

工業材料

ENGINEERING MATERIALS

2017

2

Vol.65 No.2

特集

有機エレクトロニクスが拓く未来社会—山形大学の目指すもの

連載 欧州発 表面処理関連技術の最前線レポート6

FraunhoferFEPの反応性パルススパッタリング最新技術トピックス(下)

Steam Resistant
Perfluoroelastomer

BLAZER
SERIES

High Performance Elastomer Parts

新開発の
オリジナル架橋剤の成果

誕生

耐蒸気性パーフロロエラストマー

NEW

ブレイザー[®] オーリング-S2



ニチアス

特集・有機エレクトロニクスが拓く未来社会－山形大学の目指すもの

解説編 山形大学が目指す研究開発

・ 1 有機トランジスタ研究部門 山形大学ROEL (有機エレクトロニクス)
研究センター

有機トランジスタ部門の研究概要

Tokito Shizuo
センター長 卓越研究教授 時任 静士

はじめに

山形大学の有機エレクトロニクス研究センター(ROEL)は、有機エレクトロニクスの基礎・応用研究を担う研究拠点として6年前に設立され、現在ではその活動が世界的にも認知されつつある。ROELにおける中心的な研究分野は、有機EL、有機太陽電池、有機トランジスタと、有機エレクトロニクスの全般を網羅する。私自身が山形大学に着任するきっかけとなったのは2009年に山形大学が採択された科学技術振興機構(JST)の地域卓越研究者戦略的結集プログラムで、その翌年の8月に着任し、この研究センターを活動の拠点として7年になる。

当研究部門は、印刷法が適用できる有機半導体を活性層に用いた薄膜トランジスタ(有機TFT)の基礎・応用研究を中心として発足したが、最近は印刷プロセス技術にまで踏み込み、実用レベルの有機TFTとその応用製品をも意識した次世代のエレクトロニクス、“フレキシブル・プリンティッド有機エレクトロニクス”の幅広い研究を推進している^{1), 2)}。

印刷プロセスの特徴は、実際のモノづくりの観点で見た場合、従来手法と比べて設備の初期投資を大幅に抑えることができ、省エネルギー・省資源の製造法であるため、大幅な製品の低コスト化が期待できる。また、薄いプラスチックフィルム上へのデバイス作製が容易であり、従来技術では困難であったデザインの自由度が高く、薄くて柔

軟かつ大面積のエレクトロニクスが実現できる。つまり、低コスト化に加えて新しい高付加価値の製品を産み出すことが期待される分野である。具体的な出口としては、各種の物理センサーやバイオセンサー、アナログやデジタル電子回路、有機ELや電子ペーパーといった製品イメージがある。

近年、あらゆるものからデータを吸い上げてデータの利活用を大きなビジネスにしようとするIoT(Internet of Things)やIoE(Internet of Everythings)の社会が期待されている。同時に、米国では毎年1兆個以上のセンサー時代「Trillion Sensor Universe」が提唱され、大きな動きとなっている。この膨大な量のセンサーを安価に製造できる製造プロセスこそがIoT社会を真に実現し成長させることができるものと予想される。それが印刷プロセスである³⁾。

当研究部門の研究体制

当研究部門は、材料からデバイスまでをアンドーワンルーフで網羅するため、図1に示すように、印刷プロセスに適用できる有機半導体や銀ナノ粒子、それらを用いた印刷型有機TFTの試作・評価を進めている⁴⁾。そこには、実用レベルの高性能化を目指した界面・表面物理、デバイス物理といった学理がある。さらには、シミュレーションを伴ったアナログ回路やデジタル回路の回路設計と印刷プロセスの構築があり、その結果としてリングオシレーターやD-フリップルロックなどを同一基板に試作できている。具体的な回路応用と

有機半導体を用いたトランジスタの高性能化と 印刷法による集積回路および各種センサーの試作・応用

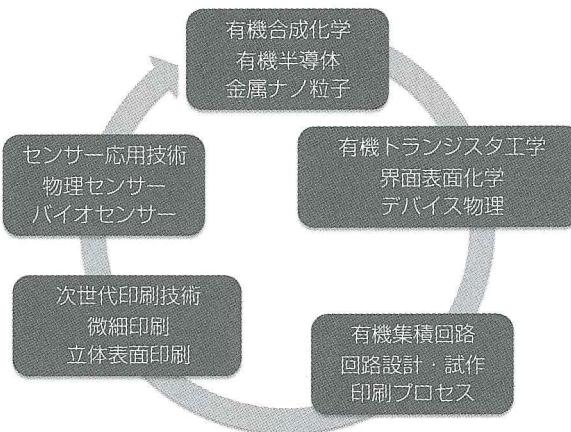


図1 有機トランジスタ部門の研究分野

しては、前述した有機ELや電子ペーパーのハックプレーン、センサーのAD変換や增幅回路、無線回路などがある。

センサー応用として温度や圧力などをセンシングする物理センサーから生理活性物質をセンシングするバイオセンサーまでの幅広い研究を推進している。さらに、印刷型有機回路をセンサーとプラスチック基板上に一体化したスマート有機センサーも大きな研究テーマとなっている。もちろん、印刷プロセス技術の進化も重要であり、銀ナノ粒子や半導体インクを高い位置精度で微細に印刷する技術、さらには立体物表面への印刷技術など、次世代の印刷技術の基盤研究にも注力している。

これからの大手の技術シーズを実用化し社会実装するには、積極的な企業との連携が不可欠と考える。現在、これら分野に関わる材料、デバイス、システム系の20社近い企業と産学連携共同研究を進めている。その支援ベースとなっているのが、JSTのセンターオブイノベーション(COI)と産学共創プラットフォームである。

