

10-27
2014

青色LEDに
ノーベル賞

NIKKEI ELECTRONICS
日経エレクトロニクス

解説

未知の空間で地図作る
SLAM技術が普及へ

解説

CEATEC JAPAN 2014詳報
今年もやっぱりウエアラブル

論文

微細印刷技術が進展
有機集積回路へ応用

講座

無線LANとBluetooth
認証試験で失敗しない(後編)

NEアカデミー新連載

モデルベース
システムズエンジニアリング入門

特集

デジタルカメラは
枯れるのか

<http://techon.jp/NE/>



解説 1

- 45 未知の空間で地図作る
SLAM技術が普及へ
自動運転車やドローンからロボット掃除機まで

解説 2

- 51 今年もやっぱりウェアラブル
異業種の相互参入も加速
【CEATEC JAPAN 2014】



論文

- 61 微細印刷技術が進展、有機集積回路へ応用

講座

- 75 無線LANとBluetooth、認証試験で失敗しない

NE アカデミー 1

- 86 スイッチング電源制御の核心(第2回)
状態平均化法で求める伝達関数、時間領域の方程式を周波数領域に

NE アカデミー 2

- 90 モデルベース・システムズエンジニアリング入門(第1回)
航空・宇宙、自動車、医療で注目、モデルを基にプロジェクトを動かす

新製品ダイジェスト

- 101 R/Dコンバーター搭載のHEV/EV用モーター制御向けマイコン ほか

E検定準備講座

- 109 第4回 「信頼性設計」と「計測」の問題に挑戦

ニュースランキング

- 116 電子機器 117 デバイス 118 クルマ 119 エネルギー/新産業

- 7 編集長から 114 広告索引 120 読者から 121 編集者から

日経エレクトロニクス Digital より

- 115 [アクセスランキング]【10/1→10/14】 みんなの手元にVR ほか

記者の異見

- 122 スマートメーターの設置は進むか? 先行する米国では設置拒否が続出

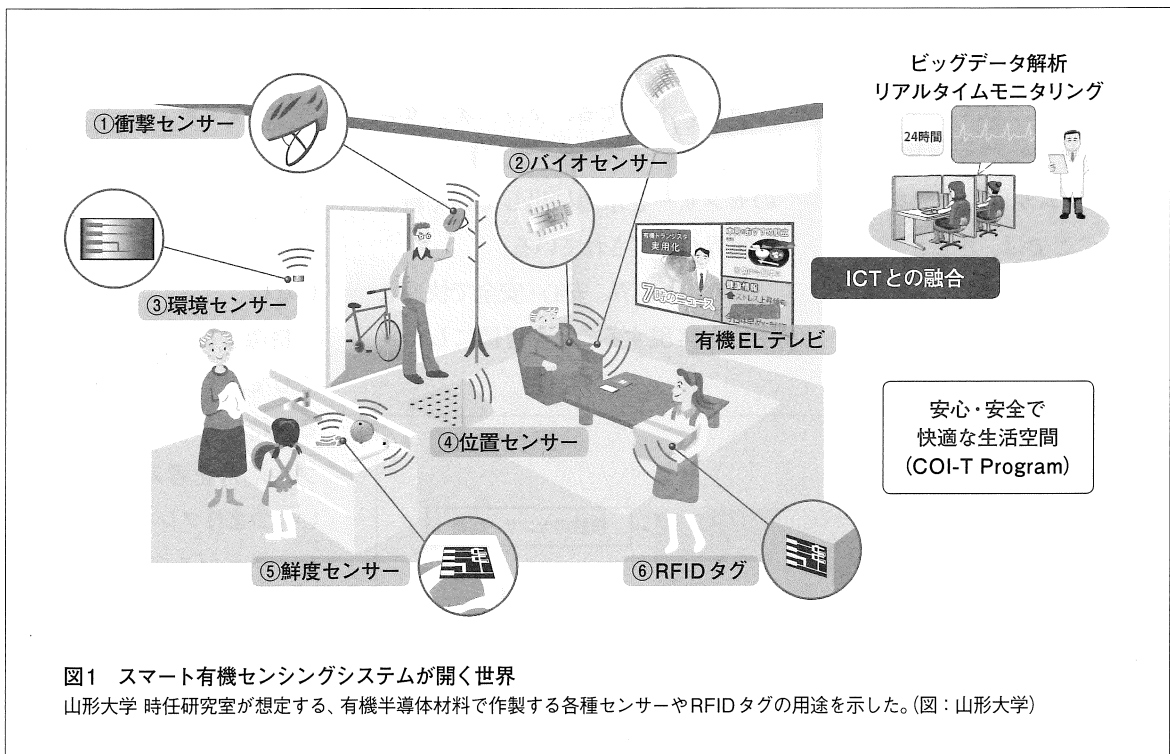


微細印刷技術が進展、 有機集積回路へ応用

スマート有機センシングシステムを目指す

時任 静士

山形大学 有機エレクトロニクス研究センター副センター長 教授



山形大学 教授の時任静士氏の研究チームは、オール印刷技術によるフレキシブルな有機エレクトロニクス素子を次々に開発している。有機半導体材料だけでなく、電極材料も独自に開発し、印刷技術で素子を作製しているのが特徴だ。最近では、この技術を用いてバイオセンサーを作製し、ヘルスケア分野に応用することを目指しているという。2014年7月10～11日に開催された日経エレクトロニクスセミナー「有機エレクトロニクスの次の方向性を考える」で時任氏が講演した内容を再構成し、紹介する。 (本誌)

我々は、将来の安心・安全な社会の実現に貢献する「スマート有機センシングシステム」の研究開発を進めている。そのために当研究室では、印刷可能な塗布系材料を開発、それを用いた印刷型有機トランジスタを実際に作製し、その性能を高めるとともに、樹脂フィルム基板上での集積回路応用の検討を進めている。さらに、ヘルスケア応用へ向け、有機トランジスタを用いたバイオセンシングの研究にも着手している。本稿では、本研究の背景、実際の研究の進捗状況、最後に将来展望を紹介する。

まず、序論として、我々が目指す将来の室内のイメージ、スマート有機センシングシステムが開く世界を紹介する(図1)。ここでは、さまざまなセンサーが我々の生活空間に実装されている。位置センサー、鮮度センサ

一、環境センサー、それからもちろん人体に装着したバイオセンサーもある。また、RFIDタグを用いて、物がどこにあるかというトレーサビリティもセンサーの範疇である。これらセンサー機能を持ち、情報のやり取りができる新しい電子デバイス“スマート有機センシングシステム”が、情報通信技術(ICT)と融合して24時間、365日、我々の生活環境を見守る。インターネットとつながってビッグデータでその情報、特に健康状態を管理し、それを解析して本人にフィードバックされる、といった世界だ。

