

らせん生体高分子組織化ソフトクリスタルの電子・光機能デバイス展開

(千葉大院工¹) ○小林 範久¹

Creation of Helical Biopolymer-Integrated Softcrystal and its Application to Photo-Electronic Devices (¹Graduate School of Engineering, Chiba University)○Norihisa KOBAYASHI¹

Biopolymers have been investigated extensively from the standpoint of the application as the environmental-friendly materials and/or novel functional optical and electronic materials. Biopolymer is a soft matter but exhibits soft crystal structure by hybridizing with functional molecules. For a functional application of these soft crystals, we extended the concept of softcrystal to highly ordered biopolymer such as DNA and polypeptide hybrid.

In this paper, we focused on the application of biopolymer soft crystal to electrochemiluminescent cell and organic TFT memory.

Keywords : *Softcrystal, Helical Biopolymer, Electrochemiluminescent Cell, OTFT memory*

DNA やポリペプチド等のらせん高分子は特徴的な構造を持ち、様々な機能性分子を分子内に規則配列できると共に、ソフトマターでありながら棒状分子の特性を生かし高分子間の相互作用に立脚した”ソフト”なクリスタル状態を形成できる。我々はソフトクリスタル¹⁾のデバイス応用を展開する上で、ソフトクリスタルを【1】刺激による極性基等の反転を可能とするソフトな結晶相、および【2】構造中でのイオン等物質移動を可能とするソフトな結晶相と位置付け、【1】では OTFT メモリー、【2】では電気化学発光(ECL)素子について検討を行った。本発表では【1, 2】両者に関し近年得られた成果をまとめて報告する。

【1】ポリペプチド Poly(γ -methyl-L-glutamate) (Fig. 1 上: PMLG) はらせん状の α -ヘリックス構造をとることができ、主鎖方向に大きな双極子が誘起されるため、一軸配列した固体膜は強誘電材料として知られている。しかしながら、適当な溶液法より製膜した薄膜もコレステリック液晶状の配列を固体薄膜状態で取らせることができ、配向処理等を行わなくとも強誘電性を発現できる。この特性に着目し Fig. 1 下に示すような、ITO 電極上に PMLG 誘電層、Pentacene 活性層、一対の Source-Drain 金電極を持つ Top Contact 型素子を作製、素子特性を評価した。素子の伝達特性(Fig. 1 下)に明瞭なヒステリシス挙動が観測され、OTFT メモリーとして機能することが明らかとなった。PMLG 膜の結晶性を上げることでこの機能は失われることから、as-cast 膜におけるソフトクリスタルとも言える特異的な PMLG 集合状態が OTFT メモリー特性発現に有効であることを示唆している²⁾。

【2】DNA は種々発光性金属錯体を構造中に規則的に取り込むことができ、発光強度増強と高円偏光発光性の実現、さらには電気化学発光(ECL)素子が構築できる。橙色発光 Ru(bpy)₃²⁺錯体を電気泳動的に ITO 上の DNA 膜に導入した DNA/Ru(bpy)₃²⁺複合膜電極で電解質溶液を挟んだ ECL 素子に交流電圧(± 4.0 V)を印加することで簡単に橙色発光が得られる。この発光は 40 kHz(半周期:13 μ s)でも観測され(Fig. 2)、電気

二重層の充電を伴う電気化学系では驚くべき高速駆動を達成した³⁾。さらに電解液に青色発光分子ジフェニルアントラセン(DPA)を導入することで、DPA 単独駆動よりも低い Ru 錯体の発光駆動電圧で青色発光が可能となる ECL アップコンバージョンを ECL 素子として初めて実現した(Fig. 2)^{4, 5)}。当日は両デバイスの材料的な特徴と機能について報告する。

