

| | | | |
|------|-----------|-------|------|
| 整理番号 | H26-J-067 | 報告者氏名 | 関谷 毅 |
|------|-----------|-------|------|

研究課題名

透明かつフレキシブルな有機トランジスタセンサの開発と医療応用

<代表研究者> 機関名：大阪大学 産業科学研究所 職名：教授 氏名：関谷毅

<共同研究者> 機関名：大阪大学 産業科学研究所 職名：助教 氏名：荒木徹平
 機関名：大阪大学 産業科学研究所 職名：助教 氏名：吉本秀輔
 機関名：大阪大学 産業科学研究所 職名：特任准教授 氏名：植村隆文

<研究内容・成果等の要約>

透明かつフレキシブル、伸縮自在な有機集積回路を用いて細胞活性と顕微分光分析を同時に行える動的機能性を持ったシャーレを開発することを目標とする。そこで本研究では、そのために必要な柔軟かつ微小信号を計測可能な回路技術の開発を目的とする。その中でも特に、生体組織の計測においては、電気信号計測手法とともに光学的手法がとられることが多い。本研究では、フレキシブル回路を透明化することで、光学的手法と電気的手法を同時に実現可能な、生体計測技術の確立を目指した取り組みである。

将来的には体内のような動きのある擬似的生体環境をシャーレ内で実現し、骨、血管内皮膚細胞、筋細胞組織などの動的生体細胞における電気刺激、機械刺激および活動電位検出、顕微分光分析を通して、生体用エレクトロニクスと生体細胞組織との界面における新学理を創出することを目標に取り組んできた。

これまでに申請者が開発した自己組織化単分子絶縁膜（SAM）・有機半導体・蒸着電極界面のナノ材料を分子レベル結合させる技術（ナノヘテロ界面の制御技術）[Science2009, Nature Materials2010（いずれも主著書論文）]とゴムの様に伸縮自在なエレクトロニクス技術[Science2008, Nature Materials2009（いずれも主著書論文）]を融合させ、「系統的な外部応力（曲げ歪）と電気刺激を同時に加えながら細胞分析する手法」を開発してきたが、多くの電極に金を用いてきたため、分光分析に欠かせない透明性が実現できていなかった。

上記の研究背景をもとに、本研究助成を受けて、超薄膜ナノ分子材料を用いて透明ではなかった電極部分の透明性を実現することに成功した。より具体的には、主要なトランジスタのゲート絶縁膜には18nmの高分子薄膜、もしくは15nmのSAM/AlO₂薄膜を用いた。電極部分にはAgナノワイヤーを用いることで本質的な透明性を実現することができた。さらに単なるトランジスタの開発にとどまらず、この透明トランジスタにより信号増幅回路を作成することに成功した。信号増幅機能を搭載した生体機能計測技術を開発することに成功したことで、今後も引き続き新しい界面学理の創出を目標とする。

本取り組みにおいては、神経内科が専門家である東京大学特任教授の小野寺宏博士（医師）との緊密な連携により、生体組織透明化技術（LUCID法）を用いて、生体表面のみならず、これまで観察が困難であった組織深部まで顕微分光を行っている。今後さらにこの取り組みを発展させることで、創薬に貢献する光電子機能性シャーレ、すなわち人工的な生体内環境とそれを計測するセンシングシステムが共存した「人工臓器」を実現する。

このような取り組みのきっかけをいただきました「泉科学技術振興財団」に心から感謝申し上げます。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

(国内口頭発表)

植村隆文, 松本孝典, 近藤雅哉, 根津俊一, 吉本秀輔, 荒木徹平, 笹井謙一, 新居知哉, 森井克行, 関谷毅

「有機トランジスタを用いた 生体信号増幅回路の開発」

応用物理学会春季大会、東京工業大学、2016年3月22日

近藤 雅哉, 植村 隆文, 松本 孝典, 荒木 徹平, 吉本 秀輔, 関谷 毅

「18 nm 厚みのパリレン絶縁膜を用いた 2 V 駆動有機トランジスタ」

応用物理学会春季大会、東京工業大学、2016年3月22日

Masaya Kondo, Takafumi Uemura, Takafumi Matsumoto, Teppei Araki, Shusuke Yoshimoto, Tsuyoshi Sekitani

