平成７年度先導研究報告書
NEDO-PR-95007

NEDO-PR--95007

分子協調材料に関する調査研究

DEC 12 1996
OSTI

MASTER

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED

RB

平成８年３月

新エネルギー・産業技術総合開発機構

委託先　財団法人　高分子素材センター

「分子協調材料に関する調査研究」
財団法人　高分子素材センター
平成８年３月

ページ数：　２７４ページ

調査目的

生体中では、情報の知覚、伝達、処理や物質の輸送、変換等が効率的に行われ、光合成、呼吸、視覚、情報処理等の優れたメカニズムが機能している。これらの機能は、主に有機分子同士あるいは有機分子と金属や無機物質との間の協調作用によることが知られている。

これらの生体類似機能を人工的に実現し、高度情報化社会に向けて環境調和及び高効率変換等のニーズを満たすキーマテリアルとして期待の大きい「分子協調材料」に関して、研究開発動向の現状を把握し、将来に対する研究課題を抽出することを目的とする。

平成７年度先導研究報告書
ＮＥＤＯ-ＰＲ-９５００７

分子協調材料に関する調査研究

平成８年３月

新エネルギー・産業技術総合開発機構

委託先　財団法人　高分子素材センター

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

目　　次

頁

I.　まえがき …… 1

II.　先導研究「分子協調材料」の調査研究体制 …… 3

III.　概要 …… 7

IV.　調査研究の内容 …… 17

第１章　アセンブリ材料 …… 17
1.1　アセンブリ材料の創製技術の現状と展望 …… 17
1.1.1　セルフアセンブリ（自己組織化）の物理・化学 …… 17
1.1.2　一分子の検出・制御技術 …… 20
1.1.3　分子性超薄膜の作製技術 …… 32
1.1.4　３次元分子集合体の形成技術 …… 43
1.2　アセンブリ材料の構築と機能発現の現状と展望 …… 47
1.2.1　機能性超分子 …… 47
1.2.2　機能性 LB 膜 …… 54
1.2.3　自己組織化膜 …… 57
1.2.4　無機・有機ハイブリッド化合物 …… 64
1.3　応用展開 …… 72
1.3.1　化学反応場 …… 72
1.3.2　表面改質 …… 79
1.3.3　センシングデバイス …… 83
1.3.4　電子機能デバイス …… 89
1.3.5　光電変換機能デバイス …… 93
1.3.6　光機能デバイス …… 103
1.4　まとめと研究課題の提案 …… 108

第２章　メソフェーズ材料 …… 111
2.1　分子協調材料としてのメソフェーズ材料 …… 111
2.1.1　メソフェーズ材料とは …… 111
2.1.2　従来のメソフェーズ材料応用 …… 114
2.1.3　新しいメソフェーズ材料 …… 115
2.2　各種メソフィーズ材料の研究動向と今後の展開 …… 119
2.2.1　新しいタイプの液晶材料 …… 119
2.2.2　応用を目指した液晶材料 …… 130
2.2.3　液晶材料の応用とその周辺 …… 146
2.3　応用におけるブレイクスルーポイントの現状 …… 154

2.3.1 液晶ディスプレイの現状と将来 …… 154
2.3.2 ディスプレイ以外の液晶デバイスの現状と将来 …… 156
2.3.3 分子の配向変化を伴わない液晶の機能 …… 156
2.4 まとめと研究課題の提案 …… 158

第３章 ミクロポーラス材料 …… 161
3.1 ミクロポーラスマテリアルの合成の現状と展望 …… 161
3.1.1 新しい構造のゼオライト …… 161
3.1.2 メソポーラス材料 …… 169
3.1.3 メタロシリケート材料 …… 172
3.1.4 ゾル-ゲル法による規則性ミクロポーラスマテリアル …… 176
3.2 ミクロポーラスマテリアルの機能化の現状と展望 …… 179
3.2.1 触媒機能 …… 179
3.2.2 吸着・分離技術への応用 …… 204
3.2.3 分子機能材料 …… 209
3.3 ミクロポーラスマテリアルの組織解析の新展開 …… 217
3.3.1 電子顕微鏡 …… 217
3.3.2 コンピュータシミュレーション …… 220
3.3.3 その他 …… 222
3.4 まとめと研究課題の提案 …… 223

第４章 技術動向調査 …… 226
4.1 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem '95) 調査報告 I. …… 226
4.2 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem '95) 調査報告 II. …… 229
4.3 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem '95) 調査報告 III. …… 234
4.4 Materials Research Society 1995 Fall Meeting 調査報告 …… 236
4.5 先進機能材料国際ワークショップ 調査報告 …… 239

第５章 分子協調材料国際シンポジウム …… 241

V. 再委託研究の内容 …… 251

第１章 環状両親媒性化合物による単分子吸着膜形成と光機能発現 …… 251
1.1 背景と目的 …… 251
1.2 合成と構造 …… 252
1.3 吸脱着挙動 …… 252
1.3.1 シリカガラス表面における吸着と脱着 …… 252
1.3.2 ポリビニルアルコール (PVA) 表面への吸着 …… 254
1.3.3 アゾベンゼンで置換された CRA による液晶配向制御 …… 255
1.4 まとめ …… 255

第２章　光電機能性ディスコティック液晶の基礎的研究 …… 257
2.1　はじめに …… 257
2.2　有機金属錯体のディスコティック液晶と機能性 …… 257
2.3　実験 …… 258
2.3.1　試料 …… 258
2.3.2　実験方法 …… 259
2.4　結果と考察 …… 259
2.5　まとめ …… 260

第３章　Sn 含有メソポーラス物質の合成と応用 …… 262
3.1　はじめに …… 262
3.2　実験方法 …… 263
3.3　結果と考察 …… 263
3.3.1　Si-MCM-48 生成条件の検討 …… 263
3.3.2　Sn 含有 MCM-48 の合成 …… 265
3.4　おわりに …… 266

VI.　「分子協調材料」研究開発プロジェクトの提案 …… 269

I. まえがき

I. まえがき

本先導研究報告書は先導研究「分子協調材料」に関する平成7年度の調査研究をまとめたものである。

本先導研究に先立って、平成6年度に財団法人高分子素材センター新素材事業部の主催する電気・電子分科会における記録・表示研究会において、物質工学工業技術研究所、電子技術総合研究所、大阪工業技術研究所及び民間企業18社が参加して「新規電子デバイスに関する勉強会」を発足させ、主に新規の分子機能材料及びその電子デバイスへの応用に関する情報収集を行った。さらに、この勉強会の代表メンバーが日本貿易振興会(JETRO)の国際産業技術研究開発推進事業として「分子協調ハイブリッド材料」に関する調査委員会を組織し、平成6年12月にヨーロッパにおける主要先進国の関連研究の概要を現地調査した。この報告会が平成7年5月に行われ、分子協調材料に関するプロジェクト研究の必要性が確認された。

本調査研究では有機分子、金属、無機物質等の相互作用に基づいて物質の認識・変換・輸送等の機能を発現する新材料に関する要素技術及び単一分子反応・制御等による新材料創製技術やデバイス化技術の調査研究を行った。

これらの調査研究は、大学、国立研究所及び企業研究者等からなる「調査研究委員会」による調査研究と大学への研究委託(再委託)とに分けて並行して行った。「調査研究委員会」には、「企画委員会」及び材料カテゴリー別に三つの分科会を設けた。この構成のもとで企画委員会において検討した基本戦略に沿って、それぞれの分科会において具体的な研究開発課題等について討論及び調査を進めるというスタイルをとった。

研究委託では、東京工業大学（資源化学研究所及び工学部）及び東京大学（工学部）にそれぞれの要素技術に関する基礎研究を再委託してその深化を図った。

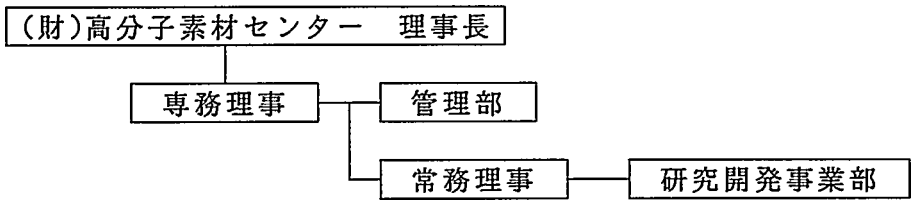
また、欧米諸国における関連研究開発の動向や研究ポテンシャルの把握並びに将来的に必要な要素技術をウォッチングするために、委員を海外の学会及び研究機関に派遣して海外技術調査を行い、関連技術情報の収集に当たった。さらに、国際的な技術交流・連携及び研究開発課題の抽出を図るうえでワークショップ等の実施が有効であるとの判断から、平成8年2月に工業技術院筑波研究センターにおいて「分子協調材料」国際シンポジウムを開催した。

本調査研究の体制の組織的構成については、II.「先導研究『分子協調材料』の調査研究体制」においてまとめる。また、平成7年度の調査研究活動の結果については、III.「概要」、IV.「調査研究の内容」及びV.「再委託研究の内容」に詳述する。これらを受けて、最後にVI.「『分子協調材料』研究開発プロジェクトの提案」を行う。

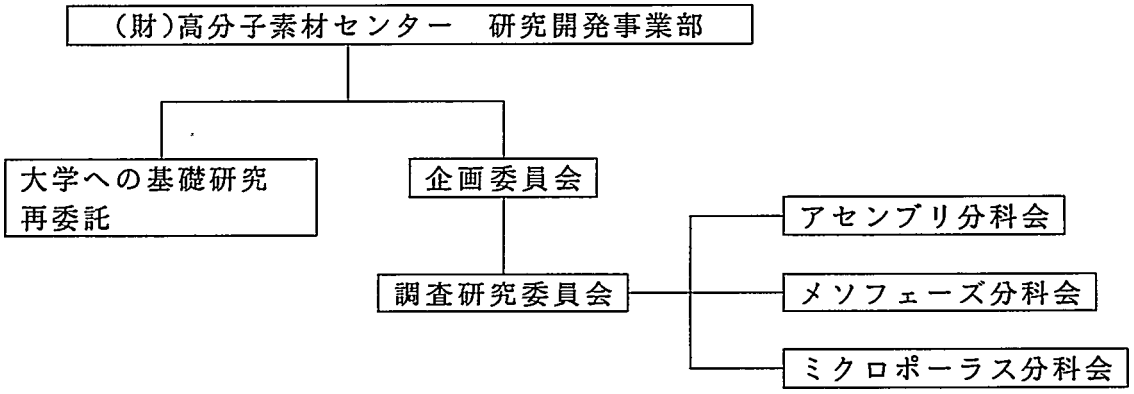
II. 先導研究「分子協調材料」の調査研究体制

II. 先導研究「分子協調材料」の調査研究体制

A. 管理体制



B. 研究体制



C. 調査研究実施責任者

氏　　名	所　　属	役　職
菊地邦雄	(財) 高分子素材センター研究開発事業部	部　　長
堀田　収	(財) 高分子素材センター研究開発事業部	企画室長

D. 調査実施日程表

年　月	平成7年									平成8年		
項　目	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
①企画委員会						○		○			○	
②調査研究委員会				○							○	
アセンブリ分科会						○		○		○		
メソフェーズ分科会						○		○		○		
ミクロポーラス分科会						○		○		○		
③調査研究の実施			―	―	―	―	―	―	―			
④分子協調材料国際ｼﾝﾎﾟｼﾞｳﾑ											○	
⑤大学への委託研究			―	―	―	―	―	―	―	―	―	―
⑥報告書作成											―	―

先導研究「分子協調材料」調査研究委員会名簿

氏名		所属
委員長	市村國宏	東京工業大学　資源化学研究所　光化学プロセス部門　教授
委員	竹添秀男	東京工業大学　工学部　有機材料工学科　教授
	辰巳　敬	東京大学　工学部　総合試験所　助教授
	杉　義弘	岐阜大学　工学部　応用化学科　教授
	永田　章	大阪工業技術研究所　有機機能材料部長
	清水　洋	〃　〃　複合体合成研究室　主任研究官
	横山　浩	電子技術総合研究所　超分子部　分子物性研究室長
	谷　俊朗	〃　材料科学部　光材料研究室長
	玉置　敬	物質工学工業技術研究所　分子工学部長
	荒川裕則	〃　企画室長
	黒木正勝	旭化成工業㈱　基礎研究所　主査
	鈴木紀男	(財) 宇宙環境利用推進センター　専務理事兼無重力施設利用部長
	崎山雅行	川崎重工業㈱　関東技術研究所　新材料研究部係長
	中薗　豊	㈱関西新技術研究所　受託研究本部　新素材研究部　主任研究員
	清水愼一	㈱クボタ基盤技術研究所　材料・エネルギー研究室研究室　課長補佐
		物質工学工業技術研究所　機能表面化学部　表面認識研究室
	木村孝夫	㈱コスモ総合研究所　化学技術研究所　機能品2G　主任研究員
	吉井光良	㈱島津制作所　基盤技術研究所　主任
	内田　博	昭和電工㈱　大分研究所　主席研究員
	中島　昭	触媒化成工業㈱　ファイン研究所　第三研究室　室長
	中村克敏	住友ベークライト㈱　基礎研究所　研究員
	岸井典之	ソニー㈱　中央研究所　第1基盤研究部　課長　主任研究員
	高津晴義	大日本インキ化学工業㈱ 記録材料液晶表示材料技術Gグループマネージャー
	大場正幸	㈱東芝　研究・開発センター　材料・デバイス研究所　研究第七担当
	宮崎修次	東洋インキ製造㈱　筑波研究所　光機能材料研究G　グループリーダ
	柳　裕之	㈱トクヤマ　基礎研究センター　主任研究員
	稲垣伸二	㈱豊田中央研究所　材料3部　無機高分子研究室
	遠藤秀幸	日産化学工業㈱　中央研究所　機能材料研究部
	大野博昭	日本化薬㈱　化学品研究所　精密化学品グループ　主任研究員
	井野　隆	日本石油㈱　中央技術研究所エネルギー研究室　主管研究員
	住吉岩夫	日本ペイント㈱　技術企画部　企画G　マネージャー
	中嶋　齊	(財) 野口研究所　研究部　第2研究室長
	佐々木優吉	(財) ファインセラミックスセンター　試験研究所　主任研究員
	村上睦明	松下技研㈱　新素材研究所　分子機能研究室長
	高田祐助	松下電器産業㈱　中央研究所　ディスプレイデバイス開発室　研究員
	丹　弘明	三井石油化学工業㈱　合成研究所　機能性材料グループリーダー　主任研究員
	西山貴人	三菱化学㈱　研究開発本部　筑波研究所　合成研究室　副主任研究員
	小蒲哲夫	三菱電機㈱　先端技術総合研究所　分子情報研究所　部長
関係行政機関等	服部　薫	通商産業省　工業技術院総務部研究開発官
	関　精司	〃　〃　産業科学技術研究開発室　専門職
	後藤義人	〃　〃　産業科学技術研究開発室（物質研併任）
	横田　真	通商産業省　基礎産業局　化学製品課　総括班長
	早川卓郎	〃　〃　〃　合成樹脂班長
	川嶋淳史	新エネルギー・産業技術総合開発機構　産業技術研究開発部　主査

先導研究「分子協調材料」企画委員会名簿

氏名		所属
委員長	市村國宏	東京工業大学　資源化学研究所　光化学プロセス部門　教授
委員	杉　義弘	岐阜大学　工学部　応用化学科　教授
	清水　洋	大阪工業技術研究所　有機機能材料部　複合体合成研究室　主任研究官
	横山　浩	電子技術総合研究所　超分子部　分子物性研究室長
	玉置　敬	物質工学工業技術研究所　分子工学部長
	荒川裕則	〃　企画室長
	内田　博	昭和電工㈱　大分研究所　主席研究員
	高津晴義	大日本インキ化学工業㈱　記録材料液晶表示材料技術Ｇ
	村上睦明	松下技研㈱　新素材研究所　分子機能研究室長
関係行政機関等	服部　蒸	通商産業省　工業技術院総務部研究開発官
	関　精司	〃　〃　産業科学技術研究開発室　専門職
	後藤義人	〃　〃　産業科学技術研究開発室（物質研併任）
	横田　真	通商産業省　基礎産業局　化学製品課　総括班長
	早川卓郎	〃　〃　〃　合成樹脂班長
	川嶋淳史	新エネルギー・産業技術総合開発機構　産業技術研究開発部　主査

先導研究「分子協調材料」調査研究委員会　アセンブリ分科会名簿

氏　　名		所　　属
リーダー	玉置　敬	物質工学工業技術研究所　分子工学部長
サブリーダー	横山　浩	電子技術総合研究所　超分子部　分子物性研究室長
	村上　睦明	松下技研㈱　新素材研究所　分子機能技術研究室長
委員	市村　國宏	東京工業大学　資源化学研究所　光化学プロセス部門　教授
	谷　俊朗	電子技術総合研究所　材料科学部　光材料研究室長
	黒木正勝	旭化成工業㈱　基礎研究所　主査
	鈴木紀男	(財) 宇宙環境利用推進センター　専務理事兼無重力施設利用部長
	崎山雅行	川崎重工業㈱　関東技術研究所　新材料研究部係長
	中島　昭	触媒化成工業㈱　ファイン研究所　第三研究室　室長
	中村克敏	住友ベークライト㈱　基礎研究所　研究員
	岸井典之	ソニー㈱　中央研究所　第1基礎研究部　課長　主任研究員
	柳　裕之	㈱トクヤマ　基礎研究センター　主任研究員
	住友岩夫	日本ペイント㈱　技術企画部　企画G　マネージャー
	高田祐助	松下電器産業㈱　中央研究所　ディスプレイデバイス開発室　研究員
	西山貴人	三菱化学㈱　研究開発本部　筑波研究所　合成研究室　副主任研究員
	小蒲哲夫	三菱電機㈱　先端技術総合研究所　分子情報研究所　部長

先導研究「分子協調材料」調査研究委員会　メソフェーズ分科会名簿

氏　　名		所　　属
リーダー	清水　洋	大阪工業技術研究所　有機機能材料部　複合体合成研究室　主任研究官
サブリーダー	高津晴義	大日本インキ化学工業㈱　記録材料液晶表示材料技術Gグループマネージャー
委員	竹添秀男	東京工業大学　工学部　有機材料工学科　教授
	永田　章	大阪工業技術研究所　有機機能材料部長
	吉井光良	㈱島津製作所　基盤技術研究所　主任
	大場正幸	㈱東芝　研究・開発センター　材料・デバイス研究所　研究第七担当
	宮崎修次	東洋インキ製造㈱　筑波研究所　光機能材料研究G　グループリーダー
	遠藤秀幸	日産化学工業㈱　中央研究所　機能材料研究部
	大野博昭	日本化薬㈱　化学品研究所　精密化学品グループ　主任研究員
	丹　弘明	三井石油化学工業㈱　合成研究所　機能性材料グループリーダー　主任研究員

先導研究「分子協調材料」調査研究委員会　ミクロポーラス分科会名簿

氏　　名		所　　属
リーダー	杉　義弘	岐阜大学　工学部　応用化学化　教授
サブリーダー	内田　博	昭和電工㈱　大分研究所　主席研究員
委員	辰巳　敬	東京大学　工学部　総合試験所　助教授
	荒川裕則	物質工学工業技術研究所　企画室長
	中薗　豊	㈱関西新技術研究所　受託研究本部　新素材研究部　主任研究員
	清水慎一	㈱クボタ　基盤技術研究所　材料・エネルギー研究室　課長補佐
		物質工学工業技術研究所　機能表面化学部　表面認識研究室
	木村孝夫	㈱コスモ総合研究所　化学技術研究所　機能品2G　主任研究員
	稲垣伸二	㈱豊田中央研究所　材料3部　無機高分子研究室
	井野　隆	日本石油㈱中央技術研究所エネルギー研究室　主管研究員
	中嶋　齊	(財) 野口研究所　研究部　第2研究室長
	佐々木優吉	(財) ファインセラミックスセンター　試験研究所　主任研究員

III. 概　　要

III. 概要

生体中では、情報の知覚、伝達、処理や物質の輸送、変換等が効率的に行われ、例えば光合成、呼吸、視覚、情報処理等の優れたメカニズムが機能している。これらの機能は主に有機分子同士あるいは有機分子と金属や無機物質との間の協調作用によって発現することが知られている。分子協調材料はこれらの生体類似機能を人工的に実現するキーマテリアルとして位置づけられる。これによって、高度情報化社会、高齢化社会に向けて環境調和及び高効率変換等のニーズを満たす機能材料の創製が期待される。

分子協調材料の研究開発の主要目的及び使命は、

A. 分離変換技術の革新による生産プロセスのブレークスルー：究極目標は分子化学工場の実現。

B. 高効率デバイスの開発等による情報化社会への貢献。

C. 高感度バイオセンサー等の開発による機能材料としてのバイオマテリアル産業の発展。

にある。

従来、分子協調材料に関連する研究分野においては、人工光合成モデル、液晶、触媒、界面活性剤等、それぞれのニーズ毎に分散的な取り組みがなされるにすぎなかった。ところが、有機分子、金属、無機物質等が非共有化学結合により集合・組織化した超分子研究が1987年にノーベル賞の受賞(仏、米)対象となったことを契機に、バイオマテリアル的な観点からこれらの超分子や高分子を扱おうとする動きが活発化して今日に至っている。

分子協調材料に関して体系的な研究開発を行うことにより、従来技術がなし得なかったブレークスルー(分離等に用いる新液晶系や大孔径ゼオライトによる新触媒系の構築、及び高効率デバイスの創製等)を可能にし、産業フロンティアの開拓と持続的な発展を許容する社会の実現を目指す。

分子協調材料のカバーする範囲は多岐にわたるので、調査研究を効率的かつきめ細かく行う目的で、以下の三つのカテゴリーに分類した。

A. アセンブリ材料：ラングミュア・ブロジェット(LB)膜や自己組織膜等の有機超薄膜及び無機・有機ハイブリッド材料等を利用したオプトエレクトロニクス材料、マンマシーン・インターフェース材料等のシナジェティック材料、マルチセンサー材料及びπ電子デバイス材料等の開発。

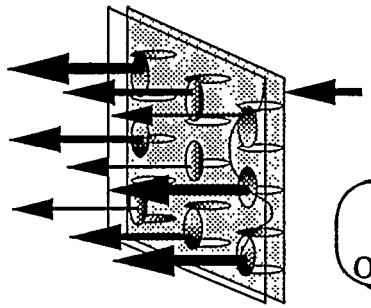
B. メソフェーズ材料：新規液晶材料等を利用した機能性分離膜や光導電性材料等の開発。

C. ミクロポーラス材料：新規ゼオライト等のゲスト・ホスト材料等を利用した医薬・農薬の精密合成触媒、石油精製触媒等の開発。

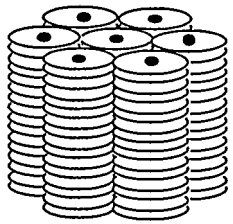
本調査研究では、これらの材料について選択的物質変換・認識、選択的分子透過・輸送、光エネルギー変換、光導電性等の機能と応用及びマイクロマシンシステム等を利用した材料創製技術に関する観点から包括的な調査を行った。

以下に、これらの材料の特徴と調査研究における重点課題を概観する。なお、次頁の概念図によって分子協調材料の諸相とカバーする技術分野を模式的に示す。

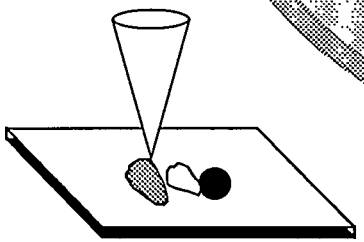
分子協調材料 (Harmonized Molecular Materials)



ﾏﾝﾏｼｰﾝ・ｲﾝﾀｰﾌｪｰｽ材料
Man/machine Interface Materials



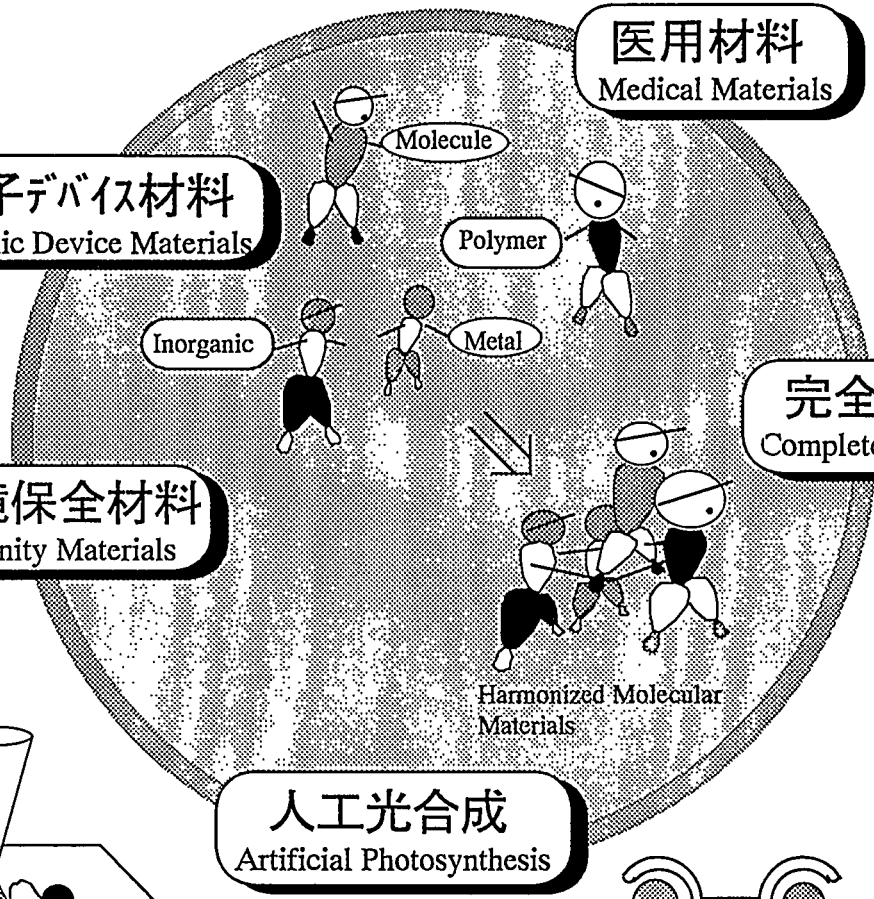
メソフェース材料
Mesophase Materials



一分子操作技術
Uni-molecular Handling Technologies

光・電子ﾃﾞﾊﾞｲｽ材料
Optoelectronic Device Materials

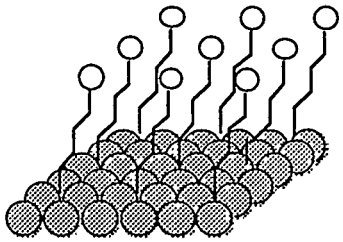
環境保全材料
Amenity Materials



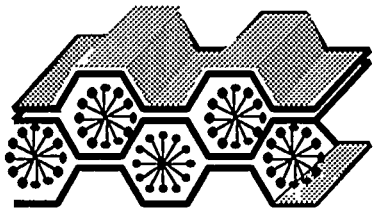
医用材料
Medical Materials

完全選択性触媒
Completely Selective Catalyst

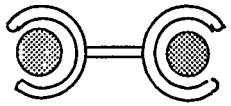
人工光合成
Artificial Photosynthesis



自己組織化膜
Self-assembled Monolayers



ミクロポーラス材料
Microporous Materilas



超分子
Supermolecules

アセンブリ材料：

アセンブリ材料の創製技術に関する研究動向については、機能性有機薄膜の作製技術として既に歴史のある種々の気相および液相成長法を中心に、最近の発展が著しい走査型プローブ顕微鏡による分子操作技術、および電子・光等による励起プロセスを併用した立体構造の形成技術に焦点をあてて調査を実施した。最近の研究開発の顕著な特徴としては、走査型トンネル顕微鏡 (STM) などの走査型プローブ顕微鏡の発明によって、10 年前には考えられなかった原子・分子レベルからの材料評価が可能となり、その結果、薄膜形成技術全般の見直しと高度化が急速に進んでいることが先ず挙げられる。また、プローブ顕微鏡による分子操作技術も、有機分子の持つ弱い分子間相互作用による自己組織性を意識的に取り入れた分子設計と合体して、分子レベルの構造形成技術としての実体を持ちつつあることも特筆すべき特徴である。分子協調材料の目指す、分子集合体としての機能発現に向けて、材料創製の基盤技術が、具体的な姿を現しつつある現状が、調査結果から描き出されている。

アセンブリ材料の構築と機能発現に関する研究動向については、超分子、ＬＢ（ラングミュア・ブロジェット）膜、自己組織化膜、無機・有機ハイブリッド材料等、分子協調効果が典型的に発揮されている材料を取り上げて調査を行った。これらはいずれも、分子間の相補的な相互作用により溶液中あるいは界面で自発的に会合もしくは集合する性質を有する材料である。研究開発は主として基礎的な段階であるが、近年、各種センサー及び光・電子機能デバイス用材料、表面改質、化学反応場等への応用展開が特に注目されている。

超分子は、分子認識、光・電子機能等に優れた特性を有しており、化学センサー、バイオセンサー、スイッチング素子、人工光合成等を目指した研究が行われている。材料化のためにはＬＢ法等の薄膜技術が駆使されている。

ＬＢ膜、自己組織化膜等の薄膜材料は、表面改質や表面パターニングとして有望であるとともに、光電変換、電界発光、非線形効果、量子効果等を利用した光センサー、電子デバイス材料を目指した研究が活発に行われている。

無機・有機ハイブリッド材料は、層状ペロブスカイト結晶、インターカレーション、ハイブリッド微粒子等さまざまな材料の探索とともに、電子機能材料、化学反応場等への応用展開が図られている。

メソフェーズ材料：

メソフェーズ（中間相）は、分子がある配列・配向をもっていながらも回転・並進等の大きな運動性をもつ、液体と固体との中間状態である。大きくは、液晶と柔粘性結晶に分けられるが、ここでは、機能材料との関連がより鮮明な液晶について世界的潮流を調べた。

産業的に成功した従来の液晶ディスプレイの原理は、電場により分子配列を制御し、(偏)光の透過を制御することにあり、分子配向の外場による制御が容易であることのみを利用しているにすぎない。しかし、液晶状態では、分子配列の規則性と運動性の共存から、その物質の液体または固体が示す特性とは異なった特性または強調された特性が生じる可能性がある。また、この状態を分子レベルでの配列制御を要する高精度デバイスの作成プロセスに利用することも考えられる。現に、ディスプレイ用液晶とは異なった視点から、合金属錯体やディスコティック液晶などの多くの化合物が合成され、メソフェーズの発現と

特性挙動の解析研究が報告され始めた。いずれも基礎的レベルではあるが、メソフェーズが新たな機能材料創製への一つの重要な視点となることが明らかである。特に、光・電子機能と物質分離・化学変換機能の二つの機能目標については、明白なシーズがあり、注目された。

光・電子機能をターゲットとする研究例では、最近、光電導現象において光電流を担うホールの移動度がある種のメソフェーズにおいて、従来のチャンピオンデータに迫る高速度のものが見いだされた。このような電子やホールが分子間を移動する現象や、光（電磁波）との相互作用が、メソフェーズにおいてどのような効果を示すかは興味深い課題である。このような研究は、光電導材料を用いるコピーマシンやレーザプリンター、電荷発生効率が鍵となる太陽電池に代表されるエネルギーデバイス等の高機能化につながることを示唆している。また、メソフェーズにおいて制御された分子配向状態を重合等の化学的手法で固定化するプロセスが、種々の光制御デバイスを生み出す可能性も示された。

物質分離機能に関しては、新規な液晶である合金属液晶が金属種により選択的に異分子を取り込む可能性が示唆された。メソフェーズでは固体に比べて大きな運動性があるため異分子の侵入を容易にすること、また、異方性空間での特異な分子間相互作用が期待されること、の特長を活用すれば高機能な物質分離材料の創製が期待される。更に、ある種の金属錯体は触媒作用を示すことが知られており、このこととメソフェーズにおける物質分離機能を組み合わせれば、生体に匹敵する高度な選択的物質変換材料や化学センサーが得られる可能性がある。

メソフェーズの活用研究、すなわち分子の配向性と運動性の協調を活用する研究開発は、従来の液晶技術の発展のみならず、全く新しい化学産業創出への独創的なアプローチである。シーズの展開状況からみても重要課題として早急に取り組む必要性が示された。

ミクロポーラス材料：

無機合成法の進歩に伴い、新規ゼオライトの合成が報告されている。アルミノリン酸塩等のリン酸塩が、アルミノ珪酸塩では達成出来なかった１４員環以上の大口径のミクロポーラス結晶を形成することが見出された。また、稲垣ら及び Kresige らにより 2−10nm の規則的空孔を持つメソポーラス材料を報告した。これらのミクロポーラス材料は従来のゼオライトの概念を打ち破るものであり、これを契機に大口径の規則的空孔を有する新しいゼオライトが次々報告される様になった。これらの合成の鍵は、結晶成長を制御する有機テンプレート及び構成元素の設計であり、ミクロポーラス材料の創製には、有機化学者と無機化学者の協力の下に研究を遂行することが必要である。

資源・エネルギーの枯渇化及び地球環境の汚染防止に対応するために高性能触媒が多方面から求められており、新規ミクロポーラス材料の創製に期待が集まっている。特に、大口径を有するミクロポーラス材料は重質油分解用触媒の高機能化の切り札の一つと考えられ、その研究開発の促進が必要である。また、ゼオライト膜の吸着・分離への適用が、省エネルギー・省資源の観点から重要であり、結晶の成長方向の制御、結晶サイズの均一化等の研究による高機能な膜の合成法の確立が求められている。

炭素クラスター、金属クラスター、機能性有機化合物等の分子、粒子を空孔内に配列させたクラスタークリスタルが量子化材料、非線形材料、分子認識材料等、新しい機能が発

現させることにより画期的な次世代化学機能材料及び電子材料の創製が期待される。

ミクロポーラス材料の創製に組織解析技術の確立が不可欠である。最近、開発されたTEM低電子線照射量観察がゼオライトの構造解析に有効であり、未知合成材料の構造解析に決定的な武器となりうることが明らかにされた。

以上の調査によりミクロポーラス材料の研究開発が次世代産業技術の基盤確立に不可欠であることが明らかになった。これを達成するためには、広範な基礎研究が不可欠であるが、単独の企業が取り組むにはリスクが大き過ぎる問題があり、産業技術開発制度の基で産官学の協力下に研究を遂行することが適当であると考えられる。

以上のように、アセンブリ材料、メソフェーズ材料及びミクロポーラス材料は、分子協調の概念で包括的に捉えることのできる新規材料であり、今後、電子、機械、医療、化学などの産業技術分野においてブレークスルーをもたらし、産業フロンティアを開拓することが期待される。このためには、緊急にナショナルプロジェクトとして研究を進めることが必要である。

III. Summary

Living entities effectively carry on perception and transaction of information as well as transportation and conversion of matter. Examples include photosynthesis, breathing, vision, and so forth. These functions are based upon highly regulated harmonization of organic molecules and cooperation between these molecules and metals together with inorganic materials. In this context the harmonized molecular materials are expected to realize biorelated minute functions and, hence, play a central role as key materials in the forthcoming sophisticated networked society.

