

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：14303

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K22107

研究課題名（和文）光捕集アンテナ構造を導入した人工網膜フィルムの開発

研究課題名（英文）Development of the artificial retina film based on light-harvesting antenna structure

研究代表者

浅岡 定幸（Asaoka, Sadayuki）

京都工芸繊維大学・材料化学系・准教授

研究者番号：50336525

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000 円

研究成果の概要（和文）：植物の光捕集アンテナを模倣した色素分子が環状に配列した構造体を、膜内に多層集積化した垂直配向シリンダー型ミクロ相分離薄膜を基に、人工網膜に適用可能なナノ光電変換素子アレイの作成を目指した。従来のポルフィリンに加え、ピピリジン配位子とする種々の金属錯体についても同様に薄膜への導入に成功し、色素分子のエネルギー勾配に従って多層膜を作成することで、色素分子を通じたダウンコンバージョン経路の形成を光電流値の増大により確認した。またシリンダー内部に電荷キャリアとしてヨウ化銅を導入した薄膜では、FM-KFM法による電荷マッピングにおいて、光照射によりシリンダー部の表面電荷量が増加することを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ブロック共重合体のミクロ相分離構造を利用することにより、従来報告されているAu-TiO<sub>2</sub>ナノワイヤを用いたナノサイズの光電変換素子よりも二桁高い集積度のナノ光電変換素子アレイを作成し、膜表面の各ドットが独立して光電流を生成することをFM-KFM法により実証した。現在市販されている装置では分解能が限界に近く、またシリンダー内部への電荷キャリアの導入が不均一であることから、一様な光電流応答を得ることはできなかったが、今後の測定装置の進歩と電荷キャリアの導入条件の最適化により、人工網膜やナノ光センサーへの適用も可能になるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：Aiming to create nano-photoelectric conversion arrays applicable to artificial retinas, the normally oriented cylindrical microphase-separated thin films, where pigment molecules are densely packed in the multilayered cyclic arrangement similar to those found in plant light-harvesting antennas, were fabricated. In addition to conventional porphyrins, various metal complexes coordinated with bipyridine ligands were successfully introduced into similar nanostructured thin films. By constructing multilayer films according to the energy gradient of the pigment molecules, the formation of down-conversion pathways was confirmed through enhanced photocurrent values. Furthermore, in thin films incorporating copper iodide as a charge carrier within the cylinders, an increase in surface charge density on the cylinder parts upon photoirradiation was observed, as verified by FM-KFM mapping of charges.

研究分野：有機合成化学

キーワード：光電変換 人工網膜 励起子移動 フォトダイオードアレイ

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

視細胞が徐々に死滅してゆく遺伝性疾患である網膜色素変性に対する有効な治療法として、視細胞の機能を人工物で代替する人工網膜が盛んに研究されてきた。眼鏡等に装着した CCD で撮像した映像を体内に埋め込んだ受信機に送信し、網膜近傍に埋め込んだ電極アレイに電気信号として出力する方式の研究が最も進んでいるが、電極の小型化が困難であるため高い解像度が得られず、装置そのものの構造が煩雑かつ高価であるなど様々な問題点がある。そこで光電変換能を有する色素を担持したフィルムや微細加工によって作製した小型太陽電池アレイを網膜下に埋め込み、直接視細胞を刺激する手法が注目されている。

### 2. 研究の目的

我々はこれまでに、ポリマーが形成する極めて規則性の高い垂直配向シリンダー型のマイクロ相分離構造をテンプレートとして、シリンダー界面に沿って植物のアンテナ色素系を模した色素分子が環状に配列した構造体を、多層集積化した薄膜材料 (ZnP- $\ell$ BC) の開発に成功しており、膜厚方向の長距離励起子移動に基づく光電変換デバイスの作製が可能であることを実証している。各シリンダーで捕集された励起エネルギーはシリンダーの膜厚方向にのみ伝搬することから、一つ一つのシリンダーは独立して機能するナノサイズの光電変換素子 (フォトダイオード) と見做すことができる。つまり、1 平方インチ当たり約 1 兆個という極めて高密度に並んだフォトダイオードアレイと捉えることができる。