社会実装イメージ

フレキシブルプリンテッド有機エレクトロニクスが実用化されるとどのような社会が実現できるのか？特に、センサー技術に注目してその将来

イメージを図2に表現した。健常者や患者の健康状態を常時モニタリングするウェアラブルバイオセンサー、独居老人などの活動を見守る大面積シート型位置センサー、魚や肉などの生鮮食品の鮮度を管理する鮮度センサー、衝突事故などの程度を記録する衝撃センサー、室内の空気環境を監視する環境センサー、宅配で配達される冷凍食品などのトレーサビリティーを可能にする温度センサー付無線タグなどがその例である。

これらセンシング情報はデジタル化され、ネットワークを介してビックデータ解析されることで、より効果的に利活用される。また、手軽に丸めたり折りたたんでもち運びできるフレキシブル有機ELディスプレイや電子ペーパーなども代表的なフレキシブル・プリンテッド有機エレクトロニクスの出口イメージである。ここに描いている社会イメージは、まさにIoTやIoEであり、トリリオジセンサーエュミバース社会とも関連しており、将来の安心で安全、そして健康長寿な社会の実現に貢献できることを期待している。

おわりに

ここでは、当研究部門から3つのテーマを寄稿した。まず、熊木准教授から低温焼成が可能な銀ナノ粒子インクの開発とそれを電極に用いた有機

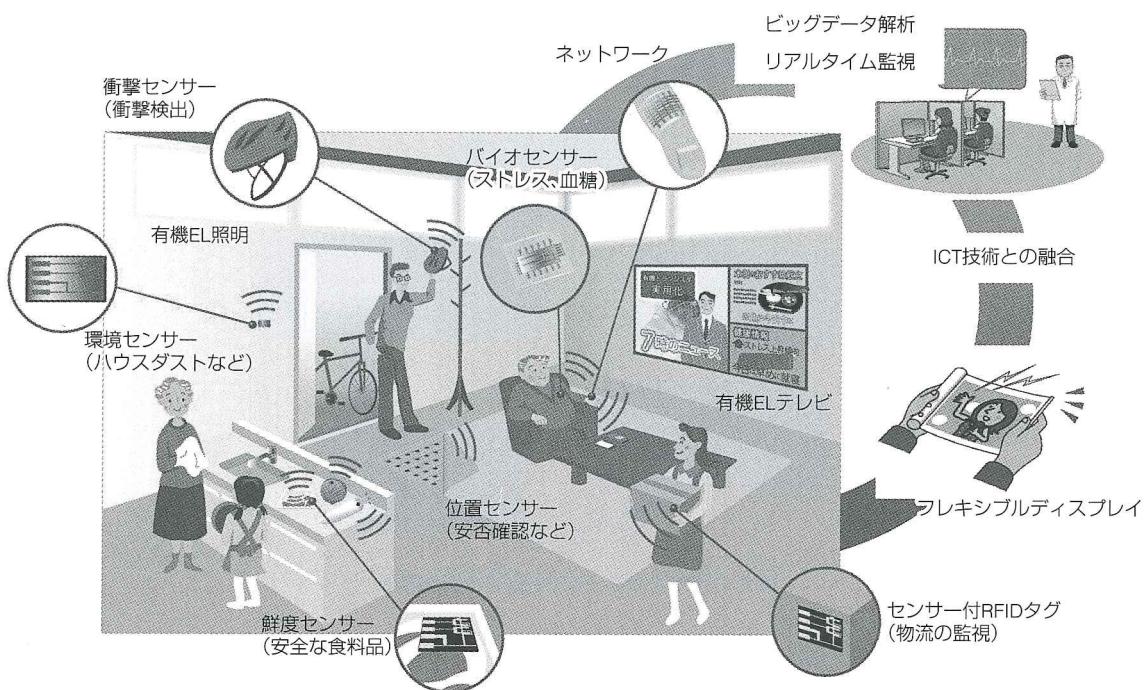


図2 将来の安心・安全な生活を実現するセンサー技術

TFT試作と評価について紹介する。今年、銀ナノ粒子インク技術を基にベンチャー企業を設立しており、種々の印刷法に対応できるインク開発と販売を開始している。次に、松井准教授から、有機TFTを印刷法で微細に集積化したアナログおよびデジタル回路応用の進展について紹介する。特に、バイオセンサーとの融合を想定した応用に注力している。最後は、古澤准教授から、当部門が数年前から提案している有機トランジスタ型バイオセンサーの研究の基本的な考え方と具体例を紹介する。目指す方向は印刷プロセスで作製できるスマート有機バイオセンサの実現である。

今後も有機エレクトロニクス分野を基軸として、さらなる新分野の開拓に挑戦していくつもりである。もちろん、単なる学術論文レベルに終わるのではなく、社会実装できる形につなげたい。それが研究者としての責務であると考える。末尾として、研究開発を支援していただいているJSTおよび共同研究企業に感謝を申し上げたい。

参考資料

- 1)時任静士：日経エレクトロニクス、10月号、pp.61～73(2014)
- 2)時任静士、福田憲二郎、熊木大介：化学工業、10月号、pp.58～67(2014)
- 3)三宅常之：“IoTに印刷の力”，日経エレクトロニクス、2月号、pp.25～39(2016)
- 4)時任静士、南木創、南豪：日本画像学会誌 第55巻、第1号、pp.64～75(2016)
- 5)時任・熊木・松井研究室研究活動記録 VOL.4(2016)



特集・有機エレクトロニクスが拓く未来社会－山形大学の目指すもの

解説編 山形大学が目指す研究開発

1 有機トランジスタ研究部門 山形大学ROEL (有機エレクトロニクス 研究センター)

銀ナノ粒子インクの開発と 有機トランジスタへの応用

Kumaki Daisuke
准教授 熊木 大介、センター長 卓越研究教授
Tokito Shizuo
時任 静士

はじめに

近年、印刷法を使った電子デバイス作製技術(プリンテッドエレクトロニクス)が非常に大きな注目を集めている。現状では、タッチパネル配線などの配線用途をターゲットとした開発が主であるが、今後は、薄膜トランジスタなどの半導体デバイスの電極用途としての開発が進むと考えられ、フレキシブルディスプレイや低コストRFIDタグ、プリンテッドセンサーなどへの応用が期待されている。ここでは、われわれが進めている薄膜トランジスタの高性能化に特化した、高機能銀ナノ粒子インクについて、微細印刷配線プロセス開発やそれを用いた有機TFTの高性能化に関する最近の結果を紹介する。