From this point of view, research and development of the harmonized molecular materials aim at:

A. Making a breakthrough in manufacturing processes based on innovation of materials separation and transformation techniques. This involves development of novel liquid crystals and microporous materials that will eventually lead to "molecular chemical factories".

B. Contribution toward the future networked society through the development of various useful devices and advanced materials for them.

C. Creation of biomaterials industries. These materials will open up direct access to highly sensitive biosensors and related devices and materials.

In the research fields relevant to the harmonized molecular materials, researchers during the past decades only pursued segmented topics such as artificial photosynthesis and syntheses of liquid crystals, catalysts, surfactants, etc. However, since Dr. C. J. Pedersen, Dr. D. J. Cram, and Dr. J. M. Lehn won Nobel prizes for chemistry in 1987 by studying supramolecules where the organic molecules, metals, and inorganic materials are loosely bound and organized, this event has stimulated many researchers to deal with these supramolecules from the biomimetic point of view.

Accordingly, we expect to achieve a breakthrough by systematically researching into the harmonized molecular materials; the breakthrough comprises, for example, development of novel liquid crystals that are to be used for efficient materials separation, novel catalysts based on zeolites having large pores, and that of the highly effective optoelectronic devices consisting of organic ultrathin films and/or layered organic/inorganic films.

For both scientific and practical purposes, we have classified these harmonized molecular materials relevant to various research fields into the following three categories, which allowed us to efficiently carry out our research into full details.

A. Assembly materials: Organic ultrathin films like Langmuir-Blodgett (LB) films, self-assembled monolayers, etc. and organic/inorganic hybrid materials, synenergetic materials including man/machine interface materials, etc. for optoelectronics, multisensors, π-electronic devices, and so forth.

B. Mesophase materials: Novel liquid crystal materials for selective separation membranes, photoconductive materials, and so on.

C. Microporous materials: Catalysts for fine chemicals, oil purification catalysts, etc. based

on guest-host materials such as novel zeolites.

In our Leading Research we have conducted extensive surveys on a new variety of harmonized molecular materials from standpoints both of industrial applications and scientific interest. The aspects dealt with about these materials include the selective transaction and recognition of matter, selective molecular permeation and transportation, light energy conversion, photoconductivity, etc. Fabrication techniques of the materials have been investigated as well.

We outline as below important characteristics and central subjects of these materials.

Assembly materials:

We first review the recent developements of fabrication techniques for assembled molecular thin films with focus on the vapor- and liquid-phase deposition methods, molecular manipulation methods based on scanning probe microscopes, and three-dimensional structure control utilizing electron and/or photon excitation processes. The particularly notable feature of recent trend is that the advent of scanning probe microscopes (SPM) such an the scanning tunneling microscope (STM) has enabled for the first time in the history of mankind an atomic/molecular level characterization of materials, which is not even imaginable 10 years ago. Also combined with the design concept of self-assembly of organic molccules bascd on weak intermolecular interactions, the SPM-based molecular manipulation has emerged as a realistic option for the materials processing. The present research results clearly illustrate how rapidly the new fabrication technologies are emerging toward the realization of harmonaized molecular materials.

We also review the current R & D on the fabrication and functionalization of assembly materials such as supermolecules, Langmuir-Blodgett (LB) films, self-assembled monolayers, inorganic/organic hybrid materials, and so on, which are typical types of harmonized molecular materials. It is easy to fabricate these materials because they assemble spontaneously either in solutions or on interfaces with the aid of complementary molecular interaction. Although the current status of the R & D is still basic, the application to sensors, opto-electronic devices, switching devices, and artificial photosynthesis has attracted increasing attention recently.

Supermolecules are highly potential in molecular recognition and opto-electronic properties and their research targets are chemical and biological sensors, switching devices, and artificial photosynthesis. The LB method is convenient for fabricating this kind of materials.

The deposition of ultra-thin films like LB films or self-assembled monolayers on solid surfaces is a promising method for surface modification and patterning. These thin films are also applicable to optical sensors and opto-electronic devices such as an electroluminescent, optical nonlinear, or quantum well device.

There are many inorganic/organic hybrid materials, including layered perovskite crystals, intercalating compounds, hybrid nano-particles, and so on. These materials are promising as

microelectronic materials or chemical reaction sites.

Mesophase materials:

Mesophase is a state of matter located between solid and liquid, in which molecules are mobile in manners of rotational and/or translational motions, though the presence of some long-range order of molecules. Mesophase could consist of two categories in a moment, liquid crystal and plastic crystal. In this report, recent new aspects of "liquid crystal" R&D were described, which shows more attractive situations as for novel advanced materials using liquid crystalline states.

Liquid crystal display, the most featurized application of liquid crystals, could be attained only by utilizing "the ease of control of molecular orientation" in order to switch the optical transparency. However, mesophase could provide some possibility to exhibit higher performance and/or novel functionality toward novel highly advanced materials, due to the cooperation of molecular dynamics and long-range order. This also might provide novel advanced molecular devices in which mesophase does some great performance for their fabrications. In fact, novel liquid crystalline materials like metallomesogens and discotic liquid crystals have been synthesized to clarify the mesomorphic properties (not for display devices). These recent situations of liquid crystalline studies reveal the importance of mesophase for novel advanced materials with high performance. In particular, quite great attention should be taken as for photonic and electronic properties as well as properties of material separation and chemical conversion.

Recent topics of novel liquid crystalline materials contain mesophase photoconductors with quite high mobility of the charged carriers. Therefore, behaviour of electron and/or hole transportation and some interactions with photon in mesophase are one of the critical problems to be solved considering the application. It is indicative that these properties lead to extensive inprovements of performance of Xerographic machines and laser printers using photoconductor and to new methods for energy devices with high performance like solar cells. And it is also indicated that liquid crystalline order of molecules could be fixed by some chemical reactions to produce novel optical materials for future devices.

This research trend of mesophase is an original and quite novel approach toward new industrial technology necessary in future and it contains a new concept, "Harmonization" of molecular dynamics and long-range ordering for a new inovation of advanced material technology.

Microporous materials:

Recent advances in synthesis and utilization of microporous materials are reviewed. Large pore zeolites of $AlPO_4$ were synthesized, and some of them had pore system larger than 14 membered ring. Inagaki and his coworkers and Kresige and his coworkers found independently new type of mesoporous materials, which have regulated 2−10nm pores. These microporous materials are new type of zeolites. They can be synthesized from various

components, and give larger pores than classical aluminosilicate zeolites. Some of key factor for new large pore $AlPO_4$ zeolite and mesoporous materials are optimization of synthesis conditions, optimized ratio of reagents, and choice of organic base template. These materials are synthesized through a mechanism resembled to biomeneralization process involved organic surfactant micelles.

Development of high performance catalysts are urgent issue to give utilization of petroleum and/or to reduce pollution in global environment. Especially, microporous materials with regulated large pores are expected to promote the complete utilization of heavy components of petroleum. Zeolite for membrane separator is useful for energy reduction for the separation of complex organic and/or inorganic mixtures. Thin zeolite mimbranes with uniform structure and size are essential to achieve highly effective separation.

It is important to develop molecular devices using microporous materials because the space in the materials is adequate for host of organic, inorganic and metallic clusters. The encapsulated clusters should work such as non-linear optical device, quantumized optical and electronic devices, and molecular recognition sensor.

It is essential to develop new method to characterize microporous materials. Especially, transmission electron microscopic observation with low doze density is effective for characterization of microporous materials.

In summary, it is important to develop new type of microporous materials and their utilization for advanced environment-conscious materials. The development should be promoted by the cooperation of many researchers in public, academic, and private sectors under national research and development program.

As mentioned above, the novel assembly materials, mesophase materials, and microporous materials that can be understood in terms of the harmonized molecular materials are believed in no distant future to produce the breakthrough in various fields of industrial technologies such as electronics, machinery, and medical and chemical technologies. Thus we strongly propose to execute research and development of the harmonized molecular materials within the framework of a national project.

IV.　調査研究の内容

IV. 調査研究の内容

第1章 アセンブリ材料

有機・高分子、等が本来有している分子集合力を利用して、これらを分子単位でハイブリッド化したり、その分子集合体を組み合わせる事を「分子アセンブリ」と呼ぶ。これにより、(1) 分子本来の持つ優れた機能をより高度に発現させる、(2) 個々の分子単独では達成出来ない様な高度な機能や性質を発現させる、(3) 冗長性 (曖昧さ)、変化性 (劣化、代謝)、運動性、などの分子集合体の特質を利点として積極的に利用する、等の概念に基づくデバイスを「分子アセンブリ機能デバイス」と定義する。

有機分子は一般的に分子間の結合が弱いファンデルワールス力によっているために無機材料に比べてその分子本来の機能を引き出す事は必ずしも容易ではない。また、有機分子はその構成分子の形状が等方的でなく、分子配向等によってその材料の特性が大きく変化する。そのため分子配向性制御、ハイブリッド化などの分子集積操作によってその高機能化や新たな機能発現を目指す事は極めて重要である。さらに、分子集合体においては光や熱などの刺激による特定分子の状態変化が二次的に周辺の分子集合体の状態変化を誘起し、これらが集団として行動する協調的な効果も期待される。その結果、小さな刺激が分子情報の増幅を伴う大きな応答機能を発現させる事になる。分子アセンブリ機能デバイスには、この様な分子集合体の特質を積極的に利用しようとする新たな概念も包含される。

この章の 1.1 ではこの様な研究開発の現状について「アセンブリ材料創製技術」と言う観点から、1.2 では「アセンブリ材料の構築と機能発現」と言う観点からその現状と展望について述べる。現在、基礎的研究と平行して、新しいデバイス構築、応用展開の動きが活発化しており、いくつかの興味ある提案が成されている。1.3 ではその様な応用展開の現状と動向について述べ、さらに将来の展開・可能性についても述べる。最後に 1.4 でまとめと研究課題の提案を行う。

1.1 アセンブリ材料の創製技術の現状と展望

1.1.1 セルフアセンブリ (自己組織化) の物理・化学

要素が集まって、個性を持った集団を形成することは、自然界において、ごくありふれた現象である。このような個性的集団の形成が、外からの規制によってではなく、もっぱら要素間の相互作用という内発的な原因によって起こる場合、それを自己組織化と呼ぶ。自己組織化は、素粒子や原子核などの極微の世界から、宇宙全体といった想像を絶する巨大な世界まで、また、原子・分子といった無生物の世界から、昆虫や動植物、人間の社会といったものまでを透徹する数少ない普遍的概念の一つであり、19 世紀以来、人々の知的好奇心を刺激して止まない。

この 10 年ほどの間に、自己組織化が新たなブームを迎えている。自己組織化という概念を、単に現象の説明のための言葉として捉えるに留まらず、21 世紀の技術のパラダイムとして打ち立ようという気運が盛り上がってきている。これまでの工学技術では、設計図

にしたがって、材料を加工し、部品を組み上げることによって、一つの有用な“物”を生産してきた。しかし、最先端の集積回路のように、設計図が極めて複雑になり、また、部品のサイズもナノメートルに迫るほどに小さくなってくると、このような従来のアプローチは、しだいにその限界をあらわにしてきている。すなわち、これからの“物”は、人為の介入によって全てを作り上げるには、余りに複雑で、微細になろうとしているのである。

自己組織化は、複雑さの限界を打ち破る一つの有力な武器になるものと期待されている。自己組織系では、物そのもののなかに、構成や機能のプログラムが内在しており、人為の介在なしに、自動的に複雑なシステムを形づくることができる。生命は、最も劇的にその存在証明を与えている。自己組織化の理解は、相転移の研究とともに発展し、近年の非線形物理との関わりから、大きな発展を見せている。しかしながら、生物の分子システム、つまり分子協調材料の背後にある自己組織化の原理に到達するには、まだ多くの峠を越えなくてはならないのも事実であり、その登山道の開拓が今日的な課題となっている。

1.1.1.1 熱平衡化での自己組織化

1.1.1.1.1 相転移とパターン形成

相転移は、自己組織化の最も典型的な例である。気体と液体、液体と結晶固体の相転移、液晶と等方液体の相転移、強磁性と常磁性との相転移、超伝導と常伝導の相転移など、およそ有用な材料やその特性は、何らかの相転移に結び付いているといっても過言ではない。統計力学の一般論によれば、液体や気体、あるいは強磁性などという、物質の一つの状態が、特定の温度、圧力などの外的制約のもとで特異的に選択されるのは、それが可能な様々な状態の中で、最も低い自由エネルギーを持つためである。この意味では、相転移は、最低自由エネルギーの状態が、外的条件の変化に応じて、一つの状態から他の状態に交代する現象であると言うことができる。

相転移には、気体と液体の間の転移のように、単に密度という量的な変化のみによって特徴づけられるものと、液晶と等方液相との転移のように、物質の対称性の変化という、定性的な変化を伴うものの二種類があるが、分子協調の観点からは、後者がとりわけ重要である。このことを液晶の相転移を例に簡単に説明すると次のようになる。液晶状態では、分子はある特定の方向に自発的に向きをそろえて配向しているが、その元になっている分子間の相互作用は、隣合う分子間のみの間で作用する短距離的なものである。その短距離相互作用は、分子を互いに同じ向きにそろえようとする方向に働く。したがって、分子の集団においては、

$$M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow M_3 \rightarrow \cdots \rightarrow M_i$$

というように、分子 M_1 から M_2、M_2 から M_3 さらに M_i へと、分子から分子へと次々に配向性が伝播していく。もし、この伝播の強さが、熱揺らぎによる分子配向の無秩序化の傾向に打ち勝つと、分子集団は、全体として液晶性を獲得することになる。分子集団には、特定の配向方向を有利にするような外的条件はもともと存在しないが、分子が相互作用を通じて配向に関して協調することによって、液晶という巨視的な秩序状態に自己組織化さ

れるのである。一対一の分子間相互作用の中に、無数の分子集団を自己組織するメカニズムが既にビルトインされているのである。

ひとたびこのような自己組織化が完成すると、それを土台として、さらに高い階層での自己組織化が可能になる場合がある。これは一種のパターン形成である。再び液晶を例にとると、構成分子のキラリティ(鏡映非対称性)によって、コレステリック液晶、強誘電性スメクティック液晶、TGB (Twist Grain Boundary) 相での巨視的な螺旋構造を生じる場合がこれにあたる。また、タンパクの高次構造形成も、ヘリックスーコイル転移を最下層とする、階層的なパターン形成として考えることもできる。

1.1.1.1.2 界面吸着と自己組織化

後述のように、貴金属表面へのチオール基を持つ分子の吸着膜が、自己組織化膜として注目されている。古くラングミュアの時代から、種々の界面・表面への気体、液体からの分子吸着は、多くの研究がなされてきている。とくに、水面に吸着した不溶性分子の単分子層吸着膜はラングミュア膜と呼ばれており、それ自体が種々の相転移を経て、さまざまな秩序を形成する自己組織系の典型として知られている。界面吸着膜の重要性の一つは、生体膜との構造的な類似性にある。生体膜は、一般に、液晶状態にあることが知られている。この生理的意味は、機能を担うタンパクの活躍の舞台として、一定の秩序(配向秩序)と、流動性を同時に提供しえるということにある。すなわち、生体膜は、それ自体が自己組織化された界面膜である。生体膜を構成するリン脂質分子を水面に展開して、生体膜の半面に相当するラングミュア膜を形成することができる。しかし、この種のラングミュア膜は、生体膜のような液晶性は保持していない。近年、ある種の色素分子のラングミュア膜において、生体膜液晶に類似した液晶秩序を示す系が発見されて、注目されている。

界面吸着膜の秩序形成は、面内での分子の移動が速やかに起こる場合には、2次元系での自己組織化として理解することができる。生体膜や上記のラングミュア膜での液晶状態は、それにあたる。しかし、シリル化分子の吸着や、チオール基の吸着のように、面内での分子移動が強く制限されている場合には、溶液中の分子の拡散などのカイネティックスと、吸着表面および膜のごく局所的な構造によって律速される。この場合には、結晶成長として理解するのが妥当であり、実際、複雑な樹状成長などが観察される。

1.1.1.2 非平衡下での自己組織化 ー散逸構造論とシナージェティックスー

古典的な統計熱力学が対象としてきた平衡状態に対して、エネルギーや物質の散逸を伴う非平衡状態での物質の状態を取り扱う方法論が、プリゴジンを中心とするブリュッセル学派により発展させられてきている。その根底には、平衡状態からのずれが小さく、摂動とみなせる場合を取り扱ったOnsagerや久保の線形応答理論がある。プリゴジンらは、局所的には、非平衡状態においても熱力学的な概念が意味を持つと考え、局所的なエントロピーの生産として、非平衡過程を捉えている。局所的なエントロピーの増加は、物質や熱の移動と生成・消滅と結び付けられる。根本的に、エネルギーも物質も出入りのある開放系を考察し、非平衡状態で特定の秩序ー生命体のようなーが何故生ずるのかを明かにしようとしている。散逸という物理化学過程が、その駆動力であるとの認識から、そのような動的秩序系を散逸構造と呼ぶ。

一方、このような統計熱力学的なアプローチではなく、むしろ系を記述する力学方程式から出発して、非平衡現象を捉えようとする考えが、シナジェティックスの名のもとに、レーザーの理論家であったHakenにより提唱された。系を特徴づける変数を、系のダイナミクスの特徴的時間に応じて分類し、適当な縮約を施すことによって、比較的少数の変数による運動方程式に到達する。その力学方程式を解くことによって、系の挙動を捉えようとするのである。要素の間の協調関係は、変数間の非線形相互作用に還元されている。

アトラクタと呼ばれる安定構造や、カオス、リソトン、時空間パターン形成などの非線形現象特有の構造が、非常に広範な対象にわたって、ほとんど共通の数学的議論で導出されるという特徴がある。

散逸構造論は、分子協調作用による高次の秩序形成を、ボトムアップに捉えることを目指した理論であり、逆にシナージェティックは、トップダウンに秩序を導こうとするアプローチである。分子協調材料の研究の基盤として、それぞれが強力な解析・設計手法を提供することは疑う余地はない。

1.1.2 一分子の検出・制御技術

1.1.2.1 光学的技術

1.1.2.1.1 蛍光分光法

色素分子は、そのスペクトル、発光寿命、量子効率等が自身の置かれたミクロな環境に応じて敏感に変わる。その事を利用したミクロな構造・環境の変化の鋭敏な検出法として蛍光プローブ法は典型的であるが、ここでは単一分子分光 (Single Molecule Spectroscopy、SMS) に関する現状を中心に近接場光学顕微鏡 (Scanning Near-Field Microscope、SNOM) の話題を概観する。

光学的測定の対象としての材料は通常極めて多くの原子や分子を含み、測定結果はそれらの総和によるものである。それは正しく統計的平均を観測しているのであって、その中から単一の分子の属性を抽出する事は一般には不可能である。分子のダイナミックスをそのエネルギーサイトないし空間的サイト毎に区別して捉える事が出来るならば、各サイト固有の属性をより直接的に観測出来るはずである。波長空間での超高分解能の分光法の一つである永続的ホールバーニング (PSHB、次項) は前者に属し、最近特に進展を見せている単一分子分光は[8,9]前者と後者を組み合わせた手法である。1989年にMoernerらは固体中の単一分子の吸収スペクトルを捉えるのに初めて成功した[1]。その直後蛍光の励起スペクトルを観測する方法がOritt等[2]によりコロンブスの卵的に適用されて、S/N比の飛躍的向上と共に研究の実質的進展が始まった。発光分光法はゼロ位法であり高感度の検出評価法を構成し得る。これらの初期の研究ではp-ターフェニル結晶中のペンタセンが用いられたが、そのスペクトル幅はフォトンエコーにより得られていた結果と良く一致していて、低温では自然幅に漸近する。

第一に注目すべきは、PSHBで糸口が与えられ多くの研究が展開されてきたスペクトル拡散の問題にも極めて有力な手法であることを示した点であろう。この結晶中においては、一部のペンタセン分子のスペクトルに極低温においても拡散が生じている事をAmbroseら[3]が見いだし、結晶ドメイン壁にある分子の可能性を指摘している。これは最近J.

Skinner が理論的解析を行い[4]、二準位系 (TLS) の実体としてのターフェニル分子の捻れモードとそのダイナミックスに関して議論している。一方、ポリマー媒質中での分子の振る舞いについても同手法が可能な事が示され[5]、ポリマー系の TLS のダイナミックスも議論された。単一分子のシュタルク効果の研究も行われ[6,7]、サイト毎の結晶場が異なることも確認された。基本的な計測装置と 1993 年までの総合的な解説が文献[8]にある。

最近では単一分子の圧力効果から化学反応[9]の観測や単一スピンとしての三重項の観測[10]にも適用され始めると共に、テリレン等[11]他の分子種の探索も進められている。

ダイナミックスの追跡には時間分解分光の手法の適用も不可欠であり、極く最近 Kummer ら[12]は、ターフェニル結晶中のテリレン分子の光学的位相緩和が 2 ～ 7.2K の温度領域でナノ秒の時間分解能で測定している。関連して Xie らは[13,14]、Al コートの開口径 100nm 程度の光ファイバーチップを倒立型の蛍光顕微鏡に設置し、高開口度の油浸型対物レンズで透過性試料からの発光を集める方式で時間分解の NSOM を構成した。装置関数として 120ps の応答特性を示している。

単一分子の光学的検出・制御技術の研究はまだ黎明期にあり、蛍光の量子効率が高く (～ 1)、多数回の励起に耐えられる丈夫な分子に限られるが、これらの制限は今後の高感度化等による格段の変化を期待したい。光物性の詳細な議論に耐える高品位の計測は、概ね極低温で行われている。その意味で、E.Betzig らは 110nm の微小開口プローブから励起光を照射し、低濃度に分散 (～ 20 分子 / μm^2) させた個々の色素分子からの蛍光を観測したが[15]、特に直線偏光の開口通過後の電場分布に着眼して分子の遷移双極子の方向を推定したことは、この種の手法の今後の使われ方として極めて示唆的である。

参考文献

1) W. E. Moerner and L. Kador, Phys. Rev. Lett., **62**, 2535 (1989).
2) M. Oritt and J. Bernard, Phys. Rev. Lett., **65**, 2716 (1990).
3) W. P. Ambrose, Th. Basche, and W. E. Moerner, J. Chem. Phys., **95**, 7150 (1991).
4) J. L. Skinner, Abs. 7th-UPS Conf. (Sep.6-9, 1995, Stanford), to appear in Mol. Cryst. Liq. Cryst.
5) Th. Basche and W. E. Moerner, Nature, **355**, 335 (1992).
6) U. P. Wild, F. Guttler, M. Pirotta, and A. Renn, Chem. Phys. Lett., **193**, 451 (1992).
7) M. Oritt, J. Bernard, A. Zumbush, and R. I. Personov, Chem. Phys. Lett., **196**, 595 (1992).
8) W. E. Moerner and Th. Basche, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **32**, 457 (1993).
9) W. E. Moerner et al., Phys. Rev. Lett., **73**, 2764 (1994).
10) J. Koehler et al., Nature, **363**, 242 (1993); J. Wrachtrup et al., ibid., p.244; J.Koehler, A. C. J. Brouwer, E. J. J. Groenen, and J. Schmidt, Science, **268**, 1457 (1995).
11) S. Kummer, Th. Basche, and C. Brauchle, Chem. Phys. Lett., **229**, 309 (1994).
12) S. Kummer, S. Mais, and Th. Bache, J. Phys. Chem., **99**, 17078 (1995).
13) R. C. Dunn et al., J. Phys. Chem., **98**, 3094 (1994); W. P. Ambrose et al., Science, **265**, 364 (1994); X. S. Xie and R. C. Dunn, Science, **265**, 361 (1994).
14) X. S. Xie, R. C. Dunn, G. R. Holtom, and L. Mets, Ultrafast Phenomena IX (May 2-6, 1994, Dana Point), 1994 Technical Digest of OSA, Vol.7, WA6, p.313.

15) E. Betzig and R. J. Chichester, Science, 262, 1422 (1993); J. K. Trautman, J. J. Macklin, L. E. Brus, and E. Betzig, Nature, 369, 40 (1994).

1.1.2.1.2 ホールバーニング

固体媒質中に分散する無数の分子の中から単一エネルギーサイトに属するものを選択分光する事の出来る光学的手法として、原子分光や量子エレクトロニクスの分野から材料基礎技術分野に実質普及した最初の手法といえる。

永続的ホールバーニング (Persistent Spectral Hole Burning, PSHB) は[1-3]、光化学的あるいは光物理的に基底状態の分布に長寿命の飽和を作ることでホールを発生させるもので、ソ連の二つのグループからの 1974 年の報告が端緒であろう[3]。K.Rebane らの永続的ホールの観測は一部の分子性固体の光物性研究者の興味を引き、やがてポルフィリン (H_2P) の光互変異性を利用した S.Voelker ら[4] の研究が発表され始めたが、1978 年の G.Castro らによる超高密度波長多重光メモリーへの提案[5] がその後の研究動向を決定づけた。現行の光メモリーの記録単位であるピット内に、さらにレーザー波長を変えて多重ホールを作ることにより飛躍的な記録密度の向上を図るものであり、10^3 倍以上の高密度化が原理的には可能であることから、現在この分野の研究は、記録、情報処理・演算への応用の可能性[6] を基軸に展開されている。次世代「光反応材料」[7] では、機構解明と新材料開発基盤確立の観点から進められた。前項の SMS は PSHB からの直接の派生であり、SNOM による回折限界を越えた空間密度素子への挑戦[8] においても波長多重性の検討は避けて通れないであろう。材料物性上の主要なテーマは、狭いスペクトル幅の実現と保持に関し、電子－格子相互作用[9]、スペクトル拡散[10]、Zn-テトラベンゾポルフィリン誘導体[11] あるいは Sm^{2+} をフッ化物系結晶あるいはガラス材料にドープした系[12] を中心とする 2 波長ゲート型 PHB 材料の探査、色素蛋白や光合成中心[13]、アンテナ色素 / 蛋白系、反応機構等多彩である。最近の研究動向については、文献 14 ～ 16) がある。

固体中の一分子スペクトルの解釈とも関連するので、現象論的な概念説明を補足する。Fig. Ⅳ.1.1 に、不均一な拡がり $N_0(\nu)$ を持つスペクトルの内部構造と分子スペクトル

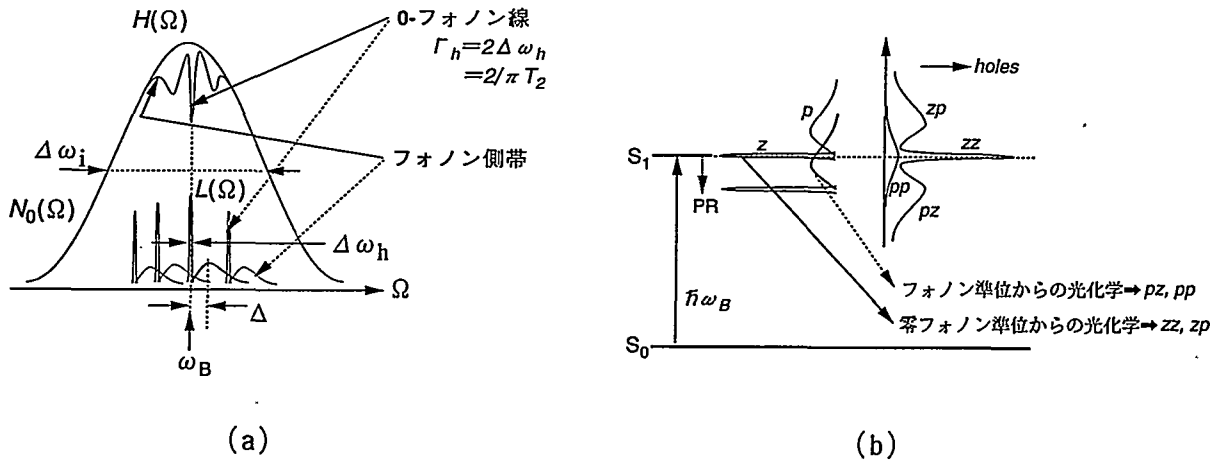


Fig. Ⅳ.1.1 (a) Internal structure of spectrum with inhomogeneous broadening and (b) principle of hole burning and the lineshape of hole spectra.