近年、米国でも、「トリリオンセンサーユニバース」という、毎年1兆個のセンサーを市場に出していく新しい世界が提案されている。

こうした世界、安心・安全で快適な空間を実現することを目標にした長

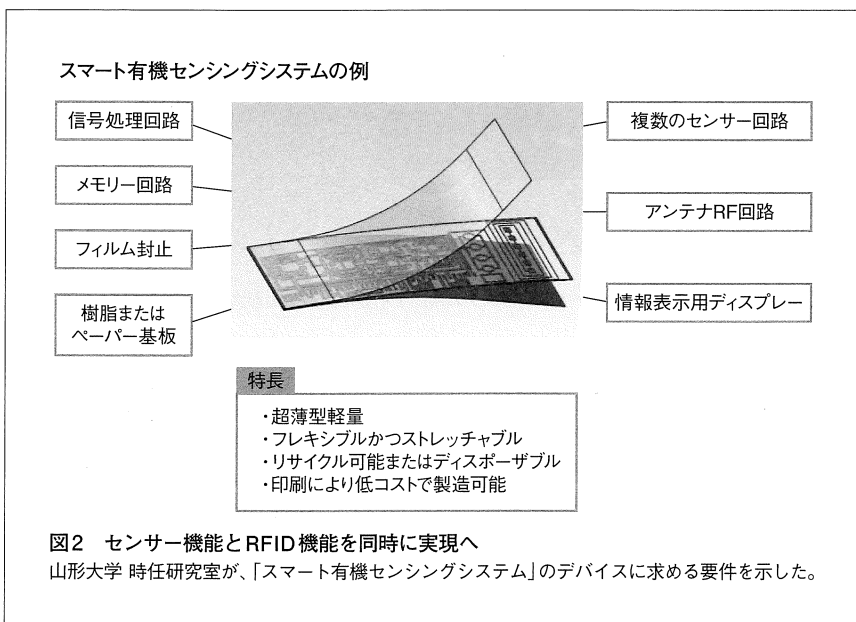
期的研究を、当大学で採択されているCOI-Tプログラム¹⁾の中で進めている。

センサーとRFIDを融合

具体的にスマート有機センシングシステムを紹介する(図2)。このデバイスでは、薄いフィルムまたはペーパーの上に、さまざまなセンサーが内蔵されている。そしてセンサーのデータを処理するプロセッサ、記憶するメモリーを備える。さらに、情報を無線で飛ばす高周波回路もある。ほとんどの人が持っている携帯電話かスマートフォンまで、無線で飛ばす。そこから容易にインターネットにつながることになる。つまり、通信機能としてはそれほど高度なものは要求していない。

特徴としては、非常に薄くて軽い、そしてフレキシブルだという点になる。特にバイオセンサーやウェアラブル端末を考えたときには、軟らかい、つまりフレキシブルでしかもストレッチャブルであることが重要になる。それからリサイクル可能であること、あるいは、ディスプレイ、つまり捨てられることも選択肢の1つだ。非常に薄いデバイスなので、絆創膏や紙くずのように廃棄してもそれほど環境負荷にならないとも考えている。

もう1つ重要なのは、安いということだ。世の中に実装していくにはそれが例外なく重要となる。それを実



現するポイントは、印刷法(プリンティング)で製造することである。

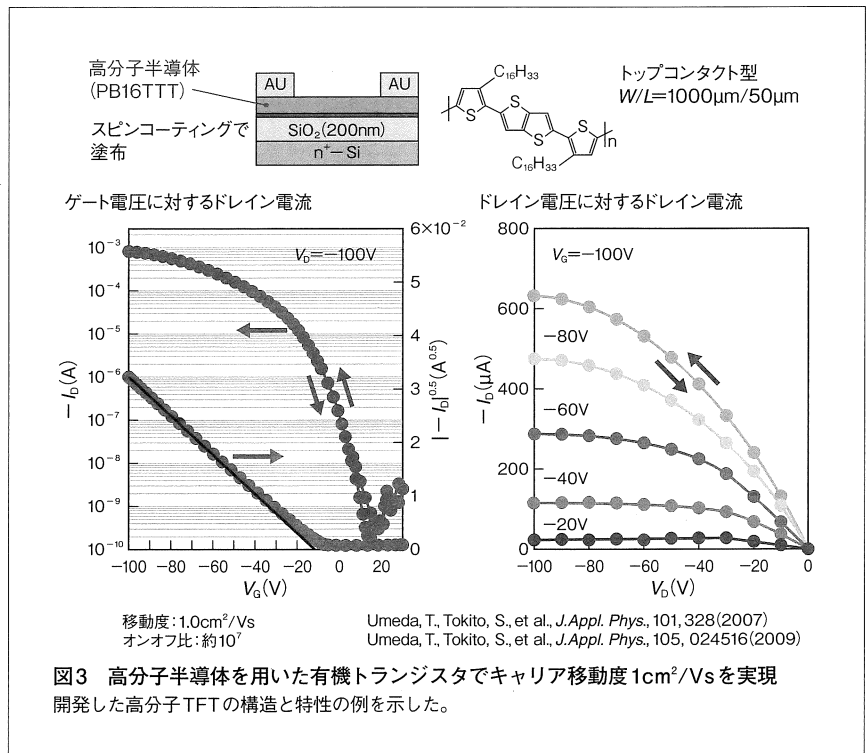
製造コストを大幅に削減

印刷法を用いることの有用性は何か。現在の半導体などの電子デバイスの製造プロセスは、蒸着、露光、現像、フォトリソグラフィーなどから成る。非常に大掛かりなプロセスを経て電極や半導体層をパターンニングしている。しかもSiウエハー、あるいはガラスのような硬い基板の上にフォトリソグラフィーでパターンニングしてデバイスを実装している。一方、我々のプリンテッドエレクトロニクス分野では印刷法を採用する。

これは、ものづくりの革命、革新といえる。初期の設備投資がおそらく相当小さくなると期待されている。理由は、製造の工程数が非常に少ないものづくりである点、印刷用の設備が従来の設備に比べて低コストが期待できる点にある。

また、製造工程での材料利用効率が非常に高く材料を捨てずに済む点も挙げられる。さらに、プロセスが簡単で、真空を使わないということは、エネルギーを大幅に削減できることにつながる。これも、低コスト化に結び付く。

印刷法を用いることの意味はまだある。新しい応用展開だ。今までのガラスやウエハー上に作ったものでは困難であった新しいフレキシブルで軽量の製品応用が期待できる。



高分子TFTは $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ を実現

これを実現する上で、まず開発する必要があるのは印刷に使える塗布系の半導体材料である。既存の有機半導体材料で、印刷プロセスで使えるものは非常に少なく、その性能も十分とは言い難い。筆者自身が20年近く有機トランジスタに適用できる有機半導体の研究をしてきた。

薄膜作製の手法としては真空蒸着法を用いる方法であり、材料系としては低分子材料である。

一方、塗布法で薄膜を作製できる材料は、以前は高分子材料を使うことが一般的だった。こういった塗れる高分子半導体についても、外部の研究開発機関と一緒に研究してきた。

†COI-Tプログラム=科学技術振興機構(JST)が実施する「センターオブイノベーション(COI)」プログラムの中で、将来の拠点となる可能性がある研究課題を支援するプログラム。「T」はトライアルを指す。

例えばドイツMerck社とは、チエノチオフェン骨格を持つポリチオフェンの誘導体を用いて、高分子TFTでトップレベルの性能を得ることに成功している。

その高分子TFTはSiウエハーを基板として使っている。ゲート絶縁膜はSiO₂で、その上にこの高分子半導体をスピコート法で塗ってソース電極とドレイン電極を蒸着で形成した(図3)。

これは、非常にきれいな特性を示し、キャリア移動度は1cm²/Vsだった。当時としてはトップレベルで、電流のオンオフ比も10⁷を確保できた。種々の高分子半導体でさらなる高性能化を目指したが、この材料をしのぐ性能には至らなかった。

