

高分子ナノファイバーを包埋した  
フレキシブル半導体コンポジットに関する研究

東京農工大学大学院工学府

応用化学専攻

森田 淳

# 目次

1.序論.....	5
1.1 はじめに.....	5
1.1.1 スマート社会の到来とIoT センサーデバイス需要の拡大.....	5
1.1.2 今後の要求事項：発作性疾患の予防医療・早期検知に向けた活用.....	7
1.2 フレキシブル半導体に向けた既存研究.....	10
1.2.1 有機半導体.....	10
1.2.2 有機半導体の導電機構.....	12
1.2.3 導電性高分子ナノファイバー.....	13
1.2.4 導電ファイラーと柔軟なマトリックスの複合化.....	16
1.2.5 マトリックス内部のパーコレーション挙動.....	17
1.3 フレキシブルデバイスの作製に向けた研究.....	19
1.3.1 プラスチック基板上印刷型デバイス.....	19
1.3.2 基板を用いないデバイスの加工手法.....	21
1.4 先行技術における課題.....	23
1.5 本研究の目的と方針.....	23
1.6 本論文の構成.....	24
1.7 参考文献.....	25
2.導電性高分子ナノファイバーのコンポジットフィルムを用いた pn 接合ダイオードの温度特性.....	38
2.1 序論.....	38
2.1.1 背景.....	38
2.1.2 本章の狙い.....	39
2.2 試薬.....	39
2.3 実験：試料作製.....	40
2.3.1 n型ナノファイバーコンポジット分散液の作製.....	40
2.3.2 p型ナノファイバーコンポジット分散液の作製.....	41
2.3.3 有機 pn 接合ダイオードの作製.....	41
2.4 曲げ評価.....	42
2.4.1 実験方法.....	42
2.5 測定結果と考察.....	42
2.5.1 有機 pn 接合ダイオードの $I-V$ 特性.....	42
2.5.2 pn 接合部の温度依存性.....	45
2.5.3 フレキシブル基板を用いた有機 pn 接合ダイオードの曲げ評価.....	51
2.6.結論.....	53
2.7 参考文献.....	53

3 ポリスチレン-b-ブタジエン-b-スチレンブロック共重合体と導電性高分子ナノファイバーのコンポジットフィルムの半導体特性.....	57
3.1 序論 .....	57
3.1.1 背景.....	57
3.1.2 本章の狙い .....	58
3.2 材料と方法.....	58
3.2.1 試薬 .....	58
3.2.2 P3HT ナノファイバー/SBS コンポジットフィルムの作製.....	58
3.2.3 P3HT ナノファイバー/SBS コンポジットフィルムの表面観察 .....	59
3.2.4 P3HT ナノファイバー/SBS コンポジットフィルムの FET 測定 .....	59
3.3 結果と考察.....	60
3.3.1. P3HT ナノファイバー/SBS コンポジットフィルムの微視的構造 .....	60
3.3.2. P3HT ナノファイバー/SBS コンポジットフィルムの FET 特性.....	61
3.3.3. P3HT ナノファイバー/SBS コンポジットフィルムの伸び・曲げ変形下での電気特性.....	64
3.4 結論 .....	66
3.5 参考文献.....	67
4. 導電性高分子ナノファイバーを担持したポリブタジエン/ポリエチレングリコールブレンドの電気特性に関するダブルパーコレーション挙動.....	71
4.1 序論 .....	71
4.2. 実験 .....	73
4.2.1. P3HT ナノファイバーを担持した PB/PEG ブレンドの作製 .....	73
4.2.2 P3HT ナノファイバーを担持した PB/PEG ブレンドの特性評価.....	74
4.3. 結果と考察.....	75
4.3.1 P3HT ナノファイバーと PB, PEG それぞれの親和性評価 .....	75
4.3.2 PB/PEG ブレンドにおける P3HT ナノファイバーの選択的局在化 .....	75
4.3.3 P3HT ナノファイバーを担持した PB/PEG ブレンドの電気伝導率.....	76
4.3.4 P3HT ナノファイバーと PB/PEG ブレンドコンポジットフィルムの電界効果移動度.....	80
4.4 結論 .....	83
4.5 参考文献 .....	84
5. 光硬化性ウレタンエラストマーと 3D プリンタを用いた形状と物性の制御 .....	88
5.1. はじめに .....	88
5.1.1 背景.....	88
5.1.2 本章の狙い .....	89
5.2 評価サンプル造形 .....	89
5.2.1 光造形ウレタンエラストマーによるラティスキューブの作製 .....	89
5.2.2 熱可塑性エラストマーによるキューブ構造の作製 .....	90

5.2.3 光硬化性ウレタンエラストマーによる触感評価用ラテスキューブの作製.....	90
5.3 キューブ構造体の力学物性評価 .....	91
5.2.2 ラテスキューブの押込挙動.....	91
5.2.3 熱溶融型 3D プリンタによるエラストマー造形物との比較.....	92
5.2.4 耐久性評価 .....	95
5.2.5 既存装具デバイス(医療用インソール)材料との比較 .....	95
5.4 構造と感性の関係.....	98
5.4.1 ラテシドーム構造の圧縮曲線 .....	98
5.4.2 ラテシドームの感性評価.....	99
5.5 デバイス形状デザイン手法.....	100
5.5.1 構造に対するラテシの割り当て .....	100
5.6 結論 .....	102
5.7 参考文献.....	103
6.結論.....	107
7.関連研究.....	110
8.謝辞.....	111

# 1.序論

## 1.1 はじめに

### 1.1.1 スマート社会の到来と IoT センサーデバイス需要の拡大

スマートフォン、タブレット、PC など、シリコン半導体の性能向上は著しく、現在も高密度、高集積化を指向し続けて研究が進められている。それにとまなう材料技術・微細加工技術も日々進歩しており、既に研究レベルでは数 nm 以下の領域に足を踏み入れ、その利用の幅は拡大の一途であると言える。

従来、コンピュータがすべてのモノにつながり、情報が偏在するユビキタスコンピューティングという概念が唱えられてきたが、近年の IoT(Internet of Things)技術の発展によって、衣服や自動車、家屋などあらゆるものがスマート化され、かつ、必ずしも人を介さず端末同士、モノ同士が自律連携可能となることでその一部は実現しつつある。日本においては CPS(サイバー・フィジカルシステム)を前提としたデータ駆動型社会、すなわち IoT で集めたデータが知識に変換され、現実を動かすスマート社会(Society5.0)が提唱されており、2030 年にかけて CPS/IoT 市場の高成長が見込まれている<sup>[1]</sup>。これらスマート社会の実現には、大量の IoT センサーによるデータ収集と、そのデータを解析するシステムが必須である。図 1-1,図 1-2 に示すように自動車・医療・産業分野を中心に、今後 IoT デバイス・センサーの急速な普及とさらなる利用拡大が見込まれ<sup>[2]</sup>、その中でも、医療・ヘルスケアへの分野への IoT 技術の応用は期待されている<sup>[3,4]</sup>。

特に日本は世界でも最も高齢化社会が進んでいる国の一つであり、2019 年時点でも 65 歳以上の人口比率が 28%,75 歳以上の人口比率が 15%である<sup>[5]</sup>。いわゆる団塊世代が後期高齢者に入居する 2025 年には更なる高齢化比率の増加が予想され、今後 IoT 技術を活用した医療・ヘルスケアの需要が拡大することが見込まれる。具体的なニーズとしては、高齢化社会の進行にとまなう医療費の増大抑制に向けて、具体的な病気が発現してから病院へ行くのではなく、予防医療・健康管理へのシフトが重要である<sup>[6]</sup>と言われており、図 1-3 に示すようにセンサーを通じて得た生体現象のデータを活用して、「行動」「生体情報」「環境情報」を常時モニタリングすることで、予防医療や健康管理を円滑に行うことが可能である<sup>[7]</sup>ことから、特に医療・ヘルスケアデバイスなどの用途の成長が想定される。特にウェアラブル型のセンサーは体内への埋め込みが不要な非侵襲型の機器であり、被験者が意識することなく装着が可能となる可能性があるため今後重要性が増すと考えられる。例えば、バンド型<sup>[8]</sup>(図 1-4 左)・時計型<sup>[9]</sup>(図 1-4 右)のウェアラブルセンサーを用いた心拍状態の解析<sup>[10,11]</sup>によるストレス状態の解析や、睡眠状態の解析<sup>[12]</sup>による健康状態管理向けのモニタリング、シャツ型デバイスを用いた心拍・体温の集団モニタリング<sup>[13]</sup>など、ウェアラブルデバイスを用いた健康管理システムはすでに実用化が始まっている。

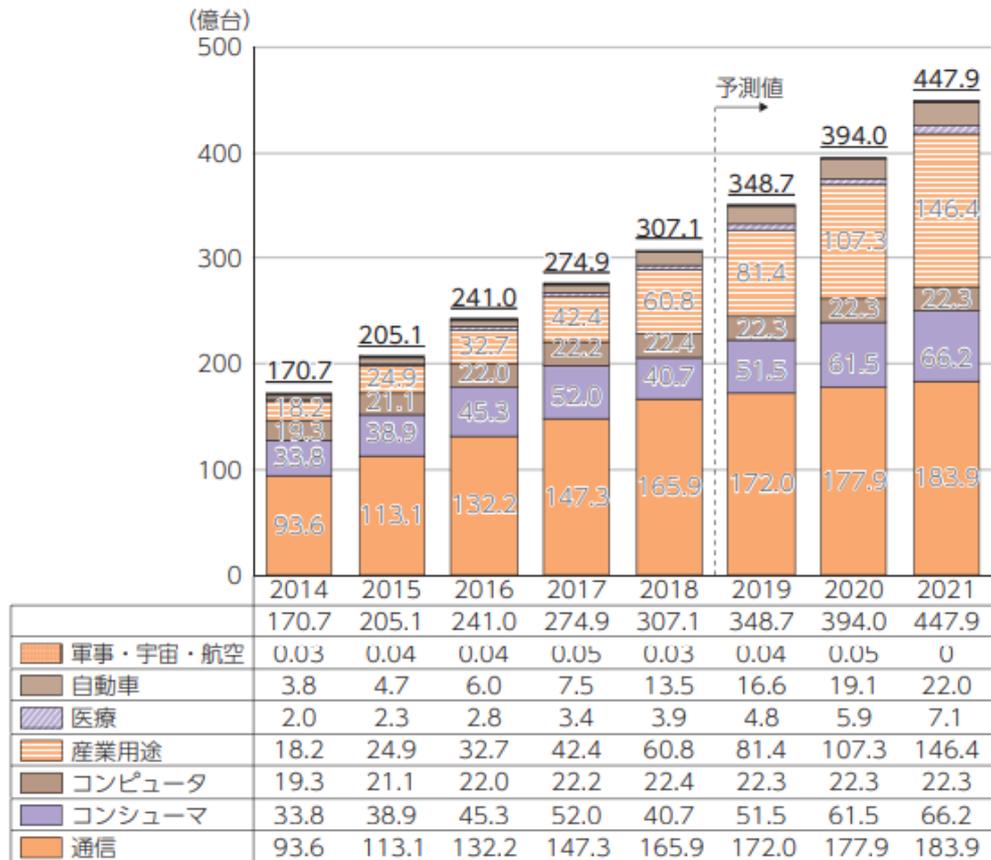


図 1-1 世界の IOT デバイス数の推移<sup>[2]</sup>

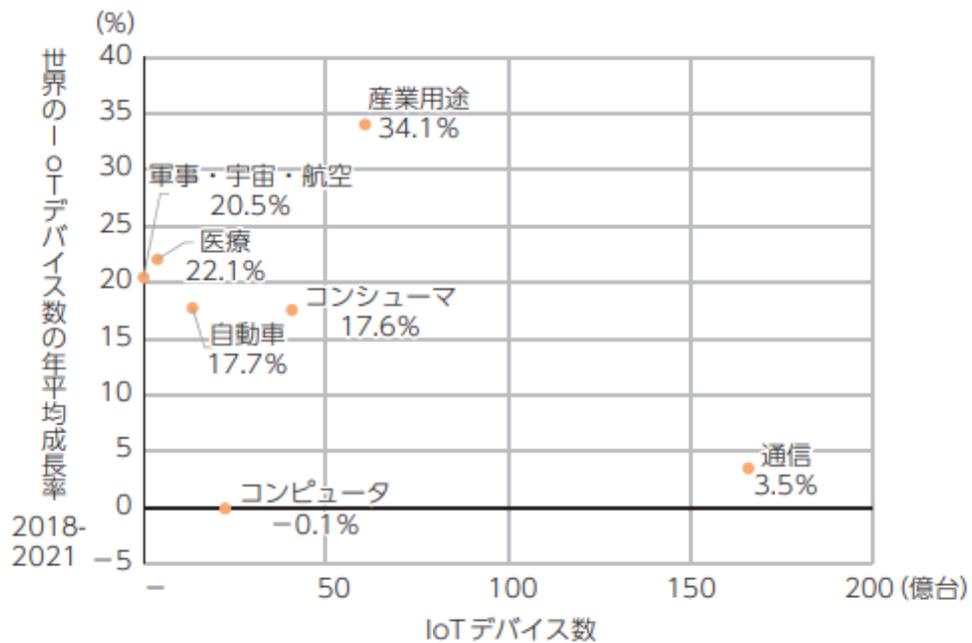


図 1-2 世界の IOT デバイス数の年平均成長率<sup>[2]</sup>

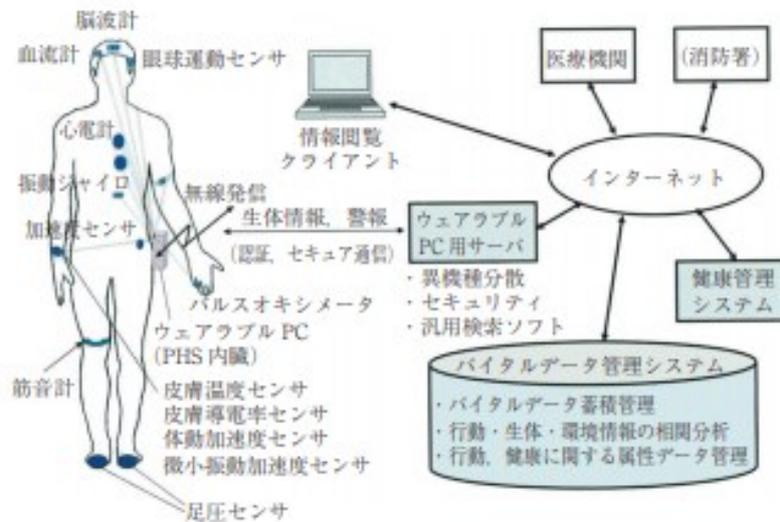


図 1-3 生体センサーを用いたデータの実社会への適用図<sup>[7]</sup>



図 1-4 バンド型ウェアラブルセンサーの例 左:バンド型<sup>[8]</sup>, 右:時計型<sup>[9]</sup>

### 1.1.2 今後の要求事項：発作性疾患の予防医療・早期検知に向けた活用

今後更なる期待を集めている要素に、従来型の通院医療では検知が行いにくかった発作性の疾患をはじめとした予防医療への活用がある。図 1-5 に示す国内の死亡原因<sup>[14]</sup>、および図 1-6 に示す国民医療費の内訳<sup>[15]</sup>を見ると、循環器系の疾患は死亡原因としては 2 位であるが、医療費としては 1 位である。このような背景から IoT 技術の適用市場として、ウェアラブルデバイスを用いたセンシング技術の発作性疾患に対する予防医療応用は血圧・脈拍・心電図を中心に拡大が進んでいる。例えば、脳卒中<sup>[16]</sup>や脳梗塞<sup>[17]</sup>と関連性が深いとされる発作性心房細動(AF)の検出と管理を IoT 技術の活用によってウェアラブルデバイスで「常時」行うことで、脳卒中予防・症状管理・入院削減といった効果が期待できる。というのも、従来心房細動は発作性または無症状性であることから、通院による 12 誘導型心電計で実施する短時間の心電図測定では、症状

を検知できる可能性が低いためである<sup>[18,19]</sup>。

図 1-7 に示すようなウェアラブルなパッチ型心電計を用いて 1 週間の連続心電図データを測定した結果、最初の 48 時間で心房細動が検出された割合は 30%程度であるが、1 週間続けることで 60%の検出率が向上したことから、長時間の継続的モニタリングが重要であることを示唆した報告<sup>[20]</sup>や、パッチ型心電計でモニタリングを継続することで、1 年後の医療費を抑制できるといった具体的な社会実装によるメリットの報告<sup>[21]</sup>がある。ウェアラブルデバイスによる心電図測定は、軽量・小型であることから測定に用いる誘導数が限定されるため、正式な心電計と比べると検出精度に懸念がもたれるが、近年の AI を中心とした信号解析技術の発展によって、iPhone/iPad を用いて測定した 1 誘導心電図の自動分析結果は AI を活用することで医師と同等以上の精度を示すとの結果が報告されている<sup>[22]</sup>。これらの先行研究を見ると、ウェアラブルな IoT デバイスを用いて長時間モニタリングを行うことで、突発性の症状を精度よく検出し、予防医療にさらに貢献することが期待できる。国内においても、図 1-8 に示すようなパッチ式センサーを用いて長時間のモニタリングによる心房細動の検出事例が報告されはじめている<sup>[23]</sup>。一方で、現行のパッチ式デバイスも、電極基板はフレキシブル化しても、搭載するバッテリーや素子は従来型の部品であることから、重量やフレキシブル性の不足という課題があるため、フレキシブルかつ、より小型・軽量・薄型・長時間計測のデバイスの開発が求められている。

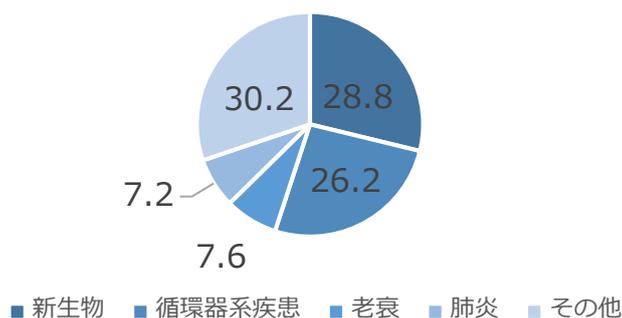


図 1-5 死亡原因の内訳 (%) (厚生労働省 平成 29 年人口動態統計より作図)



図 1-6 医療費内訳 (%) (平成 28 年度版国民医療費の概況より作図)

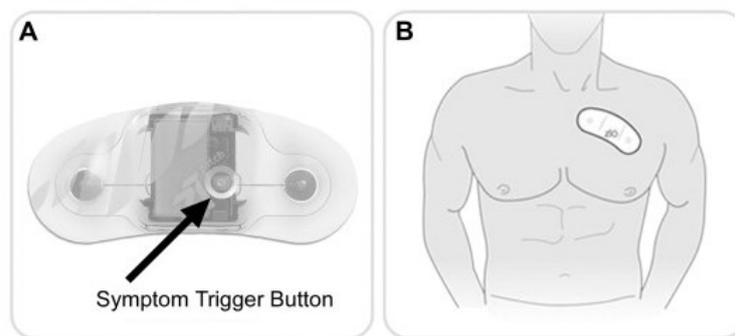


図 1-7 (A: パッチ型心電計 The Zio Patch monitor (iRhythm Technologies)、B:設置方法)<sup>[17]</sup>



図 1-8: ホルター型心電計 FM180-S(左), パッチ式心電計 WR-100(右) <sup>[23]</sup>

このような常時モニタリングを行うための IoT デバイスにおける情報処理の流れとデバイスに対する要求特性について考えると、図 1-9 に示すようなエッジコンピューティングを活用したモニタリングが必要とされる<sup>[24]</sup>。図 10 に示すように IoT デバイスと個人 PC やスマホなどのエッジ端末通信と、エッジ端末とサーバ間の通信に分かれており、クラウド端末やエッジ端末に求められる役割と IoT デバイスに求められる要求特性は異なるものとなると考えられる。IoT デバイスでは、高性能ではなく、安価に小電力での安定駆動が求められている<sup>[24]</sup>、例えば、デバイス・センサーの要求応答速度について考えてみると、表示(ディスプレイや)、イメージセンサー(カメラ)といった MHz オーダーの駆動周波数が求められるセンサーに対して、生体情報(温度・心電・筋電・脈など)のモニタリング周波数は生体信号の 10 倍程度と言われており<sup>[25]</sup>、数 kHz 以下の駆動周波数で事足りるが使用環境下での生体安全性が要求される。また、直接肌に触れるデバイスに関しては装着者の違和感を削減するために皮膚への追従性やフレキシブル性に非常に高いものが要求される。

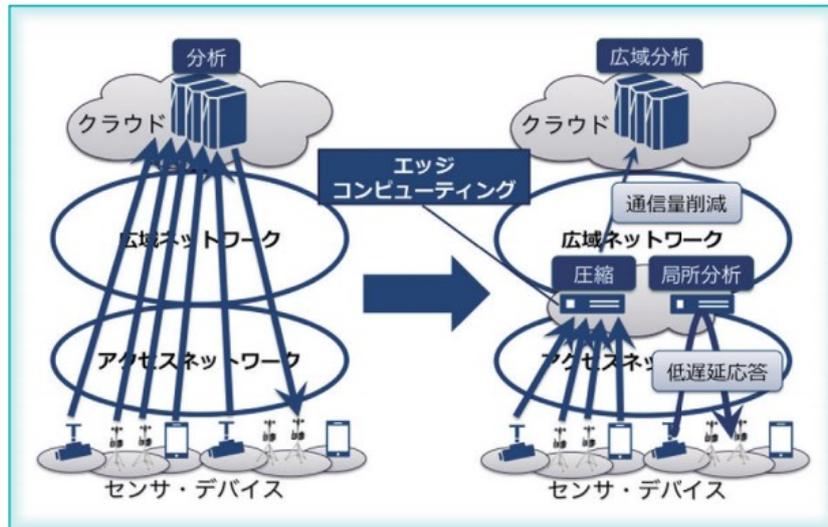


図 1-9 エッジコンピューティングの概念図<sup>[21]</sup>

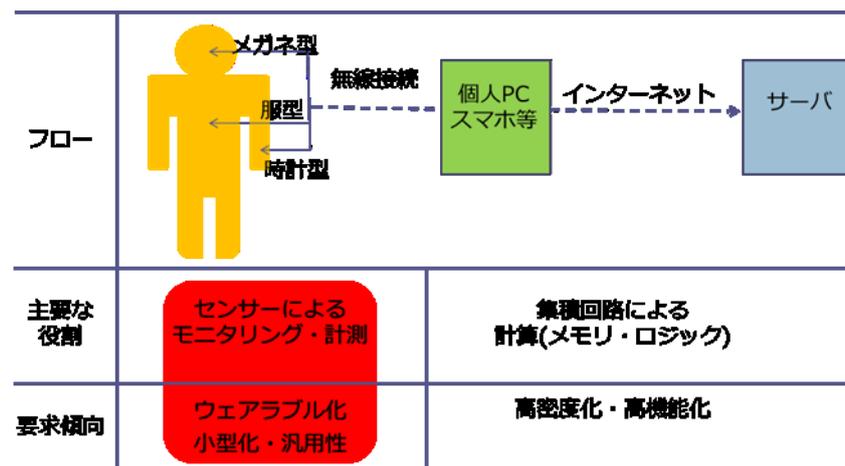


図 1-10 ウェアラブル端末における要求の傾向

## 1.2 フレキシブル半導体に向けた既存研究

### 1.2.1 有機半導体

今後医療・ヘルスケアを中心とした IoT デバイス・センサーの急速な普及とさらなる利用拡大にあたって、フレキシブルエレクトロニクスの開発は非常に重要であるが、現在半導体の主役であるシリコンはフレキシブル性の面から対応困難であると予想され、ポストシリコンとなりうる有機半導体材料の開発が注目を集めている。というのも、有機材料は、無機材料に比べ、導電率、耐環境安定性などの点では劣るものの、環境面、簡易な製造工程に有利な特徴をもち、フレキシブルデバイスへの応用の可能性も有しているためである<sup>[26,27]</sup>。このため、有機材料の性能向上は今後のエレクトロニクス技術の発展のためにも不可欠であり、さらなる進展が期待

されている。1950 年台に赤松らによってペリレン-臭素錯体が半導体特性を示す<sup>[28]</sup>ことが報告されて以来、有機材料の半導体特性が注目を集めている。近年では、ペンタセン(図 1-11)を用いた FET は  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上の移動度<sup>[29]</sup>、ルブレン(図 1-12)の単結晶を用いることで約  $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の移動度<sup>[30]</sup>というように、低分子有機半導体薄膜ではアモルファスシリコンに匹敵する、あるいはそれよりも高い移動度がすでに実現されている。半導体特性を示す有機材料は分子骨格中に比較的動きやすいn電子を有する共役二重結合の存在が特徴とされる。低分子材料は、真空プロセスで素子作製が行えるために不純物の取り込みが起こりにくいことも低分子材料の利点であると考えられる。さらに、有機半導体では正孔あるいは電子の分子間ホッピングが導電機構を支配しており、結晶性が高いほど移動度が大きくなると考えられている。しかし、生産性の点からは、真空プロセスは大がかりな装置を必要とし、高温で行うため、環境負荷、低コスト化という面で不利である。さらに、結晶性が高いため有機溶媒への溶解性が乏しく、大量生産に向けた溶液プロセスを用いることができない。というのも、アルキル基を導入したペンタセン<sup>[31]</sup>や硫黄複素環<sup>[32]</sup>を導入した有機半導体材料は、炭化水素鎖を導入することによって液晶性を示したり融点が低下したりすることが知られているように、芳香環同士のn-n相互作用を減少させてしまうことでトレードオフ的に結晶性が低下してしまうためである。

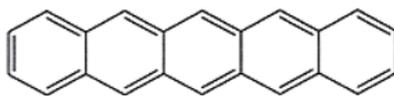


図 1-11 ペンタセン

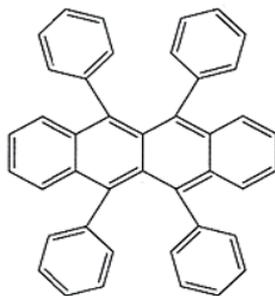


図 1-12 ルブレン

一方、溶媒への溶解性やフレキシブルである点に注目するのであれば、図 1-13 に示すような導電性高分子による半導体が有力候補といえる。高分子半導体は、白川らによるポリアセチレン薄膜の合成<sup>[33]</sup>以来、導電性高分子として種々のものが提案・開発されており、ポリアニリン、ポリチオフェンなどが代表的な半導体材料である<sup>[34,35]</sup>。しかし、高分子材料は機械的な特性に富む反面、ポリアニリンやポリチオフェンの移動度は、 $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と低分子材料と比較すると低い値である。これは導電性高分子の高次構造にアモルファス部分が多いことに起因しているためであると考えられている。近年では PCDTPT など、主鎖にドナーとアクセプターの構造を有するn電子共役系材料が開発されており<sup>[36,37]</sup>、高分子材料でも  $6 \sim 16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度の移動度が報告をされている。高分子系材料の大きな特徴は、溶液からの塗布方法が利用できることであり、低温プロセスで加工できることから低コスト化と高分子特有の柔軟性からフレキシブルデバイスの実現につながる時期

待されている。

多くの高分子有機半導体材料は導電性高分子であり、基本的にはn電子を利用した導電機構となるため、高分子鎖内の伝導は非常に速いと考えられる(しかし、製膜した特性は低分子系に比べると劣っている。この原因については1.2.1項で述べる)。そのため、簡便なマクロな分子配向の制御が実現すれば実用材料として高性能が期待できるが、高分子特有の生成不純物や低分子量体など純度と精製を含めた技術改善が必要であると言われている<sup>[38]</sup>。表 1-1 に示すように、フレキシブルエレクトロニクスの実現に向けては、電気物性の向上と並行して、簡易なプロセスが求められていることから高分子系材料への性能向上が求められている。

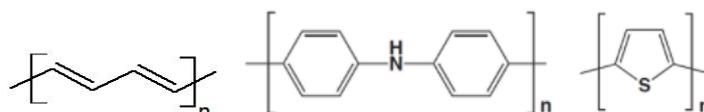


図1-13 導電性高分子の例(左:ポリアセチレン, 中:ポリアニリン, 右:ポリチオフェン)

表 1-1 有機半導体における低分子材料と高分子材料の比較

	メリット	デメリット
低分子	キャリア移動度大	フレキシブル性低 溶解性低(ドライプロセス)
高分子	フレキシブル性大 溶解性良	キャリア移動度低 分子量分布の影響/不純物の影響

### 1.2.2 有機半導体の導電機構<sup>[39-41]</sup>

1.2.1 項では、導電性高分子の鎖中の導電はn電子を利用した電気伝導であるため非常に速いと記述したが、一般的には有機材料中のキャリア移動度は無機固体のそれと比べて非常に低いものとなる。というのも、有機半導体は一般に、分子が多くの場合ファンデルワールス力で凝集して、分子性固体を形成しているためである。強い原子間相互作用で結びつけられた無機固体材料の場合、原子配列に規則性があればバンド構造が発現する。また、有機固体材料においても、分子配列の規則性によってバンド構造が存在し得る。

高移動度を発現するルブレンやペンタセンなどでは多数の分子に電子やホールの波動関数が広がり、バンド伝導が形成されていることが示唆されている<sup>[42]</sup>。単結晶ルブレンではホール効果も観測され、FET の電界効果移動度とホール移動度の一致もみられている<sup>[43]</sup>。しかし、それにもかかわらず移動度が  $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度にとどまるのは分子間での結合が弱く、デバイ温度が低いため、低温でも熱による揺らぎの影響を大きく受け、分子間で $\pi$ 電子の重なりが乱されることでバンド構造が弱くなっているからであると考えられている。

多くの有機材料にはアモルファス領域が存在しており、有機半導体は無機半導体のように系全体に渡る高純度な結晶構造があるわけではない。そのため、キャリアの輸送に関与するエネルギー準位の間は、エネルギー的にも空間的にも隔たりがあることによるキャリアの波動関数の局在化が発生している。

この分子を一つの単位として、これらが分子間力など弱い結合力により集まることで局所的な電子状態の縮

退によるバンドに近い構造を形成する。しかし、ほとんどの有機物、アモルファス状態のものは分子間での軌道重なり積分が小さいので、全系に広がるバンド構造とは異なる。この局所的なバンド類似構造はそれぞれおかれている環境が異なるため、それぞれの分子のフェルミエネルギーがばらつき、結果的に局在することになる。このばらついたバンド間をキャリアがホッピング(飛び移り)によって移動する。すなわち、分子一つ(または数個)に電荷が局在し、この陰イオンまたは陽イオンは構造変化をとめないながら隣接する中性分子にホッピングにより電荷を渡し自分は中性になる。多くの有機物ではこのような機構で電気伝導が起こると考えられており、これをホッピング伝導という。しかし、周期的な結晶のように分子が規則的に配列している場合は、分子間の軌道の重なり積分が比較的大きく、固体中や分子内の原子間のように分子間でバンド構造を作ることができる。

局在準位に存在する電子はトンネル効果で隣接する局在準位にとび移ることもある。局在準位間距離を  $\rho$ 、トンネル係数を  $a$  (エネルギー障壁の高さと幅に依存する)、フォノン振動数を  $U_p$  とすると、トンネル・ホッピング型移動度  $\mu_1$  は式(1-1)で与えられる。

$$\mu_1 = \frac{e\rho^2 U_p}{kT} \exp^{2a\rho} \quad (1-1)$$

深い局在準位にいる電子はトンネル確率が極めて低く、トンネル・ホッピングをできない。しかし、いったん高い準位に熱的に励起されれば可能となるから、この時の移動度(熱励起ホッピング移動度) はボルツマン因子を用いて、式(1-2)となる。

$$\mu_2 = \mu_1 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1-2)$$

ただし、 $\Delta E$ は励起エネルギーである。さらに、フェルミ準位近傍に局在化した電子は最近接サイトに熱励起ホッピングをするよりむしろ、遠く離れた同準位の位置にホッピングする確率の方が高くなる。この過程は広範囲ホッピング(Variable Range Hopping:VRH) であり、導電率の温度依存性は式(1-3)で表される。ただし、 $n$  はホッピングの次元数、 $A$ 、 $B$ 、 $b$  は定数である。このVRH は低温で特に顕著となり、多くのアモルファス半導体や半導体高分子で見られる<sup>[44]</sup>。

$$\sigma(T) = AT^b \exp(-BT^{-1/n+1}) \quad (1-3)$$

### 1.2.3 導電性高分子ナノファイバー

1.2.1 項で述べた高分子半導体の課題である、結晶性の低さに対して、1.2.2 で述べた有機半導体の導電機構を基に対策を考えると、分子間の軌道の重なりを上げることで、分子間でバンドを形成することによる移動度向上が期待できる。そこで、高分子特有の柔軟性や溶媒可溶性をもちながら、結晶性を高めた導電性ナノファイバーが知られている。一般にナノファイバーとは直径が 1~100 nm で長さが直径の約 100 倍以上

となるアスペクト比が大きい棒状の物質である<sup>[45]</sup>。ナノファイバーは比表面積が大きいこと、量子サイズ効果をもつこと、超分子配列効果を有していることから様々な材料を用いたナノファイバーが開発され、新たな技術に応用されている。なかでも、導電性高分子からなるナノファイバーは、準一次元構造、大きな比表面積、柔軟性、半導体特性を有しているため、分子配線、高分子トランジスタ、静電シールド、バイオセンサーなど、様々な用途に導電性高分子ナノファイバーに向けた研究が進められている<sup>[46-50]</sup>。

また、導電性高分子ナノファイバーの作製には様々な方法がある。特に高分子の濃厚溶液が入ったキャピラリーと基板との間に数 kV の高電圧を印加することによって高分子の溶液をエレクトロジェット状態にし、基板表面に向けて射出することで基板表面にナノファイバーを作製する方法である、エレクトロスピニング法は、ポリアニリン<sup>[51-54]</sup>、ポリ [2-メキシ-5-(2-エチルヘキシロキシ)-1,4-フェニレンビニレン]<sup>[55]</sup>、ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT)<sup>[56]</sup>、ポリピロール<sup>[57]</sup>、ポリ(p-フェニレンビニレン)<sup>[58]</sup>、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) :ポリ(スチレンスルホン酸) (PEDOT:PSS)<sup>[59,60]</sup>などの各種導電性高分子に広く適用されている。

一方で、側鎖を正確な規則性(レジオレギュラー)で導入したポリアルキルチオフェンは、図 1-14 に示す析出法を用いて、過冷却溶液から、秩序だったウィスカー結晶構造を形成し、アルキル鎖の長さによってナノファイバーと呼ばれるウィスカー結晶のアスペクト比コントロールできる<sup>[61]</sup>ことが知られている。表 1-2 に示すように、析出法はエレクトロスピニング法に対して簡易な操作でナノファイバーを形成させることが可能であり、導電性高分子はもともとn電子系が豊富であることから、デメリットであるポリマー自身の結晶性の問題も小さく、相性が良い手法であると考えられる。その中でも図 1-15 に示すレジオレギュラーポリ(3-ヘキシルチオフェン) (RR-P3HT)は幅 15nm、長さ数 $\mu\text{m}$ の微細構造をもつウィスカー結晶として結晶化することができ<sup>[62]</sup>、このP3HT ナノファイバーは、図 1-16 に示すようなポリマー鎖の折り畳みによって高い結晶度を有しており、P3HT 薄膜と同様にかかなり高い電界効果移動度をもつ電界効果トランジスタ (FET) の p 型半導体として利用されている<sup>[63,64]</sup>。P3HT ナノファイバーの FET 特性は、薄膜状態<sup>[65-71]</sup>、絡み合ったネットワーク<sup>[72,73]</sup>、孤立 1 本鎖<sup>[63,64,74]</sup>など、幅広く研究されてきている。

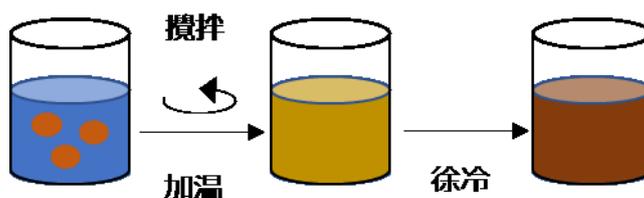


図 1-14 析出法によるナノファイバー作製プロセス

表 1-2 ナノファイバー作製方法の比較

		メリット	デメリット
エレクトロスピンニング法	高電圧を印加し ジェット流で配向	材料自由度高	専用装置が必要
析出法	濃厚溶液を貧溶媒で再沈殿 ポリマー自身の結晶性を利用	簡易な操作 結晶度の高い ファイバー作製	ポリマー自身の 結晶性が必要

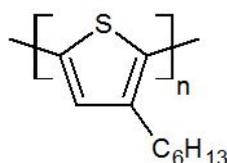


図 1-15 RR-P3HT

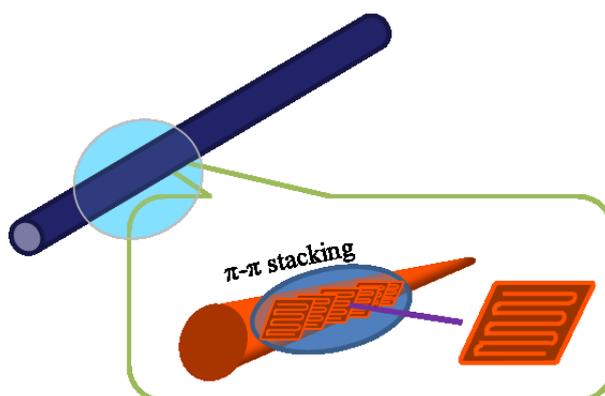


図 1-16 P3HT ナノファイバーの構造

最近では、P3HT がナノファイバーとして PMMA や PS などの汎用ポリマー中で再結晶化し、ナノファイバーコンポジットフィルムが得られることが報告されている<sup>[75-82]</sup>。このようなナノファイバーコンポジットフィルムは、半導体的な特性を示し、電極を取り付けるだけでフレキシブルな FET を作製することができることが知られており<sup>[75-79]</sup>、導電性原子間力顕微鏡およびケルビンプローブ力顕微鏡を用いて、これらのフィルム内に効果的なナノファイバーネットワークが形成していることが観察されている<sup>[79,83]</sup>。さらに、これらの複合膜ヘドープを行うと、機械的強度が高さと透明性を両立した上、P3HT ナノファイバーネットワークが発達しているために高い導電性が得られながらも高い環境安定性をもつフレキシブルなフィルムとを作製することができる<sup>[81]</sup>。また、これらの膜の FET 特性も研究されており、n 型ナノファイバーを担持した複合体を結合させることで、整流特性が達成されている<sup>[82]</sup>。これらの結果から、P3HT ナノファイバー複合膜は、柔軟性のないシリコン基板に代わる柔軟性のある半導体基板とみなすことができると期待されている。しかし、これまでの研究で使用されていた PMMA や PS のマトリクスは脆いため、P3HT ナノファイバーを担持した複合膜はフレキシブルデバイス用途に対して柔軟性が不足している点が問題である。

#### 1.2.4 導電フィラーと柔軟なマトリックスの複合化

1.2.3 項で述べたように、汎用高分子である PMMA や PS は脆いため、ナノファイバーをコンポジットしても柔軟性が不足する。その単純な対策の 1 つが、マトリックスに使う高分子材料の柔軟性を上げることである。導電性フィラーを用いて、Si ウェハの代替として弾性がある半導体性ポリマーシートを目指すことを考えると、代替材料として考えられるのは、例えば柔軟性に優れたエラストマーへの分散である。ウェアラブルデバイスへの応用を考えた場合、非侵襲性デバイスであっても、人肌への接触が考えられる。そのため、医療用に準じたエラストマーを用いることが望ましい。医療用エラストマーとしては、シリコンゴム/天然・合成ゴム/ウレタンエラストマーなどが一般に用いられている<sup>[84]</sup>。しかし、ここでフィラーの分散性が問題となる。例えば導電性ポリマーとしては、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリスチレンスルホン酸(PEDOT:PSS)は高い導電性をもち、様々な用途に応用されていることが知られているが、PEDOT:PSS は親水性ポリマーであるため、疎水性をもつエラストマーのほとんどに分散できない。疎水性のマトリックスポリマーへ導電性フィラーを分散した事例としては、ポリスチレン-*b*-ポリ(エチレン-*co*-ブチレン)-*b*-ポリスチレン<sup>[85-87]</sup>や、ポリジメチルシロキサン(PDMS)<sup>[88,89]</sup>、シリコンゴム<sup>[90]</sup>などを用いた報告がある。特に、合成ゴムである、ポリスチレン-*b*-ブタジエン-*b*-スチレン (SBS) に Ag ナノワイヤーやカーボンナノチューブ (CNT) などの導電性フィラーを担持させることで、弾性・柔軟性・導電性に優れた膜が得られることが報告されている<sup>[91-96]</sup>。SBS マトリックスは、ポリブタジエンのソフトマトリックスとポリスチレンのハードドメインから構成されており、ハードドメインはソフトマトリックス中で物理的な架橋剤として機能し、図 1-17 に示すように容易にマイクロ相分離を生じる<sup>[97]</sup>。SBS はマイクロ相分離構造を有していることから、CNT 均一分散が困難であることや<sup>[98]</sup>、SBS 中にフラーレン化合物を入れることで、SBS のハードドメインのモルフォロジーが変化する事が SPM の位相像から確認されている<sup>[99]</sup>。

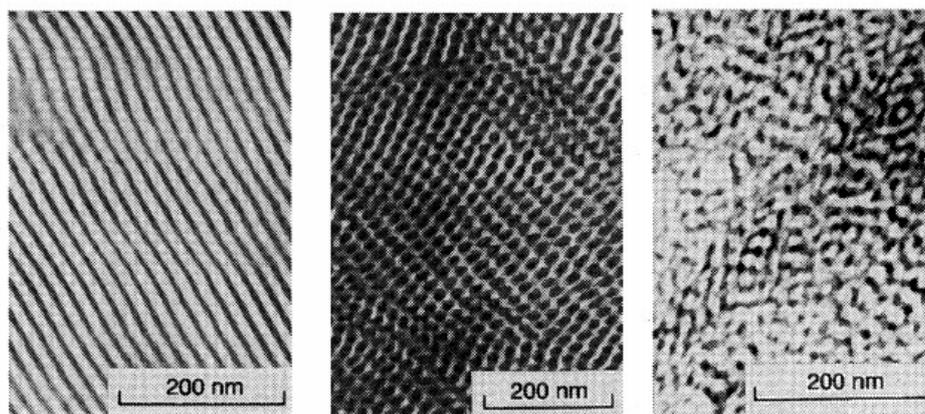


図 1-17 SBS を溶媒キャストした際の TEM 像 (左:トルエン, 中:メチルエチルケトン, 右:ヘプタン)<sup>[97]</sup>

このような結晶構造をもつマトリックス中に分散した P3HT がナノファイバーを形成可能であるかは明らかになっていない。導電性ネットワークの形成や機械的強度の向上のためには、ドメイン構造とナノファイバーの分布関係を調べる事が重要と考えられる

### 1.2.5 マトリックス内部のパーコレーション挙動

非混和性ポリマーブレンドと導電性フィラーからなる導電性ポリマーコンポジット（CPC）は、ポリマーブレンドと導電性フィラーの長所をあわせもつことから、従来、カーボンブラック（CB）、カーボンナノチューブ（CNT）、グラフェンなどの導電性フィラーを担持することで、機械的強度や電気的特性が大幅に変化することが報告されている<sup>[100-121]</sup>。特にフィラーの量を増やすことで、絶縁体から導体へと導電性を変化させることが可能である。

従来、ポリマーと導電性フィラーの複合体は、図 1-18<sup>[122]</sup>に示すように一定のフィラー導入比率で電気特性が急激に変化することが知られており、この現象はパーコレーション(浸透)を用いて概念的に説明がなされてきた。パーコレーションとは、格子を仮定した際に対象とする格子中のサイトが系内でどのように繋がっているか、その特徴が系の性質にどう反映しているかを対象とする理論である。あるサイトが繋がって出来たクラスターと呼び、系全体を接続するサイズ無限大のクラスターが存在するためには、その物質の比率（濃度） $\phi$  がある閾値 $\phi_c$  以上大きいことが必要である。この閾値 $\phi_c$  は格子の幾何学的特性により決定される<sup>[123]</sup>。

