

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 31 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350090

研究課題名(和文) 生体らせん高分子を用いた交流駆動型電気化学円偏光発光デバイスの開発

研究課題名(英文) AC-Driven Electrochemiluminescent Device with Helical Biopolymer toward Circular Polarized Light Emission

研究代表者

小林 範久 (Kobayashi, Norihisa)

千葉大学・融合科学研究科(研究院)・教授

研究者番号：50195799

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：円偏光は様々な次世代応用が期待できることから、高いg値を有する円偏光発光素子の実現が望まれている。電気化学発光(ECL)は、電気化学反応による発光現象であり、これを利用した発光素子は構造が簡素で、作製が容易である。

本研究では、ミリ秒程度の応答速度と高い発光強度が得られる交流駆動ECLに、円偏光の発現が期待できるDNA複合体を組合せることで高いg値を有する円偏光発光素子の実現を目指した。具体的には、機能性分子と複合可能なDNA膜中にECL材料であるRu錯体を導入し、交流電圧下におけるECL特性の評価を行った。その結果、電圧印加後、サブミリ秒での高速発光応答が得られることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Circular polarized light (CPL) is expected to be a next-generation light source which enables novel important applications. Electrochemiluminescence (ECL) is a light emitting phenomenon induced by electrochemical reaction. On the other hand, DNA complexes can show various function by interacting with other materials.

In this research program, in order to realize CPL device with large g-value, we integrated DNA complex with helical structure into AC driven ECL with quick emission response and high ECL intensity. Namely, we prepared novel DNA/Ru(bpy)₃²⁺ film-modified electrode and fabricated AC-operated ECL cell. The ECL properties of the cell was analyzed. As a result, the ECL was obtained from quite high frequency of 10 kHz, enabling quick response time of < 100 μs.

研究分野：化学・デバイス関連化学

キーワード：有機電子材料 生体高分子 電気化学発光 円偏光発光

1. 研究開始当初の背景

円偏光は、視認性の良い 3D 液晶ディスプレイ用バックライトへの展開のみならず、生体分子との選択的相互作用を利用した特定分子の検出や選択的生成、ならびに固体中の電子スピンの相互作用を利用したスピントロニクスが発現など様々な次世代重要技術に関わるため、簡便な円偏光発光素子の開発が強く期待されている。この素子の実現には一般的に非偏光光源と液晶や 1/4 波長板等を用いて円偏光化しているが、光利用効率やエネルギー効率の低下が多く、省エネルギーの問題からも円偏光を直接発光できる素子の実現が望まれている。国内外においても研究が活発化しているが、高度で複雑な真空プロセスが不可欠あり、プロセス工程の観点から十分とは言い難い。また世界的にも、特性の良い円偏光発光材料を開発する段階にまだあり、素子の実現には至っていない。

2. 研究の目的

本研究では申請者が成果を挙げてきた、円偏光発光を可能とする DNA やポリペプチドなど生体らせん高分子複合体の光物理特性・素子応用に関する知見と高速応答・高輝度な交流駆動電気化学発光 (AC-ECL) 素子の知見を組合せ、高い円偏光 (CPL) 異方性因子 (g 値 10^{-1} 以上) を有する生体らせん高分子/発光材料複合体を創製、それを交流電気化学発光させ、安価簡便な円偏光発光素子の実現を目指す。

具体的には、これまでに知見のある Ru(bpy)₃²⁺ 錯体を光学活性な DNA に導入し、電極近傍で AC-ECL が生じる特徴を生かし、DNA/Ru(bpy)₃²⁺ 錯体を電極上にことさらに発光特性の改善を目指した。

3. 研究の方法

サケの精巢由来の 10 kbps DNA 水溶液 (5 mmol/L) を ITO 基板の上にキャスト展開し、厚さ約 0.5 μm の DNA 膜を製膜した (DNA はリン酸基濃度)。製膜した DNA 膜に対し、10 mmol/L の Ru(bpy)₃Cl₂ 水溶液中で -1.5 V (Ag/Ag⁺) の電圧を印加することで、DNA/Ru(bpy)₃²⁺ 複合体膜を作製した。作製した複合体膜に対して、吸収・蛍光スペクトル測定、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定、赤外吸収スペクトル測定、電流-電圧測定を行った。また、蛍光顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて複合体膜の表面観察を行った。さらに、2 枚の DNA/Ru(bpy)₃²⁺ 複合体膜電極間 (電極間距離 75 μm) に過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムの炭酸プロピレン溶液 (100 mmol/L) を挟み込み、ECL 素子を作製した。この ECL 素子の電気化学特性及び矩形波交流電圧印加時の ECL 特性の評価を行った。