L(Ω)、及びホール H(Ω) を模式的に示す。系の吸収スペクトル A(Ω) は、

$$A_0(\Omega\ ;\nu_m)=\int_{-\infty}^{\infty} d\nu\cdot N_0(\nu-\nu_m)\cdot L(\Omega\ -\nu) \qquad (1)$$

と書き表せる。PSHB は、L(Ω) が十分鋭い零フォノン線 z(Ω) からほとんど成り立っていて、不均一な拡がり $\Delta\ \omega_i$ に比べて十分狭い事を前提に、レーザー照射でサイト選択的な励起を生じさせ、結果として生ずる L(Ω) の鋳型…即ちホール H(Ω) …を測定する事により L(Ω) に関する情報を得るものである。フォトン密度 I、周波数 ω_B のレーザー光を時間 τ だけ照射し、それが断面積 σ で吸収され量子効率 ϕ で反応して吸収への寄与が減少すると仮定すると、照射時間 τ 後のホールの形状 H(Ω) は、τ =0 の吸収スペクトルからの差として、

$$H_\tau\ (\ \Omega\ ;\ \omega_B,\nu_m)=A_0(\Omega\ ;\nu_m)-A_\tau(\Omega\ ;\ \omega_B,\nu_m)$$
$$=a_\tau\int_{-\infty}^{\infty} d\nu\cdot N_0(\nu-\nu_m)\cdot L(\omega\ -\nu)\cdot L(\ \Omega\ -\nu) \qquad (2)$$

と表せる。普通 L(Ω) は零フォノン線 z(Ω) だけでなくフォノンサイドバンド p(Ω-Δ) を伴っていて、サイト選択的な零フォノンホール (zz) とともに、サイト選択性のくずれたフォノンサイドホール (zp、pz、pp) が生成する。

類似の手法に蛍光狭帯化法 (Fluorescence Line Narrowing, FLN) があるフォトンエコー (Photon Echo) 法は、PSHB 分光の時間領域からのフーリエ変換の関係にある相補的な手法である。

参考文献

1) J. Friedrich and D. Haarer, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23, 113 (1984).
2) J. M. Hayes, J. K. Gillie, D. Tang and G. J. Small, Biochim. Biophys. Acta, 932, 287 (1988).
3) W. E. Moerner ed., "Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications," (Springer-Verlag, 1988, Berlin), 谷 俊朗, "フォトケミカルホールバーニング" (ぶんしん出版, 東京 ,1992), p.246.
4) S. Voelker and J. H. van der Waals, Mol. Phys., 32, 1703 (1976); S. Voelker and R. M. MacFarlane, IBM J. Res. Dev., 23, 547 (1979).
5) G. Castro, D. Haarer, R. M. MacFarlane, and H. P. Trommsdorff, U. S. Patent No. 4,101,976 (1978).
6) S. Bernet, S.B.Altner, F. R. Graf, E. S. Maniloff, A. Renn, and U. P. Wild, Appl. Opt., 34, 4674 (1995).
7) "光反応材料研究開発総括報告書 (昭和 60 年度～平成 4 年度)", ((財) 高分子素材センター, 1993 年 12 月).
8) S. Hosaka et al., Proc. Symp. Opt. Memory 1994−Tech. Dig. (Waseda Univ., Tokyo, 1994), p.21.
9) S. Saikan, T.Kishida, Y. Kanematsu, H. Aota, A.Haradfa, and M. Kamachi, Chem. Phys. Lett., 166, 358 (1990); J. W-I. Lin, T. Tada, S. Saikan, T. Kushida, and T. Tani, Phys. Rev., B44, 7356 (1991).
10) P. Geissinger, W. Richter, and D. Haarer, J. Luminsc., 56, 109 (1993); S. Jahn, K.-P. Muller, and D. Haarer, J. Opt. Soc. Am., B9, 925 (1992).

11) T. P. Carter, Ch. Brauchle, V. Y. Lee, M. Manavi, and W. E. Moerner, J. Phys. Chem., **91**, 3998 (1987).
12) H. Bill, R. Jaaniso, H. Hagemann, D. Lovy, A. Monnier, and M. Schnieper, Opt. Eng., **34**, 2333 (1995).
13) N. R. S. Reddy, R. Jankowiak, and G. J. Small, J. Phys. Chem., **99**, 16168 (1995); G. J. Small, Chem. Phys., **197**, 239 (1995).
14) Ext. Abs. "Spectral Hole-Burning and Related Spectroscopies: Science and Applications", (SHB'94, Aug.24−26, 1994, Tokyo), OSA Tech. Dig. vol.15, J. Luminesc., **64**, No.1−6 (1995).
15) Ext. Abs. 10th Int. Conf. Dyn. Proc. Exct. St. Sol., (DPC'95, Aug.29−Sep.1, 1995, Cairns), to appear in J. Luminesc.
16) Ext. Abs. 7th Int. Conf. Unconv. Photoact. Sys., (7th-UPS, Sep.6−9, 1995, Stanford), to appear in Mol. Cryst. Liq. Cryst.

1.1.2.1.3 レーザートラッピング

中性の原子を対象とする場合にはレーザークーリング(冷却)とほぼ同意義で用いられると考えて良いが、Ne等の希ガス原子やNa、Rb、Mg等のアルカリ原子で行われているのと同等のトラッピング(捕捉)ないし冷却の実験は有機分子に対しては殆ど成されていない。以下に簡単に述べる様に、極めて多数回の光励起によっても壊れないことが必須の条件となるからであろう。

レーザー冷却・トラッピングでは、一般にスペクトル幅の狭い連続発振の波長可変レーザーを使って原子を減速、停止させ、速度に対応した (i.e. $mV^2/2 \sim kT$) 程度の温度状態 ($\sim \mu K$) を作る。原子が光子を1個吸収ないし放出すると、それぞれの過程で $h\nu/c$ だけ運動量が変化する。レーザー光が指向性があり、その光子の吸収が一定方向の運動量だけを出し入れするのに対し、自然放出は確率過程であって方向性が無いことを利用して、適当な波長の光子の吸収・放出過程を数万回繰り返すことにより光の入射方向の原子の速度成分を減速させることが出来る。実際には3次元的に6方向からレーザー光を照射する。現実の詳しい研究対象になっているのはアルカリ金属、それも殆どNaに限られている。冷却可能な原子[1]や1989年までの話題については文献[2]が、二原子分子の光解離に関しては極く最近文献[3]がある。イオンの場合には電場・磁場を用いたトラップ (Penning trap、Paul trap) も併用されている[4,5]。

一分子観測・制御のための手法としての冷却・トラッピング技術の将来性は未知数であるが、μm程度の微粒子を対象とする場合には、分子の実励起を伴わない巨視的な動作が可能である。開口数N/Aの大きな対物レンズにより急角度に集光したレーザー光の焦点付近に球形のポリマー微粒子を水等の溶媒中で捕捉させ、粒子の移動、配列、サイズ分離等の光ピンセット的な各種基礎的手法やアブレーション加工等がデモンストレーションされている[6,7]。屈折率の異なる界面での光線の屈折による光の運動量変化の結果、粒子を焦点位置に向かわせる捕捉力ないし散逸力のいずれかが働く。最近Perkins等[8]は、ラテックスビーズに数十μm程度の長さのDNA分子を結合させて溶液中で光操作させ、単一高分子鎖の伸張とエントロピー緩和に関する理論予測を直接検証した。さらに彼らは、濃厚

溶液中の高分子動力学の基本的な問題の一つとして、de Gennes が 1972 年に提案した“レピュテーション”モデルに関する示唆的な実験を、同様の手法によって示した。

微粒子の操作技術に関しては、近接場光による可能性も提案され[9]、実際に放射圧を受けて 6.8 μm のポリスチレンラテックス球が平均 8 μm/s の速度でプリズム表面上を移動する様子が観測されている。

参考文献

1) 清水富士夫, 数理科学, No.306 (1988), 日本物理学会誌, 43, 522 (1988).
2) S. Chu and C. Wieman ed., "Laser Cooling and Trapping of Atoms", J. Op. Soc. Am. B6, No.11 (1989).
3) P. D. Lett, P. S. Julienne, and W. D. Phillips, Ann. Rev. Phys. Chem., 46, 423 (1995).
4) R. Blumel et al., Nature, 334, 309 (1988); G. Birkl, S. Kassner, and H. Walther, ibid., 357, 310 (1992).
5) T. Gudjons, F. Arbes, M. Benzing, F. Kurth, and G. Werth, Phys. Scr. T59, 396 (1995).
6) e.g. 三沢弘明, 増原　宏, レーザー研究, 19, 433 (1991); H. Masuhara ed., "Microchemistry", (Elsevier, 1994, Amsterdam).
7) S. M. Block, Nature, 360, 493 (1992); S.Chu, Sci. Am., 266, 70 (1992).
8) T. T. Perkins, D. E. Smith, and S. Chu, Science, 264, 819 (1994); T. T. Perkins, S. R. Quake, D.E. Smith, and S. Chu, ibid., 264, 822 (1994).
9) S. Kawata and T. Sugiura, Opt. Lett., 17, 772 (1992); T. Sugiura and S. Kawata, Bioimaging, 1, 1 (1993); 河田 聡, エレクトロニクス, 38, 56 (1993).

1.1.2.2 走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 技術

1.1.2.2.1 SPM 技術の原理

走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、1982 年に発明されて以来[1]、固体表面を原子レベルで観察できる手段として広範な応用が図られている。さらに、トンネル電流以外の様々な物理量を局所的に測定する新しい顕微鏡が提案され、これらをまとめて走査型プローブ顕微鏡 (SPM) と総称される 1 つの分野が形成されている。STM 以外の代表的な SPM としては、測定に利用するファクターに対応して、原子間力顕微鏡 (AFM)、近視野光学顕微鏡 (NSOM)[2] などがある。

はじめに、一般的な SPM[3] の動作原理図について Fig. Ⅳ.1.2 に示す。SPM は、微小プローブ (探針)、ピエゾ素子 (スキャナ)、検出器、コントローラ、表示装置などから構成される。プローブを試料表面にナノメートルオーダまで近接させていくと、プローブと試料の間でトンネル効果や原子間力、近接場光などの相互作用が顕著に現れてくる。この相互作用量を検出し、それが常に一定になるようにスキャナによってプローブ－試料間の距離を制御する。この条件下でプローブあるいは、試料を XY 方向に走査して、制御信号および走査信号を表示装置に入力し画像を得る。SPM の動作モードには、このような一定相互作用モードと、プローブの高さを一定にして、XY 方向に走査しながら相互作用の大きさそのものを記録する一定高さモードの 2 つがある。画像のもつ物理的内容や分解能は、用いられるプローブの種類に依存する。

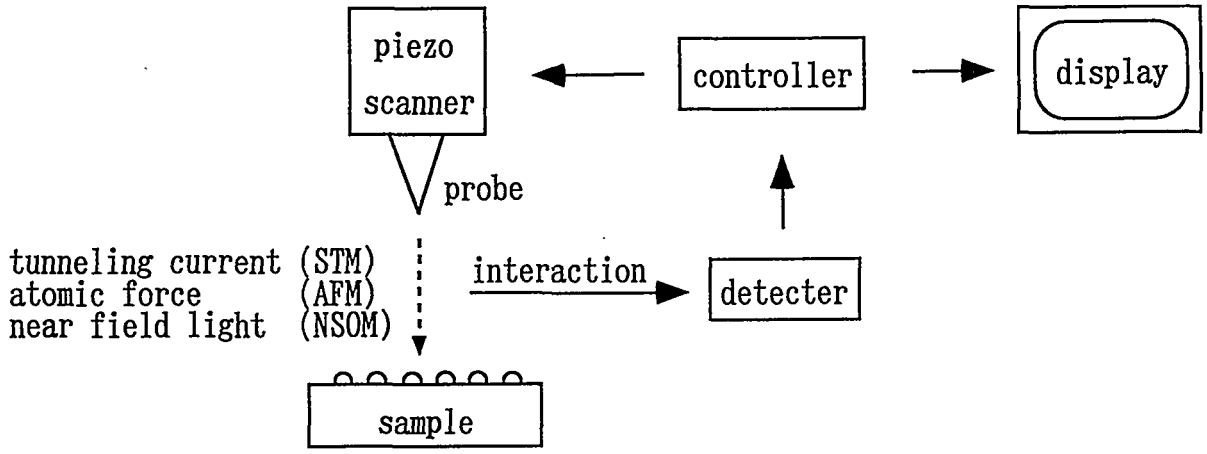


Fig. Ⅳ.1.2 Block diagram of scanning probe microscope.

STMでは、探針先端と試料表面の間のトンネル電流を測定するために導電性探針をプローブとして用いる。トンネル電流は、探針・試料間の距離の増大に対して指数関数的に減少し、0.1nm程度の距離変化に対して1桁の電流変化があり、試料・探針間の距離に関する極めて鋭敏なプローブとなる。このトンネル電流を一定にするようにピエゾ素子を制御しながら試料表面を走査すれば、探針の位置をピエゾ素子への印加電圧として得ることができ、試料表面の観察ができる。トンネル電流が、主に探針先端の数個以下の原子によるものであるため、STMは、水平方向にも原子レベルの分解能を持つ。また、探針を固定してバイアス電圧を掃引することで局所的な電流電圧特性(STS)を評価することができる。しかし、STMは観察できる試料が、基本的には導電性のものに限定されてしまう。一方AFMは、プローブとしてカンチレバーと呼ばれる微小な片持ちバネを用いる。このプローブと試料との間に作用する10N程度の原子間力により生じるたわみを光学的に検出する。したがって、AFMでは、絶縁性試料の観察も可能となる。また、原子像を観察できる分解能を有している。NSOMは、光波長よりも小さい領域に局在する近接場光を利用して、通常の光学顕微鏡の波長限界を越えた高い分解能を実現するものである。通常は光ファイバの先端を先鋭化して、波長以下の径の微小開口を設けたプローブを用いる。ファイバプローブの作製方法は、レーザー光照射による方法と、湿式エッチングによる方法がある。後者の方法は、様々な探針形状の制御が可能である点で興味深い。分解能は光波長より1桁小さい程度であり、プローブの微小開口の大きさ程度になる。測定方法には、ファイバープローブから近接場光を照射して試料を励起し、試料からの蛍光などを検出する照射モードと通常の伝搬光を(通常は背面から)試料に照射し、試料表面に局在する近接光をファイバープローブでピックアップして検出する集光モードがある。希薄分散系では、一分子の検出・光学的評価が行われており、局所的な物性評価法としても有効である。近接場での電磁場を取り扱う近接場光学によるNSOMのシミュレーション技術の研究も盛んに行われている。

SPM技術としては、この他にも多くの方式が提案・研究されている[4]。現在も新しい測定方法、探針作成技術が開発されており、表面観察に限らず重要な物性評価手段となりつつある。

ここではその一つとして、走査型マクスウェル応力顕微鏡 (SMM)[4] について述べる。SMM は、原子間力顕微鏡と同様、探針と試料との間の微小な力を計測する走査型力顕微鏡の一種であるが、電荷の間に作用する電気的な力のみを選択的に検出する点にその特徴がある。Fig. Ⅳ.1.3 に示したように、SMM では、導電性探針を試料面から 10nm 程度の距離だけ離し配置し、探針と試料の間に交流電圧を印加すると、振動する電気力が生じて、探針が印加電圧の基本周波と倍周波で振動をはじめる。基本周波の振動は、試料から発生する電場と外部の電場との積に比例しており、試料における電荷や双極子の配向などに関する情報を与える。一方、倍周波の振動は、探針と試料との間の静電容量に比例するもので、探針 / 試料間の距離や試料の誘電率などについて情報を与える。この他、SMM では、ヘテロダイン力検出法という手法により、GHz 以上での試料の誘電特性に関する情報を引き出すことも可能である。このように、SMM は、外部からの印加電圧に関連した特定の周波数における探針の振動を解析することにより、試料の電気的な意味での表面形状とともに、電荷の分布、表面電位、誘電率、誘電分散、光電応答、表面導電率など、多種多様な電気物性情報を同時にイメージングすることが可能であり、分子集合体の構造・機能解析の有力な方法となっている。

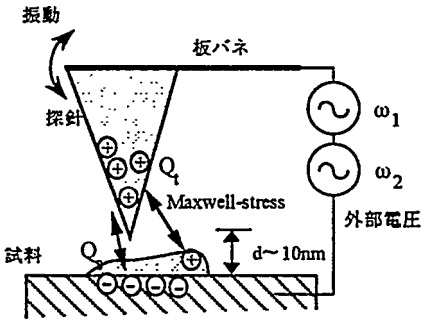


Fig. Ⅳ.1.3 Principle of scanning Maxwell -stress microscope.

1.1.2.2.2 SPM による原子、分子、分子集合体の観察

上述した様に、SPM 技術は、材料表面、界面の構造や物理量を、原子・分子スケールで観測する手段として様々な分野において飛躍的な進歩を遂げた。対象材料は金属、半導体をはじめとし有機材料、生体物質まで広範にわたり、これらの対象に適合する形で制御パラメータ自身も、トンネル電流 (STM) から、原子間力 (AFM)、近接場光 (NOSM)、静電容量 (SCaM)、磁気 (SMM)、マイクロ波など多様な形態へと展開されてきている。

i. 無機材料

観測対象として、報告例の多いのは半導体、金属系である。これは半導体主導型の産業体制の影響も多分にあるが、導電性を有することはもとより、もともと構造が明確化されており、SPM 観察結果の検討が比較的容易であったことも大きな要因である。

シリコン系では高温からの冷却過程における構造相転移に関連する報告がみられる[5]。高温 STM を用いたその場観察が行われており、冷却速度と 7 × 7 構造の成長速度、これらの兼ね合いとしての 1 × 1 相の混在等が議論されている[6]。また、Si(111)-7 × 7 表面のドメインバウンダリー構造の STM 観測において、像のバイアス電圧依存性から、境界でのドメイン位相ズレにより下層ダイマーがくずれてダングリングボンドが生じ、7 × 7 表面のアドアトムに比較して電荷の移動が多いと考えられること、これに基づいて STM 像の明暗が説明でできることなどが提唱されている[7]。

シリコン単体のみならず、シリコンデバイス配線材料としての Ni シリサイドの形成過程の観測をはじめとして、シリコン表面上の吸着金属原子の構造、電子状態の報告例も数多い[8]。これらの原子の存在は、基板である半導体表面にない、ナノスケール構造においてはじめて現れる特異な電子構造を持つ点で興味深い。現状では、個々の原子種に対して

原子構造や電子構造が報告されている段階であるが、今後のデータの蓄積とこれに基づく現象解明が、将来的にはナノスケールで制御可能な、新たな機能性材料発現へとつながって行く大きな可能性を秘めている。無機系において最も注目すべきポイントであると考える。

半導体素子開発と言う観点からみると、量子力学と古典物理の狭間に位置するメゾスコピック領域において新規な量子機能の実現を目指している段階にあり、ナノ単位の評価手段であるSPMは極めて重要な技術となっている。断面STMを用いてGaInAs/nPの多層量子井戸構造がナノメートル解像度で得られている[9]。また、GaAsのクリーブ面の観測に断面STMが有効であることが報告されている[10]。さらにNSOMを用いた観測例として、数ナノメートル領域のGaAs系単一量子井戸からの発光スペクトル分光[11]や短パルス光ポンピングによる時間分解分光[12]などの興味深い成果が報告されているが、今後は観測評価に留まらず、後述するような超微細加工手段としてますますその重要性が高まってくると考えられる。たとえば高密度記録への応用として、AFMヘッドの2次元アレイを用いてInGaAs/GaAsの量子井戸構造へ電荷注入を行い、そこからの発光によってデータの読み取りを行う方法などが提案されている[13]。

ii. 有機材料

有機材料に関しては上記の導体、半導体とは異なり、測定原理の解明そのものが未だ課題になっている。しかし、非破壊かつナノスケールという要求を満たす唯一のアクセス手段であることから、観測事例も原理解明と同時進行して急速に増加しつつある。

液晶分子は基板表面への分子固定が容易であるために、有機材料の中でも早くからSTM観測が行われている。最近ではMoS_2基板上におけるアルキルシアノビフェニル(mCB)のSTM観測結果として、冷却固相において8CBは等方相-ネマチック相のアンカリングの結果single-row型を取り、12CBは等方相-スメクチック相のアンカリングの結果double-row型を取ることが報告されている[14]。このようなアンカリング構造の観測結果は液晶と基板間の相互作用を解明していく上で重要な知見を与えるものである。

一方、量子効果を発現させるためのナノメートル構造を有機分子単位で実現しようとするアプローチも試みられている。単一分子におけるSingle Electron Tunneling効果を狙いとして、Si基板上に蒸着したコバルトテトラフェニルポルフィリンのSTM/STS観察が行われた[15]。このような分子単位で機能の発現を狙っていく手法は、デバイスの高速化、高密度集積化を目指す上で、シリコンテクノロジーの超微細加工化とは別方向からのユニークなアプローチと言える。同方向からのアプローチとして、電子伝達機能団を有する蛋白質に、別の電子伝達機能団を導入することで分子スケールのスイッチング素子を形成し、そのスイッチング動作を実証した成果が報告されている[16]。Fig. Ⅳ.1.4はこの人工蛋白質素子の概念図である。蛋白質としてはヘムを有するチクトローム C552を用い、これにもう一つの電子伝達機能団としてフラビンが導入されている。この系ではフラビンからヘムへの一方向の電子移動、すなわちダイオード特性が期待される。実際に、金基板上に人工蛋白質を固定し、STM探針をもう一方の電極としてSTM/STS観察を行った結果をFig. Ⅳ.1.5に示す。Ｉ－Ｖ曲線において明かな整流特性が観測され、これによりナノメートルオーダの分子ダイオードが実証されている。この結果が示すように、蛋白質分子は機能団を包み込んでパッケージングするのに好適な材料であり、分子素子を実現していく上で必須の素材である。今後はこれらの分子素子の高密度な自己組織化やそれによって構築され

される分子回路網へのアクセス手段の確立が課題となるが、シリコンテクノロジで構築できない超高密度集積モジュールの実現に向けて最も確実なアプローチ方であると考える。

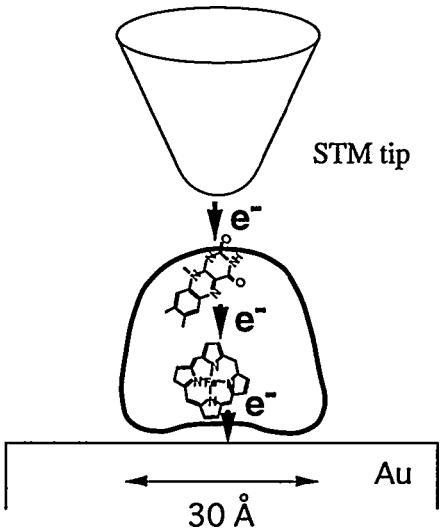


Fig. Ⅳ.1.4 Schematic structure of artificial flavocytchrome.

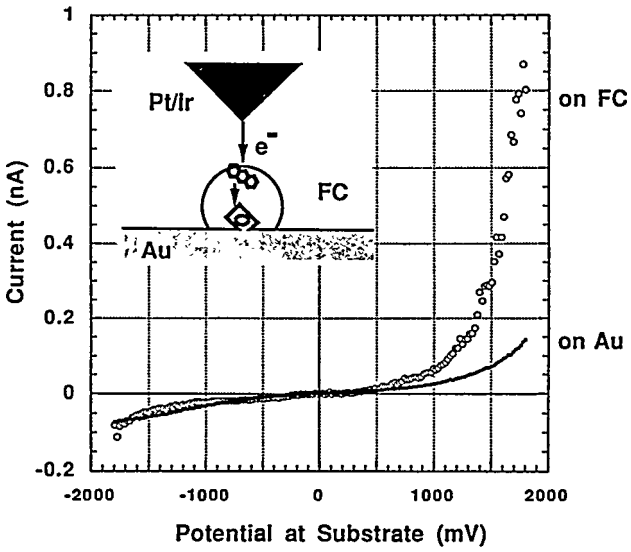


Fig. Ⅳ.1.5 STS of flavocytchrome on Au thin film.

iii. 生体物質

生体物質を生の状態で、ナノスケールオーダで計測できることから、SPM は生体系の研究においても有効な観察手段となっている。遺伝子情報の解読を目的として DNA の観察が行われおり、また遺伝子配列を理解する上でのデータベースの構築を目的に、固体表面上の核酸塩基の吸着構造、電子状態の測定がなされている[17]。

iv. 走査型マックスウェル応力顕微鏡 (SMM)

前節で述べたように、STM/AFM と並んで、種々の特徴ある SPM が開発されている。なかでも走査型マクスウェル応力顕微鏡 (SMM) は、その一つとして、有機薄膜の機能的な微細構造の観測に適しており、STM/AFM では観測不可能な情報を与えてくれる。Fig. Ⅳ.1.6 はその一例を示している。生体モデル膜であるリン脂質の単分子膜を、アルミ表面に水面から LB 法で累積した超薄膜の表面電位を、表面形状と同時に観察した結果である。水面上では、リン脂質単分子膜は低密度と高密度状態間で不連続な相転移を起こして、ミクロなドメイン構造を生ずる。図に示した表面電位イメージは、そのような相分離ドメインを明瞭に示している。ドメイン内外の膜厚の差は、高々 0.1 ～ 0.2nm と非常に小さく、表面形状では、ドメインの存在を確認することは全くできず、基板のアルミの微結晶粒のみが映し出されている。

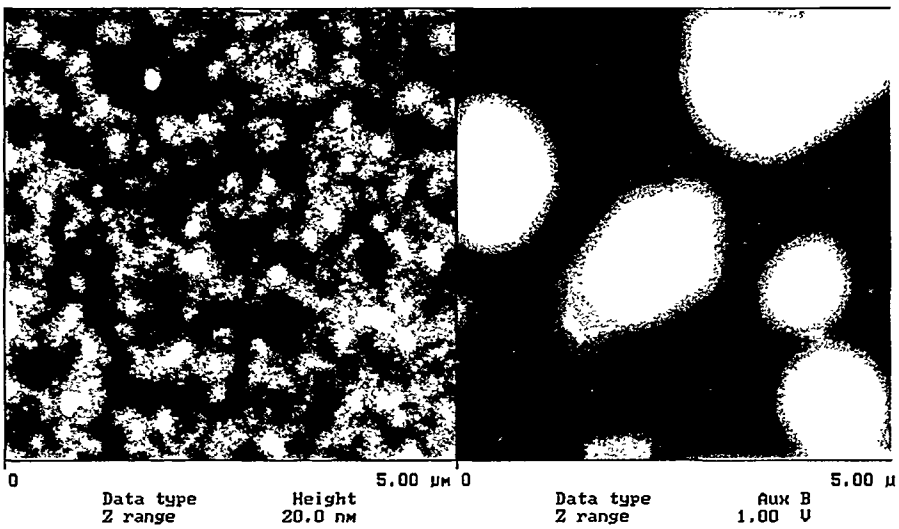


Fig. Ⅳ.1.6 Topography (left) and surface potential (right) of a phase-separated phospholipid LB monolayer deposited on an evaporated aluminum substrate.

