

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月19日現在

機関番号：32692

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560305

研究課題名（和文） 視物質を用いた光受容デバイス創製の研究

研究課題名（英文） Research on creation of photo-receptive device by using retinoids

研究代表者

三田地 成幸（MITACHI SEIKO）

東京工科大学・コンピュータサイエンス学部・教授

研究者番号：40339768

研究成果の概要（和文）：我々の眼の中で極めて高速かつ高効率で光に応答する物質（レチナール）を実用的なデバイスに創り上げることを目的として研究を行った。レチナールの高速・高効率な機能はオプシンというタンパクのアシストで達成されている。この仕組みを模倣するために、レチナール、レチノイン酸、レチノール等の視物質（レチノイド）と天然の高分子であるキトサンとの交互吸着法での層状単分子膜形成により精度の高いナノ製膜技術を確立し、高量子効率の光受容デバイスを実現した。

研究成果の概要（英文）：We have studied to create a practical device using retinoids (retinal, retinoic acid and retinol) in the human eyes which respond to light with extremely high speed and in high efficiency. These functions are realized by assist of opsin. In order to mimic this mechanism, we fabricated laminated mono-molecular film of retinoic acid and chitosan by using a layer-by-layer self-assembly process. The external quantum efficiency of the photocurrent response of biophotonic devices that use retinoids was realized.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2010年度 | 1,700,000 | 510,000 | 2,210,000 |
| 2011年度 | 1,400,000 | 420,000 | 1,820,000 |
| 2012年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：光受容材料、光物性、ナノ材料、視物質、レチノイド、交互吸着、キトサン、外部量子効率

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は2001年4月から、ヒューマン・シグナルインタフェースの研究を開始し、現行の通信が伝えきれない触覚、嗅覚情報や受け手側に優しい情報選択機能の実現を目指したバイオフィotonicデバイス実現の研究に

着手して来た。その中で、我々の眼の中で極めて高速かつ高効率で光に応答する物質（レチナール）に着目し、またその高速・高効率な機能はオプシンというタンパクのアシストで達成されていることにも注目してきた。この仕組みを模倣するために、レチノイド（視

物質)と天然の高分子であるキトサンとの混合物や層状分子膜形成の研究を行い、ナノ構造の導入によって機能の向上が図られることを確認し、より精度の高いナノ製膜技術を自動化装置によって実現し、再現性の高い高性能なデバイス化が達成できるのではないかと着想するに至り研究を開始した。

2. 研究の目的

我々の眼の中で極めて高速かつ高効率で光に応答する物質(レチナル)を実用的な光デバイスに創り上げることを目的として、研究を進めた。レチナルの高速・高効率な機能はオプシンというタンパクのアシストで達成されている。この仕組みを模倣するために、レチナル、レチノイン酸、レチノール等の視物質(レチノイド)と天然の高分子であるキトサンとの層状単分子膜形成により精度の高いナノ製膜技術を自動化装置によって作製し、再現性の高い高機能な光受容デバイス実現を目指した。光受容デバイスの最終実現機能目標には、光遅延機能、情報選択機能、高効率太陽光発電機能を掲げた。

3. 研究の方法

(1)レチナルとキトサンの分子機能電極上への交互吸着自動製膜最適条件を下記手順で探索した。

①分子機能電極の形成法の検討

- i)ITO膜へのシランカップリング法
- ii)金蒸着膜へのアルカンチオール結合法
- iii)金電極へのスルフィド結合法

この中で、図1に示すようなプロセスで光受容膜(レチノイン酸とキトサンの分子機能電極上への交互吸着膜)が作製できているが、特性向上を目指し、これまで蓄積してきたノウハウを自動化製膜装置で最適条件を確立し、再現性の高い高性能な光受容デバイスを実現を目指した。即ち、pH変化によるレチノイン酸水溶液の光吸収特性(pH3~12)、各pHによる交互吸着膜作製、デバイス特性のキトサン重合度依存性について検討した。