p型、n型の塗布系低分子を開発

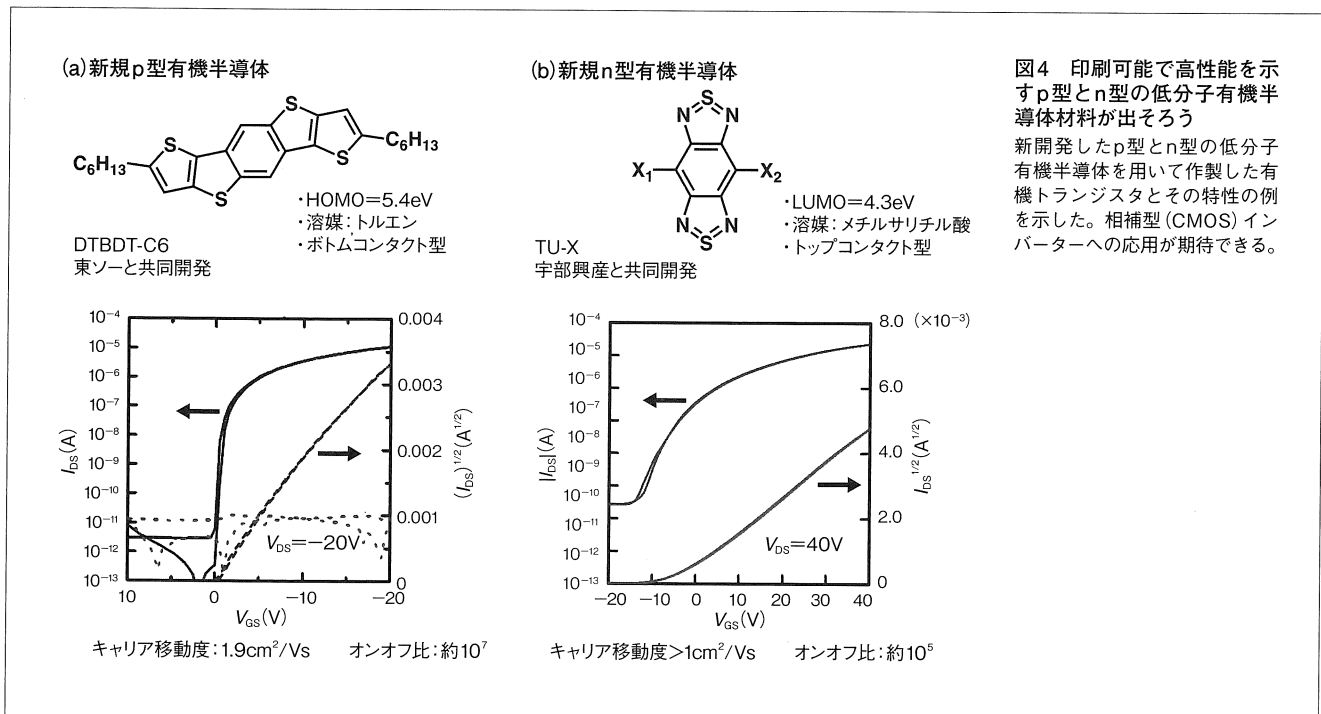
その一方で、低分子系の材料開発の検討も進めている(図4)。新しい低分子のp型タイプで、非常に結晶性の良い薄膜が塗布あるいは印刷でできる。

図4は実際のトランジスタのソース電極とドレイン電極部分である。偏光顕微鏡で拡大すると、かなり大きな結晶グレインが成長していることが分かる。その特性は、0V付近からの非常にきれいな電流の立ち上がりを示す。キャリア移動度の電圧依存性を見ると、低電圧領域で2cm²/Vs近い値となる。電流のオンオフ比は10⁸程度と非常に大きく、オフ電流が非常に低い。特性の再現性も良好で、空气中で安定な特性を示す。

一方、n型の低分子材料は宇部興産と共同で開発した(図4 (b))。すべての構造はまだ公開できないが、ベンゾチアジアゾール骨格を中心としている。こうした分子骨格の低分子系材料は、有機溶剤に溶けて印刷に適用できる。この材料を用いて作製したトップコンタクト型有機トランジスタは、キャリア移動度として1cm²/Vs以上の特性を示す。このように、1cm²/Vs以上のキャリア移動度を示すp型、n型の低分子系有機半導体材料がそろいつつある。集積回路応用で重要となる相補型MOS (CMOS) インバーター回路が実現可能となる。

電極や配線も印刷で形成可能に

半導体材料だけでなく、印刷でき



る電極や配線の材料も開発している(図5)。それが銀(Ag)ナノ粒子インクで、基本特許は山形大学が持っている。我々はこれを基に幾つかの改良を施し、デバイス、有機トランジスタに適したAgナノ粒子構造をつくり上げた。

このAgナノ粒子は粒径が15nmでそろっている。その粒子表面に有機の保護基が形成されている。Agナノ粒子との結合はアミノ結合であり、比較的低温で脱離させることができるため低温焼成が可能である。溶剤はアルコール系で、環境に優しいと言える。

溶媒が蒸発すると、保護基が脱離する。Agナノ粒子が裸になると、粒子同士が融着して連続膜を形成する。Agナノ粒子インクをガラス基板に塗布して空气中、室温で放置するだけで、電気が流れるようになる。つまり、放置するだけで抵抗率が下がる。もちろん、温度を上げて焼成することで、抵抗率はさらに下がる。例えば100°Cで $6\mu\Omega\text{cm}$ 、120°Cで $3\mu\Omega\text{cm}$ と非常に低い抵抗率となる。

膜の拡大写真を見ると、最初の状態と放置後の状態の比較で、室温で既に融着が起きていることが分かる。部分的に連続的になっている。100°Cで焼成すると非常に大きなグレインができ、一部空隙が見られるがほぼ連続膜になっている。

この研究テーマは2013年に文部科学省の「大学発新産業創出拠点プロ

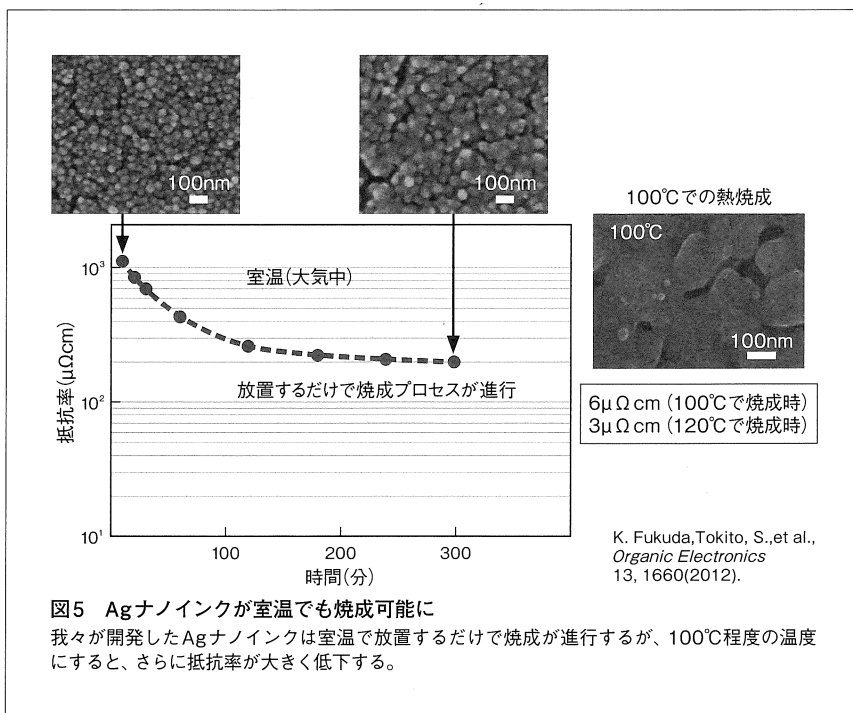


図5 Agナノインクが室温でも焼成可能に

我々が開発したAgナノインクは室温で放置するだけで焼成が進行するが、100°C程度の温度にすると、さらに抵抗率が大きく低下する。

ジェクト(START)」に採択され、3年間研究した後に、企業化する計画になっている。Agナノ粒子の販売に関するベンチャー企業である。

現在、この開発したインクをインクジェット法で微細にパターン形成する検討を進めている。一般的にはインクジェットでの印刷は容易ではないが、我々の材料は通常の市販のインクジェット装置で、線幅が $25\mu\text{m}$ レベルの均一な線幅が実現可能である。120°C焼成で $7\mu\Omega\text{cm}$ という非常に低い抵抗率の配線ができる。

我々はAgだけでなく、市販ベースの銅(Cu)インク(石原ケミカル)を用いた研究も進めている(図6)。Cuナノ粒子インクの場合、焼成法が課題である。Cuナノ粒子の熱焼成はAg

の場合と異なり、高温で長い時間が必要で、また場合によってはその雰囲気まで管理する必要がある。我々は、焼成時間の短縮を図って、短時間の光照射による焼成の研究を進めている。

例えば、インクジェット法で形成したCu細線(線幅:約100 μm)を熱焼成する場合、350 $^{\circ}\text{C}$ 焼成で18 $\mu\Omega\text{cm}$ が得られているが、焼成時間は30分ぐらい必要である。一方、キセノンフラッシュの光焼成では、約1m秒の焼成時間で9 $\mu\Omega\text{cm}$ という非常に低い抵抗率のCu配線が達成できている。