高精細インクジェット印刷用銀ナノ粒子インクの開発

銀ナノ粒子を溶媒に分散させた銀ナノ粒子インクは、溶媒と近い粘度($10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下)となるため、 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下の低粘度インクが要求されるインクジェット印刷には最適である。銀ナノ粒子イン

粒子径： $10 \sim 15\text{nm}$

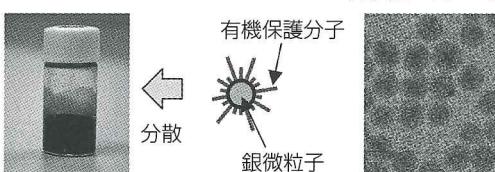


図1 銀ナノ粒子インク

クは、ナノメートルオーダーの銀ナノ粒子の周囲を界面活性剤となる有機保護分子で被覆された構造となっており、適切な有機保護分子を導入することで各種溶媒に分散させることができるとなる(図1)。銀ナノ粒子は、ナノサイズ効果によって低温でも粒子同士が融着する焼結が起こるため、 150°C 以下の焼成で導電性が発現する。また、樹脂成分をほとんど含まないためバルク銀の数倍程度の体積抵抗率($5\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下)まで低抵抗化させることができる。近年では、成膜するだけで導電性が発現する銀ナノ粒子インクも報告されている^{1), 2)}。

インクジェット印刷で微細配線を配線描画する上で、銀ナノ粒子インクに要求される特性を図2にまとめた。おもに、インクがヘッドから吐出されるまでと、液滴が基板に着弾した後の2つのステップを考える必要がある。インクジェット印刷で配線を微細化するには、まず、吐出口(ノズル)

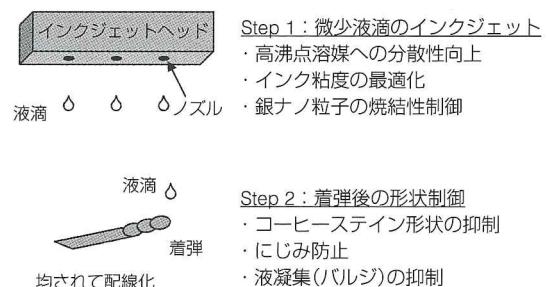


図2 インクジェット印刷におけるインクへの要求課題

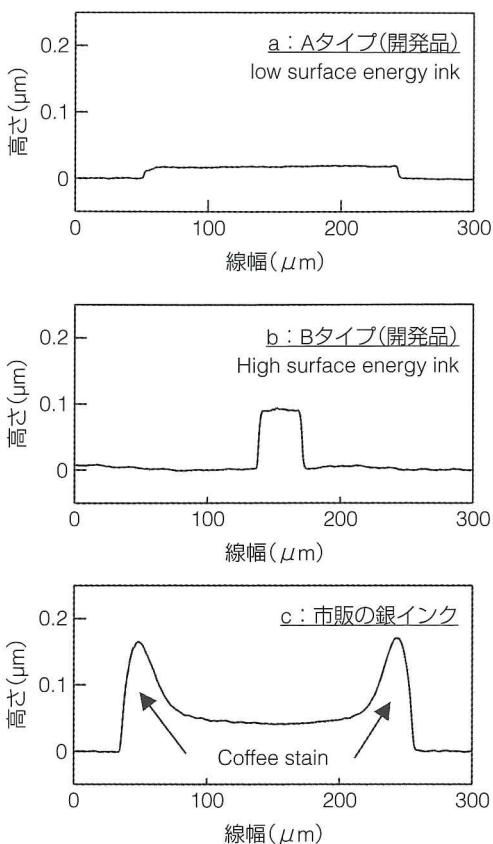


図3 各銀インクを用いたインクジェット配線の断面図

を小さくして吐出できる液滴量を少なくする(液滴を小さくする)必要がある。着弾後は、濡れ広がりをいかに抑制するかが重要になる。銀ナノ粒子インクだけでなく下地の表面エネルギー(濡れ性)を制御することにより微細な配線を形成できる。また、一般的に、インクジェット印刷で配線形成した場合、エッジ部が高く盛り上がるコーヒーステイン形状が観察されることが多いが、断面プロファイルでかまぼこ型となる理想的な電極形状がデバイス高性能化に重要となるため、銀ナノ粒子インクのにじみや液凝集(バルジ)、コーヒーステイン形状の抑制が不可欠である。