4. 研究成果

(1) DNA/Ru(bpy)₃²⁺ 複合体膜の光学特性

Fig.1 に、作製した DNA/Ru(bpy)₃²⁺ 複合体膜を示す。Ru(bpy)₃²⁺ 錯体由来のオレンジ色が膜全体に均一に広がっていることから良好な膜が得られたことがわかる。また、Fig.2 に、複合体膜の吸収および蛍光スペクトルを示す。作製した複合体膜から Ru(bpy)₃²⁺ の MLCT に基づく吸収・蛍光帯が得られ、Ru(bpy)₃²⁺ 溶液と同様なスペクトルを示した。このことから、DNA 膜内に Ru(II) 錯体が構造変化することなく導入されていると考えられる。



Fig.1 Photographs of DNA/Ru(bpy)₃²⁺ film under fluorescent light (left) and UV light (right).

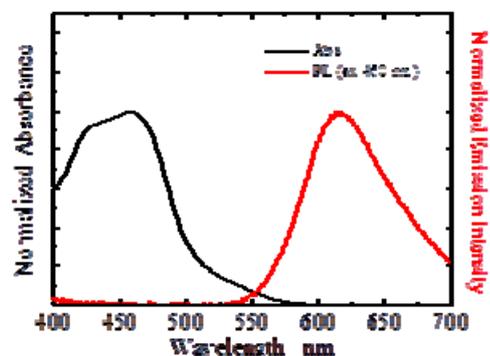


Fig.2 Absorption and photoluminescence spectra of DNA/Ru(bpy)₃²⁺ film.

(2) DNA 複合体膜 ECL 素子の電気化学特性

Fig.3 に、作用極に DNA/Ru(bpy)₃²⁺ 複合体膜もしくは DNA 単体膜、対極に白金線、参照電極に Ag/Ag⁺ を用いた三極素子の CV 測定の結果を示す。DNA 単体膜において、酸化還元挙動はみられなかったが、DNA/Ru(bpy)₃²⁺ 複合体膜において、Ru(bpy)₃²⁺ に起因する酸化還元挙動が認められた。これより、膜内の Ru(II) 錯体は電気化学活性を有すると考えられる。この結果から、この複合体膜を用いて作製した二極素子から ECL が得られることが推測できる。

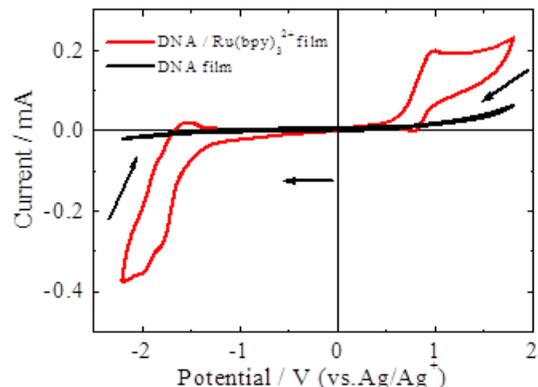


Fig.3 Cyclic voltammogram of DNA and DNA/Ru(bpy)₃²⁺ film.