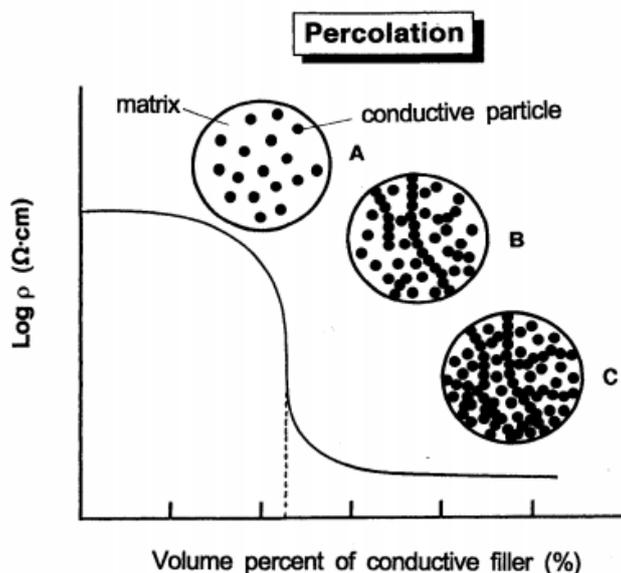


図 1-18 導電フィラー/ポリマーのパーコレーションカーブ<sup>[122]</sup>

ポリマーブレンドとフィラーのコンポジットにおけるパーコレーションに注目すると、住田らは非混和性ブレンドポリマーマトリックスをもつ CPC は、ダブルパーコレーションと呼ばれる、異なるスケールで 2 つの異なる階層のパーコレーションをもつことを報告している。高密度ポリエチレン（HDPE）、PP、PMMA から 2 成分を選択したブレンドポリマーとカーボンブラック(CB)の分散状態を調べた結果 CB はマクロ相分離の HDPE 相に選択的に位置し、HDPE 相が導電相であると推定された。本実施例では、HDPE/PMMA ブレンドにおける HDPE 相中の CB のパーコレーションと導電性 HDPE 相のパーコレーションにより電気伝導を決定した。この系では、導電性パーコレーション閾値 $\phi_c$  に対応する CB の体積分率が 0.05~0.1 未満でも導電性が有意に増加している。この時 CB がポリマーブレンドの各成分に不均一に分散する際の分布には、

- (1)図 1-19 左のように、1 つの成分相に選択的に分布し、この相の中では比較的均一に分布している。
- (2)図 1-19 右のようにフィラーの分布は、2 つのポリマーの界面に集中している。

の二種類があり、2つのポリマーの粘度が同等である限り、界面エネルギーがフィラーの不均一分布を決定する主要因であると報告している<sup>[100]</sup>。

また、このような導電性フィラーの不均一分散は、CB 充填ポリマーブレンドの電気伝導度に大きな影響を与える因子として2つの要素、すなわちフィラーリッチ相中のCB濃度、およびこの相の相連続性に支配されていると報告されている<sup>[101]</sup>。このような不均一分散を用いて、フィラーを特定の相やマクロ相分離の界面に選択的に配置し、局所的にフィラー濃度を高めることで相や界面のパークレーションと、フィラーのパークレーションのダブルパークレーションによって、導電性を得るために必要なフィラーの量を削減した報告が多数なされている<sup>[100-117]</sup>。

例えば、CBではなくCNTをフィラーとして用いたダブルパークレーションシステムでは、CNTの小径と高アスペクト比により、CBよりも低い $\phi_c$ 値が期待できる。Petraらは、ポリプロピレン（PP）/HDPE混合マトリックスにおいて、CNTの $\phi_c=0.08$  wt.%がCBよりも極端に小さいことを報告している<sup>[111]</sup>。Yanらは、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）/ポリスチレン（PS）ブレンドマトリックス中のPMMA修飾CNTを用いて、特定の相またはマクロ相分離の界面に局在するCNT間の $\phi_c$ の違いを調べた<sup>[115]</sup>結果、界面での局在化の $\phi_c$ （0.07 wt%）は、PS相（0.17 wt%）よりも50%低い値であった。

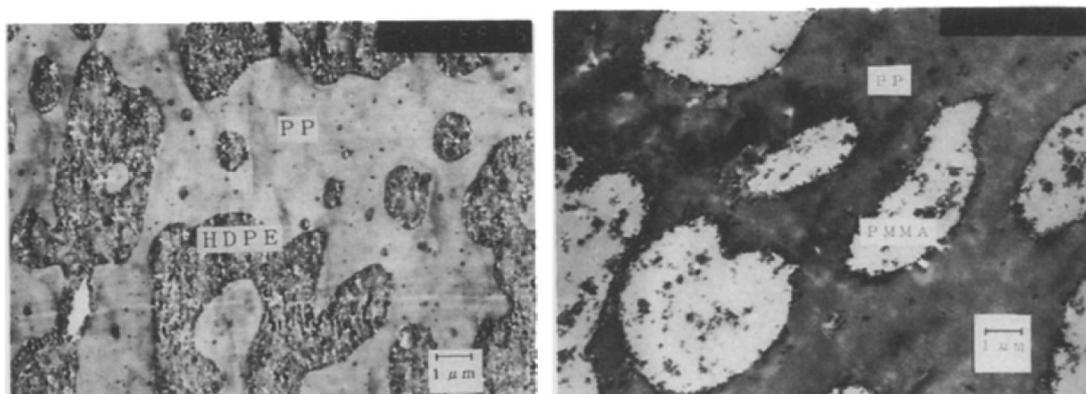


図 1-19 右:CB/PP/HDPEブレンドのTEM像, 左:CB/PMMA/PPのブレンドのTEM像<sup>[100]</sup>

一方で、ダブルパークレーションについては様々な研究が行われているが、両パークレーションの $\phi_c$ と臨界指数  $t$  の両方について包括的に明らかにすることはできていない。というのもCBやCNTなどの無機フィラーは、1次粒子単独で分散することは難しく、図 1-20 に示すような取り扱い上の最小単位である1次凝集体(アグリゲート<sup>[124]</sup>)や1次凝集体が更に凝集した2次凝集体(アグロメレート)を形成するため、凝集体の高次構造によって物性に変化が生じることが一般的に知られている<sup>[125,126]</sup>。

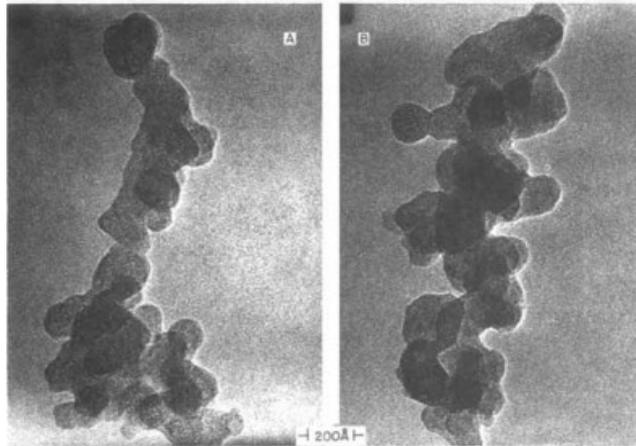


図 1-20 CB のアグリゲート構造(左:高せん断条件)<sup>[124]</sup>

混練加工においては、加工条件を変えてフィラー凝集体のフラクタル次元が大きくなるほど、導電性が良好になる報告があるとの報告がある<sup>[127]</sup>。一方で、加工条件の差が無い懸濁液のキャストでコンポジットを作製した場合、フィラーの分散性が低いほど、成分間の親和性によってキャスト後のコンポジットのフラクタルサイズは大きくなるが、フラクタル次元には変化がないことが報告されている<sup>[128]</sup>。このように成分間の親和性や加工条件によって、無機フィラーの凝集構造状態は大きく変化するため、充填材のパーコレーション次元はパーコレーション理論から推定される理想値よりも大きくなるのがしばしば報告されている。

例えば、Dai らは、ポリエチレンテレフタレート (PET) /ポリエチレン (PE) 中に導入した CB のパーコレーション臨界指数( $t$ )は 6.4 であり、三次元パーコレーションの理想値 2.0 を大きく上回ることを報告している<sup>[105]</sup>。二重パーコレーションを包括的に理解するためには、ポリマーマトリックスとの親和性が高く、マトリックス中で良好に分散できる導電性フィラーが必要である。そこで、導電性ポリマーナノファイバーを CPC のフィラーとして利用することが期待できる。1.2.3 項で述べたように、P3HT はナノファイバーとして PMMA や PS などの従来のポリマー中で再結晶化し、ナノファイバー-CPC が得られることが報告されている。ナノファイバーは、高アスペクト比かつ一部のポリマーとの親和性が高く、ポリマーマトリックス中に均一に分散できることから、ダブルパーコレーションを均一な分散下で評価できる可能性がある。さらに、キャリアの電界効果移動度の温度依存性は、キャリア輸送の次元性を反映していることから、P3HT ナノファイバーを担持したポリマーブレンドを用いることで、キャリア伝導のマルチスケール次元を調べることもできると期待できる。

### 1.3 フレキシブルデバイスの作製に向けた研究

#### 1.3.1 プラスチック基板上印刷型デバイス

半導体性材料をプラスチックフィルム上に製膜することでフレキシブル TFT を作製した事例を見ると、表 1-3 に示すようにフレキシブル半導体の電気特性とフレキシブル性がトレードオフ傾向にあることがわかる。従来型のシリコンエレクトロニクスでは 1.1 節で述べたような医療・ヘルスケア向けの IoT デバイスに要求には追従できないため、ポスト Si となる材料が求められている。例えば、1 $\mu$ m のポリマー箔上に有機半導体を製膜することに

よって、高いフレキシブル性を実現した事例がある<sup>[132]</sup>ように、近年、特にフレキシブル導電膜形成技術においては PET/PEN/PI/PC/PMMA/COP など各種フィルムへの塗布・印刷や蒸着によるフレキシブルデバイスの進展が著しい。例えばポリイミド(PI)上に導電性銀インクで印刷したフィルムをシリコンに埋め込むことで、図 1-21 に示すような、延伸可能アクティブマトリクスデバイスを作製した例<sup>[133]</sup>や、図 1-22 に示すようなスポーツウェア用の生地に対する印刷を行うことによる筋電センサーの作製例<sup>[133]</sup>。延伸可能な基板上に導電相を印刷することでヒトの動き検出を可能なひずみセンサー<sup>[134]</sup>、ポリイミド基板上に印刷でセンサー用の金電極をしたパッチ型心電センサー<sup>[135]</sup>など、種々の報告がある。

表 1-3 プラスチックフィルム上に製膜したフレキシブル TFT の性能例

		単結晶 Si <sup>[129]</sup>	グラフェン <sup>[130]</sup>	単層 CNT <sup>[131]</sup>	有機半導体 <sup>[132]</sup>
移動度	cm <sup>2</sup>	400	800	20	3
駆動電圧	V	5	3	10	5
屈曲半径	mm	15.5	1.3	1	0.005
使用基材		PET	PI	PDMS	PEN

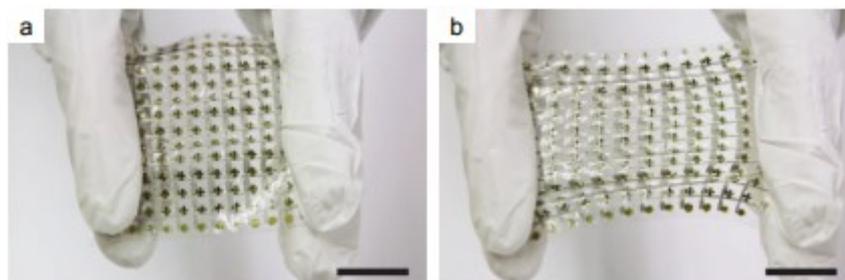


図 1-21 延伸可能な有機トランジスタアクティブマトリクス<sup>[137]</sup> スケールバー:20mm

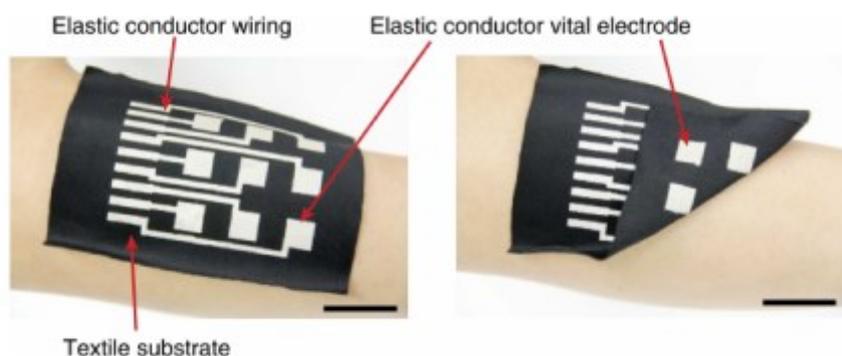


図 1-22 布に印刷した筋電センサー<sup>[137]</sup> スケールバー:25mm

このような、印刷型素子について考えると、ロール to ロール搬送性に優れ、スケールメリットを出しやすいという一方で、半導体層形成という視点でシリコンテクノロジーとのアナロジーを考えると、基板自体に電子物性のない塗布・印刷や蒸着というデザインは制限が発生する。例えば、LSI の中で一般的に用いられている MOSFET 構造(図 1-23)は、バックゲートを必要とするため、絶縁性の基材を使うことができない。今後、フレキシブルかつ半導体特性を有する材料を用いてこそ、はじめてフレキシブルエレクトロニクスにシリコンテクノロジーのノウハウをフルに生かすことができるものと考えられる。

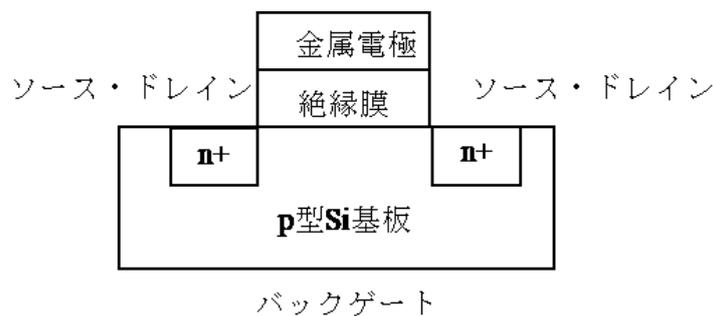


図 1-23 MOSFET の構造例

1.2.3 項で示したように、P3HT ナノファイバーを内部に担持した複合膜は半導体特性を示すが PMMA や PS マトリックスでは、フレキシブル性が不足することを述べた。ナノファイバーをフレキシブルマトリックス内での複合化でき、そのコンポジット材料を基材なしに成形加工できれば、半導体シートとして自由な素子構成が設計できるものと考えられる。

### 1.3.2 基板を用いないデバイスの加工手法

基材なしに直接形状を印刷する手法として、3D プリンタが注目を集めている。従来、3D プリンタを用いた造形技術は自由形状を製作できるというメリットを生かした試作品製造手法としてよく知られていたが、近年では3D プリンタと 3D-CAD を活用した 3D デジタル設計・製造によって、個人ニーズに合わせたモノづくりの実現が見えてきている<sup>[136]</sup>。個人に合わせた製品製造が求められる場面として、個別化医療分野やアスリート向け製品などが挙げられる。3D プリンタを用いたデジタル設計・製造は、設計・製造の分散化が可能<sup>[137]</sup>であり、ファブラボなどを活用した設計の個別化といった既存ニーズ<sup>[138]</sup>に加え、非対面での設計製造としてアフターコロナの設計・製造プロセスへの展開が期待されている。

特に、医療分野は 3D プリンタを用いることで、個人ニーズに合わせたデバイスの製造が可能になる<sup>[143]</sup>など、個別化製造のニーズを強く抱えており、成形外科分野などで四肢に身につける装具デバイスとして、伝統的な石膏型を用いたプロセスに対し、図 1-24 に示すような 3D デジタル設計・製造による直接的なデバイス高速試作・製造が注目を集めている<sup>[140]</sup>。このようなウェアラブルな装具デバイスの一部もしくは全部に前項までに述べた半導体性コンポジット材料を用いることができれば、デバイスとして、物理的機能とセンシング機能の双方を有した非侵襲型の医療デバイスに活用できるものと見込まれる。



図 1-24 3D プリントを用いた装具デバイス(医療用の義肢・固定用途)の例<sup>[140]</sup>

3D プリントの造形方式としては、材料押出法(又は熱溶融積層法)、材料噴射法、液層光重合法、材料噴法、粉末焼結法などが主に用いられている<sup>[141]</sup>。コンポジットへの適用を考えると、材料噴射法や粉末焼結法は専用の大規模加工装置だけでなく、インカートリッジへの充填や粉末化などで専用の前処理が必要とされる。材料押し出し法はフィラメントと呼ばれるプラスチックの細線をプリンタヘッドで溶融させながら積層する方式であり、装置は最も安価であるが、材料の追加を行うには、フィラメントを作るプロセスが必要となる。

液層光重合法は、液状の光硬化性樹脂に紫外線を照射して 1 層ずつ硬化する方式であることから、既存の光硬化性樹脂に材料の追添が可能である。

一方で 3D 設計プロセスを医療用デバイスの個別化製造に適用する先行例は、形状の自由度や軽量化を主題としたものが多く<sup>[140,142-144]</sup>、直接的な機能化の例は確認できない。というのも、3D プリントは三次元形状の自由度は高いが、1 装置に対して適用できる材料系の幅が小さく、物理特性の自由度が小さいことや、積層界面の接合強度に難があると考えられているためである<sup>[145,146]</sup>。たとえば 1 例として、医療用足底板(インソール)は、各種物理特性をもつ材料<sup>[147]</sup>が用いられており、これら種々の材料を用いてインソール形状を設計することで、被験者個々の触感を制御し、体重の分散や歩行中の重心を変化させることで医療効果を発現する取り組みが行われてきた<sup>[148,149]</sup>。個人による多様なニーズに合わせた物理特性の表現自由度が小さい点が 3D プリントを用いた設計・製造を適用する上での問題である。

しかし、近年粉末材料を中心にレーザーやインクジェットによって単位格子に基づく周期構造(ラティス)を造形し、構造によってエネルギー吸収などの特異な物理特性を発現する研究が知られている<sup>[150-152]</sup>。例えば、連続液界面生産(CLIP)技術<sup>[153]</sup>によってエラストマーを用いて格子構造を造形し、ソール形状を作製する事例<sup>[154,155]</sup>や、造形物の 3 次元周期構造に関する構造設計パラメータと弾性率の関係についての報告がされている<sup>[156-159]</sup>。従来の化学企業による高機能材料開発の多くは、材料自身の改良や、異種材料の混合と内部分散構造の制御によって達成されてきたが、このような構造制御の活用によって、単一材料を用いて造形物の構造と特性を自由に制御することができれば、3D プリントを用いてデバイスを直接製造でき構造・特性の双方を自由に設計することが可能となる。

また、実際にデバイスをデザインする難易度が問題である。3D プリントで造形するためのデータは、3D-CAD で一から設計するか、三次元測定データを元に 3D-CAD で修正する必要があるが、実測にデータを 3D プリント向けに前処理修正するには大きな労力と手間が必要であることが課題とされる<sup>[160]</sup>。特に、矯

正用の医療インソールの 3D 製造については、専用ツールがないので 3DCAD を用いた非常に煩雑な設計手法が報告されている<sup>[161]</sup>。従来の個別化製造プロセスは、実ユーザーの使用感を基に、熟練した設計者が「勘」と「経験」を基に多くの材料を組み合わせながら手作りで何度も手直しを行うことによって効果を発現させている。このような個別化製造が特に求められる領域においては、3D デジタル設計・製造を活用した、個人ニーズに合わせたモノづくりが今後強く求められるものと考えられる。

#### 1.4. 先行技術における課題

医療・ヘルスケアを中心とした IoT デバイス・センサーの急速な普及とさらなる利用拡大にあたって、フレキシブルエレクトロニクスの開発は非常に重要であり、1.1.2 項で示したように今後さらに小型・軽量・薄型なフレキシブルデバイスが求められている。しかし、既存技術 1.2.1~1.3.1 項で述べたように、既報のポストシリコンとなるフレキシブルエレクトロニクスは表 1-4 に示す通りいずれの手法も課題を抱えている。例えば既存のフレキシブル導電膜形成技術においては各種フィルムへの塗布・印刷や蒸着が主流であるが、半導体層形成という視点でシリコンテクノロジーとのアナロジーを考えると、基板自体に電子物性のない塗布・印刷や蒸着というデザインは決して優れたものではない。フレキシブルかつ半導体特性を有するシートを用いてこそ、はじめてフレキシブルエレクトロニクスにシリコンテクノロジーのノウハウを生かすことができる。フレキシブルである点に注目するのであれば、1.2.3 項で示したように、導電性ナノファイバー/汎用ポリマーのコンポジットシートも一部報告が上がり始めているが、本来の半導体特性、コンポジットとしての産業上のメリット（フレキシブル性やロール to ロール搬送性など）共に不十分であり、実用に耐えるものではない。1.2.4 項で示したフレキシブルポリマーへの複合化や、コンポジットの性能向上手法として 1.2.5 で示したように無機フィラーを中心にダブルパーコレーションを活用した導電ネットワークの形成が進められているが、ナノファイバーを結晶性ポリマー中で形成させた報告は無く、CB,CNT の凝集性から、ブレンドポリマー内部でのパーコレーション挙動を明確に把握できていない点が問題である。デバイス製造においては、基板を用いずにデバイス製造を実現することで、既存の半導体技術をフルに使いこなすことができるが、3D プリンタのような基材レスの直接デバイス造形においては、限られた材料から形状と特性のデザインを行うことが課題であると言える。

表 1-4 ポストシリコンエレクトロニクスとしての課題

		性能	フレキシブル	層設計自由度	記載部
無機半導体	蒸着	◎	×	○	1.2.1,1.3.1
有機半導体	低分子蒸着	○	×	×	1.2.3
	基材塗布	△	○~△	×	1.3.1,1.2.3
	コンポジット	△	△	○	1.2.3-1.2.5

#### 1.5 本研究の目的と方針

医療・ヘルスケア向けのフレキシブルデバイスに向けた研究として、本研究ではフレキシブル性を維持したまま結晶性を向上するため、析出法で作製した導電性高分子ナノファイバーの形成によって結晶度を高めたフィラ

ーを用いて、SBS をはじめとした医療用エラストマーへ複合化し、バックプレーン等への応用に向けたシリコン代替となる、フレキシブルな半導体コンポジットを用いたエレクトロニクス技術、およびデバイス実装に向けたフレキシブル材料のデバイス加工技術を確立することを試み、以下①~④に注目した研究を行った。

①オール有機デバイスへの応用として、p 型、n 型それぞれのナノファイバーコンポジットフィルムを接合した相補型デバイス(有機 pn 接合ダイオード)を作製し、温度依存性を評価した。また、柔軟性のあるフレキシブルデバイスの実現に向け、フレキシブル基板であるポリプロピレン上に、この有機 pn 接合ダイオードを作製し、曲げた状態での  $I-V$  特性について評価を行った。

②医療用材料であり、マイクロ相分離構造を有し力学的に優れた特性を発現する SBS 内でのナノファイバー形成と物性を評価した。結晶性ポリマー内である SBS 内部でのナノファイバー形成は報告されていない。

③疎水性ポリマー内で良質に分散する導電性高分子ナノファイバーを用いて、無機フィラーを用いた系では評価が進んでいなかったダブルパーコレーションの挙動を明らかにすること目的として、疎水性の医療用材料としてポリブタジエン、親水性かつ人体無害な材料としてポリエチレングリコールを用いて、ナノファイバーのパーコレーション挙動と電気特性の評価を行った。

④実際にフレキシブルなコンポジット材料を用いてウェアラブルデバイス形状を作製するための手法として、材料の追加加工が容易かつ、熱履歴が少ない手法として、液層光重合法を選択した。医療デバイスとして実績のある四肢装具デバイスを対象に光硬化型のウレタンエラストマーと 3D プリンタを活用し、単一材料を元に微細格子構造によって装着型のデバイス形状における全体形状と局所的な硬さをデザインする手法を開発した。

## 1.6 本論文の構成

本論文は本章を含めて合計 6 章で構成する

2 章では、オール有機デバイスに向けて、汎用高分子として PMMA を用い、p 型、n 型それぞれのナノファイバーコンポジットフィルムを接合した相補型デバイス(有機 pn 接合ダイオード)を作製し、温度依存性を評価した。また、柔軟性のあるフレキシブルデバイスの実現に向け、フレキシブル基板であるポリプロピレン上に、この有機 pn 接合ダイオードを作製し、曲げた状態での  $I-V$  特性について評価を行った。

3 章では導電性高分子(P3HT)ナノファイバーとマイクロ相分離性を有するポリスチレン-b-ブタジエン-b-スチレン(SBS)のコンポジットについて、AFM を用いた形態観察を行い、さらに複合膜の導電性と電界効果移動度を評価した。

4 章では、ポリブタジエン(PB)/ポリエチレングリコール(PEG)ブレンドにポリ-3-ヘキシルチオフェン(P3HT)ナノファイバーを担持した場合の二重パーコレーションの臨界現象、FET 測定により推定された電界効果移動度の温度依存性から、P3HT ナノファイバーネットワークにおけるキャリア輸送に関する次元性を調べた。

5 章では、単一のコンポジット材料から、実用デバイスに求められる様々な硬さや形状を実現するため、光硬化型のウレタンエラストマーと 3D プリンタを活用し、格子構造のパターンによる物性のコントロールとウェアラブルなデバイスのマクロ形状へ設計の接続を行って実際にデバイス形状を製作する技術の開発を行った。

6 章では全体のまとめとして、本報における主要な結論をまとめる。

## 1.7 参考文献

- [1] 出口敦 *Society 5.0 人間中心の超スマート社会*; 日本経済新聞出版社, **2018**
- [2] 総務省 *令和元年版情報通信白書*, **2019**
- [3] Islam, S.R.; Kwak, D.; Kabir, M.H.; Hossain, M.; Kwak, K.S. The internet of things for health care: A comprehensive survey. *IEEE Access* **2015**, *3*, 678–708.
- [4] Kim, H.H.; Lee, S.Y.; Baik, S.Y.; Kim, J. H., MELLO: Medical lifelog ontology for data terms from self-tracking and lifelog devices. *Int. J. Med. Inform.* **2015**, *84*, 1099–1110, doi: 10.1016/j.ijmedinf.2015.08.005.
- [5] 総務省 *政府統計「2019年度人口推計」*
- [6] 山田一郎 *ヘルスケアモニタリングを目指す生体情報センシング技術* *電子情報通信学会 基礎・境界サイエティ Fundamentals Review* **2018**, *12*(1), 30-37.
- [7] 板生清 *高齢化社会に役立つウェアラブル技術* *精密工学会誌* **2015**, *81*(1), 5-9.
- [8] <https://www.apple.com/jp/apple-watch-series-6/> (アクセス日:2020年10月1日)
- [9] <https://www.fitbit.com/jp/home>(アクセス日:2020年10月1日)
- [10] Benedetto, S.; Caldato, C.; Bazzan E.; Greenwood, D. C.; Pensabene, V.; Actis P. Assessment of the Fitbit Charge 2 for monitoring heart rate. *PLoS ONE* **2018**, *13*(2), e0192691, DOI: 10.1371/journal.pone.0192691.
- [11] Hernando, D.; Roca, S.; Sancho, J.; Alesanco, Á.; Bailón, R. Validation of the Apple Watch for Heart Rate Variability Measurements during Relax and Mental Stress in Healthy Subjects. *Sensors* **2018**, *18*, 2619, doi:10.3390/s18082619.
- [12] Zilu Liang, Mario Alberto Chapa-Martell, Accuracy of Fitbit Wristbands in Measuring Sleep Stage Transitions and the Effect of User-Specific Factors *JMIR Mhealth Uhealth* **2019**, *7*(6), e13384, doi: 10.2196/13384.
- [13] 中江悟司; 金子美樹; 清野健 *ウェアラブル生体センサーを活用した暑熱労働環境の評価と改善 計測と制御* **2019**, *58*(2), 96-101, doi:10.11499/sicejl.58.96.
- [14] 厚生労働省 *政府統計「平成 29 年度人口動態統計」*, 2017
- [15] 厚生労働省 *政府統計「平成 28 年度版国民医療費の概況」*, 2016
- [16] Turakhia, M. P.; Ullal, A. J.; Hoang, D. D.; Than, C. T.; Miller, J. D.; Friday, K. J., Friday K. J.; Perez, M. V.; Freeman, J. V.; Wang, P. J.; Heidenreich, P. A. Feasibility of extended ambulatory electrocardiogram monitoring to identify silent atrial fibrillation in high-risk patients: the screening study for undiagnosed atrial fibrillation (STUDY-AF). *Clinical cardiology* **2015**, *38*(5), 285-292, doi:10.1002/clc.22387.
- [17] Van Gelder, I. C.; Healey, J. S.; Crijns, H. J.; Wang, J.; Hohnloser, S. H.; Gold, M. R.; Capucci, A.; Lau, C.P.; Morillo, A. H.; Rienstra, M.; Connolly S. J. Duration of device-detected subclinical atrial fibrillation and occurrence of stroke in ASSERT. *European heart*

*journal* **2017**, 38(17), 1339-1344, doi:10.1093/eurheartj/ehx042.

[18] Kim, M.H.; Johnson, S.S.; Chu, B.C.; Datal, M.R.; Schulman, K. L. Estimation of Total Incremental Health Care Costs in Patients With Atrial Fibrillation in the United States, *Circ. Cardiovasc. Qual. Outcomes* **2011**, 4, 313-320, doi: 10.1161/CIRCOUTCOMES.110.958165.

[19] Panaccio, M.P.; Cummins, G.; Wentworth, C.; Lanes, S.; Reynolds, S L.; Reynolds, M.W.; Reynolds, M.W.; Miao, R.; Koren, A. A common data model to assess cardiovascular hospitalization and mortality in atrial fibrillation patients using administrative claims and medical records. *Clin. Epidemiol.* **2015** 7, 77-90, doi:10.2147/CLEP.S64936.

[20] Turakhia, M. P.; Hoang, D. D.; Zimetbaum, P.; Miller, J. D.; Froelicher, V. F.; Kumar, U. N.; Xu, X.; Yang, F.; Heidenreich, P. A. Diagnostic Utility of a Novel Leadless Arrhythmia Monitoring Device. *Am. J. Cardiol.* **2013**, 112(4), pp520-524,doi: 10.1016/j.amjcard.2013.04.017.

[21] Steinhubl, S.R.; Waalen, J.; Edward, A.M. Effect of a Home-Based Wearable Continuous ECG Monitoring Patch on Detection of Undiagnosed Atrial Fibrillation *JAMA.* **2018**, 320(2), 146-155, doi:10.1001/jama.2018.8102.

[22] Haberman, Z.C.; Jahn, R.T.; Bose, R.; Tun, H.; Shinbane, J.S.; Doshi, R.N.; Chang, P.M.; Saxon, L. A. Wireless Smartphone ECG Enables Large-Scale Screening in Diverse Populations *Journal of cardiovascular electrophysiology. J. Cardiovasc. Electrophysiol.* **2015**, 26(5), 520-526, doi:10.1111/jce.12634.

[23] 細屋由紀子; 米山喜平; 宮崎秀和; 山田麻里可; 佐久美哲也; 秋山志帆; 玉置麻衣子; 小口 由美; 仲真由美; 渡部美佳; 山崎哲; 信岡祐彦; 原田智雄; 明石嘉浩 24 時間ホルター心電図で検出されなかった発作性心房細動が長時間ホルター心電図で捉えられた 2 例 *聖マリアンナ医科大学雑誌* **2020**, 47, 175-180, <https://doi.org/10.14963/stmari.47.175>.

[24] 鈴木一哉; 森本昌治; 岩井孝法 IoT 技術の最新動向 *電気通信学会通信ソサイエティマガジン*, **2018**, 45, 12-20.

[25] 石山陽事 生体信号計測用センサーに求められる性能 *医療機器学* **2010**, 80(1), 21-27.

[26] Drury, C. J.; Mutsaers, C.M.J.; Hart, C. M.; Matters, M.; and De Leeuw, D.M. Low-cost all-polymer integrated circuits. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 108.

[27] Brown, A.R.; Jarrett, C.P.; De Leeuw, D.M.; and Matters, M. Field-effect transistors made from solution-processed organic semiconductors. *Synth. Met.*, **1997**, 88, 37.

[28] Akamatu, H.; Inokuchi, H.; Matsunaga, Y. Electrical Conductivity of the Perylene-Bromine Complex. *Nature* **1954**, 173, 168-169, doi:10.1038/173168a0.

[29] Kelley, T.W.; Boardman, L.D.; Dunbar, T. D.; Muyres, D.V.; Pellerite, M. J.; Smith,

- Terry P. High-Performance OTFTs Using Surface-Modified Alumina Dielectrics. *J. Phys. Chem. B* **2003** 107(24), 5877-5881.
- [30] Takeya, J.; Yamagishi, M.; Tominari, Y.; Hirahara, R.; Nakazawa, Y.; Nishikawa, T.; Kawase, T.; Shimoda, T.; Ogawa, S. Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 102120.
- [31] Okamoto, K.; Kawamura, T.; Sone, M.; Ogino, K. Study on liquid crystallinity in 2,9-dialkylpentacenes, *Liq. Cryst.* **2007**, 24, 1001-1007, DOI:10.1080/02678290701478970.
- [32] Takiyama, K.; Ebata, H.; Sakamoto, K.; Izawa, T.; Otubo, T.; Kunugi, Y. 2,7-Diphenyl[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene, A New Organic Semiconductor for Air-Stable Organic Field-Effect Transistors with Mobilities up to  $2.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12604-12605, doi10.1021/ja064052l.
- [33] Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K.; Heeger, A.J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,  $(\text{CH})_x$ . *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578-580, doi:10.1039/C39770000578.
- [34] Kuo, C.T. and Chiou, W.H. Field-effect transistor with polyaniline thin film as semiconductor *Synth. Met.* **1997**, 88(1), 23-30, doi: 10.1016/S0379-6779(97)80879-X
- [35] Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A.J. Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 4108, doi: 10.1063/1.117834.
- [36] Tseng, H.R.; Phan, H.; Luo, C.; Wang, M.; Perez, L.A.; Patel, S.N.; Ying, L.; Kramer, E.J.; Nguyen, T.Q.; Bazen, G.C.; Heeger, J. High-Mobility Field-Effect Transistors Fabricated with Macroscopic Aligned Semiconductive Polymer, *Adv. Mater.* **2014**, 26(19)2993-2998, doi:10.1002/adma.201305083.
- [37] Li, J.; Zhao, Y.; Tan, H. S.; Guo, Y.; Di, C.A.; Yu, G.; Liu, Y.; Lin, M.; Lim, S. H.; Zhou, Y.; Su, H.; Ong, B. S. A stable solution-processed polymer semiconductor with record high-mobility for printed transistors, *Sci. Rep.* **2012**, 2, 754, doi 10.1038/srep00754.
- [38] 半那純一 プリントドエレクトロニクス用の有機半導体材料の進歩と現状 *日本写真学会誌* **2016**, 79(2), 119-125, doi:10.11454/photogrst.79.119.
- [39] 安達千波矢 *有機半導体のデバイス物性* 講談社, **2014**
- [40] Bao, Z.; Locklin, J. *Organic Field Effect Transistors* CRC Press., **2007**
- [41] 東京電機大学 *半導体工学* 東京電機大学出版局 **2004**
- [42] Kakuta, H.; Hirahara, T.; Matsuda, I.; Nagao, T.; Hasegawa, S.; Ueno, N.; Sakamoto, K. Electronic Structures of the Highest Occupied Molecular Orbital Bands of a Pentacene Ultrathin Film. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 247601.

- [43] Podzorov, V.; Menard, E.; Rogers, J. A.; and Gershenson, M. E. Hall Effect in the Accumulation Layers on the Surface of Organic Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 226601.
- [44] Li, D.; Babel, A.; Jenekhe, S. A.; Xia, Y. Nanofibers of Conjugated Polymers Prepared by Electrospinning with a Two-Capillary Spinneret. *Adv. Mater.* **2004**, *16*(22), 2062-2066, doi: 10.1002/adma.200400606
- [45] 谷岡明彦 ナノファイバー 繊維学会誌 **2014**, *70*(9), 475-478, doi; <https://doi.org/10.2115/fiber.70.P-475>.
- [46] Schenning, A.P.; Meijer, E.W. Supramolecular electronics; nanowires from self-assembled  $\pi$ -conjugated systems. *Chem. Commun.* **2005**, 3245-3258, doi:10.1039/b501804h.
- [47] Aleshin, A. Polymer nanofibers and nanotubes: Charge transport and device applications. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 17-27, doi:10.1002/adma.200500928.
- [48] Briseno, A.L.; Mannsfeld, S.C.; Jenekhe, S.A.; Bao, Z.; Xia, Y. Introducing organic nanowire transistors. *Mater. Today* **2008**, *11*, 38-47, doi:10.1016/s1369-7021(08)70055-5.
- [49] Tran, H.D.; Li, D.; Kaner, R.B. One-dimensional conducting polymer nanostructures: Bulk synthesis and applications. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1487-1499, doi:10.1002/adma.200802289.
- [50] Lim, J.A.; Liu, F.; Ferdous, S.; Muthukumar, M.; Briseno, A.L. Polymer semiconductor crystals. *Mater. Today* **2010**, *13*, 14-24, doi:10.1016/s1369-7021(10)70080-8.
- [51] Norris, I.D.; Shaker, M.M.; Ko, F.K.; MacDiarmid, A.G. Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: Polyaniline/polyethylene oxide blends. *Synth. Met.* **2000**, *114*, 109-114, doi:10.1016/s0379-6779(00)00217-4.
- [52] MacDiarmid, A.; Jones, W.; Norris, I.; Gao, J.; Johnson, A.; Pinto, N.; Hone, J.; Han, B.; Ko, F.; Okuzaki, H.; et al. Electrostatically-generated nanofibers of electronic polymers. *Synth. Met.* **2001**, *119*, 27-30, doi:10.1016/s0379-6779(00)00597-x.
- [53] Pinto, N.J.; Johnson, A.T.; MacDiarmid, A.G.; Mueller, C.; Theofylaktos, N.; Robinson, D.C.; Miranda, F.A. Electrospun polyaniline/polyethylene oxide nanofiber field-effect transistor. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 4244, doi:10.1063/1.1627484.
- [54] Zhou, Y.; Freitag, M.; Hone, J.; Staii, C.; Johnson, A.T.; Pinto, N.J.; MacDiarmid, A.G. Fabrication and electrical characterization of polyaniline-based nanofibers with diameter below 30 nm. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3800, doi:10.1063/1.1622108.
- [55] Li, D.; Babel, A.; Jenekhe, S.A.; Xia, Y. Nanofibers of conjugated polymers prepared by electrospinning with a two-capillary spinneret. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2062-2066,

DOI:10.1002/adma.200400606.

- [56] Liu, H.; Reccius, C.H.; Craighead, H.G. Single electrospun regioregular poly (3-hexylthiophene) nanofiber field-effect transistor. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 253106, doi:10.1063/1.2149980.
- [57] Chronakis, I.S.; Grapenson, S.; Jakob, A. Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: Electrical and morphological properties. *Polymers* **2006**, *47*, 1597–1603, doi: 10.1016/j.polymer.2006.01.032.
- [58] Okuzaki, H.; Takahashi, T.; Miyajima, N.; Suzuki, Y.; Kuwabara, T. Spontaneous formation of poly(p-phenylenevinylene) nanofiber yarns through electrospinning of a precursor. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4276–4278, doi:10.1021/ma0608673.
- [59] MartínezO.; Bravo, A.G.; Pinto, N.J. Fabrication of poly (vinylidene fluoride–trifluoroethylene)/poly (3,4-ethylenedioxythiophene)–polystyrene sulfonate composite nanofibers via electrospinning. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7924–7929, doi:10.1021/ma901365c.
- [60] Choi, J.; Lee, J.; Choi, J.; Jung, D.; Shim, S.E. Electrospun PEDOT: PSS/PVP nanofibers as the chemiresistor in chemical vapour sensing. *Synth. Met.* **2010**, *160*, 1415–1421, doi:10.1016/j.synthmet.2010.04.021.
- [61] Samitsu, S.; Shimomura, T.; Heike, S.; Hashizume, T.; Ito, K. Field-effect carrier transport in poly (3-alkylthiophene) nanofiber networks and isolated nanofibers. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7891–7894, doi:10.1021/ma101655s.
- [62] Ihn, K.J.; Moulton, J.; Smith, P. Whiskers of poly (3-alkylthiophene)s. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1993**, *31*, 735–742, doi:10.1002/polb.1993.090310614.
- [63] Merlo, J.A.; Frisbie, C.D. Field effect conductance of conducting polymer nanofibers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2674–2680, doi:10.1002/polb.10656.
- [64] Merlo, J.A.; Frisbie, C.D. Field effect transport and trapping in regioregular polythiophene nanofibers. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19169–19179, doi:10.1021/jp047023a.
- [65] Chang, J.-F.; Sun, B.; Breiby, D.W.; Nielsen, M.M.; Solling, T.; Giles, M.; McCulloch, I.; Sirringhaus, H. Enhanced mobility of poly (3-hexylthiophene) transistors by spin-coating from high-boiling-point solvents. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4772–4776, doi:10.1021/cm049617w.
- [66] Yang, H.; Shin, T.J.; Yang, L.; Cho, K.; Ryu, C.Y.; Bao, Z. Effect of mesoscale crystalline structure on the field-effect mobility of regioregular poly (3-hexyl thiophene) in thin-film transistors. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 671–676, doi:10.1002/adfm.200400297.
- [67] Kim, D.H.; Jang, Y.; Park, Y.D.; Cho, K. Controlled one-dimensional nanostructures

- in poly (3-hexylthiophene) thin film for high-performance organic field-effect transistors. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15763–15768, doi:10.1021/jp062899y.
- [68] Zhang, R.; Li, B.; Iovu, M.C.; Jeffries-El, M.; Sauve, G.; Cooper, J.; Jia, S.; Tristram-Nagle, S.; Smilgies, D.; Lambeth, D.N.; et al. Nanostructure dependence of field-effect mobility in regioregular poly (3-hexylthiophene) thin film field effect transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3480–3481, doi:10.1021/ja055192i.
- [69] Samitsu, S.; Shimomura, T.; Heike, S.; Hashizume, T.; Ito, K. Effective production of poly (3-alkylthiophene) nanofibers by means of whisker method using anisole solvent: Structural, optical, and electrical properties. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8000–8010, doi:10.1021/ma801128v.
- [70] Liu, J.; Arif, M.; Zou, J.; Khondaker, S.I.; Zhai, L. Controlling poly (3-hexylthiophene) crystal dimension: nanowhiskers and nanoribbons. *Macromolecules* **2009**, *42*, 9390–9393, doi:10.1021/ma901955c.
- [71] Kleinhenz, N.; Persson, N.; Xue, Z.; Chu, P.H.; Wang, G.; Yuan, Z.; McBride, M.; Choi, D.; Grover, M.A.; Reichmanis, E. Ordering of poly (3-hexylthiophene) in solutions and films: Effects of fiber length and grain boundaries on anisotropy and mobility. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3905–3913, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01163.
- [72] Arif, M.; Liu, J.; Zhai, L.; Khondaker, S.I. Poly (3-hexylthiophene) crystalline nanoribbon network for organic field effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 243304, doi:10.1063/1.3455097.
- [73] Samitsu, S.; Shimomura, T.; Heike, S.; Hashizume, T.; Ito, K. Field-effect carrier transport in poly (3-alkylthiophene) nanofiber networks and isolated nanofibers. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7891–7894, doi:10.1021/ma101655s.
- [74] Shimomura, T.; Takahashi, T.; Ichimura, Y.; Nakagawa, S.; Noguchi, K.; Heike, S.; Hashizume, T. Relationship between structural coherence and intrinsic carrier transport in an isolated poly (3-hexylthiophene) nanofiber. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 115314, doi:10.1103/physrevb.83.115314.
- [75] Qiu, L.; Lim, J.A.; Wang, X.; Lee, W.H.; Hwang, M.; Cho, K. Versatile use of vertical-phase-separation-induced bilayer structures in organic thin-film transistors. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1141–1145, doi:10.1002/adma.200702505.
- [76] Qiu, L.; Lee, W.H.; Wang, X.; JKim, J.S.; JLim, J.A.; Kwak, D.; Lee, S.; Cho, K. Organic thin-film transistors based on polythiophene nanowires embedded in insulating polymer. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1349–1353, <https://dx.doi.org/10.1002/adma.200802880>.
- [77] Lim, J.A.; Kim, J.-H.; Qiu, L.; Lee, W.H.; Lee, H.S.; Kwak, D.; Cho, K. Inkjet-printed single-droplet organic transistors based on semiconductor nanowires embedded in

insulating polymers. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3292-3297, <https://dx.doi.org/10.1002/adfm.201000528>.

[78] Kim, F.S.; Jenekhe, S.A. Charge transport in poly(3-butylthiophene) nanowires and their nanocomposites with an insulating polymer, *Macromolecules* **2012**, *45*, 514-7519, doi: 10.1021/ma301016c.

[79] Yoshida, K.-I.; Kawasaki, M.; Toda, Y.; Yamashita, S.; Shimomura, T. Microscopic conduction pathways of poly (3-hexylthiophene) nanofibers embedded in polymer film. *Polym. J.* **2012**, *44*, 371-374, doi:10.1038/pj.2012.1.

[80] Benetti, E.M.; Causin, V.; Maggini, M. Conjugated polymers in cages: templating poly(3-hexylthiophene) nanocrystals by inert gel matrices, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5636-5641, doi: 10.1002/adma.201202288.

[81] Aronggaowa, B.; Toda, Y.; Ito, N.; Shikinaka, K.; Shimomura, T. Transparent conductive films fabricated from polythiophene nanofibers composited with conventional polymers. *Polymers* **2013**, *5*, 1325-1338, doi:10.3390/polym5041325.

[82] Yagi, M.; Ito, N.; Kawasaki, M.; Shimomura, T. Semiconducting properties of p- and n-type organic nanofiber/poly (methyl methacrylate) composite films for film rectifier. *Synth. Met.* **2016**, *213*, 1-6, doi:10.1016/j.synthmet.2015.12.019.

