

新型ウェアラブルヘルスケアセンサのための伸縮性トランジスタ

松久直司

A stretchable transistor for next-generation wearable healthcare devices

松久直司 東京大学生産技術研究所 准教授*

Naoji Matsuhisa

Wearable healthcare devices deliver advanced remote and preventive medical services even in situations where access to healthcare resources is limited. Our stretchable transistors resemble thin rubber sheets, which are anticipated to be employed as next-generation wearable devices that seamlessly integrate with the skin for versatile sensing without being restricted to specific attachment locations. These devices enable real-time, non-invasive monitoring of biometric signals, such as electromyograms and electrocardiograms, with high precision and without disrupting daily activities. In this study, we focus on the development of high-resolution patternable stretchable electrodes, which are crucial for enhancing the performance of stretchable transistors. Additionally, our stretchable electrodes have demonstrated promising potential for various applications, including stretchable touch sensor arrays.

要旨

ウェアラブルデバイスによるパーソナルヘルスケアは、昨今のように医療資源へのアクセスが難しい状況でも高レベルで遠隔医療・予防医療を実現できる。本研究で開発する薄いゴムシートのような伸縮性トランジスタは、装着箇所を選ばず皮膚に融け込んでセンシングを可能にする次世代ウェアラブルデバイスとして応用が期待される。日常生活を一切阻害することなく高精度で筋電位や心電位などの生体信号の常時モニタリングを可能にする。本研究では伸縮性トランジスタの高性能化に最も重要な微細パターンニング可能な伸縮性電極を開発し、それを用いた伸縮性トランジスタを作製した。さらに作製した伸縮性電極は、伸縮性タッチセンサアレイなど様々な応用の可能性があることを示せた。

1. イントロダクション

1.1 伸縮性電子デバイスによる次世代ウェアラブルとロボット用電子人工皮膚

ウェアラブルデバイスによるパーソナルヘルスケアは、高度な予防医療や遠隔医療を実現する。これはCovid19などの感染症や後期高齢化の進行により医療資源の枯渇が進む社会において非常に重要である。これまでにApple watchなどが商用化されたが、手首などに装着部位に限られ、取得できる生体情報の種類も質も非常に限定的であった。薄いゴムシートのような柔らかい電子デバイスは、自由曲面

に湿布やタイツのように高い追従性を示すため、体全体に長時間装着しても違和感なく生体情報を取得できる次世代ウェアラブルデバイスとしての応用が期待されている。この実現のために近年、有機高分子を用いた伸縮性半導体が発明され、非伸縮性の半導体材料に匹敵する電気特性を示すことが分かった。これを用いたデバイスの中でも、伸縮性トランジスタは非常に重要である。例えば、信号の強度が微弱なために、ノイズやモーションアーティファクトの影響を受けやすい生体信号（心電位や筋電位など）を増幅することができるため、リハビリテーションやスポーツのトレーニングなどにおいて非常に重要である。従来のバルキーなデバイスでは、装着が難しい、運動によって簡単にズレる、デバイスを意識せずに行動できない、などの問題があったが、伸縮性トランジスタからなる信号増幅器はこれらの問題を一度に解決できる。さらに、生体の汗などに含まれるホルモンやイオンの濃度は精神状態や臓器の異変を直接的に知ることができるが、これらのセンサ出力は非常に微弱なため、ここでも伸縮性トランジスタによる信号増幅が非常に有用である。

しかしながら、伸縮性トランジスタの特性（特にオン電流密度、高速動作性）が生体応用などを進める上でも不十分であった。これは伸縮性トランジスタにも用いることができるような伸縮性電極で、微細パターンニング可能な電極がないためであった。

1.2 研究の目的

本研究では、微細パターンニングできる伸縮性導体材料を開発し、これを伸縮性トランジスタに応用することを目的とする。さらに本研究では、トランジスタ開発の中で高性能な伸縮性導体と絶縁体の開発に成功したため、これを用いた伸縮性タッチセンサアレイの開発にも取り組んだ。

