

## [研究助成 (A)]

有機電気化学トランジスタを用いた生体信号計測・  
処理システムの開発

Development of functional organic electrochemical transistors for biosensing and signal processing

2231031



研究代表者

京都大学 大学院工学研究科

准教授

山本 俊 介

## [研究の目的]

電気化学トランジスタ (OECT) は、従来の有機薄膜トランジスタ同様にソース、ドレイン、ゲートの三電極を有する素子であり、チャンネル材料として上記の有機混合伝導体が用いられる。この素子では、① 電解液を介してゲート電極とチャンネル層が接している点、② ゲート電圧印加に伴って電解液からチャンネル内部へイオンが注入される点が特徴的である。特に、有機混合伝導体層内部へのイオン注入過程は、素子のスイッチング動作を支配する重要な過程である。Fig. 1 に、代表的な有機混合伝導体である PEDOT: PSS を用いた OECT 素子の構造および動作の模式図を示す。これらの素子の多くにおいて、PEDOT: PSS は化学架橋によって安定化されており、電解液として用いられるリン酸緩衝生理食塩水 (PBS) や NaCl 水溶液等の水系電解液への溶出・剥離を防ぐことが一般的である。ゲート電圧印加前には PEDOT はドーパントである PSS によってヘビードープされていて正孔密度が高い。ここでゲート電極に電圧を印加し、電解液からチャンネル層へナトリウムイオンなどのカチオンを注入する場合を考える。カチオンが注入されると脱ドーピングが起こり、チャンネル層内の電荷密度が低下する。イオン抽出過程では上記と逆の過程を経てドレイン電流のスイッチングが実現される。

このように OECT は生体情報計測における

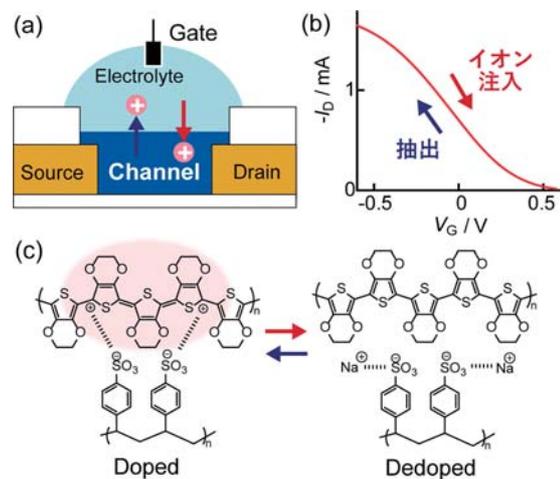


Fig. 1 Cation injection (red arrows) and extraction (blue arrows) process in device operation of a PEDOT: PSS-based OECT device. (a) Schematic of device configuration. Cations in electrolyte were injected into the channel layer by applied gate bias. (b) Output curve of a PEDOT-based OECT device. On the cation injection,  $I_D$  decreases. (c) Chemical structure of doped and dedoped PEDOT: PSS on cation injection and extraction.

キーマテリアルとなりうる。一方で、特性をカスタマイズした素子群を単一基板上に作製するには塗布プロセスの最適化と特性のファインチューニングが欠かせない。そこで本研究では、申請者が取り組んできた「高分子ブレンド膜および高分子ハイブリッドナノ薄膜作成技術」を応用した OECT 素子特性制御」を活用した OECT 特性の自在制御技術開拓を行う。本研究の意義は材料特性を最大限に生かした素子開発を可能にすることであり、優れたマン・マシンインタフェースの創出に資する。

## [研究の内容, 成果]

本研究では OECT 素子を生体信号取得と信号処理の両方に利用すべく、「高分子ブレンドの利用および高分子ハイブリッドナノ薄膜の積層による各用途向けカスタマイズ性の実証」を行った。本課題ではとりわけ、長期安定で高精度なバイオシグナルの取得・処理を一括して行うシステムに利用可能な OECT 素子注力する。具体的に ① 情報処理用 OECT には応答速度制御のためにイオン伝導性高分子の添加, ② 信号取得用 OECT のうち一部には温度補償を可能とするために温度応答ポリマーを混合したブレンド膜の利用, ③ 情報処理用素子の応答制御に向けた金属有機構造体薄膜からなるイオン制御層の作製検討を行った。

