
一般セッション(口頭講演)| デジタルファブリケーション/3Dプリンティング

[DF] デジタルファブリケーション Digital Fabrication

2018年6月20日(水) 14:20 ~ 15:20 大ホール (けやき会館 一階)

[DF-02] インクジェット印刷電極を有する有機集積回路の乳酸センサ応用 Application of Organic Circuits with Inkjet-Printed Electrodes to Lactate Sensing

*塩飽 黎¹、松井 弘之¹、長峯 邦明¹、植松 真由¹、眞野 泰誠¹、丸山 祐樹¹、野村 綾子¹、土屋 和彦¹、早坂 和将¹、竹田 泰典¹、福田 貴²、熊木 大介¹、時任 静士¹ (1. 山形大学、2. 東ソー株式会社)

*Rei Shiwaku¹, Hiroyuki Matsui¹, Kuniaki Nagamine¹, Mayu Uematsu¹, Taisei Mano¹, Yuki Maruyama¹, Ayako Nomura¹, Kazuhiko Tsuchiya¹, Kazuma Hayasaka¹, Yasunori Takeda¹, Takashi Fukuda², Daisuke Kumaki¹, Shizuo Tokito¹ (1. Yamagata University, 2. Tosoh Corporation)

プリントドエレクトロニクス(PE)は、真空フリー、大面積、アディティブ、ハイスループットな電子デバイスの製造を可能にする次世代技術である。このPEの基本素子となるものが、有機半導体を活性層に用いた有機薄膜トランジスタ(OTFT)である。OTFTの一般的な課題として、高性能化と特性の均一化がある。この課題に材料科学・界面科学・物理学的な観点から取り組み、アナログ回路を作製できるレベルの性能・均一性を達成した。さらに、この性能・均一性を活かしてバイオセンサ用途の集積回路システムを印刷プロセスで作製することに成功した。以上の結果から、PEのウェアラブルセンサデバイスへの応用が期待される。

インクジェット印刷電極を有する有機集積回路の乳酸センサ応用

塩飽 黎*, 松井 弘之*, 長峯 邦明*, 植松 真由*, 眞野 泰誠*,
丸山 祐樹*, 野村 綾子*, 土屋 和彦*, 早坂 和将*, 竹田 泰典*,
福田 貴**, 熊木 大介*, 時任 静士*

*山形大学

**東ソー株式会社

Application of Organic Circuit with Inkjet-Printed Electrodes to Lactate Sensing

Rei Shiwaku*, Hiroyuki Matsui*, Kuniaki Nagamine*, Mayu Uematsu*, Taisei Mano*,
Yuki Maruyama*, Ayako Nomura*, Kazuhiko Tsuchiya*, Kazuma Hayasaka*, Yasunori Takeda*,
Takashi Fukuda**, Daisuke Kumaki* and Shizuo Tokito*

*Yamagata University

**Tosoh Corporation

Wearable sensor device technologies, which enable continuous monitoring of biological information from the human body, are promising in the fields of sports, healthcare, and medical applications. Further thinness, light weight, flexibility and low-cost are significant requirements for making the devices attachable onto human tissues or clothes like a patch. Here we demonstrate a flexible and printed circuit system consisting of an enzyme-based amperometric sensor, feedback control and amplification circuits based on organic thin-film transistors on a plastic film. This simple system worked very well like a potentiostat for electrochemical measurements, and enabled the quantitative and real-time measurement of lactate concentration with high sensitivity of 1 V/mM and a short response time of a hundred seconds.

1. はじめに

ウェアラブルデバイス技術が急速に成長してきている。近年では、様々な種類のバイオセンサを一枚のプラスチック基板上に集積した「スマート汗センサ」が報告された^[1]。これにより、汗から生理学的な情報をリアルタイムで得ることが可能となり、ヘルスケア・医療・スポーツ科学の分野に大きく貢献する成果であると言われている。このスマート汗センサは、真空プロセスや従来のシリコン半導体に基づく技術によって実現されている。

