

抗付着性の生体センサー用高分子材料を開発

—高分子の設計が膜構造と「汚れにくさ」を左右—

概要

京都大学大学院工学研究科の山本俊介准教授（研究当時は東北大学大学院工学研究科客員准教授を兼務）、東北大学大学院工学研究科の高橋和奏修士課程学生（研究当時）、柏崎亜樹助教、三ツ石方也教授らの研究グループは、生体センサー用有機電気化学トランジスタについて、高分子の設計、薄膜構造、電気的性能、タンパク質付着抑制機能の関係を明らかにしました。導電性高分子 PEDOT:PSS に、正負両方の電荷を持つ双性イオン部位を持つ高分子を混合し、繰り返し単位の種類と並び方が異なる材料を比較しました。その結果、PEDOT:PSS の基本構造は保たれる一方、高分子の設計によって薄膜の構造が変化し、それが電荷輸送性と信号増幅性能を左右することを示しました。さらに、こうした薄膜の構造の違いが、タンパク質の付着量と付着後の動作安定性にも影響することを明らかにしました。本成果は、材料の分子設計から薄膜構造、電気的性質、抗付着性までを一貫して結び付け、安定性と高性能を両立する材料設計の指針を示すものです。

本成果は、2026 年 8 月 13 日に国際学術誌「*Advanced Electronic Materials*」にオンライン掲載されました。

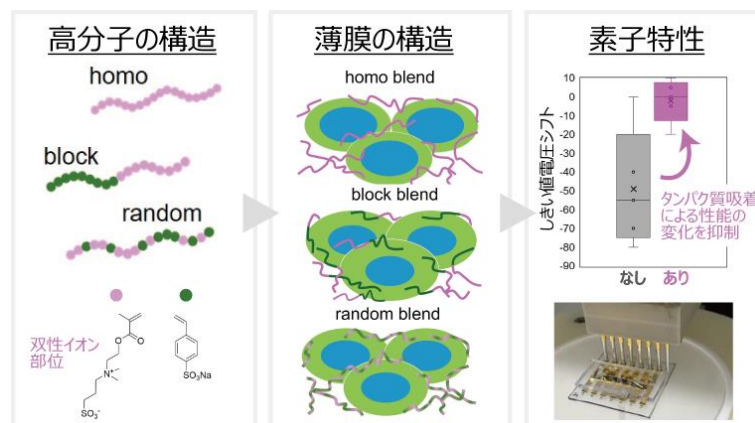


図 1 高分子の配列設計が薄膜の構造と素子特性の動作安定性に与える影響

繰り返し単位の種類と並び方が異なる 3 種類の双性イオン高分子を PEDOT:PSS に混合すると、構造解析からそれぞれ異なる膜構造が形成されることが示された。双性イオン単独重合体を混合した膜では、タンパク質への暴露後も OECT のしきい値電圧の変化が小さく、動作安定性が向上した。右下は OECT 素子の測定の様子。（作成：山本俊介）

1. 背景

有機電気化学トランジスタ (OECT) **注 1** は、電解質中のイオンの動きを電気信号として読み取る素子です。低い電圧で動作し、小さな変化を増幅できるため、体液や細胞などを測定する生体センサーへの応用が期待されています。なかでも、電子とイオンの両方を運ぶことができる導電性高分子 PEDOT:PSS **注 2** は、OECT の代表的な材料です。

一方、生体環境で使用すると、タンパク質などが材料表面に意図せず付着します。この付着によって表面状態が変化すると、素子が動作を始める電圧がずれ、測定値の基準が徐々に変化してしまいます。長時間にわたり安定した測定を行うには、タンパク質の付着を防ぐ材料が必要です。

正と負の電荷を一つの分子内に持つ双性イオン高分子**注 3** は、表面に安定な水の層を形成し、タンパク質の付着を防ぐ材料として知られています。しかし、従来の表面修飾や電気化学的な重合法では、製造工程が複雑になることが課題でした。そこで本研究では、双性イオン高分子を PEDOT:PSS に直接混ぜて塗布する、簡便な作製法に着目しました。さらに、高分子を構成する繰り返し単位の種類と並び方が、膜構造、電気的性能、タンパク質の付着抑制に与える影響を調べました。

2. 研究手法・成果

研究グループはまず、PEDOT:PSS が水分散液中で、電気を流す PEDOT に富む内側の領域を、水になじみやすい PSS に富む外側の領域が包む、微小なコア-シェル構造を形成し、この基本構造が薄膜中에서도おおむね保たれると考えられている点に着目しました。本研究では、この構造を保ちながら汚れにくさを付与するため、PEDOT:PSS に添加する高分子の構造によって、膜構造と性質を制御できるのではないかと考えました。

高分子は、基本となる「繰り返し単位」が多数つながってできており、その種類や並び方によって性質が変化します。そこで本研究では、構造の異なる 3 種類の高分子を合成しました。一つは、正負両方の電荷を持つ双性イオン構造の繰り返し単位だけからなる単独重合体です。残る二つは、この繰り返し単位と、PSS と共通するスチレンスルホン酸塩由来の繰り返し単位からなる組み込んだランダム型およびブロック型高分子です (図 1 左)。これらを PEDOT:PSS 分散液とそれぞれ混合し、基板上への 1 回の塗布によって薄膜を作製しました。