SMMに代表されるような機能プローブ顕微鏡としては、磁気力顕微鏡、摩擦力顕微鏡など種々のものが考案されて市販段階にあるが、上記のとおり、表面形状を与える原子間力顕微鏡と相補的に用いることによって、分子材料の極めて有力な評価解析手段となる。

v. 今後の展望

シリコンテクノロジを軸とした無機機能材料開発は量子効果を狙った超微細化に向けて、また有機機能材料開発は界面制御や1分子素子化に向けて、いずれもナノ単位の議論が必要な段階に入っている。ナノ単位の製作加工においてナノ単位の観測評価は必要不可欠なものである。その意味で、SPM技術が今後の中核技術の1つであることは疑う余地がない。ハード面から極論すれば、SPM技術は旧来の分析技術のアクセス限界を打破し、分子原子レベルにまで到達されるための技術(もちろんその結果、旧来にない分析機能が発現するのであるが)ということができる。従って、新たな物理量を制御因子とするSPMファミリーは今後も増えて行くであろう。現にスピンSTM、SCaM、SMMなどの新規なSPM技術が既に確立されつつある。また複数情報の同時取得を目的とした数種のSPMの複合化、集積化も進展すると思われる。これらのハード面での進歩により、さらに詳細な知見が得られるようになってくるであろう。

一方、応用面では、異種分子混合系における観測や旧来の超微細加工技術ではできなかった高度に機能を局在化させた材料開発に際しての情報取得の重要性が高まってくると思われ、それらの領域でSPM技術が顕著な成果をあげていくものと期待される。

1.1.2.2.3 SPM超微細加工技術

先に、SPM技術がナノメートルオーダの観察に有効であることを述べたが、この特徴はそのまま超微細加工に生かすことができる。ニッケル基板に物理吸着したキセノン原子を、STMを用いてマニュピュレートし文字配列が作られたのは[18]、既に7年以前のことである。その後もSTM化学エッチングによるAg-Se膜上へのナノメートル描画[19]SiやGaAsの原子スケールの化学エッチング[20]など多く原子、分子操作が報告され、ナノテク

ノロジーの範疇を超えた原子工学という新しい分野の構築に向けて着実な進展を見せている。

応用目的が最も鮮明化しているのは、高密度記録へのSPM超微細加工技術の適用研究である。例えば、AFMを用いてグラファイトおよびシリコンウエハ上に10nm径のピットを掘った結果が報告されている[21]。プローブとしてSiO_2カンチレバーを金コートしたものが使用されており、ピットと同時に金のマウンドが生成することから、同様の手法で様々な物質のマウンド形成が可能となればナノメータのパターン描画にも使用できることが指摘されている。また、スイッチング機能を有する有機薄膜を対象に、STMによる記録が行われている[22]。記録媒体はキノン環とヒドロキノン環を両端に有する有機分子の単分子膜をAu蒸着Si基板上に作ったものである。探針—分子間への電圧印加でキノンの還元、ヒドロキノンの酸化が起こり、これによって分子配向が逆転することを利用して記録を行うものである。最小で2nmの記録マークが可能であると報告されている。いずれの場合も数$Tbit/cm^2$の記録密度の可能性を示唆するものである。

NSOMを用いる記録方法は、アクセスの高速性および光ディスクなどの既存技術との互換性を考慮して、最も可能性の高い方式であると考えられる。Betzigらは、アルゴンレーザを光源としてCo/Cr多層膜への光熱効果による書き込みを報告している。読み出し解像度として30～50nm、書き込みドメイン径～60nmを得ており、$45Gbit/in^2$のデータ密度が達成されている[23]。保坂らも、Co/Cr多層膜への書き込みを行い、光磁気ドメインとして約80nm径のものを得ている[24]。大津らは、記録媒体としてフォトクロミック材料のLB膜を用いシス/トランス異性化を起こすことで記録をおこなっている。読み出しは、異性化に伴う紫外光の吸光度変化を利用して行われる[25]。この方式の今後の課題は、プローブの先鋭化による分解能の向上、再現性の高い記録媒体の開発、再生信号のS/N比の向上、ヘッドの高速アクセス手段の確立である。NSOMに関しては、これらの光記録以外にも、レーザクーリングやレーザトラップを波長限界を超えた領域に局在化させて行うことができることも提案されている。

高密度記録以外にも多くの超微細加工の事例が報告されている。例えば、SPMプローブ先端で高度に局在化された触媒作用の利用が試みられている。Pt-Rh合金製のSTMプローブをプロピレン重合体の水添反応の触媒として用いることで重合体を局所的に除去できることが明らかにされている[26]。将来的には、表面の化学組成と触媒作用をうまく選定し、これと自己組織化を組み合わせることによってナノスケールのパターン形成や分子集合体の形成が行える可能性がある。

参考文献

1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett., 50, 120 (1982).
2) M. Ohtsu, J. Lightwave Technol., 13, 1200 (1995).
3) 岡田孝夫 他, 応用物理, 65, 48 (1996).
4) 横山浩 他, 日本物理学会誌, 49, 281 (1994).
5) H. Hibino and T. Ogino, Phys. Rev. Lett., 72, 657 (1994).
6) 石丸哲也 他, 第55回応用物理学術講演会予稿集, 19p-Q-11 (1994).
7) 三宅晃司 他, 第55回応用物理学術講演会予稿集, 29p-B-10 (1994).
8) R. J. Hamers, Phys. Rev., B40, 1657 (1989); 富取正彦, 日本結晶学会誌, 35(No.2), 117 (1993);

K. J. Wan, X. F. Lin and J. Nogami, Phys. Rev., B47, 13700 (1993); 第55回応用物理学術講演会予稿集, 19p-Q-6, 19p-Q-9, 19p-Q-16など (1994); 第41回応用物理学術講演会予稿集, 29p-B-16, 29p-B-18, 29p-B-19など (1994).
9) F. Osaka, I. Tanaka, T. Kato, and Y. Kata yama, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L1193 (1994).
10) Gwo, K.-J. Chao, and C. K. Shih, Phy.Rev. Lett., 71, 1883 (1993).
11) H. F. Hess, E. Betzig, T. D. Harris, L. N. Pfeiffer, and K. W. West, Science, 264, 1740 (1994).
12) S. Smith, B. G. Orr, R. Kopelman, and T. Norris, Proc. Quantum Elec. and Laser Science, 85 (1995).
13) G. L. Christensen, S. A. Miller, Z. H. Zhu, Y. Xu, N. C. MacDonald, and Y. H. Lo, Technical Digest of Conference on Technical Digest of Conference on Lasers and Electro-Optics, CFL3(1995).
14) Y. Iwakabe and M. Hara, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 267, 129 (1995).
15) 菅野和広 他, 第42回応用物理学術講演会予稿集, 28P-B-5 (1995).
16) S. Nishikawa, S. Ueyama, M. Miyamoto, T. Ogama, S. Isoda, The 5th Inter.Sympo. Bioelect. andMol. Elect. Dev. & The 6th Inter. Conf. Mol. Elect. Biocomputing, 275 (1995).
17) 第42回応用物理学術講演会予稿集, 28p-B-13 ～ 16など (1995).
18) D. M. Eigler and E. K. Schweizer, Nature, 344, 524 (1990).
19) Y. Utsugi, Nature, 347, 747 (1990) など
20) 第55回応用物理学術講演会予稿集, 19a-Q-3, 19a-Q-8, 19p-Q-4, 20a-Q-1など (1995).
21) S. Hosaka, H. Koyanagi, and A. Kikukawa, Jpn. J. Appl. Phys., 32, L464 (1993).
22) 百瀬悟 他, 第55回応用物理学術講演会予稿集, 20p-Q-9(1994).
23) E. Betzig, J. K. Trautman, R. Wolfe, E. M. Gyorgy, P. L. Finn, M. H. Kryder, and C.-H. Chang, Appl. Phys. Lett., 61, 142 (1992).
24) S. Hosaka, T. Shintani, Y. Maruyama, K. Nakamura, A. Kikukawa, and R. Imura, Symposium on Optical Memory '94 Tech. Digest, 21 (1994).
25) S. Jiang, J. Ichihashi, H. Monobe, M. Fujihira and M. Ohtsu, Opt. Commun., 106, 173 (1994).
26) B. J. McIntyre, M. Salmeron, and G. A. Somorjai, Rev. Sci. Instrum., 64, 687 (1993).

1.1.3 分子性超薄膜の作製技術

1.1.3.1 気相成長技術

1.1.3.1.1 物理的気相成長技術

i. はじめに

物理的気相成長法では、分子自体には変化は起きないが、それらの分子が集合体を形成することによって新たな物性の発現が期待できる。従って膜材料の分子自体の物性とともに分子の配列状態、高次構造状態の制御が重要な課題となる。このような有機分子の配列制御は、現段階では幾つかの分子について、特定の基板上での配向条件を理解するにとど

まっているのが現状である。

ii. 真空蒸着法

古くから研究がなされている一般的な気相成長法として真空蒸着法がある。この方法はおおよそ10^{-3}Pa程度の通常の実験室で得られる真空中で蒸着物質を加熱、蒸発させ、それを基板上に付着させて薄膜を作る方法である。真空蒸着膜の構造は、蒸着物質の種類、基板の種類、表面状態、蒸着条件などによって決定される。

例えば、久保野らは、パラフィン、脂肪酸などの直鎖分子の分子配列に関して報告をしている[1]。長鎖分子の蒸着膜はLB膜のような構造の垂直配向とLB膜では実現できない水平配向の2種類の配列を取ることが知られている。この配列を決めるパラメータとして過飽和度(ΔP)、及び過冷却度(ΔT)を上げている。

$$\Delta P = P - P_0 \qquad (1)$$

$$\Delta T = Tm - Ts \qquad (2)$$

ここでPは真空系における分子の蒸気圧、P_0は蒸着基板温度における分子の平衡蒸気圧、Tsは基板温度、Tmは分子の融点である。ΔPが小さいと、言い換えれば蒸着速度が遅いと直鎖分子は基板に単分子吸着的に吸着し垂直配向をする。この場合、さらに過冷却度の大小で、非晶性薄膜(大)、水平配向薄膜(中)、垂直配向薄膜(小)の何れかの配列をとる。このように、基板の温度、蒸着速度の2つのパラメータを操作することによって、直鎖分子の垂直、あるいは水平配向の制御をある程度行うことが可能となる。

また、金属フタロシアニンのような平面分子に対しても、その配列は石英基板上では膜厚依存性があり、金属上ではその金属の種類によって配列が変わるという報告がある[2]。

iii. 分子線エピタキシャル成長法

エピタキシャル成長技術は真空技術とともに無機半導体の分野で発展してきた。この成膜技術を有機分子へ応用することによって、より結晶性の高い有機薄膜を成膜する試みが活発に行われてきている。

(i) 直線分子のエピタキシャル成長

八瀬らは炭素数18の長鎖飽和脂肪酸塩であるステアリン酸のホモ・エピタキシャル成長を電子顕微鏡を用いて観察した[3]。ステアリン酸のバルクの単結晶はB型及びC型という2種類の結晶構造をもっている。B型単結晶を基板に用いてホモ・エピタキシャル成長を試みるとB型及びC型の薄膜が成長する。さらにいくつかの研究によって、脂肪酸金属塩は4回対称性をもった基板(mica、MoS_2等)上で平行配向したエピタキシャル成長を、金属膜上では垂直配向したエピタキシャル成長を起こすことが明らかになってきている[4]。

(ii) 平面分子のエピタキシャル成長

小間らはアルカリハライド(AH、イオン結合)、遷移金属ダイカルコゲナイド(TX_2、van der Waals界面)、Si(111)表面をHで終端させた基板上(4価の共有結合)での金属フタロシアニンの格子構造をRHEED、STMを用いて調べ系統的にまとめている[5]。

膜厚1層以下から数層程度の領域では、KBr(001)劈開面及びKCl(001)劈開面上に成長したVOPc超薄膜の格子構造は異なりVOPc分子はKBr上で3×3の正方格子(Aタイプ)を、KCl上で$\sqrt{10}\times\sqrt{10}$(Bタイプ)の正方格子をとり、基板との整合も確認されている。この構造は膜厚が数十分子層まで観察されるが、膜厚が数分子層の段階で分子間距離は約3%小さく、基板とは不整合になる。またこれに対しKCl、KBrと比べ格子定数の

小さいNaCl上では分子間距離が1.26nm (Bタイプ)となりRHEED像は膜厚が数分子層の段階でハローになってしまう。これは分子間の反発力が大きく秩序構造領域が大きくならないためと考えられる。バルクではそれぞれ異なる分子構造をとるMPcがアルカリハライド上ではA、B、C($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)の3タイプしかとらない。したがって第1層目は基板との間の静電相互作用の働きによって成膜されているということがこれらの結果から証明された。

金属ダイカルコゲナイト(MoS_2、$NbSe_2$、GaSeなど)の劈開面はダングリングボンドが存在しないvan der Waals表面である。一般に有機固体の格子定数は無機のそれと比べ大きく格子整合はとれないが、このような面においても弱いvan der Waals力を介して基板と相互作用することによってエピタキシャル成長が可能となる[6-7]。

Si(111)表面をHで終端させた基板上でのVOPc分子の配列は「整合型」となり(分子間距離:1.38nm)、GaAs(111)表面をSeで終端させた基板上では「軸平行型」となる(分子間距離:1.37nm)。Se-GaAs(111)上でVOPcが整合型の格子を形成するとその分子間距離は1.44nmとなり、この値はVOPcにとって大きすぎるためその薄膜構造は「軸平行型」をとるものと考えられている。

(iii) 球状分子のエピタキシャル成長

C_{60}はvan der Waals結晶として大別できるが、NaCl、KClなどの分子に比べ結晶における分子間の相互作用が大きいという特徴を持つ。また、熱的な安定性も高く分子の対称性も良いことから、単結晶薄膜材料として期待がかけられている。この分子も他の分子同様基板の種類によってその薄膜成長様式が変化する。

例えば、遷移金属ダイカルコゲナイド(TX_2)であるMoS_2上では六方最密充填構造を比較的広域(1～2 μm)にわたって形成することがAFMによって確認されている[8]。この構造をRHEEDを用いて調べると、C_{60}の格子軸方位は基板の結晶軸方向に沿っているとされている。この場合基板のMo原子の距離は0.319nm、C_{60}の分子間距離は1.005nmと求まり、格子不整合の割合は5.4%という大きな値になる。無機化合物として比較して考えると、この5.4%という値はエピタキシャル成長の限界である。このようなヘテロエピタキシャル成長でも広域にわたり均一な膜が形成している理由として、C_{60}薄膜結晶の長周期構造の効果、MoS_2基板の6回対称軸を持つステップの影響などが上げられているが明確な結論は出ていない。

NaClのようなアルカリハライドを基板に用いると積層したC_{60}分子の構造はf.c.c.構造とh.c.p.構造の混在になる[9,10]。これはTEMで観察したバルクの構造(f.c.c.構造)と異なり、C_{60}が基板の制限を受けて成長していることがわかる。f.c.c.構造とh.c.p.構造の比率は基板の種類、成長速度に依存している。グレインのサイズは100～300nmで、その方向は基板とは無関係でランダムである。

GaAs(110)上に成長したC_{60}薄膜のSTMによる構造評価が報告されている[11,12]。それによるとグレインのサイズは0.02 μmでエピタキシャル成長をしており、吸着サイトがGaで囲まれたAタイプとAsで囲まれたBタイプがある。Aタイプの配列でC_{60}の分子間距離は0.98nmとなり、バルク単結晶における分子間距離(1.002nm)より小さく圧縮されている。

Si(001)上に成長したC_{60}薄膜でのC_{60}分子の吸着サイトは第1層目で2種類ある[13]。一

つは c(4 × 3) サイトで分子間距離 0.96nm の六方最密充填構造を取る場合、もう一つは c (4 × 4) サイトに分子間距離 1.09nm の f.c.c. 構造をとる場合である。どちらの場合も第 1 層目の分子間距離は基板の影響を受けてバルクのそれとは異なっている。しかし第 2 ～ 3 層と積層していくとその分子間距離はバルクの値 (1.002nm) に近づいてくる。これは積層が進むにつれて基板の影響を受けて歪んで配列した分子構造が緩和していくことを意味する。

iv. まとめ

有機分子の物理的気相成長は基板の物理化学的性質とともに有機分子自体の物理化学的性質が成長機構に大きく影響を与える。したがって、有機分子は基板の種類の他に基板の温度、成長速度、真空度、基板表面の平滑性といったファクターなどが成長様式決定に大きく関与している。また、有機分子のエピタキシャル成長は、無機のエピタキシャル成長と異なり格子整合のギャップが大きく、有機 / 有機、有機 / 無機のヘテロ成長機構を理解する上で難しくしている要因として挙げることができる。現在これらの現象を明確に説明する理論はなく、今後のこの分野の研究が期待される。

参考文献

1) 久保野敦史, 奥居徳昌, 化学工業, 3 月号, 224 (1992).
2) K. Tanaka, N. Okui, and T. Sakai, Thin Solid Films, **196**, 137 (1991).
3) 稲岡紀子生, 八瀬清志,「真空中で分子を並べる－有機蒸着膜－」, 表面・薄膜分子設計シリーズ 6, 共立出版 (1989).
4) 佐々木隆, 八瀬清志, 井上貴仁, 稲岡紀子生, 岡田正和, 表面, **28**, 122 (1992).
5) H. Tada, T. Kawaguchi, and A. Koma, Appl. Phys. Lett., **61**, 2021 (1992).
6) A. Koma, Thin Solid Films, **216**, 72 (1992).
7) 多田博一, 小間篤, 表面科学, 14(8), 452 (1993).
8) K. Tanigaki, S. Kuroshima, J. Fujita, and T. W. Ebbesen, Appl. Phys. Lett., **63**, 2352 (1993).
9) T. Ichihashi, K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Kuroshima, and S. Iijima, Chem. Phys. Lett., **190**, 179 (1992).
10) Y. Saito, N. Suzuki, H. Shinohara, and Y. Ando, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 2857 (1991).
11) Y. Z. Li, J. C. Patrin, M. Chander, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, and R. E. Smalley, Science, **252**, 547 (1991).
12) Y. Z. Li, M. Chander, J. C. Patrin, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, and R. E. Smalley, Science, **253**, 429 (1991).
13) T. Hashizume, X-Dong Wang, Y. Nishina, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Kuk, and T. Sakurai, Jpn. J. Appl. Phys., **31**, L880 (1992).

1.1.3.1.2 化学的気相成長法

化学的気相成長法 (Chemical Vapour Deposition 法) による有機薄膜形成法は重合させるモノマ (単量体) ガスを反応系内に導入、活性化し、基板上に薄膜を形成させる手法であり、モノマを活性化させる手法により熱 CVD、プラズマ CVD、光 CVD に分けられる。熱 CVD 法は古くから多くの研究が行われている手法で、欠陥の少ない薄膜を得ることが

できるが、適用可能な材料が限られている。プラズマ CVD 法では様々なモノマー材料から重合膜を形成することが可能であり、多様性に富むが、反応が複雑で制御性に劣る欠点がある。また、光 CVD 法では光の波長や光マスクによって選択成長が可能であり、制御性に優れているが、膜成長速度が遅い等の欠点がある。

化学的気相成長法は半導体プロセスにおいて研究が盛んであるが、分子性超薄膜形成の研究は他の手法に比べ、研究例が少ない。しかし、気相中での化学反応を用いるという点で物理的手法では合成が困難な有機系薄膜材料を形成できる可能性がある。また、現在半導体プロセスにおいても制御性に優れた新しい方式のプラズマ CVD 法 (ECR、ICP、EBEP 等) や SR 光を用いた軟 X 線 CVD 法等の開発が進んでおり (Fig. Ⅳ.1.7)、熱 CVD 法では成長させることができなかった分子性超薄膜材料に対しても制御性良く、合成できる可能性があり、今後の研究が期待される分野である。

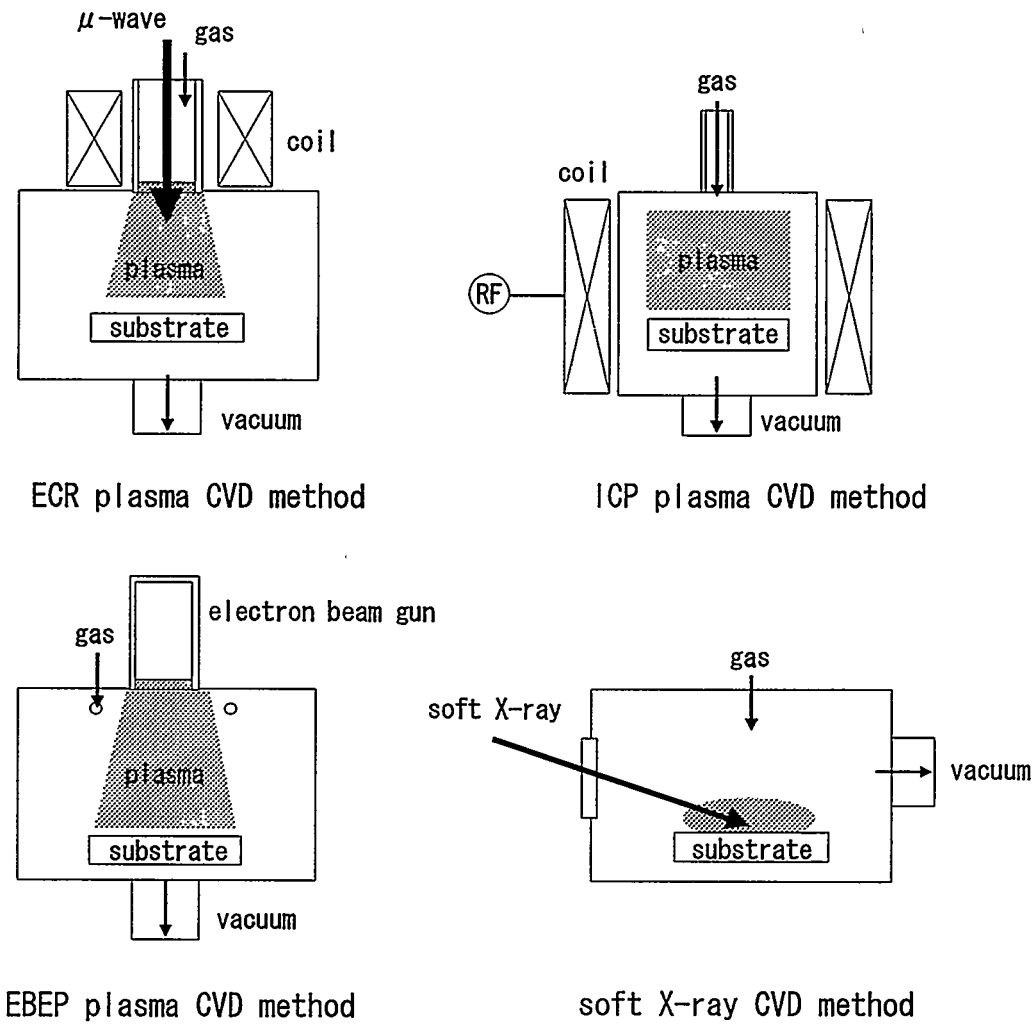


Fig. Ⅳ.1.7 Various plasma CVD methods.

1.1.3.1.3 自己組織化膜の気相成長法

i. 概要

気相成長法を用いた薄膜形成法は一般に非平衡プロセスであるため、通常のプロセスでは合成が困難である材料の薄膜形成が可能となるだけでなく、形成された薄膜構造に種々

の自己組織化現象が見られる。

しかし、この様な薄膜構造を自己組織化という観点から現象を捉えている例は少ない。このため、本節では自己組織化現象を報告している研究を幾つか取り上げ、自己組織化薄膜の気相成長法について通常とは異なる視点から眺めていく。

ii. 斜め蒸着法による薄膜高次構造の形成

気相成長薄膜の微細構造は薄膜原料、基板温度、成長速度、気相中の薄膜材料の基板への入射角等種々の薄膜形成条件に依存する。まず、蒸発粒子の基板への入射角を変化させることにより薄膜の微細構造を制御した研究例を自己組織化薄膜形成手法の一つとして取り上げてみる。

蒸着粒子が基板に斜めに入射する薄膜形成条件では蒸発粒子の付着位置が析出粒子により遮蔽される効果の大小と付着粒子の移動の難易により、入射方向にやや傾斜した柱状堆積物が入射方向に直角な方向でいくつか融合し、あたかも層が重なり合った特異な高次構造を有する薄膜を形成できることが報告されている[1]。また、2方向2元斜め蒸着において2次元的な異方性をもち、かつナノメータオーダーの非平衡相分離物質と空虚からなるファインコンポジットを創製できることが示唆されている[2]。斜め蒸着法により Ta_2O_5 などの酸化物薄膜を形成すると、薄膜はその高次構造に由来する複屈折性を持つことも報告されているため[3]、この様な手法を用いて自己組織的な高次構造を制御し、新しい機能、構造を持つ薄膜を形成する研究が期待される。

iii. SAW アシストによる薄膜形成

気相成長法では、気相中の原料を基板に堆積させて薄膜を形成するため、その基板の種類や温度が薄膜構造に大きな影響を与えることが知られている。

反応性高周波スパッタリング法による薄膜の気相成長において、成膜時に基板上に弾性表面波 (SAW) を励起させておくことにより、形成された薄膜の諸特性を改善させたり、SAW 波長の 1/2 の周期の位相格子薄膜を形成させた研究例がある[4-6]。

基板の状態は薄膜形成過程において重要なパラメータの一つであり、基板の種類や温度の制御だけでなく上記の様に基板に SAW、電場、磁場等の印加を行うことにより、新たな構造を持つ薄膜を形成できる可能性を示しているものと考えられる。

iv. Si 表面上金属原子の自己組織化

薄膜の気相成長の範疇に入れるかどうかは難しいが、清浄材料表面上の構造を水素原子の脱吸着により変化させるという研究例がある[7]。

Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag 表面に原子状水素を吸着させると表面の Ag 原子は室温においても下地の Si 原子との結合を切られて表面上を拡散、集合して Ag 原子のエピタキシャルクラスターを形成する。さらに、表面を加熱することにより水素原子を脱離させると Ag クラスターが分解し、再び$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag 構造を形成するようになる。この様な現象は自己組織化と考えられるが、そのメカニズムについてはまだ良く分かっていないため、さらなる研究が望まれる。

v. まとめ

気相成長法による薄膜形成は基本的に非平衡なプロセスであり、多数存在する形成条件を変化させることにより種々の微細な構造を持つ薄膜が形成される。しかし、従来の薄膜形成の研究では、できるだけ一様な構造を持つ薄膜の形成を目指していたため、今後気相

成長法により自発的に形成される薄膜微細構造を積極的に利用した新材料創製の研究が期待される (Fig. Ⅳ.1.8)。現在、半導体プロセスではパターンの微細化の研究が押し進められているが、フォトリソグラフィ等を用いたエッチング加工技術の限界が見え始めており、量子素子や分子素子等の作製に材料自身の持つ自己組織化現象を積極的に利用しようとする研究も進められつつある。

参考文献

1) 元広友美, 野田正治, 粉体および粉末冶金, 37(NO.2), P.381-383 (1990).
2) 竹田康彦, 元広友美, 野田正治, 粉体および粉末冶金, 37(NO.7), P.1101-1103 (1990).
3) T. Motohiro and Y. Taga, Applied Optics, 28, 2466 (1989).
4) Y. Nakagawa, H. Ito, and K. Kato, JJAP, 32, 4311 (1993).
5) M. Takahashi, et.al, IEEE Tans., on Mag., 126, 1453 (1990).
6) Y. Nakagawa, M. Gunji, and K. Kakio, JJAP, 34, 5B (1995).
7) 片山光浩, 諏訪裕, 宇田応之, 青野正和, レーザー科学研究, No.14, 144 (1992).

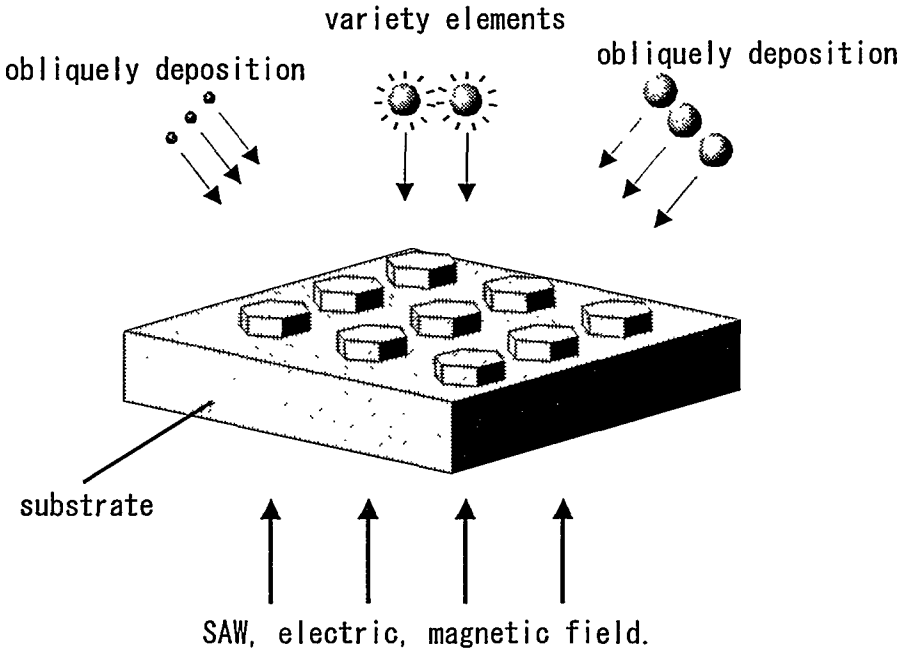


Fig. Ⅳ.1.8 Vapor deposition for self-organizing film.

1.1.3.2 液相成長法

1.1.3.2.1 概要

一般に、液相成長法は、溶媒に可溶な物質、主として有機物質を溶液中において配列配向制御して集合させるか、または溶液に接触させた基板上に積層することにより、機能分子の集合状態を構成し、個々の分子では到底発現できない機能、性能を発現させるための方法である。設計された、または意図された集合状態を構成するために、分子間の弱い相互作用を巧みに利用することが液相中においては比較的容易であり、複数の機能分子を配列配向制御することも可能である。弱い相互作用とは、クーロン力、ファンデルワールス

力、水素結合力等生体ではきわめて普遍的かつ効果的に用いられている分子内、分子間に働く力であり、これらの組み合わせにより、極めて精巧な集合状態を実現することが可能となる。以下に、これらのうちのどれかまたはその組み合わせを利用した制御された集合状態を形成する方法としての幾つかを概説する。

1.1.3.2.2 液層エピタキシ法

液層エピタキシー法は電総研の谷野らによって提唱された『選択配位エピタキシー』を用いた分子組織化手法である。彼らは、分子組織化における重要な要素技術として、異なった分子同士をその配向を制御しながら結合させる分子スナップ技術に着目し、金属錯体分子に特有な配位結合を利用して“二つあるいはそれ以上の分子の間を橋かけ結合させる配位子を使用することで、性質が異なる金属錯体分子の選択的スナップを行う”という選択配位エピタキシーを実証した。具体的には金属錯体人工格子構造の作製を目指し、擬一次元鎖状構造を有するハロゲン架橋型混合原子価錯体 (HMMC) におけるハロゲンイオンによる異原子価金属イオンの橋かけ結合に焦点を当てて研究が進められた。HMMC の典型物質であるハロゲン架橋型一次元混合原子価白金錯体 $[Pt^{II}(C_2N_2H_8)_2][Pt^{IV}X_2(C_2N_2H_8)_2]$ を用い、液相エピタキシー法によって、X が Br の錯体単結晶の表面上に X が Cl の結晶を成長させ、一次積層構造の試作に成功している。

1.1.3.2.3 Langmuir-Blodgett (LB) 法

水面上に形成した単分子膜を一層づつ固体基板に移行させ、分子レベルの厚みの超薄膜を作製する方法を、この方法を開発した I.Langmuir と K.B.Blodgett に因んで Langmuir-Blodgett(LB) 法と言い、また作製された膜を累積膜あるいは LB 膜と呼ぶ。単分子膜を形成するためには、通常、両親媒性物質 (長鎖アルキル基などの疎水性基とカルボン酸基などの親水性基を合わせ持つような物質) を用いなければならない。両親媒性物質を適当な有機溶媒に溶解し、水面上に展開した後、圧縮することにより (固体) 単分子膜が形成する。単分子膜の形成時には表面圧が急上昇 (表面張力が急低下) するので、表面圧をモニターすることにより単分子膜の形成を知ることが出来る。

水面上の単分子膜を固体基板上に移行 (累積) する方法はいくつか知られているが、主として Fig. Ⅳ.1.9 に示した垂直浸漬法および水平付着法が用いられる。累積膜の構造は Fig. Ⅳ.1.10 に示すように 3 種類が可能で、通常は熱力学的に安定な Y 型膜 (head-to-head, tail-to-tail 構造) が得られるが、head group が比較的弱い親水性基である場合には X,Z 型膜を与えることもある。X,Z 型膜は中心対称性を持たないことから 2 次の非線形光学材料への応用が期待されている。水平付着法を用いれば X 型膜が得られるが、累積後、より安定な Y 型膜構造へ変化することが多い。

異種分子を同一 LB 膜内に導入することは容易であり、それぞれの分子が別の層を形成していれば LB 膜は有機超格子構造を持つことになる。異種分子が同一層内にある場合は混合 LB 膜と呼ばれる。LB 法によればこの様に複雑な有機分子組織体を容易に構築できることから、同法は高度な機能を持つ薄膜開発のための最も有力な手段として期待されている。

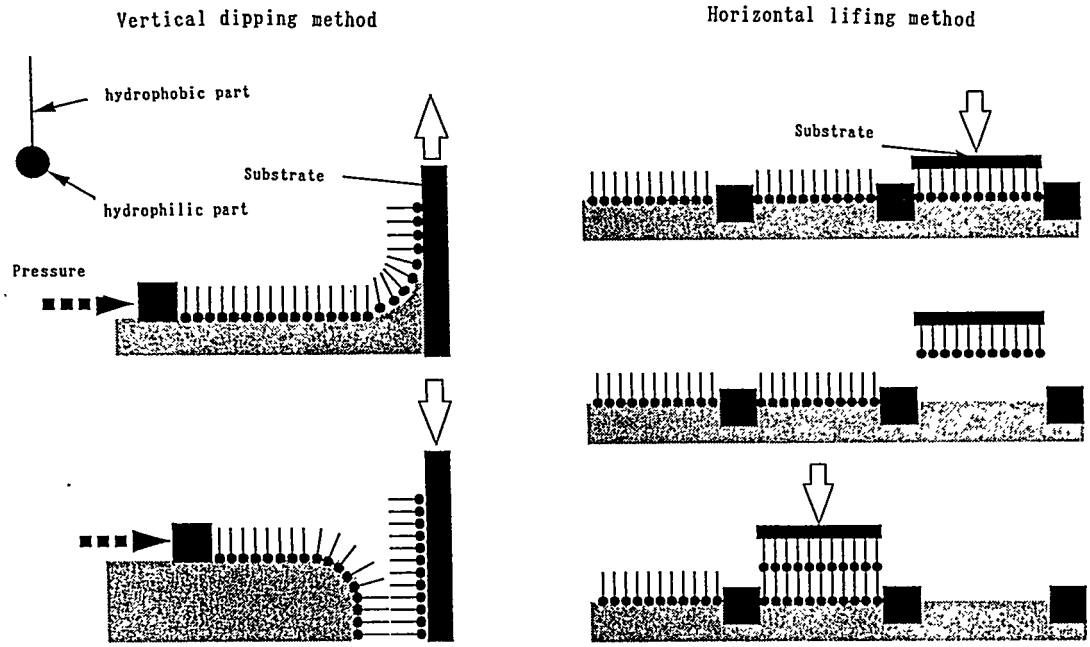


Fig. Ⅳ.1.9 Deposition modes of LB films.

