

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04203

研究課題名(和文) 酸化物半導体による人体に安全なフレキシブルダイオードの開発とレクテナ回路応用

研究課題名(英文) Development of a harmless flexible diode to humans using by oxide semiconductors and application of rectenna circuits

研究代表者

前元 利彦 (MAEMOTO, TOSHIHIKO)

大阪工業大学・工学部・教授

研究者番号：80280072

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：異なる厚さのフレキシブル基板上に酸化亜鉛(ZnO)系薄膜を成長させ、10,000回の曲げ耐久試験を実施し、表面観察と結晶構造解析、2端子抵抗による電気特性評価を行った。基板厚さ50μmで酸化物積層構造を採用することにより、曲げ抵抗の変化がなく、薄膜の非晶質性が保持されることを確認した。ナノインデンテーションの結果、ZnO系薄膜はフレキシブル基板や酸化物バッファ層よりも弾性率と硬度が高く、さらに、酸化物多層構造はひずみを効果的に緩和し、曲げ耐性の向上に寄与することを明らかにした。酸化物積層構造の有効性が示され、酸化物半導体のフレキシブルエレクトロニクスへの応用が可能である可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は人体に安全な透明ワイドバンドギャップ酸化物半導体である酸化亜鉛(ZnO)に注目して、エネルギーハーベスティングデバイスを実現するための薄膜成長技術ならびに加工技術の確立、フレキシブルダイオードを用いた整流回路の実現とアンテナ設計、RF-DC変換効率の評価と特性改善を行うことで、基礎科学分野の開拓と工学的応用を目指すものである。将来的には、電磁波を直流電流に整流変換するレクテナ(Rectifying Antenna)デバイスへ利用することで、無線LANのような微弱電波や微小マイクロ波エネルギーを高効率で電波から直流電流に常時変換できるエネルギーハーベスティング回路への応用を目指す。

研究成果の概要(英文)：Zinc oxide (ZnO)-based thin films were grown on flexible substrates of varying thicknesses, and a bending endurance test of 10,000 cycles was conducted. We performed surface observations, crystal structure analysis, and electrical property evaluations using two-terminal resistance measurements. By adopting an oxide stacked structure on a substrate with a thickness of 50 μm, we confirmed that there was no change in bending resistance and that the amorphous nature of the thin film was maintained. Nanoindentation results showed that the ZnO-based thin film had a higher elastic modulus and hardness than the flexible substrate and oxide buffer layer. Furthermore, the oxide multilayer structure effectively alleviated strain, contributing to improved bending resistance. The effectiveness of the oxide stacked structure was demonstrated, suggesting the potential for applying oxide semiconductors in flexible electronics.

研究分野：電子デバイス工学

キーワード：酸化物半導体 酸化亜鉛 エネルギーハーベスティングデバイス 整流回路 フレキシブルダイオード R F-DC変換

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

電磁波を受電して、さらに整流して電気として取り出す装置はレクテナと呼ばれ、古くから研究されてきた。特に、放送・通信用の弱電用のレクテナは広く薄く電磁波を拾うのでエナジーハーベスティング（エネルギーの収穫、環境発電技術と呼ばれ、回収電力は mW 以下の微小な電力となる。これまでのアプローチとして、ゼロバイアスダイオードを用いた回路（フランス, Proc. of SPS 2004, 251, 2004）、共振器利用による自己バイアス（東北大, 電子情報通信学会総合大会, 2006）キャパシタによる昇圧回路（ATR, Proc. of IMWS-IWPT2012, 39, 2012）アンテナ開口系拡大による入力マイクロ波の増加（米 Intel, Proc. of RWS2009, 16, 2009）などがある。エナジーハーベスティング用レクテナには高い Quality Factor をもち、広帯域で利用可能な弱電用整流回路の開発が望まれる。非接触回路である RFID タグを開発する上でも、全波整流回路に搭載する整流デバイスを作製することが必要になる。上記の用途については、弱電用のダイオードが最善とされるが半導体材料のコストが高く、今のところ開発例の報告例がない。

