

修士論文

「フレキシブル透明電極の低抵抗化と生体計測への応用」

東京大学大学院電気系工学専攻

染谷研究室修士二年

神保泰俊

1. 目次

1. 目次	2
2. イントロダクション	4
2.1. 本論文の構成	4
2.2. 研究の背景	4
2.3. 研究の目的	7
2.4. 本研究の概要	7
3. デバイスの設計とプロセス	8
3.1. Oxide / Metal / Oxide 構造	8
3.2. ITO/Au/ITO 構造：材料の選定とプロセスの概要	9
3.3. 有機電気化学トランジスタ (OECT)	12
3.4. OECT の読み出し：配線抵抗の影響とアクティブマトリクス	14
4. ITO/Au/ITO 電極の特性評価	16
4.1. シート抵抗と金の膜厚の関係	16
4.2. 極薄金フィルムのモフォロジー観察	17
4.3. シート抵抗と ITO の膜厚の関係	18
4.4. 透過率と金の膜厚の関係	19
4.5. 透過率と ITO の膜厚の関係	19
4.6. 考察：金薄膜の閾値膜厚と電気的・光学的特性	21
4.7. PEN フィルムを用いた曲げ試験	23
4.8. 抵抗の回復とクラックの表面観察	24
4.9. 考察：ITO/Au/ITO 電極の機械的ストレス耐性	26
4.10. 厚さ 1 μm のパリレン基板を用いたクランプテスト	27
4.11. 封止膜を用いた機械的安定性の改善	29
4.12. In vivo での生体信号計測	30
4.13. 考察：配線長とデバイスのスケール	32
5. OECT の作成とインテグレーション	33
5.1. OECT の作成プロセス	33
5.2. PEDOT:PSS の修飾	34
5.3. PEDOT:PSS のスピンコートと膜厚	35
5.4. OECT の試作と高速化の目標	36
5.5. PEDOT:PSS のインピーダンスとオーバーラップ	37
5.6. OECT の微細化・薄膜化	38
5.7. 7 μm への微細化	40
5.8. 透明電極上への OECT 作成	42
6. 結論と今後の展望	43

7. その他の実験結果.....	43
8. 実験の詳細と補足.....	エラー! ブックマークが定義されていません。
9. 謝辞	48
10. 対外発表	55
11. 参考文献	56

2. イントロダクション

2.1. 本論文の構成

第2章：イントロダクションでは、研究目的など本論文の概要を示す。これを受けて第3章では、本論文で提案するデバイス構造を中心により具体的な手法を記述する。

第4,5,7章では、デバイス構造を改善・評価するために行った各実験の目的・手法・結果・考察を述べる。第4章では透明電極の作成と評価を、第5章では有機電気化学トランジスタ(OECT)の作成、及び電極とのインテグレーションについて説明する。第6章でいったん結論を述べてから、第7章では以上の章で扱わなかった実験を取り上げる。実験方法・デザインの詳細や、機材・材料の型番といった情報についても、第8章に付録的に示す。

これらに目次・結論・引用文献・謝辞を加えた全10章が本論文の構成となる。

2.2. 研究の背景

プラスチック基板を利用したフレキシブルデバイスは、軽さや柔らかさといった特徴を持ち、曲面ディスプレイに代表される新しい用途が開拓されてきた。製品レベルでは厚さ100 μm 代の基板が主流だが、近年はさらに1~10 μm 代へと薄膜化することで、デバイスをサララップのように複雑な曲面へ密着させる手法が提案され[1]、特に皮膚や脳などの生体組織を対象としたセンシングの研究が盛んにおこなわれている[2], [3]。

より高度かつ安定な計測のために必要な技術要素の一つとして、フレキシブル透明電極が挙げられる。高透過率の良導電材料は、特に大面積ディスプレイ実現のカギとして開発されてきた。生体計測においても、例えば『神経信号の伝達を顕微鏡観察しながらマッピングする』といった用途を想定すると、高性能な透明導電体は欠かせない。しかし、ディスプレイで用いられている Indium-tin-oxide (ITO) などの酸化物材料をフレキシブルデバイスへ応用する場合、二つの問題がある。

① 酸化物を結晶化するための加熱プロセスに、プラスチック基板が耐えられない

ITO の導電性を $< 10 \Omega/\text{sq.}$ へ向上させるには、 250°C 以上のアニールプロセスを行うのが一般的である。PEN や PET などのプラスチック基板は 250°C 程度の融点を持つうえ、膨張係数の違いから上下レイヤーへのダメージ・剥離が起こりやすい。特に極薄デバイスへのプロセスでは、用いるサポート基板からの剥離が問題となる。

② 酸化物は脆く、機械的ストレスに耐えられない

生体に張り付けたデバイスは、組織の凹凸による湾曲ストレスや、筋肉の膨張・収縮による伸縮ストレスを受ける。そのためフレキシブルデバイスでは、柔軟かい配線と硬いデバイスを組み合わせる、フィルム中のストレスが最小化される部分にデバイスを集中的に作りこむ、といった工夫がなされるが、デバイス面積の大部分を占める透明配線が機械的ストレスに弱い場合、設計の自由度が極端に狭まってしまう。

以上の問題を踏まえて、PEDOT:PSS や銀ナノワイヤをはじめとする代替材料の開発が進められてきたが、(アニールを行った場合の) ITO と同等の導電性・透明性を得ることは、依然として困難な課題である。数 cm オーダーへ大型化した場合、高いシート抵抗はシグナルノイズ比悪化・加熱・ピクセル間性能差の原因となる。また、インプラントブルデバイスや *in vivo*, *vitro* の生体実験に利用する場合は、銀やカーボンナノチューブなど毒性・不安定性が懸念される材料が利用できないことも、問題をより困難にしている。

以下に、フレキシブル透明電極を利用した生体実験の代表例として、ITO・グラフェンを用いた研究をそれぞれ紹介する。

- ① Ki Yong Kwon, *et al.*, “Opto- μ ECoG Array: A Hybrid Neural Interface With Transparent μ ECoG Electrode Array and Integrated LEDs for Optogenetics”, *IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems*, (2013).[4]

本研究では、ITO 電極を厚さ $5\ \mu\text{m}$ のパリレン上に作成したうえで、LED アレイと垂直に張り合わせ、 4×4 のアレイを実現している。デバイスは電極による刺激・計測と、LED による光刺激両方の機能を持ち (図 1)、遺伝子改変で神経に光応答を持たせる処理 (オプトジェネティクス) を施されたラットを対象に、脳皮質上での電気生理学計測を行うモジュールとして機能する。

ITO の特性は、スパッタリング前にターゲット酸化を行うことで改善されており、シート抵抗 $12\ \Omega/\text{sq}$ 、波長 $550\ \text{nm}$ での透過率約 80 % となっている。しかし、ITO 電極が利用されるのは LED 直下の電極部分のみであり、大部分は機械安定性・導電性に優れた金のインターコネクトによって結ばれている。

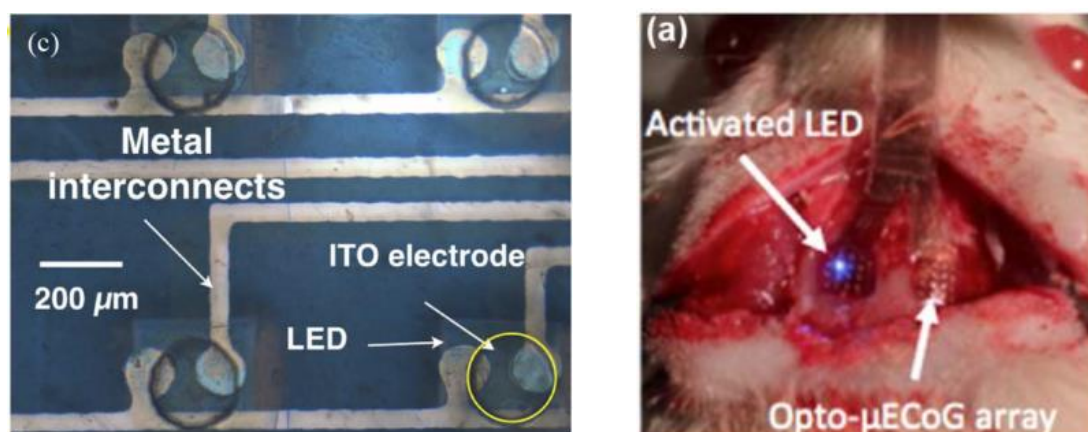


図 1 ITO を用いた計測・刺激モジュール (左) と生体実験の様子 (右) [4]

- ② Park, Dong-Wook., *et al.*, “Graphene-based carbon-layered electrode array technology for neural imaging and optogenetic applications” *Nature. Communications.* (2014).[5]

Kuzum, Duygu., *et al.*, “Transparent and flexible low noise graphene electrodes for simultaneous electrophysiology and neuroimaging.”, *Nature. Communications.* (2014). [6]

これらの研究では、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ オーダーのパリレン・ポリイミド基板上にグラフェンの電極アレイを作成し、配線まで含めたデバイス全体を透明化している。これによって、電気的な計測とオプトジェネティクスによる刺激、あるいは顕微鏡による生体の観察（蛍光色素を利用したイメージング）を並行して行うことが可能になる。（図 2）

純粋なグラフェンの単層膜では、シート抵抗が数 $100\text{ }\Omega/\text{sq}$ に達してしまうため、グラフェンへのドーピングや複層化によって抵抗を下げている。ドーピングされたグラフェン（前者の研究）ではシート抵抗値が明示されていないが、四層化したグラフェン（後者の研究）では、90 %以上の透過率と $76\text{ }\Omega/\text{sq}$ のシート抵抗の両立に成功した。

グラフェンの ITO に対する明確な利点は、10 %程度の伸縮性と、広いレンジでの高い透明性である。半面、配線抵抗は ITO と比べて明確に高く、大面積プロセスが一般的でないこと、（特に生理食塩水中での）ドーピング濃度の低下が課題とされている。

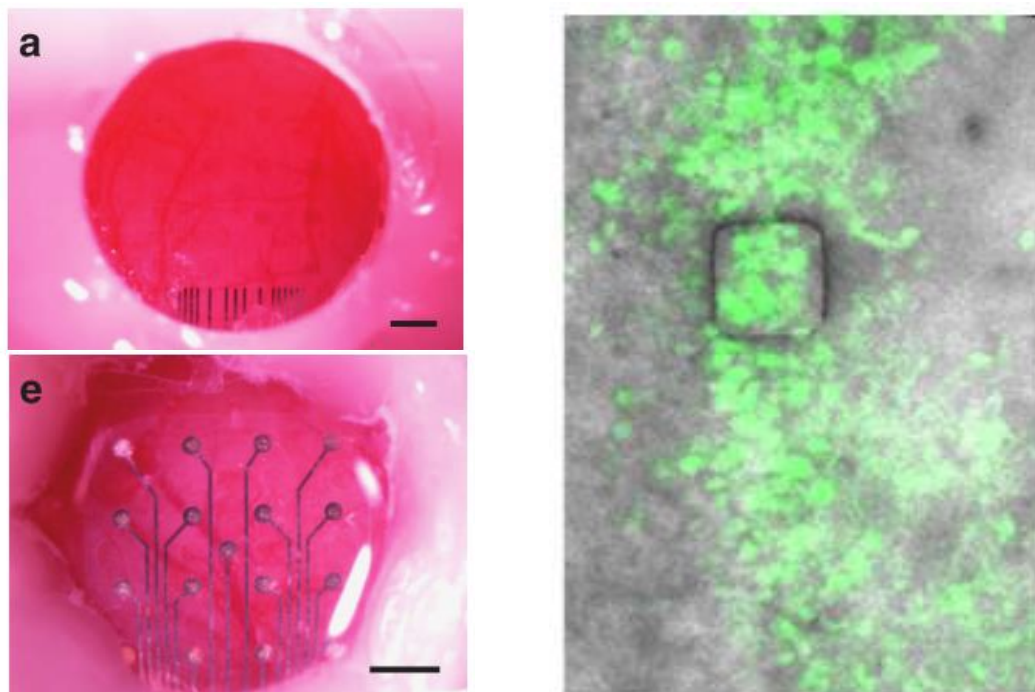


図 2 グラフェン電極（左上）とプラチナ電極（左下）の見え方の比較[5]とグラフェン電極下部にある組織の傾向観察（右）[6]

2.3. 研究の目的

フレキシブルデバイスを用いた生体計測において、電氣的・光学的手法の併用を可能にする低抵抗な透明電極をラップ状のフレキシブル基板上に作成する。具体的には、以下の条件を満たすフレキシブル透明電極を生体内で安定な材料を用いて実現する。

- ① アニールされた ITO と同等程度 ($<10 \Omega/\text{sq}$) のシート抵抗
- ② アニールされた ITO と同等程度 ($\sim 80 \%$) の透明性
- ③ 生体組織上で受ける機械的ストレスによって破断しない機械的安定性

2.4. 本研究の概要

電氣的・光学的な手法を併用した生体計測には、フレキシブル透明電極の開発が欠かせない。この用途では透明性や導電性だけでなく、凹凸や動きがあり、かつ体液に浸漬される生体内で安定的に動作する機械的・化学的安定性も不可欠となる。現在最も一般的な材料は ITO だが、脆い酸化物材料であり、またプラスチックの極薄基板上では十分に結晶化させるため加熱プロセスを行うことが困難である。高抵抗で脆い配線は、シグナルノイズ比悪化・過剰な加熱・ピクセル間性能差・破断の原因となるため、低抵抗な配線は不可欠と言える。

本研究では、ITO/Au/ITO の積層構造を用いて、シート抵抗が $8.6 \Omega/\text{sq}$ まで低減された透明電極を厚さ $1 \mu\text{m}$ のパリレン上へ作成することに成功した。この構造は、湾曲ストレスによって生じた破断状態から導電性を回復する特性を有し、機械的安定性の観点からも単純な ITO より優れていることが示された。

電極の実用性は、*in vivo* での生体電位計測を通して実証された。この実験に際して、電極にパリレンによる封止を施したことで、配線部が生体組織に露出しなくなっただけでなく、機械的安定性も向上した。透明電極は遺伝改変されたラットの後肢筋肉へ張り付けられ、光刺激に対する応答電気信号を刺激地点の直上で計測するのに利用された。通常のデバイスでは、筋肉が収縮することによるデバイスの剥離や電極の破断が想定されるが、フィルム総厚みは $2 \mu\text{m}$ と非常に薄いため、筋肉を包み込むように吸い付き、伸縮に追従しながら計測を行うことができた。

信号品質をさらに向上させるため、電気化学トランジスタ (OECT) と透明電極のインテグレーションを模索した。電気化学トランジスタは極めて高いトランスコンダクタンスを持つニューラルプローブとして利用されており、強いノイズ耐性と低周波信号への高い感度が利点である。半面、非常にインピーダンスの低い電流読み出し素子であるため、透明化した場合は配線抵抗による信号強度の減衰やクロストークが起こるとされているが、低抵抗の透明電極によってこれを低減することが期待される。

3. デバイスの設計とプロセス

3.1. Oxide / Metal / Oxide 構造

現在主流の透明電極である ITO は、プロセス温度の高さ・脆さ・高価さから様々な代替材料が提案されてきた。表 1 に各材料の典型的な特性を示す。グラフェン[5], [7]や PEDOT:PSS[8], [9]などの有機材料は、高いフレキシビリティとプロセス温度の低さが利点だが、 $10\ \Omega/\text{sq.}$ 程度の抵抗を達成するのが極めて難しい。銀などの金属を利用したナノワイヤは、グリッド状の構造がひずむことで、高い機械的安定性を得ている。導電性・透明性も ITO と同等程度で、密度を変えることで容易にチューニングできる[10], [11]。しかし、マイグレーションや腐食の起こりやすい材料であるうえ、主要な材料が生体非適合であることから、生体計測での利用は限定的である[12]。

表 1 プラスチック基板上に作成可能な透明電極の特性比較

	ITO	ナノワイヤ	グラフェン	PEDOT:PSS
シート抵抗 [$\Omega/\text{sq.}$]	60	10	70-300	30
透過率 [%]	85	~80	~90	~80
柔軟性	2 % 以下の伸長ストレスで破断。	格子がひずむことで数 10 % の伸長ストレスに耐える。	単層の場合 10 % 程度までの伸長ストレスに耐える。	10% 程度の伸長ストレスに耐える。
生体内での安定性、適合性	生体計測で一般的に用いられる。	銀・銅はイオン化しやすく、細胞毒性がある。	安定だが、ドーピングした場合は特性が劣化することもある。	広く用いられる。
出典、備考	本研究。ただし非加熱のもの。	[11]	[5]	[8]

Oxide / Metal / Oxide 構造（以下、OMO 構造）も、こういった ITO 代替の一つである。厚さ 10 nm 程度の極薄金属膜は、反射が低減されて光が透過するようになる[13]。さらに ITO のような酸化物で挟み込み、多層の反射膜を構成することで、透過率向上や結晶性改善が起こり、典型的には $10\ \Omega/\text{sq.}$ 程度のシート抵抗と 80%程度の透過率を得ることができる[14], [15]。

他の材料と比べたとき、以下の三つ主な利点として挙げられる。

- ・高価な ITO を利用せずとも、適当な酸化物と金属の組み合わせで高い導電性が得られる。
- ・酸化物に高い導電性が不要なので、フレキシブル基板上に作成可能。
- ・デバイスのバンドダイアグラムを変更せずに、酸化物電極を置換可能。

近年ではフレキシブルデバイスへの応用が進んでおり、湾曲耐性に着目した報告[16]や、上下の導電酸化物を PEDOT:PSS などのポリマーに置換し、一層の機械特性向上を図った研究もなされている[17], [18]。

3.2. ITO/Au/ITO 構造：材料の選定とプロセスの概要

今回用いた電極の構造と外観を図 3 に示す。各層の膜厚や封止膜の有無は実験ごとに異なるが、ここでは *in vivo* でのオプトジェネティクス実験に用いた構造について述べる。

金の導電率は ITO より二桁程度高いため、電極の水平方向導電性は主に極薄金属層によって担保される。OMO 構造の極薄金属層としては、光学的・電気的特性に最も優れる銀か、コストが安い銅を用いるのが一般的だ。しかし今回は、生理食塩水中に極めて薄い封止のみで浸漬すること、イオン化した金属がデバイスの劣化のみならず生体への毒性を持ちうることから、金を採用している。これにより電極はやや黄色く色づくものの、直下の文字を視認するのに十分な程度の透明性が得られる。

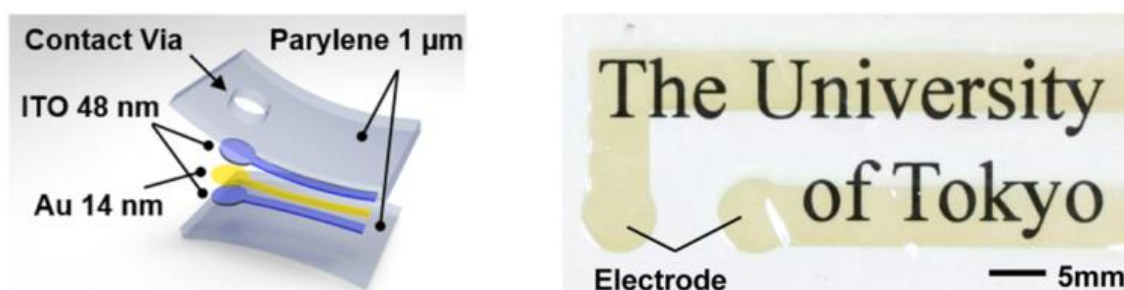


図 3 ITO/Au/ITO 電極の構造イメージ（左）と直下の文字が透視できる様子(右)

金が生体電極材料として一般的であること、パリレンの基板・封止膜が反射調整膜として機能する (Dielectric/metal/dielectric 構造) ことを考えると、上下の ITO 層がなくとも、それなりの特性を得ることが可能であるように思われる。

しかしながら、極薄金属膜と基板の密着は弱く、直接コンタクト電極として利用すれば、摩耗や親水によって簡単に剥離してしまう。また、今回の実験ではコンタクト電極直下の組織へ光刺激を行うため、コンタクト電極に反射調整膜がない設計は望ましくない。

また、下部の ITO 層にも、極薄金属層を効果的に成膜する表面修飾としての役割がある。金属は極めて薄いとき、必ずしも連続的な薄膜を形成せず、アイランド状の構造をとる。この状態では導電性が非常に低いですが、図 4 (上) に示すように、成膜が進むにつれて均一膜に

近づき、厚さ 10 nm 付近の閾値で導電性が一気に向上することが知られている。この閾値は基板のモフォロジーや濡れ性に大きく依存することが知られており、酸化物は最も一般的なインデューサーの一つである。

したがって金の上に酸化物レイヤー（あるいは代替物）を成膜するのが望ましい。この酸化物は ITO 以外でも構わないが、酸化物の一部が生体に対する毒性を持ちうること[19]、生体内での振る舞いがよく知られていること[20]から ITO を用いた。