印刷技術や装置を使い分ける

こうした材料でどのように有機トランジスタを作るかを説明する。

我々のデバイス作製法は基本的には、真空蒸着法やフォトリソグラフィ法などを使わない。つまり、全印

刷法(オール印刷法)による作製プロセスである。

当研究室は各種塗布・印刷装置をそのプロセスに用いている。汎用のディスペンサー、富士フィルムの米国子会社FUJIFILM Dimatix社のインクジェット汎用機、そしてかなり高精度のインクジェット装置まで保有する。それから、グラビアオフセット印刷装置、スリットコーター、スクリーン印刷機、さらに、凸版反転印刷機もある。こうした塗布、印刷装置を用いて、配線、電極、半導体の微細なパターンニングの技術構築を進めている。

例えば、FUJIFILM Dimatix社のインクジェット装置を利用して、微細パターンの描画を実現した。カギとなるのは、インクの調整だ。いかにインクを最適化するか、そして、表面状態をいかに最適状態に制御するかがポイントになる。

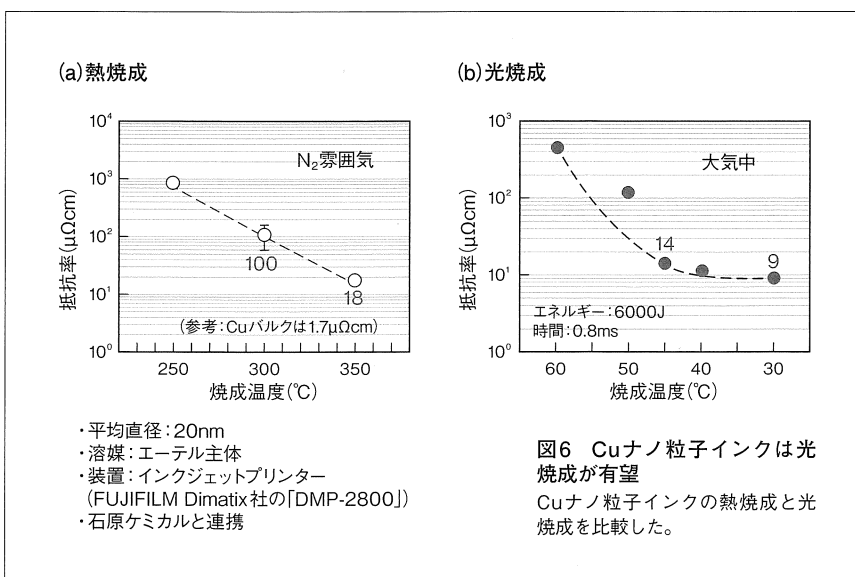
具体的には、ガラス基板上に下地として架橋ポリビニルフェノール(PVP)を形成し、ステージの温度を約60 $^{\circ}\text{C}$ 、吐出間隔を5 μm ~250 μm で吐出検討した結果、ある条件下で非常にきれいな細線ができる。架橋PVPの表面状態は、水の接触角で約84度の条件である。約30 μm の線幅/線間隔(L/S)で細線を描けている。

配線断面形状の制御に成功

ただし、例えば100 μm 幅の細い線を描くと、断面にコーヒーステインと呼ばれる、エッジが厚くなる現象が生じる。このため、なかなかそのままでは電子デバイスに使いにくい。特にゲート電極には非常に使いにくい。電極端部に電界が集中することでトランジスタが短絡してしまうからだ。

我々は以前からこのコーヒーステインの課題に取り組み、断面の形状を制御する方法を見いだした(図7)。DICから提供された水系のインクを使う方法だ。インクジェットで印刷した後、湿度を制御して乾燥させることで、断面形状を平坦化できる。

この技術は既に実際のデバイス作製に用いている。当初、高湿度条件下の乾燥の場合、配線の抵抗率が高くなることを心配したが、全く問題はなかった。細線を140 $^{\circ}\text{C}$ で焼成する際、湿度80%以上ではむしろ抵抗率が低くなる。焼成温度140 $^{\circ}\text{C}$ であれば汎用の樹脂フィルムに十分適用できる。



チャンネル長の微細化が進展

印刷法として将来性が期待されるのは凸版反転印刷法だ(図8)。この印刷法では、ブランケットの全体にインクを塗布した後、印刷版で不要な部分を除去する。そして、残った部分を基板に転写する。トランジスタのソース/ドレイン電極の印刷では、精度良く微細なチャンネルが形成できる。電極端部の形状も急峻で、電極表面は平坦である。フォトリソグラフィで形成した電極と同程度の精度が得られる。

この技術で2μm幅のギャップをパターンニングできている。つまり、チャンネル長2μmが印刷で実現した。有機半導体としてよく知られているp型diF-TESADTを用いて印刷型有機TFTを作製した結果、良好な特性を示した。電流オンオフ比もかなり大きい。キャリア移動度は約0.2cm²/Vsが得られた。ごく最近では、0.6μmの

チャンネル長形成にも成功している。

高周波特性の式では、分母にチャンネル長Lと、ゲート電極とソース/ドレイン電極の重なりL_cが入っている。つまり、Lの値が小さくなればなるほど周波数特性が上がるわけだ。今まで印刷法で作製した有機トランジスタ

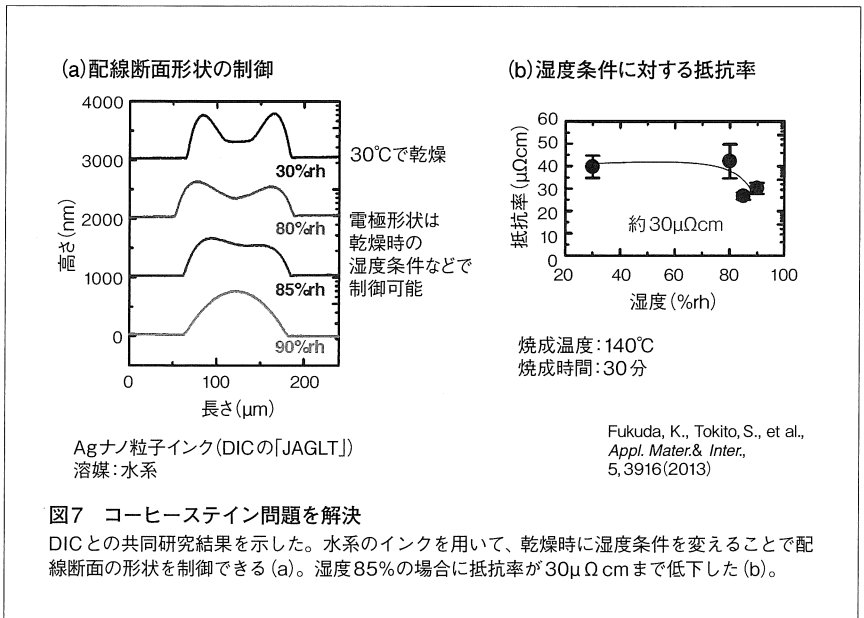
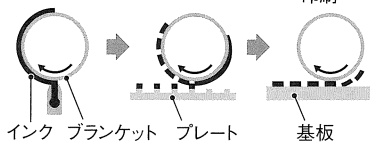


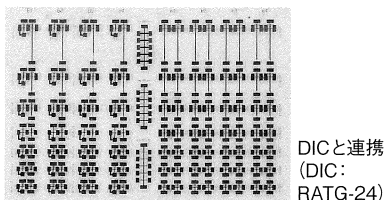
図7 コーヒースティン問題を解決

DICとの共同研究結果を示した。水系のインクを用いて、乾燥時に湿度条件を変えることで配線断面の形状を制御できる(a)。湿度85%の場合に抵抗率が30μΩcmまで低下した(b)。