インクジェット配線の微細化

われわれは、上記の観点から銀ナノ粒子インクの改良を進め、微量のインクジェット印刷に対応した銀ナノ粒子インクを開発した。銀ナノ粒子

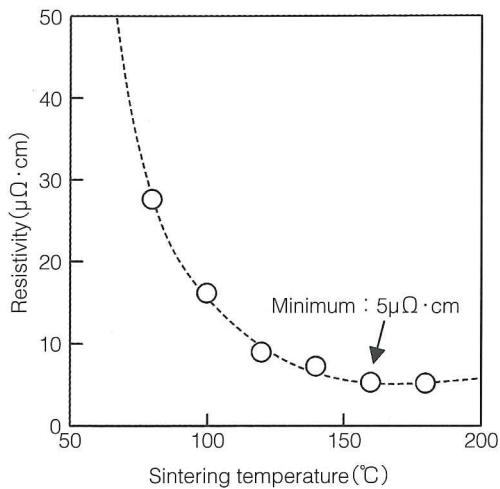


図4 インクジェット配線の抵抗率

の合成法としては、シュウ酸架橋銀アミン錯体を経由した銀ナノ粒子の合成法³⁾を用いている。図3は、開発した銀ナノ粒子インクと市販の銀ナノ粒子インクを用いてインクジェット印刷した配線の断面プロファイルを示している。低表面エネルギーAタイプと高表面エネルギーBタイプの2種類の銀ナノ粒子インクを開発することに成功した。市販のインクでは、エッジ部が高く盛り上がるコーヒーステイン形状が観察された(図3c)。コーヒーステイン形状が出た場合、上層電極と下層電極との短絡が避けられないためTFT電極として用いることが難しくなる。それに対して、開発した銀ナノ粒子インクではコーヒーステイン形状が観察されず、理想的な矩形の電極形状が得られることが分かった。コーヒーステイン形状は濡れ広がりが大きいインクで起こりやすいが、濡れ広がりの大きいAタイプの銀ナノ粒子インク(図3a)においても矩形の電極形状が得られている。コーヒーステイン形状が抑制された詳しいメカニズムは把握できていないが、選択した分散溶媒で最適な乾燥条件が得られているためと考えている。また、Bタイプの銀ナノ粒子インク(図3b)では、インクジェット印刷の中でも極めて細い配線幅30~40μm程度を実現しており、インクの表面エネルギー制御が微細配線化に有効であることを示している。

図4は、Bタイプの銀ナノ粒子インクを用いて

インクジェット印刷した配線の体積抵抗率と焼成温度の関係を示している。配線性能としては、80°Cの焼成で $27\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の特性が得られており、120°Cの焼成で $7\mu\Omega\cdot\text{cm}$ まで低抵抗化した。PETフィルム(耐熱温度120°C)やPENフィルム(耐熱温度150°C)の上にも配線形成可能である。

全印刷型有機TFT

最後に、開発した銀ナノ粒子インクを有機トランジスタ(有機TFT)の電極に応用した結果を示す。図5は、インクジェット装置を使って電極と有機半導体を印刷形成した全印刷型有機TFTのデバイス構造(上段)とトランジスタ特性(下段)を示している。PVPとメラミンを混合した架橋性ポリビニルフェノール(CL-PVP)をスピンドル成膜し150°Cでアニールし、下地層とゲート絶縁膜を形成した¹⁾。電極にはわれわれが開発した銀ナノ粒子インクを用いた。インクジェット装置で各電極の形状に銀ナノ粒子インクをパターンした後、120°Cで焼成することで電極形成した。SD電極は、有機半導体とのエネルギー障壁を低減する効果のあるペンタフルオロベンゼンチオール⁴⁾を用いて表面処理を行った。低分子有機半導体であるdiF-TES-ADT⁴⁾とポリスチレンをメシチレンに溶解させた混合インクを調整し、混合インクをインクジェット印刷することで有機半導体層を形成した。

銀ナノ粒子インクの印刷特性をインクジェット装置に最適化することで、チャネル長10μmの有機TFTを作製することができた。図5(下段)に作製した有機TFTの伝達特性を示した。オフ状態で 10^{-12}A だった電流値が、ゲート電圧0V付近でオン状態となり電流増加がはじまり、ゲート電圧-10Vで 10^{-5}A を超えた。電流オン・オフ比は8桁程度が得られ高いスイッチング特性を有していることが確認できた。有機TFTの重要な性能指標である電界効果移動度は $0.6\text{cm}^2/\text{Vs}$ を示し、全印刷型有機TFTとしては高い移動度が得られた。銀ナノ粒子インクの印刷特性の改善により、短チャネル有機TFTをインクジェット印刷で作製することに成功し、良好なトランジスタ特性を得ることができた。

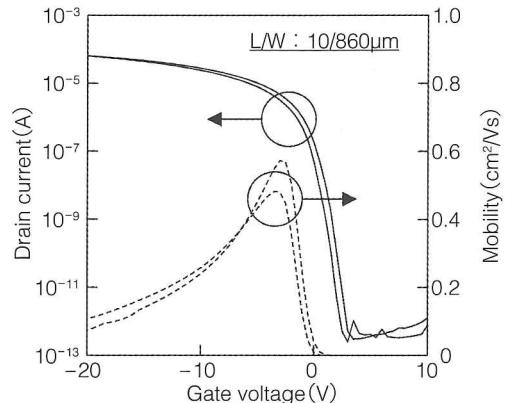
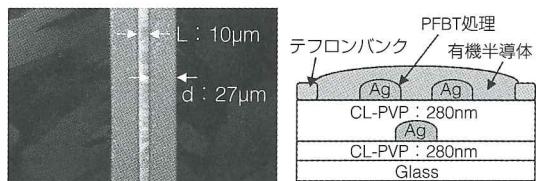


図5 全印刷型有機TFTの構造と特性

おわりに

高精細インクジェット印刷装置に向けた銀ナノ粒子インクの開発と、それを用いた全印刷型有機TFTの高性能化に関する研究を紹介した。本稿でも述べたように、インクジェット印刷では、微少液滴を制御しつつ着弾後には配線形状を制御する必要があるため、インクと装置の高度な取り合わせ技術が要求される。また、薄膜トランジスタに印刷プロセスを応用する場合、印刷積層プロセスや有機半導体と印刷電極の接合界面設計など、新しい視点での技術開発が不可欠となる。印刷プロセスを実用化する上でも、基礎的な観点からの体系的な技術開発は非常に重要である。

参考文献

- K. Fukuda, T. Sekine, Y. Kobayashi, D. Kumaki, M. Itoh, M. Nagaoka, T. Toda, S. Saito, M. Kurihara, M. Sakamoto and S. Tokito : Organic Electronics, 13, 1660(2012).
- T. Minari, Y. Kanehara, C. Liu, K. Sakamoto, T. Yasuda, A. Yaguchi, S. Tsukada, K. Kashizaki and M. Kanehara : Advanced Functional Materials, 24, 4886(2014).
- M. Kurihara, et al : J. Nanoscience and Nanotechnology, 9, pp.6655 ~ 6660(2009).
- A. B. Naden, J. Loosa, D. A. MacLaren, J. Mater. : Chem. C, 2, 245(2014).