“Ultra-thin parylene gate insulator for low-voltage-operating organic transistor circuits”

Material Research Society (アメリカ材料学会)春季大会、アリゾナフェニックス国際会議場、アリゾナフェニックス、2016年3月31日

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

研究題目

透明かつフレキシブルな有機トランジスタセンサの開発と医療応用

研究目的と要旨

透明かつフレキシブル、伸縮自在な有機集積回路を用いて細胞活性と顕微分光分析を同時に行える動的機能性を持ったシャーレを開発することを目標とする。そこで本研究では、そのために必要な柔軟かつ微小信号を計測可能な回路技術の開発を目的とする。その中でも特に、生体組織の計測においては、電気信号計測手法とともに光学的手法がとられることが多い。本研究では、フレキシブル回路を透明化することで、光学的手法と電気的手法を同時に実現可能な、生体計測技術の確立を目指した取り組みである。

将来的には体内のような動きのある擬似的生体環境をシャーレ内で実現し、骨、血管内皮膚細胞、筋細胞組織などの動的な生体細胞における電気刺激、機械刺激および活動電位検出、顕微分光分析を通して、生体用エレクトロニクスと生体細胞組織との界面における新学理を創出することを目標に取り組んできた。

これまでに申請者が開発した自己組織化単分子絶縁膜 (SAM)・有機半導体・蒸着電極界面のナノ材料を分子レベル結合させる技術 (ナノヘテロ界面の制御技術) [Science2009, Nature Materials2010 (いずれも主著書論文)] とゴムの様に伸縮自在なエレクトロニクス技術 [Science2008, Nature Materials2009 (いずれも主著書論文)] を融合させ、「系統的な外部応力 (曲げ歪) と電気刺激を同時に加えながら細胞分析する手法」を開発してきたが、多くの電極に金を用いてきたため、分光分析に欠かせない透明性が実現できていなかった。

上記の研究背景をもとに、本研究助成を受けて、超薄膜ナノ分子材料を用いて透明ではなかった電極部分の透明性を実現することに成功した。さらにこれを用いて2V駆動可能な生体信号増幅回路の開発に成功した。より具体的には以下に示す取り組みを行い、大きな成果を得ることができた。

このような取り組みを支えてくださいました泉科学技術振興財団に心から感謝申し上げます。

成果

1. フレキシブルトランジスタのゲート絶縁膜に18nmの高分子薄膜、もしくは15nmのSAM/AlO₂薄膜を用いることで、2V駆動までの低電圧駆動に成功した。これにより生体組織へダメージの少ないトランジスタ回路を作製できる道を拓いた。
2. トランジスタをつなぐ配線部分およびトランジスタの主要な電極部分にはAgナノワイヤーを用いることで本質的な透明性を実現することができた。ナノワイヤーの長さ、細さ、濃度に応じて透明度と導電率の相関を見出すことができた。
3. 単なるトランジスタの開発にとどまらず、この透明トランジスタにより信号増幅回路を作製することに成功した。信号増幅機能を搭載した生体機能計測技術を開発することに成功したことで、今後も引き続き新しい界面学理の創出を目標とする。

本取り組みにおいては、神経内科が専門家である東京大学特任教授の小野寺宏博士 (医師) との緊密な連携により、生体組織透明化技術 (LUCID法) を用いて、生体表面のみならず、これまで観察が困難であった組織深部まで顕微分光を行っている。今後さらにこの取り組みを発展させることで、創薬に貢献する光電子機能性シャーレ、すなわち人工的な生体内環境とそれを計測するセンシングシステムが共存した「人工臓器」を実現する。

具体的な取り組みと結果

成果1：

生体細胞組織にダメージを与えない2V 駆動可能なフレキシブル有機トランジスタの作製

【概要】

厚み 18 nm のパリレン絶縁膜を有し、2 V 以下で駆動可能な有機薄膜トランジスタ（有機 TFT）を、高い歩留りで作製するプロセスを開発した。これまで、Au 上にピンホールフリーなパリレン絶縁膜を製膜する場合、35 nm までの薄膜化が限界であることが報告されていた。本研究では、パリレン成膜の前処理として酸素プラズマ処理を施すことによって、Au 電極上で約 18 nm というパリレン絶縁膜を有し、2 V 以下で駆動可能な有機 TFT を高い歩留りで作製することに成功した。ウェアラブル生体センサーでは生体への安全性から、電池レベル（3.5 V 程度）、またはそれ以下の電圧で駆動できることが求められており、本研究の結果は、生体に安全なウェアラブル生体センサーへの応用において大きな一歩となる。