2. 伸縮性導電性高分子材料の開発

2.1 伸縮性 PEDOT:PSS 導電膜の成膜

まず、評価用の基材として SEBS (旭化成, H1062) および熱可塑性ポリウレタン (TPU) (日本ミラクトラン, P22MBRNAT) を有機溶剤 (SEBS にはシクロヘキサン, TPU にはテトラヒドロフランを使用) に溶かしたものをガラス基材上にドロップキャストし、ペトリディッシュをかぶせて一晩乾燥させた。

次に伸縮性 PEDOT:PSS 溶液を準備するために、PEDOT:PSS 水溶液 (Haereus, PH1000) 1 mL に対して様々な塩の水溶液 (40 mg/mL) 0.25 mL とフッ素界面活性剤 (Capstone, FS30) 10 μ L を混合した。ここで塩は PEDOT:PSS のモフォロジーに影響を与えて伸長性と導電性を向上させることができる。本研究では、Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (LiTFSI)、Lithium Bis(pentafluoroethanesulfonyl) imide (LiBETI)、4-(3-ethyl-1-imidazolium)-1-butananesulfonate (IonE) の3種類の塩を用いた。PEDOT:PSS および用いた塩の構造式を図1に示す。フッ素界面活性剤は、伸縮性 PEDOT:PSS 水溶液の基材への濡れ性を改善するために加えている。準備した水溶液を、酸素プラズマ処理で表面を改質した SEBS 基材および TPU 基材上に 1000 rpm 1 min の条件でスピコートし、110°C 10 min の条件で乾燥して成膜した。

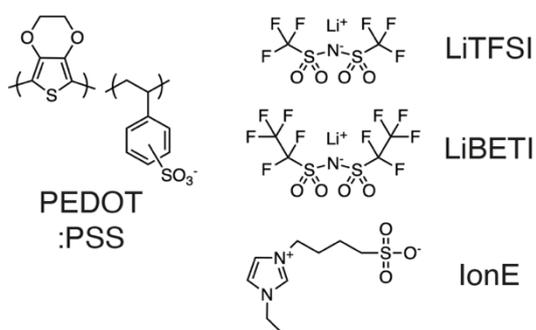


図1 PEDOT:PSS と添加した塩の構造式。

2.2 伸縮性 PEDOT:PSS の評価

成膜された伸縮性 PEDOT:PSS の導電性と伸長性を評価するために、2 cm 長さ 5 mm 幅の大きさにナイフで切り出したものを用いた。導電性の評価のために、1 cm の長さのところに液体金属 GaIn を塗布し、x 軸ステージで伸長をかけながら抵抗をマルチメータで測定した。導電膜の厚みを同じ条件でガラス基材上に成膜したものを触針式段差計で計測し、導電率を計算した。伸長性の評価は、基材をバイスに固定し、伸長をかけながら光学顕微鏡 (Leica, DM 4 M) で観察し、導電膜にクラックが入り始める歪をクラック歪と定義した。

さらに伸縮性 PEDOT:PSS 薄膜の物性評価を進めた。薄膜の結晶性評価のために、添加した塩の異なる伸縮性 PEDOT:PSS 薄膜をシリコン基材上に成膜し、SPRing-8 で微小角入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) 法で計測を行った。薄膜の Hardness は、PET 基材上に成膜した薄膜についてナノインデントを用いて評価を行った。また、薄膜の光学特性評価のために、SEBS 基材、TPU 基材上に成膜された薄膜について紫外可視分光光度計 (島津製作所, UV-2600i) を用いて評価を行った。

2.3 新規伸縮性 PEDOT:PSS の導電性

図2に PEDOT:PSS に図1に示した添加物の違いによる非伸長時の導電性を示す。LiBETI を添加剤として選ぶことで、導電性を 330 S/cm まで向上できることがわかった。これは先行研究で用いられていた LiTFSI^[1] のときの導電率 270 S/cm よりも高い値となった。LiBETI が LiTFSI よりも導電性向上できたメカニズムについて調べるために、GIWAXS 計測結果を比較する (図3)。LiBETI を加えた PEDOT:PSS について、0.8 \AA^{-1} 付近で PEDOT の結晶性に起因するピークが LiTFSI を加えた系よりも大きくなっていることがわかる。