**【1. OECT 応答速度制御の検討】** 神経模倣素子への応用に向けて, OECT 素子の応答速度制御を試み, イオン拡散挙動・神経模倣動作と分子配向の関係の解明を目指した。パターン金電極上に PEDOT: PSS とイオン伝導性高分子 PSS-Na を種々の割合で混合した水溶液 (架橋剤 GOPS および界面活性剤 dodecyl benzenesulfonic acid を含む) をスピコート後, 熱アニール, 純水中への浸漬によって OECT 素子を完成させた。素子測定では 0.1 M NaCl 水溶液中において Ag/AgCl ペレットをゲート電極として測定した。

PEDOT: PSS / PSS-Na 混合 OECT の出力特性では PSS-Na を混合した場合でもデプレッション型の OECT 動作が確認できた。また伝達特性測定からトランスコンダクタンスを求め, 最大値を混合分率に対してプロットすると経験的なパーコレーション挙動に従うことが示され, 本実験の濃度範囲において PEDOT が形成する電子伝導パスが確保されていることを意味している。次に, ゲートおよびドレインへのステップ電圧入力に対する過渡応答を検討した。その結果, ゲート電流応答の時定数は PSS-Na

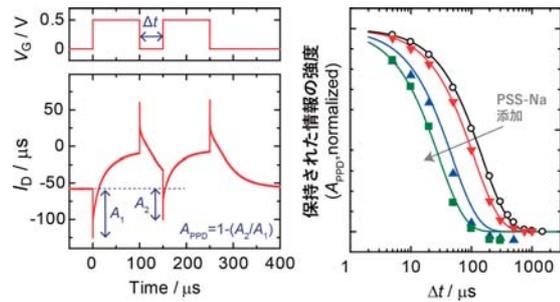


Fig. 2 Paired-pulse-depression (PPD) in OECTs. (a) Applied voltage stimulus at gate with pulse width amplitude, leads to drain ( $I_D$ ) and gate ( $I_G$ ) current transients. Arrows indicate the spikes  $A_1$  and  $A_2$ . (b) Normalized depression in drain current amplitude from baseline as a function of pulse interval  $\Delta t$  for OECT devices with neat PEDOT: PSS (black), 1:2 blend (red), 1:9 blend (blue), 1:19 blend (green).

の添加によって単調減少するが, ドレイン電流の応答時定数は PSS-Na の割合が少ない場合には短縮するものの, ブレンド比が 1:9 を超えるとむしろ時定数が長くなることを見出した。このことはイオン伝導性高分子の添加によってイオン応答が高速化するものの, ドレイン電流応答は単純にイオン応答速度と関連しないことを示している。

さらに神経模倣動作 (PPD 動作) を検討した結果, この動作に関してはゲート応答時定数ゲート電流の過渡応答と関連し, 神経模倣動作はチャネル層内におけるイオン拡散挙動によって決定づけられていることが明らかになった。一方で膜内の分子配向について赤外多角入射分解分光 (MAIRS) 法を用いて PEDOT の分子配向を検討したところ, PSS-Na の添加に伴ってむしろ face-on 配向性が増し, チャネル内の正孔輸送に有利な配向を取ることが明らかになり, 高い PSS-Na 添加割合でもデバイス動作が可能であることと一致している。このようにブレンド比率の変更という極めて単純な手法で神経模倣応答を制御できることが明らかになり, 今後の回路網構築への利用が期待できる。

