

染谷薄膜素子研究室
Thin-Film Device Laboratory

主任研究員 染谷 隆夫
SOMEYA, Takao



キーセンテンス：

1. 超薄型フィルム上に柔軟な電子デバイス・光デバイスを作る。
2. フレキシブルデバイスのシステム応用を進める。
3. 印刷技術等のラピッドプロトタイピング技術によって、タイムリーなシステム・サービス提供手法を確立する。

キーワード：

フレキシブルエレクトロニクス、フレキシブルフォトンクス、プリントデバイス、有機半導体、有機太陽電池、生体親和性材料、ソフトロボティクス

研究概要

本研究室は、有機エレクトロニクスを中心とする薄膜素子の基礎研究とシステム開発を推進している。具体的には、超薄型フィルムやゴムシートの上に機械的に柔軟な電子デバイスや光デバイスを集積化し、次世代フレキシブルデバイスを作製している。また、超低消費電力無線チップなど最先端のシリコン技術などと連動させ、フレキシブルデバイスのシステム応用を進める。特に、生体と親和性の高いエレクトロニクスを実現して、機械と生体の融合領域を開拓し、ロボティクスやバイオ・医療への応用を進める。さらに、デジタルファブリケーションの手法を活用したラピッドプロトタイピングによって、人間をサポートするための種々のシステム・サービスをタイムリーに提供する手法を確立し、社会のニーズとその変化に迅速かつ柔軟に対応できる新しいものづくりを実現していく。

1. 洗濯可能な超薄型有機太陽電池形成手法の確立 (福田、染谷)

近年、環境からエネルギーを取得するエナジーハーベスト技術[4]とセンサーを組み合わせることで、センサーをスマート化する開発が盛んに行われている。特にウェアラブルなセンサーはスマート化することで、生体情報の継続的なモニタリングが可能となる。このような生体継続モニタリングに向けたウェアラブルセンサーの開発では、環境エネルギー電源として衣服に貼り付け可能な電源が重要である。数あるエナジーハーベスト技術の中でも、ミリワット (mW) オーダーの高い電力を供給でき、かつ柔軟性にも優れた性能を持つ有機太陽電池は、ウェアラブルセンサー用電源の有力な候補として注目を集めている。

しかし、十分なエネルギー変換効率 (太陽光エネルギーを電力に変換する効率)、伸縮性に加え耐水性という三つの重要な要素の同時達成は難しいため、これまで衣服貼り付け可能かつ洗濯可能な有機太陽電池は実現していなかった。特に、非常に薄いフィルムを利用した場合には、フィルム表面の平坦性の確保が難しいことや、ガスバリア性 (気体を透過させにくい性質) が著しく低下することから、高い性能や長期間の安定動作を実現させることが難しく、ウェアラブルセンサー用電源を実現する際の制約となっていた。

我々は高エネルギー変換効率を有する超薄型有機太陽電池を実現し、大気中・水中の保管でも劣化なく動作させることに成功した。①新しく開発された高効率・高安定な有機活性層材料、②厚さ $3 \mu\text{m}$ の超薄型有機太陽電池作製技術、③超薄型電子デバイスを透明なゴムで挟みこむ、という3つの技術およびアイデアを組み合わせることによって、最高エネルギー効率7.9%、伸縮率50%以上、120分以上の耐水性を両立した太陽電池を実現した。2012年に理研創発分子機能研究グループが開発した新しい半導体ポリマーである「PNTz4T」を用い、逆型構造[6]の有機太陽電池を厚さ約 $1 \mu\text{m}$ の高分子基板上へ作製することで、超薄型有機太陽電池を作製した。この有機太陽電池は、高いエネルギー変換効率・伸縮性・耐水性を同時に実現し、衣服貼り付け可能かつ洗濯可能な環境エネルギー電源である (図1)。