本研究ではこの ZnP- $\ell$ BC 薄膜を基に、エネルギー輸送経路と電荷分離サイトを導入することで、人工網膜に適用可能なナノ光電変換素子アレイ薄膜の作製を目指した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 色素のバリエーションの拡充とダウンコンバージョン経路の導入

液晶相の発現温度 (等方相転移点) の異なる  $\ell$ BC を混合製膜すると、薄膜表面から転移温度の高い順に選択的にナノ構造が形成され、シリンダー部分が完全に繋がった形で簡便に積層構造を形成できる。無機半導体に比べ有機分子は比較的波長範囲の狭い吸収帯を有しているため、単一の色素分子で可視光帯域全体をカバーすることは困難である。そこでまず、吸収波長範囲の異なる種々の色素分子を導入した  $\ell$ BC を合成し、短波長のものから長波長のものへと順に積層することにより、色素間の励起エネルギー移動 (ダウンコンバージョン) によって膜底面まで励起子を伝達することで、波長範囲の拡大を検討した。

#### (2) 電荷分離サイトの導入

有機分子は光励起によって直接電荷を生成することができないため、電子受容体 (または供与体) への電子移動を経て電荷を生成する必要がある。また電荷を有効に蓄積するためには、電荷分離サイトとして有機あるいは無機半導体を導入するのが効果的である。 $\ell$ BC 薄膜を介して EDOT をシリンダードメインで選択的に電解重合することで、PEDOT ナノピラーの生成を検討した。また、PEO シリンダードメインは常温で液体状態であることから、分子やイオンを容易に透過・蓄積することができる。そこで  $\ell$ BC 薄膜を電子受容体であるメチルピオロゲンおよび電子供与体であるヨウ化銅(I)の溶液に浸漬し、シリンダー部への選択的導入を試みた。

#### (3) 光電変換特性の評価

導電性の ITO 基板上に成膜した ZnP- $\ell$ BC 薄膜に対して、(2)の各手法により電荷分離サイトを導入した後、導電性のチップを用いた走査プローブ顕微鏡測定 (KFM 測定) により、照射光 (ハロゲンランプ) の ON/OFF に対応した表面電荷量の変化を観測するとともに、面内マッピングを試みた。

### 4. 研究成果

#### (1) 色素のバリエーションの拡充とダウンコンバージョン経路の導入

##### ① ミクロ相分離界面への色素分子の導入

すでに合成経路を確立している、親・疎水鎖の連結点に 2,2'-ビピリジンまたは 4-ピリジル-1,2,3-トリアゾールをもつ  $\ell$ BC に対して、PtCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub> の配位を試みたところ、主鎖上のエステル残基が加水分解を受け、PEO セグメントが失われることが判った。そこで、連結点の側方置換基としてアジドメチル基をもつ  $\ell$ BC を新たに合成し、エチニル基をもつ色素分子を Click 反応により定量的に導入する手法を確立した。4-エチニル-2,2'-ビピリジンを配位子とするレニウムおよび白金錯体を導入した  $\ell$ BC では、薄膜中で従来の主鎖型と同等の規則性をもつ垂直配向シリンダー型のマイクロ相分離構造を維持することを確認した (図 1a)。

