

# 研究報告書

## 「Nano から Micro への精密自己組織化で拓く円偏光レーザーの創成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 20 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 内藤 昌信

### 1. 研究のねらい

本研究では、非常に大きな円偏光発光効率を示すシクロデキストリンとピレン誘導体の包接錯体(Py-CD)を発光分子素子とした強円偏光発光素子を創製し、 $\mu\text{m}$ オーダーの垂直配向膜を創成する。さらに、この膜厚を精密に制御した強円偏光発光薄膜を利得媒質とする面発光型の円偏光有機レーザーシステムを開発する。

本提案を実現するためのコア技術として、強円偏光発光性の Py-CD をキャビティーに対して垂直配向させる技術と、その薄膜の膜厚を媒質中の Py-CD の最大発光波長とナノレベルで正確に一致させる有機薄膜の作成技術を確立する。この 2 つの課題を達成することで、完全円偏光化と所望の波長での誘導放出を同時に実現する。

この技術課題を突破するアイデアとして、nano サイズの分子素子を micron サイズまで精密・正確に自己組織化するための新手法『超分子クリック重合』を創出する。さらに、発光性共役高分子や有機結晶を用いた有機半導体レーザーや、無機半導体レーザーの既存技術を組み合わせることで、ボトムアップとトップダウンの融合による円偏光有機レーザーを創出する。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

円偏光レーザーは、量子暗号通信に必要な円偏光光源、3次元ディスプレイなど、次々時代の光情報プロセッシングの主力として注目されている。特に、スピントロニクス分野で盛んに研究されている円偏光レーザー(スピンレーザー)は、右巻きまたは左巻きの円偏光だけを選択的に励起することができるため、理論的には消費電力を半減できる省エネレーザーを実現できる。一方、有機レーザーは、材料多様性による発振波長帯の選択、低しきい値誘導放出、レーザーの小型・軽量化・大面積化などで優位性が発揮できる。本研究で目指す『円偏光』の『有機レーザー』が実現すれば、ポータブル量子暗号通信端末やウェアラブル 3 次元ディスプレイなど、光情報通信技術のロードマップを塗り替える革命的な発明となる。

現在までに有機材料を用いた円偏光レーザーは、コレステリック液晶のらせんピッチに対応する選択反射をキャビティーとして用いた方法が広く知られている。しかし、この手法では、レーザー色素の発光成分の内、左右のいずれかの円偏光のみを増幅するため、発光成分のうち半分の光しか利用することができず、エネルギーロスが避けられない。そのため、本研究では、発光素子自身が強い円偏光発光性を示す材料を用いることで、より効率的に円偏光発光を増幅できると考えた。

上記の課題を克服するため、本研究では大きな円偏光発光効率を示すシクロデキストリンとピレン誘導体の包接錯体(Py-CD)を用いた。さらに、この Py-CD 錯体をレーザーキャビティー

に対して垂直配向、かつ、 $\mu\text{m}$  の膜厚を持つ強円偏光発光性の有機薄膜をボトムアップ的な手法で創製し、さらに、これをトップダウン的手法で作成した垂直配向キャビティー内に精密配向させることで、面発光型の円偏光有機レーザーナノシステムを開発することを目的とした。

本研究を実現するためのコア技術は、強円偏光発光性の Py-CD をキャビティーに対して垂直配向させること、膜厚を媒質中の Py-CD の最大発光波長とナノレベルで正確に一致させることである。これにより、完全円偏光化と誘導放出を同時に達成することを目指した。

具体的には、nano レベルの円偏光分子素子を micron サイズまで精密・正確に自己組織化するための新手法『超分子クリック重合』を創出することに取り組んだ。さらに、トップダウンによるリソグラフィ技術により精密に作成した垂直キャビティーを用い、トップダウンとボトムアップの融合による円偏光発光デバイス作製に取り組んだ(図1)。