特集・有機エレクトロニクスが拓く未来社会－山形大学の目指すもの

解説編 山形大学が目指す研究開発

・ 1 有機トランジスタ研究部門 山形大学ROEL (有機エレクトロニクス 研究センター)

印刷法による有機CMOS集積回路

Matsui Hiroyuki
准教授 松井 弘之、センター長 卓越研究教授 Tokito Shizuo
時任 静士

はじめに

工藤一浩教授らによる有機トランジスタの最初の報告から30年以上が経過し、その性能や作製技術は大きく向上してきた。山形大学有機エレクトロニクス研究センター（ROEL）では、実用化において重要な印刷法を用いたデバイス製造にこだわり、真空フリー・高温フリー・フォトリソフリーのプロセス開発を推し進めてきた。さらに企業との共同研究により、印刷型デバイスに適した半導体・金属ナノ粒子材料の開発にも力を入れてきた。

ここでは、これらの技術を用いて作製した印刷型有機CMOS集積回路について紹介する。ディ

スプレイ用途ではp型またはn型トランジスタの一方のみで十分であったが、今後の発展が期待されるウェアラブルデバイスやIoT用途ではp型とn型を組み合わせたCMOS回路が欠かせないものとなる。それは、CMOS回路の方が消費電力や集積度、回路の多様性の面において優れており、IoTの信号処理や通信に適しているためである。

印刷型有機トランジスタの材料および印刷技術開発

有機トランジスタの実用化において半導体材料に求められるのはおもに、①高溶解性、②大気下での安定性、③100~200°C程度までの熱安定性、④高移動度、⑤電極からのキャリア注入、である。有機半導体分野では、優れたp型半導体材料は多数開発されてきたものの、n型半導体材料はおもに大気中安定性の問題から開発が遅れていた。そのような中、山形大学は宇部興産(株)と共同で、上記の要件を満たすn型半導体材料としてベンゾビス(チアジアゾール)誘導体を開発してきた¹⁾。中でもシアノ基を有する誘導体TU-3[図1(a)]は、溶解性・安定性・移動度・注入効率のバランスに優れた材料であり、大気中で成膜・保管してもほとんど劣化せず、1cm²/Vs以上の電子移動度を示す²⁾。

これら塗布型有機半導体材料に加え、前節で紹介した金属ナノ粒子インクの開発も行い、インクジェット印刷法や凸版反転印刷法などによって電極を形成している。印刷法の中でもインクジェッ

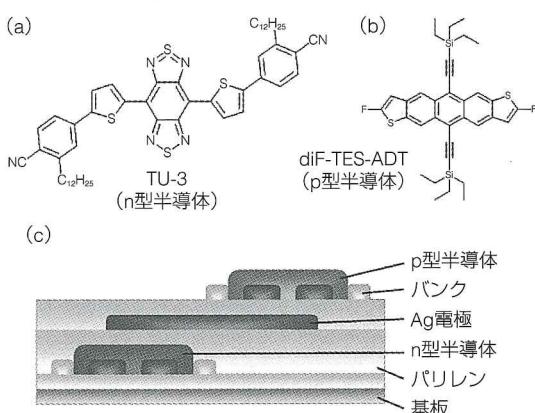


図1 (a)n型半導体TU-3および(b)p型半導体diF-TES-ADTの分子構造、(c)積層型有機CMOS回路の構造

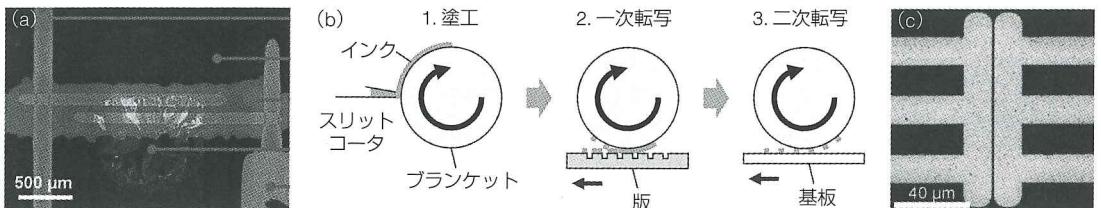


図2 (a) インクジェット印刷による有機トランジスタ³⁾、(b) 凸版反転印刷の模式図と(c) 印刷電極写真⁴⁾

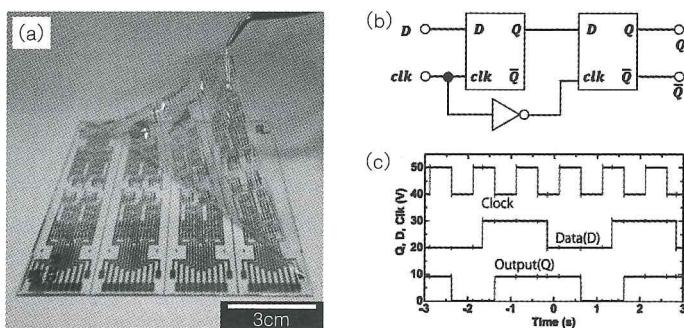


図3 (a) 厚さ $3\mu\text{m}$ 以下の極薄フィルム上に作製した有機CMOS集積回路の写真²⁾、(b) 有機Dフリップフロップの回路図と(c) 動作の様子

ト法は版を必要としない無版印刷であり、オーデマンドでカスタマイズ性が求められる回路の作製に適している。ただし、現実的なスループットでは解像度は約 $100\mu\text{m}$ までに限られてしまう[図2 (a)]。