プリンテッドエレクトロニクス(PE)は、真空フリー、大面積、アディティブ、ハイスループットな電子デバイスの製造を可能にする次世代技術である。そのPEの基本素子となるものが、有機半導体を活性層に用いた有機薄膜トランジスタ(OTFT)であり、IoT社会を実現するためには欠かせない基礎技術の1つであると言われている。印刷OTFTに基づいて上述のようなウェアラブルデバイスを実現することは、デバイスの柔軟性・生産性のさらなる向上に繋がるという点で大きな意義がある。

しかし、印刷OTFT技術に基づいてバイオセンサ用途の集積回路を実現することは難しい。なぜならば、OTFTには、①駆動電圧が高い、②電気特性のばらつきが大きいという課題が残されているためである。近年、我々はこれらの課題に、材料科学・界面科学・物理学的な観点から取り組み、アナログ回

路を作製可能なレベルの低電圧動作・均一な特性を実現した^[2-4]。

今回我々は、この高い均一性を活かし、印刷有機集積回路を乳酸(体液に含まれる代謝物質)センシングに必要なアナログ回路へと応用した。この回路は、従来の電気化学測定ハードウェア(ポテンショスタット)と同等に機能したため、乳酸濃度の定量測定が可能であった。これにより、印刷有機集積回路のウェアラブルデバイスへの応用の可能性を実証したので報告する。

2. 印刷法で作製した乳酸センサ電極

乳酸は汗などの体液に含まれる代謝物質であり、筋肉の疲労度と深く関わっている。この乳酸濃度を定量的に測定するために、印刷法に基づいてFig.1aに示すような乳酸センサを作製した。まず、PENフィルム上にインクジェット印刷法によって銀電極を形成した。次に、メディエーター層として、プルシアンブルーとカーボングラファイトの混合インクを銀電極上に塗布形成した。その周辺に、テフロン隔壁バンクを形成した。最後に、乳酸酸化酵素とキトサン(固定剤)の混合インクを塗布形成した(Fig.1b)。

乳酸の検出原理をFig. 2cに示す。まず、乳酸が酵素によって酸化されたとき過酸化水素が発生する。

その過酸化水素とプルシアンブルー還元体 (PB_{red}) が反応し、プルシアンブルー酸化体 (PB_{ox}) になる。 PB_{ox} はカーボンから電子を受容することで、再び PB_{red} になる。これら一連の反応が次から次へと起こることで、最下層の銀電極に電流が発生する。この電流値は乳酸濃度に線形に比例するため、電流値を測定することで乳酸濃度の定量化ができる。

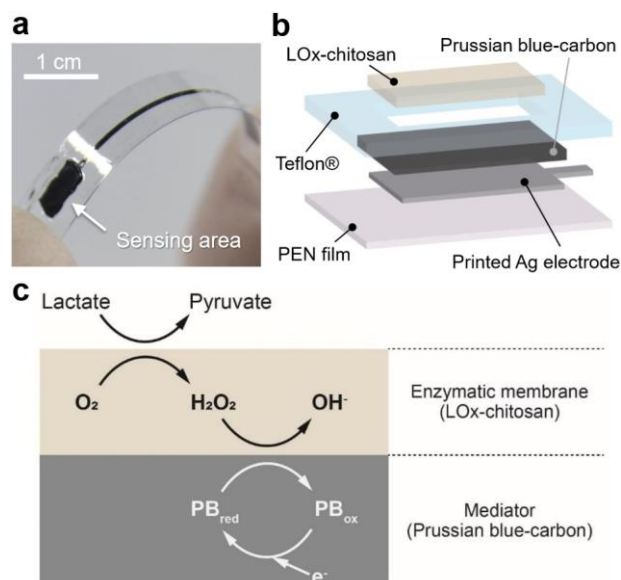


Fig.1 Printed lactate sensor electrode. (a) Photograph and (b) schematic structure of the fabricated lactate sensor electrode. (c) The principle of lactate sensing.

