

「分子複合系の構築と機能」
平成10年度採択研究代表者

藤木 道也

(日本電信電話(株)物性科学基礎研究所 主幹研究員)

「らせん協調ハイパー高分子の創製と構造・物性・機能の相関」

1. 研究実施の概要

私たちは、らせん性シグマ共役高分子 = 光学活性ポリシランが右巻 左巻らせん転移(らせん反転と略)を示すことを見いだしました。この発見をもとに高速・可逆のらせん素子としての基本特性の把握やらせん反転を示す他のらせん状高分子(ポリチオフェン, ポリイソシアネート, シゾフィランなどの多糖類)や低分子系の探索と新機能デバイスの可能性を探ることを研究の目的としています。ここで外場として、物理場(熱, 電位)と化学場(水, 液晶, 種々の有機溶媒) 単結晶界面などを用いています。これらの研究を遂行するため、大阪大学、立命館大学、熊本大学、九州工業大学、東京工業大学を中心とする研究者たちと情報交換しながら協同研究を進めました。さらに国内の他大学(例えば、東海大学)や米国のポリテクニク大学との連携を深めながら研究の展開を行いました。

本年度は、(1)らせん反転を示すジアルキルポリシランの創製と反転物性制御、分子動力的な理解、(2)熱や良溶媒・貧溶媒組成で光学活性をスイッチしたり、メモリーできるアルキルアリルポリシランの創製とスイッチ・メモリー物性制御、分子構造に関する考察、(3)熱やキラル置換基の数や導入率でらせん反転を示すジアリルポリシランの創製と反転物性制御、(4)高速で熱履歴のない可視・近赤外用光学フィルターとして有望な、らせんジアルキルポリシランを用いた熱誘起コレステリック液晶の発見、(5)キラルアルキル置換ポリチオフェンとアキラルアルキル置換ポリチオフェンの混合比のみで光学活性の反転を示すポリチオフェン複合体の創製と反転物性制御、(6)2種類の光学活性らせんポリシラン(剛直性と半屈曲性)の持続長の決定ならびに紫外吸収・円二色信号の分子量依存性の測定、(7)半屈曲性セルローストリス(フェニルカルバメート)の分子特性解析、(8)稀薄溶液から準濃厚溶液中における半屈曲性ポリヘリシルイソシアネート鎖の絡み合いに関する分子特性解析、(9)電位印加によるAu単結晶上での α -デキストリン分子の一次元・二次元自己組織化、(10)電位印加によるAu単結晶上でのフラレン分子の二次元配列化、などに関しまして大きな進展が見られました。

今後、(1)稀薄溶液中でのらせん(光学活性)反転の精密制御、(2)より実用を視野

に入れたと固体薄膜やゲル分散でのらせん（光学活性）反転制御、(3)基本物理量であるらせん性高分子の特性解析、(4)固体基板上での分子配向・配列・結晶性の制御などに関しまして、さらなる成果が期待されます。

2．研究実施内容

はじめに

近年インターネットの普及やコンピューターの急速な発達に伴い、大量の情報をリアルタイムで高速に処理したり、高密度記録ができる情報技術（IT）関連のデバイスやそれを支える画期的な新材料の登場が待ち望まれています。また時代は電子を用いた情報処理（エレクトロニクス）から光を用いた情報処理（フォトリソグラフィ）へと移行しつつあります。そこで大量の情報を時間軸に対して高速処理したり、波長軸に対して多重処理したり、空間に対して並列処理することのできる次世代のフォトリソグラフィデバイス関連の研究がたいへん重要視されています。このような状況において、最近、特別な光学的性質を持った機能性高分子複合材料を人工的に構築することにより、光・熱・電場・化学物質などに素早く応答し光情報として処理することのできる高分子フォトリソグラフィ材料が注目を集めています。高分子フォトリソグラフィ材料は、無機材料や金属材料に比べて柔らかく、軽くかつ材料として加工し易く、また分子の組み合わせによって波長が200～700 nmの紫外・可視光領域の光学特性を容易に制御できるという優れた特長を持っています。しかしながら、一部の無機化合物を除けば、現在のところ、高分子材料を光情報材料として利用されていないのが実状です。