一方、山形大学が近年特に力を入れて開発しているのは凸版反転印刷による電子回路作製技術であり、数ある印刷法の中でも類を見ない微細構造印刷が可能である。凸版反転印刷はプランケットへの全面塗工、版による不要部の除去(一次転写)、基板への転写(二次転写)の3工程からなる[図2 (b)]。本手法により、これまでに $0.6\mu\text{m}$ の非常に短いチャネル長を有する有機トランジスタの印刷作製に成功している[図2 (c)]⁴⁾。凸版反転印刷法による有機デバイス作製技術をさらに向上させることにより、フォトリソグラフィーに匹敵する集積度の回路形成が可能になると期待される。

印刷法による有機CMOS集積回路

p型とn型のトランジスタを組み合わせた

CMOS回路構成により、有機トランジスタは様々な信号処理を行うことが出来る。例えば、アナログ信号処理としてはセンサーからの信号の選択、増幅、アナログフィルタ(ノイズ除去)など、デジタル信号処理としてはデジタルフィルタや演算、符号化などがある。ほかにもアナログ/デジタル変換や無線通信などもCMOS回路によって実現可能であり、これらはいずれもIoTにおいて非常に重要な機能である。今回、n型半導体のTU-3とp型半導体のdiF-TES-ADT[図1 (b)]を組み合わせ、図1 (c)のような積層型有機CMOS集積回路を印刷法によって作製した例を紹介する。有機半導体薄膜はインクジェット印刷またはディスペンサによって形成し、電極と配線は全て銀ナノ粒子インクを用いてインクジェット印刷または凸版反転印刷によって形成した。

図3 (a)は、厚さ $3\mu\text{m}$ 以下の極薄フィルム基板の上に作製した有機CMOSデジタル集積回路である²⁾。有機半導体薄膜は 150°C 以下の温度で印刷・焼成するだけで本来の性能を発揮するため、プラスチックのような柔らかい高分子フィルム基

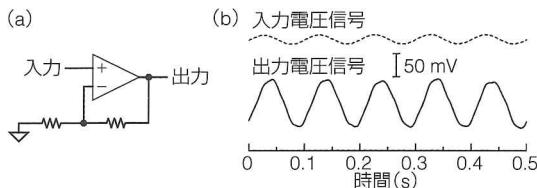


図4 (a) 有機オペアンプを用いた増幅回路の例、(b) 信号増幅の結果

板にダメージを与えることなくデバイス製造が可能である。加えて、有機半導体の柔軟性により、フィルムを20%程度圧縮しても大きな特性変化は見られない。このような極薄フィルム上に作製した40個の有機トランジスタからなるDフリップフロップ回路は正常に動作し、1ビットのメモリとして利用することができる。今後はより多くの回路を集積化することにより、高度なデジタル情報処理が可能となり、ウェアラブル型デバイスなどに応用されると期待している。

デジタル回路と比較して、アナログ回路はデバイス特性の均一性がよりシビアに求められるため、現状では印刷による有機アナログ回路の報告例は数少ない。そのような中、山形大学ではウェアラブルデバイスやIoTのための印刷型有機アナログ集積回路の開発にも着手し、最近では非常に汎用性の高いアナログ素子である有機オペアンプの作製に成功している。

有機オペアンプは印刷抵抗素子や印刷コンデンサと組み合わせることにより、信号の増幅、フィルタリング、加減算、微積分、発振、比較などの機能を実現することができる。図4は実際に有機オペアンプによって信号増幅を行った結果であり、入力信号電圧が約5倍に増幅されていることが分かる。さらに、増幅率は2つの抵抗の値によって自由に制御することができる。このようなアナログ回路はセンシングにおいて不可欠であるとともに、デジタル処理の一部をアナログ処理に置き換えることによって回路規模を大幅に縮小できる可能性も有している。今後は有機オペアンプの高性能化に取り組むとともに、バイオセンサーとの融合を図っていく予定である。

おわりに

今回、ROELの取り組みのひとつとして、印刷法に適した機能性材料の開発および印刷法による有機CMOSデジタル・アナログ集積回路について紹介した。有望なn型およびp型半導体材料、金属ナノ粒子材料が開発されたことにより、印刷プロセスで一通りの要素回路は実現できることが明らかとなってきた。一方で、塗布型絶縁膜はまだまだ信頼性が低く、今後の材料開発が強く求められる。

プリントド・フレキシブルエレクトロニクスを用いたアプリケーションは様々な提案がされているが、中でも健康管理やストレス管理に有用な絆創膏型デバイスは、国の医療・介護費を軽減したり、うつ病や自殺を未然に防ぐなどの効果が期待され、社会的ニーズが大きいとされる。これまでの基礎的な研究を足掛かりとし、今後、低コストで柔軟性のある実用デバイスの実現に早急に取り組まなければならない。そこではこれまで以上に、材料・プロセス・回路・情報・バイオの分野横断的な取り組みが必要となることは明白であり、分野の垣根を取り払い、プリントド・フレキシブルエレクトロニクスがますます発展していくよう努めていきたい。

参考資料

- 1) M. Mamada, H. Shima, Y. Yoneda, T. Shimano, N. Yamada, K. Kakita, T. Machida, Y. Tanaka, S. Aotsuka, D. Kumaki, and S. Tokito : *Chem. Mater.* 27, pp.141 ~ 147 (2015).
- 2) Y. Takeda, K. Hayasaka, R. Shiwaku, K. Yokosawa, T. Shiba, M. Mamada, D. Kumaki, K. Fukuda, and S. Tokito : *Sci. Rep.* 6, 25714 (2016).
- 3) R. Shiwaku, Y. Takeda, T. Fukuda, K. Fukuda, H. Matsui, D. Kumaki, and S. Tokito : *Sci. Rep.* 6, 34723 (2016).
- 4) K. Fukuda, Y. Yoshimura, T. Okamoto, Y. Takeda, D. Kumaki, Y. Katayama, and S. Tokito : *Adv. Electron. Mater.* 1, 1500145 (2015).

