

# 修士論文

体内埋め込み時における有機トランジスタ封止膜の信頼性評価

指導教員 染谷 隆夫 教授

平成24年2月提出

東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻

学籍番号37-116483 三浦 淳



# 目次

第1章 序論.....	7
1.1 はじめに.....	7
1.2 本研究の目的.....	8
1.3 本論文の構成.....	9
第2章 有機トランジスタの医療応用.....	10
2.1 有機トランジスタの基礎知識.....	10
2.1.1 有機トランジスタの構造.....	10
2.1.2 有機トランジスタの動作原理.....	11
2.1.3 有機半導体の物性.....	13
2.2 有機トランジスタの課題.....	14
2.2.1 移動度.....	14
2.2.2 大気安定性.....	16
2.2.3 駆動電圧.....	17
2.2.4 DC バイアスストレス不安定性.....	20
2.2.5 熱安定性.....	21
2.2.6 注入障壁.....	23
2.3 フレキシブルエレクトロニクスと医療応用.....	24
2.3.3 生体適合材料.....	28
第3章 有機トランジスタの作製と封止膜評価手法.....	29
3.1 本研究で用いた主な材料.....	29
3.1.1 自己組織化単分子膜(SAM).....	29
3.1.2 ポリイミド.....	31
3.1.3 ジネフトチエノチオフェン(DNTT).....	31
3.1.4 パリレン.....	32
3.2 デバイスの構造と作製方法.....	34
第4章 有機トランジスタの滅菌.....	36
4.1 実験の目的.....	36
4.2 殺菌処理の分類.....	36

4.3 滅菌が及ぼす有機トランジスタへの影響 .....	37
4.3.1 滅菌処理 .....	37
4.3.2 Autoclave 滅菌 .....	38
4.3.3 EOG 滅菌 .....	40
4.2.4 紫外線殺菌 .....	42
第5章 インプラント試験 .....	44
5.1 実験の目的 .....	44
5.2 生体内環境 .....	44
5.3 山羊への生体内埋め込み試験 .....	45
5.3.1 デバイス構造 .....	45
5.3.2 埋め込み試験 .....	47
第6章 漏れ電流増加原因 .....	49
6.1 実験の目的 .....	49
6.2 水分と塩分による半導体層の劣化 .....	49
6.2.1 実験の目的 .....	49
6.2.2 水分による劣化 .....	49
6.2.3 塩分による劣化 .....	52
6.3 封止膜による劣化の阻止 .....	54
6.4 リークパスの特定 .....	56
6.4.1 デバイス表面の漏れ電流 .....	57
6.4.2 絶縁膜劣化に因る漏れ電流 .....	59
第7章 漏れ電流の抑制 .....	62
7.1 デバイス構造 .....	62
7.2 生理食塩水浸漬試験 .....	63
7.3 埋め込み試験 .....	65
第8章 総括 .....	69
8.1 本研究のまとめ .....	69
8.2 今後の課題 .....	70
付録A パリレン絶縁膜高移動度化 .....	71
A.1 移動度を定める要素 .....	71
A.2 ガラス基板上でのデバイス作製 .....	71

<b>A. 3 熱処理によるパリレン絶縁膜最適化</b> .....	75
付録 <b>B</b> テフロン修飾による移動度の変化.....	77
付録 <b>C</b> 有機トランジスタのホルマリン耐性 .....	80
謝辞 .....	81
実績リスト.....	83
参考文献 .....	84



# 第1章 序論

## 1.1はじめに

半導体は情報化社会に必要不可欠なものであり、ディスプレイやパソコンなどあらゆる電子機器に半導体が組み込まれている。半導体デバイスの中でも短寿命、集積化が難しい真空管の代替素子であるトランジスタは今日の情報化社会を支えている重要な素子である。アメリカのベル研究所で1947年にショットキートランジスタが発明されて以来、トランジスタラジオや計算機などのアプリケーションとともに半導体技術は発展してきた。1970年代に入るとMOS (Metal-Oxide-Semiconductor) 構造のトランジスタが主流となり、DRAM・NANDフラッシュメモリーなどの微細化が急激に進んだ。現在では第3世代と呼ばれる22nmの線幅で加工したCPUが市場に出ている。現代の電子機器に用いられている半導体のほとんどはシリコンを代表とする無機半導体であり、微細化により消費電力の低減と処理速度の向上を実現し、IT社会の発展に貢献してきた。微細化技術は「18ヶ月ごとに倍になる」というムーアの法則に従い急速な集積化が行われてきた。しかし、微細化に伴いトンネル電流や、フォトリソグラフィの波長による微細加工の制限などの新たな問題が発生し、微細化に伴う性能向上は期待できなくなりつつある。

近年この無機半導体と異なる利点を有する半導体として、有機半導体の研究が盛んに行われている。有機半導体は無機半導体とほぼ同時期に発見されが、その低い導電率から研究が盛んに行われることはなかった。しかし、1991年にHorowitzらによってP型有機半導体であるペンタセンを用いて $0.002 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という移動度が報告されて以来、盛んに研究されるようになった[1]。現在ではルブレンの単結晶を用いて $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という高移動度の有機トランジスタの報告がなされている[2]。有機半導体の特徴は低いプロセス温度と有機溶剤に可溶である点である。有機半導体は分子間力で結晶を構成しているため結合が弱く、一般に $180^\circ\text{C}$ 以下の低温で加工することが可能である。また有機溶剤に可溶であるため、印刷技術を用いた低コストかつ大面積化が可能な製造方法を利用できるという利点も有する。そのため、耐熱の低い高分子フィルムや紙などの高いフレキシビリティを有する基板上に、低コストな製造プロセスを用いてデバイスを作製することができる。

有機トランジスタは無機半導体を用いたデバイスに動作速度では劣る。しかし、柔らかく大面積なデバイスを安価に作れることから、無機材料では実現し得なかったフレキシブルディスプレイ[3]や複雑な形状に密着できる大面積圧力、温度センサー[4]、シート型スキャナ[5]、点字ディスプレイ[6, 7]などの新たな応用が期待されている。

## 1.2 本研究の目的

近年有機トランジスタの特徴であるフレキシビリティを生かして、従来成し得なかった医療応用デバイスに関する研究が盛んになされている。具体的には脳溝に密着して行う脳波センシングや、ペースメーカーの薄膜化などが挙げられる。

これらのデバイスを生体内に埋め込む際は、菌類を死滅させるため滅菌処理を施す必要がある。先行研究において、100°Cの熱湯中に30分、乾熱121°Cで15分という殺菌条件で安定動作するデバイスは報告されているが[8]、現在までにAutoclaveなどの正式な滅菌プロセスが有機トランジスタに与える影響は十分に研究されていない。

また生体内には水分、イオン、圧力など多くのストレスが存在し、電子デバイスにとって非常に過酷な環境である。生体内環境下で長期安定動作を実現する封止構造に関しても未だ十分な報告がない。

このような背景を踏まえ、本研究では以下3点を実験の目的とする。

- ・ 滅菌処理が有機トランジスタに与える影響の評価。
- ・ 生体内埋め込み試験を行い劣化の評価。
- ・ 生体内で安定動作するデバイス構造の確立。



## 1. 3本論文の構成

本論文は8章で構成され、それぞれ以下のような内容である。

- 第1章 有機トランジスタの研究背景と本研究の目的について述べた。
- 第2章 有機トランジスタの基本的な原理と医療応用に関して詳しく述べた。
- 第3章 本研究で用いた材料や、デバイスの作製方法に関して述べた。
- 第4章 殺菌処理と殺菌処理が有機トランジスタに与える影響に関して述べた。
- 第5章 山羊へ体内埋め込み試験を行い、有機トランジスタの劣化を評価した。
- 第6章 5章で明らかになった漏れ電流増加の原因究明を行った。
- 第7章 絶縁膜腐食に因る漏れ電流の抑制を行った。
- 第8章 実験結果のまとめと考察を行い今後の課題に関して述べた。

また、本論文では本編のほかに付録を設け、本編に不足したデータの補足を掲載した。それぞれ以下のような内容である。

- 付録A パリレン絶縁膜を用いた際の移動度改善に関して述べた。
- 付録B パリレン絶縁膜を用いた際の閾値電圧制御に関して述べた。
- 付録C 本研究で用いた封止構造の耐薬品性能に関して述べた。

## 第2章 有機トランジスタの医療応用

### 2.1 有機トランジスタの基礎知識

#### 2.1.1 有機トランジスタの構造

有機トランジスタの代表的な構造を図2.1に示す。ドレイン/ソース電極の上部にゲート電極がある図2.1(a), (b)に示した構造はトップゲート構造と呼ばれる。逆に図2.1(c), (d)に示したドレイン/ソース電極下部にゲート電極がある構造をボトムゲート構造と呼ぶ。また、ドレイン/ソース電極が半導体に対して上部にある図2.1(a), (c)をトップコンタクト、下部にある図2.1(b), (d)をボトムコンタクトと呼ぶ。

ボトムコンタクト構造は半導体層をドレイン/ソース電極作製後に成膜できるため、有機溶剤を用いるリソグラフィや印刷電極など半導体にダメージを与えやすいプロセスを用いる場合に利用される。有機半導体層を同一物質上に形成できるトップコンタクト構造では、ボトムゲート構造に比べて半導体層の均一性が高くなり、電荷の注入障壁を低減できる。そのため、一般的にはトップコンタクト型トランジスタはボトムコンタクト型に比べ電気的特性が良い。本研究ではトップコンタクトボトムゲート構造を用いてデバイスの作製を行なった。

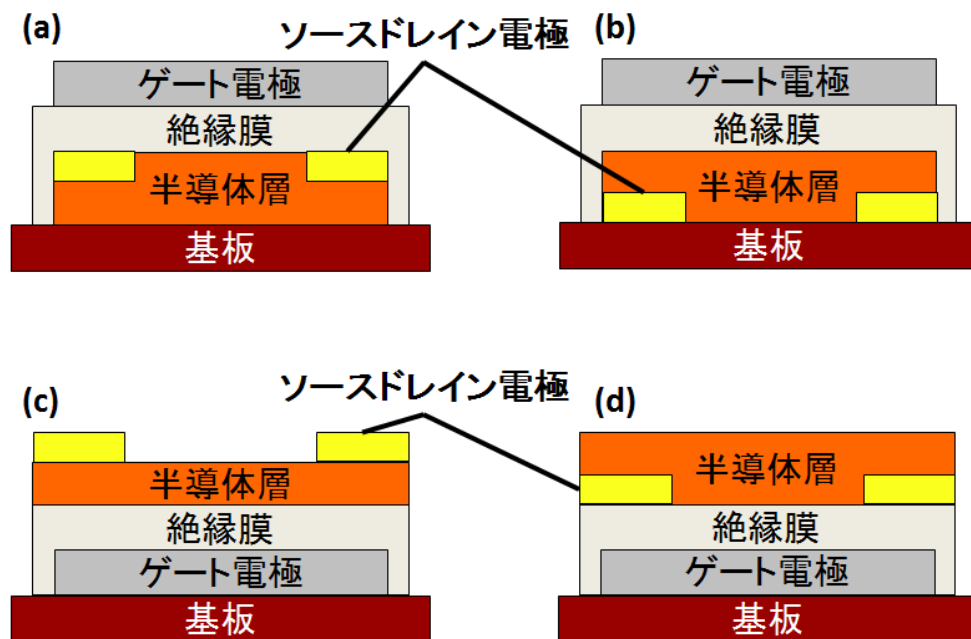


図2.1 電界効果型トランジスタの構造。(a) トップコンタクトトップゲート型、(b) ボトムコンタクトトップゲート型、(c) トップコンタクトボトムゲート型、(d) ボトムコンタクトボトムゲート型。

## 2. 1. 2有機トランジスタの動作原理

有機トランジスタは, ゲート電極に電圧を印加することでチャネルに多数キャリアを誘起させオン状態を得る. n型p型どちらの特性が得られるかは有機材料によって決まっている. p型有機トランジスタの出力特性を図2. 2に示す. オン状態には線形領域/ピンチオフ領域/飽和領域の3領域がある. 各領域におけるキャリア密度の変化を図2. 4に示す. また線形領域, 飽和領域におけるドレイン/ソース間の電流 $I_{DS}$ はそれぞれ式2. 1, 式2. 2で近似できる.

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C \left( (V_{GS} - V_{TH}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right) \quad \text{: 線形領域 (式2. 1)}$$

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} \mu C (V_{GS} - V_{TH})^2 \quad \text{: 飽和領域 (式2. 2)}$$

W:チャネル幅, L:チャネル長,  $\mu$ :電界効果移動度, C:静電容量

ドレイン/ソース間の電圧を $V_{DS}$ , ゲート/ソース間の電圧を $V_{GS}$ , 閾値電圧を $V_{TH}$ とすると,  $V_{DS} < V_{GS} - V_{TH}$ の領域を線形領域と言い,  $I_{DS}$ はオーム則に従い増加する.  $V_{DS} = V_{GS} - V_{TH}$ の領域をピンチオフ領域と呼び, ドレイン電極近傍のキャリアはドレイン電極の電位により消滅する.  $V_{DS} > V_{GS} - V_{TH}$ の領域を飽和領域と呼び, ピンチオフ点とドレイン電極間にキャリアのない領域ができる. 一般にチャネル長に比べこの領域は非常に小さく, 過剰な電圧はこの領域に印加されるため,  $I_{DS}$ は飽和する.

また式2. 2は両辺の平方根をとることで,  $V_{GS}$ を変数とする1次関数となる. 図2. 3に $I_{DS}$ の平方根と $V_{GS}$ のグラフを一例として示す. この一次関数の傾きと切片から移動度 $\mu$ と閾値電圧 $V_{TH}$ を算出することができる.

n型有機トランジスタに関しても, 正負の符号を反転することで同じことが言える.

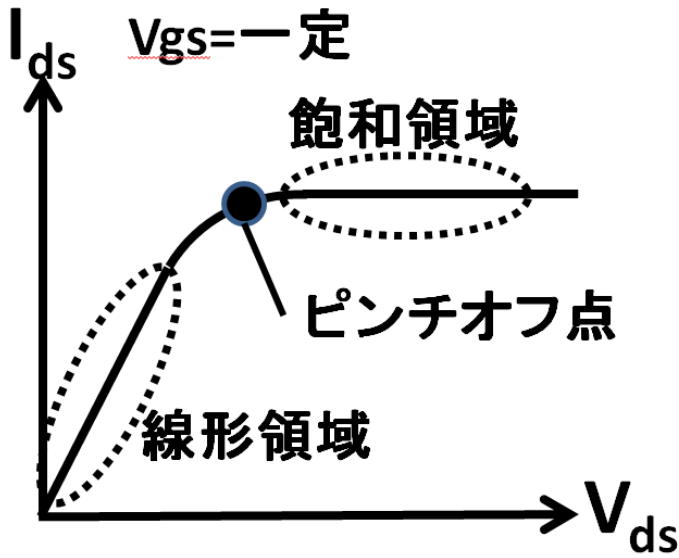


図2.2 有機トランジスタの出力特性.

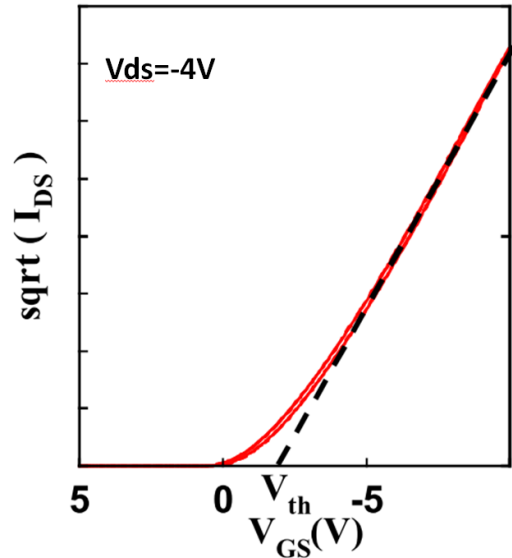


図2.3 移動度算出手法.

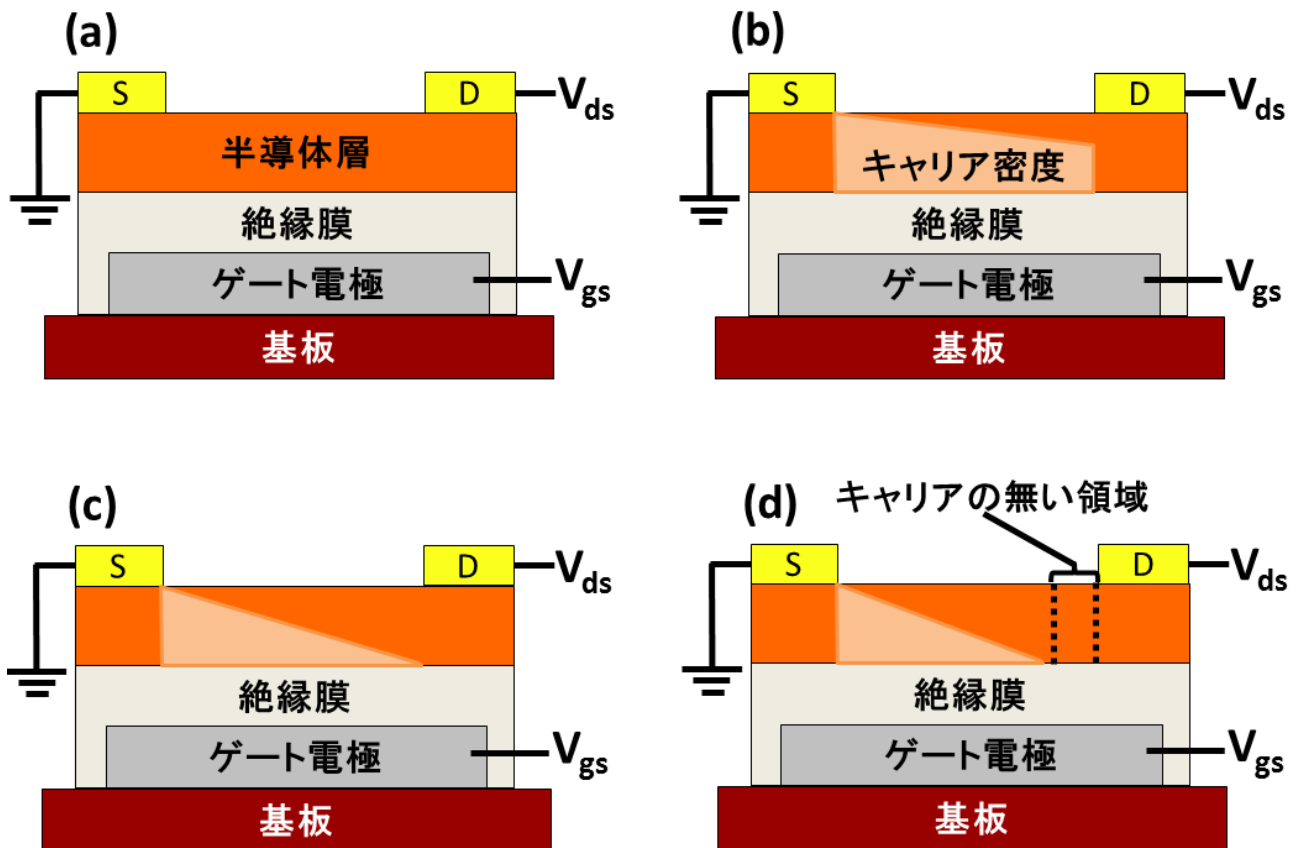


図 2.4 p型有機トランジスタの電位分布. (a) トップコンタクト構造の有機トランジスタ, (b) 線形領域, (c) ピンチオフ領域, (d) 飽和領域.

## 2. 1. 3有機半導体の物性

### 電子状態

まず金属, 無機半導体, 有機半導体の電子状態の違いを説明する. 金属は図2. 5 (a)のように伝導帯が半分だけ満たされており, 電子に占有されている準位の最も低い順位がフェルミ準位 ( $E_f$ ) となる. このフェルミ準位と真空準位との差が仕事関数 ( $\phi_m$ ) に相当する. 無機半導体は図2. 5 (b)のように示され, 荷電子帯と伝導帯の2つのエネルギー準位帯の間でバンド伝導することが知られている. 固体全体において電荷はこのエネルギー準位帯を自由に行き来でき, そこに電場に応じた電流が生じることとなり一般に移動度が高くなる. 一方で有機半導体に関しては図2. 5 (c)のように構造が異なるため事情が変わってくる. これは有機半導体分子が多くの場合ファンデルワールス力で凝集して分子性固体を形成していることに起因する. 有機半導体分子は無機半導体のように無限につながった結合があるわけではなく, 分子ごとに結合が切れている. そのため分子間にエネルギー障壁が存在してしまう. その結果, 波動関数は固体中で広がってはならず個々の分子中に局在化している. これに対し金属, 無機半導体は電子の波動関数が固体中に一様に広がっている. この点が有機半導体と無機半導体が異なる点である. また有機半導体では, HOMOとLUMOの準位差がバンドギャップ ( $E_g$ ) に相当し, HOMOと真空準位とのエネルギー差をイオン化ポテンシャル ( $I$ ), LUMOと真空準位のエネルギー差を電子親和力 ( $\chi$ ) と呼ぶ.

### キャリア

電荷輸送を担うキャリアとして, 通常「電子」「正孔」という言葉が無機半導体と同様に用いられるが, その実態は分子の「陽イオン」「陰イオン」であり, p型/n型といった伝導型に関しても無機半導体における概念をそのまま有機半導体に持ち込むことはできない. さらに有機半導体においてもp型/n型材料と呼ぶことが多いが, これは正孔を注入しやすい, 電子を注入しやすいという意味であり, 無機半導体のように多数キャリアとして正孔や電子を半導体中に有しているという意味ではない.

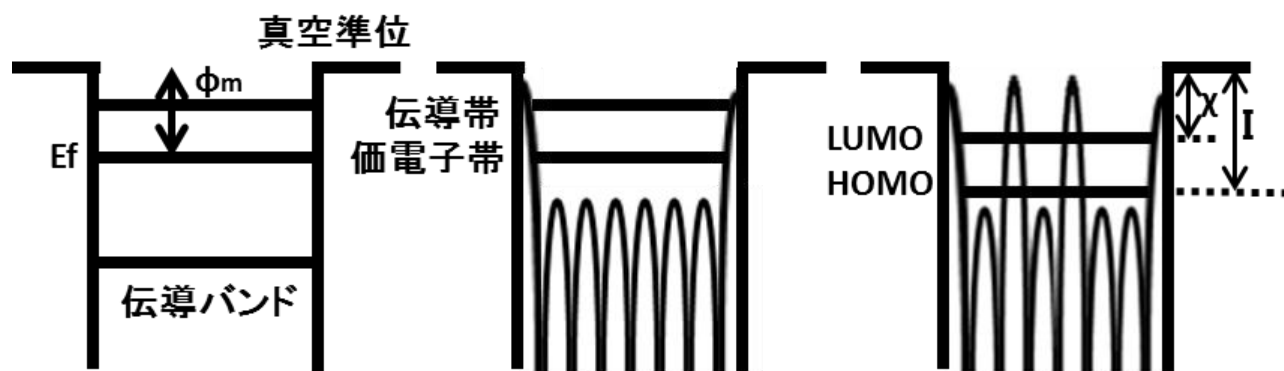


図2. 5 金属, 無機半導体, 有機半導体のバンド図.

## 2.2 有機トランジスタの課題

### 2.2.1 移動度

移動度とは電場によりキャリアが移動する際の移動のしやすさを表す値である。式2.3に示すように、移動度 $\mu$ とはキャリアの移動速度を $v$ 、電場を $E$ としたときの比例定数で定義される。

$$v = \mu E \quad (\text{式2.3})$$

$$\begin{aligned} I &= envS \\ &= en\mu ES \end{aligned} \quad (\text{式2.4})$$

移動度は材料の結晶状態に大きく影響を受ける。例えば同じSiでもa-Si(アモルファスシリコン)の移動度が $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 前後であるのに対し、単結晶Siでは $600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度となる[9]。a-Siの移動度が低い理由は規則正しい結晶ではないため、周期ポテンシャルが乱れており、電子がスムーズに移動することができないためである。また材料の種類によっても移動度は異なる。例えば単結晶GaAsは単結晶Siの10倍前後の移動度を示す[10]。

移動度は高い方が好ましいが、実用化する際は製造コストも考慮する必要がある。図2.6に移動度と単位面積あたりのコストを表した図を示す。現在CPUなどGHzオーダーの高速動作が求められる応用では単結晶Siが用いられ、MHz程度の動作速度であるディスプレイ応用ではa-Siが用いられている。面積あたりのコストを考慮すると、有機トランジスタの応用は大面積圧力センサー、フレキシブルディスプレイ、生体センサーなどが期待されている。これらの応用は人体が発する信号や人間が知覚できる速度で動作すれば問題が無いため移動度が低い有機トランジスタの特性にマッチしている。しかし、応用の幅を広げるためにも有機半導体の移動度向上は重要な課題の一つとなっている。

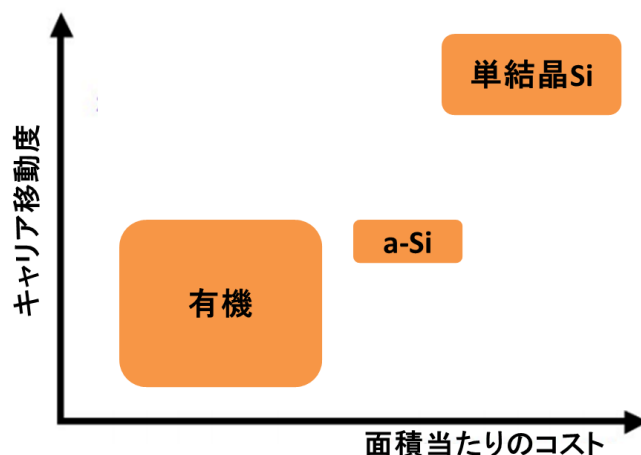


図2.6 半導体材料による移動度と製造コストの関係。

また応用上, より高い移動度が必要となる理由は動作速度だけではなく, 大きな出力電流を確保するためでもある. 例えば $50\ \mu\text{m}$ 角の有機ELを発光させるためには, 数 $\mu\text{A}$ 程度の出力電流を流す必要がある. 式2.2に示したように, 出力電流 $I_{\text{DS}}$ は移動度 $\mu$ , キャパシタンス $C$ ,  $W/L$ に比例する. キャパシタンスは絶縁材料の比誘電率と厚みで決まり,  $W/L$ は微細加工技術の制約を受ける. しかし絶縁膜の厚みを薄くすることはピンホールの発生や, 歩留まりを下げることに直結するため難しい. また,  $W/L$ を大きくするためには微細なドレイン/ソース電極の形成が必要であるが, これは生産コストの増加と直結するため, 有機トランジスタの有する低コストという利点を活かすことが難しくなる. そのため移動度を増加させることが大きな出力電流を確保する確実な手法となる.

図2.7に代表的なp型有機半導体であるペンタセンの移動度の推移を示す. 多くの研究者の努力によって移動度は飛躍的に向上してきた. 近年ではp型有機半導体であるルブレンの単結晶を用いて $50\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ , ペンタセンの単結晶を用いて $40\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ という高い移動度の報告もある[2][12].

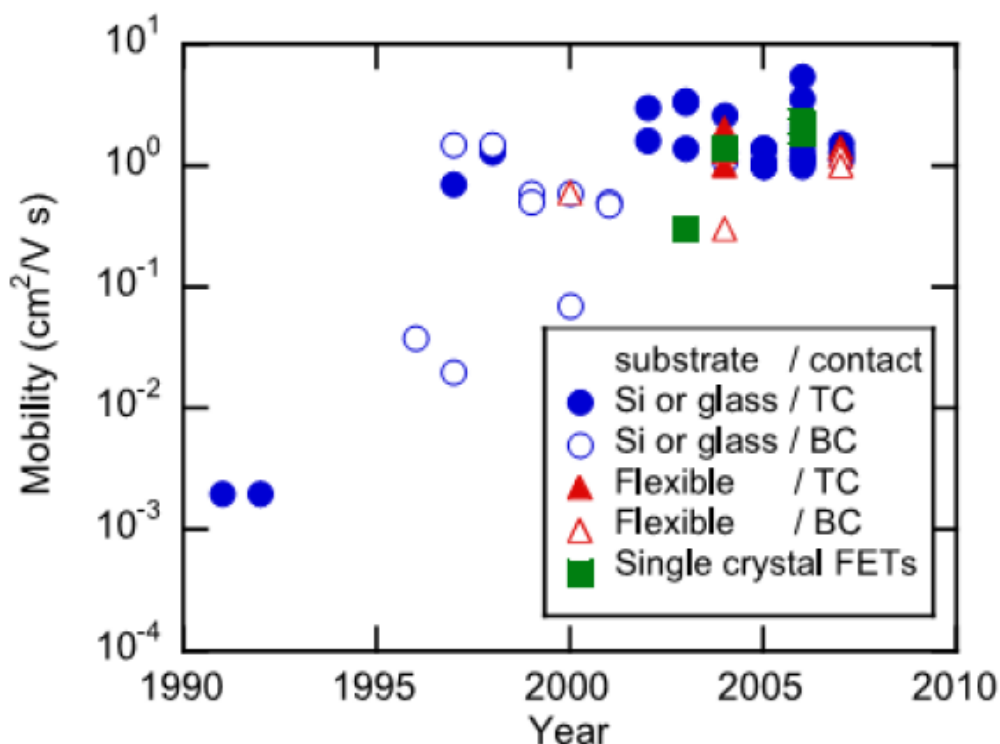


図2.7 ペンタセンの移動度の推移[11].