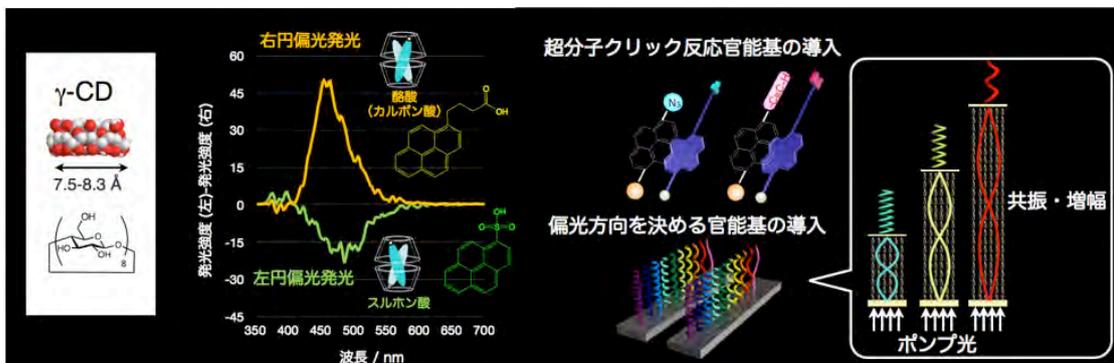


図1 本研究の概要

## (2) 詳細

### 【研究テーマ1】超分子クリック法を可能にするピレン誘導体の構造最適化:

本提案の予備的知見として、水酸基やカルボキシル基を導入したピレンを $\gamma\text{CDx}$  に包接させることで、有機発光体としては最大級の円偏光度が得られるのみならず、左右の円偏光の掌性制御も可能であることを見出していた。そのため、本提案の開始時には、円偏光の掌性を制御する官能基と超分子クリック反応を行う官能基の双方を持つ2置換ピレンが超分子クリック法には必要と考えた。しかし、種々検討した結果、クリック反応基の1官能基のみを最適化するだけで、円偏光の掌性の制御ができることを見出した。これにより、円偏光発光素子の合成を大幅に簡略化することができた(図 2a)。

さらに、超分子クリック重合反応の効率を目指し、クリック反応性ピレン誘導体の構造最適化を行った。具体的には、水溶性 CDx とロタキサン構造を形成するエチレングリコールを Py 発光体とクリック反応性基とのスペーサに導入した(図 2b)。

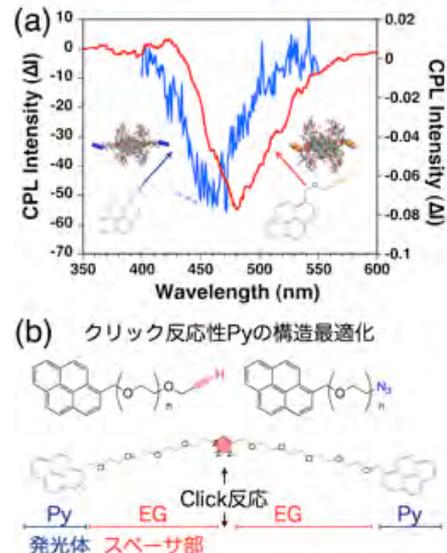


図2 (a)クリック重合官能基を導入した Pyrene 誘導体と $\gamma\text{-CD}$  の包接錯体からの CPL シグナルと(b)超分子クリック重合の分子設計戦略

**【研究テーマ2】超分子クリック重合法の確立:**

研究テーマ1で最適化したPy-CDx 包接超分子を用い、円偏光発光性超分子ポリマーのクリック重合に成功したところ、超分子クリック重合によって得られる強円偏光発光性超分子ポリマーは約 50 量体にメインピークと 100 量体にサブピークを持つ二峰性の分子量分布を示すことを明らかにした。さらに、重合度の制御には、ピレンとクリック反応基(アジド基およびアルキン基)間のスペーサであるエチレングリコール基の長さが重要な構成要素であることを明らかにした(図 3)。