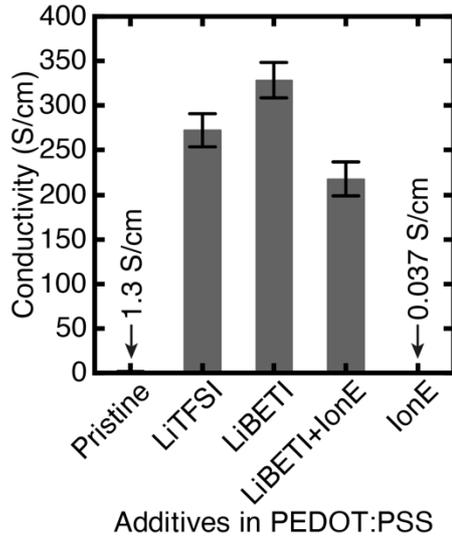


図2 PEDOT:PSS の導電率の添加物依存性。

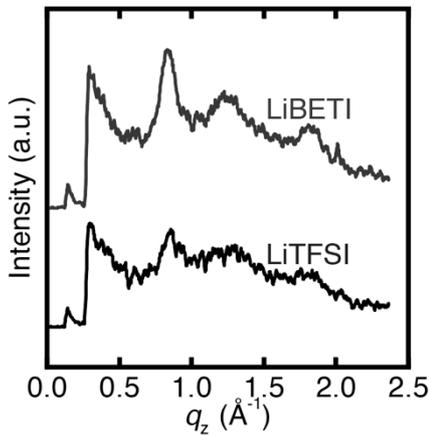


図3 PEDOT:PSS に LiTFSI と LiBETI をそれぞれ添加した薄膜の GIWAXS 測定結果。

2.4 新規伸縮性 PEDOT:PSS の伸長性

図4に PEDOT:PSS に図1に示した添加物の違いによる機械特性を示す。まず Hardness を見ると、LiBETI でも先行研究の LiTFSI や IonE と同じように PEDOT:PSS の半分以下にまで改質できていることがわかる。これは図5に示す FTIR スペクトルで 1010 cm^{-1} 付近のピークが鋭くなっていることから分かるように LiBETI が PEDOT:PSS の中の PSS 同士の水素結合を弱める効果によるものである。

次に図4左のクラック歪を見ると、SEBS 基板上で 10%程度だったものが LiBETI 添加によって 30%まで改善できた。さらに、TPU 基板上で同様にクラック歪を評価すると、LiBETI を添加剤に用いた系で 160%程度まで大きくクラック歪を改善できることがわかつ

た。基材を変えるだけでこのように大きく伸長性が改善できるのを示したのは本研究が初めてである。実際に TPU 膜上で PEDOT:PSS 膜中の高分子が延伸されているかどうかを確認するために、二色比測定^[2]を行った(図6)。その結果、PEDOT:PSS に LiBETI を添加し、TPU 基材上に成膜したものについて伸長に従って大きな二色比を示すことがわかった。一方で SEBS 基材上に作製したものは伸長しても高分子が延伸されることが少ないので低い二色比を示した。

TPU 基材上で LiBETI を添加した PEDOT:PSS が大きな伸長性を示したメカニズムとして、LiBETI 添加した PEDOT:PSS と TPU が SEBS と比べて近い機械特性を有することが考えられる。PEDOT:PSS に LiTFSI を加えた系のヤング率は、55 MPa と報告されている。今回用いた SEBS 基板および TPU 基板のヤング率はそれぞれ 5.5 MPa と 30.6 MPa である。また、PEDOT:PSS、SEBS、TPU のポアソン比はそれぞれ 0.35、0.49、0.45 となっている。

次に伸長をかけながら導電性を評価した結果を図7に示す。LiBETI を加えた系は、LiTFSI を用いたものよりもどの伸長歪でも大きな導電性を示していることがわかる。これは図6に示したように、LiBETI を加えた系の方が伸長によって高分子が伸長方向にしやすいためと考えられる。さらに LiBETI を加えた系について LiBETI のメタノール溶液を膜に後からスピコートすると、導電性がさらに向上できることがわかった。これは後処理により余分な PSS が除去されたことによると考えられる。