ポルフィリンは中心金属を換えること

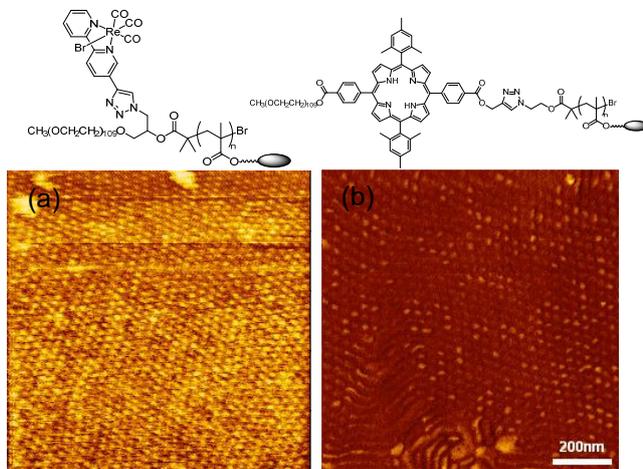


図 1 親・疎水鎖の連結点に色素分子を導入した  $\ell$ BC 薄膜表面の AFM 位相像: (a) Reppy(CO)<sub>3</sub>Br を側鎖にもつ  $\ell$ BC; (b) FbP- $\ell$ BC

で吸収波長を変化させることができる。ZnP- $\ell$ BC をジクロロメタン中、TFA で処理することによりフリーベース化した。得られた FbP- $\ell$ BC は同等のナノ構造規則性を維持しており、 $\ell$ BC 骨格にはダメージが及んでいないことを確認した (図 1b)。

## ② 積層膜によるダウンコンバージョン経路の構築

等方相転移点の異なるアゾベンゼン (Az) とスチルベン (Stb) を液晶メソゲンとする  $\ell$ BC を混合成膜することで、熱処理の冷却過程において、冷却の早い空気界面側により等方相転移点の高い Stb が偏析し、基板側の Az と完全に分離した二層膜が形成される。シリンドー間距離が約 35 nm となるヘキサゴナルシリンドー構造を与えるアゾベンゼンとスチルベンをメソゲンとする各 ZnP- $\ell$ BC を合成し、これを基にフリーベース化した各 FbP- $\ell$ BC を合成した。ZnP-Stb と FbP-Az の混合比を変えて二層膜を作製し、ヨウ素電解液 (1.0 M LiI, 0.1 M I<sub>2</sub> のアセトニトリル溶液) 中で 430 または 560 nm 単色光照射による光電流応答を測定したところ、ZnP-Stb 含有率の高い薄膜で顕著な光電流値の増大が認められた (図 2, 表 1)。ZnP-Stb と FbP-Az の各単独膜はほぼ同等の光電流値を与えたことから、ZnP-Stb 層の亜鉛ポルフィリンから FbP-Az 層のフリーベースポルフィリンへの励起エネルギー移動によって、エネルギーの収集効率が向上していることが示唆された。また 560 nm 単色光励起において、ZnP-Az と FbP-Stb の二層膜では、ZnP-Stb と FbP-Az の二層膜に比べ光電流値の低下が認められた。この積層順序では基板側により高エネルギーの亜鉛ポルフィリンが位置するため、励起エネルギーの一部が表面側に位置する低エネルギーのフリーベースポルフィリンへと移動することで失われたものと考えられる。以上の結果から、エネルギー勾配に従って積層膜を作製すれば、膜内にダウンコンバージョン経路を構築することが可能であることが示された。

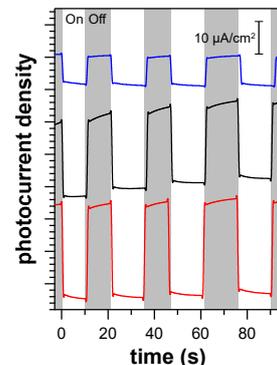


図 2 ITO 基板の上に成膜した ZnP-Stb:FbP-Az 二層膜の光電流応答: 430 nm 励起, バイアス電位 -0.15 V vs Ag/Ag<sup>+</sup>; (青) 1:10; (黒) 1:1; (赤線) 10:1