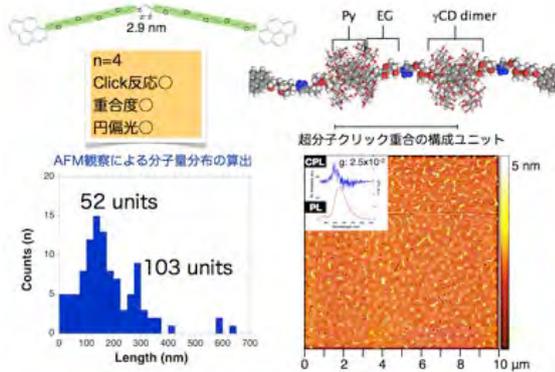


図3 超分子クリック重合で得られた CPL 発光性超分子高分子の AFM 像および分子長ヒストグラム

**【研究テーマ3】円偏光発光性超分子高分子の分子長・剛直性の制御:**

次に、得られた強円偏光発光性超分子高分子の垂直配向化に向け、分子長および剛直性の制御を検討した。その結果、Py 誘導体- $\gamma$ CDx 包接錯体のみでは、高分子鎖全体として立体障害の歪みが大きくなり、垂直配向が困難であることが明らかになった。そこで、立体障害の影響を緩和するため、フレキシブルなユニットとして、クリック反応性基を導入したエチレングリコール誘導体を新たに合成した(図 4)。その際、ピレン誘導体- $\gamma$ CDx との混合を避けるため、 $\gamma$ CDx に比べて直径の小さな  $\alpha$ -CDx を用いた。 $\alpha$ -CDx とエチレングリコール誘導体のクリック反応で得られた超分子高分子は、フレキシビリティに由来するグロビュール構造の高分子量体を得た(図 5a)。

最終的には、ピレン誘導体- $\gamma$ CDx と  $\alpha$ -CD とエチレングリコール誘導体を 1 対 1 で混合し、超分子クリック反応を行ったところ、剛直性が高く、かつ数  $\mu\text{m}$  の分子長を持つ円偏光発光性超分子高分子を得ることに成功した。さらに、この高分子は、基板にキャストするだけで自発的に一軸配向するという液晶性剛直棒状高分子に特有の特徴を持つことを明らかにした(図 5b)。

**【研究テーマ4】超分子クリック重合を用いたグラフト重合:**

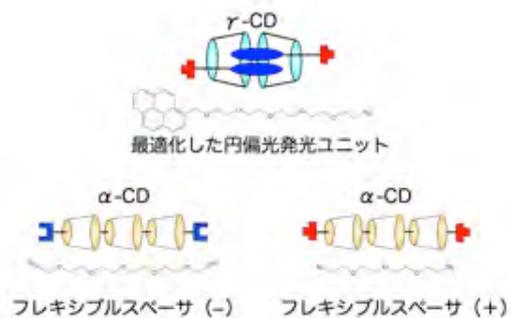


図4 CPL 発光性超分子高分子の構造最適化に向けた分子設計

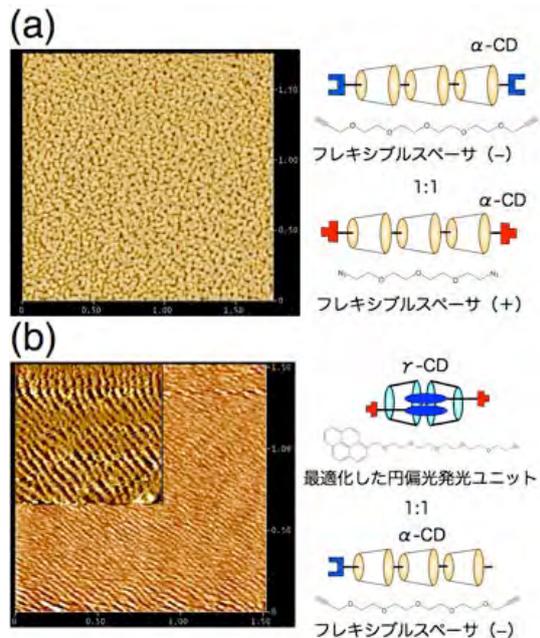


図5 CPL 超分子高分子の剛直・配向制御

ボトムアップにより創成した強円偏光発光性超分子高分子をトップダウンで作製したキャビティ内に集積化することで、円偏光レーザーデバイスを作製するという最終目標に向け、シリコン基板表面からのボトムアップ集積化を行った。具体的には、クリック重合基を持つ自己組織化単分子膜(SAM)をトップダウン手法で作成したアクリル樹脂の微細加工パターンの凹部に作成し、SAM表面のクリック反応基を起点として超分子クリック重合のグラフト重合を行った。その結果、超分子クリック反応が予め調整した微細加工パターンの高さで停止し、所望の膜厚に制御できることを見出した(図6)。