## 2.2.2 大気安定性

大気中に有機トランジスタを放置すると、酸素/水分/オゾンなどにより有機半導体が化学変化を起こしてしまう。その結果、時間とともに移動度の減少、閾値電圧のシフトなど特性変化が起こる。例えばペンタセンは図2.8に示すように、大気中の酸素/水分と反応してペンタセンキノンに変化してしまう[13]。この変化はエネルギー準位の変化を起こすため、キャリアのトラップを生み伝導特性を変化させてしまう。結果移動度の低下や閾値電圧のシフトなどが発生してしまう。

大気安定性を向上させるためには、イオン化ポテンシャルを増加させればよい。図2.8に示したように、一般には有機半導体のベンゼン環数を減らせばイオン化ポテンシャルが増加して大気安定性が向上する。しかし、ベンゼン環数の減少は移動度の減少につながってしまうため単純にベンゼン環数の少ない有機半導体を選ぶと動作速度の観点から問題が生じる。そのため、高い移動度と大気安定性を持つ有機半導体の研究開発が期待されている。近年では、大気安定性と $3\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 前後の移動度を示すDNITなどの有機半導体も発見されている[14]。

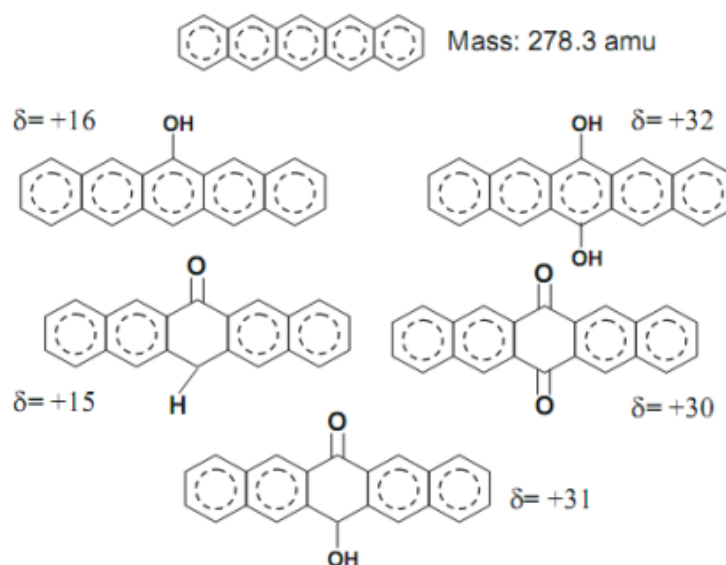


図2.8 大気中でのペンタセンの反応[13]



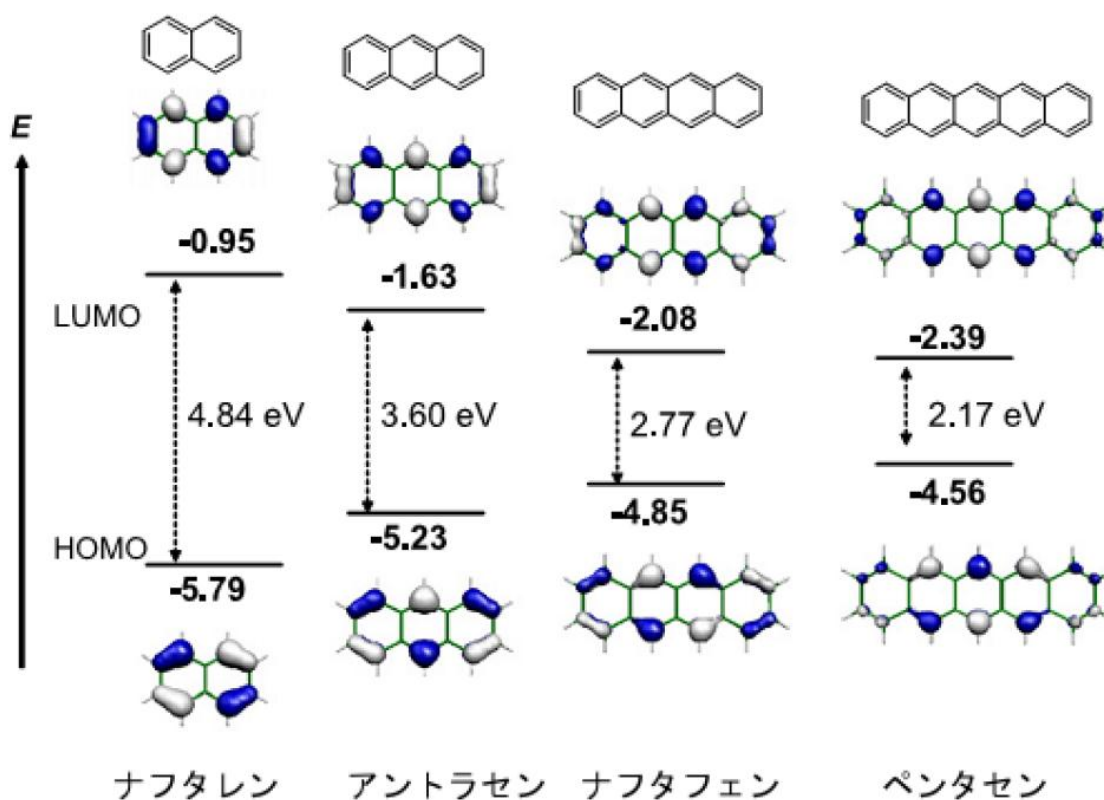


図2.9 代表的な有機半導体の構造とエネルギー準位[12]

### 2.2.3 駆動電圧

駆動電圧とはゲート/ソース間に印加する電圧を指す。消費電力や安全面から低電圧で動作するトランジスタが好ましい。無機半導体を利用したトランジスタの駆動電圧は2V以下で駆動できるものが多く、有機トランジスタに比べると非常に低電圧化が進んでいる。

2.1.2で説明したように、トランジスタの駆動はチャネルの形成によって起こる。チャネルに励起される単位面積あたりのキャリア $Q_i$ は式2.5で表される。

$$Q_i = C_i (V_{GS} - V_{TH}) \quad (\text{式2.5})$$

$$C = \epsilon k d \quad (\text{式2.6})$$

キャリアの量 $Q$ を一定とすると、単位面積あたりの静電容量 $C_i$ を上げればと印加電圧 $V_{GS}$ を下げるができる。静電容量は比誘電率に比例し、絶縁膜厚み $d$ に反比例するので、低電圧化には以下2つのアプローチが考えられる。

- ・ 絶縁膜の厚み $d$ を薄くする。
- ・ 比誘電率 $\epsilon_i$ の大きい材料を使う。

低電圧化に関するアプローチに関して次ページで述べる。

- ・ high-k材料

高分子材料の比誘電率は総じて低く10以下であり, 薄膜化による低電圧化も膜質の低下を引き起こすため難しい. そのため, 薄膜化するのではなく無機酸化物など比誘電率の高い材料を使い静電容量を大きくする研究がされている.

- ・ 電気二重相

リチウム二次電池で注目されているイオン液体を有機トランジスタへ適用する研究も行われている. イオン液体は陽イオン・陰イオンからなる有機液体である. イオン液体に電圧を印加すると液体内のイオンが移動して電気二重層が形成されるため, 低電圧での駆動が可能となる. 現在では0.2 Vで有機トランジスタ駆動できたという報告がなされている[16].

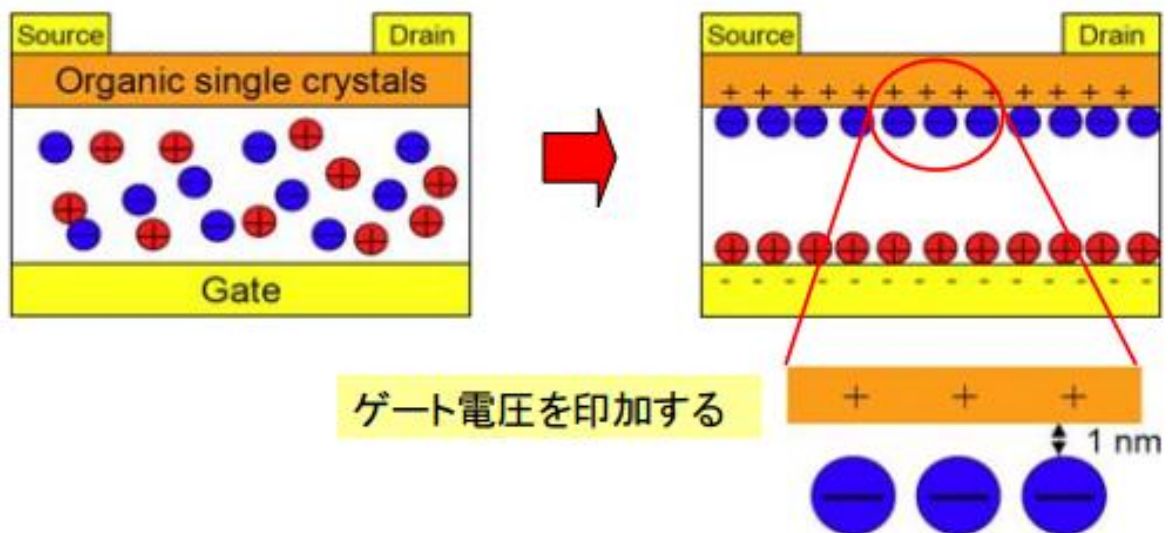


図2.10 電気二重層の形成[16]

- SAM (self-assembled mono-layer)

SAMは疎水性/親水性などの表面修飾に用いられることが一般的であるが、絶縁膜の絶縁性を向上させる手段としても用いられる。Klaukらはアルミニウム酸化膜とオクタデシルホスホン酸をSAMとして、絶縁性の高いハイブリット絶縁膜を開発した[17]。SAMをアルミナ絶縁膜表面に成膜することにより2桁程漏れ電流の改善に成功した。図2.11に示すように3Vで有機トランジスタが駆動できている。SAMに関しては3.1.1項で詳しく述べる。

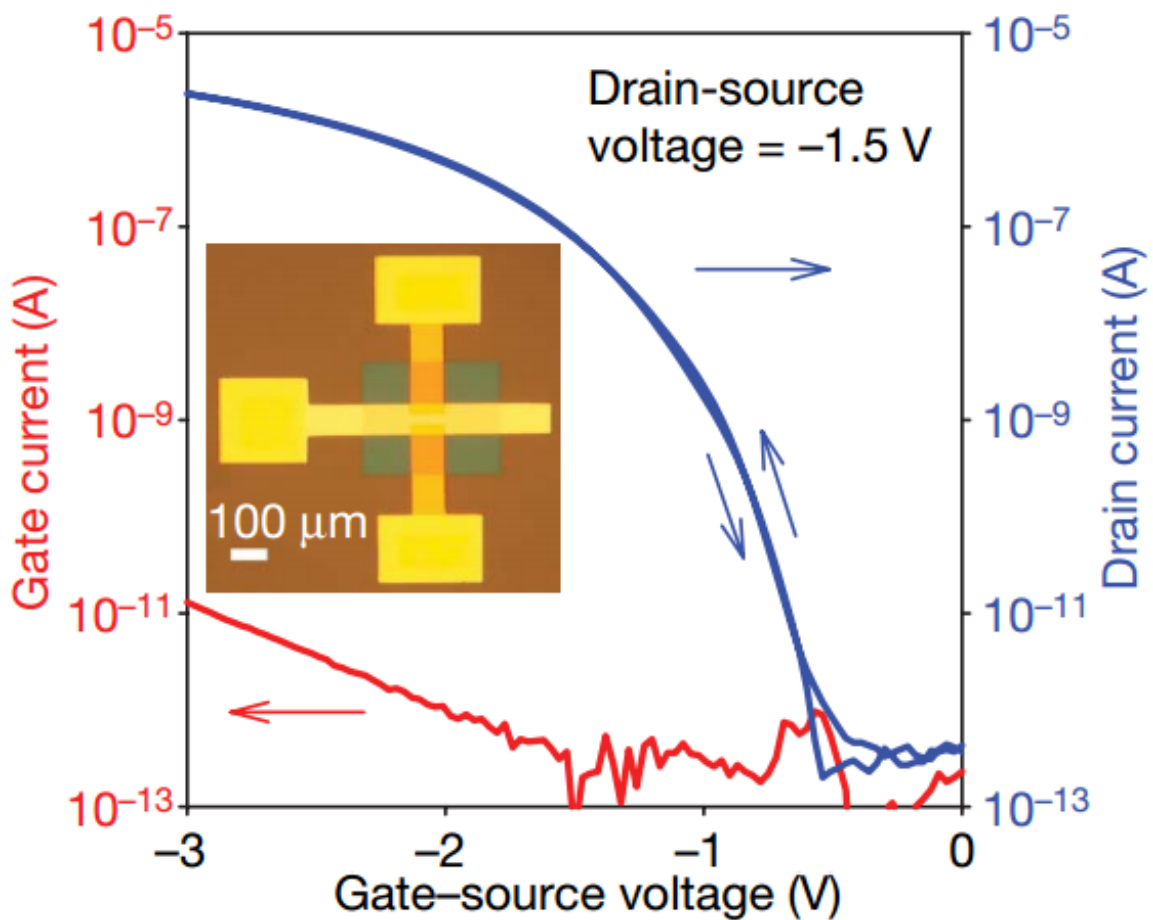


図2.11 SAM絶縁膜を用いたトランジスタの伝達特性[17]

#### 2.2.4 DCバイアスストレス不安定性

有機トランジスタに長時間直流電圧を印加すると閾値電圧のシフトが起こる。これはDCバイアスストレス効果と呼ばれ、アモルファスシリコン、ポリシリコントランジスタにおいても発生することで知られている。原因はチャネル層や半導体と絶縁膜界面にキャリアのトラップサイトが存在し、キャリアが捕縛されるために発生すると考えられている。長時間デバイスを連続動作させる際、このDCバイアスストレス効果によって閾値がシフトしてしまうため電流値が安定しないという問題が発生する。閾値電圧の変化は式2.7で表される[18]。

$$V_{TH}(t) = [V_{TH}(\infty) - V_{TH}(0)] \left[ 1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \right] \quad (\text{式2.7})$$

$V_{TH}(0)$ : 初期値の閾値電圧,  $V_{TH}(\infty)$ :  $t=\infty$ での閾値電圧,  $\tau$ : 時定数,  $\beta$ : ストレッチングパラメータ ( $0 < \beta \leq 1$ )

式2.7より、閾値電圧は温度の影響を大きく受け、高温時にDCバイアスストレス効果は顕著に現れることがわかる。DCバイアスストレス効果を低減させるためにゲート絶縁膜界面の平坦化やアニールにより絶縁膜の結晶性をあげるなどの工夫がなされている。

### 2.2.5 熱安定性

図2.12 (a) のように有機半導体は無機半導体に比べて温度による大きな特性変化が起きてしまう。温度が高い場合には有機半導体の構造変化が起こる場合もある。無機材料が共有結合であるのに対し、有機半導体が分子間力による弱い結合であるため変化が起こりやすくなっている。

熱安定性を向上させるために有効な手段の一つとして封止が挙げられる。図2.12 (b) にパリレンで封止した有機トランジスタの対熱特性を示す[19]。封止が無いときは70°C前後で劣化が発生しているが、パリレンで封止をしたものは140°Cまでほぼ劣化が発生していないことがわかる。

封止以外にも絶縁膜の材料に耐熱性が依存していることも知られている。図2.13 にSAMの種類を変えた際の耐熱性の変化を示す。このデータからアルキル基の長いC18がより高い耐熱性を示していることがわかる。

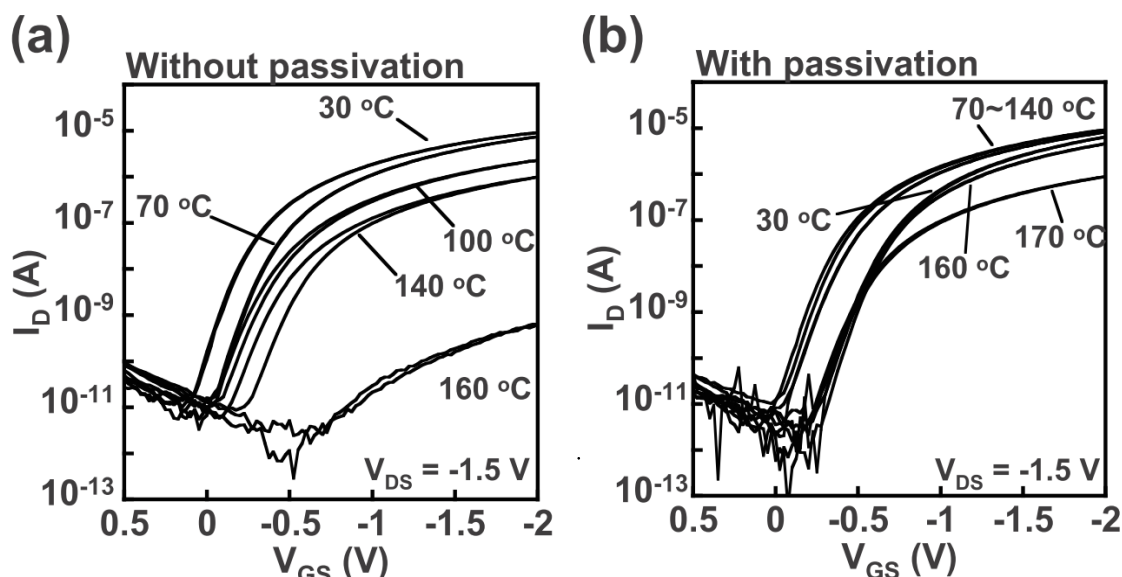


図2.12 熱処理前後での伝達特性変化。(a)封止無, (b)封止有[19].

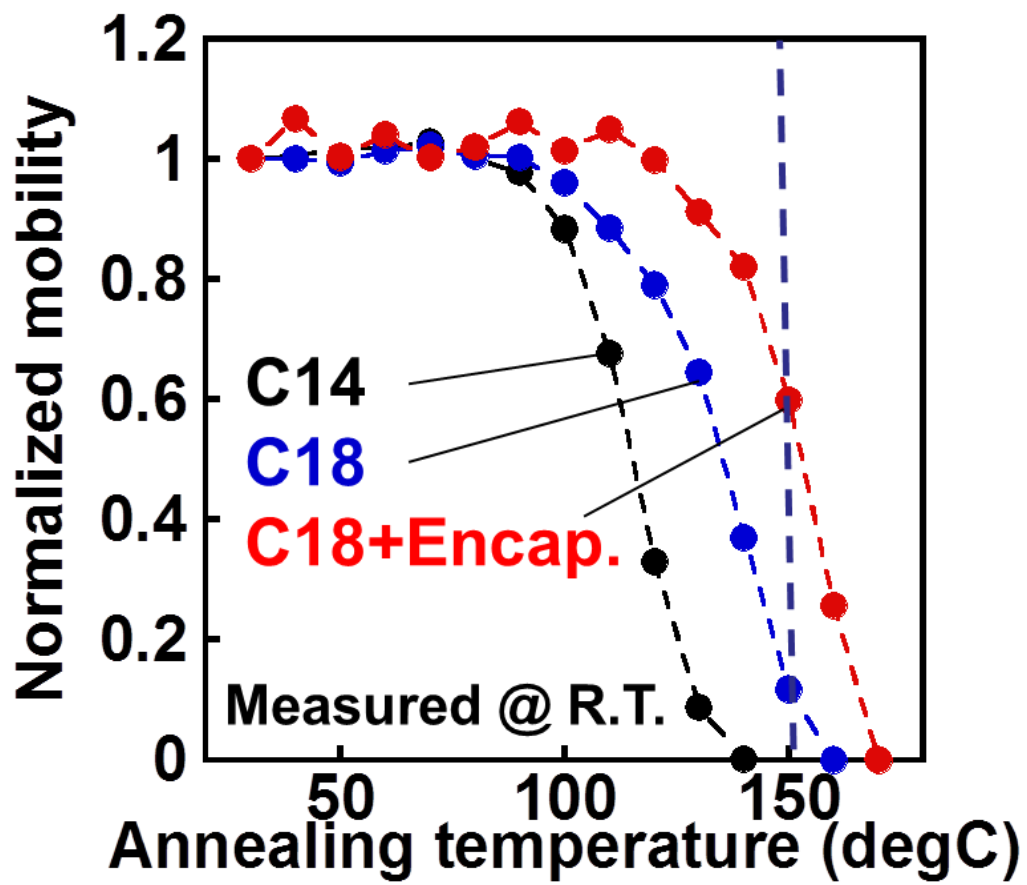


図2.13 耐熱性の絶縁膜依存 [20].

## 2.2.6 注入障壁

2.2.2で述べたように、イオン化ポテンシャルが大きい材料は大気安定性が向上する。しかし、単純にイオン化ポテンシャルが大きい材料を選択すると、注入障壁が大きくなり接触抵抗が増加してしまう可能性が生じる。接触抵抗の増加は駆動電圧の増加、 $I_{on}$ 電流の低下に繋がるため注意が必要である。

p型半導体の場合、金属のフェルミ準位と有機半導体の HOMOのエネルギー準位とのエネルギーギャップで接触抵抗が決まる。エネルギーギャップが大きければ注入障壁が大きくなり、結果接触抵抗が大きくなる。本研究でドレイン/ソースに用いた金のフェルミ準位とDNTTの HOMO は、それぞれ $5.1e\text{ V}$ 、 $-5.44e\text{ V}$ となっている。しかし実際には電圧の印加に伴いエネルギーギャップは変化する。原因は図2.14に示したように金属と有機半導体の接触界面において電気二重層が形成されるためである。電気二重層が形成されると、有機半導体層側界面に正電荷が蓄積し、金属側に負電荷が蓄積される。結果有機半導体界面では正電荷電場の影響で HOMO の準位が低下し、逆に金属側では誘起された負電荷の影響でフェルミ準位が上昇する。電気二重層の影響は非常に大きく、注入障壁の大きさによっては非線形な抵抗となってしまうこともある。

有機半導体材料のイオン化ポテンシャルを考える場合には、有機半導体のHOMO, LUMO の準位と金属のフェルミ準位のギャップだけではなく、電気二重層による影響も考慮してデバイス設計を行う必要である。

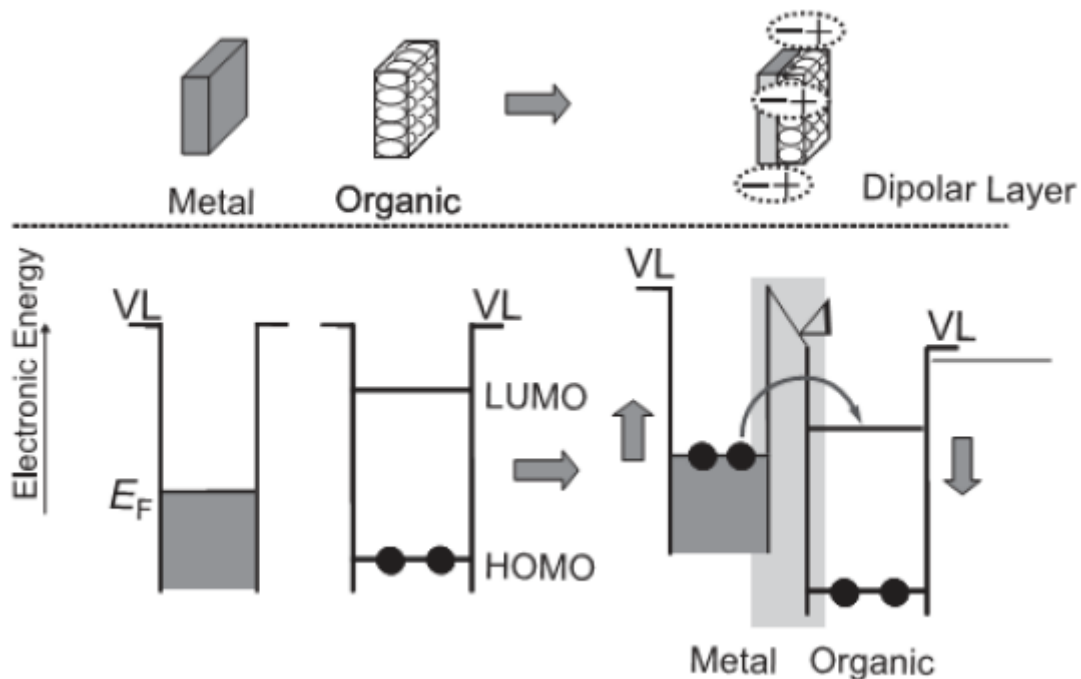


図2.14 電気二重層による $E_g$ の変化[21].

## 2.3フレキシブルエレクトロニクスと医療応用

### 2.2.1 フレキシブルエレクトロニクス

有機半導体は低温で加工できるため、耐熱温度の低い高分子フィルムを用いることができる。そのため従来では実現し得なかったフレキシブルかつ軽量の電気デバイスを作製することが可能となる。この柔軟で可撓性のある電子デバイスをフレキシブルエレクトロニクスと呼ぶ。図2.15にフレキシブルデバイスの例を示す。図2.15(a)に示したデバイスはフレキシブルスキャナーであり、曲面に密着してイメージを読み取ることが可能である[5]。図2.15(b)に示したデバイスはSonyが開発したフレキシブルディスプレイであり、曲率半径4mmまで曲げ伸ばし可能となっている[3]。また図2.15(c)に示したデバイスは1.4 $\mu\text{m}$ 厚の高分子フィルム上に作製したフレキシブル有機太陽電池であり、その軽さを活かしてポータブル電子機器や持ち運び可能な電源としての応用が期待されている[22]。その他にもRFIDタグ、OLED照明、電子ペーパー、有機二次電池など様々な応用が研究されている。微細化による高速化により発展してきたシリコン系エレクトロニクスとは異なり、フレキシブルエレクトロニクスは折り曲げできる機械的特性や、軽量性という付加価値を持つ。これらの付加価値を活かして、実際に人間が触れるヒューマンインターフェースとしての応用が期待されている。

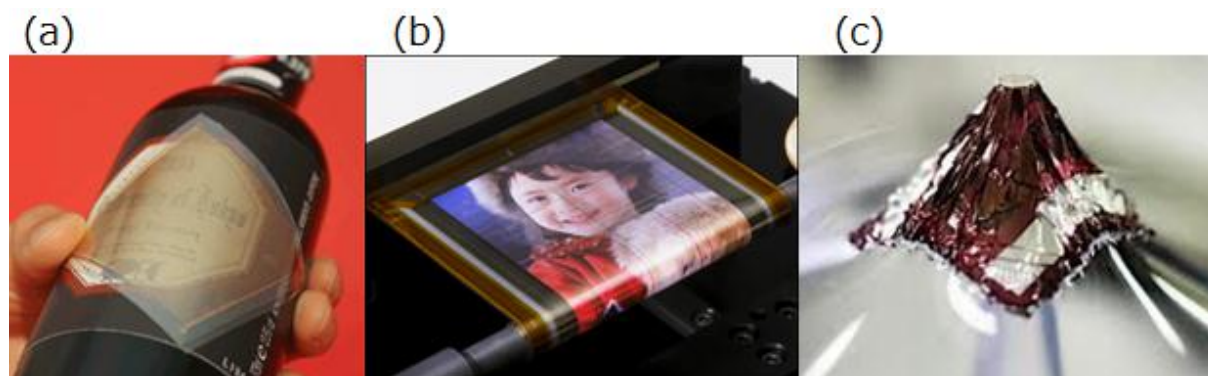


図2.15 フレキシブルエレクトロニクスの応用例, (a)フレキシブルスキャナー[5], (b)フレキシブルディスプレイ[3], (c)フレキシブル太陽電池[22].

また近年ではデバイスに伸張性をもたせて人との親和性を高める研究も行われている。この伸張性を有するデバイスの総称をストレッチャブルエレクトロニクスと呼ぶ。ストレッチャブルエレクトロニクスは3次的に密着した状態でデバイスが機能できるため、人体に密着してセンシングを行うウェアラブルエレクトロニクスへの応用が期待されている。研究例として図2.16に示したデバイスは25%伸縮可能である圧力/温度センサーであり人工皮膚への応用が期待されている[23]。また図



2. 17に示したデバイスは導電ゴムを用いてマトリックス化させた有機ELディスプレイである[24].

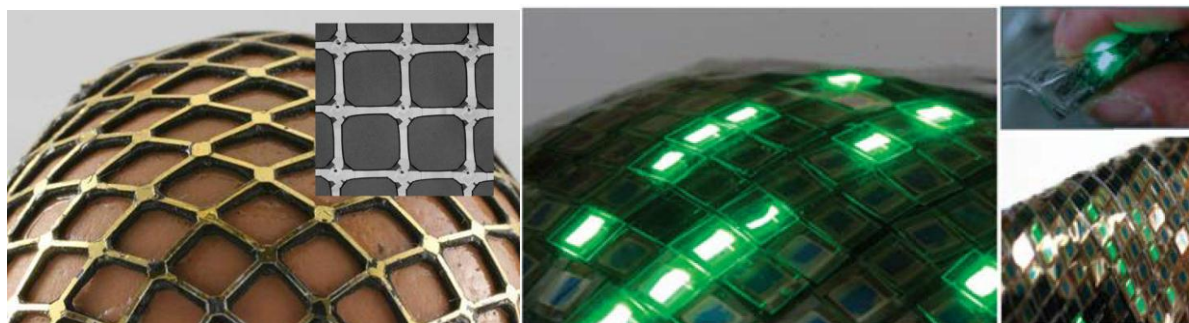


図2. 16 伸縮可能な人工皮膚[23].

図2. 17 伸縮有機ELディスプレイ[24].