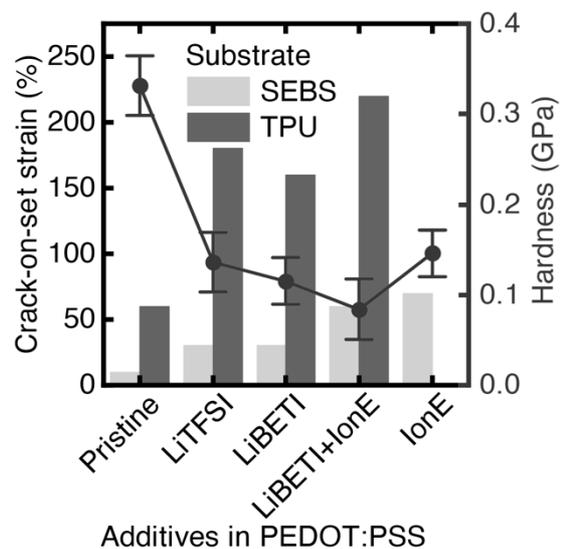


図4 PEDOT:PSS の機械特性の添加物依存性。

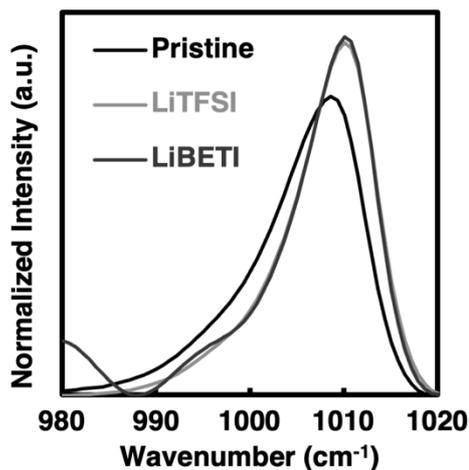


図5 LiTFSI、LiBETI をそれぞれ添加した PEDOT:PSS の FTIR スペクトル。

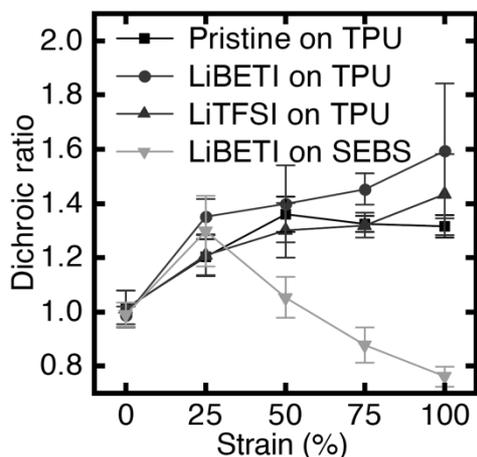


図6 伸長による高分子の吸収スペクトルの二色比（伸長に並行方向と垂直方向の比）計測結果。高ければ高いほど高分子鎖が伸長方向に並んでいることを示す。

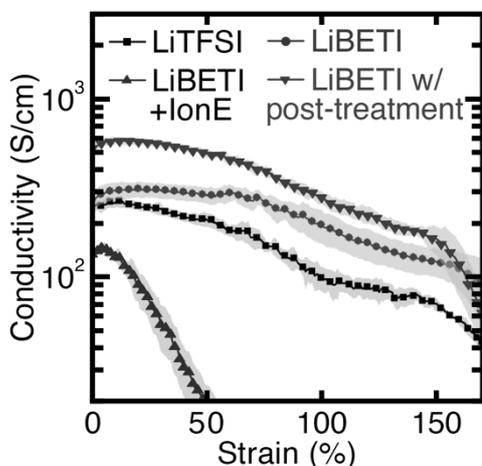


図7 添加剤を加えた PEDOT:PSS の導電性の伸長歪依存性。

2.5 新規伸縮性 PEDOT:PSS の光学特性

図8に添加剤を加えた PEDOT:PSS の透過性を示す。どの添加剤を加えた系でも添加剤なしと比較して透過度が向上していることがわかる。これは、添加剤が可視光内に吸収スペクトルがほとんどないことに起因すると考えられる。550 nm で基材込みの透過率が85%程度あり、ディスプレイやセンサなどの応用に十分な値である。