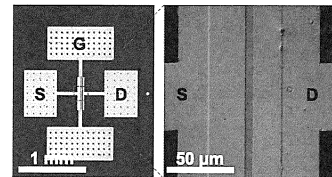
(a) 凸版反転印刷法



(b) 電子回路の作製例



(c) チャンネル長5μmの有機TFTの作製例



(d) チャンネル長2μmの有機TFT



OSC: diF-TES-ADT:PS
ソース/ドレイン電極: DICの「RATG-24」
キャリア移動度: 0.2cm²/Vs
V_{DS} = -20V

S: ソース電極
D: ドレイン電極
OSC: 有機半導体
SAM: 自己組織化膜

図8 凸版反転印刷法で微細パターン化凸版反転印刷法の原理(a)と、それを用いて作製した各種電子回路の作製例(b~d)、および遮断周波数とチャンネル長などの関係(e)を示した。

(e) 微細化で遮断周波数f_tが向上

$$f_t = \frac{\mu_{\text{eff}}(V_{\text{GS}} - V_{\text{TH}})}{2\pi L(L - 2L_c)}$$

➡ 高速動作に期待

L: チャンネル長
L_c: 電極のオーバーラップ

タでは、高周波動作は無理だろうといわれていたが、短チャネル化が進むことで高速動作が期待できる。実際にシミュレーションをすると、移動度 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ でも10MHz以上の高い遮断周波数が得られる。

曲面への直接印刷も可能に

凹凸のある曲面上へも配線や電子回路などを形成できれば新しい製品開発にもつながる。方法としては、非常に薄い樹脂フィルム上に電子回路を印刷形成後に曲面へ熱圧着する方法が考えられる。もし、それが印刷法で直接に曲面上に形成できれば、印刷法の優位性をさらに高めることになる。我々は次世代の印刷技術として非平面への電子回路印刷技術

“3Dプリンテッドエレクトロニクス”に取り組んでいる。(図9)。

この技術の応用先としては、例えば自動車のセンターコンソールなどがある。自動車の内部は曲面部分が多い。コンソールの操作パネルをボタンで押すのではなく、タッチスクリーンで操作したいというニーズが非常に高まっている。曲面の部分にタッチパネルやタッチスクリーンを直接印刷で作ることが可能となる。また、自動車のワイヤハーネスを曲面印刷による配線で代替することも考えている。最近の自動車の中には、複雑な配線が無数に張り巡らされており、配線だけでかなり広い空間を占有している。この代替として、曲面に配線を印刷する手法が使えるので

はないかと考えている。

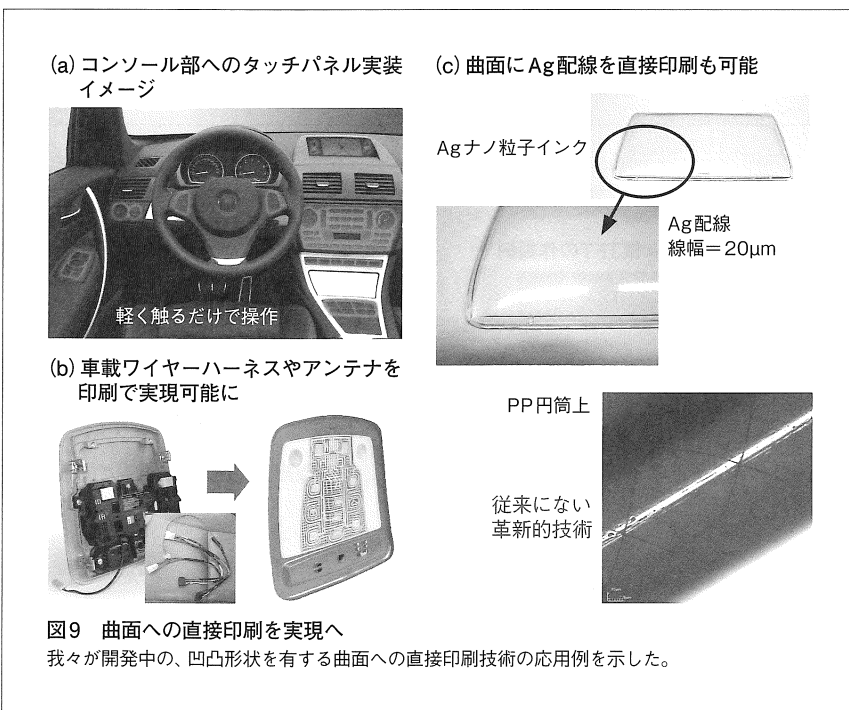
アンテナにも曲面印刷が使いそうだ。例えばフロントガラスの曲面部分、あるいはボディの一部にアンテナを直接印刷する。既に我々は、カーブした樹脂基板上に印刷する技術を開発した。インクはAgナノインクで、 $20\mu\text{m}$ 幅のきれいなライン描画を実現できる。ポリプロピレンの直径1cm程度の円筒のピペット上にも、 $20\mu\text{m}$ 幅のきれいな配線を印刷できる。印刷法の基本技術は、グラビアオフセット法であるが、ブランケットが通常のものとは異なり、曲面に追従する材質を採用している。これはおそらく革新的な技術になる。

この曲面電子回路印刷技術は、今話題の3Dプリンティングと融合することで、さらに新しいものづくりの世界を創生するものと予想する。

バラつきが小さく V_{TH} はほぼ0

ここでは、実際のデバイスや電子回路を全印刷法で作製する方法を説明する(図10)。例えば有機トランジスタは、樹脂フィルムの上に平坦化層を形成してから、ゲート絶縁層、ソース/ドレイン電極、バンク、半導体層の順に形成する。半導体層の形成にはディスペンサーを用いている。前述したように、真空蒸着法やフォトリソグラフィ法、メタルマスクも使わない作製工程である。

例えば、我々が採用している低分子系半導体を用いて、画素数 10×10

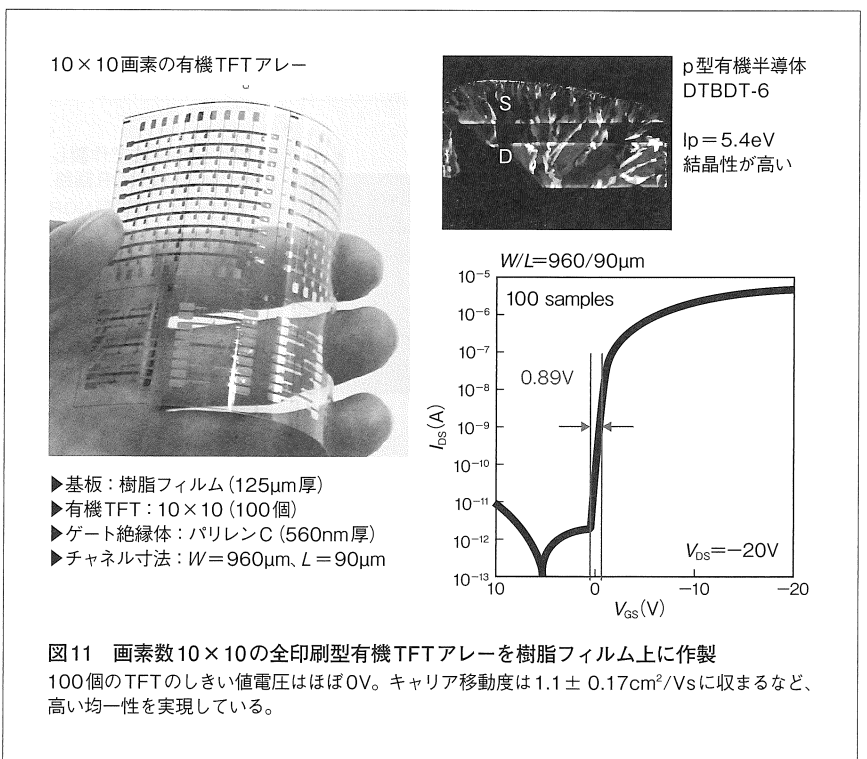
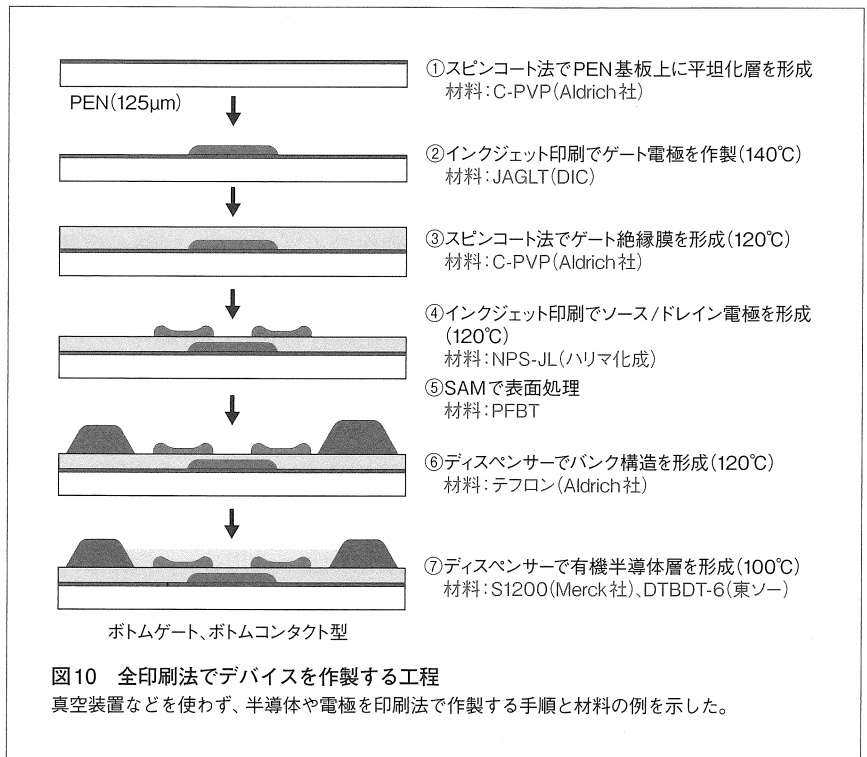