[83] Lu, G.; Tang, H.; Huan, Y.; Li, S.; Li, L.; Wang, Y.; Yang, X. Enhanced charge transportation in semiconducting polymer/insulating polymer composites: The role of an interpenetrating bulk interface. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1714-1720, doi:10.1002/adfm.200902281.

[84] 林 壽郎 医療用エラストマー 日本ゴム協会誌 **1998**, *71*(5), 243-250, doi:10.2324/gomu.71.243

[85] Shin, M.; Oh, J.Y.; Byun, K.-E.; Lee, Y.-J.; Kim, B.; Baik, H.-K.; Park, J.-J.; Jeong, U. Polythiophene nanofibril bundles surface-embedded in elastomer: A route to a highly stretchable active channel layer. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1255-1261, doi:10.1002/adma.201404602.

[86] Xu, J.; Wang, S.; Wang, G.-J.N.; Zhu, C.; Luo, S.; Jin, L.; Gu, X.; Chen, S.; Feig, V.R.; To, J.W.F.; et al. Highly stretchable polymer semiconductor films through the nanoconfinement effect. *Science* **2017**, *355*, 59-64, doi:10.1126/science.aah4496.

[87] Xu, J.; Wu, H.-C.; Zhu, C.; Ehrlich, A.; Shaw, L.; Nikolka, M.; Wang, S.; Molina-Lopez, F.; Gu, X.; Luo, S.; et al. Multi-scale ordering in highly stretchable polymer semiconducting films. *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 594-601, doi:10.1038/s41563-019-0340-5.

[88] Song, E.; Kang, B.; Choi, H.H.; Sin, D.H.; Lee, H.; Lee, W.H.; Cho, K. Stretchable and transparent organic semiconducting thin film with conjugated polymer nanowires

- embedded in an elastomeric matrix. *Adv. Electron. Mater.* **2015**, *2*, 1500250, doi:10.1002/aelm.201500250.
- [89] Zhang, S.; Cheng, Y.; Galuska, L.; Roy, A.; Lorenz, M.; Chen, B.; Luo, S.; Li, Y.; Hung, C.; Qian, Z.; et al. Tacky elastomers to enable tear-resistant and autonomous self-healing semiconductor composites. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2000663, doi:10.1002/adfm.202000663.
- [90] Kim, H.-J.; Thukral, A.; Sharma, S.; Yu, C. Biaxially stretchable fully elastic transistors based on rubbery semiconductor nanocomposites. *Adv. Mater. Technol.* **2018**, *3*, 1800043, doi:10.1002/admt.201800043.
- [91] Choi, S.; Park, J.; Hyun, W.; Kim, J.; Kim, J.; Lee, Y.B.; Song, C.; Hwang, H.J.; Kim, J.H.; Hyeon, T.; et al. Stretchable heater using ligand-exchanged silver nanowire nanocomposite for wearable articular thermotherapy. *ACS Nano* **2015**, *9*, 6626–6633, doi:10.1021/acsnano.5b02790.
- [92] Lee, S.; Shin, S.; Lee, S.; Seo, J.; Lee, J.; Son, S.; Cho, H.J.; Algadi, H.; Al-Sayari, S.; Kim, D.E.; et al. Ag nanowire reinforced highly stretchable conductive fibers for wearable electronics. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 3114–3121, doi:10.1002/adfm.201500628.
- [93] Ellingford, C.; Smith, H.; Yan, X.; Bowen, C.; Figiel, Łukasz; McNally, T.; Wan, C. Electrical dual-percolation in MWCNTs/SBS/PVDF based thermoplastic elastomer (TPE) composites and the effect of mechanical stretching. *Eur. Polym. J.* **2019**, *112*, 504–514, doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.01.029.
- [94] Pedroni, L.; Rosolen, J.; Felisberti, M.I.; Nogueira, A.F.; Soto-Oviedo, M.A. Conductivity and mechanical properties of composites based on MWCNTs and styrene-butadiene-styrene block<sup>TM</sup> copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 3241–3248, doi:10.1002/app.29897.
- [95] Costa, P.; Silva, J.; Ansón-Casaos, A.; Martinez, M.T.; Abad, M.-J.; Viana, J.C.; Lanceros-Méndez, S. Effect of carbon nanotube type and functionalization on the electrical, thermal, mechanical and electromechanical properties of carbon nanotube/styrene-butadiene-styrene composites for large strain sensor applications. *Compos. Part B Eng.* **2014**, *61*, 136–146, doi:10.1016/j.compositesb.2014.01.048.
- [96] Staudinger, U.; Satapathy, B.K.; Jehnichen, D. Nanofiller dispersion, morphology, mechanical behavior, and electrical properties of nanostructured styrene-butadiene-based triblock copolymer/CNT composites. *Polymers* **2019**, *11*, 1831, doi:10.3390/polym11111831.
- [97] Sakurai, S.; Sakamoto, J.; Shibayama, M.; Nomura, S. Effects of microdomain structures on the molecular orientation of poly(styrene-block-butadiene-block-styrene)

- triblock copolymer. *Macromolecules* **1993**, 26(13), 3351-3356.
- [98] Yoshikai, K., Ohsaki, T. *Preprint of SRIJ Elastomer Symposium* **2004**, 17, 116.
- [99] 山田英介; 熊谷隆秀 フラーレン含有熱可塑性エラストマーの構造と物性 *日本ゴム協会誌* **2010**, 83(11), 367-374, doi:10.2324/gomu.83.367
- [100] Sumita, M.; Sakata, K.; Asai, S.; Miyasaka, K.; Nakagawa, H. Dispersion of fillers and the electrical-conductivity of polymer blends filled with carbon-black, *Polym. Bull.* **1991**, 25, 265-271. <https://dx.doi.org/10.1007/BF00310802>.
- [101] Sumita, M.; Sakata, K.; Hayakawa, Y.; Asai, S.; Miyasaka, K.; Tanemura, M. Double percolation effect on the electrical-conductivity of conductive particles filled polymer blends. *Colloid Polym. Sci.* **1992**, 270, 134-139, doi: 10.1007/BF00652179.
- [102] Gubbels, F.; Blacher, S.; Vanlathem, E.; Jerome, R.; Deltour, R.; Brouers, F.; Teyssie, P. Design of electrical conductive composites - Key role of the morphology on the electrical-properties of carbon-black filled polymer blends. *Macromolecules* **1995**, 28, 1559-1566, doi: 10.1021/ma00109a030.
- [103] Gubbels, F.; Jerome, R.; Vanlathem, E.; Deltour, R.; Blacher, B.; Douers, F. Kinetic and thermodynamic control of the selective localization of carbon black at the interface of immiscible polymer blends, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1227-1235, doi: 10.1021/cm970594d.
- [104] W. Thongruang, W.; Balik, C.M.; Spontak, R.J. Volume-exclusion effects in polyethylene blends filled with carbon black, graphite, or carbon fiber. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2002**, 40, 1013-1025, doi: 10.1002/polb.10157.
- [105] Dai, K.; Xu, X.B.; Li, Z.M. Electrically conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate) (PET)/polyethylene (PE) composite with a selective CB distribution. *Polymer* **2007**, 48, 849-859, doi: 10.1016/j.polymer.2006.12.026.
- [106] Yui, H.; Wu, G.Z.; Sano, H.; Sumita, M.; Kino, K. Morphology and electrical conductivity of injection-molded polypropylene/carbon black composites with addition of high-density polyethylene. *Polymer* **2006**, 47, 3599-3608, doi:10.1016/j.polymer.2006.03.064.
- [107] Wu, D.F.; Zhang, Y.S.; Zhang, M.; Yu, W. Selective localization of multiwalled carbon nanotubes in poly(epsilon-caprolactone)/polylactide blend. *Biomacromolecules* **2009**, 10, 417-424, doi:10.1021/bm801183f.
- [108] Xu, Z.H.; Zhang, Y.Q.; Wang, Z.G.; Sun, N.; Li, H. Enhancement of electrical conductivity by changing phase morphology for composites consisting of polylactide and poly(epsilon-caprolactone) filled with acid-oxidized multiwalled carbon nanotubes. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2011**, 3, 4858-4864, doi:10.1021/am201355j.

- [109] Tan, Y.Q.; Song, Y.H.; Cao, Q.; Zheng, Q.A. Characterization of carbon black-filled immiscible polypropylene/polystyrene blends. *Polym. Int.* **2011**, *60*, 823-832, doi:10.1002/pi.3026.
- [110] Shi, Y.Y.; Yang, J.H.; Huang, T.; Zhang, N.; Chen, C.; Wang, Y. Selective localization of carbon nanotubes at the interface of poly(L-lactide)/ethylene-co-vinyl acetate resulting in lowered electrical resistivity. *Compos. Part B-Eng.* **2013**, *55*, 463-469, doi:10.1016/j.compositesb.2013.07.012.
- [111] Patra, R.; Suin, S.; Mandal, D.; Khatua, B.B. Sequential Mixing as Effective Method in the Reduction of Percolation Threshold of Multiwall Carbon Nanotube in Poly( methyl methacrylate)/ High- Density Poly( ethylene)/ MWCNT Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*(10), 40235, doi:10.1002/app.40235.
- [112] Patra, R.; Suin, S.; Mandal, D.; Khatua, B.B. Reduction of percolation threshold of multiwall carbon nanotube (MWCNT) in polystyrene (PS)/low-density polyethylene (LDPE)/MWCNT nanocomposites: An eco-friendly approach. *Polym. Compos.* **2015**, *36*, 1574-1583, doi:10.1002/pc.23065.
- [113] Qi, X.D.; Dong, P.; Liu, Z.W.; Liu, T.Y.; Fu, Q. Selective localization of multi-walled carbon nanotubes in bi-component biodegradable polyester blend for rapid electroactive shape memory performance, *Compos. Sci. Technol.* **2016**, *125*, 38-46, doi:10.1016/j.compscitech.2016.01.023.
- [114] Roman, C.; Garcia-Morales, M.; Gupta, J.; McNally, T. On the phase affinity of multi-walled carbon nanotubes in PMMA:LDPE immiscible polymer blends. *Polymer* **2017**, *118*, 1-11, doi:10.1016/j.polymer.2017.04.050.
- [115] Yang, Y.; Li, L.Y.; Yin, B.; Yang, M.B. An effective strategy to achieve ultralow electrical percolation threshold with CNTs anchoring at the interface of PVDF/PS bi-continuous structures to form an interfacial conductive layer. *Macromol. Mater. Eng.* **2020**, *305*, 1900835, doi:10.1002/mame.201900835.
- [116] Roman, C.; Garcia-Morales, M.; Olariu, M.A.; McNally, T. Effect of selective distribution of MWCNTs on the solid-state rheological and dielectric properties of blends of PMMA and LDPE. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 8526-8540, doi:10.1007/s10853-020-04622-6.
- [117] Sethy, S.; Samantara, L.; Satapathy, B.K. Phase-selective micro-structural effects on rheological-networks, segmental relaxation, and electrical conductivity behavior of melt-mixed polyamide-12/polypropylene-multi walled carbon nanotubes ternary nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.* **2020**, *60*(6), 1301-1315. doi:10.1002/pen.25381.
- [118] Li, Y.; Shimizu, H. Conductive PVDF/PA6/CNTs nanocomposites fabricated by dual formation of cocontinuous and nanodispersion structures, *Macromolecules* **2008**, *41*,

5339-5344, doi:10.1021/ma8006834.

[119] Zou, H.; Wang, K.; Zhang, Q.; Fu, Q. A change of phase morphology in poly(p-phenylene sulfide)/polyamide 66 blends induced by adding multi-walled carbon nanotubes, *Polymer*, **2006**, *47*, 7821-7826, doi:10.1016/j.polymer.2006.09.008.

[120] Baudouin, A.C.; Devaux, J.; Bailly, C. Localization of carbon nanotubes at the interface in blends of polyamide and ethylene-acrylate copolymer. *Polymer* **2010**, *51*, 1341-1354, doi:10.1016/j.polymer.2010.01.050.

[121] Baudouin, A.C.; Auhl, D.; Tao, F.F.; Devaux, J.; Bailly, C. Polymer blend emulsion stabilization using carbon nanotubes interfacial confinement. *Polymer* **2011**, *52*, 149-156, doi:10.1016/j.polymer.2010.11.004.

[122] 太田敏孝 導電性ファイラー充てん高分子の PTC 特性と パーコレーション *日本ゴム協会誌* **2004**, *77*(2), 48-53, doi:10.2324/gomu.77.48.

[123] Stauffer, D 著 小田垣孝訳 *浸透理論の基礎*, 吉岡書店 **1988**

[124] Hess, W.M.; Ban, L.L.; McDonald, G.C. Carbon Black Morphology: I. Particle Microstructure. II. Automated EM Analysis of Aggregate Size and Shape. *Rubber Chemistry and Technology* **1969**, *42*(4), 1209-1234, doi:10.5254/1.3539291

[125] 八木聖一 カーボンブラック *日本ゴム協会誌* **2009**, *82*(2), 56-60, doi:10.2324/gomu.82.56

[126] 久英之 導電性カーボンブラックの現状 *日本印刷学会誌* **2007**, *44*(3), 133-143, doi:10.11413/nig.44.133

[127] 水野善久; 寺下敬次郎; 宮南啓 フラクタル次元に基づいた複合導電樹脂の分散状態の評価 *化学工学論文集* **1993**, *19*(1), 21-29, doi:10.1252/kakoronbunshu.19.21

[128] 福永雄大; 藤井義久; 稲田誠亮; 津村佳弘; 浅田光則; 内藤昌信; 鳥飼直也 溶媒キャストで作られた高分子コンポジット中のファイラー分散状態の小角 X 線散乱法による評価 *日本ゴム協会誌* **2019**, *92*(4), 158-163, doi:10.2324/gomu.92.158

[129] Zhou, H.; Seo, J.H.; Paskiewicz, D.M.; Zhu, Y.; Celler, G.K.; Voyles, P.M.; Zhou, W.; Lagally, M.G.; and Ma, Z. Fast flexible electronics with strained silicon nanomembranes. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1291, doi:10.1038/srep01291

[130] Lee, J.; Tao, L.; Parrish, K.N.; Hao, Y.; Ruoff, R.S.; Akinwande, D. Multi-finger flexible graphene field effect transistors with high bendability. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 252109, doi:10.1063/1.4772541

[131] Lau, P.H.; Takei, K.; Wang, C.; Ju, Y.; Kim, J.; Yu, Z.; Takahashi, T.; Cho, G.; Javey, A. Fully Printed, High Performance Carbon Nanotube Thin-Film Transistors on Flexible Substrates, *Nano Lett.* **2013**, *13*(8), 3864-3869, doi:10.1021/nl401934a

[132] Kaltenbrunner, M.; Sekitani, T.; Reeder, J.; Yokota, T.; Kuribara, K.; Tokuhara, T.; Drack, M.; Schwödiauer, R.; Graz, I.; Bauer-Gogonea, S.; Bauer, S.; Someya, T. An

- ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics. *Nature* **2013**, 499, 458–463, doi:10.1038/nature12314.
- [133] Matsuhisa, N.; Kaltenbrunner, M.; Yokota, T.; Jinno, H.; Kuribara, K.; Sekitani, T.; Someya, T. Printable elastic conductors with a high conductivity for electronic textile applications. *Nat Commun* **2015**, 6, 7461, doi:10.1038/ncomms8461
- [134] Wang, Y.F.; Sekine, T.; Takeda, Y.; Hong, J.; Yoshida, A.; Matsui, H.; Kumaki, D.; Nishikawa, T.; Shiba, T.; Sunaga, T.; Tokito, S. Printed Strain Sensor with High Sensitivity and Wide Working Range Using a Novel Brittle–Stretchable Conductive Network. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020** 12(31), 35282–35290, doi:10.1021/acsami.0c09590
- [135] Khan, Y.; Garg, M.; Gui, Q.; Schadt, M.; Gaikwad, A.; Han, D.; Natasha A. D. Yamamoto, N.A.D.; Hart, P.; Welte, R.; Wilson, W.; Czarnecki, S.; Poliks, M.; Jin, Z.; Ghose, K.; Egitto, F.; Turner, J.; Arias, A.C. Flexible Hybrid Electronics: Direct Interfacing of Soft and Hard Electronics for Wearable Health Monitoring. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26(47), 8764–8775, doi:10.1002/adfm.201603763
- [136] 田中浩也 ウェブ社会からファブ社会へ *情報処理* **2013**, 54, 127–134.
- [137] 館野寿丈 アディティブマニュファクチャリングによる複雑部品の製作と設計製造の分散化 システム/制御/情報 **2017**, 61(3), 95–100
- [138] 田中浩也 ファブラボからみる「ソーシャル・アプリケーション」の可能性 *サービスロジー* **2017**, 4(1), 24–31, doi:10.24464/serviceology.4.1\_24
- [139] 浅見豊子 義肢装具における3Dプリンターの活用 *The Journal of Rehabilitation Medicine* **2017**, 54(5), 392–393, doi:10.2490/jjrmc.54.392.
- [140] Barrios-Muriel, J.; Romero-Sánchez, F.; Alonso-Sánchez, F.J.; Rodríguez Salgado, D. Advances in Orthotic and Prosthetic Manufacturing: A Technology Review. *Materials* **2020**, 13, 295, doi:10.3390/ma13020295.
- [141] 山口修一 3Dプリンタ *画像電子学会誌*, **2015**, 44(2), 304–306, doi:10.11371/iieej.44.304
- [142] 吉川雅博 デジタルアプリケーションツールを活用した義手開発, *日本義肢装具学会誌* **2018**, 34(2), 115–118, doi.org/10.11267/jspo.34.115
- [143] 竹腰美夏; 小林義明; 馬場哲晃 matacast : 治療用装具における3Dモデルデータ作成支援システムの提案, *情報処理学会研究報告 AAC*, **2016**, 1(5), 1–6.
- [144] 竹腰美夏; 馬場哲晃 義肢装具製作におけるデジタル技術の活用と参加型デザインプロジェクトの実践, *情報処理学会研究報告 AAC*, **2017**, 5(7), 1–7.
- [145] 上杉北斗 3Dプリンタの実像 *日本印刷学会誌* **2014**, 51(5), 236–240, doi:10.11413/nig.51.236
- [146] 柏崎寿宣; 濱地晃平 3Dプリンタユーザからみた材料への要求 *日本画像学会誌* **2015**, 54(4), 314–319, doi:10.11370/isj.54.314.
- [147] 田中正一; 蜂須賀研二; 緒方甫; 大峯三郎; 舌間秀雄 中敷材・踵材の衝撃緩衝効果 *リハビリテーション医学* **1994**, 31(8), 543–558, doi:10.2490/jjrm1963.31.543.

- [148] 大古場良太; 長谷川正哉; 吉塚久記; 本多裕一; 江越正次朗; 光武翼; 浅見豊子 知覚入力型インソールの使用が歩行時の足部動態に及ぼす影響 *理学療法科学* **2018**, 33(2), 343–346, doi:10.1589/rika.33.343.
- [149] 中本佑輔; 佐本憲宏 足部疾患に対する靴と装具療法の基礎知識 *日本フットケア学会誌* **2019**, 17(1), 1-6, doi.org/10.18970/footcare.73.
- [150] Shan, S.; Kang, S.H.; Raney, J.R.; Wang, P.; Fang, L.; Lewis, J.A.; Bertoldi, K. Multistable Architected Materials for Trapping Elastic Strain Energy. *Adv. Mater.* **2015**, 27(29), 4296-4301, doi:10.1002/adma.201501708
- [151] Shirazi, S.F.S.; Gharekhani, S.; Mehrali, M.; Yarmand, H.; Metselaar, H.S.C.; Kadri, N.A.; Osman, N.A.A. : A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: selective laser sintering and inkjet 3D printing. *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2015**, 16(3), 033502, doi:10.1088/1468-6996/16/3/033502
- [152] Alberdi, R.; Dingreville, R.; Robbins, J.; Walsh, T.; White, B.C.; Jared, B.; Boyce, B.L. Multi-morphology lattices lead to improved plastic energy absorption. *Mater. Des.* **2020**, 194, 108883, doi:10.1016/j.matdes.2020.108883
- [153] CLIP Process, <https://www.carbon3d.com> (アクセス日 2020 年 11 月 10 日)
- [154] Guyan, A. “Footwear with lattice midsole and compression insert”, US20160324261A1
- [155] Spanks, J.C. “Article of Footwear With A Lattice Sole Structure”, US20160242502A1
- [156] A. Saigal, A.; Tumbleston, J.; Vogel, H.; Fox, C.; Mackay, N. Mechanical Response of Octahedral and Octet-Truss Lattice Structures Fabricated Using the CLIP Technology, *CMSAM 2016* **2016** 3572-3659-1-SM.
- [157] McGregor, D.J.; Tawfick, S.; King, W.P. Mechanical properties of hexagonal lattice structures fabricated using continuous liquid interface production additive manufacturing. *Addit. Manuf.* **2019**, 25, 10–18, doi:10.1016/j.addma.2018.11.002
- [158] Weegera, O.; Boddetia, N.; Yeung, S.-K.; Kaijima, S.; Dunn, M.L. Digital design and nonlinear simulation for additive manufacturing of soft lattice structures. *Addit. Manuf.* **2019**, 25, 39–49, doi:10.1016/j.addma.2018.11.003
- [159] Moniruzzaman, M.; O'Neal, C.; Bhuiyan, A.; Egan, P.F. Design and Mechanical Testing of 3D Printed Hierarchical Lattices Using Biocompatible Stereolithography. *Designs* **2020**, 4, 22, doi: 10.3390/designs4030022
- [160] 田中真美 3D プリンター用のデータ作成 *日本義肢装具学会誌* **2016**, 32(3), 172-176, doi:10.11267/jspo.32.172
- [161] Davia-Aracil, M.; Hinojo-Pérez, J.J.; Jimeno-Morenilla, A.; Mora-Mora, H. 3D printing of functional anatomical insoles *Comput. Ind.* **2018**, 95, 38-53, doi: 10.1016/j.compind.2017.12.001

## 2. 導電性高分子ナノファイバーのコンポジットフィルムを用いた pn 接合ダイオードの温度特性

### 2.1 序論

#### 2.1.1 背景

本章では相分離を用いない系での高分子半導体ナノファイバーのコンポジットフィルムに着目した。近年、フレキシブルエレクトロニクスはディスプレイ<sup>[1,2]</sup>、トランジスタ<sup>[3-8]</sup>、太陽電池、透明電極<sup>[9-11]</sup>、といった従来のシリコンエレクトロニクスデバイスのフレキシブル化だけでなく医療・ヘルスケア向けの IoT デバイス用途にも拡大が広がっている。例えば、曲げ発電デバイス<sup>[12]</sup>、人工皮膚・触覚<sup>[13-15]</sup>、ひずみセンサーによる人間の動作解析<sup>[16]</sup>、筋電センサー<sup>[17]</sup>、心電センサー<sup>[18]</sup>などが挙げられる。従来型のシリコンエレクトロニクスでは 1.1 節で述べたような医療・ヘルスケア向けの IoT デバイスへの要求には追従できないため、ポストシリコンとなる材料が求められている。これらの先行例はフィルム基板に対しての印刷・塗布・蒸着プロセスによってデバイスが加工製作されており、フレキシブル性を発現するために延伸性の基板を用いたり<sup>[5,16,17]</sup>、回路を印刷したフィルムを再度柔軟なマトリクスに埋め込む<sup>[17]</sup>など、複雑な操作を必要としている。また、1.4 節で述べたように、基板自体に電子物性が無いことで素子構成に制限がかかることから、デバイス設計の自由度を考えると基板無しでのエレクトロニクス実現が望ましい。

1.2.3 項で示したように、高分子ナノファイバーは結晶性に由来した、高いキャリア移動度が期待できる。マトリクスに埋め込むことによるフレキシブル性、低エネルギープロセス、高い結晶性に由来する半導体特性を発現できれば、基板を用いないフレキシブルエレクトロニクスへの製造手法へ応用が考えられる。

例えば 1 例として、皮膚接触型のウェアラブルセンサーを簡易に作製する用途が考えられる。新型コロナの流行を背景に、高速・非接触・非侵襲の体温測定手法として、赤外線やスマホ等を活用した簡易サーモグラフィを用いた計測が注目を集めているが、赤外線センサーを用いた温度検出は、測定対象物や環境の放射率、およびセンサーの温度上昇による計測の揺らぎが生じるため、測定精度が問題とされている<sup>[19]</sup>。このような誤差を補正するため、ウェアラブルセンサーを用いて皮膚表面の温度を測定することによって基準温度で補正する手法が提案をされている<sup>[20]</sup>。半導体の pn 接合の順方向、あるいは逆方向電流は温度依存性をもっていることは一般に知られており、温度センサーとしての特性が報告されている<sup>[21]</sup>ように、p 型、n 型それぞれのコンポジットフィルムによって、フレキシブルな pn 接合フィルムが実現できればウェアラブルなセンサーの簡易な製造手法へ応用が期待できる。

しかし、シリコンなどの無機半導体は、ドーピングする物質の種類によって、p 型にも n 型にも制御できるが、有機半導体では、物質によって不純物のドーピングや電極からのキャリア注入状況が個々の有機材料の荷電子やバンドによって異なるため、物質によって p 型、n 型が決まることが多いと言われている<sup>[22,23]</sup>。そのため、p 型のコンポジット、n 型のコンポジットそれぞれの材料を準備し、組み合わせる必要がある。側鎖を正確な規則性で導入したポリアルキルチオフェンは秩序だった結晶構造を形成し、ナノファイバーと呼ばれる極めてアスペクト比の高いウィスカー結晶を形成することが知られており<sup>[24]</sup>、特に P3HT ナノファイバーは、電界効果トランジスタ(FET)の p 型として動作することが知られている<sup>[24,25]</sup>。一方で、n 型を示すナノファイバーについてもす

に報告されている<sup>[26-29]</sup>、さらに、機能性部位としてのナノファイバーを PMMA にコンポジットすることで、ナノファイバー構造を維持したまま、機械的強度・環境安定性の向上が報告されている<sup>[30,31]</sup>。

### 2.1.2 本章の狙い

本章では、ナノファイバーコンポジットを用いたウェアラブルデバイスの実現に向けて、p 型、n 型のナノファイバーコンポジットで作製した有機 pn 接合の温度依存性とフレキシブル性を調べることを目的とした。まず、p 型、n 型 2 種類の高分子ナノファイバーと PMMA のコンポジットを用いた有機 pn 接合ダイオードをシリコン基板上で作製し、作製したダイオードの  $I-V$  特性について温度依存性評価を行った。また、さらに、ウェアラブルセンサーへの活用に向けて、フレキシブル基板であるポリプロピレン上に、この有機 pn 接合ダイオードを作製し、曲げた状態での  $I-V$  特性について評価した。

## 2.2 試薬

### 2.2.1 $N,N'$ -ジトリデシルペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド: $N,N'$ -ditridecylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (PTCDI-C13)

本報では、n 型ナノファイバー形成に用いる試料として、Sigma-Aldrich 社から購入したペリレン誘導体  $N,N'$ -ジトリデシルペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド (構造を図 2-1(a)に示す。以下 PTCDI-C13)を用いた。

n 型ナノファイバーの作製溶媒として chloroform (国産化学株式会社 試薬特級 純度 99.0 %)、methanol (国産化学株式会社 試薬特級 純度 99.0 %) を購入し、それ以上の精製は行わずに用いた。

### 2.2.2 (4-(1,3-ジメチル-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾイミダゾール 2-イル)フェニル)ジメチルアミン : (4-(1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzoimidazol-2-yl)phenyl)dimethylamine (N-DMBI)

n 型のドーブ材料として、Sigma-Aldrich 社から購入した(4-(1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzoimidazol-2-yl)phenyl)dimethylamine (構造を図 2-1(b)に示す。以下 N-DMBI)、クロロベンゼンを用い、ドーブ溶液を作製した。

### 2.2.3 レジオレギュラーポリ-3-ヘキシルチオフェン:Regio-regular poly(3-hexylthiophene)

本報では、p 型ナノファイバー形成に用いる材料として、Sigma-Aldrich 社より購入したレジオレギュラーポリ-3-ヘキシルチオフェン(構造を図 2-1(c)に示す。以下 RR-P3HT) ( $M_w$ : 87,000、 $M_n$ : 17,500)。RR-P3HT の特徴として、側鎖のアルキル鎖に位置規則性を有し、立体障害が少ないため、n 共役系の平面性が高い特性を有する。析出法の作製溶媒として anisole (和光純薬工業株式会社 和光特級 純度 99.0 %)、chloroform (国産化学株式会社 試薬特級 純度 99.0 %) を購入しそのまま用いた。

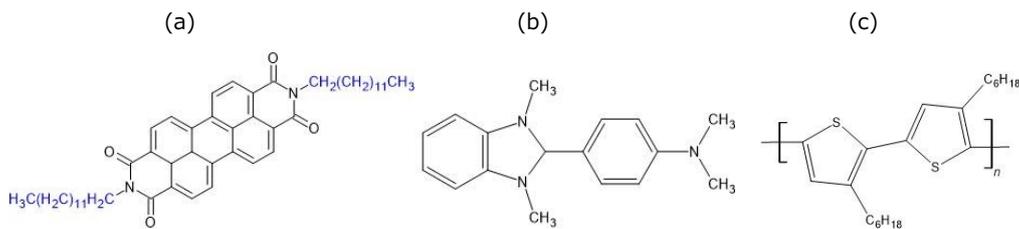


図 2-1 使用材料の構造式 (a)PTCDI-C13, (b)N-DMBI, (c) P3HT

#### 2.2.4 ポリメチルメタクリレート:Poly(methyl methacrylate) (PMMA)

本報では、コンポジットを行うマトリックスとしてポリメチルメタクリレート(PMMA) ( $M_w$  : 120,000、 $T_g$  : 99.0 °C)をSigma-Aldrich より購入しそのまま用いた。

#### 2.2.5 ポリブタジエン

本報では、コンポジットを行うマトリックスとしてより靱性の高いポリブタジエン ( $M_w$ : 200,000、 $T_g$ : -95 °C)をSigma-Aldrichより購入しそのまま用いた。

### 2.3 実験：試料作製

#### 2.3.1 n 型ナノファイバーコンポジット分散液の作製<sup>[31][32]</sup>

液相法を用いて、PTCDI-C13 をメタノール、クロロホルム界面で自己組織化することで n 型ナノファイバーを作製した。液相法は、大きな装置を用いる必要がなく簡便にナノファイバーを作製できるが、界面は不安定な領域であるため、溶液界面の状態がナノファイバー形成に重要である。また、自己組織化によりナノファイバー化することで分子同士のパッキングが良くなり、大気安定性が良くなることも期待される。以下の手順にてナノファイバーコンポジット分散液を作製した。析出法に用いる混合溶媒のうち、良溶媒としてクロロホルム、貧溶媒とメタノールを採用し、その体積比は 50:50 とした。1)室温にて PTCDI-C13 を良溶媒クロロホルムに 0.5 mg / mL の濃度で溶解させ、クロロホルムと同体積のメタノールをゆっくり滴下することで、界面をもつ二層分離した溶液を調整した。ここで PTCDI-C13-クロロホルム溶液側の色は蛍光色であり、メタノール側は無色透明であった。2)二層分離した溶液の界面を穏やかに乱すように攪拌し、界面から析出した赤色固体の n 型ナノファイバーを得た。尚、攪拌し始めるとすぐに n 型ナノファイバーが析出し、一晩静置すると沈殿した。3) 2) で作製した n 型ナノファイバー分散液に、汎用高分子である PMMA とドーブ材 N-DMBI を加えた。液中の PTCDI、PMMA、N-DMBI の重量比が 20:80:0.2 となるように加えた。すなわち、N-DMBI が PTCDI に対して重量比 1%となるように調整することで、ドーブ率を制御した。これらの操作によって、ナノファイバーコンポジット分散液を作製した。この条件で作製した分散液をキャスト成膜したとき、膜厚は AFM の段差測定で 1295 nm であり、FET 測定を行った結果、移動度は  $2.34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった。

### 2.3.2 p 型ナノファイバーコンポジット分散液の作製<sup>[31]</sup>

粉末の RR-P3HT と PMMA を量り取り、液中の濃度がそれぞれ 0.05wt% , 0.95wt%となるように、貧溶媒アニソールと良溶媒クロロホルムの混合溶媒と混ぜ合わせた。アニソールとクロロホルムの溶媒比(体積比)については アニソール : クロロホルム = 5:5 を用いた。次に、溶液を 60 °C で加熱攪拌し、完全に RR-P3HT-PMMA 粉末を溶解させることで RR-P3HT-PMMA 溶液を作製した。また、この時の溶液はオレンジ色の透明液体であった。その後、攪拌を止め、20 °C/h の速度で徐冷させると、室温付近にて溶液の色が赤紫色へと変化し、ナノファイバーが PMMA 溶液中で形成したことを確認した。この条件で作製した分散液をキャスト成膜したフィルムを用いて FET 測定を行った結果、移動度は  $3.79 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった。

### 2.3.3 有機 pn 接合ダイオードの作製

以下の手順で、シリコン基板にボトムコンタクト構造の素子構成で有機 pn 接合ダイオードを作製した。1) 幅 4 mm のテープでマスクしたシリコン基板に金をスパッタし、電極間隔が約 4 mm となる電極を作製した。2) 作製した片側の電極をテープでマスクをし、p 型ナノファイバーコンポジット分散液をスピコート塗布(3000 RPM /30 s)することで、片側の電極のみが p 型ナノファイバーコンポジットフィルムに覆われた構造を作製した。3) p 型ナノファイバーコンポジットフィルムがはみ出るようにマスクをし、n 型ナノファイバーコンポジットフィルムをキャスト法で製膜することで、もう片側の電極のみが n 型ナノファイバーコンポジットフィルムに覆われた pn の界面をもつ構造(図 2-2)を作製した。素子内の p,n 各構造の厚みは、単独膜作製時の段差測定結果から、おおむね 1.3  $\mu\text{m}$  程度と推測される。

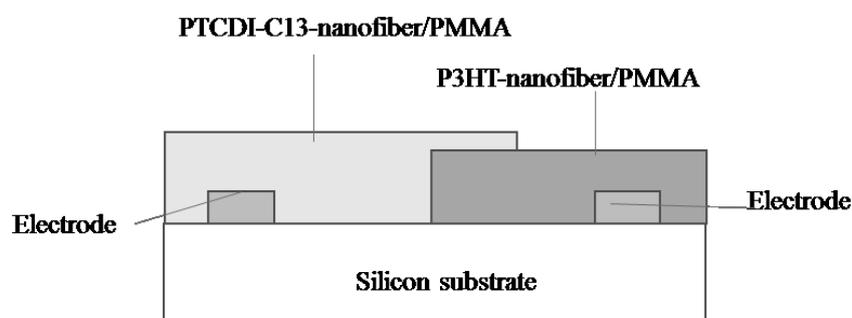


図 2-2 P3HT ナノファイバー/PMMA コンポジットと、PTCDI-13 ナノファイバー/PMMA コンポジットの pn 接合フィルム構造

### 2.3.4 フレキシブル基板を用いた有機 pn 接合ダイオードの作製

2.3.1 の手順の中で、シリコン基板の代わりとしてポリプロピレンフィルム基板(膜厚 200  $\mu\text{m}$ )を用いることで、フレキシブル基板を用いた pn の界面をもつ構造を作製した。

## 2.4 曲げ評価

### 2.4.1 実験方法

フレキシブル基板の上に作製したデバイスの曲げに対する耐性を評価する方法として、薄膜トランジスタ<sup>[33]</sup>や pn 接合ダイオード<sup>[34]</sup>を曲面に接触させた状態でチャンバーを当て、電気物性を測定する方法がある。本章では、この方法を用いてフレキシブル基板の上に作製した pn 接合ダイオードの曲げに対する耐性を評価した。素子を接触させる曲面として、半径  $R = 10 \text{ mm}$  の円筒を用い、図 2-3 に示すように素子に引っ張り応力を加えた際の電気物性の変化を調査した。

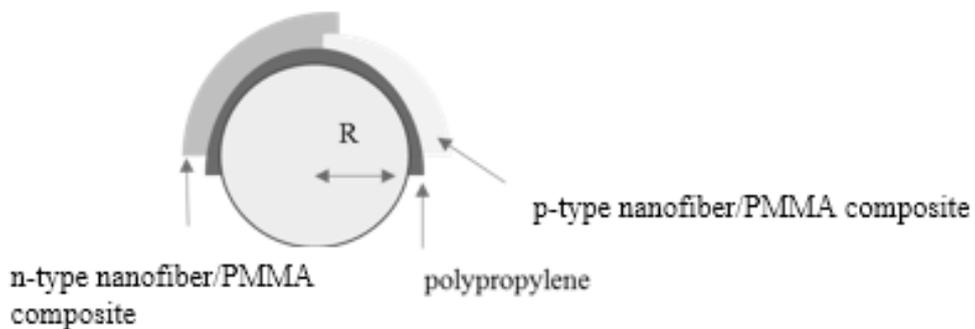


図 2-3 引っ張り応力を利用した、電気物性測定のための曲げ評価方法

## 2.5 測定結果と考察

### 2.5.1 有機 pn 接合ダイオードの $I-V$ 特性

図 2-2 に示した構造をもつ有機 pn 接合ダイオードについて、 $I-V$  測定を行い、整流性を調査した。図 2-4(a)に 300 K の温度における代表的な  $I-V$  特性を示す。負の電圧（逆方向）では電流がほとんど流れず、正の電圧（順方向）では電流値が線形に増加する整流性を確認することができた。これにより、作製した有機 pn 接合はダイオードとして機能していることが確認できた。

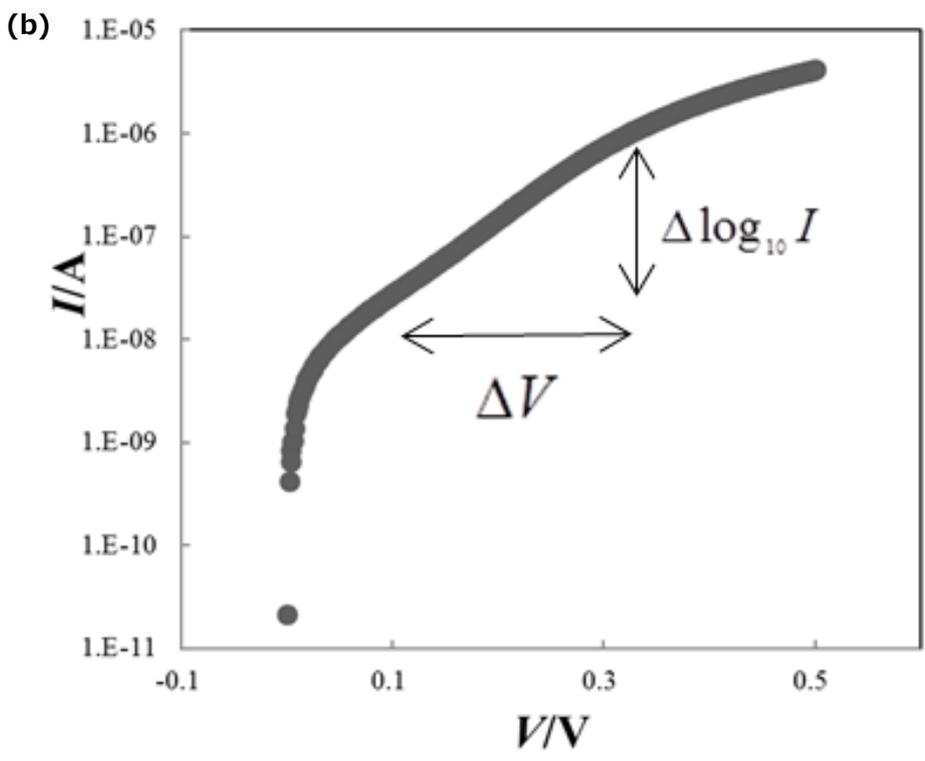
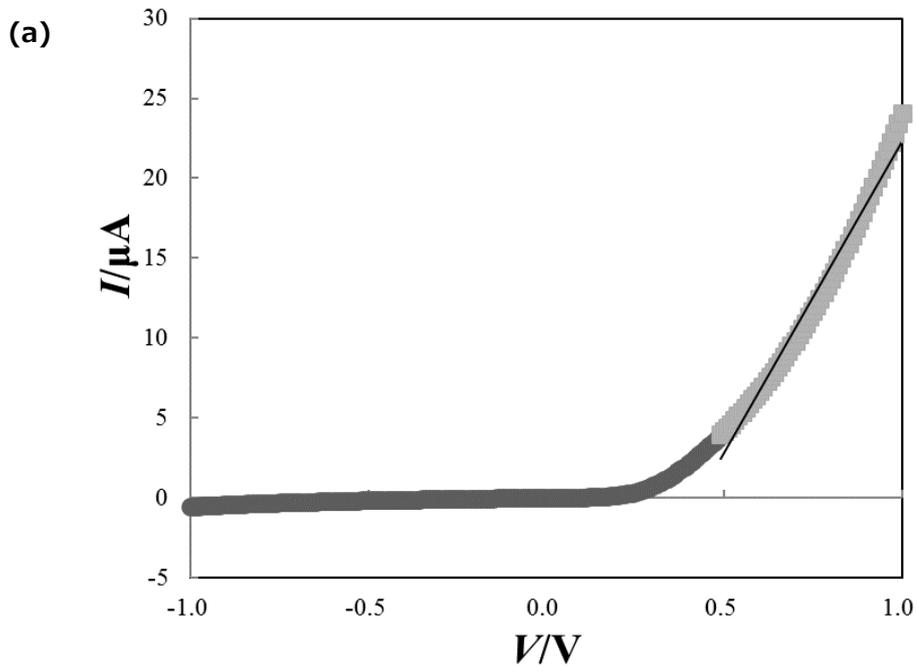


図 2-4 P3HT ナノファイバー/PMMA コンポジットと PTCDI-13 ナノファイバー/PMMA コンポジットの pn 接合フィルムの  $I$ - $V$  特性 (a)線形軸, (b)常用対数軸

順方向の特性は線形で、測定電圧範囲においては、一般のダイオードに見られる指数関数型の特性を観測することはできなかった。また、順方向の 0.5 V~1.0 V の範囲で線形と仮定し、 $y = ax + b$  の形で回帰分析を行った際の直線の式は、本報では  $y = 3.8993E+01x - 1.6688E+01$  となった。このとき、電圧軸との交点から  $y = 0$  となる  $x$  を求めることで立ち上がり電圧( $V_f$ )を算出したところ、 $V_f = 0.427$  V となった。シリコンを用いたダイオードの立ち上がり電圧は 0.5 V 程度であることから、作製した有機 pn 接合ダイオードはシリコンダイオードにも匹敵する低電圧駆動が可能であることが確認できた。図 2-4(a)における電流の立ち上がりの部分(0.00 V ~ 0.60 V)を拡大し、電流値を対数目盛で表した電流-電圧特性を図 2-4(b)に示す。この図における線形部分(0.10 V ~ 0.28 V)部分を用い、作製したダイオードの理想係数( $n$ )と逆飽和電流( $I_0$ )を、ダイオードの性能を表す式(2-1)を用いて次の手順で求めた。

$$I = I_0 \{ \exp(qV/nkT) - 1 \} \quad (2-1)$$

ここで、 $I$  は電流 [A]、 $V$  は電圧 [V]、 $I_0$  は逆飽和電流 [A]、 $q$  は電荷素量 [C]、 $k$  はボルツマン定数 [J / K]、 $T$  は絶対温度[K]とする。(2-1)式における  $n$  は理想係数と呼ばれ、この値を求めることで作製したダイオードの特性が理想的なダイオードの特性とどの程度ずれているのかを知ることができる。また、シリコンダイオードを例に挙げると、低電流領域では、再結合電流が主であるため  $n = 2$  であり、電流が増加すると拡散電流が主となるため  $n = 1$  となることから、一般的なダイオードの理想係数は  $n = 1 \sim 2$  である<sup>[35]</sup>。 $I_0$  は逆飽和電流と呼ばれ、 $n$  型領域で熱的に価電子帯に励起される正孔と、 $p$  型領域で熱的に伝導帯に励起される電子によって生じる電流であり、pn 接合に加えられる電圧には依存しない。一般的な整流に用いるダイオードの逆方向電流は、数 nA~数  $\mu$ A 程度である。

図 4(b)において、0.4 V 以上の高電圧範囲ではダイオードに対して直列に存在するダイオード以外の抵抗成分による電圧降下があるため、電流が流れにくくなり、理想的な特性からずれていく傾向がある。また、0.04 V 付近では、(2-1)式における指数項  $\exp(qV/kT)$  が小さくなるため、指数項の後の 1 の寄与が大きくなる。すなわちダイオードにおける拡散電流以外の成分の寄与が大きくなるため指数関数型からずれが生じる。

線形性が強い直線部分では印加電圧が大きくなるため、指数項  $\exp(qV/kT)$  が 1 に対して十分に大きくなり(2-1)式は

$$I = I_0 \exp(qV/nkT) \quad (2-2)$$

とみなせる。ここで、アレニウスプロットの傾きに、それぞれのパラメータに値を代入して、理想係数  $n$  を求めると

$$n = \frac{q \times \log_{10} e \times \Delta V}{kT \times \Delta \log_{10} I} = \frac{1.602 \times 10^{-19} \times 0.4343 \times 0.10}{1.381 \times 10^{-23} \times 300 \times 0.732} = 2.30 \quad (2-3)$$

