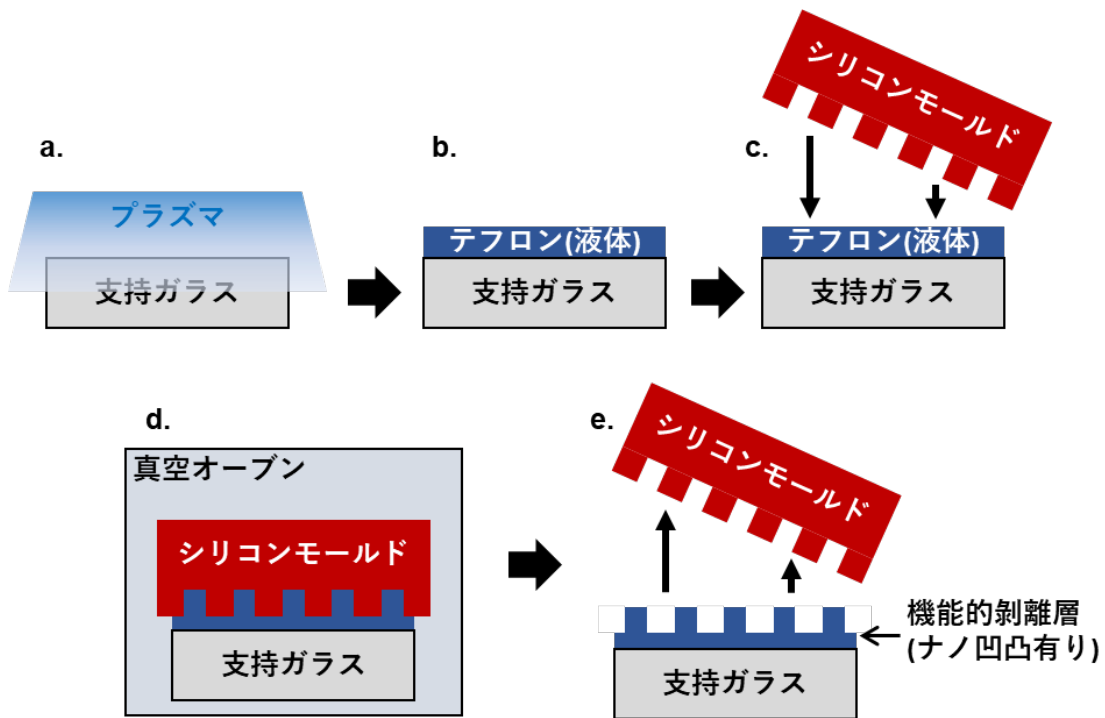


図 2.10 機能的剥離層の作製方法。a. プラズマ処理によるガラスの洗浄。b. テフロンのスピコート。c. シリコンモールドの静置。d. 真空乾燥。e. シリコンモールドの除去。

### 2. 2. 3 二次加工不要のナノテクスチャと1 μm厚基板の一体成型

2.2.2項で作製したナノグレーティング構造の原型を有した機能的剥離層の上にパリレンコーター (PDS2010, kisco) を用いて、超薄型 OPV の基板材料であるパリレン (dix-SR, 第三化成) を化学気相蒸着する。さらにパリレンの OPV 作製面の平坦性を向上させるために、ネガ型で永久膜用のエポキシ樹脂ベースレジスト (SU8-3005, MicroChem) をパリレン上に成膜する (図 2.11)。下記に詳細な作製手順を示す。

#### (1) 超薄型ナノグレーティング基板の作製方法

1. 2.2.2項で作製した機能的剥離層の上にパリレンコーターを用いて、パリレン膜を成膜する。  
: 2 g (1 μm 厚相当)
2. エポキシ樹脂 (SU-8-3005) と溶媒 (SU-8 developer, MicroChem) を重量比 1:1 で混合する。
3. 大気中で薄膜パリレン基板上にエポキシ溶液をスピコートし成膜する。  
: 200 μL, slope 5s → 5000rpm, 60 s → slope 5 s
4. 大気中、ホットプレート上で焼成する。  
: 95°C, 3 min
5. 紫外線を露光し、エポキシ層を硬化させる。  
: 波長 365 nm, 3 min
6. 大気中、ホットプレート上で焼成する。  
: 65°C, 1 min → 95°C, 3 min
7. 支持ガラスから超薄型ナノグレーティング基板を剥離する。  
(ナノテクスチャを有した超薄型基板の完成。)

また、1 μm 厚パリレン基板上に狙ったナノグレーティング構造が作製されている確認するために、パリレン基板のパターン面 (図 2.11d.③)、パリレン基板の OPV 作製面 (図 2.11d.②)、エポキシ層の表面 (図 2.11d.①) の3つの面の AFM による表面測定をおこなう。

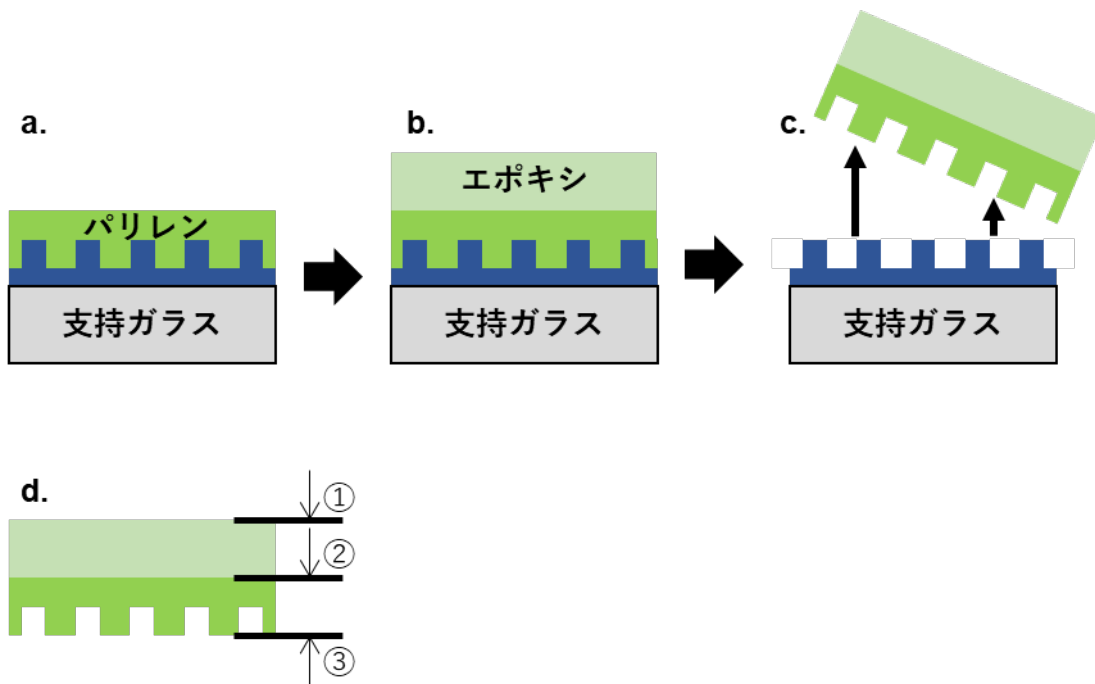


図 2.11 超薄型ナノグレーティング基板の作製方法と観察面。a. パリレン蒸着。b. エポキシ層成膜。c. 支持ガラスから剥離。d. 表面測定面。

#### 2. 2. 4 ナノグレーティング基板を有した超薄型有機太陽電池の作製

2.2.3 項で作製した超薄型ナノグレーティング基板上に、従来手法を用いて厚さ 4  $\mu\text{m}$  程の超薄型 OPV を作製する (図 2.12)。詳細な超薄型 OPV の作製方法は付録に示す。また本研究では、デザイン (図 2.13) を使用し、基板当たり 6 つの発電素子を作製する。数字は、測定素子の混同を防ぐための素子番号であり、F マークは各層成膜時のアライメントマークである。

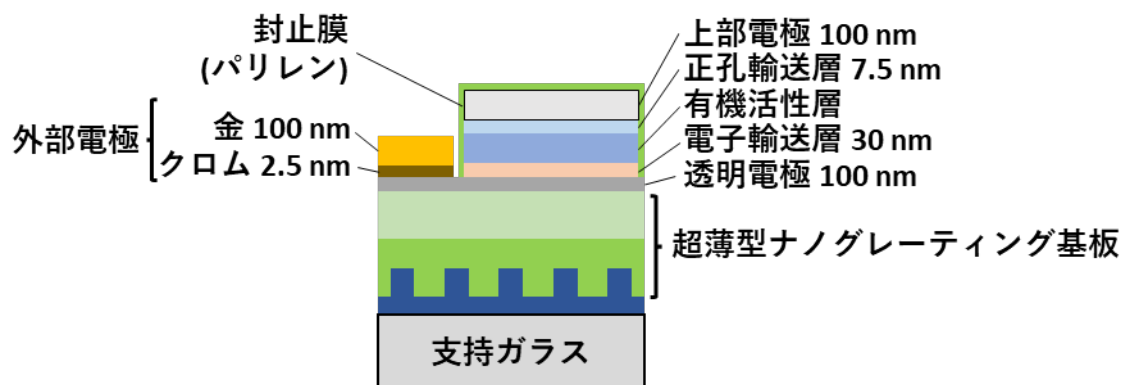


図 2.12 作製したナノグレーティング基板を有した超薄型 OPV の構造図

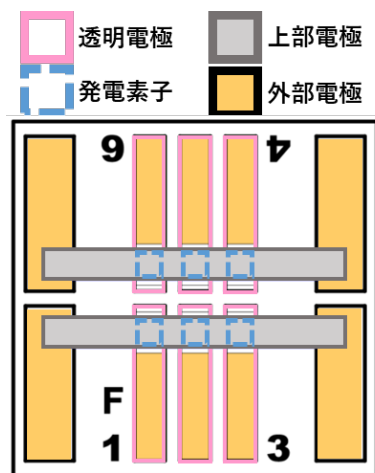


図 2.13 本研究で使用した OPV のデザイン

### 2. 2. 5 ナノグレーティング超薄型有機太陽電池の発電性能測定

2.2.4 項で作製したナノグレーティング構造を有した超薄型 OPV と比較用に作製した通常の  $1\ \mu\text{m}$  厚のパリレン基板上的超薄型 OPV の性能を測定し、ナノテクスチャによる発電性能の変化を確認する。測定には、太陽と同じ波長と光強度 (AM1.5) を有するソーラーシミュレータ (SAN-EI ELECTRIC) を光源として使用し、ソースメーター (Keithley 2400, Tektronix) を使って  $-1\ \text{V}$  から  $+1\ \text{V}$  まで電圧を印加することで、出力電流の変化を測定する (図 2.14)。

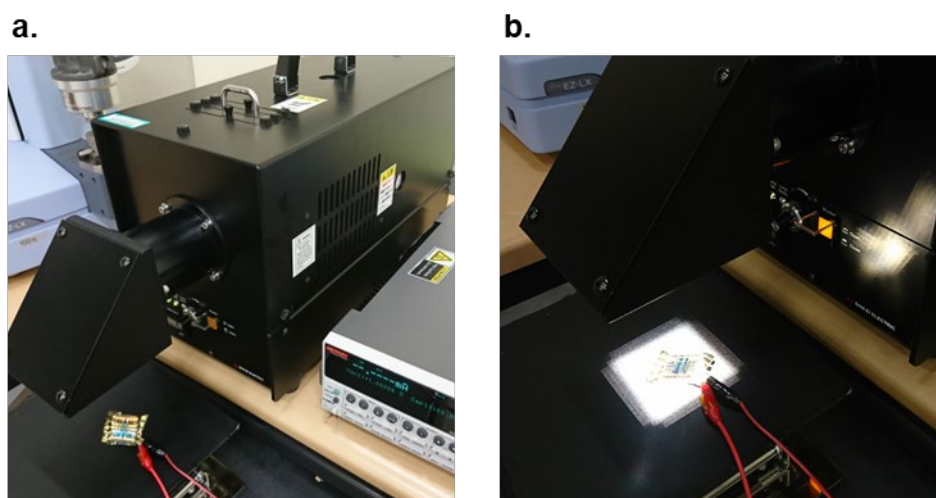


図 2.14 超薄型 OPV の発電性能測定。a. ソーラーシミュレータとソースメーター外観。b. 超薄型 OPV の性能測定中の様子。

またナノグレーティング構造の有無によって光学特性がどのように変化しているか、外部量子効率測定 (EQE : External quantum efficiency) をおこなった。各波長領域でどの程度の発電効率を有しているか、ナノグレーティング構造の有無で比較をおこない確認する。

### 2. 2. 6 ナノグレーティング超薄型有機太陽電池の表面光学特性測定

ナノグレーティング構造の有無によって光学特性がどのように変化しているか、積分球を用いた反射率測定と超薄型 OPV の角度依存測定をおこなう。反射率測定には紫外可視近赤外分光光度計 (V760, 日本分光) を使用し、各波長領域での反射率を取得する。測定に使用したサンプルは、24 mm 角の正方形でパターンニングはせずに単純に各 OPV の層を重ねて作製した構造で、支持ガラスからの剥離前後両方の測定をおこなう (図 2.15)。また比較用にナノグレーティング構造のない従来のパリレン基板上的サンプルも測定する。

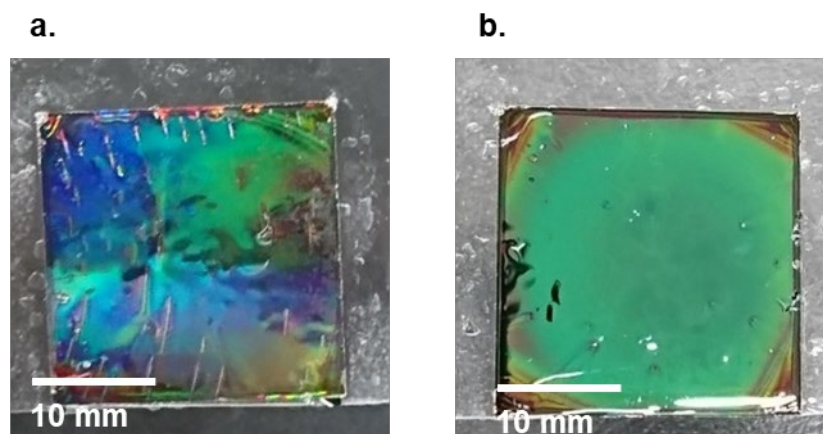


図 2.15 反射率測定用のサンプル。a. ナノグレーティング構造有りのサンプル。b. ナノグレーティング構造無しのサンプル。

角度依存特性の測定では、2.2.5 項と同様にソーラーシミュレータとソースメーターを用いて発電効率を測定する。そして、その測定時に光の入射角度を 0 度 (超薄型 OPV に対して入射光が垂直) から 60 度まで 10 度ずつ変更し (図 2.16)、それぞれの発電効率を比較することで、角度依存特性を取得する。測定に使用したサンプル構造は、2.2.4 項と同様であり、比較用にナノグレーティング構造のない従来の超薄型 OPV の測定もおこなう。

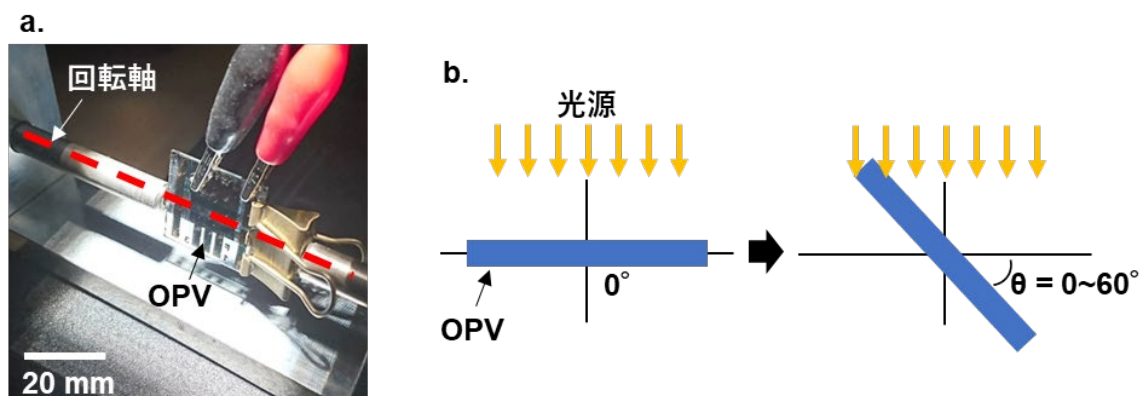


図 2.16 超薄型 OPV の角度依存特性の測定方法。a. 測定時の写真。b. 測定概念図。

### 2. 2. 7 ナノグレーティング超薄型有機太陽電池の長期安定性試験

超薄型 OPV の大気安定性が、パリレン基板表面へのナノグレーティング構造作製によって劣化しないか評価するために大気中暗所保管による駆動安定性試験をおこなう。ナノグレーティング超薄型 OPV を作製し初期性能を測定後、大気中暗所湿度 10%未満の環境で数時間から数日保管する。時間経過後に再度超薄型 OPV の性能測定を行い、その後すぐに再び暗所保管する。この作業を繰り返すことで、ナノグレーティング超薄型 OPV の長期駆動安定性評価をおこなう。

### 2. 2. 8 マルチナノパターンングを施した超薄型有機太陽電池の作製

パリレン基板上へのナノグレーティング構造の作製だけではなく、ナノグレーティング構造の多層化をした場合、どのような光学特性を示すのか評価をおこなう。本実験では、超薄型パリレン基板、電子輸送層、活性層の三層に対して、ナノグレーティング構造を作製する (図 2.17)。電子輸送層と活性層のナノグレーティング構造作製には、シリコンモールドによるスタンプ法を利用する<sup>\*1-4</sup>。またマルチナノパターン OPV では、電子輸送層の先行研究に準じてゾルゲル ZnO の代わりに ZnO ナノパーティクル (nanoparticles: NPs) を電子輸送層として利用する。下記に詳細な電子輸送層の作製方法を示す。

#### (1) ZnO NPs を用いた電子輸送層の作製手順

0. 付録の超薄型 OPV の作製方法に準じて、透明電極を作製する。

1. 下記材料を混合する。

- ・ 酢酸亜鉛脱水物 ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , Wako, 1.5 g)

- ・メタノール (CH<sub>3</sub>OH, Junsei, 60 mL)
- 2. KOH (Wako, 99.5%, 0.75 g) を 1. に攪拌しながら添加し 2 時間混合する。
- 3. 上澄み液を除去して、メタノールで ZnO NPs を 2 度洗浄する。
- 4. 15 分間 4000rpm で遠心分離をおこなう。
- 5. 4. をクロロホルム (CHCl<sub>3</sub>, 和光, 4mL) に溶解して ZnO NP を得る。
- 6. 5. の急激な乾燥と ZnO 表面の不規則性を防ぐため、使用前に 3 vol% のクロロベンゼン (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, 和光) を溶液に添加し、ZnO NPs 溶液を作製する。
- 7. 透明電極の上に ZnO NPs 溶液をスピコートする。  
: 200 $\mu$ L, 4000rpm, 20s
- 8. 再度、透明電極の上に ZnO NPs 溶液をスピコートし、すぐにシリコンモールドによるスタンプをおこなう。  
: 200 $\mu$ L, 3000rpm, 7s

\*以降の超薄型 OPV 作製は、先行研究 2-7 と付録の超薄型 OPV の作製方法に準じて作製する。

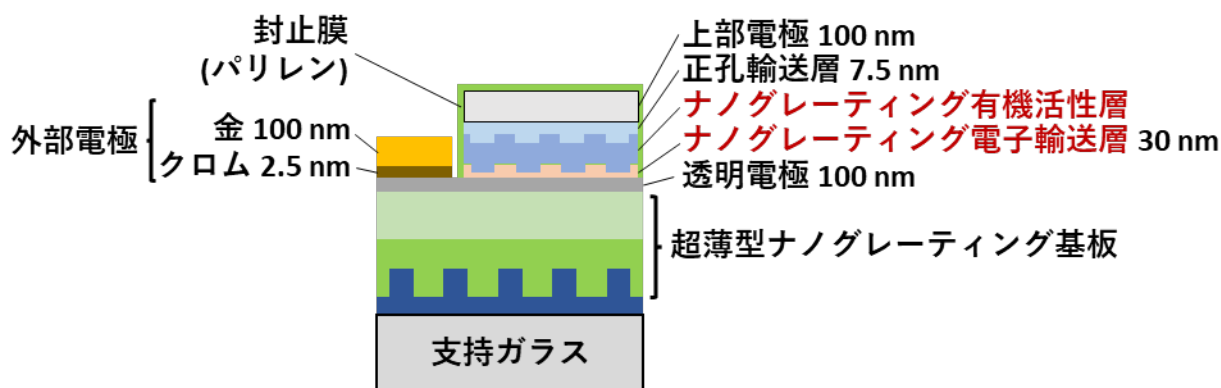


図 2.17 ナノグレーティングパターンの多層化構造を有した超薄型 OPV の構造

### 2. 2. 9 ナノグレーティング超薄型基板と活性層材料の関係評価

活性層に使用する有機半導体材料の種類や組み合わせにより、発電に使われる光の吸収波長は異なるため発電効率が変わる。したがって、2.2.5 項で超薄型 OPV の作製に使用したフラーレンである PC<sub>71</sub>BM 材料からノンフラーレン型の IEICO-4F に変更した場合、ナノグレーティング構造の有無でどのような発電性能の変化が生じるか評価をおこなう。下記に詳細な活性層溶液の作製手順を示す。



(1) PBDTTT-OFT/IEICO-4F の活性層溶液の作製手順

1. 以下の有機半導体材料を混合する。
  - ・ PBDTTT-OFT : 10 mg
  - ・ IEICO-4F : 15 mg
2. クロロベンゼンを溶媒として、1.の混合材料を攪拌する。
  - : クロロベンゼン 970  $\mu$ L, 攪拌 70°C, 400 rpm, 2 hours
3. クロロナフタレン添加剤を入れさらに攪拌する。
  - : 添加 30  $\mu$ L, 攪拌 70°C, 400 rpm, 5 min

\*活性層のスピンコートは、1400rpm, 60s でおこなう。そのほかの超薄型 OPV の作製手順は付録の超薄型 OPV の作製方法に準じておこなう。

## 2. 3 結果

### 2. 3. 1 ナノパターニング用剥離層材料の選定

機能的剥離層の作製のための剥離層材料を決めるため、支持ガラス上に成膜した Novec 膜とテフロン膜の表面をそれぞれ実体顕微鏡で観察した (図 2.18, 2.19)。

表面観察の結果、Novec 膜の表面には細かいクラックやしわが存在した。30  $\mu$ m から 40  $\mu$ m 程の細かい凝集点が観察された。一方テフロン膜は、コーナー部分で光が干渉したため、厚みの均一性の制御が Novec に比べ難しいが、表面にはクラックやしわ、凝集点がないため平滑な表面を有していた。また Novec の表面状態による太陽電池の劣化は報告されていないため、OPV 作製に関してこの程度のしわやクラックは問題ないが、本研究では、剥離層に対して任意のナノパターンを形成することが目的であるため、Novec 膜は適切ではない。したがって、これ以降の評価実験では、テフロン膜を剥離層の材料として使用した。

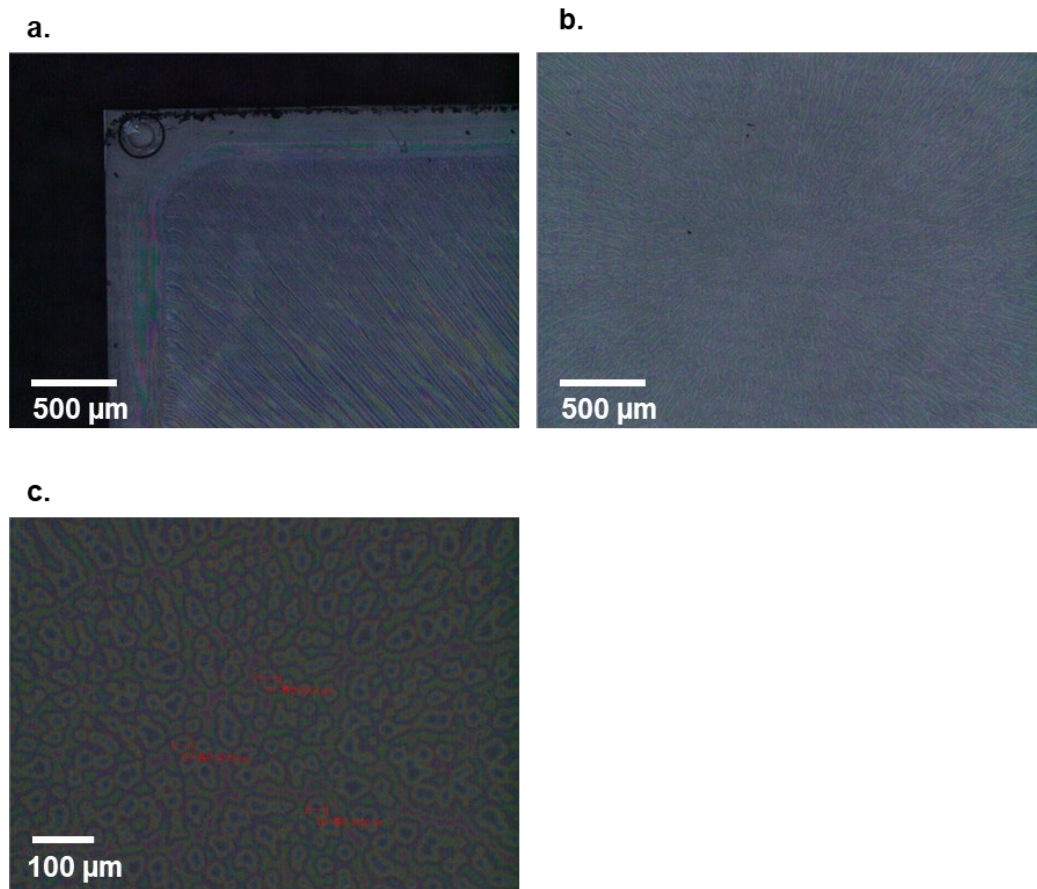


図 2.18 Novec の表面状態。a. コーナー部。b. 中央部。c. 中央部（拡大）。

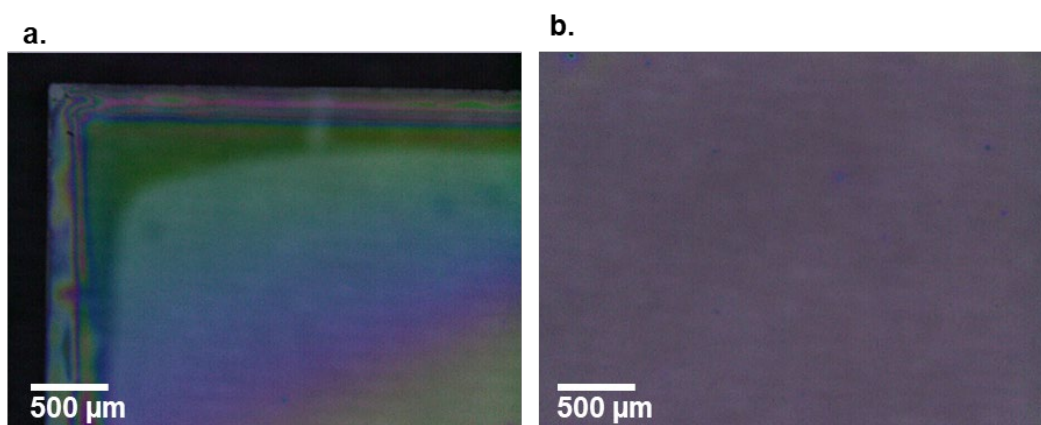


図 2.19 テフロンの表面状態。a. コーナー部。b. 中央部。

### 2. 3. 2 機能的剥離層作製のための焼成温度と焼成時間の関係

機能的剥離層のテフロン膜の乾燥のための真空オーブンの加熱温度と時間の関係を示す(図 2.20)。実験の結果、35°C以上で加熱をおこなうとシリコンモールドが熱変形で反ってしまい、未乾燥のテフロン層の隅から浮くことで、テフロン層全面のナノパターン作製ができないことがわかった。そこで35°Cで加熱時間を増やした結果、シリコンモールドの静置から96時間の長時間乾燥をおこなうことで、中心部までテフロン層が乾燥しシリコンモールド除去時のテフロン層の剥がれを抑制することができた。そして、95%以上の歩留まりでテフロン層全面のナノパターンニングに成功した。したがって、ナノパターンと剥離層性能を両立した機能的剥離層を構築するためには、低温長時間乾燥が重要である。さらに原子間力顕微鏡(Atomic Force Measurement: AFM)を用いて機能的剥離層を観察した結果を示す(図 2.21)。その結果、CDを原型とするシリコンモールドを用いた場合は、1.6  $\mu\text{m}$  ピッチのライン状パターンを確認した。またDVDを原型とするシリコンモールドを用いた場合は、0.76  $\mu\text{m}$  ピッチのライン状ナノパターンを確認した。それぞれのピッチは、CD、DVDと同じであるため、高精度にシリコンモールドの形状をテフロン層に転写するに成功した。またそれぞれのパターンの最大深さは、CDが162 nm、DVDが177 nmであった。

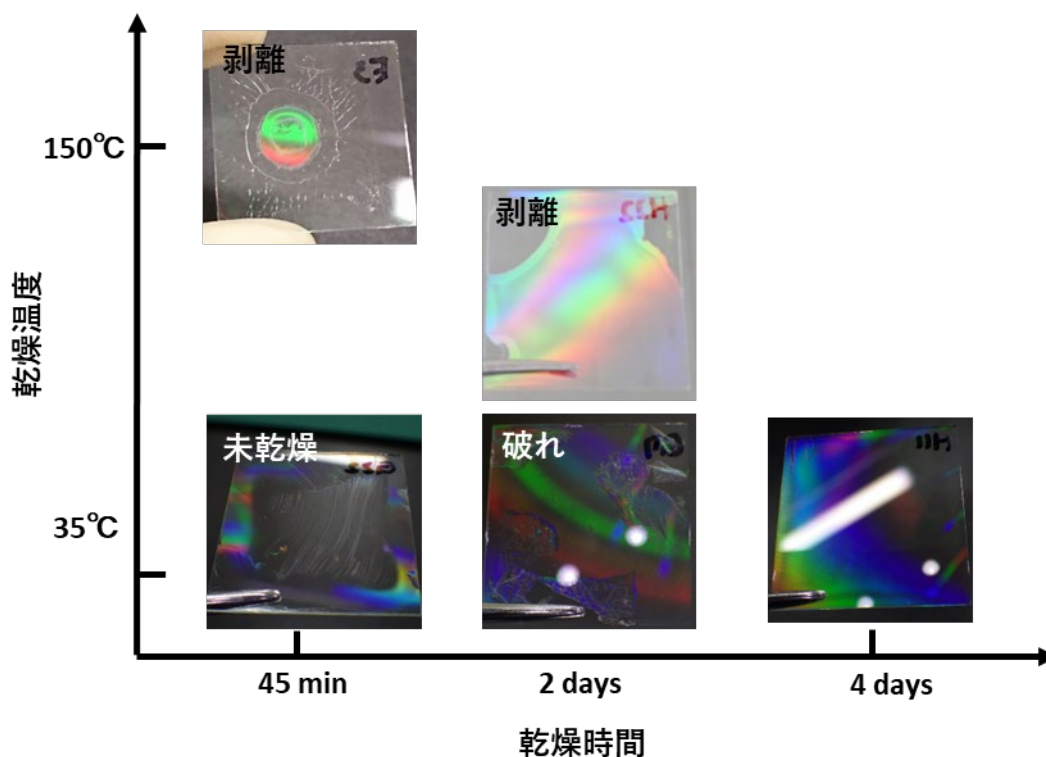


図 2.20 真空オーブン乾燥の温度と時間の関係

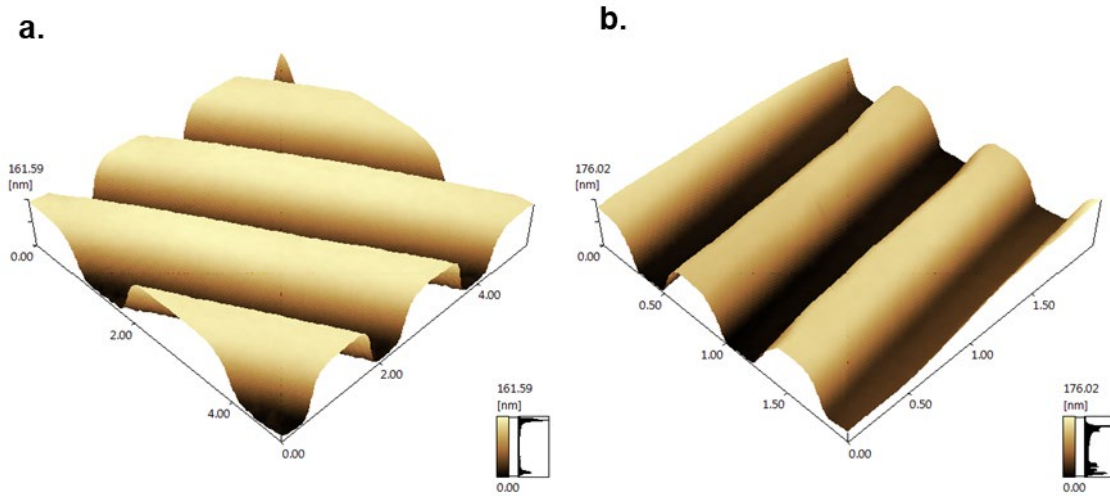


図 2.21 剥離層の表面 AFM 像。a. CD シリコンモールドを用いた表面。b. DVD シリコンモールドを用いた表面。

### 2. 3. 3 機能的剥離層を用いた超薄型基板へのナノパターンニング転写法の評価

2.2.4 項で作製したナノグレーティング超薄型ポリレン基板を示す (図 2.22)。原型の DVD やシリコンモールドと同様の光の干渉を確認した。

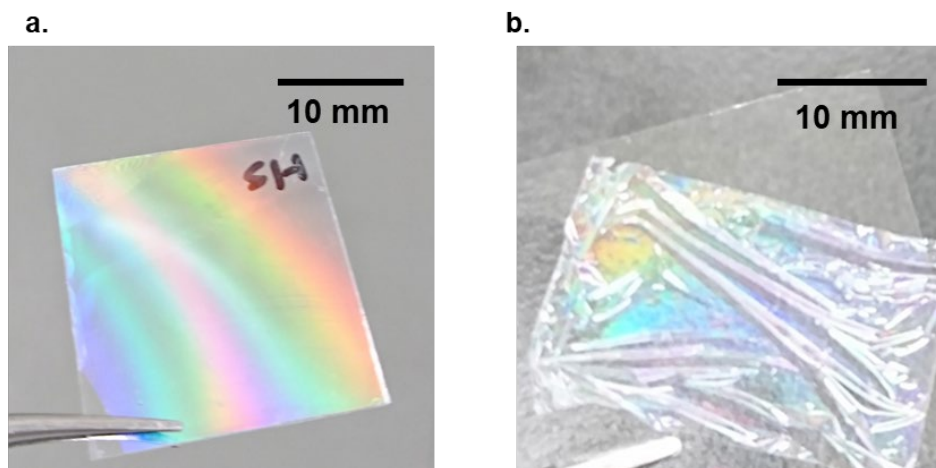


図 2.22 ナノグレーティング超薄型ポリレン基板。  
a. 支持ガラス剥離前。b. 支持ガラス剥離後。

さらに基板表面を AFM による表面観察をおこなった。また同様にパリレン基板のナノパターン面と反対側の OPV 作製面、及びその後成膜したエポキシ樹脂の表面もそれぞれ観察した (図 2.23)。CD、DVD がそれぞれの原型のシリコンモールドを用いて作製した機能的剝離層上のナノグレーティングパリレンの詳細な表面状態を表 2.2 に示す。その結果、原型が CD の場合は、CD と同じ  $1.6\ \mu\text{m}$  ピッチのライン状パターンがパリレン上に形成され、歯の高さは  $155\ \text{nm}$  であった。一方 DVD の場合は、DVD と同じ  $0.76\ \mu\text{m}$  ピッチのライン状パターンがパリレン上に形成され、歯の高さは  $61\ \text{nm}$  であった。