表 1 ポルフィリンをもつ  $\ell$ BC 薄膜の光電流値

	430 nm		560 nm	
	$\mu\text{Acm}^{-2}$	bias	$\mu\text{Acm}^{-2}$	bias
ZnP-Stb	29.5	-0.15	3.2	-0.05
FbP-Stb	24.6	-0.15	3.2	-0.05
ZnP-Az	31.5	-0.12	2.6	-0.05
FbP-Az	31.2	-0.15	3.4	-0.10
ZnP-Stb:FbP-Az (1:10)	8.6	-0.15	0.8	-0.05
(1:1)	23.0	-0.15	2.8	-0.05
(10:1)	27.8	-0.15	3.0	-0.05
ZnP-Az:FbP-Stb (1:1)			1.1	-0.05

## (2) 電荷分離サイトの導入

### ① PEO シリンドー内部での電解重合による PEDOT ナノピラーの導入

ITO 基板の上に成膜した ZnP- $\ell$ BC 薄膜に紫外線照射することにより、メソゲンであるスチルベンを光架橋することでナノ構造を固定化・不溶化した上で、電解質として 0.1 M LiClO<sub>4</sub> を含む 20 mM EDOT のアセトニトリル溶液に浸漬し、Pt を対極として定電流電解を行った。薄膜表面のナノ構造を AFM により観察したところ、通電量の増加に従って EDOT の電解重合が進行し、初期は変化が認められないものの、0.45 mC 程度でシリンドー部から突出が観察され、0.60 mC 以上では表面全体が PEDOT によって覆われることが確認された (図 3)。このことから、シリンドー内部で選択的に重合が進行し、PEDOT ナノピラーが形成されているものと考えられる。

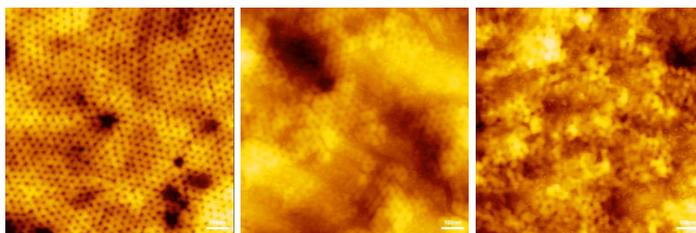


図 3 EDOT の電解重合に伴う ZnP- $\ell$ BC/ITO 電極表面構造の変化 (AFM 形状像): 0.30 (左), 0.45 (中央), 0.60 mC 通電後

### ② 溶液浸漬による PEO シリンドーへの電荷キャリアの導入

ITO 基板の上に成膜した ZnP- $\ell$ BC 薄膜を紫外線架橋した後、電解質として 1.0 M NaCl を含む 0.1 M メチルビオロゲン水溶液中に浸漬し、427 nm 単色光 (10 mW/cm<sup>2</sup>) を照射したところ 110 nA/cm<sup>2</sup> (0.7 V vs Ag/AgCl) の光電流応答を示したことから、メチルビオロゲンはシリンドー界面に配置された亜鉛ポルフィリンに対する電子受容体となることを確認した。この薄膜は同様に、ヨウ素電解液中では 7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (-0.6 V vs Ag/Ag<sup>+</sup>) の光電流応答を与えたことから、薄膜中でヨウ素が電子供与体として機能することを確認した。

シリンドー内部に電荷キャリアを導入するため、50 mM メチルビオロゲン水溶液または 0.1 M ヨウ化銅 (I) のアセトニトリル溶液に 1 時間浸漬し、各溶媒で表面を洗浄した後、乾燥させた。なおヨウ素は揮発するため単体での導入が困難であったことから、代わりに一般に色素増感太陽電池の全固体化の研究に電荷キャ

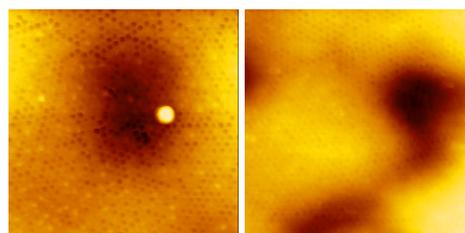


図 4 電荷キャリア溶液浸漬後の ZnP- $\ell$ BC 膜の表面構造 (AFM 形状像): (左) 0.1 M CuI/アセトニトリル溶液; (右) 50 mM メチルビオロゲン水溶液