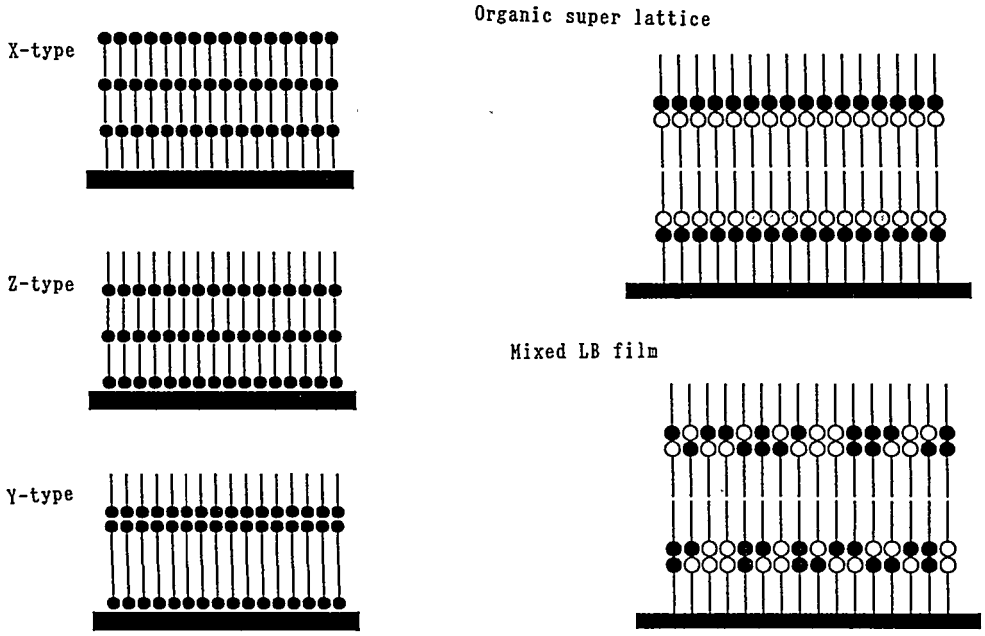


Fig. Ⅳ.1.10 Structures of LB films.

1.1.3.2.4 吸着法

固液界面に分子が吸着することを利用して、固体基板上に薄膜を形成する方法が吸着法である。分子の自己組織化能により高度に配向配列が制御された膜ができることがあるが、この様な膜については次節の自己組織化法の部分で述べる。

吸着の形式は大きく物理吸着と化学吸着に分かれる。また、吸着のドライビングフォースとして電界を用いる電着法などもある。化学吸着においては、通常基板と製膜物質の間に共有結合が形成されることが多いが、イオン結合、水素結合などを利用する場合もある。

この中で最近注目されているのはイオン結合を利用した吸着法による高分子電解質多層膜である。この方法によれば、カチオン性の高分子電解質およびアニオン性の高分子電解質を交互に累積することができる(Fig. Ⅳ.1.11)。それぞれの高分子の吸着は高分子溶液中に溶液中の高分子とは逆の電荷を持った高分子を最後にコートした基板を浸漬するだけでよい。アニオン性、カチオン性高分子の溶液が入ったビーカーに基板を交互に浸漬するだけで容易に多層膜ができることから、開発者のひとりであるDecherはこの手法を"Molecular Beaker Deposition"と呼んでいる。なお、この手法を導電性高分子に応用することにより高い電気伝導度を有する薄膜が得られている。

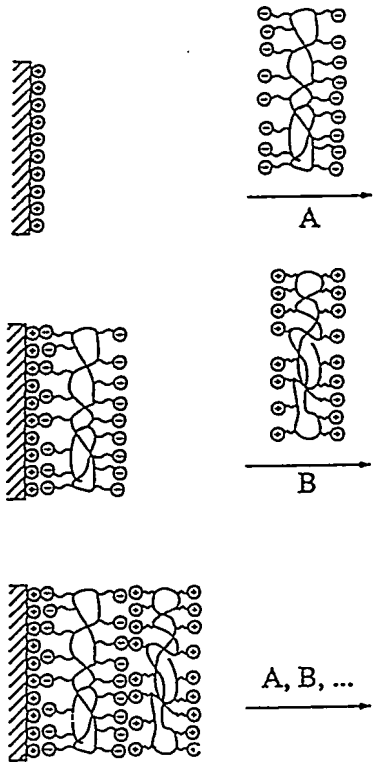


Fig. Ⅳ.1.11 Formation of poly-cation poly-anion self-assembled films.

1.1.3.2.5 自己組織化法

分子の自己組織化能を利用し、吸着により高度に配向した膜を基板上に作製する方法を自己組織化法と言い、得られた膜を自己組織化膜(Self Assembled Monolayer, SAM)と呼ぶ。先に述べたLB法も分子の自己組織化能を利用しているが、本法とLB法との大きな違いは、自己組織化法ではLB法に見られるような単分子膜の圧縮や累積の過程が全く必要ないということである。

自己組織化法が適用されるのは主として金表面へのスルフィド化合物やチオールの吸着およびガラス表面などへのシリコン化合物の吸着である。特に前者は高度に配向した膜が得られることから、現在盛んに研究が行われている。将来のエレクトロニクス分野への応用を見越して吸着膜のパターニングも試みられている。

通常自己組織化法で得られるのは基板上の単分子膜である。典型的な製膜物質として用いられるのは長鎖アルカンチオール、長鎖アルキルトリクロロシランなどであるから、膜表面には不活性なメチル基が存在し、次層を積層することは困難である。しかしながら、アルキル基の末端にあらかじめ機能性基を導入しておき膜形成後表面を化学修飾して、さらにそれを足がかりに次の層を自己組織化法で積層することも行われている。

1.1.3.2.6 電解重合法

モノマー溶液の電解反応によって重合を行う方法であって、陰極での還元反応によるアニオン重合と、陽極での酸化反応によるカチオン重合とに大別できる。両者の重合機構は全く異なっている。アニオン重合では、スチレン、イソプレン、メタクリル酸やビニル等が適当な条件下で、まず、支持塩が還元され、これによって活性末端をもつ重合中間体を生成し、重合反応が進行する。カチオン重合では酸化還元電位が低く、電子供与性の大きいモノマーが陽極上で酸化されてカチオンラジカルとなり、さらにラジカル同士が結合し、二量体、三量体となってオリゴマーとなり、やがて電極表面全体に電着する。代表的な例はピロール、フ

ラン、チオフェンなどの複素五員環化合物であり、1モルあたり2.07～2.50個の電子を取り去る必要がある。生成する重合薄膜は高い電気伝導度(10^{-3}～100S/cm)を有しており、これが膜の電極表面上での継続的な成長を保証し、かつ電気化学的な成長制御を可能にしている。有機薄膜生成法として重要な電解重合は、カチオン重合の方である。一例としてポリピロール薄膜の電解重合生成をのべると、重合膜は白金板の作業電極、金線の対電極、食塩カロメル参照電極(SCE)を備えた1部屋の電解セル中で作業電極(陽極)表面に形成される。典型的な例では、0.1Mのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロホウ酸塩に0.02Mのピロールを溶解したアセトニトリル溶液が用いられる。複素環化合物の酸化に必要な電圧は1.4～2.3 V/SCEで、電気化学的計測に用いる厚さ0.5μm以下の薄膜は0.8V位の定電位電解で作製される。厚手の膜は自立膜として物理測定に用いられる。これらは電流密度0.22mA/cm^{2}の定電流電解で作られ、厚さ10～200μm位の膜が得られる。

1.1.3.2.7 2分子膜形成法

2分子膜とは脂質からなる生体膜で良く見られるような、両親媒性化合物が水中で形成する分子2重層構造を持つ膜を指す。九州大学の国武らは、水中で自発的に2分子膜構造を形成する人工膜物質を多数合成している。さらに彼らは、2分子膜水中分散液を適当な固体基板上に展開し、常圧でゆっくりと乾燥させると、2分子膜における高度な配向が保たれ、LB膜に類似した構造を持つ多層膜が形成されることを明らかにした。この様に形成された膜は2分子膜キャストフィルムなどと呼ばれる。

この膜は、LB膜と同様に機能性分子を配列させるためのホストとして利用可能であり、有機色素、金属錯体、蛋白質などを取り込んだ膜が形成されている。また最近では、一度形成した膜をテンプレートとして用い、層間に配向した無機物の層を析出させ、無機ー有機ハイブリッド多層膜の作製も行われている。

1.1.3.2.8 薄膜形成法

代表的な有機液体薄膜であるセッケン膜を対象として、薄膜形成プロセスや形成された薄膜の構造・形状に及ぼす微小重力の影響を検討した。これまでの落下実験では、1G下で形成された液体薄膜が微小重力環境にもたらされたときにどの様な影響を受けるかを、膜の呈する干渉色模様の変化から観察した。今回の実験では、微小重力環境で液体薄膜を形成する装置を自作し、1G下で形成した膜との相違を検討した。

1G下で形成されたセッケン膜は、重力による排液作用の結果、膜厚が上方から下方へと厚くなるために何重もの層状の虹(干渉色模様)が生じる。カプセル落下により微小重力環境におかれたセッケン膜には、毛管現象よる枠に沿う流れが生じ、色の帯は層状からU字型、放物線型、さらにはそれが一部変形した型に移り変る。

引き上げ法：微小重力下におけるセッケン膜の形成

種々の引き上げ速度(2.4cm/sおよび9.6cm/s)を用いて、界面活性剤溶液(主成分；アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム)の四角い枠内での膜形成をビデオ・カメラにより観察実験を行った。1G下で形成された膜は、枠を引き上げた後(引き上げ速度=9.6cm/s)、約2秒経過すると帯状の干渉色模様が生じた。これは、重力による排液作用のため、下方ほど膜厚が厚い薄膜が形成されるこれに対して、微小重力環境下では、引き上げ後、干渉

色模様は発生しなかった。また、引き上げ速度を2.4cm/sとした場合についても、同様に微小重力環境下では干渉色模様は生じなかった。このことは、さらに実験による確認が必要ではあるが、厚さが均一な膜が形成されていることを意味している。

微小重力環境においては、対流・沈降・静(水)圧などの常重力下での現象がなくなるのに対応し、常重力下で見えなかった表面張力・界面張力に起因する現象が顕在化することが示された。また、"薄膜の生成"は短時間微小重力環境で可能であり、流動膜からの有機薄膜の形成においては、排液作用などの重力に起因する乱れが大幅に減少し、膜の高品質化に有用であることが示唆された。

1.1.4 3次元分子集合体の形成技術

1.1.4.1 累積による3次元化

1.1.4.1.1 電子線励起自己組織化膜

i. 全面照射による累積[1,2,3)]

分子末端に不飽和結合を持つ化学吸着単分子膜は、窒素ガス雰囲気中で電子線照射を行うことによって化学吸着分子末端を新たな累積可能な基に変換することが可能である。ガラス基板上にV-NTS ($CH_2=CH(CH_2)_{17}SiCl_3$)を吸着させ、窒素雰囲気中で電子線(吸収線量約5Mrad)を照射することにより、表面不飽和結合基はアミノ基、イミノ基に変化する。

さらに、電子線照射と化学吸着処理を交互に行うことで、化学吸着単分子膜の累積を行うことができる。Fig. Ⅳ.1.12に各工程ごとの主要赤外吸収スペクトル強度およびエリプソメトリーによる膜厚測定結果を示す。電子線照射でメチレン鎖のC-H対称伸縮振動並びに逆対称伸縮振動に起因する吸収強度の増加が観測され、エリプソメトリーによる膜厚測定においても膜厚の増加が観測された。このように、化学吸着過程と電子線照射過程との組み合わせにより多層膜の形成が可能である。

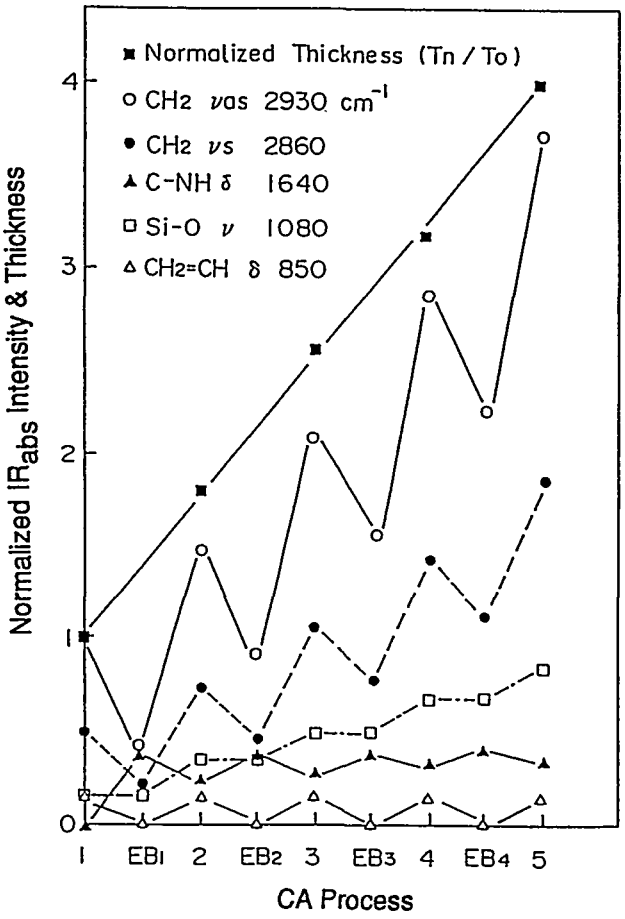


Fig. Ⅳ.1.12 Normarized intensity changes of IR absorption intensity and normalized thickness change of CA multilayer on substrates at every CA and EB process in N_2 gas atomosphares.

ii. マスクを用いた部分累積[4)]

マスクを利用することで、部分的な化学吸着単分子膜の形成も可能である。マスクを通した電子線照射によって、上述の化学吸着単分子膜の特定箇所にのみアミノ基等の官能基を導入し、2層目の膜形成を行う方法や、強い線量の電子線照射を行い、選択的な膜除去を行った後にその部分に新たな別の膜形成を行う方法が試みられている。形成した膜の評価は、化学吸着膜を構成している各元素の構成比率をXPSで分析することによって容易に行うことができる。

第1層としてV-NTSを化学吸着させ、特定箇所のみに第2層としてF17-TS($(CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2(CH_3)_2Si(CH_2)_5SiCl_3)$)を吸着させた累積膜のそれぞれの部分の原子構成比率をXPSにより調べた結果をFig. Ⅳ.1.13(a)左に示す。横軸はXPS測定部分、縦軸は各元素の構成比率である。1、2、7および8位はF原子に関する比率が小さく、3、4、5および6位でその比率が大きい。このことから同位にF17-TSの化学吸着単分子膜が部分的に形成されていると考えられる。また、Si原子でみると、F17-TS化学吸着単分子膜が形成されている部分が、形成されていない部分に比べてその形成比率は低い。これは膜厚の差異により光電子の脱出深さの影響を受けたことによると推定される。以上の結果から、パターン断面はFig. Ⅳ.1.13(b)左に示す構成になっているものと考えられる。

同様に、部分的な膜除去及び当該箇所の膜形成も可能である。第1層としてF17-TSを化学吸着させ、追加層としてBr-TDTS($(CBrH_2(CH_2)_{13}SiCl_3)$)を吸着させた累積膜は、XPSの結果よりBr-TDTS層が部分的に電子線照射を行った箇所に形成されている。F原子に関する情報は構成比率の減少はあるものの電子線照射を行った箇所にも確認されている(Fig. Ⅳ.1.13右)。

以上より、選択的な化学吸着単分子膜形成が可能である。また、直描電子線照射技術によるマスクレスでの選択的膜形成も可能であると考えられ、クォータミクロンオーダーでの単分子膜の二次元パターニングが期待される。

アルカンチオール系自己組織化膜でも自己現像電子線ポジレジストとしての検討が行なわれている[5]。GaAs上に形成したn-オクタデカンチオール単分子膜は100μC/cm^{2}の電子線感度を示した。この膜をレジストとして化学エッチングをGaAs基板に行い、電子線幅に近いパターンが作製されている。

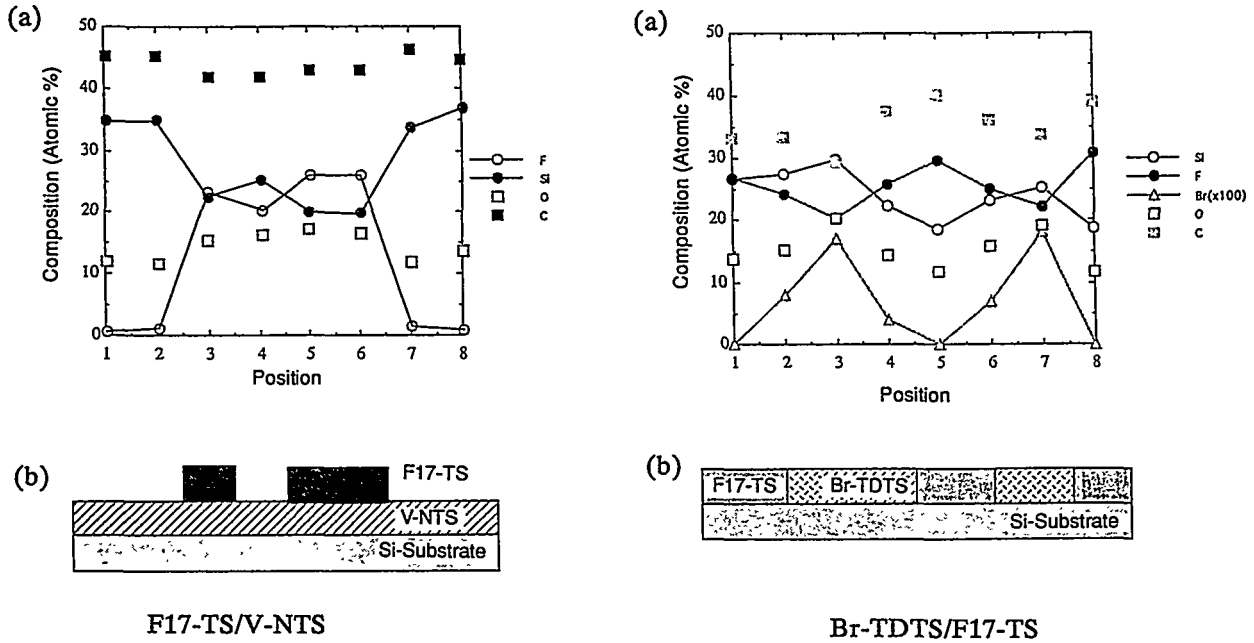


Fig. Ⅳ.1.13 (a) Changes in composition diagrams and (b) sectional views of the CA patterns.

参考文献

1) K. Ogawa, H. Tamura, N. Mino, and M. Hatada, Thin Solid Films, 179, 85 (1989).
2) K. Ogawa, N. Mino, H. Tamura, and M. Hatada, Langmuir, 6, 851 (1990).
3) K. Ogawa, N. Mino, H. Tamura, and M. Hatada, Jpn. J. Appl. Phys., 28, L1854 (1989).

4) N. Mino, K. Ogawa, S. Ozaki, and M. Hatada, Thin Solid Films, **243**, 374 (1994).
5) R. C. Tiberio, H. G. Craighead, M. Lercel, and T. Lau, Appl. Phys. Lett., **62**, 476 (1993).

1.1.4.1.2 光励起自己組織化膜

フェニルトリクロロシラン (PTSC)、ベンジルトリクロロシラン等で作製した単分子膜のパターニングを遠紫外光によって行うことができる[1]。溶融シリコン基板上に形成したPTCS 単分子膜の場合、248nm の KrF エキシマレーザーで 50J/cm^2、193nm の ArF エキシマレーザーで 400mJ/cm^2 のエネルギーを照射することで吸収が完全に消失した。マススペクトルに現れる光分解物はベンゼンのみで Si は残存しており、結合力の弱い Si-C 結合で光分解している。Si は活性であり、水と反応してシラノールを形成し、さらにシランカップリング剤と反応したり、無電界メッキの部位となる[2,3]。

溶融シリカガラス、酸化膜を持つシリコンウエハ上に 2-メトキシシリルエチルピリジンの単分子膜を化学吸着させ、マスクを用いた遠紫外露光により像を形成し、Pd によって活性化したのち無電解メッキによって選択的に Co、Cu、Ni 膜を形成した。この金属膜をプラズマエッチングのマスクとして用い、0.4μm までのパターンが得られた。
金チオレート膜にフォトマスクをあてて空気中で紫外線照射すると、チオレートが光酸化されてスルホネートに変化し、生成したスルホネートはチオレートよりも金との結合が弱く、水やエタノールで簡単に洗い流すことができる[4]。

金基板上に形成したベンジルアジドチオレート膜にアミン存在下でマスクを介して選択的な紫外線照射 (200WHg short-arc lamp) を行うと、光照射部位に高効率でアミンの付加物を形成することができる。その後、基板上でアニリン、ピロール、チオフェンの電解重合を行い、リソパターンに選択的に導電性有機薄膜パターンを形成した[5]。Fig. Ⅳ.1.14 に反応スキームと本法で得られたポリアニリンパターンの光学写真を示す。

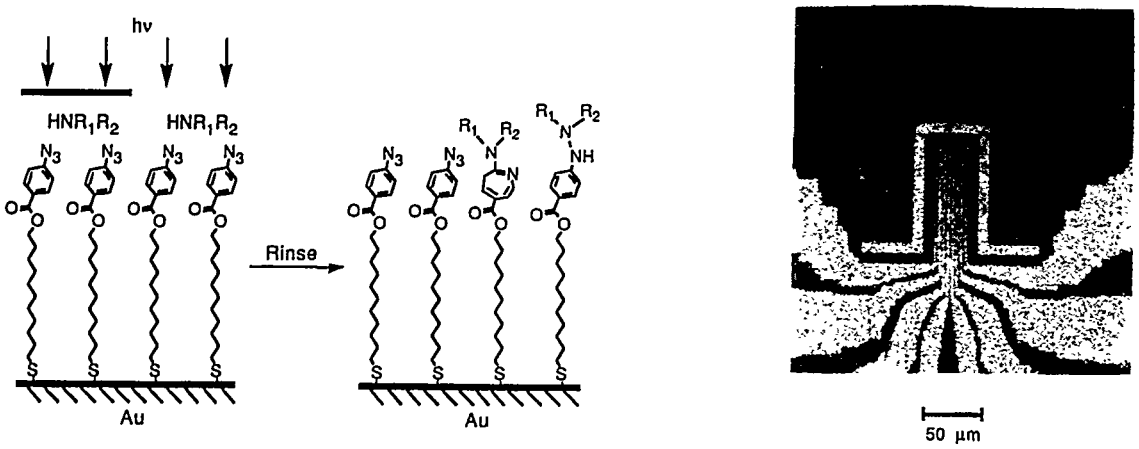


Fig. Ⅳ.1.14 Scheme of patterning of SAMs on Au and optical microphotograh of polyaniline pattern formed by oxidizing the monomers on patterned SAM substrate as shown in the scheme.

参考文献

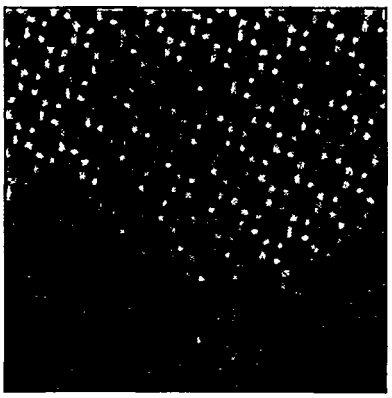
1) C. S. Dulsey, Jacque H. Georger, Jr., Victor Krauthamer, David A. Stenger, Thomas L. Fare, and Jaffrey M. Calvert, Science, **252**, 551 (1991).

2) J. M. Calvert, M. S. Chen, C. S. Dulcey, J. H. Georger, M. C. Peckerar, J. M. Schnur, and P. E. Schoen, J. Vac. Sci. Technol. B9, 3447 (1991).
3) W. J. Dressick, C. S. Dulcey, and J. M. Calvert, Chem. Mater., 5, 148 (1993).
4) Jingyu Huang, David A. Dahlgren, and John C. Hemminger, Langmuir, 10, 626 (1994).
5) Lawrence F. Rozsnyai and Mark S. Wrighton, Langmuir, 11, 3913 (1995).

1.1.4.2 分子マニピュレーションによる3次元構造化

走査型プローブによる分子操作あるいは微細加工の現状については、1.1.2.2.3にまとめられているが、立体構造を制御することに明確に成功した例は、今のところ見あたらない。そのような技術の前提として、初期の走査型プローブによる分子操作のように、単結晶の表面で、プローブの作用によって、ほとんど偶然に分子が吸着・脱離したり、移動することを強引に操作したと称するのではなく、再現性のある確実な手法として、そのような分子過程を2次元面内であっても操る技術を確立することが不可欠である。

そのような非常に確実性・設計性の高い分子操作の報告がごく最近になって現れてきている。Fig. Ⅳ.1.15は、IBMチューリッヒ研究所のグループによる、その一例を示している[1]。分子操作の原理は、原始的とも言えるほどに単純である。つまり、STMの針を使って、表面に吸着した分子を押す、という方法である。図に示したような、比較的サイズの大きなポルフィリン誘導体分子(したがって室温でも蒸気圧が低く、表面に安定に存在する)を、銅の(100)面に吸着し、それをSTM探針で押すことにより表面を移動させて、分子を所望の形に配列させることに成功している。このように、分子間の相互作用を考慮すれば、室温においてもプローブによる分子操作を確実に行うことができるようになってきている。むろん、立体構造の形成には、さらに飛躍が必要ではあるが、分子の個性を加味した確実な操作という戦略が見えてきているという点で、分子の動きを引き起こすだけで満足していた初期の分子操作技術からは、隔世の感がある技術レベルにまで至っている。



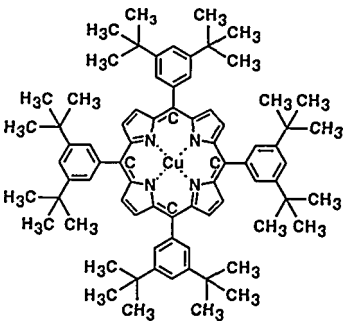


Fig. Ⅳ.1.15 Room-temperature manipulation of organic molecules adsorbed on Cu surface by mechanical pushing with an STM probe (left). The right figure shows the molecular structure.

参考文献

1) T. A. Jung et al., Science, 271, 181 (1996).

1.2 アセンブリ材料の構築と機能発現の現状と展望

1.2.1 機能性超分子

1.2.1.1 分子認識機能

1.2.1.1.1 イオノフォア

イオノフォアとは、ある種のイオンと選択的に錯形成をしてイオンを抽出・輸送を行う物質をいう。これまでに、天然物、人工物を含めて種々の化学構造のものが知られている。このイオノフォアをイオンセンサーなどに実用化する場合、特定イオンに対する高い選択性が要求されることから高選択性金属イオノフォアの研究が活発に行われてきている。

近年は、さらに機能を追加しイオンとの相互作用が色変化や発光によって容易に検知できたり、制御できるイオノフォアの研究が多くみられる。

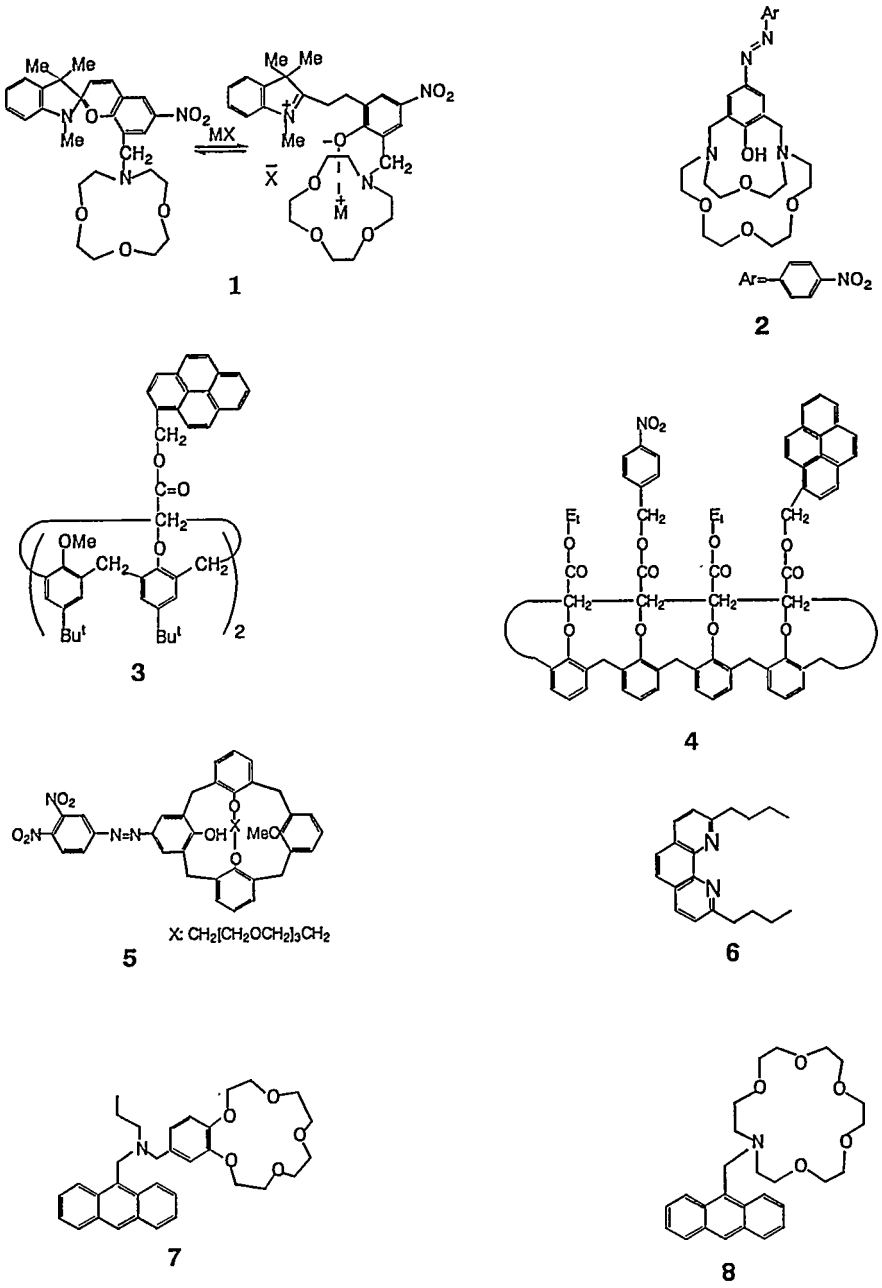


Fig. Ⅳ.1.16 Molecular structure of metal chromoionophores.