したがって、本手法を使用することで任意のナノパターンを超薄型基板上に作製する手法が確立された。またどちらもパリレンの OPV 作製面は、裏面のパターンが裏写りしてしまい大きな表面粗さを示していた。そこでエポキシ樹脂層を追加作製することで、OPV 作製に必要な  $1\ \text{nm}$  未満の平坦性を確保することができたため、機能的剝離層を用いて超薄型ナノグレーティング基板を加工ダメージ無く一体成型で作製することに成功した。

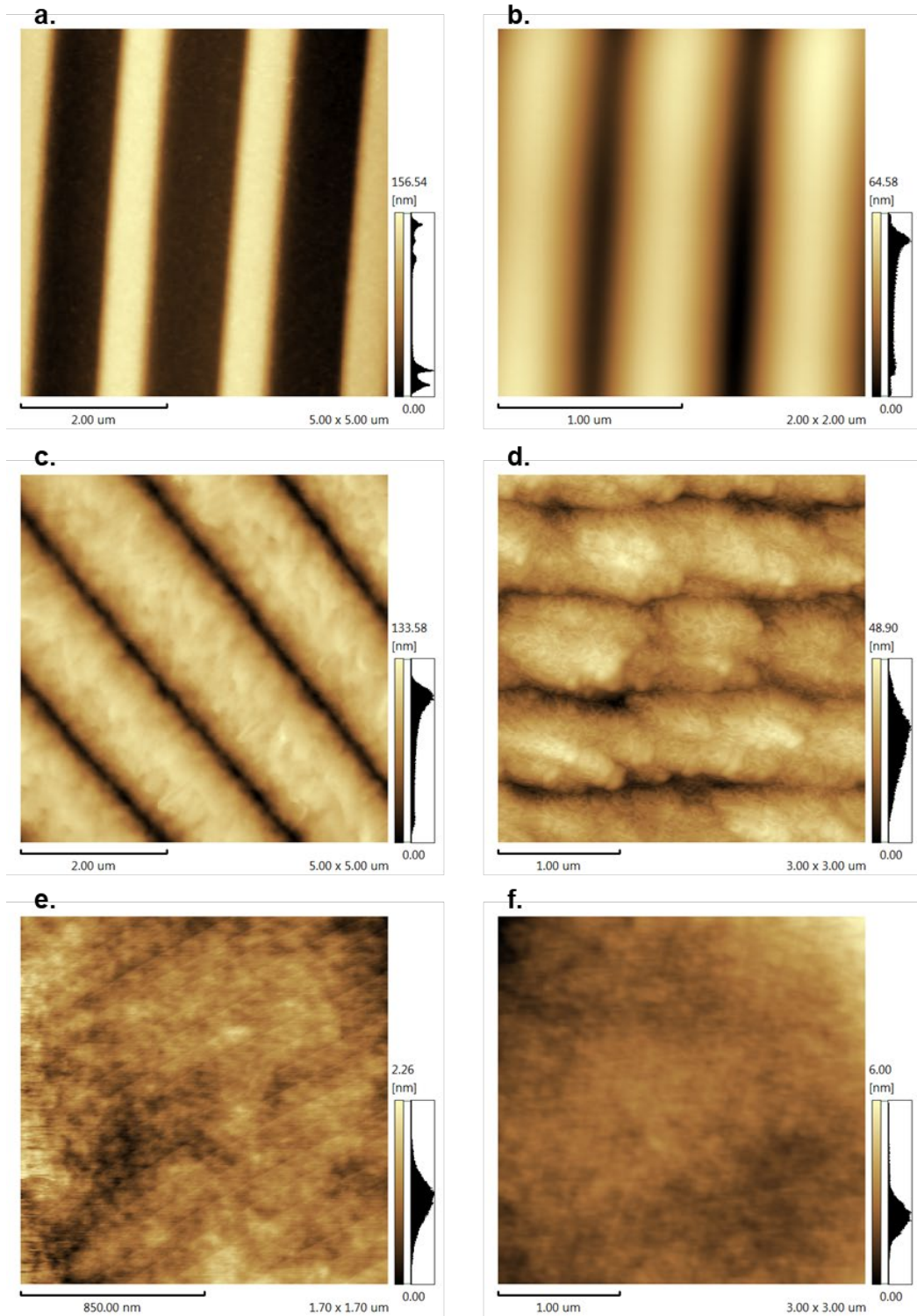


図 2.23 各表面の表面状態の観察。a. パリレン基板のパターン面 (CD)。b. パリレン基板のパターン面 (DVD)。c. パリレン基板の OPV 作製面 (CD)。d. パリレン基板の OPV 作製面 (DVD)。e. エポキシ層の OPV 作製面 (CD)。f. エポキシ層の OPV 作製面 (DVD)。

表 2.2 AFM による各層の表面状態測定結果

原型	観察表面	算術平均粗さ nm	最大高さ nm	ピッチ nm
CD	パリレン(パターン面), 図 2.23g ①	50.3	155.3	1.6
	パリレン(OPV 作製面), 図 2.23g ②	24.7	133.6	1.6
	エポキシ樹脂, 図 2.23g ③	0.2	2.3	—
DVD	パリレン(パターン面), 図 2.23g ①	14.8	61.6	0.8
	パリレン(OPV 作製面), 図 2.23g ②	6.7	49.0	0.8
	エポキシ樹脂, 図 2.23g ③	0.4	4.8	—

### 2. 3. 4 ナノグレーティング超薄型有機太陽電池の発電性能

表 2.3 に支持ガラスから剥離した DVD と同じピッチの超薄型ナノグレーティング OPV の性能と比較用のパターン無しの超薄型 OPV の性能を示す。また、それぞれの超薄型 OPV の電流密度-電圧曲線を示す (図 2.24a)。超薄型ナノグレーティング OPV でもっとも性能が高かったものは、短絡電流密度 (short-circuit current density :  $J_{sc}$ ) が  $19.4 \text{ mA/cm}^2$ 、開放電圧 (open circuit voltage :  $V_{oc}$ ) が  $0.77\text{V}$ 、曲線因子 (fill factor : FF) が  $69\%$  であり、PCE は  $10.5\%$  であった。一方、パターン無しの超薄型 OPV の最高性能は、 $J_{sc}$  が  $18.9 \text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{oc}$  が  $0.77\text{V}$ 、FF が  $70\%$  であり、PCE は  $10.3\%$  であった。したがって、超薄型基板にナノグレーティング構造を作製することで、OPV の発電性能を向上することに成功した。ナノグレーティング構造の有無で、 $V_{oc}$  と FF は変化しなかったのに対し、平均  $J_{sc}$  を  $18.6 \pm 0.31$  から  $19.0 \pm 0.40 \text{ mA/cm}^2$  に向上させ、平均 PCE を  $9.9\% \pm 0.29\%$  から  $10.1\% \pm 0.30\%$  に向上させました。また超薄型ナノグレーティング OPV は、暗所では綺麗なダイオード特性を示し (図 2.24b)、漏れ電流や短絡が無いことを示している。ヒステリシス特性も無視できる程度の変化であった (図 2.24c)。そして、支持ガラスからの剥離前後の超薄型ナノグレーティング OPV の性能を示す (図 2.24d, 表 2.4)。支持ガラスから剥離することで性能劣化を示すことはなく、機能的剥離層の剥離性がナノグレーティング構造を有しても担保されていることがわかる。これらの結果から、基板のナノ

第2章 超薄型基板上的ナノテクスチャ導入による超薄型有機太陽電池の光学特性制御

グレーティング構造は、OPVの基礎特性に損傷を与えることはなく、むしろ発電効率を高めた。

表 2.3 超薄型 OPV の基礎発電性能

基板構造		PCE %	$J_{sc}$ mA/cm <sup>2</sup>	$V_{oc}$ V	FF %
ナノグレーティング 構造無し	最高 性能	10.3	18.9	0.77	70.2
	平均	9.9±0.3	18.6±0.3	0.77	69.0
ナノグレーティング 構造有り	最高 性能	10.5	19.4	0.78	69.4
	平均	10.1±0.3	19.0±0.4	0.77	68.8

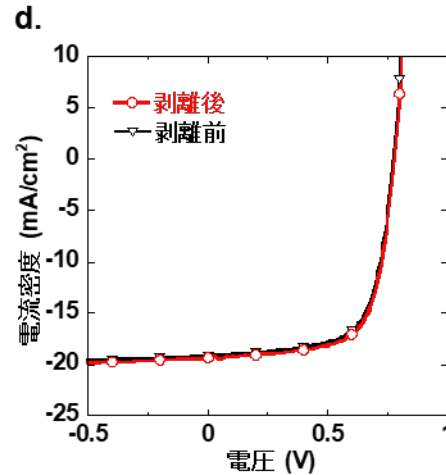
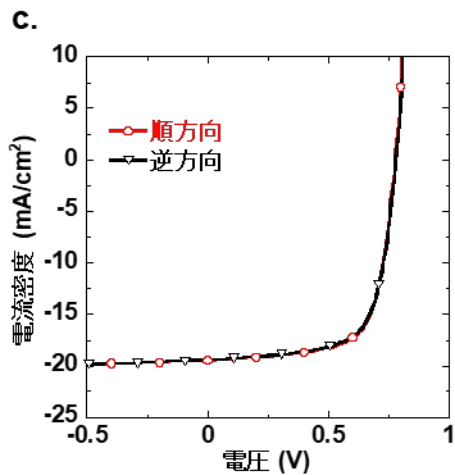
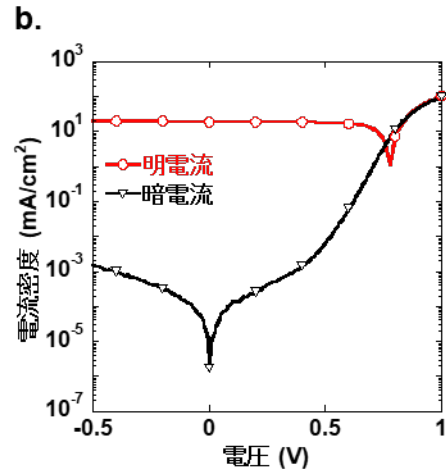
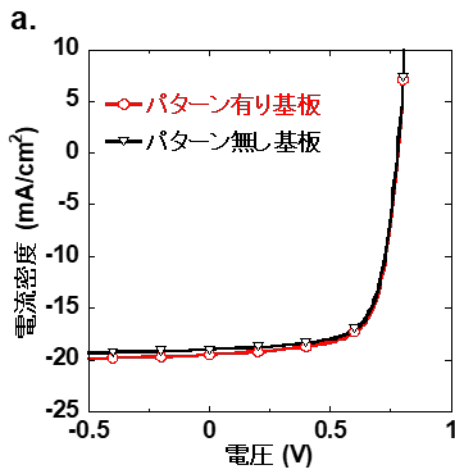




図 2.24 超薄型 OPV の基礎特性。a. 電流密度-電圧特性（剥離後比較）。b. 明電流-暗電流特性。c. ヒステリシス特性。d. 剥離前後の電流密度-電圧特性。

表 2.4 支持ガラスからの剥離前後の超薄型ナノグレーティング OPV 基礎発電性能

	PCE %	$J_{sc}$ mA/cm <sup>2</sup>	$V_{oc}$ V	FF %
剥離前	10.1	19.2	0.77	68.2
剥離後	10.3	19.4	0.78	68.6

また外部量子効率を測定を行いナノグレーティング構造の有無を比較した図を示す（図 2.25）。ナノグレーティング構造が無い従来の超薄型 OPV は、基板表面で生じる光の干渉により、超薄型 OPV 内部に入光する光量が中波長領域（450~650 nm）で変動するため波形が上下に波打っている。一方でナノグレーティング超薄型 OPV は、基板表面での光の干渉が抑制されたことで、中波長領域（450~650 nm）で従来の超薄型 OPV に比べ発電量が増加した。特に 550 nm ではナノグレーティング構造により外部量子効率が 50%から 57%に増加した（図 2.25）。

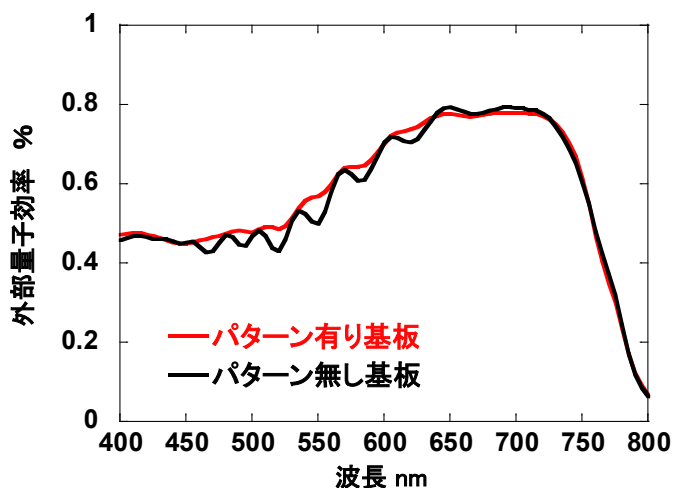


図 2.25 超薄型ナノグレーティング基板の有無による超薄型 OPV の外部量子効率

### 2. 3. 5 ナノグレーティング超薄型有機太陽電池の表面反射率と角度依存特性

ナノグレーティング超薄型 OPV と従来の超薄型 OPV の表面反射率を測定した結果を示す（図 2.26）。点線が測定のオリジナルデータである。主に 400 nm から 600 nm の可視光領域で、基板にナノグレーティング構造を有している方が光の干渉の振幅が小さい。また

## 第2章 超薄型基板上的ナノテクスチャ導入による超薄型有機太陽電池の光学特性制御

光の干渉によりナノグレーティング構造の有無による変化の評価が難しいため、50 nm ほどの移動平均を算出し実線で示している。その結果、主に 400 nm から 600 nm の可視光領域でナノグレーティング構造の有りの超薄型 OPV の方が表面反射を抑制していた。特に入射光の表面反射特に 540 nm では、反射率がナノグレーティング構造により、46.3% から 23.4% に抑制されていた。また超薄型ナノグレーティング OPV の支持ガラス剥離前後の比較結果を示す (図 2.27)。その結果、支持ガラスから剥離しフィルム状態の方がより表面反射を抑制していることを確認した。

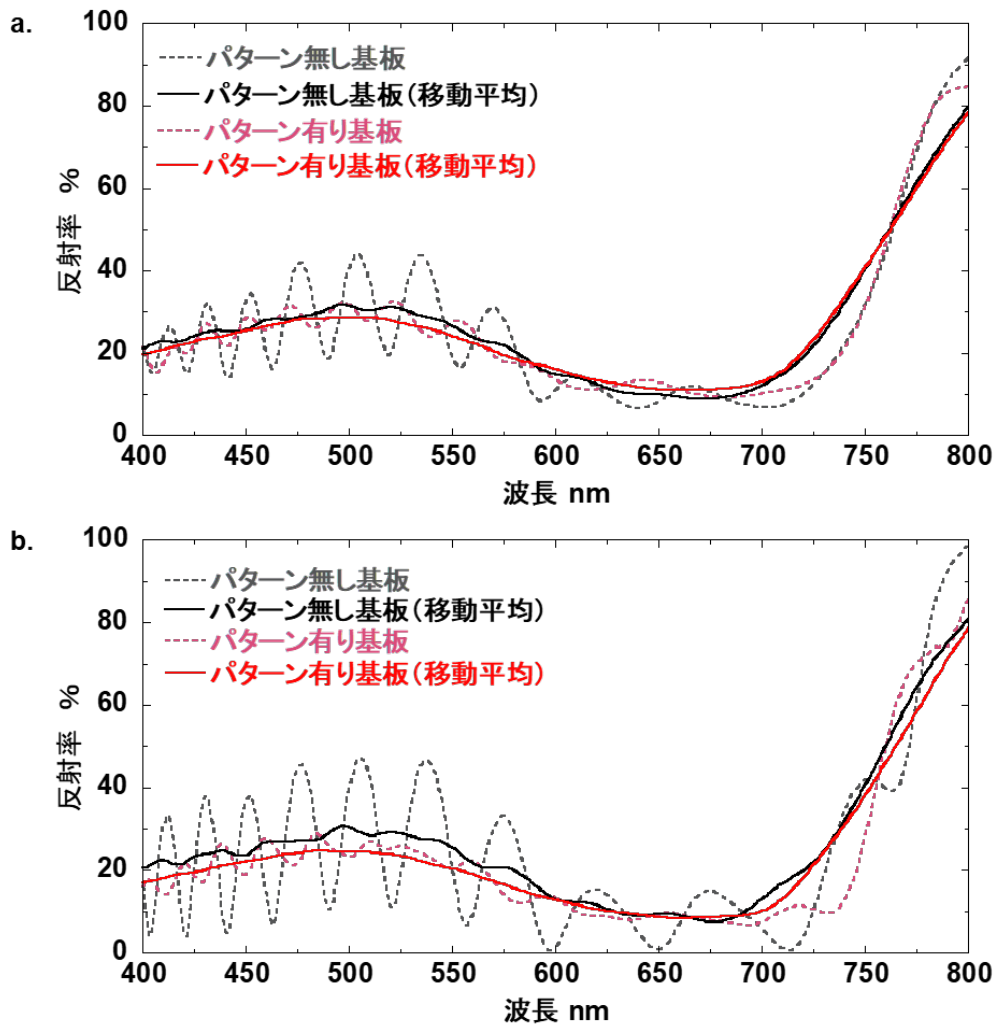


図 2.26 超薄型ナノグレーティング基板の有無による超薄型 OPV の積分球を用いた表面反射率測定。a. 支持ガラス剥離前。b. 支持ガラス剥離後。

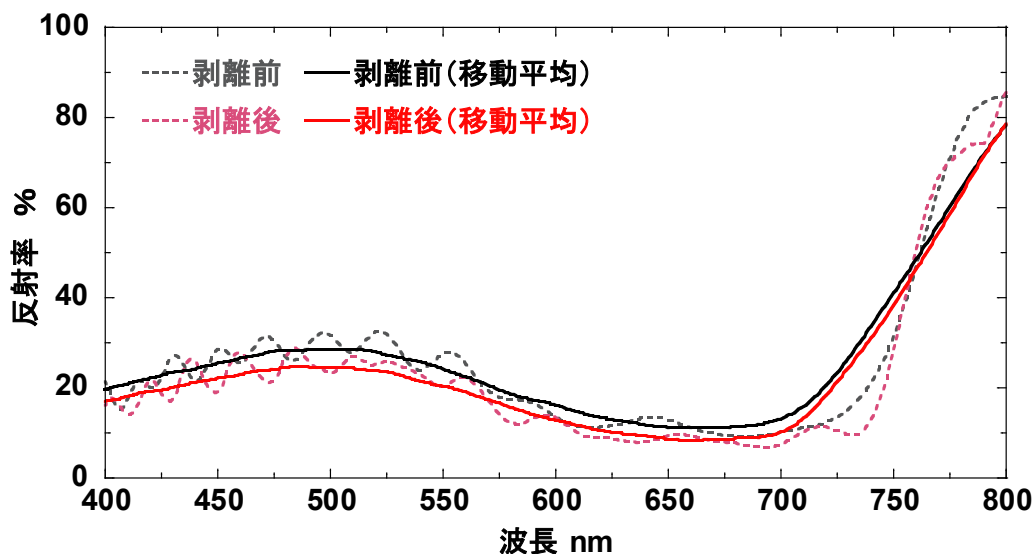


図 2.27 ナノグレーティング超薄型 OPV の剥離前後の表面反射率比較。

また角度依存特性の測定結果を示す (図 2.28)。その結果、入射角度が  $10^\circ$  以上で超薄型ナノグレーティング OPV は、ナノグレーティング構造が無い超薄型 OPV に比べ PCE の減少率が抑制されることがわかった。特に光の入射角度が  $50^\circ$  の際、超薄型ナノグレーティング OPV の PCE は垂直入射時に比べ 71.3% の PCE であったのに対し、ナノグレーティング構造が無い超薄型 OPV の PCE は、65.6% まで低下していた。したがって、超薄型 OPV の角度依存特性を超薄型ナノグレーティング基板によって、5.7% 低減することに成功した。また光の入射角度が大きくなるにつれて、 $V_{oc}$  と FF の変化よりも  $J_{sc}$  の減少が大きく、角度依存特性は  $J_{sc}$  に起因する現象であることを確認した。ナノグレーティング構造により  $J_{sc}$  の減少が抑制されたことで、PCE の角度依存特性も抑制された。

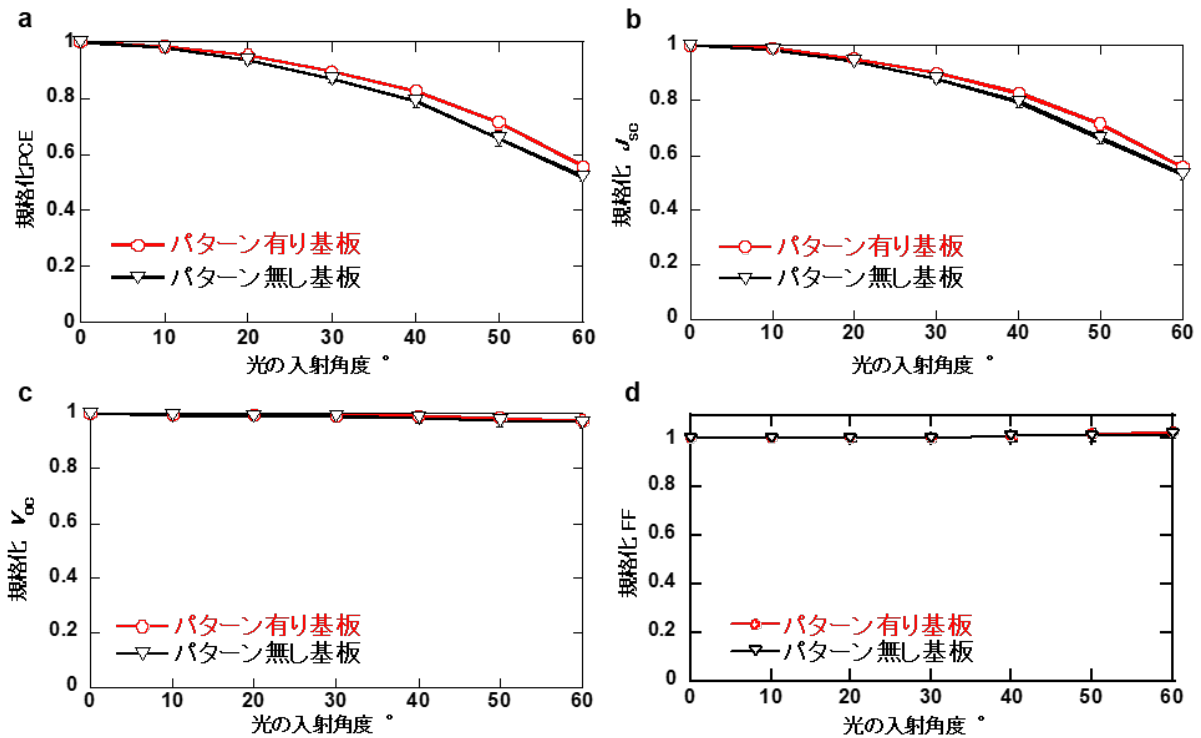


図 2.28 超薄型ナノグレーティング基板の有無による角度依存特性の変化。a. PCE の変化。b.  $J_{sc}$  の変化。c.  $V_{oc}$  の変化。d. FF の変化。

### 2. 3. 6 ナノグレーティング超薄型有機太陽電池の長期安定性

超薄型ナノグレーティング OPV を作製後、暗所保管しつつ計 3 カ月の経過測定をおこなった結果を示す (図 2.29)。作製直後の初期性能に比べ三か月後の性能は、PCE が 80.4%、 $J_{sc}$  が 98.7%、 $V_{oc}$  が 96.6%、FF が 84.3% に低下した。PCE の低下は、FF の低下が最も大きな要因であった。ナノパターンニングを施すことによる特異な性能劣化は確認されず、従来の超薄型 OPV と同等の安定性を示していた。

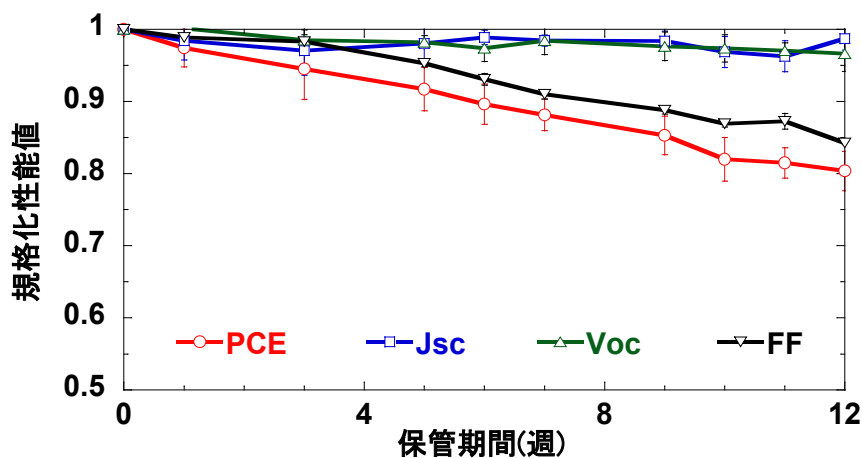


図 2.29 超薄型ナノグレーティング OPV の長期安定性試験結果

### 2. 3. 7 マルチナノグレーティング超薄型有機太陽電池の性能

超薄型基板、電子輸送層、活性層の3層にナノグレーティング構造を作製したマルチナノパターンニング超薄型 OPV の基礎特性を示す (図 2.30)。その結果、 $J_{SC}$  が  $19.6 \text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{OC}$  が  $0.78 \text{ V}$ 、FF が  $71\%$  であり、PCE は  $10.8\%$  であった。また3層ナノパターンニング超薄型 OPV は、暗所では綺麗なダイオード特性を示し (図 2.30b)、漏れ電流や短絡が無いことを示している。ヒステリシス特性も無視できる程度の変化であった (図 2.30c)。また3層のマルチナノパターンニング超薄型 OPV は、2.3.4 項で示した超薄型ナノグレーティング OPV の  $10.5\%$  の PCE よりも大きな発電性能を有していることがわかった。

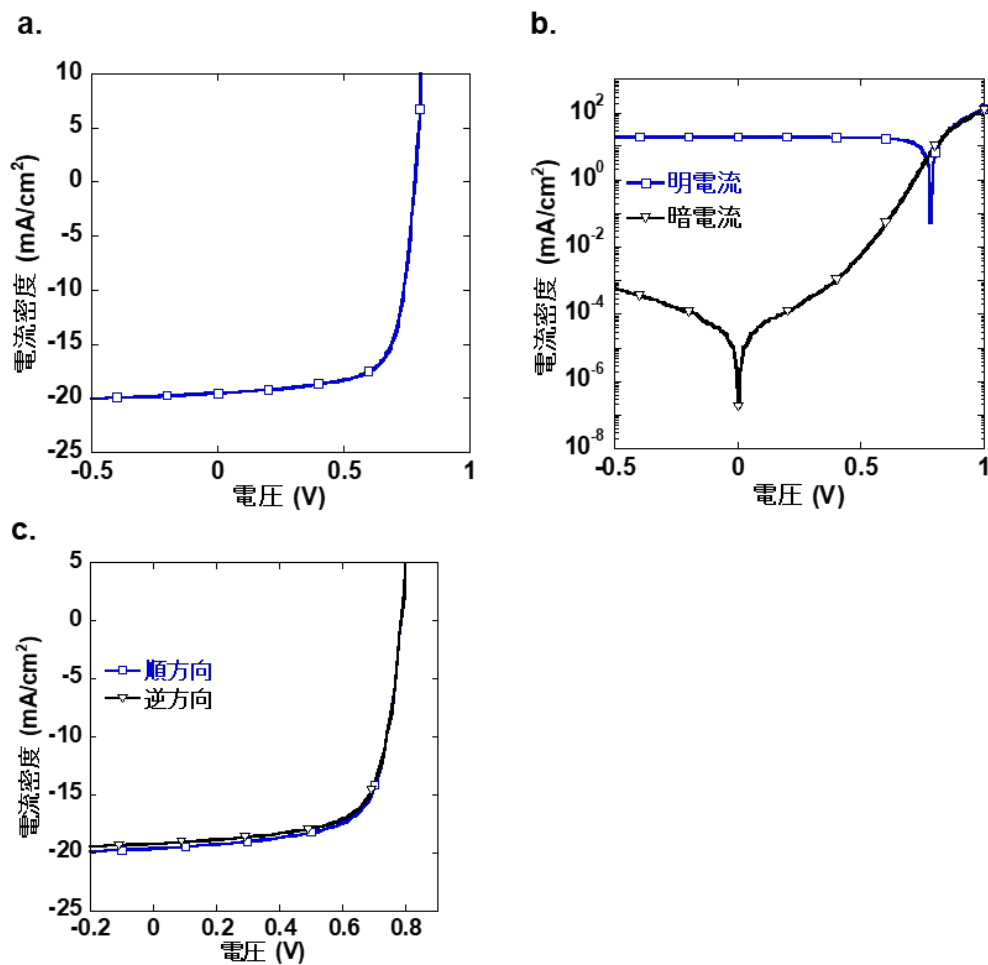


図 2.30 超薄型 OPV の基礎特性。a. 電流密度-電圧特性 (剥離後比較)。b. 明電流-暗電流特性。c. ヒステリシス特性。

### 2. 3. 8 ナノグレーティング超薄型基板と活性層材料の関係

2.3.7 項までの実験使用していた活性層材料の PC<sub>71</sub>BM をノンフラーレン系の IEICO-4F に変更した際に、同様に超薄型ナノグレーティング基板 (DVD パターン) の有無によって発電性能が変化するかおこなった実験の結果を表 2.5 に示す。また電流密度-電圧曲線と明電流-暗電流特性を示す (図 2.31)。その結果、電流密度と曲線因子に 1.5% 程度の差が見られたが結果的に PCE の変化はなく、ノンフラーレン系の PBDTTT-OFT/IEICO-4F の活性層を持つ超薄型 OPV では、超薄型ナノグレーティング基板の発電効率上昇現象は確認されなかった。

表 2.5 ノンフラーレン活性層を用いた超薄型ナノグレーティング OPV 基礎発電性能

基板構造	PCE %	$J_{sc}$ mA/cm <sup>2</sup>	$V_{oc}$ V	FF %
ナノグレーティング構造 無し	12.2±0.3	26.3±0.6	0.69	67.6
ナノグレーティング構造 有り	12.2±0.2	26.7±0.4	0.69	66.6
増減率	0%	-1.5%	0.1%	1.5%

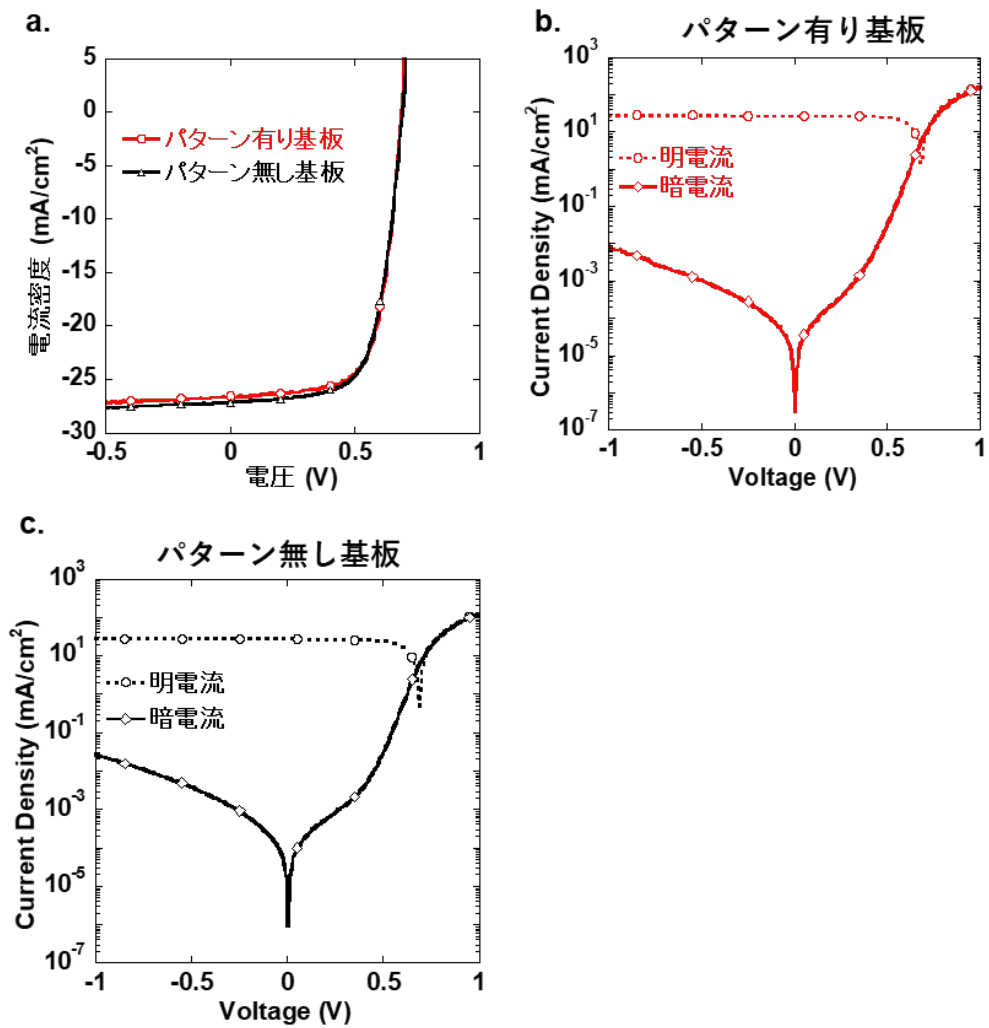


図 2.31 超薄型 OPV の基礎特性。a. 電流密度-電圧特性 (剥離後比較)。b. 超薄型ナノグレーティング OPV の明電流-暗電流特性。c. ナノグレーティング構造無しの超薄型 OPV の明電流-暗電流特性。

