## 科学研究費補助金研究成果報告書

平成21年 5月21日現在

研究種目:基盤研究(A)研究期間:2005~2008課題番号:17201030

研究課題名(和文) 機能性膜タンパクを持つMEMSデバイス

研究課題名(英文) MEMS devices with functional membrane proteins

#### 研究代表者

下山 勲 (SHIMOYAMA ISAO)

東京大学・大学院情報理工学系研究科・教授

研究者番号:60154332

研究成果の概要: 機能性膜タンパクであるバクテリオロドプシンと MEMS を融合することにより、光センサアレイを実現した。実現した光センサは、低温プロセスによりプラスチックフィルム上に製作でき、低コストで柔軟であるという特徴を持つ。本研究を実現する過程で、膜タンパクの選択的パターニング技術の確立、膜タンパクと低温有機材料プロセスの両立、印刷技術によるパターニング技術の確立を実現した。平面の状態だけでなく曲げた状態で光画像パターンを検出でき、柔軟な光センサアレイとしての機能を持つことを示した。

#### 交付額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合 計
2005年度	11,600,000	3,480,000	15,080,000
2006年度	10,400,000	3,120,000	13,520,000
2007年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2008年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
年度			
総計	34,400,000	10,320,000	44,720,000

研究分野: 複合領域

科研費の分科・細目:ナノ・マイクロ科学、マイクロ・ナノデバイス

キーワード:MEMS、膜タンパク、有機エレクトロニクス、バクテリオロドプシン

#### 1 . 研究開始当初の背景

従来の MEMS 技術では扱いにくかった有機の機能性材料が、低温でのプロセス技術により導入され出されてきていた。筆者らは、導電性高分子材料や有機 EL 材料、自己組織化単分子膜( SAM 膜 )などを積極的に導入し、これらを用いた MEMS デバイス試作で成果をあげていた。本研究では、さらに膜タンパクという機能性にあふれる生物由来の高分子材料を MEMS デバイスに導入する試みと位置づけられる。膜タンパクの持つ特異的な機

能を損なわないように、分子方向まで制御してパターニングする試みは、新しいアイデアであり、これが確立されればマイクロデバイスや分子生物学分野におけるホットトピックとなる。

#### 2 . 研究の目的

生体細胞膜上で多様な機能を持つ膜タンパクを利用した、MEMS デバイスを研究する。 機能性材料としての膜タンパクを利用したデ バイスは、非常に低コストで、透明で柔らかといった、従来のシリコンデバイスとは異なる特性を持つ。これを用いた MEMS デバイスとして、例えば、ペンライトで図形を描くとその光の軌跡を電荷分布に変換して電子データ化できる"紙"の実現が期待できる。ユーザーは普通の紙と同じ感覚で使用可能で、書いた内容がスキャナなどの装置なしで即時ら、このようなデバイスの実現には、以下の3つの技術的課題がある。

## (1) 膜タンパクの選択的パターニング技術の確立

膜タンパクを利用するためには、その膜タンパクの機能を維持しながら、基板の上にパターニングする必要がある。脂質二重膜に埋め込まれて存在する膜タンパクは、その配向が機能発現に重要であることが多い。パターニングの際には分子方向を一定にする工夫も必要である。

## (2) 膜タンパクと低温有機材料プロセスの両立

膜タンパクは安価に培養できるため大量生産に向く。また、常温常圧でパターニングすることとなるため、導電性ポリマーなどの低温有機材料プロセスと相性が良いと考えられる。膜タンパクと低温有機材料プロセスの両立させる手法を確立し、膜タンパクの応答を有機材料により応答を検出することを試みる。

(3) 印刷技術によるパターニング技術の確立 シリコンベースの知能化デバイスは小型・ 高集積化に特化して発展してきた技術であり、 床一面に敷き詰めるような用途には向かない。 膜タンパクや有機材料のパターニングを、ス クリーン印刷のような印刷技術で行うことが できれば、製造できる薄膜デバイスのサイズ は飛躍的に大きくなり、且つ、非常に低コストになる。また、この技術によりプラスチッ クフィルム上にデバイスを作成でき、透明で 柔らかなデバイスが実現できる。

本研究では、この3つの課題を解決する。

#### 3.研究の方法

# (1) 膜タンパクの選択的パターニング技術の確立

膜タンパクを MEMS デバイスの材料として利用するための選択的パターニング技術には、以下の2つのことが求められる。デバイスを形作るための場所の選択性と、膜タンパ