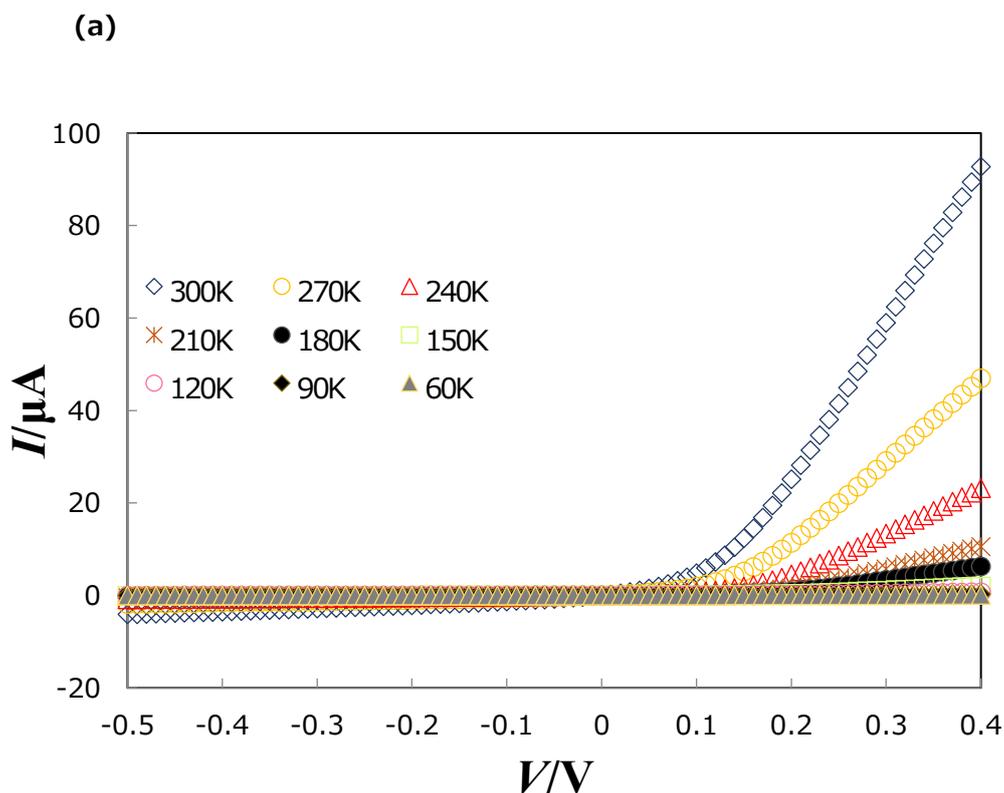
となる。図 2-4(b)の直線の切片より逆飽和電流  $I_0$  を求めると  $I_0 = 5.09$  nA となった。また、今回作製した有機 pn 接合ダイオードの理想係数は 2.30 と少し高い値となった。また、-1 V ~ 1 V 間で on/off 比を求

めると  $4.3 \times 10^1$  となった。作製した有機 pn 接合ダイオードは、整流性を示しているものの、逆方向電圧におけるリーク電流が十分に抑えられておらず、電流値が大きい。このため、順方向電圧における電流値との比である on/off 比が極めて小さくなっている。

### 2.5.2 pn 接合部の温度依存性

p 型, n 型それぞれのナノファイバーのコンポジットをシリコン基板上で pn 接合した際に整流作用を発現することは報告されているが<sup>[31]</sup>、温度依存性は報告されていない。そこで、p 型と n 型のナノファイバーコンポジットを組み合わせた有機 pn 接合ダイオードについて、300 K から 60 K まで降温させながら  $I-V$  特性を測定した。各温度における逆飽和電流、理想係数、 $-0.4 \text{ V} \sim 0.4 \text{ V}$  間の on/off 比を算出し、それぞれの温度依存性を調査した。

図 2-5(a)から、温度の低下にともない電流値が小さくなる傾向が確認できる。これは、測定環境下の温度を下げたことで熱により励起されるキャリア数が減少したためだと考えられる。



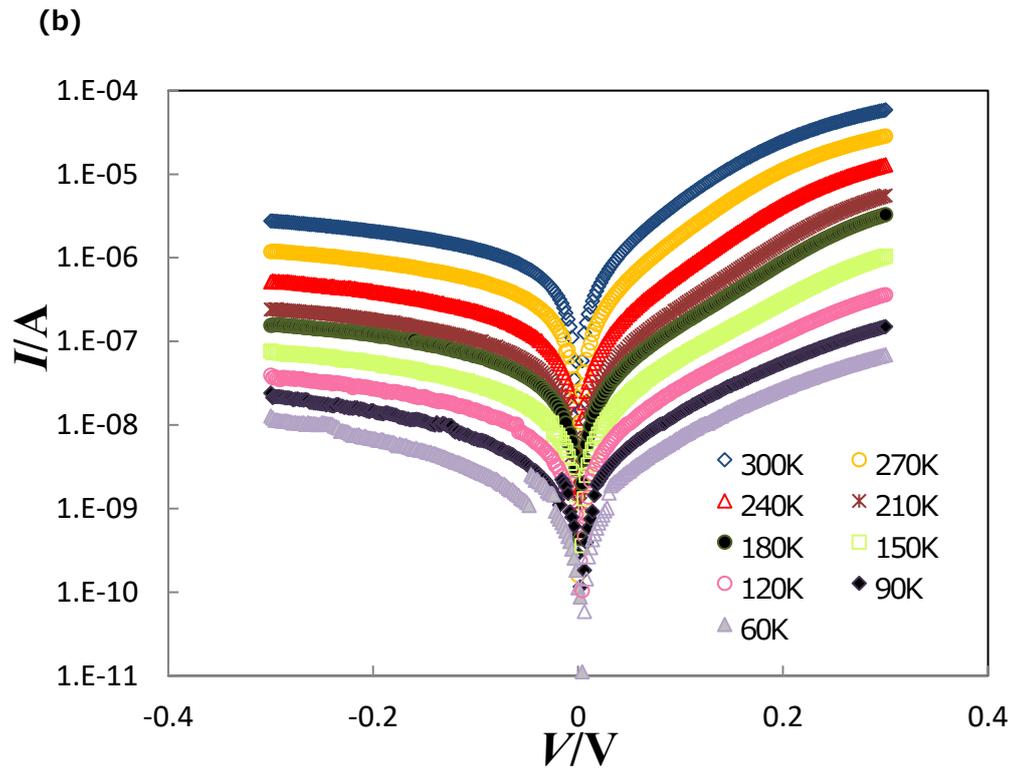


図 2-5 P3HT ナノファイバー/PMMA と PTCDI-C13 ナノファイバー/PMMA 複合体を 300K から 60K まで温度変化させた pn 接合フィルムの  $I$ - $V$  特性 (a)線形軸, (b)常用対数軸

このときの理想係数、逆飽和電流、 $-0.4\text{V} \sim 0.4\text{V}$  の on/off 比について、求めた結果を Table 1 に示す。理想係数、逆飽和電流については前節と同様に常用対数を用いて電流-特性を表示した図 2-5(b)を用いて求めた。順方向の電流値を固定した際に得られる電圧と温度の関係を図 2-6 に示す。300 K から 210 K において線形性を示した。このとき、 $I = 1 \mu\text{A} \sim 20 \mu\text{A}$  の各電流値において回帰分析を行った際の直線の傾きは  $-1.5 \text{ mV/K} \sim -3.3 \text{ mV/K}$  であった。

表 2-1 逆飽和電流( $I_0$ )と理想係数( $n$ )と on/off 比の温度依存性

Temperature /K	Ideal coefficient $n$	Reverse saturation current $I_0 / A$	on/off ratio
300	1.85	$3.84 \times 10^{-7}$	$2.6 \times 10^1$
270	2.01	$1.56 \times 10^{-7}$	$3.0 \times 10^1$
240	2.36	$7.24 \times 10^{-8}$	$3.3 \times 10^1$
210	2.88	$3.39 \times 10^{-8}$	$3.3 \times 10^1$
180	3.56	$2.34 \times 10^{-8}$	$2.9 \times 10^1$
150	4.51	$7.56 \times 10^{-8}$	$1.9 \times 10^1$
120	5.71	$4.05 \times 10^{-9}$	$1.4 \times 10^1$
90	7.91	$2.15 \times 10^{-9}$	$9.6 \times 10^0$
60	11.5	$9.49 \times 10^{-10}$	$7.3 \times 10^0$

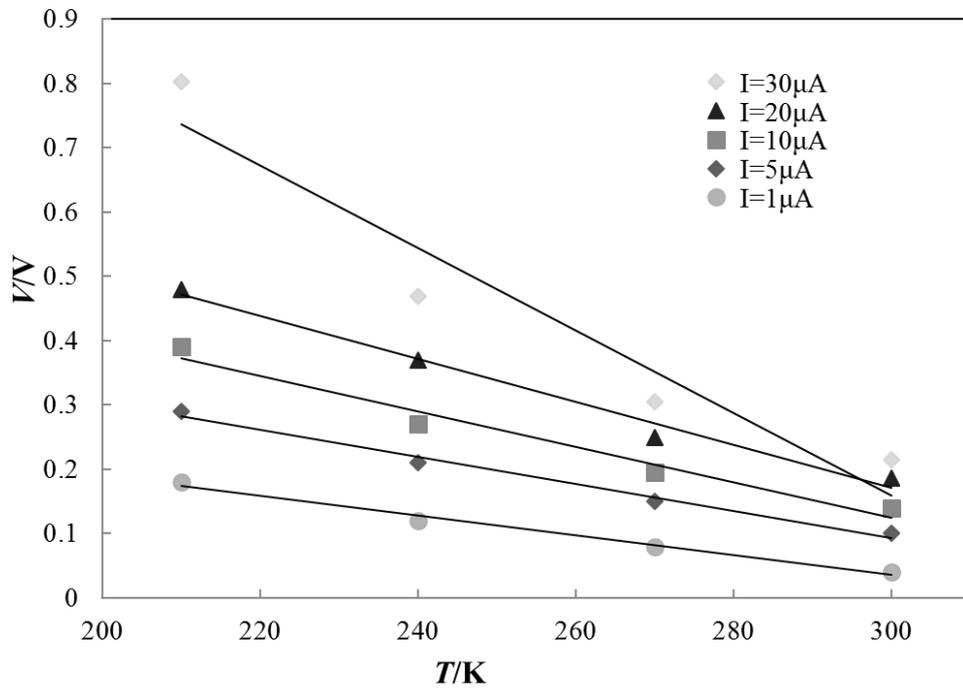


図 2-6 P3HT ナノファイバー/PMMA コンポジットと PTCDI-C13 ナノファイバー/PMMA コンポジットの pn 接合フィルムの順方向電圧の温度依存性

$n = 1$  となる理想的なダイオードにおいて、 $I_0$ は  $A$  を定数、 $E_g$ をバンドギャップと置くと

$$I_0 = A \exp(E_g/kT) \quad (2-4)$$

とあらわすことができる。ここで  $I$  は(2-4)式と(2-1)式より、

$$I = A \exp(E_g/kT) \exp(qV/kT) \quad (2-5)$$

と表される。(2-5)式の両辺を  $A$  で割って対数を取り、整理を行うと

$$V = (1/q)\{kT \cdot \ln(I/A) + E_g\} \quad (2-6)$$

となる。温度依存性の係数を考える場合、 $T$  だけが変化し、 $I$  は一定となる。そこで、(2-6)式を  $T$  で微分し、(2-5)式を代入すると

$$\partial V / \partial T = (1/T) \{V - E_g/q\} \quad (2-7)$$

となり、電荷とバンドギャップのみで温度依存性が表される。(2-7)式において、シリコンのバンドギャップ 1.11 eV<sup>[34]</sup>を元にとると、温度 300 K の環境下では、 $V = 0.5$  V の時に温度依存性は  $-2$  mV/K 程度になる。今回作製した有機 pn 接合ダイオードは  $1 \mu\text{A} \sim 20 \mu\text{A}$  の電流範囲では、一般的なダイオードに匹敵する順方向電圧の温度依存性を示していると考えられる。一方で、 $I = 30 \mu\text{A}$  では、300 K から 240 K に対し、210 K の時点で大きく値が上昇し、線形性が失われている。強制的に回帰分析を行った際の直線の傾きも、 $-6.0$  mV/K と一般的なダイオードと比べ大きな値をとった。これは、今回作製した素子の順方向特性が一般的なダイオードと異なり、指数型の依存性が顕著に見られず、広い電圧範囲で線形性を示しているため、高電圧側でのかい離が大きいためであると考えられる。また、表 1 からは、温度の低下にともない理想係数が大きくなる傾向が確認できる。これは、今回 p 型、n 型の半導体として移動度がそれぞれ  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  のオーダーを示すコンポジットを用いたためと考えられる。シリコンの移動度は不純物濃度にもよるが  $10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}^{-1}$  程度のオーダーであり<sup>[35]</sup>、本章の結果ではシリコンと比較してかなり抵抗の高い材料で pn 接合を作製していることが言える。これらの抵抗値が温度の低下にともなって急激に大きくなるため、半導体部分の抵抗値が pn 接合界面に匹敵するほどに大きくなってしまい、pn 接合界面にかかる実効電圧値が低下したためと考えられる。

次に、逆飽和電流と温度の関係のグラフを図 2-7 に示す。

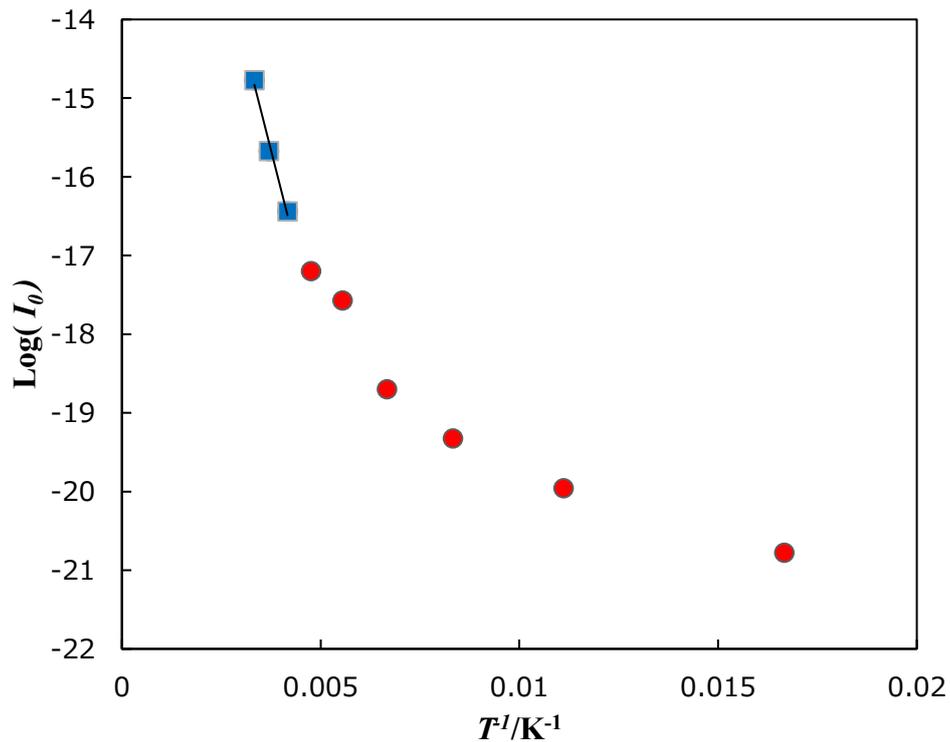


図 2-7 逆飽和電流と温度の関係

逆飽和電流  $I_0$  は n 側領域で熱的に価電子帯に励起される正孔と p 型領域で熱的に励起される電子に依存しており、これらの電子と正孔の密度に比例する。よって、(2-7)式に示したように、逆飽和電流  $I_0$  は比例定数を  $A$ 、バンドギャップを  $E_g$  として  $I_0 = A \exp(-E_g/kT)$  で表すことができる。図 2-7 の高温領域 (300 ~ 180 K) におけるアレニウスプロットの傾きよりバンドギャップ  $E_g$  を算出したところ 0.3 eV となった。金電極の仕事関数 5.1eV<sup>[36]</sup> に対し、PTCDI-13 の HOMO, LUMO の値は 5.4eV, 3.4eV との報告がある<sup>[37]</sup>。また、P3HT ナノファイバーの HOMO, LUMO の値はそれぞれ 5.2eV, 3.2eV との報告がある<sup>[38]</sup>。さらにドーピングに用いた DMBI の HOMO は 4.7eV, ラジカル状態での半占軌道(SOMO)は 2.5eV であるとの報告がある<sup>[39]</sup>。これらを図示した結果を図 2-8 に示す。算出されたバンドギャップ 0.3eV は、無ドーピングの P3HT や PTCDI-C13 のバンドギャップ (それぞれ 1.9 eV, 2.0 eV) よりも十分小さいが、PTCDI-C13 のキャリアの少なさを補うためにかなりドーピングを行っているために、ギャップ内のかなり深い位置まで不純物準位が形成されてしまったことや pn 界面の混和が原因と考えられ、これをシリコン半導体と同列に比較できるエネルギーとみることはできない。

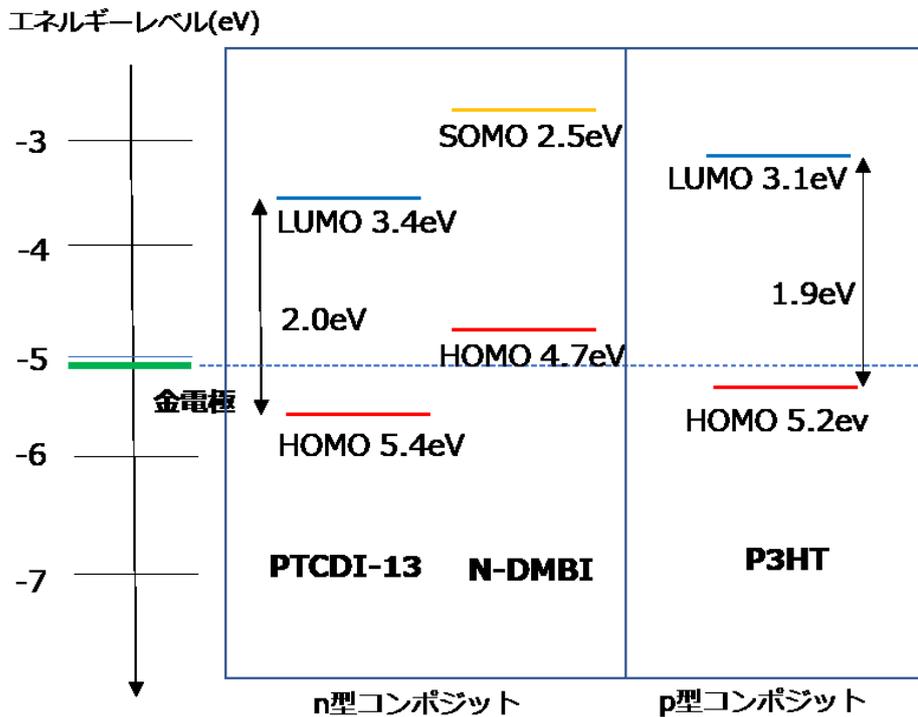


図 2-8 各材料のエネルギーレベル

また、各温度での on/off 比に注目すると、全般的には温度上昇にともなう on/off 比の上昇が確認できる。これは n 型領域・p 型領域での励起が温度にともなって増えるためであると考えられる。しかし、高温領域側を見ると、300 K、270 K の時には on/off 比が 240 K のときより低下する傾向が確認できる。pn 接合に逆方向の電圧を印加した際には空乏層が広がり、空乏層で熱励起される絶対数は相対的に増加する。そのため、今回作製したダイオードが、高温領域において on/off 比の低下をとまっている理由には、空乏層での熱的な励起にともなうドリフト電流の寄与があることが考えられる。本章でバンドギャップを求めるフィッティングを行った高温領域において、電子と正孔の密度に比例する、n 型領域と p 型領域での励起による拡散電流を前提としたため、算出されたエネルギーギャップの値が、見かけ上、低くなったことも考えられる。素子作製時に、p 型領域を n 領域で覆う形で、キャストにより素子を作製した。そのため、n 型成分に含まれるドーパ成分の p 型成分へ対する含浸が生じ、厳密な pn 界面が存在しないため、逆方向電圧印加時に完全な空乏層ができず、熱的な励起の寄与が多く見られたものと考えられる。

今回作製した pn 接合ダイオードは、整流性を示したものの、負の電圧領域におけるリーク電流を十分におさえることができず、理想的なダイオードと比較すると逆飽和電流が大きくなり、on/off 比も  $10^1$  オーダーとなった。素子構成は異なるが、PTCDI-13 ナノファイバーを用いた FET 測定では  $10^4$  オーダーの on/off 比が実現している<sup>[32]</sup>ことからみても、低いものとなった。

### 2.5.3 フレキシブル基板を用いた有機 pn 接合ダイオードの曲げ評価

フレキシブル基板を用いた有機 pn 接合ダイオードについて、2.5.1 項と同様に  $I$ - $V$  測定を行い、整流性を調査した。図 2-9 に 300 K の際の  $I$ - $V$  特性を示す。負の電圧（逆方向）では電流がほとんど流れず、正の電圧（順方向）では電流値が線形に増加する整流性を確認することができた。これにより、作製した有機 pn 接合ダイオードはダイオードとして機能していることが確認できた。また、このときの  $-1.0$  V  $\sim$   $1.0$  V での on/off 比は  $9.3 \times 10^0$  であった。しかし、この素子を図 2-3 のようにチャネル方向に曲げると、わずかな変形に対しても pn 接合部分が破損してしまい、曲げた状態での評価には至らなかった。

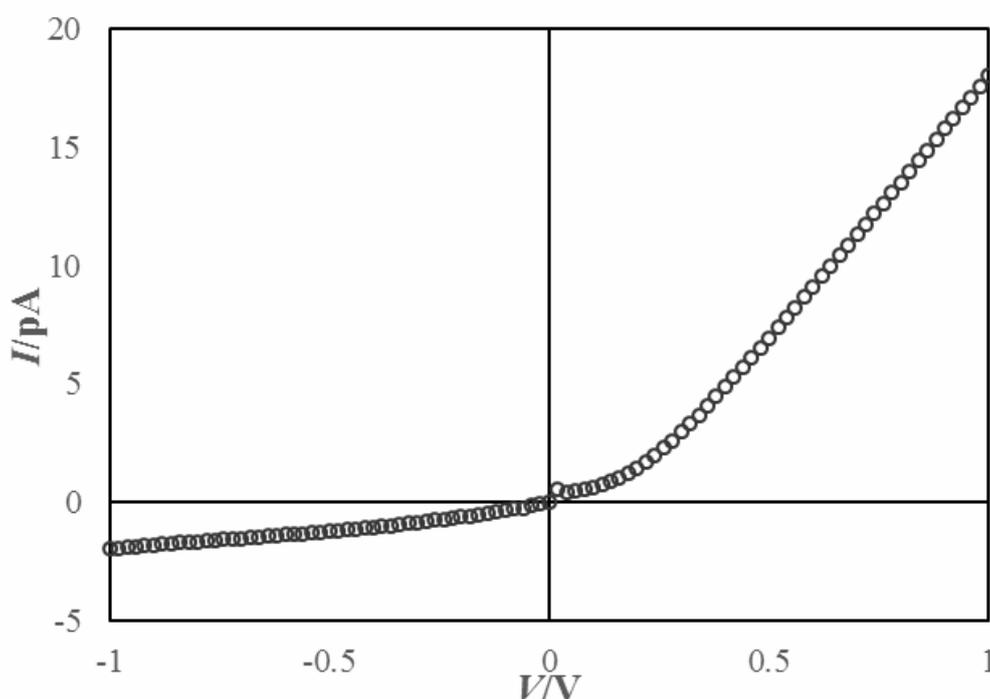


図 2-9 フレキシブル基板上的 P3HT ナノファイバー/PMMA コンポジットと PTCDI-C13 ナノファイバー/PMMA コンポジットの pn 接合フィルムの  $I$ - $V$  特性

そこで、素子下部に潜りこむ形となる p 型ナノファイバーコンポジットのマトリックスを、PMMA よりも靱性の高いポリブタジエンに変更し、同様の構造を作製して評価を行った。この素子について、まず、 $I$ - $V$  測定を行い、整流性を調査した。図 2-10(a) に 300 K の際の  $I$ - $V$  特性を示す。負の電圧（逆方向）では電流がほとんど流れず、正の電圧（順方向）では電流値が線形に増加する整流性を確認することができた。これにより、作製した有機 pn 接合ダイオードはダイオードとして機能していることが確認できた。また、このときの  $-1.0$  V  $\sim$   $1.0$  V での on/off 比は  $8.6 \times 10^1$  であった。このとき、2.5.2 項で示した PMMA を用いた素子と比較すると、 $1/20$  程度の低い電流値が示された。

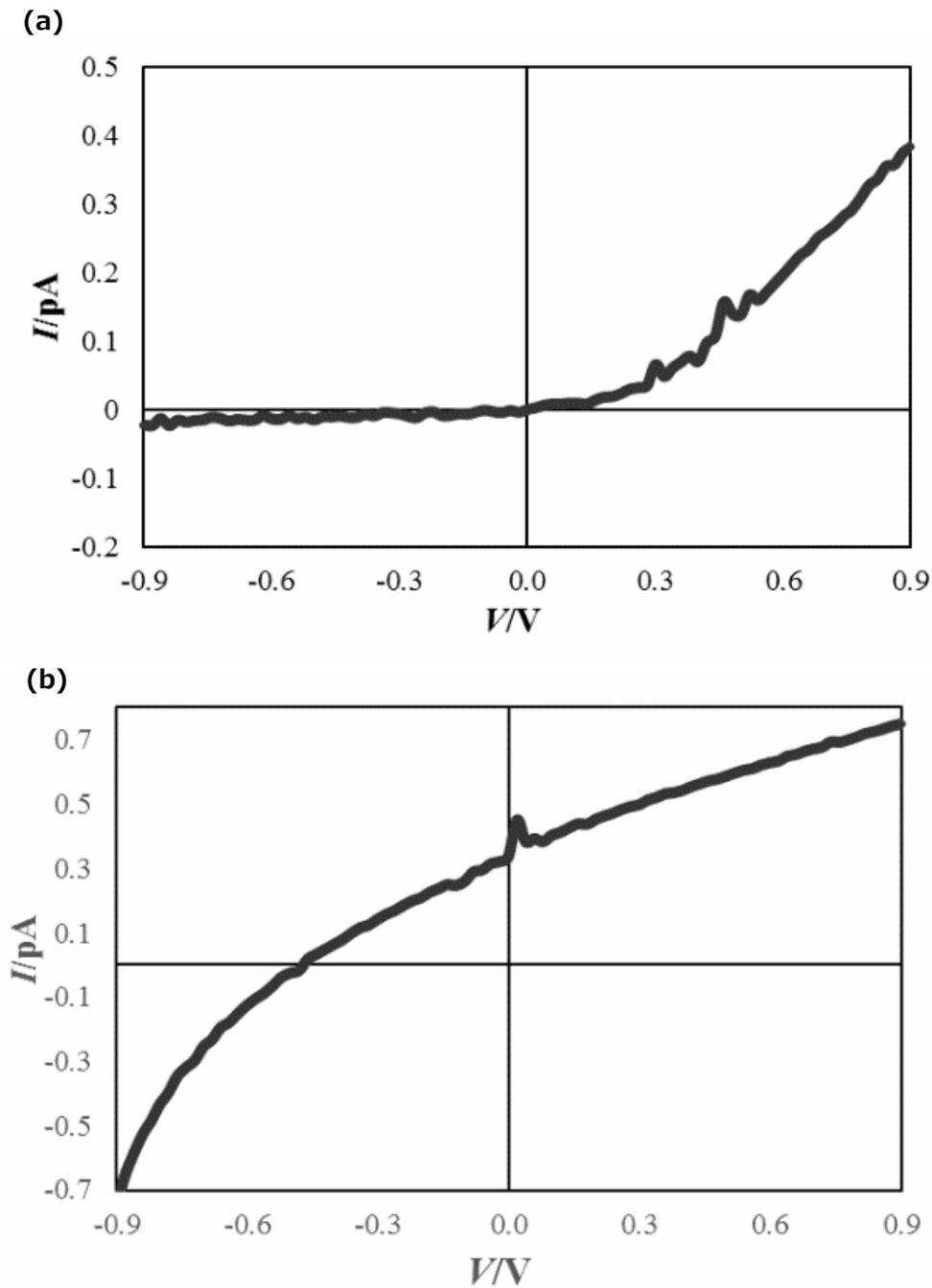


図 2-10 フレキシブル基板上の P3HT ナノファイバー/ポリブタジエンと PTCDI-C13 ナノファイバー/PMMA 複合体の pn 接合膜の  $I$ - $V$  特性(a)曲げなし、(b)曲げあり

この原因については、電流値は素子や電極のサイズ・形状、半導体層の厚みなどの影響を受けるためと考えられる。pn 接合の整流性評価においては厳密な制御を必要としないため、本報においてはこれらのパラメータの厳密な管理を行っていない。また、本報で用いたポリプロピレンフィルムのようなフレキシブル基板は、表面にフィルム製造工程由来の凹凸を有している。今回作製したコンポジット材料は、シリコン基板塗布時の膜厚が

1300 nm 程度と薄膜であり、同様の手順でポリプロピレン基板を用いた場合、基板濡れ性や表面形状の変化を強く受けたものと考えられる。

このフレキシブル基板を用いた有機 pn 接合ダイオードについて、半径 10 mm の円筒に巻きつけて引っ張り応力を与えた状態で  $I-V$  測定を行ったところ、図 2-10(b)に示すように、整流性が消失することが確認できた。これは、n 型成分のマトリックスである PMMA の靱性が不足し、pn 界面が破損したためであると考えられる。素子の変形と界面破損に伴い図 2-9(b)では電圧 0 での電流値が正となっているが、素子の状態変化(形状変形・破損)ともなうオフセットのずれであると考えられる。巻き付けに伴い素子が破損したため、応力を開放しての再測定には至らなかった。

## 2.6. 結論

汎用高分子として、PMMA を用いた p 型ナノファイバーコンポジットフィルムと n 型ナノファイバーコンポジットフィルムを組み合わせた相補型デバイス(有機 pn 接合ダイオード)の温度特性の評価を行った。作製した有機 pn 接合ダイオードは負の電圧(逆方向)ではほとんど電流が流れず、正の電圧(順方向)では線形に電流値が増加する整流性を確認することができたが、温度の低下に伴って、電流値が小さくなり、理想係数が増加する傾向がみられた。また、作製した pn 接合ダイオードの逆飽和電流の温度依存性より求めたエネルギーバンドギャップは、負の電圧領域におけるリーク電流の影響を受け、0.3 eV と非常に小さい値となった。フレキシブル基板を用いた場合でも、この有機 pn 接合ダイオード構造は整流性を発現したが、曲げた状態では整流性が失われる結果となった。

これらのことから、マトリックスに相分離を用いない p 型, n 型のコンポジットフィルムの組み合わせによって作製したデバイスに対して、以下 2 点の知見を得た。

①常温付近での温度依存性はシリコンに匹敵することから、フレキシブルなセンサーデバイスを、ナノファイバーコンポジットを用いることによって簡易に製造できる可能性を確認できた点。

②一方で PMMA コンポジットに関しては、ダイオードの整流性は曲げると失われたことから、フレキシブル性が明らかに不足している。素子に潜り込む p 型側のマトリックスをより柔軟性の高いポリブタジエンに変えても、曲げると整流性が失われてしまう。pn 界面の破損が、素子特性に重要な影響を与えることから、界面の強度とマトリックスの全体としての柔軟性がデバイスとしてのフレキシブル性に非常に重要であることが示唆された点。

特に、フレキシブルデバイス製造においては、②の対策が重要である。半導体マトリックスの界面強度と靱性付与の方法として、よりコンポジット界面強度が高く、靱性の高いマトリックスを用いることが必要であると判った。

## 2.7 参考文献

- [1] Forrest, S.R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic, *Nature* **2004**, 428, 911–918.
- [2] 時任静士 フレキシブル有機 EL ディスプレイ *日本印刷学会誌* **2007**, 44(5), 270-274, doi:10.11413/nig.44.270

- [3] Iino, Y.; Inoue, Y.; Fujisaki, Y.; Fujikake, H.; Sato, H.; Kawakita, M.; Tokito, S.; Kikuchi, H. Organic Thin-Film Transistors on a Plastic Substrate with Anodically Oxidized High-Dielectric-Constant Insulators. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*(1), 299-304, doi:10.1143/JJAP.42.299
- [4] 香取重尊; 藤田静雄; 松重和美; フレキシブルデバイスの構造設計と有機 FET への応用 *材料* **2012**, *61*(9), 783-786, doi:10.2472/jsms.61.783
- [5] Zhou, H.; Seo, J.H.; Paskiewicz, D.M.; Zhu, Y.; Celler, G.K.; Voyles, P.M.; Zhou, W.; Lagally, M.G.; and Ma, Z. Fast flexible electronics with strained silicon nanomembranes. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1291, doi:10.1038/srep01291
- [6] Lee, J.; Tao, L.; Parrish, K.N.; Hao, Y.; Ruoff, R.S.; Akinwande, D. Multi-finger flexible graphene field effect transistors with high bendability. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 252109, doi:10.1063/1.4772541
- [7] Lau, P.H.; Takei, K.; Wang, C.; Ju, Y.; Kim, J.; Yu, Z.; Takahashi, T.; Cho, G.; Javey, A. Fully Printed, High Performance Carbon Nanotube Thin-Film Transistors on Flexible Substrates, *Nano Lett.* **2013**, *13*(8), 3864-3869, doi:10.1021/nl401934a
- [8] Kaltenbrunner, M.; Sekitani, T.; Reeder, J.; Yokota, T.; Kuribara, K.; Tokuhara, T.; Drack, M.; Schwödiauer, R.; Graz, I.; Bauer-Gogonea, S.; Bauer, S.; Someya, T. An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics. *Nature* **2013**, *499*, 458-463, doi:10.1038/nature12314.
- [9] Pagliaro, M.; Ciriminna, R.; Palmisano, G. Flexible Solar Cells. *ChemSusChem* **2008**, *1*(11), 880-891, doi:10.1002/cssc.200800127.
- [10] Fu, X.; Xu, L.; Li, J.; Sun, X.; Pen, H. Flexible solar cells based on carbon nanomaterials. *Carbon* **2018**, *139*, 1063-1073, doi:10.1016/j.carbon.2018.08.017.
- [11] 望月威夫; 尾身拓哉; 滝上勇氣; 近藤貴弘; 奥崎秀典; PEDOT/PSS を用いたフレキシブル透明電極の作製と高分子分散型液晶ディスプレイへの応用 *高分子論文集* **2016**, *73*(1), 96-101, doi:10.1295/koron.2015-0044
- [12] Xu, S.; Qin, Y.; Xu, C.; Wei, Y.; Yang, R.; Wan, Z.L. Self-powered nanowire devices. *Nat Nanotechnol.* **2010**, *5*(5), 366-373, doi:10.1038/nnano.2010.46.
- [13] Takashima, K.; Horie, S.; Mukai, T.; Ishida, K.; Matsushige, K. Piezoelectric properties of vinylidene fluoride oligomer for use in medical tactile sensor applications. *Sens. Actuator A Phys.* **2008**, *144*(1), 90-96, doi:10.1016/j.sna.2008.01.015
- [14] Hammock, M.L.; Chortos, A.; Tee, B.C.-K.; Tok, J.B.-H.; Bao, Z. The Evolution of Electronic Skin (E-Skin): A Brief History, Design Considerations, and Recent Progress, *Adv. Mater.* **2013**, *25*(42), 5997-6038, doi:10.1002/adma.201302240.
- [15] Takei K, Takahashi T, Ho JC, Ko H, Gillies AG, Leu PW, Fearing RS, Javey A. Nanowire active-matrix circuitry for low-voltage macroscale artificial skin. *Nat Mater.* **2010**, *9*(10),

821-826, doi:10.1038/nmat2835.

- [16] Wang, Y.F.; Sekine, T.; Takeda, Y.; Hong, J.; Yoshida, A.; Matsui, H.; Kumaki, D.; Nishikawa, T.; Shiba, T.; Sunaga, T.; Tokito, S. Printed Strain Sensor with High Sensitivity and Wide Working Range Using a Novel Brittle–Stretchable Conductive Network. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020** *12*(31), 35282-35290, doi:10.1021/acsami.0c09590
- [17] Matsuhisa, N.; Kaltenbrunner, M.; Yokota, T.; Jinnō, H.; Kuribara, K.; Sekitani, T.; Someya, T. Printable elastic conductors with a high conductivity for electronic textile applications. *Nat Commun* **2015**, *6*, 7461, doi:10.1038/ncomms8461
- [18] Khan, Y.; Garg, M.; Gui, Q.; Schadt, M.; Gaikwad, A.; Han, D.; Natasha A. D. Yamamoto, N.A.D.; Hart, P.; Welte, R.; Wilson, W.; Czarnecki, S.; Poliks, M.; Jin, Z.; Ghose, K.; Egitto, F.; Turner, J.; Arias, A.C. Flexible Hybrid Electronics: Direct Interfacing of Soft and Hard Electronics for Wearable Health Monitoring. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*(47), 8764-8775, doi:10.1002/adfm.201603763
- [19] 福岡 豊; 伊藤 直史 ライフデータ取得のためのセンサーの現状と展望 *計測と制御* **2020**, *59*(9), 625-628, doi:10.11499/sicejl.59.625.
- [20] 吉川寛樹, 内山彰, 東野輝夫, ウェアラブルセンサーを基準とした簡易型サーモグラフィ補正法の提案利用, *情報処理学会研究報告 CDS* **2018**, *23*(3), 1-6.
- [21] 川浦修 定電圧ダイオードの温度センサーとしての特性 *計測自動制御学会論文集* **1981**, *17*(8), 868-869
- [22] 多田博一 有機半導体/金属電極界面の問題 I *応用物理* **2007**, *76*(11), 1284-1287.
- [23] 安達千波矢 *有機半導体のデバイス物性* 講談社, **2014**
- [24] Merlo, J.A.; Frisbie, C.D. Field effect conductance of conducting polymer nanofibers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2674–2680, doi:10.1002/polb.10656.
- [25] Merlo, J.A.; Frisbie, C.D. Field effect transport and trapping in regioregular polythiophene nanofibers. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19169–19179, doi:10.1021/jp047023a.
- [26] Briseno, A.L.; Mannsfeld, S.C.B.; Shamberger, P.J.; Ohuchi, F.S.; Bao, Z.N.; Jenekhe, S.A.; Xia, Y.N. Self-Assembly, Molecular Packing, and Electron Transport in n-Type Polymer Semiconductor Nanobelts. *Chem. Mater.* **2008**, *20*(14), 4112-4113, doi:10.1021/cm8010265
- [27] Balakrishnan, K.; Datar, A.; Oitker, R.; Chen, H.; Zuo, J.M.; Zang, L.J. Nanobelt Self-Assembly from an Organic n-Type Semiconductor: Propoxyethyl-PTCDI. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*(30), 10496-10497, doi:10.1021/ja052940v
- [28] Briseno, A.L.; Mannsfeld, S.C.B.; Reese, C.; Hancock, J.M.; Xiong, Y.; Jenekhe, S.A.; Bao, Z.; Xia, Y.N. Perylene diimide Nanowires and Their Use in Fabricating Field-Effect Transistors and Complementary Inverters *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2847-2853,

doi:10.1021/nl071495u.

[29] J.M. Mativetsky, J.M.; Orgiu, E.; Lieberwirth, I.; Pisula, W.; Samori, P. Charge Transport Over Multiple Length Scales in Supramolecular Fiber Transistors: Single Fiber Versus Ensemble Performance. *Adv. Mater.* **2014**, 26(3), 430-435. doi:10.1002/adma.201303419.

[30] Qiu, L.; Lee, W.H.; Wang, X.; JKim, J.S.; JLim, J.A.; Kwak, D.; Lee, S.; Cho, K. Organic thin-film transistors based on polythiophene nanowires embedded in insulating polymer. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1349-1353, <https://dx.doi.org/10.1002/adma.200802880>.

[31] Yagi, M.; Ito, N.; Kawasaki, M.; Shimomura, T. Semiconducting properties of p- and n-type organic nanofiber/poly (methyl methacrylate) composite films for film rectifier. *Synth. Met.* **2016**, 213, 1-6, doi:10.1016/j.synthmet.2015.12.019.

[32] Gleskova, H.; Wagner, S.; and Suo, Z. a-Si:H thin film transistors after very high strain. *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, 266-269, 1320-1324, doi:10.1016/S0022-3093(99)00944-8.

[33] Münzenrieder, N.; Zysset, C.; Petti, L.; Kinkeldei, T.; Salvatore, G.A.; and Tröster, G. Room temperature fabricated flexible NiO/IGZO pn diode under mechanical strain. *Solid-State Electronics* **2013**, 87, 17-20, doi:10.1016/j.sse.2013.04.030.