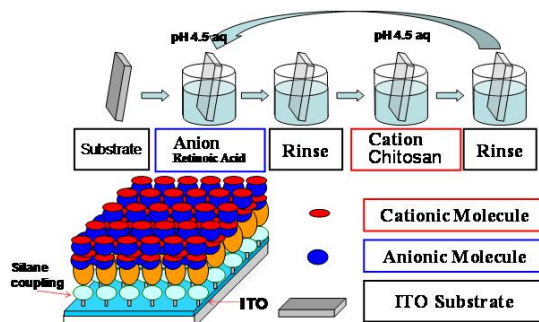


図1. レチノイン酸とキトサンによる交互吸着膜作製法

② 交互吸着による自動配向製膜条件の検討

- i)レチノイン酸の解離条件と溶解条件を考慮した溶液条件の最適化

ii)交互吸着による自動配向製膜の自動化

図2に示す交互吸着膜製膜試作装置(小型ラボタイプ、5Bath×2並列)により、上記最適化条件探索の実験効率を高め、再現性と量産性確保を目指した。特に、これまでの知見として得られているレチノイン酸の解離状態とミセル形成、エタノールと水との混合比に依存するレチノイン酸の溶解性が交互吸着膜の製造膜条件の重要なポイントであることに鑑み、今後は細部に亘る条件設定を行い、上記製膜試作装置によって最適条件を追究した。

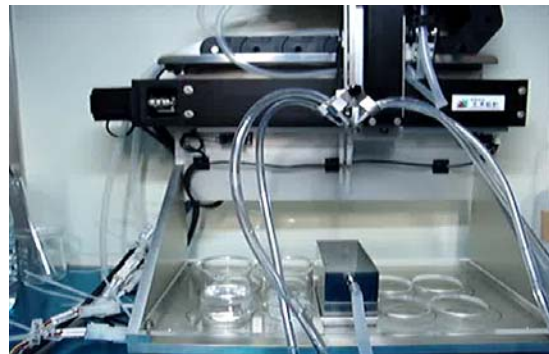


図2. 交互吸着膜製膜試作装置

(2)レチナルとキトサンとの交互吸着膜構造と光電流特性との関係

- ①交互吸着膜厚測定(原子間力顕微鏡測定)とTEM観察によりナノ構造の解明
- ②自動シャッター法による露光と光電流の測定の高速度化
- ③高速光応答特性の測定
- ④光受容体としての寿命測定と精密ナノ構造形成による長寿命化

(3)レチナルとキトサンの分子機能電極上へ形成された交互吸着膜の再生とそのメカニズム解明

図3に交互吸着によって形成されたレチノイン酸(濃い丸:陰イオン)とキトサン(薄い丸:陽イオン)の交互吸着膜のイメージを示す。

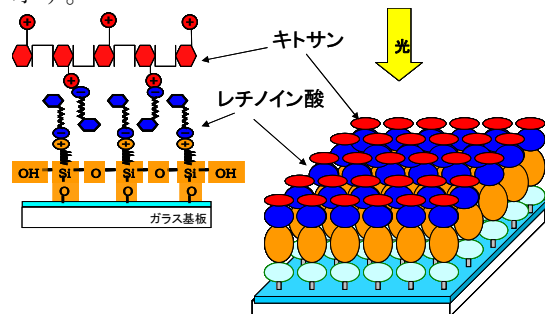


図3. 形成された交互吸着膜の例(均一膜)

溶液中のレチノイン酸の状態（解離状態、会合状態）が大きく膜質（膜のナノ構造）に影響すると考えられるので、整然としたナノ構造の積層膜が実現できているのかどうか、原子間力顕微鏡（AFM）観察や、本学に設置されている高倍率SEMや、TEMによって膜質観察を行い、光電流特性との関係を明確にすることを試みた。

光電流応答特性は図4に示すような測定装置によって、シャッタにより紫外線照射を一定時間間隔でon-off制御し、発生する電流値を測定した。

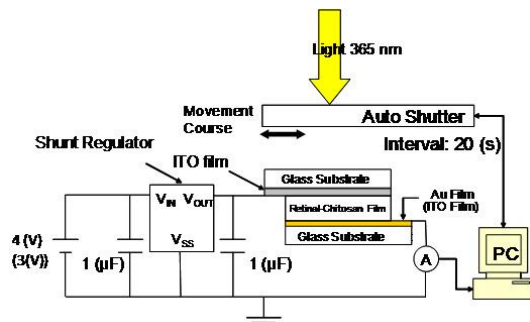


図4. 光電流応答測定装置

既に光電流応答の寿命が従来の100倍近く向上している結果を報告しており^[1]、この興味深い結果に対する要因と上記膜質との対応も明らかにすることを目指した。

また、既に我々はキトサンにレチノイン酸を分散させたスピコート膜中において光電流応答が失活した膜に再生処理（化学処理と逆バイアス印加）によって複数回再生させることに成功している^[2]。この成果を、交互吸着膜（バイオフォトニックデバイス）の再生にも適用し、生体と同様の失活した膜の再生を検討した。レチノイン酸の解離状態とミセル形成、エタノールと水との混合比に依存するレチノイン酸の溶解性が交互吸着膜の製造膜条件の重要なポイントであることに鑑み^[1,3,4]、細部に亘る条件設定を行い、上記製膜試作装置によって繰り返し条件を細かく振って実験を行い最適条件を追究した。