## 2.4 考察

### 2.4.1 統計処理を用いたナノグレーティング構造の有意性評価

2.3.5項のように基板にナノグレーティング構造を作製することで発電性能も向上するとわかった。この性能向上の再現性を確かめるために、超薄型ナノグレーティング OPV とパターン無し基板の超薄型 OPV のサンプル数を増やしそれらの性能を統計処理を用いて分析した。分析に用いたサンプルは、パターン無し基板の超薄型 OPV が 20、ナノグレーティング基板の超薄型 OPV が 22、マルチパターンの超薄型 OPV が 23 である。それぞれのデータをスミノフ・グラブス検定を用いて外れ値を求めた。太陽電池は光が無ければ単純なダイオード特性を示すため、作製ミスなく各層を成膜し OPV を作製できていれば -0.1V から 0.1V のグラフの傾きは 0 に近い値を示す。このことを利用し、スミノフ・グラブス検定では、サンプル群の中で -0.1V から 0.1V のグラフの傾きの最大値のサンプルは、外れ値ではないという帰無仮説を立てた。その結果、有意水準 2% で外れ値のサンプルを求めて、サンプル群から除去した。そして、全てのサンプルがミスなく作製されたサンプルとして、 $J_{sc}$  と PCE の上昇に関して有意性を検証した。有意性の検証には、Weich の t 検定と Wilcoxon の順位和検定を利用した。その結果どちらの検定を用いても、ナノグレーティング基板の超薄型 OPV のパターン無し基板の超薄型 OPV に対する  $J_{sc}$  の上昇の有意性は、1% 未満で保証され、PCE は 1% より大きく 5% より小さい範囲で保証された。また 3 層パターンの超薄型 OPV のナノグレーティング基板の超薄型 OPV に対する  $J_{sc}$  の上昇の有意性は、1% より大きく 5% より小さい範囲で保証され、PCE は 1% 未満で保証された。したがって、2.3.4 項で確認した  $J_{sc}$  の上昇と PCE の上昇は、特異的なものではなく恒常的な変化であり、ナノグレーティング構造が性能向上を促進したと考えられる。

また、それぞれの超薄型 OPV の性能のヒストグラムを示す (図 2.32)。PCE の最頻値の変化からもナノグレーティング構造により性能が向上したと考えられる。



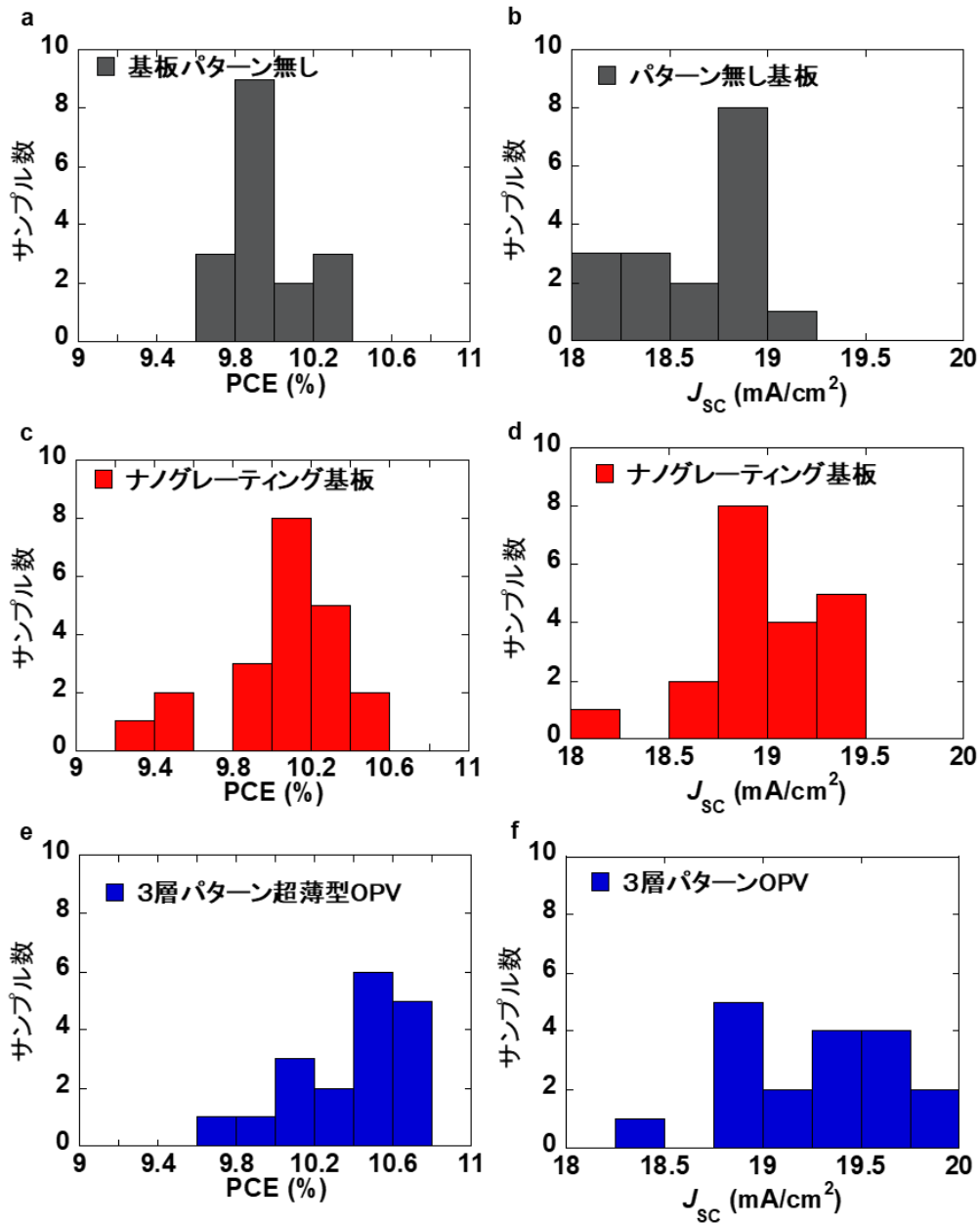


図 2.32 それぞれの超薄型 OPV の性能のヒストグラム

## 2. 4. 2 ナノグレーティング超薄型パリレン基板による発電効率増加のメカニズム

2.3.5 項のナノグレーティング構造による光の干渉現象の抑制と反射率の低減および、2.3.4 項の外部量子効率の増加の結果は、同じ波長領域で生じている。また、EQE から算出したナノグレーティング構造による  $J_{sc}$  の増加は、15.6 mA/cm<sup>2</sup> から 16.0 mA/cm<sup>2</sup> であり、2.6%であった。この値は、電流密度-電圧曲線より算出した 2.2% の増加とほぼ同じ値を示していた。よってこれらの結果から、今回の  $J_{sc}$  と PCE の増加は、ナノグレーティン

グ構造により光の干渉が抑制された結果、平均的に多くの波長領域の光が基板層を透過、活性層に到達したことが原因であると考えられる。

### 2. 4. 3 マルチナノグレーティング構造による発電効率の向上

超薄型基板上だけではなく、有機太陽電池の電子輸送層と活性層に対してもナノグレーティング構造を付与した結果、更なる発電効率の向上を確認した (図 2.32)。この原因として、有機太陽電池の電子輸送層のナノグレーティング構造付与による光の透過率の向上と活性層のナノグレーティング構造の付与に伴う光の散乱がプラズモン効果を引き起こしたことが考えられる。したがって、空気とポリレン基板の界面、有機太陽電池内の各界面の光学特性をナノグレーティング構造によって向上させたため、ナノグレーティング構造無しの超薄型 OPV や基板のみのナノグレーティング超薄型 OPV よりも発電効率が向上したと考えられる。

### 2. 4. 4 活性層材料を変更した際のナノグレーティング構造による性能への影響

活性層の有機半導体材料をフラレン系の PC<sub>71</sub>BM からノンフラレン系の IEICO-4F に変更すると、ナノグレーティング構造の有無で発電性能の明確な差異は確認できなかった。これは、使用する有機半導体材料によって光の吸収波長が異なることに起因すると考えられる。PBDTTT-OFT/PC<sub>71</sub>BM 系と PBDTTT-OFT/IEICO-4F 系の超薄型 OPV の外部量子効率を示す (図 2.33)。本研究で使用した前者は、400-700 nm の波長領域での発電をおこなうのに対し、後者は 500-900 nm の波長領域で発電が可能である。したがって、本研究で用いた 760 nm ピッチのナノグレーティング構造では、近赤外領域の波長を取り扱えなかったと考えられる。しかし本研究で開発したナノパターン手法は、任意のパターンを超薄型ポリレン基板に転写することが可能であるため、光シミュレーションを行い最適なパターン形状を模索することで、異なる活性層材料を使用しても性能を向上させることができると考えられる。

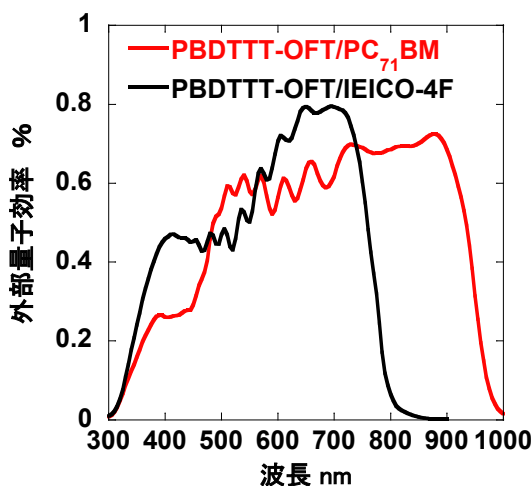


図 2.33 活性層材料に伴う超薄型 OPV の外部量子効率の変化。

## 2.5 本章のまとめ

本章では、薄膜の表面加工問題に対して、プラスチックの射出成型法を参考に  $1\ \mu\text{m}$  厚の超薄型基板の成膜と表面のナノテクスチャの作製を同時に行う一体成型法を開発した。薄膜基板上に作製するナノテクスチャの原型を事前に剥離層に作製し、その上に薄膜基板材料であるパリレンを成膜することで、 $1\ \mu\text{m}$  厚の基板成膜とナノテクスチャ作製を一体的に行い、二次加工不要で薄膜基板上へのナノテクスチャ構造の作製に成功した。ナノテクスチャの原型と剥離性能を両立した機能的剥離層を構築するためには、テフロン製の剥離層の乾燥条件を最適化することが重要であり、 $35^\circ\text{C}$  程度の低温で4日間乾燥させることで、支持ガラス全面に機能的剥離層を作製可能であった。そして  $760\ \text{nm}$  ピッチのライン状のナノグレーティング構造を有した超薄型パリレンを用いて、その上に超薄型 OPV を作製することで、ナノテクスチャによる基板の厚み当たりの PCE の上昇率は、従来研究と比べても 20 倍以上大きく優位である (図 2.34)。これは、ナノグレーティング基板により空気と基板の界面においての光の全反射を防ぎ、活性層に到達する光量を増加させたことで  $J_{\text{sc}}$  が増加し、PCE の増加に繋がったことで達成された。また、入射角度により発電性能が変化する角度依存特性を、ナノグレーティング基板によって最大 5.7% 抑制することに成功した。したがって、ナノグレーティング構造を有した超薄型基板が、超薄型 OPV の光学特性を制御して性能を向上させることに成功した。本手法で開発した基板とナノテクスチャの一体成型による表面加工法の適応範囲は、成膜方法が化学気相蒸着である材料に対して応用可能である。一方でスピコート法やバーコート法で成膜する液体材料の場合は、機能的剥離層の原型パターン形状に依存して薄膜の均一性やナノテクスチャの均一性が低くなることが予測されるため、例えばパターンと液体材料間の微小な空気を脱気するような追加のプロセスが必要であると考えられる。

本章の結果を通し、極めて剛性の低い薄膜に対しても表面加工可能な技術を確立したことで、表面加工によるナノテクスチャが  $100\ \mu\text{m}$  厚の基板と同じようにフレキシブルエレクトロニクスのような数  $\mu\text{m}$  厚の薄膜に対しても性能のさらなる向上や機能拡張を与えることを実証した。次章では実用化に向けた材料力学的課題のもう 1 つである、薄膜化アプローチが引き起こした既存の集積化技術 (はんだ付けや導電性接着剤によるエレクトロニクス同士の接合) が使えず、画期的な新しい集積化技術が求められている課題について研究を展開する。それに当たり、超薄型 OPV の表面加工で培った薄膜形成技術やプラズマ処理の知識を応用する。

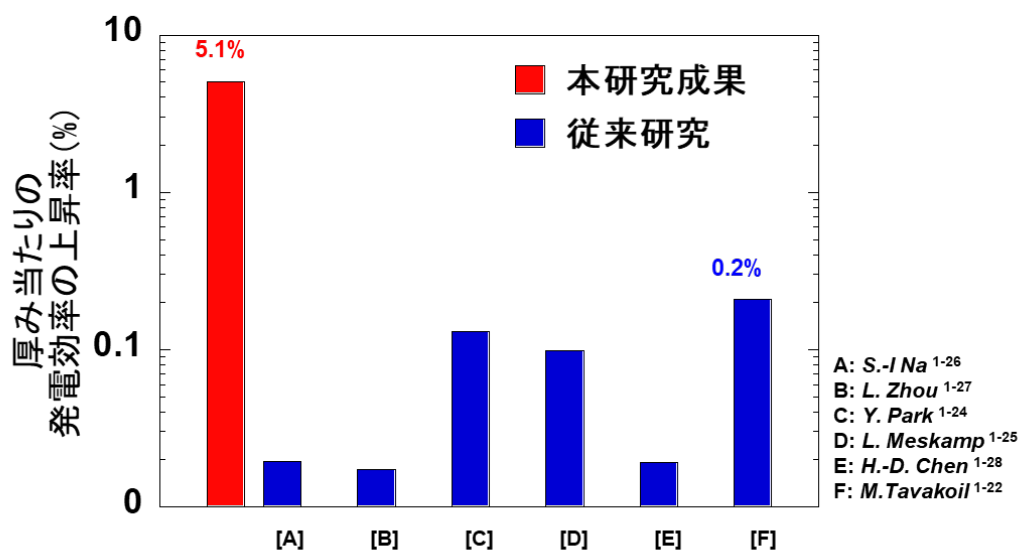


図 2.34 本研究と従来研究のマイクロナノテクスチャ基板による厚み当たりの PCE 上昇率

なお本研究成果は、国際ジャーナル誌 Small Methods に掲載され研究成果のベースデータは、下記ジャーナル論文に示されている。

M. Takakuwa, *et. al.* “Nanograting Structured Ultrathin Substrate for Ultraflexible Organic Photovoltaics” Small Methods, 4, 1900762 (2020)

# 第3章 水蒸気プラズマ処理による界面密着性向上と活性化作用を用いた金の直接接合技術の開発

## 3. 1 目的

本章では、前章で培ったフレキシブルエレクトロニクスの薄膜形成技術や超薄型 OPV の作製プロセスで用いたプラズマ処理に表面改質の知識を応用して、実用化に向けた材料力学的課題のもう1つである、集積化時の曲げ剛性を増加させない柔軟な導電接合技術の開発について研究を進める。

### 3. 1. 1 実用的なフレキシブルエレクトロニクスの集積化アプローチ

フレキシブルエレクトロニクスを構築するためには、センサーやエネルギーハーベスター単体の性能や安定性向上だけでなく、各超薄型エレクトロニクスを接続しシステム化することが必要不可欠である。このシステムを構築するためのアプローチは、二つに分類することができる。一つ目は、1つの同じ薄膜基板上に異なるエレクトロニクスを作製する手法である<sup>\*1-4,1-6</sup> (図 3.1a)。しかしこの手法は、複数の機能層を基板の上から順に積層して作製する超薄型エレクトロニクスにとって、非常に困難である。各エレクトロニクスに使われる有機半導体材料は異なり、その成膜プロセスも異なるため、熱処理や異物混入による性能劣化が懸念される。つまり製造プロセスの都合上、同一基板上に作製できる超薄型エレクトロニクスの組合せに制約がある。また、仮に何か1つのエレクトロニクスの不備で、基板上の全てのエレクトロニクスを作製し直さなければならないため、製造工程における歩留まりが低下する問題が挙げられる。二つ目のアプローチは、各超薄型エレクトロニクスを別々の基板上に作製し、後で配線同士をつなぎ合わせる手法である<sup>\*1-2</sup> (図 3.1b)。このアプローチは、一つ目のアプローチに対して、製造プロセスの都合による組合せの制限が無く、各エレクトロニクスの分担製造が可能であるため、自由度が高く、高い歩留まりで超薄型エレクトロニクスの集積化システムが構築可能である。

そのため、二つ目のアプローチによるシステム化を実現することが実用化に向けて重要である。その際に別々の超薄型基板上に作製された超薄型エレクトロニクス同士や外部配線とエレクトロニクスを、金属並みの導電性と超薄型エレクトロニクスの柔軟性を損なわない十分に低い剛性、さらにエレクトロニクスの性能劣化を防ぐために低温プロセスで接合することが集積化技術として要求される。

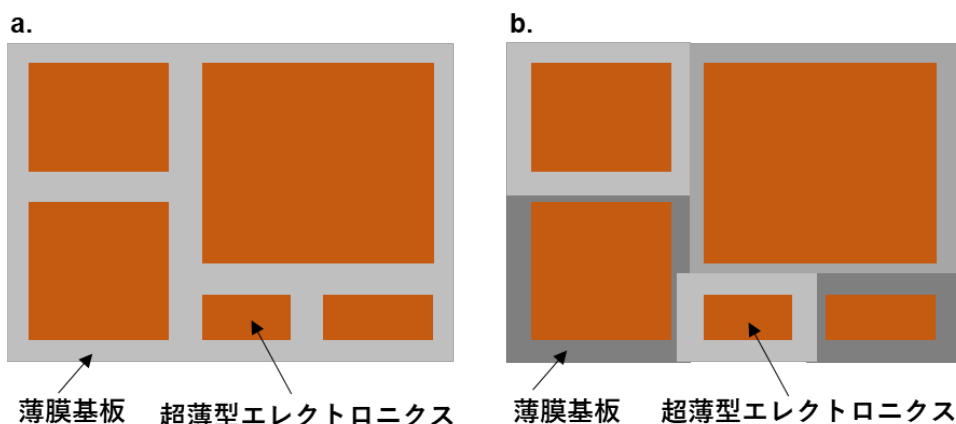


図 3.1 超薄型エレクトロニクスのシステム化アプローチ。a. 同一基板上に複数の超薄型エレクトロニクスを集積化するアプローチ。b. 複数の基板上の超薄型エレクトロニクスを組み合わせ集積化するアプローチ。

### 3. 1. 2 従来のフレキシブルエレクトロニクス同士の接合方法と課題

別々の超薄型基板上に作製したフレキシブルエレクトロニクス同士の集積化や外部配線との接続において、従来研究では導電性接着層を介した接合方法が一般的である<sup>\*1-29</sup>。中でも異方導電性接着剤 (ACF: Anisotropic Conductive Film) は、大気中で 110°C から 180°C 程度の低温で簡単に実装でき、接着・導通・絶縁の機能を果たすことから多くの研究で使用されている (図 3.2) <sup>\*1-30</sup>。絶縁性の紫外線硬化樹脂や熱硬化樹脂中に金属パーティクルを分散させた構造をしており、金属パーティクルの種類や大きさにより高解像度な微細配線にも使用することが可能である。代表的なものは樹脂性の粒子をニッケルや金でコーティングし、さらにその表面を絶縁体で覆った構造をしており、配線時に熱と圧力によって、向かい合う電極同士の間金属パーティクルが挟まり、絶縁膜が壊れることで、電極間の導通が取れる。そして、電極に挟まれなかった金属パーティクルは、絶縁性樹脂内部を移動する。したがって、縦方向のみ電気のパスが形成され、横方向には絶縁性が担保されるため、短絡が生じない特徴がある (図 3.2c)。しかしながら、ACF 等の導電性接着剤を超薄型エレクトロニクスの接合に利用すると、超薄型エレクトロニクスの厚みは 10  $\mu\text{m}$  厚未満であるのに対し、市販の ACF テープ<sup>\*3-1</sup> (3M, Electrically Conductive Adhesive Transfer Tape 9703) は 50  $\mu\text{m}$  厚であることから、接合部分の厚みが増加し曲げ剛性を著しく増加させてしまう。したがって、超薄型エレクトロニクスの柔軟性という利点を活かすことができないという課題がある。そして、金属パーティクルの酸化による接触抵抗増加の問題や湿度による接着層の剥離問題等も大きな課題として残っている<sup>\*3-2</sup>。本項では、接合に主流な ACF について言及したが、他にも銀ペーストや液体金属を導電性接着層として利用した集積化構築に関する

る研究が報告されているが、いずれも接着層の厚みの分だけ接合部が分厚くなり、ACF と同様の問題が生じている。

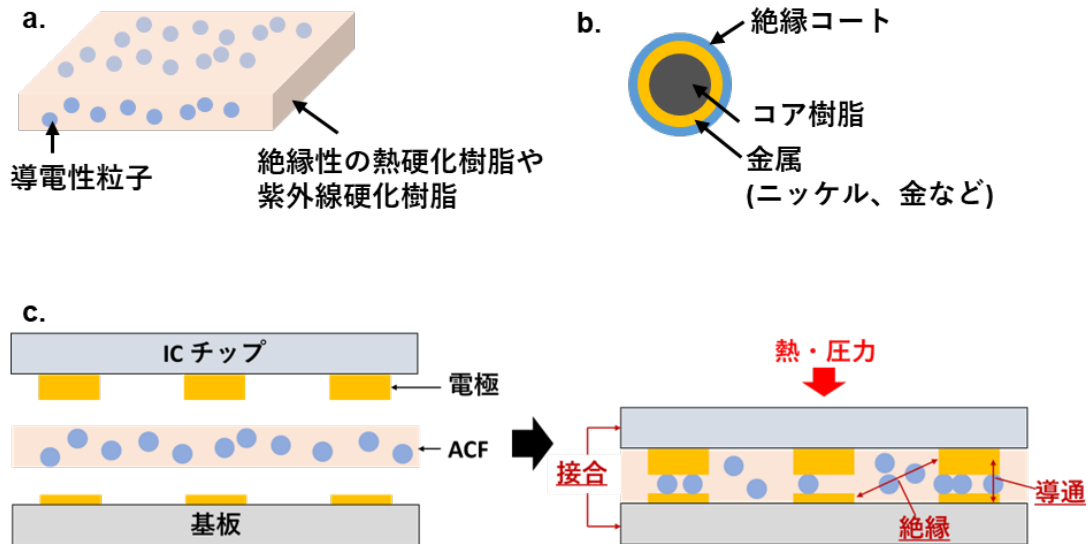


図 3.2 ACF テープの構造と導電メカニズム。a. ACF の外観構造。b. 導電性粒子の構造。c. ACF の使用方法。電極間に ACF 層を導入することで ACF の導電性粒子が電極に挟み込まれると導通が発現するため、縦方向のみ導通する。

一方で、接着層を用いらずに金属同士を直接接合する技術も研究が行われている。表面活性化接合 (SAB : Surface Activated Bonding) は、MEMS 作製のためのシリコンウェーハ上のチップ素子の実装技術として開発された技術である<sup>\*3-3,3-4</sup> (図 3.3)。高真空中で化学反応性の低いアルゴンガスプラズマ処理や中性子ビームを接合面の金属に照射し、表面の酸化膜や有機物層を除去し金属原子を露出させる。露出した金属原子は高い表面エネルギーを有しており、エネルギーを低くする方向に反応するため、その金属原子が露出した接合面同士を物理的に接触させるだけで、原子拡散が生じ常温で金属結合による接合が達成される。同種の金属だけでなく、異種金属同士もこの SAB によって常温接合が可能である。

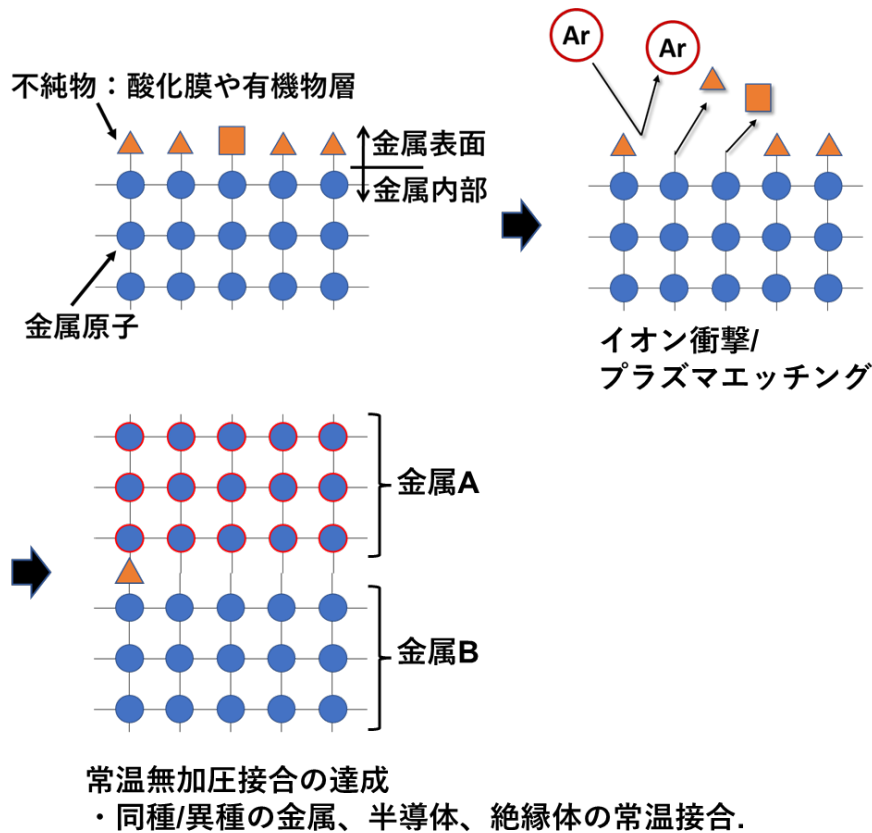


図 3.3 SAB の接合原理

またこの SAB と似た手法で原子拡散接合(ADB: Atomic Diffusion Bonding)という金属の直接接合手法も報告されている<sup>\*3-5,3-6</sup> (図 3.4)。SAB 同様、シリコンウェーハ上の金属同士の直接接合を目的とした手法であり、高真空中で新たにシリコンウェーハ上にスパッタリング法を用いて金属薄膜を作製する。高真空中であるため、酸化膜等の不純物が金属表面を覆うことはなく、成膜後高い表面エネルギー状態が維持される。そして高真空中で、金属同士を接触させることで、原子拡散による金属の常温直接接合が生じる。また反応性が低い金属をスパッタ後に大気中に取り出し、大気中で金属同士を接合させ接合を確認した報告もある<sup>\*3-7,3-8</sup>。

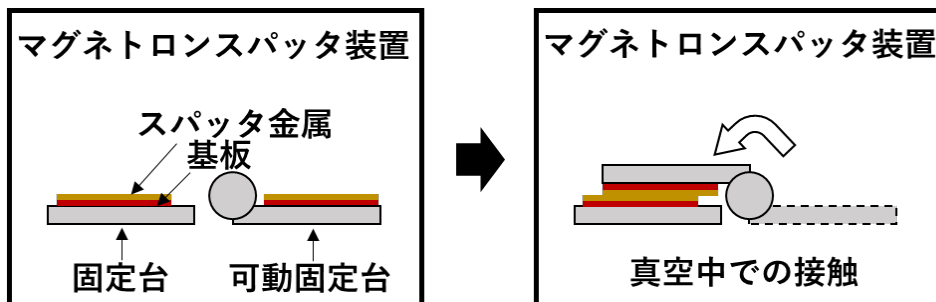


図 3.4 ADB の接合原理



しかしながらこれらの直接接合手法は、接合面の不純物を除去し、接合面同士を数オングストローム未満に近づける必要がある。よってシリコンウェーハ上の金属のような二乗平方根粗さ RMS が 1 nm 未満の非常に平坦な接合面同士の接合に限られていた<sup>\*3-3.3-9</sup>。一方で超薄型エレクトロニクスに使用されるパリレン基板上の電極表面の表面粗さは 5 nm 以上であるため、接合界面で空隙が生じやすく従来の直接接合手法を利用して配線することは非常に困難であった。

また、金属以外の材料の接合方法として、水蒸気をガス源とする水蒸気プラズマ処理による直接接合が挙げられる。水蒸気プラズマ処理では、プラズマ処理中に水由来の酸素、水素、OH ラジカルが生成される。特にプラズマ条件を検討することで OH ラジカル主体のプラズマ処理を施せるため、銀やアルミニウムなどの反応性の高い材料でも酸化を防ぎつつ表面改質が可能という特徴を有する新たなプラズマ処理方法である。先行研究では、過剰なプラズマ処理により処理面に-COOH や-OH の官能基が付着することを利用し、ガラスとシクロオレフィンポリマーを水素結合で直接接合した報告がある。しかし SAB に関する研究では、一般的に官能基の再付着が金属結合を阻害することが懸念されているため、水蒸気プラズマ処理の金属接合への応用に関する報告はこれまでなかった。

#### 3. 1. 3 本研究の研究目的とアプローチ

本研究の目的は、実用化に向けたフレキシブルエレクトロニクスの集積化システム構築のため、従来の接着層による集積化手法を抜本的に見直し、SAB 手法をベースに界面工学やプラズマ処理工学の知識を応用しながら素子同士を大気中で直接接合する新たな直接導電接合技術の開発を試みた。その直接導電接合技術が、フレキシブルエレクトロニクスの集積化のための接合/配線技術として、妥当であるか評価をおこなう。

この目的を達成するためには、フレキシブルエレクトロニクスの電極表面の表面粗さは、RMS 7nm 程度であり、従来の SAB の接合許容表面粗さは 1nm 未満であるため、許容表面粗さを増加させる必要がある。そこで、不活性ガス以外のプラズマ処理による表面処理が有効ではないかと考えた。従来の SAB では一般的に不活性ガス以外のプラズマ処理では、ガスに含まれる反応基が処理面に再付着し金属結合を阻害することが懸念され、そのようなプラズマ処理は敬遠されていたが、SAB の接合メカニズムである原子拡散を促進するためには、界面の密着性向上が重要であり、この密着性向上には化学結合が寄与すると考えた。そこで本研究で着目したのが、水蒸気プラズマ処理である。酸素プラズマ処理は、単純に金属を酸化させるため SAB には適さないという報告がある一方で、水蒸気プラズマ処理に含まれる OH ラジカルは還元作用をもたらすため、酸化によるデメリットは無視することが可能である。また水蒸気プラズマ処理による化学結合でガラスとポリマーが強固に接合するため、界面密着性向上も狙えると考えた。したがって、プラズマ条件を最適化した水蒸気プラズマ処理による接合界面の特異的な表面処理をおこなうことで、ガスに含まれる水酸基による界面密着性の向上と表面活性化による直接接合を試みた。

### 3. 2 実験方法

本節では、実験で使用したサンプルの作製方法と各評価方法について言及する。

#### 3. 2. 1 接合用超薄型試験片と比較用試験片の作製

フレキシブルエレクトロニクスの集積化に向けた接合技術の開発のために、フレキシブルエレクトロニクスの薄膜基板として利用されるパリレン高分子ポリマー上に金配線を形成する(図 3.5)。薄膜パリレン基板は、剥離剤としてフッ素ポリマーを塗布したガラス板を用意し、その上に2 $\mu\text{m}$ 厚で成膜をおこなう。成膜にはパリレンコーター(PDS2010、kisco)を用いて、粉末状のパリレン(dix-SR、第三化成)を化学気相蒸着法で膜厚を均一に蒸着する。そして真空蒸着機(Pascal、Pascal)を用いて、薄膜パリレン基板上にクロム層、金層をそれぞれ重ねて蒸着する。最後にガラス板から薄膜パリレン基板を剥離することで超薄型エレクトロニクスに使用される薄膜金配線を作製する。パリレン基板と金配線間のクロム層は、パリレンと金の密着性を向上させる目的がある<sup>\*3-10</sup>。また、配線のデザインには、125 $\mu\text{m}$ 厚のポリイミドフィルムとレーザーマーカ(T-Centric, KEYENCE)を使用した。レーザーマーカでポリイミドフィルムから配線デザインを切り抜きマスクを作成し、クロム/金の蒸着時にマスク蒸着することで任意の配線デザインを薄膜パリレン基板上に作製する(図 3.6)。下記に詳細な作製方法を示す(図 3.7)。また作製のために使用した装置を示す(図 3.8)。

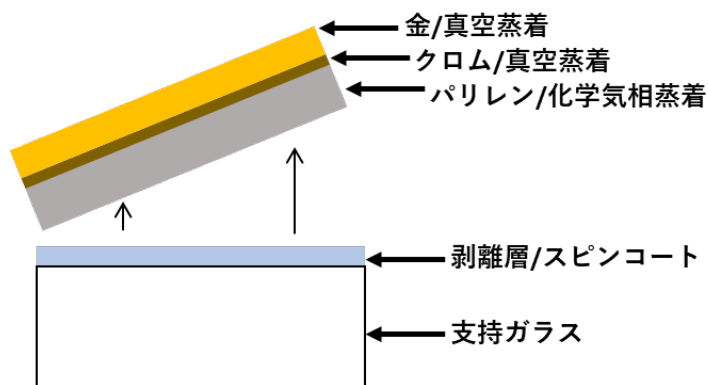


図 3.5 薄膜金配線の断面構造

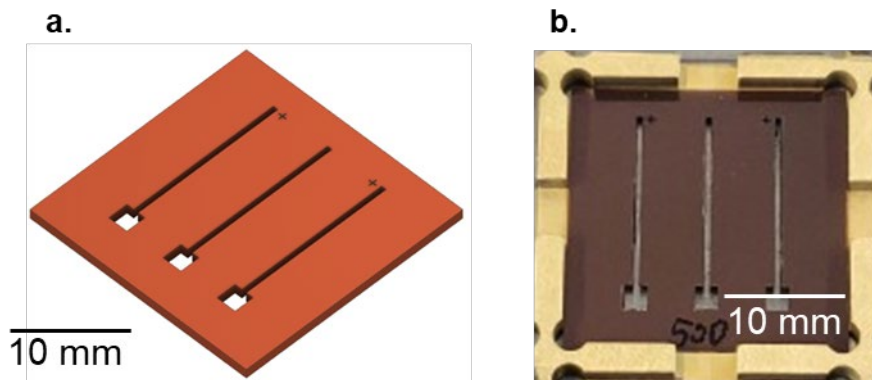


図 3.6 a. CAD デザイン図。b.作製したマスク。

(1) 作製手順

1. フッ素ポリマーである Novec1700 (3M)(溶質)と絶縁性溶媒である Novec7100 (3M)を体積比 1:5 で混合し、薄膜パリレン基板の剥離剤を作製する。
2. 大気中で支持ガラス板上に剥離剤をスピコーター(MS-B100、MIKASA)で成膜する。  
(図 3.7a)  
: 200  $\mu$ L, slope 2s  $\rightarrow$  1000rpm, 60s  $\rightarrow$  slope 2s
3. 大気中で 5 分間、自然乾燥させる。
4. 支持ガラスをパリレンコーターにセットし、パリレンを支持ガラス上に化学気相蒸着する。(図 3.7b)
5. 真空蒸着機用のサンプルホルダーに任意の配線デザインを有したマスクを固定する。  
(図 3.7c)
6. マスクの上に薄膜パリレン基板が接するように、支持ガラスごと固定する。
7. 真空蒸着機にサンプルホルダーをセットし、 $1.0 \times 10^{-3}$  Pa 程度まで真空引きをおこなう。
8. クロム層の蒸着をおこなう。膜厚は実験により異なるため適宜後述する。
9. 金層の蒸着をおこなう。膜厚は実験により異なるため適宜後述する。(図 3.7d)
10. 真空蒸着後 15 分程度放置し自然冷却後、サンプルホルダーを真空蒸着機から回収し、薄膜金配線サンプルを回収する。(図 3.7e)
11. 支持ガラスから剥離することで、薄膜金配線を作製する。(図 3.7f)