高分子材料を光スイッチ機能や光メモリ機能などの光情報材料として用いた場合、大量の情報記録に対してその記録容量に限界があることがすでにわかっています。現在、情報を記録材料に書き込むには半導体レーザーが使われていますが、例えば仮に波長400 nmを出す窒化ガリウム系レーザーを用いたとすると、現実的に1ビットを形成するサイズは400 nm程度の大きさに限定されてしまい、それ以上小さくすることはできません。これを回折限界といいます。私たちはこの回折限界による情報記録密度の限界を克服し、飛躍的に高密度に記録できる基本概念の検証と基礎特性の把握、それに適した記録材料の分子設計や材料探索に目を向けています。この回折限界を打ち破るブレイクスルーは、直線偏光や円偏光の回折を利用した多重スイッチングや多重記録を行うというアイデアです。

図1に円偏光レーザー書き込み・読み出しによる偏光多重スイッチ・記録デバイスの概念図を示します。現状の光磁気ディスク（MO）では、強い強度のレーザーを用いて約0.3度程度の光の回転角の変化分を熱的に書き込み、弱い強度の直線偏光レーザーの光で読み出しを行っています。現在の最高の分光装置はわずか0.01ミリ度の光の回転を検出することができます。そこでもしこのような分光装

置を活用しそれに適した材料を用いたと想定しましょう。するとある直線偏光を用いた読み出しを行う場合、+90度と-90度、合計最大180度の回転角を、0.01ミリの検出角で割ると、最大約 10^8 ビットもの情報の検出が可能となるでしょう。すなわち、現状のMOディスクドライブの精度を少し向上させるだけで、いままで1ビットしか書き込めなかった400nmのサイズに 10^8 ビットの情報量、1平方インチ当たり 10^{16} ビットもの情報を蓄積し、かつ読み出すことが原理的に可能となることが期待されます。

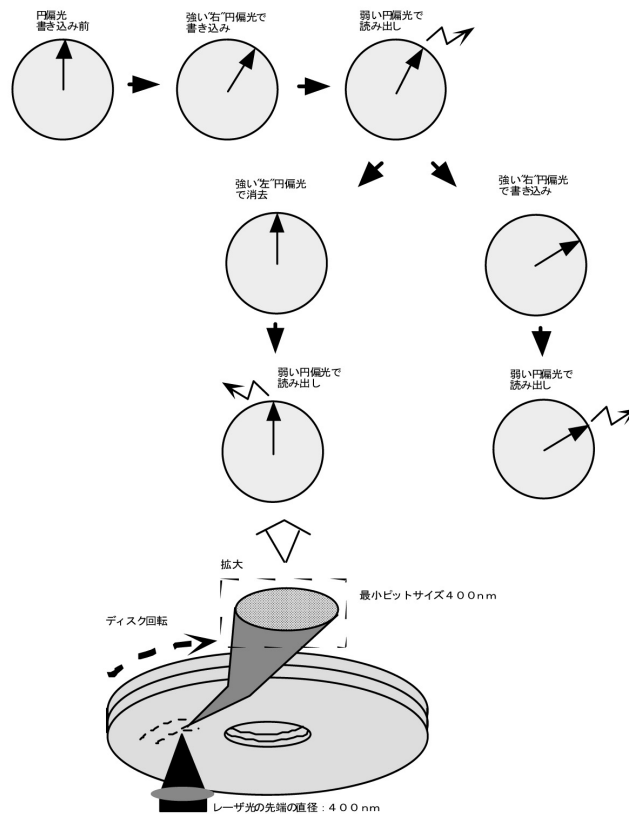


図1 . 円偏光レーザーを用いた書き込み・読み出しによる偏光多重スイッチ・記録デバイスの概念図

私たちは、シリコン原子が長く鎖状につながったらせん状の高分子（ここでは光学活性らせんポリシランと呼びます）や他のらせん状の有機高分子や低分子を用いた新しい光情報材料の創出、および既存の技術よりも格段に超高密度で情報をスイッチしたり、記録できる基本概念の検証と基本特性の把握をめざして基礎研究を進めています。私たちが特に興味をもっているのは、種々の外部刺激に応じて簡単にらせん反転を示し、光学活性の性質が大きく変化したり反転する光学活性らせんポリシランやその可能性のある他のらせん状高分子（ポリチオフェン、ポリイソシアネート、シゾフィランなどの多糖類）や低分子です。