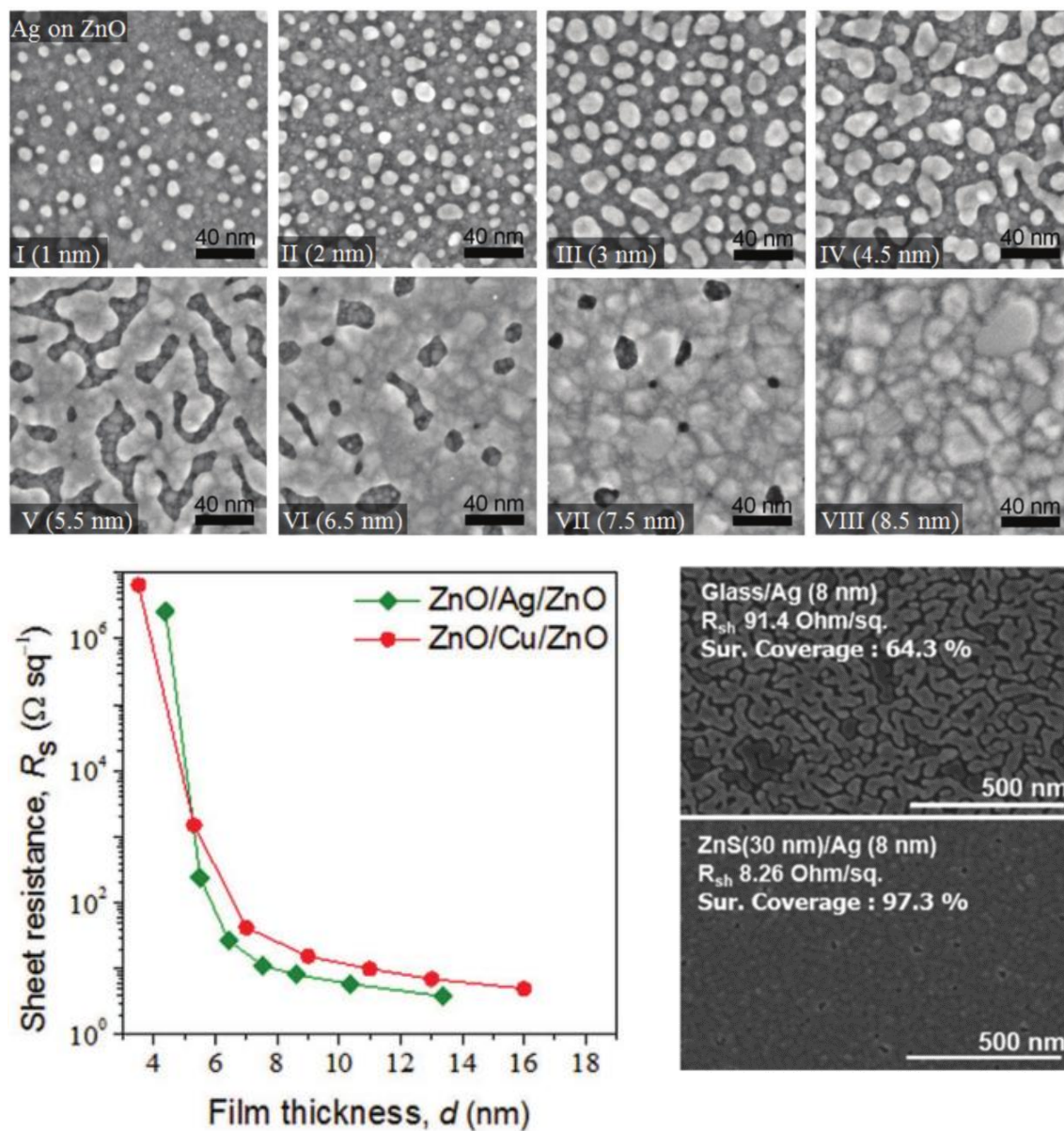


図4 酸化物上に成膜される銀が、アイランドから連続膜へと変化していく様子（上）、これによって起こるシート抵抗値の劇的な減少（左下）、基板がガラスの場合と酸化物の場合のモフォロジー・抵抗値の違い(右下)[15]

基板・封止膜として利用したパリレンは、化学気相成長法（CVD）によって容易に成膜することができるポリマー材料である。本来は黄色みがかかった材料だが、今回は極めて薄い状態で利用するため、ほぼ無色透明とみなせる。化学的な安定性が高く、生体内で良好な封止として利用できることに加えて、以下に記すプロセス上の利点がある。

図 5（左上）に、プロセス中のデバイス構造図と、剥離用フレームで保持されたデバイスを示す。極薄のパリレン基板は非常に剛性が低く、すぐグシャグシャに丸まってしまうため、基板として利用することが困難である。そこで我々は、ガラスにパリレンの密着性を弱めるコーティングを施したサポート基板上に、額縁状のテープを張り付けたサポート基板を用意し、この上にパリレン・電極各層を順に成膜した。

パリレンは CVD によって無指向に成膜されるため、テープのエッジにも連続的に成膜される。そのため、テープをサポート基板から剥離すると、パリレンもともにサポート基板から剥がれる。ピンセット等で剥離プロセスを行う場合、手技による不作為の機械的ストレスがかかり、ITO などのデバイスが損壊する恐れがある。テープはパリレンと比べてはるかに剛性が高く、デバイスをパターニングした中心部へのストレスを低減することができる。また、剥離後のハンドリングも極めて容易になり、計測対象へテープごと張り付けることも可能である。

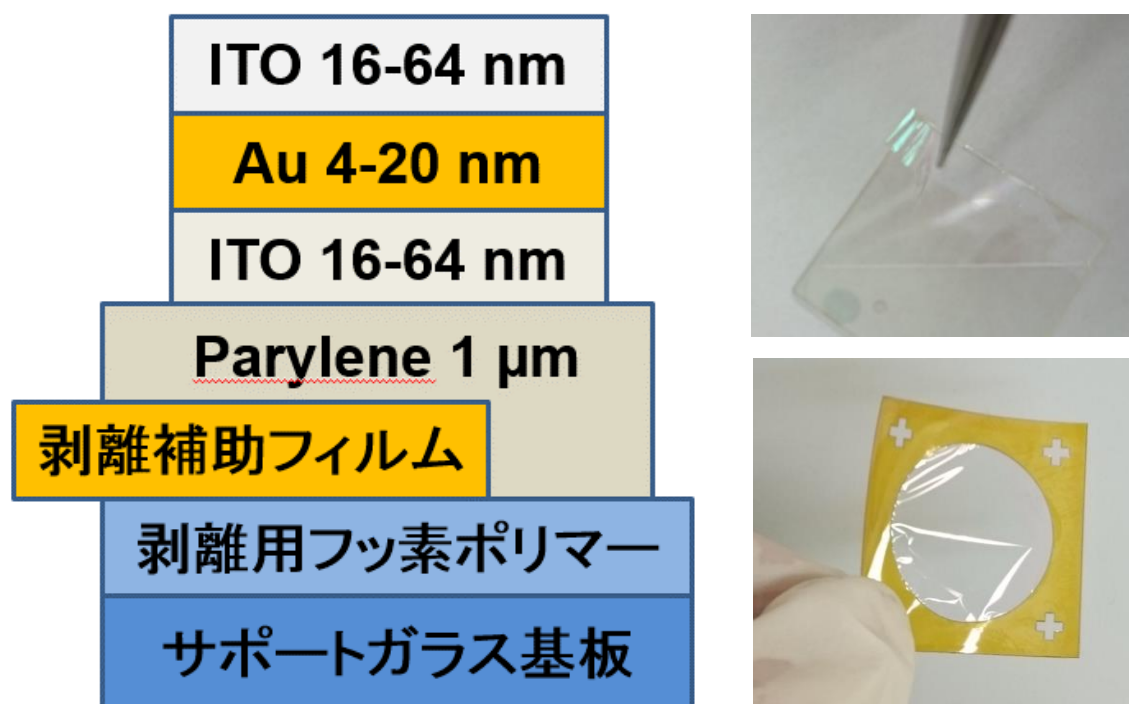


図 5 サポート基板を含めたデバイスの構造図。各層の膜厚・封止の有無は実験ごとに異なる。（左） デバイスをピンセット・剥離補助フィルム（厚さ 25μm のポリイミドテープ）ではがす様子（右）

3.3. 有機電気化学トランジスタ (OECT)

有機電気化学トランジスタ (Organic Electrochemical Transistor, OECT) は、一種の電解質ゲート型トランジスタで、典型的には図 6 (左上、右上) のような構造を持つ。PEDOT:PSS には電解質が侵入可能なので、ゲートに電圧が印加されると、カチオンが PEDOT:PSS チャンネルに注入され、PSS 鎖の SO_3^- 基を補償する。PEDOT:PSS の導電性は、主として PSS 中の SO_3^- 基からホール注入された PEDOT が担保しているので、カチオンが注入されることによってキャリア濃度が下がると、電流が変調される (図 6、左下、右下) [21]。

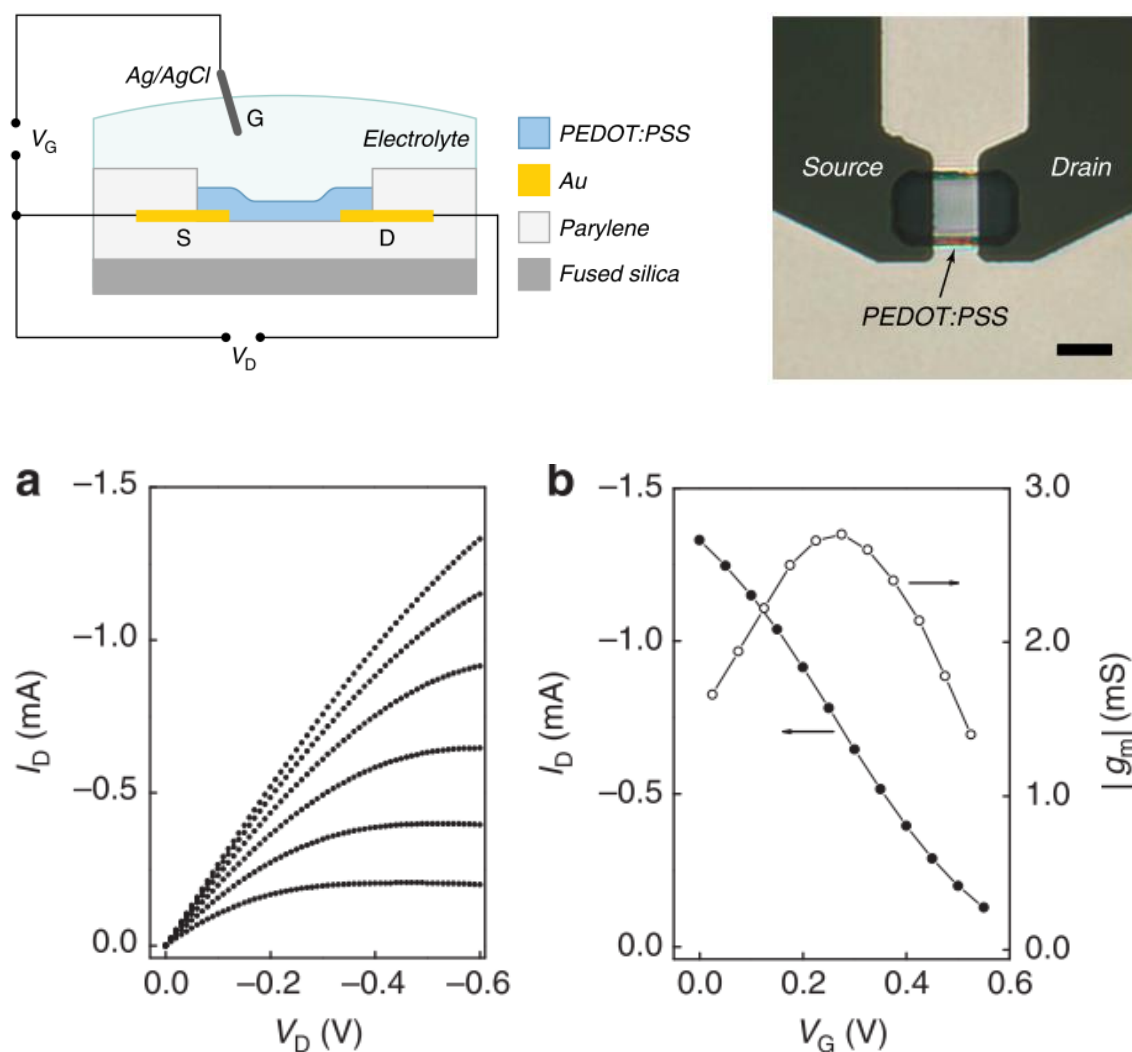


図 6 OECT の構造 (左上) と外観 (右上)、電気的な特性 (左下、右下) [21]

OECT は、チャネル材料やコーティングを工夫することで、各種化学センサとして利用することが可能だが、最も一般的な用途は生体電位計測である。*in vivo*, *in vitro* の環境は、ほとんどの場合生理食塩水で満たされており、これがイオン液体として機能する。生体電位が変化すると、ポテンシャルが伝搬することでトランジスタの電流値が変調される(図 7)。すなわち、OECT は生体電極であると同時に、電位変化を電流へと変化するトランスデューサでもあると言える[22]。生体電位計測における OECT のメリットは以下の通り。

- ① OECT のトランスコンダクタンスは、約 1 mS と極めて高い。したがって、測定点で強力な増幅を行うことができ、信号・ノイズ比が改善される。
- ② アクティブマトリクス化が可能であり、配線数を減らすことができる。
- ③ 材料・構造が Au/PEDOT:PSS 電極とほぼ同等で、プロセスが簡便（ただしチャネルの微細パターンニングは必要）。
- ④ 材料の特性からフレキシビリティ・生体適合性・低周波信号への感度が高い。

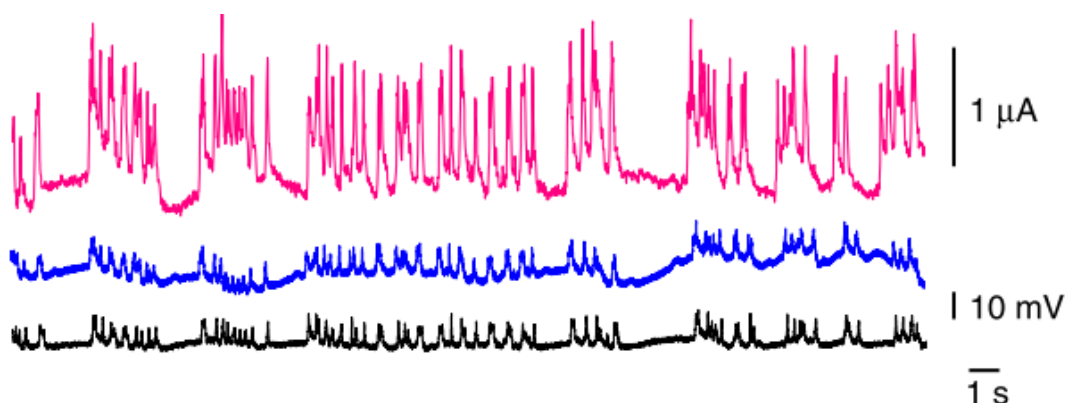


図 7 GABA を注入されたラットの皮質脳波検査。OECT による計測（ピンク）、PEDOT:PSS 電極による計測（青）、Ir 差し込み電極（黒）を用いた場合の測定結果をそれぞれ比較している。[22]

3.4. OEECT の読み出し：配線抵抗の影響とアクティブマトリクス

トランジスタを利用したシンプルな電圧増幅回路の増幅率は、 $g_m R$ で表される (g_m : トランスコンダクタンス、 R : 直列抵抗)。OEECT は極めて大きな g_m を持つため、高い増幅率が期待できるが、電圧ではなく電流値を読み出すのが一般的である。これは通常のトランジスタと比べて、OEECT のチャネル抵抗が数 100Ω と極端に低く、電流値が直列抵抗の大きさに規定されてしまうこと、電流変化によって抵抗まわりの電圧降下が変化すると、ソース・ドレイン電圧が変わってしまうことに由来する。

通常、OEECT のインターコネクトは金で行われるので、配線抵抗は無視できる程度に小さい。しかし、電極を透明化する場合配線抵抗が無視できなくなる。仮にマウスの脳皮質を 8×8 のマトリックスでイメージングすることを考える。この場合、観察対象である脳のスケールは 1 cm 程度、デバイスのスペーシングは 1 mm 程度になると想定される。したがって配線の Length/Width 比 (L/W) は 10 程度となり、 $60\Omega/\text{sq.}$ の非加熱 ITO を利用すると、配線抵抗が 600Ω 程度になる。OEECT のチャネル抵抗は、チャネルのスケールと PEDOT:PSS のプロセスによって異なるが、 $LW=1$ のデバイスで 100Ω 程度のオーダーである。したがって OEECT の特性が配線抵抗によって制約されてしまうと考えられる。

動作速度・増幅率を向上させるためトランジスタを微細化した場合、この傾向はより顕著に現れる。昨年出版された縦型 OEECT の報告では、段差をチャネルとして利用することで、 $1\mu\text{m}$ 未満の非常に短いチャネルを実現している[23]。非常に高い Wd/L (d はチャネルの厚さ) が得られ、それに比例したトランスコンダクタンスの上昇が見込まれる。しかし実際には、寄生抵抗の影響で、 20 mS 程度で頭打ちになってしまう (図 8)。

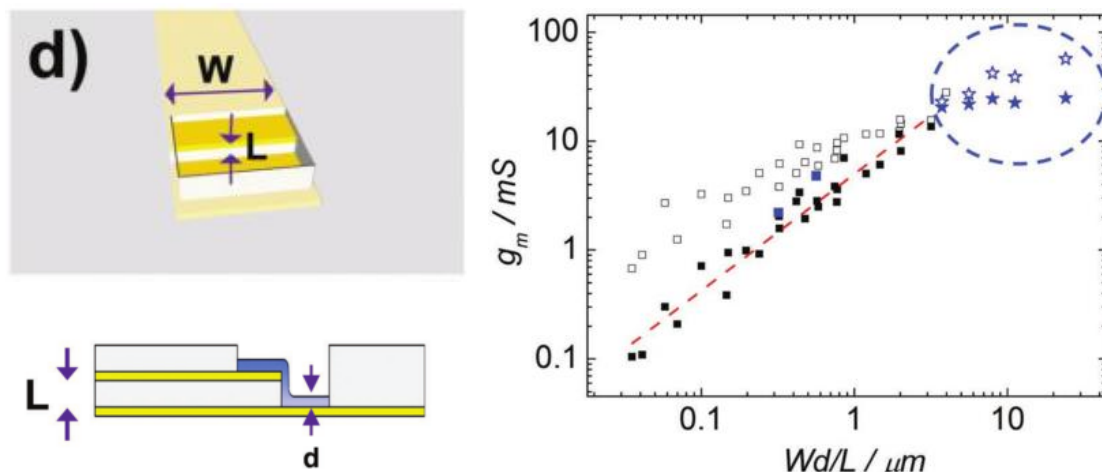


図 8 縦型 OEECT の寸法と特性の関係。(左) 構造図。黄色が金、青色が PEDOT:PSS、白が封止膜材料。(右) 寸法に対するトランスコンダクタンスのプロット。四角は横型、星は縦型の OEECT を表し、白抜きは配線抵抗を考慮した補正值。[23]

OECT をアクティブマトリクスで運用する場合も、配線抵抗の影響はクロストークとして顕著に現れる。図 9 に、先行研究で行われたシミュレーションを示す。3×3 のマトリクスに 1 k Ω の読み出し抵抗が直列接続された場合を想定しており、入力された正弦波が読み出し時に歪んでいるのが確認できる[24]。

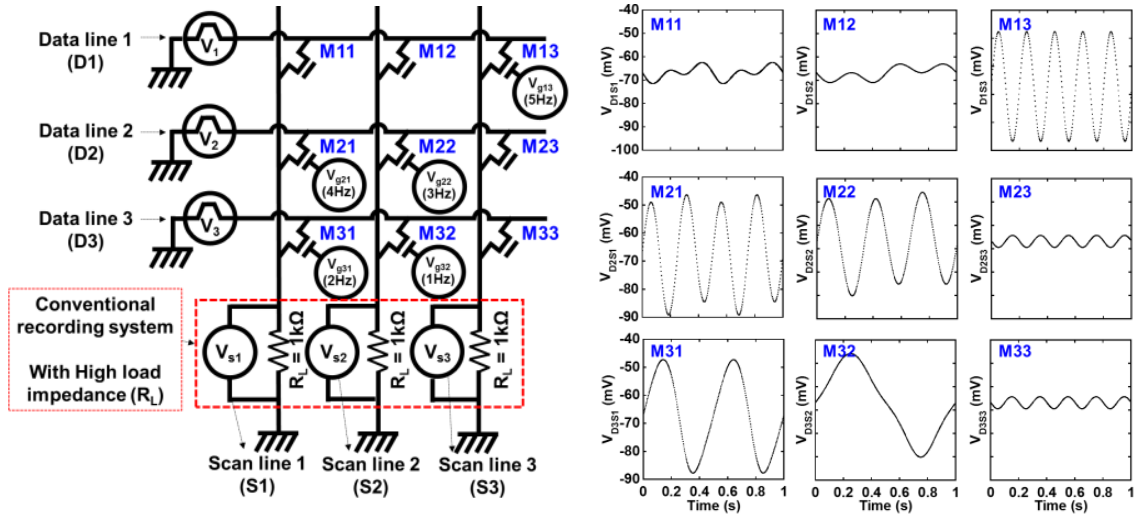


図 9 1 k Ω の読み出し規制抵抗を想定した OECT アクティブマトリクスの回路図 (左) と出力波形 (右) 。[24]

したがって、OECT のマトリクス化は、配線抵抗の影響を避けながら行う必要がある。図 10 に二つの先行研究を示す。通常の有機トランジスタ (OFET) を集積化する場合、クロストークはほぼ完全に断つことができるが、OFET の On 抵抗を十分低くするため、OECT よりはるかに大きな OFET を配置する必要がある[25]。金のグリッドを利用する場合、マトリクスは透明化されるうえ、3 Ω/sq の極めて低い配線抵抗が実現できるが、太さ数マイクロのグリッドが存在するため、部分的には光が完全に遮断される。

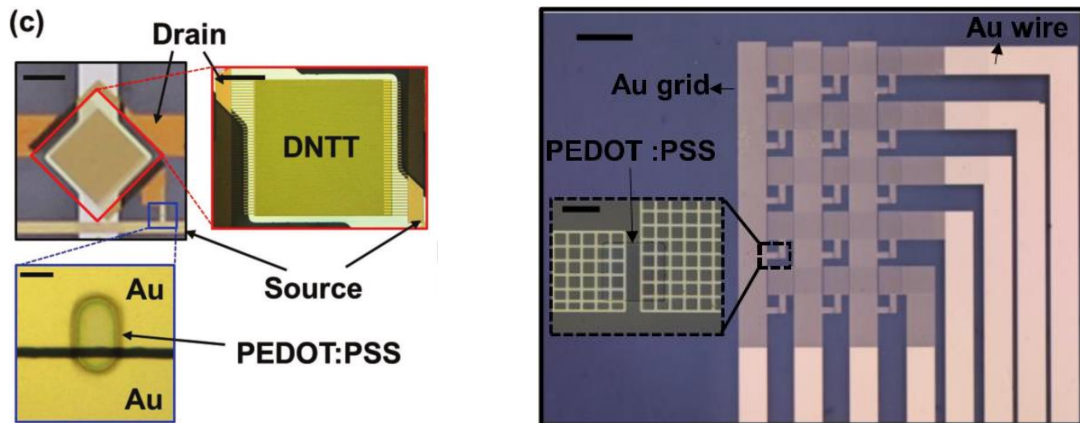


図 10 OFET と集積化された OECT (左) [25]と、金のマイクログリッドを用いて透明化された OECT アクティブマトリクス (右) [24]

4. ITO/Au/ITO 電極の特性評価

4.1. シート抵抗と金の膜厚の関係

図 11 に金の厚さと電極のシート抵抗の関係を示す。この実験では、ITO の厚さは上下とも 48 nm に固定されている。金膜厚が 14 nm の時、ITO/Au/ITO 電極の抵抗は 8.6 $\Omega/\text{sq.}$ で、上下の ITO の総膜厚分に相当する抵抗値：60 $\Omega/\text{sq.}$ と比べて低かった。

膜厚を薄くすると、抵抗は徐々に上昇し、8 nm 付近で急峻に上昇したのち、また緩やかに変化した。水平方向の導電を ITO 二層と金の並列抵抗と考えると、金を薄くしていくことで 60 $\Omega/\text{sq.}$ に漸近していくと考えられるが、実際はそれより高い値をとる。