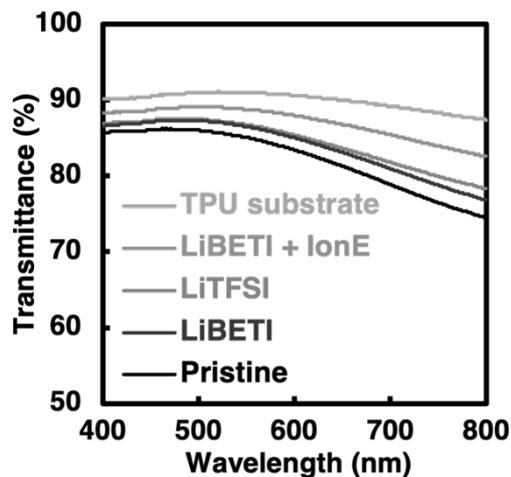


図8 添加剤を加えた PEDOT:PSS の透過率。

2.3 伸縮性 PEDOT:PSS のパターンニング

本研究で開発した伸縮性 PEDOT:PSS はナノ秒 UV レーザーによるレーザーアブレーションを用いて高解像度にパターンニングも可能である。図9にさまざまなライン幅でパターンニングした様子を示す。ライン幅 10 μm でも高い伸長性を示すことがわかった。図10にライン幅の異なる伸縮性 PEDOT:PSS の伸長によるシート抵抗の変化を示す。線幅を細かくすることで、低い伸長歪で大きな抵抗変化を示した。これは図9の光学顕微鏡像でもわかるように、パターンニングされた配線の端部からマイクロクラックが成長するためと考えられる。線幅 10 μm でも皮膚の伸長性である30%以上の伸長性を示した。

2.6 パターナブル伸縮性 PEDOT:PSS の比較

ここまでで開発した伸縮性導電性高分子を専攻研究のパターンニング可能な伸縮性導電性高分子と比較したものを表1に示す。^[1,3-10]10 μm 以下の高解像度と高導電性・伸縮性をシンプルな添加剤で達成している。

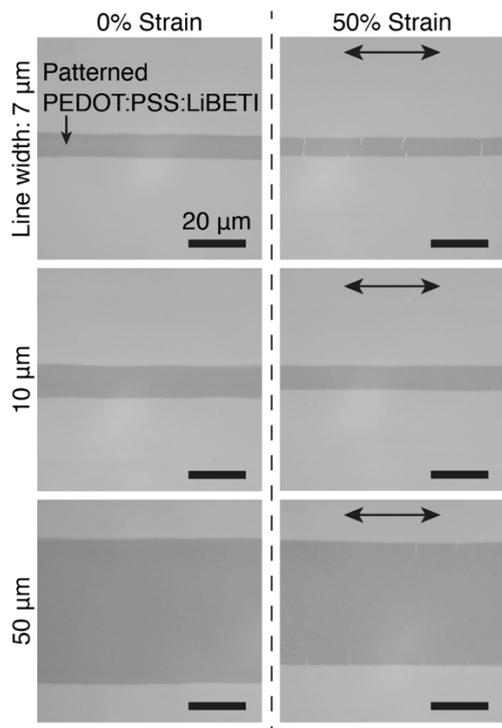


図9 伸縮性 PEDOT:PSS の高解像度パターンニング。

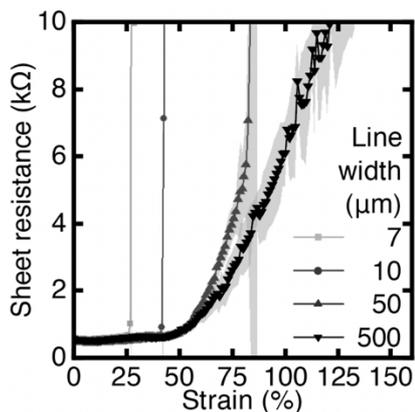


図10 微細化した伸縮性 PEDOT:PSS の伸長性。

3. 伸縮性トランジスタ

3.1 製造プロセス

図11に伸縮性トランジスタの構造を示す。伸縮性トランジスタとして用いるために全ての層が伸縮性を示す。本構造の作製プロセスを以下に記す。まず、本研究で開発した高解像度にパターンニングできる伸縮性導電性高分子を TPU 基板上に成膜・パターンニングしたものをソース・ドレイン電極として用いた。その上に、クロロベンゼンに溶かした伸縮性半導体材料の DPP4T-oSi10(図12)をスピコートした。^[11]その上にゲート絶縁膜としてシリコン(PDMS)をスピコートした。最後にゲート電極として印刷できる液体金属材料の酸化ガリウムインジウム(OGaIn)をステンシル印刷形成した。^[12]