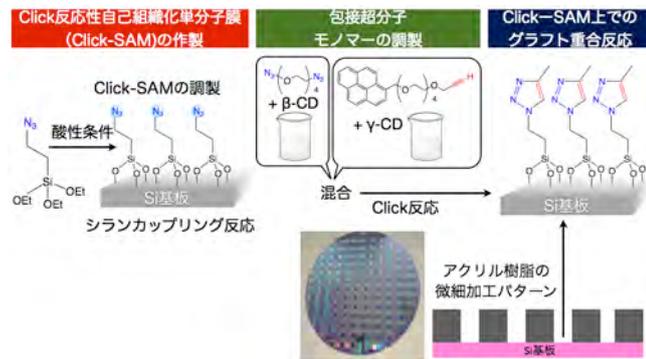


図6 CPL超分子高分子のgraft-from重合による基板固定化

本研究を通じて、クリック反応を用いた強円偏光発光性超分子高分子の分子長-剛直性-配向制御を確立したことから、円偏光レーザー作製するだけでなく、円偏光発光有機ELなどの発光デバイスへの応用も広がったと考えられる。また、円偏光発光の掌性を一置換ピレンの構造のみで制御できることから、同じ発光色でも右円偏光と左円偏光の2つの情報を持たせることができる。この特徴を生かし、新規なセキュリティペイントへの応用も考えられる。

### 3. 今後の展開

高強度円偏光発光性高分子の配向制御による精密自己組織化を目指し、分子設計・合成および円偏光発光分光測定装置開発・分光測定を行った。本研究を通じて、超分子クリック重合法を確立し、ボトムアップ的な手法で円偏光発光材料の分子設計-構造-機能相関を明らかにすることができた。本提案で目指した強円偏光発光性超分子高分子の垂直配向化に向けて、トップダウン技術によって得られた垂直配向ガイドの中で超分子クリック重合反応を行い、その結果、重合体の分子長をキャビティの膜厚と同じにできることを見出した。今後は、分子長と発光波長の選択により、所望の波長を選択的に増幅した有機円偏光レーザーのデバイス作製を実証していく。

また、本研究を遂行する中で、新たな有機発光材料を数多く見出すことができた。今後は、円偏光有機レーザーの実現に向けた研究を達成するのみならず、本研究課題を遂行する中で得られた新規有機発光材料の特性を生かし、様々な発光デバイス・情報デバイス・化学センサー等への分野へも広く展開を予定している。

一例を挙げると、Py-CDxを含む水溶性ポリマー(PVA)の自己支持膜の円偏光発光の温度特性を詳細に検討した結果、CPL発光の円偏光度と温度との線形関係を見出

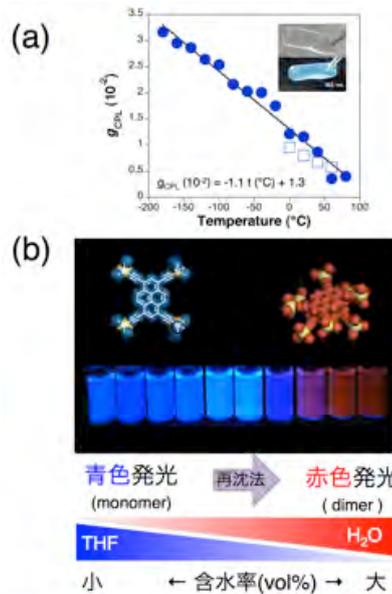


図7(a) CPL発光性pyrene/CD錯体の温度依存性と(b)青-赤発光波長制御

した(図 7a)。この結果は、Py-CDx の CPL が蛍光強度の規格化が必要ないユニバーサル蛍光温度計として利用でき、直接測定できない細胞内温度の蛍光計測などへ応用できる。また、4置換 Py 誘導体をナノ粒子化することで、青色から赤色までの発光波長制御を行うことができた(図 7b)。これは、本提案で目指す多色円偏光発光を実現する上で非常に有用な知見である。

#### 4. 自己評価

本研究を通じて、ピレン誘導体と $\gamma$ -CDx の包接錯体からなる強円偏光発光性超分子高分子薄膜を、トップダウン手法で作製したキャビティー内に垂直配向させながら重合することに成功した。当初計画していた本技術の達成により、分子長を所望の長さに制御しながら円偏光発光性超分子高分子を垂直に配向させる技術を確立した。

また、当初の計画では考えられなかった問題点も明らかになった。例えば、クリック反応性ピレン誘導体と $\gamma$ -CDx との包接錯体の単独重合体のみで超分子クリック重合が進行すると考えていたが、立体障害に起因する低分子量化などの問題に直面した。その問題を克服するため、クリック反応性エチレングリコールを新たに導入した。このフレキシブル鎖を適度な割合で導入することで、数  $\mu\text{m}$  以上の剛直棒状の超分子高分子がキャストのみで一軸配向するという当初予想していなかった効果を見出すことができた。ここでは、 $\gamma$ -CDx に比べて空孔サイズの小さい $\alpha$ -CDx を用いたことが2成分の混合を抑制する鍵となった。