14 nm での抵抗値から、金のシート抵抗を $10 \Omega/\text{sq.} \times d / 14 \text{ nm}$ (d は金の厚さ)、二層の ITO のシート抵抗を 60 $\Omega/\text{sq.}$ とすると、電極の抵抗は金 10 nm の時 11.4 $\Omega/\text{sq.}$ 、8 nm で 13.5 $\Omega/\text{sq.}$ となるが、実験値はそれよりも高くなっている。

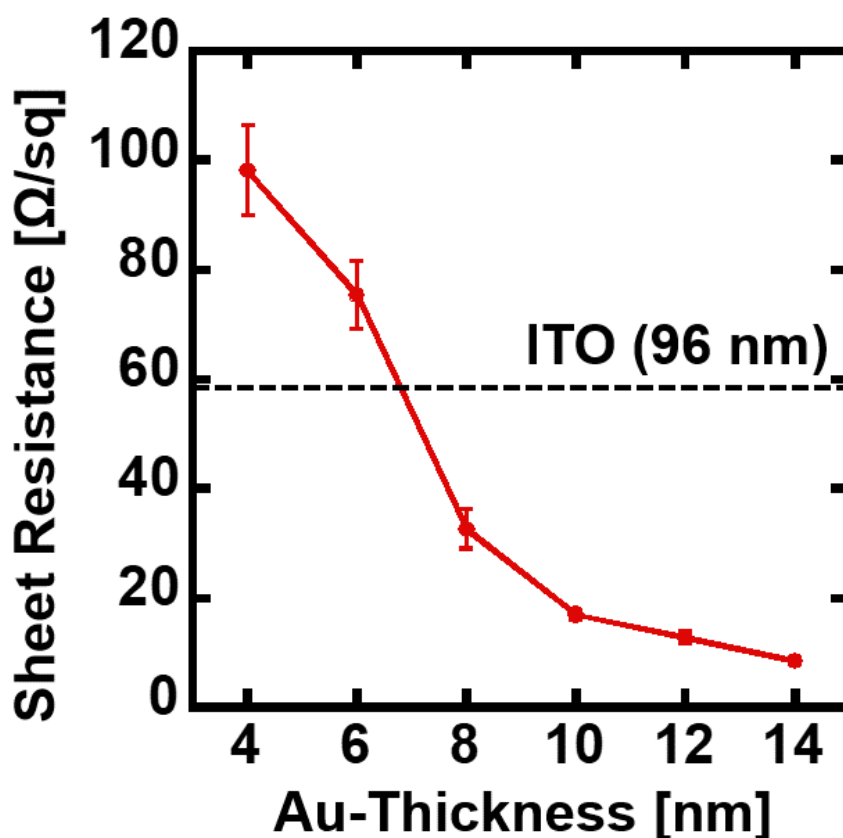


図 11 金の膜厚を変化させたときの、ITO/Au/ITO 電極のシート抵抗。破線は上下の ITO の合計膜厚と同等の厚みを持つ ITO 電極のシート抵抗。

4.2. 極薄金フィルムのモフォロジー観察

ITO 上に蒸着した金の結晶性について、電子線走査型顕微鏡 (SEM) と X 線回折法 (XRD) を用いて調べた (図 12、13)。なお、パリレン基板の凹凸によって金のモフォロジーが観察しづらくなることを避けるため、これらの実験ではラフネスが 1 nm 程度のガラス基板上に、直接 ITO, Au を製膜したサンプルを用いている。

金が高い導電性を持たない状態 (8 nm 以下) においても、金の結晶はフィルム上に存在するものの、グレイン同士が溝状に分かれていることがわかる。以上の結果は、類似の構造を用いた先行研究の結果と一致している[26], [27]。

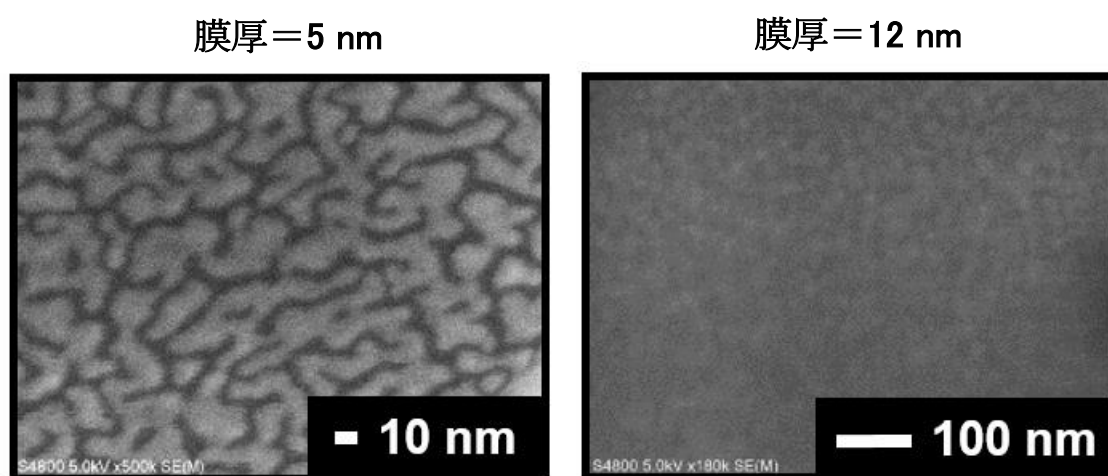


図 12 膜厚 5 nm (左)と 12 nm (右) の時の、金の表面 SEM 像

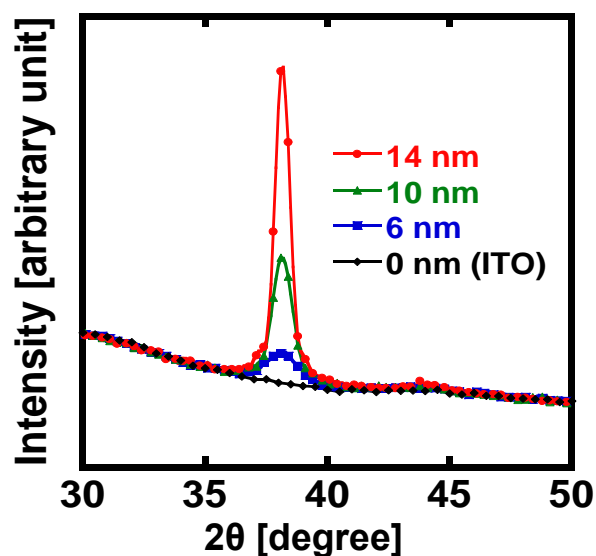


図 13 XRD による金の結晶性観察。金結晶に対応するピーク 38 度付近。

4.3. シート抵抗と ITO の膜厚の関係

表 2 に、様々な厚さの ITO を用いたときの、ITO/Au/ITO 電極のシート抵抗を示す。金の厚さは 14 nm に固定されている。一基板上の四点から平均をとっており、上下の ITO が最も厚い場合 (64 nm, 64 nm) と薄い場合(16 nm, 16 nm)のシート抵抗は $7.9 \pm 0.3 \Omega/\text{sq.}$ と $8.9 \pm 0.5 \Omega/\text{sq.}$ であった。金の膜厚に対する変化と比べると小さく、金が十分厚いときは、導電性がほぼ金の厚さに依存する (ITO にはほとんど依存しない) ことが確認された。

表 2 ITO の膜厚を変化させたときの、ITO/Au/ITO 電極のシート抵抗

Bottom ITO (nm)	Thickness of Top ITO (nm)				
	16	32	48	64	
	16	8.9	8.2	10.2	7.1
	32	8.5	8.6	9.4	7.5
	48	9	7.4	8.6	7.6
	64	8.2	7.3	8.1	7.9

(Ω/sq.)

4.4. 透過率と金の膜厚の関係

図 14 (左) に、ITO/Au/ITO 電極の透過率スペクトラムを示す。この実験ではパリレン基板上に作成したサンプルをガラス基板から剥離したうえで、丸まらないようポリイミドのフレームで固定している。各層の厚さは、ITO が各 48 nm、金が 14 nm である。また、封止膜は施していない。

スペクトラムに現れる規則的な波は、パリレン基板が $1\text{ }\mu\text{m}$ と極めて薄いため、光の干渉を起こしていることに起因する。ITO/Au/ITO 電極は、500 nm 以上の長波長帯では ITO と同等程度の透過率を持つ。短波長帯では透過率が落ちるが、それでも 473 nm の光（オプトジェネティクスで使用したレーザーに対応）に対して 69 %の透過率が得られた。

図 14 (右) に、金の膜厚を変えた場合のスペクトラムの変化を示す。この実験でも、ITO の膜厚は 48 nm に固定されている。金の膜厚を 6 nm から 10 nm へと増加させると、特に長波長側の透過率が改善し、ピークシフトが起こる。さらに膜厚を増加させると、今度は可視光のほぼ全域で透過率が減衰した。これらの現象が連続的に起こっていることをしめすため、より測定点を増やしたグラフも、図 15 に示しておく。

4.5. 透過率と ITO の膜厚の関係

金と同様に、上下の ITO の膜厚を変化させた場合の透過率スペクトラムを図 14 に示す。上部の ITO の膜厚を 16 nm から 64 nm まで増加させると、透過率のピークが長波長側へ

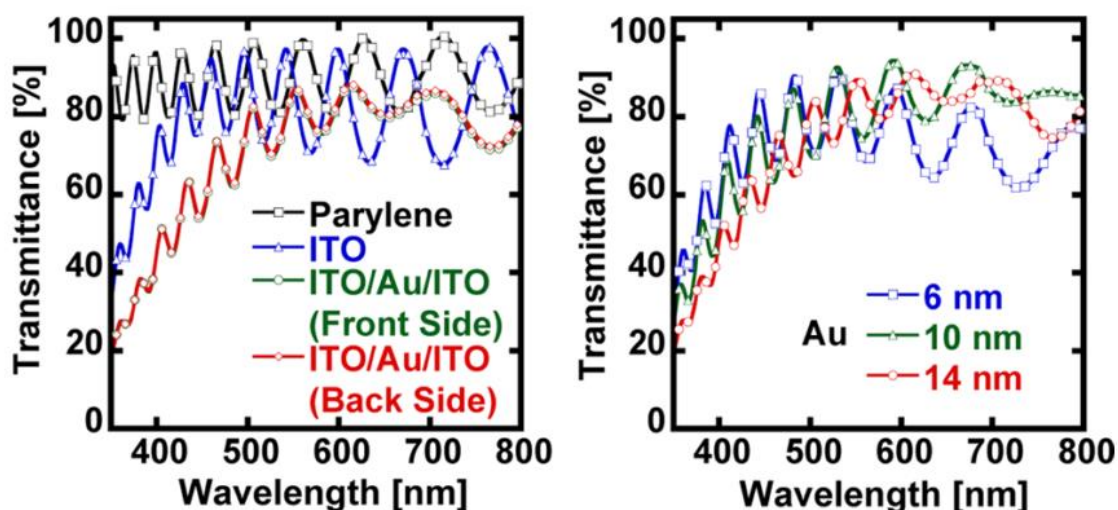


図 14 金の膜厚を変化させたときの、ITO/Au/ITO 電極の透過率スペクトラム

シフトする。一方で下部の ITO を厚くしても、周期的な波形がシフトするのみで、透過率は大きく変化しない。これは ITO/大気界面に比べて、パリレン/ITO 界面の屈折率の違いが小さいことに起因する。したがって、電極上に封止膜や光学デバイスを作成する場合は、この傾向が保たれないことがある。

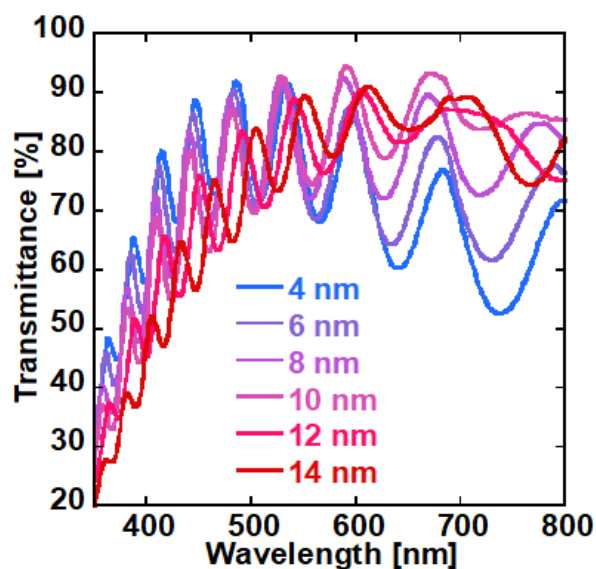


図 15 金の膜厚を変化させたときの、ITO/Au/ITO 電極の透過率スペクトラム。変化が連続的に起こっていることを示すため、図 14 より多くのデータをプロットしている。

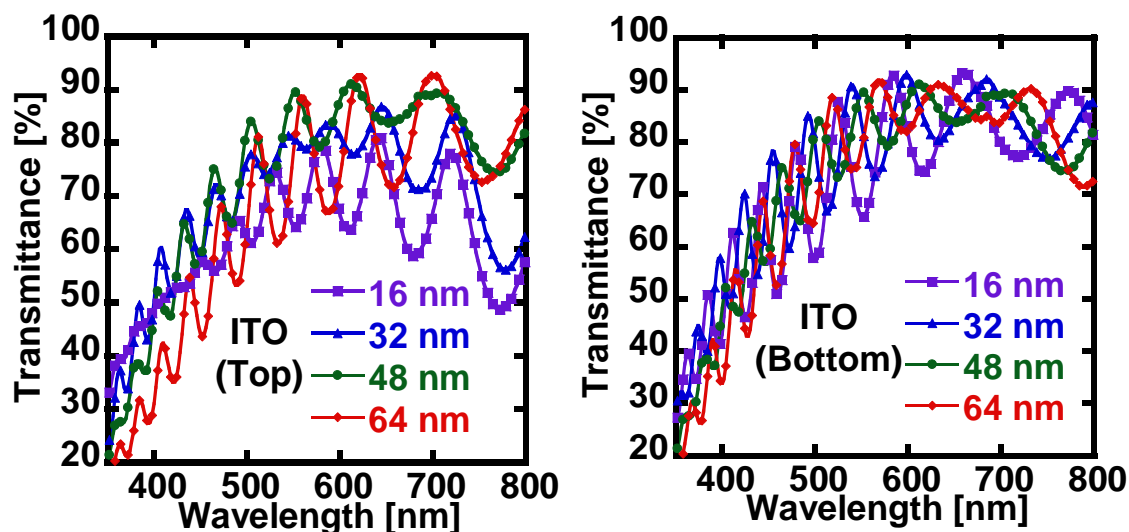


図 16 上部の ITO (左) と下部の ITO について、それぞれ膜厚を変化させたときの、ITO/Au/ITO 電極の透過率スペクトラム

4.6. 考察：金薄膜の閾値膜厚と電氣的・光学的特性

酸化物上に作成された金属は、成膜開始時には不連続なアイランド状の粒子を形成するが、徐々に粒子同士が癒合し、溝が入った膜、均一な膜へと成長していく[15]。均一な膜が形成される閾値膜厚では、導電性の改善が一気に進むとともに、透過率が最も高くなりやすいとされる。これは、金が薄いほど入射光・電子の相互作用が弱まり、反射・吸収が抑えられるが、閾値膜厚以下では、アイランド状の金粒子が引き起こす局在プラズモン共鳴による吸光の効果が上回るためだと考えられている。

本研究で観察された SEM 像 (図 12) によれば、金薄膜は膜厚 5 nm で溝の入った膜、12 nm で (多少のイレギュラーはあるものの) 連続的な膜へ成長しているとみなせる。また、シート抵抗は 6・8 nm で急峻に変化し、透過率は 10 nm 以上へ厚くすると減衰を始める。したがって閾値厚みは 8・10 nm 程度であると考えられる。

閾値厚みは酸化物層やプロセス条件によって変化するとされており、今回は熱蒸着のレートが 1 Å/s と比較的早くすることで、基板に吸着したフラックスの多体衝突が起これやすい環境を作り、早い段階で連続膜が形成されるよう工夫している。さまざまなフレキシブル基板上に作成された類似構造の閾値膜厚も 5・10 nm 程度で[28], [29]、極薄基板上でも十分な膜質が得られていると言える。

閾値膜厚以下の金を用いた電極では、ITO/Au/ITO 電極の抵抗値が、同等程度の厚さの ITO を上回った。ITO と Au の並列抵抗を考えると、Au が負の導電率を持つことになる。同様の現象は、PEDOT:PSS/Au/PEDOT:PSS 構造でも確認されている (表 3) [17]。

原因として、二つの仮説が立てられる。

一つは、金の上に成膜された ITO の抵抗が極めて高くなる、というものである。抵抗値については未知数であるが、金の上に成膜された ITO のモフォロジーが変化することは、先行研究でも確認されている[29]。

表 3 PEDOT:PSS/Au/PEDOT:PSS 電極の金の膜厚と、シート抵抗の関係 [17]

Sample	Sheet resistance (R_s), Ω/sq
PEDOT:PSS (35 nm)/ Au (10 nm)/PEDOT:PSS (35 nm)	~150
PEDOT:PSS (35 nm)/ Au (15 nm)/PEDOT:PSS (35 nm)	20.9
PEDOT:PSS (35 nm)/ Au (20 nm)/PEDOT:PSS (35 nm)	9.05
PEDOT:PSS (35 nm)/ Au (25 nm)/PEDOT:PSS (35 nm)	6.47
PEDOT:PSS (35 nm)	49.9
ITO (35 nm)	47.3

もう一つは、極めて薄く成膜された金と ITO の界面が絶縁される、というものである。この仮説は、金の薄膜化とともに進む抵抗増大が、上部・下部 ITO の片側に相当する抵抗値 ($120 \Omega/\text{sq.}$) で頭打ちになる実験結果とよく一致する。

予備的な実験として、空气中光電分光器 (AC3) を利用して測定した、Au 表面の仕事関数を表 4 に示す。閾値膜厚以上の金でも表面の仕事関数が浅くなっている可能性が示唆された。なお、サンプル数は各一つずつで、ITO50 nm を成膜したガラス基板を用いている。

表 4 極薄金膜の表面の仕事関数

金の膜厚 (nm)	2	4	8	16
仕事関数 (eV)	4.47	4.33	4.48	4.53

閾値膜厚以下のサンプルでは、長波長帯の透過率が大きく減衰することがわかった。これが局在表面プラズモン共鳴 (LSP) に起因することは、シミュレーションを用いた先行研究から支持される[30]。当該研究では、ガラス基板/有機系インデューサー上に成膜した極薄金フィルムの光学的性質と、シミュレーションを比較している (図 17)。

シミュレーションは厚さ 5 nm 以上の領域で実験とよく一致するが、より薄い領域では長波長の光に対する実験値がシミュレーションより低い透過率を示す。そこで撮影した表面から、LSP が生じる空間的領域を導き出して反映することで、再びシミュレーションと実験値がよく一致するようになる。

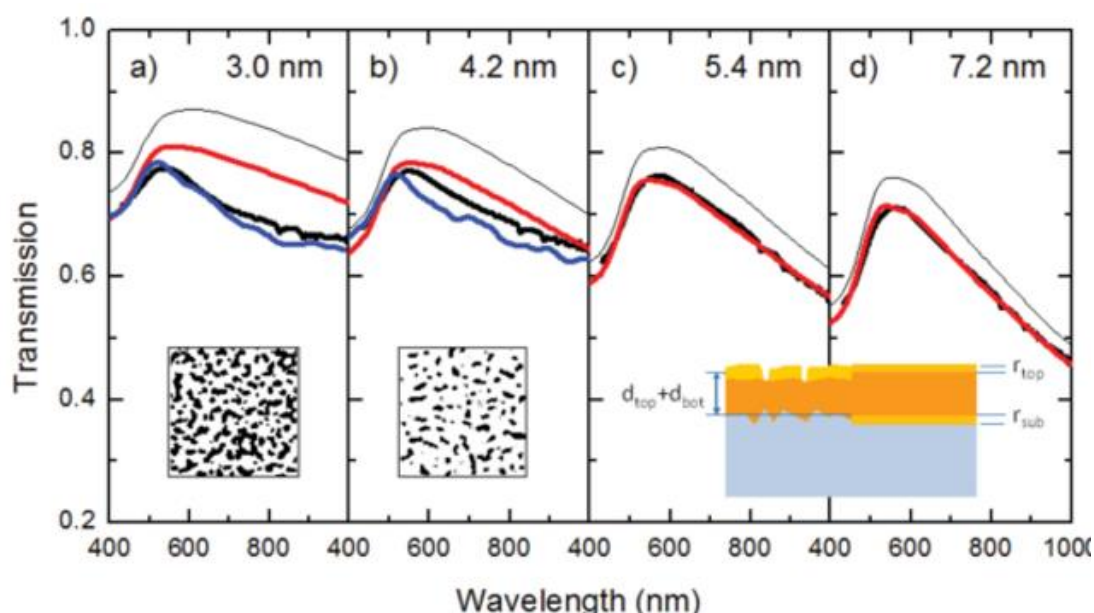


図 17 金薄膜の透過率シミュレーション。プロットはそれぞれ、灰：近が理想的なバルクの時、赤：シミュレーション、黒：実験値、青：LSP の効果を含めたシミュレーション。インセットは撮影した表面画像と、モデル化された金薄膜 [30]

4.7. PEN フィルムを用いた曲げ試験

ITO/Au/ITO 電極の基本的な機械的特性を評価するため、図 18（左）に示すような実験系を用いて曲げ試験を行った。フィルムは並行ステージの間に挟まれるように固定され、距離を狭めることによって湾曲する。電極はフィルム中央部に成膜されており、曲げ半径が小さくなると伸長歪がかかり、やがて断裂した。この実験では、パリレン基板の代わりに厚さ $125\ \mu\text{m}$ の PEN フィルム基板を用いている。これは、極薄基板の剛性が極端に低くハンドリングが困難なうえ、電極にかかるストレスは基板の厚さに依存し、パリレン基板上で電極が断裂する曲げ半径は $100\ \mu\text{m}$ 程度のオーダーになるため、正確なストレスを加えるのが不可能だからである。

図 18（右）に ITO と二種類の ITO/Au/ITO 電極の曲げ試験の結果を示す。伸長歪の値は、電極の厚みが基板に比べて十分に小さく、湾曲ストレスに影響を及ぼさないと仮定して、 $\varepsilon = d/2R$ として見積もった（ d はフィルムの厚み、 R は曲げ半径）。また、表示されているのは 4 つ以上のサンプルから取った幾何平均、幾何分散である。

ITO/Au/ITO 電極は、それぞれのストレスにおいて、同程度の厚みの ITO よりも低い抵抗を示した。また、ITO/Au/ITO 電極同士であっても、ITO 層の厚みが薄いサンプルの方がより低い抵抗を示した。サンプルごとのばらつきが非常に大きい、これは個別サンプルの抵抗変化が図 19 のようになるためである。抵抗は特定の曲げ半径で極めて急峻に変化するため、閾値を超えたサンプルと超えていないサンプルの含まれる標本から得る幾何分散は極めて大きくなる。

