



Title	ナノ金属/導電性高分子ネットワークの微細印刷とその構造制御による高性能な透明柔軟エレクトロニクス
Author(s)	竹本, 明寿也
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/82217
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 （ 竹 本 明 寿 也 ）

論文題名

ナノ金属/導電性高分子ネットワークの微細印刷とその構造制御による
高性能な透明柔軟エレクトロニクス

論文内容の要旨

光学的に透明なエレクトロニクスは、薄型ディスプレイや、タッチパネル、太陽電池などの、日常生活で利用される光電子デバイスの開発に不可欠である。近年では、ウェアラブル型の光電子デバイスの実用化に向け、透明で柔軟な(透明柔軟)エレクトロニクスが研究されている。この透明柔軟エレクトロニクスは、ナノ金属やナノカーボン、導電性高分子などの塗布型材料により実現されている。これらの塗布型材料は、印刷法が適用可能なため、反応性の化学溶媒やガスを要するエッチング技術を用いずに、透明電極のパターン形成を可能とする。そのため、柔軟なポリマー基板を化学的に劣化させることなく、高性能な透明柔軟電極を形成することができ、肌に貼り付けられるようなエレクトロニクスの開発が可能となる。たとえば、着脱可能なディスプレイやスマートコンタクトレンズなどの柔らかい光電子デバイスの実用化が期待されている。これらを実用化する上で達成すべき究極目標は、高解像パターン形成や、トランジスタによる信号のスイッチング/増幅機能性といった、従来のSiエレクトロニクスのような機能性を付与することである。しかし、この目標実現に向けて、以下の2つの課題が残されている。それは、(i)塗布時の濡れやばじきが制御されていないため微細パターン形成が困難なこと、(ii)塗布型材料に適した透明柔軟トランジスタの構築技術が未確立なこと、である。本論文では、これらの課題に対処し、透明柔軟エレクトロニクスの高性能化を試みた。

本論文の第1章では、これまでの透明柔軟エレクトロニクスに関する技術展開を調査し、上記の研究課題を詳細に明らかにした。第2-5章では、(i, ii)の課題を解決するために、以下のような研究を行った。

第2, 3章では、課題(i)解決のために、選択的濡れ現象を用いた透明柔軟電極の微細印刷法を確立した。この印刷法は、濡れ性のコントラストがある基板表面に銀ナノワイヤ分散液をロッド塗布することで行われる。印刷機構としては、表面の親液領域にのみ銀ナノワイヤ分散液が濡れることで、透明電極がパターン形成される。この手法により、20 μm の分解能を達成した。さらに、第3章では、銀ナノワイヤを配向制御することで、この透明柔軟電極の高性能化、すなわち、高透過率と高導電性の両立を実現した。配向制御された銀ナノワイヤは、可視光透過率97%、シート抵抗25 Ω/sq の高性能な微細透明電極(25 μm 幅)を可能とした。さらに、この微細透明電極を用いることで、従来には無い微小な葉電位センサや極薄な透明有機電界効果トランジスタ回路を達成した。第2, 3章の研究により、選択的濡れにより、微細な透明柔軟電極の実現が可能となった。くわえて、電極の微細性のため、細胞と同等スケールの微小な生体センサや、従来の可視トランジスタと同等のサイズの透明柔軟電子回路を実証することが可能となった。

第4章では、課題(ii)解決のために、透明柔軟電極だけでなく、チャネルとなる活性材料やポリマー封止膜も付加的に形成可能な印刷法や転写法を確立することで、高性能な透明柔軟有機電気化学トランジスタを開発した。開発した有機電気化学トランジスタは、優れた透過率と柔軟性を有するだけでなく、0.6 V以下の低電圧駆動のもと高いトランスコンダクタンス($\sim 1 \text{ mS}$)を示した。このトランジスタを用いることで、人のストレスマーカーとみなされている脳波や硝酸イオン濃度の検出を可能とした。さらに、トランジスタの有する高可視光透過率のため、額の血流計測をトランジスタの直上から行うことに成功した。額の血流もストレスマーカーの1つである。本章の付加的なデバイス構築技術により、高性能な透明柔軟トランジスタ開発が可能であることを実証した。くわえて、このトランジスタにより、ウェアラブル生体センサや光電子デバイスを用いた多角的評価への可能性を実証した。

第5章では、透明柔軟トランジスタの更なる高性能化に向けて、生体の動きに追従するチャネル材料として、導電性高分子:ハイドロゲル複合材料を開発した。この複合材料は、マクロ多孔質性の導電性ネットワークを形成しているため、220%引張りずみにおいても導電性を保つ。さらに、ハイドロゲルを母材料としているため、皮膚のヤング率に近く生体との整合性も高い。この複合材料を有機電気化学トランジスタのチャネルに用いることで、数十mSのトランスコンダクタンス(g_m)を実現した。これらの生体応用に適した材料特性(すなわち、伸縮耐性、生体との機械的整合性、高い g_m)は、従来の導電性高分子ゲルではなく、運動活性のある生体に適した柔軟センサへの可能性を示唆している。

上記の研究により、透明柔軟エレクトロニクスの実用化に向けて望まれる(i, ii)の課題解決が可能となった。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 （竹本 明寿也）			
論文審査担当者		(職)	氏 名
	主 査	教授	関谷 毅
	副 査	教授	小林 慶裕
	副 査	教授	藤田 克昌
	副 査	教授	家 裕隆 （産業科学研究所）