の全印刷型有機TFTアレーを樹脂フィルム上に作製した(図11)。この有機TFTの特性を測定すると、バラつきは小さく、非常に均一であることが分かった。その均一性を詳しく見ると、キャリア移動度は $1.1 \pm 0.17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で比較的均一になっている。最大値は $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。オンオフ比もほとんどの場合で 10^8 が得られている。サブスレッショルドスイング(SS)値も $0.24 \pm 0.03 \text{ V}/\text{dec}$ 、と非常にそろっている。驚くべきは、100個の有機TFTのしきい値電圧 V_{TH} が $-0.01 \pm 0.09 \text{ V}$ とほとんど 0 V である点。このような均一性は、この有機半導体自体が持つ高結晶性と、半導体層形成時の結晶配向制御によって実現できた。

有機TFTはフレキシブル有機ELディスプレイのバックプレーンとしての用途が期待されてきたが、一般に低分子系半導体を用いた印刷型有機TFTの場合、特性が大きくバラつくことが大きな課題であった。我々の結果は、低分子系半導体でも均一な特性のバックプレーンが実現できることを示せた。

集積回路を作製し、動作を確認

我々は既にこうした技術を用いて樹脂フィルム上に集積回路を作製している。ターゲットにしているのはまずはRFIDタグ、そしてセンサーと組み合わせたスマート有機センシングシステムの実現である。



RFIDの作製は、一見簡単そうに見えて、実は非常に高度な技術が必要だ。ドイツPolyIC社が報告している回路構成を見ると、外側がアンテナ、内部は非常に複雑で、デジタルプロセッサ、メモリー、整流回路などさまざまな回路が狭い領域に配置されている。

現在、アンテナは、Agペーストを用いて、スクリーン印刷やグラビア印刷法で作製している。スクリーン印刷は少し厚みが必要なアンテナなどの形成に適しているからだ。整流回路のダイオードは有機TFTを利用している。

メモリーはクレハから提供されたポリフッ化ビニリデン (PVDF) 誘導体を有機TFTのゲート絶縁層に用いることでFeRAMを作製している。

動作電圧が20Vと高めであるが、良好なメモリー機能と保持特性を確認している。薄膜化することで低電圧動作化を進めている。

集積回路応用では、スイッチング動作のインバーター回路が重要となる。通常、p型とn型のトランジスタを組み合わせたCMOSインバーターが一般的であるが、初期検討として、p型の有機TFTだけを4個用いた擬CMOSインバーターを作製し、その動作を確認するとともに、NANDやNOR回路へ適用した。例えば、NOR回路は理想的な特性を示した(図12)。15V動作でハーフの電圧が7.5Vできちんと動作し、ノイズマージンは5.9Vであった。ゲインとしては50や45が得られた。

次に、擬CMOSインバーターを用

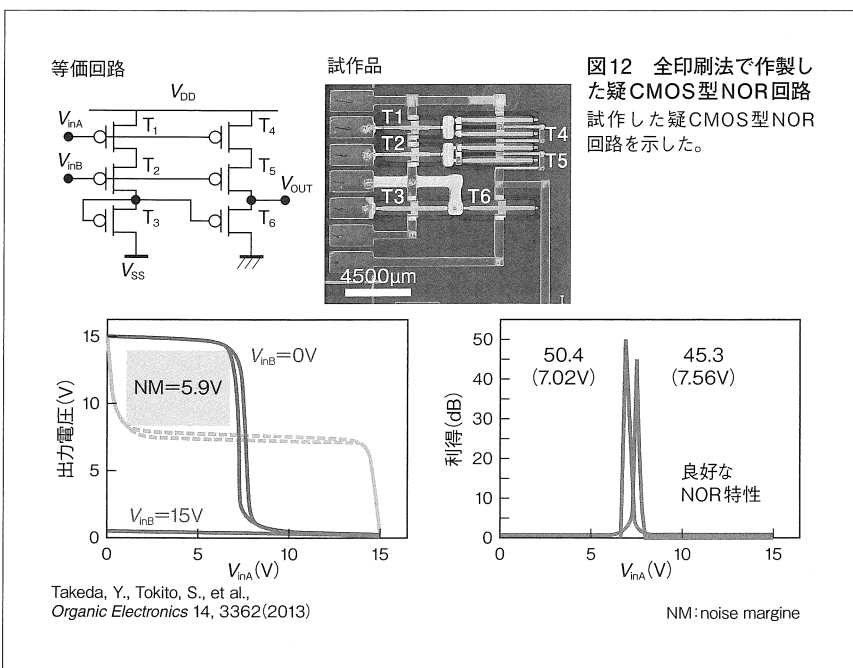
いた3段のリングオシレーターを樹脂フィルム上に作製した(図13)。20Vで発振させたときの周波数は300Hz、40Vでは400Hzでそれほど高くはない。ただし、オール印刷法で作製した回路としては非常に良好な性能である。

擬CMOSインバーターの応用としてRS(reset-set)フリップフロップ回路のようなさらに複雑な回路も作製した(図13(b))。2個のNAND回路から成る構成で、個々のトランジスタ特性のバラつきを抑制するために、多段構造の有機TFTを採用している。10Vの動作電圧で、真理表に従って、セット、リセットで出力が反転する良好な動作を確認した。動作の遅延時間は3.5msで、全印刷法で作製した回路としては良好な特性と言える。

現在、さらなる高集積化を目指してJKフリップフロップ回路を作製している。作製に際しては、新しい有機半導体材料、新しい金属インク、そして凸版反転印刷の採用など、材料と作製法の両面から技術の高度化を進めている。

超薄型で移動度 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 超

ごく最近、全印刷法で超薄型フレキシブル集積回路を実現できた(図14)。厚みはわずか $1\mu\text{m}$ で、ラップの1/10程度である。作製方法は、まず、ガラス板上に基板となる非常に薄いパリレンC(厚みが $1\mu\text{m}$ 以下)を作製