そこで、実際に DNA/Ru(bpy)₃²⁺複合体膜を用いて作製した二極素子に、±4 V / 100 Hz の矩形波交流電圧を印加した際の発光の様子を観察した (Fig.4)。交流電圧を印加することで、波長 620 nm 付近にピークを持つ複合体膜中の Ru(II) 錯体からのオレンジ色 ECL が認められた。また Fig.5 には、ECL 素子に±4 V 矩形波交流電圧を印加し、高周波数から低周波数へ印加周波数を掃引させた際の ECL 強度の周波数依存性を示す。DNA/Ru(bpy)₃²⁺複合体膜を用いた素子では 10 kHz より ECL が認められ、周波数の低下とともに ECL 強度は増大した。Ru(II) 錯体を電解液中に溶解させた同素子面積の ITO / ITO 素子の発光が 500 Hz で開始したのと比較し、非常に高い周波数で ECL が得られることが明らかとなった。

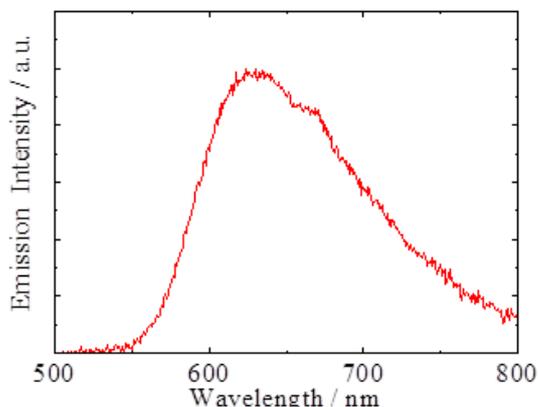


Fig.4 Spectra and image of the emitting ECL cell under the application of rectangular wave ± 4 V / 100 Hz AC.

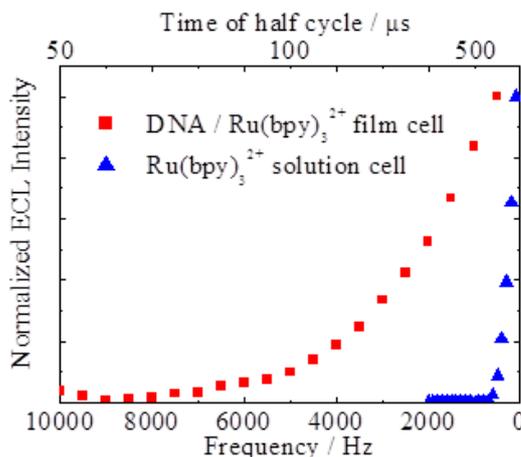


Fig.5 Frequency dependence of ECL intensity from the ECL cells under the application of rectangular wave ± 4V AC.

高周波数域での電気化学反応を解析するため、ECL 素子に±4 V / 10 kHz 矩形波交流電圧を印加した際の、電流応答および発光応答を測定した(Fig.6)。溶液系の素子においては、半周期の間に電流値が減衰しきっておらず、電気二重層の充電が完了していないと考

えられる。そのため、酸化還元体を生成できず発光に至らなかったと考えられる。一方、複合体膜を用いた素子では、電気二重層の充電が飛躍的に短時間で終了していることが示唆されている。そのため、50 μs(10 kHz における半周期)の間においても酸化還元体を生成でき、極性反転から約 20 μs で ECL が生じたと考えられる。すなわち、この高速な電気二重層の充電が、サブミリ秒での ECL 応答を可能にしたと推測できる。

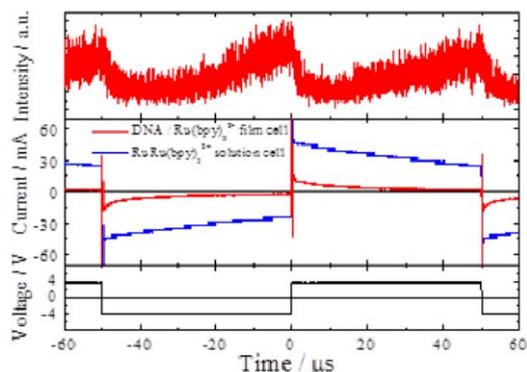


Fig.6 ECL response (top) and transient current (middle) of the ECL cells under the application of rectangular wave ± 4 V / 10 kHz AC (bottom).