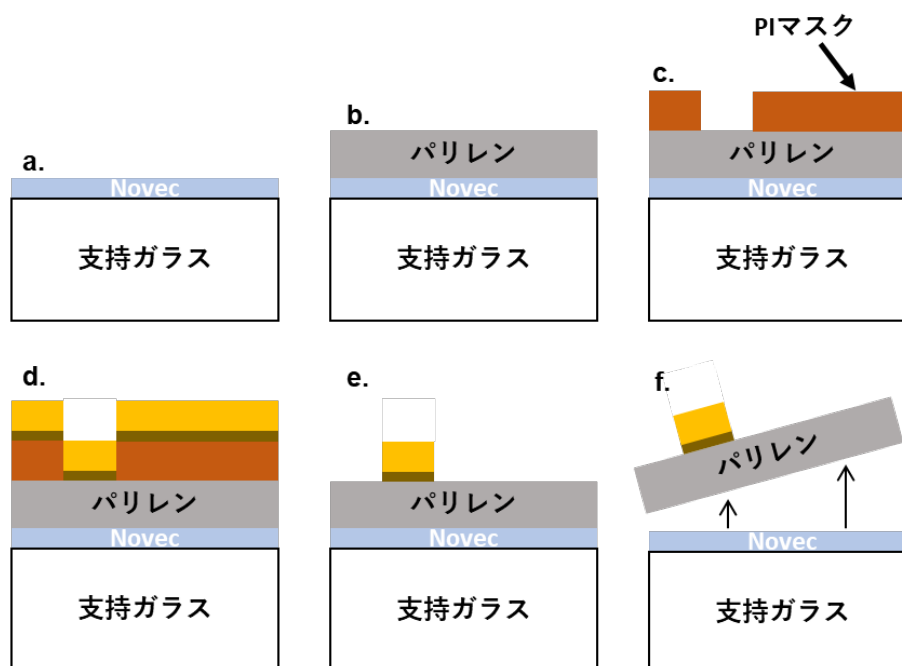


図 3.7 薄膜金配線の作製手順



図 3.8 薄膜金配線作製に利用した真空蒸着装置

接合試験時の比較サンプルとして、金の表面平坦性の高い薄膜金配線を作製する。金の表面平坦性を高めるには金の蒸着面の平坦性を向上させる必要があるため、薄膜パリレン上にエポキシ樹脂ベースのネガ型フォトレジストである SU8 3006 を成膜する。このエポキシ層をパリレン上に作製した後に金配線を接合用試験片と同様に成膜することで、表面平坦性の高い比較用薄膜金配線の作製をおこなう（図 3.9）。下記に詳細な作製方法を示す。

(1) 作製手順

0. 3.2.1 項 作製手順 4 まで同様に薄膜パリレン基板を作製する。
1. エポキシ(SU-8 3006, MICRO CHEM)と溶媒(SU-8 developer, MICRO CHEM)を 1:1 の重量比で混合し、攪拌する。
  2. 大気中で薄膜パリレン基板の上にエポキシ溶液をスピコートし成膜する。  
: 200  $\mu$ L, slope 5s  $\rightarrow$  5000rpm, 60s  $\rightarrow$  slope 5s
  3. 大気中、ホットプレート上で焼成する。  
: 95°C, 3 min
  4. 紫外線を露光し、エポキシ層を硬化させる。  
: 波長 365 nm, 3 min
  5. 大気中、ホットプレート上で焼成する。  
: 65°C, 1 min  $\rightarrow$  95°C, 3 min
  6. 3.2.1 項 作製手順 5 以降に準じて、クロム層・金層を蒸着する。
  7. 支持ガラスから剥離することで、薄膜金配線を作製する。

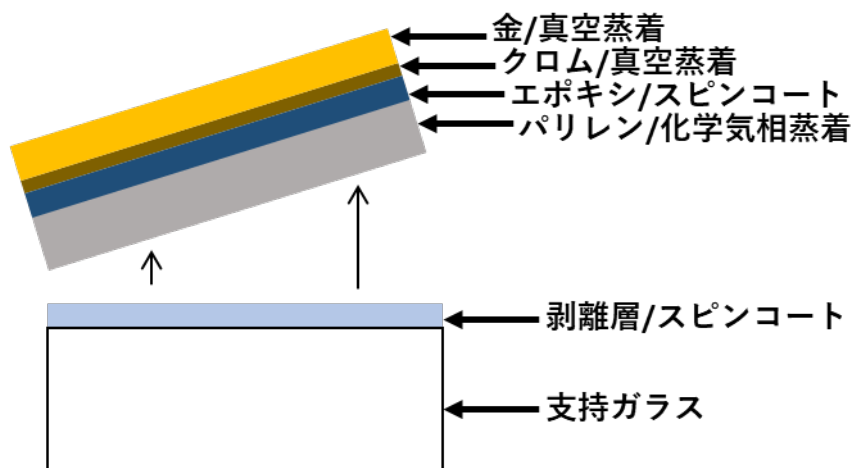


図 3.9 比較用薄膜金配線の断面構造

### 3. 2. 2 薄膜金配線の表面状態の測定

原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)(SPM-9700HT、島津製作所)を使用して、薄膜パリレン基板上の金の表面状態を測定する(図3.10)。測定サンプルは、支持ガラスから剥離していない薄膜金配線サンプルを使用する。支持ガラスから剥離しなかった理由は、薄膜状態であると皺ができやすく表面粗さの測定誤差の要因となるためである。



図 3.10 原子間力顕微鏡の外観図

### 3. 2. 3 プラズマ出力による水蒸気プラズマ状態の評価

水蒸気プラズマ装置(AQ-500、サムコ)(図3.11)は、水蒸気がガス源であり $H_2O$ が高電圧によって電離し、ヒドロキシルラジカル(OH)、酸素原子、水素原子が発生する。プラズマ処理中はこれらのラジカルと原子が基材に衝突する。そして、これらの存在比は、プラズマの出力によって変化するため、プラズマ出力の特性を把握するためにプラズマプロセスモニタを利用して、10W、50W、100W、300Wの時のプラズマ状態を観察する。そして金配線の接合のためのプラズマ条件の策定をおこなう。下記に詳細な実験手順を示す。

#### (1) プラズマ状態の確認実験手順

1. プラズマプロセスモニタをアクアプラズマ装置に接続する。
2. アクアプラズマ装置内にサンプルは入れずにプラズマを照射する。  
：流量12sccmは固定し、出力は10W, 50W, 100W, 300Wをそれぞれ設定する。
3. プラズマ照射後30秒程度待ち、プラズマ状態が安定したところで測定をおこなう。
4. プラズマ条件を変更し、2.と3.を繰り返しおこなう。



図 3.11 アクアプラズマ装置とプラズマプロセスモニタ

### 3. 2. 4 プラズマ条件と接合面平坦性が接合結果に与える影響

水蒸気プラズマ処理と従来のアルゴンプラズマ処理(PC-300、サムコ) (図 3.12) による SAB を利用してそれぞれ 3.2.1 項で作製した薄膜金配線サンプルの直接接合を試みる。接合に利用したプラズマ条件は、SAB の先行研究に使用されていた条件<sup>\*3-8</sup>と 3.2.3 項を参考に表 3.1 の条件を利用する。また同様のプラズマ処理条件で、3.2.1 項で作製した平坦性の高い比較用薄膜金配線の直接接合もおこなう。そして、接合処理後に接合断面を観察し、接合領域と空隙領域の割合を比較することで、プラズマガスの種類と処理条件、接合面の平坦性の最適値の評価をおこなう。

表 3.1 プラズマ処理条件

条件	プラズマガス源	ガス流量 mL/min	処理時間 s	プラズマ出力 W
1	水蒸気	12	40	10
2	水蒸気	12	40	50
3	水蒸気	12	40	100
4	アルゴン	12	40	50
5	アルゴン	10	60	200



図 3.12 アルゴンプラズマ装置

下記に詳細な薄膜金配線の接合手順を示す。(図 3.13)

(1) 接合手順

1. 3.2.1項で作製した支持ガラス板上の薄膜金配線サンプルの三辺をナイフで切断する。
2. ピンセットを用いて、支持ガラス板から剥離する。(図 3.13a)
3. 各アクアプラズマ装置、アルゴンプラズマ装置の処理台に剥離した薄膜金配線を静置し、別の板ガラスを用いて一边を固定する。
4. RIE モードでプラズマ処理が行われるように、装置内に処理台を設置する。
5. 各種プラズマ条件を設定して、薄膜金配線表面に対してプラズマ処理をおこなう。(図 3.13b)
6. プラズマ処理後に大気中に取り出し、できるだけ早く金の処理面同士を接触させる。(図 3.13c)
7. 12 時間から 24 時間程度大気中で、常温常圧状態で放置する。

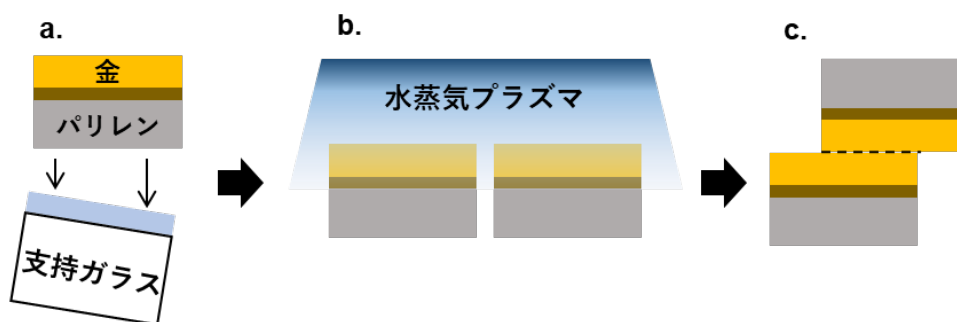


図 3.13 プラズマ処理を用いた薄膜金配線の接合方法。a.支持ガラスからの薄膜サンプルの剥離。b.プラズマ照射による表面改質。c.プラズマ処理面同士の接触。



### 3. 2. 5 エネルギー分散型 X 線分光法による接合断面の元素分析

エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS: Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)を用いて、水蒸気プラズマによる直接接合をおこなった金の断面における元素分析をおこなう。走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope)の走査透過型電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscope)モードを使用して接合サンプルの透過像を取得し、さらに EDS を利用して、接合界面と金内部の元素分析をおこなう。その結果の元素量の差を比較することで、水蒸気プラズマ処理が金表面に与える化学的な影響を分析する。測定サンプルの構造は、3.2.5 項と同様であり、50W、12sccm、40s、RIE モードの水蒸気プラズマ処理条件で接合したサンプルを使用する。

### 3. 2. 6 X 線光電子分光法による水蒸気プラズマ処理前後の表面分析

X 線光電子分光法 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) (KRATOS ULTRA2、島津製作所)を用いて、水蒸気プラズマ処理前後の表面の元素分析をおこなう。測定サンプルの構造は、3.2.1 項と同様であり、50W、12sccm、40s、RIE モードの水蒸気プラズマ処理条件で表面処理をおこなった金サンプルと金蒸着後未処理の金サンプルを用意し、表面観察をおこなう。

### 3. 2. 7 水蒸気プラズマ処理後の接合許容放置時間の評価

水蒸気プラズマを金配線に照射後どの程度の時間放置しても接合作用が残るか、プラズマ処理後の許容放置時間の評価をおこなう。また、プラズマ処理後の金配線の保管状況を3種類に分けて評価をおこなう (図 3.14)。一つ目が、水蒸気プラズマ照射後一度も大気暴露を行わずに水蒸気プラズマ装置内で真空保管(10 Pa 未満)する。二つ目が、水蒸気プラズマ照射後大気中に取り出し、大気暴露をさせた状態で保管する。三つ目が、水蒸気プラズマ照射後大気中に取り出し、食品用の簡易的な真空パック装置 (FCB-200、富士インパルス)で真空パック(1000 Pa 程度)し放置する。一つ目と三つ目の大きな違いは、金配線を一度も大気暴露させたかどうかである。一定時間各種条件下で放置後に金配線同士を接触させ、12 時間以上大気中で放置する。その後、各接合サンプルが接合しているか否か確認をおこなうために 180 度剥離試験 (EZ-LX、島津製作所)をおこなう。下記に詳細な実験手順を示す。

#### ◀実験手順

1. 3.2.1 項に準じて、蒸着用マスク (図 3.15) を使用して薄膜金サンプルを作製する。
2. 3.2.5 項に準じて、水蒸気プラズマをサンプルに照射する。
- 3-1. プラズマ装置内保管: プラズマ照射後にサンプルをチャンバー内に放置した状態で真空引きを行い、所定の時間この状態でサンプルを放置する。

- 3-2. 大気中保管：プラズマ照射後にプラズマ装置からサンプルを大気中に取り出し、その大気暴露状態で所定の時間放置する。
- 3-3. 真空パック保管：プラズマ照射後にプラズマ装置からサンプルを大気中に取り出し、急いで真空パック装置でサンプルを真空パックし、大気中に真空パック状態で所定の時間放置する。
4. それぞれの条件で保管後、大気中で水蒸気プラズマ処理を施した金の表面同士を接触させ、12時間以上大気中で放置し接合処理を完了させる。
5. ポリマーが重なっている部分をナイフで切断し、接合試験用の試験片を作製する。
6. 試験片と固定ジグを取り付ける (図 3.16)。
7. 引っ張り試験機を用いて、180度剥離試験(10 mm/min)を行い、接合の有無と試験片の破壊モードを評価する。

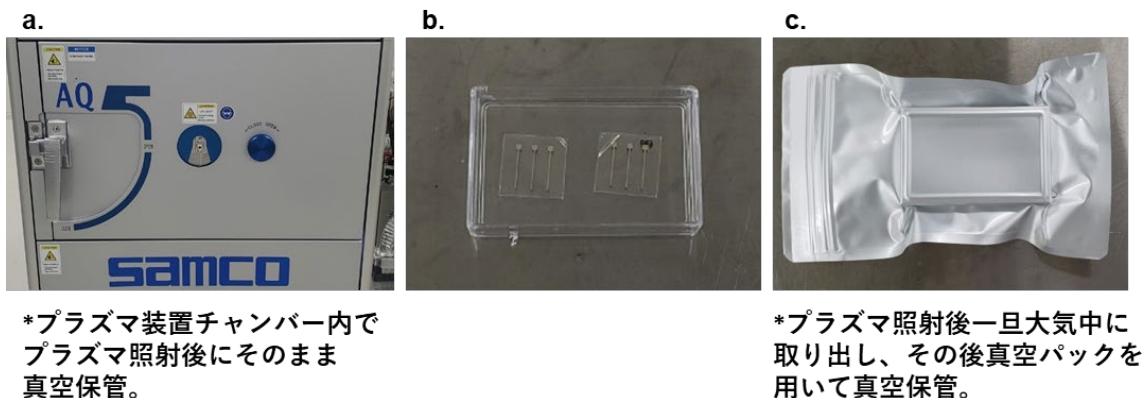


図 3.14 a.水蒸気プラズマ装置内真空保管。b.大気中保管。c.真空パック保管

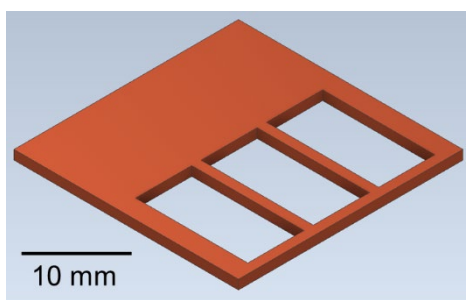


図 3.15 接合可能な許容放置時間用の金配線の蒸着用マスク

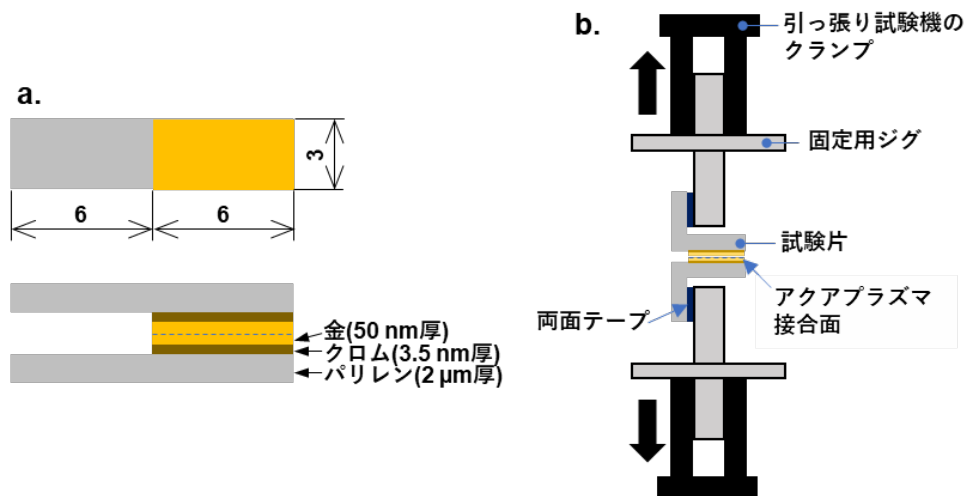


図 3.16 剥離試験のサンプリング。a.薄膜接合サンプル。b.引っ張り試験機への固定方法。

### 3. 2. 8 直接接合による接触抵抗の評価

水蒸気プラズマを用いた金配線の直接接合手法による配線間の接触抵抗の評価をおこなう。二種類のサンプルを用意する (図 3.17)。一つ目は直接接合手法を用いて接合したサンプルである。二つ目は、一つ目の接合サンプルと配線幅、厚み、構造を同じにして、板ガラス上に配線デザインを蒸着したサンプルである。つまり、二つのサンプルの相違は接合界面の有無である。このサンプルの電気抵抗を測定し、比較することで直接接合手法による接触抵抗の影響を評価する。各 5 サンプルずつ作製し、箱ひげ図を用いて比較する。

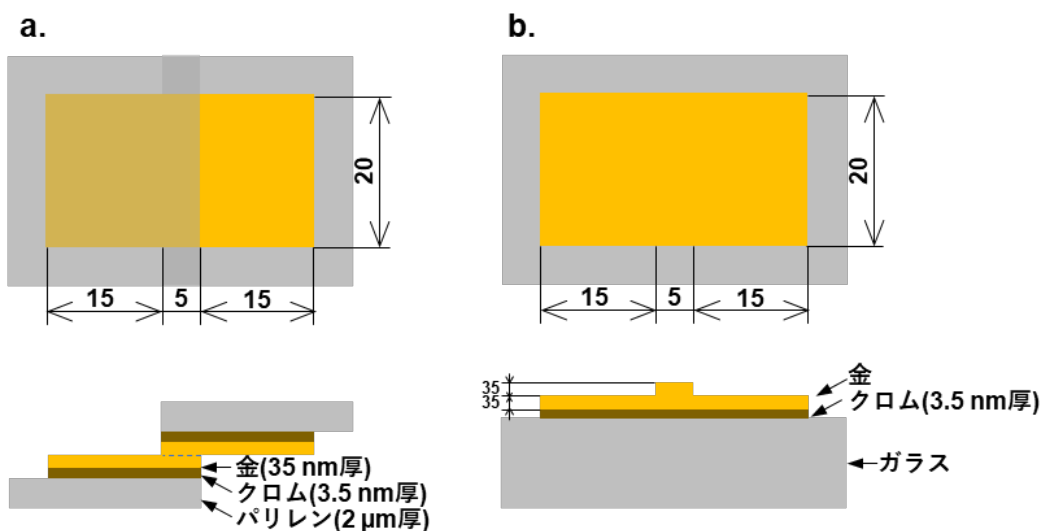


図 3.17 接触抵抗の評価に用いたサンプルの概略図。a.直接接合サンプル。b.比較用サンプル。

### 3. 2. 9 薄膜金配線とチップLEDの接合

汎用性を評価するために薄膜金配線同士や超薄型エレクトロニクス等の柔軟な配線同士だけではなく、薄膜金配線と市販のLEDチップとの接合を試みる。LEDチップの端子に対して、クロム層 3.5 nm、金層 30 nm を順に真空蒸着する。薄膜金配線は、接合しやすくするために 3.2.2 項で示したエポキシ平滑化層を有した薄膜基板の上にマスク (図 3.18a) を利用してクロム層 3.5 nm、金層 30 nm を順に真空蒸着する。そして、薄膜金配線とLEDチップを 3.2.5 項の接合手順に準じて直接接合する (図 3.18b, c)。

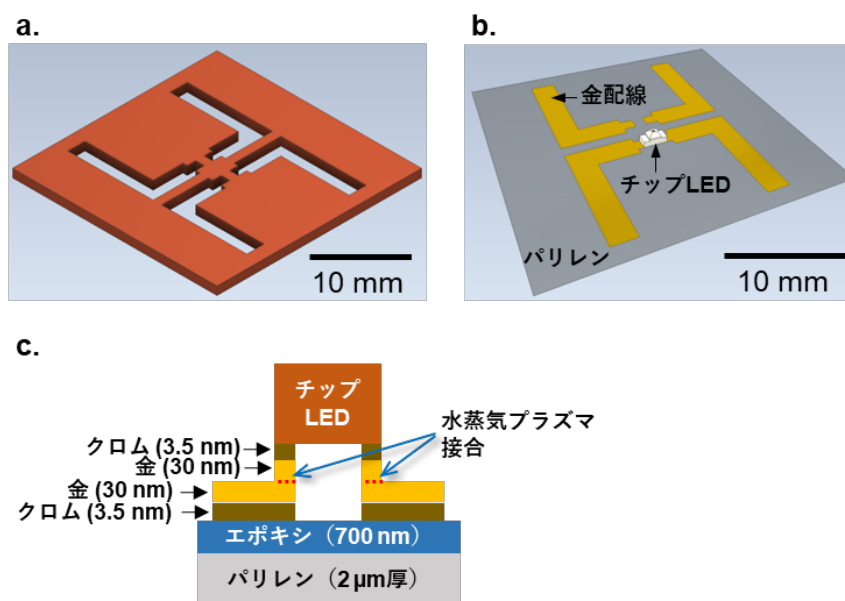


図 3.18 a.薄膜配線用マスク。b.集積化後の CAD イメージ。c.集積化後の断面構造図。

### 3. 2. 10 加熱処理による金属結合の促進

水蒸気プラズマ処理により大気中常温状態での金の接合を確認したが、加熱処理を施すと一般的に熱エネルギーにより原子レベルの運動が活発化することから、直接接合が促進されると考えられる。そこで大気中で薄膜金配線同士を直接接合後、100°Cで3時間加熱処理を加え、加熱の前後で金の接合状態がどのように変化するかそれぞれ STEM による断面観察をおこなう。

### 3. 3 実験結果

本項では、水蒸気プラズマ処理による金表面の変化と直接接合が生じる処理条件について言及し、従来手法との比較と応用について述べる。

#### 3. 3. 1 金薄膜サンプルの表面状態の測定

薄膜パリレン基板の上に金配線を蒸着し作製した3.2.1項のサンプルと薄膜パリレン基板と金配線の上にエポキシ層を導入した3.2.2項の比較用サンプルの表面を観察した結果、表面粗さに差が生じることを確認した。AFMで観察した金表面の高さ像を示す(図3.19)。また表3.2に得られた各種表面情報に関するパラメータをまとめた。これらの結果から、薄膜パリレン基板上に作製した金配線は、薄膜エポキシ基板上に作製した金配線よりも約3倍表面が粗いことがわかった。また、いずれの基板上的金配線でもRMS 1.0 nm以上の表面粗さを有しているため、従来のアルゴンプラズマによるSABでは接合することが非常に困難であることが確認された。

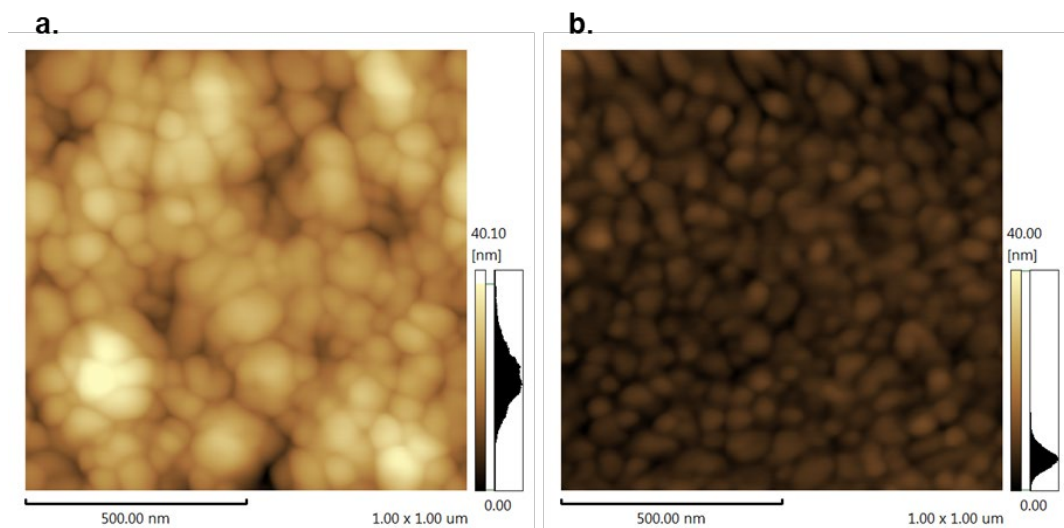


図 3.19 金配線表面の AFM 画像。a.薄膜パリレン基板上的金配線。b.薄膜エポキシ基板上的金配線

表 3.2 金表面の表面情報

	薄膜パリレン基板上の 金配線	薄膜エポキシ基板上の 金配線
算術平均粗さ (Ra) nm	4.39	1.46
二乗平均平方根粗さ (Rms) nm	5.60	1.84
最大高さ (Rz) nm	42.82	14.12

### 3. 3. 2 プラズマ出力による水蒸気プラズマ状態の評価

プラズマプロセスモニタを利用して、水蒸気プラズマ処理中の出力変化に伴うプラズマの状態変化を示す (図 3.20)。また各ピークと対応する元素、及び各出力における検出強度を表 3.3 に示す。接合に起因すると考えられる OH 基は、309.2 nm のピークである。プラズマの出力を上げると共に検出強度も増加する傾向が見られた。しかしながら、プラズマ出力を増加させると OH 基以外の酸素や水素といった水蒸気ガス由来の別の元素のピークが増加し、その影響が高まることがわかった。便宜上、OH 基の検出強度を 1 として酸素、水素、カルボニル基の割合を表 3.4 に示す。すると、10W の場合に比べ 300W の場合は、水素が 12.2 倍、酸素が 13.0 倍、カルボニル基が 1.2 倍多くプラズマに含まれることがわかった。したがって、本実験で大きなピークが観測された OH 基、酸素、水素、カルボニル基をプラズマに含まれるすべての物質と仮定すると、プラズマ処理に含まれる OH 基の割合は、10W で 77.9%、50W で 65.1%、100W で 58.0%、300W で 43.5% であり、プラズマ出力を増加させるとプラズマ内に含まれる OH 基が減少することを確認した。

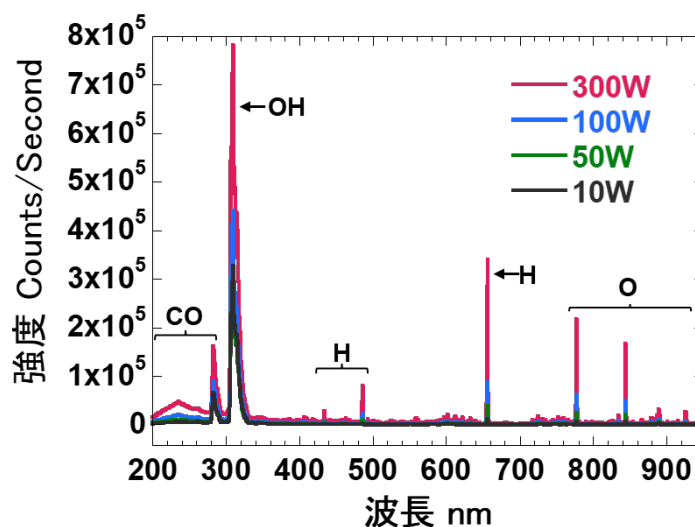


図 3.20 水蒸気プラズマ処理中のプラズマ状態分析

表 3.3 検出ピークと各プラズマ出力によるピーク強度

ピーク元素	ピーク波長 nm	ピーク強度			
		10W	50W	100W	300W
OH	309.2	$3.3 \times 10^5$	$3.0 \times 10^5$	$4.4 \times 10^5$	$7.8 \times 10^5$
H	434.1	$1.3 \times 10^3$	$3.8 \times 10^3$	$8.2 \times 10^3$	$2.8 \times 10^4$
	486.0	$2.8 \times 10^3$	$1.0 \times 10^4$	$2.3 \times 10^4$	$8.0 \times 10^4$
	656.4	$1.1 \times 10^4$	$3.9 \times 10^4$	$8.7 \times 10^4$	$3.4 \times 10^4$
O	776.8	$5.6 \times 10^3$	$2.4 \times 10^4$	$6.1 \times 10^4$	$2.2 \times 10^5$
	844.3	$5.5 \times 10^3$	$2.1 \times 10^4$	$4.9 \times 10^4$	$1.7 \times 10^5$
	925.8	$3.1 \times 10^2$	$2.7 \times 10^3$	$2.4 \times 10^4$	$2.6 \times 10^4$
CO	235.4	$5.8 \times 10^3$	$1.0 \times 10^4$	$1.9 \times 10^4$	$4.7 \times 10^4$
	282.6	$6.6 \times 10^4$	$6.0 \times 10^4$	$8.9 \times 10^4$	$1.6 \times 10^5$

表 3.4 各プラズマ出力によるピーク強度の割合

ピーク元素	ピーク波長 nm	ピーク強度割合 %			
		10W	50W	100W	300W
OH	309.2	100.0	100.0	100.0	100.0
H	434.1	0.4	1.3	1.8	3.5
	486.0	0.9	3.5	5.1	10.2
	656.4	3.4	13.0	20.0	43.4
O	776.8	1.7	8.0	13.8	27.7
	844.3	1.7	6.9	11.2	21.3
	925.8	0.1	0.9	0.5	3.4
CO	235.4	1.8	3.4	4.5	6.0
	282.6	20.2	20.0	20.2	20.5

### 3. 3. 3 プラズマ条件と接合面平坦性が接合結果に与える影響

表 3.1 のプラズマ条件で 3.2.5 項で示した接合手順に準じて作製した直接接合サンプルの接合結果を表 3.5 に示す。この結果はピンセットを用いた剥離試験結果に基づくものである。剥離時に密着しているが、金界面で剥離できたサンプルは剥離とし、剥離時にパリレン基板が先に破れたサンプルを接合とした。また剥離途中で一部接合していたサンプルは一部接合とした。

水蒸気プラズマを用いた 1~3 の条件のうち 2 のプラズマ出力が 50 W の場合、直接接合を確認した。比較的粗い薄膜パリレン基板上の金配線もエポキシ層を導入し平坦性を向上させた金配線のどちらも接合を確認した。一方で、アルゴンプラズマを使った従来の SAB としてシリコンウェーハ上の金接合達成している先行研究の処理条件である 5 の条件は、薄膜パリレン基板上の金配線の接合を達成できなかった。したがって、水蒸気プラズマ接合は、従来の SAB に比べて接合許容表面粗さが大きいことがわかる。一方、ガス源をアルゴンに変更し、処理条件を 2 の条件と同じにした条件 4 のサンプルはどちらの金配線も接合することができなかった。

表 3.5 各条件における金薄膜の直接接合結果

プラズマ条件	パリレン上の金薄膜 (RMS : 5.60 nm)	エポキシ上の金薄膜 (RMS : 1.84 nm)
1	一部接合	接合
2	接合	接合
3	一部接合	接合
4	剥離	接合
5	剥離	接合

### 3. 3. 4 接合領域の広範囲 SEM イメージと空隙率の評価

SEM を用いて、3.2.1 項のパリレン上の薄膜金配線と 3.2.2 項のエポキシ上の薄膜金配線をそれぞれ、水蒸気プラズマ処理とアルゴンプラズマ処理によって接合し、それらの接合界面の断面観察をおこなった結果を示す (図 3.21)。その結果、パリレン上の粗い表面を持つ金薄膜の直接接合は、水蒸気プラズマ処理のみ達成した。水蒸気プラズマ処理をおこなったサンプルは、接合界面が消失して上下別々であった金配線同士が一体化していた (図 3.21a)。一方アルゴンプラズマ処理による従来の SAB で接合を試みたサンプルは、界面が明確に残り上下の金が剥離していた (図 3.21b)。次に接合界面の一部で空隙が確認されたため、各接合条件で空隙がどの程度界面に存在しているか界面方向の各空隙の長さ  $L$  を計測し、界面 10  $\mu\text{m}$  当たりの空隙長さの総計と界面が消失している接合長さの総計の割合を求めた。その結果、水蒸気プラズマ接合では、界面の 10  $\mu\text{m}$  当たり 17.9%空隙が生じていたのに対し、アルゴンプラズマ接合では 100.0%空隙が生じていた (表 3.6)。またエポキシ上の表面平坦性の高い薄膜金配線の接合では、水蒸気プラズマ、アルゴンプラズマ共に界面が消失し、直接接合を確認した (図 3.21c, d)。しかし、同様に空隙率を求めると水蒸気プラズマ接合では、界面の 10  $\mu\text{m}$  当たり 0.0%空隙が生じていたのに対し、アルゴンプラズマ接合では 9.3%空隙が生じていた。したがって、SAB のアルゴンプラズマ処理よりも水蒸気プラズマ処理を用いることで空隙率の小さい信頼性の高い直接接合を達成した。