アザクラウンエーテルとスピロベンゾピラン構造からなる1は、Li^+などアルカリ金属イオンの認識に伴う吸収スペクトルの変化や光照射による認識能のスイッチングが可能である[1,2]。アゾフェノールとクリプタンドの組み合わさった2やその類縁体は、Ca^{2+} (Ca^{2+} / Na^+ >10^3)[3a]やPb^{2+} (Pb^{2+} /Cd^{2+} >10^2, Pb^{2+} /Hg^{2+} >10^3)[3b]の認識及び可視化に有効である。

一方、イオン認識部としてクラウン系化合物以外の構造も用いられている。イオン認識部としてカリックスアレンを採用したクロモフォア3−5では、溶媒の極性(3)[4a]やNa^+ (4)[4b]、K^{2+} (5)(K^+ /Na^+～10^3)[5]の比色分析がそれぞれ可能である。また、フェナントロリン化合物6ではLi^+の選択的な認識(Li^+ /Na^+ >10^3)と蛍光強度の変化が同時に実現されることが見いだされている[6]。

イオンによってクロモフォアの光特性が変化することを逆に利用すると、光イオニックな論理ゲートの構築が可能になる[7]。化合物7はH^+とNa^+にそれぞれアミノ基及びクラウンエーテル部位で結合するが、両イオンが同時に結合したときにのみケイ光が増大することが見いだされた。これは、ANDゲート素子とみなすことが出来る。また、化合物8はK^+又はRb^+によってケイ光が増大することからORゲート素子とみなされている。

陰イオンのセンシングも近年関心が深い。生理的に重要な役割を果たしているCl^-にはこれまでに選択的なイオノフォアは知られていなかったが、最近、環状ビス[Ru(Ⅱ)ビピリジル]及び環状Ru(Ⅱ)ビピリジル-メタロセン化合物がCl^-に選択的に会合することが見いだされた[8]。会合によってRu(Ⅱ)の発光が増大する。

1.2.1.1.2 人工酵素

ケンブリッジのJ.K.M. Sandersらは、Znポルフィリンの環状三量体を合成し、それがホストとなってジエンとジエノファイルの間で生じるエクソ選択的なDiels-Alder反応を加速することを見いだした[9]。

また、最近彼らは同様な環状三量体を用いてアシル転移反応に対する触媒作用を見いだした[10]。ターンオーバー数は160時間の反応で約25が得られている。

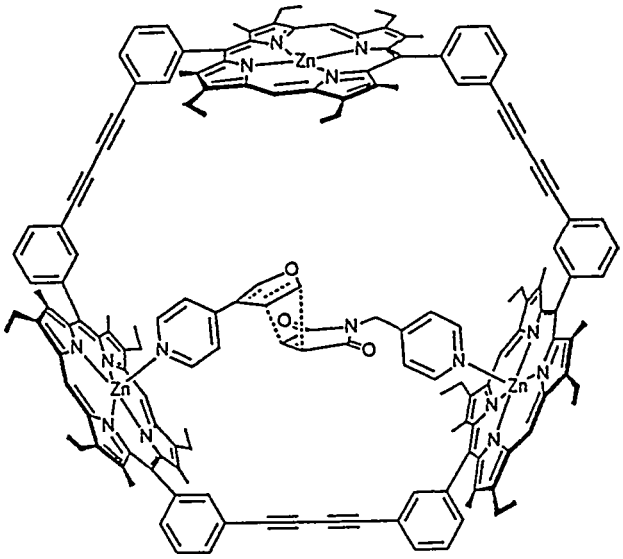


Fig. Ⅳ.1.17 Selective Diels-Alder reaction in the cavity of a trimeric Zn-porphyrin.

1.2.1.1.3 不斉認識

阪大の兼田ら[11]、及び九大の新海らは[12]、クラウン化合物の誘導体を用いて分子不斉の認識を色の変化として可視化することを試みている。また、新海らは、糖の不斉認識をケイ光で検出するジナフチル化合物を合成した[13]。ジナフチルのR体はD-フルクトース、D-グルコース、D-マンノース、L-ガラクトースに対してそれぞれの光学異性体よりもより強く結合し、S体はL-フルクトース及びL-グルコースにより強く結合した。

参考文献

1) a) K. Kimura, T. Yamashita, and M. Yokoyama, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1991**, 147; b) K. Kimura, T. Yamashita, and M. Yokoyama, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2**, 613 (1992).

2) a) M. Inouye, M. Ueno, K. Tsuchiya, N. Nakayama, T. Konishi, and T. Kitao, J. Org. Chem., **57**, 5377 (1992); b) M. Inouye, M. Ueno, and T. Kitao, J. Org. Chem., **57**, 1639 (1992).

3) a) A. Mason and I.O. Sutherland, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1994**, 1131; b) A. Mason, A. Sheridan, I. O. Sutherland, and A. Vincent, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1994**, 2627.

4) a) I. Aoki, H. Kawabata, K. Nakashima, and S. Shinkai, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1991**, 1771; b) I. Aoki, T. Sasaki, and S. Shinkai, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1992**, 730.

5) A. M.. King, C. P. Moore, K. R. A. S. Sandanayake, and I. O. Sutherland, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1992**, 582.

6) K. Hiratani, M. Nomoto, H. Sugihara, and T. Okada, Analyst, **117**, 1492 (1992).

7) A.P. de Silva, H.Q.N. Gunaratne, and C.P.McCoy, Nature, **364**, 42-44 (1993).

8) P.D. Beer and F. Szemes, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1995**, 2245-2247.

9) C.J. Walter, H.L. Anderson, and J.K.M. Sanders, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1993**, 458-460.

10) L.G. Mackay, R.S. Wylie, and J.K.M. Sanders, J. Am. Chem. Soc., **116**, 3141-3142 (1994).

11) K. Naemura, K. Ueno, S. Takeuchi, Y. Tobe, T. Kaneda, and Y. Sakata, J. Am. Chem. Soc., **115**, 8475-8476 (1993).

12) T. Nishi, A. Ikeda, T. Matsuda, and S. Shinkai, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1991**, 339-341

13) T. D. James, K. R. A. S. Sandanayake, and S. Sinkai, Nature, **374**, 345-347 (1995).

1.2.1.2 人工光合成モデル

10年程前にH. MichelらのX線構造解析によって光合成細菌 *Rhodoseudomonas sphaeroides* の反応中心の構造が明らかにされ[1]、ノーベル賞に輝いた。またその後、*Rhodoseudomonas viridis* でも同様な反応中心の構造が明らかにされた[2]。これらの反応中心の構造は左右対称(L系とM系)であるが、励起エネルギーによって励起されたバクテリオクロロフィルの特殊なペアー(BC_2)からは、一方(L系)のバクテリアフェオフィチン(BP)にのみに電子が伝達され(～3ps)、続いてBP^-からキノン(Q)への電子移動(200 ps)とシトクロームCによるPの還元(270ns)によって電荷分離が完了する。この一連のプロセスは量子効率が1に近く、BP^-やQ^-からPへの逆電子移動は起こらない。

さらに最近、好熱性シアノバクテリアの一種 *Synechococus* の光化学系IのX線構造解析の結果(解像度6Å)がベルリンのフライエ大のI. Wittらによって発表された[3]。電子の移動は、クロロフィルのスペシャルペア(P700)→受容体A_0→ビタミンK_1(キノン)→三

種の鉄硫黄クラスター (FX → FB → FA) の順で、紅色細菌に比べより多成分、長距離を経て起こる。

自然の光合成系では、空間及びエネルギー的に最適な分子配置によって電子のベクトル的な一方向への移動を実現している。これを人工的に模倣するポルフィリン系のモデル化合物の合成研究が活発に行われている[4]。これらの系は電子移動の反応スキームから電荷分離型と電荷シフト型がある。電荷分離型は、ポルフィリン (P) の光励起に続いて、P と電子ドナー (D) 及びアクセプター (A) の間で、D-P-A $\xrightarrow{h\nu}$ D-^{1}P*-A → D-P$^+$-A$^-$ → D$^+$-P-A$^-$ のように電子の移動が生じる系である。通常 D としてはカロチノイドや芳香族アミン類、A としてはキノン類が用いられる[4,5]。また、電荷シフト型は、P_1-P_2-A $\xrightarrow{h\nu}$ $^1P_1^*$-P_2-A → P_1^+-P_2^--A → P_1^+-P_2-A$^-$ のように電子移動が生じる系であり、実際の光合成反応中心により近いモデルである。京大の大須賀は、P_1 としてポルフィリンダイマー、P_2 としてポルフィリンモノマー、A としてピロメリットイミドを結合して、長寿命の電荷分離を高効率で実現した[6]。

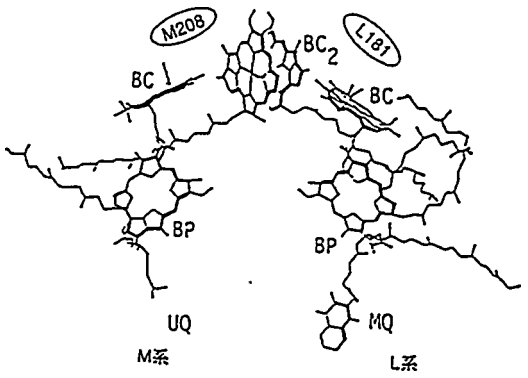


Fig. Ⅳ.1.18 Structure of reaction center of photosynthetic bacterium *R. viridis*.

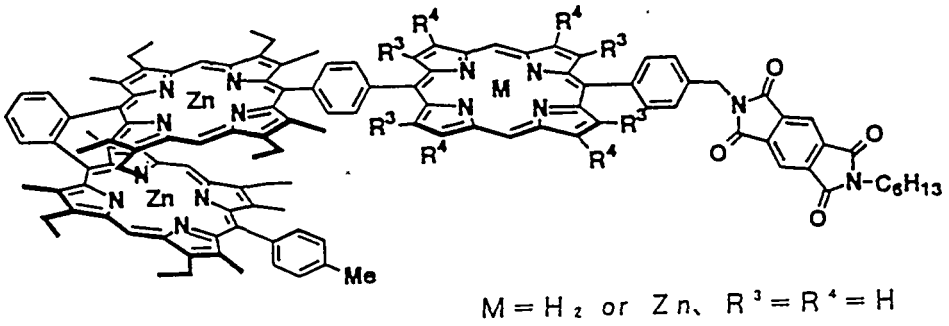


Fig. Ⅳ.1.19 Model of photosynthetic reaction center.

参考文献

1) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, and H. Michel, J. Mol. Biol., **180**, 385 (1984).
2) C.-H. Chang, D. M. Tiede, J. Tang, J. R. Norris, and M. Scheffer, FEBS Lett., **205**, 82 (1986).
3) N. Krauss, W. Hinrichs, I. Witt, P. Fromme, W. Pritzkow, Z. Dauter, C. Betzel, K.S. Wilson, H. t. Witt, and W. Saenger, Nature, **361**, 326 (1993).
4) M. Wasielewski, Chem. Rev., **92**, 435-461 (1992).
5) D. Gust, T.A. Moore, and A.L. Moore, Acc. Chem. Res., **26**, 198-205 (1993).
6) A. Osuka, S. Nakajima, K. Maruyama, N. Mataga, T. Asahi, I. Yamazaki, Y. Nishimura, T. Ohno, and K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc., **115**, 4577-4589 (1993).

1.2.1.3 フォトクロミック化合物の現状と課題

フォトクロミズムとは、光の作用により単一の化学種が化学結合の組替えを起こし、吸収スペクトルの異なる二つの異性体を可逆的に生成する現象をいい[1]、フォトクロミズムを示す物質をフォトクロミック化合物と呼ぶ。特定の光の照射で色が変化する性質は、光記録[2-4]、調光ガラス[5]への応用に期待が持たれ、一部実用化されているものもある。

ここでは、特に「分子協調」という視点に立ち、色の変化を直接利用するのではなく、光による構造変化で誘起されるフォトクロミック化合物と他の物質との相互作用の変化を利用した研究例を紹介する。

市村ら[6]は、ガラス基板上に結合したアゾベンゼン(コマンド分子)に偏光を照射することでもたらされるわずかな面内異方性を有する構造変化が、液晶全体のの配向変化を誘起できることを示した(Fig. Ⅳ.1.20)。また、Gibbonsら[7]は、アゾベンゼンとポリイミド配向膜とを組み合わせることにより、池田ら[8,9]は少量のアゾベンゼンを強誘電性液晶に混合することで、同じく光学的なアゾベンゼンの構造変化を液晶配向制御に利用している。

山崎ら[10]は、スピロピラン並びにスピロピランの着色体に近接した励起準位を有する色素をLB法にて順次積層した膜が、超高速の光スイッチとなることを示した(Fig. Ⅳ.1.21)。すなわち、スピロピランが着色状態(MC)の場合は、近接した色素(OCC、IDC)の励起準位間の相互作用によりエネルギー移動が起こるのに対し、無色状態(SP)では、そのような移動は起こらない。この性質を利用することで、1秒に10^{-12}回のNOT演算が可能になり、この高速応答性は、光コンピュータ素子として十分耐え得るものである。

さらに上田ら[11]は、スピロピランが光により表面エネルギーを変えるという性質を利用し、無機微粒子の分散制御を検討している。化学結合によってコロイダルシリカの表面上にスピロピラン基を固定する。その結果、無色状態ではコロイダルシリカは、溶媒中に一様に分散するのに対し、紫外線照射により、互いに吸着し、沈殿が起こる。

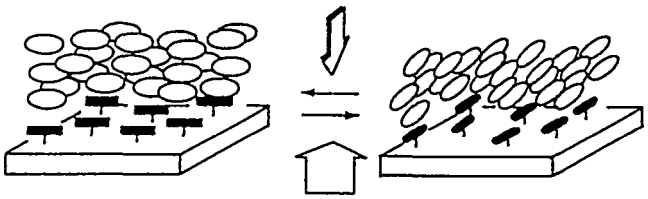


Fig. Ⅳ.1.20 Illustration of the LC alignment changes.

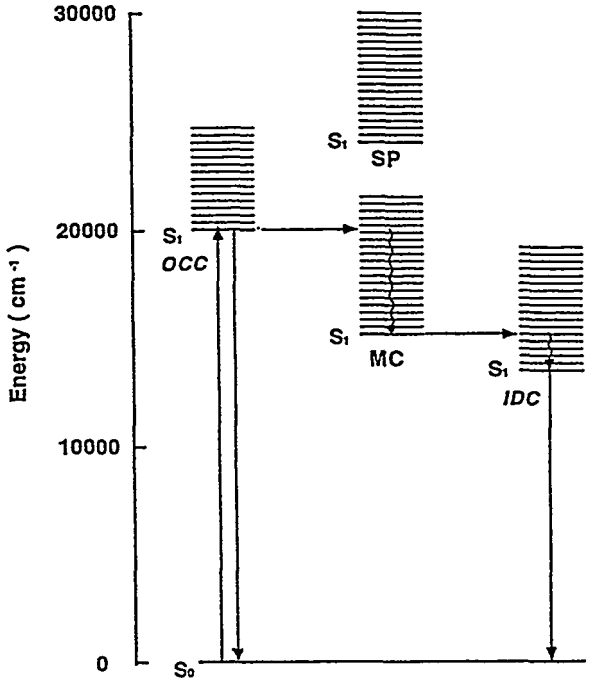


Fig. Ⅳ.1.21 Energy-level diagram of the dyes.

以上、フォトクロミック化合物の構造の光による制御で他の物質の変化を誘起する若干の研究例を述べた。波長、偏光など種々の光のパラメータに応じた分子オーダでの構造変化が可能であるというフォトクロミック化合物の性質は、分子協調材料のトリガー材料として、注目に値するものと考えられる。

参考文献

1) 堀江一之他偏, “光・電子機能有機材料ハンドブック”, 朝倉出版, 336 (1995).
2) M. Irie, J. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 227, 263 (1993).
3) J. Hibino, H. Hashida, and M. Suzuki, "Photo-reactive Materials for Ultrahigh Density Optical Memory", 25 (1994).
4) C. N. Welch and A. C. Crano, Optical World, February 1995, 25 (1995).
5) F. Ghailane, G. Manivannan, and R. A. Lessard, OPTICAL ENGINEERING, 34, 480 (1995).
6) K. Ichimura, Y. Hayashi, and N. Ishizuki, Appl. Phys. Lett., 63, 449 (1993).
7) W. M. Gibbons, T. Kosa, P. Palffy-Muhoray, P. J. Shannon, and S. T. Sun, Nature, 377, 43 (1995).
8) T. Ikeda, T. Sasaki, and K. Ichimura, Nature, 361, 428 (1993).
9) T. Sasaki, T. Ikeda, and K. Ichimura, J. Am. Chem. Soc., 116, 625 (1994).
10) I. Yamazaki, S. Okazaki, T. Minami, and N. Ohta, Applied Optics, 33, 7561 (1911).
11) M. Ueda, H. Kim, K. Ichimura, Materials Letters, 20, 245 (1994).

1.2.1.4 分子素子の現状と課題

1.2.1.4.1 分子ワイヤー

導電性ポリマーなど分子ワイヤーに関する研究は幅広く行われているが、ここでは超分子構造を有する分子ワイヤーに関する研究動向を調べた。

ルイパスツール大の J.-P. Sauvage らは、Ru のみの二核錯体 $(X_1tpy)Ru(tpy(ph)_ntpy)Ru(tpyX_2)^{4+}$ (X_1=phMe) を合成し、その部分酸化による混合原子価錯体 (Ru(Ⅱ) と Ru(Ⅲ)) の生成によって吸収スペクトルの変化を認めた[1]。顕著な特徴的としては、ふたつの金属間の電荷移動に基づく Intervalence band が近赤外領域が現れたことである。これからスルーボンド機構による電子カップリング因子 V_{ab} を次式によって求めた[2]。

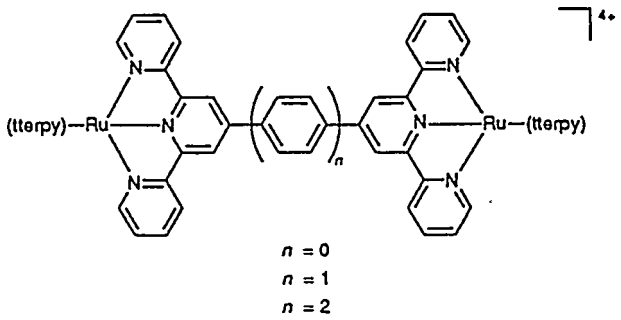


Fig. Ⅳ.1.22 Molecular structure of phenyl-bridged mixed-valence diruthenium complex.

$$V_{ab}=0.0205[\varepsilon_{max}\Delta\nu_{1/2}\nu_{max}]^{1/2}/R_{MM}$$

ここで、ε_{max} 及び ν_{max} は吸収極大における吸光係数及び波数、$\Delta\nu_{1/2}$ はスペクトルの半値幅、R_{MM} は金属間距離である[7]。V_{ab} は R_{MM} の増加とともに減少するが、n=2 (R_{MM}=20 Å、ふたつの Ru 金属は 16 個の原子で隔てられている) でも V_{ab}=0.022eV が得られ、十分な

カップリングの存在が示された。

同様なカップリングは、ポリエンをスペーサーとするRu錯体[3]やリジッドなビシクロ[2.2.2]オクタンをスペーサー(S)とする棒状のRu及びOsの二核錯体[4]でも認められた。

1.2.1.4.2 分子スイッチ

分子ワイヤーの導電性のオン/オフを可逆的に制御できれば、分子スイッチができる。導電性の制御は、金属イオンの結合、光化学的、電気化学的方法などが試みられている。

ふたつのピリジン環の3,3'-位をエチレングリコール鎖で橋架けした化合物について、この環状のエチレングリコール基に対する金属イオンの配位によるπ-π共役の制御効果が検討されている[5]。金属イオンに配位するとエチレングリコール鎖が収縮しふたつのピリジル基は約70°の角度をなすために、電子移動に変化が生じることが推測された。

光化学的な制御は、1,2-ジアリールエテンの両端のアリール基にピリジニウム基を置換したビスピリジニウム化合物で試みられている[6]。1,2-ジアリールエテンのフォトクロミック反応はよく知られており、紫外線と可視光の交互照射によって閉環/開環の可逆反応を生じる。これに伴い両端のピリジニウム基は、開環状態では非共役であるが、閉環状態では電子的に共役したビオローゲンと見なせる。実際、開環状態は電気化学的に不活性であるが、閉環状態ではビオローゲンと同様に1電子還元が生じた。

電気化学的な制御は、3,3',4,4'-テトラヒドロキシビフェニルや3,3",4,4"-テトラヒドロキシ-p-テルフェニルと2当量のRu錯体$[Ru(bpy)_2Cl_2]\cdot 2H_2O$からなる2核錯体を用いて試みられている[7]。ヒドロキシフェニル基の段階的な酸化によって、隣接フェニル基間のπ電子共役系の制御を行っている。

参考文献

1) J.-P. Collin, P. Laine, J.-P. Launay, J.-P. Sauvage, and A. Sour, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1993**, 434-435.
2) N. S. Hush, Coord. Chem. Rev., **64**, 135-157 (1985).
3) A. C. Benniston, V. Goulle, A. Harriman, J.-M. Lehn, and B. Marczinke, J. Phys. Chem., **98**, 7798-7804 (1994).
4) a) L. De Cola, V. Balzani, F. Barigelletti, L. Flamigni, P. Belser, A. von Zelewsky, M. Frank, and F. Vogtle, Inorg. Chem., **32**, 5228-5238 (1993); b) F. Vogtle, M. Frank, M. Nieger, P. Belser, A. von Zelewsky, V. Balzani, F. Barigelletti, L.De Cola, and L. Flamigni, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **32**, 1643-1646 (1993).
5) A. Gourdon, New J. Chem., **16**, 953-957 (1992).
6) S. L. Gilat, S. H. Kawai, and J.-M. Lehn, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1993**, 1439-1442.
7) L. F. Joulie, E. Schatz, M. D. Ward, F. Weber, and L. J. Yellowlees, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1994**, 799-804.

1.2.2 機能性 LB 膜

1.2.2.1 無欠陥化

有機超薄膜構築方法である LB 法は、気 / 液界面に形成された有機単分子膜を一層ずつ固体基板上に累積することにより薄膜を作製する方法である。LB 膜は分子の配向性を三次元的に構築することができる可能性を持っているばかりでなく、最近ではゲスト分子の配向・配列の制御と組織化を可能とするマトリックスとしても有望である。しかしながら、LB 膜は基板に対し法線方向の秩序性には非常に優れているものの、膜面内方向の分子配向については成膜分子の自己組織化に負うところが大きく、現在のところ自由に制御できるまでにはいたっていない。そこで膜面内の分子配向が完全に一様になる領域 (domain) を大きくする試みがなされている。

長鎖アルキルジイン酸金属塩 LB 膜は結晶状態にある時に限りトポケミカルな反応を示し、膜面内の分子配向状態・ドメインサイズとその形状の評価に適しているため、成膜の諸条件を変えて均一な分子配向状態を有する LB 膜の作製が検討されている。これまでに気相雰囲気[1]、圧縮方法[1]、展開溶媒[2]、水相中の金属イオン[3]などについての検討がなされている。気相雰囲気ではクロロホルム飽和蒸気中で単分子膜を作製することにより部分的には 3mm 径ドメインが確認されている。展開溶媒では成膜分子の結晶化速度が緩やかになる蒸気圧の低い溶媒を用いることで、数 100 μm 径のドメインが観察されている。また、Cd 塩 LB 膜に比べ Mn 塩 LB 膜では分子パッキングの違いに基づく重合速度・相転移速度の加速効果が見られ、ドメインの大きさも Cd 塩 LB 膜に比べ総じて大きく 3x1mm^2 にも達することが確認されている。

成膜分子の検討として、生体二層膜・リポソームを形成するリン脂質のようなジアルキル脂質は自己組織的な性質を持ち大変興味が持たる。重合性ジアルキル脂質 LB 膜はスペーサーを導入することで重合時の構造変化を抑え、電子顕微鏡レベルの高品質な LB 膜が得られている[4,5]。また金を蒸着させた基板上に累積したジアルキル脂質 LB 膜は、モノアルキル分子膜よりも欠陥密度が大きく低減することが報告されている[6]。

蛍光顕微鏡による単分子膜の in-situ 観察により水面上の形態を直接モニターしながら膜構造を操作し高品質 LB 膜を作製する試みがなされている[7]。両親媒性ジアセチレン単分子膜は展開時に既に固体膜であり、圧縮過程においてドメイン間でシンタリングを起こすことが確認され、更に水面上で熱処理を施した光重合ポリマー単分子膜は数 mm のドメインが形成される[8]。またジアルキルカチオン性単分子膜にアニオン性ポリマーを水相から静電的に吸着させポリイオンコンプレックスを形成させることにより、単分子膜の結晶化が制御でき、更に熱処理によりドメインサイズが著しく大きくなることが明らかにされている[9]。水相温度制御による熱処理として、脂肪酸単分子膜の融点以上で展開したアモルファス状態の膜を圧縮し、更に融点以下に冷却した結晶化単分子膜では、結晶サイズが数 100nm と大きく成長することが報告されている[10]。また、等圧熱処理した脂肪酸単分子膜は膜欠陥がほぼゼロになることが報告されている[11,12]。

LB 膜は分子配列のマニュピレーションが可能な有機薄膜として分子エレクトロニクス等の分野での期待が大きい。それ故に、望むべき構造または機能を有する LB 膜を構築するためには分子配向を制御し Defect-Free な LB 膜を作製することが重要であり、その結

果膜形成分子の持つ潜在的な機能を十分に活用した有機超薄膜の創製が可能と言える。

参考文献

1) D. Day and J. B. Lando, Macromolecules, 13, 1478 (1980).
2) B. Tieke and K. Weiss, J. Colloid and Interface Sci., 101, 129 (1984).
3) 松田宏, 江口健, 中桐孝志, 日本化学会誌, 11, 2157 (1987).
4) R. Elbert, A. Laschewsky, and H. Ringsdorf, J. Am. Chem. Soc., 107, 4134 (1985).
5) A. Laschewsky, H. Ringsdorf, G. Schmidt, and J. Schneider, J. Am. Chem. Soc., 109, 788 (1987).
6) Y. Onoue, T. Moriizumi, Y. Okahata, and K. Ariga, Jpn. J. Appl. Phys., 26, 1897 (1987).
7) K. Miyano and A. Mori, Jpn. J. Appl. Phys., 28, 252 (1989).
8) K. Miyano, Thin Solid Films, 168, 141 (1989).
9) M. Shimomura, K. Fujii, P. Karg, W. Frey, E. Sackmann, P. Meller, and H. Ringsdorf, Jpn. J. Appl. Phys., 27, 1761 (1988).
10) T. Kajiyama, K. Umehara, M. Uchida, Y. Ohishi, and R. Takei, Chem. Lett., 1515 (1989).
11) T. Kato, Jpn. J. Appl. Phys., 26, L1377 (1990).
12) T. Kato and K. Oshima, Jpn. J. Appl. Phys., 29, L2102 (1990).

1.2.2.2 非線形光学機能

LB 膜は気 / 液界面に形成された単分子膜を固体基板上に累積することにより得られる分子レベルの秩序性を有した超薄膜であり、累積形態により極性構造有した超薄膜が容易に構築できる利点を有している。そのため非線形光学機能、特に光高調波発生 (SHG、THG) を中心に検討されており、中でも対称中心のない分子集合体としての LB 膜の検討が多く、第二次高調波発生 (SHG) に関する研究が多く報告されている。

水面上の単分子膜は気 / 液界面に存在するために異方性構造を有している。そのため、その単層 LB 膜は固体基板上に累積することで SHG が確認される。粉末法により尿素の 220 倍の SHG 強度が確認されているフェロセン誘導体を両親媒性フェロセン誘導体 LB 膜として累積することで膜面内で異方性を示し、従来の有機金属化合物と比べ大きな非線形感受率を示すことが確認されている [1]。この系ではヘミシアニン系の強いアニオン依存性を示さず、アニオンが膜形成に大きな効果を持たないことが示唆されている。両親媒性ポルフィリン及びその金属錯体 LB 単層膜 [2] による SHG では錯体の金属種による SH 強度依存性が確認され、SHG 効率とポルフィリンの第一還元電位との間に相関が見られ SHG はポルフィリン環からピリジウム基への電荷移動によることが調べられている。

以上の例は単層 LB 膜からの SHG であるが X 膜、Z 膜、交互累積膜、Y 膜等の多層累積膜からの SHG も確認されている。DR I を側鎖修飾した PMMA は安定な X 膜を構築し、ポーリング処理なしでも高い非線形感受率が得られている [3]。フェニレンビニレン構造を有する全 π 共役系化合物は規則的な Z 膜を構築し安定な SHG を発現する [4,5,6]。この系は機能性部位の膜中密度低下がないため機能性を十分活かした薄膜材料が期待できる。ポリエピクロロヒドリン (PECH) を骨格としてヘミシアニン色素を修飾した 2 種類のポリマー

について、交互累積及び交互累積と中間層(ベヘン酸2層)を繰り返し累積した場合の非線形性は[7]、中間層を有するLB膜の方がSHG強度が強く層数の2乗に依存している。ピリジン誘導体ではホモY型膜でもSHG活性が確認され、更に、経時安定性に優れ容易に多層累積も可能であることも調べられている[8,9]。この系はSHG活性部位が累積過程でディッピング方向に配向することで膜面内に分子分極を構築すると考えられている。Y型膜は安定性も良いことが期待できることから、今後のLB膜を用いた2次の非線形光学材料の研究を進める上で有益な知見を与えるものと考えられる。

LB膜は上述したように分子レベルで基板法線方向の分子配向制御が可能であるが、膜面内の秩序性は成膜分子の自己組織性に依存するところが多い。膜面内の構造制御については気/液界面でのポリイオンコンプレックス[10]によりキャスト法に比べπ共役連鎖長の伸長とTHGの増加が確認されている。また、キラルな長鎖アゾベンゼン色素とアミロースアセテートの混合LB膜[11]は累積後熱処理することでSHG活性となり、熱処理により色素集合体がアンチパラなH-会合体結晶ドメインとなって自己組織的に成長することが調べられている。今後より高機能有機薄膜を創製するには、成膜分子の自己組織能力を活用した分子集合体の構築が重要になると考えられる。

LB法による材料構築は、成膜分子を積木の如く配列制御させることで分子レベルの高秩序構造の構築が可能であるため、分子素子等の機能性有機超薄膜の創製に非常に有効な手法になってくるであろう。

参考文献

1) K. Wang, C. Huang, G. Xu, X. Zhao, X. Xie, L. Xu, and T. Li, Thin Solid Films, **247**, 1 (1994).
2) S. Yamada, K. Kuwata, H. Yonemura, and T.Matsuo, J. Photochem. Photobiol. A, **87**, 115 (1995).
3) K. Kajikawa, T. Anzai, H. Takezoe, A. Fukuda, S. Okada, H. Matsuda, H. Nakanishi, T. Abe, and H. Ito, Appl. Phys. Lett., **62**, 2161 (1993).
4) A. Watakabe and T. Kunitake, Thin Solid Films, **186**, L21 (1990).
5) A. Watakabe and T. Kunitake, Chem. Lett., 905 (1991).
6) A. Watakabe and T. Kunitake, J. Colloid and Interface Sci., **145**, 90 (1991).
7) B. Anderson, J. M. Hoover, G. A. Lindsay, B. G. Higgins, P. Strove, and S. T. Kowel, Synth. Met., **28**, D683 (1989).
8) G. Decher, B. Tieke, C. Bosshard, and P. Gunter, J. Chem. Soc. Commun., 935 (1988).
9) G. Decher, F. Klinkhammer, I. R. Peterson, and R. Steitz, Thin Solid Films, **178**, 445 (1989).
10) K. Chida, M. Era, T. Tsutsui, S. Saito, T. Kurihara, and T. Kaino, Polymer Preprints, Japan, **40**, 3612 (1991).
11) M. A. Schoondorp, A. J. Schouten, J. B. E. Hulshof, E. P. Schudde, and B. L. Feringa, Recl. Trav. Chim. Pays-Bass, **113**, 250 (1994).