(4) 光受容デバイスの機能評価

光受容デバイスの機能評価としては、i) 光遅延特性、ii) 情報選択機能、iii) 高効率光電変換機能を考えている。

レチノイン酸は各種光異性化反応を起こすことは既に研究代表者らはNMR解析結果として報告しているが、この化学反応を利用した光遅延デバイスの可能性を探索する。整然とした自然配向のナノ構造をもつデバイスである特徴と光にตอบสนองし光異性化するという特徴を利用し、光遅延機能発現の可能性を探索する。これまでの通信デバイスでは実現できなかった最も高い機能として、情報

選択機能デバイス実現の可能性を本フォトニックデバイスを用いて探索する。超高速な光パルスへは応答せず、中速光パルスにตอบสนองするデバイスの実現である。ある意味でフィルター機能とスイッチ機能、光受容機能とを併せ持った高機能光デバイス実現の可能性追究である。また、このデバイス本来の機能である、光電変換機能をソーラーセルに活かすことが出来ないか、4端子法によるI-V特性の測定や、太陽電池セル出力測定、JIS規格に準拠した変換効率などの基本物性の測定からその可能性を探索する。

[参考文献]

[1] 西村、佐藤、三田地、「分子機能電極上に交互吸着膜を形成した光受容デバイスの作製条件最適化の検討」、第55回応用物理学関係連合講演会、paper No.28 p-L-16(第III分冊)、p.1333(2008.3)。

[2] ノル フアルハニ、三田地 成幸「レチナルを用いた光受容デバイスの光応答と分子軌道法解析との比較」第54回応用物理学関係連合講演会学術講演予稿集、paper No.27 p-V-2、p.1338(2007.3)。

[3] 佐藤 俊介 西村 幸治 三田地 成幸「交互吸着膜を形成した光受容デバイス～レチノイン酸の解離状態依存性と光電流応答解析～」第55回応用物理学関係連合講演会、paper No.28 p-L-15(第III分冊)、p.1333(2008.3)。

[4] 佐藤、中山、三田地、「分子機能電極上に交互吸着膜を形成した光受容デバイスの作製と再現性の検討」第54回応用物理学関係連合講演会学術講演予稿集、paper No.27 p-V-1、p.1337(2007.3)。

4. 研究成果

表1に示すように、レチノイド分子（レチノール、レチナル、レチノイン酸）のWinMOPACによる解析から、HOMOとLUMOのエネルギー準位においてレチノイン酸が最も低い安定な分子であることを示し、視物質を用いたフォトニックデバイス作製の上で最適であると結論づけた。

表1. レチノイド分子のWinMOPAC解析結果

| 分子名 | HOMO (eV) | LUMO (eV) | エネルギー差 (eV) |
|---------------|-----------|-----------|-------------|
| Retinol | -6.2512 | -1.1232 | 5.1280 |
| Retinal | -6.2512 | -1.1232 | 5.1280 |
| Retinoic acid | -6.2512 | -1.1232 | 5.1280 |

【H22年度】は、レチナルとキトサンの分子機能電極上への交互吸着自動製膜最適条件を追究し、下記結果を得た。

(1) エタノール容量濃度 10%EtOH(v/v)、30%EtOH(v/v)及び50%EtOH(v/v)の3条件で作製した交互吸着膜を用いて光受容デバイスを作製し、光電流応答を測定した結果、50%EtOH(v/v)のレチノイン酸溶液で作製した光デバイスにおいて、光電流応答発現の歩留りが最も高いことを見出した。

(2) レチノイン酸溶液の条件をエタノール容量濃度 50%EtOH(v/v)、pH 3 に設定することで、歩留り 33%まで光電流応答発現の成功確率を向上させている。また、キトサンの重合度を変更して光受容デバイスを作製した結果、100 から 300 の重合度であるキトサンが適切であることも見出した。