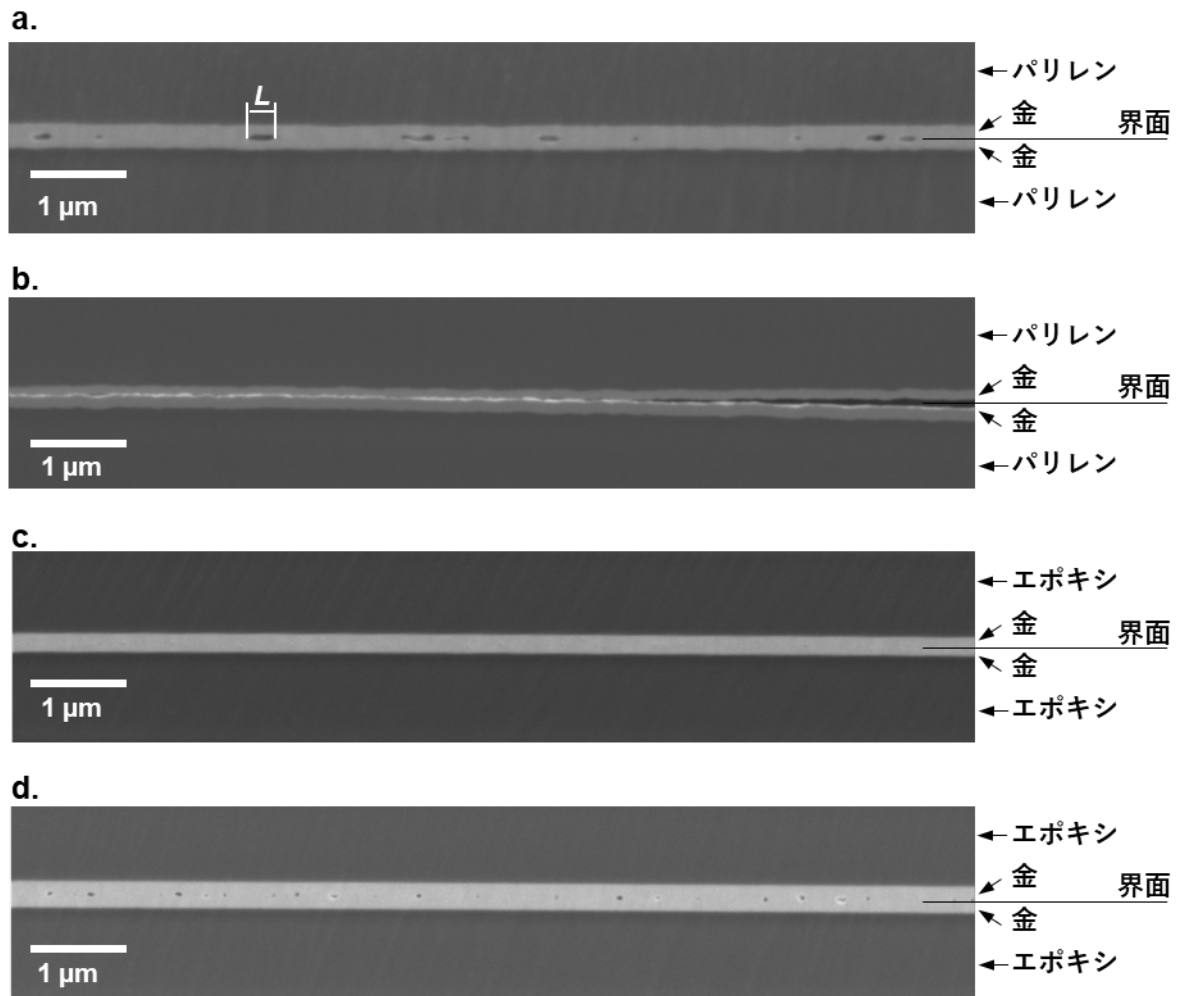


図 3.21 薄膜金配線の接合界面における断面 SEM 像 (基板材料/プラズマ処理)。a. パリレン/水蒸気プラズマ処理。 b. パリレン/アルゴンプラズマ処理。 c. エポキシ/水蒸気プラズマ。 d. エポキシ/アルゴンプラズマ。\*3-11

表 3.6 接合界面における 10 μm 当たりの空隙率と接合率\*3-11

プラズマ種類	パリレン上の薄膜金配線 (粗い表面、RMS : 5.60 nm)		エポキシ上の薄膜金配線 (平坦表面、RMS : 1.84 nm)	
	空隙率 %	接合率 %	空隙率 %	接合率 %
水蒸気プラズマ	17.9	82.1	0.0	100.0
アルゴンプラズマ	100.0	0.0	9.3	90.7

### 3. 3. 5 エネルギー分散型 X 線分光法による接合断面の元素分析

EDS 分析による接合界面の評価をおこなうために、薄膜パリレン基板上的金配線同士の接合サンプルの接合界面における高解像度 STEM 断面像を取得した (図 3.22)。その結果、接合界面には二種類のコントラスト領域が存在した。一つ目は、上下の金のコントラストと界面のコントラストの変化が緩やかで、上下の金の界面が消失している領域である。二つ目は、上下の金のコントラストと界面のコントラスト変化が激しく異なり、白いコントラストを有する領域である。これらの二つの接合界面と上下それぞれの金内部の EDS 分析を行い各領域の金と酸素の含有量を示す (表 3.7)。

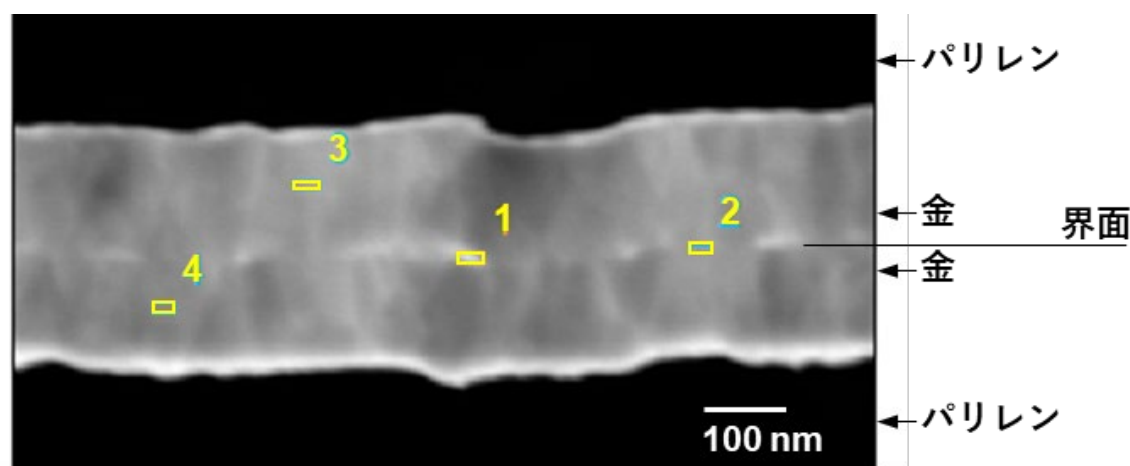


図 3.22 接合界面の高解像度 STEM 像<sup>\*3-11</sup>

表 3.7 各領域における EDS 分析結果<sup>\*3-11</sup>

分析箇所	酸素 (Atom%)	金 (Atom%)
接合界面 (ハイコントラスト領域、No.1)	8.5	10.7
接合界面 (ローコントラスト領域、No.2)	7.5	11.2
金薄膜内部 (No.3)	7.7	9.2
金薄膜内部 (No.4)	7.8	10.8

その結果、金の界面が消失しコントラスト変化が小さかった領域は、上下の金内部と同等の酸素含有量を示したのに対し、コントラスト変化が大きい領域では、金内部よりも酸素含

有量が多かった。したがって、界面のコントラストが異なる領域でそれぞれ異なる酸素量を有していた。

#### 3. 3. 6 X線光電子分光法による水蒸気プラズマ処理前後の表面分析

XPS を用いて、水蒸気プラズマの処理サンプルと未処理サンプルの表面元素の状態を確認した。まず金表面の元素分析をおこなうと、水蒸気プラズマ処理後に炭素割合が 0.3%減少し、金と酸素の割合がそれぞれ 0.1%、0.3%増加することを確認した (表 3.8)。次にワイドスペクトル測定 (図 3.23a) では、水蒸気プラズマ処理の有無で新たなピークの析出や大きな結合エネルギーの増減は確認できなかった。次に今回の水蒸気プラズマ処理で関係の深い金、炭素、酸素についてナロースキャン測定をおこない、内殻スペクトルである金の 4f 軌道 (図 3.23b) と炭素の 1s 軌道 (図 3.23c) の結合状態を確認した。その結果、水蒸気プラズマ処理前後で結合エネルギーのピーク位置にそれぞれ変化はなく結合状態に変化はなかった。また構成元素が同じでも物質の性質によりピーク形状が変化する価電子帯スペクトルも水蒸気プラズマ処理前後で変化なかった (図 3.23d)。一方で、酸素の 1s 軌道は水蒸気プラズマ処理の前後でピーク位置に大きな差が見られた (図 3.23e)。水蒸気プラズマ処理前は 530.7 eV のピークを示していたのに対し、水蒸気プラズマ処理後には 531.9 eV を示し、水蒸気プラズマ処理によって高エネルギー側に結合エネルギーがシフトした。さらに、未処理の酸素の 1s の結果を基準にして、カーブフィッティングをおこない水蒸気プラズマ処理前後の酸素の 1s の結合状態を分析した結果を示す (図 3.23e)。すると水蒸気プラズマ処理後の金表面に純粋な酸素が 23.7%、OH 基が 76.3%存在することを確認した (表 3.9)。一方で同様に図 3.23c の結果に対してカーブフィッティングを行い炭素の 1s の結合状態をより詳しく確認をおこなったが、水蒸気プラズマ処理前後でその結合状態に変化は確認できなかったため、水蒸気プラズマ処理は炭素の結合の変化へ寄与しないことがわかった。また金の表面の測定で炭素や炭素の化合物が検出された原因は、試料固定用のカーボンテープと薄膜金の支持膜として使用したパリレン膜に炭素が含まれていることに起因していると考えられる。(図 3.23f、表 3.9)。

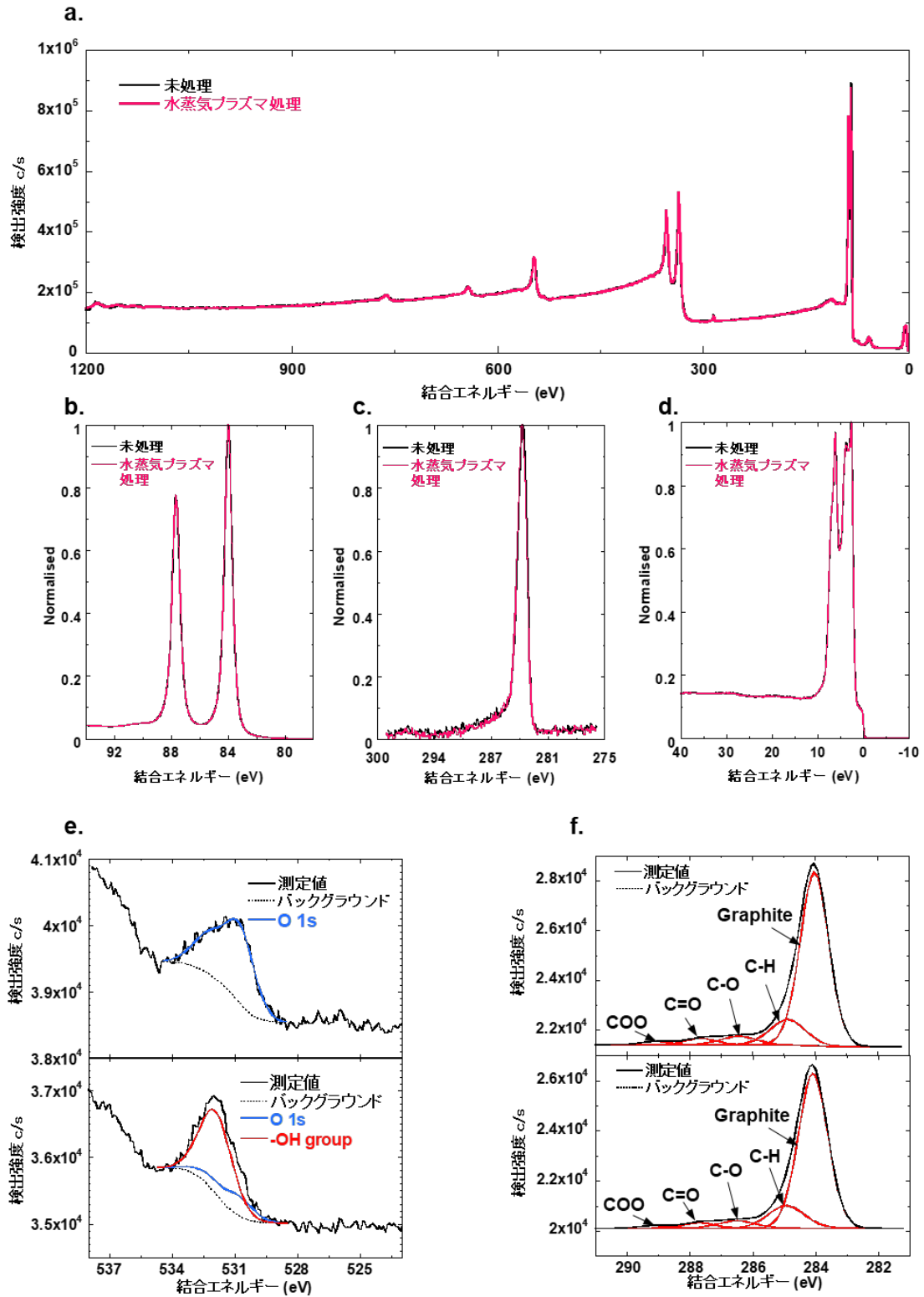


図 3.23 XPS による金表面の元素分析結果。a.広域測定。b. Au 4f。c. C 1s。d. 価電子帯。e. O 1s のカーブフィッティング結果。上：未処理。下：水蒸気プラズマ処理。f. C 1s のカーブフィッティング結果。上：未処理。下：水蒸気プラズマ処理。<sup>\*3-11</sup>

表 3.8 XPS による金表面の元素分析<sup>\*3-11</sup>

	原子割合 %		
	Au 4f	C 1s	O 1s
未処理	76.1	21.7	2.1
水蒸気プラズマ処理	76.2	21.4	2.4

表 3.9 カーブフィッティングによる元素の結合状態<sup>\*3-11</sup>

元素	結合状態	未処理		水蒸気プラズマ処理	
		BE (eV)	割合 %	BE (eV)	割合 %
O 1s	-OH	-	-	531.9	76.3
	O 1s	530.7	100.0	530.7	23.7
C 1s	Graphite	284.0	76.2	284.0	76.2
	C-H	284.9	14.1	284.9	14.1
	C-O	286.4	4.9	286.4	4.9
	C=O	287.6	3.2	287.6	3.2
	COO	289.1	1.6	289.1	1.6

### 3. 3. 7 水蒸気プラズマ処理後の接合許容放置時間の評価

水蒸気プラズマ処理後に一定時間、真空保管、大気中、真空パック保管した後に接合したサンプルの接合強度を比較するためにおこなった 180 度剥離試験では、三種類の破壊モードが観察された (図 3.24)。一つ目の破壊モードは、金属接合が発現しなかったため生じる界面破壊。二つ目の破壊モードは、接合強度が薄膜パリレン基板を上回り適切に接合が生じている材料破壊。三つ目の破壊モードは、接合している領域と接合していない領域が混在していた際に生じる界面破壊/凝集破壊混在である。剥離試験における最大剥離強度とプラズマ処理後の放置時間の関係を示す (図 3.25)。一度も大気暴露をせずに水蒸気プラズマ装置内に真空保管したサンプルは、100 時間の放置後も接合不良が発生せずに薄膜金配線同士の直接接合が生じた。大気中に放置したサンプルは、1 時間未満で直接接合が発現しなくなることを確認した。一方、水蒸気プラズマ処理後に一度大気暴露をしてもすぐにサンプルを真空パックすることで、5 時間以内の放置時間であれば直接接合が発現することを確認した。また水蒸気プラズマ処理後 40 時間で、界面破壊/凝集破壊混在の破壊モードをいくつかのサンプルで確認した。

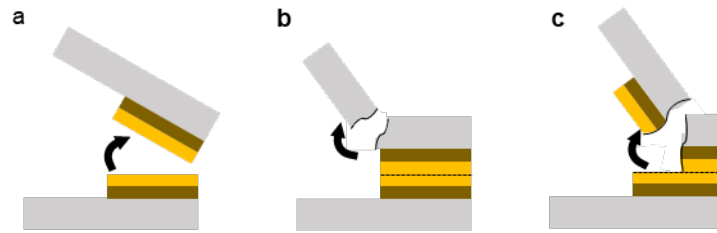


図 3.24 剥離試験における観察された破壊モードの種類。a.界面破壊。b.材料破壊。c.界面破壊/凝集破壊の混合破壊。\*3-11

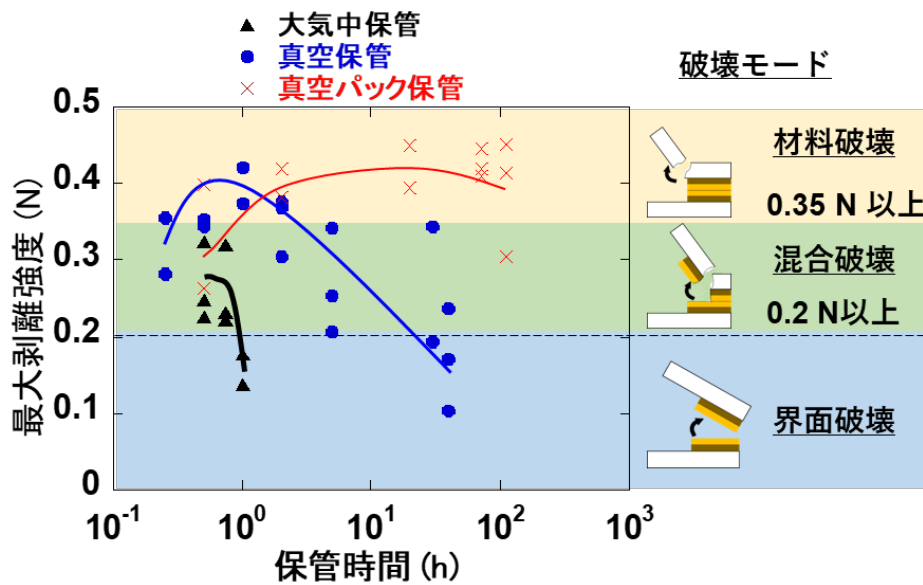


図 3.25 放置時間と剥離強度の関係\*3-11

### 3. 3. 8 直接接合による接触抵抗の評価

水蒸気プラズマ処理を用いた直接接合による接触抵抗を評価するために図 3.17 の配線デザインで接合サンプルを作製し回路抵抗を測定した結果、平均 3.27 Ωであった。一方比較のために作製した配線の回路抵抗は、平均 3.34 Ωであった。各試行の結果を示す(表 3.10)。また測定した回路抵抗の箱ひげ図を示す(図 3.26)。デザインから理論的に算出した回路抵抗は、1.92 Ωであり理論値よりも約 1 Ω高かった。その原因は基材の内部抵抗や端子の配線抵抗に起因すると考えられる。箱ひげ図から、接合サンプルと比較サンプル比較するとそれぞれ中央値は、3.17 Ωと 3.21 Ωであり、第一四分位数は 3.06 Ωと 3.11 Ω、第三四分位数は 3.66 Ωと 3.87 Ωであるので、四分位範囲は接合サンプルが 0.60 Ω、比較サンプルが 0.76 Ωであった。また電極の接合界面(図 3.22)からも金属結合による電極の一体化が観察されている。したがって、データのばらつき方も同様の傾向で両者の回路抵抗の平均差

は 2.2% (0.07 Ωの差)と非常に小さいため、水蒸気プラズマ処理を用いた本接合技術の接触抵抗は無視できるほど小さいと考えられる。

表 3.10 測定された回路抵抗

サンプル番号	電気抵抗 Ω	
	接合サンプル	比較サンプル
1	3.07	3.07
2	3.05	2.87
3	2.81	3.74
4	3.66	3.27
5	3.26	3.15
6	3.77	4.00
平均	3.27	3.34
標準偏差	0.37	0.44

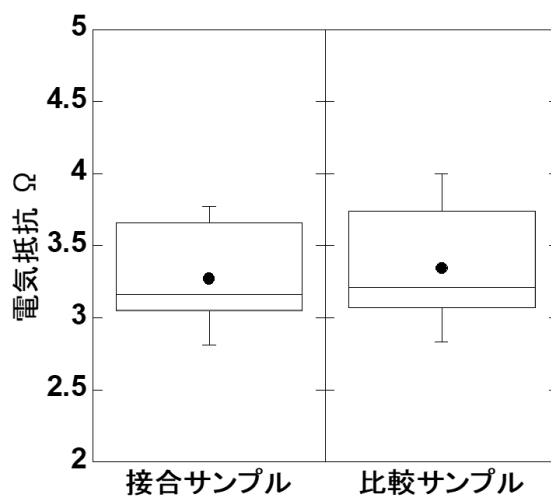


図 3.26 回路抵抗の箱ひげ図<sup>\*3-11</sup>

### 3. 3. 9 薄膜金配線とチップLEDの接合

薄膜金配線と市販のLEDチップを本接合技術で接合したところ、直接接合を確認し通電時にLEDが点灯し、異種基板材料同士でも接合が可能なことを確認した。(図 3.27)

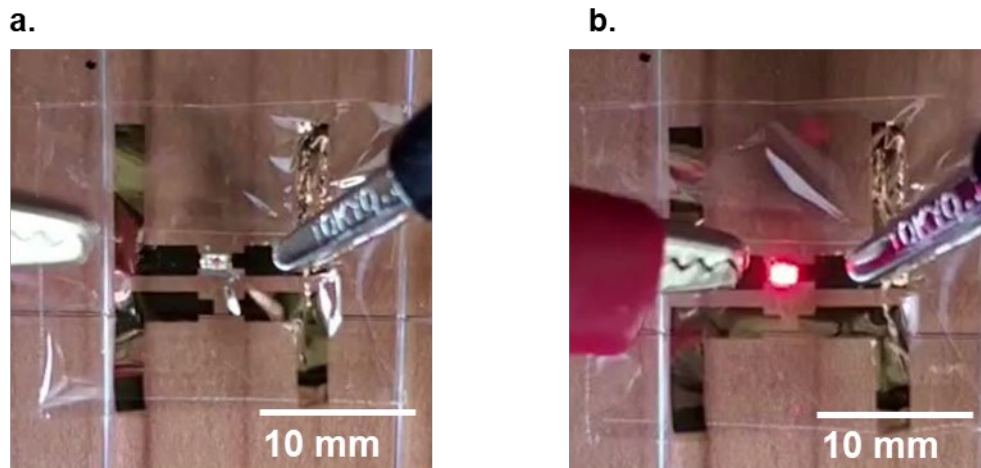


図 3.27 LEDチップと薄膜金配線の接合。a. 印加前。b. 印加後。\*3-11

### 3. 3. 10 加熱処理による金属結合の促進

大気中で100°C、3時間加熱する前後の断面STEM像を示す(図 3.28)。加熱処理をおこなうことで接合界面で酸素リッチな領域であるハイコントラストの領域が減少し、コントラストの変化が穏やかな領域が増加した。また加熱前のそれぞれ独立した金粒子は、加熱により一つの大きな粒子に変化している。加熱時間と規格化電気抵抗の関係を示す(図 3.29)。加熱2時間後に9.0%電気抵抗が低下していることから金属結合が促進された。



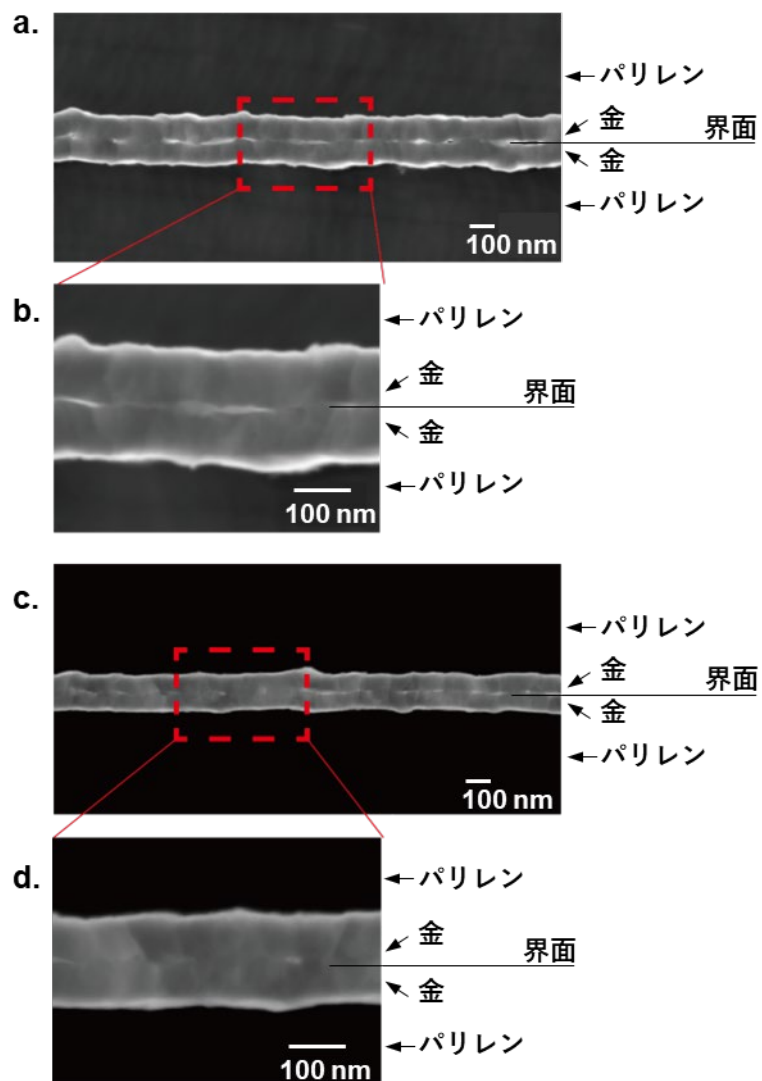


図 3.28 100°C加熱処理前後の接合界面の断面 STEM 像。a.加熱処理前。b.加熱処理前（拡大像）。c.加熱処理後。d.加熱処理後（拡大像）。\*3-11

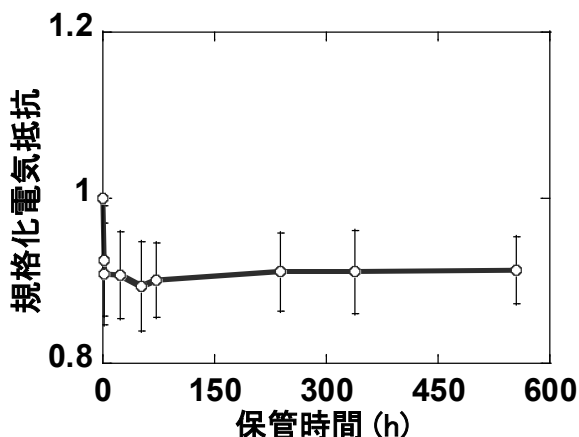


図 3.29 加熱処理（100°C）と電気抵抗の関係。\*3-11

### 3. 4 考察

#### 3. 4. 1 水蒸気プラズマの最適な処理条件

3.4.2 項のプラズマプロセスモニタによるプラズマ状態の分析と 3.4.3 項の接合達成条件の結果から、50W 程度の比較的弱いプラズマ出力が適切であると言える。シリコンウェーハ上の金の接合をおこなう場合、アルゴンプラズマによる SAB と酸素プラズマによる SAB を比較するとアルゴンプラズマによる SAB の方が表面活性化が促進され接合強度が高い報告がある。したがって、水蒸気プラズマの出力を高めると酸素の割合が増加するため、100W、300W では直接接合が発現しなかったと考えられる。一方で、10W の水蒸気プラズマ処理では、金表面の表面活性化が不十分であるため直接接合が発現しなかったと考えられる。本実験では、処理時間を 40 s と固定していたが、本考察から、10W の水蒸気プラズマ処理でも表面活性化が十分に生じる処理時間を策定することでより低出力の水蒸気プラズマ処理を用いた直接接合が達成できると考えられる。

#### 3. 4. 2 水蒸気プラズマ処理を用いた金の直接接合のメカニズム

水蒸気プラズマ処理による表面活性化効果を利用することで、従来の SAB では達成できなかった接合面が RMS 7 nm 程度の粗い表面同士の接合を達成できたそのメカニズムを考察する。まず表 2.8 から水蒸気プラズマ処理後に金の原子濃度が 0.1%増加し、炭素の原子濃度が 0.3%減少した。これは水蒸気プラズマ処理により金表面を覆っていた炭化物や有機物等の不純物層が除去されたことを示している。また同時に酸素の原子濃度が 0.3%増加していることから、金表面に水蒸気プラズマの水蒸気ガスに含まれる酸素系の物質が付着していることを示している。そしてこの酸素の結合状態を分析すると、水蒸気プラズマ処理後に存在している酸素の状態は、76.3%が OH 基であり、23.7%が純粋な酸素であった。した

がって、酸素の原子濃度の増加は、主に水蒸気プラズマ処理による OH 基の増加を示している。一方で、水蒸気プラズマ処理前後で炭素のピーク位置及び結合状態、金と価電子帯のピーク位置や強度、信号の形状に変化なかったことから、水蒸気プラズマ処理により金の表面に OH 基が付着する現象のみが観測された (図 3.23)。したがって、水蒸気プラズマ処理により初めて接合面が RMS 7 nm 程度の粗い表面同士の接合を達成できた原因は、OH 基の付着であると結論付けられる。また断面 STEM 像 (図 3.22) と EDS 分析の結果から、EDS 分析で検出された酸素リッチなハイコントラストの領域は、OH 基が密集していると考えられる。したがって、接合界面で凸と凸の金が直接接触している領域では従来の SAB と同じような原子拡散による金属結合、表面粗さのために凹と凹で界面に空隙が生じる部分では OH 基による水素結合が生じていると考えられる。OH 基による化学結合が接合界面の密着性を向上させることで原子拡散を促進するためにより表面が粗い接合面でも水蒸気プラズマ処理による直接接合は達成できたと考えられる。

### 3. 4. 3 水蒸気プラズマ接合による配線接合部の柔軟性

水蒸気プラズマ接合と従来の ACF を用いた導電接合の配線接合部における曲げ剛性をそれぞれ求め、柔軟性を比較する。曲げ剛性  $D$  は、1.1 式より求めることができる。また表 3.11 に曲げ剛性の算出に必要な各物性値を示す。ACF テープの接着剤はアクリル由来であるため、薄膜ポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA: Polymethyl methacrylate) の物性値を利用する。

表 3.11 曲げ剛性の導出に必要な各物性値<sup>\*3-12, 3-13, 3-14</sup>

	ヤング率 GPa	厚み $\mu\text{m}$	ポアソン比
PMMA	2.50	50	0.375
パリレン	2.76	2	0.4
金	44	0.1	0.44
クロム	140	0.0025	0.21

1.1 式に表 3.11 の物性値を当てはめ、水蒸気プラズマ接合と ACF テープ接合の曲げ剛性を算出した結果、水蒸気プラズマ接合が  $1.76 \times 10^{-8} \text{ Nm}^2$  であり、ACF テープ接合が  $3.03 \times 10^{-5} \text{ Nm}^2$  であった。したがって、水蒸気プラズマ接合は、従来の ACF テープ接合よりも 1726 倍柔軟性が高い。

### 3. 4. 4 薄膜金配線とチップ素子の接合の問題点

水蒸気プラズマ接合は、薄膜金配線同士だけでなくチップ素子との接合にも利用できる。しかし薄膜金配線同士の接合よりも接合力が弱かったため、接合面の観察をおこなった。まず LED チップの電極部分を顕微鏡で観察した (図 3.30)。その結果表面粗さを測定することはできなかったが、光の反射などからバリレン上の金薄膜よりも粗い金表面であると考えられる。また接合後のサンプルから強制的に LED チップを剥離し、薄膜金配線側の表面を観察した (図 3.30b, c)。その結果、一部は明確に接合しており強制的に剥離すると金とクロムの界面から剥離している部分を確認できた (図 3.30c)。しかし、接合していない領域が 50%以上であったため、接合力が低かったと考えられる。この原因としては表面粗さが起因していると考えられるため、チップ素子の電極部分を平坦にすることで、より強固な直接接合が達成できると考えられる。

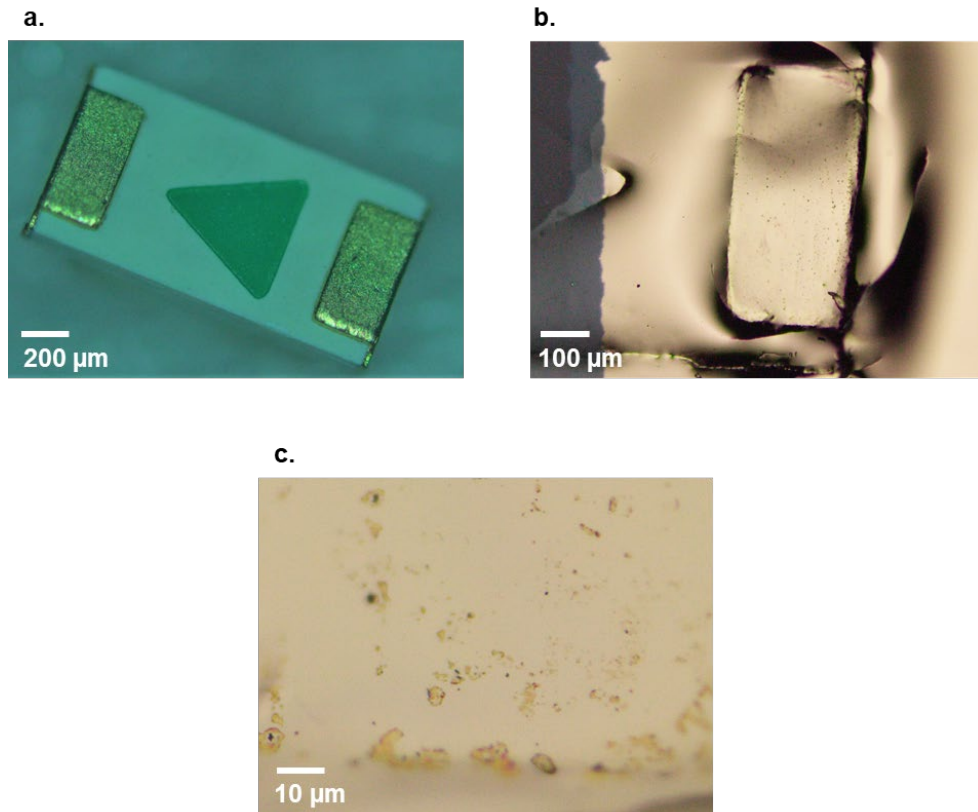


図 3.30 a. LED チップの裏面金電極パッド (金、クロム蒸着前)。b. 強制剥離後の薄膜金配線の表面。c. b.の拡大図。

### 3. 4. 5 加熱処理による結合促進

3.4.10 項から短時間の加熱処理を接合後におこなうことで、結合が促進されることがわかった。加熱2時間後から550時間で電気抵抗が変化していないことから、2時間程度の加熱処理で金属結合を促進させるには充分であると考えられる。また酸化による配線抵抗の増加も見られないことから、高い熱安定性を有していると考えられる。

### 3. 5 本章のまとめ

本研究では SAB 手法を元に2章の薄膜形成技術やプラズマ処理による界面工学の知識を導入した結果、水蒸気プラズマ処理をおこなうことで、フレキシブルエレクトロニクスの表面粗さ RMS が7 nm ほどの金電極でも大気中常温常圧環境で、界面活性化と水酸基効果に基づく金属結合が発現することを発見し、新たな直接導電接合法を確立した。従来の SAB と異なり、水蒸気プラズマ処理に含まれる水酸基が化学的接合による界面の密着性を向上させたことによって、SAB に比べ接合面の許容表面粗さを3.5倍引き上げ、低プラズマ出力条件(1/4のプラズマ出力、2/3の処理時間)での接合を達成した。この WVPAB 接合は、従来の接着層を導入する集積化手法とは根本的に異なり、フレキシブルエレクトロニクス同士を接着層無しで集積化できるため、剛性増加の材料力学的課題を解決し柔軟性と低接触抵抗を両立した理想的な接合/配線技術の1つであると言える。本技術の適応範囲は、表面粗さ RMS が10 nm 以下の薄膜金電極同士の直接接合である。高分子ポリマー基板を使った多くのフレキシブルエレクトロニクスの電極の表面粗さは10 nm 以下であるため、フレキシブルエレクトロニクスの汎用的な集積化技術と考えられる。また基板の表面粗さを抑える平滑化層を追加で挿入し10 nm 以下に抑える事で技術の適用範囲は、広がると考えられる。

