

## 論文内容要旨 (和文)

平成 28年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 塩飽 黎



論文題目 Low Voltage, Highly Uniform, Printed Organic Transistors and  
Amplifier Circuits for Biosensor Applications

(バイオセンサ応用へ向けた低電圧、高均一な印刷有機トランジスタと増幅回路)

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。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、従来のシリコン半導体技術や真空プロセス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、Internet of Things (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、デバイスの機械的柔軟性および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。

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むことで、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。さらに、この高い均一性を活かし、印刷有機集積回路をカリウムイオンや乳酸(体液に含まれる代謝物質)の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、カリウムイオン濃度や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。

本論文は下記の6章で構成されており、その内容は以下の通りである。

### 第1章 イントロダクション

研究背景および目的、本論文の構成について記述する。

### 第2章 低分子半導体と絶縁性高分子の相分離を利用した印刷 OTFT の高性能化

低分子半導体インクと絶縁性高分子の混合インクは、基板上に塗布されたとき、その溶液中において低分子半導体が気体/液体界面側に、絶縁性高分子が固体/液体界面側に相分離する。この現象により、基板との密着性に優れ、かつクラックの少ない高品質な低分子半導体層を形成できることが知られている。そこで、均一な特性が得られると報告されているジチエノベンゾチオフェン

(DTBDT) 骨格を有する低分子半導体に、絶縁性高分子であるポリスチレン (PS) を混合したインクを OTFT の活性層に用いることで、さらなる高性能化と特性の均一化を図った。その結果、駆動電圧 5 V、チャンネル長 9  $\mu\text{m}$  において、移動度 1.0  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  を示す印刷 OTFT の作製に成功した。また、移動度、閾値電圧、サブスレッショルトスロープ等の電気特性も均一化した。特に閾値電圧の標準偏差は 0.04 V であり、印刷 OTFT では高水準の均一性を達成した。以上より、駆動電圧、移動度、特性の均一性の観点では実用レベルに近い OTFT を印刷プロセスで作製することに成功した。

### 第 3 章 活性層形成方法の工夫による OTFT 電気特性の均一化と超低電圧駆動

OTFT の活性層の形成について、①低分子半導体の結晶成長方向の制御 (半導体層のモルフォロジーの均一化)、②低分子と高分子の相分離を利用 (半導体層の成膜性改善、トラップ密度の低減)、③熱処理条件の最適化 (低分子と高分子の相分離を促進) の 3 点を適用することで、OTFT の高性能化および電気特性の高均一化 (閾値電圧標準偏差  $< 0.03 \text{ V}$ ) に成功した。また、これらの OTFT を集積して作製したインバータ回路は、電源電圧 0.5 V において、利得  $> 10$ 、ヒステリシスフリーでレイルツーレイルな動作を示した。さらに、このインバータ回路を奇数段集積して作製したリングオシレータ回路は、電源電圧 0.4 V においても発振することを確認し、印刷有機集積回路では世界最低電圧駆動を実現した。これにより、太陽電池やバイオ燃料電池などと一体化した自立駆動型の印刷有機デバイスの実現が見込めるため、本成果は IoT 技術にとって重要な知見であると言える。

### 第 4 章 印刷 OTFT を用いた電圧増幅器の作製およびカリウムイオンセンサ応用

電圧信号出力型の電気化学センサ応用へ向けた電圧増幅回路システムを新たに考案した。さらに、第 3 章において実現した高い均一性を活かして増幅回路システムを印刷 OTFT に基づいて作製し、カリウムイオンセンサへ応用した。本研究のカリウムイオンセンサはイオン感応膜を利用したものである。水溶液中のイオン濃度を 1mM から 64mM までステップ状に変化させると、それに応じたステップ状の電圧変化を観測した。本システムにより、カリウムイオンセンサから得られる 34  $\text{mV}/\text{dec}$  の電圧信号を 160  $\text{mV}/\text{dec}$  へ増幅することに成功した (増幅率 4.6)。電圧信号出力型の電気化学センサ応用へ向けた電圧増幅回路システムを、有機半導体材料と印刷プロセスを用いて実現することに初めて成功した。本システムはイオン感応膜を利用するあらゆる電気化学センサ (ナトリウムイオンセンサなど) にも適用可能であり、印刷有機回路に基づくウェアラブルセンシングデバイスへの応用が期待される。