1.2.3 自己組織化膜

1.2.3.1 二分子膜

二分子膜は自己組織性分子が構成するナノメーターサイズの厚さの膜である。生体における細胞膜等は基本的には二分子膜構造を有しており、たん白質や糖質等と複合化することにより種々の特異的な生体機能発現するための重要な役割を担っている。

二分子膜はリン脂質等の生体分子のみから形成される特異的な構造ではなく、分子配向性や親水・疎水性バランス、分子間相互作用等のパラメーターが適切である分子構造を有する両親媒性化合物であれば自発的に形成される一般的な構造である[1]。これまでに数百種以上の二分子膜形成化合物が化学的に合成され、それらが形成する二分子膜構造に起因したさまざまな機能の発現が報告されている。

二分子膜形態のひとつである小包体(ベシクル)は内相と外相を分離する機能を有しており、内相トラップさせた薬物を、膜の透過特性を制御することにより放出させるドラッグデリバリーシステムとしての応用が期待される。その基礎的なアプローチとして、ゲルろ過等によりベシクル内に基質を保持させ、二分子膜を通しての外水層への基質の放出挙動が検討され、二分子膜会合体の相転移温度や界面活性剤添加により制御されることが報告されている。物質透過については、二分子膜の高分子化[2]やフルオロアルキル両親媒性化合物[3]を用いることにより膜のバリア性を高めることについても検討されている。

以上の例はいずれも二分子膜を物質透過のバリアとしての機能に着目したものであるが、これらに対し、選択的な物質透過を発現させることを目的に二分子膜にチャンネルを形成させる試みも行われている。これまでに種々のチャンネル形成化合物が合成されており、Li^+等の金属イオン[4]やプロトン[5]、グルコース[6]等の選択透過が調べられている。

また超分子構造構築の試みとして、選択的な水素結合を二分子膜形成に利用した報告がある。従来の二分子膜形成が同一の両親媒性化合物が単に集合することに基づいていたのに対し、異なる分子が相補的水素結合を形成することによっても高次の二分子膜組織が得られている[7]。それによると、たとえばメラミン長鎖誘導体と親水基(アンモニウム)を有するイソシアヌル酸誘導体を水中に分散すると、両者が交互配列して相補的な水素結合を形成することにより複合二分子膜を形成するという。この二分子膜は従来の二分子膜同様に相転移特性も示し[7]、キャスト法により自己支持性のフィルムを得ることも可能である。[8]これらの水中での会合挙動を紫外－可視吸収スペクトル等で解析した結果から、分散系の昇温、降温により会合体が、ゲル状態－液晶状態－モノマー分散状態の間を可逆的に変化し、いったん分子分散状態になっても自己組織的に二分子膜構造を再構築することも示されている[8]。つまり、複合二分子膜を形成している個々の分子は、相補的な水素結合によって相互に分子認識をしているとも考えられる。

自己組織化による二分子膜の構築は、分子レベルでの構造を制御するための最も基本的、かつ重要な機構、プロセスと考えられ、分子素子といった分子協調材料の創製にも必須となってくるであろう。

参考文献

1) T. Kunitake and Y. Okahata, J. Am. Chem. Soc., 99, 3890 (1977).

2) H. Ringsdorf, B. Schlarb, and J. Venzmer, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27, 113 (1988).
3) T. Kunitake, Y. Okahata, and S. Yasunami, J. Am. Chem. Soc., 104, 5547 (1982).
4) A. Grove, M. Mutter, J. E. Rivire, and M. Montal, J. Am. Chem. Soc., 115, 5919 (1993).
5) K. S. Akerfeldt, R. M. Kim, D. Camac, J. T. Groves, J. D. Lear, and W. F. DeGrado, J. Am. Chem. Soc., 114, 9656 (1992).
6) P. R. Weatmark and B. D. Smith, J. Am. Chem. Soc., 116, 9343 (1994).
7) N. Kimizuka, T. Kawasaki, and T. Kunitake, J. Am. Chem. Soc., 115, 4387 (1993).
8) N. Kimizuka, T. Kawasaki, and T. Kunitake, Chem. Lett., 1994, 33.

1.2.3.2 金チオラート膜

1.2.3.2.1 膜生成と構造

約10年前にベル研究所のR. G. Nuzzo（現イリノイ大）及びD. L. Allara（現ペンシルバニア州立大）は、蒸着法で作成したゼロ価のAu表面にジスルフィド化合物(RSSR:Rは直鎖状アルキル基)が化学吸着し、自発的に単分子膜を形成することを見い出した[1]。ジスルフィド化合物と同様にスルフィド化合物(RSR)やアルカンチオール(RSH)もAu表面に単分子膜を形成する。通常、この単分子膜は、これらの有機イオウ化合物の溶液(～1 mM)に清浄なAu表面を室温で浸すだけで作成できる。走査型プローブ顕微鏡(SPM)やIRスペクトル等の各種表面分析法、あるいは濡れ性の測定等からSAMの特性が調べられている。その結果、アルカンチオールもジアルキルジスルフィドも、高密度に充填した単分子膜を生成する[2,3]。ただし、アルカンチオールの場合、アルキル基の鎖長に依存して配列の異なる分子膜が形成する。また、ジアルキルスルフィドの分子膜は、アルカンチオールの場合よりも構造が乱れていることが示唆されており、液晶状あるいはガラス状態の可能性がある[4]。

Auはイオウに対して特異的に親和性を示すので、アルカンチオールのアルキル鎖の他端にハロゲン、カルボキシル基、オレフィン、水酸基等の官能基を有するチオールを用いて、それらの官能基が膜の表側に並んだ単分子膜を作ることができる[5]。こうした膜生成は平坦表面だけでなく、Au微粒子(ナノパーティクル)の表面にも可能である[6]。Au表面でのイオウの化学吸着の反応メカニズムについては完全にはわかっていない。有機イオウ化合物がAu(0)表面でAu(I)チオラート(RS^-Au^+)となって吸着している機構が提出されている[7,8]。

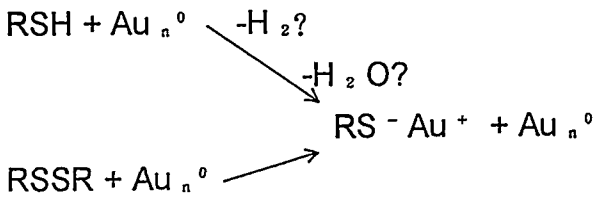


Fig. IV.1.23 Reaction of alkanethiols or dialkyl disulfides with a gold surface.

S原子がAu表面にどのように配列しているかは必ずしも明らかではないが、電子線回折の結果からこれまでは$(3^{1/2}x3^{1/2})R30°$構造で配列していると推測されていた[9]。それによればS原子はAu表面上でエネルギー的に最適なホローサイト(空隙部分)に位置し、隣接S原子間の距離は約5 Åと見積もられる。また、アルキル鎖についても、ほとんど完全にトランス構造をとって伸びきって、Au表面の法線に対して約30°傾いており、膜表面に近いアルキル鎖の先端部分は分子内回転によってゴーシュ構造を取り得るが、内側部分

は結晶状態になっていると考えられている。

ところが最近、斜入射X線回折(Grazing Incidence X-ray Diffraction)や高分解能XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)測定から、Au表面のS原子の存在状態に2種類あるらしいという結果が報告されている[10,11]。これによると最近接S原子同士でジスルフィド結合を形成し、S-S間の距離は約2.2 Åと結論されている。このS原子の配列においても、アルキル鎖の2次元的な六方晶パッキングはS-C結合部位でゴーシュ配置をとることによって可能であるという。

ごく最近まで原子レベルで平坦と思われていたチオレート膜の表面に、約10nmの無数の欠陥(穴)の存在することがSTM観察によって明らかにされた[12]。穴の深さが金1原子分に相当すること、また穴内部においてもチオラート由来の$(3^{1/2}x3^{1/2})R30^{\circ}$の規則構造が見られることから、現在のところ、これら欠陥部は、一度吸着したチオール分子が金ごと脱着し、そこに再度チオールが吸着したものであると理解されている[13]。

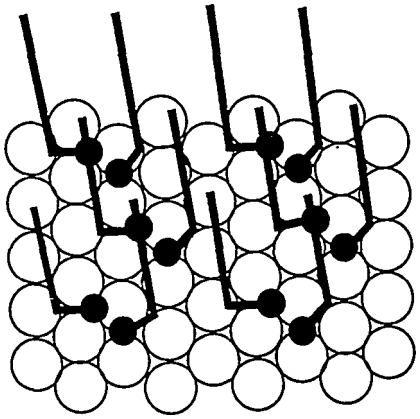


Fig. Ⅳ.1.24 Possible structure of an alkyl thiolate monolayer on Au(111).

Au以外にも、Ag、Cuなどの表面にも安定な単分子膜を形成する[14]。Ag上ではアルキル鎖はAu上と同様にほとんど完全にトランス構造をとって伸びきっているが、Ag表面の法線に対する傾きは約13°でありAuとは異なる。Cuの場合のアルキル鎖の傾きはAgと同じであるが、構造の乱れが見られる。

参考文献

1) R. G. Nuzzo and D. L. Allara, J. Am. Chem. Soc., **105**, 4481-4483 (1983)
2) M. D. Porter, T. B. Bright, D.L. Allara, and C.E.D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc., **109**, 3559-3468 (1987).
3) R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, and D. L. Allara, J. Am. Chem. Soc., **109**, 2358-2368 (1987).
4) E. B. Troughton, C. D. Bain, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, D. L. Allara, and M. D. Porter, Langmuir, **4**, 365-385 (1988).
5) C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, and R. G. Nuzzo, J. Am. Chem. Soc., **111**, 321-335 (1989).
6) a) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1994**, 801-802; b) M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and C. Kiely, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1995**, 1655-1656.
7) G. M. Whitesides and P. E. Laibinis, Langmuir, **6**, 87-96 (1990).
8) L. H. Dubois and R. G. Nuzzo, Ann. Rev. Phys. Chem., **43**, 437-463 (1992).
9) L. Strong and G.M. Whitesides, Langmuir, **4**, 546 (1988).
10) P. Fenter, A. Eberhardt, and P. Eisenberger, Science, **266**, 1216-1218 (1994).
11) Ch. Zubragel, C. Deuper, F. Schneider, M. Neumann, M. Grunze, A. Schertel, and Ch. Woll, Chem. Phys. Lett., **238**, 308-312 (1995).

12) C. Schonenberger, J.A.M. Sondag-Huethorst, J. Jorritsma, and L.G.J. Fokkink, Langmuir, 10, 612 (1994).
13) a) T. Han and T. P. Jr. Beebe, Langmuir,10, 2705 (1994); b) K. Edinger, A. Golzhauser, K. Demota, Ch. Woll, and M. Grunze, Langmuir, 9, 4 (1993); c) U. Durig, O. Zuger, and B. Michel, Phys. Rev. B., 48, 1711 (1993).
14) P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y.-T. Tao, A. N. Parikh, and R. G. Nuzzo, J. Am. Chem. Soc., 113, 7152-7167 (1991).

1.2.3.2.2 共吸着膜

金表面にチオール化合物が吸着して単分子膜を形成することはよく知られているが、末端構造の異なる2種類の長鎖チオール化合物吸着膜の相分離メカニズムがSTM観察により

$$HS(CH_2)_{15}CH_3$$

$$HS(CH_2)_{15}COOCH_3$$

報告されている[1]。それによると、吸着膜の形成は3段階の過程から起こっているといい、相分離はその2段階目に吸着分子の表面拡散で誘起されるミクロドメインによるものである。ドメインサイズがナノメーターオーダーと小さいのは、固体表面上でのチオール分子のモビリティーが小さいためと考えられる。このように吸着膜は、吸着分子がいったん固体基板と接触したあとにも自己組織化によりより安定な配列構造へと移行するのではないかということが示されてきている。

その一例として、チオール化合物ではないが、ポルフィリン誘導体[2]や、クリスタルバイオレット[3]といった平面性の高い有機分子が、ヨウ素修飾した金表面に吸着し極めて規則性の高い配列構造を形成するという報告がなされている。それによると、この吸着膜形成メカニズムも上で述べた長鎖チオールの相分離過程と類似していると考えられるが、まずヨウ素修飾金表面にポルフィリン誘導体や、クリスタルバイオレット分子が吸着し(この状態では、配列規則性は低い)、次に吸着分子が表面拡散することで分子同士が自己組織化し、規則性の高い配列が形成されるという。このメカニズムはSTMのin-situ観察により裏付けられている。ヨウ素修飾していない金表面では、このような自己組織化による再配列過程は見られないが、それは金表面と有機分子とでは相互作用力が強すぎ、いったん吸着した分子の表面拡散が起こらないためであろうと考えられている。規則的な吸着膜の形成は、基板からのエピタキシャル的な相互作用と、吸着分子間の相互作用に起因する自己組織化力のバランスにより決定されるものであろうと結論づけられている。

また、末端構造と鎖長の異なる2種類のチオール化合物の金表面への吸着挙動を単分子層中の分子間相互作用を考慮した熱力学的関係式と比較検討した報告もなされている[4]。

$$HS(CH_2)_{21}CH_3$$

$$HS(CH_2)_{11}OH$$

それによると、金を2種類のチオール化合物を含む溶液に入れると、第一段階では2成分とも金表面に吸着するが、さらにそのまま溶液に入れた状態を保ち平衡状態とすると吸着分子の面内拡散により、どちらか一方の分子のみが金表面を覆うようになる。しかし、平衡状態になる前に溶液から取り出すと2成分とも吸着した状態で面内拡散し両者のドメインが形成されるという。

以上のいずれの例から、これまであまり解明されていなかった固体基板への有機分子の吸着メカニズムが、吸着、拡散、自己組織化、再配列といった過程から起こっているということが明らかとなってきた。これらメカニズムがさらに解明されていくことにより、LB法とは異なった手法によっても、任意な構造の単分子膜を形成するための指針が得られることになり、分子素子等の機能性有機超薄膜の創製につながると期待される。

参考文献

1) S. J. Stranick, A. N. Parikh, Y. -T. Tao, D. L. Allara, and P. S. Weiss, J. Phys. Chem., 98, 7636-7646 (1994).
2) M. Kunitake, N. Batina, and K. Itaya, Langmuir, 11, 2337-2340 (1995).
3) M. Kunitake, N. Batina, and K. Itaya, Polym. Prepr., Jap, 44(3), 298 (1995).
4) J. P. Folkers, P. E. Laibinis, and G. M. Whitesides, J. Phys. Chem., 98, 563-571 (1994).

1.2.3.2.3 パターニング

金チオラート膜は、分子層が共有結合で基板に結合し、かつ分子配列も基板表面の原子配列を反映した構造をしていることから、有機薄膜材料としての応用が期待される。薄膜の重要な応用のひとつにパターニング技術がある。これには、リソグラフィー法、共吸着法、走査プローブ法などがあり、今後の発展が期待される。ここではハーバード大の G. M.Whitesides らの開発した μCP(Micro-contact Printing) 法を紹介する[1]。まず、汎用フォトレジストに光リソグラフィーでパターンを作成し、この型の上にポリジメチルシロキサン (PDMS) を流し込んで固めてパターンを写しとる。この PDMS フィルムをゴム印に見立ててインクをつけるようにアルカンチオールのエタノール溶液をつけて、シリコンウエファの Au 蒸着膜の表面に押しつければ、Au 表面にパターン通りのチオール膜が形成されることになる。後処理としては、チオールの付着していない部分の Au 表面を、化学エッチングによって除去するなり、水酸

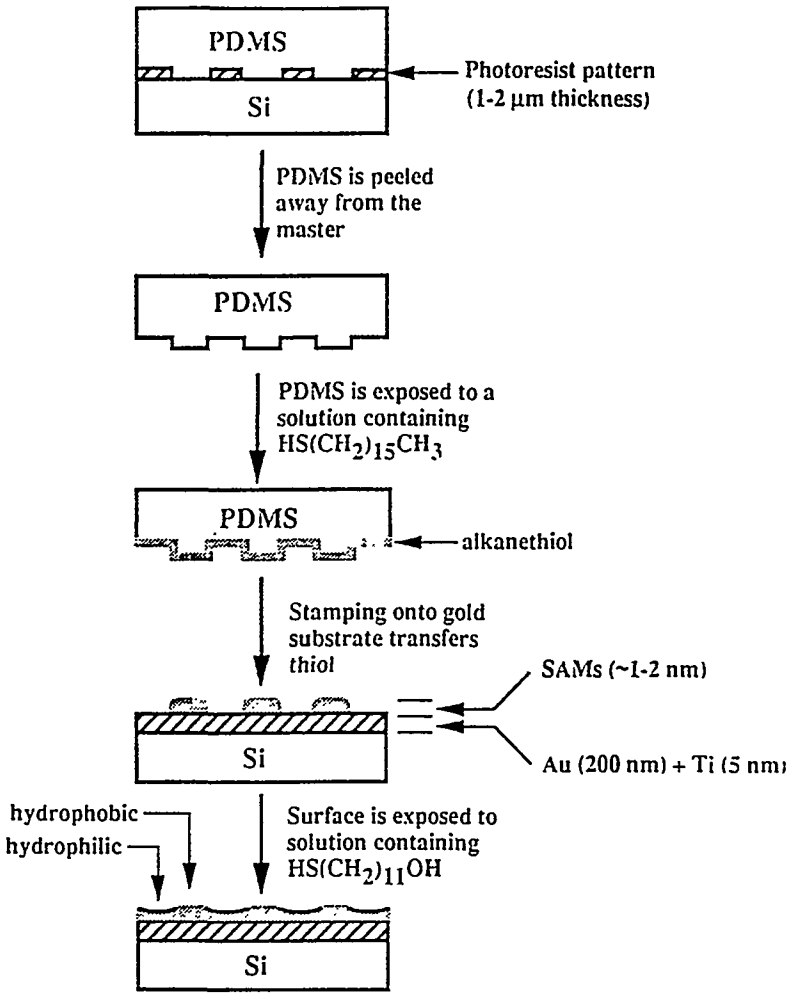


Fig. IV.1.25 Procedure for fabrication of patterned SAMs on gold by microcontact printing (μCP).

基等の官能基をアルキル末端に持つ別のチオールで修飾してパターン通りの疎水性 / 親水性の表面改質を行うなどの方法が考えられる。実際この方法によって、0.2 ～ 100 μm の線幅のパターンが作成できた。

STM によるナノメーターサイズの微細加工は、テキサス大の R.M. Crooks や A.J. Bard らが試みている[2,3]。彼らによれば、正のバイアス電圧印加のスキャンで SAM がはぎ取られてピット (直径 >60nm) が形成され、負のバイアス電圧印加で逆にマウンドが形成されること、ピットの深さは SAM の厚さ (2.2 ～ 2.8nm) よりも浅い (0.5 ～ 0.7nm) ことなどが明らかになった。ピットを形成するモードでは、STM のチップは SAM 層内に入ってはぎ取っていると考えられている。また、チオールをはぎ取った部分に CVD による選択的 Cu コートが試みられている[2b]。

参考文献

1) a) A. Kumar, H.A. Biebuyck, and G.M. Whitesides, Langmuir, **10**, 1498-1511 (1994), b) E. Kim, A. Kumar, and G. M. Whitesides, J. Electrochem. Soc., **142**, 628-633 (1995).
2) a) C.B. Ross, L. Sun, and R.M. Crooks, Langmuir, **9**, 632-636 (1993); b) J. K. Schoer, C.B. Ross., L. Sun, R.M. Crooks, T.S. Corbitt, and M.J. Hampden-Smith, Langmuir, **10**, 615-618 (1994).
3) Y.-T. Kim and A.J. Bard, Langmuir, **8**, 1096-1192 (1992).

1.2.3.3 有機シランカップリング剤

アルキルトリクロロシラン ($RSiCl_3$:R はアルキル基) やトリアルコキシシラン化合物 ($RSi(OCH_3)_3$:R はアルキル基) 等のシランカップリング剤はガラスやポリビニルアルコール等のようにフリーの水酸 (OH) 基がむき出しとなっている表面に化学吸着し、単分子膜を形成することが知られている[1]。ただしこの化合物は溶媒中の水や空気中の湿気などで容易に重合するので、単分子膜を形成するには取り扱いの注意が必要である。

有機シランカップリング剤の応用としては、液晶の配向処理がある。ベル研の F. J. Kahn らは 20 年以上も前に、ガラス基板を有機シランカップリング剤 (DMOAP:N,N- ジメチル -N - オクタデシル -3- アミノプロピルトリメトキシシリルクロリド) で処理して、極めて安定した垂直配向の液晶セルを得た[2]。さらに、彼らは同様な有機シランカップリング剤によるガラス基板処理によって液晶の平行配向も得ている[1d,2]。

有機シランカップリング剤の SAM のパターニング法には、UV リソグラフィーの他に、AFM による微細加工が試みられている[3]。試

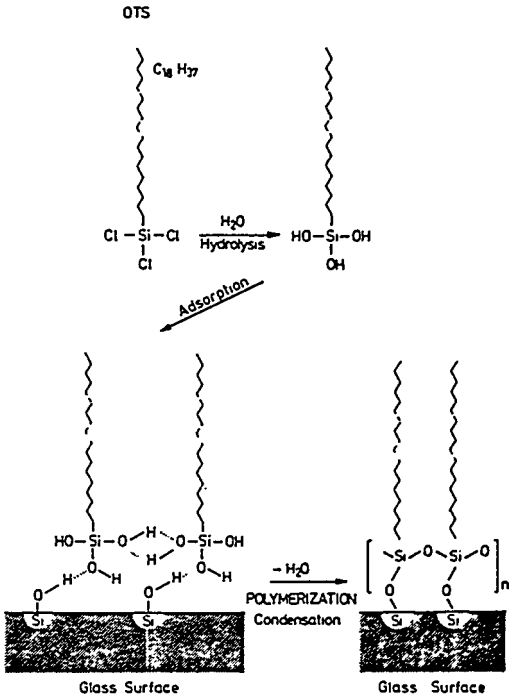


Fig. Ⅳ.1.26 Chemisorption of silyl coupling reagent on glass.

料としてガラススライドに形成した1-ブロモウンデシルトリクロロシランのSAMをアジドナトリウムで処理して表面の臭素をアジド化したものが用いて、還元的雰囲気の中でPtを蒸着したシリコンチップのAFMを用いて走査し、Ptの還元触媒反応でアジドを一級アミンに変えることが出来た。アミンに変換したことは、蛍光性物質の標識で確認している。AFMのPt被覆チップで走査した領域の約10%がアジドからアミンに変わっていることがわかった。今後は、チップの形状、反応条件等を改善してより反応収率を高めていくことが必要である。

最近、有機シランカップリング剤のアルキル端側にアゾベンゼンなどの光反応性官能基を結合した配向剤で処理することによって、液晶の配向を光で制御する手法が見い出された[4]。表面のアゾベンゼン分子層のシス-トランス光異性化に従って液晶の配向変化が誘起されることから、コマンドサーフェスと呼ばれている。

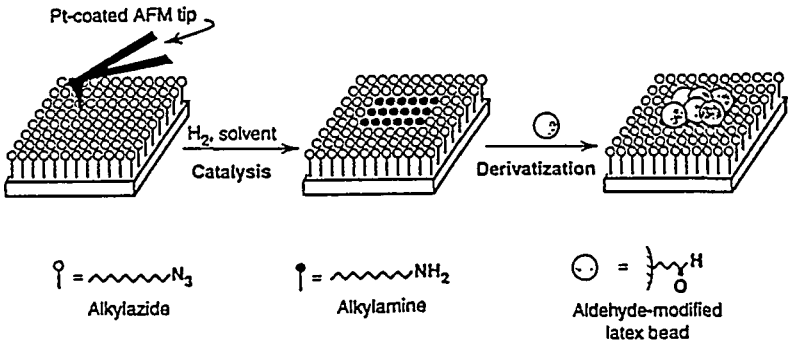


Fig. Ⅳ.1.27 Chemical modification of SAM surface with a Pt-coated AFM tip.

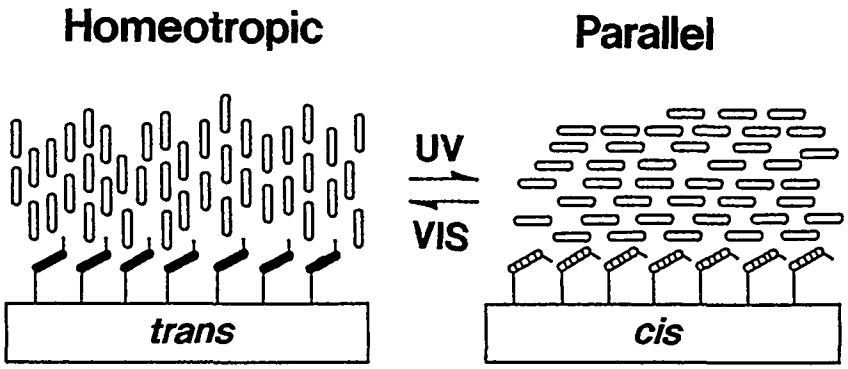


Fig. Ⅳ.1.28 Schematic representation of command surface.

参考文献

1) a) E. P. Plueddemann, H. A. Clark, L. E. Nelson, and K. R. Hoffman, Modern Plastics, **39**, 135 (1962); b) W.A. Zisman, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **8**, 98-111 (1969); c) L.-H. Lee, J. Colloid Interface Sci., **27**, 751-760 (1968); d) Jacob Sagiv, J. Am. Chem. Soc., **102**, 92-98 (1980).

2) a) F.J. Kahn, G. N. Taylor, and H. Schonhorn, Proc. IEEE, **61**, 823 (1973); b) F.J. Kahn, Appl. Phys. Lett., **22**, 386 (1973).

3) W.T. Muller, D.L. Klein, T. Lee, J. Clarke, P.L. McEuen, and P.G. Schultz, Science, **268**, 272-273 (1995).

4) a) K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, and K. Aoki, Langmuir, **4**, 1214-1216 (1988); b) Y. Kawanishi, T. Tamaki, T. Seki, M. Sakuragi, and K. Ichimura, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **218**, 153-158 (1992).

1.2.4 無機・有機ハイブリッド化合物

1.2.4.1 層状化合物

ペロブスカイト型層状化合物は、組成式 A_2MX_4(Aは一価カチオン、Mは二価の金属イオン、Xはハロゲンイオン)の化合物で、その結晶は二次元のペロブスカイト型構造が層状に積み重なったものをさす。構造をもう少し具体的にいうと、金属イオン(M=Cu、Pd、Cd、Mn、Sn等)の周囲をハロゲンイオン(X=F、Cl、Br、I)が八面体状に取り囲み、隣り合った八面体は頂点を共有して2次元の層(シート)を形成し、カチオンAは2次元シートの間に入り込んだ構造をしている。

カチオンAとして、アルカリ金属以外に脂肪族アミンやπ共役系等[1]のカチオン性有機物が用いられる。カチオン性有機物を用いた場合には、有機物が無機物のシートの間にサンドイッチ状にはさまれた構造をとるので、無機物層と有機物層が交互に並んだヘテロ構造が得られる。

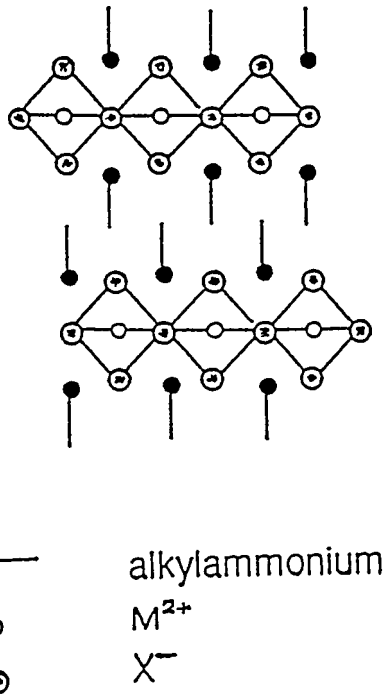


Fig. Ⅳ.1.29 Layered organic-based perovskite compounds.