他にも用途拡大のために高周波領域での利用や低コスト化が求められる。それらの要求に加えフレキシブル化に関して言えば、酸化物ワイドギャップ半導体である酸化亜鉛（ZnO）は最適な材料であるが、ZnO は p 型 ZnO の作製が極めて困難なため、pn 接合ダイオードの実現は困難とされている。本研究では、フレキシブルで透明なレクテナへの利用を目的として、pn 接合やショットキー障壁を必要としない自己整流型ダイオードに着目した。自己整流型ダイオードは容易に整流効果を得ることができ、一切接合を用いない新原理のダイオードである。また、ZnO をレクテナに用いることでバッテリーレスな回路をフレキシブルかつ透明にできる可能性があり、さまざまな製品にシームレスに装着でき、工学的な用途も拡大すると考えられる。

2. 研究の目的

本研究は人体に安全な透明ワイドバンドギャップ酸化物半導体である酸化亜鉛（ZnO）に注目して、エナジーハーベスティングデバイスを実現するための薄膜成長技術ならびに加工技術の確立、フレキシブルダイオードを用いた整流回路の実現とアンテナ設計、RF-DC 変換効率の評価と特性改善を行うことで、基礎科学分野の開拓と工学的応用を目指すものである。将来的には、電磁波を直流電流に整流変換するレクテナデバイスへ利用することで、無線 LAN のような微弱電波や微小マイクロ波エネルギーを高効率で電波から直流電流に常時変換できるエナジーハーベスティング回路への応用を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、シクロオレフィンポリマー（Cyclo-Olefin Polymer: COP、日本ゼオン株）のシートをフレキシブル基板として使用した。COP はシクロオレフィン類をモノマーとして合成され、分子構造内に脂環構造を有するポリマーである。特徴として、高い透明性、低複屈折性、低い吸水率、高い耐熱性精密成形性などがある。COP は可視光領域である波長 380 nm から 780 nm において透過率 90 % 以上であり、ガラス基板と同程度の透明性を有している。また、COP は他のプラスチック基板に比べ吸水率がかなり小さく、耐熱性も優れ光学レンズ・プリズムなどの光学部品、光学検査セルなどの医療機器、液晶バックライト用導光板など幅広い分野で利用され、フレキシブルデバイスへの優位性を持つ COP を透明レクテナ用の基板として選んだ。

基板厚さ 188 μm 、100 μm 、50 μm の COP 基板の上に 2 端子素子を作製した。直接、ZnO を COP 基板上に成膜するとクラックが発生するため、SiO₂ バッファ層を EB 蒸着法により 200 nm 形成した。次にパルスレーザー堆積（PLD）法を用いてチャンネル層として、ZnO および Al 添加 ZnO 薄膜（AZO）薄膜を非加熱で 40 nm 成膜した。その後、電極間距離が 6 mm になるよう試料の両端に Ti/Au 電極を 50/50 nm 形成した。図 1(a) に作製した試料の構造図を示す。作製した試料を繰り返し曲げ試験機を用いて 100~10,000 回繰り返し曲げ、共焦点レーザー顕微鏡を用いた表面状態の観察、2 端子抵抗のリアルタイム測定、微小角入射 X 線回折（GI-XRD）による結晶構造を評価した。曲がり具合は円に近似させ、その円の半径である曲率半径 r の値は図 1(b) に示したように 5 mm 一定とし、耐性試験を行った。さらに、試料の破壊メカニズムを表面ひずみと結晶性の観点から、ナノインデンテーション法により、ZnO 系薄膜の硬度と弾性率を推定した。