### 2. 2. 2 有機トランジスタの医療応用

近年ではフレキシブルエレクトロニクスを医療分野に応用する研究が盛んに行われている。医療応用する際、有機デバイスは以下の観点から有利である。

- ・複雑な形状の臓器や、皮膚表面に密着をしてセンシングを行うことができる。
- ・低コストで作製できるため使い捨てすることができ、衛生的である。
- ・シート型デバイスであり体積が小さいため、埋め込んだ際人体への負担が小さい。
- ・生体信号は周波数が低く、周波数応答の遅い有機デバイスでも十分機能する。

また、生体に埋め込む際にはデバイスの硬さも重要である。人体の硬さは数kPaオーダーであり、SiなどGPaオーダーの硬さの物体を埋め込むと拒絶反応を起こしたり、化膿するリスクを高めてしまう。この硬さという観点からも、有機デバイスは埋め込み型デバイスに適している。

図2. 18に医療応用の一例を紹介する。具体的な応用例としててんかん患者の脳波解析に用いる脳波センサーや、医療用カテーテルの内部に圧力センサーを集積化したデバイスなどがある(図2. 18)。

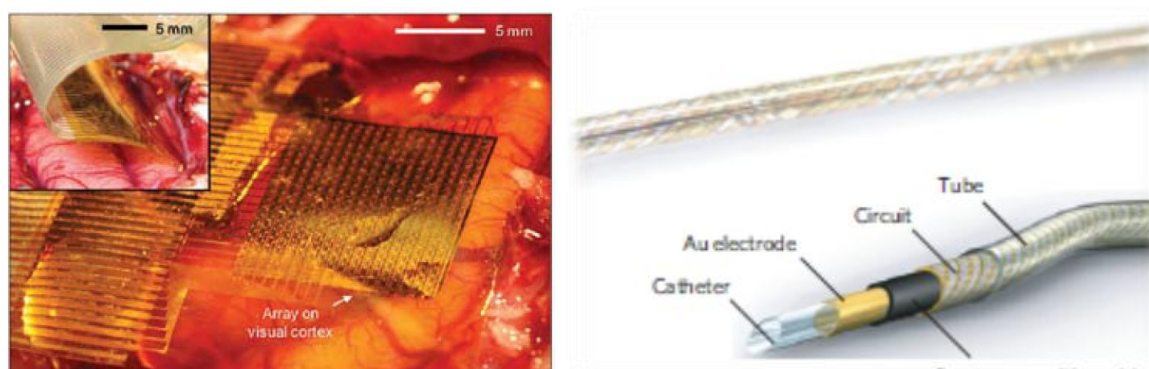


図2. 18 医療応用の例 (a)生体信号検出センサー[25], (b)圧力センサーを有するカテーテル[26].

## 2.2.2 医療応用への課題

埋込み型デバイスを作製する際には以下の4点が課題となる。

### ① 移動度

移動度はトランジスタの動作速度に影響を与える。どの程度の動作速度が必要であるかは、表2.1に示した生体信号の周波数による。脳波、筋電、心電など信号により異なるが、最も高いもので1,000kHz程度となる。一般にアナログ信号を読み取るためには、標本化定理より読み取る信号の2倍以上の周波数でサンプリングする必要がある。しかし、一般の脳波計などはマージンを取って3倍の周波数でサンプリングを行う。トランジスタの応答限界速度を示すカットオフ周波数 $f_t$ は式2.8で与えられる。

$$f_t = \frac{\mu(V_{GS} - V_{TH})}{2\pi L(L + 2\Delta L)} \quad \text{式2.8}$$

脳波を例に挙げると、臨床学的には65 Hz程度までの信号を利用するため、必要なサンプリング周波数はおよそ200 Hzとなる。また一般的な有機トランジスタの特性値を $V_{GS}=3$  V,  $V_{TH}=1$  V,  $L=40$   $\mu$ mとすると移動度はおよそ0.005  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 必要となる。

表2.1 生体信号の周波数

	脳波	心電	筋電
周波数 [Hz]	0.5-200	0.5-50	1-1,000
振幅	5-300 $\mu$ V	0.5-4 mV	0.1-5 mV

### ② On/off比

On/Off比はマトリックス化した際のChannel数に影響を与える。マトリックス化は配線数を減らすために行う。たとえば100channel読み出す際100本の配線とグラウンド線の計101本の配線が必要であるが、マトリックス化することで配線を20本まで減らすことができる。

bitライン数をnとするとOn/Off比は以下の式を満たす必要がある。

$$\text{On/Off比} \geq I_{\text{on}} - (n-1) I_{\text{off}} \quad \text{(式2.9)}$$

式2.9からOn/Off比が大きければ大きいほど、大きなchannel数でのモニタリングを行うことができることがわかる。脳波の解析においては解像度1mm以下で100channelの実績[27]は報告されているが、脳全体を同時に解析するためには1000以上のchannel数が必要となる。この場合 $10^3$ channel以上での解析が求められているため、最低でも1000以上のOn/Off比が必要である。

### ③ 材料の制限

生体内に埋め込むデバイスには当然有害物質を用いることができない。材料によっては拒絶反応や人体に疾患を発症させるリスクがあるため、インプラントデバイスの封止には生体適合材料を用いる必要がある。生体適合材料について2.3.3で詳しく述べる。

### ④ 安定性

4章,5章において後述するが,埋め込み前の滅菌処理や体内の水分などが有機トランジスタの移動度,閾値電圧,漏れ電流などに影響をあたえてしまう。これらの変化は長期的に体内でデバイスを用いる際,電流値の変動などを引き起こしてしまうため問題となる。対策として封止が挙げられるが,通常用いられるガス,水分バリア性能の高いガラスを用いるとフレキシビリティを損なってしまう。そのためフレキシビリティを有し,封止性能の高い封止材料を選択する必要がある。

### ⑤ 低電圧駆動

体内で動作するため,安全の観点から低電圧であればあるほど好ましい。また埋め込み型デバイスは二次電池の容量によっても動作時間に制限を与えられるため,消費電力を下げるという意味でも低電圧駆動は好ましい。現在実用されているペースメーカー,除細動器の駆動電圧[28]を考慮すると10 V未満で駆動することが好ましい。

### 2.3.3 生体適合材料

生体と材料が接触した際に起こる反応には、材料の存在により生体側が示す応答反応、生体内環境で材料が示す分解反応/腐食に二分される。ここでは材料に対する生体の反応を生体反応と定義する。生体反応が強すぎればその材料は生体と共存することができず、目的とする機能を果たすことはできない。生体反応は埋め込み直後（初期反応）と数年経過した後に反応を示すものがあり、その分類を表2.2に示す。また生体の反応には毒性反応と異物反応の2種類がある。

一般に生体適合性とは、生体に害を与えることなく、生体材料の目的とする機能を遂行できる性質を指す。電子デバイスの例で考えれば、生体に害を与えることなく電子デバイスを生態環境から守る封止材料が生体適合材料と言える。

材料の生体適合性試験には国際基準であるISO10993が広く用いられている。ISO10993は医療機器の生物学的安全性評価に関する国際規格であり、接触箇所/接触時間により検査項目が決まる。代表的な生体適合材料にパリレン、ポリイミドなどが挙げられる。

表2.2 生体反応の分類

生体反応	初期反応（急性期）	毒性反応	溶血反応 発熱反応 炎症反応 アナフィラキシーショック 組織損傷
		異物反応	補体活性化 血液凝固 血小板血栓 貪食反応
	後期反応（安定期）	毒性反応	悪性腫瘍化 遅延アレルギー 変異原性 組織壊死
		異物反応	カプセル化（非血液接触面） 擬内膜形成（血液接触面） 石灰化 組織肥厚化 組織吸収

## 第3章 有機トランジスタの作製と封止膜評価手法

### 3.1 本研究で用いた主な材料

本研究で使用した主な材料について説明する。

#### 3.1.1 自己組織化単分子膜 (SAM)

自己組織化単分子膜 (SAM) とは、他からの制御をすることなく自己組織的にできる単分子厚の膜のことを指す。ナノレベルで構造を制御できるため、近年化学や生物の分野において、ボトムアップ的手法として注目を浴びている。均一な膜が成膜可能なため、有機エレクトロニクス分野では絶縁膜の修飾に用いて漏れ電流の低減に用いられる。自己組織化単分子は、結合が行われる結合基とその結合基の反対側にある末端基が重要な役割を果たしている。漏れ電流の低減だけではなく、末端基を変えることにより膜の表面エネルギーを変化させることができるため親水性、疎水性の制御も可能である。

本研究では漏れ電流の低減を目的としてアルミ酸化膜と *n*-octadecylphosphonic acid によって形成される自己組織化単分子膜の二層構造を絶縁膜として用いた。

図3.1 に *n*-octadecylphosphonic acid の構造式を示す。 *n*-octadecylphosphonic acid はアルキル鎖の末端部分がリン酸になっており、この末端部分が結合基として酸化物と反応し、化学結合をすることで自己組織的に均一な単分子膜を形成する材料として知られている [14]。近年、Hagenらによって、有機トランジスタの絶縁膜として、アルミ酸化膜とこの自己組織化単分子 (SAM) 膜を用いることで 2 V という非常に低電圧で駆動する有機トランジスタの作製に成功したという報告がなされた [14]。このトランジスタは、アルミ酸化膜の厚さが 4 nm、SAM 膜が 2 nm であり、絶縁膜の厚さはあわせて 6 nm と非常に薄い。また、SAM はアルミ酸化膜上にピンホールがないように非常に均質に成膜される。そのため、漏れ電流を非常に小さく抑えることができ、低電圧駆動する有機トランジスタの作製を実現させた。

図3.2 にこのアルミ酸化膜と SAM の 2 層の絶縁膜の I-V 特性を示す。絶縁膜がアルミ酸化膜単体のものよりも絶縁性が 2 桁ほどよいことが図から読み取れる。この 2 層の絶縁膜を用いた有機トランジスタの伝達特性を図2.11 に示す。3 V という非常に低電圧で有機トランジスタが動作していることが見て取れる。また、移動度は  $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であり、漏れ電流も約 100 pA と非常に小さい。On/Off 比も 6 桁あり、非常に良好な電気特性を示していることがわかる。

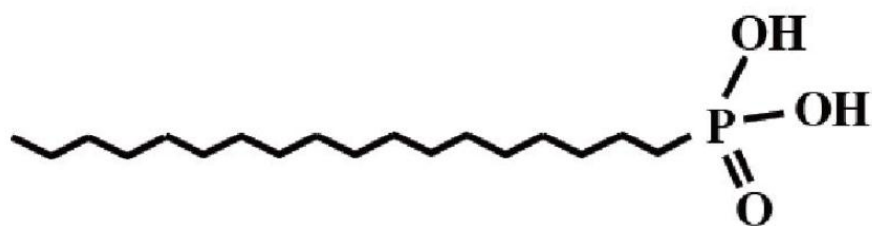


図3.1 n-octadecylphosphonic acidの分子構造[14].

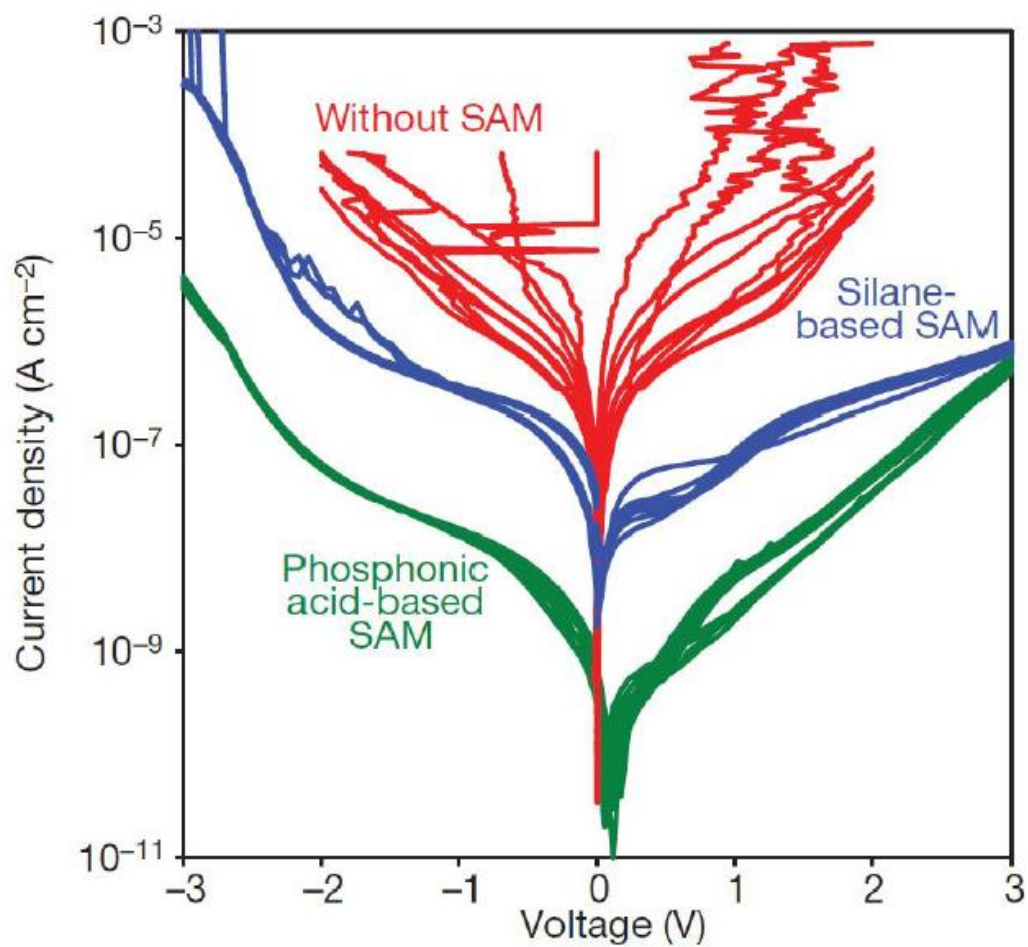


図3.2 絶縁膜のI-V特性: 赤がアルミ酸化膜のみ, 緑がアルミ酸化膜とSAMの特性[14].

### 3.1.2ポリイミド

ポリイミド(Polyimide)とはイミド結合を含む高分子であり、イミド結合が強い分子間力を持つため、高分子としては非常に高い耐熱性、耐薬品性を持つ。また生体適合材料であるため医療デバイスへ用いることができる。本研究ではユーピレックス® -s75Sを基盤に用いた。ユーピレックス®は後述する乾熱滅菌にも耐えられる290°Cの高い耐熱温度とアルカリ耐性を有している。

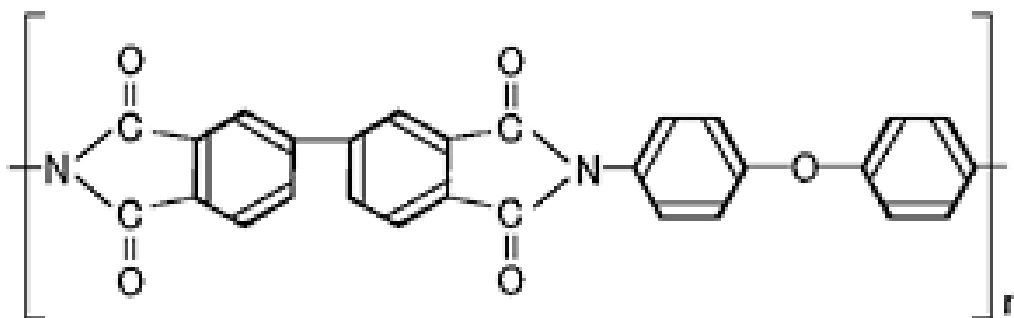


図3.3 ユーピレックス®の構造式[29].

### 3.1.3ジネフトチエノチオフェン(DNTT)

Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno-[3,2-b]thiophene (DNTT)は広島大学の瀧宮らによって開発されたp型半導体である[30]。図3.4に示したように六員環を4つ持ち、五員環には硫黄原子を含む構造を有する。

HOMOが-5.44 eVと深いため、大気安定な材料となっている。DNTTの単結晶を用いたトランジスタで8.3 cm<sup>2</sup>/Vsの高移動度も報告されており、ペンタセンを上回る高移動度材料として注目されている[31]。しかし、DNTTが優れているのは大気安定性と移動度だけではなく、その高い耐熱性が医療応用をする際重要になる。2.2.5で言及したようにDNTTは封止することで140°C程度までほぼ劣化無く安定動作することが可能である。この耐熱温度は後述するAutoclaveの滅菌温度121°Cよりも高い。

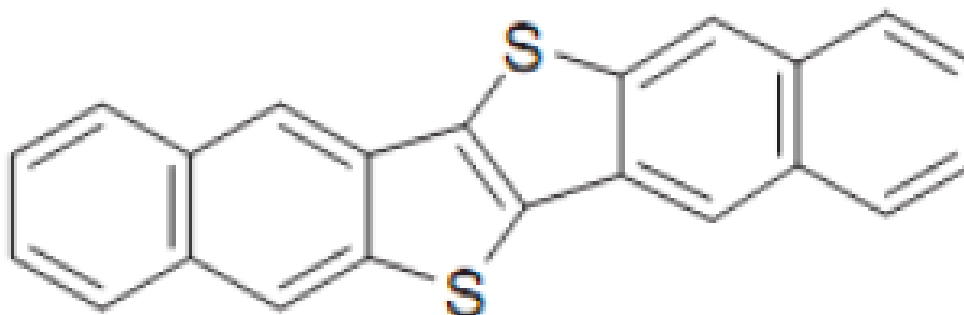


図3.4 DNTTの構造式[31].

### 3.1.4 パリレン

本研究では基盤, 絶縁膜, 封止膜にポリパラキシレン樹脂(パリレン)を用いた。パリレンはベンゼン環が $\text{CH}_2$ を介してつながった構造をしたポリマーの総称を指す。また, ベンゼン環に官能基をつけることで接触角や機械的特性を制御することも可能である。パリレンの特徴としては, CVD法を用いることで均質な膜が成膜できるため, 歩留まりが高くばらつきが非常に小さいデバイスが作製できるという特徴が挙げられる。またパリレンは生体適合性を有しており, 既に多くの医療用デバイスに用いられている。例えば現在ペースメーカー電池部分の液漏れを防ぎ, 金属アレルギーを防ぐ目的でパリレンコーティングは既に利用されている[32]。さらに, 優れた潤滑性を活かしてカテーテルのガイドワイヤーのコーティングにも用いられ, 繰り返しアルコール除菌を行う超音波探触針プローブヘッドなどにも高い耐薬品性を活かして応用されている。また,  $200^\circ\text{C}$ 以上の長期耐熱温度,  $290^\circ\text{C}$ の瞬間耐熱温度を有しているため, 高温の滅菌処理に耐えることができる。

有機トランジスタへパリレンの利用を考えた際膜圧が欠点として挙げられる。絶縁膜用途を考えた場合, アルミ酸化膜が $3\text{-}4\text{nm}$ 迄薄膜化できるのに対し, パリレンは膜圧が $100\text{nm}$ 程度までしか薄膜化できない。これは現在のCVDによる製膜技術では,  $100\text{nm}$ 以下の膜圧で製膜するとピンホールが生じて絶縁性や歩留まりの悪化を招くためである。結果膜圧が厚いため, 動作電圧が十数Vと高くなってしまう。医療応用上安全, また消費電力の観点からより均質で薄い製膜技術の確立が期待される。

以下, 図3.5に示したパリレンの製膜プロセスに関して説明する。

- 1, 気化炉で原料ダイマーを $17\text{Pa}$ 以下の減圧状態で加熱し昇華させる。
- 2,  $690^\circ\text{C}$ の分解炉でダイマーガスをモノマーガスに分解。
- 3, モノマーガスが蒸着室で高分子重合。

本研究では第三化成株式会社のdiX-SRを用いてデバイスの作製を行った。diX-SRの分子構造は社外秘となっているため, diX-SRの90%以上を占めるdiX-Cの構造式を図3.6に示す。200nm以上の成膜には日本パリレンのラボコーターPDS-2010(日本パリレン)を, 200nm未満の成膜にはより高真空でパリレンを成膜可能なU-diX Coating Machine DACS-0600V-HL(キスコ)を用いた。



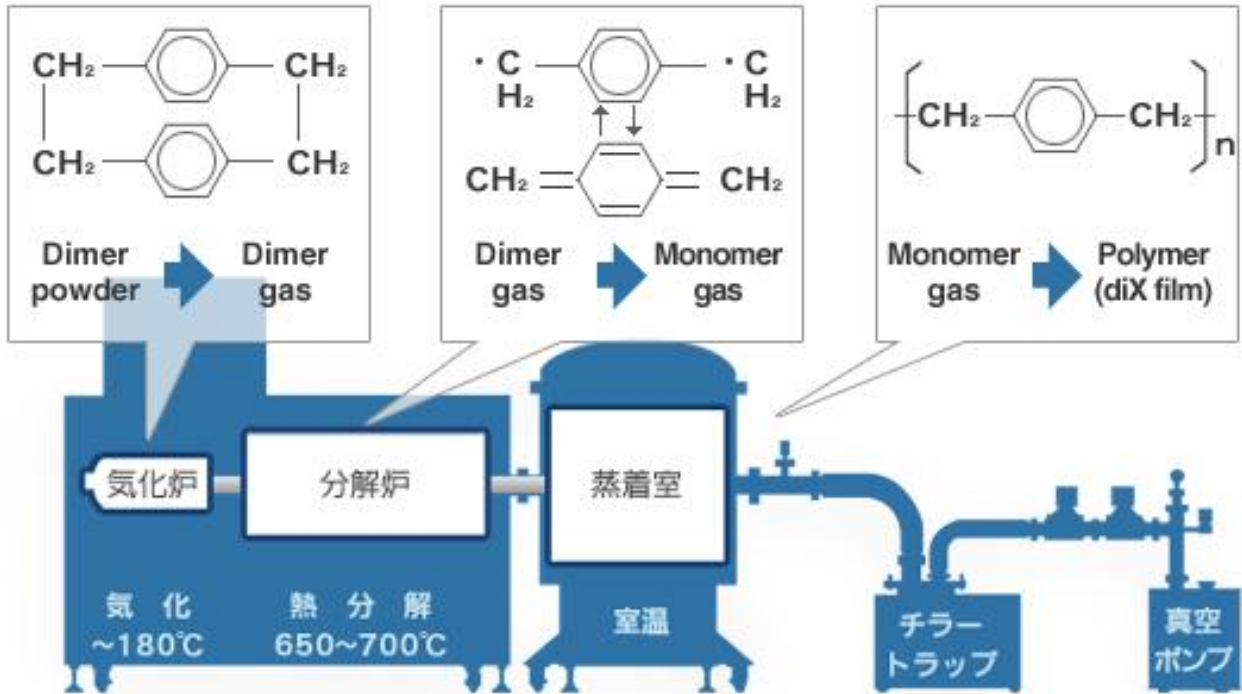


図3.5 パリレンの成膜プロセス [32].

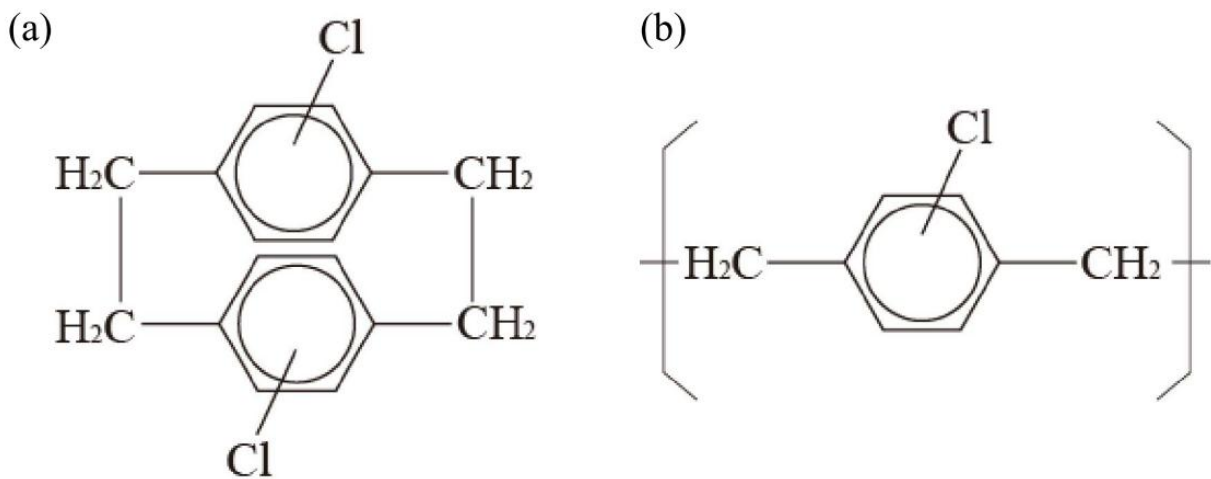


図3.6パリレンCの構造式, (a)原料ダイマー, (b)ポリマー[32].

## 3.2 デバイスの構造と作製方法

本研究では図3.7に示すトップコンタクト構造, 三層封止膜を有する有機トランジスタを作製した. 以下10のプロセスによりデバイスを作製した.

- 1) アルミゲートの蒸着
- 2) アルミナ絶縁膜の成膜
- 3) SAM絶縁膜の成膜
- 4) 半導体層DNITの蒸着
- 5) ドレイン/ソースの蒸着
- 6) CVD法を用いたボトム封止膜の成膜 (diX-SR)
- 7) ミドル封止膜の蒸着 (金)
- 8) CVD法を用いたトップ封止膜の成膜 (diX-SR)
- 9) グリーンレーザーを用いたピアの形成
- 10) コンタクトパットの蒸着

まず75  $\mu\text{m}$ ポリイミドフィルム (UPILEX<sup>®</sup>-75S) 上にゲート電極としてアルミニウムを20nm真空蒸着した. その後, 酸素プラズマでアッシング処理を300W, 5分間行い酸化アルミ絶縁膜を得た. その上に自己組織化単分子膜 (SAM) を侵漬法により成膜した. SAMは2-プロパノールを溶媒としてn-octadecylphosphonic acid を5mmol/lの濃度で溶かした溶液に浸漬することで製膜した[14]. 半導体層には大気安定かつ高い耐熱性を有するp型の有機半導体であるDNITを真空蒸着法により30nm成膜し, その上にドレイン/ソース電極として金を50nm真空蒸着した. その後ボトム封止層として, パリレンを200nm成膜した. ボトム封止層は, ミドル封止層とドレイン/ソース間の絶縁性を確保するため製膜した. 次にミドル封止層として金を200nm真空蒸着した. 200nm厚の金は水分の遮断性能を高める目的で製膜した. その後トップ封止層としてパリレンを900nm成膜した. トップ封止層は機械的耐性を高めるために作製した. パリレンは熱CVD法を用いて成膜した. その後レーザーピアを用いてドレイン/ソース電極上にピアを開け, ピア上に測定用金パットを50nm真空蒸着した. 蒸着はすべてメタルマスクを用いてパターンニングを行った. またデバイスの測定はすべて室温で行った.

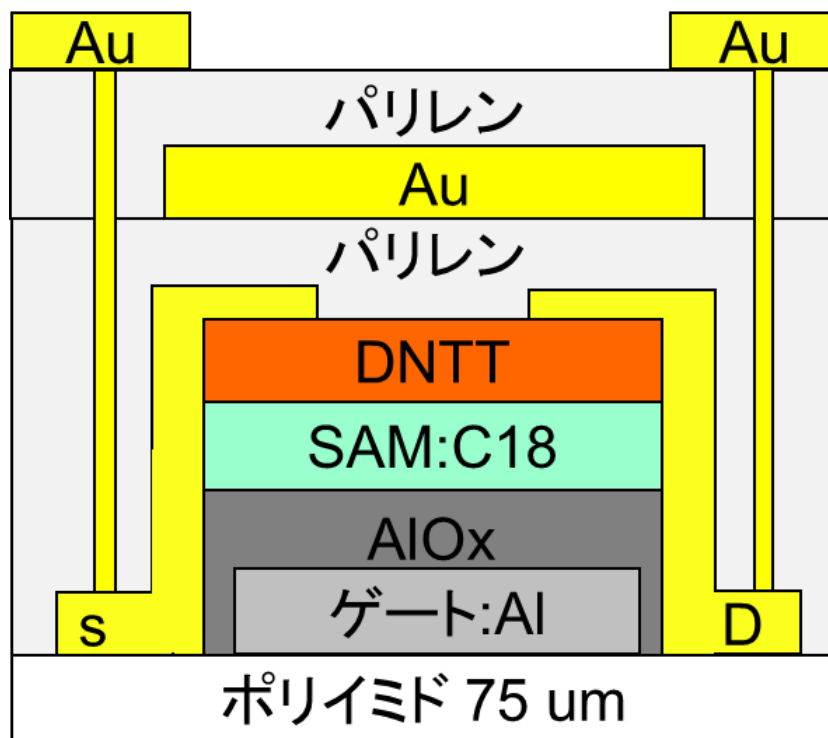


図3.7 デバイス構造.