### 第 5 章 印刷 OTFT を用いた電流電圧変換器の作製および乳酸センサ応用

電流信号出力型の電気化学センサ応用へ向けた電流-電圧変換回路システムを新たに考案した。第 4 章と同様、第 3 章において実現した高い均一性を活かし、新たに考案した電流-電圧変換回路システムを印刷 OTFT に基づいて作製した。本研究の印刷乳酸センサは酵素反応を利用したものである。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はステップ状に変化し、感度は 1 V/mM であった。2000 秒間の測定時間において、安定した乳酸濃度の定量測定が可能であった。電流信号出力型の電気化学センサ応用へ向けた電流-電圧変換回路システムを、有機半導体材料や印刷プロセスを用いて実現することに初めて成功した。本システムは酵素反応を利用するあらゆる電気化学センサ (グルコースセンサなど) にも適用可能であり、印刷有機回路に基づくウェアラブルセンシングデバイスへの応用が期待される。

### 第 6 章 総括とフューチャーワーク

本論文に記述した研究成果のまとめ、フューチャーワーク (課題整理) について記述する。

## 論文内容要旨 (英文)

平成28年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏名 塩飽 黎



論文題目 Low Voltage, Highly Uniform, Printed Organic Transistors and Amplifier Circuits for Biosensor Applications

The research work described in this thesis is aimed at developing an amplifier circuit component based on organic/printed electronics for wearable electrochemical sensor applications. The work presented in this thesis is a necessary step towards realizing next-generation wearable devices that are ultra-thin, lightweight, flexible, as well as low-cost. Moreover, the work reported in this thesis is quite significant to allow wearable devices to get the following features: mechanical flexibility for minimizing discomfort of worn, ease of customization for individuals, and low-cost for disposable use. These benefits are expected to play an important role in wearable devices and in Internet of things (IoT) applications in the near future.

In order to fabricate an analog amplifier circuit system employing printed organic thin-film transistors (OTFTs) for electrochemical sensing, to begin with, the work presented in this thesis focuses on two general problems of printed OTFTs: reduction of operation voltage ( $< 5$ ) and improvement of device performance uniformity, in particular, threshold voltage. In this thesis, the problems above are addressed, then the development of the printed organic amplifier circuit systems are presented. This thesis consi

sts of the following chapters:

The chapter 1 describes the research background, purpose, and thesis outline.

The chapter 2 describes the demonstration of the printed high-performance OTFTs and circuits enabled by using a blend of dithieno[2,3-d;2',3'-d']benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene (DTBDT-C<sub>6</sub>) and polystyrene (PS) for the organic semiconducting layer.

The chapter 3 presents and discusses how to improve the uniformity of the OTFT device performance and how to realize the ultralow voltage operation of the OTFT devices. Here, printed organic inverter circuits that operate at 0.5 V with negligible hysteresis, a gain of greater than 10, and rail-to-rail input and output operation were demonstrated.

The chapter 4 describes the development of the printed organic amplifier system for potentiometric electrochemical sensing. A novel potentiometric electrochemical sensing system comprised of a potassium ion (K<sup>+</sup>) sensor and amplifier circuits employing OTFT-based pseudo-CMOS inverters was demonstrated.

The chapter 5 describes the development of the printed organic transimpedance amplifier system for amperometric electrochemical sensing. A novel flexible and printed circuit system consisting of an enzyme-based amperometric sensor, feedback control and amplification circuits based on organic thin-film transistors was demonstrated.