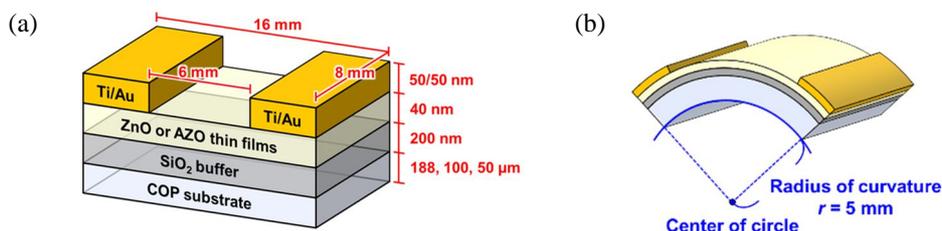


図 1 (a) 作製した 2 端子素子の構造、(b) 曲げ試験状態のイメージ図（凸方向）

4. 研究成果

曲げ試験結果より、基板厚さ 188 μm の COP 基板上に形成した ZnO および AZO 薄膜は、100 回曲げるとクラックが発生して 500 回曲げると破断した。基板厚さ 100 μm の COP 基板上に形成した ZnO および AZO 薄膜は、1,000 回曲げるとクラックが発生して 3,500 回曲げると破断した。一方、基板厚さ 50 μm の COP 基板上に形成した ZnO、AZO 薄膜および SiO_2 バッファ層にはクラックが発生せず、188 μm と 100 μm の COP 基板よりも曲げ耐久性があることが確認された。

次に、作製した試料を繰り返し曲げてリアルタイムで 2 端子抵抗を測定した。図 2 に 10,000 回まで凸方向に曲げた際の ZnO 薄膜と AZO 薄膜のリアルタイム抵抗測定の結果を示す。基板厚さ 188 μm の COP 基板では、凸方向に曲げた瞬間に抵抗値が約 3 桁以上増加し、500 回程度で破断し測定不能になった。基板厚さ 100 μm の COP 基板では、3,000 回曲げると抵抗値が約 1 桁急激に増加し、3,500 回程度で破断し測定不能になった。基板厚さ 50 μm の COP 基板では、凸方向、凹方向ともに抵抗の急激な増加はせず、10,000 回の曲げ耐久性があることが分かった。さらに、測定結果を詳細に見てみると、曲げた瞬間に抵抗値がわずかに増加しフラットに戻ると抵抗値が戻り、周期振動した波形が現れた。曲げの方向に応じた抵抗変化は、ZnO 薄膜および AZO 薄膜の圧電効果によるものと示唆される。圧電効果は、水晶やセラミックスに圧力を加えることで結晶内に分極が生じ電圧が発生する現象である。ZnO には圧電効果があり、ZnO ナノロッドやナノチューブを用いた圧電デバイスが研究されている。ZnO および AZO 薄膜を曲げることで圧力が加わり、膜中で電圧が発生し抵抗値が変化することで、周期的に振動した波形が得られたと考えられる。

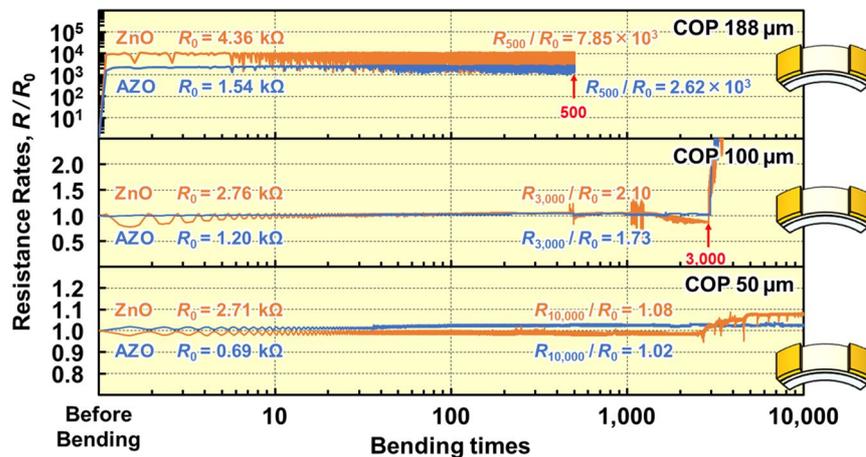


図2 繰り返し曲げ試験による作製した ZnO 薄膜および AZO 薄膜のリアルタイム抵抗測定結果 COP 基板厚さ (a) 188 μm , (b) 100 μm , (c) 50 μm

試料表面に発生したクラックをより詳細に観察するために、曲げている状態の表面観察を行った。フラットな状態から曲率半径 5 mm まで曲げると、 SiO_2 には 1 μm 程度のクラックが確認された。 SiO_2 バッファ層のクラックは SEM による断面の観察でも、このようなクラックは確認されている。曲げ状態から再び平坦な状態に戻すと ZnO 薄膜が凸方向に 160 nm 程度の段差が生じていることが確認された。これは、ZnO 薄膜は材料特有の硬さと弾性により、繰り返しの曲げに対しても割れることなく伸縮していたと考えられる。