特集・有機エレクトロニクスが拓く未来社会－山形大学の目指すもの

解説編 山形大学が目指す研究開発

・ 1 有機トランジスタ研究部門 山形大学ROEL (有機エレクトロニクス研究センター)

有機トランジスタを用いた バイオセンサー応用

Furusawa Hiroyuki
准教授 古澤 宏幸、センター長 卓越研究教授 Tokito Shizuo
時任 静士

はじめに

近年、インターネットの普及により産業界から「情報」の取り扱いに注目が集まっている。生活空間の中でインターネットにより様々なデバイス同士をつなげることで有益性を生み出すIoT(Internet of Things)をはじめ、ビッグデータ解析手法やその成果に関心をもたれる一方で、やりとりするべき重要な「情報」を取得し取り扱いが容易な「電気シグナル」に変換する各種センサの需要がますます高くなっている。

以前より山形大学有機エレクトロニクス研究センター(ROEL)では、有機エレクトロニクス材料開発からそれらを用いた印刷法によるデバイス作製技術の確立まで、一貫した有機エレクトロニクス研究開発を行っている。最近では有機半導体材料を柔らかいシート基板に印刷することで、有機トランジスタ回路を搭載した軽くて柔軟なデバイス構築に取り組んでいる。こうしたデバイスは

印刷法により多品種・少量製造が可能であり、軽くて柔軟であるという特徴を活かして身体につけるウェアラブルセンサーへの応用が特に望まれている。ウェアラブルセンサーとしては、生活の中でストレス状況を反映するといわれているスマートマーカーの検出や糖尿病予防や予後の血糖を常時モニターするバイオセンサーとしての利用などが想定されている。この場合、有機トランジスタを用いて生体情報を電気信号に変換するしきみが必要である。

ここでは、当研究グループで取り組んできた、生体情報に関する生体関連分子をセンシングし電気情報に変換可能な有機トランジスタを用いたバイオセンサーの研究開発の一端を紹介する¹⁾。

有機トランジスタを用いた バイオセンサー構造とセンシング原理

原理実証を目的として当研究センターで作製された、有機トランジスタをベースとしたバイオセ

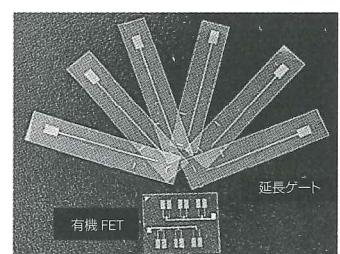
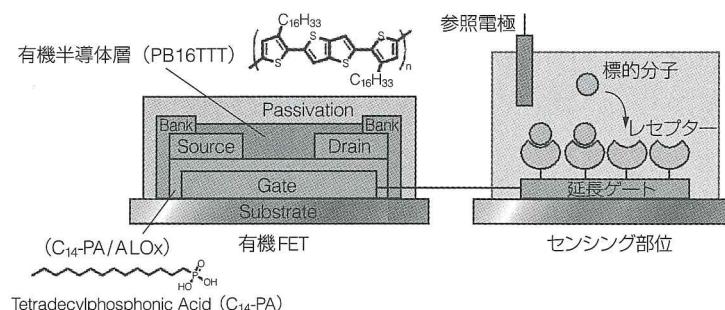


図1 有機FETをベースとしたバイオセンサーの代表的なデバイス構成(出典:文献1)、2)

ンサーの代表的な構造を図1に示す。バイオセンサーとして重要な構成要素としては、(1)有機半導体を用いた電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor)部位、(2)生体関連分子を溶液中で捕捉するセンシング部位、である。前者は微小な表面電位を検出できる電圧計測器として機能し、後者の電極上にレセプターを固定したセンシング部位に電荷を有する標的分子が捕捉され表面電位が変化したことを検出する役割を担う。実際に試作したバイオセンサーでは、有機半導体として高分子p型半導体PB16TTTを用い、基板上にゲート電極を取り付けたボトムゲート型のFET構造とし、ゲート電極を絶縁層で被覆後にソース電極とドレイン電極を取り付け、ソースードレイン間を有機半導体でわたす構造とした²⁾。

標的となる生体関連分子を検出する際には、ゲート電極と導線で接続された延長ゲート表面をセンシング部位とし、種々の生体関連分子を捕捉するレセプターを固定化しておく。液層を介して参照電極によりゲート電極に電圧を印加させておき、液層にバイオマーカーを含むサンプルが混合された場合にレセプター上に電荷をもつ標的分子

が結合し、そのときのゲート電位の変化をソースードレイン間の電流値変化として検知することになる(図2)。具体的には、チャートとして縦軸にドレイン電流値、横軸に参照電極のゲート電圧値としたFET特性曲線を描いたときに、曲線のシフトをモニターすることで行った。

生体関連分子の検出事例

実際に、有機半導体を用いて作製された有機FETと様々なレセプターを固定したセンシング基板を組み合わせ、生体関連分子が検出可能か原理検証の実験が行われた。当研究センターでのこれまでの検出事例としては、抗原抗体反応によるタンパク質のセンシングや、ストレスマーカーのひとつである硝酸イオンの酵素を用いた検出、化学的な自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer; SAM)を用いて食中毒の原因物質であるヒスタミンを検出、あるいはジオール化合物を捕捉することのできるボロン酸を提示したSAMを用いて糖を検出した例など、様々な生体関連物質の検出が可能であることが示された(図3)^{3)~6)}。