リアとして用いられているヨウ化銅(I)を用いた。得られた薄膜表面の AFM 像によれば、いずれも浸漬前のナノ構造を維持していることが確認された (図 4)。

### (3) 光電変換特性の評価

#### ① AM-KFM 法による電荷マッピング

日立ハイテック社製 AFM100 plus システムにおいて、ZnP- $\beta$ BC 薄膜と、(2)の②の手法によりシリンドラ部にメチルピオロゲンまたはヨウ化銅(I)を溶液浸漬によって導入した各薄膜に対して、光照射の ON/OFF に対する表面電荷の変化を AM-KFM 法により測定した。測定モードとしてサイクリック KFM を、カンチレバーに Nanosensors 製 PPP-EFM (先端曲率 $\sim$ 25 nm) を用いた。シリンドラ部に電荷キャリアを導入していない ZnP- $\beta$ BC 薄膜では、光照射の ON/OFF によって電位像に変化は認められず、薄膜表面に光電荷が生成していないことが判った (図 5a)。メチルピオロゲンを導入した薄膜についても ON/OFF に伴う表面電位の変化は確認できなかった

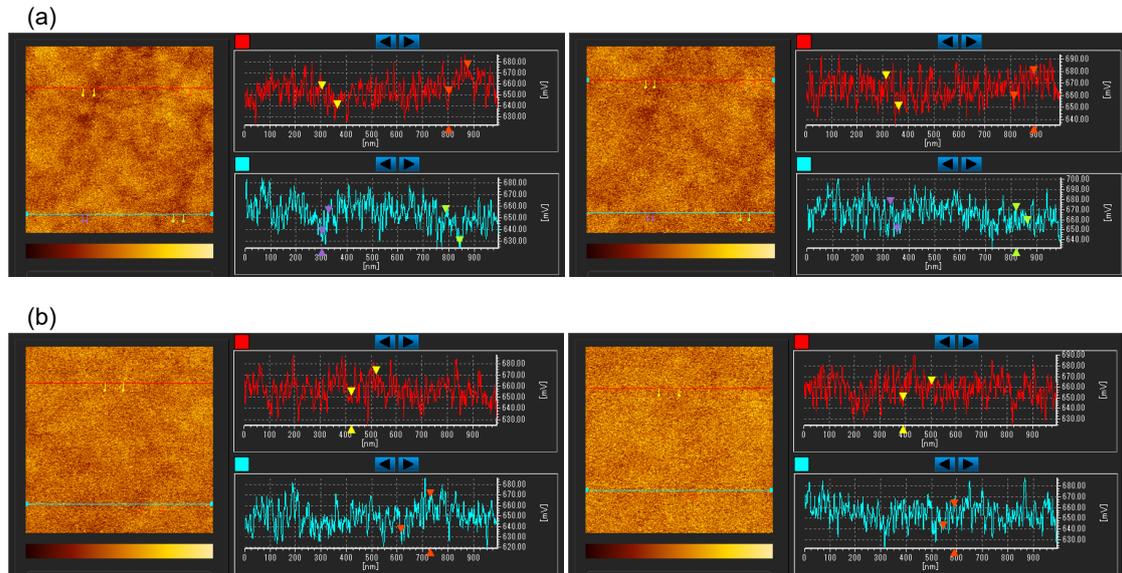


図 5 光照射 OFF(左)/右による ZnP- $\beta$ BC 薄膜の表面電位の変化 (AM-KFM 法): (a) 電荷キャリアを導入していない膜; (b) メチルピオロゲンを導入した膜