【作製方法】

3 μm 厚のパリレン膜上に 50 nm の Au を蒸着、もしくは Ag ナノワイヤを印刷成膜しゲート電極を形成した。その後酸素プラズマ処理を施し、18 nm のパリレンゲート絶縁膜を CVD 法で製膜した。有機半導体として DNNT を 30 nm 真空蒸着し、最後に 50 nm の Au を蒸着し Source/Drain 電極を形成した。

【実験結果】

図 1 (a), (b)には作製した TFT の模式図と光学顕微鏡写真を示した。Fig. (c), (d)には 10 個の TFT の伝達特性と代表的な出力特性を示した。作製した TFT は 2 V 以内で動作し、リーク電流は測定した全ての TFT において 100 pA 以下であった。一方でパリレン製膜前に酸素プラズマ処理を行わなかった TFT はリーク電流が大きく、動作しなかった。酸素プラズマ処理によるパリレン絶縁膜への影響を調べるために、AFM を用いてパリレン表面を観察したところ、酸素プラズマ処理なしのサンプルでは、平均高さが 15 nm、酸素プラズマ処理ありのサンプルでは、平均高さが 5 nm であることがわかった。酸素プラズマの処理によってパリレン薄膜の初期成長に違いが現れていることが予測される。

酸素プラズマという新たな手法を取り入れることにより、薄膜のゲート絶縁膜を高い歩留まりで、均一に作製できるプロセスを開発することに成功した。従来の手法では 1.0 V 以下の駆動は極めて困難であったことから 2 V 駆動できることは生体計測において大きなブレイクスルーといえる。

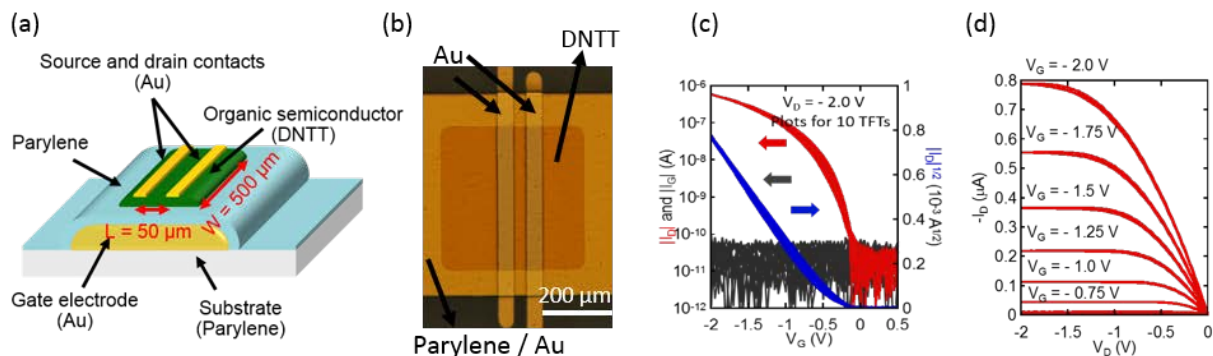


図 1：(a)本研究で作製したフレキシブルトランジスタの断面模式図。必要に応じて、ゲート電極は Au ではなく、後述する透明電極 Ag ナノワイヤ電極で作製した。(b)トランジスタを上から見た図。(c)、(d)トランジスタの典型的な特性。10 個のトランジスタ特性を同時にプロットしているが、特性の大きなばらつきは見られていない。本プロセスで作製するフレキシブルトランジスタが、高度な集積回路に適していることが分かる。

成果 2 :

