

電子・イオン混合伝導性高分子材料を用いた神経模倣素子

Organic Neuromorphic Devices based on Organic Mixed Ion-Electron Conductors

山本 俊介

京都大学 大学院工学研究科

Shunsuke Yamamoto

Graduate School of Engineering, Kyoto University

This article presents our recent research on the functionalization of organic electrochemical transistors (OECTs) based on Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), a widely used mixed conductor. We aim to clarify their operating principles and explore their neuromimetic applications. Our proposed fabrication method for OECTs using a blend film is compatible with high-density integration and can be implemented with high-throughput techniques, such as inkjet printing. This research will facilitate the production of bio-probes using entirely printing technologies, significantly advancing applied research in this field. Furthermore, we are elucidating the operational mechanisms of OECT devices and their neuromimetic applications through various spectroscopic and electrochemical measurements.

1. はじめに

共役高分子等の有機半導体は、有機エレクトロニクス発展において大きな役割を担ってきた。これらの材料は電子（もしくは正孔）輸送性を示し、電気伝導のみならず光吸収、発光等の機能を活かした有機デバイスが発展してきた。一方、電子とイオンの両方を輸送する「混合伝導性」を持つ有機材料、すなわち有機電子・イオン混合伝導体 (Organic Ion-Electron Mixed Conductors: OMIECs) は近年注目が集まっている材料群である。これらの材料は単に二種類の電荷キャリアを持つことだけでなく、電子正孔とイオンの間でのキャリア変換を実現できる点が興味深い。この特長を活かしてイオン信号を電子信号に変換する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 (Organic Electrochemical Transistors: OECTs) の活性層として広く用いられている。

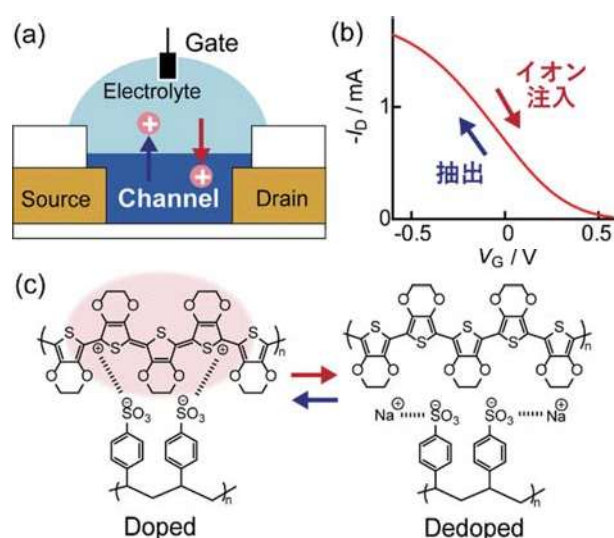


図 1. PEDOT:PSS ベース OECT デバイスの動作におけるカチオン注入 (赤矢印) と抽出 (青矢印) プロセス. (a) デバイス構成の概略図. ゲートバイアス印加により電解液中のカチオンがチャネル層に注入される. (b) PEDOT ベース OECT デバイスの出力曲線. カチオンを注入すると、ドレイン電流が減少する. (c) カチオン注入と抽出におけるドーブおよび脱ドーブ PEDOT:PSS の化学構造.

OECT は、従来の有機薄膜トランジスタと同様にソース、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を用いられる [1-6]。この素子では、①電解液（生理食塩水など）を介してゲート電極（銀塩化銀電極など）とチャンネル層（混合伝導体層）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の内部へイオンが注入される点が特徴的である。特に、OECT では電解液ゲート有機トランジスタ (EG-OFET) とは異なり、イオンが固液界面に蓄積するだけでなく、膜内部まで浸透する点が大きな特徴である。このため、OECT の性能はチャンネル膜厚にも比例する特徴を持つ。図 1 に、代表的な有機混合伝導体である Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) を用いた OECT 素子の構造および動作の模式図を示す。これらの素子においては、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・剥離を防ぐために PEDOT:PSS を物理架橋あるいは化学架橋によって安定化する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 Na^+ 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 PEDOT の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し、ドレイン電流が低下する。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が増加することでスイッチングが実現される。筆者らは近年、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. PEDOT:PSS ベース OECT 素子の神経模倣動作