## 第4章 有機トランジスタの滅菌

### 4.1 実験の目的

体内にデバイスを埋め込む際には必ず滅菌をする必要がある。滅菌は高温、活性ガスなどを用いるため電子デバイスにとって過酷な環境となる。4章では本研究で作製した有機トランジスタの滅菌に対する安定性を検証する。

### 4.2 殺菌処理の分類

一般に殺菌処理とは滅菌、消毒、除菌、抗菌のいずれかを指すが、医学的に全て異なる概念を持つ。それぞれの定義を以下に示す。

- ・ 殺菌 (microbiocidal effect) : 殺菌とは菌を殺すこと。対象や程度を含まない概念。
- ・ 滅菌 (sterilization) : 滅菌とは有害/無害を問わず、対象物に存在しているすべての生物およびウイルスを完全に死滅させる、あるいは除去すること。
- ・ 消毒 (disinfection) : 消毒(とは対象物に存在している病原性のある微生物を、その対象物を使用しても害のない程度まで減らすこと)。
- ・ 除菌 (bacteria elimination) : 物理的、化学的または生物学的作用などにより、対象物から増殖可能な細菌の数(生菌数)を有効数減少させること。この細菌にはカビや酵母などの真菌類は含まれない。
- ・ 抗菌 (antimicrobial effect) : 抗菌とは菌の増殖を阻止すること。殺菌または静菌による作用である。殺す対象や程度を含まない概念。

また被殺菌物がどの程度生体に触れるかという観点から、表4.1に示すように殺菌方法が変わってくる。表4.1より生体内にデバイスを埋め込む際には、洗浄と滅菌処理を施す必要があることがわかる。

表4.1[33]

Level	処置方法	応用例
Critical (体液との接触)	洗浄 + 滅菌	カテーテル
Semi-Critical	洗浄 + 消毒	内視鏡
Non-Critical	洗浄 + 乾燥	聴診器

### 4.3 滅菌が及ぼす有機トランジスタへの影響

生体内へデバイスを埋め込むためには、4.1節で述べたように必ず滅菌処理を施す必要がある。今回は代表的なAutoclave滅菌とEOG滅菌がトランジスタに与える影響について調べた。

滅菌には主に熱による滅菌方法が用いられるが、2.2.5で紹介したように有機半導体は熱によって移動度の減少、閾値電圧のシフト、漏れ電流の増加などの劣化を受ける。そのため、有機トランジスタの耐熱性を高くする必要があるが生じる。本研究では封止をすることで140°C前後の耐熱温度を有するDNNTを用い、滅菌に対する安定性を検証した。

#### 4.3.1 滅菌処理

滅菌処理とは、被殺菌物に存在しているすべての微生物およびウイルスを死滅させることを指すが、確率的な概念からは菌数をゼロにすることはできない。そのため図4.1に示した無菌性保証レベル（sterility assurance level : SAL）[33]が採用される。国際的な滅菌基準として、 $SAL \leq 10^{-6}$ が採用されている。これは、滅菌処理後に微生物の生存確率が100万分の1以下であることを意味している。日本薬局方が定める「最終滅菌法」も同様の基準である。滅菌は、殺菌処理の中でもっとも厳重な処理方法である。

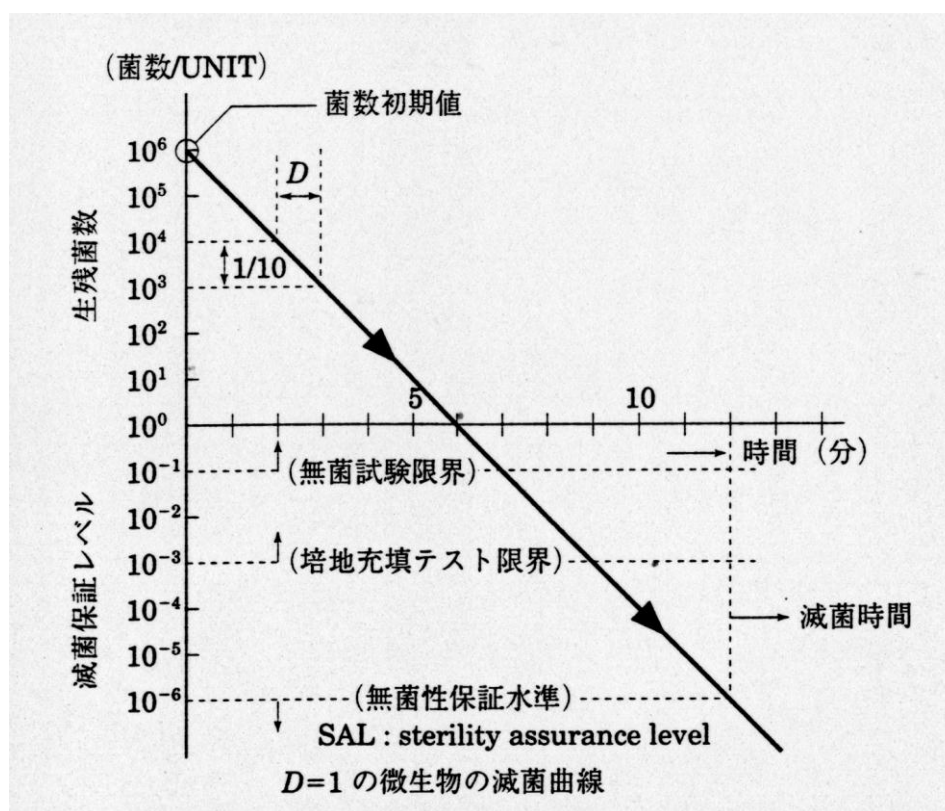


図4.1 無菌性保障レベル 引用：高度情報科学技術研究機構

### 4.3.2 Autoclave滅菌

Autoclave滅菌は現在医療現場で最も一般に普及している滅菌方法である。通常芽胞と呼ばれる細胞構造を持つ細菌を死滅させるためには、乾熱で180℃、30分から1時間という条件が必要である[34]。しかしこの条件では水分を含む物体や高温に弱いプラスチック、ゴムなどの滅菌に用いることができない。Autoclave滅菌では図4.2に示した高压釜中で、高温高压の飽和水蒸気を用いることで2気圧、121℃、20分という比較的低温、短時間で芽胞構造を持つ細菌を死滅させる事が可能となっている。主に水分を含む物質、もしくは高温に強い金属の滅菌に用いられている。

今回は3.2で作製したデバイスを、生理食塩水に浸漬した状態でAutoclave滅菌を施した。図4.3、図4.4に滅菌前後の伝達特性/移動度/閾値電圧の変化を示す。



図4.2 Autoclave滅菌器.

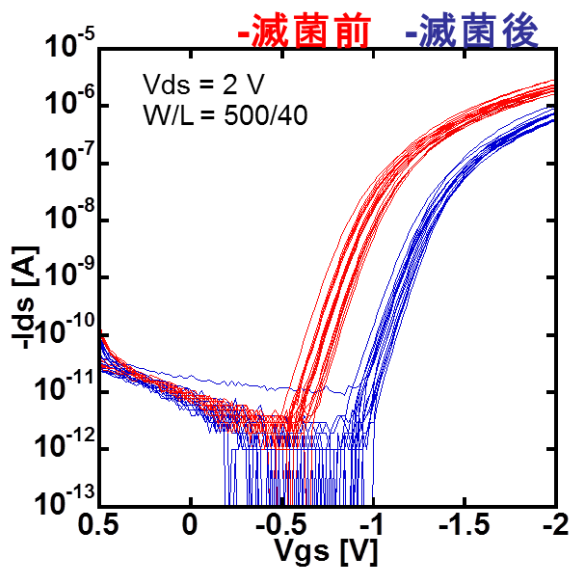


図4.3 伝達特性変化.

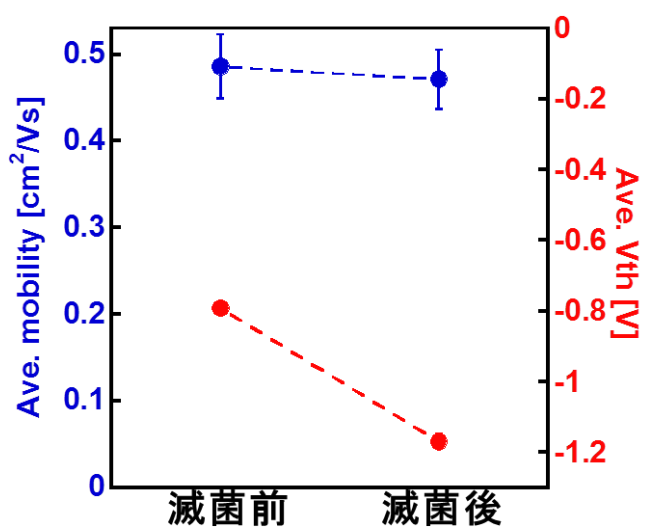


図4.4 移動度/閾値電圧の変化.

実験の結果移動度の変化は2.73%と無視できる変化に収まったが、閾値電圧は平均で-338 mVシフトしてしまった。移動度の低下は閾値電圧のシフトに伴う $I_{on}$ 電流減少の影響を受けていると考えられる。Autoclave滅菌の熱による特性変化を抑えるために、熱処理を事前に行ったデバイスに関してAutoclave滅菌の影響を確認した。同一構造のデバイスに窒素雰囲気化で140°C, 1時間熱処理を施した。熱処理を施したデバイスのAutoclave滅菌前後の伝達特性変化と移動度/閾値電圧変化を図4.5, 図4.6に示す。移動度の変化は平均で0.88%, 閾値電圧のシフトは-30.6 mVとなった。

実験結果より、事前に熱処理を行うことでAutoclave滅菌から受ける熱の影響を小さくできることがわかった。

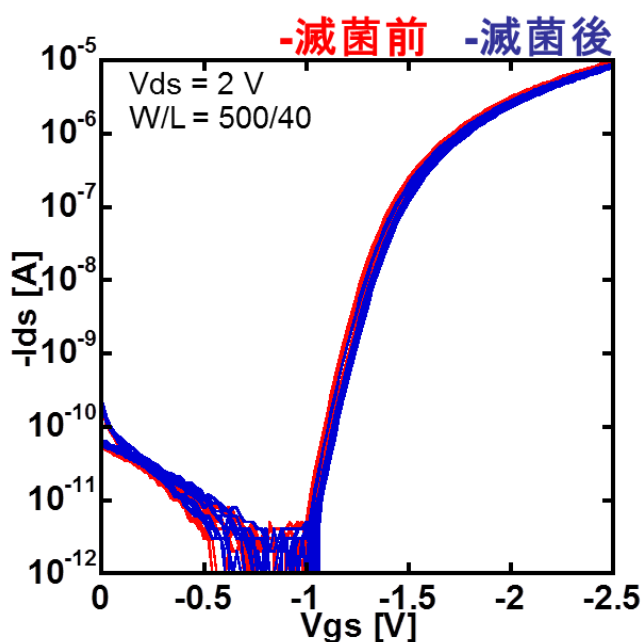


図4.6 伝達特性の変化.

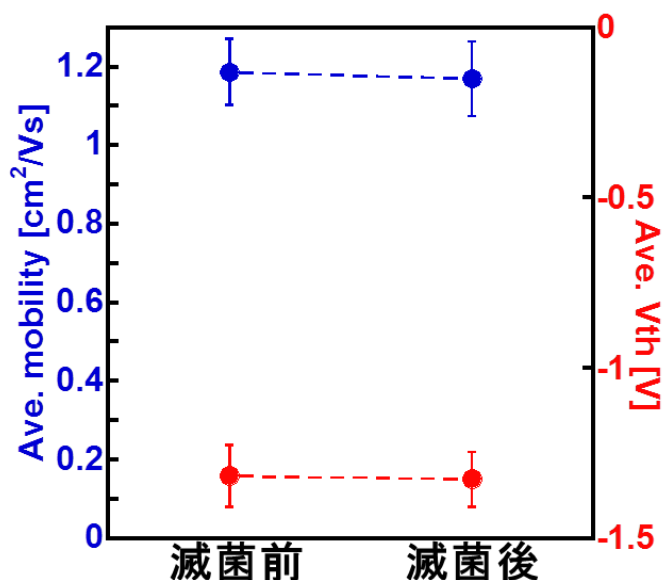


図4.7 移動度/閾値電圧の変化.

#### 4.3.3 EOG滅菌

EOG滅菌は有毒ガスの一種であるethylene oxide gas (EOG) を用いたガス滅菌の一種である。Autoclave滅菌に比べ低温(60°C前後)、低湿度で滅菌処理することができる。さらにガスを用いて細菌の不活性化を行うため、複雑な隙間にも入り込み滅菌することが可能となっている。そのため、複雑な形状を有する物体、もしくは熱や水分による劣化が起こるプラスチック、ゴムなどの滅菌に主に用いられている。欠点としては、EOGは有毒、引火性、発癌性のガスであり取り扱いに注意が必要であること、また滅菌後の換気に10数時間要する点が挙げられる。

今回は滅菌時間2時間、換気14時間という条件で有機トランジスタを滅菌した。滅菌には図4.8に示したEogelk SA-N540(ek社)を用いた。



図4.8 EOG滅菌器Eogelk SA-N540(ek社).



・実験結果

EOG滅菌前後の伝達特性と移動度, 閾値電圧の変化を図4. 9, 図4. 10に示す. 実験の結果移動度は平均で1.35%, 閾値電圧は-360 mVシフトした.

・滅菌の影響

実験の結果Autoclave滅菌, EOG滅菌が有機トランジスタに与える影響は移動度/閾値電圧どちらも小さく, 応用上問題ないことがわかった. さらに140°C, 1時間という条件で熱処理を事前に施すことによって, 特性変化をさらに小さくできることもわかった. この実験結果より, 閾値電圧のシフトはAutoclave滅菌の際加わる圧力, 水分による影響ではなく熱による変化であることが結論付けられた.

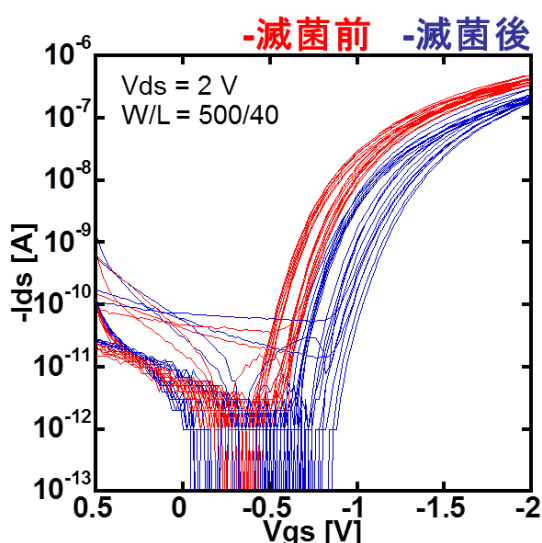


図4.9 伝達特性の変化.

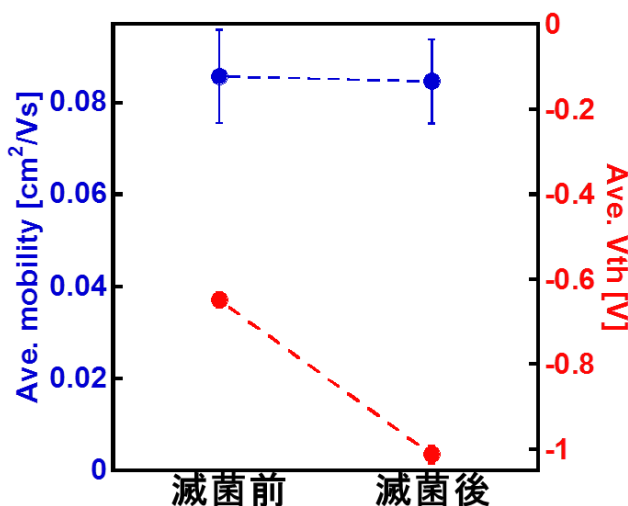


図4.10 移動度/閾値電圧の変化.

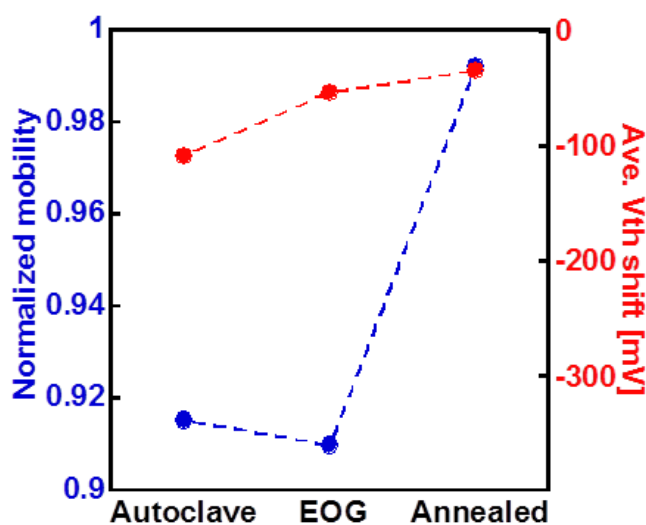


図4.11 Autoclave, EOG, 熱処理による劣化比較.

#### 4.2.4 紫外線殺菌

紫外線は非接触、室温で芽胞も殺すことができる、非常に有用な殺菌方法の一つである。欠点としては、複雑な形状を持つ物体には殺菌処理ができないことである。殺菌原理は完全には明らかにはされていないが、一般には次の説明がなされている。細胞には核がありその中にはDNAが存在する。このDNAは図4.12(a)に示したように260nm前後に吸収ピークを有する。この特性は、殺菌能力の波長依存性と一致している。この事実より、紫外線がDNAに作用し水和現象、ダイマー形成、分解などの化学変化をもたらす菌類が死滅すると考えられている。

殺菌に必要な条件はウイルスや細菌の種類、また求められる菌類の生存確率によって異なる。図4.12(b)に示すように紫外線ランプの出力が一定であれば照射時間と生存率の対数は比例関係となる。また表4.2に各菌類ごとに必要な単位面積あたりの照射量を示す。

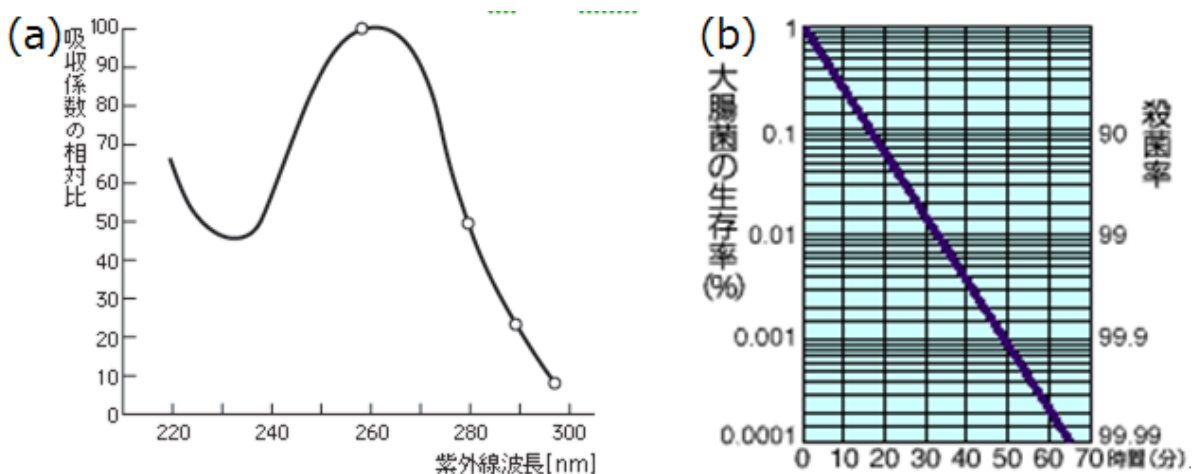


図4.12 (a)DNAの吸収スペクトル, (b)生存率とUV照射時間 (引用: 岩崎電気).

表4.2 菌種別殺菌線量

	殺菌線量 (99.99%) $\text{mJ}/\text{cm}^2$	殺菌線量 (99.9999%) $\text{mJ}/\text{cm}^2$
枯草菌 (芽胞形)	48	72
黒コウジカビ	528	792
藻類	~2400	~3600
八連球菌	800	1200
黄色ブドウ球菌	200	300
大腸菌 (水中)	240	360

有機トランジスタに紫外線を照射することができれば紫外線殺菌を行うことができる。しかし一般に有機物は紫外線によって分解されてしまうため、紫外線を照射すると有機半導体層に化学反応が起こってしまう。結果有機トランジスタの特性変化、あるいはデバイスが機能しなくなる。そのためデバイスの安定性向上、あるいは紫外線による殺菌を可能にするために、封止膜には紫外線を遮断する能力も求められる。本項では本研究で採用した3層封止膜を有する有機トランジスタの紫外線に対する安定性を検証した。

国立衛生研究所の研究例において、15 WのUVランプを50 cm離れた状態で90秒照射した結果、芽胞細胞(枯草菌)を滅菌できたという報告がある[35]。この研究報告を参考に図4.13に示したウシオ電機株式会社のSX-UID501Mを用いて出力500WのUVランプから7 cm離れた状態で2時間有機トランジスタに紫外線を照射した。照射前後の伝達特性の変化を図4.14に示す。20個のトランジスタの移動度と閾値電圧の平均値は、それぞれ $0.82 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ から $0.81 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $-1.12 \text{ V}$ から $-1.09 \text{ V}$ と変化した。この結果から、本研究で採用した3層封止膜を用いれば、紫外線を殺菌必要線量照射しても有機トランジスタが安定動作することが示された。

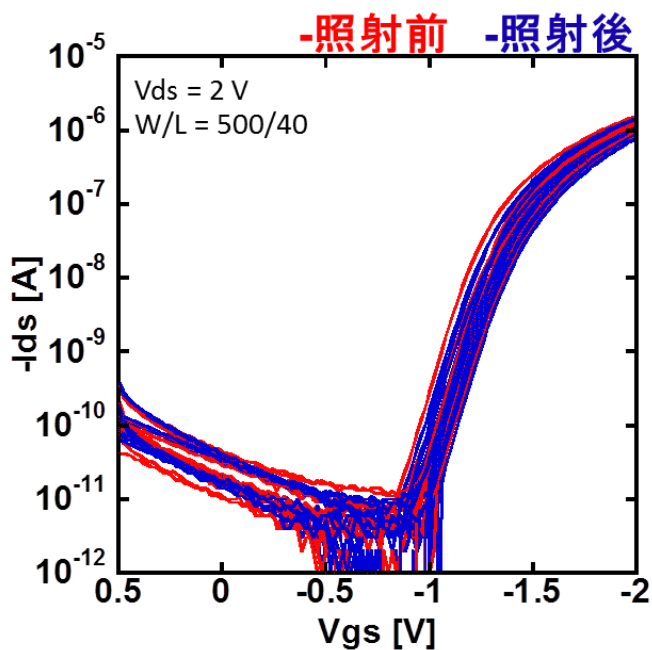


図4.13 紫外線露光機(ウシオ電機株式会社). 図4.14 伝達特性の変化.

## 第5章 インプラント試験

### 5.1 実験の目的

本研究で用いたデバイスは先行研究において乾熱121℃20分、あるいは100℃の水中において30分安定動作することが示されている[8]。また4章において、滅菌処理を施しても特性変化が無視できることも示された。5章ではこのデバイスを山羊の体内に15日間埋め込み生体内における安定性を評価した。

### 5.2 生体内環境

生体内は電子デバイスにとって非常に様々なストレスが存在する過酷な環境である。一例として、水分、イオン ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ )、血圧、摩擦、酸素による酸化や弱アルカリ性の血液などが挙げられる。

人体の血液に含まれていて、化学反応を引き起こしうる成分を表5.1に示す。化学的に反応性の高い血中酸素や様々なイオン、また化学反応を促進させる酵素 (LDH, トランスアミナーゼなど) が含まれていることがわかる。

表5.1 人体の血液成分

項目	基準範囲	単位	
アルブミン (ALB)	3.9~5.0	g/dl	
ナトリウム (Na)	138~144	mEq/l	
カリウム (K)	3.5~4.7	mEq/l	
クロール (CL)	100~106	mEq/l	
トランスアミナーゼ	AST (GOT)	M 12~32	IU/l
		F 11~25	
	ALT (GPT)	M 7~43	
		F 4~27	
NH <sub>3</sub> (アンモニア)	14.0~79.0	$\mu$ g/dl	
乳酸脱水素酵素 (LDH)	120~220	IU/l	
アルカリフォスターゼ (ALP)	M 42~110	IU/l	
	F 34~88		

## 5.3 山羊への生体内埋め込み試験

### 5.3.1 デバイス構造

生体内埋め込み試験のため、3.2で作製したデバイスをさらに生体適合ゲルで包んだものを作製した。これは最終的なアプリケーションを考えたときに、生体信号を読み出す電極に生体と密着性のよいゲル電極を使うことを想定しているためである。

使用したゲルは、図5.1に示したアダマンタンロタキサンゲル [36] (Adamantan-poly-rotaxane: APRゲル) であり、架橋剤には図5.2に示したirgacure2959を用いた。APRゲルは直鎖状高分子ポリエチレングリコールに、環状分子シクロデキストリン、ストッパー分子アダマンタンアミンで構成される。図5.3にAPRゲルの架橋の様子を示す。シクロデキストリンはポリエチレングリコール上を直線状に動くことができるため、架橋点が直鎖上を自由に動くことができる。シクロデキストリン同士が架橋している場合を8の字架橋、シクロデキストリンがポリマーと架橋している場合を9の字架橋と呼び、どちらの場合も高い伸張性を示す。図5.4にゲルの作製方法を示す。まず精製水、アダマンタンロタキサン、架橋剤を1000:100:1の比率で紫外線遮光機能を有するサンプル瓶中で混合し、2時間攪拌した。次に1.5mm厚のスペーサーに攪拌したゲルを流し込み、その中に有機トランジスタを埋め込み、スペーサーの両側をスライドガラスで密閉した。最後に片側3分ずつ紫外線に露光して架橋しゲルを得た。露光機はウシオ電機株式会社のSX-UID501Mを用いた。その後ゲルは生理食塩水中に浸した後Autoclave滅菌を施した。



図5.1 アダマンタンロタキサン [36].

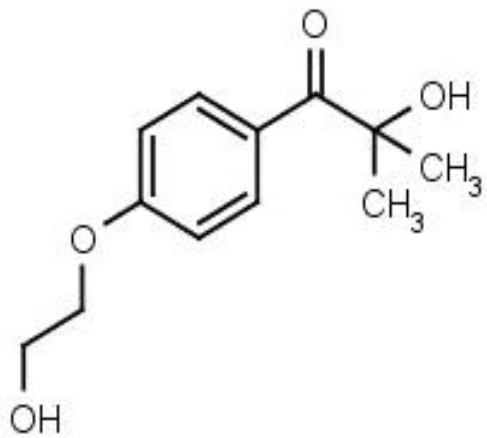


図5.2 irgacure2959.

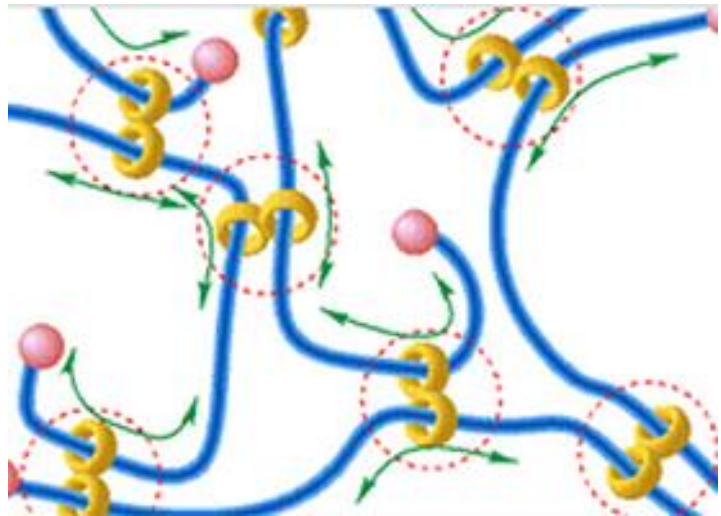


図5.3 APRゲルの架橋の様子[36].