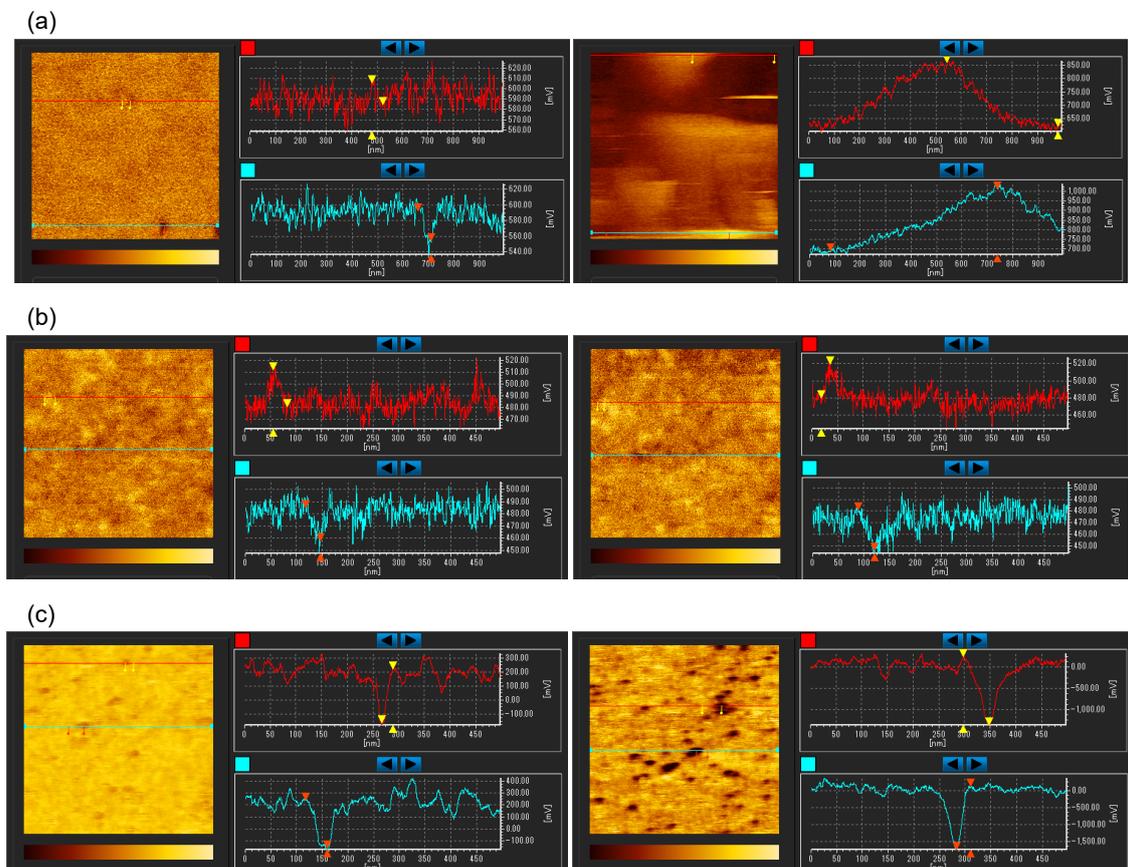


図 6 光照射 OFF(左)/右による PEO ドメインに CuI を導入した ZnP- $\beta$ BC 薄膜の表面電位の変化: (a) 先端径 25 nm と (b) 5 nm の探針を用いた AM-KFM 法により測定; (c) 先端径 5 nm の探針を用いた FM-KFM 法により測定

(図 5b)。これらに対して、ヨウ化銅(I)を導入した薄膜については、OFF 時に 10 mV 程度であった表面電位差が、光照射 ON 時には 300 mV 程度まで増加しており、光による電荷生成が確認された (図 6a)。しかしながら電位像には形状像に観測されるような PEO 部のドットパターンは認められず、面内マッピングのためには分解能が不足していることが明らかとなった。