Ag ナノワイヤを用いた透明電極の作製

金属ナノ材料は、比表面積が大きいためバルクとは異なる光学特性や触媒性能、特有の磁気特性などを有し、エレクトロニクスへの応用も期待されている。必要な諸特性を引き出すためには、ナノ材料の形状制御が必要である。1989年、Figlarz グループによって多価アルコール中でイオンの還元を行う「ポリオール法」がシンプルな化学合成方法として提案された。ポリオール法を用いると、金属イオンから球状ナノ粒子やナノワイヤだけでなく、ナノチューブ、ナノプリズム、ナノプレートなど多岐わたる金属ナノ材料の形状制御が可能である。中でも、金属ナノワイヤは、高い収率の化学合成を実現したことから、エレクトロニクスにおいて柔軟性を有する配線材料および光学部材への適用が期待されている。本研究では、関谷らの研究グループが独自に開発した Ag ナノワイヤを主材料とし、上記の「有機薄膜トランジスタに適した透明導電膜の作製に成功した」ので詳述する。

透明導電膜は、合成した銀ナノワイヤを透明基板上へ形成することで作製できる(図 2)。銀ナノワイヤは、ポリビニルピロリドン (PVP) および塩化物イオンが溶解しているエチレングリコール (EG) 溶媒中で、硝酸銀を還元することにより化学合成された。すべての試薬は和光純薬工業社製である。まず、EG 溶媒 22 g に PVP (平均分子量: 360 k) 0.163 g を混合して PVP 溶液を準備した。その PVP 溶液中へ、硝酸銀溶液 (溶媒: EG 3 g、溶質: 硝酸銀(I) 0.18 g) と塩化鉄溶液 2.8 g (溶媒: EG、溶質: 塩化鉄(III)、濃度: $600 \mu\text{mol/L}$) を順に加えて反応前の混合溶液を作製した。従来の銀ナノワイヤを得るために、攪拌子の攪拌速度 600 rpm の条件下において、混合溶液を 150°C で 1 時間反応させた。一方、ロング銀ナノワイヤに関しては、攪拌子の攪拌速度 60 rpm において、混合溶液を 110°C で 12 時間反応させて得た。合成後、反応溶液を 3 回の遠心分離してエタノール溶媒へ置換した。銀ナノワイヤ透明導電膜は、エタノール分散体をガラス基板上へドロップコーティングしたのち、 200°C で 10 分間加熱して作製した。

ポリオール法により湿式合成される銀ナノワイヤは、三角形の断面を有する単結晶 5 つで五角形の断面を構成する多重双晶であり、合成中に $\langle 110 \rangle$ 方向に成長している(図 2a)。実際、銀名のワイヤの断面は、SEM 観察により五角形であることが分かる (図 2b)。また、銀ナノワイヤのアスペクト比は合成の温度や攪拌速度により自由に変更可能であり、直径 30~200 nm のナノレベルおよび長さ 10~200 μm のマイクロレベルである。インク化した銀ナノワイヤを透明基板上へ形成してワイヤのランダムネットワークを構成すると、導電性ネットワークを有する膜が形成できる。同時に、ネットワークの隙間から光が透過するので透明性を得る膜となり、透明導電膜として機能する。今後、銀ナノワイヤ膜のさらなる導電性と透明性の向上には、アスペクト比の高い銀ナノワイヤを用いる必要がある。



図 2 : (a) Ag ナノワイヤを用いて高輝度 LED を発光させている様子。ナノワイヤの長さや太さを最適化することで 1000 S/cm を超える高い導電性を得ることができた。(b) 可視光領域における透明性を示す写真と電子顕微鏡による透明電極の拡大図。Ag ナノワイヤが見える。

成果3：

薄膜透明トランジスタを用いた生体信号回路の作製と性能評価

現在、実空間の様々な情報・状態を的確に計測し、情報空間においてシステムの最適解を求める Internet of Things (IoT)技術の活用が進み、IoT 技術は次世代の社会基盤を支える重要な技術として位置付けられている。IoT 技術の更なる発展を支えるエレクトロニクスの開発においては、あらゆる物や人が違和感なく装着可能な柔軟な薄膜センサ回路の実現が期待されている。有機薄膜トランジスタ回路は、印刷技術による低コスト製造が可能であり、高い機械的柔軟性を有するため、上記の様な柔軟な薄膜センサ回路への応用が期待されており、特にヘルスケア・モニタリング応用に向けて、 μV から mV レベルの微弱な生体信号を計測するための信号増幅回路への利用が検討されている。本研究では、 μV レベルの微弱生体信号の計測に向けた高い信号増幅を可能とする Pseudo-CMOS 回路の実現と、それを用いた生体信号の無線計測に成功した。