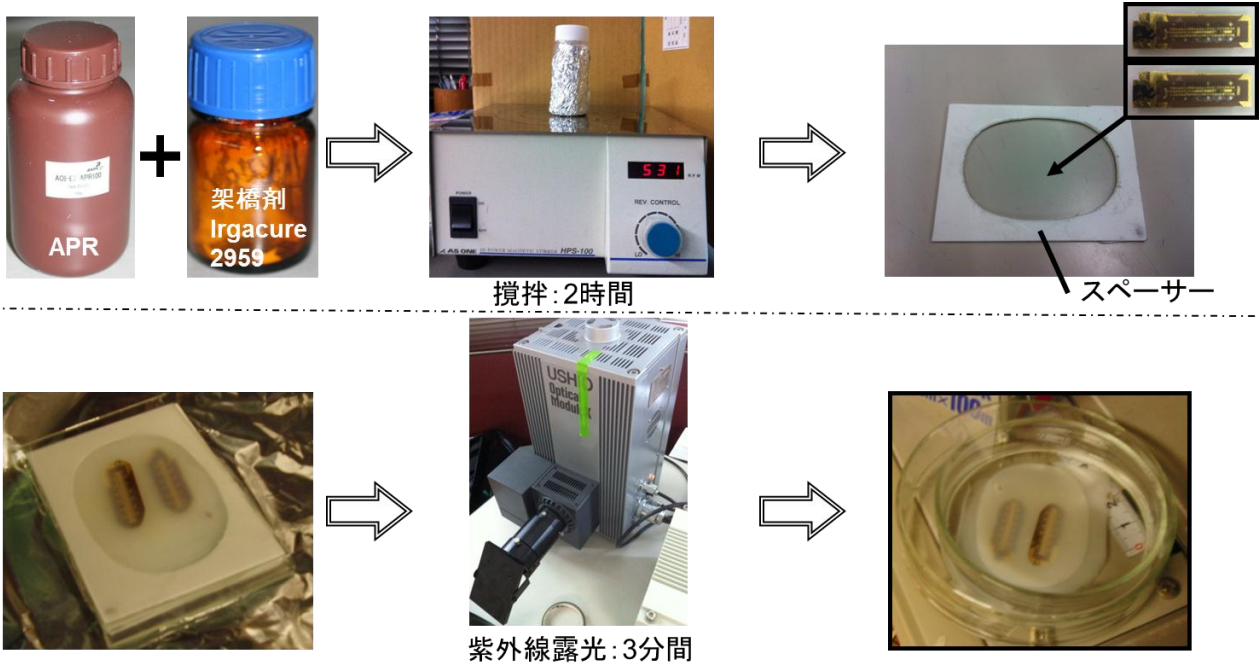


図5.4 埋め込みデバイスの作製プロセス

### 5.3.2 埋め込み試験

生体内で有機トランジスタにどのような影響が起こるかを確かめるため、山羊に有機トランジスタを埋め込みその劣化を評価した。デバイスは2セット埋め込み、それぞれ15日間、132日間埋め込んだ後摘出した。埋め込み前の滅菌処理はAutoclaveを用いた。理由は、Autoclaveがゲルなどの水分を含んだ物体の滅菌に適しているからである。

図5.5に埋め込む直前のデバイス写真を示す。今回埋め込みを行った箇所は図5.6に赤い楕円で示す領域で、埋め込み深さは広背筋と皮下脂肪の間である。デバイスは基盤を皮膚側に、ゲート電極を広背筋側に向けて埋め込んだ。取り出し直後の有機トランジスタを図5.7に示す。トランジスタの周りには生体組織が癒着していたが、APRゲルは生体内で分解されることなく残っていた。

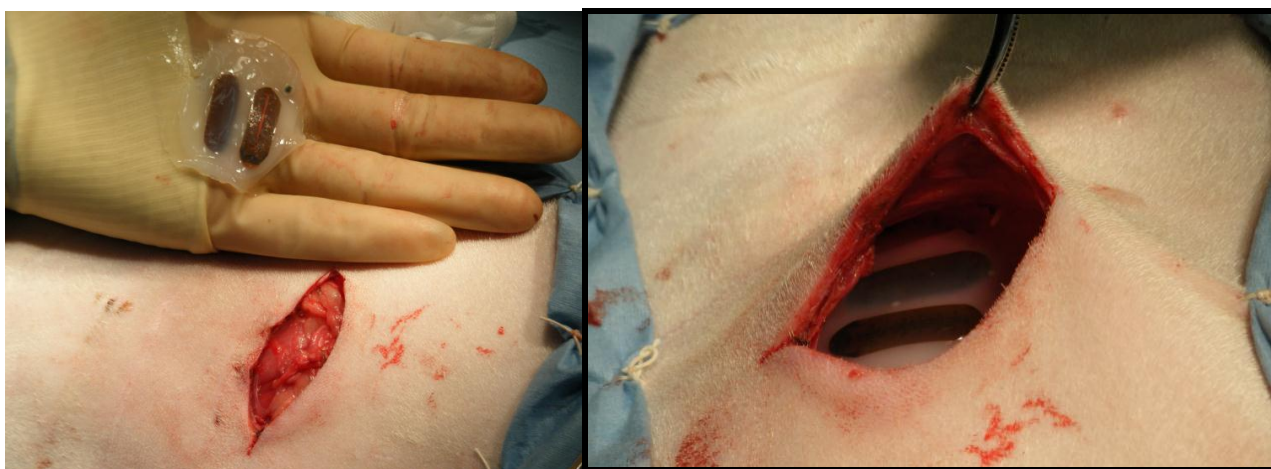


図5.5 埋込み直前のデバイス。



図5.6 埋込み箇所。

図5.7 取り出し直後のデバイス。

図5.8, 図5.9に15日間埋め込み試験を行った有機トランジスタの伝達特性と移動度, 閾値電圧の変化を示す. 15日間埋め込みを行ったデバイスは, 移動度と閾値電圧の変化が-1.64%, -99.2 mVと非常に小さい値に収まった.

しかし伝達特性からも解るように, 明らかに漏れ電流が増加しておりこの点は改善が必要である. インプラント後にデバイス表面を確認したところ付着物があり, これがドレイン/ソース間の表面抵抗を減少させている可能性がある. 歩留まりは11/18であり, 7個のトランジスタが壊れた. しかし壊れたトランジスタには図5.10に示すように機械的損傷が見られた. 動作したトランジスタの劣化が数%に収まっていることを考えると封止構造の問題による動作不良ではなく, 山羊の動作に因る機械的ダメージが原因と考えられる.

また132日間埋め込んだデバイスは, すべての有機トランジスタが壊れてしまった.

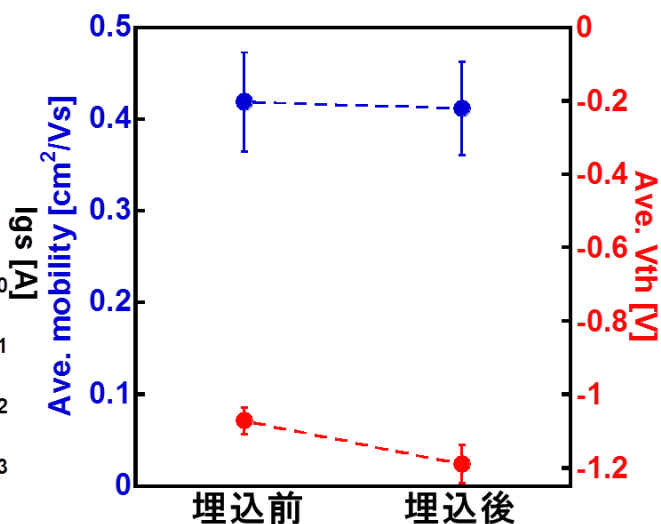
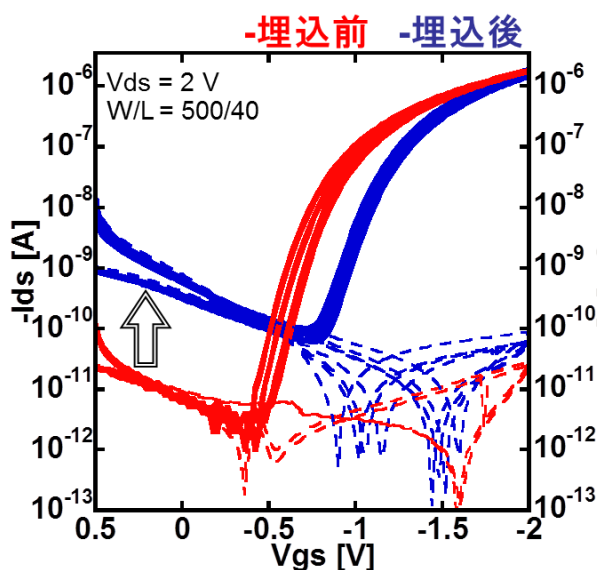


図5.8 埋込み前後の伝達特性.

図5.9 移動度/閾値電圧変化

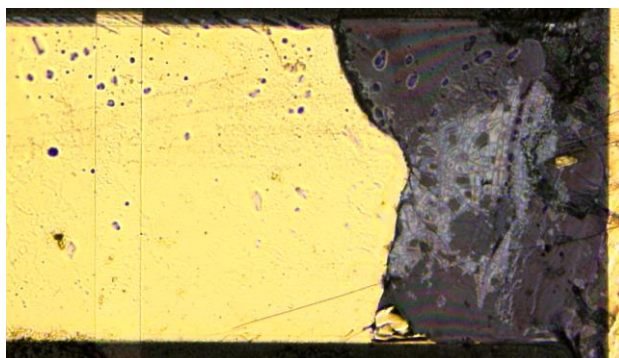


図5.10埋込み後のデバイス表面.



## 第6章 漏れ電流増加原因

### 6.1 実験の目的

5章において山羊への埋込み試験の結果, 微量な閾値電圧の変化, 移動度の劣化, また大きな漏れ電流の増加が起こることがわかった. 6章では生体と同じ塩分濃度を有する生理食塩水を用いて, 漏れ電流の増加原因を明らかにする.

### 6.2 水分と塩分による半導体層の劣化

#### 6.2.1 実験の目的

封止をしていない有機トランジスタを超純水, 生理食塩水に浸漬することで有機半導体が水分, もしくは生体内の塩化ナトリウムによって起こる劣化を確かめる.

#### 6.2.2 水分による劣化

##### ・デバイス構造

図6.1にデバイスの構造を示す. 有機半導体が水分から受ける劣化を評価するために, 封止をしていないデバイスを用いた. 封止以外の材料/条件は埋め込みしたデバイスと同様である. この封止がない有機トランジスタを超純水の中に浸漬することで, 水分から受ける劣化を評価した. 浸漬時間は9時間, 36時間, 8日間, 30日巻であり, 図6.2, 6.3に浸漬前後の伝達特性と光学顕微鏡のイメージを示す. また, 図6.4, 6.5に移動度と閾値電圧の平均値の変化を示す. 実験結果から閾値電圧や漏れ電流の変化は限定的であることが示された. また水分によって移動度がおおよそ50%程度劣化し, 飽和することも示された.

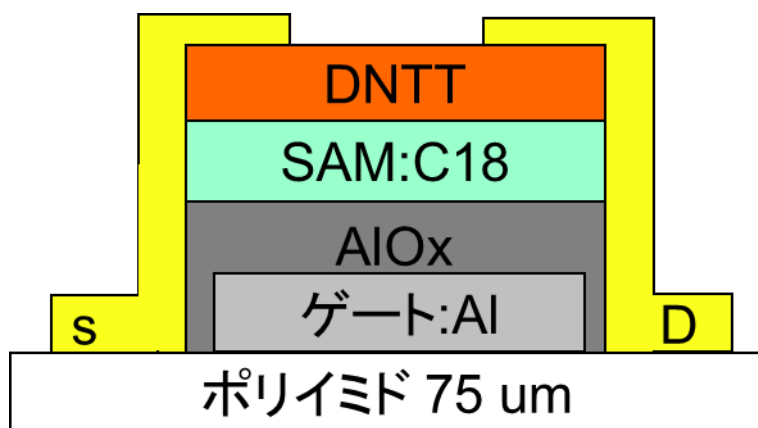


図6.1 デバイス構造

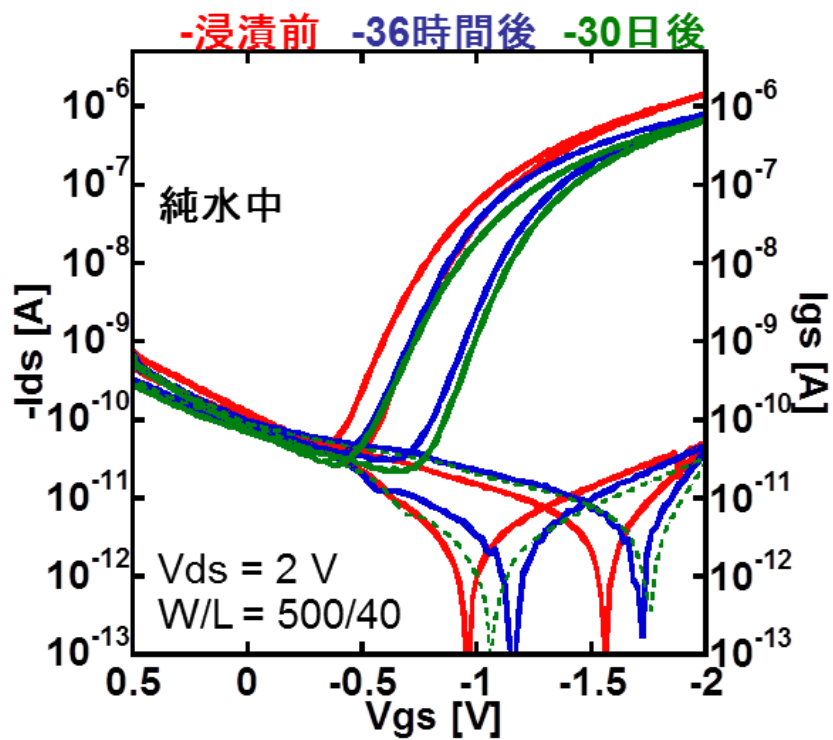
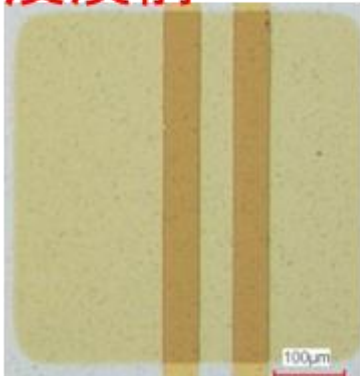


図6.2 伝達特性の変化

浸漬前



36時間



30日間



図6.3 顕微鏡写真

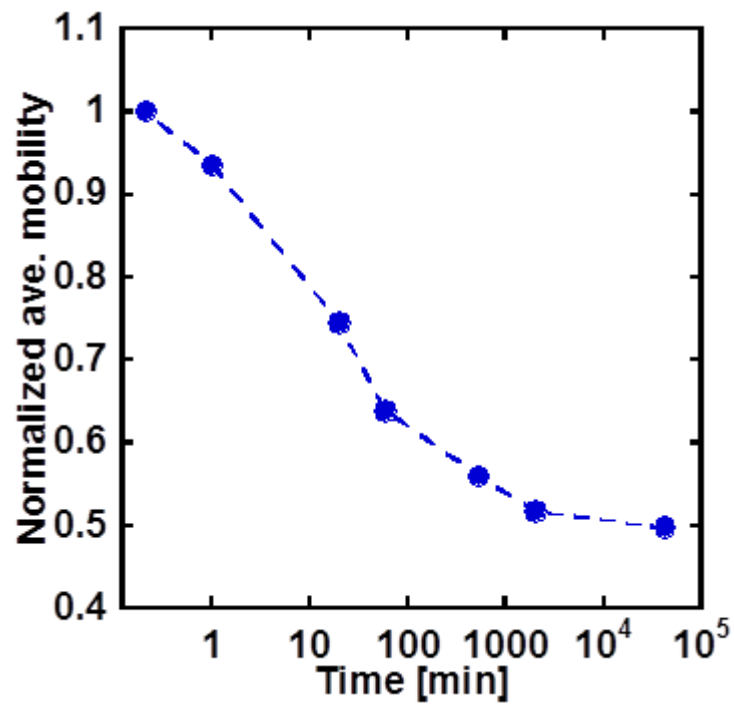


図6.4 正規化された移動度平均値の変化.

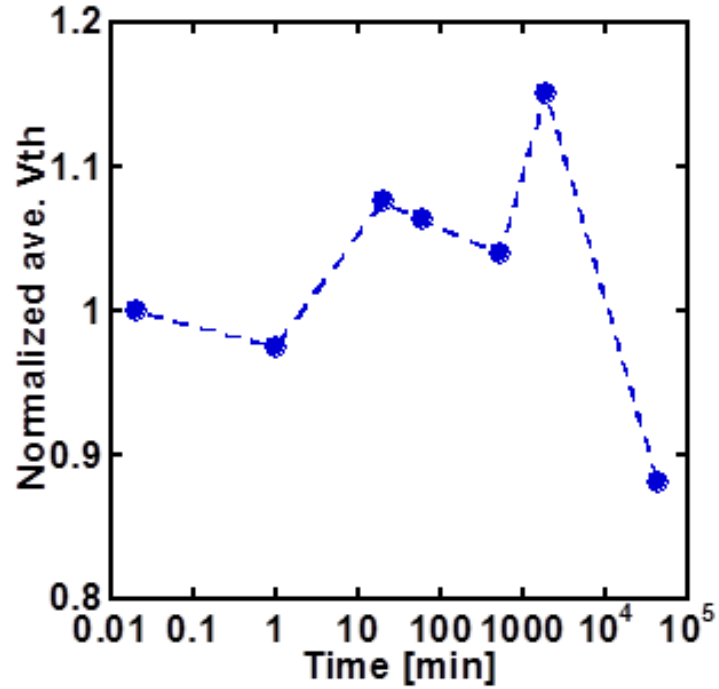


図6.5 閾値電圧変化.

### 6.2.3塩分による劣化

6.2.1項で超純水に漬けたデバイスと同じ構造を有する有機トランジスタを生理食塩水に浸漬し、その劣化を評価した。生理食塩水は図6.6に示したBD社の製品を用いた。

図6.7に伝達特性を、図6.8, 図6.9に正規化された移動度と閾値電圧の変化を示す。1分, 20分, 1時間, 9時間, 34時間の浸漬時間で測定を行った。実験結果から閾値電圧, 移動度の変化は限定的であったが, 浸漬から9時間が経過した時点で9/20のデバイスがショートし, 34時間後にはすべてのデバイスがショートした。漏れ電流は浸漬後1時間までは変化が見られなかったが, 9時間を経過したころ1桁ほど増加した。

図6.10に示した顕微鏡写真から, 明らかに有機半導体層, アルミゲート, アルミナ/SAM絶縁膜がダメージを受けていることがわかる。



図6.6 生理食塩水:BD社.

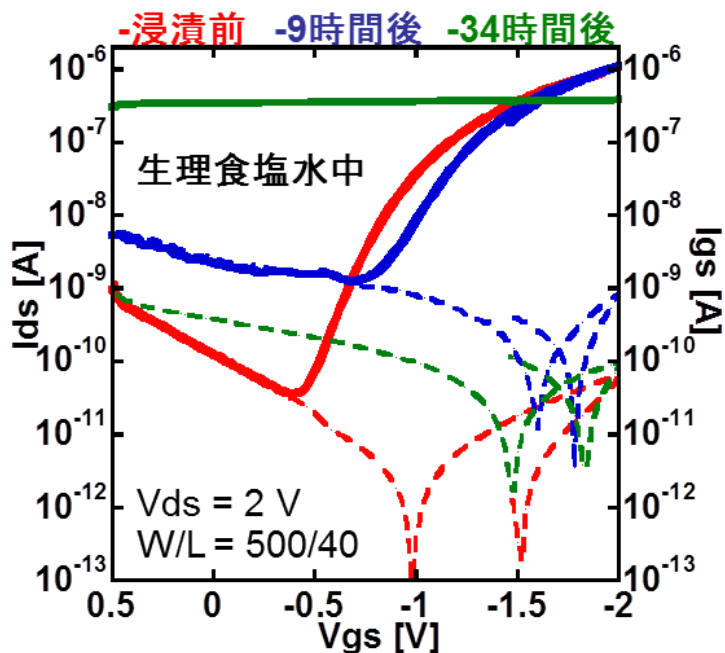


図6.7 伝達特性変化.

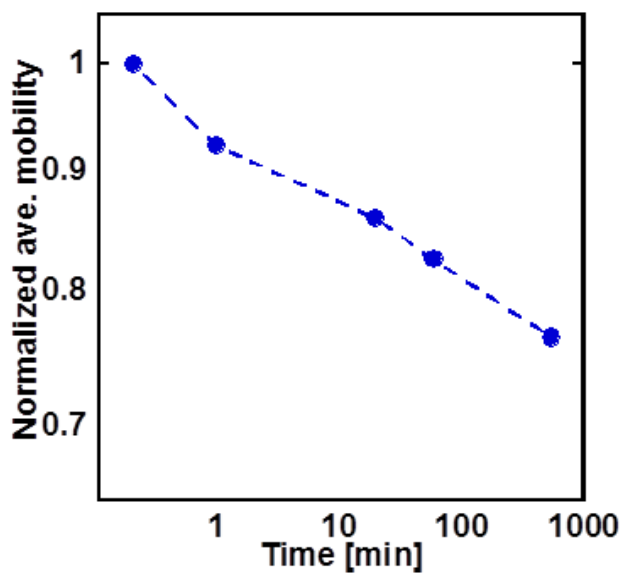


図6.8 正規化された移動度

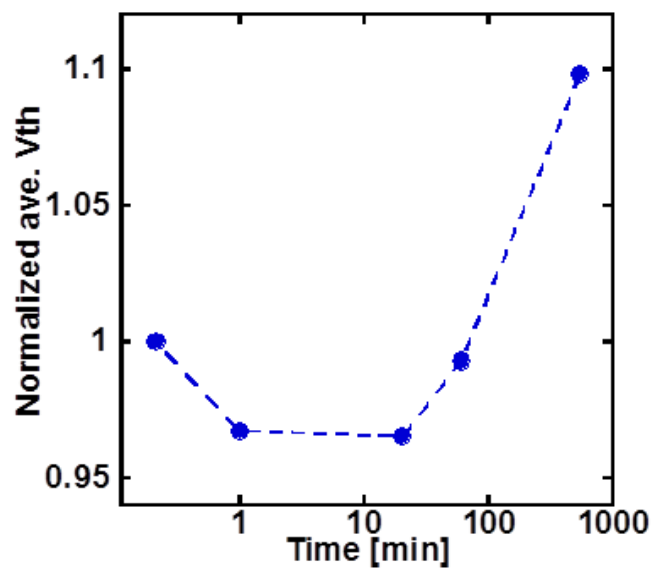
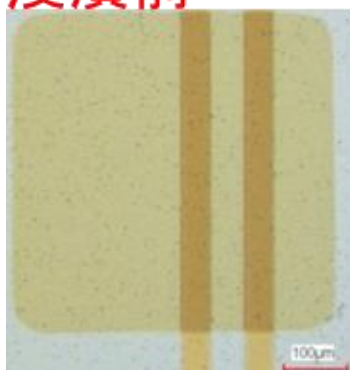
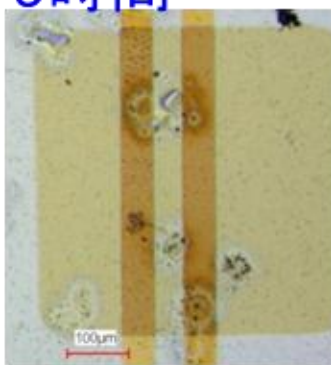


図6.9 閾値電圧の変化

浸漬前



9時間



34時間



図6.10 顕微鏡イメージ.

### 6.3封止膜による劣化の阻止

#### ・実験の目的

6.2.2項において封止していないデバイスを生理食塩水に浸漬することで漏れ電流が増加することが示された。また純水への浸漬試験では漏れ電流の増加が確認できなかったことを考慮すると、塩化物イオンCl<sup>-</sup>が絶縁膜破壊を起こしている主要因であると考えられる。封止をしたデバイスにおいても同様の劣化が起こるのか検証するために、山羊に生体内埋め込み試験をしたデバイスと同じ構造の有機トランジスタを生理食塩水中に浸漬し劣化を評価した。

#### ・実験結果

図6.12, 図6.13に伝達特性と漏れ電流の変化を示す。図から明らかなように、漏れ電流が増加して0n/Off比が減少していることが確認できた。また図6.14に生理食塩水に浸漬した20個の有機トランジスタの移動度/閾値電圧の変化を示す。封止無しで超純水に漬けたデバイス同様に、移動度は50%の劣化で飽和した。閾値電圧は浸漬時間が増加するにつれて正方向にシフトした。

実験結果から、三層封止をしても長期的には漏れ電流の増加が起ってしまうことが明らかになった。

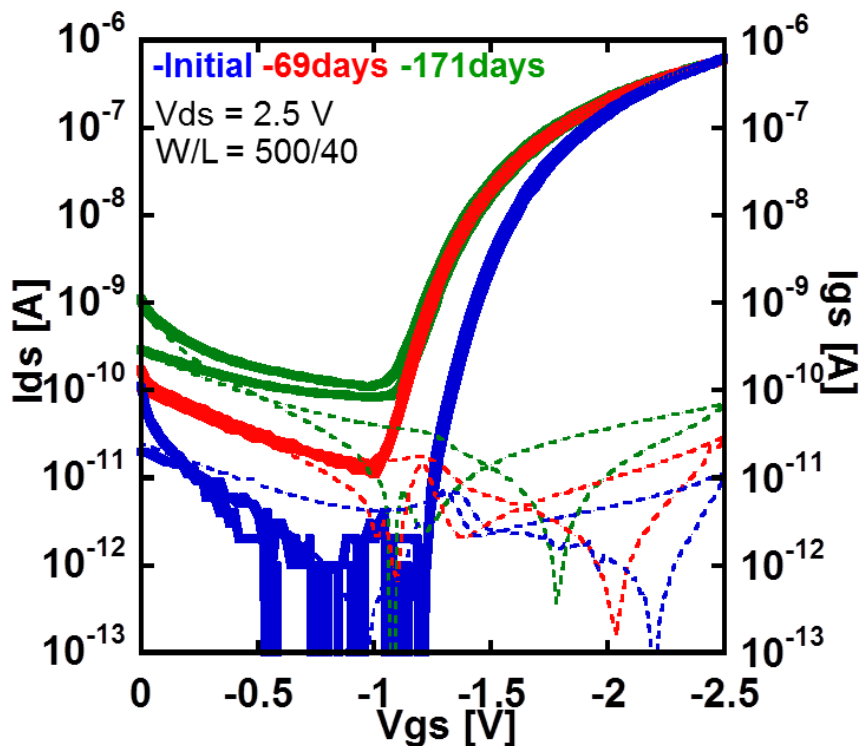


図6.12 伝達特性変化.

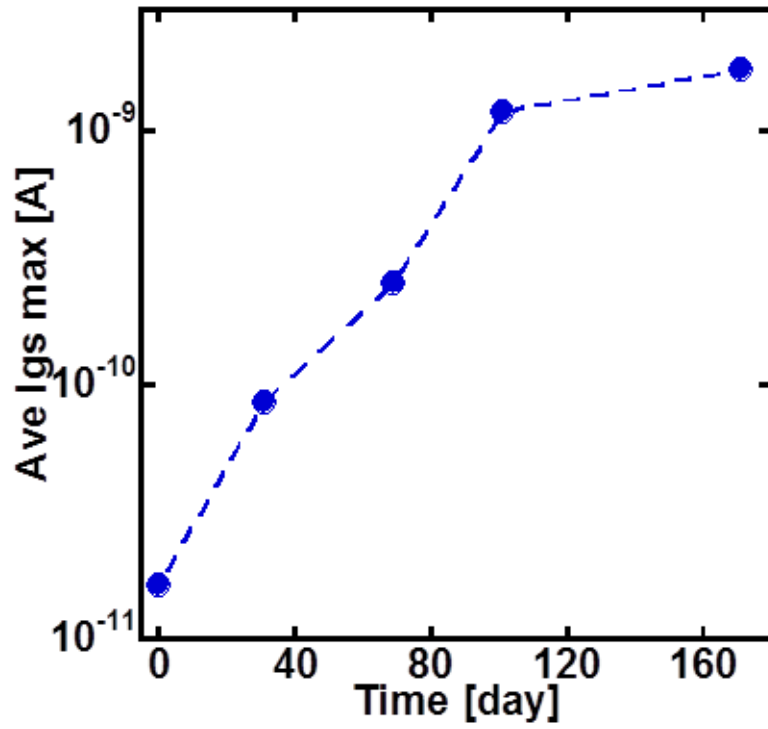


図6.13 漏れ電流変化

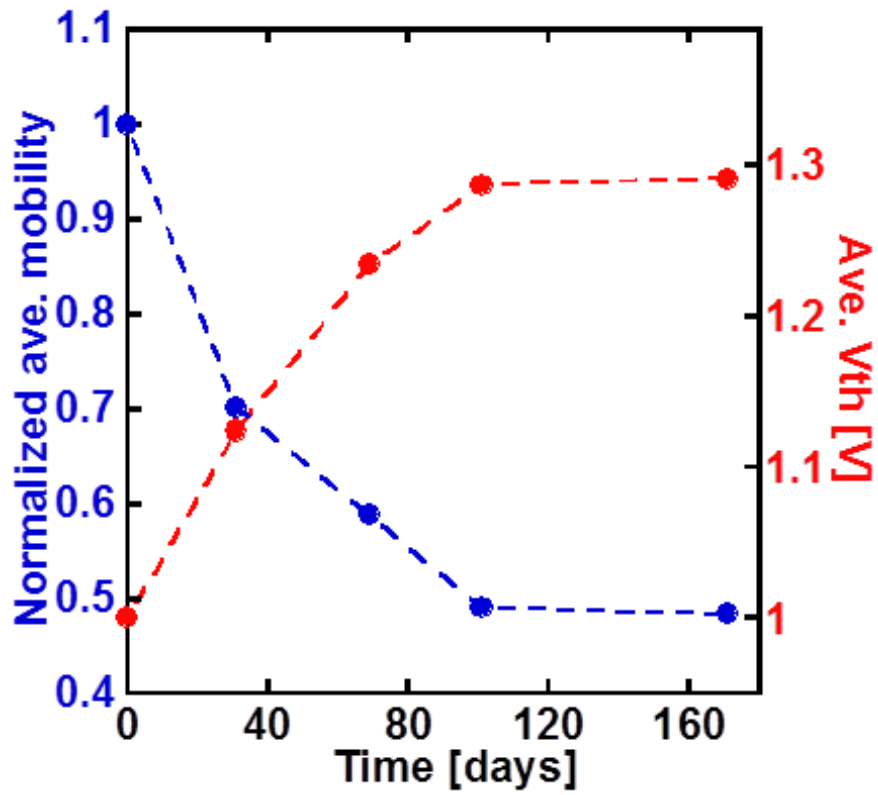


図6.14 移動度/閾値電圧変化

## 6.4 リークパスの特定

### ・実験の目的

第5章で述べたように、山羊の体内に15日間インプラントしたところ、漏れ電流が2桁程増加してしまっただ。また6.3節で生理食塩水を用いた浸漬試験を行った結果、封止した状態でも塩化物イオンによりアルミナ絶縁膜が腐食する可能性があることがわかった。しかし、図6.15に示したようにパリレン封止膜の表面(リークパス1)、あるいは基盤側から絶縁膜が腐食している(リークパス3)可能性も考えられるため、絶縁膜の劣化のみが漏れ電流増加に寄与しているとは結論付けることはできない。

6.4節ではリークパスを特定し、漏れ電流を低減させるための構造について述べる。

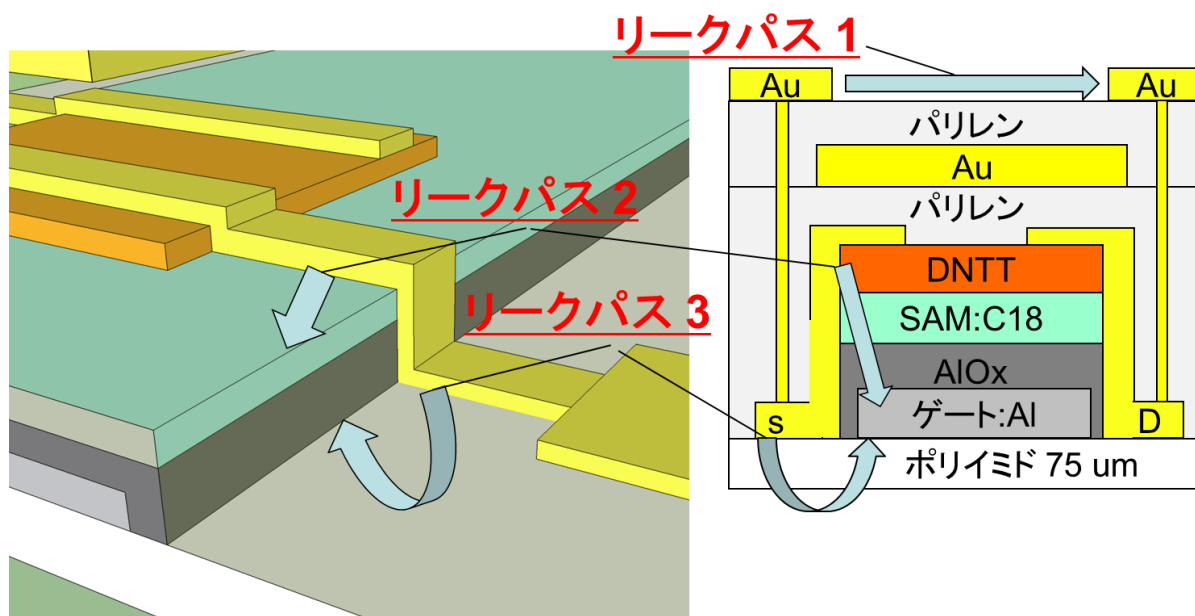


図6.15 リークパス候補.