GI-XRD 法により作製した試料の 10,000 回まで曲げた際の結晶性変化を評価した。図 3 に 10,000 回凸方向に曲げたときの ZnO 薄膜と AZO 薄膜の GI-XRD 測定の結果を示す。図 3 の GI-XRD 測定の結果から、基板厚さ 188 μm の COP 基板の ZnO 薄膜および AZO 薄膜は、成膜直後では微結晶であり XRD パターンでは、主に (002) 面、(100) 面、(101) 面からの回折ピークが観察された。また、基板厚さが薄くなるにつれてアモルファス化する傾向があることが明らかになった。アモルファス化の原因としては、PLD 成膜時に飛来するアブレーション粒子による熱によって基板に応力ひずみが生じることで、より薄い COP 基板ほど結晶化が抑制されたためと考えられる。基板厚さ 50 μm の COP 基板で曲げ試験を繰り返しても、アモルファス状態が維持されていた。また、微結晶化していた ZnO 薄膜および AZO 薄膜に比べ、アモルファス状態の ZnO 薄膜および AZO 薄膜の方が繰り返し曲げ耐久性に優れていることが明らかになった。このような繰り返しによる結晶構造変化の徴候を詳しく調べることは酸化薄膜のフレキシブルデバイス応用の観点からも非常に重要である。

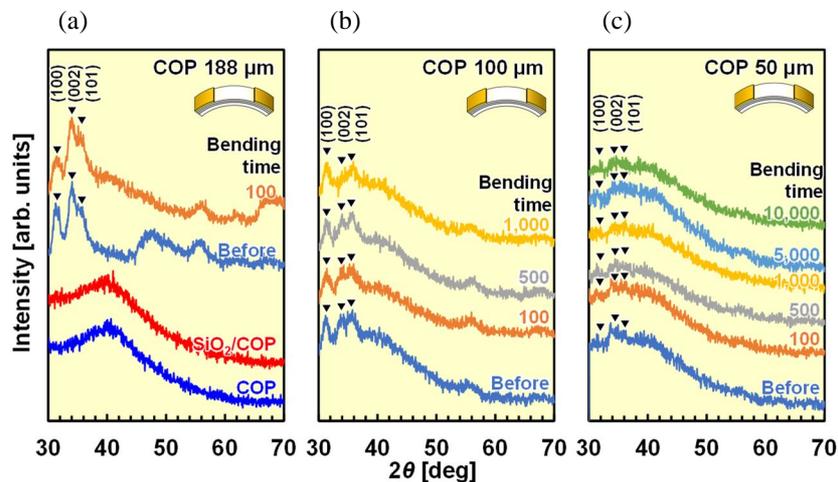


図3 繰り返し曲げ試験による ZnO 薄膜および AZO 薄膜の GI-XRD 測定結果 : (a) COP (188 μm)/ZnO , (b) COP (100 μm)/ZnO , (c) COP (50 μm)/ZnO