図1. 衣服上に貼り付けた超薄型有機太陽電池の洗濯写真

厚さ $3\mu\text{m}$ の超薄型有機太陽電池素子を貼り付けた白いワイシャツ（綿100%）を洗剤水に漬けて洗っている様子。

作製した超薄型有機太陽電池は、ガラス支持基板から剥離した状態で高いエネルギー変換効率を示した(図2)。具体的には、擬似太陽光(出力 100 mW/cm^2)照射時における短絡電流密度(J_{SC})が 16.2 mA/cm^2 、解放電圧(V_{OC}) 0.71 V 、フィルファクター69%であり、エネルギー変換効率7.9%を達成した。これまでに報告された柔軟性の高い有機太陽電池の効率が4.2%であることと比較すると、2倍近い効率の改善である。さらに、このデバイスは約50%までつぶしても安定的に駆動し、非常に高い機械的柔軟性を持つことも確認できた。

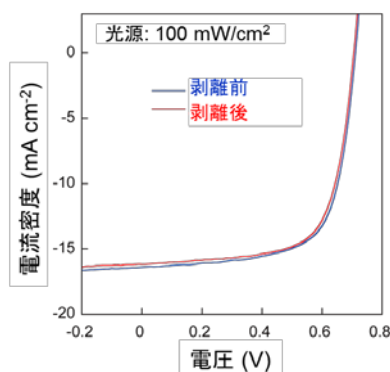


図2. 超薄型有機太陽電池の電流・電圧特性

支持ガラスから剥離前（青）と剥離後（赤）の比較。剥離前後で電流・電圧特性の低下はなく、超薄型自立膜の状態で7.9%という高いエネルギー変換効率を達成した。

あらかじめ引張させた2枚のゴムによって、厚さ $3\mu\text{m}$ の超薄型有機太陽電池を双方向から挟むことで、伸縮性を保ちつつ、耐水性を劇的に向上する封止を実現した(図3)。ゴム封止がないデバイスでは、120分間の水中浸漬によりエネルギー変換効率が初期値から20%程度低下したのに対し、ゴム封止を行ったサンドイッチ構造のデバイスでは5%の低下に抑えることができた(図4)。また、ゴム封止を行ったデバイスは非常に高い伸縮性を持ち、水滴をデバイス上へ滴下・一定時間保持しつつ約50%の伸縮を繰り返した際にも、エネルギー変換効率は初期値の80%を保った。

衣服貼り付け可能な環境エネルギー電源として本研究で実現した洗濯可能・伸縮性の超薄型有機太陽電池は、ウェアラブルデバイスやe-テキスタイルに向けた長期安定電源応用の未来に大きく貢献すると期待できる。

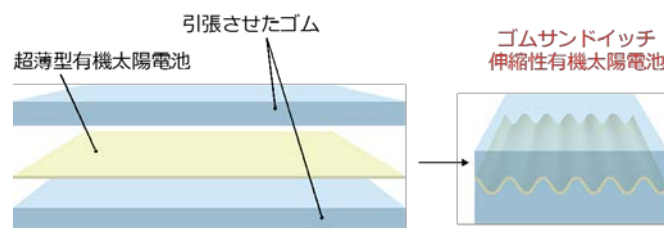


図3. ゴムサンドイッチ構造による高い耐水性を持つ伸縮性有機太陽電池
総膜厚 $3\mu\text{m}$ の超薄型有機太陽電池フィルムをあらかじめ引張させた2枚のゴムでサンドイッチすることにより、伸縮性と驚異的な耐水性を両立した有機太陽電池が実現した。