微小電圧増幅回路の作製では、厚さ $3\ \mu\text{m}$ のフレキシブルフィルム上に自己組織化単分子膜とアルミ酸化膜のハイブリッド絶縁膜を有する DNIT ボトムゲート・トップコンタクトデバイスを作製し、Pseudo-CMOS 回路を構成した。図 3 a, b には作製したトランジスタ単体の特性を示した。 $V_D = -2\ \text{V}$ の低電圧駆動において、移動度 $1.5\ \text{cm}^2/\text{Vs}$, $SS = 92\ \text{mV}$, $\text{On/Off} = 10^8$ の良好な特性が得られている。

図 3 c には Pseudo-CMOS インバータ特性を示した。インバータ・ゲインとしては最大 4800 を示す大きなゲインを得る事に成功している。また、入力キャパシタンスに $10\ \mu\text{F}$ 、帰還抵抗に $3.3\ \text{M}\Omega$ の抵抗を付与した増幅回路構成では、 $V_{p-p} = 10\ \mu\text{V}$ 、周波数 $3\ \text{Hz}$ の正弦波入力に対して $V_{p-p} = 10\ \text{mV}$ の出力、すなわち約 $60\ \text{dB}$ の電圧増幅に成功している。

さらに関谷らのグループにより開発した無線計測システムと、有機トランジスタを用いた微小電圧増幅回路の組み合わせにより、心電や脳波をはじめとする生体信号の無線計測をすることに成功した。

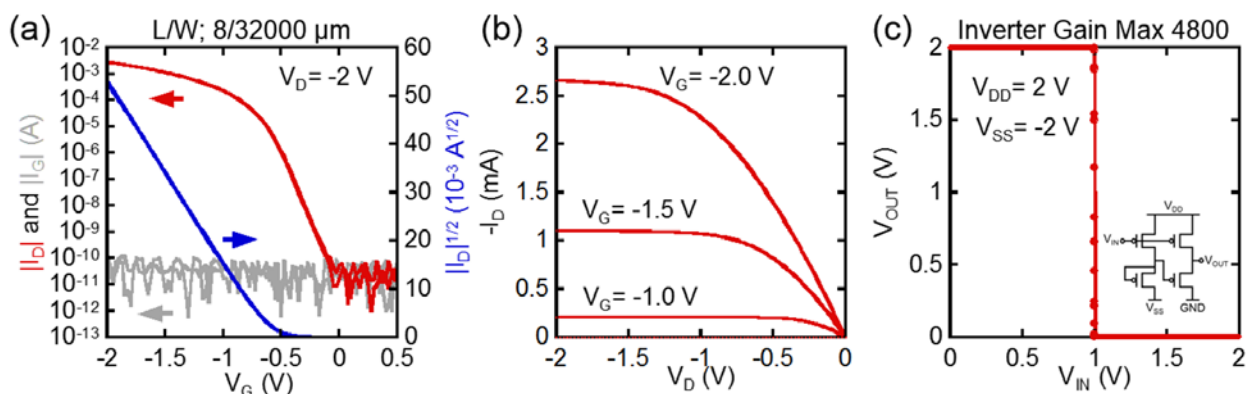


図 3 : (a) 生体信号増幅回路に適した大電流駆動型有機薄膜トランジスタの $2\ \text{V}$ 駆動の伝達特性。電流値は $1\ \text{mA}$ 以上流れており、インピーダンスの高い生体組織の信号をとらえるのに適した値を得ることができた。(b) 同じトランジスタの出力特性。 $2\ \text{V}$ 駆動においてもトランジスタ特有の飽和特性がみられており、この特性から集積化した状態においても安定した駆動特性を得ることができる。(c) 本トランジスタを 4 個組み合わせることで得られるインバータ特性。フレキシブルトランジスタのインバータゲインとしては世界最大の 4800 を得ることができた。さらにこれを用いたアンプにおいて $60\ \text{dB}$ (入力信号を 3000 倍増幅) を確認することができた。