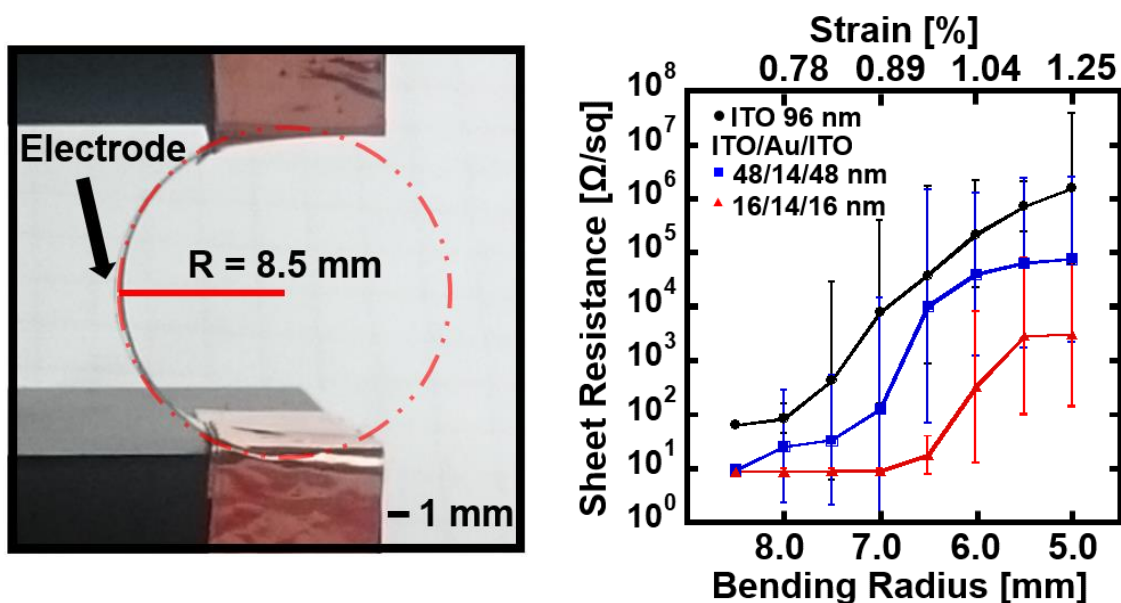


図 18 曲げ試験の写真（左）と、ITO、ITO/Au/ITO 電極の抵抗変化（右）

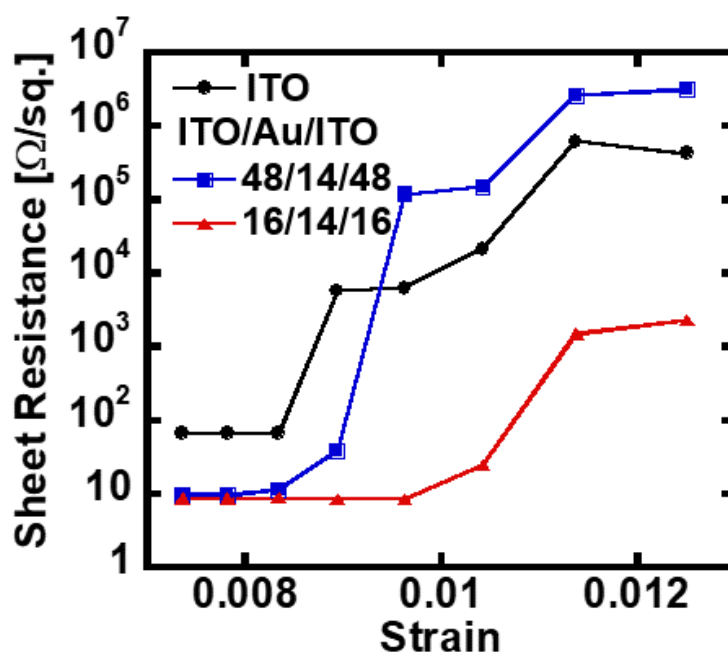


図 19 ITO、ITO/Au/ITO 電極それぞれについて、代表的な 1 サンプルの抵抗変化

4.8. 抵抗の回復とクラックの表面観察

半径 5 mm まで曲げられた ITO/Au/ITO 電極をリラックスさせると、数秒程度で表 5 のように抵抗値が回復した。同じ現象は ITO 電極では見受けられず、また ITO/Au/ITO 電極では各層の厚みに依存せずほぼ初期値まで抵抗が回復した。

さらにリラックス後の電極を SEM によって観察した (図 20)。ITO 電極のクラックは 10 μm 以上と大きく、その間を破片状の ITO が埋めているが、破片同士は明確に分かれている。それに対し ITO/Au/ITO 電極のクラックは、1 μm 未満と小さい。さらにクラックの間にも明るく見えるレイヤーが存在し、導電性の材料によってクラックの両端がつながれている可能性が示唆された。

表 5 様々な厚さの ITO、ITO/Au/ITO 電極を半径 5 mm の演習に沿うよう曲げ、リラックスさせた時の抵抗変化。R_b:リラックス後の抵抗、R₀:初期抵抗

ITO / Au / ITO [nm]	(ITO) 32	16/10/16	16/14/16	(ITO) 64
R _b / R ₀	> 20	1.0	1.1	> 15

ITO / Au / ITO [nm]	16/14/48	(ITO) 96	48/10/48	48/14/48
R _b / R ₀	0.9	> 30	1.0	1.0

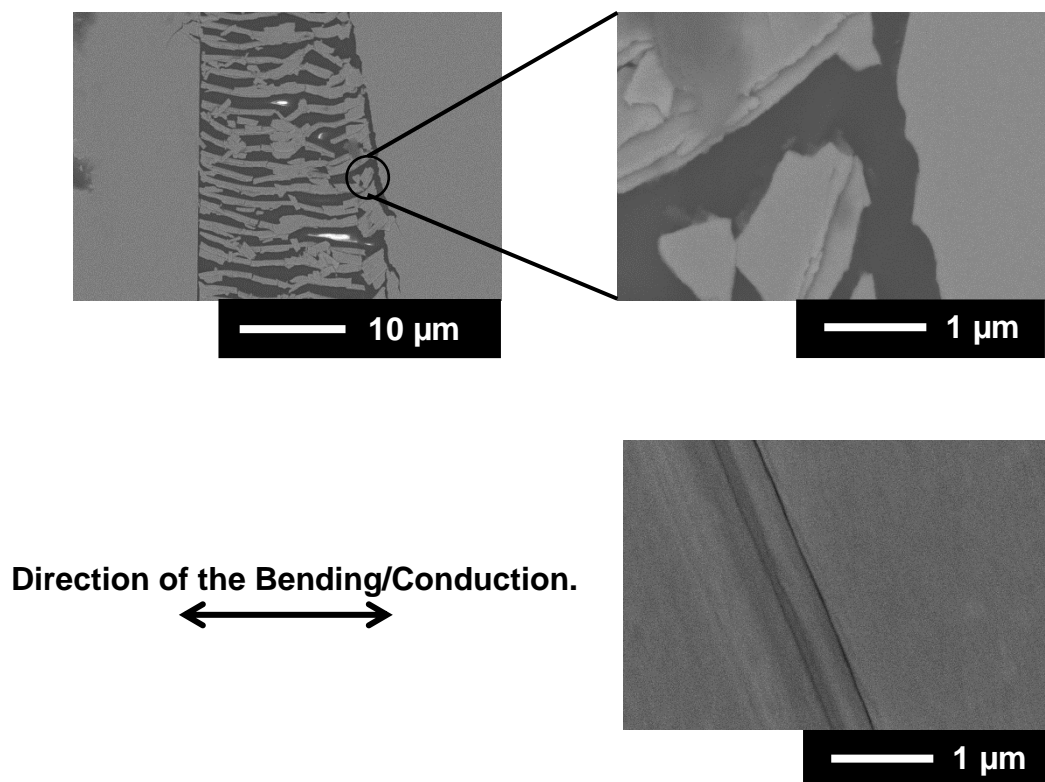


図 20 ITO（上）、ITO/Au/ITO（右下）電極を半径 5 mm の演習に沿うよう曲げ、リラックスさせたときの表面 SEM 像。

4.9. 考察：ITO/Au/ITO 電極の機械的ストレス耐性

電極の抵抗変化は急峻であり、図 18 では見かけ状大きなばらつきが生じてしまった。そこで電極の抵抗が変化する閾値歪みを定義し、各電極について表 6 に比較した。閾値歪みの定義には標準的なものがないので、ここでは抵抗が初期値の二倍に到達したときの伸長歪みとしている[31]。

Oxide/metal/oxide 構造の閾値歪みは同等程度の厚みの Oxide より大きいとする報告もあるが[16]、今回の実験ではそのような結果は得られなかった。むしろ電極の総厚みが閾値歪みに大きな影響を与えている。

表 6 様々な厚みの ITO、ITO/Au/ITO 電極の曲げ試験から算出した閾値歪み

ITO / Au / ITO [nm]	(ITO) 32	16/10/16	16/14/16	(ITO) 64
Critical Strain [%]	1.11 ± 0.02	1.08 ± 0.02	1.03 ± 0.03	1.09 ± 0.03
ITO / Au / ITO [nm]	16/14/48	(ITO) 96	48/10/48	48/14/48
Critical Radius [%]	1.04 ± 0.03	0.90 ± 0.05	0.91 ± 0.01	0.93 ± 0.05

以下の理論式から、電極膜厚と伸長歪みの関係を考える[32]。

$$\varepsilon = \frac{1 + 2\eta + \chi\eta^2}{(1 + \eta)(1 + \chi\eta)} \frac{d_1 + d_2}{2R + d_1 + d_2}$$

$\eta = \frac{\text{上層の厚み}}{\text{下層の厚み}}, \quad \chi = \frac{\text{上層のヤング率}}{\text{下層のヤング率}}, \quad R = \text{曲げ半径}, \quad d = \text{各層の厚さ}$

PEN や ITO のヤング率は厚みやプロセス条件に応じてさまざまな値が報告されているが、ここでは PEN: 4 GPa、ITO: 120 GPa として計算する。半径 1 mm の円周上に沿って曲げられたとき、厚み 10 nm、100 nm の ITO それぞれについて、伸長歪みは 6.25 %, 6.26 % となり、閾値歪みの差を説明するには十分でない。

先行研究では、ITO の膜厚が厚くなると、クラックがフィルム全体を貫通する（プロパゲーション）のが早くなり、閾値歪みが小さくなること[33]が報告されており、今回の実験でも同様のことが起こっている可能性がある。また、断裂するよりも前に ITO が基板から剥がれる現象[31]も報告されており、このような場合、伸長歪みのみから電極の機械特性を見積もるのは必ずしも妥当ではないと言える。なお、仮に上記の式から厚さ 1 μm のパリレン上での限界曲げ半径を見積もると、約 50 μm になる。

4.10. 厚さ 1 μm のパリレン基板を用いたクランプテスト

より実的な機械的安定性を調べるため、厚さ 1 μm の極薄パリレン基板上に作成したデバイスを用いてクランプテストを行った。図 21（左上）にテストの手順を示す。デバイスフィルムは、あらかじめ引き延ばした状態（プリストレッチ）のエラストマーに張り付けられた後、ゆっくりとリラックスされる。この際、エラストマーの上面はしわくちゃに折りたたまれ、プリストレッチの大きさに応じた機械的ストレスを受ける（図 21 右上、下）。

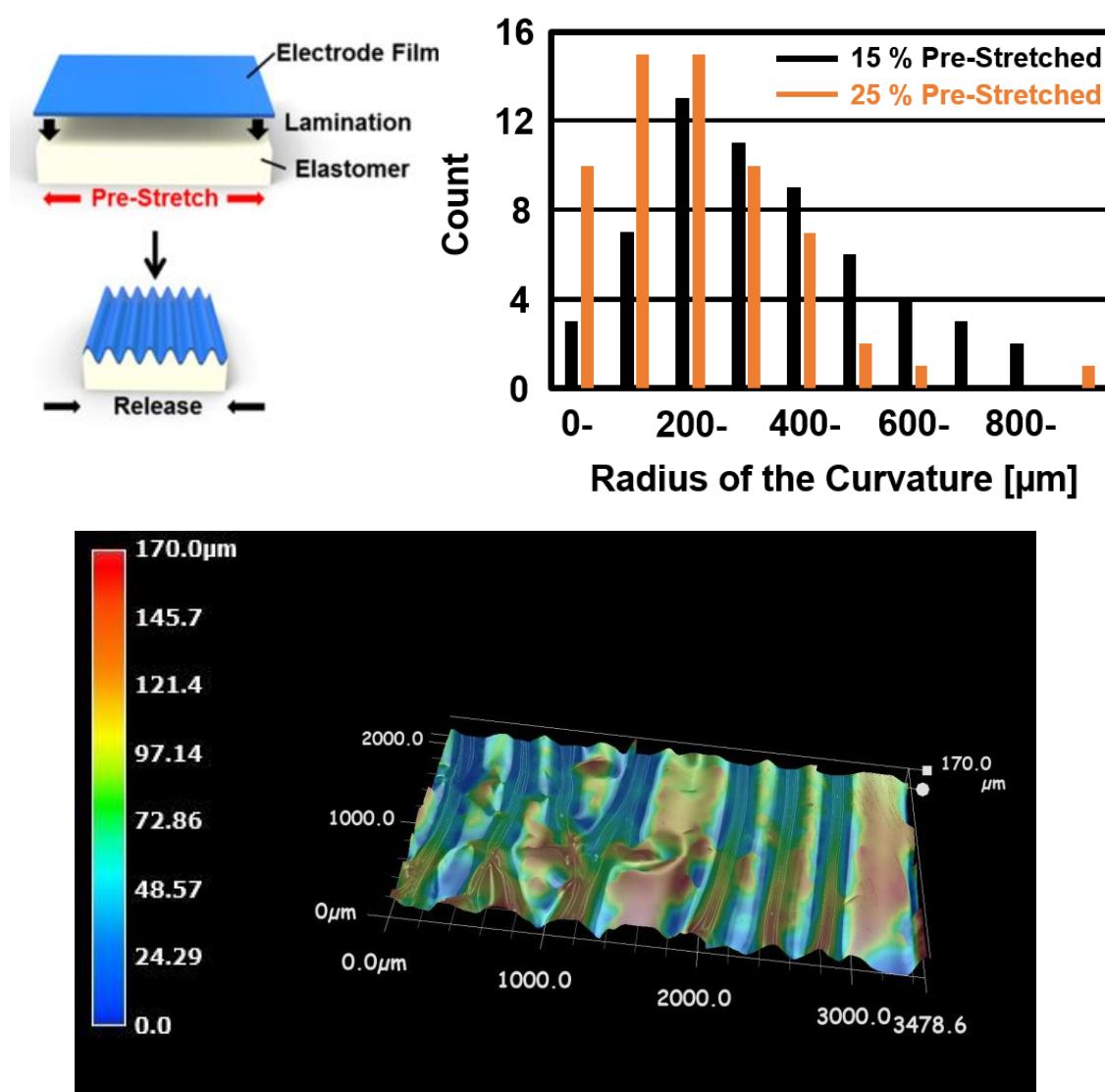


図 21 エラストマーへの張り付けとリラックスによるクランプのイメージ（左上）、しわの“山”の曲げ半径とプリストレッチの関係（右上）、レーザー顕微鏡で撮影したクランプされたデバイスの 3D イメージ（下）

このテストについては、先行研究で詳細にモデル化されている[34], [35]。

15 %プリストレッチされたエラストマーに張り付けた時、ITO（厚さ 96 nm）電極の抵抗は $0.46 \pm 0.04 \text{ k}\Omega$ から $4.7 \pm 2.2 \text{ k}\Omega$ へ上昇した。これに対し、ITO/Au/ITO 電極の抵抗は、 $66 \pm 2 \Omega$ から $106 \pm 43 \Omega$ で、同等程度の厚みの ITO より小さかった。これら貼り付け後の抵抗変化は、4.8 節の曲げ試験で破断後にリラックスされた後の抵抗と同等程度のオーダーである。

続けてこのサンプルを 10 %引き延ばし、また緩める繰り返し試験を行った（図 22）。デバイスはエラストマーがリラックスされた状態のとき折りたたまれており、延ばすことでしわが解消されるはずだが、実際には延ばす過程で抵抗が上昇し、リラックスする過程で抵抗が減少した。

ITO の抵抗は、エラストマーに張り付けられてから最初にクランプされる過程で劇的に上昇し、その後繰り返し試験中も上昇を続けた。これに対し、ITO/Au/ITO はほぼ一定の抵抗を保った。また、100 サイクル目の伸長時抵抗/リラックス時抵抗比 ($R_{\text{stretches}}/R_{\text{relaxed}}$) は ITO で 6.6、ITO/Au/ITO 電極で 1.4 であった。

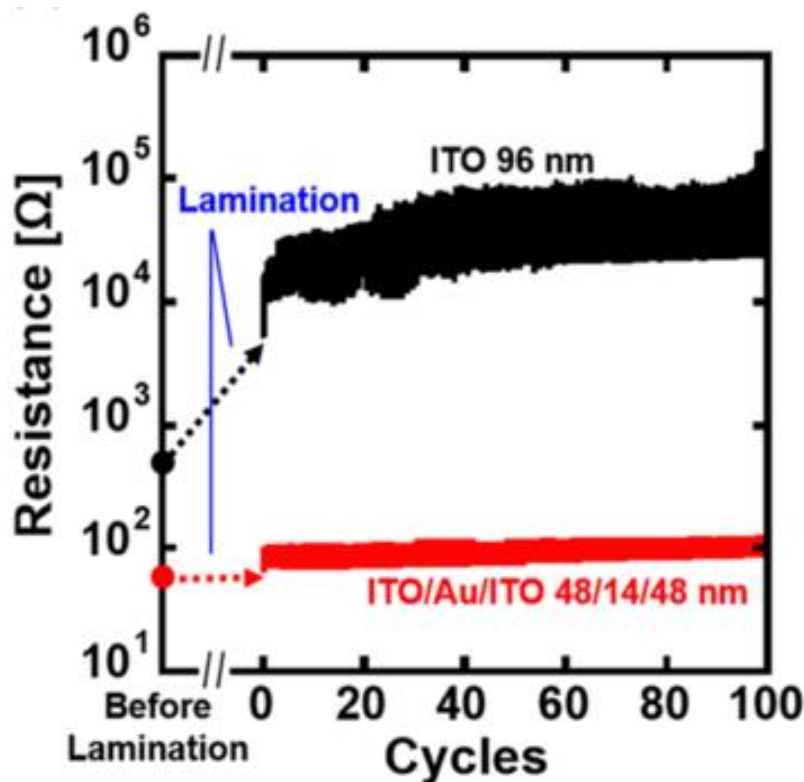


図 22 ITO と ITO/Au/ITO 電極を 15 %プリストレッチしたサンプルに張り付けたサンプルの繰り返し伸長試験（10 %, 100 回）。それぞれについて、100 回繰り返し後の抵抗が最も低かったサンプルのみをプロットしている。

4.11. 封止膜を用いた機械的安定性の改善

電極の上に封止膜をコーティングすると、柔らかい材料をコーティングされたことによるストレスの緩和効果[18]に加えて、デバイスが伸長ストレスのかからない座標（ニュートラルプレーン）に配置されることで、機械的安定性が向上する[36], [37]。今回は基板と封止膜が同一の材料なので、配線のほとんどがニュートラルプレーンに位置する（図 23）。

図 24 に、封止膜の有無に対するクランプテストの結果を示す。封止膜がない場合、ITO/Au/ITO 電極であっても 50 %のプリストレッチに対して 10 倍以上に抵抗が上昇する。それに対し封止膜を施した場合は、200 %のプリストレッチに対しても 17 %しか抵抗が上昇せず、安定性が飛躍的に上昇する。

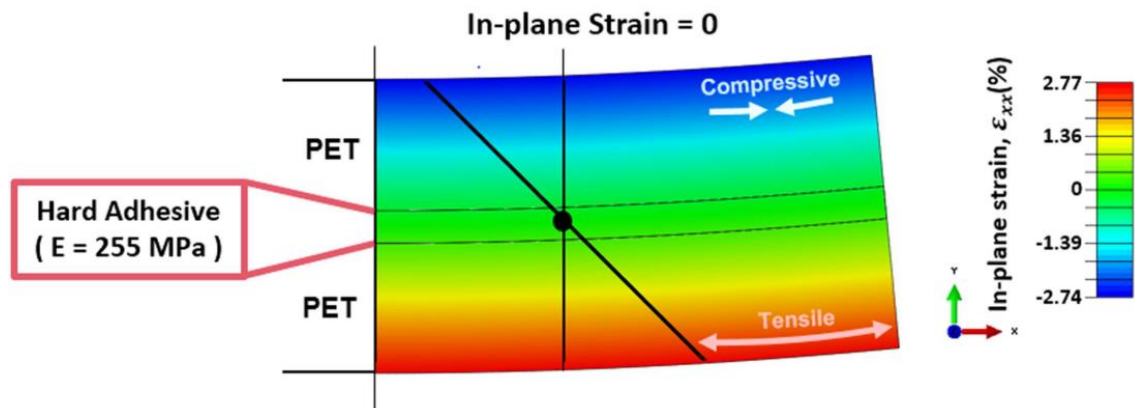


図 23 基板と封止膜が同一材料である場合のニュートラルプレーン [37]

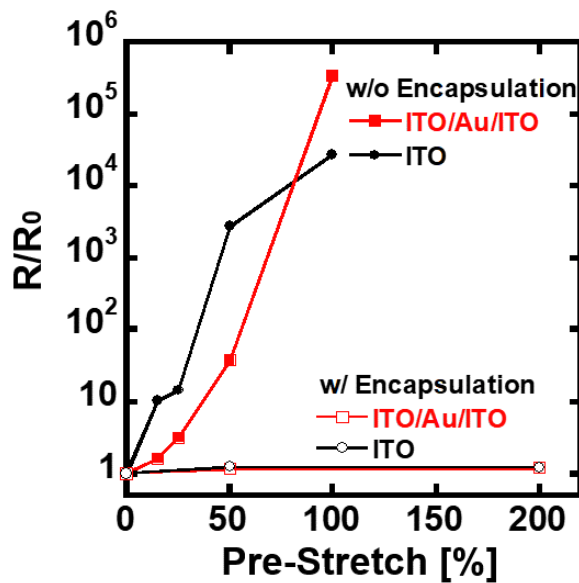


図 24 封止膜有・無それぞれについてのクランプテスト

4.12. In vivo での生体信号計測

作成した電極の実用性を示すため、*in vivo* での生体電位計測を行った。

デバイスはパリレンを用いて封止され、図 25（上）に示す寸法でパターンニングされた。様々な配線長にパターンした際の、生理食塩水中での電気化学インピーダンスを図 25（下）に示す。ITO/Au/ITO 電極のインピーダンスは、1 kHz の交流信号に対して約 20 k Ω であった。これは先行研究で利用されていた電極と同等程度の値である[4], [6]。