分光測定、X 線測定、顕微鏡観察、膜の深さ方向の組成分析などを組み合わせた結果、双性イオン高分子を混ぜても、PEDOT が電気を流すための状態や結晶構造はおおむね維持されることが分かりました。一方、双性イオン高分子の設計によって、PEDOT:PSS の基本的なコア-シェル構造の周囲に形成される局所構造が異なりました。共重合体を混合した場合には、PSS に富むシェルとの相互作用により、見かけのシェルが厚くなる構造が示唆されました。これに対し、単独重合体を混合した場合にはシェルの厚さはほとんど増加せず、双性イオン高分子に富む領域がコア-シェル構造の外側に形成されました。また、膜表面の組成にも高分子の種類による違いが見られました。これらの結果から、繰り返し単位の種類と配列が、PEDOT:PSS の基本構造を壊すのではなく、見かけのシェル厚さ、その外側の領域の組成、膜表面の組成を変化させることを明らかにしました (図 1 中)。

次に、これらの膜を OECT 材料として評価し、信号増幅性能を、イオンを取り込んで電荷を蓄える能力と、膜内で電荷が移動する能力に分けて解析しました。その結果、前者の低下はわずかであり、性能低下の主な原因は、PEDOT に富む領域を通る電荷輸送が妨げられたことだと分かりました。以上の構造解析と電気特性評価から、繰り返し単位の種類と配列が、混合状態と膜構造を介して電気的性能を左右する構造と物性の相関関係を明らかにしました。

さらに単独重合体について、タンパク質の付着量と、付着後のデバイス安定性を評価しました。この高分子

を PEDOT:PSS と同量混合した膜では、フィブロネクチンの付着量が約 56%減少しました。また、アルブミン溶液に一晩さらした試験では、動作開始電圧の変化が、代表例で約 70 ミリボルトから約 5 ミリボルトに抑えられ（図 1 右）、信号増幅性能の低下も通常の PEDOT:PSS 膜より小さくなりました。以上から、高分子の設計が膜内部の電荷輸送を左右するとともに、タンパク質の付着と付着後の性能変化を抑えられることを示しました。

3. 波及効果、今後の予定

本手法は、PEDOT:PSS と双性イオン高分子の水溶液を混合して塗布するという簡単な方法で、タンパク質が付着しにくい OECT 材料を作製できる点に特徴があります。複雑な表面処理を必要としないため、将来的にはインクジェット印刷や 3D プリンティングなどを用いた、用途や測定対象に応じた生体センサーの製造にもつながる可能性があります。

また、本研究は、添加する高分子の分子構造、特に繰り返し単位の種類と並び方が、PEDOT:PSS との混ざり方、膜構造、電荷輸送、タンパク質付着後の安定性を左右することを示しました。この知見は、付着しにくさと電気的性能を両立する高分子材料を設計するための指針となります。今後は、繰り返し単位の種類や並び方、分子量、混合割合などを最適化するとともに、より複雑な生体試料中での長期安定性を評価し、付着抑制と高感度を両立した OECT の開発を目指します。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、以下の支援を受けて実施されました。

- 日本学術振興会科学研究費助成事業・基盤研究 (B)「混合伝導性高分子材料の構造物性相関：電気化学トランジスタ特性の分子論的理解」（課題番号：JP21H01992）
- 日本学術振興会科学研究費助成事業・基盤研究 (B)「オペランド時間分解分光による高分子混合伝導体のイオン・電子変換機構解明」（課題番号：JP24K01542）
- 日本学術振興会科学研究費助成事業・学術変革領域研究(A)「ミューオンで見る水和環境イオンダイナミクス：有機混合導電体の分子運動性」（課題番号：JP26H01497）
- 公益財団法人 豊田理化学研究所
- 公益財団法人 スズキ財団
- 公益財団法人 クリタ水・環境科学振興財団
- 公益財団法人 住友電工グループ社会貢献基金

<用語解説>

注 1 有機電気化学トランジスタ (OECT)

導電性高分子と電解質を組み合わせたトランジスタです。電解質中のイオンが高分子膜の内部に出入りすることで電流が変化します。低電圧で動作し、小さな化学的・生物学的変化を電気信号として増幅できます。

注 2 PEDOT:PSS

電気を流す PEDOT と、水になじみやすい PSS を組み合わせた導電性高分子材料です。水溶液から薄膜を作製でき、柔軟性や生体との親和性に優れるため、有機電子デバイスや生体電極に広く使用されています。

注 3 双性イオン高分子

一つの分子内に正の電荷と負の電荷を併せ持つ高分子です。周囲に水分子を強く保持し、タンパク質などが表面へ近づきにくい水和層を形成します。

<研究者のコメント>

本研究は、仙台と京都を往復しながら、物理と化学の両方の視点を取り入れて進めた共同研究です。有機分子・バイオエレクトロニクスと高分子化学を結び付け、高分子の分子設計や膜構造を、電荷輸送やデバイス機能へとつなげました。研究を担ってくれたチームの皆さんに感謝するとともに、基礎に根ざした応用研究を通じて、この融合領域の発展に貢献したいと考えています。（山本俊介）

<論文タイトルと著者>

タイトル：Polymer Sequence Design of Zwitterionic Polymer/PEDOT:PSS Blend Films for Improved Charge Transport and Stability in Organic Electrochemical Transistors

（有機電気化学トランジスタの電荷輸送と安定性を向上させる双性イオン高分子／PEDOT:PSS ブレンド膜の高分子配列設計）

著 者：Wakana Takahashi, Aki Kashiwazaki, Masaya Mitsuishi, Shunsuke Yamamoto

掲 載 誌： *Advanced Electronic Materials* DOI：10.1002/aelm.70502