**【2. 温度応答性 OECT の作製】** OECT の活性層には共役高分子がよく用いられるが, 機能性高分子を混合することで新たな機能の付与が

期待される。一方で、追加成分の混合によって粗大な相分離が発生して電荷輸送経路を切断する可能性や、膜の安定性を低下させる可能性が生じる。例として、温度機能を持たせるために温度応答性高分子を混合する際、温度変化によって起こる体積変化とそれによる膜の破壊が挙げられる。そこで本研究では、架橋剤として柔軟性の高い PEGDE を用いて温度応答性高分子と共役高分子の混合膜を活性層上に成膜し、その構造および素子特性について検討を行った。

フリーラジカル重合で合成した PNIPAM ( $M_w=3.3 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n=1.6$ ) と PEDOT:PSS (Fig. 3) 水分散液を混合し、架橋剤 GOPS と PEGDE を種々の比率 (1:0, 2:8) で加え、基板上にスピンコート、加熱乾燥、さらに純水浸漬することで混合膜を作製した。その後、構造評価、素子特性評価を行った。以後、PEDOT:PSS, PNIPAM, 架橋剤の混合比で 1:1/1:0 膜と表記する。

まず、純水浸漬前後の FT-IR 測定を行った。その結果、混合架橋剤を用いた場合、基板との接着が弱くなることで純水に浸漬時により多くの成分が溶出することを確認した。しかし、

浸漬後もピークが消失していないことより、混合架橋剤でも耐水性を持った混合膜の成膜が可能だった。次に GIWAXS 測定を行った結果、neat 膜と比較して混合膜では結晶化した PEDOT の  $\pi$ - $\pi$  スタッキングに対応したピークの散乱強度が減少しており、結晶性の低下が確認された。また、単独架橋剤と混合架橋剤を比較すると、混合架橋剤を用いた時のほうが (020) 面の散乱強度が大きくなっていった。これより、混合架橋剤を用いると膜の結晶性が増加することが分かった。次にブレンド膜の深さ分解 XPS 測定を行った。単独架橋剤と混合架橋剤の両方で PEDOT:PSS 由来である硫黄と比較して、PNIPAM 由来の窒素が膜表面に多く存在しており、膜内部に掘削が進むにつれて窒素の減少と硫黄の増加が見られた。この結果は表面に PNIPAM が偏析した構造であることを示している。続いて、OECT 測定を行った結果、OECT の活性層に PNIPAM を混合し、架橋剤として混合架橋剤を用いた場合も、ディプレッションモードで動作することを確認した。次に、導電率 ( $\sigma$ )、電気容量 ( $C^*$ )、トランスコンダクタンス ( $g_m$ ) を PEDOT:PSS 分率に対してプロットした結果、単独架橋剤、混合架橋剤の両方で、いずれも減少傾向を示した。 $\sigma$  の減少は、UV-vis 測定とラマン分光測定の結果に基づくと、移動度 ( $\mu$ ) の減少に起因すると考えられ、バルク層に存在する絶縁性の PNIPAM 分率の上昇によると考えられる。また  $C^*$  も減少傾向を示したが、これはバルク相の PEDOT:PSS が減少したことが原因と考えられる。これらを比較すると伝導度の低下が大きく、最終的な素子特性  $g_m$  には移動度減少が比較的大きなインパクトを与えられ、移動度と電気容量の両方が減少するものの、架橋剤 PEGDE を併用することで膜の結晶性が上昇し、移動度の低下が抑えられると考えられる。最後に混合架橋剤を用いて作製した混合膜の温度依存性の確認を行った (Fig. 6)。温度を

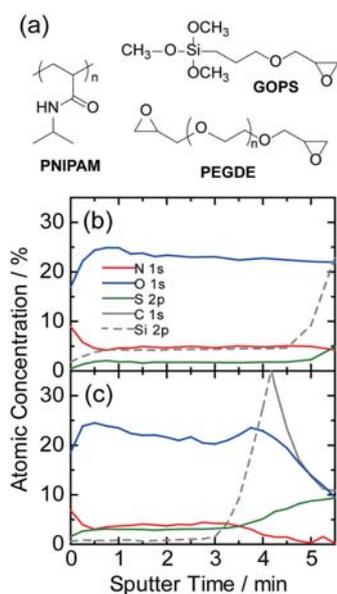


Fig. 3 (a) Chemical structures of PNIPAM and cross-linkers, (b,c) XPS Depth profiles of 1:2 blend films of PEDOT:PSS and PNIPAM crosslinked with (b) GOPS and (c) PEGDE+GOPS.