3. 印刷法で作製した有機デバイス

Fig. 1a は作製した印刷有機デバイスの写真、Fig. 1c は作製した OTFT の構造である。電極材料には銀ナノ粒子インク、絶縁膜にはパリレン、有機半導体層にはジチエノベンゾジチオフェン誘導体 (DTBDT- C_6) とポリスチレン (PS) のブレンドインク、バンク (半導体インクの濡れ広がり制御のための

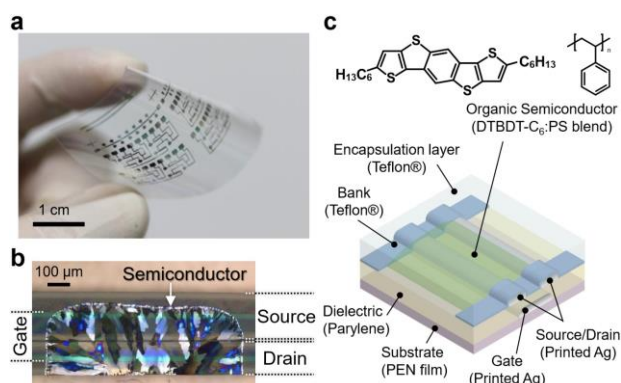


Fig.2 Printed organic transistors and circuits on a plastic film. (a) Photograph of the devices. (b) Cross-polarized optical microscope image of the OTFT channel. (c) schematic structure of the fabricated OTFT devices.

層) および封止膜にはテフロンを用いた。絶縁膜以外の層は全てインクジェット印刷やディスペンサ印刷によって形成しており、電子データを書き換えるだけで自由にデバイスのレイアウトをカスタマイズできるオンデマンドなプロセスである。

印刷法で作製する OTFT の高性能化・特性の均一化のためには、以下 3 点が重要である。

- (1) 低分子の結晶化メカニズムを理解し「結晶成長方向を制御」(Fig. 1b) [5]
- (2) 低分子半導体インクに絶縁性高分子を混合し「低分子と高分子の相分離を利用」することで半導体層の成膜性を改善 (Fig. 1c) [2,6]
- (3) 半導体層形成後の熱処理条件の最適化により「低分子と高分子の相分離を促進」 [7]

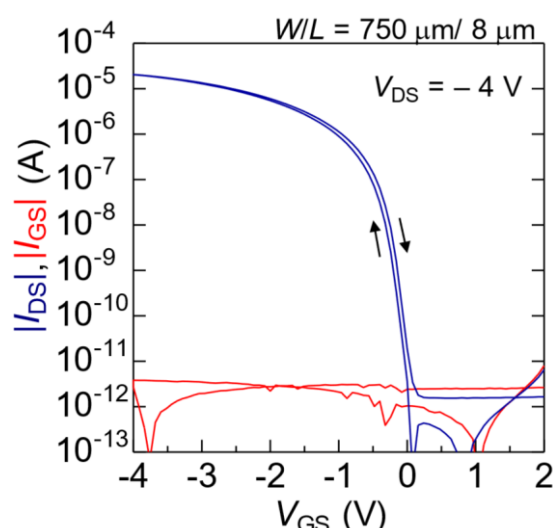


Fig.3 Transfer characteristics of the OTFT. Drain-source current (I_{DS}) and gate-source current (I_{GS}) were plotted as a function of gate-source voltage (V_{GS}).

Fig. 3 はトランジスタの電気特性である。上記 3 つの項目を適用した結果、移動度 (μ) は $1.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、これはアモルファスシリコン薄膜トランジスタと同等以上の値である。また、閾値電圧 (V_{TH}) のばらつき標準偏差は 0.03 V であり、印刷有機デバイスの分野では最も高い均一性を得た。

4. 印刷有機回路の乳酸センサ応用

印刷法で OTFT を同一基板上に集積化することで有機回路を作製し、その回路と乳酸センサを用いて、乳酸濃度の定量測定を行った。本研究の乳酸センサは、作用極/参照極/対極を用いた三電極法に基づいて動作する。そこで、2 つの印刷有機インバータ

回路をそれぞれ(1)参照極／対極のフィードバック制御と(2)作用極(乳酸センサ電極)の電流－電圧変換に用いて、Fig. 4のようなセンシングシステムを作製した。

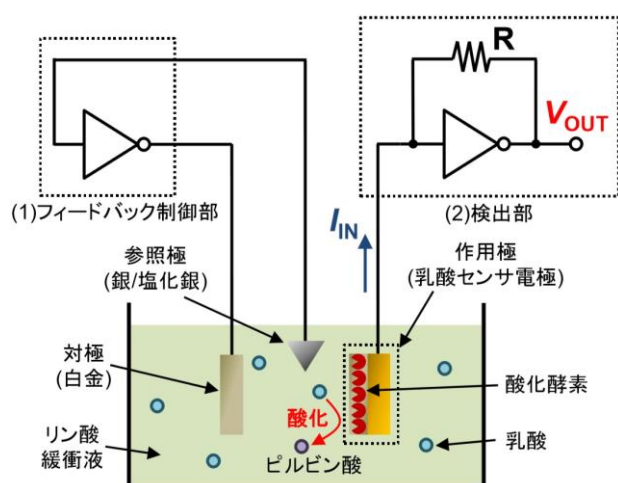


Fig.4 A three-electrode circuit system for amperometric electrochemical sensing.