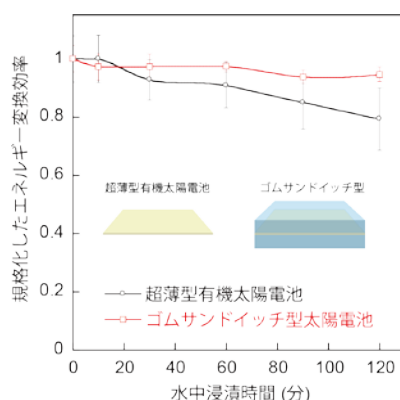


図4. 水中への浸漬時間によるエネルギー変換効率の変化
総膜厚 $3\mu\text{m}$ の自立膜の状態（黒線）では、120分間の水中浸漬で初期のエネルギー変換効率と比較して20%程度低下した。一方で、ゴムサンドイッチ構造を用いると、120分間の水中浸漬をした後でも5%の低下に抑えられた。

2. 皮膚呼吸が可能な皮膚貼り付け型ナノメッシュセンサー（染谷）

近年、健康や医療、介護の分野などで生体信号をリアルタイムに身に着けて計測できるウェアラブル電子機器が盛んに開発されている。例えば、心電図や脈拍などの生体信号を計測して健康管理に利用されている。さらに次世代のウェアラブル電子機器として、皮膚に密着することでより高精度な生体信号を計測できる電子機器が、軽量で伸縮性の高い薄膜フィルムやゴムシートを用いて盛んに開発されてきた。我々はこれまで、皮膚に貼り付けられる血中酸素濃度計やタッチセンサーアレイなどを開発してきた。その活動の中で、医療やスポーツの分野で応用する場合には、1週間以上の長期測定が求められることが少なくないことが分かった。しかしながら、薄いフィルムやゴムシート型のデバイスは、ガス透過性が低いために皮膚からの汗などの分泌を阻害してしまうため、長期間使用できる安全性について皮膚科学的な見地から証明されていなかったことが課題となっていた。

そこで理化学研究所統合生命医科学研究センター、東京大学との共同研究グループは、生体適合性に優れた金と高分子（ポリビニルアルコール）からなるナノサイズのメッシュ型電極を開発した（図5）。開発したナノメッシュ電極は、軽量で高い伸縮性ととも、高いガス透過性を持つため、1週間皮膚に貼り続けても炎症反応を起こさない。また、このナノメッシュ電極は、少量の水で簡単に皮膚へ貼り付けることができ、皮膚の指紋や汗腺などの微細な凹凸に沿って形成することができる（図6）。

次に、20名の被験者にパッチテストを実施したところ、ナノメッシュ電極を1週間貼り続けても明らかな炎症反応を起こさなかった。一方で比較用に試験をした薄膜フィルムとゴムシートの場合は、わずかな炎症反応が認められた。同時に装着時の不快感についてアンケート調査をしたところ、ナノメッシュ電極が最も装着時の不快感が少ないことが分かった。これらの理由を検証するために、ナノメッシュ電極、薄膜フィルム、ゴムシートの3つについて水蒸気透過性試験を行った結果、ナノメッシュ電極が群を抜いて高い水蒸気透過性を持つことが分かった。このことからナノメッシュ電極は、1週間装着しても本来の皮膚呼吸が可能となり、炎症反応を起こさないため、不快感をなくすることができることが分かった。

さらに、ナノメッシュ電極は皮膚とともに伸縮しても高い導電性を示した。人差し指の第2関節にナ

ノメッシュ電極を貼り付け、指の屈曲を1万回繰り返しても、ノメッシュ電極が導電性を失うことはなかった。

研究チームは、開発したノメッシュ電極を用いて、生体情報の取得に成功しました。具体的には、ノメッシュ電極を生体電極として用い、筋電位を計測することができました。長期の生体適合性に優れたノメッシュ電極を用いて得られた信号は、市販のゲル電極を用いて取得した信号と比べても遜色のないものでした（ノイズレベル10マイクロボルト以下）。

さらに開発したノメッシュ電極を用いると、皮膚の上の温度や圧力などの情報も正確に計測することができるようになる。ノメッシュ電極アレイを指先に貼り付け、布地型のワイヤレスユニットと組み合わせることで、指の上にワイヤレスで読み出し可能なタッチセンサーを作製することに成功した。さらに小型でフレキシブルなセンサー素子と組み合わせることで温度や圧力などの情報を計測することに成功した。