論文審査の結果の要旨

本学位論文では、金属ナノワイヤおよび導電性高分子のネットワーク構造の、微細形成法や構造制御技術の確立により、高性能な透明柔軟エレクトロニクスが実現されている。

本論文の第1章では、これまでの透明柔軟エレクトロニクス技術の調査から、透明柔軟エレクトロニクスの実用化に向けた研究課題が明らかにされている。その研究課題は、(i)透明柔軟電極の微細パターン形成が困難なこと、(ii)高性能な透明柔軟トランジスタの構築技術が未確立なことの2つである。本論文の第2-5章では、これらの課題解決に向けての研究を行っており、以下のような成果が得られている。

第2, 3章では、課題(i)の解決に対処しており、選択的濡れ現象を用いた透明柔軟電極の微細印刷法の確立について記されている。この印刷法では、濡れ性コントラスト表面にロッド塗布を行うことで、表面の親液領域にのみ銀ナノワイヤ分散液が濡れ、パターン形成されている。この手法では、20 μm の分解能が達成されており、従来の銀ナノワイヤ透明電極の微細印刷技術に比べて、より高精細な電極パターン形成が実現されている。くわえて、銀ナノワイヤネットワークを配向制御することで透明柔軟電極の高性能化、すなわち、高透過率と高導電性の両立がなされている。本論文の配向制御は、ロッド塗布のせん断応力により可能となるため、パターン形成と同時に実現されている。このような同時施行は、従来には無い新手法である。さらに、配向制御された透明電極は、ネットワーク浸透性の高い十字構造に形成することで、高い可視光透過率97%と低いシート抵抗25 Ω/sq を25 μm 幅のパターンで実現している。この光電子特性は従来の微細透明電極に比べて最も高いことが、従来技術との比較の下、示されている。くわえて、この微細透明電極を用いて、葉電位センサや極薄な透明有機薄膜トランジスタ回路などといった、エレクトロニクスとしての応用が実証されている。このように、本論文で提案されている印刷手法がより精工な透明柔軟エレクトロニクスを実現しうる技術であることが示されている。

第4章では、課題(ii)に対処しており、上記の透明電極の微細印刷だけでなく、透明で柔軟なチャネル材料や、ポリマー封止膜も付加的な印刷法により形成することで、高性能な透明有機電気化学トランジスタが実現されている。この形成法は、第2, 3章の印刷法と新たなポリマー転写法が活用されている。これらの形成手法により、従来の有機電気化学トランジスタの作製手法(エッチング技術)では困難であったような『透明柔軟電極との統合』が実現されている。そのため、本論文の有機電気化学トランジスタでは、高い可視光透過率 $\approx 90\%$ が可能となっている。くわえて、電気特性に関しては、従来の可視有機電気化学トランジスタと同等の高いトランスコンダクタンス(数mS)が実現されている。これらの優れた光電子特性(可視光透過性とトランスコンダクタンス)は、従来の透明トランジスタに比べても最も優れている。本章では、さらに、このトランジスタにより、人のストレスモニタリングに向けて、脳波や硝酸イオン濃度のセンシングが実現されている。特筆すべき点は、光学血流計測の施行がトランジスタの直上から可能な点である。これにより、透明柔軟エレクトロニクスのみにしかできない、電気と光の両方を用いた多角的評価センサへの可能性が示されている。

第5章では、透明柔軟トランジスタの更なる高性能化に向けて、生体の表面に適合するだけでなく、動きにも追従可能な導電性材料の開発が行われている。この材料開発では、透明で柔軟なチャネル材料を狙いとして、伸縮性の導電性高分子:ハイドロゲル複合材料が開発されている。この複合材料の形成では、予め導電性高分子膜を形成した後に、その直上からゲルを物理架橋することで、マクロ多孔質性の導電性ネットワークが発現している。このネットワーク構造がひずみを緩和するため、220%引張ひずみにおいても導電性が保たれている。さらに、柔らかいハイドロゲルが母材料として利用されているため、皮膚のヤング率に近く生体との整合性が高いことが示されている。

この複合材料を有機電気化学トランジスタのチャネルに用いることで、数十mSのトランスコンダクタンスが実現されている。この複合材料の導電性ネットワークの構築機構としては、ゲルの膨潤によるしわ形成という新規手法が提案されており、新たなネットワーク構築技術として期待できる。また、これらの生体応用に適した材料特性(すなわち、伸縮耐性、生体との機械的整合性、高いトランスコンダクタンス)は、従来の導電性高分子ゲルではなく、運動活性のある生体に適した優れた柔軟センサへの可能性を示唆している。この導電性高分子:ハイドロゲル複合材料は、今後の透明柔軟電極との統合が期待され、伸縮性のある透明柔軟エレクトロニクスが実現し、更なる高性能化が期待できる技術であることがわかる。

以上のように、本論文はナノ金属/導電性高分子ネットワークの微細印刷とその構造制御による高性能な透明柔軟エレクトロニクスを実現しており、新規透明材料とそれを用いた電子デバイスにおける物性の基礎から応用までの広範な領域を網羅した論文であり、学术界や産業界の発展に貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。