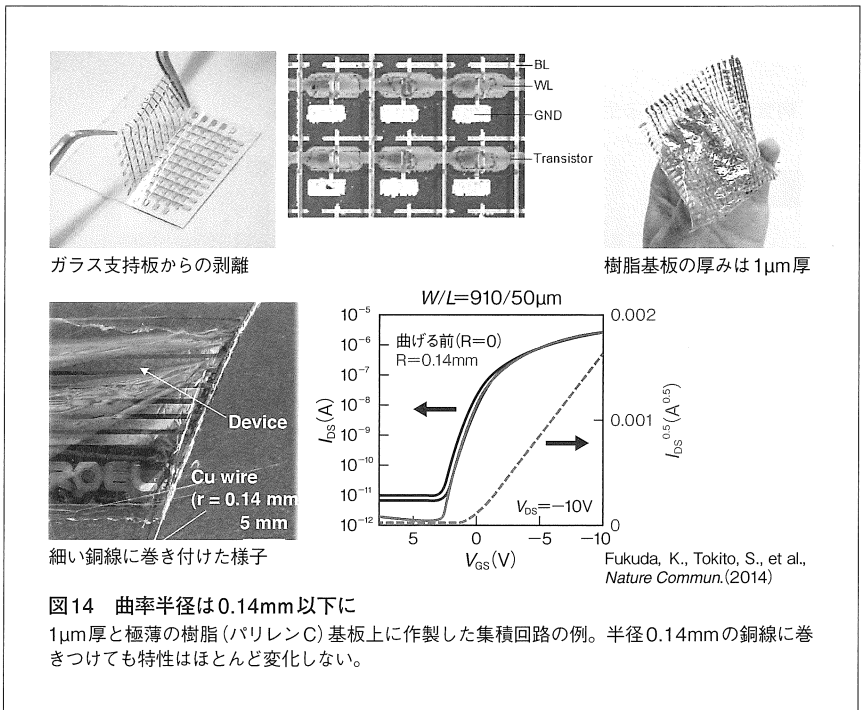
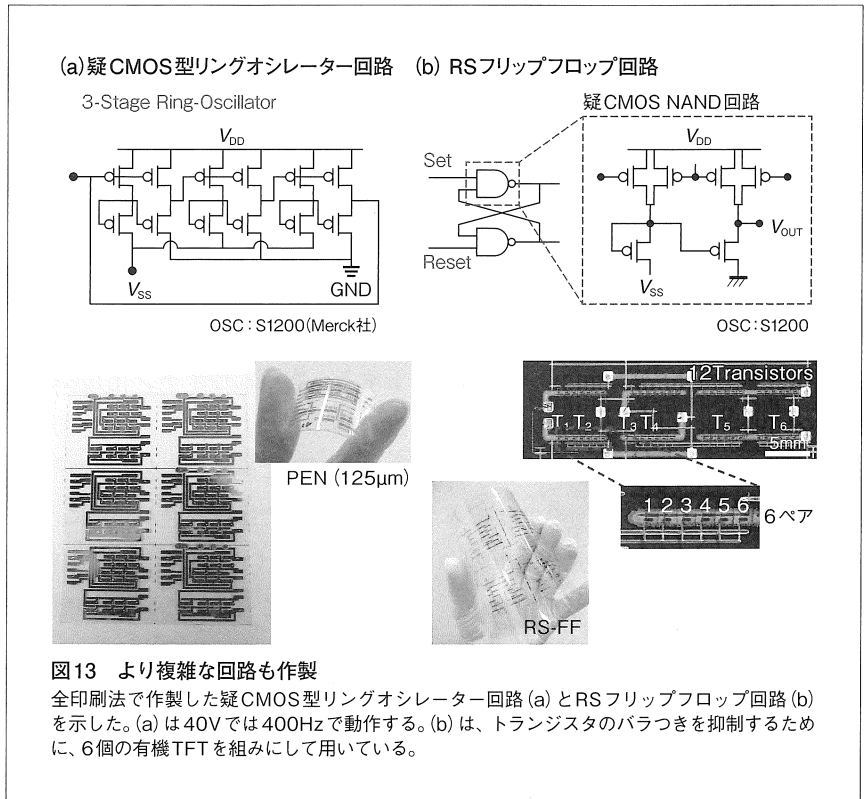
し、その上に有機TFTアレーを作製した。作製後にガラス板上から剥がしている。この剥離を容易にするために、ガラス板上には前もってテフロンを薄く形成している。驚くことに、この超薄型有機TFTアレーを細い針金にぐるぐると巻いてもほとんど同じ特性が得られる。

また、2個のp型有機TFTを用いたダイオード型インバーター回路の場合、ゴム板に貼り付けて50%縮めても、縮める前後でほとんど特性が変わらなかった。このように非常に薄いプラスチック基板を用いているため機械的なストレス(応力)にも極めて強い。

生体物質を検出

我々が目指すバイオセンサーは、体液などの生体物質(生体分子)を検出することで、病気予知を可能にすることを目的としている。特に、有機分子技術を生かした検出部のレセプター開発は重要である。いかに選択的かつ高感度に複雑な体液に含まれるターゲットの生体分子を検出できるかが課題である。具体的な用途としては、ストレス、糖尿病、リウマチや膠原病などの疾患がある。体液としては、汗、唾液、尿、血液などがある。

有機トランジスタを利用したセンサーの構造は幾つかある(図15)。例えば、直接型は、ターゲットを捕らえるレセプターが固定化された検出部をトランジスタの上に形成する。一



方、延長ゲート型は、トランジスタ部分と検出部を分離している。測定対象となる体液は水系である。そのため、動作電圧としては水の電気分解が起こらない3V程度以下に下げることが必要である。

V_{TH}のシフトを検出に利用

最初に試作したのはイムノグロブリンG (IgG) という抗体を検出するデバイスである(図16)。IgGはリウマチや膠原病に関係する物質である。これを検出するため、延長ゲート型有機トランジスタを用いたセンサーを開発した。検出部となる延長ゲート電極は樹脂フィルム上に真空蒸着法で形成した。そのゲート電極表面に分子技術によってストレプトアビジンを固定して用いる。これがレセ

プターとなる。ターゲットであるIgGとしてはビオチンを置換したIgGを用いた。検出の原理は、ビオチンとストレプトアビジンとの強い相互作用を利用してIgGを捕獲する。IgGがプラスの電荷を持っているため、延長ゲート上で捕獲されることで、トランジスタ特性はマイナス側にシフトする。実際、ビオチン化IgGの濃度が増すにつれて、しきい値電圧がマイナス側にシフトする結果を得た。低濃度領域では線形性が非常によく、1.2μg/mLという感度でIgG抗体を検出できることが分かった。最近では、異種のIgG抗体間での相互作用を利用した非特異的なIgG抗体の検出にも成功している。

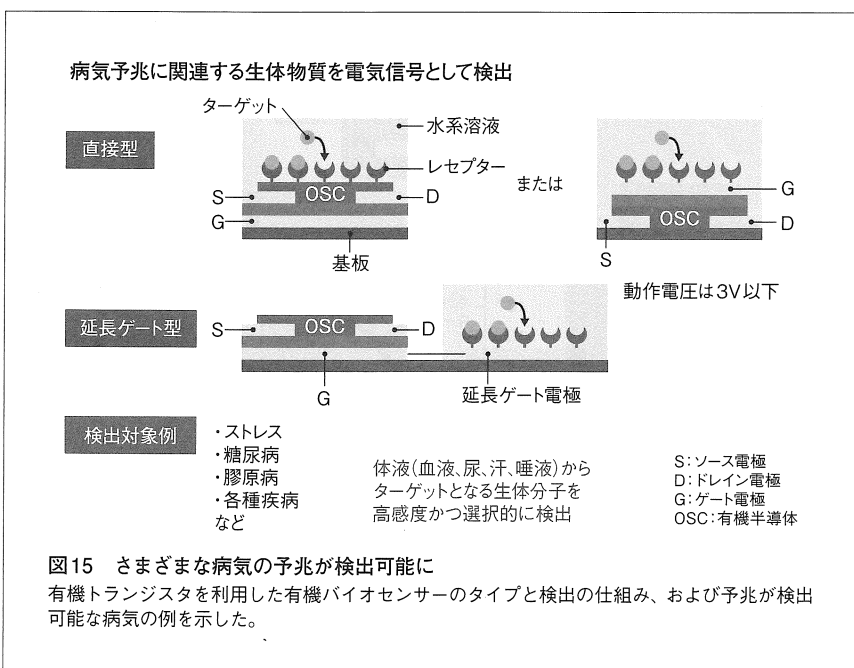
次に、ストレスの検出について紹介する。ストレス検査は、通常は血

液を検査することが多いが、病院で「ちょっと血液を採らせてください」と言われた途端にストレスを受けて、もうデータが正確ではなくなることもあるそうだ。それで、もっと簡便に検査できないかと調べたところ、唾液中の硝酸イオン(NO₃⁻)を検出することで、ストレスの強さを測定できることが報告されている。