図11 伸縮性トランジスタの構造図

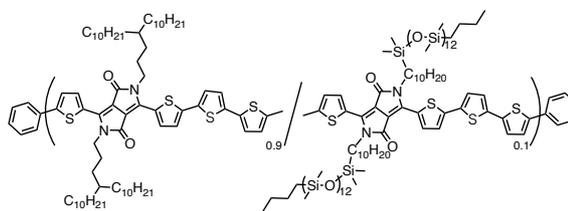


図12 DPP4T-oSi10の化学構造図

表1. パターナブル伸縮性導電性高分子の先行研究群との比較。

Ref.	Additives in PEDOT:PSS	Patterning method	Conductivity	Crack-onset strain	Patterning resolution
[1]	LiTFSI	Inkjet	3100 S/cm	100~150%	40 μm
[3]	Polyethylene glycol dimethacrylate	Photo-lithography	525 S/cm	>100%	2 μm
[4]	LiTFSI, sodium dodecylbenzene sulfonate, DMSO	Inkjet	700 S/cm	-	100 μm
[5]	LiTFSI, sodium dodecylbenzene sulfonate, DMSO	Inkjet	-	40%	50 μm
[6]	EG, PEO	Inkjet	84 Ω/sq.	50%	400 μm
[7]	EG, Zonyl	Directed wetting localization	49Ω/sq.	50%	30 μm
[8]	Polyethylene glycol diacrylate (interface)	Photo-lithography	500 S/cm	50%	2 μm
[9]	Polyrotaxane- polyethylene glycol methacrylate	Photo-lithography	2700 S/cm	>150%	2 μm
[10]	LiTFSI	Photo-lithography	-	50%	20 μm
This work	LiBETI	Laser ablation	328 S/cm	160%	7 μm

3.2 伸縮性トランジスタ特性

図 13 に出力特性を示すが、トランジスタとして良好な特性を得ることに成功した。電解効果移動度は $0.09 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と、非伸縮性材料で構成した高分子半導体トランジスタよりも若干低い値になったが、絶縁膜と半導体の界面などを検討することで今後改善できると考える。

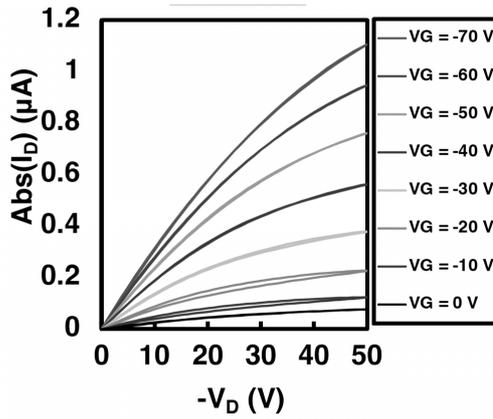


図 13 伸縮性トランジスタの出力特性

さらに今回開発した伸縮性 PEDOT:PSS の特性を最大限に活用できる応用として、伸縮性透明タッチセンサを作製した。まず、レーザーアブレーションでパターンニングを行った伸縮性 PEDOT:PSS を成膜した。さらに転写プロセスにより絶縁膜として厚み $4 \mu\text{m}$ の SEBS を電極上に成膜し、その上に再度レーザーでパターンニングした伸縮性 PEDOT:PSS を成膜した。

4.2 伸縮性タッチセンサの動作検証

図 14 に作製した伸縮性透明タッチセンサを示す。図 14a に示されるように柔らかいロボットの表面にも高い追従性を有する。図 14b, c, d に全体の構造と模式図を示す。二層にパターンニングされた伸縮性 PEDOT:PSS の配線が交差するようになっており、伸縮性の絶縁層が挟み込まれている。作製されたセンサは相互容量方式で、直交する上部電極と下部電極の間のキャパシタンスを読み取ることで指が触れているかどうかをセンシングする。指が近づくと交差した電極の形成する容量が変化し、タッチを認識できる。図 11e, f に示すようにシングルタッチ、マルチタッチを両方認識することに成功した。