OECT 素子の応用例として神経模倣素子が挙げられる。例えばシナプスの動作である「入力頻度に応じて伝達強度が変化する」という特徴を模倣するために OECT 素子が用いられる。これは図 1 で紹介したイオン注入・抽出過程に基づいており、例えば多数回のゲートパルス印加を行った場合、チャンネル中に段階的に蓄積されたイオンの総量がチャンネルの伝導度と相関するため、過去のゲート電圧印加の履歴が「記憶」として素子に保持される。このように、素子内のイオンの動きが神経模倣動作に重要であり、イオン拡散性の制御が神経模倣特性制御には重要な役割を果たす。

我々はチャンネル層の組成を調整してイオン伝導性を高めたときに神経模倣動作にどう作用するのかを検討した [7]。PEDOT:PSS に高分子電解質 poly(styrene sulfonate) sodium salt (PSS-Na) を混合した素子群を作製し神経模倣動作の検討を行った。本研究では典型的なテストである PPD (Paired-pulse depression) 試験を用いた (図 2)。この試験では 2 本の電圧パルスを、ある時間間隔 Δt でゲート電極に入力し、ドレイン電流を応答として観測する。

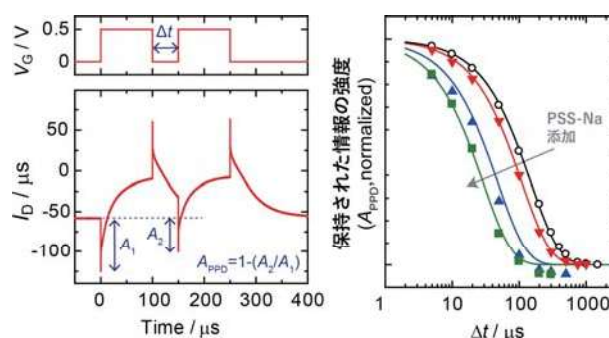


図 2. OECT 素子における Paired-pulse-depression (PPD) テストの例 (a) 2 本のパルス電圧刺激をゲートに印加すると、ドレイン電流 (I_D) の過渡応答が得られる。得られた応答からスパイク振幅 A_1 と A_2 を見積もる。パルス間隔 Δt が短ければ A_1 と A_2 の振幅が異なり、 Δt の期間において情報が保持されているとみなせる。(b) パルス間隔 Δt の関数としてのベースラインからのドレイン電流振幅の正規化された落ち込み：neat PEDOT:PSS (black), 1:2 blend (red), 1:9 blend (blue), 1:19 blend (green)。

2 本目のパルス到達時点で素子に 1 本目のパルスの「記憶」が残っているのであれば、2 本目パルスへの応答 A_2 は 1 本目への応答 A_1 と異なる。この手法を用いて情報保持時間を測定した。その結果、PSS-Na の添加に伴って素子の情報保持時間は短くなり、無添加の素子に比べて最大で約 5 倍の変化があることが明らかになった。さらに過渡応答を比較した結果、ゲート電流の応答時定数が神経模倣動作の応答時定数と近いことが分かった。このことは素子内での情報保持がイオン拡散によって決定づけられていることを意味している。このように本研究では、神経模倣素子の応答速度を制御することに成功した。