本研究成果により、医療や介護の現場で患者に負担なく生体情報を計測することや、スポーツ選手の運動に影響を与えずに自然な運動を行う中で、モーションや生体情報を正確に計測し解析できるようになる。

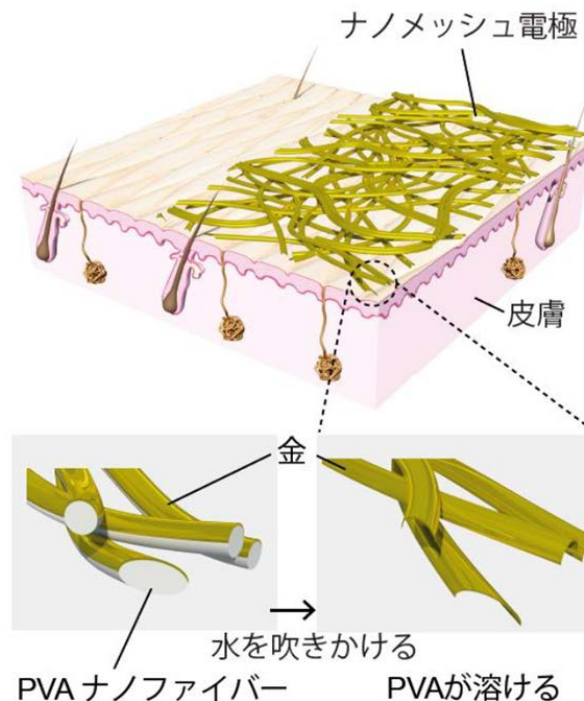


図5 ナノメッシュ電極の構造と装着方法。

生体適合性の高い金とポリビニルアルコール（PVA）のナノメッシュ構造体で、シート状に作製されたものを皮膚の上のせて霧吹きなどを用いて水を吹きかけることで装着できる。

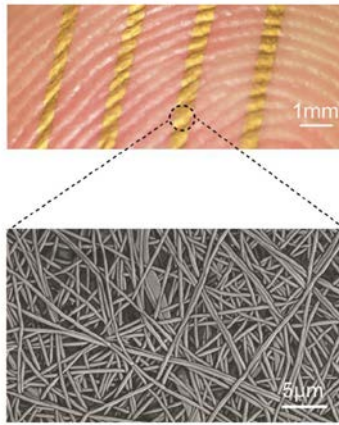


図6 指の指紋側に貼り付けられたナノメッシュ電極（上）、および皮膚レプリカ上に形成された電極の電子顕微鏡（SEM）像（下）。300~500 nm のメッシュ導体が絡みあっている状態。

Key Sentence :

1. Electronic and/or photonic devices are integrated on the ultra-thin films
2. Flexible devices are applied to flexible systems.
3. Rapid prototyping with the technique of digital fabrication is utilized to establish various kinds of new systems and services.

Key Word :

Flexible electronics、 Flexible photonics, Printed devices, Organic semiconductor, Organic solar cells, Bio compatible materials, Soft robotics

Outline

Our laboratory is aiming to develop novel applications of thin-film devices such as organic electronics as well as to explore their fundamental study. More specifically, electronic and/or photonic devices are integrated on the ultra-thin films or rubber sheets to produce next-generation information devices having excellent mechanical flexibility. These flexible devices are cooperatively linked with state-of-the-art silicon technologies such as ultralow power wireless chips and applied to flexible systems. Moreover, by utilizing the biocompatible electronics such as flexible devices, the emerging region that fuses machines and biological materials will be investigated to advance unique bio-medical and robotics applications. Furthermore, the rapid prototyping with the technique of digital fabrication will be utilized to establish various kinds of new systems and services to support humans and consequently lead to new manufacturing paradigms that can respond to rapid changes society and meet their needs will be realized.