(3) 複合体膜の構造解析

上述の様な高速 ECL 応答を膜構造の面から議論するため、ECL 素子中の複合体膜の顕微鏡画像(a)、蛍光顕微鏡画像(b)および±4 V / 500 Hz 矩形波交流電圧印加時の顕微鏡画像(c)の観察を行った(Fig.7)。(a)より、この複合体膜は平坦部と凝集体(大きさ数十μm)から成る特異的な膜形状であるということが明らかとなった。また、この凝集体は ECL 素子内において、電解液に溶解せず残存し続けていることも明らかとなった。(b)より、Ru(II) 錯体由来のオレンジ色の発光が膜全体にみ

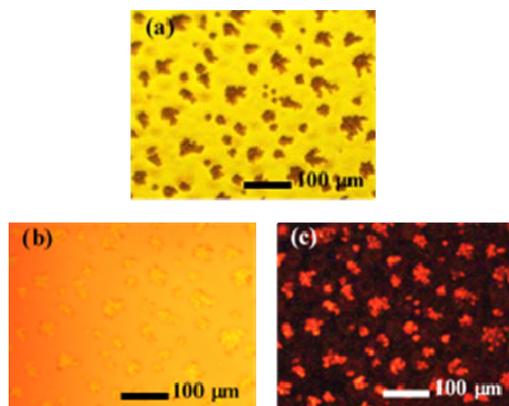


Fig.7 (a) Microscopic and (b) fluorescence microscopic images of DNA / Ru(bpy)₃²⁺ film₂ and (c) microscopic image of DNA / Ru(bpy)₃²⁺ film under the application of rectangular wave ± 4 V / 500 Hz AC in the ECL cell.

られ、ECL 材料である Ru(II)錯体は膜全体に存在していることが分かった。しかしながら、交流電圧印加時、平坦部は発光せず、凝集部のみ発光していることが明らかとなった(c)。この結果から、凝集部の方が平坦部と比べ電気化学応答性が高いと考えられる。Fig.8 に、DNA / Ru(bpy)₃²⁺複合体膜の凝集部(a)および平坦部と凝集部の境界(b)の断面 SEM 像を示す。これより、凝集体の高さは約 5 μm 程度、平坦部の膜厚は約 1 μm 程度であることが明らかとなった。

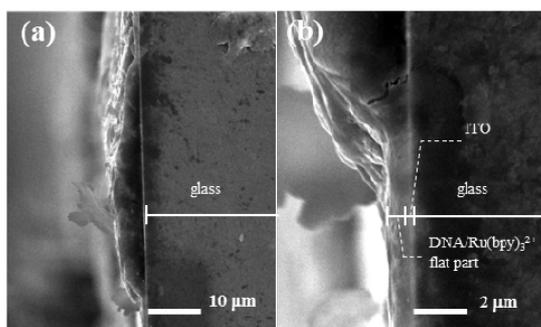


Fig.8 SEM images of cross-section of DNA / Ru(bpy)₃²⁺ film at (a) aggregated part and (b) flat and aggregated part.

これら膜の平坦部と凝集部の構造を調べるため、DNA 単体、Ru(bpy)₃Cl₂ 単体、DNA / Ru(bpy)₃²⁺複合体膜上の平坦部および凝集部の赤外吸収スペクトルを測定した(Fig.9)。DNA 単体と比較し複合体膜の平坦部および凝集部は、PO₂の対称伸縮振動と非対称伸縮振動に由来する、1085、1224 cm⁻¹のピークがそれぞれ高波数側にシフトしていた。これより、DNA のリン酸基に対する Ru(II)錯体の静電的な相互作用が示唆された。また、複合体膜の平坦部と凝集部において、DNA 由来の振動吸収ピーク(1085、1224 cm⁻¹)と Ru(II)錯体由来の振動吸収ピーク(1420~1470 cm⁻¹:C=C 伸縮振動、1600 cm⁻¹:C=N 伸縮振動)強度を比較したところ、凝集部では DNA のピークに対し Ru(II)錯体のピークが

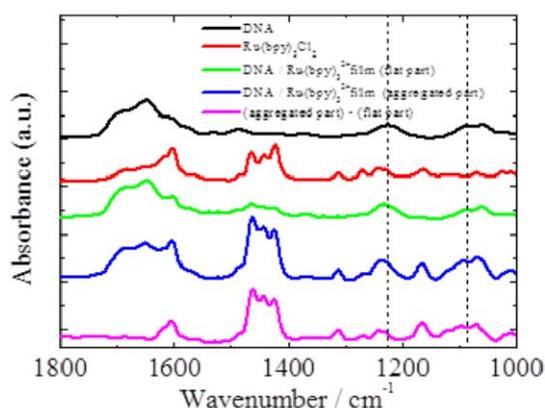


Fig.9 Micro FT-IR spectra of DNA, Ru(bpy)₃Cl₂ and DNA / Ru(bpy)₃²⁺ film on ITO electrode.