#### 6.4.1 デバイス表面の漏れ電流

##### ・実験の目的

図6.16に示したように, ゲート/ソース間はパリレン封止膜を通して繋がっている. 生体内環境下で, パリレンの表面抵抗が減少するのであれば, 当然漏れ電流は増加する.

6.4.1項ではデバイス表面を流れる漏れ電流の影響を評価することを目的とする.

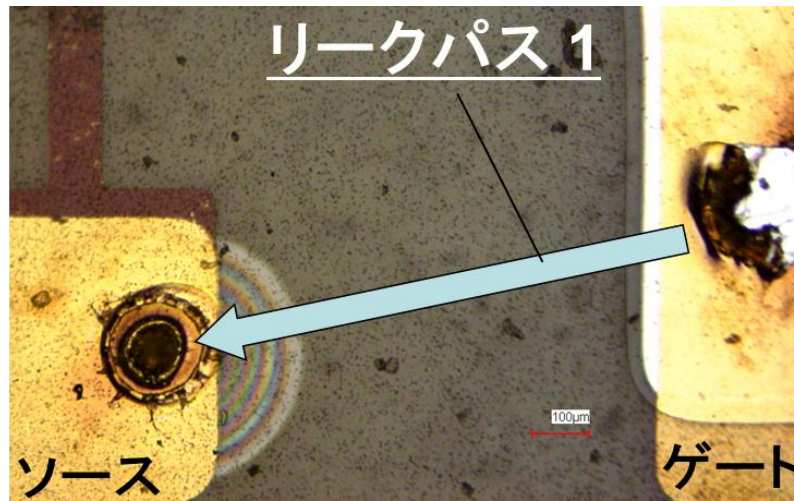


図6.16 デバイス表面の顕微鏡写真.

##### ・デバイス構造

リークパス1の影響を評価するためには, デバイス表面の抵抗値変化のみを評価する必要がある. そこで, 図6.17に示したトップ封止層のみのデバイスを作製した.

デバイスは Auパットを真空蒸着法により50nm成膜した後, パリレンをCVD法により1μm成膜した. 次にAuパットとコンタクトを取るためにレーザー加工機を用いてピアを開け, 最後にコンタクトパットを真空蒸着法により50nm成膜した.

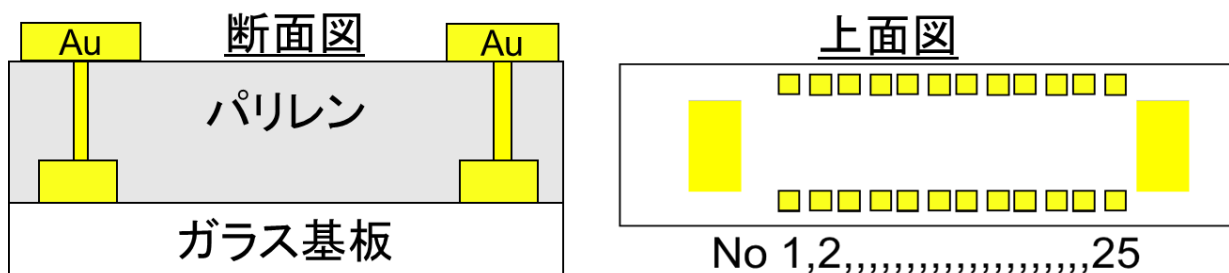


図6.17 デバイス構造.

・実験方法/実験結果

図6.17に示したデバイスはドレイン/ソース電極がないため、パリレンの表面抵抗のみに電流値が依存する。このデバイスを38°Cの生理食塩水中に1ヶ月浸漬して、漏れ電流の変化を比較した。デバイスは、取り出した後超純水でリンスを行い、自然乾燥させた。

本研究で作製した有機トランジスタは通常2-3 V程度の駆動電圧で動作させるが、今回は-10から50 Vの高い電圧を印加して漏れ電流の変化を観察した。

実験結果を図6.18に示す。図からわかるように若干漏れ電流の増加が見られた。これはパリレンが生理食塩水を吸収して、表面抵抗が減少したためと思われる。しかし、通常漏れ電流は3v駆動で数十pA程度である。今回の電流変化は50 V印加時において数pA程度であり、表面抵抗変化は影響が非常に小さく無視できることがわかった。

またデバイスの位置により、ゲート/ソース間の距離が異なることから、パッド位置による漏れ電流の依存性も確認した。図6.17に示したように、パッド位置に応じて1から25まで番号をつけ、それぞれゲート/ソース間の漏れ電流を測定した。図6.19に実験結果を示す。実験結果から、漏れ電流の位置依存性は認められなかった。

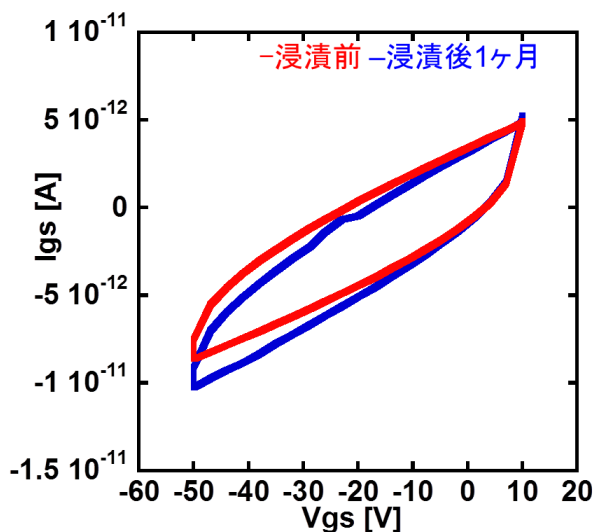


図6.18 漏れ電流の変化.

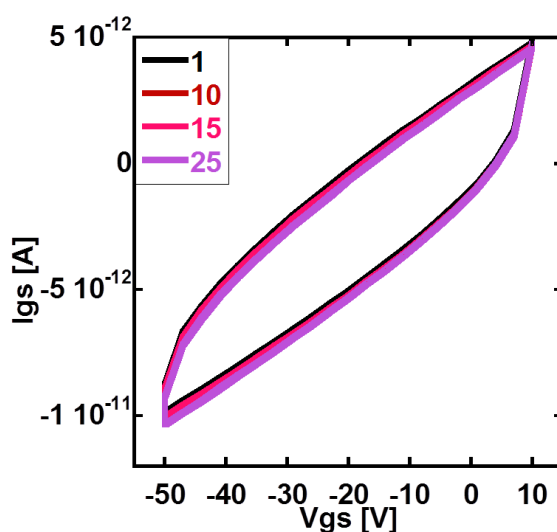


図6.19 漏れ電流の位置依存性.

#### 6.4.2 絶縁膜劣化に因る漏れ電流

##### ・実験の目的

6.4.1項において、パリレン封止膜の表面抵抗変化は無視できることが明らかになった。  
6.4.2項では、絶縁膜の劣化による影響を評価することを目的とする。

##### ・デバイス構造

絶縁膜の劣化を調べるために、図6.20に示すデバイスを用いた。作製方法は山羊に埋め込み試験を行ったデバイス同様に行った。基板側からの影響を無視するために、ガス/水蒸気バリア性能の高いガラスを基盤として用いた(図6.21)。また、ガラスは無色透明であるため、光学顕微鏡で変化を観察しやすいことも理由の一つである。ガラス基板は松浪社のスライドガラスを用いた。またデバイス上部から変化を観察する目的で、封止はパリレン層のみとした。パリレン封止膜の厚みは1 $\mu$ mとした。

6.4.1項においてパリレン表面の影響は無視できることが明らかになったため、このデバイスの漏れ電流が変化した場合は絶縁膜の変化に因るものと限定することができる。

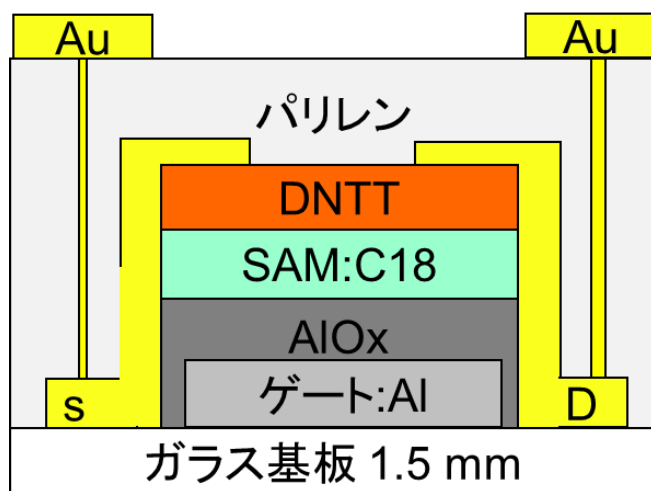


図6.20 デバイス構造.

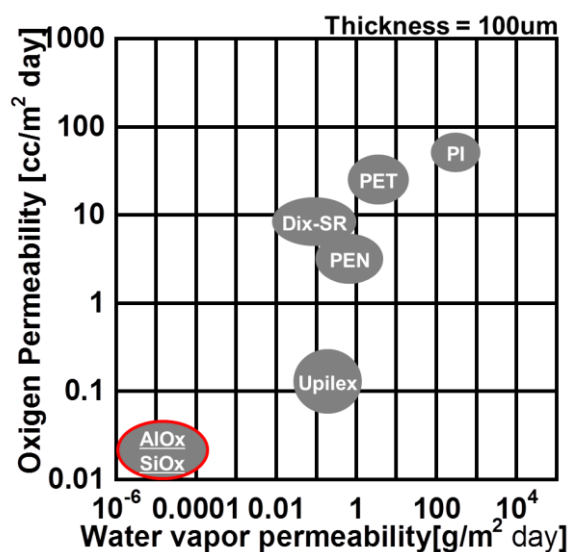


図6.21 バリア性能比較.

・実験方法/実験結果

デバイスを38°Cの生理食塩水中に4日間浸漬し、特性の変化を確認した。

図6. 22に浸漬後のデバイス顕微鏡写真の一部を示す。部分的に腐食がみられた原因は、パリレン封止膜にピンホールが存在していたためと思われる。図6. 23にデバイス番号と漏れ電流の変化を示す。漏れ電流の変化は非常にばらつきのあるものとなり、ドレイン/ソースと絶縁膜が腐食した部分が接している場合漏れ電流は大きくなり(図6. 25), 接触していない場合は漏れ電流の増加は小さくなった(図6. 24)。またチャンネルに侵食が起きていないデバイス12(図6. 25)の移動度変化が $2.24 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ から $2.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であったのに対し、チャンネルに侵食が起きたデバイス13(図6. 26)は移動度が $2.25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ から $0.94 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と大きく劣化した。

実験結果を以下にまとめる。

- ・バリア性能の高いガラス基板を用いても、漏れ電流は増加。
- ・ドレイン/ソース近傍に腐食が発生したデバイスのみ2桁以上漏れ電流が増加。
- ・封止膜表面は漏れ電流増加に寄与していない。

腐食部分とソース電極の接触が漏れ電流に大きく寄与していること、またデバイス表面、基盤側からの影響を無視できることを考えると、アルミナ/SAM絶縁膜の腐食が漏れ電流増加に大きく寄与していることが結論付けられた。

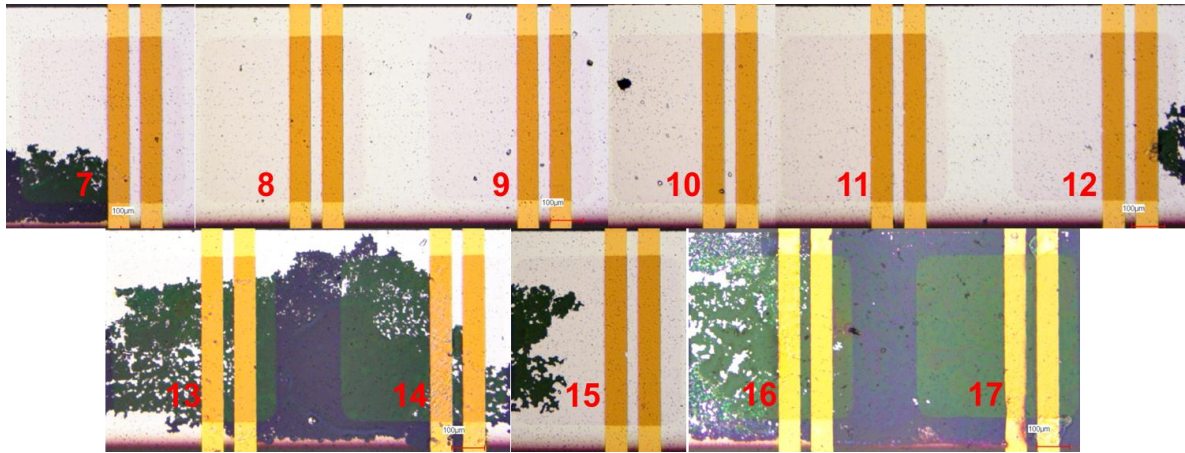


図6.22 デバイスの顕微鏡写真.

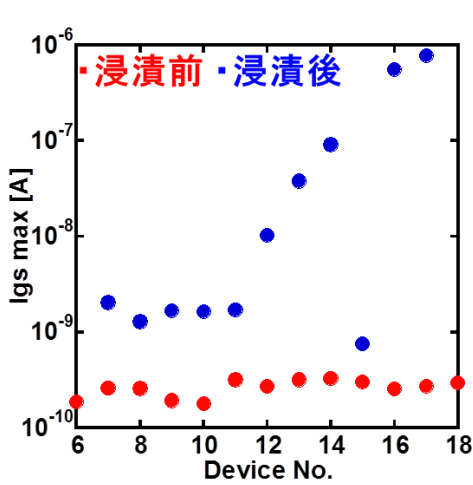


図6.23 漏れ電流の変化.

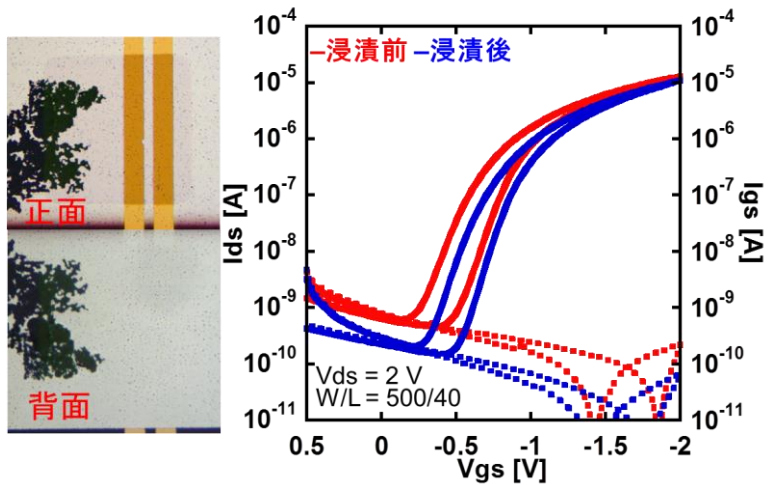


図6.24 顕微鏡写真と伝達特性 (No. 15).

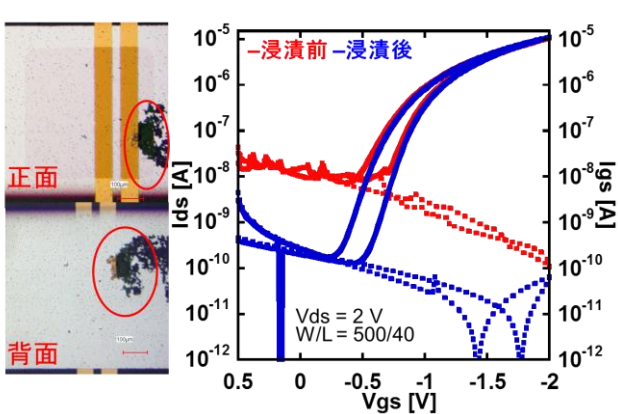


図6.25 顕微鏡写真と伝達特性 (No. 12).

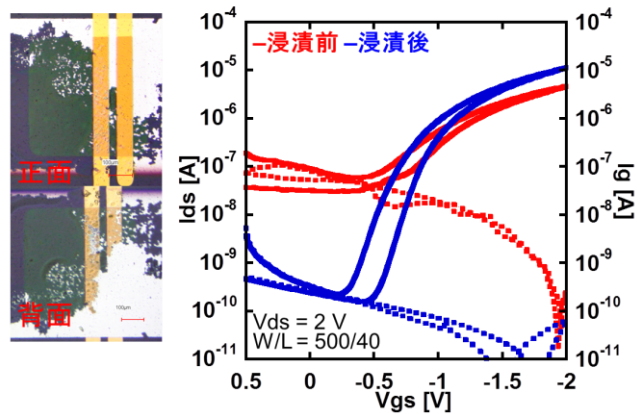


図6.26 顕微鏡写真と伝達特性 (No. 13).

## 第7章 漏れ電流の抑制

6.4節より絶縁膜の腐食が漏れ電流増加の主要因であることが明らかになった。絶縁膜腐食を抑制するためには以下の方法が考えられる。

1, 封止構造/封止材料の最適化

2, ゲート電極/絶縁膜材料を塩素に対して安定な材料に変更する。

1の方法で絶縁膜腐食を抑制するためには、バリア性能の高いガラスなどの無機物を用いる必要がある。しかし一般に無機物は固いため、封止膜に無機物を用いるとデバイス全体のフレキシビリティを損なってしまう。本研究ではフレキシブル生体センサー用途の封止膜の安定性を高めることを目的としているため、封止材料を変更する場合はフレキシブルかつ封止性能の高い材料を開発する必要が生じる。そこで7章ではゲート電極、絶縁膜材料を塩素に対して安定な材料に変更することで漏れ電流の抑制を試みた。

### 7.1 デバイス構造

耐塩素性を持つ金、パリレンをそれぞれゲート電極と絶縁膜に用いたデバイスを作製した。図7.1にデバイス構造を示す。金ゲートは真空蒸着法により200nm成膜した。通常ゲート電極は20nmの厚みがあれば十分機能を果たすが、今回は基盤側のバリア性能を高めるため200nm成膜した。絶縁膜にはパリレンをCVD法で200nm成膜した。パリレン絶縁膜は、封止膜同様dix-SRを用いた。基盤にはポリイミドよりもバリア性能が高く、フレキシビリティを有する125 $\mu$ 厚のPEN基盤(帝人テオネックス)を用いた。絶縁膜/ゲート電極/基盤以外は同様のデバイス構造とした。

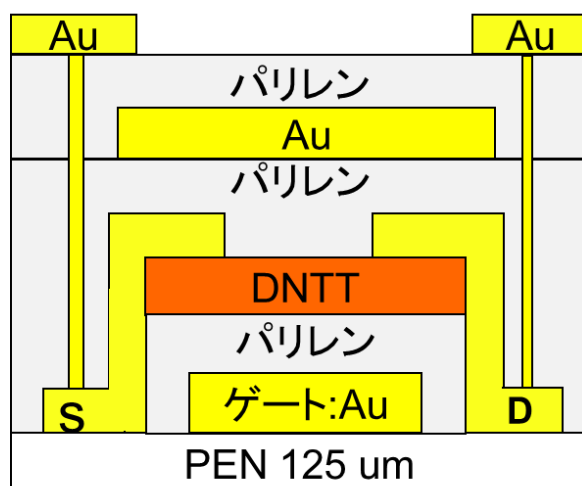


図7.1 デバイス構造.

## 7.2 生理食塩水浸漬試験

### ・実験の目的

塩素に対して安定な金ゲート, パリレン絶縁膜を用いたデバイスの耐塩素性を確認することを目的とした。

### ・実験手法/実験結果

デバイスを生理食塩水中に浸漬し, 特性値の変化を観察した。生理食塩水の温度は38°Cに維持し, 取り出した後超純水を用いてリンスをした。その後, 大気乾燥を行い, 測定を繰り返した。浸漬実験は31日間行った。

図7.2に伝達特性を示す。今回絶縁膜を数nm厚のアルミナから, 200 nm厚のパリレンに変更した。そのため静電容量が小さくなり, 駆動電圧が15 Vと大きくなっている。図7.3にアルミと金を用いたデバイスそれぞれの漏れ電流の変化を示す。アルミゲート/アルミナSAM絶縁膜を用いたデバイスの漏れ電流が31日間で1桁近く増加しているのに対し, 金ゲート/パリレン絶縁膜を用いたデバイスはほぼ漏れ電流の増加が起こらなかった。この結果から, 金ゲート/パリレン絶縁膜を用いたデバイスは塩素に対して安定であることが示された。浸漬前後の移動度, 閾値電圧変化を図7.4, 図7.5に示す。31日間の浸漬試験前後での特性値を比較すると, 移動度は $0.23 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ から $0.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ へ, 閾値電圧は平均で $0.54\text{V}$ から $4.07\text{V}$ までシフトした。

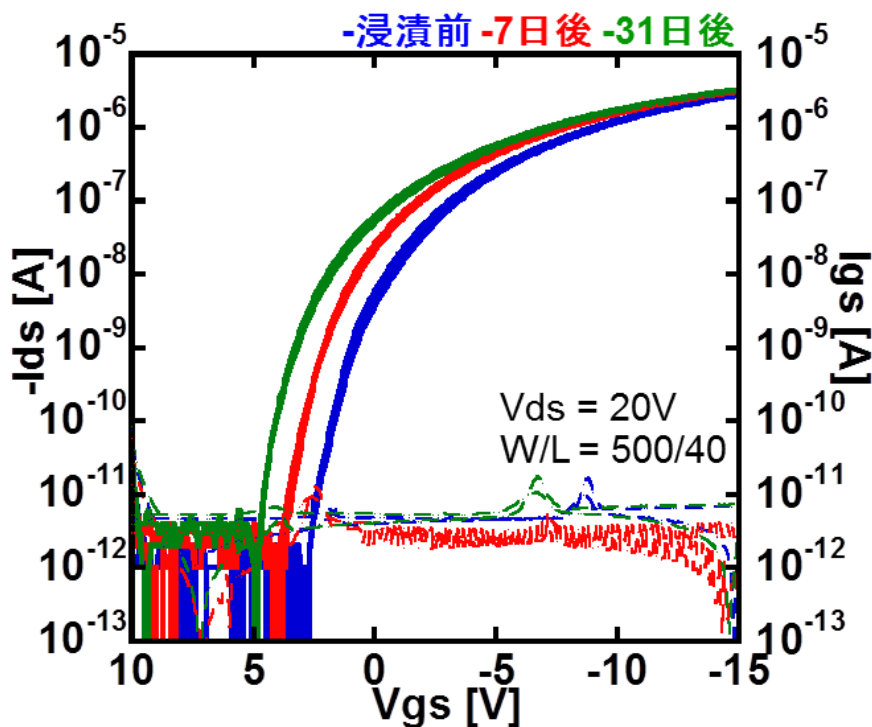


図7.2 伝達特性の変化.

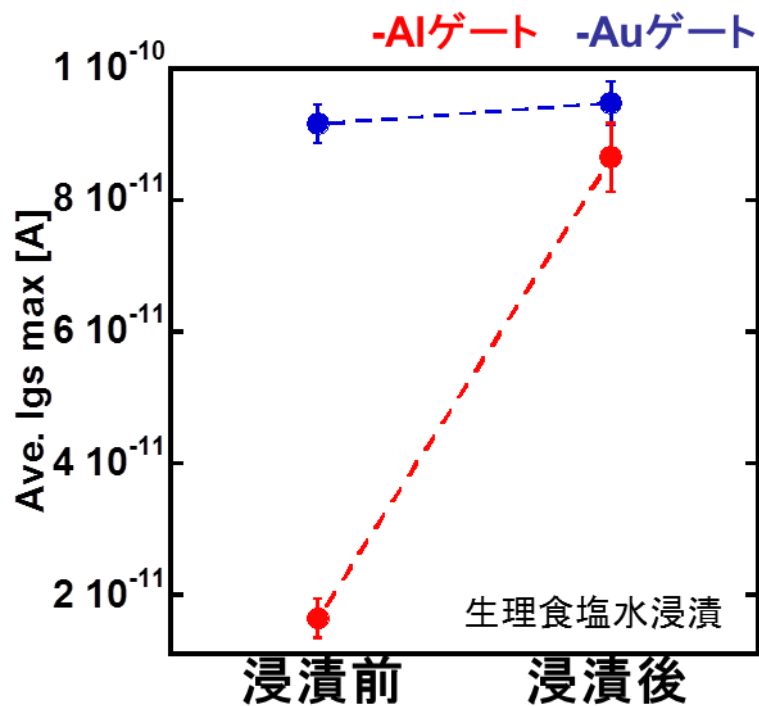


図7.3 平均漏れ電流値の変化比較.

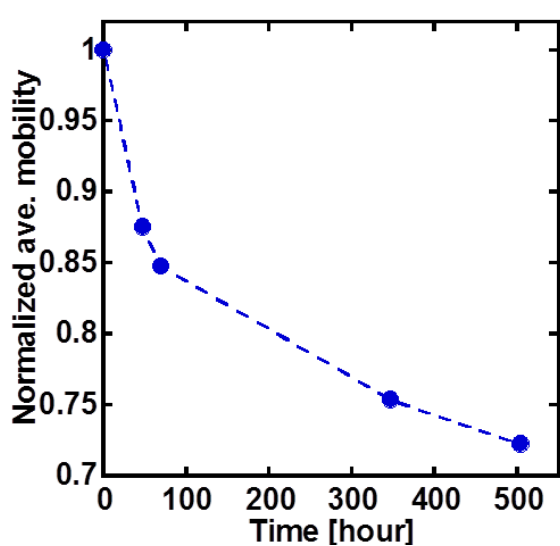


図7.4 移動度の変化.

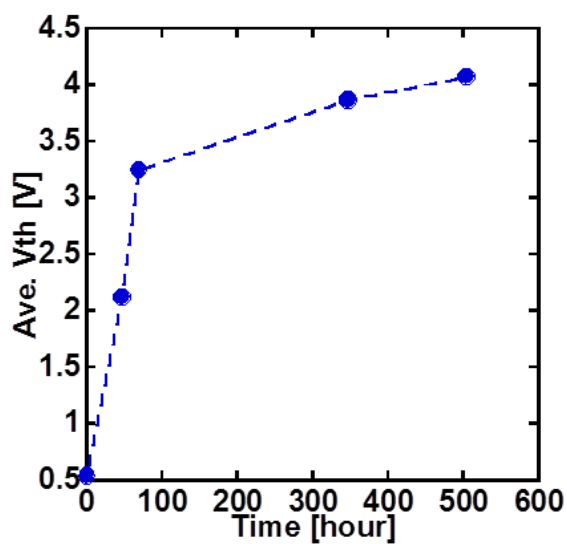


図7.5 閾値電圧の変化.