1. “Washable” ultrathin organic solar cells (Fukuda, Someya)

One of the requirements of the Internet of Things—referring to a world where devices of all sorts are connected to the Internet—is the development of power sources for a host of devices, including devices that can be worn on the body. According to Takao Someya, the leader of the research group, these could include sensors that record heartbeats and body temperature, for example, providing early warning of medical problems. In the past, attempts have been made to create photovoltaics that could be incorporated into textiles, but typically they lacked at least one of the important properties—long-term stability in both air and water, energy efficiency, and robustness including resistance to deformation—that are key to successful devices.

For the present work, we developed extremely thin and flexible organic photovoltaics (OPVs) (Fig. 1), based on three important materials and technologies: a novel active layer material called PNTz4T, Fabrication technique of ultra-thin organic electronic devices, and a simple idea of lamination of such ultra-thin electronic devices between elastomers. They deposited the device in an inverse architecture, which they had previously developed, onto a 1- μm -thick parylene film. The ultra-thin device was then placed onto acrylic-based elastomer and the top side of the device was coated with an identical elastomer, giving it a coating on both sides to prevent water infiltration. The elastomer, while allowing light to enter, prevented water and air from leaking into the cells, making them more long-lasting than previous experiments.

The researchers then subjected the device to a variety of tests, finding first that it had a strong energy efficiency of 7.9% based on a simulated sunlight of 100 mW/cm^2 (Fig. 2). A schematic of the fabrication procedure and double-side coated OPVs is shown in Fig. 3. The freestanding OPV was laminated on 200% pre-stretched elastomer. Subsequently, another 200% pre-stretched elastomer was coated on the device surface by carefully adjusting its length and shape. To test its resistance to water, they soaked it in water for two hours. The double-side coated OPVs exhibited a very small decrease (5.4%) in efficiency after water immersion for 120 min (Fig. 4). The freestanding OPVs without elastomers were also fully functional after water immersion for 120 min. However, the PCE decreased by 20.8%. Such an extraordinary water stability was achieved by combining a water-stable polymeric semiconductor and an encapsulated structure with acrylic elastomers. And to test the durability, they subjected it to compression, and found that after compressing by nearly half for twenty cycles while placing drops of water on it, it still had 80 percent of the original efficiency.

As textile-compatible power sources, our washable, lightweight and stretchable OPVs will open a new avenue for use as a long-term power source system for wearables, e-textiles and other IoT sensors in the future.



Fig. 1. Washable and stretchable OPVs.

Photograph of the washing process for the devices conforming to a dress shirt.

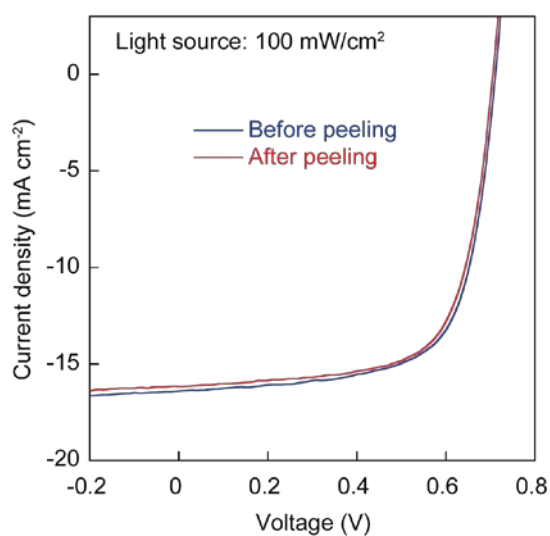


Fig. 2. J - V characteristics before and after peeling from a supporting glass.

The blue and red lines represent the characteristics of the OPVs before and after peeling (freestanding), respectively.