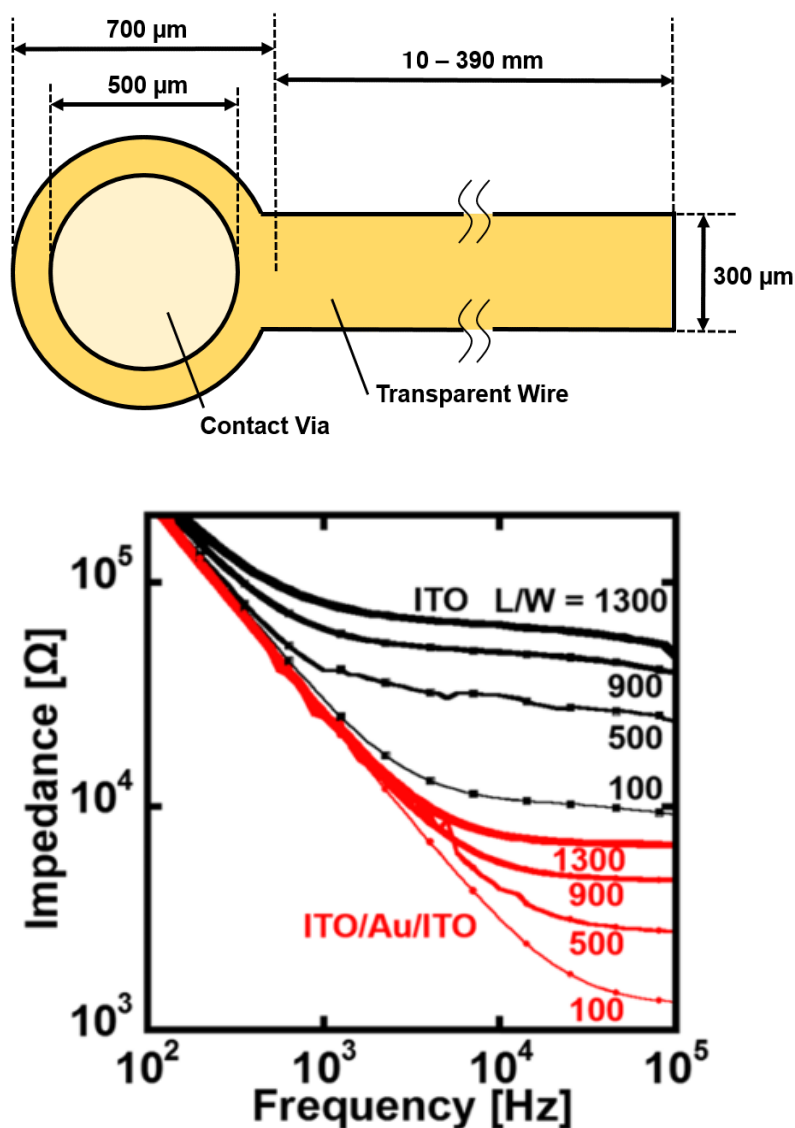


図 25 生体電極としてパターン・封止された電極の寸法図（上）と、配線長を変化させた場合の生理食塩水中での電気化学インピーダンス（下）

低周波数帯 (<1 kHz) では、生理食塩水・電極界面に存在する電気二重層のキャパシタンスが支配的で、インピーダンスは周波数に対して線形に変化する。一方高周波数帯 (>10 kHz) では、配線長の変化に対してインピーダンスが大きく変化することから、配線抵抗が支配的であると考えられる。よりシート抵抗の高い ITO を配線として用いた場合、1 kHz での電気化学インピーダンスも配線抵抗に大きく影響された。

以上の実験で電極が機能していることを確認したのち、オプトジェネティクスを用いた生体電位計測を行った。図 26 に示すように、フィルム電極は麻酔をかけられたラットの左後肢薄股筋へ張り付けられた。電極は非常に薄いため、筋肉に吸い付くように張り付き、組織の収縮に追従した。ラットは遺伝子改変されており、波長 473 nm のレーザー光に対して神経が応答し、筋肉が収縮する。不透明な金属電極を利用した場合、刺激を行ったポイントの直上で計測を行うことができない問題があるが、ITO/Au/ITO 電極なら可能である。

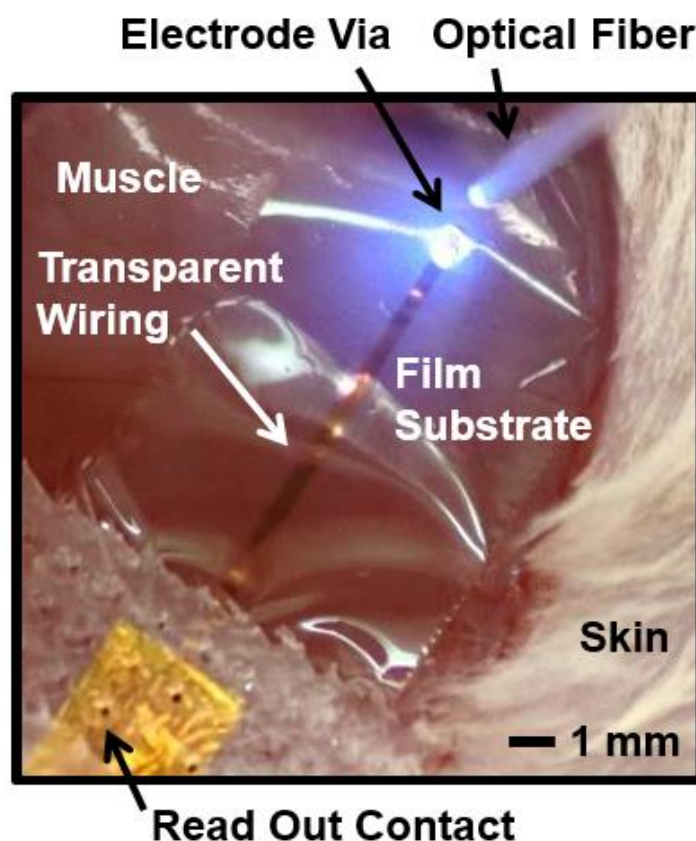


図 26 筋肉上に張り付けられたフレキシブル透明電極を利用して、光刺激を行ったポイントの直上で電位を計測する様子

実際に ITO/Au/ITO 電極を用い、刺激点の直上で測定した筋電図を図 27 に示す。Peak-to-peak は 4.7 mV、信号強度のピークは 700 Hz、シグナルの幅は約 5 ms であった。シグナルの形や幅は、オプトジェネティクスを利用した先行研究で計測された値とほぼ同一である[25]。

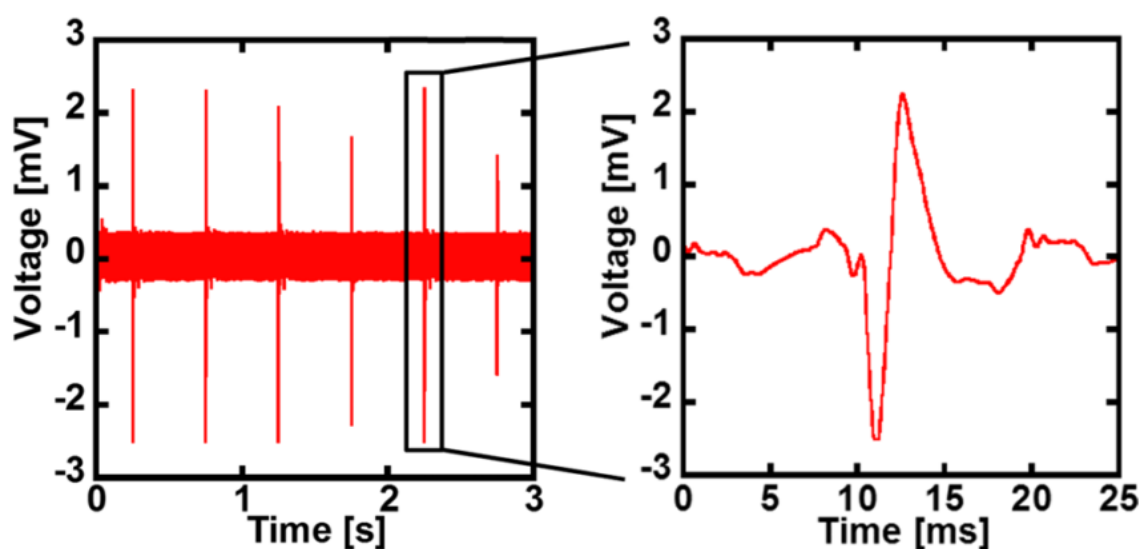


図 27 ITO/Au/ITO 電極を用いて計測された筋電図（左）とその拡大（右）

4.13. 考察：配線長とデバイスのスケール

現在、高密度のフレキシブル神経電位センサアレイとされているデバイスは、数 100 μm 程度のピッチでセンサが配置されている[38]。今回の計測でもちいた電極は、1 kHz で $L/W = 1000$ 程度の配線を敷いても、電気化学インピーダンスが配線抵抗の影響を受けない。配線幅がデバイスのスペーシングと同程度だと考えると、10 cm 以上の大面積化が可能だと言える。ただし、神経電位計測で 100×100 以上の測定点を取ることは現状考えづらい。

PEDOT:PSS やカーボンコーティングを用いた場合、サイトインピーダンスが 1 k Ω 未満まで下がる[39], [40]。仮にラットの脳全面を 8×8 のアレイで計測する場合、スペーシング約 1 mm、配線長約 1 cm となる。配線抵抗は、ITO を用いた場合 600 Ω 、ITO/Au/ITO 電極を用いた場合 100 Ω 程度となり、やはり電気化学インピーダンスに有意な差が出ると考えられる。

5. OECT の作成とインテグレーション

5.1. OECT の作成プロセス

先行研究[25]のプロセスを参考に、図 28 の手順で OECT を作成した。まず、ガラス基板上にフォトリソist ZPN1150-90 をパターニングし、接着層のクロム 5 nm と電極の金 75 nm を蒸着してからイソプロパノール溶液に一日浸漬させ、不要部分をリフトオフする。続けて封止膜のパリレン 0.6 μm を CVD で成膜した後、剥離補助層の希釈 Novec1700 溶液をスピコートし、再びパリレン 0.6 μm を成膜する。後者のパリレンは PEDOT:PSS をパターニングするための犠牲層である。ZPN1150-90 をパターニングし、OECT のチャンネル直上（および読み出し用のコンタクトパッド）のみパリレンが露出した状態にしたのち、酸素プラズマを用いた反応性イオンエッチング（RIE）でパリレンを削り、電極を露出させる。添加物を加えた PEDOT:PSS（Clevios PH 1000、Ethylene glycol、(3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane、Dodecyl benzene sulfonic acid の 94 : 5 : 1 : 0.1 混合溶液）をスピコートする。100°C 1 分の仮アニールで乾燥させたのち、Novec より上のレイヤーを剥離させることで、チャンネルにのみ PEDOT:PSS の残った OECT が作成される。

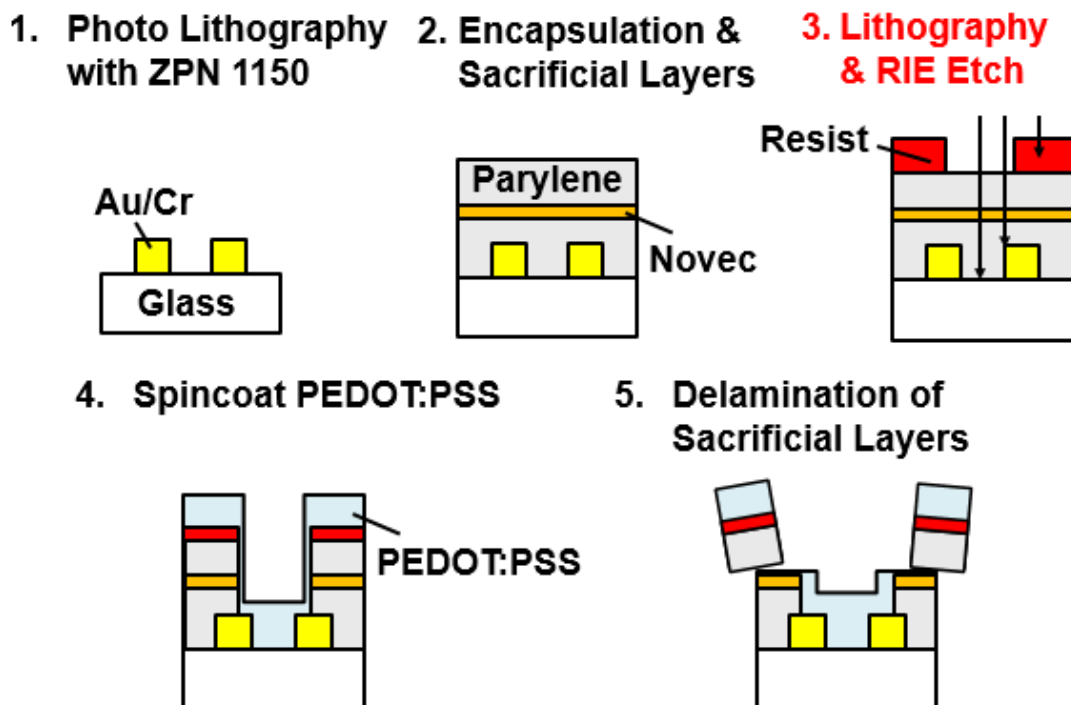


図 28 OECT の作成プロセス

5.2. PEDOT:PSS の修飾

OECT のトランスコンダクタンス、応答速度は PEDOT:PSS の導電率と比例的な関係にあるが、PEDOT:PSS 水溶液 (Clevios PH 1000) をそのままスピncコートするとシート抵抗が数 10 k Ω /sq.に達する。PEDOT:PSS の電気伝導は PEDOT のグレインと PSS 鎖のモフォロジーに依存するため、修飾を行って結晶性と配列のコントロールを行う必要がある。以下、2 種類の方法について検討した結果を記す。

なお、本節では、特に断りがない限り 2000 rpm でスピncコートを行う。

① 混合溶液の使用

PEDOT:PSS 水溶液 Clevios PH 1000 に、モフォロジーを制御する添加剤・クロスリンカーの Ethylene glycol、(3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane、Dodecyl benzene sulfonic acid を加え、94 : 5 : 1 : 0.1 混合溶液を作成する方法で、OECT に関する先行研究で広く使われている[21], [25]。

② 溶液によるポスト修飾

PEDOT:PSS をスピncコートしたのち、硫酸・メタノールへ浸漬することでコアシェル構造の変化や PSS の脱離を促し、導電性を向上させる方法[9], [41]。アニール条件や溶液の濃度を調整することで、1000~4000 mS の極めて高い導電率が得られる。

表 7 に、それぞれの方法で作製した 4 サンプル中の、最低・最大のシート抵抗を示している。硫酸・メタノール修飾についてはスピncコート後のアニール条件を 100℃・120℃・140℃とし、最も低いシート抵抗を示した条件に付いて述べている。

溶液修飾により、混合溶液を単純に使うより低い抵抗を実現できた。しかし、溶液浸漬後の洗浄プロセス時間をコントロールするのが困難でばらつきの原因となりうること、他材料への侵襲が懸念されることから、以降の実験では混合溶液を用いている。

表 7 PEDOT:PSS の修飾条件とサンプル中最低のシート抵抗値

	シート抵抗 [Ω /sq.] (最低)、(最大)	プロセス条件
混合溶液	206、270	スピncコート後 140℃で 1 時間乾燥
混合溶液+硫酸	139、146	スピncコート後 120℃10 分乾燥。95 %の硫酸に 10 分浸漬後、140℃で一時間乾燥
硫酸修飾	94、217	スピncコート後 140℃10 分乾燥。95 %の硫酸に 10 分浸漬後、140℃で一時間乾燥
メタノール修飾	182、185	スピncコート後 140℃10 分乾燥。95 %の硫酸に 10 分浸漬後、140℃で一時間乾燥

5.3. PEDOT:PSS のスピncコートと膜厚

PEDOT:PSS のスピncレートと膜厚の関係を図 29（左）に示す。酸素プラズマによる親水化処理を受けたガラス基板上に PEDOT:PSS をスピncコートしたのち、シャドウマスクを用いた RIE で段差を作り、接触型段差系（Dektak）で計測を行った。酸素プラズマのエッチングによりガラスも削れるため、最大で 10 nm 程度の誤差を含んでいる。膜厚はスピncコートレートが上がるとともに減少し、1000 rpm 以上では標準偏差が平均膜厚の 10 % 未満となり、成膜が安定した。

大面積基板上でパターニングした場合も膜厚が安定していることを確かめるため、7.5 cm × 5 cm の基板上に Novec とパリレンを成膜した基板を用い、OECT と同様の剥離プロセスでパターニングした PEDOT:PSS の膜厚分布を図 29（右）に示す。PEDOT:PSS はおおむね均一に成膜され、膜厚は 101-130 nm の範囲に収まっていた。また、同様の方法でチャンネルサイズを変えた場合にも膜厚が変動しないことを確かめた（表 8）。

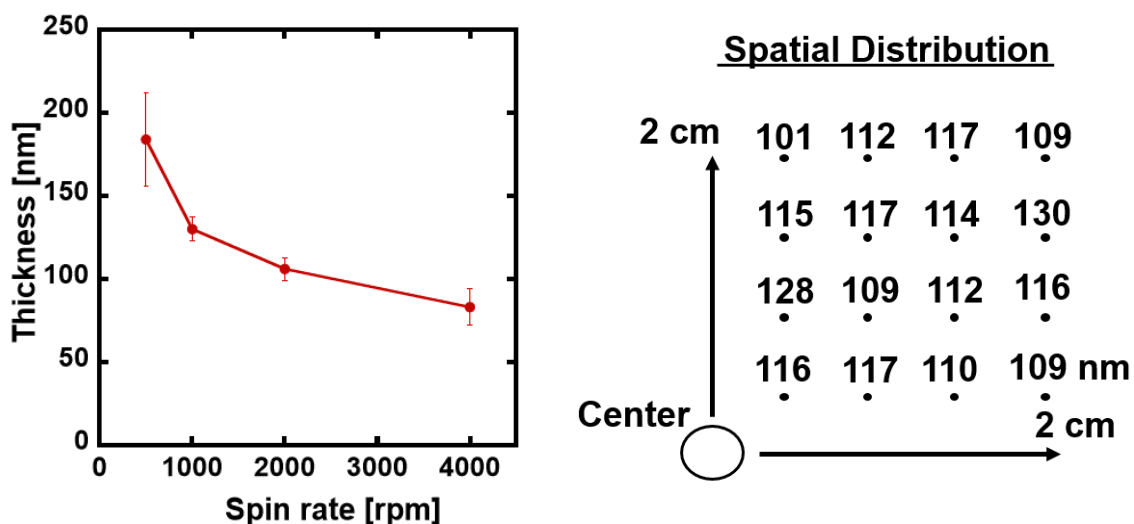


図 29 PEDOT:PSS のスピncレートと膜厚の関係（左）と空間的な膜厚分布（右）

表 8 OECT と同様のプロセスでパターンされたチャンネルのサイズと膜厚の関係

チャンネルの大きさ	膜厚
1.6 mm × 1.6 mm	114 nm
0.8 mm × 0.8 mm	104 nm
0.4 mm × 0.4 mm	104 nm

5.4. OECT の試作と高速化の目標

前節までの結果を踏まえて、チャンネルサイズ：300 μm ×300 μm の OECT を作成し、ゲートへの矩形波入力に対する応答を調べた。ドレイン電圧は 0.6 V とし、ゲート電圧 (0.1V の矩形波) は Ag/AgCl 電極から入力した。

三通りの膜厚で作製したデバイスの応答を図 30 に示す。応答速度は、指数関数でフィッティングし、時定数の逆数を取る方法が一般的だが、ここではリーク電流の減衰と重ね合わせになるため、電流値が $I_0 \cdot (I_0 - I_s) \times 0.9$ に達するのに要する時間を応答速度としている。いずれのサンプルも、矩形波の入力開始とともにゲートリーク電流が流れた後、カチオンの注入に起因する p 型トランジスタ動作を示し、数ミリ秒で電流が飽和した。膜厚が薄いほど電流の変化は小さくなり、応答速度は速くなる傾向が見られた。

神経信号の周波数は 1 Hz ~ 10 kHz 程度とされ、アクティブマトリクスで動作させる場合は、測定対象の周波数×データライン数が必要となる。そこで EMG の信号強度ピーク (100 Hz ~ 1 kHz) の 4 倍サンプリングを 4×4 のアクティブマトリクスで計測するのに必要な 16 kHz をベンチマークとして、以後の研究を進めた。

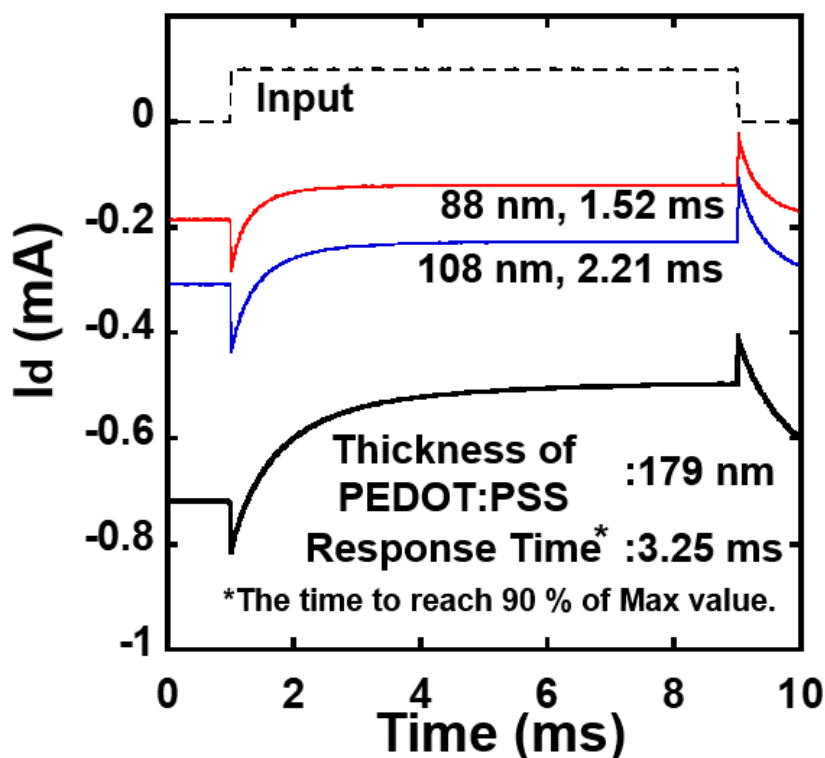


図 30 試作した OECT の矩形波入力に対する応答

5.5. PEDOT:PSS のインピーダンスとオーバーラップ

OECT の微細化に先立ち、金と PEDOT:PSS のオーバーラップの大きさが電極のキャパシタンスに及ぼす影響について調べた。用いたサンプルの構造図と、計測されたインピーダンスを図 31 に示す。なお、PEDOT:PSS の寸法は縦横ともに 3 mm の四角である。