そこで分解能を向上させることを目的として、カンチレバーをより鋭利な Adama Innovations 製 AD-2.8-SS (先端曲率 $\sim$ 5 nm) に換えて測定を試みた。電位像において OFF 時では 10 mV 程度であった電位差が、光照射 ON 時には 20 mV 程度まで増加していたが、前述の PPP-EFM 探針を用いた場合に比べてその差は減少しており、先端が鋭利な探針を用いたことで装置により検出される電荷量が減少してしまうことが判った (図 6b)。一方で電位像には、形状像に比べればやや不鮮明ではあるが、ドット状の構造が観測され、鋭利な探針を用いることで分解能が向上していることが示された。

## ② FM-KFM 法による電荷マッピング

従来の AM-KFM 法では探針先端以外の部分 (探針の上部からアーム部分まで) も測定に寄与するため、広い範囲の電位を平均化して観測する点が問題となる。そこで探針直下のみ (先端部) の電位値を選択的に観測することができる FM-KFM 法を採用し、ヨウ化銅(I)を導入した ZnP- $\ell$ BC 薄膜について同様の観察を試みた。OFF 時に表面電位差は最大で 390 mV 程度であったが、光照射 ON 時には最大 1800 mV 程度まで増加することが確認された。また OFF 時にはやや不鮮明であったドットパターンが、ON 時にはコントラストの強いドットが数多く観測されるようになり、光電荷が PEO ドット部に集中的に生成していることが示された (図 6c)。しかし形状像に観測された全ての PEO ドットにおいて電位像で等しく電荷量の増大が観測されることはなく、一部のドットに集中的に電荷が生成していることが判った。現状の溶液浸漬による電荷キャリアの導入法では濃度勾配による拡散のみに頼っているため、PEO シリンダー部への導入量が均一ではなく、表面付近までヨウ化銅(I)が導入されたドットのみ表面電荷が集中して観測されたものと考えられる。今後導入条件の最適化により、導入量の均一化を図る必要がある。

電解重合では薄膜に電界が付与されるため、濃度勾配のみに頼った拡散よりも積極的にシリンダー内部に基質である EDOT を取り込み、電流量によって重合度を制御できることから、前述の溶液浸漬法よりも各シリンダーに対して均一な PEDOT の導入が可能になるものと期待される。そこで(2)の②の手法により、シリンダーから PEDOT ナノピラーが突出する前の 0.3 mC 通電した薄膜と、突出して膜表面が部分的に覆われた 0.45 mC 通電した薄膜について、FM-KFM 法による測定を試みた。PEDOT が突出する前の薄膜では、OFF 時には表面電位差は最大で 140 mV であったのに対して、光照射 ON 時には最大で 170 mV 程度まで若干の増加が観測された。突出後の薄膜においても OFF 時の 130 mV 程度から ON 時には 180 mV 程度まで若干に増加が観測されたが、いずれの薄膜においても面内に明確なドットパターンを検出するには至らなかった (図 7)。