[34] Sze, S.M. *Semiconductor Devices : Physics and Technology*, 2nd Edition, Wiley & Sons Inc. **2004**

[35] Streetman, B.; Banerjee, S. *Solid State Electronic Devices* (5th Edition), Prentice Hall, **1999**

[36] Salaneck, W.R.; Seki, K.; Kahn, A.; Pireaux, J.J. "Conjugated Polymer and Molecular Interface Science and Technology for Photonic and Optoelectronic Applications" Marcel Dekker Inc., New York, **2001**, 293-349

[37] Rosta, C.; Karg, S.; and Walter Riess, W. Ambipolar light-emitting organic field-effect transistor *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 1613, doi:10.1063/1.1785290

[38] Salim, T.; Sun, S.; Wong, L.H.; Xi, L.; Foo, Y.L.; Lam, Yeng M. The Role of Poly(3-hexylthiophene) Nanofibers in an All-Polymer Blend with a Polyfluorene Copolymer for Solar Cell Applications. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114(20), 9459-9468, doi: 10.1021/jp911553s

[39] Wei, P.; Oh, J.H.; Dong, G.; Bao Z. "Use of a 1H-Benzoimidazole Derivative as an n-Type Dopant and To Enable Air-Stable Solution-Processed n-Channel Organic Thin-Film Transistors", *JACS*, **2010**, 132, 8852-8853

## 3 ポリスチレン-*b*-ブタジエン-*b*-スチレンブロック共重合体と導電性高分子ナノファイバーのコンポジットフィルムの半導体特性

### 3.1 序論

#### 3.1.1 背景

本章ではマイクロ相分離構造を有するポリマーを用いた高分子半導体ナノファイバーのコンポジットフィルムに着目した。前章において、*p* 型、*n* 型それぞれのナノファイバーコンポジットを用いることで、*pn* 接合が温度依存性を示すことが確認できたが、フレキシブル基板上の曲げによって特性が失われることから、コンポジットの界面強度と柔軟性向上が必要であることが明らかとなった。

従来から汎用ポリマーに無機機能性フィラーを複合化することでポリマーの加工性を維持したまま、機械的特性<sup>[1-4]</sup>、熱的性質<sup>[5]</sup>、導電性<sup>[6-8]</sup>、誘電性<sup>[9]</sup>などを与えたコンポジット材料が知られている。一方で、ポリマー/フィラーコンポジット材料は粒子の添加に従って柔軟性は低下する方向であり<sup>[2,3]</sup>、2章でマトリクスに用いたPMMAは単独で5%以下で破断する<sup>[3]</sup>ことが知られていることから、フレキシブル化を意図したマトリクスポリマーの設計と選定が必要とされる。また、CB/CNTなどの導電性無機フィラーは凝集しやすく<sup>[10-12]</sup>、分散には物理的、化学的な表面処理<sup>[13-15]</sup>が必要であることが知られている。さらに、マトリクスポリマーの表面エネルギーが、無機導電フィラーの分散性とコンポジットの導電性に大きな影響を与える<sup>[16,17]</sup>ことから、フィラーとポリマーの親和性確保が非常に重要と考えられる。

1.2.4項で述べたように、導電性フィラーを用いて、Si ウェハの代替として弾性がある半導体性ポリマーコンポジットを目指すことを考えると、代替材料として考えられるのは、例えば柔軟性に優れたエラストマーへの分散である。ウェアラブルデバイスへの応用を考えた場合、非侵襲性デバイスであっても、人肌への接触が考えられる。そのため、医療用に準じたエラストマーを用いることが望ましい。医療用エラストマーとしては、シリコンゴム/天然・合成ゴム/ウレタンエラストマーなどが一般に用いられている<sup>[18,19]</sup>。

ここで、2章の課題として挙げられた柔軟性と界面強度の向上という課題について考えると、シリコンゴムは他材料との接合界面強度を考えると望ましくなく、天然・合成ゴム系材料か、ウレタンエラストマーが候補として挙げられる。しかし、ここでフィラーの分散性が問題となる。導電性フィラーの分散に注目した場合、疎水性であるこれらのマトリクスポリマーへ導電性フィラーを分散した事例としては、熱可塑性エラストマーに分散することで、物性と柔軟性の確保を目指した例が挙げられる。例えば、ポリスチレン-*b*-ポリ(エチレン-*co*-ブチレン)-*b*-ポリスチレン<sup>[20-22]</sup>や、ポリスチレン-*b*-ブタジエン-*b*-スチレン (SBS) <sup>[23-28]</sup>に Ag ナノワイヤーやカーボンナノチューブ (CNT) などの導電性フィラーを担持させることで、弾性・柔軟性・導電性に優れた膜が得られることが報告されている。

SBS はスチレンブロックとブタジエンブロックから構成される典型的な熱可塑性エラストマーである。溶媒キャスト法によって製膜した SBS フィルムの T<sub>g</sub> は、ブタジエンブロックが-83℃、スチレンブロックは 84℃程度であり<sup>[29]</sup>、常温下において、ソフトセグメントであるブタジエンブロックと、ハードセグメントであるスチレンブロックのマイクロ相分離によって物理架橋による高強度を発現している。また、このような熱可塑性エラストマーにおけるマイクロ相分離構造は、エラストマーとしての力学特性と相関があることが知られている<sup>[30]</sup>。さらに、熱可塑性エラストマー

はブロックポリマーである特性を生かし、PS,PP をはじめとした各種ポリマーとの親和性が高いため相溶化剤としても用いられている<sup>[31]</sup>ことから、デバイス作製時の基板接合界面強度の向上にも期待することができる。しかし一方で、導電性無機ファイバーとSBSの相分離に注目すると、SBS中ではCNT均一分散が困難であることや<sup>[32]</sup>、SBS中にフラーレン等を入れることで、SBSのハードドメインのモルフォロジーが変化する事がSPMの位相像から確認されている<sup>[33][34]</sup>。

スチレン-ブタジエン共重合体は準濃厚溶液中でマイクロ相分離の前駆構造が発生すると知られており<sup>[35]</sup>、1.2.3項で示した析出法による導電性高分子ナノファイバーの自己組織化的な形成過程とSBSのマイクロ相分離が溶液キャストのプロセスでどのように影響しあうかは未だ明らかになっていない。導電性ネットワークの形成や機械的強度の向上のためには、ドメイン構造とナノファイバーの分布関係を調べる事が重要と考えられる。

### 3.1.2 本章の狙い

本章ではマイクロ相分離構造を有する熱可塑性エラストマーであるSBSをコンポジットのマトリックスとして用いることで、2章で課題となった下記2点に対して改善を目的とした。

①SBSのマイクロ相分離構造にともなう、常温下でのゴム弾性の発現による強度と柔軟性の両立

②SBSは相溶性改質剤として実績があることから、マトリックス界面の強度改善

まず、P3HT/SBSコンポジットのモルフォロジー観察を行い、導電性ネットワークの形成とSBSのマイクロ相分離構造について確認を行った。その後、導電性とFET特性の確認を行ったのち、曲げ変形での動作を確認することでフレキシブル性の改善を確認した。

## 3.2 材料と方法

### 3.2.1 試薬

RR-P3HT(Mw=44,000)、SBS共重合ポリマー(MW=140,000, スチレン比率30wt%)、およびポリメタクリル酸メチル(PMMA)(Mw=120,000)はSigma-Aldrichから購入し、精製することなく使用した。クロロホルムは、富士フィルム和光純薬株式会社、アニソールおよびアセトンは、國産化学株式会社から購入した。

### 3.2.2 P3HT ナノファイバー/SBS コンポジットフィルムの作製

P3HT ナノファイバー/SBS コンポジットフィルムを、マトリックスにPMMAおよびPSを用いた作製方法<sup>[36]</sup>を参考に以下の手順で調製した。クロロホルムとアニソールからなる溶媒混合物にP3HT粉末とSBS粉末を添加し、70℃で60分間攪拌した。溶媒混合物の成分であるクロロホルムとアニソールは、それぞれP3HTの良溶媒と貧溶媒である。クロロホルム:アニソール=70:30(v/v)の溶媒混合物中で、P3HT重量比を0.05wt%に固定し、SBS重量比を0.5wt%~5wt%で溶液を調製した。

この溶液を攪拌することなく、15℃/h の速度で 20℃まで徐々に冷却した。さらに、この透明な黄色の溶液を大気中に 1 週間放置すると、濁った赤褐色の懸濁液に変化した。薄膜は、熱酸化 SiO<sub>2</sub> 層（厚さ 255nm）を上にした Si 基板上に懸濁液をスピんキャストして作製し、自立膜はガラス基板上にスピんキャストした後、基板から剥離することで作製した。曲げ変形下での FET 測定には、フレキシブル基板としてポリプロピレン（PP）シートを用いた。

### 3.2.3 P3HT ナノファイバー/SBS コンポジットフィルム の表面観察

複合薄膜の表面観察は、走査型プローブ顕微鏡（Nanocute/NanoNavi IIe, SII, ナノテクノロジー株式会社）を用いて SFM モードで行った。装置には、バネ定数が約 26 N/m、共振周波数が約 300KHz の市販のシリコンカンチレバー（OMCL-AC160TS-C3, オリパス株式会社）を取り付けた。導電率の測定は、極低温プロービングステーション（LIPS, ナガセテクノエンジニアリング株式会社）内のソース/メジャーユニット（SMU; 6430, Keithley Instruments, Inc.）、白金電極は、反応性イオンビームエッチング（EIS-200ER, エリオニクス社）によりメタルマスクを介してスパッタ蒸着し、電極幅 W は 40μm、ギャップ L は 600μm とした。電極は、薄膜の場合は基板上に成膜したが、曲げ変形のための自立膜やフレキシブル膜の場合は膜上に成膜した。

### 3.2.4 P3HT ナノファイバー/SBS コンポジットフィルム の FET 測定

FET の測定は、ソース・ドレイン特性を測定するための極低温プロービングステーション LIPS、ソース・ドレイン特性を測定するための SMU6430、ゲートフィールドを印加するためのキースレー2400 デジタルソースメータ（Keithley Instruments, Inc.）を組み合わせたシステムを用いて、10<sup>-5</sup>Torr 以下の真空度中、300K 下、2 端子法で実施した。

薄膜測定では、基板上の 2 つの電極をソース・ドレイン（ボトムコンタクト）とし、Si の裏面をバックゲートとした。曲げ変形下での FET 測定では、試料膜上に電極をスパッタ蒸着した後（トップコンタクト）、ゲート絶縁体としてアセトン中の PMMA 溶液（20 wt%）をスピんキャスト（1000 rpm, 90 s）した。さらに、トップゲートとしてメタルマスクを用いてゲート電極をスパッタ蒸着した。電界効果移動度  $\mu$  は、以下の関係を用いて推定した。

$$\mu = \frac{2L}{WC_{ox}} \left( \frac{\partial \sqrt{I_{SD}}}{\partial V_G} \right)^2 \quad (3-1)$$

ここで、L は電極間の間隔、W は電極の幅、C<sub>ox</sub> (= 13.8nm cm<sup>-2</sup>) は SiO<sub>2</sub>（厚さ 255nm）の絶縁層の静電容量である。また、I<sub>SD</sub> はドレイン電流、V<sub>G</sub> はゲート電圧である。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1. P3HT ナノファイバー/SBS コンポジットフィルムの微視的構造

図 3-1(a)は、クロロホルムとアニソール(70:30(v/v))の混合物中の SBS(0.5wt%)の溶液をスピんキャストすることによって得られた薄膜の SFM 像を示す。相分離にともなう典型的なフィンガープリントパターンが明確に観察され、断面プロット (図 3-1(b)) は、ドメイン間隔が約 50nm であることを示している。

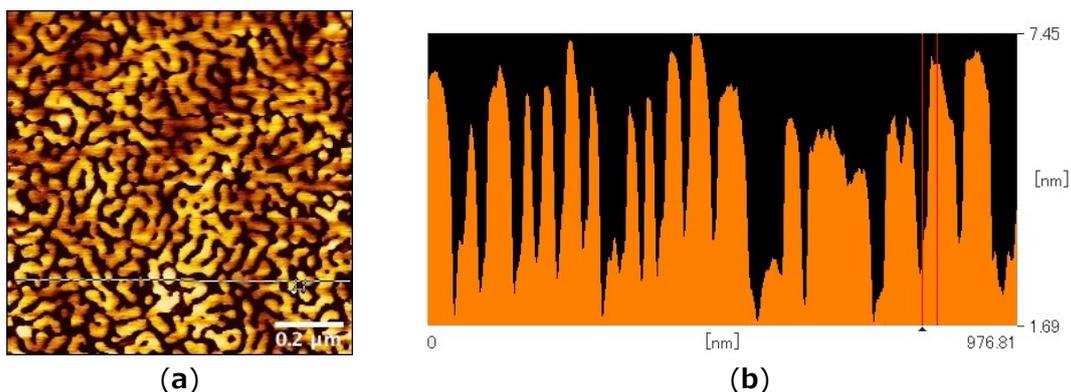
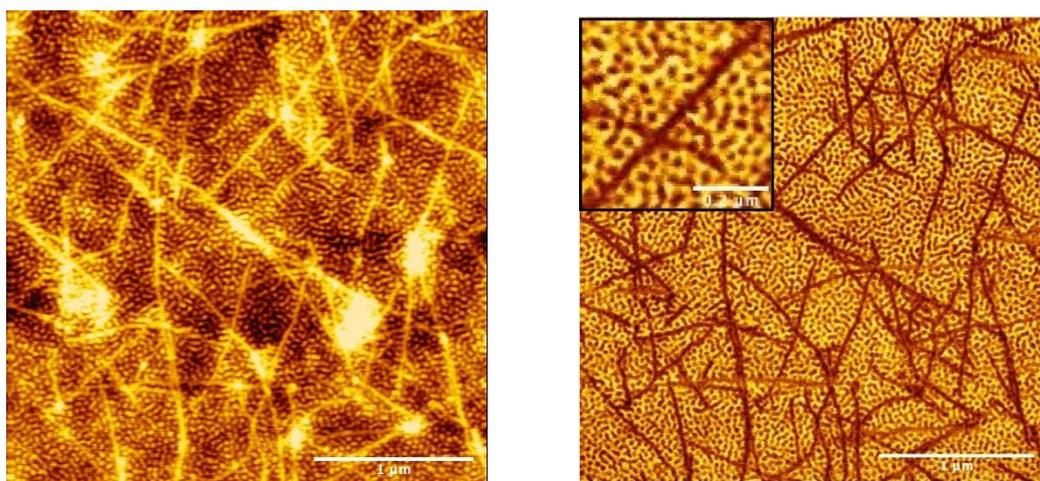


図 3-1 (a)クロロホルムとアニソール (70:30 (v/v)) の混合溶媒中でポリスチレン-ブタジエン-b-スチレン (SBS) (0.5 wt%) の溶液をスピんキャストして得られた薄膜のトポグラフィー像 (1×1μm)、(b) 走査型力顕微鏡 (SFM) による断面プロット。ハードドメインサイズに対応する断面プロットの赤線間の距離は 24.8nm。

図 3-2 に、P3HT (0.05 wt%) と SBS (0.5 wt%) の懸濁液をクロロホルムとアニソールの混合液 (70:30 (v/v)) 中でスピんキャストして得られた薄膜の SFM 像を示す。P3HT のナノファイバー形成に加えて、SBS のマイクロ相分離のフィンガープリントパターンが観察された。この結果から、懸濁液中の SBS ポリマーは、P3HT のナノファイバー形成に影響を与えないことが示された。

さらに、マイクロドメインが P3HT ナノファイバーの界面で途切れていたことから、SFM 像で観察された多くの P3HT ナノファイバーがマトリックスに埋め込まれていた。また、ナノファイバー形成に関与しない P3HT 分子も、ナノファイバーから離れたドメイン間隔が元の SBS 溶液のキャスト膜とほぼ同じであったため、SBS のマイクロ相分離にほとんど影響を与えていないと考えることができる。

図 3-2(b)の拡大画像から、SBS のいずれかの成分の選択的配置を、P3HT ナノファイバーの周りに観察することはできなかった。スチレンブロックまたはブタジエンブロックの特定の成分は、マイクロドメインを遮るようにマトリックスに埋め込まれたナノファイバーとの間の界面の周囲に不均一に分布することはなかった。特定の成分とナノファイバーとの間に優先的な相互作用がある場合、ナノファイバーはこの成分に囲まれているか、または互いに凝集しているはずである。したがって、P3HT ナノファイバーと SBS の各成分の間には、優先的な相互作用は存在しないことが示唆される。



(a)

(b)

図 3-2. (a)P3HT (0.05 wt%) と SBS (0.5 wt%) の懸濁液をクロロホルムとアニソール (70:30 (v/v) ) の混合溶媒中でスピんキャストして得られた薄膜の SFM トポグラフィー、(b) 位相像 (3×3 μm)。いずれの画像においても、SBS のマイクロ相分離と P3HT のナノファイバー形成が観察できる。(b)の左上の図は、位相画像の拡大画像を示す。

### 3.3.2. P3HT ナノファイバー/SBS コンポジットフィルムの FET 特性

図 3-3 に、P3HT (0.05 wt%) と SBS (0.5~5 wt%) の懸濁液をクロロホルムとアニソールの混合液 (70:30 (v/v) ) 中にスピんキャストして得られたフィルムの  $I$ - $V$  特性を示す。ポリマー組成物上では、マトリックスポリマーに吸着した少量の水や酸素に P3HT 分子がさらされているため、真空雰囲気下でも完全にアンドープすることが困難であった。そのため、ドーピングを行わなくてもフィルムは低い導電性を有していた。また、SBS の比率を上げると導電率が低下し、その後、P3HT の重量比が 0.99wt%未満 (P3HT : 0.05wt%、SBS : 5wt%) では導電率が小さすぎて測定できなかった。

一般的に、CNT のような小径で高アスペクト比の異方性フィラーを担持したポリマー組成物は、0.0021 から 8 wt%までの低いパーコレーション閾値を示すことが報告されている<sup>[37]</sup>。さらに、CNT/P3HT 系では、パーコレーション閾値が 1.0 wt%であることが報告されている<sup>[38]</sup>。また、P3HT を担持した複合膜では、パーコレーション閾値が 1wt%以下であることが報告されている<sup>[39]</sup>。本研究のパーコレーション閾値の小ささは、これまでの研究と一致していた。傾きから、0.5 wt%の SBS の導電率は  $4.43 \times 10^{-4}$  S/cm と推定された。

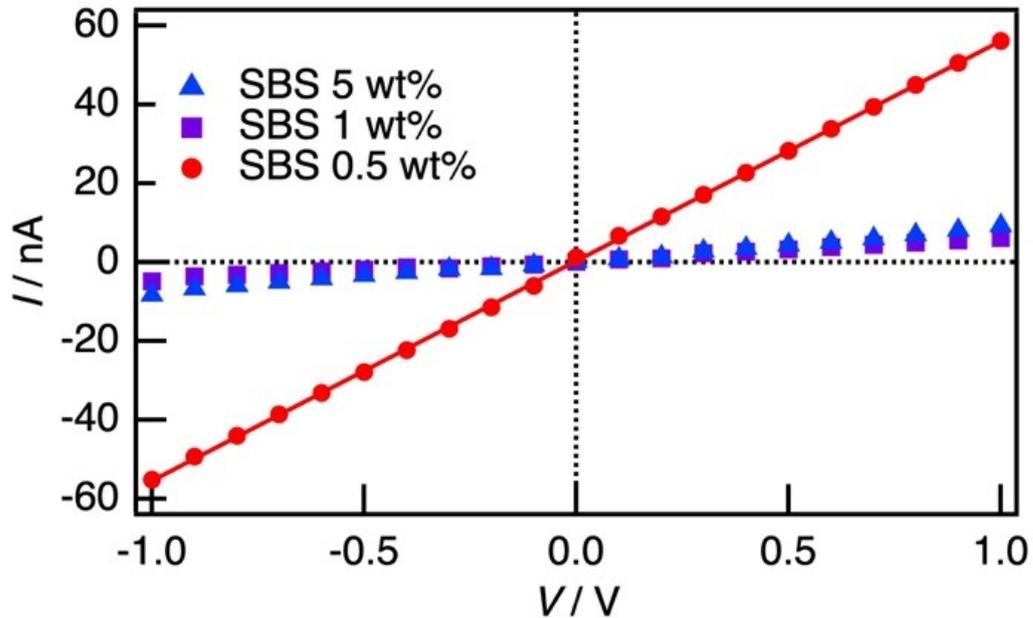


図 3-3. P3HT ナノファイバー/SBS コンポジットフィルムの  $I$ - $V$  特性

P3HT ナノファイバー (P3HT : 0.05 wt%、SBS : 0.5 wt%) を担持した SBS 薄膜の FET 測定を行った。図 3-4(a)は、ゲート電圧  $V_G$  を -20 V から -50 V に変化させた場合の薄膜の出力特性を示している。さらに、 $I_{SD}$  は負の  $V_G$  の増加に伴い、p 型半導体の典型的な特性である顕著な増幅を示した。図 3-4 (b) は、 $V_{SD} = -30$  V での伝達特性を示している。上述したように、 $V_G = 0$  では見かけの電流が検出されており、正常なオン状態であると考えられます。負の  $V_G$  に対して  $I_{SD}$  が顕著に増幅される典型的な p 型半導体の特性が観察され、 $V_G$  が -50V の場合の  $I_{SD}$  は約 -400nA となった。ここで、 $\mu$  は  $6.96 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であると推定され、これは、PMMA または PS で複合化された P3HT ナノファイバーに関する先行研究<sup>[36,39]</sup>と一致していた。さらに、オン/オフ比は  $4.90 \times 10^3$  であった。電気的測定の結果から、P3HT ナノファイバーのネットワークが SBS バルクマトリックス内で接続されており、P3HT ナノファイバーを担持した SBS 膜は p 型の半導体特性を有しており、シートトランジスタへの応用が期待されることがわかった。

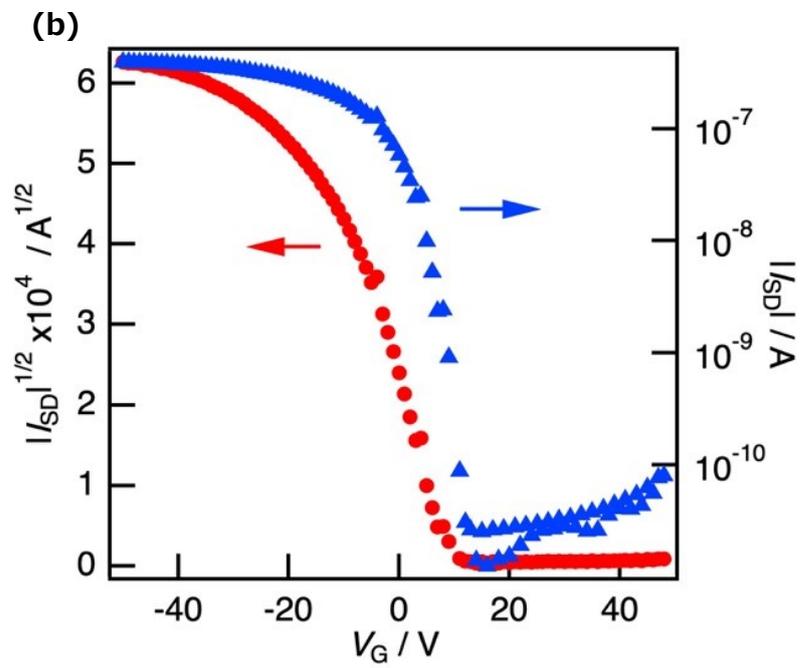
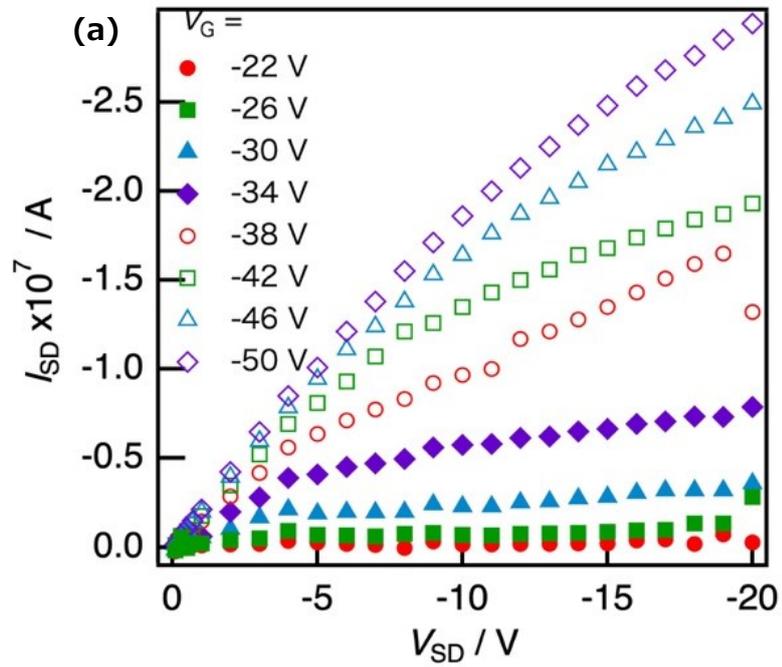


図 3-4 P3HT ナノファイバー/SBS コンポジットフィルムの複合膜の(a)出力特性と(b)移動度

### 3.3.3. P3HT ナノファイバー/SBS コンポジットフィルムの伸び・曲げ変形下での電気特性

P3HT の比率を上げると、導電率は上昇するが、機械的強度は明らかに低下することがわかった。そこで、十分な機械的強度を有する自立フィルムが得られる割合である P3HT(0.05wt%)と SBS(5wt%)を含む自立フィルムの延伸処理後の導電率を測定した。フィルムを2回延伸した後に SFM 観察を行ったときの未延伸部と延伸部の SFM 位相像を図 3-5 に示す。未延伸部では P3HT ナノファイバーが多く観察されたが、延伸部では全く観察されなかった。しかし、延伸前に存在していたナノファイバーの軌跡と示唆される暗い軌跡が観察された。この結果から、P3HT ナノファイバーは SBS マトリックスの伸長に追従できず、変形の少ない部分に保持されていることがわかりました。SFM 画像から、SBS マトリックスとナノファイバーの界面周辺には、スチレンブロックまたはブタジエンブロックの特定の成分が偏在しておらず、ナノファイバー界面に特定の相互作用が存在することが示唆されなかったため、結果はこの示唆と一致していた。

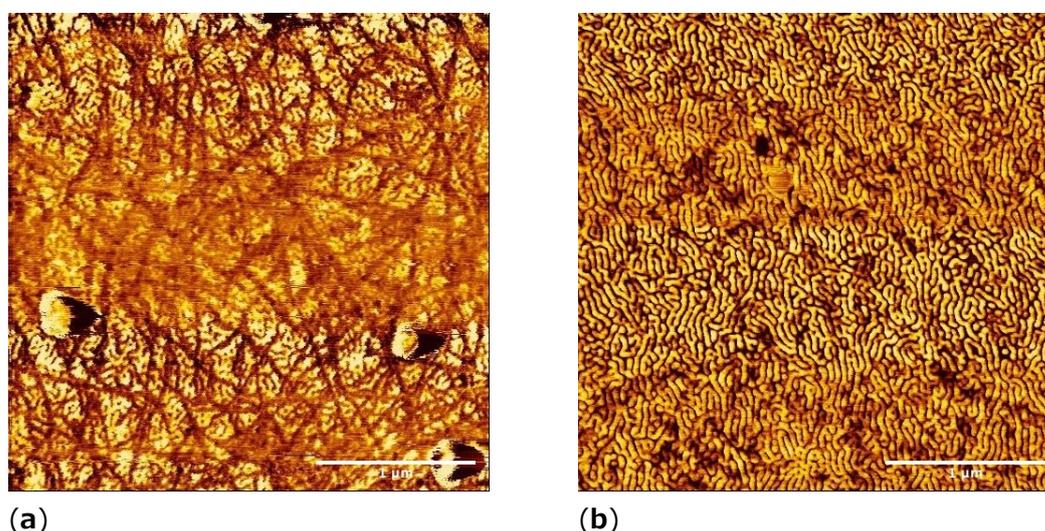


図 3-5 クロロホルム:アニソール=70:30 (v/v) 中で作製した P3HT (0.05 wt%) と SBS (0.5 wt%) の懸濁液をスピんキャストしてたフィルムの SFM 位相像 (3 × 3 μm) (a)未延伸部 (b)延伸後の延伸部

図 3-6(a)は、伸長後の未延伸部と延伸部における自立膜の  $I-V$  特性を示している。延伸部では、導電率が 2 桁低下し、導電性ネットワークが致命的に破壊されていることが明らかになった。この結果は SFM 観察と一致している。SBS マトリックスは十分な弾性をもっているが、導電性ナノファイバーネットワークはこのバルク伸長に追従できなかった。

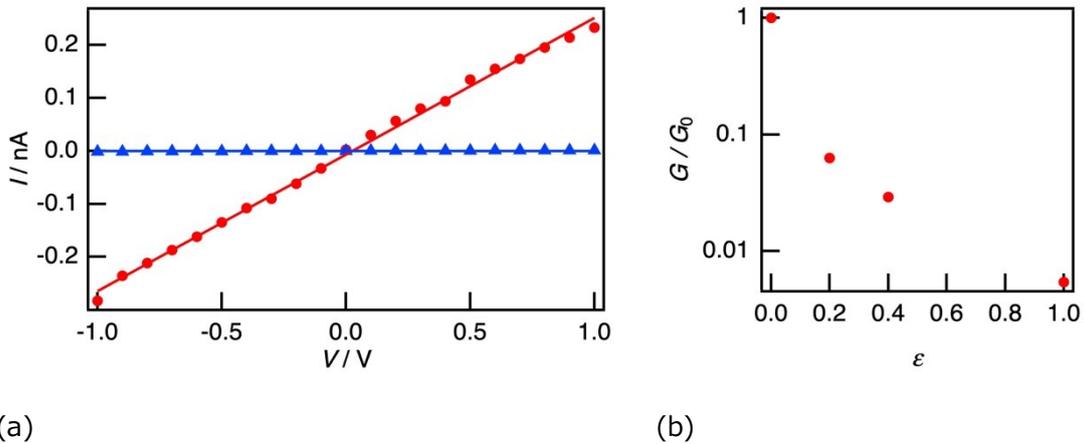


図 3-6 (a)P3HT ナノファイバーを担持した自立型 SBS フィルムの伸長処理後の未延伸部（赤丸）と延伸部（青三角）の  $I$ - $V$  特性。(b)ひずみ $\epsilon$ を変化させたときの延伸部  $G$  のコンダクタンスと未延伸部  $G_0$  のコンダクタンスの比。

P3HT ナノファイバーを担持した SBS フィルムでは、 $\epsilon > 0.2$  で明らかにコンダクタンスが低下し、 $\epsilon = 1.0$ （2倍延伸）では導電性が見られなくなった。先行研究では、 $\epsilon$ が  $0.5 \sim 1.0$  [20-22,40] で電気特性が維持されていたため、SBS および P3HT ナノファイバーは伸び変形に対する抵抗力が低かった。この結果から、SBS と P3HT ナノファイバーの各成分の界面の改良が必要であることがわかった。

FET による曲げ変形の測定では、トップゲート付き PP 基板に P3HT ナノファイバー（0.05wt%）と SBS（5wt%）からなるフレキシブルフィルムを作製した。P3HT ナノファイバーを電極に装填したフレキシブル SBS フィルムを図 3-7 に示すように曲率半径 1.75 cm の円筒状の金型に沿ってチャネル並行に曲げた。



図 3-7 P3HT ナノファイバー/SBS コンポジットフィルムと曲げ方向（左）、および曲率半径 1.75cm の円筒状の金型に沿って曲げたフィルム（右）

図 3-8 に P3HT ナノファイバーを担持したフレキシブル SBS フィルムの  $V_{SD} = -30$  V での曲げ変形前

後の伝達特性を示す。また、負の  $V_G$  に対する増幅はほとんど見られなかったが、正の  $V_G$  では  $I_{SD}$  が抑制されていた。この場合、様々な成分で構成された膜から不純物を除去することができず、オフ状態で適切なゲート制御されたチャネルを得ることができなかった。その結果、FET 動作中は常時 ON 状態で動作していた。

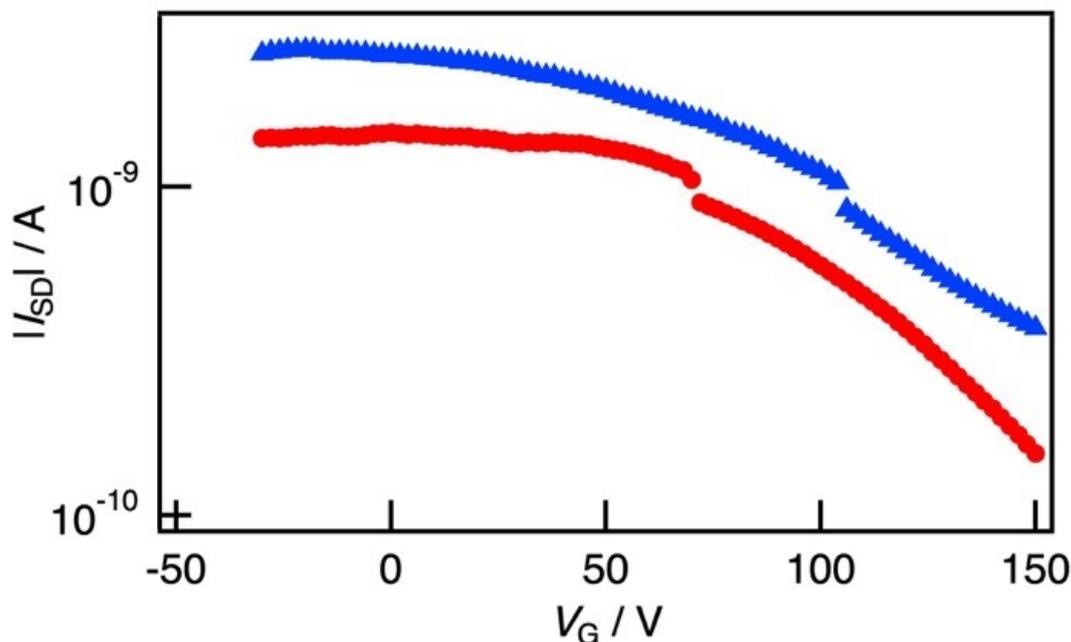


図 3-8 P3HT ナノファイバー/SBS コンポジットフィルムの曲げ変形前（赤丸）と曲げ変形後（青三角）の複合膜の移動特性。

曲げ変形前後の電界効果移動度はそれぞれ  $1.64 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $5.30 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と推定され、曲げ変形からの復帰状態での移動度は  $1.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と推定された。この値は、以前に報告された P3HT を担持した PDMS 延伸性複合材料のように、かなり小さな値である ( $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}$  のオーダー) [41]。この値は、ゲートとゲート絶縁体の最適化が十分ではなかったことを示唆している。しかし、FET 動作、すなわち  $V_G$  によるドレイン電流の減衰は曲げ変形の影響をほとんど受けず、P3HT ナノファイバーを担持した SBS 膜を用いたフレキシブルデバイスの作製の可能性を示すことができた。

### 3.4 結論

P3HT ナノファイバーを担持した SBS 複合膜の電気特性を調べた。SBS のマイクロ相分離のフィンガープリントパターンに P3HT ナノファイバーが埋め込まれていることが SFM 観察で明らかになった。SBS マトリックス中にナノファイバーネットワークが形成され、導電性と FET 特性が観察された。電界効果移動度  $\mu$  は  $6.96 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と推定され、これは PMMA や PS に複合化した P3HT ナノファイバーに関する先行研究と一致した。このフィルムは延伸可能であったが、2 倍に伸長した後、ナノファイバーは SBS マトリックスの伸長に追従できず、その結果、導電率が大幅に低下した。このフィルムの FET は、曲率半径 1.75cm の曲げ変形で動作したが、オフ状態は得られず、通常のオン状態で動作した。エラストマー系半導体シートは、フレキシブルバッテリーやキ

ャパシタの電極などのエネルギーデバイスだけでなく、バイオセンサーへの応用の可能性がある弾性・柔軟性のある半導体の候補の一つであった。

これらのことから、マイクロ相分離を有する SBS を用いたナノファイバーコンポジットフィルムによって作製したデバイスに対して、以下 2 点の知見を得た。

①SBS のマイクロ相分離構造の形成と、P3HT ナノファイバーの節出法形成と分散はお互いに阻害しない点。

SBS に分散した P3HT ナノファイバーコンポジットは、非晶性マトリックスの分散と FET 特性に変化がない。

②マトリックスの伸びによる大変形にファイバーが追従できないと、デバイスの破損に通じる点。ファイバー/マトリックスの界面の制御が重要である点が明らかとなった。

結果としてマイクロ相分離構造を有する SBS によってマトリックス自体のフレキシブル性は大きく改善しているが、ナノファイバーと SBS の各成分界面の影響から、デバイスとして十分なフレキシビリティ、特に伸びに対する強い耐性を得るには至らなかったが、曲げに関しては 2 章で議論した PMMA マトリックスに比べると pn 界面の強度が大きく改善しており、フレキシブルデバイス製造に向けた可能性が確認できた。伸びによる電気特性の変化を活用した歪センサー等への応用が期待できる。これらには常温でゴム弾性を発現するエラストマーへのファイバー分散が有効である。ここで、今後の対策として 2 つのアプローチを検討した。1 つ目は、SBS のようにハードセグメント中に P3HT ナノファイバーがあることで、ソフトセグメントの変形に追従できない可能性から、柔軟な界面を有する相中にナノファイバーを偏在させること、2 つ目は、マトリックスにさらに大きいスケールの階層構造を作製し、構造によってマトリックスの局所的な変形を抑制する思想である。4 章では、ナノファイバーコンポジットとして、より大きな相分離スケールを有するブレンドポリマーへの分散を試みる。5 章では、3D プリントによってマトリックスに用いるエラストマーに 3 次元造形パターンを与えることで力学的な特性を制御することを試みた。

### 3.5 参考文献

- [1] 永田員也; 真田和昭 熱硬化性樹脂コンポジットにおけるフィラーの効果 *ネットワークポリマー* **2015**, 36(6), 299-308, doi.org/10.11364/networkpolymer.36.299
- [2] 新田晃平, 有機無機ハイブリッドの力学的性質, *高分子* **2007**, 56(3), 134-136
- [3] 傅雅琴; 倪慶清; 倉鋪憲; 岩本正治 PMMA/Silica ハイブリッドの調製とその材料性能評価 *材料* **2003**, 52(8), 992-997, doi:10.2472/jsms.52.992.
- [4] Alzarruga, F.A.; Dimitrijević, M.M.; Heinemann, R.M.J.; Radojević, V.; Stojanovića, D.B.; Uskokovića, P.S.; Aleksića, R. The use of different alumina fillers for improvement of the mechanical properties of hybrid PMMA composites. *Mater. Des.* **2015**, 86(5), 575-581, doi:10.1016/j.matdes.2015.07.069
- [5] Lee, G.W.; Park, M.; Kim, J.; Lee, J.I.; Yoon, H.G. Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2006**, 37(5), 727-734, doi:10.1016/j.compositesa.2005.07.006
- [6] Tsangaris, G.M.; Kazilas, M.C. Conductivity and percolation in epoxy resin/conductive filler composites. *Mater. Sci. Technol.* **2002**, 18, 226-230,

doi:10.1179/026708301225000644

- [7] 水野善久; 寺下敬次郎; 近藤康; 宮南啓 複合導電性樹脂の導電性に及ぼす基材樹脂とフィラーの分散状態の影響 化学工学論文集 **1992**, 18(1), 58-65, doi:10.1252/kakoronbunshu.18.58
- [8] King, J.A.; Via, M.D.; Caspary, J.A.; Jubinski, M.M.; Miskioglu, I.; Mills, O.P.; Bogucki, G.R. Electrical and thermal conductivity and tensile and flexural properties of carbon nanotube/polycarbonate resins, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 118(5), 2512-2520, doi:10.1002/app.31585
- [9] Gross, S.; Camozzo, D.; Noto, V.D.; Armelao, L.; Tondello, E. PMMA: A key macromolecular component for dielectric low- $\kappa$  hybrid inorganic-organic polymer films. *Eur. Polym. J.* **2007**, 43(3), 673-696, doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.12.012
- [10] Hess, W.M.; Ban, L.L.; McDonald, G.C. Carbon Black Morphology: I. Particle Microstructure. II. Automated EM Analysis of Aggregate Size and Shape. *Rubber Chemistry and Technology* **1969**, 42(4), 1209-1234, doi:10.5254/1.3539291
- [11] 八木聖一 カーボンブラック 日本ゴム協会誌 **2009**, 82(2), 56-60, doi:10.2324/gomu.82.56
- [12] 久英之 導電性カーボンブラックの現状 日本印刷学会誌 **2007**, 44(3), 133-143, doi:10.11413/nig.44.133
- [13] 中嶋直敏; 白木智丈 カーボンナノチューブ分散技術総論 日本ゴム協会誌 **2016**, 89(1), 3-9, doi:10.2324/gomu.89.3
- [14] Gojny, F.H.; Nastalczyk, J.; Roslaniec, Z.; Schulte, K. Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 370, 820-824, doi:10.1016/S0009-2614(03)00187-8
- [15] Kim, J.A.; Seong, D.G.; Kang, T.J.; Youn, J.R. Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites, *Carbon*, **2006**, 44(10), 1898-1905, doi:10.1016/j.carbon.2006.02.026
- [16] 大高翔; 鉄本卓也; 宮田壮, 後藤康夫, 多層カーボンナノチューブの分散性とコンポジットの導電性に及ぼすポリマーの表面自由エネルギーの影響 日本接着学会誌 **2014**, 50(4), 115-122, <https://doi.org/10.11618/adhesion.50.115>
- [17] 宮坂啓象 複合系導電材料の導電機構 日本ゴム協会誌 **1985**, 58(9), 561-568, doi:10.2324/gomu.58.561
- [18] Vondráček, P.; Doležel, B. Biostability of medical elastomers: a review. *Biomaterials* **1984**, 5(4), 209-214, doi:10.1016/0142-9612(84)90017-6
- [19] 林 壽郎 医療用エラストマー, 日本ゴム協会誌 **1998**, 71(5), 243-250, doi:10.2324/gomu.71.243.
- [20] Shin, M.; Oh, J.Y.; Byun, K.-E.; Lee, Y.-J.; Kim, B.; Baik, H.-K.; Park, J.-J.; Jeong,

U. Polythiophene nanofibril bundles surface-embedded in elastomer: A route to a highly stretchable active channel layer. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1255–1261, doi:10.1002/adma.201404602.

[21] Xu, J.; Wang, S.; Wang, G.-J.N.; Zhu, C.; Luo, S.; Jin, L.; Gu, X.; Chen, S.; Feig, V.R.; To, J.W.F.; et al. Highly stretchable polymer semiconductor films through the nanoconfinement effect. *Science* **2017**, *355*, 59–64, doi:10.1126/science.aah4496.

[22] Xu, J.; Wu, H.-C.; Zhu, C.; Ehrlich, A.; Shaw, L.; Nikolka, M.; Wang, S.; Molina-Lopez, F.; Gu, X.; Luo, S.; et al. Multi-scale ordering in highly stretchable polymer semiconducting films. *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 594–601, doi:10.1038/s41563-019-0340-5.

[23] Choi, S.; Park, J.; Hyun, W.; Kim, J.; Kim, J.; Lee, Y.B.; Song, C.; Hwang, H.J.; Kim, J.H.; Hyeon, T.; et al. Stretchable heater using ligand-exchanged silver nanowire nanocomposite for wearable articular thermotherapy. *ACS Nano* **2015**, *9*, 6626–6633, doi:10.1021/acsnano.5b02790.

[24] Lee, S.; Shin, S.; Lee, S.; Seo, J.; Lee, J.; Son, S.; Cho, H.J.; Algadi, H.; Al-Sayari, S.; Kim, D.E.; et al. Ag nanowire reinforced highly stretchable conductive fibers for wearable electronics. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 3114–3121, doi:10.1002/adfm.201500628.

[25] Ellingford, C.; Smith, H.; Yan, X.; Bowen, C.; Figiel, Łukasz; McNally, T.; Wan, C. Electrical dual-percolation in MWCNTs/SBS/PVDF based thermoplastic elastomer (TPE) composites and the effect of mechanical stretching. *Eur. Polym. J.* **2019**, *112*, 504–514, doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.01.029.

[26] Pedroni, L.; Rosolen, J.; Felisberti, M.I.; Nogueira, A.F.; Soto-Oviedo, M.A. Conductivity and mechanical properties of composites based on MWCNTs and styrene-butadiene-styrene block™ copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 3241–3248, doi:10.1002/app.29897.

[27] Costa, P.; Silva, J.; Ansón-Casaos, A.; Martinez, M.T.; Abad, M.-J.; Viana, J.C.; Lanceros-Méndez, S. Effect of carbon nanotube type and functionalization on the electrical, thermal, mechanical and electromechanical properties of carbon nanotube/styrene-butadiene-styrene composites for large strain sensor applications. *Compos. Part B Eng.* **2014**, *61*, 136–146, doi:10.1016/j.compositesb.2014.01.048.

[28] Staudinger, U.; Satapathy, B.K.; Jehnichen, D. Nanofiller dispersion, morphology, mechanical behavior, and electrical properties of nanostructured styrene-butadiene-based triblock copolymer/CNT composites. *Polymers* **2019**, *11*, 1831, doi:10.3390/polym11111831.

[29] 谷信三; 山外隆文; 山下晋三; 三宅義和; 森勝; 奥村城次郎; 山口幸一; スチレン系熱可塑

- 性エラストマー/非選択溶媒系のキャスト法成膜における溶媒蒸発速度の影響 *日本ゴム協会誌*, **1993**, 66(5), 327-334, doi:10.2324/gomu.66.327
- [30] 榎田英雄; 櫻井伸一; 北川裕一; 須田義和; 正本順三; 野村春治; スチレン-エチレンブチレン-スチレントリブロック共重合体の組成によるモルホロジー転移とエラストマー特性の制御, *高分子論文集* **1997**, 54(4), 236-243, doi:10.1295/koron.54.236
- [31] 甲加晃一; 藤原和子; 日笠茂樹; 西勝志 PP/HIPS/相容化剤ブレンド材料のモルフォロジーが機械的特性に及ぼす影響 *日本接着学会誌* **2016**, 52(1), 4-8, doi:10.11618/adhesion.52.4
- [32] Yoshikai, K., Ohsaki, T. *Preprint of SRIJ Elastomer Symposium* **2004**, 17, 116.
- [33] 山田英介; 熊谷隆秀 フラーレン含有熱可塑性エラストマーの構造と物性 *日本ゴム協会誌* **2010**, 83(11), 367-374, doi:10.2324/gomu.83.367
- [34] 熊谷隆秀; 山田英介; 稲垣慎二; 曾根一祐 フラーレン類縁物質の有効活用に関する研究—フラーレン類縁物質/SBS 複合物の調製と物性— *日本ゴム協会誌* **2009** 82(9), 400-404, doi:10.2324/gomu.82.400
- [35] Vanzo, E. Ordered structures of styrene-butadiene block copolymers. *J. Polym. Sci. A1* **1966**, 4(7), 1727-1730, doi:10.1002/pol.1966.150040707
- [36] Qiu, L.; Lim, J.A.; Wang, X.; Lee, W.H.; Hwang, M.; Cho, K. Versatile use of vertical-phase-separation-induced bilayer structures in organic thin-film transistors. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 1141-1145, doi:10.1002/adma.200702505.
- [37] Bauhofer, W.; Kovacs, J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, 69, 1486-1498, doi:10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
- [38] Musumeci, A.W.; Silva, G.G.; Liu, J.-W.; Martens, W.N.; Waclawik, E.R. Structure and conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly (3-hexylthiophene) composite films. *Polymers* **2007**, 48, 1667-1678, doi:10.1016/j.polymer.2007.01.027.
- [39] Qiu, L.; Lee, W.H.; Wang, X.; Kim, J.S.; Lim, J.A.; Kwak, D.; Lee, S.; Cho, K. Organic thin-film transistors based on polythiophene nanowires embedded in insulating polymer. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1349-1353, doi:10.1002/adma.200802880.
- [40] Yagi, M.; Ito, N.; Kawasaki, M.; Shimomura, T. Semiconducting properties of p- and n-type organic nanofiber/poly (methyl methacrylate) composite films for film rectifier. *Synth. Met.* **2016**, 213, 1-6, doi:10.1016/j.synthmet.2015.12.019.
- [41] Song, E.; Kang, B.; Choi, H.H.; Sin, D.H.; Lee, H.; Lee, W.H.; Cho, K. Stretchable and transparent organic semiconducting thin film with conjugated polymer nanowires embedded in an elastomeric matrix. *Adv. Electron. Mater.* **2015**, 2, 1500250, doi:10.1002/aelm.201500250.