The chapter 6 summarizes the achievements reported in this thesis and highlights the future research work that should be done for realization of the printed organic wearable biosensor devices as well as for advancement of organic/printed electronics.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 31 年 2 月 7 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 ..... 時任 静士 ..... 印  
 副査 ..... 高橋 辰宏 ..... 印  
 副査 ..... 森 秀晴 ..... 印  
 副査 ..... 松井 弘之 ..... 印  
 副査 ..... 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 塩飽 黎		
論文題目	Low Voltage, Highly Uniform, Printed Organic Transistors and Amplifier Circuits for Biosensor Applications (バイオセンサ応用へ向けた低電圧、高均一な印刷有機トランジスタと増幅回路)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成 31 年 1 月 29 日～ 平成 31 年 2 月 6 日
論文公聴会	平成 31 年 2 月 6 日	場 所	工学部 10 号館 405 教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成 31 年 2 月 6 日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)			
<p>本論文は、印刷プロセスによって作製される有機薄膜トランジスタ (OTFT) の高性能化、低電圧駆動化、および電気特性の均一化、また印刷 OTFT に基づいた増幅回路の作製およびそのバイオセンサ応用に関して記述するものであり、計 6 章から構成されている。その概要と審査結果について下記に示す。</p> <p>第 1 章では、研究背景と本論文の目的、および各章の概要について記載されている。また、ウェアラブルデバイス、有機エレクトロニクス、プリンテッドエレクトロニクスの概要、および OTFT の動作原理について述べられている。</p> <p>第 2 章では、低分子半導体と絶縁性高分子の相分離を利用した印刷 OTFT の高性能化および均一化について記載されている。また、相分離によって印刷 OTFT が高性能化および均一化する理由について詳細な考察が述べられている。</p> <p>第 3 章では、印刷 OTFT の高性能化と特性の均一化のためのキーポイントが整理されている。また、印刷 OTFT に基づくインバータ回路において、最も均一な電気特性および最も低い駆動電圧を実現したことが述べられている。</p> <p>第 4 章では、印刷 OTFT に基づいた電圧増幅器の作製およびそのカリウムイオンセンサ応用について記載されており、印刷 OTFT に基づく増幅回路のポテンショメトリ型バイオセンサ応用の可能性を実証したことが述べられている。</p> <p>第 5 章では、印刷 OTFT に基づいた電流電圧変換器の作製およびその乳酸センサ応用について記載されており、印刷 OTFT に基づく集積回路のアンペロメトリ型バイオセンサ応用の可能性を実証したことが述べられている。</p> <p>第 6 章では、第 1 章から第 5 章までの研究内容の総括、課題整理およびフューチャーワークについて記載し、本研究が有機・プリンテッドエレクトロニクスの新たな学術領域の創成に寄与することを述べ、本論文をまとめている。</p> <p>本論文は工学における学術的探究と有機・プリンテッドエレクトロニクスの実用化への貢献という観点から、博士 (工学) の学位を授与するのに十分であると判断された。また、本研究成果は、学術論文 (4 報掲載済み) に基づいてまとめられており、当該専攻の審査基準も満たしている。以上を総合的に判断し、研究成果および研究内容ともに工学的貢献が十分に認められたため合格と判断した。なお本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験は、50 分の学位論文内容の口頭発表および 20 分の質疑応答により実施した。発表では、はじめに研究の背景および課題と目的を述べ、その後に研究内容について詳細に説明がなされた。具体的には、印刷有機トランジスタの高性能化と均一化、および印刷有機増幅回路の作製とそのバイオセンサ応用についてである。質疑応答では、低分子と高分子材料の選択基準、低分子と高分子の相分離のメカニズム、低分子と高分子の混合薄膜の構造解析に関する質問があった。これに対して、申請者は適切かつ具体的に回答できた。よって、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、最終試験を合格と判断した。</p>			