(3) 交互吸着膜の製膜過程での実験者の技能による特性のばらつき要因を排除するため、自動交互吸着膜作製装置を設計・試作し ITO 基板上に交互吸着膜を作製した。不純物及び欠損がなくナノ構造が形成された膜では図 5 に示す測定例のように矩形波応答となり、光電流応答の外部量子効率 はゲル型 (分散型) デバイスの 150 倍に改善された。

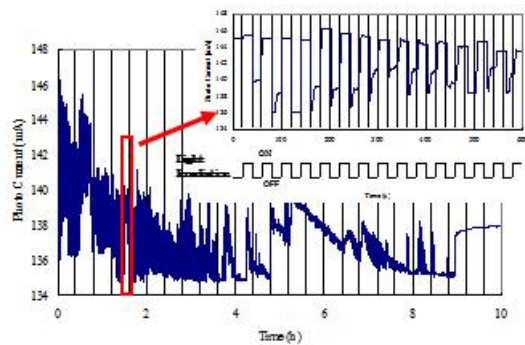


図 5. 光電流測定例

(4) Alq₃ 層を導入した ITO/ITO 光受容デバイスの測定された光電流応答波形の一例を図 6 に示す。立ち上がり時間が 0.85 秒、立ち下がり時間が 0.82 秒となり、従来のデバイスに比較して 1/17 の短縮 (高速応答化) に成功した。

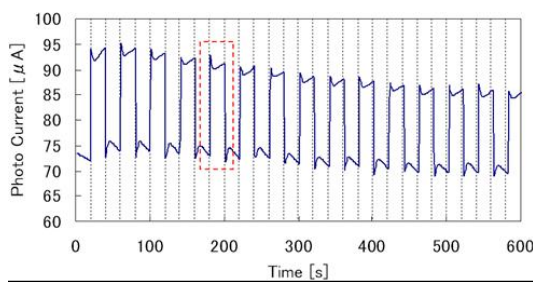


図 6. ゲルタイプのバイオフィotonic デバイスの光電流応答

【H23 年度】は、(1)「レチノイン酸とキトサンとの交互吸着膜構造と光電流特性との関係」について、Alq₃ を適用した ITO/ITO 光受容デバイスを測定した結果、図 7 に示すように最短で 2 秒間隔での光電流応答が確認され、応答間隔を 1/10 にまで短縮できた。また、光電流の立ち上がり時間においては、先行研究の 3 秒から今回作製したデバイスで

1 秒未満にまで短縮することに成功した。

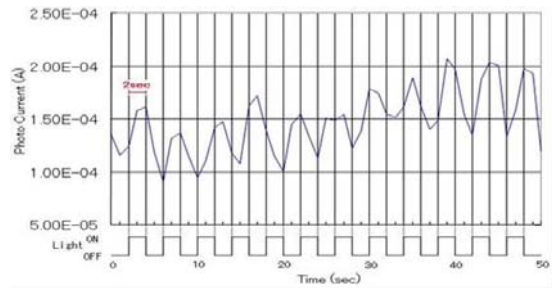


図 7. Alq₃ を用いた交互吸着型バイオフィotonic デバイスの光電流応答

これらのことより、交互吸着法を用いた光受容デバイスに、図 8 に示すような Alq₃ による電子輸送層を導入することで光電流応答の高速化に大きな改善を得られることが明らかになった。

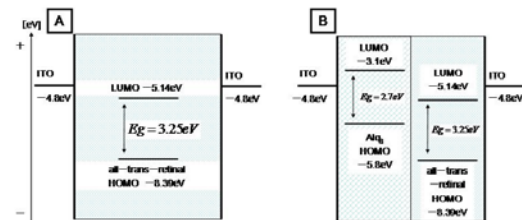


図 8. ITO-ITO 電極を用いた光受容デバイスのエネルギーダイアグラム (Alq₃ 層 A: 無、B: 有)

今後、更に高速な光シャッタの導入により、本デバイスの高速応答特性の限界を見極める測定を行う必要がある。

続いて (2)「レチノイン酸とキトサンの分子機能電極上へ形成された交互吸着膜 (バイオフィotonic デバイス) の再生とそのメカニズム解明」に関しては、既にキトサンにレチノイン酸を分散させたスピコート膜中において光電流応答が失活した膜への再生処理 (化学処理と逆バイアス印加) によって複数回再生させることに成功している。この成果を、交互吸着膜 (バイオフィotonic デバイス) の再生にも適用し、生体と同様の失活した膜の再生を検討した。その結果、交互吸着膜では失活するのに相当の期間を要することを見出し、微弱な光電流回復ながら再生現象の兆候を捉えることが出来た。今後はこの再現性を追求していく予定である。