### 7.3 埋め込み試験

#### ・実験の目的

7.2節において生理食塩水浸漬試験によって、金ゲート、パリレン絶縁膜を用いたデバイスの耐塩素性を確認することができた。7.3節ではこのデバイスをラットの体内に埋め込むことにより、生体内における安定性を確認することを目的とする。

#### ・デバイス構造

金ゲート、パリレン絶縁膜を用いた図7.1に示したデバイスを、山羊へのインプラント同様の材料、厚み、プロセスでAPRゲルに包埋した。図7.6に埋め込み前のデバイス写真を示す。

#### ・実験手法/実験結果

デバイスは以下の手順でラットに埋め込んだ。

- 1, デバイスの滅菌(紫外線滅菌)。
- 2, デバイス埋め込み部(広背筋)の除毛・殺菌(アルコール殺菌)
- 3, 埋め込み部の切開
- 4, デバイスの埋め込み
- 5, 縫合
- 6, 術部の殺菌(アルコール殺菌)

ラットは細菌に対して非常に強く、一般に埋め込み試験の際滅菌をする必要がないことで知られる。しかし本研究では化膿のリスクを下げるため念のため紫外線滅菌を施した。紫外線滅菌は4.2.3項で行った滅菌プロセスと同様の条件・機材を用いて、500 W出力のUVランプから7 cm離れた状態で片側2時間ずつ照射した。Autoclaveではなく紫外線滅菌を用いた理由は有機トランジスタに与える影響が小さく、滅菌プロセスが簡便であるためである。

また本実験では山羊ではなくラットを動物実験に用いた。ラットを選択した理由は山羊に比べ手術が簡便に済むためである。デバイスは図7.7に示したラットの背中部分の皮下に埋め込んだ。また劣化比較を目的として、アルミゲート、アルミナ/SAM絶縁膜を用いたデバイスも同時に埋め込み劣化比較を行った。

山羊の手術同様、埋め込み後15日でデバイスを取り出し、超純水でリンス、大気乾燥を行った後デバイスを測定した。取り出し直後のデバイスを図7.8に示す。デバイスの周りには生体組織が癒着していたが、山羊の埋め込み試験同様APRゲルは分解されることなく残っていた。

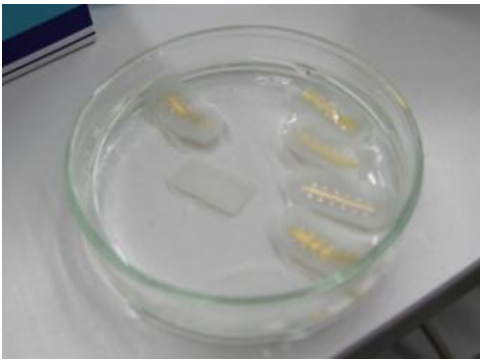
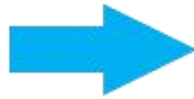


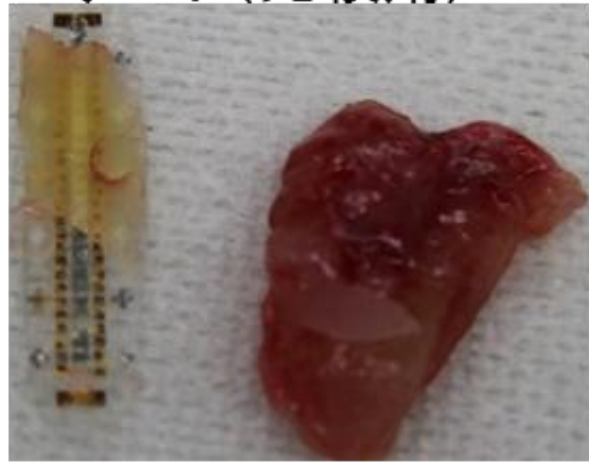
図7.6 埋め込み直前のデバイス



図7.7 デバイス埋め込み箇所



AIゲート(比較用)



Auゲート

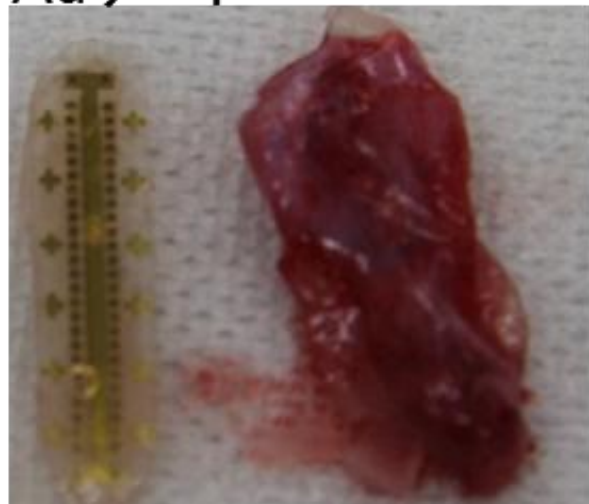


図7.8 取り出し直後のデバイス.

## ・実験結果

### 1, アルミゲート有機トランジスタ

実験の結果アルミゲート/アルミナ・SAM絶縁膜のデバイスはすべて短絡してしまった。アルミナ絶縁膜には腐食がみられ、生理食塩水中同様絶縁膜破壊が発生した。

### 2, 金ゲートトランジスタ

金ゲート, パリレン絶縁膜を採用したデバイスは20個中4個のデバイスが機能しなくなった。4個のデバイスはいずれもコンタクト不良により測定が行えなかったため、絶縁膜に劣化が起きたのではなく、コンタクトパットが機械的に損傷を受けたためと考えられる。

図7.9, 図7.10に埋め込み前後の金ゲート有機トランジスタの伝達特性と移動度を示す。移動度は平均で6.65%劣化した。移動度の劣化が生理食塩水中よりも大きくなった理由は、ラットの動作による機械的ストレスが起因していると考えられる。また図7.11, 図7.12に金ゲート, アルミゲートの漏れ電流比較と閾値電圧の変化をそれぞれ示す。閾値電圧は-2.05 Vシフトし、漏れ電流は平均で113 pAから210 pAへ微増した。

漏れ電流の増加比を比較すると、5章で山羊に埋め込んだアルミゲート有機トランジスタの漏れ電流が114倍増加したのに対し、金ゲート, パリレン絶縁膜を用いた有機トランジスタは1.86倍の増加に留まった。

今回漏れ電流抑制を目的として絶縁膜, ゲート電極の変更をした結果、実験結果より目的通り漏れ電流を抑制することに成功した。

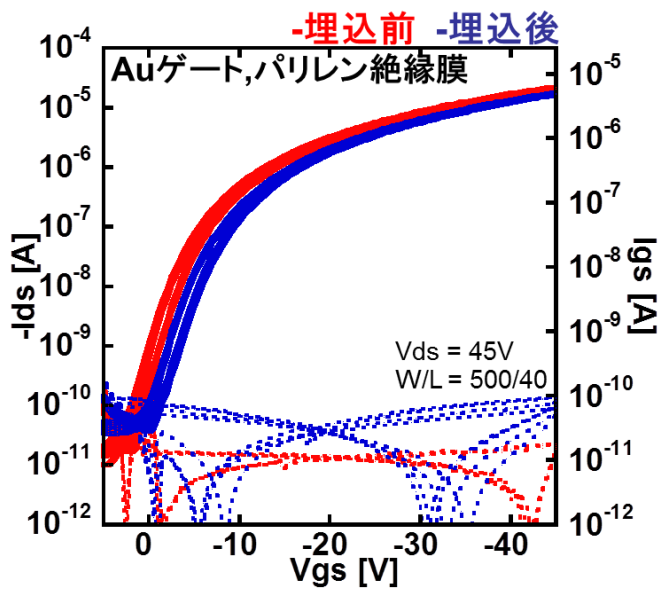


図7.9 伝達特性の変化

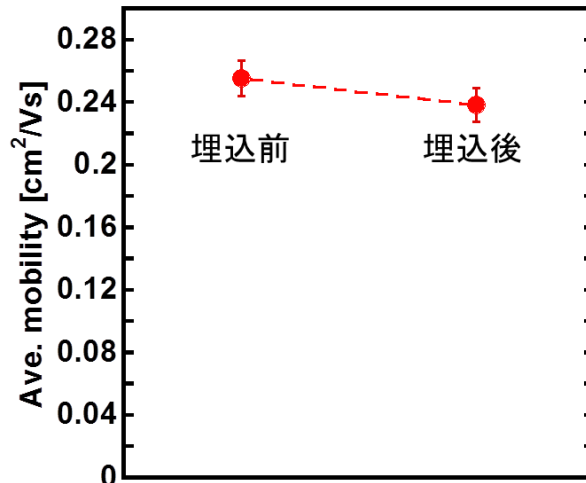


図7.10 移動度の変化

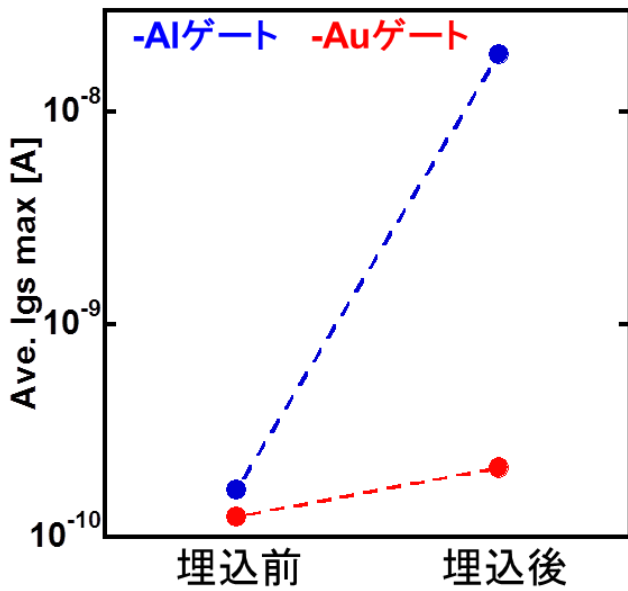


図7.11 漏れ電流の変化

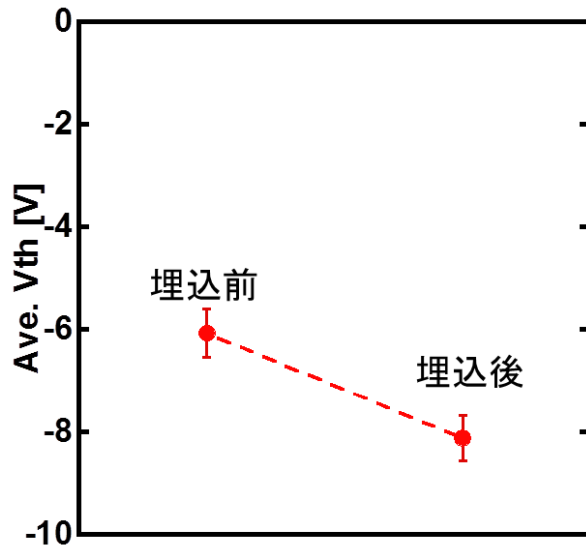


図7.12 閾値電圧の変化

## 第8章 総括

### 8.1 本研究のまとめ

本研究では有機トランジスタの滅菌に対する安定性と、生体内埋め込み時における安定性に関して評価, 改善を行った.

#### ・ 滅菌処理の影響

Autoclave, EOG滅菌が有機トランジスタに与える影響を評価した. 実験の結果移動度の劣化は3 %以内, 閾値電圧のシフトも-400 mV以内に収まることが明らかになった. また滅菌前に窒素雰囲気下で140 °C, 1時間という条件で熱処理を行うことで, 移動度の劣化を1 %以下, 閾値電圧の変シフトを-50 mV未満に抑えることに成功した.

#### ・ 生体内埋め込みによる影響

山羊, ラットの体内へ有機トランジスタを埋め込み劣化を評価した. 山羊へ15日間埋め込み試験を行った結果, 漏れ電流が2桁ほど増加した. その後生理食塩水, 超純水への浸漬試験を行い, 漏れ電流増加は塩化物イオンに起因している可能性が高いことを示した.

その後, ソース電極近傍に絶縁膜腐食が起こっているデバイスのみ漏れ電流の急激な増加が見られたことから, 絶縁膜腐食が漏れ電流増加の主要因であることが結論付けられた.

#### ・ 漏れ電流の抑制

塩素に対して安定な金電極, パリレン絶縁膜を用いることで漏れ電流抑制を試みた. 生理食塩水への31日間の浸漬試験の結果, 漏れ電流の増加が微小であることが確認ができた. また15日間のラット埋め込み試験においても, 漏れ電流の増加を1.86倍に抑えることに成功した.

以上の実験結果から, 本研究では三層封止を施すことにより, 生体内において有機トランジスタが15日間安定動作することを示した.

てんかん患者の脳波測定期間は2週間であるため[38], 本研究の封止構造はすでに応用上問題ない封止性能を有している.

## 8.2今後の課題

有機トランジスタを用いた体内埋め込み型フレキシブルデバイスを実現させるために本研究は以下の課題を解決した。

- ・滅菌に対する安定性.
- ・生体内での安定性.

しかし、実用化に向けて以下の事柄が課題となる。

### 1, 閾値電圧の制御

アルミナ絶縁膜を用いた場合, SAM材料を変える事で閾値電圧の制御が可能であった[14]. しかし, 現在パリレン絶縁膜を用いた際にシステムティックに閾値電圧を制御する方法が確立されていない. 閾値電圧の制御はCMOSやアンプを作成する際特性に大きく影響を与えるため, 非常に重要になる. 本研究では付録としてパリレン絶縁膜にフッ素コートをする事による閾値電圧制御を載せた.

### 2, 高移動度化

本研究室ではアルミナ, SAM絶縁膜を用いた際,  $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 前後の移動度を持つデバイスを作製することができる. しかし, 高分子基板上にパリレン絶縁膜を用いてデバイスを作製した場合, 移動度は $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 前後と低くなってしまう. 原因は高分子基盤を用いているため平坦性が悪いこと, またパリレンの表面エネルギーがSAM上よりも低く, 有機半導体の結晶性が低くなっていることが原因と考えられる.

本研究では付録として, 平坦なガラス補助基盤上にパリレン基盤製膜し, 平坦性を向上させることで移動度の改善を試みた. またパリレン絶縁膜に熱処理を行うことによる移動度の改善も併せて載せた.

### 3, 低電圧化

パリレン絶縁膜の厚みがアルミナ, SAM絶縁膜の厚みの数十倍あることから, 静電容量が小さくなり, 駆動電圧が十数V~と高くなってしまった. 体内では電力の供給は二次電池から行われ, 二次電池の電池寿命がそのまま動作期間の上限を与えてしまう. また現在一般に利用されているペースメーカーの駆動電圧が数V程度であることを考慮しても, 安全の観点から低電圧化する必要がある.

## 付録A パリレン絶縁膜高移動度化

金のゲート電極を選択した場合、絶縁膜にアルミナ/SAMを用いることができない。絶縁膜材料と表面の平坦性/自由エネルギーは有機半導体の結晶成長に大きな影響を与えるため、移動度を向上させるためには絶縁膜材料変更/平滑化などの工夫をする必要がある。

現在アルミゲート電極/アルミナ/SAM絶縁膜を用いたトランジスタは $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度が得られるが、パリレン上には $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度しか得られない。これはアルミナ/SAM絶縁膜上の表面エネルギーがパリレン表面に比べ非常に高く、Si基盤の表面粗さが非常に小さいため、結晶のグレインサイズが大きくなることに起因する。この節ではパリレン絶縁膜を用いた際に移動度を上げるための表面改質/構造の最適化を行う。

### A.1 移動度を決める要素

移動度を決定する要因には動作電圧、チャネル長、半導体結晶を成長させる表面の表面粗さ、表面エネルギーなどが挙げられる。動作電圧を高くすると $I_{on}$ 電流が上がるためみかけの移動度は高くなる。またチャネル長を短くすれば接触抵抗の影響が大きくなり移動度は減少する。付録Aでは平滑化と熱処理によって移動度の改善を試みた。

### A.2 ガラス基板上でのデバイス作製

#### ・作製方法

PEN基盤は表面が粗いため表面の平坦なSiやガラスに比べて結晶成長の条件が悪い。そこで平坦なガラス表面を利用することで移動度の改善を図った。

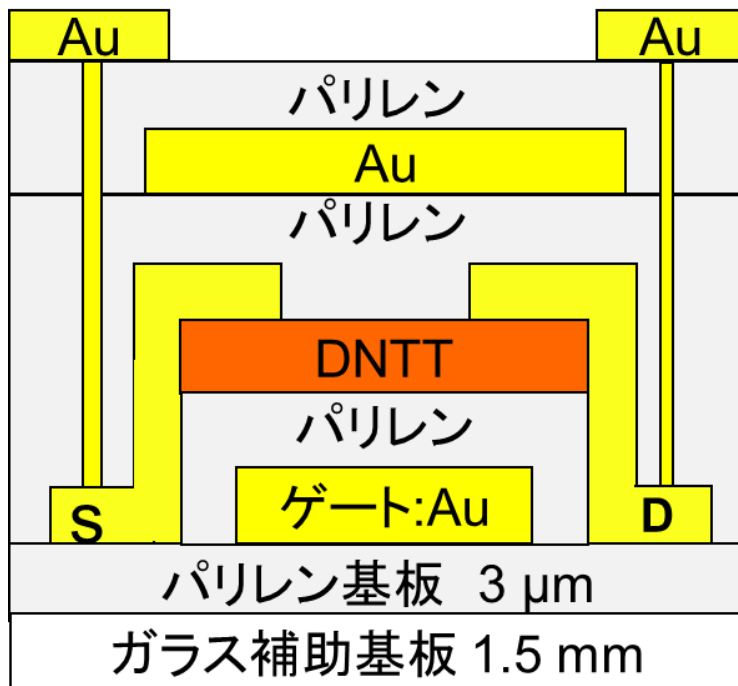
図A1, 図A2にそれぞれデバイス構造と作製プロセスを示す。まずガラスの補助基板上にパリレン基盤を $3 \mu\text{m}$ 成膜し、その上にトランジスタを作製した。その後デバイス端をカッターナイフで切り取り、ピンセットを用いて注意深くガラス補助基板から剥離した。

補助ガラス基板は表面についた汚れを取り除くため、エタノール中で超音波洗浄を行った。その後窒素ガスで乾燥した後、 $120^\circ\text{C}$ 、10分の条件で乾燥したものをを用いた。スライドガラスは松浪ガラス工業のS1214を用いた。

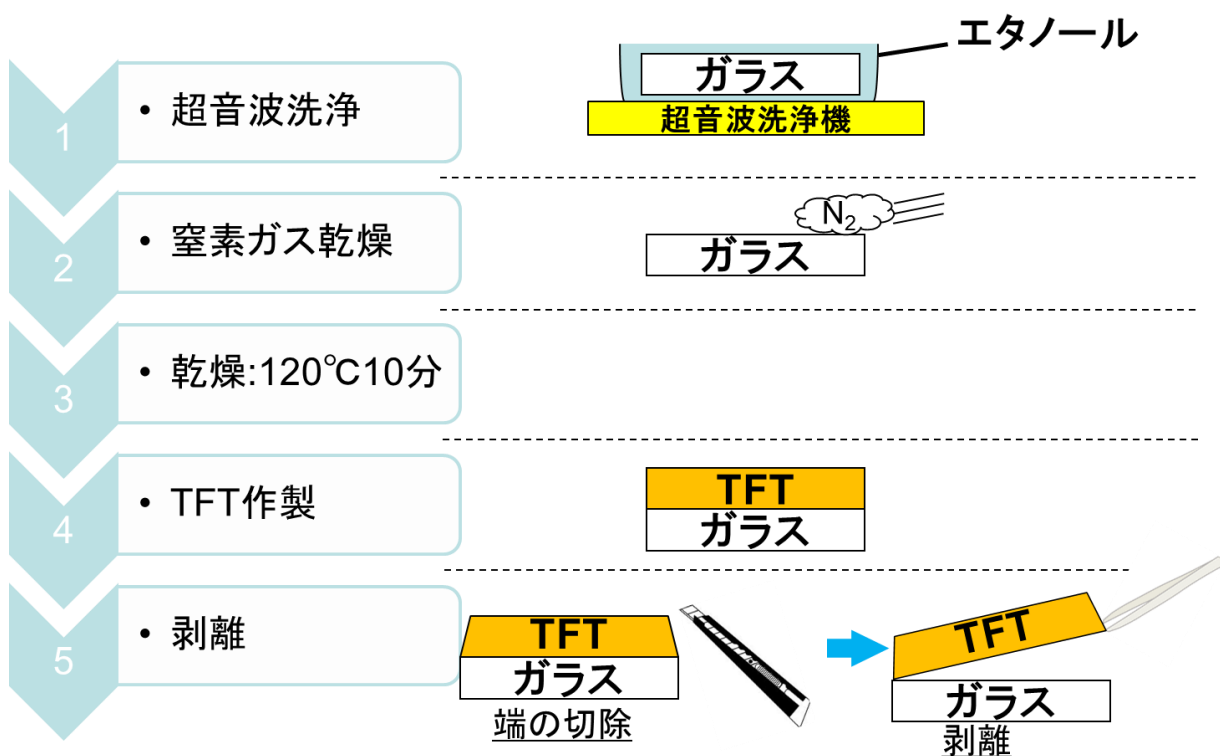
#### ・実験結果

図A.3に剥離したデバイス写真を示す。デバイスはスムーズに剥離することができたしかし剥離前後において、有機トランジスタに機械的なストレスがかかるため、特性値の変化が起きる可能性がある。そのため、剥離前後の特性を測定しその影響を確かめた。

図A.4, 図A.5に剥離前後における伝達特性と出力特性を示す。図から特性変化が軽微であったことがわかる。また図A.6に移動度の変化を示す。移動度、キャパシタンスの変化は平均で $-0.98$ ,  $-0.45\%$ となった。実験結果より、剥離による劣化は無視できることがわかった。

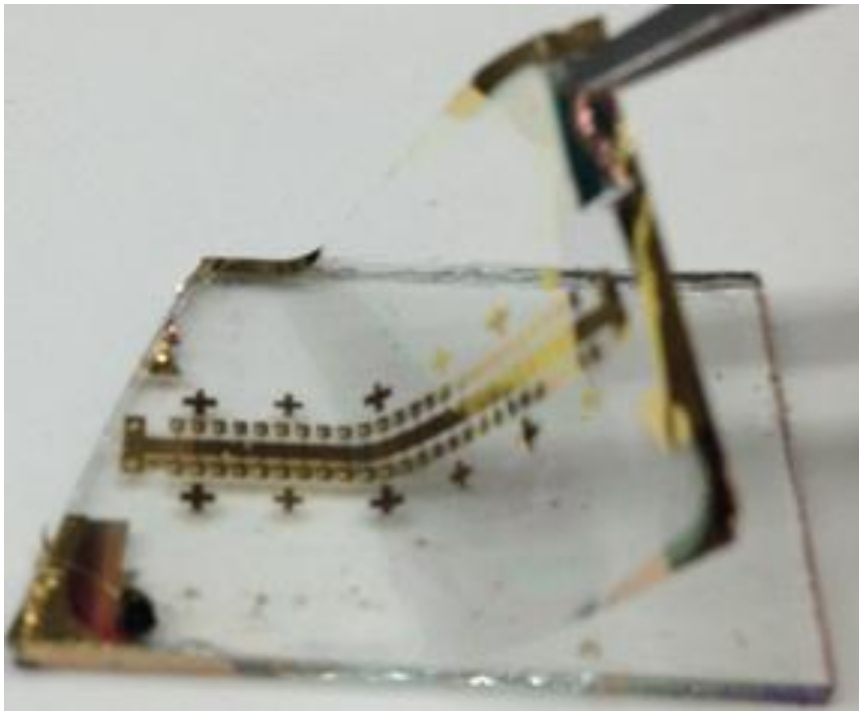


図A.1 デバイス構造

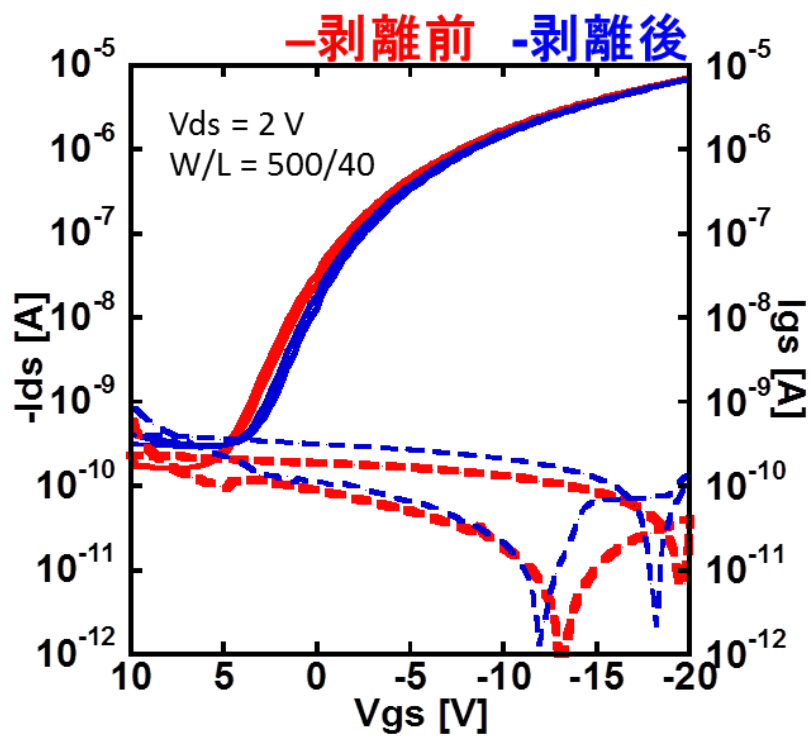


図A.2 デバイス作製プロセス

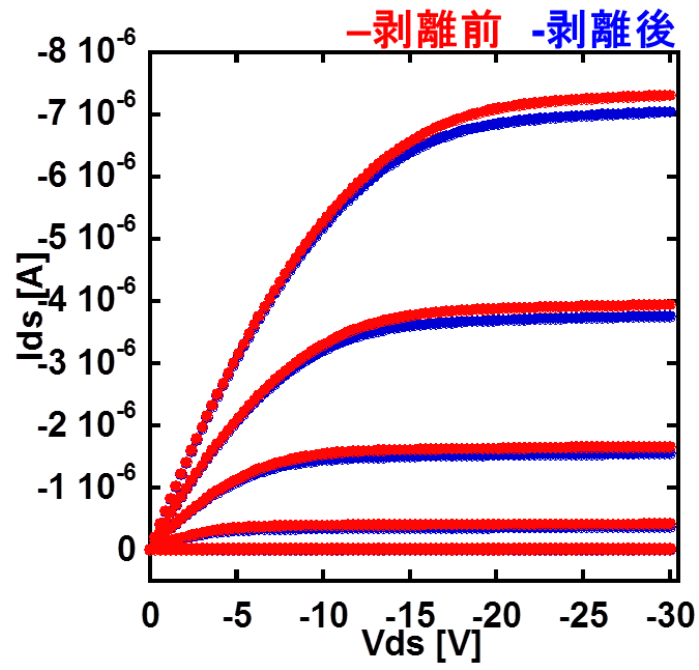




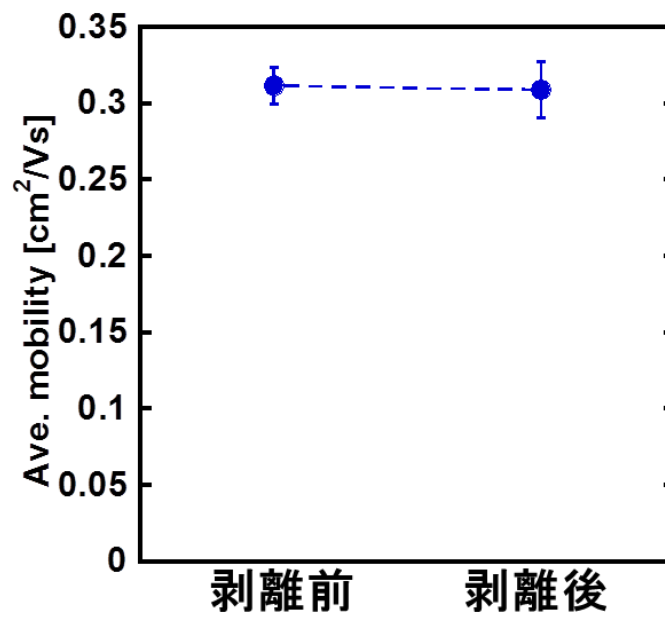
図A.3 剥離中のデバイス写真



図A.4 剥離前後の伝達特性



図A. 5剥離前後の出力特性.

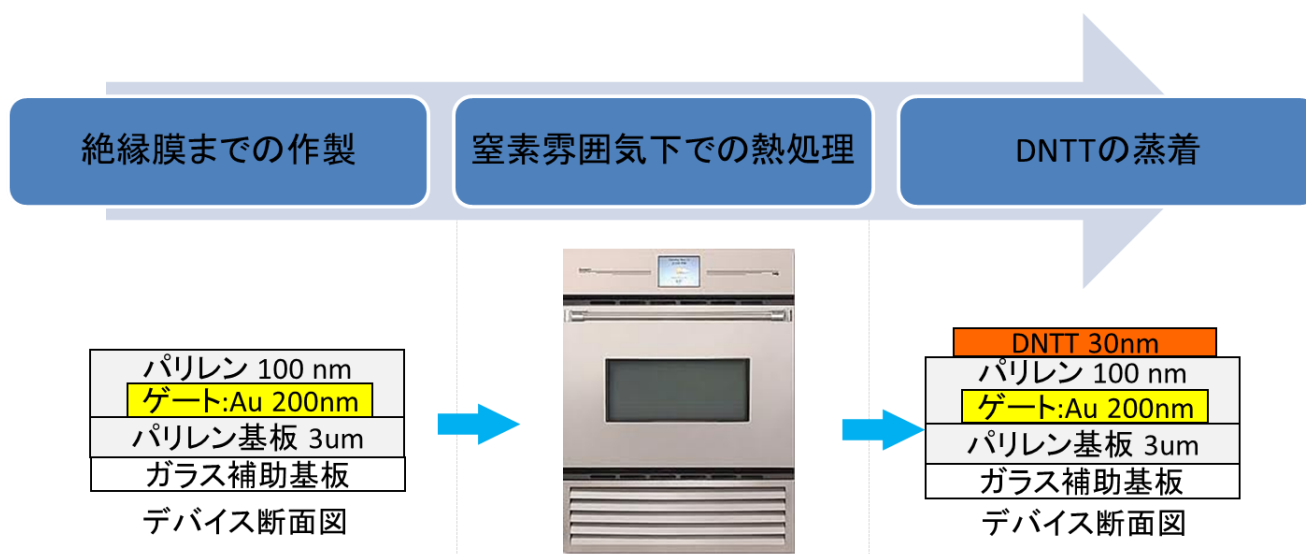


図A. 6移動度変化.