実験に用いた ZnO 系材料が伸縮自在な材料であることを確認するため、ナノインデンテーション法を用いて硬度と弾性率を調べた。ナノインデンテーション法は、薄膜や材料の表面にダイヤモンド素材の圧子を押し込み、その時の圧子にかかる荷重、押し込み付深さ、圧子の接触射影面積から、薄膜や材料の硬度 H と弾性率 E を求める手法である。ナノインデンテーション法により、各試料に 25, 50, 100, 250, 300, 500, 1000 μN の荷重をかけ薄膜の硬度と弾性率を評価した。COP 基板、SiO₂ バッファ層、ZnO 薄膜および AZO 薄膜に 100 μN の荷重を加えたときのナノインデンテーションの結果から求めた各試料の H と E の値について、基板厚さ 188 μm の COP 基板は、 H と E の値がそれぞれ 0.45 GPa と 6.5 GPa であった。SiO₂ バッファ層ではそれぞれ 4.1 GPa と 19.5 GPa であり、これは COP 基板よりも硬く、弾力のある材料であることが分かった。ZnO ではそれぞれ 17.1 GPa と 231.1 GPa , AZO はそれぞれ 17.9 GPa と 202.7 GPa であり、ZnO と AZO は SiO₂ バッファ層よりもさらに硬く、弾力のある材料であることが分かった。同様に、他の荷重についても同様に各試料の H と E を算出した。図 4 にさまざまな荷重実験によるナノインデンテーションの結果から求めた各試料の H と E の関係を示す。作製した試料構造は、COP 基板、SiO₂ バッファ層、ZnO 系薄膜の順に硬度 H およびヤング率 E の両方が徐々に増加することが示された。ナノインデンテーションの結果から、COP 基板や SiO₂ バッファ層よりも ZnO 薄膜や AZO 薄膜の方が弾性率や硬度が高く、ZnO 薄膜や AZO 薄膜はより繰り返し曲げ耐性のある材料であることが分かった。COP 基板を薄くすることに加えて酸化物多層構造はひずみを効果的に緩和し、耐屈曲性を向上させると考えられる。

本研究の成果から、曲げた際の破壊メカニズムを電気特性および結晶性と関連付け、ZnO 系酸化物材料が弾性率ならびに硬度が高く曲げ耐性のある材料であることを初めて明らかにした。また、酸化物積層構造の有効性を明らかにし、酸化物半導体をフレキシブルエレクトロニクスに応用展開できる可能性が示唆された。