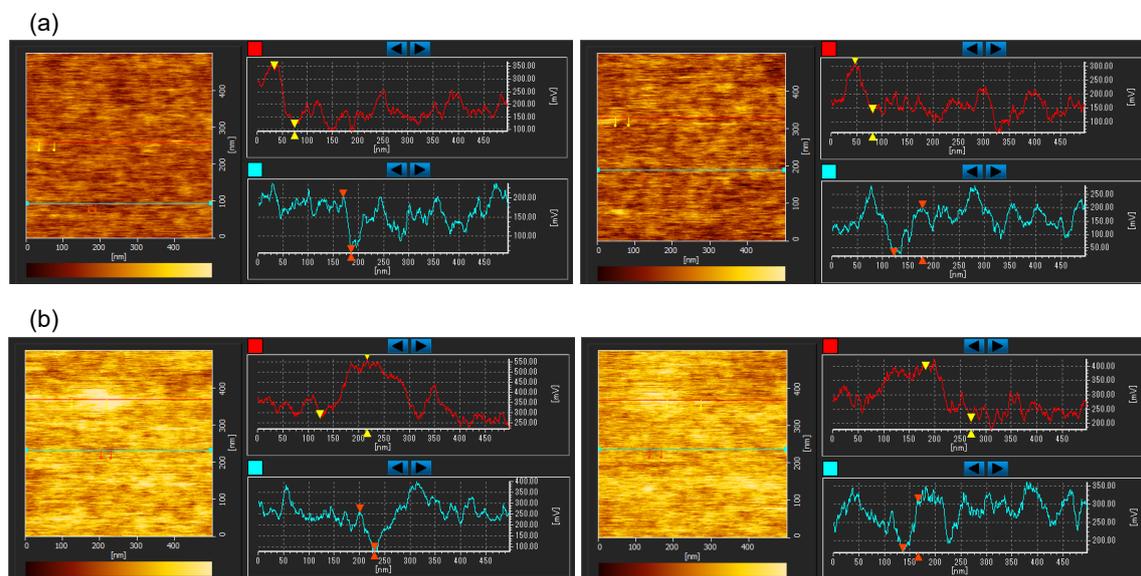


図 7 光照射 OFF(左)/ON(右)による PEO ドメインに PEDOT を導入した ZnP- $\ell$ BC 薄膜の表面電位の変化 (先端径 5 nm の探針を用いた FM-KFM 法により測定): (a) 0.30 mC, (b) 0.45 mC 通電により電解重合を施した薄膜

以上の結果から、現状ではヨウ化銅(I)を導入した薄膜が生成電荷量とコントラストの点で最も有望であるものと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 SUITA Shigeo, NAKAO Keita, ASAOKA Sadayuki, SASAKI Sono, SAKURAI Shinichi	4. 巻 68
2. 論文標題 Changes in Grain Structures Upon Blending of a Homopolymer to a Liquid-Crystalline Diblock Copolymer Which Forms Perpendicularly-Oriented Cylinders	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Materials Science, Japan	6. 最初と最後の頁 26 ~ 33
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2472/jsms.68.26	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 浅岡定幸・塩川葵子・菰田万喜・中尾慶太・谷尾吉祥
2. 発表標題 一次元ナノシリンドラーを反応場とする二酸化炭素還元触媒膜の開発
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浅岡定幸・田家沙也香・泉谷佑
2. 発表標題 電荷移動錯体の光架橋による垂直配向ナノシリンドラー自立膜の作製と透水膜への応用
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sadayuki Asaoka, Keita Nakao, Yoshiaki Tanio
2. 発表標題 Photocatalytic reaction by metal complexes accumulated on normally oriented one-dimensional cylindrical channel surface
3. 学会等名 Pacifichem 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浅岡定幸, 菰田万喜, 中尾慶太, 谷尾吉祥
2. 発表標題 一次元ナノシリンドー薄膜を反応場とする光触媒反応系の構築
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山口直浩・浅岡定幸
2. 発表標題 BTBT を側鎖液晶メソゲンとする両親媒性液晶ブロック共重合体の開発
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菰田万喜・中尾慶太・浅岡定幸
2. 発表標題 内壁に金属錯体を集積化させた高規則性一次元メソチャネルをもつナノ薄膜の開発
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木薫也・浅岡定幸
2. 発表標題 ポルフィリン環状多層集積化薄膜の光電変換特性の評価
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 横木聖也・浅岡定幸
2. 発表標題 液晶メソゲンにジアセチレンユニットをもつ両親媒性液晶ブロック共重合体の開発
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 妻鹿光太郎・浅岡定幸
2. 発表標題 ビビリジンを高密度集積化した一次元メソチャンネルを有するナノ薄膜の開発
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋本佑太・浅岡定幸
2. 発表標題 両親媒性液晶ブロック共重合体薄膜への金属ナノ粒子のドメイン選択的導入
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 菰田万喜・中尾慶太・浅岡定幸
2. 発表標題 内壁に金属錯体を集積させた高規則性一次元メソチャンネルをもつナノ薄膜の開発
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------