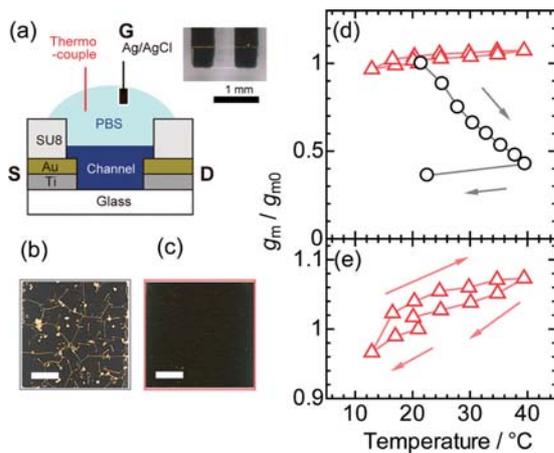


Fig. 4 Temperature response of OECT devices: (a) Illustration of measurement setup and a photograph of channel region. (b,c) Photograph of blend film crosslinked with (b) GOPS and (c) PEGDE+GOPs on gold electrode after temperature cycling (scale bar: 100  $\mu\text{m}$ ). (d,e) Dependence of transconductance on the temperature of the electrolyte 1:2 blend films crosslinked with GOPS (black) and PEGDE+GOPs (red). Panel (e) shows enlarged curve for PEGDE+GOPs.

20°Cから徐々に変化させると、 $g_m$ の値もそれに伴い変化した。また測定後に混合膜表面を観察した結果、GOPS単独架橋膜では膜に亀裂が見られ、温度変化による体積変化に耐えられないことがわかった。一方でGOPS+PEGDE混合架橋剤を用いた場合にはこの亀裂は見られず、降温方向、昇温方向の両方で可逆的な温度応答が確認された。

以上より、混合架橋剤を用いて作製した混合膜は、単独架橋剤を用いた時と同様の二層構造となっていることが確認され、この構造がデバイス特性に影響を与えていると考えられる。また、温度応答実験の結果より、混合架橋剤を用いることで可逆的な温度応答ができるOECTデバイスへの応用が可能であることが示された。

【3. OECT素子上への金属有機構造体薄膜の作製】 上述の通り有機電気化学トランジスタ(OECT)は導電性高分子からなる活性層へのイオンの出入りにより動作する。こうしたイオン注入挙動はOECT活性層表面の修飾によって制御可能であり、表面修飾による素子特性制御が期待される。そこでOECTの特性

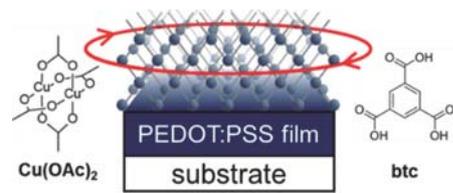


Fig. 5 Schematic illustration of MOF-modified OECT devices.

の制御に向け、Layer-by-Layer (LbL) 法により PEDOT:PSS 薄膜上に金属有機構造体(MOF)である HKUST-1 薄膜の積層を試みた。

PEDOT:PSS 薄膜と比較用のポリビニルアルコール (PVA) 薄膜はスピンコートにより基板上に作製した。HKUST-1 薄膜は、以下の順序を1サイクルとして基板を繰り返し浸漬することで作製した: 酢酸銅(II) ( $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ) エタノール溶液, エタノール, 1,3,5-benzenetricarboxylate (BTC) エタノール溶液, エタノール。作製した HKUST-1 薄膜表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、構造を MAIRS 法と X 線回折法 (XRD) により評価した。