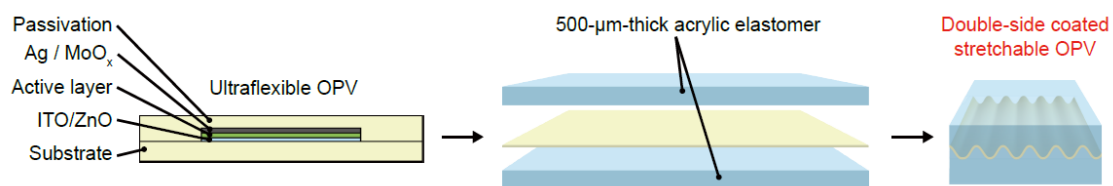


Figure. 3. Schematic of the double-side coated ultra-thin OPVs.

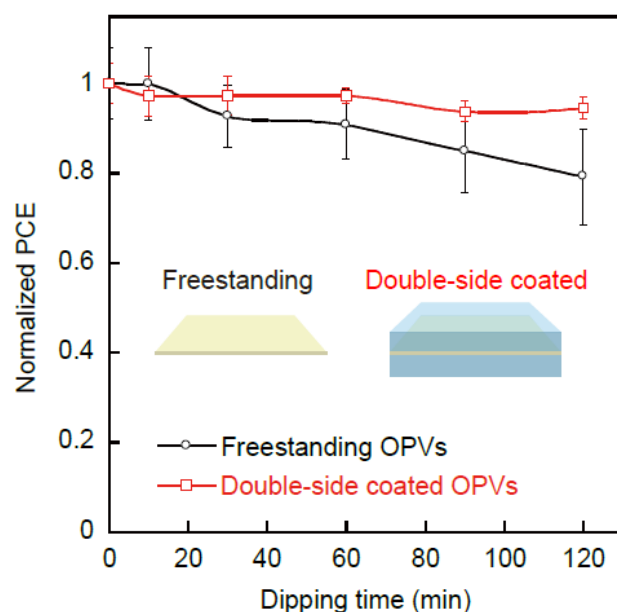


Fig. 4. Water stability.

Normalised PCE as a function of the dipping time. The PCE of the freestanding OPVs (black circles) reduces by 20.8% after 120 min, whereas that of the double-side coated OPVs (red squares) reduces by only 5.4%.

2. Breathable, wearable electronics on skin for long-term health monitoring (Someya)

A hypoallergenic electronic sensor can be worn on the skin continuously for a week without discomfort, and is so light and thin that users forget they even have it on, says a Japanese group of scientists. The elastic electrode constructed of breathable nanoscale meshes holds promise for the development of noninvasive e-skin devices that can monitor a person's health continuously over a long period.

Wearable electronics that monitor heart rate and other vital health signals have made headway in recent years, with next-generation gadgets employing lightweight, highly elastic materials attached directly onto the skin for more sensitive, precise measurements. However, although the ultrathin films and rubber sheets used in these devices adhere and conform well to the skin, their lack of breathability is deemed unsafe for long-term use: dermatological tests show the fine, stretchable materials prevent sweating and block airflow around the skin, causing irritation and inflammation, which ultimately could lead to lasting physiological and psychological effects.

We had previously developed an on-skin patch that measured oxygen in blood and learned that devices that can be worn for a week or longer for continuous monitoring were needed for practical use in medical and sports applications.

In the current research, the group developed an electrode constructed from nanoscale meshes containing a water-soluble polymer, polyvinyl alcohol (PVA), and a gold layer--materials considered safe and biologically compatible with the body (**Fig. 5**). The device can be applied by spraying a tiny amount of water, which dissolves the PVA nanofibers and allows it to stick easily to the skin--it conformed seamlessly to curvilinear surfaces of human skin, such as sweat pores and the ridges of an index finger's fingerprint pattern (**Fig. 6**).

The researchers next conducted a skin patch test on 20 subjects and detected no inflammation on the participants' skin after they had worn the device for a week. The group also evaluated the permeability, with water vapor, of the nanomesh conductor--along with those of other substrates like ultrathin plastic foil and a thin rubber sheet--and found that its porous mesh structure exhibited superior gas permeability compared to that of the other materials.