また、ボトムアップとトップダウンの融合による機能創発を目指して、リソグラフィのマスクパターン中で超分子クリック重合を行った。その結果、重合がマスクパターンの高さに併せて自発的に停止することで、円偏光発光性有機薄膜の膜厚を制御できるという新たな知見も得られた。

残された今後の課題としては、当初の計画にあった波長選択的な円偏光増幅によるレーザー発振という肝心の機能測定の部分が未達成である。しかし、デバイス作製の改善点と対処法が明らかになった今、最終的に目指すべき機能創発に向け今後の研究を加速していく。3年半のさきがけ研究の中で、最初に掲げた目標の達成に向けて真摯に向き合った。遅々とした歩みではあるが直面した問題を一つ一つクリアしながら研究を進めることができたことは非常に貴重な経験であり、今後の研究生生活の大きな糧となった。

一方、今回の研究を通じて予期していなかった興味深い現象を見出すことができた。これらのデータをその都度吟味し、他の方面に研究を展開することも視野にいれる余地も十分にあったのではと考えている。具体的には、水平方向に一軸配向した円偏光発光超薄膜の特徴を活かして、円偏光有機 EL などの発光デバイスへの応用などが想定される。これまでに得られた研究シーズを今後さらに展開して行きたい。

また、ナノシステムと機能創発のメンバーや、“構造制御と機能”領域との合同領域会議を通じて、異分野の研究者と円偏光発光材料に関する共同研究を行う機会に恵まれた。その結果、円偏光発光する化合物半導体ナノ粒子や円偏光スイッチング材料に出会えたことは、当初想定しなかった“さきがけ”らしい研究成果であると考えている。

## 5. 研究総括の見解

シクロデキストリンとピレン誘導体の包接錯体(Py-CD)を発光分子素子とした強円偏光発光素子を創製し、 $\mu\text{m}$  オーダーの垂直配向膜を媒質とする面発光型の円偏光有機レーザーシステムを開発することがねらいである。そのため4つの課題に取り組んだ。【1】超分子クリック法を可能にするピレン誘導体の構造最適化、【2】超分子クリック重合法の確立、【3】円偏光発光性超分子高分子の分子長・剛直性の制御、【4】超分子クリック重合を用いたグラフト重合である。

計画にあった波長選択的な円偏光増幅によるレーザー発振という目標までは達成できなかったものの、ピレン誘導体と $\gamma$ -CDxの包接錯体からなる強円偏光発光性超分子高分子薄膜が、トップダウンで作製したキャビティー内に垂直配向させながら重合できること、換言すると、分子長を制御しながら円偏光発光性超分子高分子を垂直に配向させる技術を合成化学的に確立したのは画期的な成果であり高く評価される。立体障害に起因する低分子量化などの問題に直面しても、フレキシブル鎖を導入することで克服し、数 $\mu\text{m}$ 以上の剛直棒状超分子高分子が一軸配向するという成果も研究者の高い能力を示すものである。ボトムアップ手法とトップダウン手法を組み合わせることで円偏光発光材料の分子設計・構造・機能相関を明らかにすることができたのは今後の化学合成に先鞭をつけたものであり、その価値は高い。今後は、本研究の当初計画にあるように、所望の波長を選択的に増幅した有機円偏光レーザーのデバイス作製を実証することを望みたい。

## 6. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1.	W. Chung, K. Nobusawa, H. Kamikubo, M. Kataoka, M. Fujiki and M. Naito, Time-Resolved Observation of Chiral-Index-Selective Wrapping on Single-Walled Carbon Nanotube with Non-Aromatic Polysilane, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 2013, 135, 2374-2383
2.	Y. Haketa, Y. Bando, K. Takaishi, M. Uchiyama, A. Muranaka, M. Naito, H. Shibaguchi, T. Kawai, H. Maeda, Asymmetric Induction in the Preparation of Helical Receptor-Anion Complexes: Ion-Pair Formation with Chiral Cations, <i>Angew. Chem. Int., Ed.</i> , 2012, 51, 7967-7971.
3.	H. Maeda, Y. Bando, K. Shimomura, I. Yamada, M. Naito, K. Nobusawa, H. Tsumatori, T. Kawai, Chemical-Stimuli-Controllable Circularly Polarized Luminescence from Anion-Responsive $\pi$ -Conjugated Molecules, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 2011, 133, 9266-9269
4.	X. Jiang, A. Ishizumi, N. Suzuki, M. Naito and Y. Yamauchi, Vertically-oriented conjugated polymer arrays in mesoporous alumina via simple drop-casting and appearance of anisotropic photoluminescence, <i>Chem. Commun.</i> , 2012, 48, 549-551
5.	M. Naito, K. Iwahori, A. Miura, M. Yamane, I. Yamashita, Circularly Polarized Luminescent CdS Quantum Dots Prepared in a Protein Nanocage, <i>Angew. Chem, Int. Ed.</i> , 2010, 49, 7006-7009.