オーバーラップが大きくなるにつれインピーダンスは、減少した。高周波数帯で支配的となる配線抵抗由来の成分が数 100 Ω のスケールで変化することから、PEDOT:PSS フィルム内のキャリア輸送距離短縮が、インピーダンスの減少に寄与していると考えられる。一方で、等価回路から計算した電気二重層由来のキャパシタンスも上昇した。

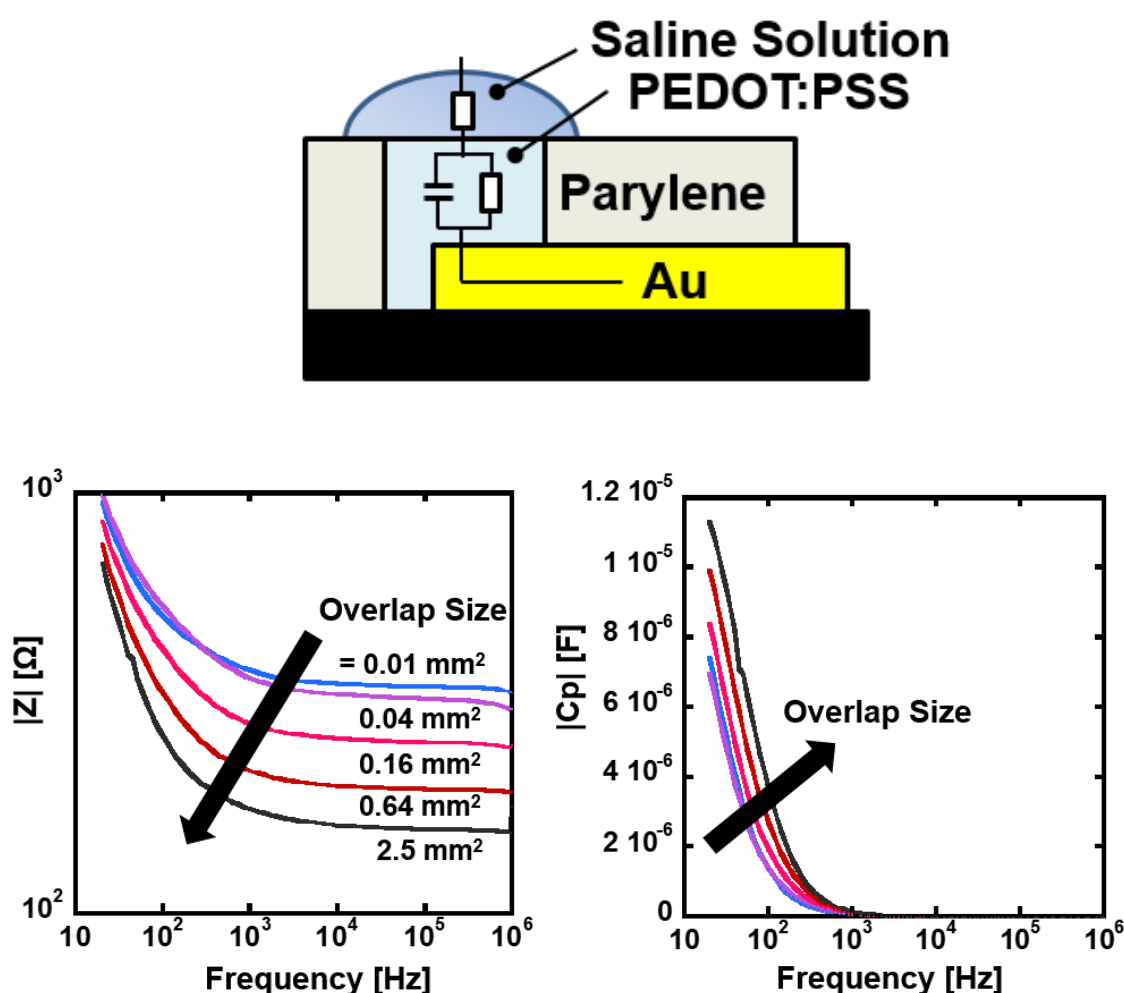


図 31 Au/PEDOT:PSS 電極の電気化学インピーダンス計測に用いたサンプルの構造と仮定される等価回路（上）、計測されたインピーダンス（左下）、等価回路から計算された電気二重層由来のキャパシタンス（右下）

5.6. OECT の微細化・薄膜化

チャンネルサイズを $25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ へ、オーバーラップ長を $7\ \mu\text{m}$ (幅はチャンネル幅と同じ) へと微細化した OECT のトランスコンダクタンスとドレイン抵抗、矩形波入力に対する時間応答を図 32 に示す。2000 rpm でスピスコートしたサンプルでは最大 $2.5\ \text{mS}$ のトランスコンダクタンスと、 $100\ \mu\text{s}$ 程度の応答時間が実現された。また、チャンネル・オーバーラップともに縮小されたことでサイトインピーダンスが上昇し、矩形波入力に対するリーク電流が見られなくなった。本実験では PEDOT:PSS 混合溶液の温度、チャンネルのエッチン

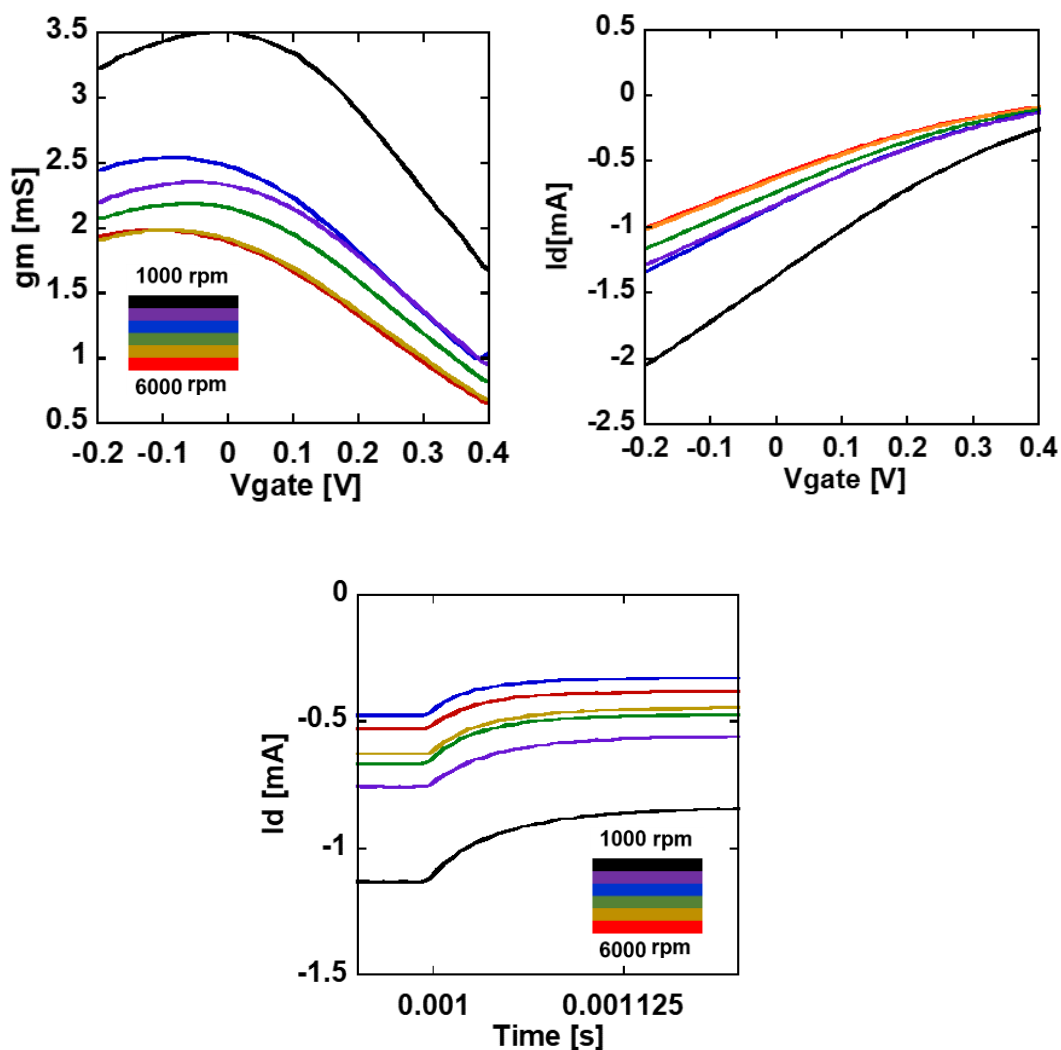


図 32 1000 rpm から 6000 rpm のスピンスpeedそれぞれについて、微細化された OECT のトランスコンダクタンス (左上)、ドレイン電流 (右上)、矩形波入力に対する時間応答 (下)

グからスピコートまでの時間が制御されておらず、また各スピレートについて 1 基板 2 サンプルから電流値の大きなデバイスを表示しているため、一部でスピレートと特性の関係が逆転している。

以上の条件を制御するため、PEDOT:PSS を 25℃へ加熱（湯煎）し、またスピコートの直前に酸素プラズマアッシング装置を用いて親水化処理を行った。各チャネルサイズ、スピコートに対して 3 基板、6 サンプルからとった応答時間を図 33 に示す。

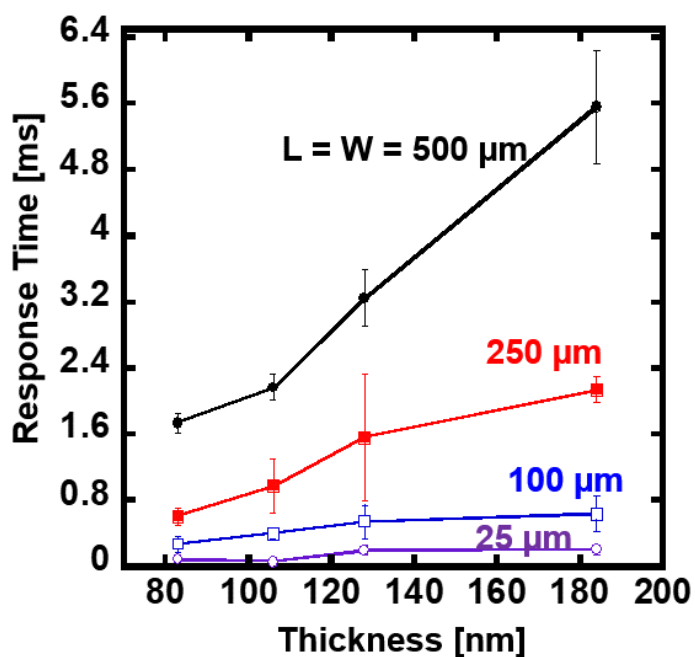


図 33 様々な膜厚・チャネルサイズの OEET の応答時間

5.7. 7 μm への微細化

図 34 (上) に示すデザインの新たなフォトマスクを用いて、チャンネル長を 7 μm まで微細化した。フォトマスクとデバイスのアラインメントを容易にしつつオーバーラップ面積を減らすため、四角形のチャンネルに三角形のオーバーラップがついたデザインとなっている。

PEDOT:PSS を 4000 rpm でスピコートしたサンプルの、矩形波入力に対する時間応答を図 34(下)に示す。トランスコンダクタンス 2.1 mS と応答時間 57 μs が同時に達成された。応答時間から、このデバイスは 18 kHz 程度の周波数で動作すると考えられ、5.4 節で設定した目標 (16 kHz) に到達した。

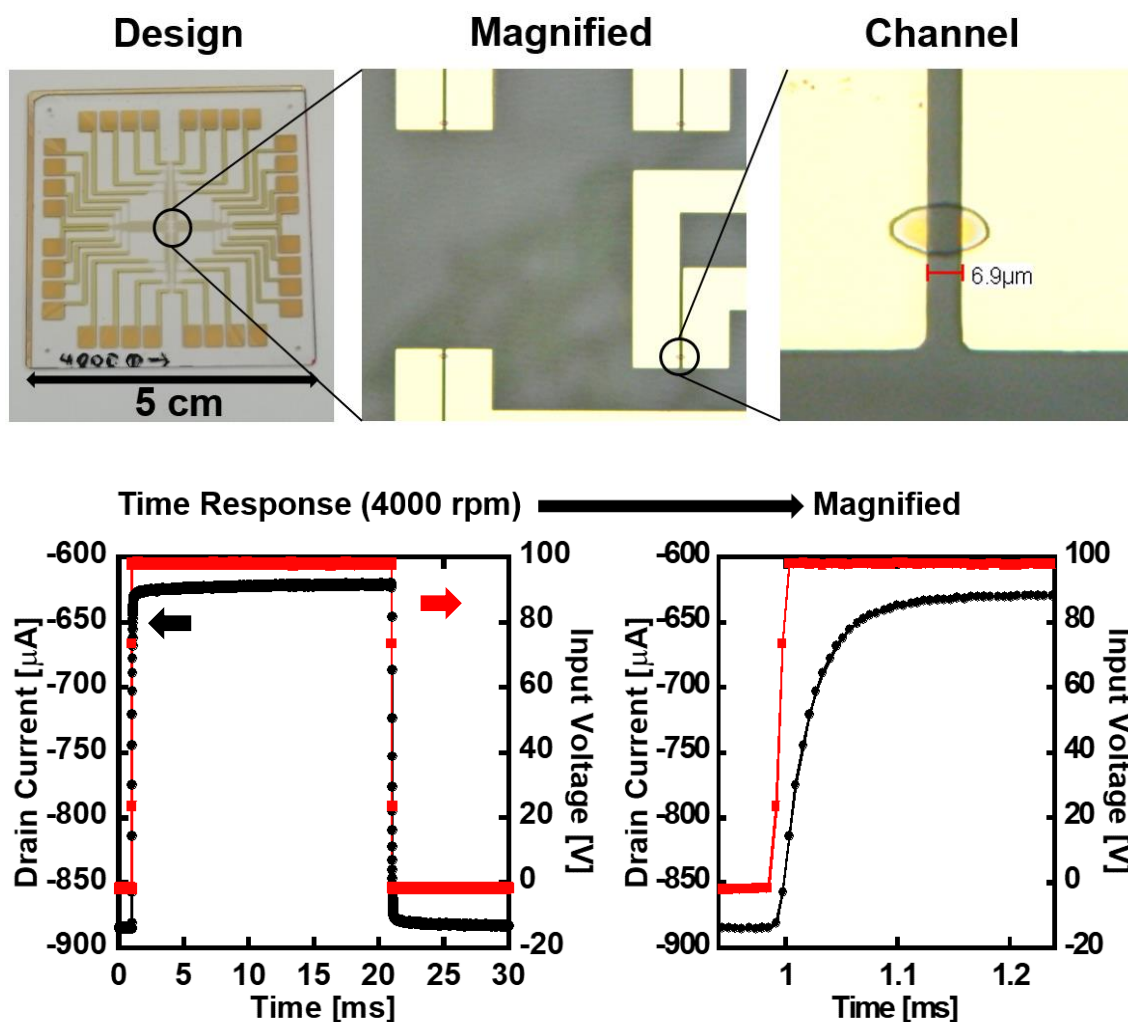


図 34 チャンネル長 7 μm への微細化に用いたデザイン (上) と、作成されたデバイスの矩形波応答に対する時間応答 (下)

5.8. 透明電極の低抵抗化による OECT の特性向上

OECT に図 35（上）の構造を用いて透明電極配線を行い、配線長/幅比（ L/W ）を変えることで、大面積化によって OECT の特性がどれくらい劣化するかを調べた。図 35（左下）に示す通り、ITO を配線として用いた場合、 L/W が 10 の時点で最大トランスコンダクタンスが $1/3$ ほどに低下する。一方 ITO/Au/ITO を用いた場合は、約 $3/4$ までの低下に抑えられる。 8×8 マトリクスの配線 L/W は約 10 であり、ITO/Au/ITO 配線を用いた OECT マトリクスは、金配線と比べて大きく特性が劣化しないことがわかる。（図 35 右下）

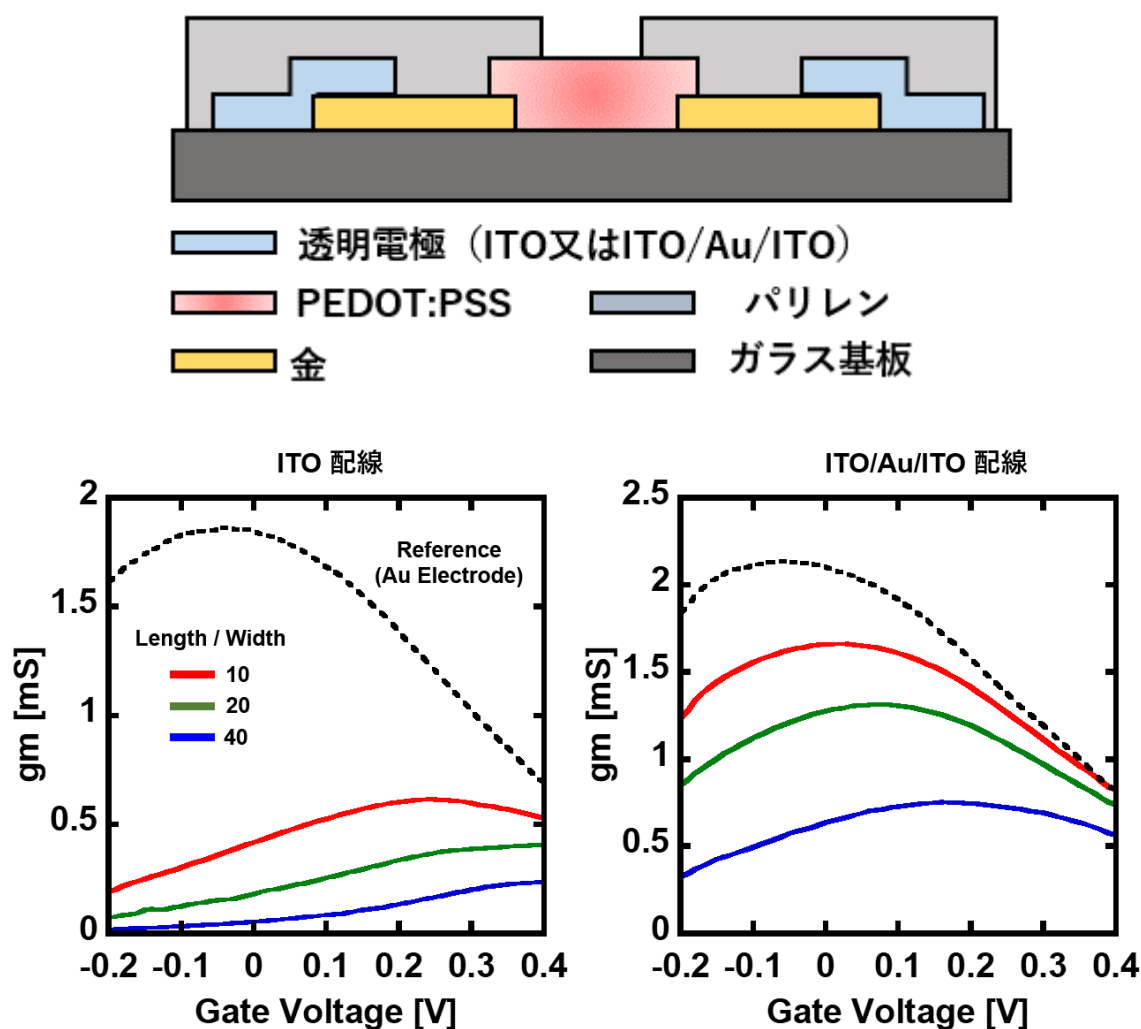


図 35 透明電極を配線に用いた OECT の構造（上）、配線に ITO を用いた場合（左下）と ITO/Au/ITO を用いた場合の、各配線長・幅に対するトランスコンダクタンス。ドレイン電圧は 0.4 V。

5.9. 透明電極上への OECT 作成

図 36 に示す構造で、金の代わりに透明電極を用いた OECT を作成した。ITO/Au/ITO 電極を生体向けコンタクトパッドに用いる場合と異なり、OECT のチャンネルでは電極が PEDOT:PSS でコーティングされるため、上部 ITO がなくとも機能すると考えた。

金を利用した OECT では、ソース・ドレイン電極をネガティブ型レジストのリフトオフプロセスでパターニングしているが、チャンバの汚染が危惧されるため、レジスト付きのサンプルはスパッタに導入できない。そこで本実験では、ポジティブ型のフォトリソ（JSR）を用いて電極材料を保護してから、不要部分をエッチングしてパターニングした。エッチングに RIE を用いたところ、レジストが変質してアセトンで除去できなくなったため、ITO、金エッチング液を順次用いてエッチングを行い、チャンネル用のギャップが電氣的にも絶縁されたことを確認した。

OECT のチャンネルは、リソグラフィプロセスの条件違いから寸法こそ違うものの、図 36 のように適切にパターニングされた（写真は特性を計測した後にとられており、生理食塩水の侵襲によるシャドウが入っている）。しかし、どちらの構造も、チャンネル抵抗が計測不能であり、PEDOT:PSS と電極が導通していないことが分かった。

ITO/Au 界面の剥離やレジスト残渣の影響を取り除くため、ITO 単体を電極として用いたサンプルや、リソグラフィの代わりにシャドウマスクでパターンしたサンプルも用意したが、これらもチャンネルが導通しなかった。