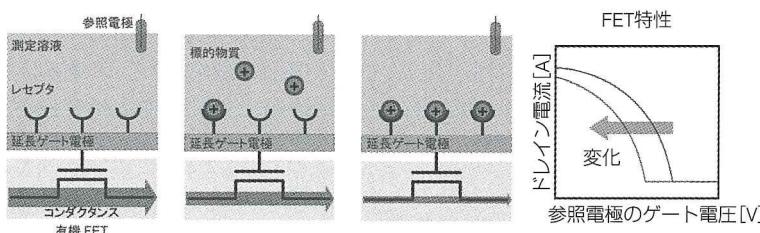


図2 有機FET型バイオセンサーを用いた標的分子の検出原理

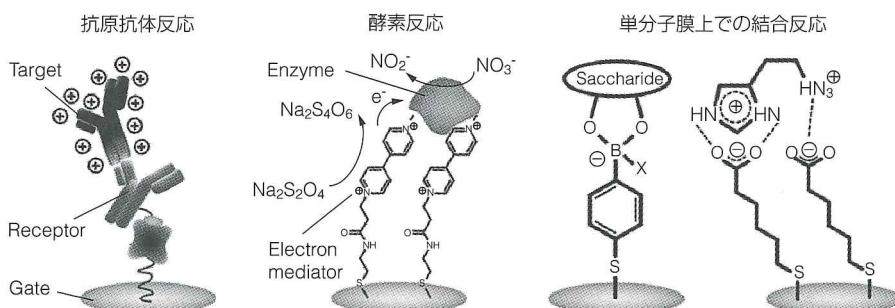


図3 有機FET型バイオセンサーを用いたさまざまな標的分子の検出事例(出典:文献1)

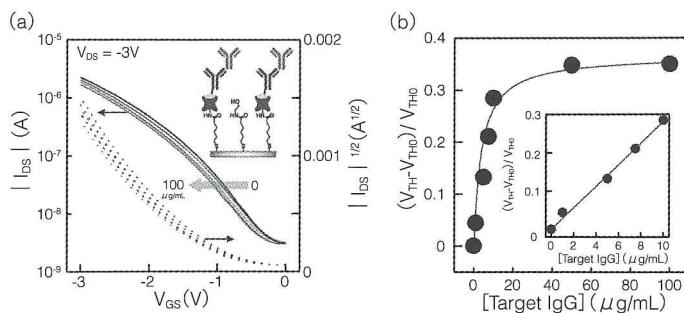


図4 有機FET型バイオセンサー上で抗原抗体反応により標的分子マウスIgGを検出した際の(a)FET特性曲線と(b)ゲート閾値電圧(V_{TH})の補正值($(V_{TH}-V_{TH0})/V_{TH0}$)の標的分子濃度依存性(出典:文献1))

ここでは一例として、生体関連分子を捕捉するレセプターとして最も一般的に用いられている抗体をセンシング表面に固定し、抗原抗体反応を利用して標的分子の検出を試みた事例を示す(図4)。レセプター抗体として、タンパク質IgGを捕捉する抗IgG抗体のビオチン修飾されたものを用いた。センシング部位である金電極上に金-チオール結合を介してカルボキシル基を導入し、縮合剤で活性化した後にビオチン結合タンパク質であるストレプトアビジンをアミンカップリング法で固定した。その基板上にビオチン修飾抗IgG抗体を含む溶液をマウントしレセプター抗体固定化基板を調製した。センシング金電極基板を有機FETのゲート電極に電気的に接続し、センシング面をPBS緩衝溶液に参照電極とともに浸漬した。緩衝溶液中に標的モデル・タンパク質となるマウスIgGの溶液を終濃度1~100 $\mu\text{g/mL}$ となるように添加していくところ、濃度に応じてFET特性曲線が負側にシフトする様子が観察された。このことは、基板上のレセプター抗体に捕捉された標的分子が正電荷を帯びておりp型トランジスタの電流を減じたためと説明できる。また検出限界は、 $0.62 \mu\text{g/mL}$ (= 4 nM)とバイオセンサーとして十分な感度を有していることがわかつた。以上より、抗体固定化有機FETバイオセンサーで標的分子の検出が可能であることが示された。

おわりに

本研究の取り組みから、有機FETをベースと

したバイオセンサーが生体関連分子を検出できるポテンシャルを有していることが示された。今後は、実際のウェアラブルセンサーとしての使用を想定し、柔らかいシート基板に印刷法を用いてシグナル增幅回路やRFIDの無線通信技術と組み合わせたデバイスを作製し、汗などの体液から生体情報を取り出すためのデバイス設計、さらには社会実装に向けて研究展開していくことを目指している。

参考文献:

- 1) 時任静士、南木創、南豪：“フレキシブル印刷型有機FETバイオセンサの創成”日本画像学会誌、第55巻、64-75(2016).
- 2) K. Fukuda, T. Hamamoto, T. Yokota, T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, and Someya : Effects of the alkyl chain length in phosphonic acid self-assembled monolayer gate dielectrics on the performance and stability of low-voltage organic thin-film transistors, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 203301(2009).
- 3) T. Minamiki, T. Minami, R. Kurita, O. Niwa, S. Wakida, K. Fukuda, D. Kumaki, and S. Tokito: A Label-Free Immuno-sensor for IgG Based on an Extended-Gate Type Organic Field Effect Transistor, *Materials*, 7, pp.6843-6852(2014).
- 4) T. Minami, Y. Sasaki, T. Minamiki, S. Wakida, R. Kurita, O. Niwa, and S. Tokito: Selective nitrate detection by an enzymatic sensor based on an extended-gate type organic field-effect transistor, *Biosens. Bioelectron.*, 81, pp.87~91 (2016).
- 5) T. Minamiki, T. Minami, D. Yokoyama, K. Fukuda, D. Kumaki, and S. Tokito: Extended-gate organic field-effect transistor for the detection of histamine in water, *Japanese Journal of Applied Physics*, 54, pp.04DK02-1-04DK02-3(2015).
- 6) T. Minami, T. Minamiki, Y. Hashima, D. Yokoyama, T. Sekine, K. Fukuda, D. Kumaki, and S. Tokito: An extended-gate type organic field effect transistor functionalized by phenylboronic acid for saccharide detection in water, *Chem. Commun.* 50, pp.15613~15615(2014).