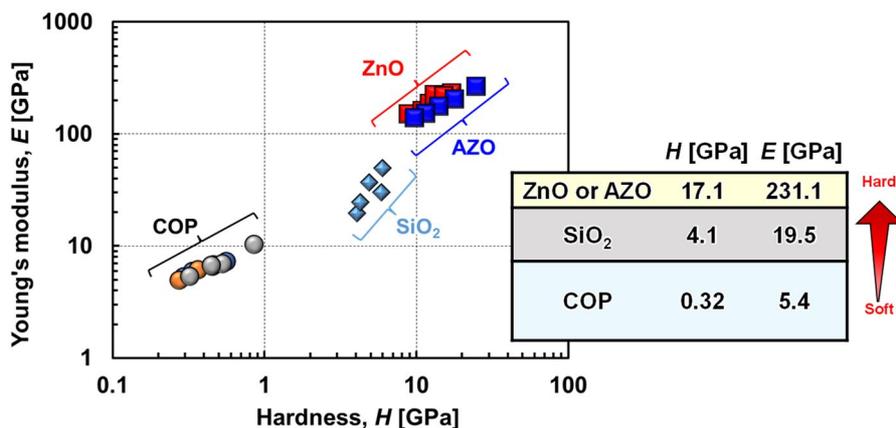


図4 ナノインデンテーション法から求めた COP 基板、SiO₂ バッファ層、ZnO 薄膜および AZO 薄膜の硬度 H と弾性率 E

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takeaki Komai, Ryosuke Kasahara, Hideo Wada, Masatoshi Koyama, Akihiko Fujii, Toshihiko Maemoto, Akihiro Shimizu, Noritaka Takezoe, Hiroyasu Ito	4. 巻 -
2. 論文標題 Low-Temperature Fabrication Process of In2O3 Thin-Film Transistors using Aqueous Precursor Solution and Excimer Light	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Proceedings of 2023 IEEE International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai (IMFEDK)	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 前元利彦, 大浦紀頼, 和田英男, 小山政俊, 佐々誠彦, 藤井彰彦	4. 巻 ED2023-1
2. 論文標題 フレキシブル基板上に室温成膜した酸化亜鉛薄膜の繰返し曲げ耐久試験	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 IEICE Technical Report	6. 最初と最後の頁 pp. 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kazuyori Oura, Hideo Wada, Masatoshi Koyama, Toshihiko Maemoto and Shigehiko Sasa	4. 巻 61
2. 論文標題 Repeated bending durability evaluation of ZnO and Al-doped ZnO thin films grown on cyclo-olefin polymer for flexible oxide device applications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 101001(1)-(7)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac9024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kazuyori Oura, Hideo Wada, Masatoshi Koyama, Toshihiko Maemoto & Shigehiko Sasa	4. 巻 23
2. 論文標題 Improved electrical performance of solution-processed zinc oxide-based thin-film transistors with bilayer structures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Information Display	6. 最初と最後の頁 105-113
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/15980316.2021.2011443	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 大浦 紀頼, 和田 英男, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦, 竹添 法隆, 清水 昭宏, 伊藤 寛泰	4. 巻 65
2. 論文標題 溶液プロセスを用いた酸化インジウム薄膜のエキシマ光による低温形成と薄膜トランジスタの特性評価	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 表面と真空	6. 最初と最後の頁 139-144
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.65.139	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 笠原綾祐, 駒井伯成, 和田英男, 小山政俊, 藤井彰彦, 清水昭宏, 竹添法隆, 山口紫苑, 伊藤寛泰, 前元利彦
2. 発表標題 水系前駆体溶液とエキシマ光を用いた酸化インジウム薄膜トランジスタの作製と特性評価
3. 学会等名 第71回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 前元利彦, 大浦紀頼, 和田英男, 小山政俊, 佐々誠彦, 藤井彰彦
2. 発表標題 フレキシブル基板上に室温成膜した酸化亜鉛薄膜の繰返し曲げ耐久試験
3. 学会等名 電子情報通信学会 電子デバイス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 駒井伯成, 笠原綾祐, 落合秀哉, 和田英男, 小山政俊, 藤井彰彦, 前元利彦, 清水昭宏, 竹添法隆, 伊藤寛泰
2. 発表標題 水系前駆体溶液および深紫外エキシマランプによる光アシストプロセスを用いたIn ₂ O ₃ 薄膜の形成および薄膜トランジスタの特性評価
3. 学会等名 第339回 電気材料技術懇談会 若手研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 駒井伯成, 笠原綾祐, 落合秀哉, 和田英男, 小山政俊, 藤井彰彦, 前元利彦, 清水昭宏, 竹添法隆, 伊藤寛泰
2. 発表標題 深紫外エキシマ光アシストプロセスを用いたIn2O3薄膜の低温成膜および薄膜トランジスタの特性評価
3. 学会等名 応用物理学会関西支部 2023年度第2回講演会「SDGsと応用物理」
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takeaki Komai, Ryosuke Kasahara, Hideo Wada, Masatoshi Koyama, Akihiko Fujii, Toshihiko Maemoto, Akihiro Shimizu, Noritaka Takezoe, Hiroyasu Ito
2. 発表標題 Low-Temperature Fabrication Process of In2O3 Thin-Film Transistors using Aqueous Precursor Solution and Excimer Light
3. 学会等名 2023 IEEE International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai (IMFEDK) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Toshihiko Maemoto
2. 発表標題 Bending durability evaluation of ZnO thin-films grown on cyclo-olefin polymer substrate toward flexible oxide device applications
3. 学会等名 Advanced Materials Research Grand Meeting, MRM2023/IUMRS-ICA2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kazuyori Oura, Hideo Wada, Masatoshi Koyama, Yoshiyuki Harada, Toshihiko Maemoto, Shigehiko Sasa
2. 発表標題 Durability Evaluation of Multilayer Oxide Thin-Films Formed on Cyclo-Olefin Polymer Substrate by Repeated Bending Tests
3. 学会等名 9th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 駒井 伯成, 大浦 紀頼, 和田 英男, 小山 政俊, 佐々 誠彦, 前元 利彦, 竹添 法隆, 清水 昭宏, 伊藤 寛
2. 発表標題 水系前駆体溶液とエキシマ光を用いた酸化インジウム薄膜の低温形成と薄膜トランジスタの特性評価
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大浦 紀頼, 和田 英男, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦
2. 発表標題 COP基板上に形成した酸化亜鉛系薄膜の繰り返し曲げ耐久性評価
3. 学会等名 電気学会, 電子・情報・システム部門 電子材料研究会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	和田 英男 (Wada Hideo) (90846320)	大阪工業大学・公私立大学の部局等・教授 (34406)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------