高分子電気化学トランジスタ素子の特性制御と 神経模倣素子応用

山本俊介*

Performance Tuning of Organic Electrochemical Transistors and Application to Neuromorphic Devices

Shunsuke YAMAMOTO*

The development of conjugated polymer materials with electron (or hole) transport properties has played a major role in the development of organic electronics. On the other hand, polymers with "mixed conductivity," which transport both electrons and ions, have been attracting attention in recent years. Herein, sequential soaking process was introduced to show a facile preparation of water resistance mixed conducting films. Microscopic and spectroscopic techniques were used to monitor the process and confirmed that the ethanol soaking eluted the excess PSS from the film bulk, which stabilized the film prior to the watersoaking process. The obtained films acted as conductors and semiconductors on curved surface. A film deposited on a curved surface was successfully applied as the channel layer in a neuromorphic organic electrochemical transistor. This approach will enable integrated bioelectronic and neuromorphic applications that can be readily deployed for facile prototyping.

1. はじめに

有機エレクトロニクスの発展において、電子(もしくは正孔)輸送性をもつ共役高分子材料の開発は大きな役割を担っ てきた。一方、電子とイオンの両方を輸送する「混合伝導性」を持つ高分子に近年注目が集まっており、その中でも PEDOT:PSS は代表的な有機混合伝導体として生体センシング向けの電極や、有機電気化学トランジスタ(OECT)の活性層 として広く用いられている。筆者らは数年前から OECT 素子に関する研究を進めており、本稿では神経模倣素子バイオ エレクトロニクス分野への応用および新規に開発した素子作製プロセスに関して紹介する。

2. 有機電気化学トランジスタを用いた神経模倣素子⁽¹⁾

はじめに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、イオン拡散挙動と神経模倣動作の関係の 解明を目指した研究を紹介する。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)をスピンコート後、熱アニール、純水中 への浸漬によって OECT 素子(W=L=50 µm)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 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 答速度と相関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相関し、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。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。

²⁰²⁴年3月10日 受理

^{*} 豊田理研スカラー

東北大学大学院工学研究科応用化学専攻

3. ディップ法による耐水性を有する PEDOT: PSS 薄膜の作製と神経模倣素子応用⁽²⁾

従来、PEDOT:PSS の製膜にはスピンコート法が主に用いられており、加えて水性環境の対応のために化学架橋が用いられてきた。このため非平面試料上への成膜が難しいだけでなく、架橋反応の進行によるインク物性の経時変化が問題となってきた。本研究では非平面にも対応可能なディップコート法によって水に対して安定な PEDOT:PSS 膜の作製手法を検討した。実験として、石英基板を超音波洗浄、UV-オゾン処理し、接着層として GOPS を修飾した。この基板を PEDOT:PSS 水分散液に浸漬し、ディップ法で PEDOT:PSS を成膜した。この膜をエタノール、純水に浸漬し、各過程を追跡した。

得られた膜の UV-Vis スペクトルには PSS 由来の吸収ピークが見られ、成膜直後、エタノール浸漬後、純水浸漬後の順 で吸光度が減少した。さらに浸漬後の液相の UV-Vis スペクトルには PEDOT の吸収が検出されなかったことから、膜を エタノールに浸漬することで PSS が選択的に除去されることを確認した。また導電率の測定結果から、エタノール浸漬 後に導電率が増加し、純水浸漬後も 500 S cm⁻¹程度で維持されることを確認した。以上から、ディップ法で成膜した PEDOT:PSS 膜をエタノールおよび純水に浸漬することで、膜から余剰な PSS が除去され、水不溶化と導電性向上が実現 することが分かった。

この手法を用いて非平面の表面上への OECT 素子作製と神経模倣素子応用を試みた。ディップコートした PEDOT:PSS 膜を用いて、非平面上に OECT デバイスを作製した。このデバイスはリン酸緩衝生理食塩水(PBS)中でデプレッション モード動作を示した(図1(b)および(c))。さらに、図1(d)~(f)に示すように、OECT を神経模倣素子として応用し、

PPD 試験と適応試験を行った。その 結果、曲線は典型的な PPD 挙動を 示し、パルス間隔が長くなるにつれ て抑圧の程度が減少し保持時間は 178 ms であった。図 1(f)は、パル ス列印加に対して得られた OECT ドレイン電流の適応を示している。 パルス間隔が時定数より短いとき、 パルス列に対するドレイン電流応 答は定常値に適応した。これは、 PBS 緩衝液から注入された陽イオ ンが、新しいパルスが注入される前 に電解液に戻る時間が十分でなか ったためである。この結果は、生体 電子プローブ、生体電極、センサー と情報処理ユニットを統合した埋 め込み型デバイスの効率的な試作 を簡便に行う基盤を与える。



図1 (a) ピペットチップ上に作製したOECTデバイスの写真と模式図.(b) PBS 緩衝液中で作動 させたデバイスの出力および(c) 伝達曲線.(d) OECTsにおける PPD 試験.(e) OECTの パルス間隔の関数としてのベースラインからのドレイン電流の落ち込み.(f) 様々なパルス 間隔を持つパルス列を印加した際の OECT における適応試験.

4. まとめ

このように、一般的な混合伝導体である PEDOT:PSS をベースとして OECT の機能化、動作原理解明や作製技術の開発 を進めている。また今回提案する作製法は、インクジェットプリント等の印刷技術を用いた高密度集積化・ハイスループ ット作製との適合性がある。本研究が実現されれば全印刷技術を用いた生体イオンプローブ作製への道が拓かれ、応用研 究への寄与は大きい。さらにイオン感応膜の薄層化によって素子応答速度の上昇が期待でき、早い変化を捉えるリアルタ イムセンシングが可能になる。またこのほかにもフレキシブル素子に向けた基板材料の開発や分子配向と素子特性の相関 に関する議論、さらに PEDOT:PSS 以外の混合伝導体を用いた検討などにも着手しており、より包括的な検討を進めてい きたい。

REFERENCES

- 1) S. Yamamoto, A. G. Polyravas, S. Han and G. G. Malliaras, Adv. Electron. Mater., 8 (2022) 2101186.
- 2) S. Yamamoto, R. Miyako, R. Maeda, Y. Ishizaki and M. Mitsuishi, Macromol. Mater. Eng., 308 (2023) 2300247.