光学活性とは、ある特別な化学構造や結晶構造を持つ物質が示す光の性質のことで、旋光性とも呼ばれています。通常光は縦成分と横成分の偏光（直線偏光という）の重ね合せとして、または右回りのらせん状偏光と左回りのらせん状偏光（円偏光という）の重ね合せ状態として表わすことができます。そこで直線偏光や円偏光が光学活性な物質中を通過すると、偏光面が右か左のどちらかに回転することが知られています。そのような光学活性な化学物質として、私たちの身の回りには砂糖やアミノ酸、コレステロールなど、非常にたくさんの物質が知られています。

ここでは本年度の研究の成果を中心に述べていきたいと思います。

1. 温度によってスイッチする光学活性らせんポリシラン

私たちが見出した、温度によってシリコン鎖のらせん巻き性を右巻き?左巻きにスイッチし、同時に検出される光信号の偏光状態を制御したポリシランの実例を以下に示しましょう。図2にはらせん方向が左右に反転する光学活性ポリシランの模式図を、図3には実際にスイッチしたときの円偏光スペクトルを示します。

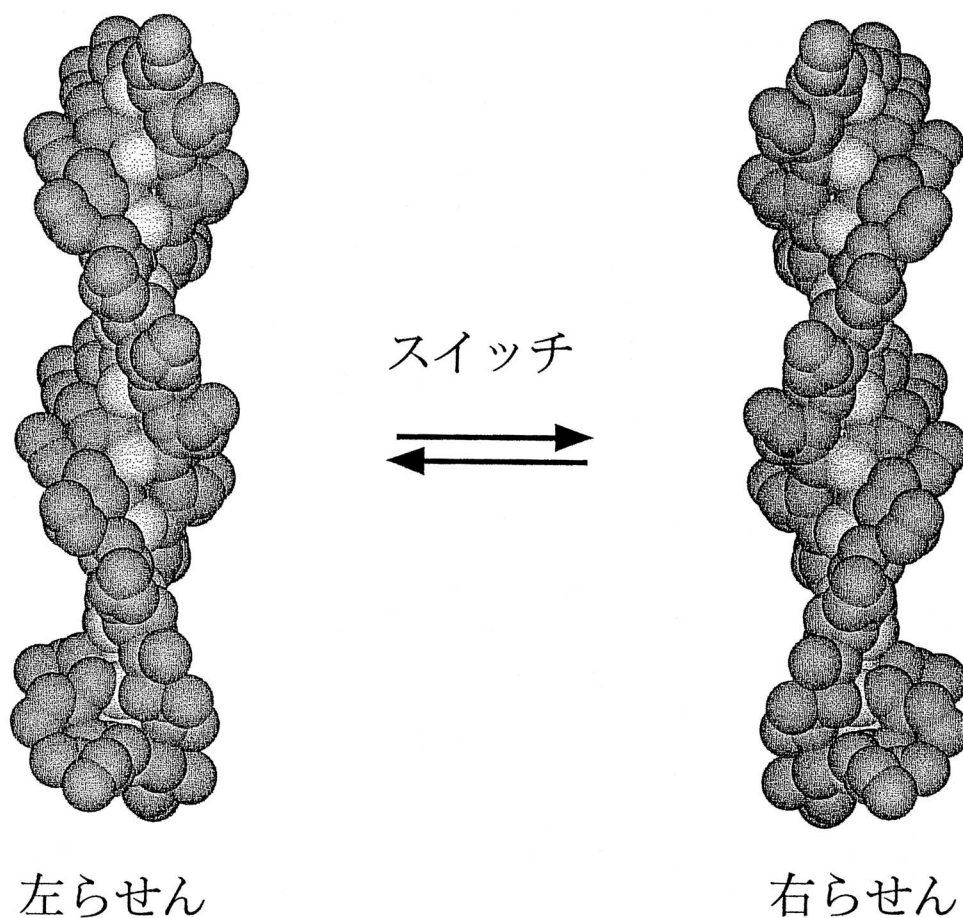


図2（左）. 温度によってらせん方向がスイッチする光学活性らせんポリシランの模式図

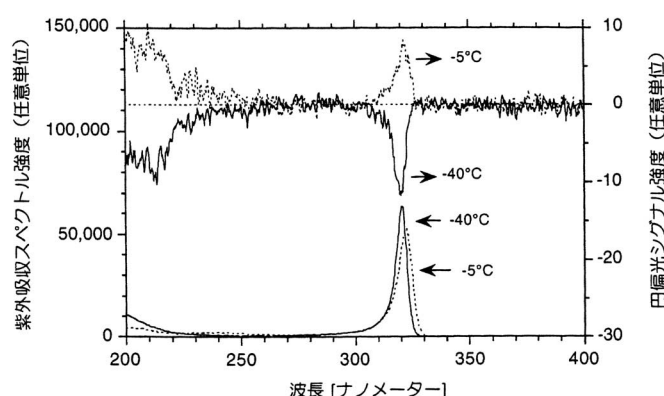