## 4. 導電性高分子ナノファイバーを担持したポリブタジエン/ポリエチレングリコールブレンドの電気特性に関するダブルパーコレーション挙動

### 4.1 序論

3章にて、SBSが有するP3HTナノファイバーのサイズより小さいオーダーのマイクロ相分離構造は、P3HTナノファイバーの形成や分散に対する影響がないことが確認された。3章の狙いであった、マトリックスポリマーのフレキシブル性向上に関しては、SBRマトリックスを用いることで簡単にフレキシブルなコンポジットを作製でき、曲げ特性の改善は得られたが、電気的な特性は汎用ポリマーへのコンポジットに均一分散したものと変わらなかった。ナノファイバーの特性を生かし、積極的な電気特性の向上を狙うため、本章ではマクロな相分離構造を有するブレンドポリマー系での高分子半導体ナノファイバーのコンポジットフィルムに着目した。

非混和性ポリマーブレンドと導電性フィラーからなる導電性ポリマーコンポジット（CPC）は、ポリマーブレンドと導電性フィラーの長所を併せもつことから、従来、カーボンブラック（CB）、カーボンナノチューブ（CNT）、グラフェンなどの導電性フィラーを担持することで、機械的強度や電気的特性が大幅に変化することが報告されている<sup>[1-22]</sup>。従来、ポリマーと導電性フィラーの複合体は一定のフィラー導入比率で電気特性が急激に変化することが知られており、住田らは非混和性ブレンドポリマーへの、導電性フィラーの不均一な分散は、ポリマーブレンドを用いたコンポジットの電気伝導度に大きな影響を与える因子である2つの要素、1つはフィラーリッチ相中のCB濃度によるフィラーの連続性、もう1つはこの相の相連続性に支配される（ダブルパーコレーション）と報告している<sup>[1][2]</sup>。このような不均一分散を用いて、フィラーを特定の相やマクロ相分離の界面に選択的に配置し、局所的にフィラー濃度を高めることで相や界面のパーコレーションと、フィラーのパーコレーションのダブルパーコレーションを活用することによって、導電性を得るために必要なフィラーの量 $\phi_c$ を削減した報告が多数なされている<sup>[1-18]</sup>。さらに、CBではなくCNTをフィラーとして用いたダブルパーコレーションでは、CNTの小径と高アスペクト比により、CBよりも低い $\phi_c$ 値が期待できる。Petraらは、ポリプロピレン（PP）/HDPE混合マトリックスにおいて、CNTの $\phi_c=0.08$  wt%がCBよりも極端に小さいことを報告している<sup>[12]</sup>。また、Yanらは、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）/ポリスチレン（PS）ブレンドマトリックス中のPMMA修飾CNTを用いて、特定の相またはマクロ相分離の界面に局在するCNT間の $\phi_c$ の違いを調べた<sup>[16]</sup>結果、界面での局在化の $\phi_c$ （0.07 wt%）は、PS相（0.17 wt%）よりも50%低い値であったことが報告されている。

一方で、このような局所的なフィラーの濃度集中は、フレキシブルデバイスとして要求される機械的な特性を下げる考えられる。たとえば、スチレンブタジエンゴム相内でのフィラーが均一分散であるほど、力学特性が良好<sup>[23]</sup>といった報告や、マトリックス中のCBの導電パーコレーションは3DTEMで観察されたフィラーネットワーク構造の均一性と相関があるとの報告がある<sup>[24]</sup>。また、異方性のフィラーの事例では、配向を減らし、分散の向上、アスペクト比を上げるほど、ナノコンポジットの機械的・電気的性能を向上させる<sup>[25]</sup>との報告もあることから、優先的に分配されたフィラーリッチ相内部でのフィラー分散挙動が、コンポジット物性に大きな影響を与えるものと推測できる。異方性のフィラーを特定の箇所に偏在させながら、その箇所内では均一無配向な分散を示しつつ、その箇所自体がコンポジット内部で接続した挙動が、電気的にも力学的にも理想的な系であると考えられる。

しかし、ダブルパーコレーションについては様々な研究が行われているが、両パーコレーションの $\phi_c$ と臨界指数

$t$  の両方について包括的に明らかにすることはできていない。というのも 1.2.5 項で述べたように CB や CNT などの無機フィラーは、1 次粒子単独で分散することは難しく、図 20 に示すような取り扱い上の最小単位である 1 次凝集体(アグリゲート<sup>[26]</sup>)や 1 次凝集体が更に凝集した 2 次凝集体(アグロメレート)を形成するため、凝集体の高次構造によって物性に变化が生じることが一般的に知られている<sup>[27][28]</sup>。成分間の親和性や加工条件によって、無機フィラーの凝集構造状態は大きく変化するため、充填材のパーコレーション次元はパーコレーション理論から推定される理想値よりも大きくなることがしばしば報告されている。例えば、Dai らは、ポリエチレンテレフタレート (PET) /ポリエチレン (PE) 中に導入した CB のパーコレーション臨界指数( $t$ )は 6.4 であり、三次元パーコレーションの理想値 2.0 を大きく上回ることを報告している<sup>[6]</sup>。

ダブルパーコレーションを包括的に理解するためには、ポリマーマトリックスとの親和性が高く、マトリックス中で良好に分散できる導電性フィラーが必要である。そこで、導電性ポリマーナノファイバーを CPC のフィラーとして利用することが期待できる。2 章・3 章で確認したように、P3HT ナノファイバーは、高アスペクト比かつ、ポリブタジエン(PB),SBS といった一部のポリマーとの親和性が高く、ポリマーマトリックス中に均一に分散できることから、ダブルパーコレーションを均一な分散下で評価できる可能性がある。さらに、キャリアの電界効果移動度の温度依存性は、キャリア輸送の次元性を反映していることから、P3HT ナノファイバーを担持したポリマーブレンドを用いることで、キャリア伝導のマルチスケール次元を調べることもできると期待できる。

#### 4.1.2 本研究の狙い

本章では、マクロ相分離を形成するブレンドポリマーをマトリックスに用いることで、フィラーを含むポリマー系におけるダブルパーコレーション現象を明らかにすることを目的とした。3 章で課題となった電気的特性の改善に対し、ダブルパーコレーションによる改善を試みた。ブレンドポリマーの相にはまず、P3HT との親和性の高いポリマーとしてポリブタジエン(PB)を選択した。次に、親和性の低いポリマーかつ人体無害なポリマーであるポリエチレングリコール(PEG)を選択した。両者とも巨視的に相分離した構造をもつ CPC のブレンドマトリックスを形成した。P3HT ナノファイバーを用いたダブルパーコレーションはまだ研究されていないため、ダブルパーコレーションのパーコレーション次元性に強く関係する臨界現象 ( $\phi_c$  と  $t$ ) を、理想的なパーコレーションの値と比較することで詳細に調べた。また、P3HT ナノファイバーは一部のポリマーとの親和性が高く、ポリマーマトリックス中に均一に分散させることができる。さらに、キャリアの電界効果移動度の温度依存性は、キャリア輸送の次元性を反映しているため P3HT ナノファイバーを担持したポリマーブレンドを用いることで、キャリア伝導の次元性を調べた。

## 4.2. 実験

### 4.2.1. P3HT ナノファイバーを担持した PB/PEG ブレンドの作製

RR-P3HT (Mw 44,000)、PB (Mw 200,000)、および PEG (Mw 10,000) は、Sigma-Aldrich Co.Inc.から購入し、さらなる精製を行わずに使用した。クロロホルムおよびアニソールは、富士フィルム和光純薬株式会社および国産化学株式会社からそれぞれ購入した。P3HT ナノファイバーを担持した PB/PEG ブレンドは、マトリックスとしてポリメチルメタクリレート (PMMA) またはポリスチレン (PS) を使用した場合に報告されている手順に従って調製した<sup>[29-31]</sup>。P3HT の良溶媒であるクロロホルムと P3HT の貧溶媒であるアニソールからなる溶媒混合物に P3HT、PB および PEG 粉末を加え、70℃で 60 分間攪拌した。クロロホルム/アニソールの 70 : 30 (v/v) の溶媒混合物を用いて、P3HT の重量比を全てのサンプルにおいて 0.05 wt% に固定した。

ブレンドされたマトリックス組成を変化させるために、表 4-1 に示すように、マトリックスに対する P3HT の重量比が固定 (約 10 wt%) で、 $\phi_{PB} = V_{PB} / (V_{PB} + V_{PEG})$  の体積分率が約 0.22~0.93 (1a~1f) の溶液を調製した。一方、ブレンドされたマトリックス中の P3HT ナノファイバーの密度を変化させるために、表 1 に示すように、マトリックス組成を固定した状態で、 $\phi_{P3HT} = V_{P3HT} / (V_{PB} + V_{P3HT})$  の体積分率が 0.02~0.30 (2a~2e) の溶液を調製した ( $\phi_{PB} = 0.72 \sim 0.73$ )。P3HT は PB 相に局在する PB 成分との親和性が良好であったため、 $V_{P3HT} / (V_{PB} + V_{PEG} + V_{P3HT})$  の代わりに体積分率  $\phi_{P3HT}$  を用いた。各溶液を攪拌することなく、25℃/h の速度で 20℃まで徐々に冷却した。1 週間のインキュベーションの間に、透明な黄色の溶液は、繊維の形成を示す濁った赤褐色の懸濁液に変化した。P3HT ナノファイバーを担持した PB/PEG ブレンドのフィルムは、基板上に懸濁液を 2,000 rpm で 90 秒間スピんキャストし、その後、真空乾燥によって残留溶媒を除去することによって作製した。

表 4-1 各成分の量

マトリクス組成 (1a~1f) を変化させるために調製した体積分率 $\phi_{P3HT}$  および $\phi_{PB}$ 、および最終組成物のマトリクス中の P3HT ナノファイバーの体積分率 (2a~2f)。

Sample No.	P3HT /mg	PB / mg	PEG / mg	$\phi_{P3HT}$	$\phi_{PB}$
<b>1a</b>	12.2	21.0	101.0	0.32	0.217
<b>1b</b>	12.3	40.8	80.7	0.20	0.403
<b>1c</b>	12.2	61.7	62.2	0.14	0.569
<b>1d</b>	12.1	85.1	43.9	0.10	0.721
<b>1e</b>	12.3	101.5	21.1	0.090	0.865
<b>1f</b>	12.1	104.4	10.5	0.087	0.930
<b>2a</b>	12.1	320.3	162.3	0.030	0.72
<b>2b</b>	12.1	161.7	80.6	0.058	0.73
<b>2c</b>	12.1	85.1	43.9	0.10	0.72
<b>2d</b>	12.1	33.2	17.1	0.23	0.72
<b>2e</b>	12.1	16.5	8.6	0.38	0.72

#### 4.2.2 P3HT ナノファイバーを担持した PB/PEG ブレンドの特性評価

KST World Corp.より購入した 255nm の SiO<sub>2</sub> 層を上に乗成長させた Si ウェハ (SiO<sub>2</sub>/Si) 上にシャドウマスクを用いて、スパッタ蒸着法により、長さ 0.6mm、ギャップ 40 $\mu$ m の Pt 電極をボトムコンタクト構成で作製した。電界効果トランジスタ (FET) の測定は、ソース・ドレイン特性を測定するための極低温プロービングステーション (ナガセ電子機器サービス株式会社) と Keithley Model 236 ソースメジャーユニット (SMU) (Keithley Instruments 社)、ゲート電圧を印加するための Keithley 2400 デジタルソースメータ (Keithley Instruments 社) を組み合わせたシステムを用いて、室温で 10<sup>-5</sup> Torr 以下の真空中、2 端子法で行った。複合材料の微細構造は、ナノキュート走査型プローブ顕微鏡 (SPM ; 日立ハイテクサイエンス (株) 製) を用いて、SFM モードで大気中観察した。間欠接触モードでは、Si カンチレバー (OMCL-AC160TS-C3、オリンパス社製、バネ定数 26 N/m、共振周波数約 300kHz) を用いた。

### 4.3. 結果と考察

#### 4.3.1 P3HT ナノファイバーと PB,PEG それぞれの親和性評価

P3HT ナノファイバーと PB または PEG との親和性を明らかにするために、P3HT/PB ( $=0.1w/w$ ) と P3HT/PEG ( $=0.1w/w$ ) の複合体を調製し、走査型力顕微鏡 (SFM) による表面観察を行った。P3HT ナノファイバーは PB マトリックス中にほぼ均一に分散していたため、図 4-1(a)の位相像から、P3HT は PB に対して良好な親和性を有していることがわかった。一方、図 4-1(b)位相像から、P3HT ナノファイバーは PEG マトリックス中で凝集しており、P3HT は PEG との親和性が低いことがわかった。このことから、PB/PEG ブレンドのマクロ相分離において、P3HT ナノファイバーが PB 相に選択的に局在していることが予想された。

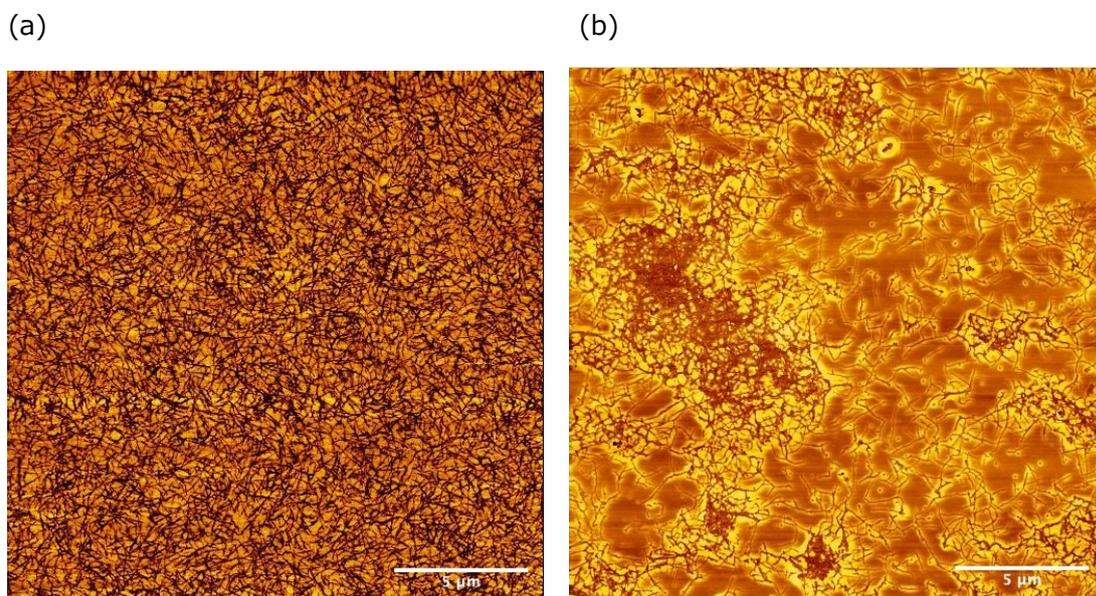


図 4-1. a) PB および b) PEG 単独のマトリックスに複合化された P3HT ナノファイバーの SFM 位相像 ( $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ )。

#### 4.3.2 PB/PEG ブレンドにおける P3HT ナノファイバーの選択的局在化

PB/PEG 混合マトリックス中の P3HT ナノファイバーの分布を確認するために、PB/PEG のブレンド比を変えて複合材料の薄膜の SFM 観察を行った。すべての画像を通して、図 4-2 に示すように、マクロ相分離に由来する海島構造が観察された。すべての画像において、明るい位相が PB 成分に対応している。 $\phi_{PB}$  の値が低い場合、PB 成分は PEG 成分の海相の中で島相を形成していたのに対し、 $\phi_{PB}$  の値が高い場合、PB 成分は連続した海相を形成していた。また、PB 成分の島相と海相とのクロスオーバー点は、ほぼ  $\phi_{PB}=0.569$  であり、この条件では PB 相の連続構造が観察された。さらに、P3HT ナノファイバーは、海島構造の PB 成分の大部分に配置されていることがわかった。P3HT ナノファイバーは、 $\phi_{PB} < 0.569$  ではほとんどが島相に局在して

いたのに対し、 $\phi_{PB} > 0.569$  ではほとんどが連続海相に局在しており、P3HT ナノファイバーが選択的に PB 相に分割されていることが示唆された。特に、P3HT ナノファイバーが選択的に埋め込まれた PB/PEG ブレンドの PB 相のパーコレーション挙動は、 $\phi_{PB}$  の増加に伴って観察された。これらの画像から、P3HT ナノファイバーが PB 相に選択的に局在していることが確認された。

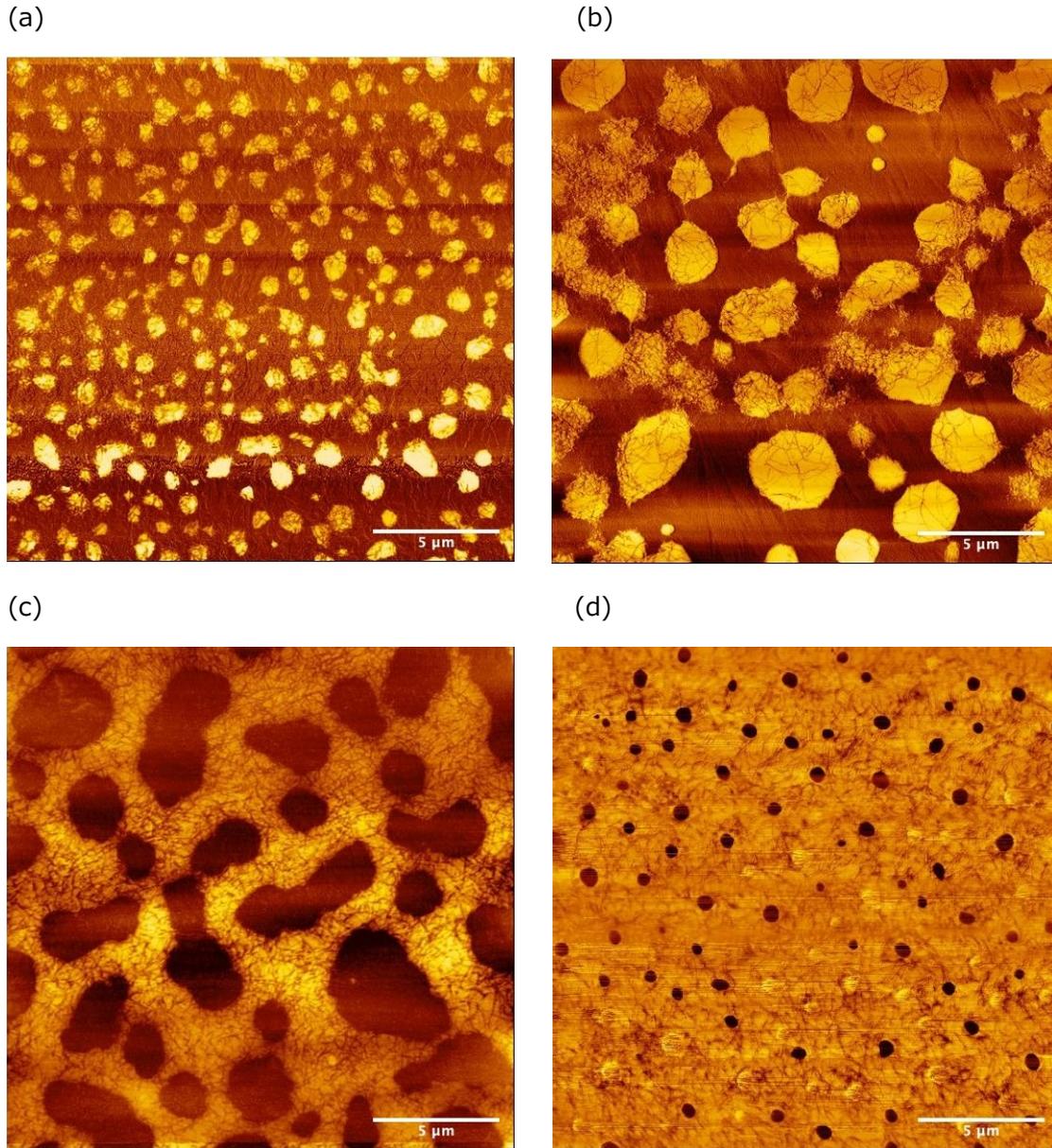


図 4-2 P3HT ナノファイバーを用いた PB/PEG ブレンドフィルムの P3HT ナノファイバーを用いた PB/PEG ブレンドフィルムの SFM 位相像  $\phi_{PB}$  値は (a)0.217(1a)、(b)0.403(1b)、(c)0.569(1c)、(d)0.721(1e)、(20 $\mu\text{m}$ ×20 $\mu\text{m}$ )。

#### 4.3.3 P3HT ナノファイバーを担持した PB/PEG ブレンドの電気伝導率

P3HT ナノファイバーを担持した PB/PEG ブレンドの導電率を調べた。一定の P3HT 比 (1a-1f) で  $\phi_{PB}$  を

増加させると、P3HT ナノファイバーが選択的に埋め込まれた PB 相を導電性相とみなすことができるため、PB/PEG ブレンド中の PB 相のパーコレーションが導電率 $\sigma$ の電氣的パーコレーションとして観察された。図 4-3 に P3HT を担持した PB/PEG ブレンドの $\sigma$ の $\phi_{PB}$  依存性を示す。PB/PEG ブレンドは、 $\phi_{PB}$  が低い領域では $\sigma$ 値がほぼ一定であったが、 $\phi_{BR}=0.57$  の交点以上の領域では、 $\phi_{PB}$  とともに $\sigma$ が急激に増加した。 $\phi_{PB} < 0.57$  では、マイナー成分としての PB 相は孤立した島相を形成し、導電性の PB 島を繋ぐように存在する、P3HT が埋め込まれた PEG 成分の海相に依存していることが示唆された。PB 相は 0.57 以上の $\phi_{PB}$  では連続した構造を有していることから、PB/PEG ブレンド中の PB 相のパーコレーションにより $\sigma$ が増加することがわかった。ここで、 $\phi_{PB}=0.57$  はパーコレーション閾値 $\phi_c^I$  とみなすことができる。パーコレーションモデルでは、 $\sigma$ は $\sigma \sim (\phi_{PB} - \phi_c^I)^{t^I}$ の関係に従うので、図 4-3 の直線傾きから臨界指数 $t^I$ は 1.3 と推定できる。パーコレーションモデルでは、二次元パーコレーションは理論的に臨界指数 1.3<sup>[32]</sup>をもつことが知られており、この複合膜は PB 相の二次元パーコレーションを示すことが明らかである。ここで、図 4-2(b)の PB 成分の島の平均直径は 4.4 $\mu\text{m}$  と推定され、これは臨界点付近の海島構造の特徴的な長さに相当する。この特徴的な長さは、約 60~100nm の膜厚よりもはるかに大きく、膜厚方向の自由度が抑制されていることから、パーコレーションは $t^I$ が 1.3 の二次元系として振る舞っていることが明らかになった。さらに、パーコレーション閾値 $\phi_c^I$ が 0.57 であることも、理論的には 2 次元パーコレーションの $\phi_c$ が 0.45、3 次元パーコレーションの $\phi_c$ が 0.16 と推定されていることから、2 次元パーコレーションであることを示している<sup>[33]</sup>。

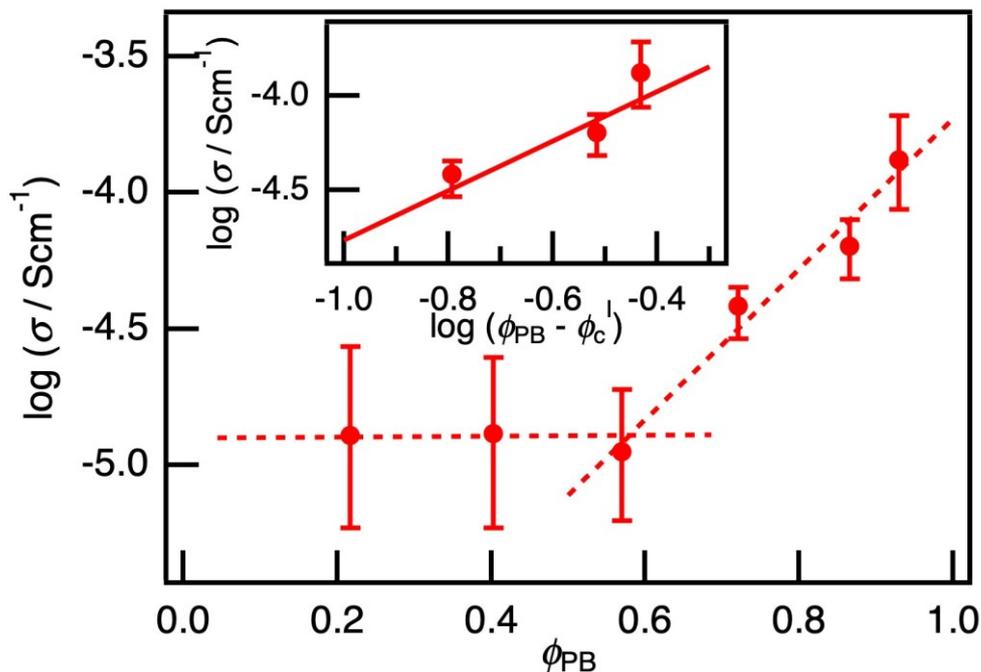


図 4-3 PB 成分の体積分率 $\phi$ と導電率の関係(挿入部分は  $\log \sigma$  v.s.  $\log (\phi_{PB} - \phi_c^I)$ )

一方、一定の PB/PEG 比 (2a-2e) でマトリックス中の P3HT 比を増加させると、 $\sigma$ が急激に増加した。図 4-4 は、P3HT を担持した PB/PEG ブレンドの導電率 $\sigma$ の $\phi_{\text{P3HT}}$  依存性を示しており、 $\sigma$ は $\phi_{\text{P3HT}} < 0.02$  の領域では  $10^{-8}$  S/cm 以下であった。したがって、パーコレーション閾値 $\phi_c^{\text{II}}$  は $\phi_c^{\text{I}}$  よりもかなり小さい 0.02 と推定された。一般的に、CNT のような小径で高アスペクト比の異方性フィラーは、ブレンドマトリックスを用いた CPC において、0.08 から 3 wt%の低いパーコレーション閾値を示すことが報告されている<sup>[8-18]</sup>。さらに、ポリメタクリル酸 (PMMA) 中の P3HT ナノファイバーの複合膜に関する我々の先行研究では、P3HT/PMMA の比率が約 5 wt.%の場合に有意な導電率が測定された<sup>[34]</sup>。本研究の結果、直径が約 15nm<sup>[35]</sup>でアスペクト比が 100 以上の P3HT ナノファイバーでは、 $\phi_c^{\text{II}}=0.02$  となり、先行研究の結果と一致した。導電率 $\sigma$ は $\sigma \sim (\phi_{\text{P3HT}} - \phi_c^{\text{II}})^{t^{\text{II}}}$ の関係に従うと仮定され、臨界指数  $t^{\text{II}}$  は図 4-4 のグラフの傾きから 1.7 と推定される。高 P3HT 導入率の際のエラーバーの大きさは図 4-4 の縦軸が図 4-3 とは異なり、対数軸ではなく線形軸であるためである。この値は、理論的には 2 次元パーコレーションの臨界指数 1.3 と 3 次元パーコレーションの臨界指数 2.0 の間の値である<sup>[32]</sup>。P3HT ナノファイバーの長さはほぼ数 $\mu\text{m}$ <sup>[35]</sup>であり、この長さは、PB 成分を構成する連続チャンネルの幅約 2 $\mu\text{m}$  に匹敵するが、膜厚よりも桁違いに大きかった。このように、 $t^{\text{I}}$  よりも大きく、二次元パーコレーションと三次元パーコレーションの中間値である 1.7 の  $t^{\text{II}}$  は好ましい値といえる。CB や CNT をフィラーとして用いた CPC の先行研究では、 $t$  は 1.3 から 6.4 の範囲であることが報告されている<sup>[6,11,12,36]</sup>。ただし、 $t$  は 2.0 を大きく超える値が多く報告されているが、これはパーコレーション理論で推定される理想的な値とはかけ離れた値であり、CB や CNT の凝集の影響によるものである。これとは対照的に、本研究で発表された我々の系は、P3HT ナノファイバーが明らかに凝集することなく PB 相中に十分に分散しており、その結果、理想的な範囲内の臨界指数が得られたことを示している。

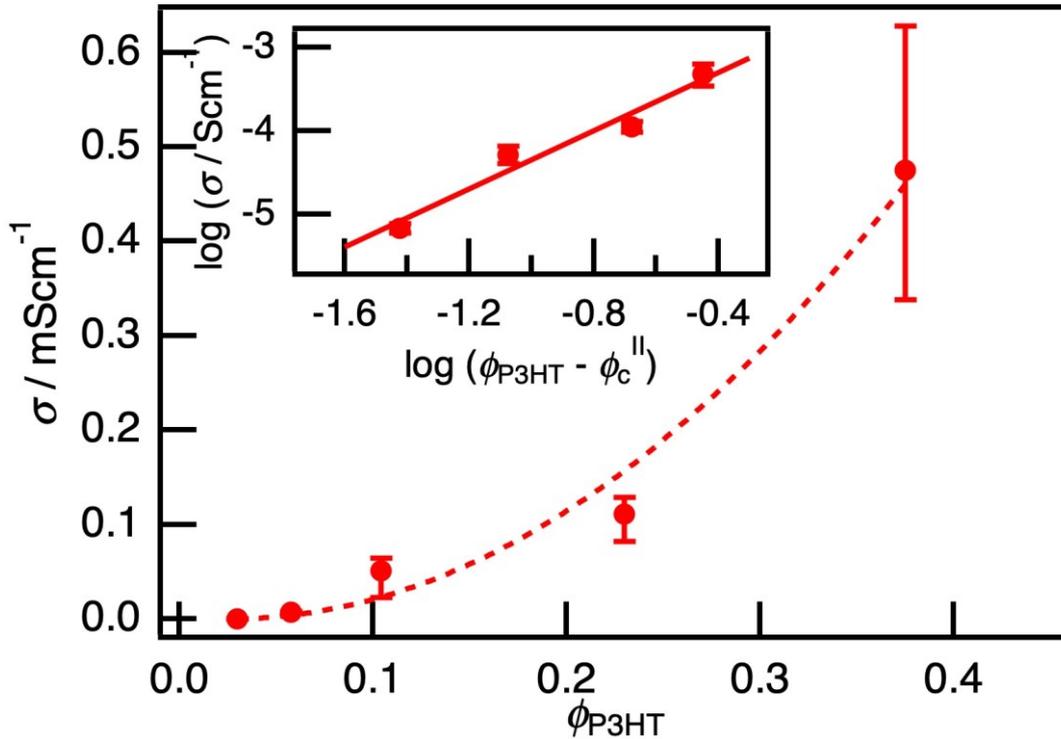


図 4-4 P3HT ナノファイバー体積分率と導電率の関係(挿入部分は  $\log \sigma$  v.s.  $\log(\phi_{PB} - \phi_c^I)$ )

本系で観測された 2 種類のパーコレーションのダブルパーコレーション、パーコレーション閾値、臨界指数を図 4-5 に示す。PB/PEG ブレンドに P3HT ナノファイバーを担持した PB 相のパーコレーションは、より大きなスケールで観察され、このパーコレーションの  $\phi_c^I$  は 0.57、 $t^I$  は 1.3 と推定され、それぞれ二次元パーコレーションに相当することがわかった。一方、PB 相の P3HT ナノファイバーネットワークのパーコレーションは、より小さなスケールで観察され、このパーコレーションの  $\phi_c^I$  は 0.02、 $t^I$  は 1.7 と推定され、2 次元と 3 次元の中間的なパーコレーションと考えられた。本系の臨界現象を特徴づける値は、CB や CNT のような無機フィラーとは異なり、理論的な推定値の範囲内であった。このような理想的な挙動を示すのは、本章で選択した系がフィラーを含む全ての高分子材料を選択相によく分散させた組成であるという特性に起因するものであると言える。

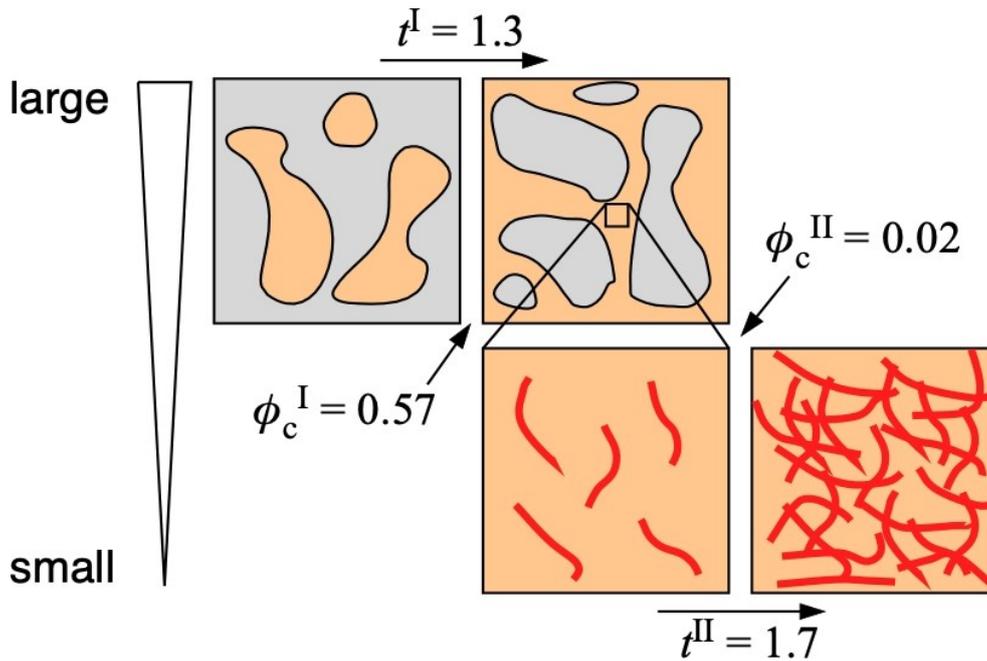


図 4-5 P3HT ナノファイバーと PB/PEG ブレンドコンポジットの階層的パーコレーション（ダブルパーコレーション）の模式図。

#### 4.3.4 P3HT ナノファイバーと PB/PEG ブレンドコンポジットフィルムの電界効果移動度

臨界閾値付近でのキャリア輸送を調べるために、P3HT ナノファイバーを担持した PB/PEG ブレンドフィルムの FET 測定を行った。図 4-6 は、マトリックスに対する P3HT の比率が固定（約 10 wt%）にした際に、臨界閾値  $\phi_c^I$  を下回る  $\phi_{PB} = 0.403$  (1b) と、臨界閾値  $\phi_c^I$  を上回る  $\phi_{PB} = 0.721$  (1d) とした異なるサンプルの転送特性を示しています。いずれの場合も、負のゲート電圧  $V_G$  に対する  $I_{DS}$  の増幅が顕著であるが、オンオフ比が 30(1b)と 13(1d)と非常に小さいという典型的な p 型特性が観察された。ここで、電界効果移動度 ( $\mu$ ) は、以下の関係を用いて決定した。

$$\mu = \frac{2L}{WC_{OX}} \left( \frac{\partial \sqrt{I_{DS}}}{\partial V_G} \right)^2 \quad (4-1)$$

ここで、L は電極間隔、W は電極幅、Cox は SiO<sub>2</sub>（厚さ 255nm）の絶縁層の静電容量である(表 4-2)。輸送特性から  $1.85 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (1b)、 $2.86 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (1d) と推定され、 $\phi_c^I$  では桁違いに増加した。 $\phi_{PB} < \phi_c^I$  の領域では、導電性 PB 成分が分離した島相を形成し、PB 島と接続した PEG 海相に P3HT がわずかに埋め込まれていた。海相でのキャリア輸送は、伝導の律速段階に起因し、キャリア移動度を低下させる。一方、 $\phi_{PB} > \phi_c^I$  の領域では、 $\mu$  は、以前に報告された PMMA シングルマトリックスに複合

化された P3HT ナノファイバーのそれと同程度であった<sup>[29][30][34][37]</sup>。したがって、キャリア伝導は PEG 島相の影響をほとんど受けていない。電界効果移動度を推定するためのパラメータを表 4-2 に示し、導電率測定用電極と電界効果移動度推定用電極を備えた基板の光学顕微鏡像を図 4-7 に示す。

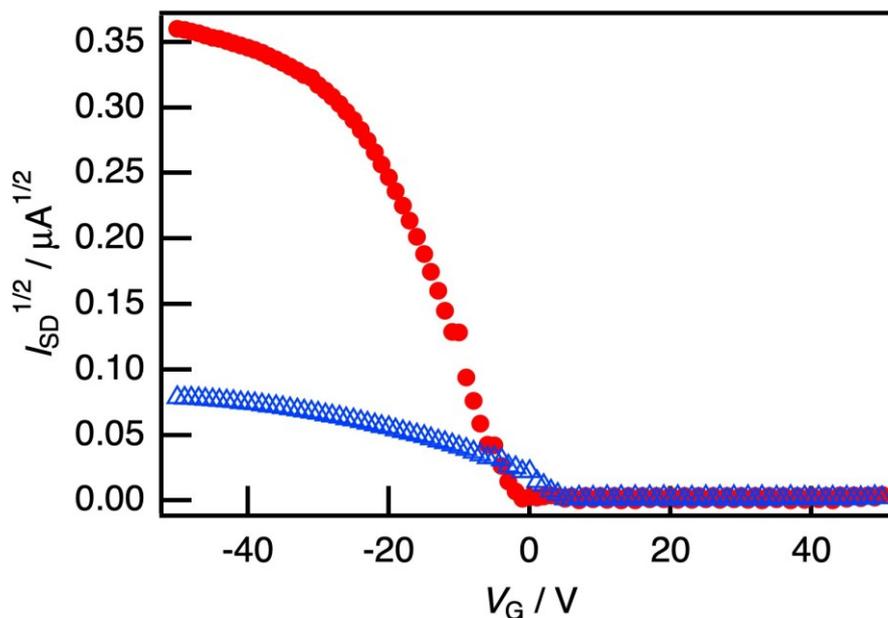


図 4-6 P3HT ナノファイバーを PB/PEG ブレンドで複合化した膜の移動特性(臨界閾値 $\phi_c^I$ 以下(1b;青三角), 臨界閾値 $\phi_c^I$ 以上(1d;赤円))

表 4-2 電界効果移動度を推定するためのパラメータ  
( $L$ :電極間隔,  $W$ :電極幅,  $C_{ox}$ :絶縁層( $\text{SiO}_2$  255nm)の静電容量)

$L / \mu\text{m}$	$W / \mu\text{m}$	$C_{ox} / \text{nFcm}^{-2}$
40	600	13.8

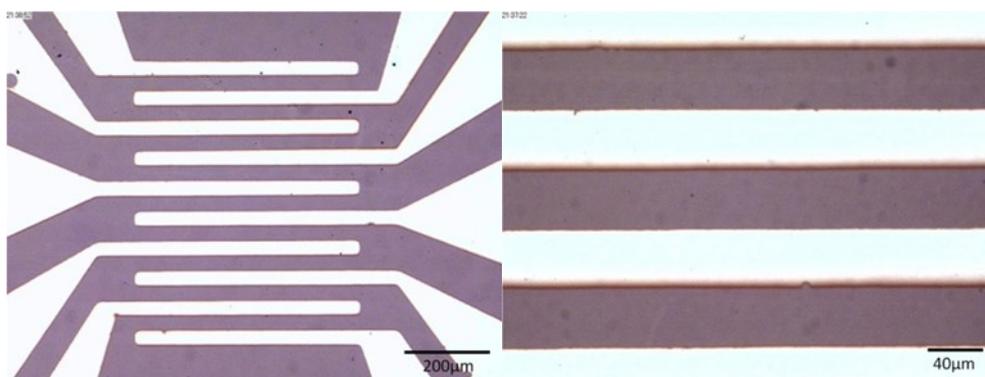


図 4-7 導電率測定および電界効果移動度推定のための電極基板の光学顕微鏡像

P3HTとマトリックスの比率が固定（約 10wt%）（1d）で、P3HT ナノファイバーを担持した $\phi_{PB} = 0.721$  ( $> \phi_c^1$ ) の PB/PEG ブレンドフィルムの電界効果移動度を 60K から 300K まで測定し、その結果を図 4-8 に示した。温度の上昇とともに $\mu$ は熱活性化挙動として増加した。 $\log \mu$ と  $T^{-1/4}$  の関係はほぼ直線的であり、キャリア輸送は 3 次元バリアブルレンジホッピング（VRH）型であることが示唆された。ナノファイバーのサイズ(nm レベル)に対し、キャリアである電子のサイズは著しく小さい(fm, am)レベルであることから、キャリアにとっては 3 次元の電気伝導であると考えることができる。この VRH の関係は、以前に報告された様々なタイプの導電性ポリマーの結果と一致しており<sup>[38]</sup>、キャリア伝導に対するマトリックスの影響は観察できなかった。キャリア輸送はナノファイバーネットワーク内でのキャリアのパーコレーションとみなすことができるため、P3HT ナノファイバーを担持した PB/PEG ブレンドでは、スケールの異なる 3 種類のパーコレーションが見られ、観察スケールが大きくなるにつれてパーコレーション次元は 3 から 2 に減少した。

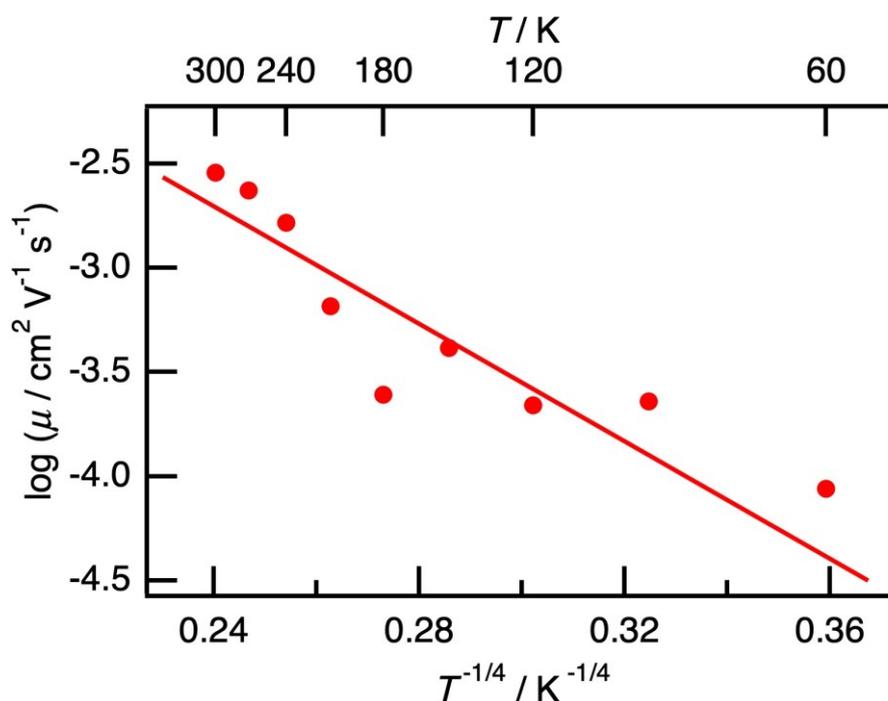


図 4-8 PB/PEG ブレンドに $\phi_{PB}=0.721 (> \phi_c^I)$  で複合化した P3HT ナノファイバーの $\mu$ の温度依存性 (1d)

#### 4.4 結論

ポリブタジエン(PB)/ポリエチレングリコール(PEG)ブレンドにポリ-3-ヘキシルチオフェン(P3HT)ナノファイバーを担持した場合のダブルパーコレーションの臨界現象を調べた。P3HT ナノファイバーは PB/PEG ブレンドの PB 相に選択的に配置されており、PB 相は導電相とみなすことができた。このシステムでは、ダブルパーコレーション現象が観察された。PB/PEG ブレンドの PB 相のパーコレーション閾値は $\phi_c^I=0.57$  であり、臨界指数  $t^I$  は 1.3 と推定された。これらの臨界値は二次元パーコレーションを示した。また、膜厚が 60~100nm 程度と、PB 島の特徴的な長さよりもかなり小さいことから、パーコレーションが二次元系であることが示唆された。一方、PB 相における P3HT ナノファイバーのパーコレーション閾値は $\phi_c^{II}=0.02$  であり、臨界指数  $t^{II}$  は 1.7 と推定された。P3HT ナノファイバーの長さは、PB 成分を構成する連続流路の幅に匹敵するため、膜厚よりも一桁大きい。これは、 $t^{II}1.7$  が二次元と三次元のパーコレーションの中間値であることと一致している。このことから、P3HT ナノファイバーを担持したポリマーブレンドにおけるダブルパーコレーションの臨界現象は、パーコレーション理論によって明確に説明できることがわかった。また、FET 測定により推定された電界効果移動度の温度依存性についても、3 次元 VRH モデルにより説明することができた。キャリア輸送はナノファイバーネットワーク内のキャリアのパーコレーションと考えられるため、P3HT ナノファイバーを担持した PB/PEG ブレンドでは、スケールの異なるマルチパーコレーションが見られることがわかった。

これらのことから、マクロ相分離を有する PB/PEG をマトリックスに用いたナノファイバーコンポジットフィルムによって作製したデバイスに対して、以下 2 点の知見を得た。

①3 章で評価したマイクロ相分離と異なり、ファイバーよりも大きなスケールで相分離するブレンドマトリックスにコンポジットを行うことで、親和性の高い PB 相に P3HT ナノファイバーは局在化し、PB 相と P3HT ナノファイバーのダブルパーコレーションを確認することができた。P3HT ナノファイバーを用いたダブルパーコレーションは従来確認されておらず、少量の添加量で均一に分散した導電性ナノファイバーネットワークを簡易に作製できることが分かった。

②高分子ナノファイバーが均一に分散した系を評価したため、ダブルパーコレーションの臨界現象を、パーコレーション理論に従って明確に説明することができ、ナノファイバー内部の $n$ 電子軌道 $\Rightarrow$ ナノファイバーネットワーク $\Rightarrow$  PB 相と、パーコレーション次元を落としながらの多階層パーコレーション挙動を示すことが明らかとなった。従来厳密に理解されていなかったダブルパーコレーションの臨界現象を明らかにすることができた。また、このようにパーコレーション状態をマルチスケールで制御することによって、配向状態や面内・面外の異方性制御などを行うことで、例えばセンサー等の用途におけるデバイス特性の異方性を自由に制御することが可能となる可能性が確認できた。

#### 4.5 参考文献

- [1] Sumita, M.; Sakata, K.; Asai, S.; Miyasaka, K.; Nakagawa, H. Dispersion of fillers and the electrical-conductivity of polymer blends filled with carbon-black, *Polym. Bull.* **1991**, *25*, 265-271. <https://dx.doi.org/10.1007/BF00310802>.
- [2] Sumita, M.; Sakata, K.; Hayakawa, Y.; Asai, S.; Miyasaka, K.; Tanemura, M. Double percolation effect on the electrical-conductivity of conductive particles filled polymer blends. *Colloid Polym. Sci.* **1992**, *270*, 134-139, doi: 10.1007/BF00652179.
- [3] Gubbels, F.; Blacher, S.; Vanlathem, E.; Jerome, R.; Deltour, R.; Brouers, F.; Teyssie, P. Design of electrical conductive composites - Key role of the morphology on the electrical-properties of carbon-black filled polymer blends. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1559-1566, doi: 10.1021/ma00109a030.
- [4] Gubbels, F.; Jerome, R.; Vanlathem, E.; Deltour, R.; Blacher, BDouers, F. Kinetic and thermodynamic control of the selective localization of carbon black at the interface of immiscible polymer blends, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1227-1235, doi: 10.1021/cm970594d.
- [5] W. Thongruang, W.; Balik, C.M.; Spontak, R.J. Volume-exclusion effects in polyethylene blends filled with carbon black, graphite, or carbon fiber. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2002**, *40*, 1013-1025, doi: 10.1002/polb.10157.
- [6] Dai, K.; Xu, X.B.; Li, Z.M. Electrically conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate) (PET)/polyethylene (PE) composite with a selective CB distribution. *Polymer* **2007**, *48*, 849-859, doi: 10.1016/j.polymer.2006.12.026.
- [7] Yui, H.; Wu, G.Z.; Sano, H.; Sumita, M.; Kino, K. Morphology and electrical conductivity of injection-molded polypropylene/carbon black composites with addition of high-density polyethylene. *Polymer* **2006**, *47*, 3599-3608, doi:10.1016/j.polymer.2006.03.06.
- [8] Wu, D.F.; Zhang, Y.S.; Zhang, M.; Yu, W. Selective localization of multiwalled carbon nanotubes in poly(epsilon-caprolactone)/polylactide blend. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 417-424, doi:10.1021/bm801183f.
- [9] Xu, Z.H.; Zhang, Y.Q.; Wang, Z.G.; Sun, N.; Li, H. Enhancement of electrical conductivity by changing phase morphology for composites consisting of polylactide and poly(epsilon-caprolactone) filled with acid-oxidized multiwalled carbon nanotubes. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2011**, *3*, 4858-4864, doi:10.1021/am201355j.