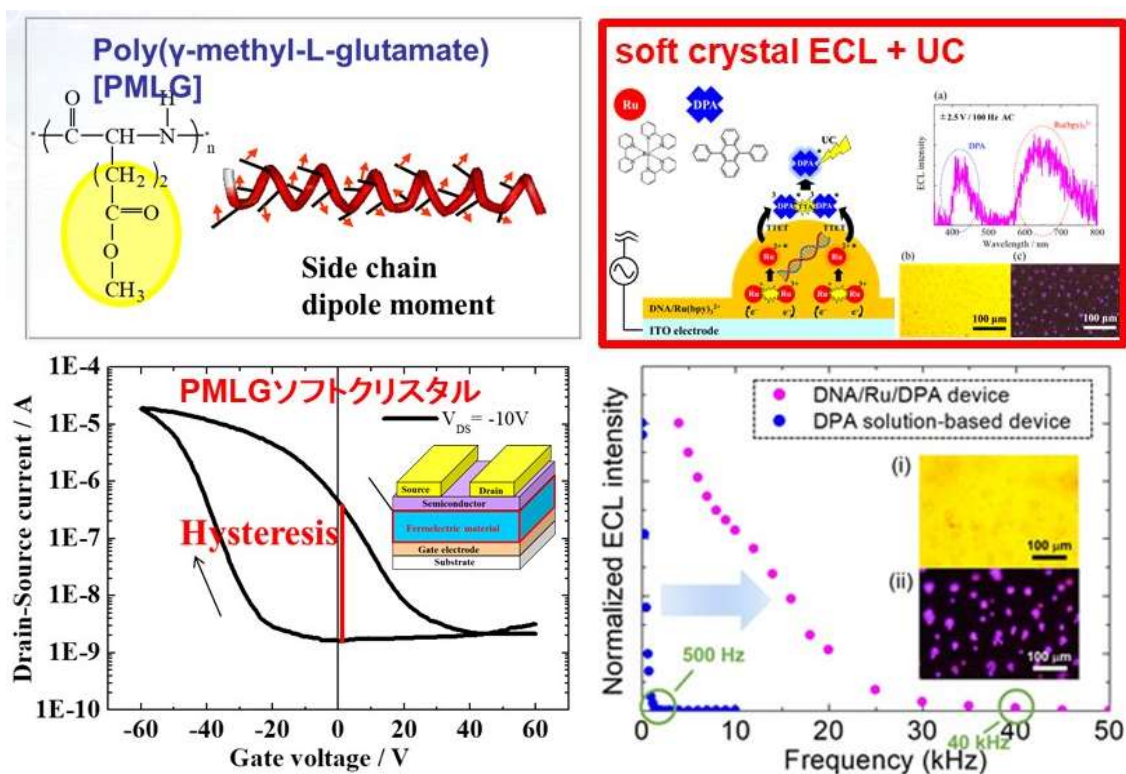


Fig. 1. PMLG OTFT memory.

Fig.2 DNA/Ru(bpy)₃²⁺ hybrid ECL device for photon-upconversion.

- 1) Soft Crystals – Flexible Response Systems with High Structural Order. M. Kato, H. Ito, M. Hasegawa, K. Ishii, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 5105.
- 2) Non-Volatile Transistor Memory with a Polypeptide Dielectric. L. Liang, W. He, R. Cao, X. Wei, S. Uemura, T. Kamata, K. Nakamura, C. Ding, X. Liu, N. Kobayashi, *Molecules*, **2020**, 25, 499.
- 3) Ultrafast Response in AC-Driven Electrochemiluminescent Cell Using Electrochemically Active DNA/Ru(bpy)₃²⁺ Hybrid Film with Mesoscopic Structures. S. Tsuneyasu, R. Takahashi, H. Minami, K. Nakamura, N. Kobayashi, *Sci. Report*, **2017**, 7, 8525.
- 4) Electrochemically Triggered Upconverted Luminescence for Light-Emitting Devices. H. Minami, T. Ichikawa, K. Nakamura, N. Kobayashi, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 12611.
- 5) Upconverted blue ECL of 9,10-DPA with ultrafast response on DNA/Ru(bpy)₃²⁺ hybrid electrode. R. Ozawa, H. Minami, K. Nakamura, N. Kobayashi, *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9, 2252.