3. PEDOT:PSS ベース OECT 素子のイオン注入時定数と神経模倣動作の関連性

前項の神経模倣動作と素子応答速度の関係性を明確にするため電流応答の包括的な解析を行った。OECT 素子においてイオン注入に対するイオンダイナミクスは OECT 素子のゲート電流を観測することで議論できる。これは図 1(a) の通りゲート電極は電解液のみを介してソース・ドレイン電極に接続しており、イオン電流のみが寄与するためである。はじめに電解質として用いるイオンの種類や架橋剤の添加量などを変えた一連の素子を作製し、電気物性評価によって OECT 素子のゲートおよびドレイン電流の過渡応答を測定した [8]。用いるイオンとしては一価の塩化物塩としてアルカリ金属イオン (LiCl, NaCl, KCl, CsCl) および有機イオン (アセチルコリン塩酸塩) を用いた。その結果、用いるイオン種によってゲート応答時定数が変化することを見出した。この傾向について、各カチオンの極限モル伝導率 (= 無限希釈条件での水和イオンサイズと相関) に従って整理したところ、時定数と極限モル伝導率の間に明確な相関がみられた。またこの相関は PSS-Na を添加しない PEDOT:PSS ニート膜だけではなく、PSS-Na ブレンド系でも 1:2 から 1:19 の混合比の範囲で一般的に成立し、時定数は極限モル伝導率のおよそ -0.6 乗に比例することが明らかになった。しかしながら、単純な拡散挙動を考えると時定数は極限モル伝導率に反比例 (-1 乗) すると考えられ、このずれについてはイオンの水和構造の変化や高分子鎖構造の緩和など、考慮すべき事項が残っている。さらに注目すべきは、ドレイン応答の時定数 τ_D をゲート応答時定数 τ_G で規格化した「時定数比」 τ_D/τ_G がイオン種やスピノコート膜の層数によらず、イオン注入 (ゲート電圧オン)・抽出 (ゲート電圧オフ) 過程でそれぞれ一定値を取ることが分かった (図 3)。このことは、OECT 素子のドレイン応答がゲート応答、すなわちイオン応答でスケールアップされている「ゲートドレイン結合」が存在することを意味している。一方でこうした挙動の起源は完全には明らかではないが、イオン注入・抽出過程におけるチャンネル層内での高分子鎖の構造緩和やドーピングの空間的不均一性が関与していると考えており、さらなる検討を進めている。

さらにこの知見に基づいて神経模倣動作のモデル化を試み、望みの応答を得るための条件を明らかにする「地図」(図 3b) を作成した。この図は任意のパルス間隔 Δt およびゲート応答時定数 τ_G を与えた際の情報保持強度 A_{PPD} を図示したものであり、「入力頻度に応じて伝達強度が変化するというシナプス動作の模倣に関する全体像を示す。モデル計算ではゲートドレイン結合が存在する実在系その他、ドレイン応答時定数がゲート応答時定数と無関係とする仮想的なケースについても計算を行った。この仮想系は、チャンネル中に蓄積されるイオンの総量が過去のゲート電圧印加の履歴によらず現在の印加電圧でのみ決定されている状況を表現している。その結果、実在系では、神経模倣応答は確かにゲート応答によって決定づけられるが、この結合が無い仮想的なケースでは神経模倣応答とゲート応答の間には相関がなくなった。このことは、ゲー

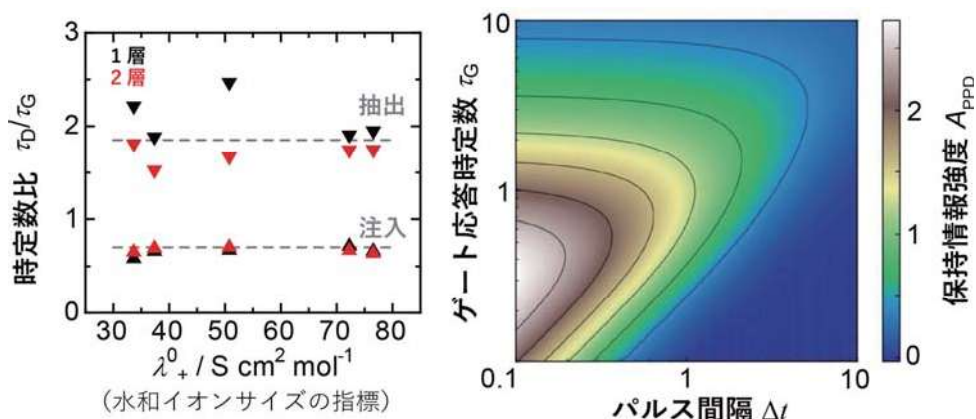


図 3. (a) PEDOT:PSS/PSS-Na ブレンド膜におけるゲート及びドレイン電流応答の時定数比 τ_D/τ_G . データは用いるイオンの極限モル伝導度に対してプロットしている. 黒, 赤色シンボルは活性層のスパインコート層数を示し, 上向き下向き三角印はそれぞれイオンの注入と抽出過程をそれぞれ示す. 用いたイオンやスパインコート層数によらず, 注入・抽出過程において時定数比が一定の値をとることを見出した. (b) パルス間隔 Δt とゲート応答時定数 τ_G を変化させたときの PPD 応答をシミュレートした「地図」.