大きく観測された。さらに、凝集部と平坦部の差分スペクトルからも、Ru(II)錯体由来のピークが顕著にみられた。これより、複合体膜上に生じた凝集体は、DNA も含むが、主に Ru(II)錯体を多く含んだ凝集であるということが明らかとなった。

Fig.10 に、DNA / Ru(bpy)₃²⁺複合体膜の ITO-凝集部間、ITO-平坦部間の電流-電圧測定の結果を示す。5.5 V の電圧印加時、各々個体差はあったものの、ITO-平坦部間は約 10 nA、ITO-凝集部間は約 10 μA の電流値を示した。このように凝集部と平坦部で電気応答性が大きく異なることが明らかとなった。この結果から、凝集体が絶縁性の高い膜中に存在する微小な電極のようなものとして機能することで、電気二重層の高速充電につながったと推測できる。

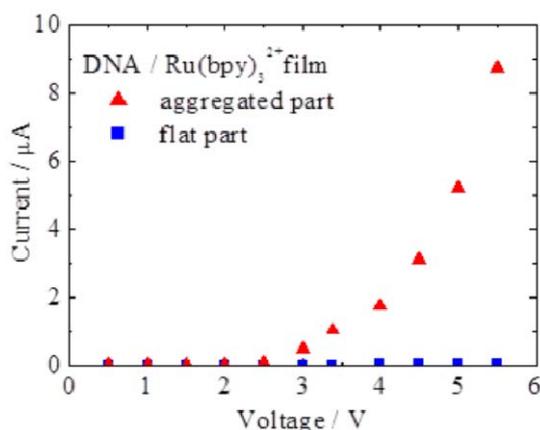


Fig.10 I-V characteristics of flat part and aggregated part on DNA/Ru(bpy)₃²⁺ film.

(4) 結 論

- ・作製した DNA / Ru(bpy)₃²⁺複合体膜は電気化学活性であり、複合体膜を用いた二極素子に交流電圧を印加することでオレンジ色 ECL が認められた。

- ・複合体膜を用いた ECL 素子は、従来の溶液系素子と比較し電気二重層の充電が速く、サブミリ秒での ECL 応答を実現した。

- ・DNA / Ru(bpy)₃²⁺複合体膜は凝集部と平坦部から成る膜構造であり、交流電圧印加時には平坦部は発光せず凝集部のみ発光することを明らかにした。

- ・本素子における円偏光発光 (CPL) の確認はまだだが、他の発光性錯体を相互作用させた DNA 複合体が紫外光励起で CPL を示すことは確認している。本素子における CPL の解析を行うと共に、DNA を用いた交流駆動電気化学発光素子を実現できたことから、高い CPL 異方性因子 (g 値) を示す発光材料の探索と寿命、輝度等、最適化した素子の構築を今後の目的とする。

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 11 件)

①金澤賢司, 中村一希, 小林範久, High-Contrast Electroswitching of Emission and Coloration Based on Single-Molecular Fluoran Derivatives, *Journal of Physical Chemistry A*, 査読有, 2014, vol. 118, pp. 6026-6033, 10.1021/jp5060588

②石井佳太, 中村一希, 小林範久, Analysis of Charge Transport Property Polymer Film Containing Triphenylamine Derivative using Impedance Spectroscopy, *Journal of The Imaging Society of Japan*, 査読有, 2014, vol. 53, pp. 259-264, 10.11370/isj.53.259

③梁麗娟, 福島知央, 中村一希, 植村聖, 鎌田俊英, 小林範久, Temperature-dependent characteristics of non-volatile transistor memory based on a polypeptide, *Journal of Materials Chemistry C*, 査読有, 2014, vol. 2, pp. 879-883, 10.1039/c3tc31777c