図3 (右). らせんの巻き方向がスイッチする前後での光学活性らせんポリシランのスペクトル変化 (点線は-5 , 実線は-40 , イソオクタン中)

図3を見ます、-40 では円偏光信号が負符号、-5 では正符号として検出されていることが分かります。温度に対する円二色スペクトル符号のスイッチングは、図2に示すように、らせんシリコン鎖の巻き性が左から右に変化することによるものです。またシリコン鎖がもたらすスイッチング波長の領域は、近い将来実現するであろう半導体紫外レーザー光(320nm)にも対応しています。ただしスイッチング温度はこの場合-20 と、常温に比べかなり低いものとなります。しかしながら、共重合化の手法により光学活性ポリシランの化学構造中にスイッチング温度を上昇あるいは下降させる因子を組み込む手法により、スイッチング温度を-70 から+80 まで非常に広範囲に制御することにも成功しました(図4)。この手法の確立により、熱的なスイッチング温度あるいは将来的にはレーザー書き込み・読み出し出力パワーを自由に選択し、設計することが可能になることが期待されます。

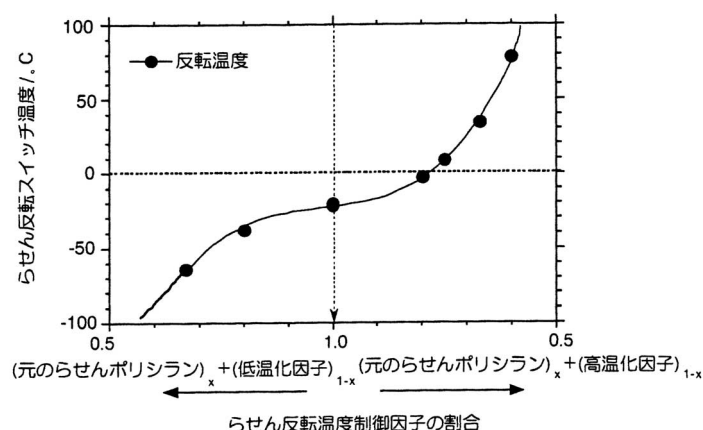


図4. スイッチ温度 (左右らせんの反転温度) の精密制御 (イソオクタン中)