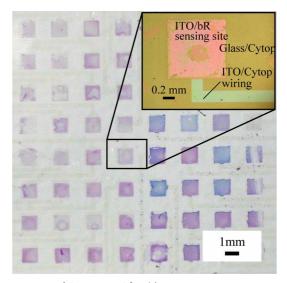


図1 パターニングの結果

クの機能を正しく発現させるために膜タンパ クの分子の配向をそろえる分子方向の制御性 である。光応答性の膜タンパクであるバクテ リオロドプシン(以下では、"bR"と表記)を 電気泳動により選択的にパターニングした。 bR は、もともとプラスに帯電しているため、 bR を分散した溶液中で、電圧をかけると陰極 の電極部分のみに bR が配向した状態で集ま る。これにより、場所の選択性と分子方向の 制御性を備えた選択的パターニングが実現で きる。具体的には、図1に示すように、電圧 をかけるための透明電極 ITO (Indium Tin Oxide) をパターニングした基板を用いた。 ITO 電極のパターンのうち、bR を成膜したい 部分以外は、分散液と接しないように疎水性 膜 Cytop で覆う。これにより、反対電極と基 板の間に、電圧をかけると ITO 電極が分散液 に接している部分にのみ、分子方向をそろえ て bR を成膜することができる。

# (2) 膜タンパクと低温有機材料プロセスの両立

「膜タンパクの選択的パターニング技術の確立」では、無機材料である ITO を電極材料として用いた。これを有機材料に置き換えることで、より安価で柔軟なデバイスの実現を目指した。電極は bR のパターニングのためだけでなく、bR の光に対する反応の検出にも用いている。光応答性の膜タンパクである bR は、光を受けるとプロトン (H<sup>+</sup>)を放出する有機材料として、導電性ポリマーPEDOT:PSS の適用を検討した。PEDOT:PSS は、光センサに必要とされる透明性を持ち、プロトンを検出するイオン感応性を持つ。

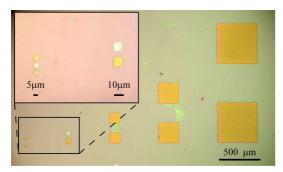


図2 パターニング精度

PEDOT:PSS により、bR の応答が検出できるかを確認した。まず、PEDOT:PSS 上に bR を成膜した。さらに、光応答が検出可能であるか確認した。

PEDOT:PSS の bR の放出するプロトンを検出する原理は、次の式で表される。

PEDOT<sup>+</sup>:PSS<sup>-</sup>+H<sup>+</sup>+e<sup>-</sup> PEDOT+H<sup>+</sup>:PSS<sup>-</sup> (1)

この平衡の式は、プロトンにより PEDOT:PSS の導電性が変化すると解釈できる。光が入射した場合には、光強度に応じて bR からプロトンが放出されるため、式(1)の平衡が右側にシフトし、導電性が低下する。その結果、負の電流が流れる。逆に、入射光がなくなるとbR によりプロトンが吸収されるため、式(1)の平衡が左側にシフトし、導電性がもとに戻る。その結果、正の電流が流れる。

(3) 印刷技術によるパターニング技術の確立 スクリーン印刷法に近いパリレンピールオフ法を bR と PEDOT:PSS の加工に適用した。パリレンピールオフ法は、パターンしたい形状のネガ型を有機の薄膜材料であるパリレンで製作する。ネガ型のパリレン上に、PEDOT:PSS や bR を成膜する。パリレンは、基板との吸着性が弱いため、基板からはがすことが可能である。そのため、パリレンをはがすと基板に成膜された PEDOT:PSS や bR が残る。この方法では、通常のパターニング手法で必要となるレジスト塗布やアルコール洗浄が必要なく、これらによる PEDOT:PSS や bR の機能性低下の問題がない。

### 4.研究成果

(1) 確立した加工方法による膜タンパクの選択的パターニング

パターニングの結果を図1に示す。1 mm 角の正方形形状に bR をパターンしたもので ある。図1の拡大写真でピンク色に見える部 分が bR である。配線部分は ITO を Cytop で

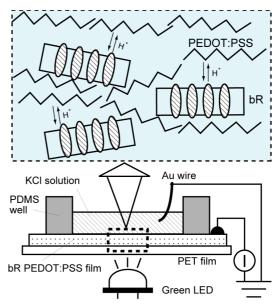


図3 製作したデバイスの構造

覆ったため、bR が成膜されていないことがわかる。また、パターニングの精度の評価を行った。その結果を図 2 に示す。一辺の長さが5、10、50、100、500 $\mu m$  の正方形形状のパターンを製作した。5  $\mu m$  までパターニングできていることが確認できた。bR は、bR 自身が数 $\mu m$  程度の厚さをもつ膜であるため、製作可能なパターンの精度の限界は数 $\mu m$  である。従って 5  $\mu m$  のパターニング精度という結果は、bR を用いた場合の限界最小精度に近いものを実現できたといえる。

# (2) 膜タンパクと低温有機材料プロセスの両立によるデバイスの光電気応答

製作したデバイスの構造を図3に示す。 PEDOT:PSS 上に bR を成膜する。 bR は、光電 気応答をするには、電解液が必要であるため、 塩化カルシウム水溶液につけた。反対電極は 金電極を用い、光電流を検出するために電流 計をつないだ。光入力は、熱の影響を避ける ために LED を光源として用いた。光入力を行 った場合の電流応答を図4に示す。光をON にした瞬間に電流が流れ、光の強度を変えな い場合には電流が流れていない。また、光を OFF にすると反対電流が流れている。通常の 光センサは、光が当たっている間、定常的に 電流が流れる場合が多い。光の ON・OFF 時 のみに電流が流れる特性は bR 特有のもので ある。光強度を変えた場合の電流量を図5に 示す。光強度が3 mW/cm<sup>2</sup> 程度までは、光強 度に比例した電流が発生している。3 mW/cm<sup>2</sup> 以上の光強度では、電流量は大きく変化しな いことがわかった。ただし、一般的なレーザ