したがって、本章の結果を通し従来の化学的アプローチである接着層の薄膜化研究ではなく、プラズマ工学の立場から接着層という原因自体を取り除く抜本的な研究戦略により接着層不要の金の直接接合というフレキシブルエレクトロニクスの集積化に向けて理想的な無接着剤接合技術を開発した。次章では、フレキシブルエレクトロニクスの薄膜化アプローチによる製造方法の制限によって電荷保持界面の作製とセンサー構造の両立が出来ていなかった超薄型圧力センサーについて研究を展開する。それに当たり、2章の超薄型 OPV の表面加工で培った薄膜形成技術と本章で開発した薄膜同士を曲げ剛性の増加をせずに直接接合可能な WVPAB 接合を用いて開発を進める。

なお本研究結果は、国際ジャーナル誌 Science Advances に掲載されており、研究成果のベースデータは、下記ジャーナル論文内に示されている。

M. Takakuwa, *et. al.* "Direct gold bonding for flexible integrated electronics", *Sci. Adv.* **7**, eabl6228 (2021).

## 第4章 超薄型電荷保持膜の無接着剤接合による超薄型圧力センサーの開発

### 4. 1 目的

本章では、フレキシブルエレクトロニクス薄膜化アプローチに伴う製造プロセスの限定化により、十分な薄膜化と小さい圧力変化に対する優れた感度特性の両立ができていなかった超薄型圧力センサーに対して、2章で培ったフレキシブルエレクトロニクスの薄膜形成技術と3章で開発した柔軟性を阻害しない薄膜同士の直接接合技術を応用して、その開発を進める。

#### 4. 1. 1 フレキシブルエレクトロニクスシステムにおける圧力センサーの汎用性

圧力センサーは、様々な要因からセンサーに加わる圧力変化を取得することで、周囲の情報を得る汎用性の広いセンサーである。その中で圧力センサーを生体計測に応用することで、測定者の呼吸速度の観察や咳の検知、声の音情報の取得、身体を動かした際の移動の検知などを取得することが可能である。また、医療現場で乳がんの触診をおこなう際に医師の経験に基づく感覚的な判断から、圧力センサーで定量化した触診にも応用が期待されている。特にフレキシブルエレクトロニクスの集積化システムは、皮膚貼付け型の健康観察デバイスとしての応用も期待されているため、実用化に向けて人間の生体情報取得に役立つ柔軟で超薄型の圧力センサーを開発することは、フレキシブルエレクトロニクスの集積化システムの汎用性を向上させると考えられる。

#### 4. 1. 2 フレキシブルエレクトロニクスシステムに適した圧力センサーの種類

汎用性の広さから様々な種類の圧力センサーが開発されているが、フレキシブルエレクトロニクスとして利用できる種類は限られている。まず外部電源を必要とする非自己発電型圧力センサーと変形によって電圧が生じる自己発電型圧力センサーに大別することができる。非自己発電型圧力センサーに分類されるピエゾ抵抗型の圧力センサーや静電容量式圧力センサーを用いて、呼吸の測定をおこなったり<sup>\*4-1</sup>や生体内の細胞に関わる信号検出に使用したりと報告されている<sup>\*4-2</sup>。しかしこれらの非自己発電型圧力センサーは、センサー自体とデータの送信ユニットのそれぞれで外部電源を必要とするため、システムとしての重量やサイズが増加する課題が残っており、システム全体を薄膜化することは非常に困難である<sup>\*4-3,4-4</sup>。

一方で自己発電型圧力センサーは、加えられた生体力学的エネルギーに対応した電力が出力されるため、外部電源が必要なく薄膜化や測定回路の簡素化が可能であるため、軽量で

装着感を阻害しないフレキシブルエレクトロニクスの集積化システムの構築に向けて適した圧力センサーである。そして出力された電圧は、例えば呼吸の強弱や声の波形のまま出力されるため、その波形を分析することで喘息や呼吸障害などの特有の呼吸波形を定量的に認識することが可能である<sup>\*4-5</sup>。また自己発電型圧力センサーの中でも、圧電<sup>\*4-6</sup>や静電誘導<sup>\*4-7</sup>による駆動メカニズムを持つ様々な圧力センサーが報告されており、特にセンサーに加わる低い圧力の微小変化の検出には、圧電式自己発電圧力センサーよりも摩擦発電センサー(TEG)<sup>\*4-8,4-9</sup>やエレクトレット/ピエゾエレクトレットセンサー<sup>\*4-10,4-11</sup>等の静電式自己発電圧力センサーの方が高い電圧を発生させることが可能である。これは、センサー内に電気双極子/単極子を豊富に保持することが可能であり、センサーに加わる低い圧力の微小変化でも容易に変形することができるため、機械-電気変換効率に優れていることに起因している<sup>\*4-5,4-8</sup>。

以上のことから、フレキシブルエレクトロニクス適した圧力センサーは、外部電源の必要がなく呼吸や声などの小さな圧力の微小変化でも大きな電圧が生じる静電式の自己発電型圧力センサーである。

#### 4. 1. 3 静電式自己発電型圧力センサーの駆動メカニズムと従来の課題

静電式自己発電圧力センサーの主な構造は、電荷保持層/絶縁層/電荷保持層の三層構造であり、外部の圧力によって絶縁層が変形し電荷保持層の距離が変化することで発生する静電容量変化を圧力変化として検出する(図4.1)。

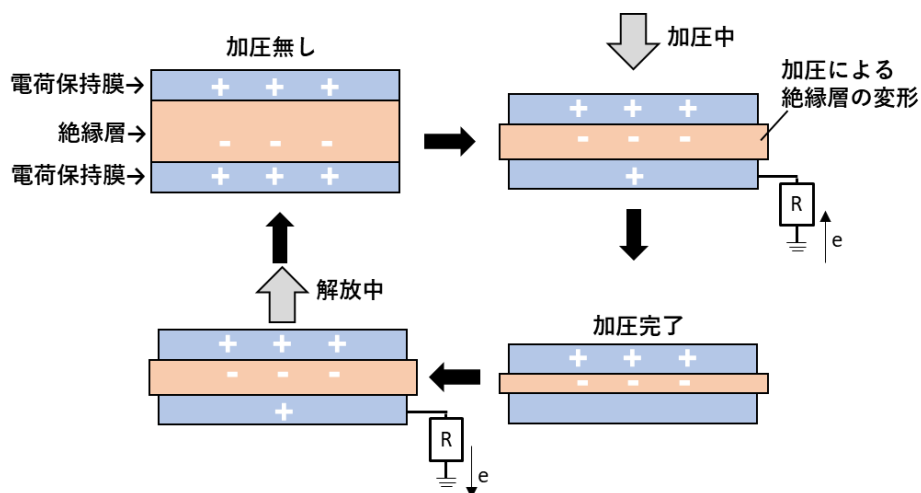


図4.1 静電式自己発電圧力センサーの動作メカニズム

しかし電荷保持性能に優れたテフロンなどの材料を用いて薄膜状の3層構造を作製することが困難であるため、10  $\mu\text{m}$  厚未満の柔軟性に優れ、呼吸のような小さい圧力変化を測定できる超薄型圧力センサーは開発されていなかった(図4.2)。そのため従来研究では、シリ

コン系絶縁材料のジメチルシロキサン (PDMS) を用いて、加圧すると変形する絶縁層を作製し、両面に電荷保持界面を形成した構造が報告されている<sup>\*4-19</sup>。または2枚の電荷保持膜の間にドーナツ形状のフレームを挿入することで絶縁層に空気を使用し圧力センサーを形成している<sup>\*4-13</sup>。これらの方法はPDMSの厚みやフレームの厚み、その固定のための接着層の厚みにより薄膜化が困難である。また製造プロセスの都合で薄膜化のために、PDMSやナイロン、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などの比較的静電荷密度が低く表面電位の低いポリマーを用いて圧力センサーを作製している<sup>\*4-15</sup>など、電荷保持界面の形成とセンサー構造との両立が上手くなされていない。その結果、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 $\mu\text{m}$ 厚程度と分厚くなり、一方で数十 $\mu\text{m}$ 以下の薄膜化をおこなうとセンサー感度が低下するというトレードオフの課題を有していた。

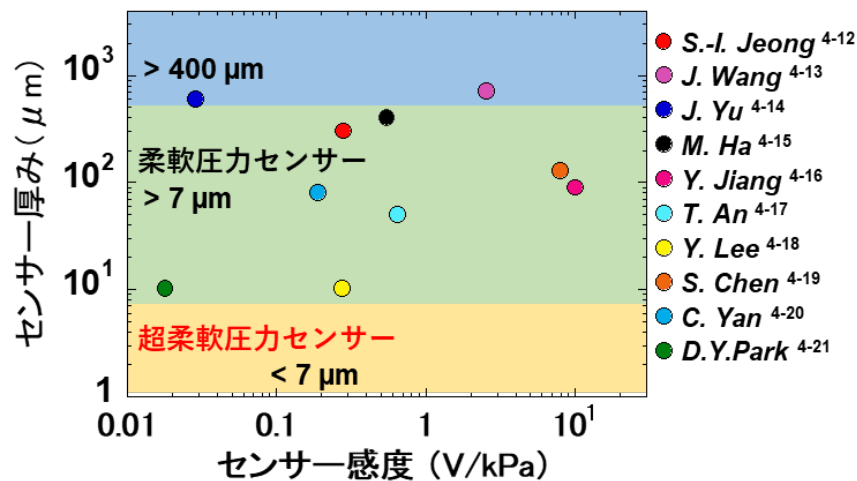


図 4.2 従来研究のセンサー感度とセンサー厚みの関係

#### 4. 1. 4 本研究の目的とアプローチ

本研究の目的は、2章3章で得られたフレキシブルエレクトロニクスの新たな知見を通しセンサー構造の再設計を行い、膜厚を10 $\mu\text{m}$ 未満に抑えて柔軟性と高い感度を両立した超薄型圧力センサーの開発を研究目的とした。さらに超薄型圧力センサーの実用性を検討するために、センサーの柔軟性が求められるマスクの内側曲面に作製した超薄型圧力センサーを取り付け、着用者の呼吸状態をリアルタイムモニタリングすることを試みた。

圧力センサーの高い感度と薄膜化を両立するために、3つのセンサー構造の再設計をおこなった。一つ目は、静電荷密度が高い薄膜電荷保持層の作製を試みた。電荷保持機



能に優れるが薄膜状に形成することが難しいため従来は使用されなかった材料であるテフロンを、2章で OPV 基板として使用したパリレンを支持膜として組み合わせることで、優れた電荷保持層の作製を目指した。2点目は、変形可能な絶縁層に空気を使うことを考えた。PDMS などの材料に比べて微小な圧力変化を検出することができることを考えたためである。三つ目は、空気を絶縁層として使用した先行研究は、空気層を作製するために 50  $\mu\text{m}$  厚のフレームを電荷保持膜間に挿入しているため、薄膜化が困難であった。よって、電荷保持膜の四隅に金を蒸着し、3章で開発した無接着剤接合を使用することで、薄膜化の問題を打開できると考えた。さらに金以外の電荷保持界面同士は WVPAB では接合しないため、センサー中央部は空気の絶縁層を形成しつつ、超薄型圧力センサーを構築することが可能であると考えた。これらの構造の再設計を通し、高い感度と薄膜に伴う高い柔軟性を両立した超薄型圧力センサーの開発を試みた。

### 4. 2 実験方法

#### 4. 2. 1 高密度静電荷保持膜の作製

帯電薄膜を作製するために、パリレンを基板として利用しその上にテフロン膜を作製することで、約 3.0  $\mu\text{m}$  厚の超薄型帯電膜を作製する。剥離剤としてフッ素ポリマーを塗布したガラス板を用意し、その上にパリレン高分子を 2.5  $\mu\text{m}$  厚で成膜する。成膜にはパリレンコーター(PDS2010, kisco)を用いて、粉末状のパリレン(dix-SR、第三化成)を化学気相蒸着法で膜厚を均一に蒸着する。その後、パリレンの上にテフロン膜をスピコートする。最後にガラス板から薄膜パリレン基板を剥離することで作製した(図 4.3)。下記に詳細な作製手順を示す。

##### (1) テフロン溶液の作製方法

1. フッ素ポリマーである AF1600 (Dupont) (溶質)、FC-43 (3M) を 3 wt% の割合でバイアルに入れ、70°C で 6 時間攪拌する(300~400rpm)。

##### (2) パリレン/テフロン膜の作製方法

1. 支持ガラスに対して、酸素プラズマ処理を行い表面洗浄をおこなう。  
プラズマ処理条件：300 W, 5 sccm, 10 Pa, 10 min, RIE mode
2. フッ素ポリマーである Novec1700 (3M)(溶質)と絶縁性溶媒である Novec7100 (3M) を体積比 1:5 で混合し、薄膜パリレン基板の剥離剤を作製する。
3. 大気中で支持ガラス板上に剥離剤をスピコーター(MS-B100、MIKASA)で成膜する。  
：200  $\mu\text{L}$ , slope 2 s  $\rightarrow$  1000 rpm, 60 s  $\rightarrow$  slope 2 s
4. 大気中で 5 分間、自然乾燥させる。
5. 支持ガラスをパリレンコーターにセットし、パリレンを支持ガラス上に化学気相蒸着

する。

6. 大気中でパリレン上にテフロンをスピコーターで成膜する。

: 350  $\mu$ L, 500 rpm, 5 s  $\rightarrow$  3000 rpm, 40 s

7. 大気中ホットプレート上で加熱する。

: 100°C, 60 min

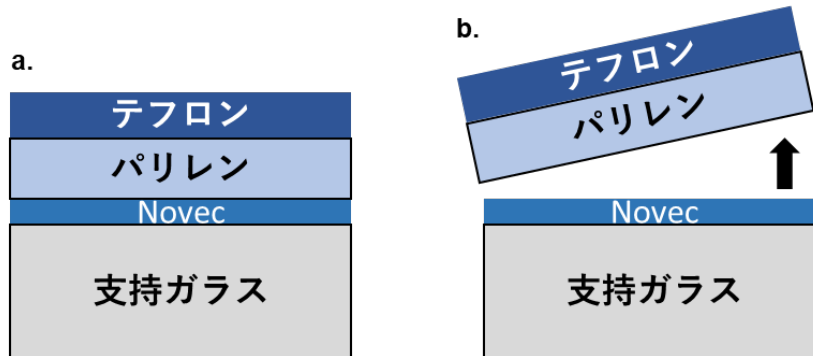


図 4.3 サンプルの断面構造 a.剥離前。b.剥離後。

#### 4. 2. 2 コロナチャージによる静電荷の注入方法と静電荷保持性能の測定

超薄型圧力センサーの長期運用に向けて、4.2.1 項で作製したテフロン膜上に、高電圧電源 (Dongwen DW-N503-4ACD2 または DW-P503-4ACD2)、コロナ針、アース電極を用いてコロナチャージ処理を行い (図 4.4)、表面電位の変化を経過時間と共に測定をおこなう。コロナチャージ処理は、強い電界 (E) によって試料内部の空気が分解され静電気を発生させる。そして、テフロン AF 層の表面に静電気が保持されることで、正負の静電荷の巨大な電気双極子を表面に構成する。下記に詳細な実験手順を示す。

##### (1) 表面電位の時間変化測定の実験手順

1. パリレン/テフロン膜をコロナ針の下に 3cm の空間を開けて静置する。
2. 高電圧(+15 kV または-15 kV)を 5 分間照射し、コロナチャージ処理をおこなう。
3. 静電電圧計 (347 型, Trek) を用いてテフロン AF 側の表面電位を測定する。
4. 一定時間経過後に再度 3.の測定を行い、16 日間の連続測定をおこなう。

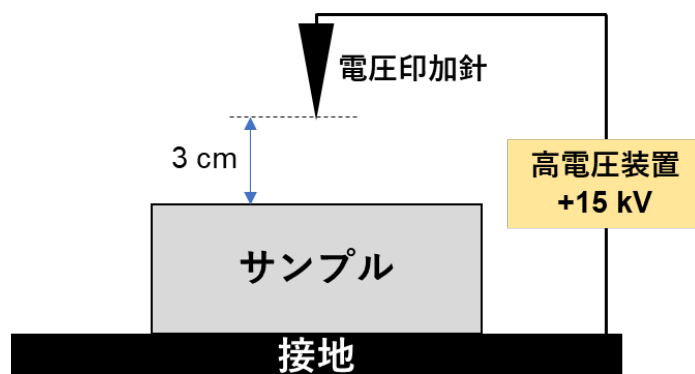


図 4.4 コロナチャージ処理のセットアップ

#### 4. 2. 3 無接着剤接合を用いた超薄型圧力センサーの作製方法

4.2.1 項で作製したパリレン/テフロン膜の4隅に真空蒸着機を用いて接合用の金パッドを作製する。テフロンと金パッドの密着性向上のため、テフロンと金パッドの間にはクロム層を同じく真空蒸着で作製する。そして、3章で開発した金の直接接合手法を用いて、2枚のパリレン/テフロン膜を接合する。その後コロナチャージ処理をおこない、最後に外部電極の金電極をパリレン上に作製する(図 4.5)。以下に詳細な作製手順を示す。

##### (1) 超薄型圧力センサーの作製方法

1. 4.2.1 項に準じて、パリレン基板(2.5  $\mu\text{m}$ )上にテフロン膜(200 nm)を作製する。(図 4.5a)
2. 真空蒸着機用のサンプルホルダーにマスクを固定する。
3. マスクの上に薄膜パリレン基板が接するように、支持ガラスごと固定する。
4. 真空蒸着機にサンプルホルダーをセットし、 $1.0 \times 10^{-3}$  Pa 程度まで真空引きをおこなう。
5. クロム層 2.5 nm, 金層 100 nm をそれぞれ順に成膜し、接合用の金パッドを作製する。(図 4.4b)
6. 支持ガラスからパリレンを剥離し、薄膜化する。(図 4.5c)
7. 薄膜化したサンプル2つの表面に対して水蒸気プラズマ処理 (AQ-500, サムコ) (50 W, 12 sccm, 40 s, RIE) をおこなう。(図 4.5d)
8. プラズマ処理を施した金パッド同士を接触させて、2枚のパリレン/テフロン膜を接合する。(図 4.5e)
- 8.4.2.2 項に準じて、接合した薄膜に対してコロナチャージ処理をおこないテフロン層表面に静電気を保持させる。(図 4.5f)

9. 真空蒸着機を同様に用いて、電極用にデバイス両面のパリレン膜に 15 mm 角の金を 50 nm 蒸着する。(図 4.5g)

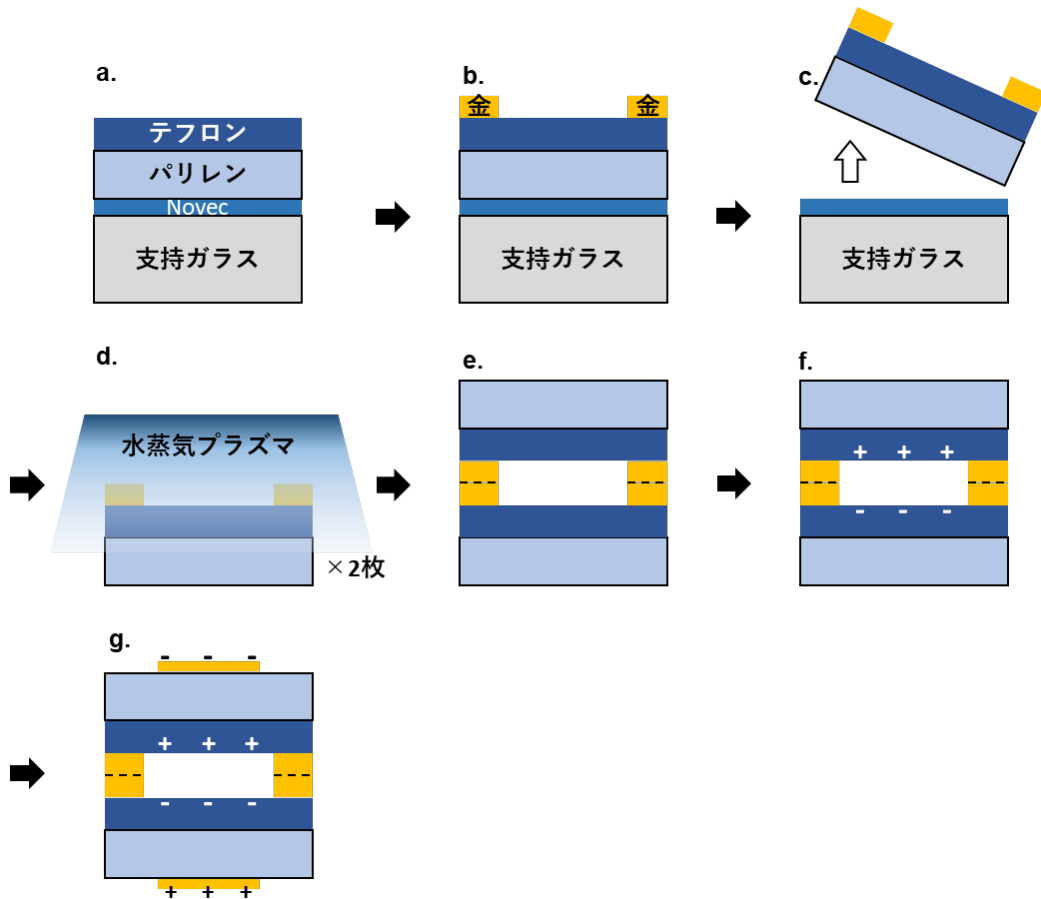


図 4.5 WVPAB を用いた超薄型圧力センサーの作製手順。

#### 4. 2. 4 超薄型圧力センサーの膜厚測定

4.3.3 項で作製した超薄型圧力センサーの膜厚を測定した。測定には、表面形状測定器 (DektakXT, Bruker) を用いて、パリレン/テフロン膜間のエアギャップが 0 になるようにした状態で、測定をおこなう。

#### 4. 2. 5 超薄型圧力センサーの出力電圧と出力電流の測定

超薄型圧力センサーに対して機械的な変形を加えた際の出力電圧と出力電流の測定をおこなった。4.3.3 項で作製した超薄型圧力センサーの金電極と異方導電性テープを介して外部配線を接続する。そして、NI USB-6341 データ収集用 DAQ と LabView ソフトウェアを使用して、出力特性を測定する。

#### 4. 2. 6 超薄型圧力センサーの接合パッドデザインと発電電圧の関係

2枚のパリレン/テフロン膜を接合するための金の接合パッドの形状を変更し、それぞれのピーク開放電圧を比較することで、最適なパッドデザインを求める。4.2.3 項の金の接合パッドの蒸着で使用したマスクを変更することで接合パッドのデザインを変更する。(図 4.6a, b)

それぞれのマスクを用いた超薄型圧力センサーのデザインを示す (図 4.6c, d)。

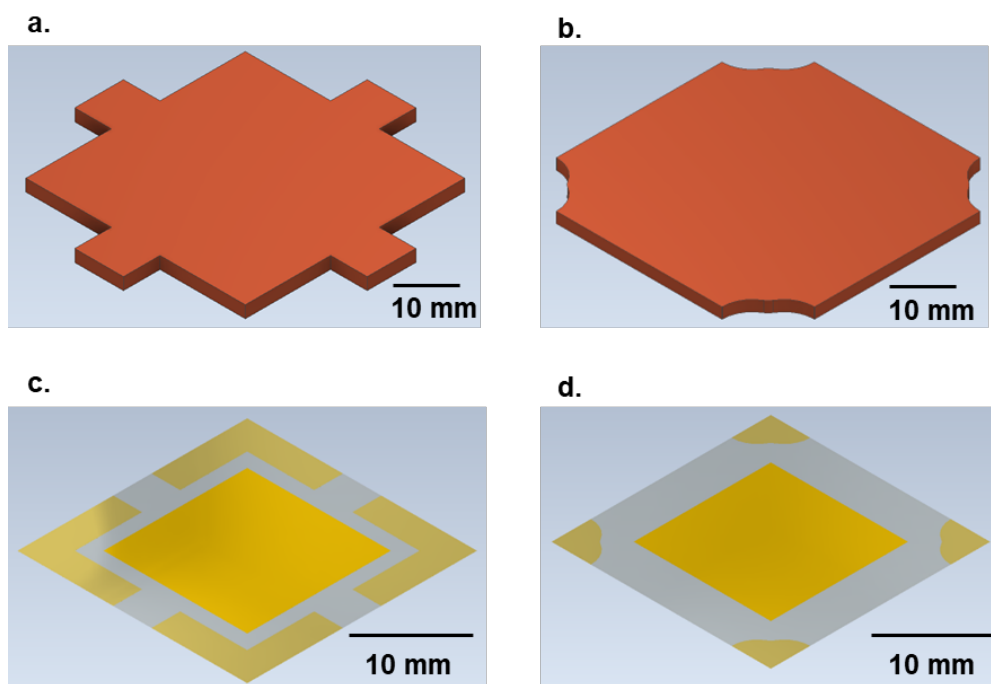


図 4.6 使用したポリイミドマスク。a. L 字形状。b. コーナー形状。c. L 字パッドの超薄型圧力センサーデザイン。d. コーナーパッドの超薄型圧力センサーデザイン。

#### 4. 2. 7 パリレン/テフロン膜の厚みの最適値検討

出力電圧の値は、パリレン/テフロン膜の厚みによって変動するため、より効率よくエネルギーを取り出すには、厚みを最適化することが重要である。そのために超薄型圧力センサーの動作中の任意の瞬間において、誘電電荷 ( $\pm\sigma_E$ ) を考える。超薄型圧力センサーは、パリレン/テフロン/エアギャップ/テフロン/パリレンの単純構造として捉えることができる。パリレン/テフロン膜の厚みを  $d_0$ 、エアギャップの厚みを  $\Delta d$  として、コロナチャージ処理後の帯電中の上部電極と下部電極の正電荷密度はそれぞれ、 $-\sigma_E$ 、 $\sigma_E$  であるので、エアギャップの上面と下面にはそれぞれ等しい量の異種電荷密度  $-\sigma_0$ 、 $\sigma_0$  で帯電していたとすることがで

きる。すると上部パリレン/テフロン膜、エアギャップ層、下部パリレン/テフロン層の電界はそれぞれ $E_{11}$ ,  $E_{21}$ ,  $E_{12}$ と示すことができる。また上から下への電界  $E$  を正の方向とするとガウスの法則より、下記のような関係が導出できる。

$$E_{21} - \varepsilon E_{11} = \sigma_0 / \varepsilon_0 \quad (2)$$

$$E_{12} - \varepsilon E_{21} = -\sigma_0 / \varepsilon_0 \quad (3)$$

$\varepsilon_0$  は空気の誘電率、 $\varepsilon$  はパリレンの比誘電率

(2)と(3)を足すことで(4)の関係式が得られる。

$$E_{11} = E_{12} \quad (4)$$

短絡状態においてキルヒホッフの第二法則を考えると(5)の関係式が得られる。

$$d_0 E_{11} + \Delta d E_{21} + d_0 E_{12} = 0 \quad (5)$$

(4)と(5)を組み合わせると(6)の関係式が得られる。

$$E_{11} = -\frac{\Delta d}{2d_0} E_{21} \quad (6)$$

(2)と(6)を組み合わせると(7)の関係式が得られる。

$$E_{11} = -\frac{\Delta d \sigma_0}{\varepsilon_0 (2d_0 + \Delta d \varepsilon)} \quad (7)$$

その結果、上部電極と下部電極の電荷密度は(8)のように計算される。

$$\pm \sigma_E = -\varepsilon_0 \varepsilon E_{11} = \frac{\varepsilon (\pm \sigma_0)}{(2d_0 + \Delta d \varepsilon)} \quad (8)$$

また、パリレン/テフロン膜の厚みの比は、12:1 とし、パリレン層はテフロン層よりも十分に厚いため、パリレンの厚みと誘電率(=3)を用いて、(8)式を解くことが可能である。本研究では、厚さ 0.1、0.5、1、2、3、5、10  $\mu\text{m}$  のパリレン/テフロン膜を想定し、厚みの最適値を求める。

#### 4. 2. 8 超薄型圧力センサーの感度測定

窒素ガンをを用いて、超薄型圧力センサーの圧力感度の計測をおこなう。呼気によるセンシングが目的であるため、圧力センサーの機械的出力から電気的出力への影響を、空気銃から供給される気流パルスを使用してセンサーを刺激することによって評価する。気流パルスの付加時間と気流パルス間隔は、手で制御しそれぞれ 0.5-1.0 秒と 1.0-3.0 秒の値とする。センサーにかかる気流圧力は、風速計を用いて気流速度を測定することで求め、速度と圧力の変換関係を下記にしたがって考える。

運動量と力積の関係から、

$$F = \dot{m}v_1 - \dot{m}v_2 \quad (9)$$

$\rho$  は空気の密度、 $v_1$  はセンサーに対する空気の速さ、 $v_2$  はセンサーから出る空気の速さである。圧力センサーに対し、加圧した場合、

$$\Delta P = F/A \quad (10)$$

圧力センサーに加わる質量は、

$$\dot{m} = \rho A v_1 \quad (11)$$

$v_2 = 0$ であるため整理すると、

$$\Delta P = \rho v_1^2 \quad (12)$$

#### 4.2.9 超薄型圧力センサーの長期安定性

超薄型圧力センサーの長期的な出力安定性を調べるために、センサーを大気中環境に保管し、1日1回、5日間、20-30秒間圧力約70 Paの気流パルスを与え開回路電圧を測定し、その変化を確認する。

#### 4.2.10 曲げに対する超薄型圧力センサーを用いたセンシング

超薄型圧力センサーは、エアギャップ層の厚み変化に応じた電圧が出力されるため、曲げ変形に対するセンシングも可能である。その感度を評価するため、曲げ角度を15°、30°、60°と変化させた際の電圧を測定する。(図4.7)

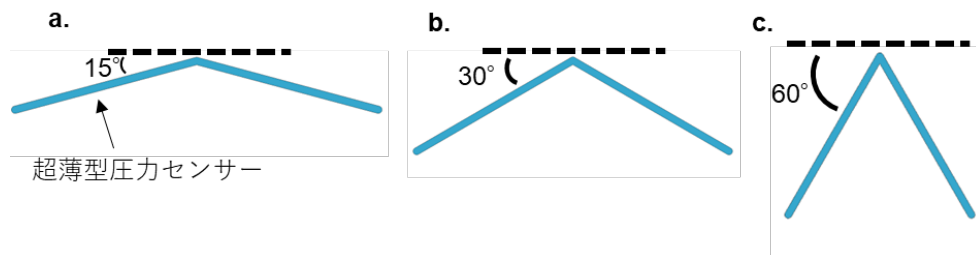


図4.7 超薄型圧力センサーの曲げ試験。a. 15° , b. 30° , c. 60°

#### 4.2.11 呼気モニタリングスマートマスクの作製方法

超薄型圧力センサーを用いて、人間の呼気をモニタリングするスマートマスクを作製する。呼吸センサーとして超薄型自己発電型圧力センサー、リチウム電池 (1200 mAh) 搭載の電源ユニット (Sikai, 5V, 29g)、昇圧回路、Arduino ボード (Nano 33 IOT) ベースの計測回路を組み合わせ、市販の N95 フェイスマスクに搭載する。呼気の測定回路は、センサーとインピーダンスマッチの良い 10bit A/D コンバータ、低消費電力マイコンユニット (MCU, Arm Cortex-M0 32bit SAMD21)、WiFi モジュール (NINA W102 ESP32) を中心に構成する。測定回路は小型電池で駆動し、呼吸センサーからのアナログ電圧信号をサンプルレート 50Hz のデジタル信号に変換した後、デジタル信号をスマートフォンに無線送信するようにシステムを構築する。また、呼吸データをスマートフォンに表示するモバイルアプリケーションを開発する。

### 4.3 実験結果

#### 4.3.1 テフロン/パリレン膜の静電荷保持性能

パリレン基板上に作製したテフロン膜のコロナチャージ処理後の静電気保持性能の時間変化を示す(図4.8)。テフロン膜の正と負の表面電位を16日間にわたり測定した結果、コロナチャージしてから3日後には正の表面電位が42.9%減衰(+210 V→+90 V)し、負の表面電位は55.6%減衰(-180 V→-100 V)した。しかし、コロナチャージしてから3日後から16日後の12日間の減衰は、正の表面電位が50%、負の表面電位が50%であり表面電位は安定した。この安定時の正と負の電荷密度はそれぞれ、0.48 mC/cm<sup>2</sup>、0.43 mC/cm<sup>2</sup>であり圧力センサーの電荷保持膜として高い電荷密度を示した。

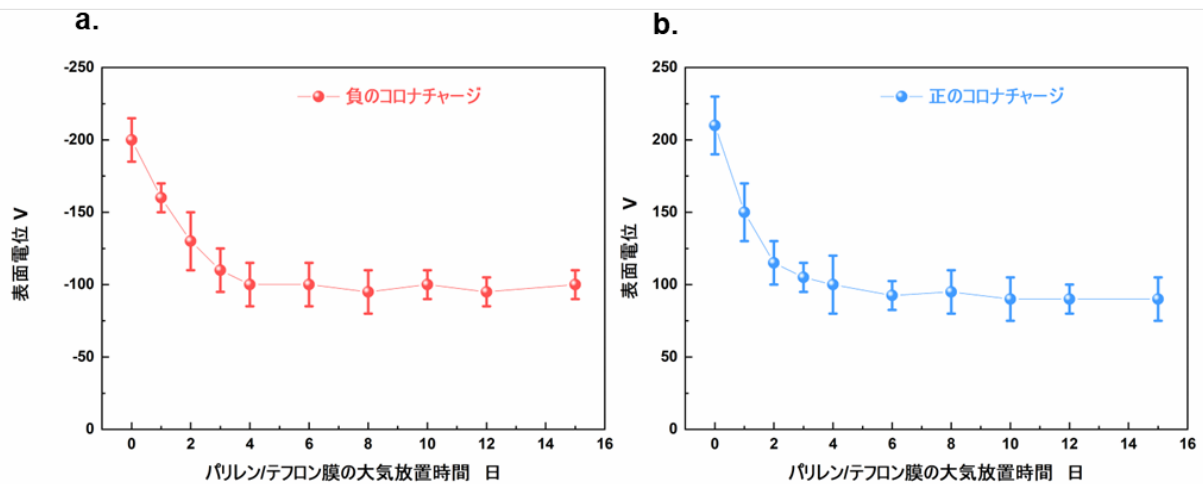


図4.8 テフロン膜の表面電位変化。

a. 負のコロナチャージ処理。b. 正のコロナチャージ処理

#### 4.3.2 超薄型圧力センサーの断面構造

超薄型圧力センサーは、4隅の接合部による2枚の機能性フィルムの接合と中央部のエアギャップによって機能を果たすため、作製した超薄型圧力センサーの接合部とエアギャップ部を示す(図4.9)。接合部は、接合界面が確認できないほど金属結合により接合しており、一方でエアギャップ部には明確な空隙層が確認された。