4. 伸縮性透明タッチセンサアレイ

4.1 製造プロセス

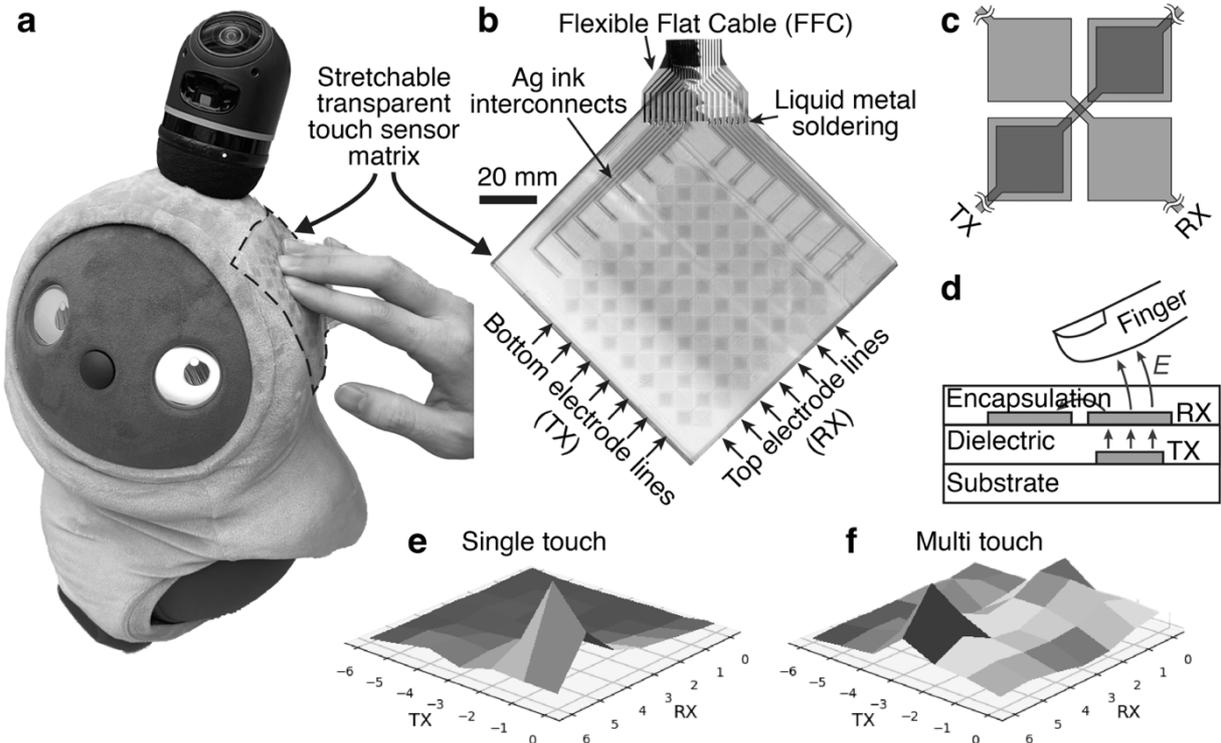


図 14 伸縮性透明タッチセンサアレイ。(a) ロボットに貼り付けられた写真。(b) 構造。(c) タッチセンサ配線図。(d) タッチセンサの動作メカニズム。(e) 指一本のタッチをセンシングする様子。(f) 指二本のタッチをセンシングする様子。

5. まとめ

本研究でまず得られた成果として、高解像度でパターンニングできる伸縮性導電性高分子材料の開発に成功した。さらに本研究では、開発した伸縮性導体を用いて伸縮性トランジスタ、伸縮性タッチセンサアレイ、の二つの応用探索を行い、いずれも良好に動作することを示した。今後ポリウレタンを基材とする伸縮性デバイスが、ウェアラブルヘルスケアやヒューマンマシンインターフェース用のデバイスとして用いられることが期待される。

謝辞

本研究はマツダ財団マツダ研究助成の助成を受けたものである。

発表論文

[1] Tokihiko Shimura[†], Shun Sato[†], Taizo Tominaga[†], Shuma Abe[†], Kaoru Yamashita[†], Minoru Ashizawa, Takeo Kato, Hiroki Ishikuro, and Naoji Matsuhisa* "A high-resolution, transparent, and stretchable polymer conductor for wearable sensor arrays", *Advanced Materials Technologies*, Accepted.