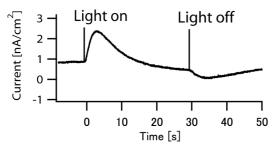


図 4 PEDOT:PSS を用いた場合の bR の光電 気応答

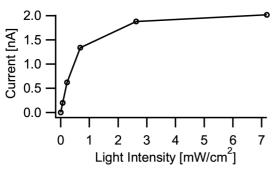


図5 光強度に対する光電流量

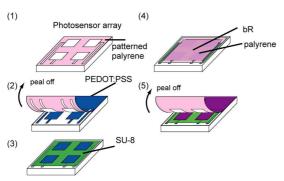


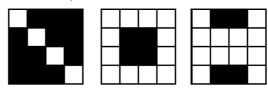
図6 詳細な製作プロセス

ーポインターは 1 mW/cm<sup>2</sup> であるため、一般 的な光源からの入力を検出できるといえる。

## (3) 印刷技術によりパターニングされた機能 性膜タンパクをもつ MEMS デバイス

図 6 に詳細な製作プロセスを示す。まず、パリレンをフレキシブルなプラスチック基板上に成膜し、パターンする。PEDOT:PSSを塗布し、パリレンピールオフにより PEDOT:PSSのパターンを形成する。次に、配線部分の絶縁層として SU-8 を形成する。その上から、パリレンを成膜しパターンする。bR を成膜し、パリレンピールオフにより bR をパターニングする。この方法により、bR と PEDOT:PSSからなる光センサアレイを製作した。センササイズが 1 mm、配線が 300 μm の 4×4 のアレイをプラスチック基板上に実現した。製作した光センサの有効性を検証した。光応答入

### **Drawn Shapes**



Obtained images with photosensors

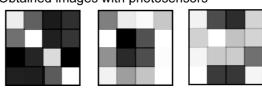


図7 光入力実験の結果

## **Bending Test**

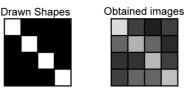


図8 曲率半径 20mm で曲げた場合の光入 力実験の結果

力結果を示す。図7は、斜め線、""、"H"の形の光入力を行ったときの計測結果である。また、フレキシブル性を確認するために、曲げた場合の応答を検出した。曲率半径20mmで曲げたときに光入力を行った。図8に、斜め線を入力した場合の応答が検出できたことを示す。このことから、本研究では機能性膜タンパクと有機材料をMEMSにより加工し、柔軟な光センサを実現した。

#### 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

### 〔雑誌論文〕(計 1件)

S. Takamatsu, M. Nikolou, D. A. Bernards, J. DeFranco, G. G. Malliaras, K. Matsumoto and <u>I. Shimoyama</u>, "Flexible, organic light-pen input device with integrated display," *Sensors and Actuators B*, vol. 135, pp. 122-127, 2008. (査読あり)

### [学会発表](計 4件)

S.Takamatsu, K. Matsumoto, <u>I. Shimoyama</u>, "Stretchable yarn of display elements," *IEEE International Conference on Microelectromechanical Systems* (MEMS2009), pp. 1023-1026, Sorrento, Italy, Jan. 25-29, 2009.

- S. Takamatsu, K. Matsumoto, and <u>I. Shimoyama</u>, "Mechanically Flexible and Expandable Display with Conductive Polymer coated Nylon Fabric," *IEEE International Conference on Microelectromechanical Systems (MEMS2008)*, pp. 140-143, Tucson, USA, Jan. 13-17, 2008.
- M. Muraki, S. Takamatsu, K. Matsumoto and I. Shimoyama, "Organic Semiconductor based strain sensors for input system on flexible OLEDs," *IEEE International Conference on Microelectromechanical Systems (MEMS2008)*, pp. 904-907, Tucson, USA, Jan.13-17, 2008.
- S. Murao, S. Takamatsu, K. Nguyen, E. Iwase, K. Matsumoto and <u>I. Shimoyama</u>, "Electrochromic voxel array for 3D display," *IEEE International Conference on Microelectromechanical Systems* (MEMS2007), pp. 719-72, Kobe, Japan, Jan.21-25, 2007.

#### [その他]

"【MEMS2008】透明で曲がるタッチ・シート、東大が有機ELディスプレイ向けに 試作," *Tech-On! ウェブサイト*, Jan. 17, 2008.

"MEMS2008レポート「手で引っ張ると伸びるディスプレイ」," *Tech-On! ウェブサイト*, Jan. 18, 2008.

### 6. 研究組織

(1)研究代表者

下山 勲 (Shimoyama Isao)

東京大学・大学院情報理工学系研究科・教授 研究者番号:60154332

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者

なし