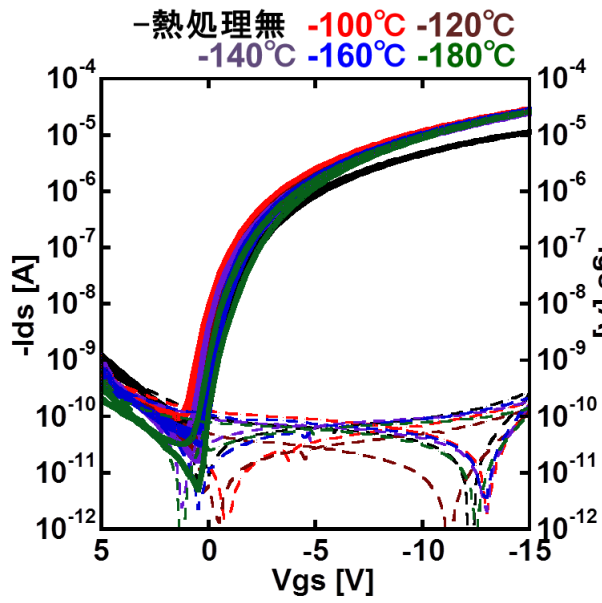
### A. 3熱処理によるパリレン絶縁膜最適化

内部の歪を取り除く,あるいは結晶性を向上させる手段として熱処理が挙げられる. パリレンは120°C程度で1時間ほど加熱することで結晶性が増し機械特性,電気的特性が向上することが知られている[22]. 実際にパリレンを加熱することによって摩擦に対する耐性を表すヘイズ地が47%から36.9%へ向上したという報告もある[22].

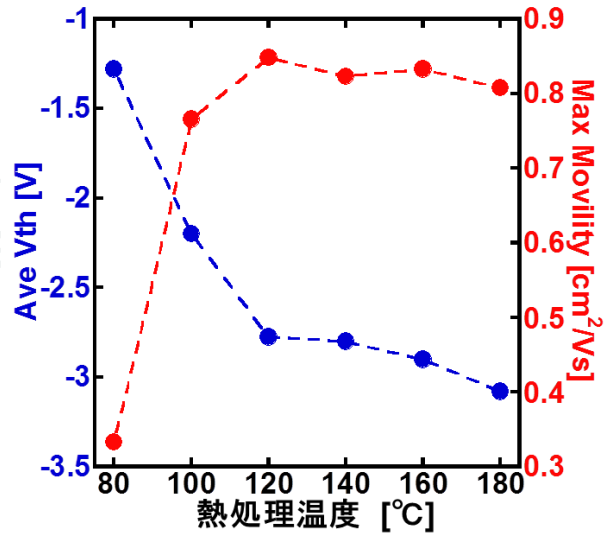
本研究では図A. 7に示すプロセスで絶縁膜成膜後にアニールを行い,その後有機半導体層を成膜した. アニールは1時間窒素雰囲気下で行なった. また図A. 8, A. 9に伝達特性と移動度,閾値電圧の加熱温度依存性に関して示す. 加熱温度の上昇に従い閾値電圧は負方向にシフトし,移動度の上昇は120°C前後で飽和していることがわかる. 移動度は120°Cで加熱したときに最大値0.85 cm<sup>2</sup>/Vsを得た. また図A. 10に漏れ電流の変化を示す. 図から,加熱温度の上昇に伴い漏れ電流が減少している事がわかる. 図A. 11にPEN基盤上に作製したデバイス, A. 2でガラス上に作製したデバイス,ガラス上に作製し絶縁膜に熱処理を施したデバイスの移動度を示す. 基盤以外はすべて同じプロセスで作製を行った. 図よりアニール,またガラス上に有機トランジスタを作製することで移動度の改善ができることが示された.



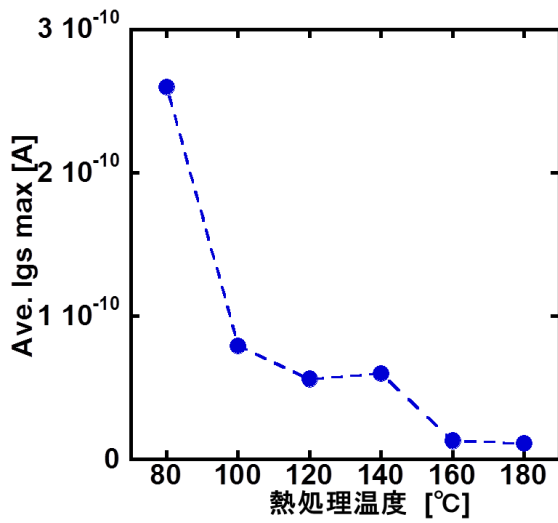
図A. 7 熱処理プロセス.



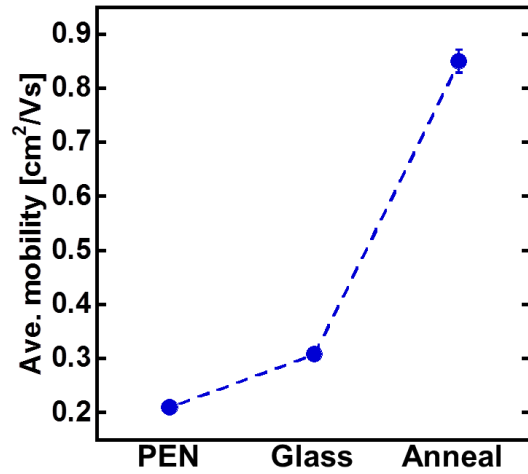
図A. 8 伝達特性変化.



図A. 9 移動度, 閾値電圧変化.



図A. 10 漏れ電流変化.



図A. 11 移動度比較.

## 付録Bテフロン修飾による移動度の変化

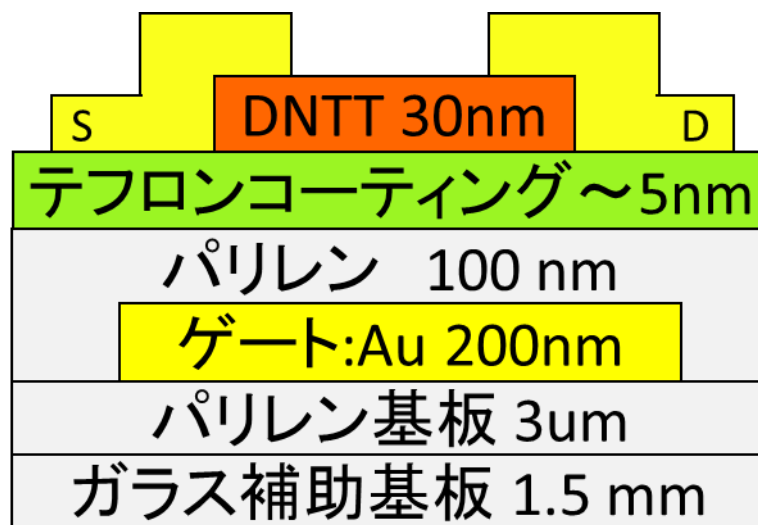
閾値電圧はデバイスの駆動電圧/CMOSなどのデバイスを作る際に制御する必要が生じる。アルミナ絶縁膜を用いたデバイスでは、表面修飾する材料によって閾値電圧の制御を行うことができるが、現在パリレン絶縁膜を用いたデバイスの閾値制御手法はアニール等に限定される。付録Bではテフロンをパリレン上にコーティングすることにより閾値電圧制御を試みた。

- ・実験の目的

テフロンは表面接触角の増加, 対摩擦性能の向上などに広く用いられている材料である。

- ・デバイス構造

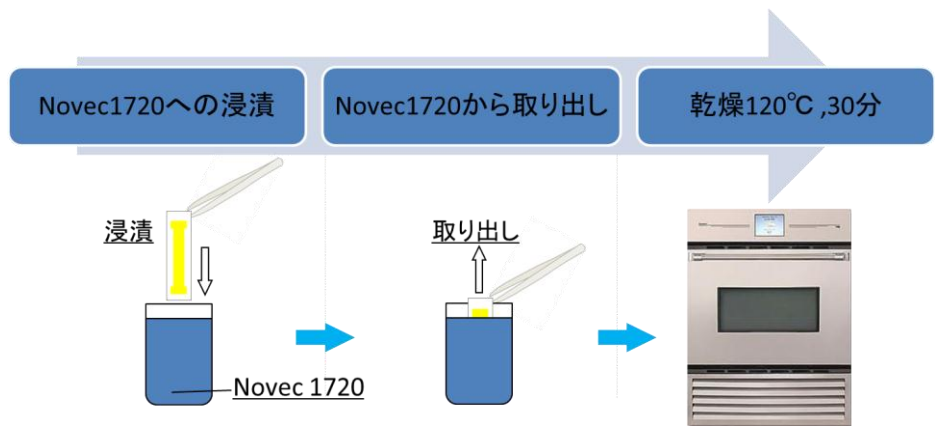
図B. 1に示すデバイスを作製し、パリレン絶縁膜表面をテフロンにより修飾することで閾値電圧の制御を試みた。今回はテフロンコーティング剤として図B. 2に示す3M社のNovec1720を用いた。Novec1720は浸漬法によって数nmの膜厚でテフロンを成膜することができる。テフロンコーティングは図B. 3に示す手順で成膜した。



図B. 1 デバイス構造



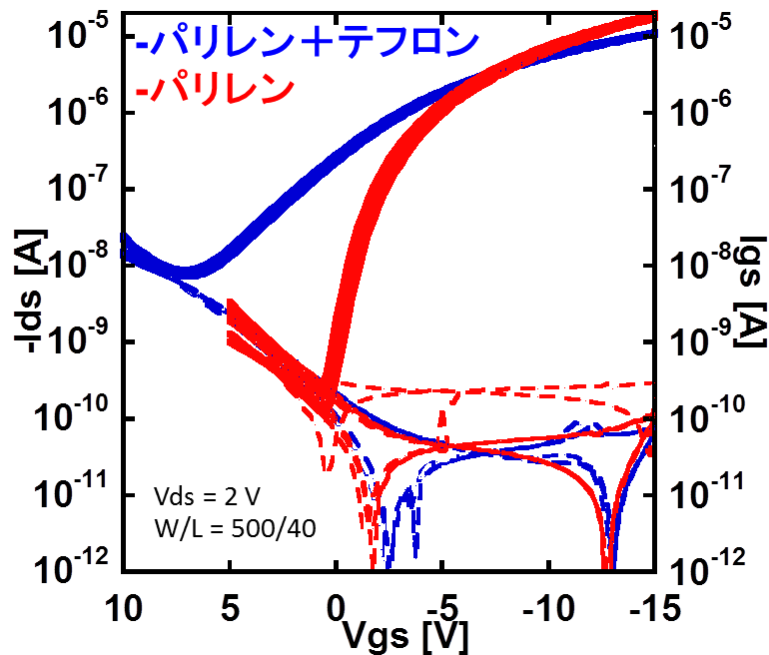
図B.2 Novec1720:3M. ltd



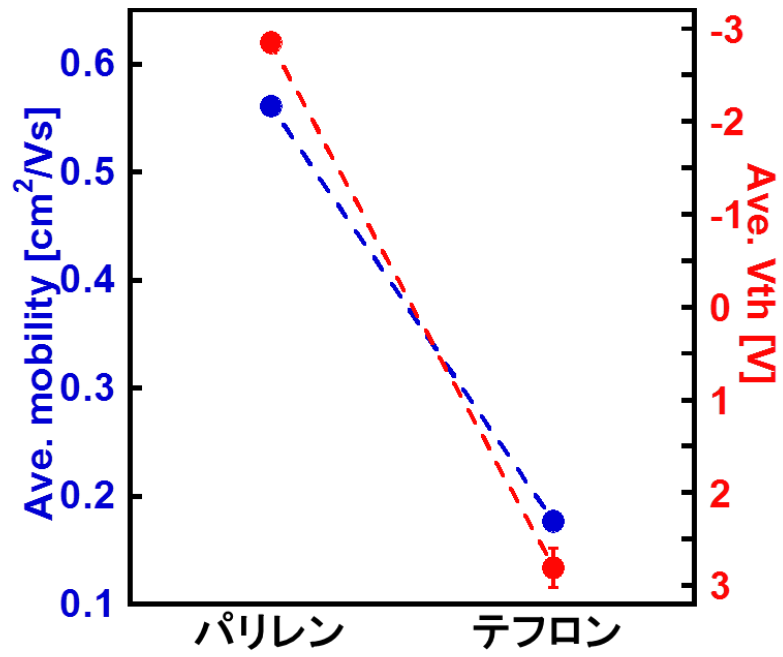
図B.3 製膜プロセス

・実験結果

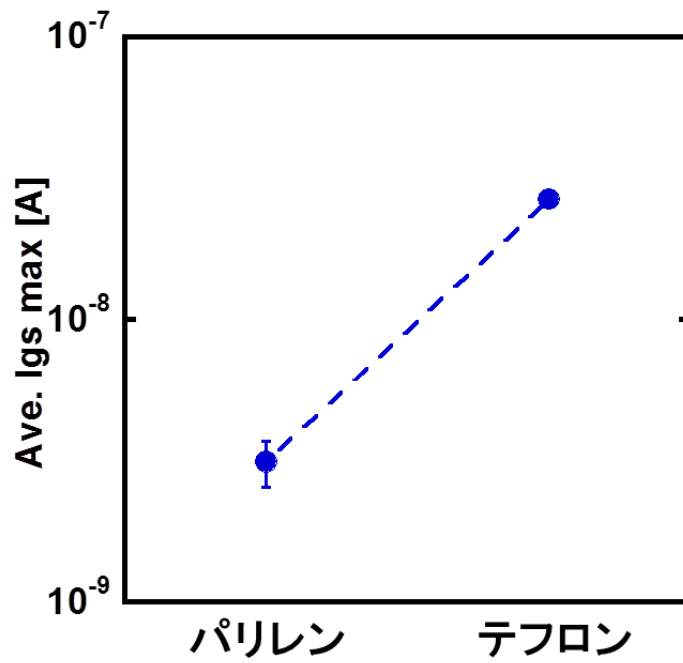
伝達特性の変化を図B. 4に示す. また, 移動度と閾値電圧の変化を図B. 5に示す. 閾値電圧は-2.85 Vから2.81 Vへシフトした. 実験結果よりテフロンを用いることでエンハンスメント型からデプレッション型に閾値電圧をシフトすることに成功した. しかし, 図B. 5に示したように, テフロンコーティングを施したことに因る移動度の大きな低下が起きた. また, 図B. 6に示したように, 絶縁膜の絶縁性が低下して漏れ電流が増加してしまった. 移動度の減少と漏れ電流の増加から, テフロンコーティングをする際, Novec1720に含まれる溶媒によってパリレン絶縁膜がダメージを受けたことが考えられる.



図B. 4 伝達特性変化.



図B.5 移動度, 閾値電圧変化

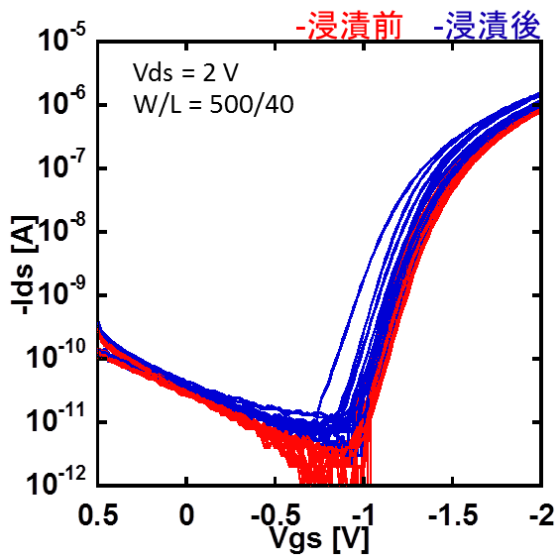


図B.6 漏れ電流変化

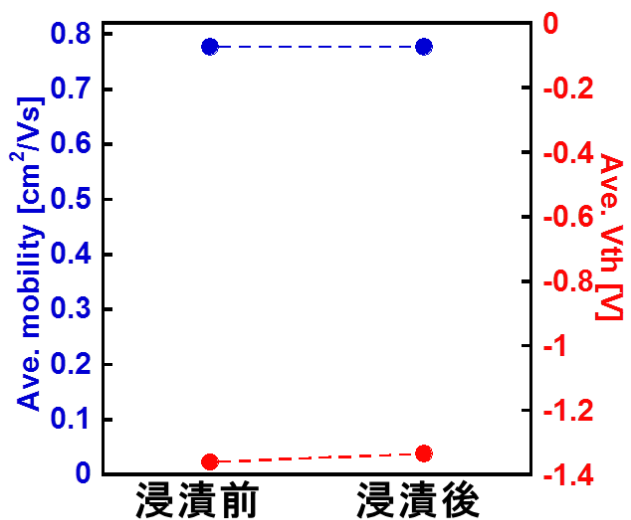
## 付録C 有機トランジスタのホルマリン耐性

将来的に動物実験等で臓器内にセンサーを埋め込んだ場合、センサーごと被測定臓器をFormalinに浸けて細胞組織を固定し、組織標本を作製する可能性がある。この状況を想定してFormalinに対する耐薬品性を評価した。デバイスは5章にて山羊に埋め込んだものと同じ構造とした。今回は一般的なホルマリン浸漬時間の2倍である48時間の浸漬前後の特性より劣化試験を行った。ホルマリン(丸石製薬)にリン酸Buffer(武藤化薬)を混合して試薬を調整した。移動度と閾値電圧はそれぞれの-0.64%, -21 mVの変化に留まり、すべてのトランジスタが試験後に動作した。図C.1, 図C.2に浸漬前後の伝達特性と移動度, 閾値電圧変化を示す。

実験結果より, 本研究で採用した三層封止膜のホルマリンに対する耐性が示された。



図C.1 伝達特性変化.



図C.2 移動度, 閾値電圧変化.



## 謝辞

本研究は多くの方々の御指導, 御協力を頂き無事にまとめることができました。協力していただいた方々にこの場を借りて御礼申し上げます。

指導教官である染谷隆夫教授には実験指導だけではなく, プレゼンテーションの仕方や資料の作製方法まで数多くのアドバイスをいただきました。本論文が無事にまとめられたのは, 先生が研究方針を何度も修正して下さったおかげです。ご多忙な中, 時には海外からメールで相談に乗って頂くこともありました。心より感謝申し上げます。

関谷毅准教授には実験に行き詰まったときに何度も的確なアドバイスを頂き助けていただきました。実験の技術的な指導だけではなく, 知識に長けた先輩方の実験技術を真似るという心構えを, 研究室に入ったばかりの私に教えて頂きました。専門からは大きく外れる医学部との共同研究も, 関谷准教授の手助けなしでは成し得ませんでした。心より御礼申し上げます。

東京大学の磯山隆講師, 斎藤逸郎様, 井上雄介様, 石井耕平様, 阿部裕輔准教授には体内埋込み試験の際ご協力をいただきました。また, 専門知識に乏しい私にデバイスの生体応用をする際必要なデバイスの材料から応用先まで相談に乗っていただいたこと心より感謝しております。

研究室の先輩である横田知之氏, 栗原一徳氏, 平田郁恵氏には実験器具の使用方法や研究で行き詰まった際なんでも相談にのっていただきました。心より御礼申し上げます。横田知之氏にはデバイス全般を作製する際のテクニックを何度もご教示いただきました。栗原一徳氏には特に感光ゲルを作製する際に器材の扱い方から, 材料の作製方法までご教示いただきました。

平田郁恵氏にはSAMを作る際のスタンプ法から英文資料の添削までご指導いただきました。研究室の同期である徳原健富氏には, パリレン絶縁膜の成膜の際お世話になりました。また研究だけではなく, 何度も一緒に夕食を食べに行つて研究の相談など乗っていただきました。心より感謝申し上げます。

武直矢氏, 伊藤篤義氏, 寺川雄貴氏, 松久直司氏, 北之迫浩輝氏, 依田玲央奈氏, 平井宏光氏には研究室の後輩として共に生体埋込み試験やデバイスの作製に協力していただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

外国人特別研究員であるYiyang Zhao氏, Martin Kaltenbrunner氏, Lee Sung Won氏, Chloé Bois氏には, 私の実験が順調に進んでいないとき何度も声をかけていただき数多くのアドバイスをいただきました。

また研究を共にしたLi Zili氏, Trifunovic Miki氏, Darren Alvares 氏, Amir Reuveny 氏, Jonathan Reeder氏とは, 研究の相談だけではなく英語学習の相談にも乗って頂きました。特にTrifunovic Miki氏, Jonathan Reeder氏とはプライベートでも多くの時間を共に過ごし, 多くの思い出を作ることができました。

研究室の秘書である鷹野玲美様、松岡一代様、三浦真帆様、千葉めぐみ様、田代陽子様、山崎祥子様、またJST研究プロジェクト推進部主査である今林文枝様には日常生活や実験を行う上でのサポート、学会発表の手続きなどお世話になりました。この場を借りて御礼申し上げます。

杉本研究室のSaphyra Amaro氏、竹内 優介氏、Carlos Morales氏には互いに研究の悩みから私生活の悩みまで相談に乗って頂きました。また、様々な国の友人ができ、大学院生活が充実したのも3人のおかげです。こころより感謝申し上げます。

実家群馬からいつも応援してくれる両親に心から感謝を申し上げます。ここまで育てて頂き本当にありがとうございました。

最後になりますが、実験に関わって頂いたすべての方に感謝を申し上げ、謝辞とさせていただきます。

2013年2月 三浦淳

## 実績リスト

### 国際学会(主著)

1. (Poster) Jun Miura, Tsuyoshi Sekitani, Tomoyuki Yokota<sup>1</sup>, Kazunori Kuribara, Tatsuya Yamamoto, Kazuo Takimiya, Masaaki Ikeda, Hirokazu Kuwabara, and Takao Someya, 'Sterilization Processes to Organic Thin-film Transistors with Organic/Metallic Hybrid Passivation Layers', Material Research Society (MRS) Spring Meeting, Symposium K, "Advanced Materials and Processes for "Systems-on-Plastic", Moscone West Convention Center, San Francisco, U.S.A, Apr.12, 2012.
2. (Poster) Jun Miura, Tsuyoshi Sekitani, Tomoyuki Yokota, Kazunori Kuribara, Takeyoshi Tokuhara, and Takao Someya, 'Fabrication of OTFTs on 1 $\mu$ m-thick Parylene Substrate', International Thin-Film Transistor Conference (ITC), Poster session "organic", 1pLP21, University of Tokyo, Tokyo, JAPAN, Mar.1, 2013(accepted).

### 国内学会(主著)

1. (口頭発表) 三浦淳, 他3名, "Curve Fittingと交流インピーダンス法を併用した太陽電池内部抵抗の推定", 沖縄2011年産業応用部門大会.

## 参考文献

- [1] G. Horowitz and P. Delannoy, *J. Appl. Phys.* 70(1), 469 (1991).
- [2] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda and S. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 102120 (2007).
- [3] ソニー株式会社 ウェブサイト  
[http://www.sony.co.jp/SonyInfo/technology/technology/theme/organictransistor\\_01.html](http://www.sony.co.jp/SonyInfo/technology/technology/theme/organictransistor_01.html)
- [4] T. Someya, Y. Kato, T. Sekitani, S. Iba, Y. Noguchi, Y. Murase, H. Kawaguchi, and T. Sakurai, *PNAS* 102, 12321 (2005).
- [5] T. Someya, Y. Kato, S. Iba, Y. Noguchi, T. Sekitani, H. Kawaguchi, and T. Sakurai, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 52, 2502 (2005).
- [6] Y. Kato, T. Sekitani, M. Takamiya, M. Doi, K. Asaka, T. Sakurai, and T. Someya, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 54, 202 (2007).
- [7] K. Fukuda, T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, K. Kuribara, T. Yokota, T. Sugino, K. Asaka, M. Ikeda, H. Kuwabara, T. Yamamoto, K. Takimiya, T. Fukushima, T. Aida, M. Takamiya, T. Sakurai, and T. Someya, *Advanced Functional Materials*, 21, 4019 (2011).
- [8] K. Kuribara, H. Wang, N. Uchiyama, K. Fukuda, T. Yokota, U. Zschieschang, C. Jaye, D. Fischer, H. Klauk, T. Yamamoto, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, T. Sekitani, Y. Loo, and T. Someya, *NCOMMS*, 1721 (2012).
- [9] 小山 潤. CGシリコン技術とそのディスプレイへの応用. *マテリアルインテグレーション* Vol.16 No.9(2003).
- [10] JRCM. 窒化物系化合物半導体の技術戦略マップ作成に関する調査
- [11] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa. *Appl. Phys. Lett.*, 90, 102120(2007)
- [12] O. D. Jurchescu, M. Popinciuc, B. J. vanWees, and T. T. M. Palstra, *Adv. Mater.*, 19, 668 (2007)
- [13] F. De Angelis, M. Gaspari, A. Procopio, G. Cuda, and E. Di Fabrizio, *Chemical Physics Letters*, Vol. 468, No. 4–6, pp. 193196, (2009).
- [14] Tatsuya Yamamoto and Kazuo Takimiya, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 2224 (2007)
- [15] K. Takimiya, T. Yamamoto, H. Ebata, and T. Izawa, *STAM*, Vol. 8, No. 4, pp. 273276, (2007).

- [16] S. Ono, S. Seki, R. Hirahara, Y. Tominari, and J. Takeya, *Appl. Phys. Lett.* 92, 1033 (2008).
- [17] H. Klauk, U. Zschieschang, J. Paum and M. Halik, *Nature*, 445, 745 (2007)
- [18] H. L. Gomes, P. Stallinga, M. Colle, D. M. de Leeuw, and F. Biscarini, *Appl. Phys. Lett.* 88, 082101 (2006).
- [19] K. Fukuda, T. Yokota, K. Kuribara, T. Sekitani, U. Zschieschang, and T. Someya, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010)
- [20] K. Kuribara, H. Wang, N. Uchiyama, K. Fukuda, T. Yokota, T. Sekitani, U. Zschieschang, C. Jaye, D. Fischer, H. Klauk, T. Yamamoto, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, Y. Loo, and T. Someya, *MM1.4*, MRS spring (2012).
- [21] 関一彦. 有機/金属界面の電子構造. *日本写真学会誌*, Vol. 69, pp. 2834, (2006).
- [22] M. Kaltenbrunner, S. White, Eric D. Gowacki, T. Sekitani, and T. Someya, *NCOMMS*, 3, 1723 (2012).
- [23] T. Sekitani, and T. Someya, *Adv. Mater.* 22, 2228–2246 (2010).
- [24] T. Sekitani, H. Nakajima, H. Maeda, T. Fukushima, T. Aida, K. Hata, and T. Someya, *Nmat*, 8, 494 (2009).
- [25] J. Viventi, D. Kim, L. Vigeland, E. Frechette, J. Blanco, Y. Kim, A. Avrin, V. Tiruvadi, S. Hwang, A. Vanleer, D. Wulsin, K. Davis, C. Gelber, L. Palmer, J. Spiegel, J. Wu, J. Xiao, Y. Huang, D. Contreras, J. Rogers, and B. Litt, *Nature Neuroscience*, 14, 1599 (2011)
- [26] T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, and T. Someya, *Nmat*, 9, 1015 (2010)
- [27] M. Hirata, K. Matsuhisa, T. Suzuki, T. Yoshida, F. Sato, S. Morris, T. Yanagisawa, T. Goto, M. Kwato, and T. Yshimine, *IEICE TCommun*, 94, 2448–2453 (2011).
- [28] 日本光電株式会社 ホームページ.  
<http://www.nihonkohden.co.jp/iryo/documents/pdf/HJ00098E.pdf>
- [29] 宇部興産株式会社 ホームページ  
<http://www.upilex.jp/tcm.html>
- [30] T. Yamamoto, and K. Takimiya, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 2224 (2007)
- [31] S. Haas, Y. Takahashi, K. Takimiya, and T. Hasegawa, *Appl. Phys.* 95, 022111 (2009).
- [32] KISCO株式会社ホームページ  
<http://www.kisco-net.co.jp/dix/index.html>
- [33] CDC, 医療施設における消毒と滅菌のガイドライン.
- [34] 青山 好男, 遠田 智江, 低温芽胞菌の耐熱性と低温での増殖性, 東洋食品研究所研究報告書, 28, 47–53 (2010).

- [35] AS ONE CORPOLATIOM, ホームページ  
<http://www.as-1.co.jp/academy/11/11-2.html>
- [36] アドバンスト マテリアル社, ホームページ  
<http://www.asmi.jp/tec2>
- [37] 近畿大学医学部 ホームページ  
<http://www.med.kindai.ac.jp/nouge/disease/informed/4/1.html>