Furthermore, the scientists proved the device's mechanical durability through repeated bending and stretching, exceeding 10,000 times, of a conductor attached on the forefinger; they also established its reliability as an electrode for electromyogram recordings when its readings of the electrical activity of muscles were comparable to those obtained through conventional gel electrodes.

It will become possible to monitor patients' vital signs without causing any stress or discomfort about the future implications of the team's research. In addition to nursing care and

medical applications, the new device promises to enable continuous, precise monitoring of athletes' physiological signals and bodily motion without impeding their training or performance.

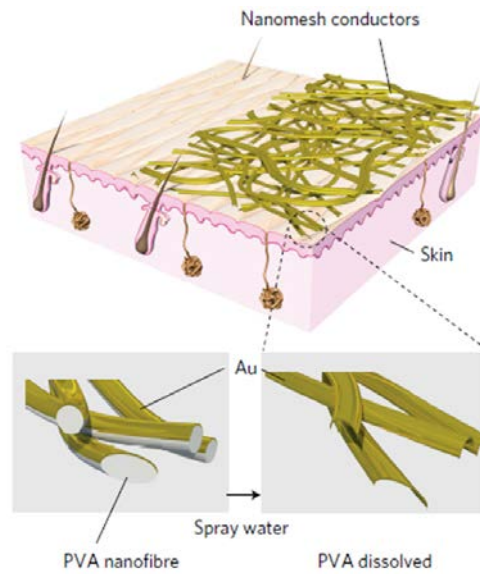


Fig. 5. On-skin nanomesh electronics.

A schematic of the nanomesh conductors. The process of laminating a Au nanomesh onto skin is as follows: first, Au is evaporated onto electrospun PVA nanofibres; PVA meshes are then dissolved by spraying water; after PVA removal, nanomesh conductors adhere to the skin.

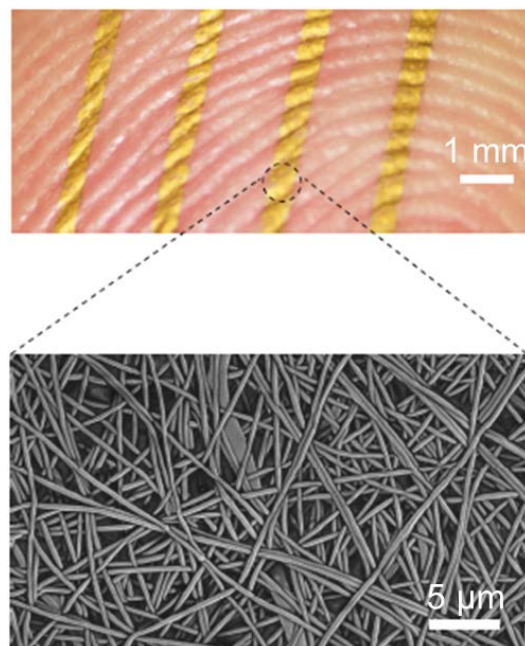


Fig. 6. A picture of a nanomesh conductor attached to a fingertip. It shows a high level of conformability and adherence to the skin and an SEM image of a nanomesh conductor formed on a silicone skin replica by dissolving PVA nanofibres.

Laboratory members list

Principal Investigator

染谷 隆夫 Takao SOMEYA

Research Staff

福田 憲二郎 Kenjiro FUKUDA

Xiaomin XU

Sungjun PARK

Kilho YU

Students

甚野 裕明 Hiroaki JINNO

Yi-Lin WU

Zhi JIANG

木村 博紀 Hiroki KIMURA

Assistant and Part-timer

グレイメル 三千穂 Michiho GREIMEL

服部 菜穂美 Nahomi HATTORI

Visiting Members

Wenchao HUANG

Ordinario David Diaz

大矢 貴史 Takashi OYA

山中 文登 Fumito YAMANAKA

立花 勇太郎 Yutaro TACHIBANA