- [10] Tan, Y.Q.; Song, Y.H.; Cao, Q.; Zheng, Q.A. Characterization of carbon black-filled immiscible polypropylene/polystyrene blends. *Polym. Int.* **2011**, *60*, 823-832, doi:10.1002/pi.3026.
- [11] Shi, Y.Y.; Yang, J.H.; Huang, T.; Zhang, N.; Chen, C.; Wang, Y. Selective localization of carbon nanotubes at the interface of poly(L-lactide)/ethylene-co-vinyl acetate resulting in lowered electrical resistivity. *Compos. Part B-Eng.* **2013**, *55*, 463-469, doi:10.1016/j.compositesb.2013.07.012.
- [12] Patra, R.; Suin, S.; Mandal, D.; Khatua, B.B. Sequential Mixing as Effective Method in the Reduction of Percolation Threshold of Multiwall Carbon Nanotube in Poly( methyl methacrylate)/ High- Density Poly( ethylene)/ MWCNT Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*(10), 40235, doi:10.1002/app.40235.
- [13] Patra, R.; Suin, S.; Mandal, D.; Khatua, B.B. Reduction of percolation threshold of multiwall carbon nanotube (MWCNT) in polystyrene (PS)/low-density polyethylene (LDPE)/MWCNT nanocomposites: An eco-friendly approach. *Polym. Compos.* **2015**, *36*, 1574-1583, doi:10.1002/pc.23065.
- [14] Qi, X.D.; Dong, P.; Liu, Z.W.; Liu, T.Y.; Fu, Q. Selective localization of multi-walled carbon nanotubes in bi-component biodegradable polyester blend for rapid electroactive shape memory performance, *Compos. Sci. Technol.* **2016**, *125*, 38-46, doi:10.1016/j.compscitech.2016.01.023.
- [15] Roman, C.; Garcia-Morales, M.; Gupta, J.; McNally, T. On the phase affinity of multi-walled carbon nanotubes in PMMA:LDPE immiscible polymer blends. *Polymer* **2017**, *118*, 1-11, doi:10.1016/j.polymer.2017.04.050.
- [16] Yang, Y.; Li, L.Y.; Yin, B.; Yang, M.B. An effective strategy to achieve ultralow electrical percolation threshold with CNTs anchoring at the interface of PVDF/PS bi-continuous structures to form an interfacial conductive layer. *Macromol. Mater. Eng.* **2020**, *305*, 1900835, doi:10.1002/mame.201900835.
- [17] Roman, C.; Garcia-Morales, M.; Olariu, M.A.; McNally, T. Effect of selective distribution of MWCNTs on the solid-state rheological and dielectric properties of blends of PMMA and LDPE. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 8526-8540, doi:10.1007/s10853-020-04622-6.
- [18] Sethy, S.; Samantara, L.; Satapathy, B.K. Phase-selective micro-structural effects on rheological-networks, segmental relaxation, and electrical conductivity behavior of melt-mixed polyamide-12/polypropylene-multi walled carbon nanotubes ternary nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.* **2020**, *60*(6), 1301-1315. doi:10.1002/pen.25381.
- [19] Li, Y.; Shimizu, H. Conductive PVDF/PA6/CNTs nanocomposites fabricated by dual formation of cocontinuous and nanodispersion structures, *Macromolecules* **2008**, *41*,

5339-5344, doi:10.1021/ma8006834.

[20] Zou, H.; Wang, K.; Zhang, Q.; Fu, Q. A change of phase morphology in poly(p-phenylene sulfide)/polyamide 66 blends induced by adding multi-walled carbon nanotubes, *Polymer*, **2006**, *47*, 7821-7826, doi:10.1016/j.polymer.2006.09.008.

[21] Baudouin, A.C.; Devaux, J.; Bailly, C. Localization of carbon nanotubes at the interface in blends of polyamide and ethylene-acrylate copolymer. *Polymer* **2010**, *51*, 1341-1354, doi:10.1016/j.polymer.2010.01.050.

[22] Baudouin, A.C.; Auhl, D.; Tao, F.F.; Devaux, J.; Bailly, C. Polymer blend emulsion stabilization using carbon nanotubes interfacial confinement. *Polymer* **2011**, *52*, 149-156, doi:10.1016/j.polymer.2010.11.004.

[23] 湯浅毅; 富永哲雄; 曾根卓男 小角 X 線散乱を用いた配合物中での充てん剤凝集構造の解析 *日本ゴム協会誌* **2013**, *86*(8), 249-255, doi:10.2324/gomu.86.249.

[24] 加藤淳; 池田裕子 架橋ゴム中のカーボンブラックネットワークの可視化と電気特性との相関 *日本ゴム協会誌* **2014**, *87*(6), 252-258, doi: 10.2324/gomu.87.252.

[25] Du, F.; Scogna, R.C.; Zhou, W.; Brand, S.; Fischer, J.E.; Winey, K.I. Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity. *Macromolecules* **2004**, *37*(24), 9048-9055, doi:10.1021/ma049164g

[26] Hess, W.M.; Ban, L.L.; McDonald, G.C. Carbon Black Morphology: I. Particle Microstructure. II. Automated EM Analysis of Aggregate Size and Shape. *Rubber Chemistry and Technology* **1969**, *42*(4), 1209-1234, doi:10.5254/1.3539291.

[27] 八木聖一 カーボンブラック *日本ゴム協会誌* **2009**, *82*(2), 56-60, doi:10.2324/gomu.82.56.

[28] 久英之 導電性カーボンブラックの現状 *日本印刷学会誌* **2007**, *44*(3), 133-143, doi:10.11413/nig.44.133.

[29] Qiu, L.; Lim, J.A.; Wang, X.; Lee, W.H.; Hwang, M.; Cho, K. Versatile use of vertical-phase-separation-induced bilayer structures in organic thin-film transistors. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1141-1145, doi:10.1002/adma.200702505.

[30] Qiu, L.; Lee, W.H.; Wang, X.; Kim, J.S.; Lim, J.A.; Kwak, D.; Lee, S.; Cho, K. Organic thin-film transistors based on polythiophene nanowires embedded in insulating polymer. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1349-1353, doi:10.1002/adma.200802880.

[31] Yoshida, K.-I.; Kawasaki, M.; Toda, Y.; Yamashita, S.; Shimomura, T. Microscopic conduction pathways of poly(3-hexylthiophene) nanofibers embedded in polymer film. *Polym. J.* **2012**, *44*, 371-374, doi:10.1038/pj.2012.1.

[32] Stauffer, D.; Aharony, A. Introduction to percolation theory, Taylor and Francis, London, 1992.

[33] Scher, H.; Zallen, R. Critical Density in Percolation Processes, *J. Chem. Phys.* **1970**,

53, 3759-3761, doi:10.1063/1.1674565.

[34] Kim, F.S.; Jenekhe, S.A. Charge transport in poly(3-butylthiophene) nanowires and their nanocomposites with an insulating polymer, *Macromolecules* **2012**, *45*, 514-7519, doi: 10.1021/ma301016c.

[35] Shimomura, T.; Takahashi, T.; Ichimura, Y.; Nakagawa, S.; Noguchi, K.; Heike, S.; Hashizume, T. Relationship between structural coherence and intrinsic carrier transport in an isolated poly (3-hexylthiophene) nanofiber. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 115314, doi:10.1103/physrevb.83.115314.

[36] Bauhofer, W.; Kovacs, J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 1486-1498, doi:10.1016/j.compscitech.2008.06.018.

[37] Lim, J.A.; Kim, J.-H.; Qiu, L.; Lee, W.H.; Lee, H.S.; Kwak, D.; Cho, K. Inkjet-printed single-droplet organic transistors based on semiconductor nanowires embedded in insulating polymers. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3292-3297, <https://dx.doi.org/10.1002/adfm.201000528>.

[38] Menon, R.; Yoon, C.O.; Moses, D.; Heeger, A.J. Metal-insulator transition in doped conducting polymer, in: T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds 2nd Ed. (Eds.), *Handbook of Conducting Polymer*, Marcel Decker, New York, 1998, 27-121.

## 5. 光硬化性ウレタンエラストマーと 3D プリントを用いた形状と物性の制御

### 5.1. はじめに

#### 5.1.1 背景

3 章では、マイクロ相分離構造を有する SBS を P3HT ナノファイバーのマトリックスに用いることで、デバイスとして十分なフレキシブル性、特に伸びに対する十分な耐性を得るには至らなかったが、曲げに関しては 2 章で議論した PMMA マトリックスに比べると大きく改善しており、フレキシブルデバイスを簡易な手法で製造できる可能性が確認できた。5 章では、マトリックスの局所的な伸びを抑制するため、3D プリントによってエラストマーに 3 次元造形パターンを与えることで力学的な特性を制御することに着目した。

従来、3D プリントは、2D 図面や金型製作なしに直接 3D 形状の設計製造を行うことで、高速で形状試作を実現する手法として知られており<sup>[1][2]</sup>、各種電子部品を配置する筐体を高速で試作することで、電子デバイスを高速試作開発する手法として活用されてきている<sup>[3-6]</sup>。近年では、筐体だけでなく、電子デバイス自身の 3D 形状基板や立体配線などに 3D 設計・製造を用いる報告が挙げられている<sup>[7-9]</sup>。

というのも、3D プリントで用いてきた材料系は光硬化性樹脂(エポキシ/アクリル等)、粉末焼結(ナイロン:PA12、SUS 粉、Al 粉等)、積層溶融(ポリ乳酸:PLA、ABS)などであり<sup>[10,11]</sup>、金属や汎用プラスチックを中心に利用が進められてきたが、近年では、ゲル<sup>[12-14]</sup>、脂質<sup>[15]</sup>、細胞<sup>[16,17]</sup>といったソフトマテリアルの出力だけでなく、CNT/CNF を用いた導電性コンポジット<sup>[18-22]</sup>のような機能材料の利用が可能となっているためである。

また、3D プリントを用いたデジタル設計・製造は、設計・製造の分散化が可能<sup>[23]</sup>であり、ファブラボ<sup>[24]</sup>などを活用した設計の個別化が可能<sup>[25]</sup>であることから、利用の目的も、単純な「試作」から、デジタル製造、特に「個別化製造」用途へとビジネスモデルが広がってきている<sup>[26]</sup>。特に、医療分野は 3D プリントを用いることで、個人ニーズに合わせた治具・装具製造が可能になるなど、個別化製造のニーズを強く抱えており<sup>[27,28]</sup>、成形外科分野などで伝統的な石膏型を用いたプロセスに対して、3D デジタル設計・製造が注目を集めている<sup>[28,29]</sup>。

医療用途などの個別化製造に向けた 3D 設計製造の普及には、形状だけでなく特性の自由度も求められていると考えられるが、現状の医療用装具デバイスは、一件一様の手作りであり、一般化された要件規格や仕様がなく、個別化製造が要求とされている。一方、3D プリントで造形するためのデータは、3D-CAD で一から設計するか、三次元測定データを元に 3D-CAD で修正する必要があるが、実測にデータを 3D プリント向けに前処理修正するには大きな労力と手間が必要であることが課題である<sup>[30]</sup>。というのも、例えば実際の医療用の矯正用インソールは、硬さなどの特性の異なる材料の配置組み合わせ<sup>[31]</sup>によって、歩行矯正<sup>[32]</sup>や除痛<sup>[33]</sup>を含めた装着感の制御を行う個人向けカスタマイズが必要であるため、これらを満たすように、特性と構造の 3D デザインをすることは容易ではない。特に、直接肌に身に着ける装具デバイスの 3D 設計製造については、専用ツールがないので 3DCAD を用いた煩雑な設計手法が報告されている<sup>[34-37]</sup>が、3D プリントは「形」の自由度が高く、個別化・軽量化・デザイン性などに利点をもつが、装置の多くは単一材料での成型加工を前提としている。また、1 種類の 3D プリントで使用できる材料の幅は限定されてお

り、個人による多様なニーズに合わせた物理特性の表現自由性が小さい点がデジタル設計・製造を適用する上での問題であると言われている<sup>[10,38]</sup>。

一方で、金属粉末のレーザー焼結による 3D プリント<sup>[38,39]</sup>技術を応用し、 $\mu\text{m}$  サイズの柱で微細な周期格子構造(マイクロラティス)を造形することで、構造由来のエネルギー吸収などの特異な非線形特性を発現する Architected Material の研究が知られている<sup>[40,41]</sup>。近年では、これをポリマー系の材料に適用することで非線形物性を発現する試みが行われており<sup>[43,44]</sup>、連続液界面生産(CLIP)技術<sup>[45]</sup>によって光硬化性エラストマーを用いて微細構造を造形し、柔軟なラティス構造に関する 3D 設計パラメータと変形挙動・力学特性の関係についての報告がされている<sup>[46-48]</sup>。しかし、このような構造によるパラメトリカルな物性制御技術を実際のデバイスのマクロ形状に対する設計インターフェイスレベルまで落とし込むことは、CAD の設計が煩雑であることからされていない。

### 5.1.2 本章の狙い

本章においては、3D プリンタによってエラストマーに 3 次元造形パターンを与えることで力学的な特性を制御することに着目した。3D プリンタによる多様な物理特性の制御手法として Architected Material を用い、構造パラメータと力学物性に関する検討と、実測される荷重変位曲線と人が実際に踏んだ際の触感の関係についての評価を行った。その中でも、感性特性要件と物性要件に着目し、まずは医療用途に限定せず、使用者の感性情報をベースに、多様な物理特性とデバイス形状を同時に設計するための手法確立に向けた評価・検討を行った。結果を基に、実際に Architected Material で「硬さ」をコントロールしたインソール形状を造形するソフトウェアを開発した結果を述べる。

## 5.2 評価サンプル造形

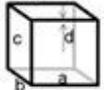
### 5.2.1 光造形ウレタンエラストマーによるラティスクューブの作製

Architected Material として、 $5 \times 5 \times 5$  の周期構造を有するキューブ構造を OpenSCAD にてデザインした。単位格子構造には、表 5-1 に示す立方格子系の構造パターン(単純立方格子、体心立方格子、面心立方格子の構造を基に柱を配置)を用いた。デザインしたキューブ構造(図 5-1)について、STL(Stereolithography)構造をもとに光硬化性ウレタンエラストマー EPU40(carbon 社)を用いて、carbon 社製 CLIP 造形機 M2 にて造形を行った。

### 5.2.2 熱可塑性エラストマーによるキューブ構造の作製

熱可塑性エラストマー材料を用いて製造されたフィラメント FABRIAL-R(JSR (株) 製)を用い、3D プリンタの汎用的な方式である FDM(熱溶解積層)法で、前節で造形したラテスキューブと同じ大きさのキューブ形状を設計した。

表 5-1 マイクロラティス単格子構造

単純格子	体心格子ベースの格子構造				面心格子ベースの格子構造	
model 1 	model 2 	model 3 	model 4 	model 5 	model 6 	

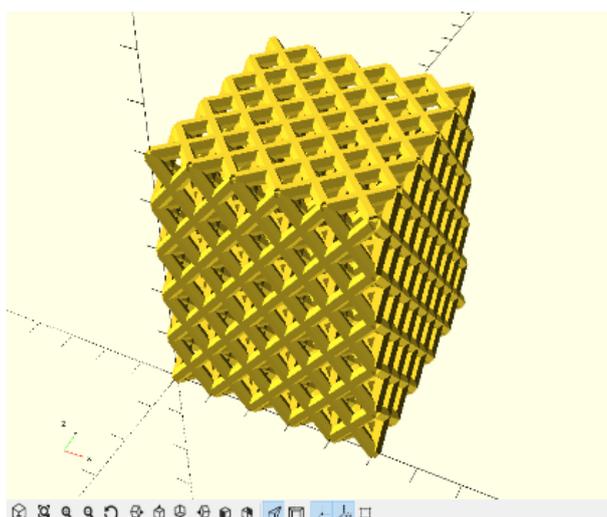


図 5-1 OpenSCAD でデザインしたラテスキューブ

### 5.2.3 光硬化性ウレタンエラストマーによる触感評価用ラテスキューブの作製

ラティス構造と人間の感性との間の相関を見るための評価サンプルを作製した。触感の定量化に向けた、変形特性の定量化については、近年では Hertz の弾性接触理論を柔軟材料に拡張し、半球形状の押し込みによって変形を定量化する試みが行われている<sup>[49]</sup>。model4 の単格子 (5 mm×5 mm×5 mm)を、直径 4 cm、高さ 1.5 cm のドーム形状に対して割当てた 3 次元構造をデザインした(図 5-2)。立方体型の単格子を元に、ドーム型のラティス構造を作ることは難しいため、3DCAD 上でドーム形状より外形の大きいラテスキューブと、ラテスキューブと同じ大きさの立方体を用意し、ブーリアン演算を行うことでラティス空隙部分の形状を用意し、次に空隙部分をドーム形状からブーリアン演算で除去することによって、ドーム形状にラティスの付与を行った。ラティスドームを STL 形式で出力し、Carbon 社製 CLIP 造形機 M2 にて光硬化性ウレタ

ンエラストマー-EPU40 を用いて造形を行った。感性指標である「硬さ」を変えるため、単位格子の柱太さを 0.5mm、0.6mm、0.75mm、1mm、1.25mm の 5 水準で変量し、5 種の触感サンプルを造形した。

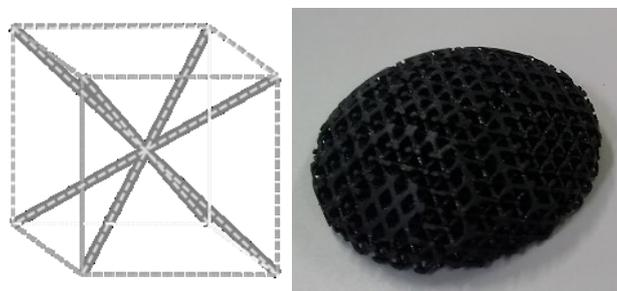


図 5-2 model4 単位格子構造(左)と評価用ラティスドーム(右)

### 5.3 キューブ構造体の力学物性評価

#### 5.3.1 ラティスキューブの押込挙動

各ラティスキューブサンプルに対し、繰り返しなしの単純押し込み時の荷重変位曲線を精密万能試験機(インストロン 5967)で評価した。単位格子の構造を変えることで、図 5-3 に示すように荷重変位曲線の概形が大きく変化することが確認できた。model1 の場合のみ、変位 1mm(キューブサイズ対比 5%)の時点でみられるようなキューブ構造の座屈に由来すると思われる荷重変位曲線の折れ曲がりが見られた(図 5-4 左)。model2 から model6 の場合、初期の変形は構造の折り畳みにともなう変形によって、圧縮上下の単位格子同士が接触するまで、見かけのポアソン比が 0 になるような変形が確認できた(図 5-4 右)。マイクロラティスに圧縮荷重をかける際には、変形初期の圧縮応力は線形で増加するが、単位格子の梁に局所的な変形や座屈が生じることで、全体の荷重変位曲線が非線形に変化することが知られており、単純格子では座屈が生じるが、体心格子系の構造では座屈を生じずに梁の塑性変形による非線形な荷重変異曲線が得られると報告されている<sup>[50]</sup>。また、このような単位格子構造の設計によって、全体の荷重変異曲線の非線形挙動に対して単位格子の座屈が寄与するか、曲げが寄与するかが変化し、荷重変位曲線から観測される弾性率やエネルギー吸収性が変化することが報告されている<sup>[51]</sup>。今回の系においても単純格子の model1 では、図 5-4 左のような単位格子の座屈が生じていることがから、座屈に伴うエネルギー吸収が見られているものと思われる。一方で、試験したラティスキューブは model1 から model6 まで全て、50%の圧縮後に除荷を行うと元構造に復元する弾性仕事の挙動を示したことから、樹脂の降伏は発生しておらず弾性変形であったことが推測できる。そのため、柔軟なウレタンエラストマーで作成した Architected Material は単位格子レベルの座屈降伏を樹脂の弾性変形によって復元性を有することができるという特性が確認できた。

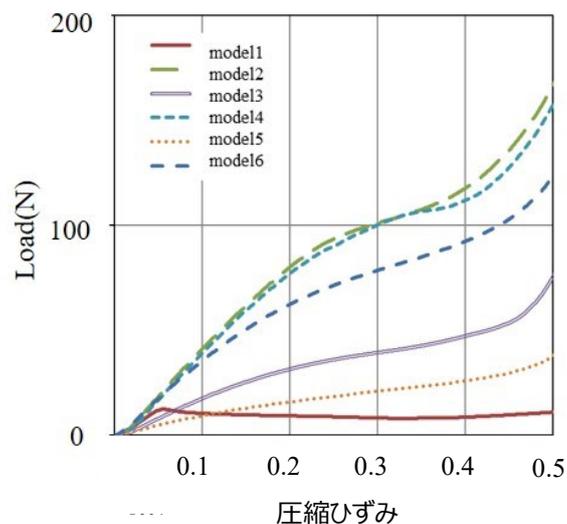


図 5-3 単位格子を変えたラテスキューブの荷重-圧縮ひずみ曲線

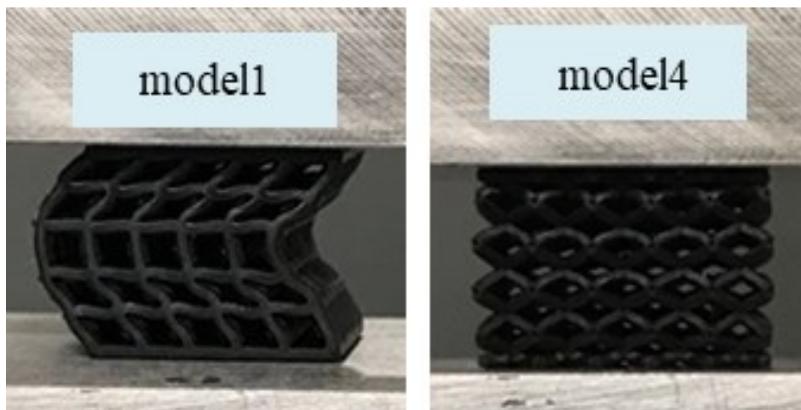


図 5-4 キューブ圧縮時の挙動(左:model1, 右:model4)

### 5.3.2 熱溶融型 3D プリンタによるエラストマー造形物との比較

比較例として既存の 3D プリンタによる造形物との比較評価を行った。充填密度をコントロールすることで柔軟な構造を実現した事例<sup>[52]</sup>がある、スライサの設定によって内部充填パターン(図 5-5)と充填率(設定値を増やすと、造形平面内の L/S:ライン-スペース比が増加し、パターンが緻密化する)を変更し、造形したサンプルは、繰り返しの押し込み時の荷重変位曲線を精密万能試験機(インストロン 5967)で評価した。図 5-6、5-7 にみられるように、充填率や充填パターンを変更しても、初期の荷重変位曲線の傾きは変化しない。このことは、初期の押し込み応力が変わらないことを示している。また、充填率が低い時には、図 5-3 の model1 同様に座屈由来と推測される荷重変位曲線の折れ曲がりが見られる。FDM 造形サンプルは全て、図 5-8 に示すように圧縮時には、みかけのポアソン比が正となる圧縮挙動を示している。圧縮、除荷後のサン

プルを観察すると、積層界面の剥離は無いが、キューブ形状としての降伏が生じており、形状の復元は確認できなかった。これらの結果は、FDM 造形の場合は、壁を積み上げて形状を作る必要があるため、圧縮時の力の逃げ場がなく構造の座屈変形と積層界面の降伏につながるものと考えられる。

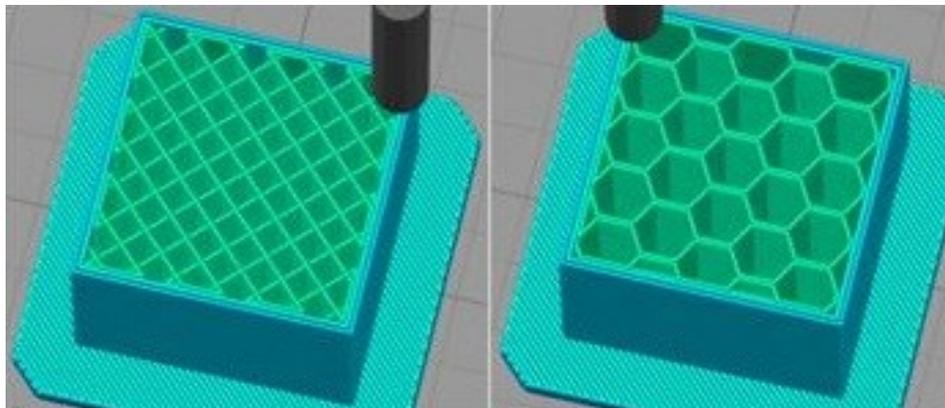


図 5-5 FDM 方式でキューブを造形する際の、スライサによる充填パターン(左:Rectilinear,右:Honeycomb)

前節で評価した EPU40 を用いた Architected Material は壁でなく、柔軟なエラストマーによる柱で構造を維持しており、ラティスの構造上、図 5-3 の model4 のように構造の折り畳みによって、より広い物理特性の表現が可能となっているものと考えられる。3.3.3 項において、P3HT ナノファイバーを担持した SBS フィルムでは、引っ張りひずみ 0.2 で明らかにコンダクタンスが低下し、引張ひずみ 1.0 (2 倍延伸) では導電性が見られなくなった傾向が確認され、界面の接合強度が変形時の物理特性維持に寄与すると考察を行った。本項において、FDM 方式は樹脂を熱溶融しながら押し出し配置するため、積層界面強度の低下が生じており、図 5-6,5-7 に示すように圧縮ひずみ 0.1 程度で構造の座屈に伴い、界面の剥離や降伏が生じている。一方で、UV 硬化によって作成したエラストマー構造体は、図 5-3 に示すように圧縮ひずみ 0.5 を与えても復元性を示している。図 5-3 model1 のように構造の座屈が生じても復元していることから、十分な界面強度を有することで、マクロ構造の座屈変形が起きても、エラストマーとしての特性や界面親和性で形状の復元や物理特性の維持が可能になると考えることができる。電気特性にひずみが与える影響と比較して、力学特性にひずみが与える影響は小さいことが想定でき、3 章と同様にエラストマーの力学的なメリットが表れている。また、FDM 造形との比較から、UV 積層においては、2 章で生じたような積層界面の破断も生じにくいことが確認された。これらのことから、UV 硬化エラストマーを用いた 3D プリンティング技術は、4 章末で述べたように歪センサーなど、フレキシブルコンポジットを活用したセンシング技術への応用に期待が持てる。

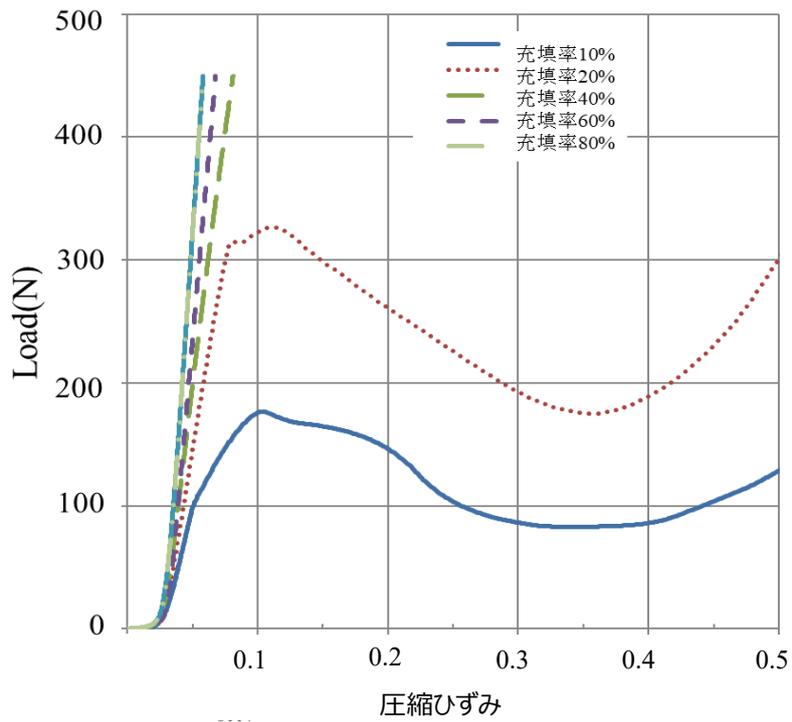


図 5-6 充填パターンを Rectilinear として充填率を変量したキューブの荷重-圧縮ひずみ曲線

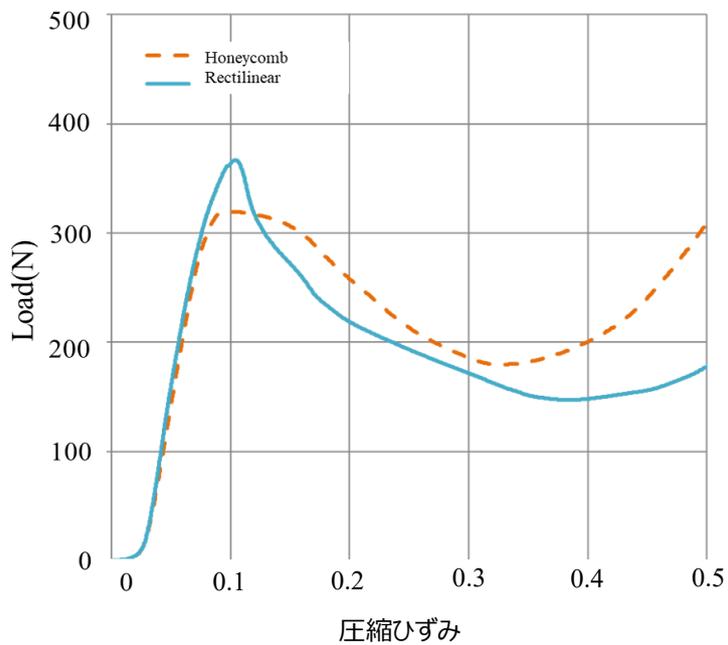


図 5-7 充填率を 20% に固定し充填パターンを変更したキューブの荷重変位曲線

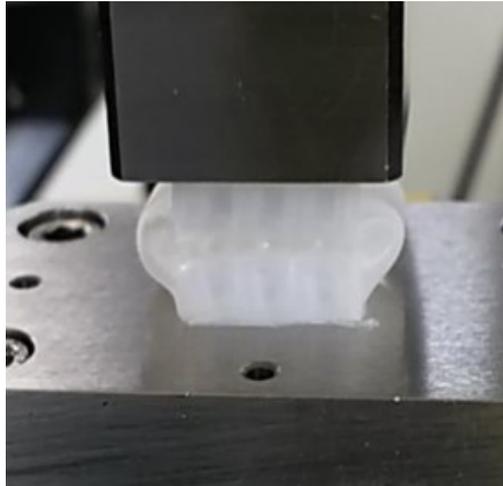


図 5-8 FDM 造形サンプルの圧縮挙動

### 5.3.3 耐久性評価

耐久性に関しては、柱の太さやラティスの接合部の影響が大きい可能性が高いため、まずは積層造形した材料としての評価を行った。インソール用材料としての工業規格はないため、一般的な熱可塑性ゴムの工業規格を参考とした。光硬化性ウレタンエラストマー-EPU40 を用いて、carbon 社製 CLIP 造形機 M2 で試験片 150 mm×25mm×6.3mm の板を造形し、JIS-K6260(加硫ゴム及び熱可塑性ゴム耐屈曲き裂性及び耐屈曲き裂成長性の求め方(デマチャ式))に従って屈曲耐久試験を行ったところ、1 万回の評価では破壊の評価指標であるき裂は確認できなかった。同様に FABRIAL-R(JSR (株) 製)を用い、FDM 法で 150 mm×25mm×6.3mm の板を造形し、JIS-K6260(加硫ゴム及び熱可塑性ゴム耐屈曲き裂性及び耐屈曲き裂成長性の求め方(デマチャ式))に従って評価屈曲耐久試験を行ったところ、10 回の時点で FDM の積層界面に沿って破壊の評価指標であるき裂が確認された。これらより、柔軟なウレタンエラストマーを用いた光造形物は、従来の FDM 造形物と比べて耐久性が高いことが推測される。実際にラティス構造を用いた場合の耐久性は今後の課題であり、インソール形状としての評価が必要であると考えられる。

### 5.3.4 既存装具デバイス(医療用インソール)材料との比較

一方、図 5-9 に示すように、単位格子を固定(model4)し、柱の太さ(L/S)と格子寸法比を変えた場合には荷重変位曲線の傾きをコントロール可能である。また、このコントロール範囲は、既存の装具用材料を圧縮したときの荷重変位曲線を評価した図 5-10 と比較して、十分な範囲をカバーしていることが確認できた。これらより、EPU40 で作製した、ラティス構造による Architected Material は、バルク材と比較して座屈および圧縮の挙動や、荷重変位曲線を自由にコントロールでき、全体形状のデザインだけでなく物性のコントロールに有効と確認できた。

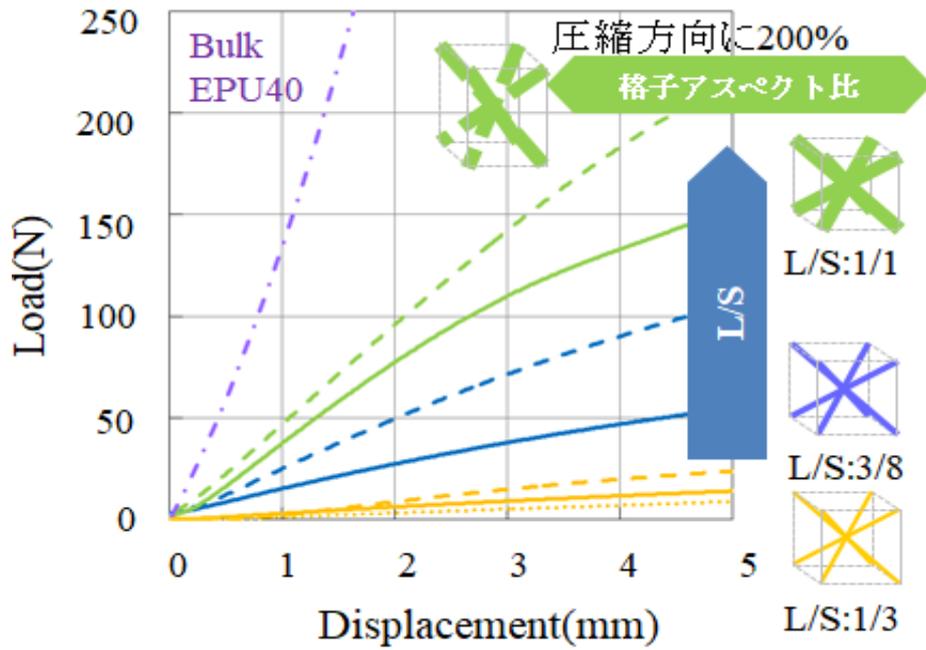


図 5-9 単位格子を固定し、柱太さ(L/S)と格子寸法比を変えた場合のラテスキューブの荷重変位曲線

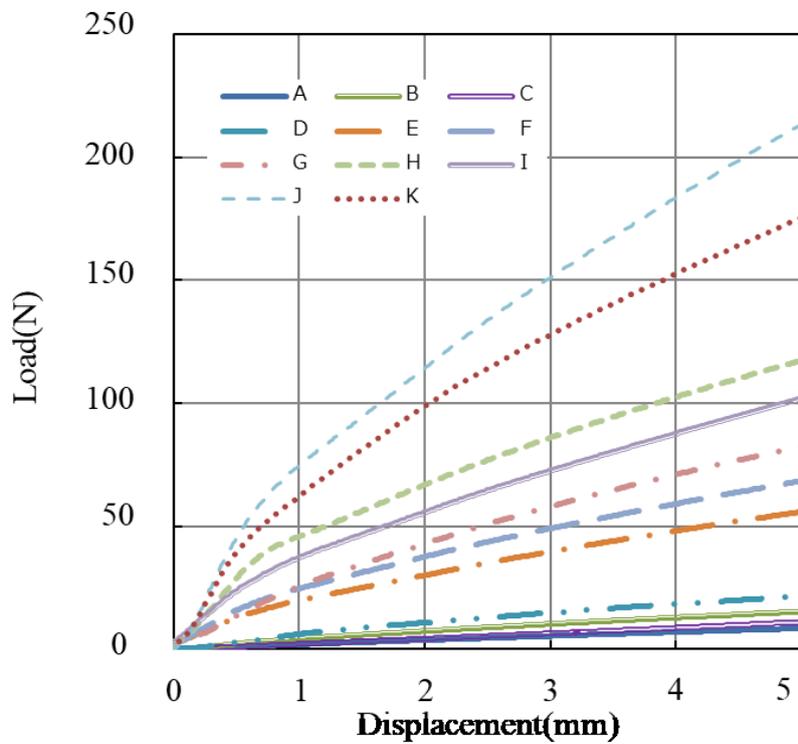


図 5-10 既存医療用インソール材料の荷重変位曲線

次に、同等の硬さの既存医療用インソール材料 Architected Material の耐久性を比較した例を示す。Model-4 単位格子の柱径を 0.80mm から 1.52mm に変更した後のラテスキューブのアスカー硬度 (Asker C) を図 5-11(a)に示す。柱径が大きくなるにつれて硬度が上昇しており、既存のインソール材(PE 製, EVA 製, PU 製)と同等の硬度になるように自由に制御できることが確認された。ここで、アスカー硬度 30 程度となる PU, PE, Architected Material の板状サンプル(50mm×20mm×5mm)をカーボンアーク試験前後で評価すると、図 5-12 に示すように、PU フォームは変色し PE フォームは収縮した。また、図 5-13 に示すように PU フォームには曲げによるクラックが発生したが、Architected Material サンプルでは、試験前後の外観や曲がりに異常は見られなかった。このことから、柔軟なエラストマーで Architected Material を作製することで、既存のインソール向けの材料と比べて同等の柔軟性で耐久性を向上できることが期待でき、装具デバイスに向けたマトリックスとして有望であると考えられる。

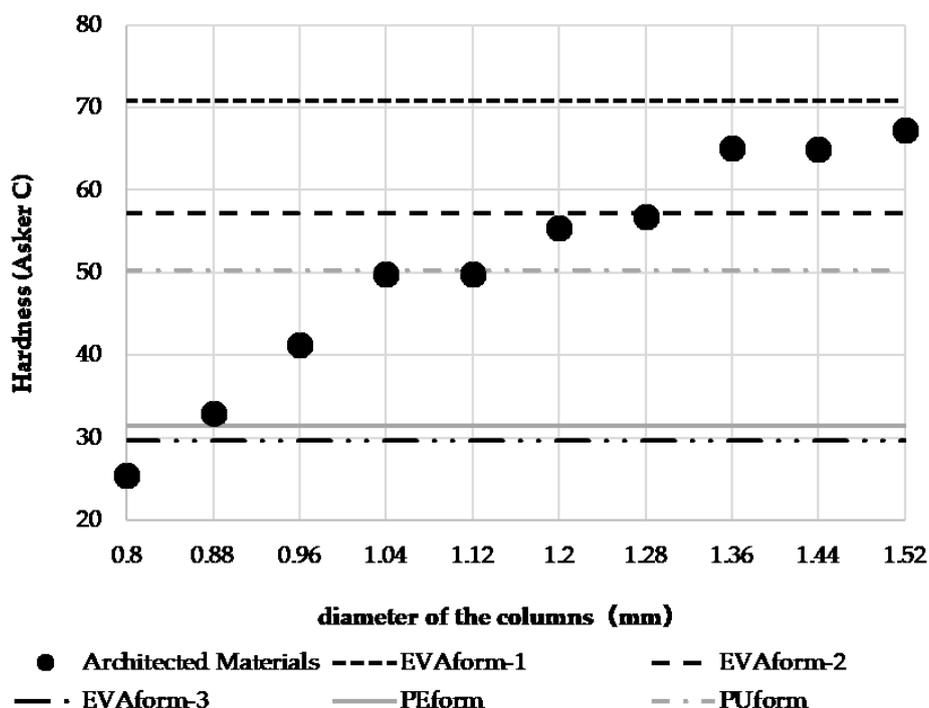
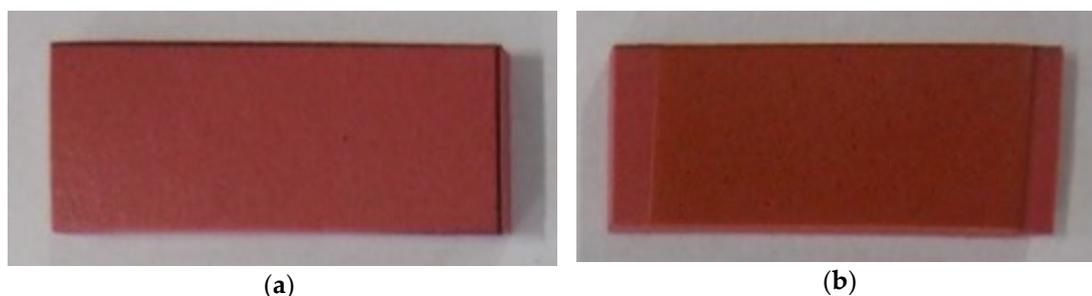