ト電圧印加に伴ってチャネル層内に蓄積されたイオン濃度が「記憶」として素子に保持されることがドレイン応答に対し本質的に重要であることを示し, 神経模倣素子の応答時定数制御においてイオン輸送性の制御が有効であることの根拠を与えている.

4. 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

前項までは OEET デバイスの基礎物理化学的検討を紹介したが, 筆者らは並行してデバイス作製技術の開発も進めている. 従来, PEDOT:PSS の製膜にはスパインコート法が主に用いられており, 塗布基材としては平板上の形状に限定されてきた. 本研究では円筒や 3D プリンタ造形物など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 膜の作製手法開発を目指した. この研究において最も重要な点は, PEDOT:PSS 膜の水中安定性を向上させる手法の確立にある. PEDOT:PSS は水分散液として市販されており, 無処理の膜は水中で容易に剥離・溶解してしまう. このため, 架橋による安定化が必要となる. 一般的に, 化学架橋 (共有結合による固定化) や物理架橋 (高分子鎖の凝集構造を利用した固定化) が有効である. 従来のスパインコート法では, 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GOPS) を用いた化学架橋が主流であり, 高い安定性が得られる. 一方で, GOPS は架橋反応が速いため, ワーク時間の短縮が可能である反面, 粘度上昇や膜厚の不均一化, コーティング装置の目詰まりなどの課題があった. そこで, 本研究では新たなアプローチとして架橋剤を使用せずに耐水性を向上させる方法を検討した. PEDOT:PSS 水分散液では, 疎水性の PEDOT と親水性の PSS が混合して存在しており, 安定な分散のためにドーピングに必要な量以上の過剰な PSS が含まれている. この過剰な PSS を選択的に除去することで, 架橋剤を使用せずとも耐水性を向上できる可能性があると考え, 研究に着手した [9].