最後に、(3)「レチノイドを用いたバイオフィotonic デバイス適用先の明確化」について、H22 年度に得られた長寿命の光電流応答特性 (前述図 5) を詳細に解析すると、その外部量子効率は 4.53 という驚異的な値を示すことが明らかとなった。これは、革新的バイオフィotonic デバイス実現の可能性を示す成果と言える。単一光子検出器やビジョンチップ、高効率太陽光発電への適用の

可能性が示唆され、最適な応用形態一本に絞って将来の検討に活かしていく指針を得た。【H24年度】は我々の眼の中で極めて高速かつ高効率で光に応答する物質（レチナル）を実用的なデバイスに創り上げることを目的として研究を行った。レチナルの高速・高効率な機能はオプシンというタンパクのアシストで達成されている。この仕組みを模倣するために、レチナル、レチノイン酸、レチノール等の視物質（レチノイド）と天然の高分子であるキトサンとの交互吸着法での層状単分子膜形成により精度の高いナノ製膜技術を確立し、高量子効率の光受容デバイスを実現した。

レチノイン酸は各種光異性化反応を起こすことを、NMR解析結果から報告しているが、今回、デバイスに印加する電圧を変化させても光電流の値や応答速度に変化が見られないことから、図9に示すようなラジカル反応である可能性を見出した。

交互吸着法による整然とした自然配向のナノ構造の特徴と、光に応答しラジカル発生により光異性化するという特徴を利用し、内部増幅機能を持つ光デバイス実現に挑戦した。

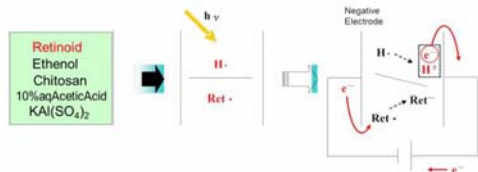


図9. バイオフィットニックデバイスの光電流応答メカニズム

作製したサンプルの中で、前述図5に示したような9時間という最長の光応答を示したサンプルでの、発生光電流実測値、照射光パワー密度、デバイス面積、照射光波長、光速、電子の電荷量等から、図10に示すように次式

$$\eta_{ext} = (hcI_{pd}) / (e \cdot P_{in})$$

を用いて光が電流に変換される外部量子効率を計算すると4.53という驚異的事実が見つかり、(独) WeimarでのEuro BioMAT2013で成果発表を行った。

Estimation of External Quantum Efficiency of Photocurrent Response

$$\frac{I_{pd}}{P_{in}} = \eta_{ext} \frac{e\lambda}{hc} \Rightarrow \eta_{ext} = \frac{hcI_{pd}}{e\lambda P_{in}}$$

η_{ext} : external quantum efficiency
 h (J·s): Planck's constant,
 c (m/s): light speed,
 I_{pd} (A): photocurrent,
 e (C): electron's charge, λ (m): wavelength,
 P_{in} (W): light-receiving power

Photocurrent: 7.0 mA
Density of Light-receiving power: 700 μW/cm²
Surface area of LBL film: 7.5 cm²

→ $\eta_{ext} = 4.53$ { $\eta_{ext} = 0.65$ for device with automatic LBL SA machine

{ $\eta_{ext} = 0.03$ for gel-type device

図10. 光電流応答の外部量子効率

このトップデータについては、図11に示すように5層に積層されたデバイス各層でのラジカル発生が連鎖的におこり、このような内部増幅機能が確認されたと考察している。積層数を増やせば大きな増幅も可能であることも示唆して、単一光子応答や高効率ソーラーセルの実現にも繋る発見と考えられる。