LbL 法により作製した薄膜の SEM 像を Fig. 2 に示す。PEDOT:PSS 薄膜表面 (0 サイクル) から、サイクル数の増加に伴い結晶が形成され表面を覆っていることを確認した。次に、pMAIRS により 0, 10, 30, 20, 40 サイクルの IR スペクトルを取得したところ、スペクトルの吸光度がサイクル数に応じて増加した。ピーク位置から BTC のカルボキシ基と Cu の配位が確認でき、薄膜が HKUST-1 であると同定した。また、0~30 サイクルまでは各ピーク強度がサイクル数に対して線形に増加する

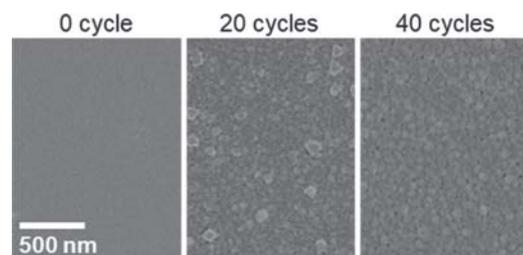


Fig. 6 SEM images of the HKUST-1 films on PEDOT:PSS films at different number of cycles.

一方で、40 サイクルでは強度が急激に増加した。この結果から、30-40 サイクル付近で HKUST-1 結晶の成長様式が変化したと考えられる。さらに、XRD パターンでは、20 サイクルで (222) のピークが見られる一方、40 サイクルでは (200) と (222) のピークが出現した。これらの結果から、HKUST-1 の成長の土台となる PEDOT: PSS 表面の影響が弱まり、より成長速度の速い (200) 面での成長が優位になったと考えられる。

さらに pMAIRS 法により、PEDOT: PSS 上と PVA 上の HKUST-1 薄膜の面内 (IP) と面外 (OP) スペクトルをそれぞれ測定した (Fig. 3)。1375  $\text{cm}^{-1}$  付近では、OP 側のピークに IP 側と同位置のショルダーピークが見られた。PEDOT: PSS のショルダーピークが PVA のピークより大きいことから、HKUST-1 は PEDOT: PSS 薄膜上でより無秩序な配向を有していると推測できる。以上より、LbL 法による PEDOT: PSS 薄膜上への HKUST-1 薄膜の積層に成功し、PEDOT: PSS による HKUST-1 薄膜の構造への影響が明らかになった。

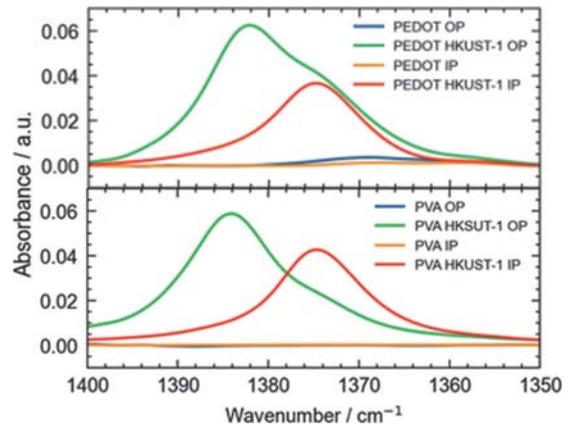


Fig. 7 pMAIRS IP and OP spectra of HKUST-1 films deposited on (a) PEDOT: PSS and (b) PVA films.

[成果の発表, 論文など]

- Shunsuke Yamamoto "Molecular Orientation in Organic Mixed Conducting Polymer Films", Inno LAE2024, 2024/2/20-22, Cambridge, UK
- Shunsuke Yamamoto "Organic Electrochemical Transistors Based on Polymer Blends", 2024 MRS Spring Meeting & Exhibit, 2024/4/22-26, Seattle, Washington, USA
- Shunsuke Yamamoto *et al.* "Mixed Conducting Polymer Nanoparticle Thin Films for High-Performance Organic Electrochemical Transistors" 2024/6/20-22, Matsue, Japan