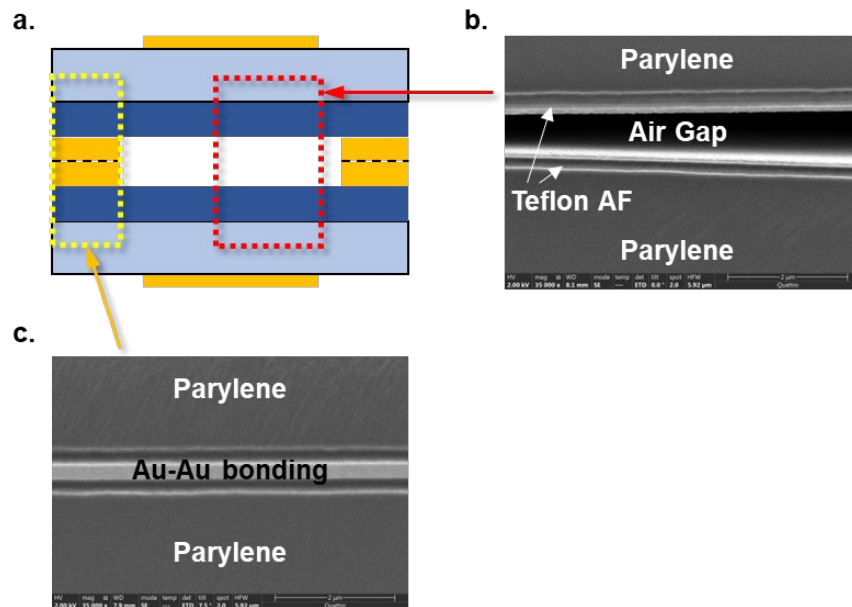


図 4.9 超薄型圧力センサーの断面構造図。a. 断面イラスト図。b. エアギャップ部の断面 STEM 像。c. 接合パッド部の断面 STEM 像。

#### 4. 3. 3 超薄型圧力センサーの柔軟性と重さ

超薄型圧力センサーのエアギャップを 0 にした場合の厚みは、5~6  $\mu\text{m}$  厚であった。したがって、曲率半径が 500  $\mu\text{m}$  の突起に対しても追従変形可能な優れた柔軟性を示した。(図 4.10)。また重量を計測したところ、4.5 mg と非常に軽量であった。

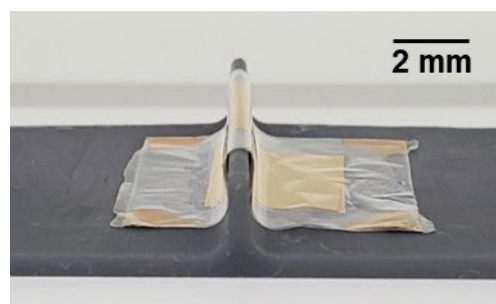


図 4.10 超薄型圧力センサーの柔軟性。

#### 4.3.4 静電式超薄型圧力センサーの駆動メカニズム

作製した超薄型圧力センサーは、コロナチャージ処理を用いた自己発電型、静電式圧力センサーである。したがってその駆動メカニズムは、気流によってエアギャップ層の厚み $\Delta d$ が変化した場合、テフロン膜の静電荷 ( $\pm\sigma_0$ ) による金電極の誘導電荷 ( $\pm\sigma_E$ ) が交互に変化した (図 4.11)。初期状態から、気流により超薄型圧力センサーが圧縮されると開放電圧が 0 から増加し、最大値に達した。その後気流が無くなりセンサーのもつ弾性により、元のエアギャップ層に戻ろうとすると、開放電圧が最大値から 0 に達した。したがって、超薄型圧力センサーから、印加された圧力に応じた交流電圧が出力された。

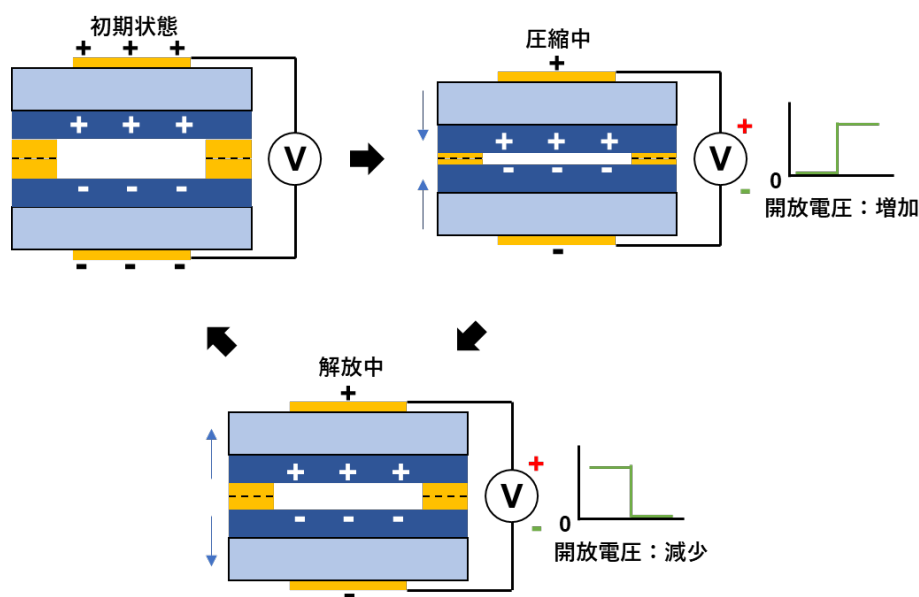


図 4.11 超薄型圧力センサーの駆動メカニズム

#### 4.3.5 超薄型圧力センサーの開放電圧と時間の関係

窒素ガンをを用いて約 120 Pa の圧力の風を繰り返し当て、超薄型圧力センサーの発電電圧を測定した結果を示す (図 4.12a)。横軸は測定開始から 11 秒目から 18 秒目の結果を示している。その結果、風を当てるとシャープな約 10~12 V のピーク開放電圧を示した。繰り返し風を当てても同様に安定して約 10 V のピーク開放電圧を示した。また、指を用いてエアギャップが 0 になるように超薄型圧力センサーの中央部を押すと、従来研究の 4.5 倍に当たる約 25 V のピーク開放電圧が生じることを確認した (図 4.12b)。

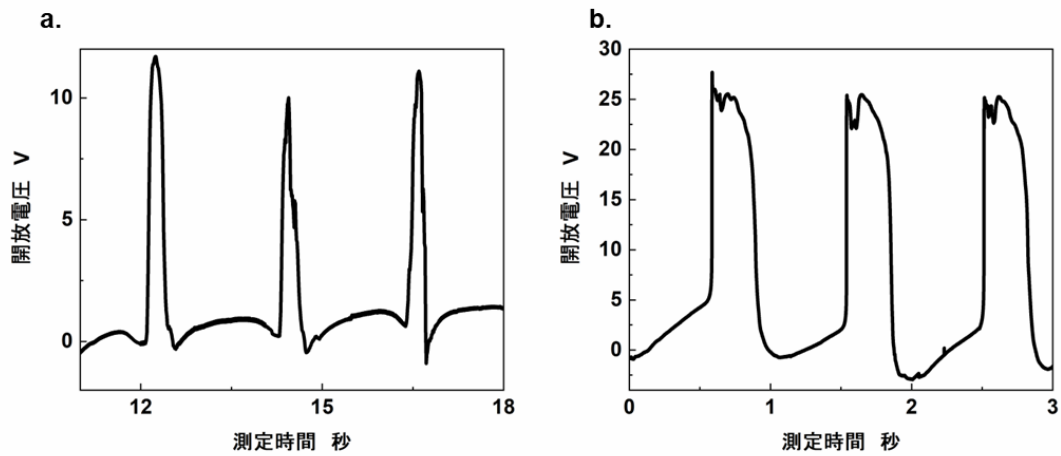


図 4.12 超薄型圧力センサーの出力電圧特性。a. 120 Pa の圧力を繰り返し加えた時の発電電圧。b. センサーの中央を繰り返し指で押した時の発電電圧。

#### 4. 3. 6 超薄型圧力センサーの発電電流と時間の関係

2.5 cm 角のセンサーに 0.5 N の荷重を与えた際に発生する電流の時間変化を示す (図 4.13)。その結果、荷重を与えて 100 ms 以内に 35.4 nA の電流ピークを確認した。

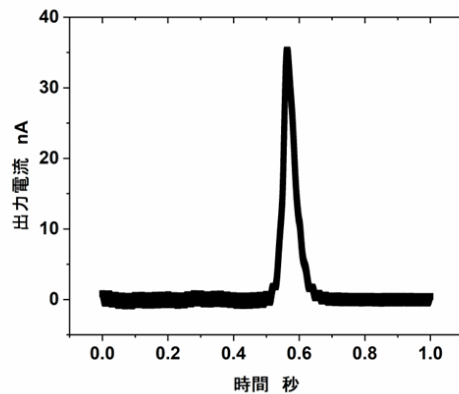


図 4.13 超薄型圧力センサーの出力電流特性

#### 4. 3. 7 超薄型圧力センサーの接合パッドデザインと発電電圧の関係

作製した超薄型圧力センサーを示す (図 4.14a, b)。パリレン/テフロン膜の四隅に L 字形で金の接合パッドを作製した場合、ピーク開放電圧は、約 5 V であった (図 4.14c)。一方で、接合面積を減らしより二枚のパリレン/テフロン膜が外力より動きやすくしたことで、ピーク開放電圧を 2 倍程度向上させることに成功した。エアギャップのばらつきが大きくなっていることから、より外部からの圧力に対して敏感に動作することを示していた。

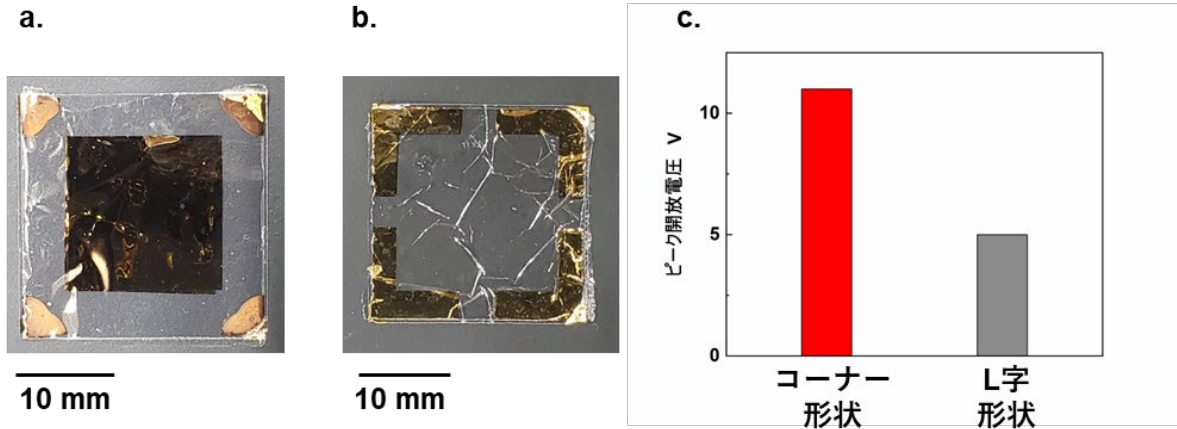


図 4.14 作製した超薄型圧力センサー。a. コーナー形状接合。b. L 字形状接合。c. それぞれのピーク開放電圧。

#### 4. 3. 8 パリレン/テフロン膜の厚みの最適値検討

(8)式に基づきパリレン/テフロン膜の厚みに対する $\sigma_e/\sigma_0$ の変化を示す(図 4.15a)。エアギャップの変動値(10~0.1  $\mu\text{m}$  の範囲)に対する $\sigma_e/\sigma_0$ の変動値( $\Delta\sigma_e/\sigma_0$ )が大きいことは、より多くの自由電子が外部負荷に移動し、出力電圧が高くなることを示している。したがってその結果、エアギャップが初期状態から外力により 10  $\mu\text{m}$  から 0.1  $\mu\text{m}$  に減少する際に、いずれのパリレン/テフロン膜の厚みでも $\sigma_e/\sigma_0$ の値は減少した。またその減少値はパリレン/テフロン膜の厚みにより異なったため、エアギャップの変動値が 10~0.1  $\mu\text{m}$  の範囲で、パリレン/テフロン膜の厚みに対する $\Delta\sigma_e/\sigma_0$ の値を示した(図 4.15b)。計算の結果、パリレン/テフロン膜の厚みが 2  $\mu\text{m}$  の場合に、超薄型圧力センサーの $\Delta\sigma_e/\sigma_0$ の値が最も大きく、出力電圧が最も高くなることがわかった。したがって本研究のパリレン/テフロン膜の厚みは、2.5  $\mu\text{m}$  に設定した。

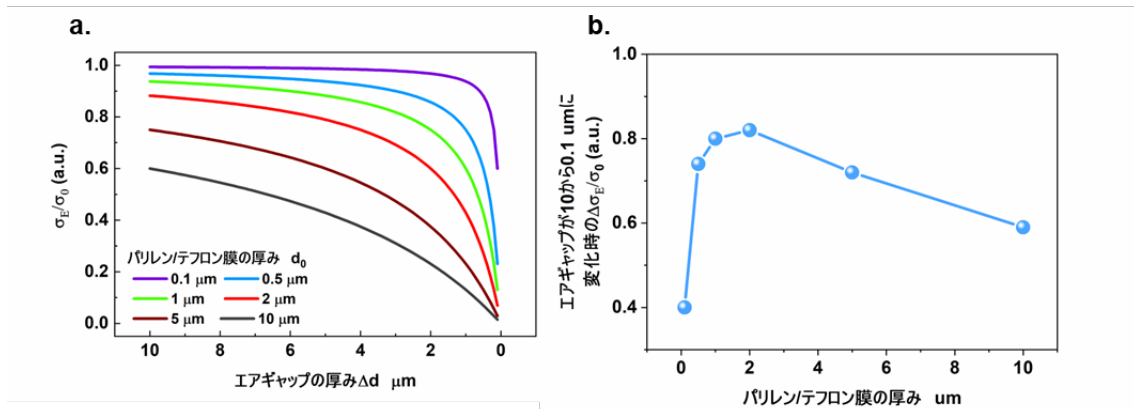


図 4.15 a.エアギャップ層の厚みに対する $\sigma_e/\sigma_0$ 値の変化。b. パリレン/テフロン膜の厚みに対する $\sigma_e/\sigma_0$ 値の変化。

#### 4. 3. 9 超薄型圧力センサーの感度測定

ピーク出力電圧と気流圧力の関係を示す (図 4.16)。その結果、気流圧力が高い領域と低い領域で感度の傾きが異なり、低圧領域で特にセンサー感度が高いことがわかった。この結果は、従来の圧電素子ベースのセンサーや平行板コンデンサー構造を持つ摩擦電気センサーと同じ特性を示していた<sup>\*4-22</sup>。気流圧力が 30 Pa 未満の低圧領域では、ほとんど線形にピーク開放電圧が増加し、その感度は約 0.19 V/Pa であった。また気流圧力が 30~145 Pa の高圧領域になるとほとんど線形にピーク開放電圧が増加し、その感度は 0.048 V/Pa であった。

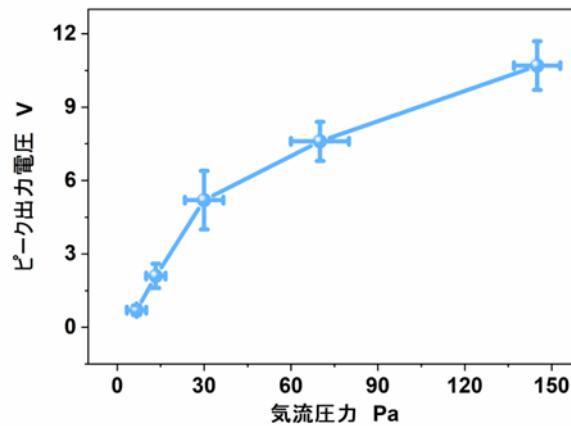


図 4.16 超薄型圧力センサーの気流圧力に対するピーク開放電圧

#### 4. 3. 10 超薄型圧力センサーの長期大気安定性

大気中常温常圧状態で超薄型圧力センサーの出力電圧の変化を測定した結果を示す (図 4.17)。その結果、5 日間に渡りピークの出力電圧は約 7.5 V で安定しており、良好な発電安定性を示した。また、エアギャップの厚さはセンサーの出力性能にとって重要であるため、これらの結果から、複数回使用した後もエアギャップが均一に保たれていることが確認された。

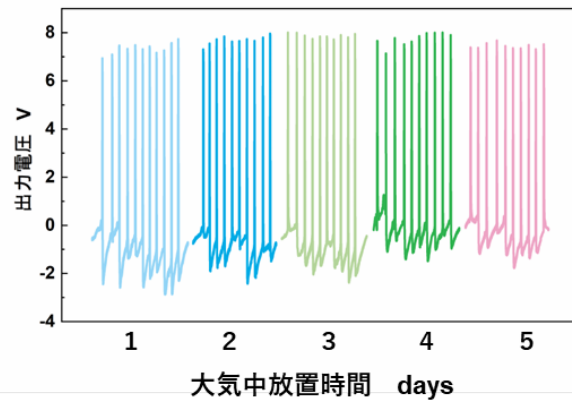


図 4.17 超薄型圧力センサーの大気中安定性

#### 4. 3. 1 1 曲げに対する超薄型圧力センサーを用いたセンシング

センサーは曲げ動作にも反応し、 $15^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $60^\circ$ の角度の繰り返し曲げを与えると、それぞれ 0.3、0.9、2.3 V の出力電圧を示した (図 4.18)。既存の  $2.5\ \mu\text{m}$  厚の圧電超薄型センサーは、曲げ変形を加えても  $\sim 5.5\ \text{V}$  のピーク開回路電圧しか発生できていなかったため<sup>\*4-23</sup>、本超薄型圧力センサーの優位性を確認した。

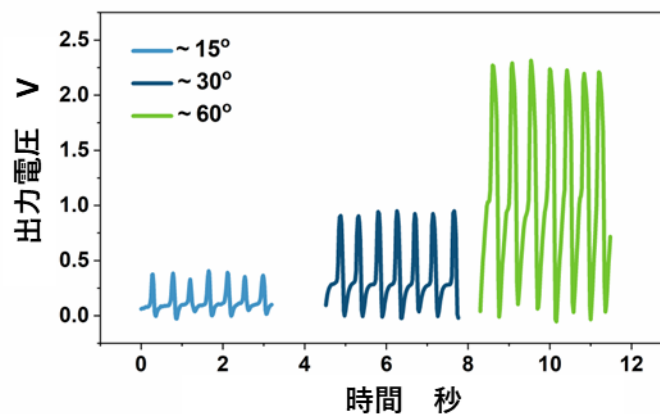


図 4.18 曲げ変形に対する超薄型圧力センサーの出力電圧

### 4.3.12 呼吸モニタリングスマートマスクの構造とモニタリング性能

2.5×2.5 cm<sup>2</sup> サイズの超薄型圧力センサーを顔の皮膚に直接触れないように通常のフェイスマスクの中間層に埋め込み、フェイスマスクの通気性を保つために総重量 36 g の読み出し回路をフェイスマスクの端に配置した (図 4.19)。測定回路は小型電池で駆動し、超薄型圧力センサーが呼吸により出力したアナログ電圧信号をサンプルレート 50 Hz のデジタル信号に変換した後、デジタル信号をスマートフォンに無線送信した。読み出し回路の出力基準電圧を約 3.3 V として、マスクを着用した状態のセンサー連続駆動を確認したところ、最大 8 時間まで連続で動作することを確認した (図 4.20)。さらに、スマートフォンとスマートフェイスマスクの距離を 10 m とした場合のワイヤレス動作試験にも成功した。

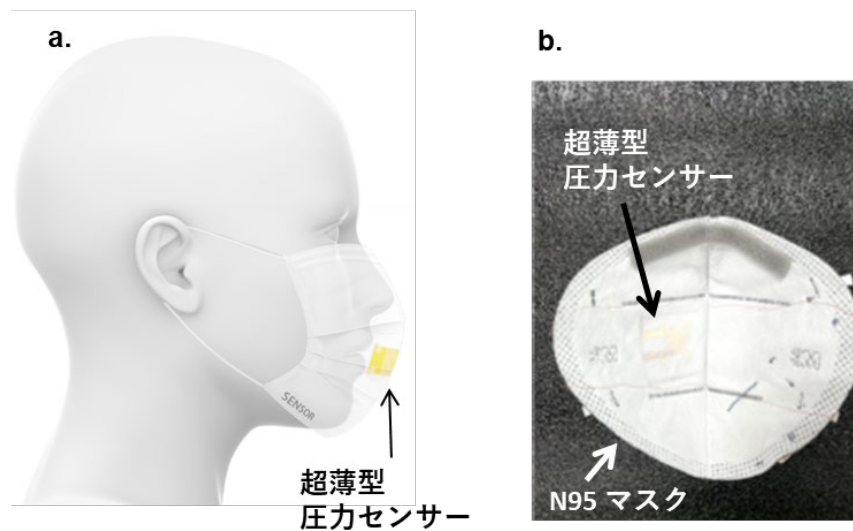


図 4.19 作製したスマートフェイスマスク。a. コンセプト図。 b. 実際に超薄型圧力センサーを埋め込んだ N95 マスク。

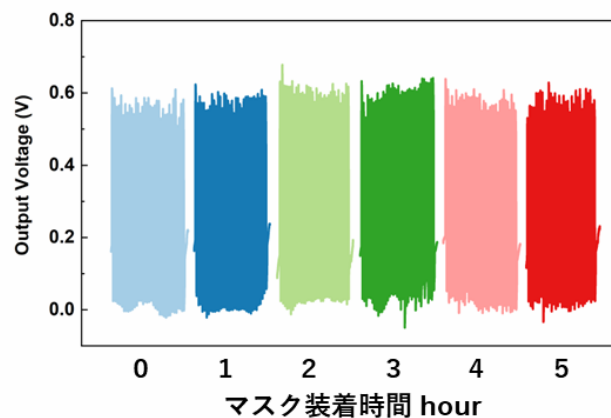


図 4.20 マスクの連続装着に対する超薄型圧力センサーの安定性

### 4. 3. 13 スマートマスクを用いた呼気状態の遠隔測定

本研究で作製した超薄型圧力センサーは、呼吸のような低圧変化でも大きな振幅（電圧変化）を取得可能であるため、通常の呼吸、速い呼吸、息止めなどの細かい呼吸状態の変化でもノイズが少なく、それらの違いも目視で判別可能であった（図 4.21）。無通常呼吸、速呼吸、咳の各条件における平均呼吸数と振幅（ピークピーク電圧）は、それぞれ 37.3 呼吸/min と 1.7 V、89.8 呼吸/min と 2.0 V、124.5 呼吸/min と 1.8 V となった。息止めた条件では、0.1 V のベースラインのみが記録された。同じ被検者の場合、咳、速い息、息止めの異常な呼吸状態は特定のパラメータを持ち、その正常な呼吸状態の下で容易に区別することができた。計 3 人の測定を行いそれぞれで呼吸状態による波形の変化を確認することができた。通常、速い息と咳の条件では、通常の息に比べて高い呼吸数と振幅を確認することができた。

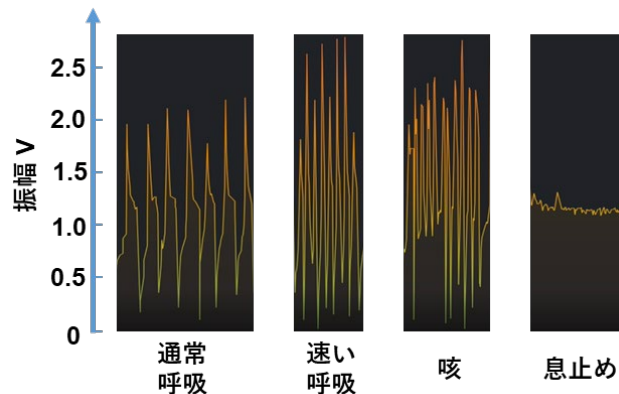


図 4.21 呼吸状態と超薄型圧力センサーの波形。

## 4. 4 本章のまとめ

超薄型圧力センサーの構造を再設計し、2章で扱った薄膜成形技術と3章で開発した接着剤不要の金属の直接接合法(WVPAB)を応用することで、気流による低圧刺激で最大 10V のピーク電圧を出力できる、厚さ約 5.5  $\mu\text{m}$ 、重量 4.5 mg の最薄・最軽量の静電圧力センサーを開発した。静電荷保持界面の材料としてパリレン/テフロン膜の選択し、絶縁層に空気を利用し、さらに薄膜状のまま WVPAB 法で接合し超薄型圧力センサーを作製したことで、厚み当たりのセンサー感度を従来報告に比べ 100 倍以上高めることに成功した（図 4.22）。これらの構造の工夫や2章、3章での技術を用いてセンサー構造を再設計することで、フレキシブルエレクトロニクスとして十分な薄膜化と生体計測に応用できる小さい圧力変化に敏感に反応する高い感度を両立した、超薄型圧力センサーの開発に成功した。さらに新型コロナウイルスの感染対策として、開発した超薄型圧力センサーを呼吸状態の計測センサーとして利用して、呼吸状態のリアルタイム生体計測をおこなうスマートフェイスマスクシ



#### 第4章 超薄型電荷保持膜の無接着剤接合による超薄型圧力センサーの開発

システムの構築に成功した。このスマートフェイスマスクは、優れた出力安定性を持ち、超薄型・軽量構造と高い静電誘導効率により呼吸気流に敏感に反応するため、通常の呼吸、速い呼吸、咳、息止めなどの呼吸状態の連続モニタリングと分析に使用できる優れた実用的なアプリケーションであることを確認した。本技術の適応範囲として、本研究では超薄型圧力センサーによる呼吸の測定に焦点を当てたが、微細な振動、圧力変化を検出できるため、声や脈波などの他の生体計測技術としても応用が可能であると考えられる。また柔軟性にも富んでいるので複数の圧力センサーアレイにする事で、心臓などの曲面を持つものの三次元的な圧力変化の計測にも適用できると考えられる。

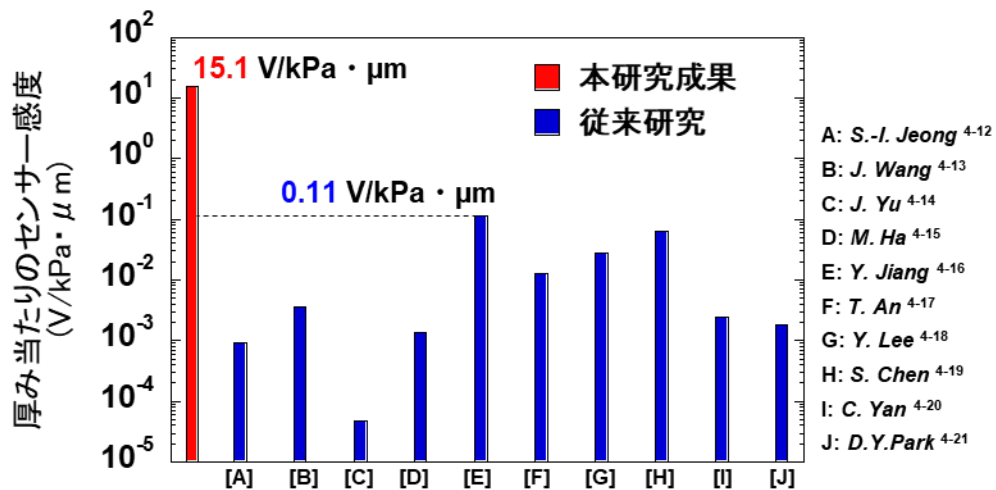


図 4.22 本研究と従来研究の超薄型圧力センサーにおける厚み当たりのセンサー感度比較

なお本研究成果は、国際ジャーナル誌 *Advanced Materials* に掲載されており、研究成果のベースデータは下記ジャーナル論文内に示されている。

J. Zhong, Z. Li, M. Takakuwa *et al.* "Smart Face Mask Based on an Ultrathin Pressure Sensor for Wireless Monitoring of Breath Conditions", *Adv. Mater.* 2107758 (2021).

## 第5章 結論

本博士論文では、フレキシブルエレクトロニクスの萌芽的研究から実用化研究に移行するにあたり直面している主たる課題の1つとして挙げられる材料力学的課題に対して、機械工学的なアプローチから界面・表面に着目し3つ具体的な研究をおこなった。直面している材料力学的課題は、フレキシブルエレクトロニクスの薄膜化に伴う剛性の著しい低下から2つに大別される。1つ目は、フレキシブルエレクトロニクスの表面加工による機能拡張に関する研究が、薄膜ゆへの加工難易度の高さから技術的に困難である点である。2つ目の課題は、薄膜化アプローチゆへの素子や基板の剛性が著しく低下したことで、従来の剛性増加を伴う製造技術や製造設計が転用できず、柔軟性を損なわない新たな集積化技術や接合技術の開発が不可避である点である。

### 5. 1 各研究における結論

第2章では、フレキシブルエレクトロニクスにおける課題の1つである、極めて剛性の低い薄膜に対する表面加工は加工難易度が急増するために技術的に困難であり、フレキシブルエレクトロニクスの基板表面加工による機能拡張の研究が滞っている課題に対して、超薄型 OPV 表面加工による機能拡張の研究を通して、その課題に取り組んだ。本研究では、フレキシブルエレクトロニクス的一种で環境発電装置の中で単位面積当たりの発電量が最大の発電装置である、3 $\mu\text{m}$  厚の超薄型 OPV に焦点を当て研究を遂行した。現状超薄型 OPV は、化学的な材料開発による発電効率の向上には限界があり、また入射光角度により発電量が変化する角度依存特性の影響を大きく受けている。さらにこれらの課題解決の手法として、堅硬な OPV 導入している表面加工技術による機能拡張アプローチは、従来のパターンニング手法の加工損傷が大きいため、超薄型 OPV には転用できないという課題を有していたためである。そこで本研究では、超薄型 OPV の基板である 1  $\mu\text{m}$  厚の高分子ポリマー（パリレン）の表面に対して表面加工するために、複雑な形状を一体成型することが可能なプラスチックの射出成型法に着目した。パリレン薄膜基板は、化学気相蒸着法を用いて剥離剤を塗布した支持ガラス上に作製されるため、前もって支持ガラス上の剥離層に対して原型となるナノテクスチャを作製しておき、その原型と剥離性を両立した機能的剥離層の上にパリレン基板を成膜することで、基板の成膜と表面へのナノテクスチャの作製を一体的に行えると考えた。その結果、ナノテクスチャを有した機能的剥離層の上にパリレン薄膜基板を成膜することで、基板表面への二次的な溝加工を施さず、基板とナノパターンとの一体成型による超薄型基板上へのナノテクスチャの付与に成功した。1  $\mu\text{m}$  厚基板上に 60 nm 程の高さで 760 nm ピッチのライン状のナノテクスチャを付与し、この薄膜基板を使用して OPV を作製したことで、OPV の厚さを 3  $\mu\text{m}$  に抑えながら、ナノテクスチャの無い超薄型 OPV よりも角度依存特性を 5.7%低減し、さらに発電効率も上昇させることに成功した。また基板の厚み当たりの発電効率の上昇率は、従来報告の中で最も高く、化学的なアプローチによる

発電効率の上昇ではなく、発電効率を上昇させるための別のアプローチを開拓したという観点で本研究の価値は高いと考えられる。また光学シミュレーションと活性層材料の特性を組み合わせることで、更なる角度依存特性の低減や特定波長のみ基板を透過させることでフォトディテクターの取得波長を制御するなど、別の光学系超薄型エレクトロニクスも含めた性能向上が期待できる。また本研究では、超薄型 OPV を通し表面加工技術の開発を行ったが、この一体成型技術は、原型である機能的剝離層のパターン形状を変更することで、任意のナノテクスチャ形状を薄膜基板に作製することができる。したがって、化学気相蒸着法で成膜される高分子ポリマー材料の表面への汎用的な表面加工技術として期待される。

第3章では、2章で培ったフレキシブルエレクトロニクスの薄膜形成技術や超薄型 OPV の作製プロセスで用いたプラズマ処理に表面改質の知識を応用して、実用化に向けた材料力学的課題の2つ目である、集積化時の曲げ剛性を増加させない柔軟な導電接合技術の開発について研究を進めた。フレキシブルエレクトロニクスの実用化には、複数の素子を柔軟性が維持されたまま接合/配線し集積化することが不可欠である。しかしながら、現状のフレキシブルエレクトロニクス同士の接合には、銀ペーストや導電性接着剤などの追加層を導入する手法が用いられていた。これらの手法による接合は、接合部が素子に比べて厚くなるため、素子と接合部で剛性が著しく異なるという課題が存在していた。この局所的な剛性の増加は、変形時の応力集中や機械的な耐久性の低下の引き起こす材料力学的課題の原因となっていた。一方で、接着層を介さない MEMS の集積化技術として開発された SAB もフレキシブルエレクトロニクスの電極の表面粗さの問題で転用できず、フレキシブルエレクトロニクス集積化のための画期的な柔軟性を維持した導電接合技術の開発が不可避であった。そこで本研究では、SAB 手法を基に2章の薄膜形成技術やプラズマ工学による界面改質の知識を導入した結果、水蒸気プラズマ処理による表面改質をおこなうことで、金薄膜同士が界面活性化と水酸基効果に基づく金属結合で接合することを発見し、新たな直接導電接合法を確立した。パリレン上の金薄膜同士で金属結合が常温常圧で発生することで、接触抵抗は無視できるほど小さく、曲げ剛性の増加もないため曲率半径は 0.5 mm の小さな突起にも追従変形可能である柔軟性を有していた。現状では、接合可能な電極材料が金に限定されること、表面粗さ RMS が 10 nm を越えると接合できないこと、金配線のみが接合し基板であるパリレン薄膜同士は接合できないことが現状の課題として挙げられる。しかしこれらの課題は、水蒸気プラズマ条件の最適化や低温焼成プロセスの追加などの研究を展開することで解決すると考えられる。現状の残っているこれらの技術課題を解決することでフレキシブルエレクトロニクス領域だけでなくソフトロボット領域や医療分野のデバイス作製などで使用される汎用的な接合技術になると期待でき、大きな発展性を有している技術である。

第4章では、2つ目の課題である柔軟性を損なわない接合技術の開発が技術的困難であったために、性能と薄膜化の両立が困難な状況に直面していた超薄型圧力センサーの開発に対し、2章で培った薄膜形成技術や3章で開発した直接接合技術を基にセンサー構造の再設計をおこない、圧力検出感度と薄膜化を両立した超薄型圧力センサーの開発に挑戦し