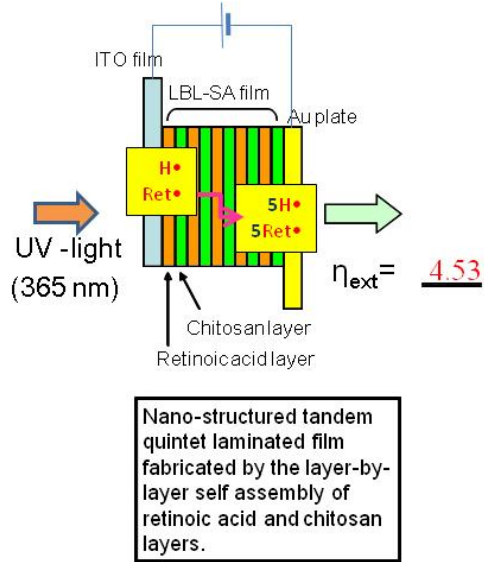


図11. ラジカル連鎖反応による光電流応答

なお、スピコーティングによるゲル状の膜では0.03、また実験的にうまく交互吸着膜が形成できていないサンプルでは0.65といった低い量子効率を示すことも同時に報告した。

さらにこれらバイオフィットニックデバイスの寿命については550日以上が図12に示すように達成されている。興味深いのは、レチノールの寿命は61日で尽きたのに対し、レチナル、レチノイン酸では550日以上の寿命観測がなされていて、この結果はWinMOPACの結果(前述表1)と良く符合する。また、レチノイン酸を用いた方がレチナルより高い光電流を発生しているのも興味深い。

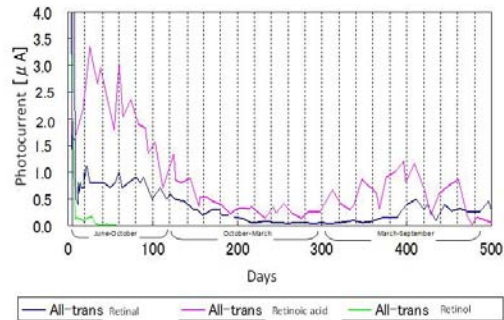


図12. 光電流応答の経時変化

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 3 件)

- ① Seiko Mitachi, Akira Hidaka, Kohji Nishimura, Shohei Yoshino, “Fabrication of Biophotonic Devices with Retinoids and Life Time”, *Advanced Materials Research*, 査読有, Vol. 699, 2013, pp.507 ~ 512. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.699.507.
- ② 三田地成幸, 「超高感度センシングを目指したバイオフォトニックデバイスの研究開発」、*機能材料*, Vol.31, 2011 年, pp.54-63.
- ③ Yosuke Tsuchida, Akira Hidaka, and Seiko Mitachi, “Photocurrent Response of Photoreceptive Devices Using a Retinoid Immobilized in a Chitosan Gel Film”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol. 49, 2010, pp.127003-1~127003-7.

[学会発表] (計 6 件)

- ① S. Mitachi, Y. Tsuchida, K. Nishimura, “External Quantum Efficiency of Photocurrent Response of Biophotonic Devices Using Retinoids”, *Euro BioMAT2013*, 2013 年 4 月 23 日, (独) Weimar.
- ② Seiko Mitachi, Akira Hidaka, Kohji Nishimura, Shohei Yoshino, “Fabrication of Biophotonic Devices with Retinoids and Life Time”, *MSCE2013*, 2013年2月20日-21日, Hotel Re, Singapore (Singapore).
- ③ 吉野 翔平, 土田 洋介, 三田地 成幸, 「交互吸着法を用いた光受容デバイスの高速応答化」2012年応用物理学会春季講演会、2012年3月15日、東京 (早稲田大学).
- ④ S. Mitachi, K. Nishimura, S. Sato, Y. Tsuchida, and A. Hidaka, “Biophotonic Device Fabrication by Layer-by-Layer Self-Assembly Method Using Retinoic Acid and Chitosan”, *EUROMAT 2011*, 2011年9月14日, Montpellier, France.
- ⑤ 日高明, 土田洋介, 三田地成幸, 「ITO 両端電極による光受容デバイスの高速応答化」, 2010年秋期第71回応用物理学会 学術講演会、2010年9月15日、長崎大学 (長崎県).

- ⑥ Y. Tsuchida, K. Nishimura, S. Sato, and S.Mitachi, “Optimization of Fabrication Conditions of Photoreceptive Devices”, *The 3rd International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO)*, 2010年6月23日、Toyama International Conference Center (富山県) (査読付き国際会議).

[その他]

ホームページ等

<http://www2.teu.ac.jp/mitachi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三田地 成幸 (MITACHI SEIKO)

東京工科大学・コンピュータサイエンス学部・教授

研究者番号：40339768