2. 温度によってメモリ機能を示す光学活性らせんポリシラン

光学活性らせんポリシラン分子は、1つのシリコンの鎖のらせん構造だけではなく、特殊な方法でポリシラン分子を束ねた、やはり光学活性ならせん状の凝集体構造をつくることができます。この液晶は、らせんポリシラン分子が時計回り、または反時計回りに配列したものです。ディスプレイ表示素子として利用されている「液晶」を形成する分子の中にも、同様にらせん状の配列構造をとることが知られています。しかし一般には、らせん性の凝集体構造を時計回りから反時計回り、あるいはその逆方向に人工制御できる例は殆ど知られていませんでした。最近、温度によって自在に光学活性らせんポリシラン凝集体構造が変化するとともに、らせんの配列構造を記憶し(メモリ機能) 出力する光学活性信号の向きを制御できるという極めて珍しい現象を発見し、ソフトな材料として有望であることを見出しました。その実例を紹介しましょう。

光学活性らせんポリシラン凝集体におけるメモリ状態の概念図を図5に示します。この構造変換のメカニズムは、まずあらかじめ熱的に多少不安定な(非平衡状態という)時計回りの光学活性らせん状凝集体構造を形成しておきます。これに熱を加え、熱的に安定な(平衡状態という)反時計回りの光学活性らせん状凝集体構造を形成させます。この変化は、その後温度を上げたり、下げたりしても元の時計回りの結晶に戻ることはなく、反時計回りの結晶構造がメモリされます。将来的には、薄膜状態にして紫外レーザーによる熱的書き込みと微弱光による読み出しが可能になるものと期待しています。

熱的な書き込み前後の光学活性らせんポリシラン構造体のスペクトルを図6に示します。50℃という温度に上昇させる前と後、すなわち熱的な書き込み前と後とでは円偏光スペクトルが完全に逆になります。

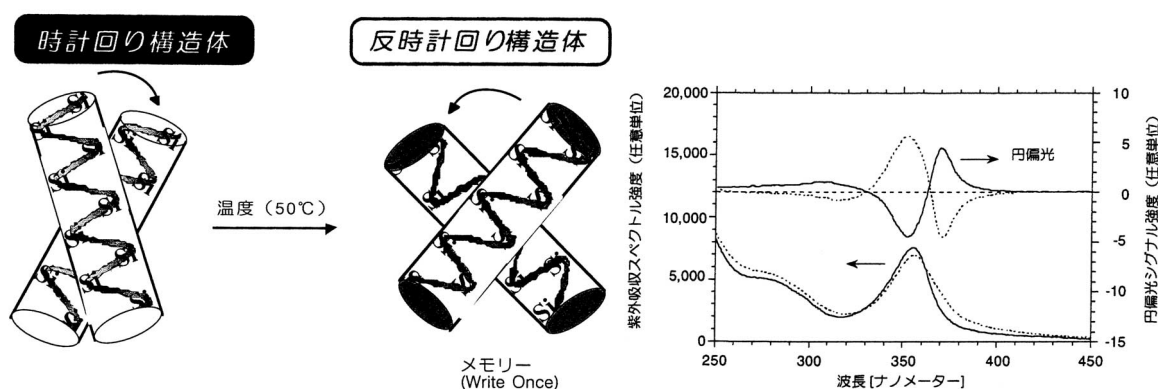


図5 (左). 光学活性らせんポリシランを用いた光学活性らせん状凝集体構造のメモリー機能

図6 (右). 熱的な書き込み前後での光学活性らせんポリシラン凝集体のスペクトル変化 (点線は書き込み前(時計回り構造)、実線は書き込み後(反時計回り構造))

まとめ

直線偏光や円偏光の回転を利用して偏光多重スイッチや偏光多重記録を行うというアイデアに基づいて、今年度、いくつかの光学活性らせんポリシランを用いた研究例を紹介しました。温度によってらせん巻方向がスイッチするポリシランでは、偏光スイッチとしての機能を有し、スイッチ温度も自在に設計できることが分かりました。一方、温度によってらせん状結晶が熱的に時計回りから反時計回りへと一方向に変化し、一回だけ書き込みのできるメモリ機能を付与することが可能になりました。現状ではまだ基礎的な原理検討の域を出ないのですが、将来、数百 nm の微小空間に 10^8 ビット、1 平方インチ当り 10^{16} ビットもの大量の情報を偏光という形で書き込み、非破壊で読み出すことのできる超小型スイッチやメモリデバイスをぜひ実現したいと考えています。ソフトマテリアルを用いたこのような超小型デバイスの実現は、巧みの技術で IT 革命を支えるこれからの部品材料としてますます重要になってくるでしょう。