た。静電式圧力センサーの主な構造は、電荷保持層/絶縁層/電荷保持層の三層構造であり、外部の圧力によって絶縁層が変形し電荷保持層の表面距離が変化することで発生する静電容量変化を圧力変化として検出する。しかし 10  $\mu\text{m}$  厚未満の柔軟性に優れ、呼吸のような小さい圧力変化を測定できる超薄型圧力センサーは開発が技術的に困難であった。これは、電荷保持性能に優れた材料を用いて薄膜状の3層構造を作製することが困難であったことに起因している。そのため従来研究では、ヤング率の大きい絶縁材料の両面に電荷保持界面を形成したり、製造プロセスの都合で電荷保持性能の高くない材料で圧力センサーを作製するなど、電荷保持界面の形成とセンサー構造との両立が達成されていないという課題があった。そこで本研究では、超薄型圧力センサーの構造を2章で扱った薄膜成形技術と3章で開発した接着剤不要の金属の直接接合法(WVPAB)を用いて、センサー構造の再設計をおこなった。2章、3章の研究で基板として取り扱ったポリレン(絶縁材料)と電荷保持機能に優れたテフロン材料を組合せ薄膜電荷保持膜を作製することや、変形可能な絶縁層にPDMSなどの絶縁材料を使わずに空気を使用すること、2枚の電荷保持膜の間に空気層を設けつつ薄膜化するために3章で開発したWVPAB法で接着層を介さずに電荷保持膜同士を接合することの3つの設計変更をおこなった。その結果、気流による低圧刺激で最大10Vのピーク電圧を出力できる、厚さ約5.5  $\mu\text{m}$ 、重量4.5 mgの発表当時世界最薄・最軽量の静電圧力センサーを開発した。超薄型圧力センサー感度は、厚み当たりのセンサー感度の場合従来報告に比べ100倍高い出力電圧を出力することに成功した。さらにこの超薄型圧力センサーの柔軟で低圧刺激の感度が高いことを利用して、超薄型圧力センサーを市販のN95マスクに搭載して、呼吸のリアルタイムモニタリングシステムを作製した。マスクを連続的に装着し、呼吸による超薄型圧力センサーの出力特性を測定すると連続5時間の装着でも0.6V程度の安定した出力特性を確認した。超薄型圧力センサーを搭載したマスクに既製品のWiFiモジュールや昇圧回路を組み合わせることで呼吸状態をスマートフォンに表示するリアルタイムモニタリングシステムを構築した。優れた出力安定性を示し、通常時の呼吸や速い呼吸、咳、息止めなど呼吸状態によって異なる信号を受信することに成功した。今後の課題として、超薄型圧力センサー以外のデータ処理や送信ユニットは既存の堅硬なエレクトロニクスを使用したため、システム全体の薄膜化できていないことが挙げられる。しかし、電力的な回路の計算や圧力センサー以外の各素子薄膜化を図る事で、3章で開発したWVPAB法を用いて各ユニットを集積化することで、この課題を解決することができると期待される。

## 5.2 機械工学的な研究アプローチがもたらすフレキシブルエレクトロニクスの実用化課題に対する課題解決の可能性

本博士論文で言及したフレキシブルエレクトロニクス研究の実用化に向け直面している材料力学的な課題の1つ目に対し、第2章で射出成型に着想を得た機能的剝離層による超薄型基板とナノテクスチャの同時成型法を開発したことで、従来極めて困難とされていた

任意のナノテクスチャを超薄膜表面に加工することが可能になった。そしてそのナノテクスチャは、従来の厚い基板上のナノテクスチャと同じように、フレキシブルエレクトロニクスの光学的な機能を向上させ、超薄膜に対するナノテクスチャも新たな機能を創出することが実証された。また、第3章では材料力学的な課題の2つ目である、素子の極めて低い剛性を維持できる集積化技術や接合技術の開発が不可避という課題に対し、プラズマ工学の表面改質技術に着想を得た水蒸気プラズマ処理による直接接合技術を開発したことで、素子同士を剛性変化なく柔軟に集積化・接合することが可能になった。したがって接着層による接合部の局所的な剛性増加を回避し、繰り返し変形による応力集中が生じづらい機械的に耐久性の高いシステムの構築に成功した。さらにこの接合技術を用いて第4章では、構造を最適化した超薄型の静電式自己発電型圧力センサーを開発した。従来構造のセンサーの100倍の厚み当たりのセンサー感度を達成し、直接接合技術がフレキシブルエレクトロニクスの製造技術としても有用であることを実証した。残された材料力学的な課題の1つとして、外力による機械的変形に伴う素子性能劣化を解決するナノテクスチャと直接接合技術を融合した圧縮変形の制御が挙げられる。変形時に配線や素子ではなく機能のない基板部分から変形し、機械的な外力が配線や素子に加わることを抑制できれば長期的な運用に向けた変形劣化影響を最小限に留められる。よって、切り紙構造を参考にナノテクスチャによる折り目の制御や直接接合による外力が加わりにくい集積化形状の検討をおこなうことで、より実用化に近い研究が展開できるようになると考えられる。したがって、機械工学的アプローチによるフレキシブルエレクトロニクスに関する研究は、現状の実用化研究を阻害している材料力学的な課題に対して飛躍をもたらす有用な研究アプローチであり、今後も汎用的な製造技術や加工方法を開発することでフレキシブルエレクトロニクスの実用的研究を加速させると期待できる。そして将来的に次世代のウェアラブルデバイスとしてフレキシブルエレクトロニクスが、常時の生体モニタリングによる熱中症や不整脈の通知システムへの応用展開や、VR/AR空間への装着感のない入力装置として次世代を創造するシステムの1つなると期待される。

## 付録

### 超薄型有機太陽電池の作製方法

図 2.11 に示した超薄型 OPV の薄膜基板以外の各層の作製方法について示す。

#### (1) 透明電極の作製

太陽光は基板側から入光するため、下部電極は透明である必要がある。本研究では、酸化インジウムスズ (ITO) を使用して下部の透明電極を作製する。まず 2.2.3 項で作製した超薄型ナノグレーティング基板を支持ガラスから剥離せずに、スパッタリング装置 (SIH-1010, ULVAC) で ITO を全面に成膜する。その後、超薄型 OPV の構造デザインに合わせて、フォトリソグラフィーによるパターニングをおこなう (図 1)。本研究ではポリイミドマスクによるネガ型のフォトリソグラフィーをおこなう。以下に詳細な作製手順を示す。

#### ◦透明電極の作製方法

1. スパッタリング装置用のホルダーに超薄型ナノグレーティング基板を支持ガラスごと固定する。
2. スパッタリング装置内を  $1 \times 10^{-8}$  Pa 程度の高真空状態にし、ITO を全面スパッタする。  
：酸素流量 1.0 sccm, アルゴン流量 49 sccm, 出力 300 W, 速度 90 mm/min, 膜厚 100 nm
3. ネガ型フォトレジスト (ZPN1150-90, 日本ゼオン) を ITO 上にスピコートする。  
：1000 rpm, 2 s → 3000 rpm, 20 s
4. ホットプレート上で焼成する。  
：90°C, 90 s → 110°C, 90 s
5. ポリイミドマスクで一部隠したフォトレジストに対して、UV 露光をする。  
：波長 365 nm, 3 min
6. ホットプレート上で再度焼成する。  
：110°C, 90 s
7. 現像液 (TMA-508, 関東化学) にサンプルを浸する。  
：浸液時間 70 s
8. 純水で溶解したフォトレジストを除去し、三度繰り返した。
9. ホットプレートで温めた ITO 用エッチング液 (ITO-07N, 関東化学) にサンプルを浸する。  
：35°C, 14 min
10. 純水で溶解した ITO を除去し、三度繰り返す。
11. アセトンと IPA を用いて、硬化したレジストを除去する。

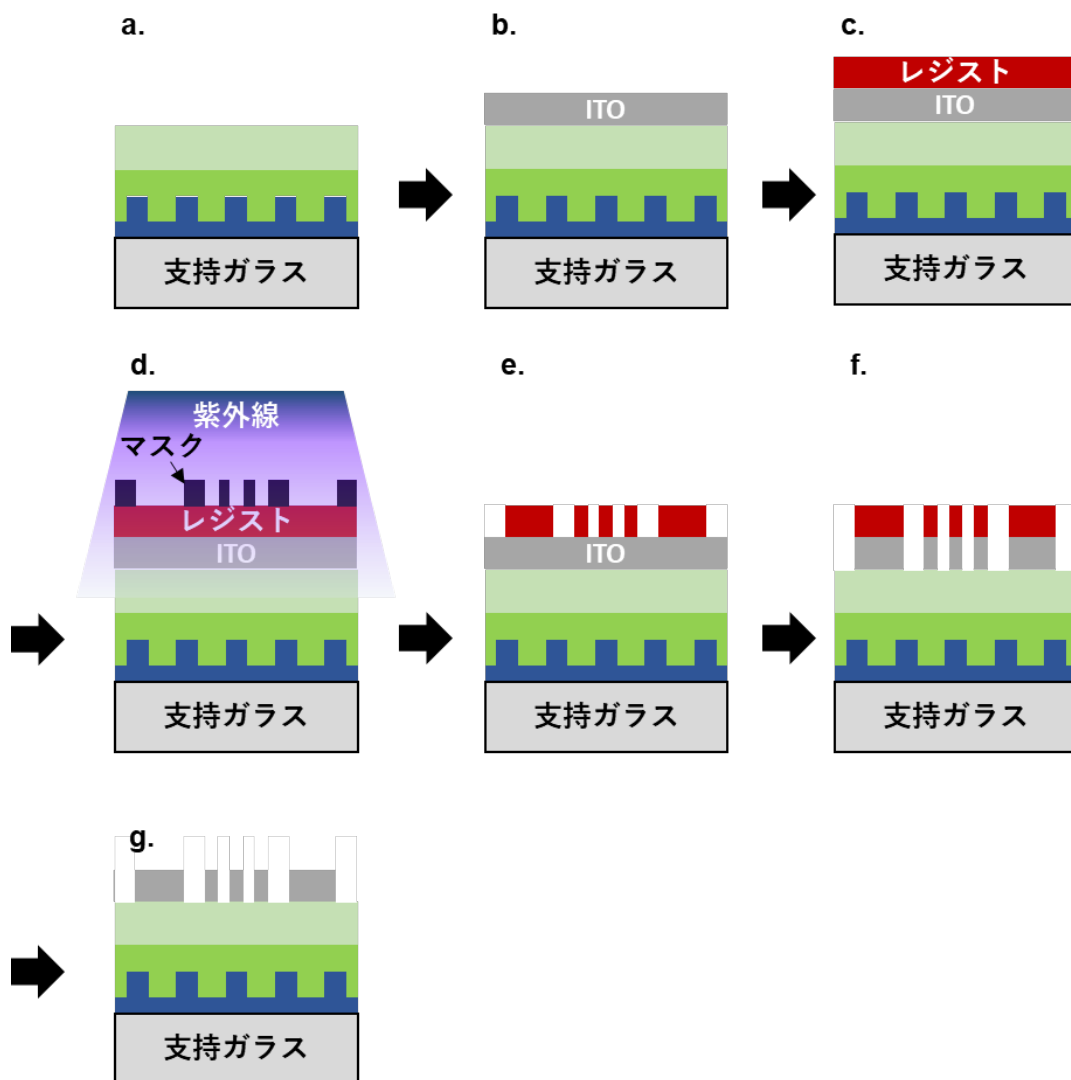


図1 透明電極の作製手順。a. 剥離前の超薄型ナノグレーティング基板。b. ITO 成膜。c. フォトリソ成膜。d. マスクをして紫外線露光。e. レジスト膜の選択溶解。f. エッチング溶液による ITO の選択溶解。g. 硬化レジストの除去(ITO パターニング終了)。

## (2) 取り出し電極の作製

OPV の素子部分以外は透明でなくても問題ないため、ITO よりも導電性の高いクロムと金を用いて配線と外部の取り出し用の電極を作製する。真空蒸着機 (Pascal, パスカール) とポリイミドマスクを用いて、超薄型 OPV のデザインに合わせて蒸着をおこなう (図2)。下記に詳細な作製手順を示す。

### ●取り出し電極の作製手順

1. パターン用のマスクとパターニングをおこなった ITO 電極を真空蒸着機のホルダーに固定する。

2. 真空蒸着機のチャンバー内を  $1.0 \times 10^{-3}$  Pa 未満まで真空引きをおこなう。
3. クロム、金の順にそれぞれ材料をサンプルに蒸着する。
  - ・クロム：  $0.1 \sim 0.2 \text{ \AA/s}$ , 2.5 nm 厚
  - ・金：  $1.0 \sim 1.5 \text{ \AA/s}$ , 100 nm 厚

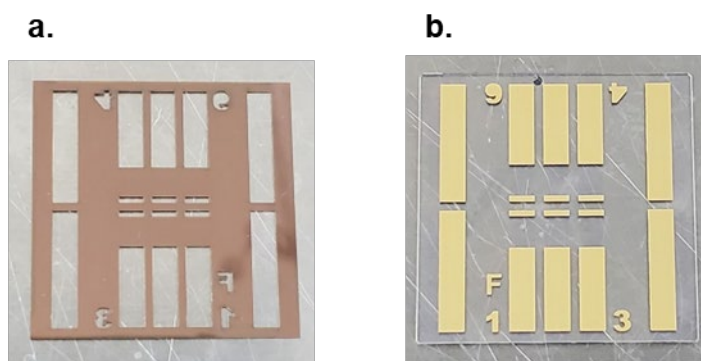


図2 a.取り出し電極用ポリイミドマスク。b. 取り出し電極まで作製した OPV

### (3) 電子輸送層の作製

活性層から外部電極に電子を流す際にその流れを補佐する電子輸送層には、酸化亜鉛 (ZnO) を使用する。ゾルゲルの ZnO 溶液を作製し、ZnO 溶液を外部電極と ITO 電極の上にスピコートして作製する。以下に詳細な作製手順を示す。

#### ◆電子輸送層の作製手順

1. ZnO 溶液を以下の材料を攪拌して作製する。
  - ・酢酸亜鉛二水和物 (Zinc Aceton Dehydrate, 和光純薬) : 164.7 mg
  - ・アミノエタノール (Ethanolamine, 和光純薬) : 46.8  $\mu\text{L}$
  - ・2-メソキシエタノール (2-Methoxyethanol, 和光純薬) : 1.5 mL
 : 室温, 450 rpm, 3 hour
2. 酸素プラズマを電極層に照射し、表面の濡れ性を向上させる。
 : 300 W, 5 sccm, 10 Pa, 10 s, RIE mode
3. ZnO 溶液を電極の上にスピコートする。
 : slope 5 s  $\rightarrow$  5000 rpm, 30 s  $\rightarrow$  slope 2 s
4. 測定用の外部電極上に塗布された ZnO を除去するために、四方 5 mm 程度アセトンでワイプし ZnO を除去する。
5. ホットプレートを用いてスピコートしたサンプルを焼成する。
 :  $180^\circ\text{C}$ , 25 min



#### (4) 有機活性層の作製

本研究で使用する有機半導体材料は大気下で劣化する特性があったため、窒素環境下のグローブボックス内で溶液の作製及び成膜をおこなう。粉状のドナー、アクセプター両方の有機半導体材料を混合し、クロロベンゼンを溶媒として溶液化する。更にドナーとアクセプター材料の相分離を抑制するために添加剤として1,8-diiodooctane (DIO)を加える。この作製した活性層溶液をZnO層上にスピコートし、真空乾燥させる事で有機活性層を作製する。以下に詳細な作製手順を示す。

##### ◦有機活性層の作製手順

1. 以下の有機半導体材料を混合する。
  - ・PBDTTT-OFT : 9 mg
  - ・PC<sub>71</sub>BM : 11 mg
2. クロロベンゼンを溶媒として、1.の混合材料を攪拌する。  
: クロロベンゼン 970  $\mu$ L, 攪拌 100°C, 400 rpm, 2 hours
3. DIO 添加剤を入れ更に攪拌する。\*スピコートする 30 分前におこなう。  
: 100°C, 400 rpm, 5 min
4. 有機活性層溶液を ZnO 層上にスピコートする。  
: 600 rpm, 30 s
5. サンプルを暗所で真空乾燥する。  
: 30 min
6. 測定用の外部電極上に塗布された有機活性層を除去するために、四方 5 mm 程度クロロベンゼンでワイプし有機活性層を除去する。

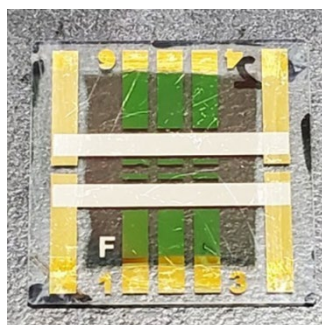
#### (5) 正孔輸送層と上部電極の作製

活性層から外部電極に正孔を流す際にその流れを補佐する正孔輸送層には、酸化モリブデンを使用し、カソード側の外部電極と接合ための上部電極には銀を使用する。どちらの材料も真空蒸着機を使用し、連続して成膜する (図 3)。下記に詳細な作製手順を示す。

##### ◦正孔輸送層と上部電極の作製手順

1. パターン用のポリイミドマスクと有機活性層まで作製したサンプルを真空蒸着機のホルダーに固定する。
2. 真空蒸着機のチャンバー内を  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa 未満まで真空引きをおこなう。
3. 酸化モリブデン、銀の順にそれぞれ材料をサンプルに蒸着する。
  - ・酸化モリブデン : 0.2  $\text{\AA}/\text{s}$ , 7.5 nm 厚

・銀： 2.0~3.0 Å/s, 100 nm 厚



10 mm

図3 上部電極まで作製した超薄型 OPV。

### (6) 封止膜の作製

有機半導体材料や上部電極の銀は、酸化や湿度等の影響から大気中に暴露した状態で放置すると劣化が早まってしまう特性がある。したがって、上部電極である銀の上からサンプル全体を封止する。封止膜として、基板と同材料であるパリレンを 1 μm 厚で使用する。以下に詳細な作製手順を示す。

#### ◀封止膜の作製手順

1. 真空蒸着機で上部電極を作製したサンプルを窒素環境下でパッキングする。
2. 大気暴露時間が短くなるように、パッキングしたサンプルを手際よくパリレンコーターにセットする。
3. パリレンコーターで封止膜 (1 μm 厚) を作製する。

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり、懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜った指導教員である早稲田大学大学院創造理工学研究科総合機械工学専攻 梅津信二郎教授に心より感謝とお礼を申し上げます。

また大変ご多忙の中、早稲田大学大学院創造理工学研究科総合機械工学専攻の上杉繁教授、草鹿仁教授、菅野重樹教授には、貴重なお時間を割いて審査をして頂き、大変有益なご助言を頂きました。心より感謝とお礼を申し上げます。

理化学研究所 CEMS 創発ソフトシステム研究チームの染谷隆夫教授、福田憲二郎専任研究員には、理化学研究所での研究設備利用に関するご協力、また薄膜エレクトロニクスの原理や各研究における専門的な知識のご教授と実験遂行に関わる多くの貴重なご助言を頂きました。心より感謝とお礼を申し上げます。

東京大学工学部電子情報工学科・電気電子工学科の横田知之准教授には、東京大学での研究設備利用に関するご協力、実験結果に対する議論など、多くの貴重なご助言を頂きました。心より感謝とお礼を申し上げます。

また、梅津信二郎研究室と理化学研究所創発ソフトシステム研究チーム、東京大学染谷隆夫研究室のポストドクターの皆様、先輩、同期、後輩の皆様にも様々な場面でサポートして頂きました。深く感謝とお礼を申し上げます。

最後に、学業に専念できるように私の研究生生活を（経済的に）支えてくれた両親に深く感謝とお礼を申し上げます。

高桑 聖仁

## 参考文献

### 第 1 章

- 1-1. T. Koshi, K. Nomura, M. Yoshida, Electronic Component Mounting for Durable E-Textiles: Direct Soldering of Components onto Textile-Based Deeply Permeated Conductive Patterns. *Micromachines*. 11, 209 (2020).
- 1-2. H. Jinno, *et al.*, Self-powered , ultraflexible photonic skin for continuous bio-signal detection via air-operation-stable polymer light-emitting diodes, *Nat. Comm.* 12, 2234 (2021)
- 1-3. M. Kaltenbrunner, *et al.* An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics, *Nature*, 499, 458 (2013)
- 1-4. Park, S. *et al.* Self-powered ultra-flexible electronics via nanograting-patterned organic photovoltaics, *Nature*, 561, 516-521 (2018)
- 1-5. K. Fukuda, K. Yu, T. Someya, The future of flexible organic solar cells. *Adv. Energy Mater.* 10, 2000765 (2020).
- 1-6. K. Yamagishi, S. Takeoka, T. Fujie, Printed nanofilms mechanically conforming to living bodies. *Biomater. Sci.* 7, 520–531 (2019).
- 1-7. T. Someya *et al.* Integration of organic field-effect transistors and rubbery pressure sensors for artificial skin applications, *IEEE IEDM #8.* 4, 203 (2003)
- 1-8. M. Sugiyama, *et al.* An ultraflexible organic differential amplifier for recording electrocardiograms, *Nat. Electron.* 2, 351-360 (2019)
- 1-9. Y. Kakei, *et al.* Integration of body-mounted ultrasoft organic solar cell on cyborg insects with intact mobility, *npj Flex. Electron.* 6, 78 (2022)
- 1-10. M. Saito, *et al.* Flexible Induction Heater Based on the Polymeric Thin Film for Local Thermotherapy, *Adv. Funct. Mater.* 31, 2102444 (2021)
- 1-11. A. H. Chiou, *et al.* Spectrally selective antireflection of nanoimprint lithography- formed 3D spherical structures on film coated with a silver layer, *Sci. Rep.* 12, 19505 (2022).
- 1-12. X. Tan, *et al.* Anti-reflectance investigation of a micro-nano hybrid structure fabricated by dry/wet etching methods, *Sci. Rep.* 8, 7863 (2018).
- 1-13. P.Zhu, *et al.* Well-defined porous membranes for robust omniphobic surfaces via microfluidic emulsion templating, *Nat. Commu.* 8, 15823 (2016)
- 1-14. G. Hassan, *et al.* Self-cleaning of a hydrophobic surface by a rolling water droplet, *Sci. Rep.* 9, 5744 (2019).
- 1-15. Z. Li, *et al.* Superhydrophobic hemostatic nanofiber composites for fast clotting and minimal adhesion, *Nat. Commu.* 10, 5562 (2019).
- 1-16. H. Song, *et al.* Highly-integrated, miniaturized, stretchable electronic systems based on stacked multilayer network materials, *Sci. Adv.* 8 eabm3785 (2022).

- 1-17. Lee, J. S. *et al.* Nanoscale - Dewetting - Based Direct Interconnection of Microelectronics for a Deterministic Assembly of Transfer Printing. *Adv. Mater.* **32**, 1908422 (2020).
- 1-18. M. Takakuwa, *et al.* Direct gold bonding for flexible integrated electronics, *Sci. Adv.* **7**, eabl6228 (2022).
- 1-19. S. Zhang, *et al.* Monolithic processing of a layered flexible robotic actuator film for kinetic electronics, *Sci. Rep.* **11**, 20015 (2021)
- 1-20. S. Takamatsu, *et al.* Stress concentration-relocating interposer in electronic textile packaging using thermoplastic elastic polyurethane film with via holes for bearing textile stretch, *Sci. Rep.* **12**, 9269 (2022).
- 1-21. S. I. Rich, S. Lee, K. Fukuda, T. Someya, Developing the Nondevelopable: Creating Curved - Surface Electronics from Nonstretchable Devices. *Adv. Mater.* **34**, 2106683 (2022).
- 1-22. M. Tavakoli, *et al.* Highly Efficient Flexible Perovskite Solar Cells with Antireflection and Self-Cleaning Nanostructures, *ACS Nano*, **9**, 10287-10295 (2015)
- 1-23. S. W. Heo, T. H. Huong Le, T. Tanaka, I. Osaka, K. Takimiya, K. Tajima, Cumulative gain in organic solar cells by using multiple optical nanopatterns. *J. Mater. Chem. A*, **5**, 10347–10354 (2017).
- 1-24. Y. Park, J. Berger, Z. Tang, L. Müller-Meskamp, A. F. Lasagni, K. Vandewal, K. Leo, Flexible, light trapping substrates for organic photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.* **109** (2016),
- 1-25. L. Müller-Meskamp, Y. H. Kim, T. Roch, S. Hofmann, R. Scholz, S. Eckardt, K. Leo, A. F. Lasagni, Efficiency enhancement of organic solar cells by fabricating periodic surface textures using direct laser interference patterning. *Adv. Mater.* **24**, 906–910 (2012).
- 1-26. S. Na, *et al.* Efficient Polymer Solar Cells with Surface Relief Gratings Fabricated by Simple Soft Lithography, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 3956-3963 (2008)
- 1-27. L. Zhou, *et al.* Light Manipulation for Organic Optoelectronics Using Bio-inspired Moth's Eye Nanostructures, *Sci. Rep.* **4**, 4040 (2014)
- 1-28. J. De Chen, C. Cui, Y. Q. Li, L. Zhou, Q. D. Ou, C. Li, Y. Li, J. X. Tang, Single-junction polymer solar cells exceeding 10% power conversion efficiency. *Adv. Mater.* **27**, 1035–1041 (2015)
- 1-29. Lee, J. S. *et al.* Nanoscale - Dewetting - Based Direct Interconnection of Microelectronics for a Deterministic Assembly of Transfer Printing. *Adv. Mater.* **32**, 1908422 (2020).
- 1-30. Kim, S.-C. & Kim, Y.-H. Review paper: Flip chip bonding with anisotropic conductive film (ACF) and nonconductive adhesive (NCA). *Curr. Appl. Phys.* **13**, S14–S25 (2013).

## 第 2 章

- 2-1. Y. Liu, M. Pharr, G. A. Salvatore, Lab-on-Skin: A Review of Flexible and Stretchable Electronics for Wearable Health Monitoring. *ACS Nano*. **11**, 9614–9635 (2017).
- 2-2. S. J. Kim, *et al.* A wearable thermoelectric generator fabricated on a glass fabric, *Energy Environ. Sci.* **7**, 1959 (2014)
- 2-3. M. Thielen *et al.* Human body heat for powering wearable devices: From thermal energy to application, *Energy Conversion and Management*, **131**, 44–54 (2017).
- 2-4. Z. Yang, *et al.* Stretchable, Wearable Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Mater.* **26**, 2643–2647 (2014).
- 2-5. D. J. Lipomi, *et al.* Stretchable Organic Solar Cells, *Adv. Mater.* **23**, 1771–1775 (2011).
- 2-6. C. Dagdeviren, *et al.* Conformal piezoelectric energy harvesting and storage from motions of the heart, lung, and diaphragm, *PNAS*, **111**, 1927-1932 (2014).
- 2-7. X. Pu, *et al.* A Self-Charging Power Unit by Integration of a Textile Triboelectric Nanogenerator and a Flexible Lithium-Ion Battery for Wearable Electronics, *Adv. Mater.* **27**, 2472–2478 (2015).
- 2-8. J. Wang, *et al.* Sustainably powering wearable electronics solely by biomechanical energy, *Nat. Commu.* **7**, 12744 (2016).
- 2-9. W. Jia, Wearable textile biofuel cells for powering electronics, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 18184 (2014).
- 2-10. S. Nam, J. Seo, S. Woo, W. H. Kim, H. Kim, D. D. C. Bradley, Y. Kim, Inverted polymer fullerene solar cells exceeding 10% efficiency with poly(2-ethyl-2-oxazoline) nanodots on electron-collecting buffer layers. *Nat. Commun.* **6**, 1–9 (2015)
- 2-11. J. Wang, K. Fukuda, D. Inoue, D. Hashizume, L. Sun, S. Xiong, T. Yokota, T. Someya, Solution-Processed Electron-Transport Layer-free Organic Photovoltaics with Liquid Metal Cathodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **14**, 14165–14173 (2022).
- 2-12. M. Hiramoto, Organic Photovoltaics. *Mol. Sci.* **6**, A0052 (2012).
- 2-13. Y. Matsuo, Organic Solar Cells Compatible with Landscape. *J. Interdiscip. Res. Community Life.* **07**, 117–126 (2016).
- 2-14. H. Spanggaard, F. C. Krebs, A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **83**, 125–146 (2004).

## 第 3 章

- 3-1. 3M Technical Data sheet, Electrically Conductive Adhesive Transfer Tape 9703, (2015).
- 3-2. Mercado, L. L., White, J., Sarihan, V. & Lee, T. Failure Mechanism Study of Anisotropic Conductive Film (ACF) Packages. in *Manufacturing* vol. 26 523–530 (ASMECD, 2002).

- 3-3. Takagi, H., Maeda, R., Chung, T. R., Hosoda, N. & Suga, T. Effect of Surface Roughness on Room-Temperature Wafer Bonding by Ar Beam Surface Activation. *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, 4197–4203 (1998).
- 3-4. 須賀唯知. ものづくりのための接合技術—第 3 世代の接合技術. 精密工学会誌 79, 705–709 (2013).
- 3-5. Shimatsu, T. & Uomoto, M. Atomic diffusion bonding of wafers with thin nanocrystalline metal films. *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* 28, 706–714 (2010).
- 3-6. Uomoto, M. & Shimatsu, T. Necessary Thickness of Au Capping Layers for Room Temperature Bonding of Wafers in Air Using Thin Metal Films with Au Capping Layers. *ECS Trans.* 75, 67–76 (2016).
- 3-7. HIGURASHI, E., OKUMURA, K., KUNIMUNE, Y., SUGA, T. & HAGIWARA, K. Room-Temperature Bonding of Wafers with Smooth Au Thin Films in Ambient Air Using a Surface-Activated Bonding Method. *IEICE Trans. Electron.* E100.C, 156–160 (2017).
- 3-8. Yamamoto, M. *et al.* Comparison of Argon and Oxygen Plasma Treatments for Ambient Room-Temperature Wafer-Scale Au–Au Bonding Using Ultrathin Au Films. *Micromachines* 10, 119 (2019).
- 3-9. Yamamoto, M. *et al.* Effect of Au Film Thickness and Surface Roughness on Room-Temperature Wafer Bonding and Wafer-Scale Vacuum Sealing by Au-Au Surface Activated Bonding. *Micromachines* 11, 454 (2020).
- 3-10. J. D. Yeager, D. J. Phillips, D. M. Rector, D. F. Bahr, Characterization of flexible ECoG electrode arrays for chronic recording in awake rats. *J. Neurosci. Methods* 173, 279–285 (2008).
- 3-11. M. Takakuwa *et al.* Direct gold bonding for flexible integrated electronics, *Sci. Adv.* 7, eable6228 (2021).
- 3-12. Massachusetts Institute of Technology Material Property Database, <http://www.mit.edu/~6.777/matprops/pmma.htm>, アクセス : 2022.08.20
- 3-13. Massachusetts Institute of Technology Material Property Database, <http://www.mit.edu/~6.777/matprops/gold.htm>, アクセス : 2022.08.20
- 3-14. Massachusetts Institute of Technology Material Property Database, <http://www.mit.edu/~6.777/matprops/chromium.htm>, アクセス : 2022.08.20

## 第 4 章

- 4-1. Y. Ma, N. Liu, L. Li, X. Hu, Z. Zou, J. Wang, S. Luo, Y. Gao, *Nat. Commun.* 8, 1207 (2017).
- 4-2. J. Jang, S. Ji, G. Grandhi, H. Cho, W. Im, J. Park, *Adv. Mater.* 33, 2008539 (2021).

- 4-3. W. Wang, K. Ouaras, A. L. Rutz, X. Li, M. Gerigk, T. E. Naegele, G. G. Malliaras, Y. Y. S. Huang, *Sci. Adv.* **6**, eaba0931 (2020).
- 4-4. J. Jang, H. Kim, S. Ji, H. Kim, M. Kang, T. Kim, J. Won, J. Lee, J. Cheon, K. Kang, W. B. Im, J. Park, *Nano Lett.* **20**, 66 (2020).
- 4-5. W. Li, S. Zhao, N. Wu, J. Zhong, B. Wang, S. Lin, S. Chen, F. Yuan, H. Jiang, Y. Xiao, B. Hu, J. Zhou, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 23716 (2017).
- 4-6. M. T. Chorsi, E. J. Curry, H. T. Chorsi, R. Das, J. Baroody, P. K. Purohit, H. Ilies, T. D. Nguyen, *Adv. Mater.* **31**, 1802084 (2019).
- 4-7. B. Ji, Q. Zhou, B. Hu, J. Zhong, J. Zhou, B. Zhou, *Adv. Mater.* **33**, 2100859 (2021).
- 4-8. Y. Shi, F. Wang, J. Tian, S. Li, E. Fu, J. Nie, R. Lei, Y. Ding, X. Chen, Z. L. Wang, *Sci. Adv.* **7**, eabe2943 (2021).
- 4-9. M. O. G. Nayeem, S. Lee, H. Jin, N. Matsuhisa, H. Jinno, A. Miyamoto, T. Yokota, T. Someya, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **117**, 7063 (2020).
- 4-11. S. Gong, B. Zhang, J. Zhang, Z. L. Wang, K. Ren, *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1908724 (2020).
- 4-12. S.-I. Jeong, E. J. Lee, G. R. Hong, Y. Jo, S. M. Jung, S. Y. Lee, Y. Choi, S. Jeong, *ACS Omega* 2020, 5, 1956.
- 4-13. J. Wang, S. Qian, J. Yu, Q. Zhang, Z. Yuan, S. Sang, X. Zhou, L. Sun, *Nanomaterials* 2019, 9, 1304.
- 4-14. J. Yu, X. Hou, J. He, M. Cui, C. Wang, W. Geng, J. Mu, B. Han, X. Chou, *Nano Energy* 2020, 69, 104437.
- 4-15. M. Ha, S. Lim, S. Cho, Y. Lee, S. Na, C. Baig, H. Ko, *ACS Nano* 2018, 12, 3964.
- 4-16. Y. Jiang, K. Dong, X. Li, J. An, D. Wu, X. Peng, J. Yi, C. Ning, R. Cheng, P. Yu, Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2005584.
- 4-17. T. An, D. V. Anaya, S. Gong, L. W. Yap, F. Lin, R. Wang, M. R. Yuce, W. Cheng, *Nano Energy* 2020, 77, 105295.
- 4-18. Y. Lee, J. Kim, B. Jang, S. Kim, B. K. Sharma, J.-H. Kim, J.-H. Ahn, *Nano Energy* 2019, 62, 259.
- 4-19. S. Chen, N. Wu, S. Lin, J. Duan, Z. Xu, Y. Pan, H. Zhang, Z. Xu, L. Huang, B. Hu, J. Zhou, *Nano Energy* 2020, 70, 104460.
- 4-10. C. Yan, W. Deng, L. Jin, T. Yang, Z. Wang, X. Chu, H. Su, J. Chen, W. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 41070.
- 4-21. D. Y. Park, D. J. Joe, D. H. Kim, H. Park, J. H. Han, C. K. Jeong, H. Park, J. G. Park, B. Joung, K. J. Lee, *Adv. Mater.* 2017, 29, 1702308.
- 4-22. L. Lin, Y. Xie, S. Wang, W. Wu, S. Niu, X. Wen, Z. L. Wang, *ACS Nano*, **7**, 8266 (2013).



4-23. A. Petritz, E. Karner-Petritz, T. Uemura, P. Schaffner, T. Araki, B. Stadlober, T. Sekitani, *Nat. Commun.* **12**, 2399 (2021).

## 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	<p>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)</p> <p>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)</p> <p>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。</p> <p>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)</p> <p>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)</p> <p>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)</p>
国際会議	<p>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</p> <p>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</p> <p>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</p> <p>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</p> <p>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</p> <p>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</p>

## 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 <u>高桑聖仁</u> , “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 <u>高桑聖仁</u> , 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 <u>高桑聖仁</u> , 育志賞, 日本学術振興会, (2023). 3 <u>高桑聖仁</u> , 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 <u>高桑聖仁</u> , 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 <u>高桑聖仁</u> , 小野梓記念学術, 早稲田大学, (2021). 6 <u>高桑聖仁</u> , 三浦賞, 日本機械学会, (2021). 7 <u>高桑聖仁</u> , 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 <u>Masahito Takakuwa</u> , Outstanding Paper Award, 2019 International Conference on Flexible and Printed Electronics (国際会議), (2019). 9 <u>高桑聖仁</u> , 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.