口頭発表、受賞等

- [1] (Oral presentation) Tokihiko Shimura, Shun Sato, Kaoru Yamashita, Shuma Abe, Taizo Tominaga, Minoru Ashizawa, Hiroki Ishikuro, Naoji Matsuhisa "Laser ablation of stretchable transparent conductors and the application of high-resolution capacitive sensors" *Materials Research Society, MRS Fall Meeting (December 6th, 2021)*.
- [2] (Oral presentation) Tokihiko Shimura, Minoru Ashizawa, Stephen O'Neill, Taizo Tominaga, Naoji Matsuhisa "Intrinsically Stretchable and Highly Conductive Self-doped Polymer Thin Films" *Materials Research Society, MRS Spring Meeting, Accepted. (April 13rd, 2023)*.

参考文献

- [1] Y. Wang, C. Zhu, R. Pfattner, H. Yan, L. Jin, S. Chen, F. Molina-Lopez, F. Lissel, J. Liu, N. I. Rabiah, Z. Chen, J. W. Chung, C. Linder, M. F. Toney, B. Murmann, Z. Bao, *Sci Adv* **2017**, *3*, e1602076.
- [2] G.-J. N. Wang, A. Gasperini, Z. Bao, *Adv. Electron. Mater.*

2018, *4*, 1700429.

- [3] Y.-Q. Zheng, Y. Liu, D. Zhong, S. Nikzad, S. Liu, Z. Yu, D. Liu, H.-C. Wu, C. Zhu, J. Li, H. Tran, J. B.-H. Tok, Z. Bao, *Science* **2021**, *373*, 88.
- [4] U. Kraft, F. Molina-Lopez, D. Son, Z. Bao, B. Murmann, *Adv. Electron. Mater.* **2020**, *6*, 1900681.
- [5] F. Molina-Lopez, T. Z. Gao, U. Kraft, C. Zhu, T. Öhlund, R. Pfattner, V. R. Feig, Y. Kim, S. Wang, Y. Yun, Z. Bao, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2676.
- [6] L.-W. Lo, J. Zhao, H. Wan, Y. Wang, S. Chakrabartty, C. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 21693.
- [7] S. Kang, B.-Y. Lee, S.-H. Lee, S.-D. Lee, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 13066.
- [8] Z. Zhu, G. Yang, R. Li, T. Pan, *Microsyst Nanoeng* **2017**, *3*, 17004.
- [9] Y. Jiang, Z. Zhang, Y.-X. Wang, D. Li, C.-T. Coen, E. Hwaun, G. Chen, H.-C. Wu, D. Zhong, S. Niu, W. Wang, A. Saberi, J.-C. Lai, Y. Wu, Y. Wang, A. A. Trotsyuk, K. Y. Loh, C.-C. Shih, W. Xu, K. Liang, K. Zhang, Y. Bai, G. Gurusankar, W. Hu, W. Jia, Z. Cheng, R. H. Dauskardt, G. C. Gurtner, J. B.-H. Tok, K. Deisseroth, I. Soltesz, Z. Bao, *Science* **2022**, *375*, 1411.
- [10] J. Liu, X. Zhang, Y. Liu, M. Rodrigo, P. D. Loftus, J. Aparicio-Valenzuela, J. Zheng, T. Pong, K. J. Cyr, M. Babakhanian, J. Hasi, J. Li, Y. Jiang, C. J. Kenney, P. J. Wang, A. M. Lee, Z. Bao, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2020**, *117*, 14769.
- [11] N. Matsuhisa, S. Niu, S. J. K. O'Neill, J. Kang, Y. Ochiai, T. Katsumata, H.-C. Wu, M. Ashizawa, G.-J. N. Wang, D. Zhong, X. Wang, X. Gong, R. Ning, H. Gong, I. You, Y. Zheng, Z. Zhang, J. B.-H. Tok, X. Chen, Z. Bao, *Nature* **2021**, *600*, 246.
- [12] X. Wang, L. Fan, J. Zhang, X. Sun, H. Chang, B. Yuan, R. Guo, M. Duan, J. Liu, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1907063.