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

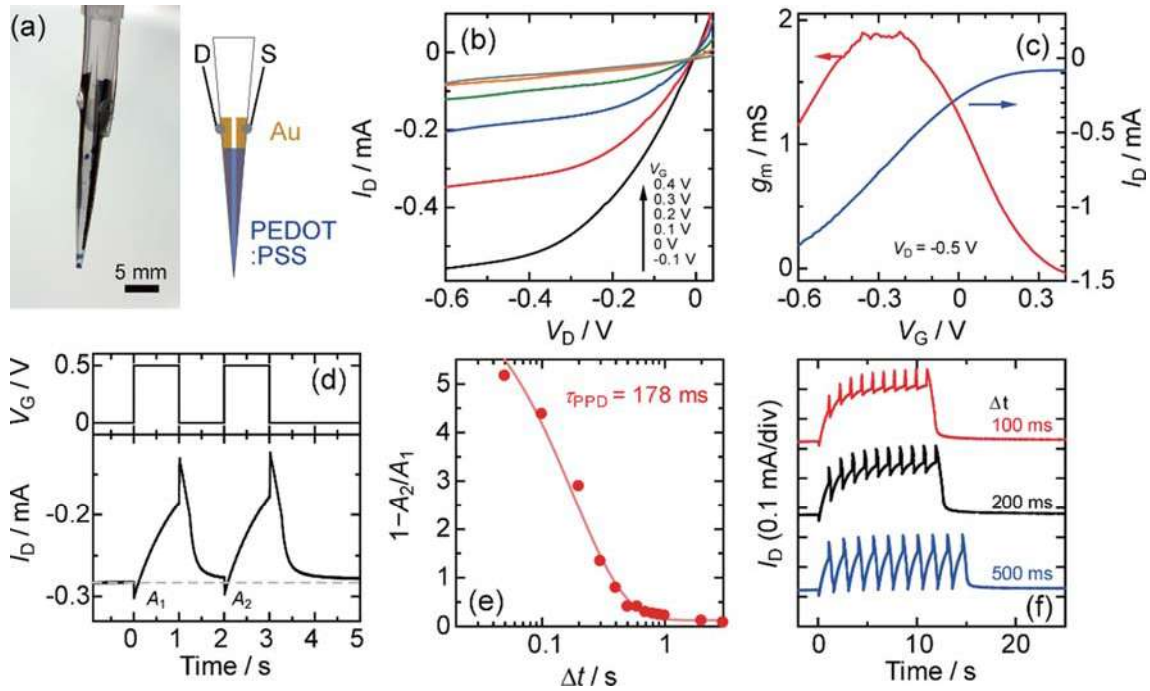


図 4. (a) ピペットチップ上に作製した OECT デバイスの写真と模式図. チップ先端部およそ 15 mm 範囲に PEDOT:PSS 膜が塗布されている. (b) PBS 緩衝液中で動作させたデバイスの出力および (c) 伝達曲線. (d) OECTs における PPD 試験. (e) OECT のパルス間隔の関数としてのベースラインからのドレイン電流の落ち込み. (f) 様々なパルス間隔を持つパルス列を印加した際の OECT における適応試験.

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、非平面試料としてポリプロピレン製ピペットチップ上に図 4 (a) の通り OECT デバイスを作製した. このデバイスはチップ上にソース・ドレイン電極である金電極を金ナノインクから製膜した後、チャネル層である PEDOT:PSS 膜を今回の方法で得た. この素子をリン酸緩衝生理食塩水 (PBS) 中に浸漬し、銀塩化銀電極をゲート電極としてデバイスを動作させたところ、デプレッションモード動作を示した (図 4 (b) および (c)). さらに、図 4 (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た. 図 4 (e) から得られた減衰に対して指数関数でフィッティングを行ったところ、保持時間は 178 ms と見積もられた. 図 4 (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.

5. 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，動作原理解明や神経模倣応用を進めている．また今回提案したブレンド膜を用いる OECT 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等の作製へ道が拓かれ，応用研究への寄与は大きい．さらに OECT 素子ならびにその神経模倣応用に関する動作機構解明についても各種分光光学，電気化学測定を通して理解を進めている．

謝辞

本成果は筆者が東北大学に在籍していた際に行われたものであり，工学研究科の三ツ石 方也教授，石崎 裕也 博士，前田 諒太 博士，都 隆誠 氏，在外研究先である英国ケンブリッジ大学の George Malliaras 教授，Sanggil Han 博士，Anastasios Polyravas 博士との共同研究により得られたものです．この研究は，科学研究費補助金 (KAKENHI JP21H01992)，公益財団法人野口研究所，公益財団法人天野工業技術研究所，公益財団法人 豊田理化学研究所の支援を受けました．

参 考 文 献

- [1] Rivnay, J. *et al. Nat. Commun.* **7**, 11287 (2016).
- [2] Inal, S., Malliaras, G. G. & Rivnay, J. *Nat. Commun.* **8**, 1767 (2017).
- [3] Parlak, O., Keene, S. T., Marais, A., Curto, V. F. & Salleo, A. *Sci. Adv.* **4**, eaar2904 (2018).
- [4] Paulsen, B. D., Tybrandt, K., Stavrinidou, E. & Rivnay, J. *Nat. Mater.* **19**, 13-26 (2019).
- [5] Han, S., Yamamoto, S., Polyravas, A. G. & Malliaras, G. G. *Adv. Mater.* **32**, 2004790 (2020).
- [6] Guo, K. *et al. Nat. Biomed. Eng.* **5**, 666-677 (2021).
- [7] Yamamoto, S., Malliaras, G. G. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2**(7), 2224-2228 (2020).
- [8] Yamamoto, S., Polyravas, A. G., Han, S. & Malliaras, G. G. *Adv. Electron. Mater.* **8**, 2101186 (2022).
- [9] Yamamoto, S., Miyako, R., Maeda, R., Ishizaki, Y. & Mitsuishi, M. *Macromol. Mater. Eng.* **308** 2300247 (2023).

著者略歴



山本 俊介 (YAMAMOTO Shunsuke)

京都大学工学研究科 高分子化学専攻 准教授

2012 年 3 月 京都大学 博士 (工学) 取得

2012 年 4 月 京都大学大学院工学研究科 研究員

2013 年 4 月 東北大学多元物質科学研究所 助教

2019 年 3 月 英国ケンブリッジ大学訪問研究員

2020 年 4 月 東北大学大学院工学研究科 助教

2024 年 4 月 より 現職