図 5-11 Model-4 キューブの柱径を変えた時のアスカー硬度の変化<sup>[53]</sup>



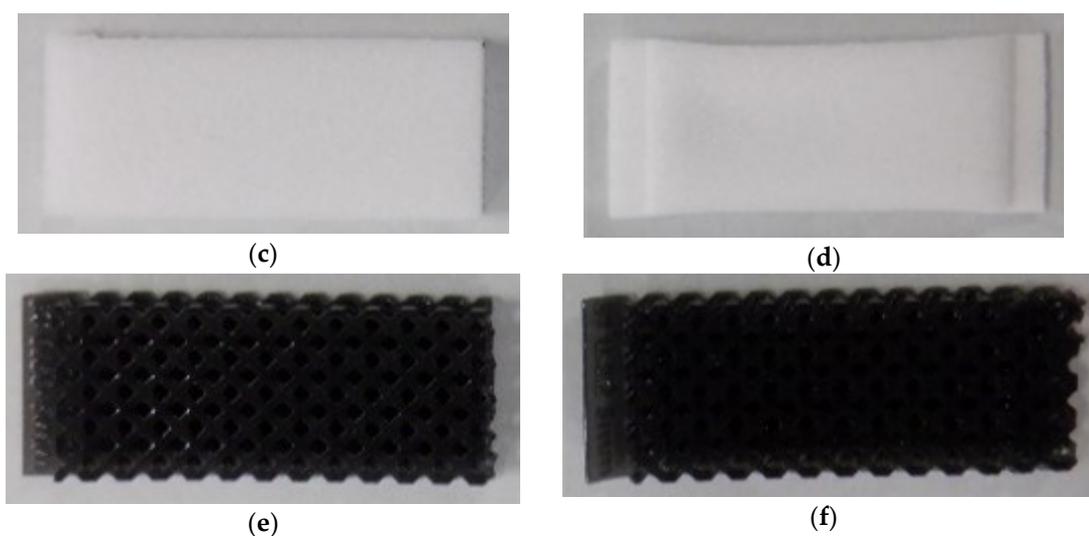


図 5-12 硬度 30 となる各サンプルのカーボンアーク試験前後の外観<sup>[53]</sup> (a) PU サンプル試験前; (b) PU サンプル試験後 (変色); (c) PE サンプル試験前; (d) PE サンプル試験後(収縮); (e) Architrected Material サンプル試験前; (f) Architrected Material サンプル試験後

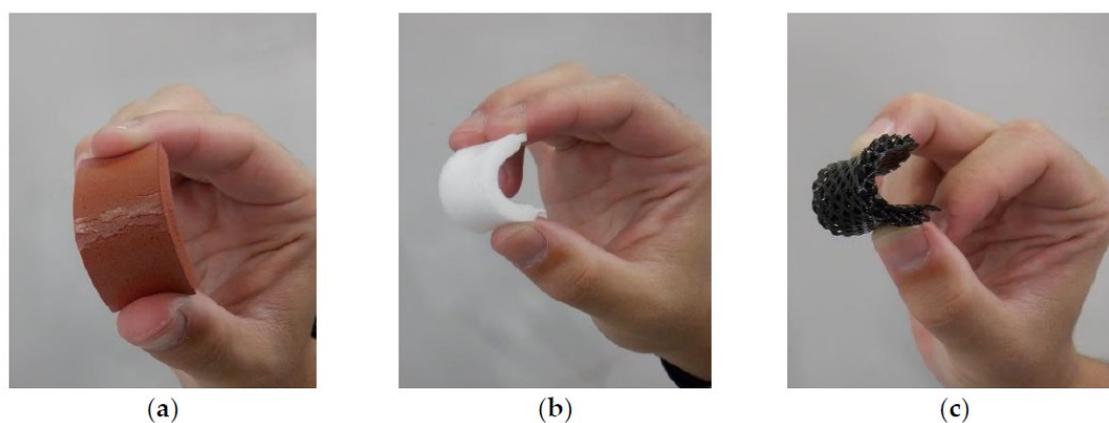


図 5-13 同等硬度のインソール向けプラスチックフォーム材料との曲げ特性比較<sup>[53]</sup>

## 5.4 構造と感性の関係

### 5.4.1 ラテイスドーム構造の圧縮曲線

5.2.3 で記載したように、触感の定量化に向けた、変形特性の定量化については、近年では Hertz の弾性接触理論を柔軟材料に拡張し、半球形状の押し込みによって変形を定量化する試みが行われている<sup>[49]</sup>。また、手での材料触感に関する先行研究には、潜在因子として、「凹凸」「冷たさ」「湿り気」「硬さ」などを指標として解析した事例<sup>[54]</sup>があるため、本報では特にドーム形状のサンプルを押し込んだ時の「硬さ」に注目した解析を実施した。

感性指標である「硬さ」を変えるため、単位格子の柱太さを 0.5mm、0.6mm、0.75mm、1mm、

1.25mm の 5 水準で変量し、5 種の触感サンプルを造形した。各サンプルの押し込み時の荷重変位曲線を精密万能試験機(インストロン 5967)で評価した結果を図 5-11 に示す。

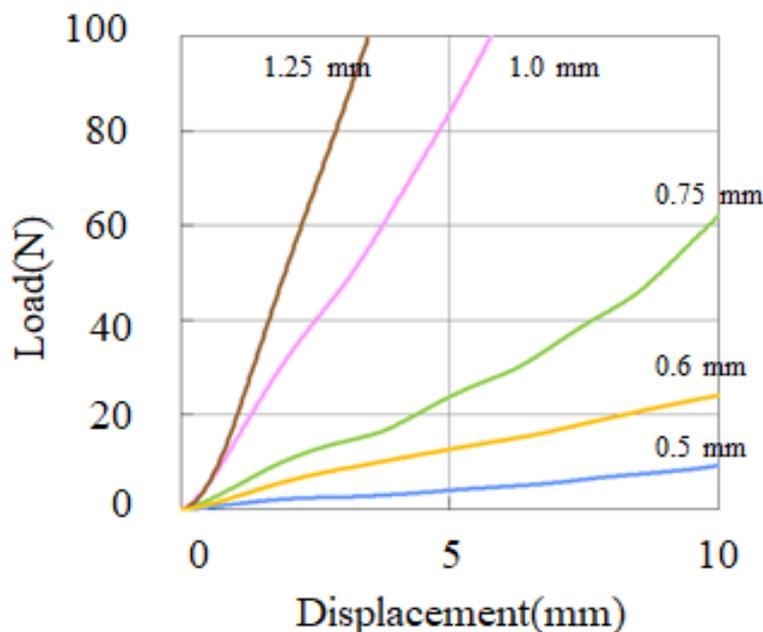


図 5-11 柱太さを変えた場合の感性評価用ラティスドームの荷重変位曲線

#### 5.4.2 ラティスドームの感性評価

健常者 25 名(男性 15 名、女性 10 名)を被験者として、前節で作製した押し込み挙動の異なる 5 種のラティスドームサンプル(図 5-2)を評価した。実際に手すりなしかつ靴下を履いた状態で、1 分間体重をかけて土踏まず・つま先寄り・踵寄りの三か所で踏み、その感触に関するアンケートを実施した。まず基準とした柱太さ 1.0mm のサンプルを評価し、このサンプルの硬さを基準の相対値 100 とした。その後、ランダムに提示したサンプルに関して、都度直前に基準サンプルを踏んでから対象サンプルの評価を行った。なお、実施前に実験の趣旨を説明し、体格、性別を含む個人情報については、個人を特定できないように匿名化した上でデータを取り扱う旨を同意署名の上、実験を行った。ラティスドーム構造に対して、被験者が感じた「硬さ」の相対値を縦軸にとった結果を図 5-12 に示す。25 人の被験者が感じた硬さはおおむね傾向が一致した。踏む場所、人の差を考慮しても、人が踏んだ時の、サンプル間の差を検知できており、Architected Material によってパラメトリカルに「硬さ」の制御が可能と示唆されているといえる。

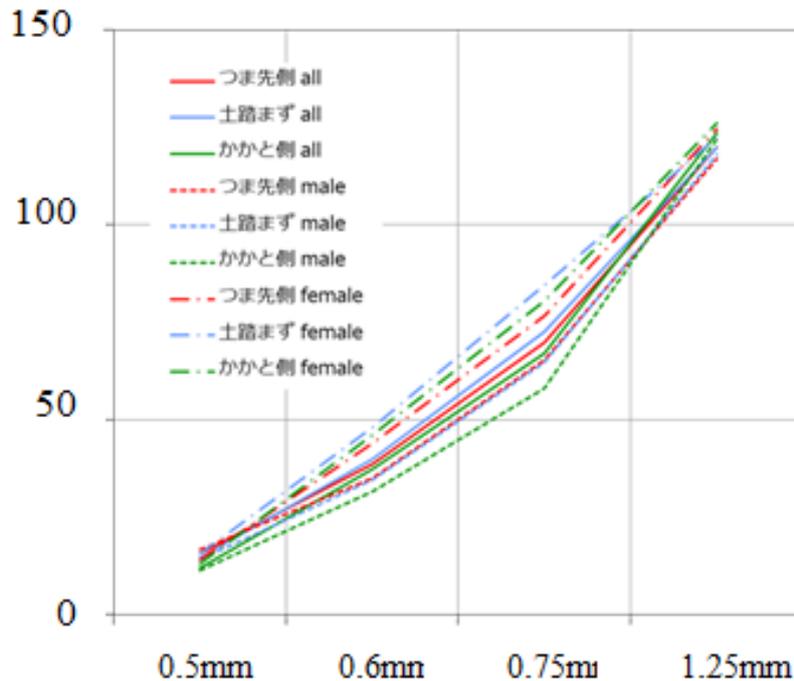


図 5-12 各ドームサンプルの相対「硬さ」平均値

## 5.5 デバイス形状デザイン手法

### 5.5.1 構造に対するラティスの割り当て

前章で、ラティスの単位格子を設計することで、感性指標である「硬さ」をコントロール可能であると明らかになった。一般に、インソールを 3D プリンタで造形する場合、以下の 1)から 4)のような作業フローが必要となる<sup>[55]</sup>。1)3D データの作製、2)STL データの出力と編集、3)スライサ等で機械制御データ(造形ツールパスデータ)に変換、4)3D プリンタによる造形。

しかし、インソール形状に対し、5.2.3 項で実施したような 3D-CAD によるブーリアン演算によってラティス形状を付与した場合、表面積が急激に増加し、表面メッシュ数が莫大になってしまい、保有するワークステーション(OS:Win10-64bit、CPU:XeonE3-1602 RAM:32GB、GPU:QuadroM4000)では処理を行うことができなかった。そこで 1)、2)を行うためのソフトウェアの設計を行った。3D プリンタへ出力することを考慮し、Mesh 形式のデータフォーマットを元に、Mesh 数が最小となるよう最適化、かつ各接続面が連続的につながっているデータ構造となるよう(三角柱かつ、格子角 8 点での接続に絞った)な制約のもと、図 5-13 に示すような単位格子の構造化アルゴリズムを新たに作成した。本ソフトウェアを開発し、「硬さ」に分布のあるインソール形状のデザインを行った結果、ノートパソコン環境下で、インソールサイズのオブジェクトに対しても数分から数十分程度でラティス構造化でき、表面が閉じて 3)プロセスが実行できる STL を出力(図 5-14)できることを確認した。インソールサイズの構造化オブジェクトのファイル容量は数百 MB であり、3D-CAD のブーリアン演算を用いたときと比較して 1/10 程度のファイル容量になることを確認できた。

出力した STL を元に、Carbon 社製 CLIP 造形機 M2 にて光硬化性ウレタンエラストマー EPU40 を用いて造形を行ったところ、図 5-15 に示すように、「硬さ」分布があり、その変化が図 5-16 に示すように連続的に制御可能である、一体型のインソール構造を実際に造形することができた。

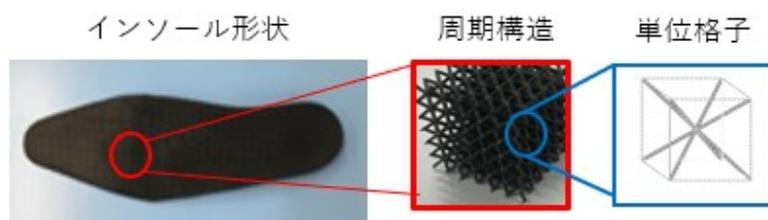


図 5-13 インソール形状への硬さ付与コンセプト

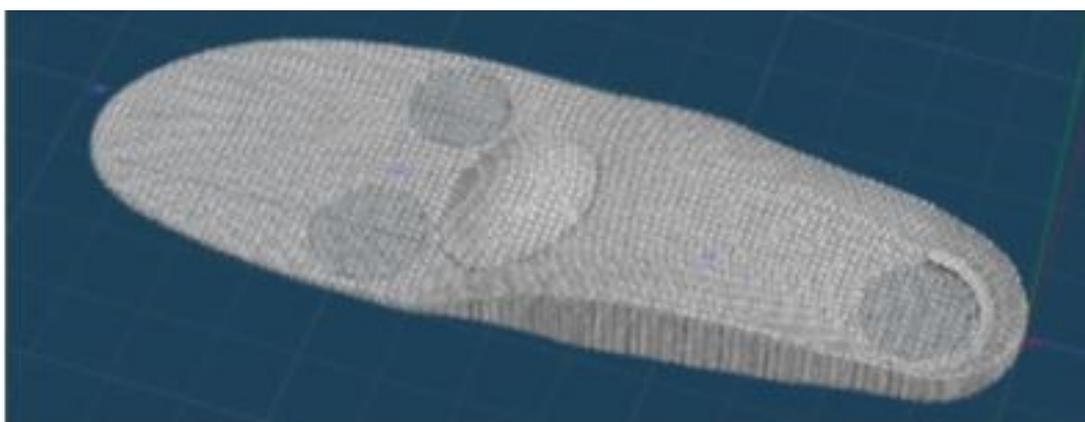


図 5-14 インソール構造に格子構造の付与を行った STL

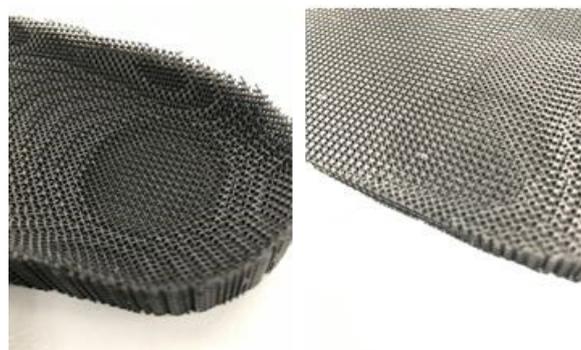


図 5-15 実際に造形したインソール形状

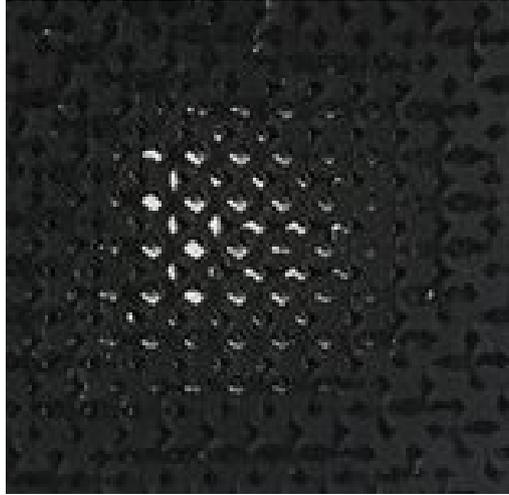


図 5-16 格子柱太さの連続的な変化例

## 5.6 結論

ウレタンエラストマーを用いたラティス構造によって形成される Architected Material は、単位格子のパラメータを調整することで、既存の FDM 造形と比べて幅広い物理特性を再現可能であると確認できた。ラティス構造の圧縮挙動は、格子の座屈後も全体構造が復元する弾性変形挙動を示しており、FDM 造形と比べて耐久性が向上することも期待できる。実現可能な荷重変位曲線は、既存の医療用インソール用材料の範囲を網羅するものであった。

また、同一のウレタンエラストマー材料を用いて、実際に人が装着した際の感性指標である「硬さ」を制御可能であると確認できた。3次元形状をラティス構造化すると、表面積増加にともなう処理の負担が発生するが、「硬さ」を指標として、Architected Material の格子パラメータを連続的に制御可能な、インソール形状をデザインする構造化ソフトウェアを開発することで、光造形型の 3D プリンタを用いて硬さと形状をコントロールしたバス形状（インソール）を造形することができた。

以上より単一のウレタンエラストマー材料を用い、硬さに注目して局所的な物理特性をコントロールしつつ、自由形状の一体造形が可能となる技術を開発できたと言える。エラストマーによって製造した Architected Material を用いた物理特性の制御と、単位格子の割り当てによるインソールマクロ形状への微細構造付与アルゴリズムがキー技術である。これらのことから、構造で変形挙動や硬さを制御したデバイス構造の製造技術を確認できたため、ナノファイバーをエラストマー中に分散したコンポジット材料を用いた 3D デバイスの直接造形の可能性を示したと考えられる、

## 5.7 参考文献

- [1] Pham, D.T.; Gault, R.S.; A comparison of rapid prototyping technologies *Int. J. Mach. Tools Manuf.* **1998**, *38*, 1257-1287, doi:10.1016/S0890-6955(97)00137-5
- [2] 吉川忠作 ラピッドプロトタイピング技術の現状と可能性, *日本接着学会誌* **2014**, *50*(12), 442-448, doi:10.11618/adhesion.50.442.
- [3] Macdonald, E.; Salas, R.; Espalin, D.; Perez, M.; Aguilera, E.; Muse, D.; Wicker, R.B. 3D Printing for the Rapid Prototyping of Structural Electronics, *IEEE Access* **2014**, *2*, 234-242.
- [4] Olivas, R.; Salas, R.; Muse, D.; MacDonald, E.; Wicker, R.; Newton, M.; Church, K. Structural electronics through additive manufacturing and micro-dispensing, *Proc. IMAPS Nat. Conf.* **2010**, 940-946, doi:10.4071/isom-2010-THA5-Paper6
- [5] Lopes, A.J.; Macdonald, E.; Wicker, R.B. Integrating stereolithography and direct print technologies for 3D structural electronics fabrication. *Rapid Prototyp. J.* **2012**, *18*(2), 129-143, doi:10.1108/13552541211212113
- [6] Espalin, D.; Muse, D.W.; MacDonald, E.; Wicker, R.B. 3D Printing multi-functionality: Structures with electronics. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2014**, *72*, 963-978, doi:10.1007/s00170-014-5717-7
- [7] 丸尾昭二 アディティブマニュファクチャリングの 3D エレクトロニクスへの応用 *エレクトロニクス実装学会誌*, **2020**, *23*(6), 452-458, doi:10.5104/jiep.23.452.
- [8] 川井若浩 電子回路を樹脂成形品に埋設する技術 *エレクトロニクス実装学会誌* **2020**, *23*(6), 465-470, doi:10.5104/jiep.23.465.
- [9] 藤田政利; 富永 亮二郎 アディティブ工法を応用した電子デバイスプリンターの開発について *エレクトロニクス実装学会誌* **2020**, *23*(6), 476-481, doi:10.5104/jiep.23.476.
- [10] 柏崎寿宣; 濱地晃平 3D プリントユーザからみた材料への要求 *日本画像学会誌*, **2015**, *54*(4), 314-319, doi:10.11370/isj.54.314
- [11] 荻原恒夫 材料から見た 3D プリンターの現状と未来 *素形材* **2013**, *54*(9), 37-44
- [12] 岡田耕治; 渡邊洋輔; 齊藤梓; 川上勝, 古川英光, 3D ゲルプリンティング, *ネットワークポリマー*, **2016**, *37*(2), 81-87, doi:10.11364/networkpolymer.37.81.
- [13] 佐々木寛之, 川上勝, 古川英光, 3D ゲルプリンターが開拓する医療・福祉のためのデザインブル材料科学 *まてりあ* **2018**, *57*(4), 159-163, doi:10.2320/materia.57.159
- [14] Muroi, H.; Hidema, R.; Gong, J.P.; Furukawa, H. Development of Optical 3D Gel Printer for Fabricating Free-Form Soft & Wet Industrial Materials and Evaluation of Printed Double-Network Gels *J. Solid Mech. Mater. Eng.* **2013**, *7*, 163-168, doi:10.1299/jmmp.7.163
- [15] Vithani, K., Goyanes, A., Jannin, V. et al. An Overview of 3D Printing Technologies

for Soft Materials and Potential Opportunities for Lipid-based Drug Delivery Systems. *Pharm Res* **2019**, 36, 4, doi:10.1007/s11095-018-2531-1

[16] 松崎典弥 3D 細胞プリンター 日本印刷学会誌 **2016**, 53(4), 254-260, doi:10.11413/nig.53.254

[17] Murphy, S.V.; De Coppi, P.; Atala, A. Opportunities and challenges of translational 3D bioprinting. *Nat Biomed Eng* **2020**, 4, 370-380, doi:10.1038/s41551-019-0471-7

[18] Ye, W.; Wu, W.; Hu, X.; Lin, G.; Guo, J.; Han Qu, H.; Zhao, J. 3D printing of carbon nanotubes reinforced thermoplastic polyimide composites with controllable mechanical and electrical performance *Compos. Sci. Technol.* **2019**, 182(29), 107671, doi:10.1016/j.compscitech.2019.05.028

[19] Kwok, S.W.; Goh, K.H.H.; Tan, Z.D.; Tan, S.T.M.; Tjiu, W.W.; YeongSoh, J.; Ng, Z.J.G.; Chan, Y.Z.; Hui, H.K.; Goh, K.E.J. Electrically conductive filament for 3D-printed circuits and sensors. *Appl. Mater. Today* **2017**, 9, 167-175, doi:10.1016/j.apmt.2017.07.001

[20] Leigh, S.J.; Bradley, R.J.; Pursell, C.P.; Billson, D.R.; Hutchins, D.A. A Simple, Low-Cost Conductive Composite Material for 3D Printing of Electronic Sensors. *PLoS ONE* **2012**, 7(11), e49365, doi:10.1371/journal.pone.0049365

[21] Postiglione, G.; Natale, G.; Griffini, G.; Levi, M.; Turri, S. Conductive 3D microstructures by direct 3D printing of polymer/carbon nanotube nanocomposites via liquid deposition modeling, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2015**, 76, 110-114, doi:10.1016/j.compositesa.2015.05.014

[22] Nanya Li, Yingguang Li, Shuting Liu, Rapid prototyping of continuous carbon fiber reinforced polylactic acid composites by 3D printing. *J. Mater. Process Technol.* **2016**, 238, 218-225, doi:10.1016/j.jmatprotec.2016.07.025

[23] 館野寿丈 アディティブマニファクチャリングによる複雑部品の製作と設計製造の分散化 システム/制御/情報 **2017**, 61(3), 95-100, doi:10.11509/isciesci.61.3\_95

[24] 渡辺ゆうか ほぼあらゆるものをつくるファブラボ、ファブラボ鎌倉における実践とその可能性 情報管理, **2014**, 57(9), 641-650, doi:10.1241/johokanri.57.641

[25] 田中浩也 ファブラボからみる「ソーシャル・ファブ리케이션」の可能性 サービスロジー **2017**, 4(1), 24-31, doi:10.24464/serviceology.4.1\_24

[26] Rayna, T.; Striukova, L. From rapid prototyping to home fabrication: How 3D printing is changing business model innovation, *Technol. Forecast. Soc. Change* **2016**, 102, 214-224, doi:10.1016/j.techfore.2015.07.023

[27] Ventola, C.L. Medical applications for 3D printing: current and projected uses. *Pharma. Ther.* **2014**, 39, 704-711.

[28] 浅見豊子 義肢装具における3Dプリンターの活用 *The Journal of Rehabilitation*

- Medicine* **2017**, 54(5), 392-393, doi:10.2490/jjrmc.54.392.
- [29] Barrios-Muriel, J.; Romero-Sánchez, F.; Alonso-Sánchez, F.J.; Rodríguez Salgado, D. Advances in Orthotic and Prosthetic Manufacturing: A Technology Review. *Materials* **2020**, 13, 295, doi:10.3390/ma13020295.
- [30] 田中真美 3D プリンター用のデータ作成 *日本義肢装具学会誌* **2016**, 32(3), 172-176, doi:10.11267/jspo.32.172
- [31] 田中正一; 蜂須賀研二; 緒方甫; 大峯三郎; 舌間秀雄 中敷材・踵材の衝撃緩衝効果 *リハビリテーション医学* **1994**, 31(8), 543-558, doi:10.2490/jjrm1963.31.543.
- [32] 大古場良太; 長谷川正哉; 吉塚久記; 本多裕一; 江越正次朗; 光武翼; 浅見豊子 知覚入力型インソールの使用が歩行時の足部動態に及ぼす影響 *理学療法科学* **2018**, 33(2), 343-346, doi:10.1589/rika.33.343.
- [33] 中本佑輔; 佐本憲宏 足部疾患に対する靴と装具療法の基礎知識 *日本フットケア学会誌* **2019**, 17(1), 1-6, doi.org/10.18970/footcare.73.
- [34] Davia-Aracil, M.; Hinojo-Pérez, J.J.; Jimeno-Morenilla, A.; Mora-Mora, H. 3D printing of functional anatomical insoles *Comput. Ind.* **2018**, 95, 38-53, doi: 10.1016/j.compind.2017.12.001.
- [35] Ma, Z.; Lin, J.; Xu, X.; Ma, Z.; Tang, L.; Sun, C.; Dichen Li, Liu, C.; Zhong, Y.; Wang, L. Design and 3D printing of adjustable modulus porous structures for customized diabetic foot insole *Int. J. Lightweight Mater. Manuf.* **2019**, 2(1), 57-63, doi:10.1016/j.ijlmm.2018.10.003
- [36] 竹腰美夏; 小林義明; 馬場哲晃 matacast : 治療用装具における 3D モデルデータ作成支援システムの提案, *情報処理学会研究報告 AAC*, **2016**, 1(5), 1-6.
- [37] 竹腰美夏; 馬場哲晃 義肢装具製作におけるデジタル技術の活用と参加型デザインプロジェクトの実践, *情報処理学会研究報告 AAC*, **2017**, 5(7), 1-7.
- [38] 上杉北斗 3D プリンタの実像 *日本印刷学会誌* **2014**, 51(5), 236-240, doi:10.11413/nig.51.236
- [39] HDürr, H.; Pilz, R.; SaadEleser, N.; Rapid tooling of EDM electrodes by means of selective laser sintering. *Comput. Ind.* **1999**, 39(1), 35-45, doi:10.1016/S0166-3615(98)00123-7
- [40] Tang, Y.; Loh, H.T.; Wong, Y.S.; Fuh, J.Y.H.; Lu, L.; Wang, X. Direct laser sintering of a copper-based alloy for creating three-dimensional metal parts, *J. Mater. Process. Technol.* **2003**, 140, 22, 368-372, [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00766-0](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00766-0).
- [41] Shan, S.; Kang, S.H.; Raney, J.R.; Wang, P.; Fang, L.; Lewis, J.A.; Bertoldi, K. Multistable Architected Materials for Trapping Elastic Strain Energy. *Adv. Mater.* **2015**, 27(29), 4296-4301, doi:10.1002/adma.201501708.
- [42] Shirazi, S.F.S.; Gharekhani, S.; Mehrali, M.; Yarmand, H.; Metselaar, H.S.C.; Kadri, N.A.; Osman, N.A.A. A review on powder-based additive manufacturing for tissue

- engineering: selective laser sintering and inkjet 3D printing. *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2015**, 16(3), 033502, doi:10.1088/1468-6996/16/3/033502
- [43] Jiang, Y.; Wang, Q. Highly-stretchable 3D-architected Mechanical Metamaterials. *Sci Rep* **2016**, 6, 34147, doi:10.1038/srep34147
- [44] M. Bodaghi, et.al. *Materials & Design* **2017**, 131, pp81-91  
Bodaghi, M.; Damanpack, A.R.; Hu, G.F.; Liao, W.H. Large deformations of soft metamaterials fabricated by 3D printing. *Mater. Des.* **2017**, 131, 81-91, doi:10.1016/j.matdes.2017.06.002.
- [45] CLIP Process, <https://www.carbon3d.com> (2019年7月31日現在)
- [46] Saigal, A; Tumbleston, J; Vogel, H.; Fox, C; Mackay N. Mechanical Response of Octahedral and Octet-Truss Lattice Structures Fabricated Using the CLIP Technology, *CMSAM2016* **2016**, 3572-3659-1-SM.
- [47] McGregor, D.J.; Tawfick, S.; King, W.P. Mechanical properties of hexagonal lattice structures fabricated using continuous liquid interface production additive manufacturing. *Addit. Manuf.* **2019**, 25, 10–18, doi:10.1016/j.addma.2018.11.002
- [48] Weegera, O.; Boddetia, N.; Yeung, S.-K.; Kaijima, S.; Dunn, M.L. Digital design and nonlinear simulation for additive manufacturing of soft lattice structures. *Addit. Manuf.* **2019**, 25, 39–49, doi:10.1016/j.addma.2018.11.003
- [49] 永井明日香; 佐久間淳 ヒト触感を最適化する低密度多孔質デザイン, *バイオフィロンティア講演会講演論文集* **2016**, 27, C106.
- [50] 牛島邦晴; 陳玳珩; Cantwell, W.J. 圧縮荷重を受けるマイクロラティス構造(BCC)のエネルギー吸収特性の評価 *日本機械学会論文集(A編)* **2010**, 76(763), 266-273, doi:10.1299/kikaia.76.266.
- [51] Habib, F.N.; Iovenitti, P.; Masood, S.H.; M. Nikzad, M. Fabrication of polymeric lattice structures for optimum energy absorption using Multi Jet Fusion technology *Mater. Des.* **2018**, 155, 86-98, doi: 10.1016/j.matdes.2018.05.059.
- [52] Li, J.; H. Tanaka, H. The flexibility controlling study for 3D printed splint, *Nanosensors, Biosensors, Info-Tech Sensors and 3D Systems* **2017**, 101671A.
- [53] Ando, Y.; Morita, J.; Nakatani, M.; Tanaka, H. Mechanical Properties and UV Reliability of Microlattice with Urethane Elastomers for insole. Preprints 2021, 2021010445 (doi: 10.20944/preprints202101.0445.v1.
- [54] 白土寛和; 前野隆司 触感呈示・検出のための材質認識機構のモデル化, *日本バーチャルリアリティ学会論文誌* **2004**, 9(3), 235-240, doi:10.18974/tvrsj.9.3\_235
- [55] 渡辺崇史 3D プリンタと義肢装具開発-3D プリンタの基礎知識, *日本義肢装具学会誌* **2016**, 32(3), 148-153, doi:10.11267/jspo.32.148

## 6. 結論

本論文では、フレキシブル性を維持したまま結晶性を向上するため、析出法で作製した導電性高分子ナノファイバーの形成によって結晶度を高めたフィラーを用いて、柔軟なエラストマーへ複合化し、バックプレーン等への応用に向けたシリコン代替となる、フレキシブルな半導体コンポジットを用いたエレクトロニクス技術、およびデバイス実装に向けたフレキシブル材料のデバイス加工技術確立を試みた。非晶性ポリマー(ポリメリルメタクリレート:PMMA, ポリブタジエン:PB)、マイクロ相分離性ポリマー(ポリスチレン-b-ブタジエン-b-スチレン共重合体:SBS)、ブレンドポリマー(ポリブタジエン/ポリエチレングリコール:PB/PEG)をマトリックスポリマーとして用い、それぞれとポリ-3-ヘキシルチオフェン:P3HT を用いた結晶性高分子ナノファイバーとのコンポジットフィルムと電気的特性とフレキシブル性の評価を行った。また、コンポジットを用いたフレキシブルデバイス製造に向けた実装技術として、3D プリンタを用いたエラストマーによる微細格子構造(マイクロラティス)を用いて、ウェアラブルデバイスの形状と硬さを 1 材料から設計実装する手法の開発を行った。

1 章においては、本研究の背景として、医療・ヘルスケアを中心とした IoT デバイス・センサーの急速な普及とさらなる利用拡大という社会的要求に対する、今後のポストシリコンとなるフレキシブルエレクトロニクスの開発必要性について紹介したのち、フレキシブル半導体、およびフレキシブルデバイス作製に向けた近年の研究を紹介した。さらに、既報のポストシリコンとなるフレキシブルエレクトロニクスの問題点と本論文での研究方針と解決課題について述べた。半導体層形成という視点でシリコンテクノロジーとのアナロジーを考えると、基板自体に電子物性のない塗布・印刷や蒸着というデザインは決して優れたものではないため、フレキシブルかつ半導体特性を有するシートを用いてこそ、はじめてフレキシブルエレクトロニクスにシリコンテクノロジーのノウハウを生かすことができる。

フレキシブルポリマーへの複合化や、コンポジットの性能向上手法として無機フィラーを中心にダブルパーコレーションを活用した導電ネットワークの形成が進められているが、ナノファイバーを結晶性ポリマー中で形成させた報告は無く分散技術が必要である。また、ブレンドポリマー内部でのパーコレーション挙動を明確に把握することが必要である。また、デバイス製造においては、基板を用いずにデバイス製造を実現することで、既存の半導体技術をフルに使いこなすことができるが、3D プリンタのような基材レスの直接デバイス造形においては、限られた材料から形状と特性のデザインを行うことが必要である。これらの事項を研究課題として設定した。

2 章では相分離を用いない系での高分子半導体ナノファイバーのコンポジットフィルムに着目した。汎用高分子として、PMMA を用いた p 型ナノファイバーコンポジットフィルムと n 型ナノファイバーコンポジットフィルムを組み合わせた相補型デバイス(有機 pn 接合ダイオード)の温度特性の評価を行った。この有機 pn 接合は、常温付近での温度依存性はシリコンに匹敵することから、フレキシブルなセンサーデバイスを、ナノファイバーコンポジットを用いることによって簡易に製造できる可能性を確認できた。一方で、フレキシブル基板であるポリプロピレン上に、この有機 pn 接合ダイオードを作製し、曲げた状態での  $I-V$  特性について評価を行ったところ、PMMA コンポジットに関しては、ダイオードの整流性は曲げると失われたことから、フレキシブル性が明らかに不足していることが確認された。素子に潜り込む p 型側のマトリックスをより柔軟性の高い PB に変えても、曲げると整流性が失われてしまう結果となり、pn 界面の破損が、素子特性に重要な影響を与えることから、界面の結合とマトリックスの全体としての靱性がデバイスとしてのフレキシブル性に非常に重要であることが示唆された。

特に、フレキシブルデバイス製造においては、フレキシブル性の対策が重要であり。半導体マトリックスの界面強度と靱性付与の方法として、よりコンポジット界面強度が高く、靱性の高いマトリックスを用いることが必要であると判った。

3章ではフレキシブル性の改良に向けてマイクロ相分離構造を有するSBSを用いた高分子半導体ナノファイバーのコンポジットフィルムに着目した。マトリックスの界面強度と靱性付与を目的として、P3HT ナノファイバー/SBS コンポジットフィルムの電気特性（導電性と電界効果移動度:FET 特性）を評価した。従来確認されてこなかった、結晶性ポリマー中でのナノファイバー形成を確認した。SBSのマイクロ相分離構造の形成と、P3HT ナノファイバーの節出法形成と分散はお互いに阻害せず、SBSに分散したP3HT ナノファイバーコンポジットは、非晶性マトリックスへの分散を行った先行事例に対し、分散性と FET 特性は同等に発現することがわかった。P3HT ナノファイバーのネットワークが SBS バルクマトリックス内で接続されており、P3HT ナノファイバーを担持した SBS 膜は p 型の半導体特性を有しており、シートトランジスタへの応用が期待されることがわかった。

マイクロ相分離構造を有する SBS によってマトリックス自体のフレキシブル性は大きく改善しているが、ナノファイバーと SBS の各成分界面の影響から、デバイスとして十分なフレキシブル性、特に伸びは、2 倍延伸で導電性が低下してしまうなど、先行研究と比べて十分な耐性を得るには至らなかったが、曲げに関しては 2 章で議論した PMMA マトリックスに比べると大きく改善しており、FET 動作、すなわち  $V_G$  によるドレイン電流の減衰は曲げ変形の影響をほとんど受けず、P3HT ナノファイバーを担持した SBS 膜を用いたフレキシブルデバイスの作製の可能性を示すことができた。延伸での導電性低下を積極的に活用し、局面に追従可能な高感度の歪センサー用途など、フレキシブルデバイスを簡易な手法で製造できる可能性が確認できた。

4 章では、マイクロ相分離ポリマーへの分散では見られなかった、電気特性の向上をナノファイバーの偏在によって実現するため、ブレンドポリマーへのコンポジットに着目した。ポリブタジエン(PB)/ポリエチレングリコール(PEG)ブレンドにポリ-3-ヘキシルチオフェン(P3HT)ナノファイバーを担持した場合の二重パーコレーションの臨界現象を調べたところ、3 章で評価したマイクロ相分離と異なり、ファイバーよりも大きなスケールで相分離するブレンドマトリックスにコンポジットを行うことで、親和性の高い PB 相に P3HT ナノファイバーは局在化し、PB 相と P3HT ナノファイバーのダブルパーコレーションを確認することができた。P3HT ナノファイバーを担持したポリマーブレンドにおけるダブルパーコレーションの臨界現象は、パーコレーション理論によって明確に説明できることがわかった。また、FET 測定により推定された電界効果移動度の温度依存性についても、3 次元 VRH モデルにより説明することができた。キャリア輸送はナノファイバーネットワーク内でのキャリアのパーコレーションと考えられるため、P3HT ナノファイバーを担持した PB/PEG ブレンドでは、スケールの異なるマルチパーコレーションが見られることがわかった。P3HT ナノファイバーのダブルパーコレーションは従来確認されておらず、少量の添加量でブレンドポリマーの特定の相に均一に分散した導電性ナノファイバーネットワークを簡易に作製できることが分かった。また、高分子ナノファイバーが均一に分散した系を評価したため、ダブルパーコレーションの臨界現象を、パーコレーション理論に従って明確に説明することができ、ナノファイバー内部の  $n$  電子軌道  $\Rightarrow$  ナノファイバーネットワーク  $\Rightarrow$  PB 相と、パーコレーション次元を落としながらの多階層パーコレーション挙動を示すことが明らかとなった。従来厳密に理解されていなかったダブルパーコレーションの臨界現象を明らかにすることができた。

5 章では 3D プリンタによる、エラストマーを用いたデバイス製造技術に着目した。本章においては、3D プリンタによってエラストマーに 3 次元造形パターンを与えることで力学的な特性を制御したデバイスを製造することを

試みた。3D プリントによる多様な物理特性の制御手法として構造によって物性を発現する Architected Material の手法を用い、構造パラメータと力学物性の関係についての検討と、実測される荷重変位曲線と人がデバイスを身に着けた際の触感の関係についての評価を行った。ウレタンエラストマーを用いたマイクロラティスによって形成される Architected Material は、単位格子のパラメータを調整することで、既存の FDM 造形と比べて幅広い物理特性を再現可能であると確認できた。ラティス構造の圧縮挙動は、格子の座屈後も全体構造が復元する弾性変形挙動を示しており、FDM 造形と比べて耐久性が向上することも期待できる。実現可能な荷重変位曲線は、既存の医療用インソール用材料の範囲を網羅するものであった。

また、1 種類のウレタンエラストマー材料を用いて、実際に人が装着した際の感性指標である「硬さ」を制御可能であると確認できた。3 次元形状をラティス構造化すると、表面積増加にともなう処理の負担が発生するが、「硬さ」を指標として、エラストマーによる Architected Material の格子パラメータを連続的に制御可能な、インソール形状をデザインする構造化ソフトウェアを開発することで、光造形型の 3D プリントを用いて硬さと形状をコントロールしたマクロ形状（インソール）を造形することができた。単一のウレタンエラストマー材料を用い、硬さに注目して局所的な物理特性をコントロールしつつ、自由形状の一体造形が可能となる 3D 設計製造技術を開発できた。構造で変形挙動や硬さを制御したデバイス構造の製造技術を確認できたため、ナノファイバーをエラストマー中に分散したコンポジット材料を用いたデバイスに関して、3D 設計による直接造形の可能性を示すことができたといえる。

これらの事から、分散フィラーであるナノファイバーのスケールに対し、十分に大きいドメインサイズを有するブレンドポリマーの相分離では、親和性の高い相にナノファイバーを優先的に配置することが可能である一方で、ナノファイバーよりも小さいスケールのドメインサイズを有するブロックポリマーの相分離では、相分離構造の影響を受けず、ホモポリマーと同様な均一な分散となる傾向が確認できた。そのため分散フィラーであるナノファイバーとマトリックスのサイズ関係が分散状態に重要な影響を与えることが一連の知見として得られた。従来 CNT などの無機フィラーを用いた研究においては、凝集の影響から一次粒子から凝集体までの混合状態であり、フィラー粒径分布の幅が大きく、ドメインサイズと分配状態の変化に関して一連した理解はされてこなかったが、均質な分散可能なナノファイバーを用いることで、ドメインサイズとフィラーサイズの関係による分散状態の変化が明らかとなった。

一方で、フィラーの存在するドメインの連続性がバルク体としての物理特性に影響することから、相分離マトリックスのパーコレーションが物性発現には必要であることも確認された。相分離構造には、海島だけでなく、ラメラ構造や、シリンダー構造、共連続構造など数多くの状態が存在するが、これらの相分離構造に注目すると電極並行方向のドメインの接続が重要であることから、物性の異方性制御などの応用に期待ができることが明らかとなった。

本研究においては、導電性高分子ナノファイバーは、疎水性エラストマーへの高い分散性を示すことから、ファイバーが分散したエラストマー導電相を相分離で局在化させることによって多階層の電気伝導のパーコレーションを積極的に制御可能であり、かつエラストマー由来のフレキシブル性を付与できること、およびエラストマーを用いた Architected Material を用いることで、ウェアラブルデバイスを複雑な工程なしで直接造形できる可能性が示された。本研究によって、フレキシブルな半導体コンポジットを用いたエレクトロニクス技術、およびデバイス実装に向けた簡易かつ低コストの手法に向けた可能性が示唆されたと言える。

## 7. 関連研究

### 査読付き論文

- [1] Goto, T.; Morita, J.; Maekawa, Y.; Kanehashi, S.; Shimomura, T.  
Semiconducting Properties of the Hybrid Film of Elastic Poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) Block Copolymer and Semiconducting Poly(3-hexylthiophene) Nanofibers.  
*Polymers* **2020**, *12*(9), 2118.
- [2] Morita, J.; Goto, T.; Kanehashi, S.; Shimomura, T.  
Electrical Double Percolation of Polybutadiene/Polyethylene Glycol Blends Loaded with Conducting Polymer Nanofibers *Polymers* **2020**, *12*(11), 2658.
- [3] 森田淳; 八木杜人; 後藤崇典; 兼橋真二; 下村武史  
導電性高分子ナノファイバーのコンポジットフィルムを用いた pn 接合ダイオードの温度特性  
*高分子論文集* **2017**, *74*(6), 557-564.
- [4] 森田淳; 小松敏; 光部貴士; 中村和洋; 川瀬領治; 仲谷正史; 田中浩也  
Architected Material を用いた感性ベースの構造デザイン手法  
*デジタルプラクティス* **2020**, *11*(2), 434-455.

### 国内学会発表(口頭)

- [1] 森田淳; 小松敏; 光部貴士; 仲谷正史; 田中浩也  
ソフトマテリアルを用いた 3D 造形物に関する, 周期構造と感性表現の相関研究  
*Conference on 4D and Functional Fabrication 2019(4DFF2019)* **2019**
- [2] 森田淳; 中村和洋; 上田雄一  
外形形状と内部構造を自由に制御可能な、3D 設計・造形一貫型システムの開発  
*Conference on 4D and Functional Fabrication 2020(4DFF2020)* **2020**

### 国内学会発表(ポスター)

- [1] 森田淳; 小松敏; 光部貴士; 仲谷正史; 田中浩也  
弾性ポリマーを用いたラティス構造の力学物性と構造パラメータの関係  
*第 28 回ポリマー材料フォーラム* **2019**

## 8.謝辞

2015年からの足掛け6年にわたり、特に指導教員である下村武史教授には、研究全般にわたり、終始懇切丁寧なご指導・ご助言をいただきました。時に叱咤激励をいただきながらも、常に個人を尊重する姿勢で暖かいご指導をいただきました。受けたご指導は、研究内容や研究姿勢のみならず、後進を導くという意味での社会人としての範を示していただきました。ご指導を胸に刻み、会社での研究開発による産業の発展を通じて、社会へ貢献していきたいと思えます。

また、論文執筆に対して全般的な助言や提案をいただいた兼橋真二准教授にも感謝を申し上げます。また、臼井博明教授、荻野賢司教授、中野幸司准教授には、論文審査を通じて論文の内容改善に向けたご指導を数多くいただきました。ここに感謝を申し上げます。さらに、下村研究室のみなさんには多くのサポートをいただきました。特に阿部健人氏、八木杜仁氏、後藤崇典氏、前川友哉氏には、コンポジットに関する実験や解析のサポートなど含めた多大な協力をいただきました。彼らのサポートが無ければこの文章を書くことはできませんでした。ここに深く感謝を申し上げます。

JSR 株式会社の小松敏氏、中村和洋氏には 3D プリントを用いた試験サンプルの造形技術と評価技術について、光部貴士氏、川瀬領治氏には設計システム構築について、それぞれ助言と協力をいただきました。ここに感謝を申し上げます。

慶應義塾大学 SFC 研究所の田中浩也教授、仲谷正史准教授には、3D プリントを用いたパーソナルファブリケーション実現に関して広い視点からのご助言をいただきました、特に人が用いるデバイスとしての設計に関して、貴重なご助言数多くをいただきました。ここに御礼を申し上げます。

最後に、日ごろから支えとなってくれた友人や家族に感謝の意を表します。