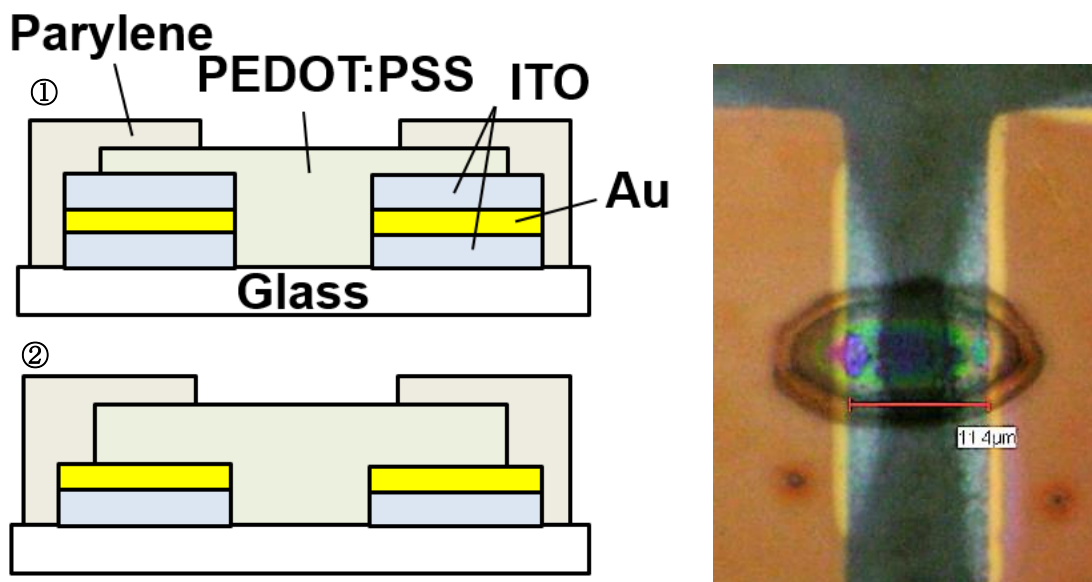


図 36 ITO/Au/ITO 電極をベースにした OECT のデザイン（左上）、さらに上部 ITO を省いたもの（左下）、作成されたデバイスの顕微鏡写真

6. 結論と今後の展望

6.1. 結論

本研究では、以下の成果が得られた。

① 厚さ 1 μm のウルトラフレキシブル基板上への低抵抗透明電極の作成

本研究では、*in vivo*、*in vitro* 環境下の振る舞いがよく知られている材料のみを用いて、標準的な透明電極である結晶性 ITO と同程度のシート抵抗を持つ透明電極を作成した。表 9 に示す通り、ITO/Au/ITO 電極は室温プロセス・化学的安定材料を用いたフレキシブル透明電極のなかでは、特に低いシート抵抗を持つ。

表 9 室温プロセスで作られる各種透明電極の比較

	ITO/Au/ITO	ITO	Nanowire	Graphene	PEDOT:PSS
シート抵抗 [$\Omega/\text{sq.}$]	8.6	60	9	76	48
透過率 [%]	~80	~85	~75	~90	~80
柔軟性	Δ	\times	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc
生理食塩水中 安定性	\bigcirc	\bigcirc	\times	Δ	\bigcirc

出典 Nanowire: [11], Graphene:[5], PEDOT:PSS[8]

② Oxide/metal/oxide 構造を用いた初めての *in vivo* 生体実験

Oxide/metal/oxide 構造や類似の構造 (Dielectric/metal/dielectric 構造) は *in vitro* での利用実績があったが[42]、*in vivo* での有用性を示したのは本研究が初めてである。

③ Oxide/metal/oxide 構造の機械的特性に関する新たな情報

ITO/Au/ITO 電極の歪耐性を酸化物層の薄膜化で改善できることを発見した。また、単体の ITO では見られない抵抗の回復効果を持つこと、極薄基板上の繰り返しクランブルに対して、同等の厚みを持つ ITO 以上の耐性が得られることが分かった。

④ 透明 OECT アクティブマトリクスへの道筋

OECT アレイを透明化する際、配線抵抗により生じる特性劣化・クロストークが、低抵抗化によって軽減されることを示した。

6.2. 課題と今後の展望

今回の実験では、ITO/Au/ITO 電極と OECT を直接インテグレーションすることができなかった。ITO と PEDOT:PSS の仕事関数は近く、またレジスト残渣や ITO/Au/ITO の剥離が問題でないことも、先の実験からわかっている。考えられる原因としては、

- ① RIE を行うことで、ITO の表面に PEDOT:PSS とコンタクトの取れない層が生成する。
 - ② PEDOT:PSS（特に溶液状態）によって、ITO が改質されている。
- などがある。

いずれの場合でも、図 37 に示す新しい構造（あるいはここから ITO を取り除いた構造）を用いることで克服できる。なお、Orthogonal Resist はフォトリソの一種で、PEDOT:PSS へ悪影響なくパターンニングを行うことができる。

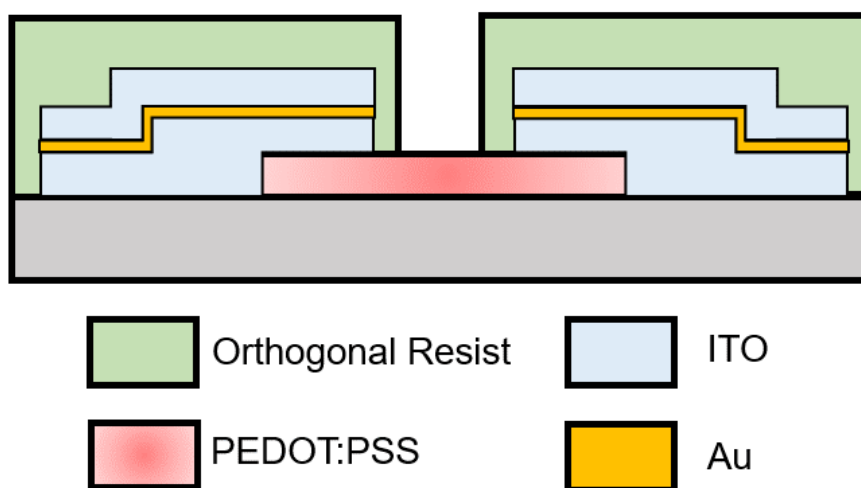


図 37 トップコンタクト型の OECT

このデバイスが完成すれば、完全に透明な OECT アレイが実現できる。先行研究として、金のマイクログリッドを用いた透明 OECT アレイが存在するが、顕微鏡観察を行う場合はグリッドが遮蔽物になると考えられる[24]。本研究で開発されたデバイスは、細胞スケールで、10 kHz オーダーの信号を高品質にサンプリングでき、なおかつ光学的なイメージング手法と併用できる点で、画期的なものとなる。

7. その他の実験結果

7.1. ITO/Au/ITO の表面ラフネス

パリレン基板とその上に成膜された ITO/Au/ITO について、それぞれの分子間力顕微鏡 (AFM) 画像を図 38 に示す。なお、いずれも Novec をコーティングされたガラスのサポート基板上である。

ラフネスは基板のみの時 $Ra = 5.7 \text{ nm}$ 、電極がある場合で $Ra = 4.1 \text{ nm}$ であった。パリレンの表面凹凸が比較的大きいため、ITO/Au/ITO に特有の構造を調べるのは困難である。

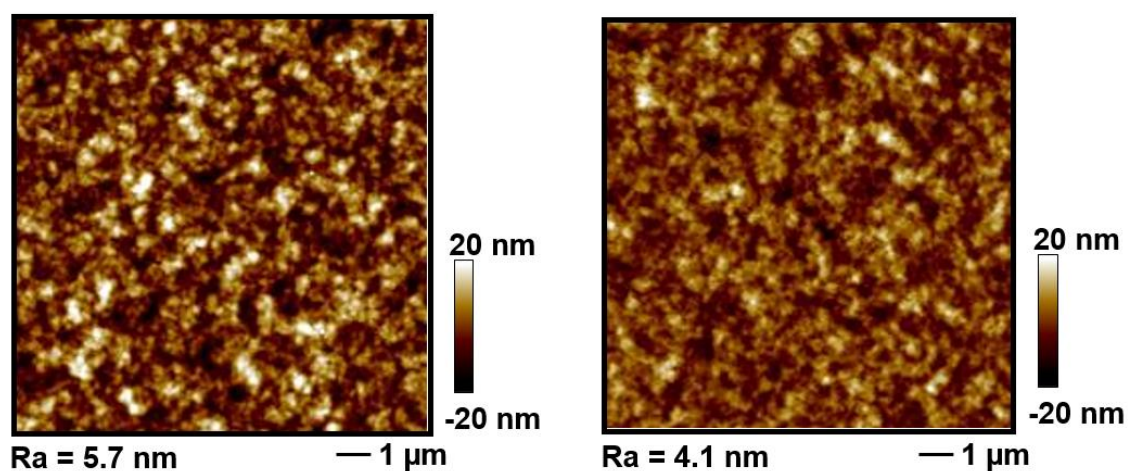


図 38 パリレン基板 (左) と ITO/Au/ITO 電極(右)の AFM 画像

7.2. パリレンの封止性能評価

図 39 (上) に示すように、ITO をパリレンで封止したサンプルを用意し、生理食塩水・パリレン-ITO を直列接続した場合の電気化学インピーダンスを測定した。この実験では、電極の実験とことなり、サンプルと生理食塩水の接触面積が 1 cm^2 に保たれている。また、インピーダンスが $\text{M}\Omega$ を超えると、大きなノイズを生じることがわかっている。

パリレンの厚さが $2.8\text{ }\mu\text{m}$ の時、計 8 回連続でスイープした結果を図 39 (左下) に示す。パリレンは 1 kHz の交流信号に対し $\text{M}\Omega$ オーダーのインピーダンスを示した。また、1~3 回目のスイープでは、絶縁されているときの曲線からやや外れた。

さらに様々な膜厚のサンプルを 37°C の生理食塩水に浸漬した状態で保管し、インピーダンスの変化を調べた (図 39 右下)。どのサンプルも日数に応じてインピーダンスが低下するものの、高い絶縁性を保つことが分かった。

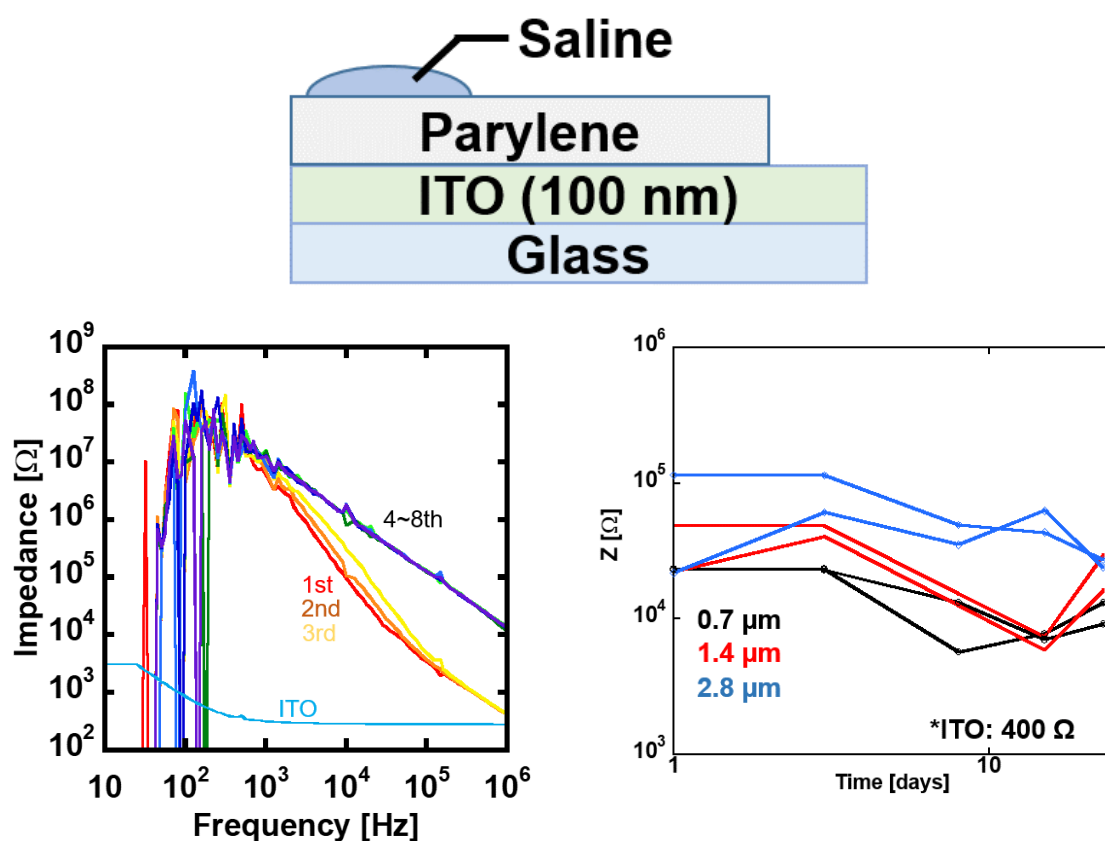


図 39 パリレンの封止性能評価。(上) 用いたサンプルの構造、(左下) 複数回の周波数掃引に対するインピーダンスの変化 (右下)、 37°C の生理食塩水へ浸漬して保管した、様々な膜厚のパリレンの、交流 (1 kHz) に対するインピーダンスの時間変化

8. 実験の詳細

8.1. ITO/Au/ITO 電極のプロセス

- ① ガラス基板を洗浄したうえで、剥離層補助層として Novec1700 と 7100 (3M Company) を 1:6 に混ぜた溶液を 2000 rpm、20 秒でスピコートする。
- ② ガラス基板のエッジを少しはみ出すように、正方形の剥離補助用のポリイミドテープ枠を張り付ける。
- ③ parylene dix-SR (Daisan Kasei Co. Ltd.) を 1.6g (1 μm 相当) を LABCOATER PDS2010 (Specialty Coating Systems) で CVD する。
- ④ 一層目の ITO をスパッター装置 SH-250-T04 (ULVAC Co. Ltd.) で成膜する。このスパッター装置は回転式の断続成膜を行っている。導入ガスは(Ar: 5 sccm, O₂: 0.05 sccm)、ガス導入前の真空度は 2×10^{-3} Pa 以下に保たれている。ただし、OECT とのインテグレーションの実験のみ酸素ガスを導入しておらず、またこの場合でもシート抵抗に大きな差がないことをあらかじめ確かめている。
- ⑤ 金を EX-200 (ULVAC Co. Ltd.) によって熱蒸着する。蒸着開始前の気圧は $<5 \times 10^{-4}$ Pa 以下に、蒸着レートは 0.1 ± 0.005 nm/s の範囲に保たれている。
- ⑥ 再び ITO をスパッタリングする。
- ⑦ 以降のプロセスは、封止膜が必要な場合に限る。パリレンを基板と同じ厚み CVD する。
- ⑧ RIE-10NR (Samco Inc.) に酸素ガスを導入し、ポリイミドマスクを用いて生体コンタクトパッドの部分だけパリレンをエッチングする。
- ⑨ 剥離補助フィルムを引っ張りサポート基板からデバイスを剥離する。

例外として、曲げ試験においては厚さ 125 μm の PEN フィルム (テオネックス Q65HA、帝人デュポンフィルム株式会社) を用いている。また、XRD や AFM では、ガラス基板を用いている。

パターニングは基本的にシャドウマスクを用いて行う。ただし、OECT に用いる場合は、シャドウによるリーク電流を防ぐため、ZPN 1150、JSR 7790 いずれかのレジストを用いたフォトリソグラフィで保護膜をパターンし、ウェットエッチングを行う。

8.2. デバイスの評価機器

表 10 に各測定で用いた機器の一覧を示す。各層の膜厚は、触針式プロファイラによって構成された各機器のレートで管理されている。

表 10 測定で利用した機器とその名称

測定・撮影	機器	名称・メーカー
シート抵抗	四端子プローブ	model Σ -5+, NPS Inc.
透過率	スペクトロメーター	ARM 500N, JASCO Co.
結晶性	X 線解析システム	Smart Lab, Rigaku Co.
表面画像	AFM SEM	NanoScope IIIa, Veeco Instruments S4800, Hitachi High-Technologies Co.
電気化学 インピーダンス	評価用セル LCR メーター	EC Frontier Co., Ltd. 4284A, Agilent Technologies
伝達特性・ 時間応答	半導体アナライザ	B1500A, Agilent
膜厚	触針式プロファイラ	Dektak XT, Bruker Co.

8.3. 機械的安定性試験の詳細

曲げ試験で使用したデバイスは、 $300\text{ }\mu\text{m} \times 300\text{ }\mu\text{m}$ にパターンニングされており、機械的ストレスで読み出しが妨げられぬよう、厚さ 70 nm の金で読み出し配線がつけられている。クランプテストで使われたエラストマーは、(Ecoflex 00-30, Smooth-On Inc.)を薄膜両面テープ上に成型したもので、厚さは 1 mm である。パターンは長さ 23 mm 、幅 3 mm で、金 70 nm のインターコネクトによって読み出される。伸縮は高精度機械試験機(AG-X, SHIMADZU Co.)を用いて、 $5\text{ \%}/\text{s}$ にコントロールされ、また伸長・収縮ごとに 5 秒 のインターバルをとった。

8.4. 生体実験

生体実験は、東京大学倫理委員会の許可を得て行われた(KA12-1-1)。ラットは遺伝的に改変されていて、channelrodopsin-2 を発現している ((W-Tg(Thy1-COP4-YFP*)4Jfhy, 12 週齢、国立バイオリソースプロジェクト)。レーザーは波長 473 nm 、周期 2 Hz 、照射時間 5 ms 、半径 $500\text{ }\mu\text{m}$ 、出力 40 mW で、電極からの信号読み出しには Neuropack μ (MEB-9104, Nihon Kohden Co.)を用いた。グラウンド電極(V-040M4, 日本光電)は右足の皮膚に取り付けられている。

9. 謝辞

日頃の研究活動でお世話になっている皆様に、この場を借りてお礼を申し上げます。順序はつけがたく思いますので、メンバーリスト順に個別のメッセージをしたためて参ります。

指導教員である染谷隆夫教授には、研究方針から細かい書類の作成まで、キメ細かくご指導いただきました。学部生のころ研究室に配属されて以来、研究会、学会、対外的な研究提案、論文執筆、共同研究と活動の場が広がる中で、先生が用意してくださっているこの環境が大変恵まれていることを身に染みて感じております。長い研究室生活も折り返しに至りました（無事卒業できれば、ですが）。格別の御配慮をいただいてきた自覚はございますので、直接・間接の研究活動を通じてお返しができればと思います。

実験を取り仕切る横田知之講師には、数えきれないほどお世話になり、またご迷惑をおかけいたしました。ぱっと思い出せるだけで、針を折ったり、コネクタのつなぎ間違いで騒いだり、アポをすっぽかしたり、ガラスの在庫を使い切ったりと、謝らなくてはならないことがたくさんあります。教官としての仕事も年々重みを増す中、大所帯の研究室を切り盛りしてらっしゃる横田さんに、あれこれお願いするのは大変恐縮ですが、毎度時間を割いてお世話いただき、本当に助かっております。心よりお礼を申し上げます。

酒井真理様には、ERATO 終了後もたびたび気さくに声をかけていただき、短くも楽しいおしゃべりをさせていただいております。今度は「やせたね」と言われるように頑張ります。

黄文超様とは、忘年会で楽しく一緒に騒がせていただきました。あの時何をしゃべったのか、まったく記憶にございませんが、楽しかったことは覚えております。

李成薫様には、実験室・居室で会うたびにお声かけいただき、研究や実験について議論させていただきました。企業や他研究室を経験なさっているソンフンさんの視点は一味違っていて、〇〇の大きさだとか、〇〇のイオン化だとか、私が全く気にしたことのない要素を指摘していただけて、毎度大変興味深いです。また、折々に私の立場を気にかけていただいていることにも、感謝を申し上げます。

宮本明人様とは、働くビルが違うにもかかわらず頻繁にお会いし、研究や新潟のことなど楽しくお話をさせていただきました。デモにつかう LED を張り付けて、写真を撮るための白い背景を探したことが記憶に残っております。

井原和紀様とは、きわめて短い期間ながら背中合わせの席に座り、ここには書けないような（研究者の生き方についての）興味深い話を幾つとなく披露していただきました。

李賢宰様とは、OECT グループのメンバーとして、さまざまな実験や会議にご一緒させていただきました。共同研究先への出張では、私が疲れ切って実験で目一杯な中、ホテルでも論文を読み進めて研究提案を作成していらしたのを見て、度肝を抜かれました。来年からは少し距離が離れてしましますが、変わらず頼らせていただきたく存じます。

David D. Ordinario 様には、特に論文執筆の英文校正でお世話になりました。一文一文、すべて横に座って直していただいたことは、今後の研究生生活できっと大きな財産となることでしょう。研究テーマが少し近いこともあり、生意気に詰めるような議論を吹っ掛けがちですが、いやな顔をせず付き合ってくださいるので、こちらも意欲が出ます。

小泉真理様には、レジストを分けてもらったり、スピコート用の治具の作り方をならったり、ちょっといいガラスを勧めていただいたり、機器のテストに付き合ってもらったり、さまざまな場面でお助けいただきました。クリーンルームの環境なども積極的に整えてくださり、汚す側の人間としては恐縮しきりです。

立花勇太郎様には、機器のメンテナンスや修理に長々と付き合ってもらいました。私が担当しているスパッタは、頻繁に調子が悪くなるので、ガス回り、電極、水回りまで様々なメンテを教えていただきました。両手でねじを回し始めたとき、熟練者は違うなと思いました。たまに思い出してトライするのですが、やっぱりできません。

雪田和歌子様には、物品の補充、管理をはじめ様々な場面で支えていただきました。不言実行の方なので、私が後でやろうと思っていたことが完了していたり、置き忘れた段ボールを雪田さんが運んでくださったりしたことが何度もありました。おそらく気づかないところで、他にもいろいろお助けいただいていると思います。いつもありがとうございます。

森真美様とはパリレンの掃除で一緒させていただきました。

関口由紀様は、パーティの連絡等いち早くお返事くださり、大変助かっております。度々送信漏れしまって、本当に申し訳ありません。

須玉美奈子様には折々に話しかけていただきました。おもちゃにされている感もありますが、愉快なのでこれからもよろしくお願いします。

松岡一代様には、千代田線で様々な話を聞かせていただきました。昔の染谷研やメンバーの話、大変直截なご意見を参考にさせていただいております。

田代陽子様は、常駐なさっていることもあり、ちょっとした失せものから重要な事務手続き、相談事など、ことあるごとにお世話になりました。最近はずますお忙しくなったようにもみえ、恐縮ではございますが、何分お願いすることが多く、どうしても頼ってしまいます。来年以降もよろしくお願いいたします。

山口彰子様には、種々の精算でお世話になりました。私の連絡ミスに始末をつけていただいた件は、本当にありがとうございました。

山崎祥子様には、FMIT の活動で一緒させていただいたり、様々な手続きをしていただいたりしました。まさに今、学会関係の連絡を忘れていたことに気づきました。必ず明後日までにやります。

李元領様には、四年生で配属された直後、vivo 関連の研究をしている先輩としてペアを組んでいただき、基本の蒸着から全て教えていただきました。最初の実験は AURUM がかった絶縁膜が、特性にどんな影響を与えるか、だったと記憶しております。その後も論文化した生体実験など、折々でお手伝いいただき、ここ一年はまた密接にご指導いただきました。来年以降、元領さんがいなくなり、OECT グループの雰囲気もがらりと変わるだろうと思いますが、ほかのメンバーと協力して頑張っていく所存です。今の研究でも、今後の学会等でもまだまだお世話になると思うので、よろしくお願いいたします。

志立錬様とは、公私様々なお話をさせていただきました。私は文化・歴史がらみのよもやま話が好きなのですが、あまり研究室でそういった話をなさる方がおらず、志立さんの趣味が近いのが大変うれしいです。David さんの話は英語が聞き取れてなお理解不能なことがあり、それを意識していただくのが最近の楽しみです。