## (2)特許出願

研究期間累積件数:3件

1. 発明者: 内藤昌信, 中村祐亮, 緒方寿幸, 高山寿一, 細野隆之  
発明の名称: 棒状分子を表面に備える基板及びその製造方法  
出願人: 奈良先端科学技術大学院大学  
出願日: 2012/3/8  
出願番号: 特願 2012-052177
2. 発明者: Masanobu Naito, Kenji Iwahori  
発明の名称: CIRCULARLY POLARIZED LIGHT-EMITTING NANOPARTICLE  
出願人: 奈良先端科学技術大学院大学/科学技術振興機構  
出願日: 2010/9/28  
出願番号: **US12,935,066**
3. 発明者: Masanobu Naito, Kenji Iwahori  
発明の名称: CIRCULARLY POLARIZED LIGHT-EMITTING NANOPARTICLE  
出願人: 奈良先端科学技術大学院大学/科学技術振興機構  
出願日: 2010/10/27  
出願番号: **EP patent 09 727057.3**

## 6. その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主な学会発表:

1. M. Naito, "Circularly polarized luminescent supramolecular chemistry", NAIST Colloquium for Future-Pioneering 2010, NAIST, 2010年12月(依頼講演)
2. 内藤昌信, シクロデキストリン-ピレン包接錯体からの円偏光発光とそのスイッチング制御, 第61回高分子討論会, 高分子学会, 2012年9月(依頼講演)
3. Masanobu Naito, Circularly Polarized Luminescence from Cyclodextrin-Pyrene Inclusion Complex and its Optical Switching Control, Circularly Polarized Luminescence from Cyclodextrin-Pyrene Inclusion Complex and its Optical Switching Control, 2012年11月(招待講演)
4. 内藤昌信, 生体材料のキラリティを利用した円偏光発光性超分子の創発, 内藤昌信, 次世代の物質科学・ナノシステムを探る, 2012年1月(依頼講演)
5. 内藤昌信, 竹取の翁が見た光は...? ~生体高分子の中で作る次世代ディスプレイ光源~, 日本化学会中国四国支部化学講演会/日本液晶学会分子配向エレクトロニクスフォーラム講演会, 日本液晶学会, 2012年5月(招待講演)

受賞:

1. NAIST 学術奨励賞(2011)

著作物:

1. K. Ariga, Q. Ji, T. Mori, M. Naito, Y. Yamauchi, H. Abe, J. P. Hill, Enzyme nanoarchitectonics: organization and device application, Chem. Soc. Rev. 2013, in press.
2. T. Nakanishi, M. Naito, Y. Takeoka, K. Matsuura, Versatile self-assembled hybrid systems



with exotic structures and unique functions, Curr. Opin. Colloid&Interface Sci., 2011, 16, 482-490.

3. 内藤昌信, “円偏光発光性を示す超分子・高分子材料”, 光化学協会誌, 2011, 42, 114
4. 内藤昌信, “球殻状タンパク質を鋳型にした円偏光発光量子ドットの創成”, 化学工業, 62, 54 (2011).
5. 内藤昌信, 岩堀健治, 山下一郎, “蛋白質の中で作る円偏光発光性量子ドット”, 光アイアンズ, 6, 45 (2011).

プレスリリース:

1. 円偏光ナノ粒子をタンパク質内部で合成, 内藤昌信、岩堀健治, 2010年8月30日 /日本経済産業新聞 他
2. ポリマーがカーボンナノチューブを可溶化する過程のリアルタイム観測に初めて成功ーカーボンナノチューブ実用化の鍵となる技術の進展に大きな貢献ー, 内藤昌信, 2013年2月7日 / 日刊工業新聞 他