乳酸濃度を 0 mM から 0.5 mM まで 0.1 mM ステップで変化させると、それに応じて出力電圧 V_{OUT} はステップ状に変化し、感度は 1 V/mM、応答速度は 100 秒程度であった (Fig. 5)。その際、参照極電位 V_{RE} と作用極電位 V_{WE} は概ね等しく一定に保たれており、2000 秒間の測定時間における変化は 10 mV 以下であったことから、有機インバータ回路によるフィードバック制御が安定に機能していることが分かった。本システムは酵素反応を利用するあらゆる電気化学バイオセンサ (グルコース・尿酸センサなど) にも適用可能であり、印刷有機回路に基づいたウェアラブルデバイス応用が期待される。

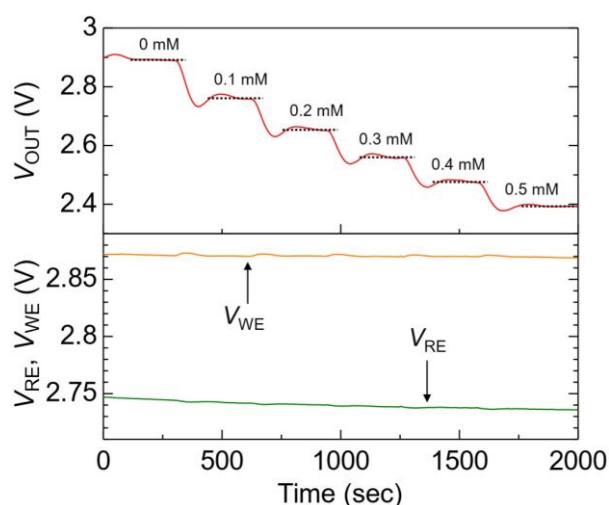


Fig.5 Quantitative measurement of lactate concentration using the printed organic circuit system and the printed lactate sensor electrode.

5. 総括

インクジェット印刷に基づいて作製した有機デバイスの中では最も均一な特性を実現したことで、バイオセンサ用途の集積回路を、薄くて柔らかいフィルム上へ印刷することが可能となった。また、この集積回路は従来のポテンショスタットと同等に機能した。以上より、印刷有機集積回路のウェアラブルデバイスへの応用の可能性を実証した。

参考文献

- 1) W. Gao *et al*, "Fully Integrated Wearable Sensor Arrays for Multiplexed *in situ* Perspiration Analysis", *Nature* **529**, 509 (2016).
- 2) R. Shiwaku *et al*, "Printed 2 V-Operating Organic Inverter Arrays Employing a Small-Molecule/Polymer Blend", *Scientific Reports* **6**, 34723 (2016).
- 3) R. Shiwaku *et al*, "Printed Organic Inverter Circuits with Ultralow Operating Voltages", *Advanced Electronic Materials* **3**, 1600557 (2017).
- 4) R. Shiwaku *et al*, "A Printed Organic Amplification System for Wearable Potentiometric Electrochemical Sensors", *Scientific Reports* **8**, 3922 (2018).
- 5) K. Fukuda *et al*, "Printed Organic Transistors with Uniform Electrical Performance and Their Application to Amplifiers in Biosensors", *Advanced Electronic Materials* **1**, 1400052 (2015).
- 6) T. Ohe *et al*, "Solution-Processed Organic Thin-Film Transistors with Vertical Nanophase Separation", *Applied Physics Letters* **93**, 053303 (2008).
- 7) J. Kang *et al*, "Structure and Properties of Small Molecule-Polymer Blend Semiconductors for Organic Thin Film Transistors", *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12273 (2008).