3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

Atsuyuki Ohshima, Aya Yamagata, Takahiro Sato, and Akio Teramoto (大阪大学大学院理学研究科、立命館大学総合理工学研究機構、CREST) "Entanglement Effects in Semiflexible Polymer Solution. 3. Zero-Shear Viscosity and Mutual Diffusion Coefficient of Poly (n-hexyl isocyanate) Solutions" *Macromolecules*, Vol. 32, 8645-8654 (1999).

Michiya Fujiki (NTT物性科学基礎研究所、CREST) "Helix Magic. Thermo-driven Chiroptical Switching and Screw-sense Inversion of Flexible Rod Helical Polysilylenes" *Journal of American Chemical Society*, Vol. 122, 3336-3343 (2000).

Akihiro Ohira, Takahiro Ishizaki, Masayo Sakata, Masashi Kunitake, Chuichi Hirayama (熊本大学工学部物質生命化学科、CREST) "Self-organization of β -cyclodextrin on Au(111) surfaces induced potential controlled adsorption" *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 472, 163-167 (1999).

Fumio Kasabou, Takayuki Kanematsu, Tomo Nakagawa, Takahiro Sato, Akio Teramoto (大阪大学大学院理学研究科、立命館大学総合理工学機構、CREST) "Solution Properties of Cellulose Tris(phenyl carbomate). 1. Characterization of the Conformation and Intermolecular Interaction" *Macromolecules* Vol. 33, 2748-2756.

Julian R. Koe, Michiya Fujiki, Hiroshi Nakashima, and Masao Motonaga (NTT物性科学基礎研究所、CREST) "Temperature-dependent helix inversion of optically active diarylpolysilane" *Chemical Communications*, Vol. 2000, 389-390 (2000).

Wei-Liang Chen, Takahiro Sato, and Akio Teramoto, "Interfacial Tension between Coexisting isotropic and Cholesteric Phases for Aqueous Solutions of Schizophyllan" *Macromolecules*, Vol. 32, pp1549-1553 (1999).

Julian R. Koe, Michiya Fujiki, and Hiroshi Nakashima (NTT物性科学基礎研究所、CREST) "First Optically Active Diarylpolysilanes: Facile Helical Screw Sense Control with Only (S)-Enantiopure Side Chains" *Journal of American Chemical Society*, Vol. 121, 9734-9735 (1999).

Hiroshi Nakashima, Michiya Fujiki, and Julian R. Koe (NTT物性科学基礎研究所、CREST) "Helical Poly(alkylalkoxyphenylsilane)s Bearing Enantiopure Chiral Groups on the Phenyl Rings" *Macromolecules*, Vol.32, 7707-7709 (1999).

Shinobu Uemura, Akihiro Ohira, Takahiro Ishizaki, Masayo Sakata, Masashi Kunitake, Isao Taniguchi, and Chuichi Hirayama (熊本大学工学部物質生命化学科) "In situ STM Visualization of Fullerene Epitaxial Adlayers on Au(111) Surfaces Prepared by the Transfer of Langmuir Films" *Chemistry Letters*, 1999, 279-280.

国武雅司、大平昭博、上村忍、坂田真砂代、平山忠一 (熊本大学工学部物質生命化学科) "吸着を利用した有機分子の二次元自己組織化" *高分子論文集*, Vol.56, pp.609-616, 1999.

Mark M. Green, Ji-Woong Park, Takahiro Sato, Akio Teramoto, Shneior Lifson, Robin L. B. Selinger, and Jonathan V. Selinger (ポリテクニーク大学, 大阪大学大学院理学研究科、立命館大学総合理工学機構、CRESTなど) "The Macromolecular Route to Chiral Amplification" *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 38, 3139-3154 (1999).

佐藤尚弘 (大阪大学大学院理学研究科、CREST) "高分子のリオトロピック液晶における分子配向秩序性" *固体物理*, Vol.35, pp.79-87 (2000).