手法としては延長ゲート(Au)電極の上にビオロゲンを固定化する。それから還元酵素を使ってNO₃⁻をNO₂⁻に還元する。この時、電荷のやりとりが起こることで、トランジスタ特性にも変化が起こる。これによってNO₃⁻を検出する。

選択性も含めた検出特性を検証するために、ナトリウム塩であるNaNO₃とNaClの両方を実験試薬として用いた。NaNO₃の場合に高感度が得られ、確かにNO₃⁻を選択的に検出できていることが確認された。検出感度として150ppbの値が得られた。実際に疑似唾液(人工唾液)を使った実験でも良好な検出特性が得られている。

最後に、アミノ酸の一種であるシステインの検出について述べる(図17)。システインは体内に過剰に増えてくると尿道結石や脳梗塞につながる物質である。システインの分子構造で特徴的なのは、末端にチオール基(-SH)があること。自己組織化膜(SAM)を手掛けている人はすぐ分かると思うが、チオール基を持つ物質



はAuと反応する。これを検出に利用するというのが我々のアイデアである。

ゲート電極に結合すると、システイン中のアミノ基(-NH₃)のプラスの電荷がトランジスタ特性に変化をもたらすと予想される。実際に試すと、システインの濃度に対してトランジスタのしきい値電圧がきれいにシフトすることが観察できた。では、このシステインに近い生物物質、さらには電荷を持っている物質全般を検出できるかといえば、そうではない。他の10種類ほどのアミノ酸を試したが、検出感度は低い。チオール基を有するこのシステインだけ特異的に高感度で検出できる、つまり選択性があることが分かった。感度としては39ppbと良好な値である。今後は、実際に尿中のシステイン検出を試みる予定である。

以上をまとめると、徐々にではあるが生物物質を検出する生体センサーの成果が得られている。今後はこれを印刷法で作製する検討と、通信機能も備えた集積回路と一体化したスマート有機センシングデバイスへ結び付けることになる。

謝辞

最後に、当研究室のスタッフ、学生、並びに共同研究先の企業のご支援に深く感謝申し上げたい。また、本成果の一部はCOI-Tプログラム(JST)の支援を受けたものである。■

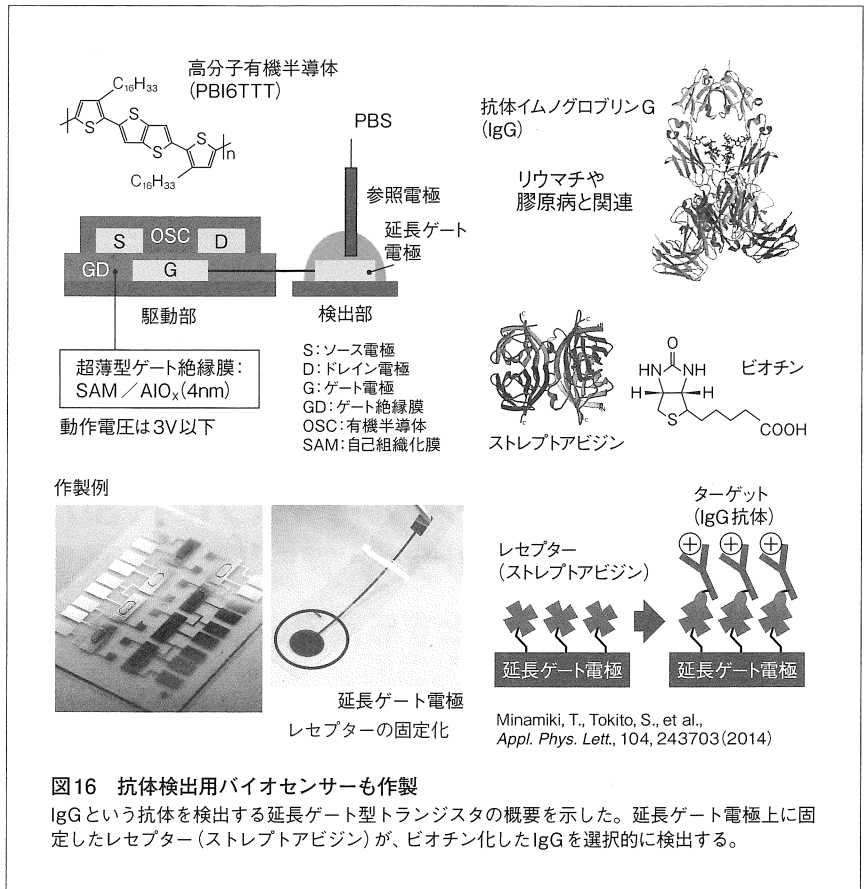


図16 抗体検出用バイオセンサーも作製

IgGという抗体を検出する延長ゲート型トランジスタの概要を示した。延長ゲート電極上に固定したレセプター(ストレプトアビジン)が、ビオチン化したIgGを選択的に検出する。

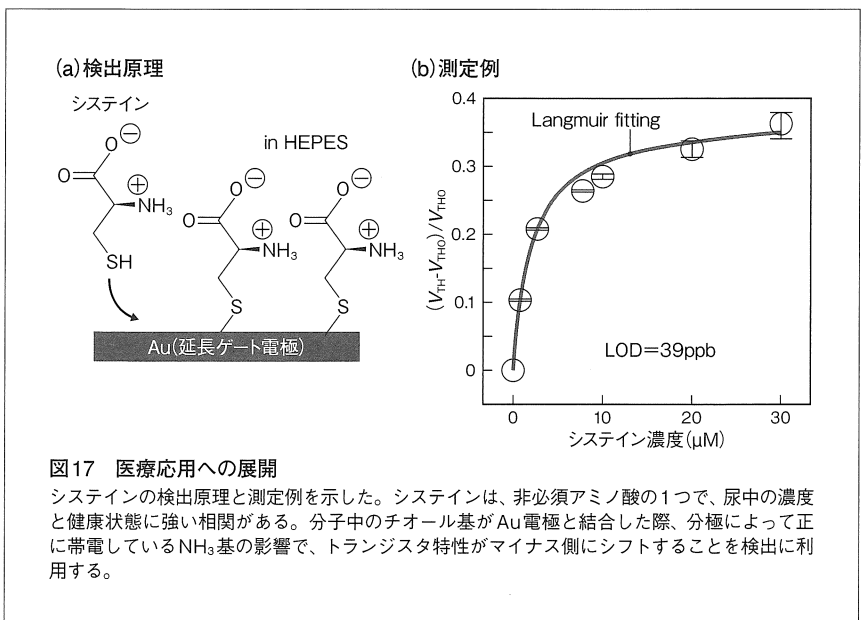


図17 医療応用への展開

システインの検出原理と測定例を示した。システインは、非必須アミノ酸の1つで、尿中の濃度と健康状態に強い相関がある。分子中のチオール基がAu電極と結合した際、分極によって正に帯電しているNH₃基の影響で、トランジスタ特性がマイナス側にシフトすることを検出に利用する。