陣ハンビツ様は、ミーティングでの発表を非常に熱心に聞いてくださり、質問時間だけでなく、居室でも様々なアドバイスをしてくださいました。直近だと、OECT のインピーダンスに PEDOT:PSS 内のホールパスが効いて、モデルが崩れている可能性を指摘していただきました。

甚野祐明様には、頼れる先輩・共著者として、テーマ選定から論文の執筆まで、あらゆる局面で支えていただきました。私の勉強不足で、先輩のおっしゃっていることが完全には理解できないことも多いのですが、それでも根気よく説明してくださいます。学部時代になりますが、初めて AFM の説明を受けた時、甚野さんが突然ホワイトボードに式とグラフを書き始めた時には、「これがアカデミーか」とある種の感動を覚えました。

呉懿麟様は、光デバイス、特に透明薄膜がらみのキャビティに関する知識が豊富で、様々なアドバイスをいただきました。David さんに対する質問など聞いていると本当にクリティカルなので、私が透明導電膜の実験を始めたときにウーさんがいらっしゃればよかったのになあ、と思います。

江智様は、私と同じく透明導電膜に関する研究をなさっており、よく情報交換をさせていただきました。最近は宴会で中国のお話をさせていただいたり（僕の河南は発音が悪くて通じませんでした）、一緒に幹事をして集金したりしました。

奥谷智裕様には学会や奨学金の情報など、一年上の先輩ならではのアドバイスを多々いただきました。また、博士の学生でありながら我々以上に雑用をしてくださるので、数の少ない修士一同、大変助かっております。

Roda Nur 様からは、ミーティングでたくさん質問をいただきました。論文や個別の事件にも興味を持って、いろいろと尋ねていただけたことは、大変励みになりました。様々 funny なことが起こるラボですが、一緒に楽しくやっていきましょう。

Nayeem Md. Osman Goni 様とは、私が（実質的な）チューターだったこともあり、言語の壁を感じないほどよくしゃべる仲になりました。最初空港へ向かいに行ったときは、電話越しのナイームさんの英語が全く聞き取れず、右往左往しました。最近ではほぼ完璧に聞き取れるので、（私の）英語が上達したかも、と思っていたのですが、ナイームさんが日本人向けの英語を覚えてただけのようです。ナイームさんは賭けている物が違うな、と感じることもありますが、私も負けずに頑張ります。また寒空の下で未来の話をしましょう。

田中聡史様とは、同期として様々な仕事をともにこなしたり押し付けあったりしました。最初のうちは色々と思うところもありましたが、だんだんお互いの性格へ理解が深まり、今ではすっかりこなれました。机の奥が私の書籍で、手前側が田中の私物で浸食され、太極図を描く中、毎日足元の荷物をずらしたり、余計なチラシを田中のファイルに突っ込んでいたのですが、気づいていたでしょうか。エクセルの件はありがとうございました。

高畔大地様には、電極がらみの実験を手伝っていただきました。私自身、先輩として不甲斐なかったところもあり、結果として無為に悩ませてしまったこともありますが、しっかりと結果を残せるように一緒に頑張っていきたいと思います。

柏嶋始様には、様々な用事に付き合ってもらいました。まじめなのをいいことに、あれこれクリーンルームに持ってきてもらったりしてすみませんでした。私は様々な企画をするのですが、山でも馬場でも楽しそうにしてくれるので、やりがいがあります。来年も公式非公式で色々やるつもりなので、是非来てください。

西仲昶也様とは、一緒に OECT の作成を学び、機械の使い方から材料の特性、等価回路など、議論しながら研究を進めてきました。来年は元領さんも卒業するので、テーマを決めるという大仕事からまた初めて行きましょう。今年の学部生は二人とも働き者で、とにかく助かりました。

小野宏特任教授とは、審査や FMIT など様々な場面でお会いし、医学の見地も交えた貴重なご意見をいただきました。

樽茶好彦様とは、変な共通項があったこともあり話題にことかかず、TA の時間や三号館地下で長々とお話をしました。全く同じラボでない分、砕けた話ができて楽しかったです。

松崎博貴様には、小野寺研側の代表として、様々な行事のとりまとめをしていただき、こちらが一部処理にもたついた時も、ご丁寧に対応していただきました。

鷹野玲美様には、機器や技術文書の取り扱い、論文の投稿などでお世話になりました。英語も技術も理解していらっしゃる鷹野さんだからこそ、安心してお願いすることができました。

Robert Nawrocki 様には、大変ユニークな視点から研究やヴィーガンの思想などご説明いただきました。韓国でベジタリアン向けのレストランが閉まっていた時の絶望は記憶に新しいところです。

ポラポンタンティタントーン様ことマンさんは、陽気なのでついつい話が弾み、普段は話さないような秘密までぺらぺらとしゃべってしまいました。引っ越しの際は部屋を譲りうける案もあり、結局そうはならなかったものの、レンジやオープンなど家財を色々いただきました。卒業旅行でタイ一人旅に行こうかとも思ったのですが、せっかくなのでマンさんがいるときにとっておきます。

松久直司様は、研究室配属当初、とっつきにくい先輩でしたが、卒論中間発表直前に路頭へ迷ったところを助けていただいて以来、さんざん世話を焼いていただきました。軽井沢合宿のときケンカ腰で話しあった件については、その後新事実が発覚し、言い過ぎたと反省しています。私の染谷研生活も折り返し、後輩サイドから先輩サイドへシフトするにあたり、後輩に「ここまではしなくていいか」「でも松久さんならやるだろうな」という葛藤にたびたび見舞われ、つくづくありがたみを実感する日々です。今度こそ五坪に行きましょう。

三浦真帆様は、ERATO で忙しい秘書室を切り盛りする傍ら、私のために 12 号館を開閉するなど、大変親切にお手伝いしてくださいました。某大学へ再び出張するにあたって、一年前三浦さんからいただいた旅券に関する連絡を見つけ、少し寂しく感じました。

伊藤章様には、様々ありがたい提案をしていただきました。特に廃液の一括処理をしていただけたのは、とても助かりました。

岡庭香様とは、卒業後も数か月に一度お酒を飲む機会があり、毎度楽しみにしております。クレーイ N. F. 様には、配管の敷設工事を肩代わりしていただきました。

嶋田啓さまは、私が人生で見てきた中で、最も親切な方の一人です。様々なお仕事を自主的にこなしてくださっていたので、卒業なさった直後は、クリーンルームの備品が全然ない時期もありました。学部生への説明を練る際、共有サーバーをのぞいたところ、嶋田さんがだれに頼まれるでもなく残して行かれた綿密な資料が見つかり、また驚嘆いたしました。

李哲孝様は大変フランクで、随所にユーモアを忍ばせていらっしゃいました。この時期になると、チョリョさんの壁紙が思い出されます。

鳴海紘也様とは、今年も高い頻度で遭遇し、刺激的なお話を聞かせていただきました。最近私が二号館・三号館で休憩していないので、あまり会えないのが少し残念です。

小川隆一様は、当時修士一年だった私にも積極的に質問や添削を頼んでくださり、稚拙なりにしたアドバイスが、今に活かされています。

ピーターザーラー様は、ラボのメンバーの中でも最も直截に物をおっしゃり、時には大変厳しい方でした。だからこそピーターさんから OK が出れば大丈夫だ、という自信を持つことができ、論文を書く勇気の素になりました。ラボの設備やルールについても、必要だと思えば上に意見してくださったおかげで、様々な環境が改善され、本当に感謝しております。

周慈勇様からは、必要な時に、必要なことをアドバイスしていただきました。余談ですが、私の英文メールの結びは、フィリップさんの真似をして Best, です。

高島健太様は、私のテーマの元ネタへつながる研究をなさっていた方で、電極には何が必要か、など、バイオの視点からアドバイスをいただきました。最後をお願いしていた生体実験を完遂できなかったことは、本当に心残りです。あの時できなかったパターンニングですが、最近やったらすんなりとできてしまい、自分の成長を感じる反面悔いが増しました。

居艷陽様は、卒業後も研究室の企画に参加して、場をもりあげてくださっています。最近ラボに四端子測定器が導入され、在学中に PEDOT:PSS のシート抵抗測定を依頼されたものの、測れなかったことを思い出しました。またぜひ遊びにいらしてください。

最後に、ここを見る機会はなかろうとは思いますが、ラボの外で私の研究活動を支えてくださった父の神保泰彦、MERIT 指導教員の長谷川達生教授、MERIT 同期の秦佑介様、上村洋平様、電気系同期の赤木 晟也に感謝の言葉を添えて、締めくくらせていただきます。

10. 実績リスト

[英語学術論文誌、主著]

Yasutoshi Jimbo, Naoji Matsuhisa, Wonryung Lee, Peter Zalar, Hiroaki Jinno, Tomoyuki Yokota, Masaki Sekino, and Takao Someya
"Ultraflexible Transparent Oxide / Metal / Oxide Stack Electrode with Low Sheet Resistance for Electrophysiological Measurements"
ACS Applied Materials & Interfaces (2017). doi:10.1021/acsami.7b12802

[国際学会、主著、口頭 (Accepted)]

Yasutoshi Jimbo, Naoji Matsuhisa, Wonryung Lee, Peter Zalar, Hiroaki Jinno, Tomoyuki Yokota, Masaki Sekino, and Takao Someya
"Low Resistance Transparent Wiring for Ultraflexible Multi Sensor Array"
Material Research Society (MRS) Spring Meeting,
Symposium SM03: Engineered Functional Biointerfaces—From Electronics and Nanomaterials to Biocircuits and Bionanomaterials
April 2 - April 6, 2018 Phoenix Convention Center, Phoenix, Arizona

[国内学会、主著、口頭]

神保泰俊 松久直司 甚野裕明、Peter Zalar、横田知之、染谷隆夫
「金と透明導電性酸化物の積層構造を用いたフレキシブル透明電極」
応用物理学会秋季学術講演会、2016.9.15、講演番号 15a-B13-10、朱鷺メッセ(新潟県)

[研究会、主著、口頭]

神保泰俊
「生体計測へ向けた金属/酸化物積層構造のフレキシブル透明電極」
光物性研究討論会、2017.11.25、上智大学軽井沢セミナーハウス (長野県)

神保泰俊

「Dielectric-Metal-Dielectric 構造を用いた低抵抗フレキシブル透明電極」
光物性研究討論会、2015.11.22、上智大学軽井沢セミナーハウス (長野県)

11. 参考文献

- [1] M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwödau, I. Graz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, and T. Someya, “An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics,” *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 458–63, 2013.
- [2] R. A. Nawrocki, N. Matsuhisa, T. Yokota, and T. Someya, “300-nm Imperceptible, Ultraflexible, and Biocompatible e-Skin Fit with Tactile Sensors and Organic Transistors,” *Adv. Electron. Mater.*, p. n/a-n/a, 2016.
- [3] D.-H. Kim, J. Viventi, J. J. Amsden, J. Xiao, L. Vigeland, Y.-S. Kim, J. A. Blanco, B. Panilaitis, E. S. Frechette, D. Contreras, D. L. Kaplan, F. G. Omenetto, Y. Huang, K.-C. Hwang, M. R. Zakin, B. Litt, and J. A. Rogers, “Dissolvable films of silk fibroin for ultrathin conformal bio-integrated electronics,” *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 6, pp. 511–517, Jun. 2010.
- [4] K. Y. Kwon, B. Sirowatka, A. Weber, and W. Li, “Opto- μ ECoG Array: A Hybrid Neural Interface With Transparent μ ECoG Electrode Array and Integrated LEDs for Optogenetics,” *IEEE Trans. Biomed. Circuits Syst.*, vol. 7, no. 5, pp. 593–600, Oct. 2013.
- [5] D.-W. Park, A. A. Schendel, S. Mikael, S. K. Brodnick, T. J. Richner, J. P. Ness, M. R. Hayat, F. Atry, S. T. Frye, R. Pashaie, S. Thongpang, Z. Ma, and J. C. Williams, “Graphene-based carbon-layered electrode array technology for neural imaging and optogenetic applications,” *Nat. Commun.*, vol. 5, no. May, p. 5258, Oct. 2014.
- [6] D. Kuzum, H. Takano, E. Shim, J. C. Reed, H. Juul, A. G. Richardson, J. de Vries, H. Bink, M. A. Dichter, T. H. Lucas, D. A. Coulter, E. Cubukcu, and B. Litt, “Transparent and flexible low noise graphene electrodes for simultaneous electrophysiology and neuroimaging,” *Nat. Commun.*, vol. 5, no. May, p. 5259, Oct. 2014.
- [7] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong, “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes,” *Nature*, vol. 457, no. 7230, pp. 706–710, Feb. 2009.
- [8] M. Vosgueritchian, D. J. Lipomi, and Z. Bao, “Highly Conductive and Transparent PEDOT:PSS Films with a Fluorosurfactant for Stretchable and Flexible Transparent Electrodes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 2, pp. 421–428, Jan. 2012.
- [9] N. Kim, S. Kee, S. H. Lee, B. H. Lee, Y. H. Kahng, Y. Jo, B. Kim, and K. Lee, “Highly Conductive PEDOT : PSS Nanofibrils Induced by Solution-Processed Crystallization,” pp. 2268–2272, 2014.
- [10] M.-S. Lee, K. Lee, S.-Y. Kim, H. Lee, J. Park, K. Choi, H.-K. Kim, D. Kim, D. Lee, S.

- Nam, and J. Park, "High-Performance, Transparent, and Stretchable Electrodes Using Graphene–Metal Nanowire Hybrid Structures," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 6, pp. 2814–2821, Jun. 2013.
- [11] J. Liang, L. Li, X. Niu, Z. Yu, and Q. Pei, "Elastomeric polymer light-emitting devices and displays," *Nat. Photonics*, vol. 7, no. 10, pp. 817–824, Sep. 2013.
- [12] X. Cheng, W. Zhang, Y. Ji, J. Meng, H. Guo, J. Liu, X. Wu, and H. Xu, "Revealing silver cytotoxicity using Au nanorods / Ag shell nanostructures: disrupting cell membrane and causing apoptosis through oxidative damage," *RSC Adv.*, vol. 3, pp. 2296–2305, 2013.
- [13] S. D. Yambem, K. S. Liao, and S. A. Curran, "Flexible Ag electrode for use in organic photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 11, pp. 3060–3064, 2011.
- [14] L. Cattin, J. C. Bernède, and M. Morsli, "Toward indium-free optoelectronic devices: Dielectric/metal/dielectric alternative transparent conductive electrode in organic photovoltaic cells," *Phys. Status Solidi*, vol. 210, no. 6, pp. 1047–1061, 2013.
- [15] J. Yun, "Ultrathin Metal films for Transparent Electrodes of Flexible Optoelectronic Devices," 2017.
- [16] S.-H. Choa, C.-K. Cho, W.-J. Hwang, K. Tae Eun, and H.-K. Kim, "Mechanical integrity of flexible InZnO/Ag/InZnO multilayer electrodes grown by continuous roll-to-roll sputtering," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 12, pp. 3442–3449, Dec. 2011.
- [17] M. Aleksandrova, V. Videkov, R. Ivanova, A. K. Singh, and G. S. Thool, "Highly flexible, conductive and transparent PEDOT:PSS/Au/PEDOT:PSS multilayer electrode for optoelectronic devices," *Mater. Lett.*, vol. 174, pp. 204–208, Jul. 2016.
- [18] J.-K. Song, D. Son, J. Kim, Y. J. Yoo, G. J. Lee, L. Wang, M. K. Choi, J. Yang, M. Lee, K. Do, J. H. Koo, N. Lu, J. H. Kim, T. Hyeon, Y. M. Song, and D.-H. Kim, "Wearable Force Touch Sensor Array Using a Flexible and Transparent Electrode," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 6, p. 1605286, Feb. 2017.
- [19] T. Hanawa, M. Kaga, Y. Itoh, T. Echizenya, H. Oguchi, and M. Ota, "Cytotoxicities of oxides, phosphates and sulphides of metals," *Biomaterials*, vol. 13, no. 1, pp. 20–24, 1992.
- [20] J. Selvakumaran, M. P. Hughes, J. L. Keddie, and D. J. Ewins, "Assessing biocompatibility of materials for implantable microelectrodes using cytotoxicity and protein adsorption studies," in *2nd Annual International IEEE-EMBS Special Topic Conference on Microtechnologies in Medicine and Biology. Proceedings (Cat. No. 02EX578)*, 2002, pp. 261–264.
- [21] D. Khodagholy, J. Rivnay, M. Sessolo, M. Gurfinkel, P. Leleux, L. H. Jimison, E.

- Stavriniidou, T. Herve, S. Sanaur, R. M. Owens, and G. G. Malliaras, "High transconductance organic electrochemical transistors," *Nat. Commun.*, vol. 4, no. August 2016, p. 2133, Jul. 2013.
- [22] D. Khodagholy, T. Doublet, P. Quilichini, M. Gurfinkel, P. Leleux, A. Ghestem, E. Ismailova, T. Hervé, S. Sanaur, C. Bernard, and G. G. Malliaras, "In vivo recordings of brain activity using organic transistors," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1575, 2013.
- [23] M. J. Donahue, A. Williamson, X. Strakosas, J. T. Friedlein, R. R. Mcleod, H. Gleskova, and G. G. Malliaras, "High-Performance Vertical Organic Electrochemical Transistors," vol. 1705031, pp. 1–5, 2017.
- [24] W. Lee, D. Kim, N. Matsuhisa, M. Nagase, M. Sekino, and G. G. Malliaras, "Transparent, conformable, active multielectrode array using organic electrochemical transistors," pp. 1–6, 2017.
- [25] W. Lee, D. Kim, J. Rivnay, N. Matsuhisa, T. Lonjaret, T. Yokota, H. Yawo, M. Sekino, G. G. Malliaras, and T. Someya, "Integration of Organic Electrochemical and Field-Effect Transistors for Ultraflexible, High Temporal Resolution Electrophysiology Arrays," *Adv. Mater.*, pp. 1–7, 2016.
- [26] C. H. Hong, Y. J. Jo, H. a. Kim, I.-H. Lee, and J. S. Kwak, "Effect of electron beam irradiation on the electrical and optical properties of ITO/Ag/ITO and IZO/Ag/IZO films," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 20, pp. 6829–6833, Aug. 2011.
- [27] J.-A. Jeong and H.-K. Kim, "Low resistance and highly transparent ITO–Ag–ITO multilayer electrode using surface plasmon resonance of Ag layer for bulk-heterojunction organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 10, pp. 1801–1809, Oct. 2009.
- [28] L. Zhang, T. B. Yang, L. Shen, Y. Fang, L. Dang, N. Zhou, X. G. Guo, Z. Hong, Y. Yang, H. Wu, J. Huang, and Y. Y. Liang, "Toward Highly Sensitive Polymer Photodetectors by Molecular Engineering," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 41, pp. 6496–6503, 2015.
- [29] D. Kim, "Low temperature deposition of transparent conducting ITO/Au/ITO films by reactive magnetron sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 6, pp. 1774–1777, Jan. 2010.
- [30] A. Kossoy, V. Merk, D. Simakov, K. Leosson, S. Kéna-Cohen, and S. A. Maier, "Optical and Structural Properties of Ultra-thin Gold Films," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 71–77, Jan. 2015.
- [31] S. Yang, E. Ng, and N. Lu, "Indium Tin Oxide (ITO) serpentine ribbons on soft substrates stretched beyond 100%," *Extrem. Mech. Lett.*, vol. 2, no. 1, pp. 37–45, 2015.

- [32] Z. Suo, E. Y. Ma, H. Gleskova, and S. Wagner, “Mechanics of rollable and foldable film-on-foil electronics,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 8, pp. 1177–1179, 1999.
- [33] Y. Leterrier, L. Médico, F. Demarco, J.-A. E. Månson, U. Betz, M. F. Escolà, M. Kharrazi Olsson, and F. Atamny, “Mechanical integrity of transparent conductive oxide films for flexible polymer-based displays,” *Thin Solid Films*, vol. 460, no. 1–2, pp. 156–166, Jul. 2004.
- [34] Q. Wang and X. Zhao, “Phase Diagrams of Instabilities in Compressed Film-Substrate Systems,” *J. Appl. Mech.*, vol. 81, no. 5, p. 51004, Dec. 2013.
- [35] M. S. White, M. Kaltenbrunner, E. D. Głowacki, K. Gutnichenko, G. Kettlgruber, I. Graz, S. Aazou, C. Ulbricht, D. a. M. Egbe, M. C. Miron, Z. Major, M. C. Scharber, T. Sekitani, T. Someya, S. Bauer, and N. S. Sariciftci, “Ultrathin, highly flexible and stretchable PLEDs,” *Nat. Photonics*, vol. 7, no. 10, pp. 811–816, 2013.
- [36] T. Sekitani, S. Iba, Y. Kato, Y. Noguchi, T. Someya, and T. Sakurai, “Ultraflexible organic field-effect transistors embedded at a neutral strain position,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 17, p. 173502, Oct. 2005.
- [37] W. Kim, I. Lee, D. Yoon Kim, Y.-Y. Yu, H.-Y. Jung, S. Kwon, W. Seo Park, and T.-S. Kim, “Controlled multiple neutral planes by low elastic modulus adhesive for flexible organic photovoltaics,” *Nanotechnology*, vol. 28, no. 19, p. 194002, 2017.
- [38] J. Viventi, D.-H. Kim, L. Vigeland, E. S. Frechette, J. a Blanco, Y.-S. Kim, A. E. Avrin, V. R. Tiruvadi, S.-W. Hwang, A. C. Vanleer, D. F. Wulsin, K. Davis, C. E. Gelber, L. Palmer, J. Van der Spiegel, J. Wu, J. Xiao, Y. Huang, D. Contreras, J. a Rogers, and B. Litt, “Flexible, foldable, actively multiplexed, high-density electrode array for mapping brain activity in vivo,” *Nat. Neurosci.*, vol. 14, no. 12, pp. 1599–1605, Nov. 2011.
- [39] Y. Lu, H. Lyu, A. G. Richardson, T. H. Lucas, and D. Kuzum, “Flexible Neural Electrode Array Based-on Porous Graphene for Cortical Microstimulation and Sensing,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. August, p. 33526, 2016.
- [40] K. a Ludwig, J. D. Uram, J. Yang, D. C. Martin, and D. R. Kipke, “Chronic neural recordings using silicon microelectrode arrays electrochemically deposited with a poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) film,” *J. Neural Eng.*, vol. 3, no. 1, pp. 59–70, 2006.
- [41] E. Environ, D. Alemu, H. Wei, K. Ho, and C. Chu, “Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells,” pp. 9662–9671, 2012.
- [42] V. Chabot, Y. Miron, M. Grandbois, and P. G. Charette, “Long range surface plasmon resonance for increased sensitivity in living cell biosensing through greater

probing depth,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 174, pp. 94–101, Nov. 2012.