④梁麗娟, 中村一希, 植村聖, 鎌田俊英, 小林範久, Structure of DNA-Octadecyltrimethylammonium Chloride Biopolymer Complex and the Application to Non-Volatile BiOTFT Memory, *Science of Advanced Materials*, 査読有, 2014, vol. 6, pp. 1516-1519, <http://dx.doi.org/10.1166/sam.2014.1835>

⑤延島大樹, 中込優, 中村一希, 小林範久, Alternating Current-Driven, Color-Tunable Electrochemiluminescent Cells, *Advanced Optical Materials*, 査読有, 2013, vol. 1, pp. 144-149, 10.1002/adom.201200056

[学会発表] (計 9 件)

①小林範久, 渡邊航, 中村一希 (招待講演), Improvement of photophysical properties of emissive molecules in DNA matrix, SPIE Security&Diffince, 2014 年 09 月 22 日~2014 年 09 月 25 日, Amsterdam (Neitherland)

②小林範久 (招待講演), Reflective and emissive dual mode display with electrochromism and electrochemiluminescence, International caparica conference on chromogenics and emissive mterials, 2014 年 09 月 08 日~2014 年 09 月 10 日, Caparica (Portugal)

③小林範久, 中村一希, 植村聖, 鎌田俊英 (招待講演), BioTFT memory with DNA gate dielectric and its thermal property, SPIE optics+Photonics, 2014 年 08 月 17 日~2014 年 08 月 21 日, San Diego (USA)

④小林範久, 相良亜弥佳, 中村一希 (招待講演), Photoemission Properties in Eu(III)

Complex Doped DNA-CTMA Film, SPIE Optics + Photonics, 2013 年 08 月 25 日~2013 年 08 月 28 日, San Diego (USA)

⑤梁麗娟, 中村一希, 植村聖, 鎌田俊英, 小林範久, Fabrication and Characterization of OTFT Memory Based on DNA Gate Dielectric, SPIE optics+Photonics, 2013 年 08 月 25 日~2013 年 08 月 28 日, San Diego (USA)

⑥小林範久 (招待講演), Organic TFT Memory with Biopolymers as Gate Dielectric (BioTFT Memory) Toward Printed Electronics, International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials, 2012 年 10 月 24 日, Brisbane (Australia)

⑦中村一希, 相良亜弥佳, 小林範久, Enhancement of Red Emission from Eu(III) Complex-Doped DNA-CTMA film, SPIE optics+Photonics, 2012 年 08 月 11 日~2012 年 08 月 14 日, San Diego (USA)

⑧小林範久, 深堀真由, 中村一希 (招待講演), "Photo and Electronic Properties of DNA-Surfactant Complex, SPIE optics+Photonics, 2012 年 08 月 11 日~2012 年 08 月 14 日, San Diego (USA)

[図書] (計 3 件)

①小林範久, 中村一希, Springer, "Application of DNA to Materials Science 2" in DNA Engineering : Properties and Applications, 2015, 印刷中

②小林範久, 中村一希, Springer, "DNA electronics and photonics" in Electronic Processes in Organic Electronics: Bridging Nanostructure, Electronic States and Device Properties, 2014, 総頁 432 (pp. 253-281)

③小林範久, 日刊工業新聞社, 環境調和型新材料シリーズ「ディスプレイ材料」, 2013, 総頁 231.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 発光材料及びこれを用いた表示装置

発明者: 小林範久, 中村一希

権利者: 小林範久, 中村一希

種類: 特許

番号: 特願 2014-178604

出願年月日: 2014 年 09 月 02 日

国内外の別: 国内

[その他]

梁麗娟, 三ツ村泰, 行本知仁, 中村一希, 植村聖, 鎌田俊英, 小林範久, *Journal of the Korean Society for Imaging Science & Technology, Best Paper Award 2013*, 2013. 5. 24

ホームページ等

<http://photo-m.tp.chiba-u.jp/i-poly/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

小林 範久 (KOBAYASHI NORIHISA)

千葉大学・大学院融合科学研究科・教授

研究者番号：50195799

(2)研究分担者

中村 一希 (NAKAMURA KAZUKI)

千葉大学・大学院融合科学研究科・助教

研究者番号：00554320