この化合物が特に興味を持たれているのは、金属が持つ電気的、光学的あるいは磁気的性質が、2次元構造を反映した独特の特性を示すことにある。IBMワトソン研究センターのD.B. Mitziらは、SnI_2と$C_4H_9NH_2/CH_3NH_2$から作った$(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Sn_nI_{3n+1}$のペロブスカイト層状化合物の結晶が、n<3では半導体的な導電挙動を示すが、n>3で金属的となることが見いだしており、無機層の構造を乱すことなく導電性を変化させることが出来て、興味深い[2]。また、$(RNH_3)_2PbX_4$ (X: ハロゲン)は2次元半導体構造に由来する励起子帯からのシャープな発光を示す。この性質を利用してエレクトロルミネッセンス(EL)素子への応用が試みられている[3]。

ペロブスカイト以外にも構造のきちんとした無機・有機交互積層膜が得られている。例えば、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド(PDDA)と雲母に似た層状の合成シリケート(ヘクトライト、ラポナイトR: シリケートが集合し得られる、直径25-35nm、厚さ0.96nmのシート)を交互にイオン結合でシリコンウエファ(100)面上に積層したり[4]、ヘクトライト/有機複合体を気水界面に調製して配列させ、LB法で基板に移し取ってZ型累積膜を調製している[5]。

テキサス大のT.E. Mallouk(現ペンシルバニア州立大)らは、Au及びSi基板上にそれぞれアルキルリン酸のジスルフィド化合物($[-S(CH_2)_4PO_3H_2]_2$)及びシランカップリング化合物($HO(CH_3)Si(CH_2)_3PO_3H_2$)の自己組織化膜を形成した後、$ZrOCl_2$溶液とα,ω-ビスリン酸(1,10-デカンジイルビスリン酸、DBP;$H_2O_3P(CH_2)_{10}PO_3H_2$)溶液に交互に5～10分間浸積し、無機/有機の混合多層膜を作成した[6]。

また、金属イオンとしてZr^{4+}(4価)以外にも2価金属イオン(Cu^{2+}、Zn^{2+})を用いて

金属 / α , ω - アルキルビスリン酸多層膜の調製が試みられている[7]。この場合膜の生成速度は Zr^{4+} よりも早いので、100 層などの多層膜を容易に調製できる。

同様の無機・有機交互積層膜が、ポリアリルアミン ·HCl(PAH) と α-$Zr(HPO_4)_2$ (α-ZrP) でも得られている[8]。また、LB 膜法を用いて Zr/ オクタデシルリン酸多層膜が作成されている[9]。

参考文献

1) R. Azumi, K. Honda, M. Goto, J. Akimoto, Y. Oosawa, H. Tachibana, T. Nakamura, M. Tanaka, and M. Matsumoto, Acta Cryst., C51, 2534 (1995).
2) D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. harison, and A. M. Guloy, Nature, 369, 467-469 (1994).
3) M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui, and S. Saito, Appl. Phys. Lett., 65, 676-678 (1994).
4) E. R. Kleinfeld and G. S. Ferguson, Science, 265, 370-373 (1994).
5) N. A. Kotov, F. C. Meldrum, J. H. Fendler, E. Tombacz, and I. Dekany, Langmuir, 10, 3797-3804 (1994).
6) a) H. Lee, L.J. Kepley, H.-G. Hong, and T. E. Mallouk, J. Am. Chem. Soc., 110, 618-620 (1988); b) H. Lee, L. J. Kepley, H.-G. Hong, S. Akhter, and T. E. Mallouk, J. Phys. Chem., 92, 2597-2601 (1988).
7) H. C. Yang, K. Aoki, H.-G. Hong, D. D. Sackett, M. F. Arendt, S.-L. Yau, C.M. Bell, and T.E. Mallouk, J. Am. Chem. Soc., 115, 11855-11862 (1993).
8) S. W. Keller, H.-N. Kim, and T. E. Mallouk, J. Am. Chem. Soc., 116, 8817-818 (1994).
9) a) H. Byrd, J. K. Pike, D. R. and Talham, Chem. Mater., 5, 709-715 (1993); b) H. Byrd, S. Whipps, J. K. Pike, and D. R. Talham, Thin Solid Films, 244, 768-771 (1994).

1.2.4.2 層状化合物の層間を利用した反応・構造制御

粘土鉱物や黒鉛に代表される層状化合物は層間にイオンや分子を挿入することができる (この現象をインターカレーションという)。層状化合物をホスト、挿入されるイオンや分子をゲストとして種々の包接化合物 (層間化合物) が合成できることから、新規な機能を有する複合材料の創製手段として注目されている。ホストとしてよく使用されているモンモリロナイトは2枚のシリカ四面体シートがアルミナ八面体シートを挟み込んだ層 (単位層) が数枚重なった構造をしており、単位層の厚みは約 1nm である。アルミナ八面体中の Al^{3+} の一部が Mg^{2+} に置き換わっているため単位層は負電荷を帯びているが、層間に存在する Na^+ によって電気的中性が保たれている。この構造を化学反応場の観点でながめると、モンモリロナイトの層間は層表面の電荷とナノメーターオーダーの狭い空間の作用によりインターカレートされた分子を吸着し配向させるとともに、表面が酸触媒サイトとして作用するため、精密な有機合成を行える場であるといえる。

ゲストが層空間から束縛を受けることを利用して反応を制御させた例としてオレフィンの光二量化反応がある。スチルバゾールイオンをインターカレーションで層間に配置し光を照射すると選択的に syn 頭 - 尾型二量体に変化する[1]。フェニル桂皮酸ナトリウム類とアニオン交換型粘土のハイドロタルサイトにおいては syn 頭 - 頭型二量体が選択的に形成される[2]。Sn^{4+} や Fe^{3+}、Al^{3+} イオン交換モンモリナイトは強酸性の固体酸として作用する。

これらを2-シクロヘキセノンへのシアノトリメチルシランの共役付加反応に用いた場合、1,4-付加体が効率よく選択的に得られる[3]。ピラードクレイ(多孔性粘土)の酸触媒能と空間場を利用した例としてポルフィリンの合成が報告されている。アルデヒドとピロールを粘土空間で反応させると従来法より収率が向上するが、収率には粘土鉱物の触媒能とメソ孔が関係している[4]。粘土層空間をポリマー合成の場に利用する試みはビニルピリジン[5]、アクリルアミド[5]、スチレン[5]、メチルメタクリレート[6]など多くのモノマーについて行われている。得られた高分子層の厚みから判断して予め層内に侵入したモノマーが重合するだけで層外からのモノマーの供給はないと判断される。ε-カプロラクタムの場合は様子が異なっていて無限膨潤の傾向を示す[7]。層間カチオンが開環重合触媒として作用し、層間でのみ重合が開始し重合進行時に層外のモノマーを層間に引き込むためとされている[8]。

反応場としては分子ふるい機能を有する層間架橋多孔体やシリケートシートを折り曲げて得られる多孔体の孔空間の利用も興味ある対象であり、さらに研究が進み新しい優れた機能を有する材料が創製されるものと期待される。

参考文献

1) H. Usami, K. Takagi, and Y. Sawaki, J. Chem. Soc. Perkin Trans., **2**, 1723 (1990).
2) 高木克彦, 宇佐美久尚, 志知哲也, 沢木泰彦, 光化学討論会講演要旨集, 55 (1991).
3) K. Higuchi, M. Onaka, and Y. Izumi, Bull. Chem. Soc. Jpn., **66**, 2016 (1993).
4) 尾中篤, 有機合成化学協会誌, **53**, 392 (1995).
5) H. Z. Friedlander and C. R. Frank, Polym. Lett., **2**, 475 (1964).
6) A. Blumstein, J. Polym. Sci., A3, 2653 (1965).
7) Y. Fukusima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, Clay Miner., **23**, 27 (1988).
8) 福嶋喜章, 表面, **32**, 233 (1994).

1.2.4.3 バイオミメティックアセンブリ

生物が歯、骨、腎石、貝を形成するプロセス(バイオミネラリゼーション)は、組織化された有機マトリックスによって溶液中の無機物結晶の核生成と成長を制御し、定まった大きさ及び形態の形成を行う複雑なプロセスである。同様なプロセス技術(バイオミメティクプロセス)を確立することが望まれている。

バイオミメティクプロセスの特長としては、1) 低温、低コスト、環境に優しいプロセスである、2) 高密度の結晶が作成できる、3) 複雑な形状やポーラスな表面にも作製可能である、4) プラスチックなど熱処理に不向きな基板にも広く用いられる、5) ミクロンオーダーの解像度のパターニングが直接できる、などがある。これらの点でこれまでのゾル-ゲル法や気相法よりも優れている。問題点としては、溶液中の結晶成長であるから結晶成長に時間がかかること、結晶成長の最適条件を結晶形成過程の間持続しなければならないことなどがある[1]。

プラスチックにセラミックスフィルムをコーティングする技術は、光学、磁性、不透過、ハード等のコーティングとして、また電子用材料への応用などニーズが非常に大きい。生物は蛋白質や多糖類などのアニオン基を界面に集めて無機物の結晶成長を促進している。大きな表面エネルギーの界面をつくることで、溶液バルク中の結晶成長(ホモジニアス成

長)よりも固液界面での成長(ヘテロジニアス成長)の促進を図っているのである。従ってバイオミメティックプロセスとしては、基板表面の化学的修飾、自己組織化膜の吸着、機能性ポリマーの電気化学的な吸着、LB膜の形成等によってアニオン基を導入することが有効である[1]。この処理によって、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム(アパタイト)、シュウ酸カルシウム、FeOOH、Fe_2O_3,SnO_2、CdS、$Al(OH)_3$等の"生物"セラミックスのフィルムが形成されている。また、予めパターニング処理を施した自己組織化膜の上に結晶成長を行い、直接パターニングをする方法が報告されている[2]。

また、脂質分子の自己組織化を利用した鉱物化の研究が活発に行われている。九大の国武らは、合成脂質二分子膜の層間にポリシロキサンの超薄膜を合成した[3]。合成法は、二分子膜を形成する両親媒化合物と$MeSi(OMe)_3$を水に分散しこれをフッ素樹脂の上にキャストして、メトキシシリル基の加水分解と縮合を行った。こうして出来たキャスト膜からクロロフォルムで二分子膜を取り除くと厚さ15 μmのポリシロキサンの薄膜が得られた。この薄膜はさらに薄い膜(厚さ約20 Å)から成る多層構造をしていることが認められた。この手法はポリマーの2次元ネットワークの形成にも有効である[4]。また、同様な合成脂質二分子膜構造を利用した無機化合物のクラスターの形成も行われている[5]。

バース大のS. Mannらは、円筒状多層ラメラをエチレングリコール中で形成させる際に、硫酸(-OSO^-_3)基を導入した糖脂質(S-Cer)を少量混合して作成し、これをテンプレートとして鉄酸化物の鉱物化を行っている[6]。

米海軍研究所のS. Baralらは、キラルなリン脂質が自己組織的に形成するチューブ(直径0.5μm、長さ50～100μm)にゾル-ゲル法でシリカ膜を析出させ、熱処理で脂質チューブを取り除いて厚さ約50nmのシリカ(アモルファス)のナノチューブを作成している[7]。

参考文献

1) B. C. Bunker, P. C. Rieke, B. J. Tarasevich, A. A. Campbell, G. E. Fryxell, G. L. Graff, L. Song, J. Liu, J. W. Virden, and G. L. McVay, Science, 264, 48-55 (1994).
2) P. C. Rieke, B. J. Tarasevich, L. L. Wood, M. H. Engelhard, D. R. Baer, and G. E. Fryxell, Langmuir, 10, 619-622 (1994).
3) K. Sakata and T. Kunitake, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1990, 504-505.
4) a) S. Asakuma, H. Okada, and T. Kunitake, J. Am. Chem. Soc., 113, 1749 (1991); b) K. Fukuta, Y. Itami, R. Shimizu, and T. Kunitake, Thin Solid Films, 210/211, 828-830 (1992).
5) N. Kimizuka, T. Maeda, I. Ichinose, and T. Kunitake, Chem. Lett., 1993, 941-944.
6) D. D. Archibald and S. Mann, Nature, 364, 430-433 (1993).
7) S. Baral and P. Schoen, Chem. Mater., 5, 145-147 (1993).

1.2.4.4 超微粒子表面と有機ポリマー

無機超微粒子と有機ポリマーからなる無機・有機ハイブリッド材料は、多くの材料分野で高機能性/多機能性材料として期待されている。このようなハイブリッド材料は、医療やバイオテクノロジーの分野では、磁性微粒子を有機ポリマーで被覆(カプセル化)し、表面に抗体や酵素を固定化した、インテリジェント型DDS(Drug Delivery System)材料として注目を集めている[1-4]。

無機超微粒子の有機ポリマーによるカプセル化は (i) 重合法、(ii) コアセルベーション法、(iii) メカノケミカル法などが知られているが、分子レベルで超微粒子表面と有機ポリマーの反応を制御できる点で、重合法がこのようなハイブリッド材料の高機能化 / 多機能化に適している。

水系析出重合法は、水を溶媒とした反応系に無機超微粒子を分散させておき、有機モノマーおよび重合開始剤を入れ、加熱・重合させることによって有機ポリマーで無機超微粒子をカプセル化するものである[5,6]。超微粒子の粒子径が有機ポリマーの粒子径に比べて大きい場合は、無機超微粒子は有機ポリマーでカプセル化されるが、超微粒子の粒子径が有機ポリマーの粒子径と同じかあるいは小さい場合は、無機超微粒子と有機ポリマー粒子の混合物が得られる。しかし、無機超微粒子の表面に重合反応場となるような有機層をあらかじめ形成させておくと、超微粒子の粒子径が有機ポリマーの粒子径より小さい場合でもカプセル化が可能である[7]。この重合反応場となる有機層は、超微粒子表面に陰イオン性界面活性剤の吸着層を形成させておくとより効果的に形成される[8]。Fig. Ⅳ.1.30 に二酸化チタンをポリメタクリル酸メチルでカプセル化した後の電子顕微鏡写真を示す。

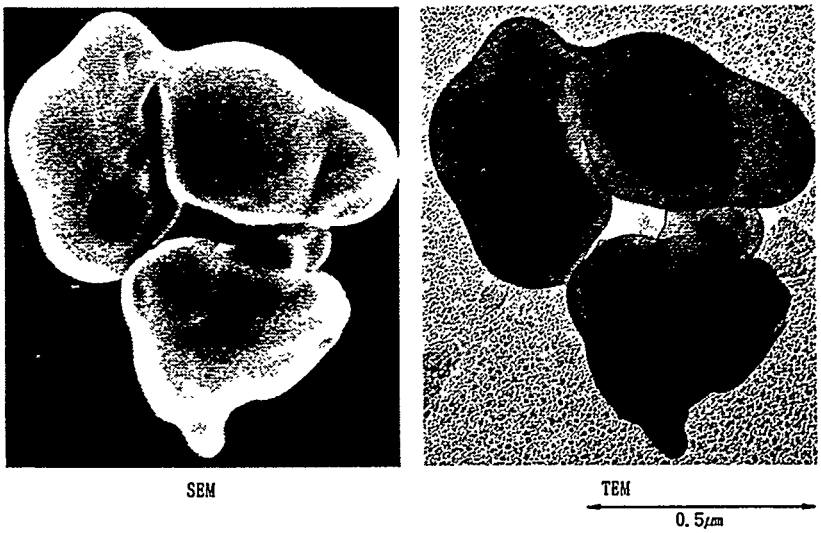


Fig. Ⅳ.1.30 Electron micrographs of TiO_2-PMMA powders obtained by polymerization after pretreatment of sodium dodecyl sulfate.

この水系析出重合法により、粒子径 0.2〜0.4 μm、比表面積 5.2m²/g のマグネタイト (Fe_3O_4) をメタクリル酸メチルモノマー、重合開始剤としては過硫酸カリウムを用い、陰イオン界面活性剤のドデシルベンゼンスルホン酸およびドデシル硫酸ナトリウムを使ってカプセル化している。電子顕微鏡写真を Fig. Ⅳ.1.31 に示す。また、得られた磁性微粒子カプセルを固定化酵素の担体として、微粒子カプセル表面に縮合反応により酵素を結合させている。酵素の固定化は、有機ポリマーのポリメタクリル酸メチルを強塩基で加水分解してカルボキシル基を導入し、酵素中のアミノ基とペプチド結合を形成させることで行っている。基質として p- ニトロアニリン誘導体のグルタル -L- フェニルアラニン -4- ニトロアニリドを用い、得られた固定化酵素は 0.15 μmol/(min-$g_{catalyst}$) 程度の活性を示している[9]。

Fig. Ⅳ.1.31 Transmission electron micrographs of magnetite-PMMA powders.

ラジカル重合法では、単分散シリカコロイド微粒子の表面でメタクリル酸メチル、スチレンおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレートの重合、カプセル化が調べられている。SEM写真をFig. Ⅳ.1.32に示している。粒子径500nmのシリカコロイド微粒子のエタノール分散液に有機モノマーと重合開始剤2、2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)2塩酸塩を加え、窒素雰囲気下で重合してカプセル化を行っている。また、重合時に安定剤としてヒドロキシプロピルセルロースを添加すると、得られるカプセルは乾燥後でも有機溶媒へ再分散することができ、カプセル表面への官能基の導入が試みられている[10]。

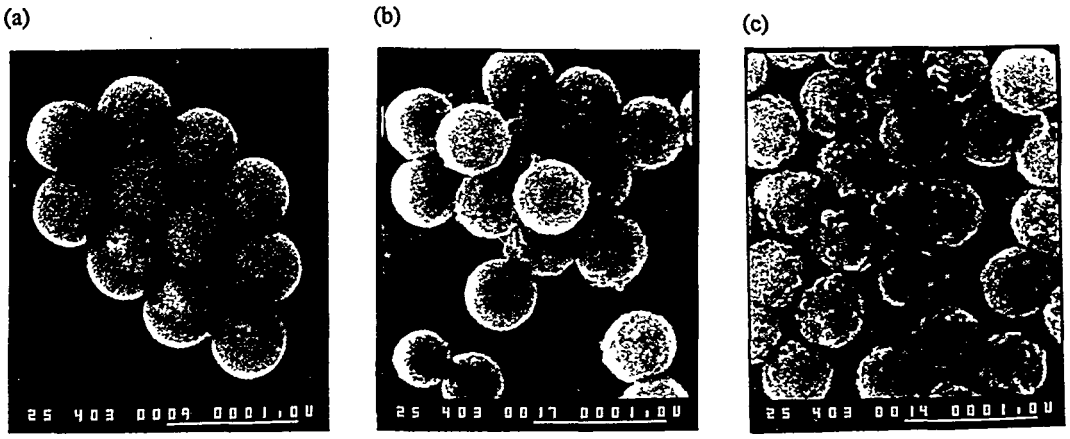


Fig. Ⅳ.1.32 SEM images of colloidal silica (a), PST/SiO_2 (b), and PMMA/SiO_2 (c).

参考文献

1) A. Ibrahim, P. Couveur, M. Roland, and P. Speiser, J. Pharm. Pharmac., 35, 59 (1977).
2) P. L. Kronick, G. L. Campbell, and K. Joseph, Science, 200, 1074 (1978).
3) R. S. Molday, S. P. S. Yen, and A. Rembaum, Nature, 268, 437 (1977).
4) D. S. Clark, J. E. Bailey, R. Yen, and A. Rembaum, Enzyme Microb. Technol., 6, 317 (1984).
5) T. Yamaguchi, T. Ono, and H. Ito, Angew. Makromol. Chem., 32, 177 (1973).
6) 山口格, 田中弘文, 小野堯之, 遠藤道雄, 伊藤博, 板橋修, 高分子論文集, 32, 120 (1975).
7) M. Hasegawa, K. Arai, and S. Saito, J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem., 25, 3117 (1987).

8) M. Hasegawa, K. Arai, and S. Saito, ibid., 25, 3231 (1987).
9) 長谷川政裕, 會田忠弘, 新野毅彦, 神田良照, 粉体工学会誌, 31, 327 (1994).
10) K. Yoshinaga, et al, Polymer Bulletin, 28, 663 (1992).

1.2.4.5 固体表面上のセルフアセンブリ

近年の原子レベルでの分析技術の進歩により、固体表面がその雰囲気(吸着種:無機、有機化合物)、濃度、温度などの条件で変化(可逆 or 不可逆)する事が、明確な証拠とともに明らかにされてきた。特に、走査型トンネル顕微鏡(STM)の出現により、実空間における原子像を実際に観察することが可能となった[1-3]。従来までの回折的、振動的な分析手法によっては原理的(平均値として観察している為)にとらえる事のできない、原子一個一個のポジションや動きが例えば、

ある固体表面においた時、どの様に、どこへ動くのか?

どの様な形に集合するのか?

というような、原子自からが持っている性質により、様々な配列や形をつくる「自己組織化」(セルフアセンブリ)と呼ばれる現象が観察され初め、明らかにされつつある。

以下に、固体表面、特に表面自身の自己組織化について説明する。

A. 固表面の再配列[4-7]

従来から、表面化学の分野でリコンストラクションと呼ばれている現象で、金属単結晶の清浄表面をつくると、表面原子が外側の結合を失う為に、表面と近くの原子が表面緩和を起こし再配列する。

例えば、Au(110)面では、1×2構造、すなわち(110)方向は下地と同じ周期で、(001)方向は下地の2倍の周期の"原子配列が一つ消失した"構造をとる。またIr、Pt及びAuの(100)面、Au(111)面は5×1、または5×20のような長周期の再配列構造をとる。

B. 吸着分子の配列(超格子)[4-7]

O_2、N_2、COなどの小さな原子が清浄表面に吸着する場合は、解離吸着と非解離吸着と2種類あるが、いずれの場合も表面との間に電子のやりとりがあり、強い結合による化学結合が起きる。そして下地の周期性と整合した規則的な構造の吸着層を形成する。この吸着物と下地間の結合力と吸着分子の相互作用との相対的な強さに依存し、被覆率や表面温度によって、同一表面でも、種々の吸着構造が形成される。

C. 吸着分子による固体表面の再配列[8,9]

固体表面に吸着分子が吸着し、吸着分子の自己配列だけでなく、固体表面そのものが、吸着分子の影響を受けて、再配列を起こす現象がある。

例えば、Ni表面に180℃以下の低温で、H_2を吸着させると、Ni(110)表面の周期構造は、吸着水素量の増加に従って、(1×1)→(2×1)→(1×2)と変化する。この表面構造変化は、水素の脱離、吸着で可逆的に変化する。

D. 疑似化合物[10,11]

従来、単に吸着と説明されていた現象が、アトムスケールで観察する事が出来るようになり、本質的に異なる現象が起きている事が、ここ2〜3年の間に明らかにされるようになった。

吸着分子と固体表面とが反応し、"表面にのみ存在する化合物"が生成し、それが一次

元的に規則正しい配列をしている事が明らかとなった[12,13]。

例えば、Ni(110) に室温で、H_2 を吸着させると、表面が不可逆的な変化を起こし、Ni-H とみられる一次元の疑似化合物が成長する。この疑似化合物の成長に伴い、表面に Ni 原子の抜けた一原子間隔幅の溝が伸びてゆく。このように生成した Ni-H 鎖は (001) 方向に 2 原子周期で規則正しい配列をする。

このような現象は特異なものではなく、実際に、Cu(110)[14]、Ag(110)[15]、Rh(110)[16] 表面に酸素が吸着した際の変化や、Cu(100)[17]、Ni(110)、Ni(100)[18]、Rh(110)[19] 表面への N の吸着による変化などが観察されており、この新しい“疑似化合物”という概念なしには理解できない。

以上、固体表面及び固体表面上の分子の自己組織化を、特に固体表面の変化に関して大概に説明した。特に原子スケールでの表面反応、化学変化を観察する事が可能となり、“疑似化合物”の様な、原子レベルでの規則配列、周期、パターンで形成された表面が見出され、またサイエンスとして理解され始めている。物質、材料として非常に興味深い、新しい系である。この固体表面上の自己組織化という自然の不思議な力 (現状では、コントロールできていない) を研究し、利用する事により、広範な物質化学、また原子レベルでの新材料創出が期待できる。

参考文献

1) G. Binnig and H. Rohrer, Surf. Sci., **126**, 236 (1983).
2) R. S. Becker, J. A. Golovchenko, and B. S. Swartzentruber, Nature, **325**, 419 (1987).
3) D. M. Eigler and E. K. Schweizer, Nature, **344**, 524 (1990).
4) F. Grey, D. H. Huang, A. Kobayashi, E. J. Snyder, H. Uchida, and M. Aono, Proc. Jpn. Acad. **B69**, 101 (1993).
5) M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, and C-M. Chan, "Low-Energy Electron Diffraction," Springer-Verlag (1986).
6) M. A. van Hove and S. Y. Tong, "Surface Crystallography by LEED," Springer-Verlag (1979).
7) G. A. Somorjai, "Chemistry in Two Dimensions Surfaces," Cornell Univ. Press (1981).
8) B. Voigtlander, G. Meyer, and N. M. Amer, Phys. Rev. B, **44**, 10354 (1991).
9) T. E. Jackman, J. A. Davies, P. R. Norton, W. N. Unertl, and K. Griffiths, Surf. Sci., **141**, L313 (1984).
10) K. Christmann, Surf. Sci. Rep., **9**, 1 (1988).
11) V. Penka, R. J. Behm, and G. Ertl, J. Vac. Sci. Technol., A4, 1411 (1986).
12) K. Tanaka, Jpn. J. Apple. Phys., **32**, 1389 (1993).
13) K. Tanaka and Y. Okawa, Kotaibuturi, **29**, 63 (1994).
14) G. Ertl, Angew. Chem., **102**, 1258 (1990).
15) M. Taniguti, K. Tanaka, T. Hasizume, and T. Sakurai, Surf. Sci., **262**, L123 (1992).
16) F. M. Leibsle, P. W. Murray, S. M. Francis, G. Thornton, and M. Bowker, Nature, **363**, 706 (1993).
17) F. M. Leibsle, C. F. Flipse, and W. Robinson, Phys. Rev. B, **47**, 15865 (1993).

18) F. M. Leibsle, Surf. Sci., 297, 98 (1993).
19) P. W. Murray, F. M. Leibsle, G. Thornton, M. Bowker, V. R. Dhanak, A. Baraldi, M. Kiskinova, and R. Rosei, Surf. Sci., R304, 48 (1994).

1.3 応用展開

1.3.1 化学反応場

1.3.1.1 無機表面及び有機分子の自己組織化を利用した無機材料の創製

“無機固体の結晶成長の自己組織化”の利用に関しては、特に半導体分野において結晶成長にかかわる原子が自ら配列や立体形状を決めゆく事を利用した方法が盛んに研究されている。先駆的な分野では、量子細線、量子箱構造など、原子配列を2次元的、3次元的にナノメーターサイズで制御する結晶成長制御が行われている[1,2]。具体例として、微傾斜表面上の原子ステップを利用した量子細線、歪の効果による3次元成長を利用した量子箱、基盤結晶上を絶縁膜で部分的に覆うことによる選択成長などがあげられよう。この様な方法は、最終的にはすべて、その原子自身がもつ性質＋外的要因により”自己組織化”され結晶成長が規定されてゆく。

また、“有機、無機のハイブリッド(自己組織化)”に関しては、今後の材料開発の鍵となる技術と考えられ、実際に多くの研究がなされている。例えば、無機・有機ペロブスカイト層状化合物[3-5]、ヘクトライト、有機化合物の交互多層膜[6,7]、金属/アルキルリン酸多層膜[8-10]などが得られ、その電気的、磁気的、光変換等に関して研究されている。

ここでは、固体表面上の無機物質の自己組織化と有機吸着分子の配向、配列を利用した原子レベルでの制御、新材料の可能性について述べたい。

アイテム1．無機原子のセルフアセンブリ
(有機分子又は小分子との反応による固体表面の再構成や疑似化合物生成による周期構造の形成。)
固体表面は、その雰囲気(吸着種：無機、有機化合物等)、濃度、温度などの条件で、多彩に変化(可逆的 or 否可逆)する事が近年の原子レベルでの分析技術の進歩により、明確な証拠とともに明らかにされてきた。

アイテム2．有機分子のセルフアセンブリ
(有機分子の固体表面への配向、配列及び反応)
位置とサイズの揺らぎが最大の問題であると考えられる。

着眼点

1. アイテム1の表面を用いる事により、アイテム2の位置とサイズの揺らぎの解消を図れないか!?
2. サーフアクタントとして、アイテム2を利用し、固体表面、無機原子配列の制御変換が行えないか？

A. Ni(110)面上の H_2 吸着のように、吸着・配向させる有機分子自身、または、前処理等によって周期表面(原子ライン、ダイマー列、6原子ドット、原子スケールの溝等)を自己組織化させ[11-13]、有機分子を特定原子に配向させる。

これは、半導体素子製造時におけるリソグラフを考えると、従来までの面に対するマスクではなく、原子、原子列、原子集合に対するマスクになりうる。

各種半導体、金属上への有機分子、小分子のセルフアセンブリや、CO、H、Nなどの終端表面の化学、吸着しやすい部位利用として相互作用の強い組み合わせ、表面構造、特性によるよる核発生頻度変化の利用、MOCVDなどを用いて金属表面でのみ分解(not on 有機分子)させる方法などが、必要な研究分野となるであろう[14-18]。

B. サーフアクタントとして、薄膜結晶において、成長表面に1原子層程度吸着させた異種元素が、その成長様式を大きく変化させる作用を持つことが報告されている。Si上の水素はその一種で、原子の表面拡散を抑える効果を有し、モロフォロジーなどを変化させる。また、Si(001)表面に、Geをヘテロエピ成長させると、その格子定数の不整合等により、3次元島状構造となり、表面の平坦性が失われる。しかし、これをAsで覆って、Geを導入するとエピ成長が達成される[19]。

ここで、前章で述べたような、固体表面に積極的に疑似化合物など自己形成させ、核発生頻度や、結晶方位、面積などを制御できないだろうか？

例えば、核発生頻度の少ない表面に周期的な核発生点[20](例えばCデポ?)を形成する事ができれば、(かつ、下地表面の影響、反応条件等。下地の面方位、構造と相性の良い面方位の成長等、)ある周期面積を有する、単結晶半導体などを形成する事が可能となりうる。

具体的には、c-BNなどの大面積単結晶が実現されていない半導体材料や　ダイヤモンド単結晶薄膜などがターゲットとして挙げられよう[21]。核発生点の制御(C、H等が重要と思われる)、核配向性の制御、結晶面(ベース)の自己配列、リコンストラクション、サンファクタント中間体層の形成、格子不整合の影響の解消によるヘテロエピ成長などの研究が必要となってこよう。また逆に小面積、原子鎖などが、有機分子、無機小分子などとの反応による固体表面のセルフアセンブリ(疑似化合物生成)が見出された今、量子ドットや量子細線なども“自己組織化”を利用して可能となってこよう。

以上、固体表面の自己組織化、分子のセルフアセンブリ、反応を組み合わせた可能性について述べた。研究としては、まだ始まったばかりであるが、非常に興味深い、大きな可能性のある分野である。

参考文献

1) T. Fukui and H. Saito, J. Vac. Sci. Technol. B6, 1373 (1988).
2) T. Fukui, K. Tsubaki, H. Saito, M. Kasu, and T. Honda, Surf. Sci., 267, 588 (1992).
3) L. Snively, G. Tuthill, and J. Drumheller, Phys. Rev., 24, 5349 (1981).
4) D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison, and A. M. Guloy, Nature, 369, 467 (1994).
5) M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui, and S. Saito, Appl. Phys. Lett., 65, 676 (1994).
6) E. R. Kleinfeld and G. S. Ferguson, Science, 265, 370 (1994).
7) N. A. Kotov, F. C. Meldrum, J. H. Fendler, E. Tombacz, and I. Dekany, Langmuir, 10, 3797 (1994).
8) H. C. yang, K. Aoki, H. C. Hong, D. D. Sackett, M. F. Arendt, S. L. Yau, C. M. Bell, and T. E. Mallouk, J. Am. Chem. Soc., 115, 11855 (1993).
9) S. W. Keller, H. N. Kim, and T. E. Mallouk, J. Am. Chem. Soc., 116, 8817 (1994).

10) H. Byrd, J. K. Pike, and D. R. Talham, Chem. Mater., 5, 709 (1993).
11) K. Tanaka, J. J. Apple. Phys., 32, 1389 (1993).
12) Y. Matsumoto, Y. Okawa, and K. Tanaka, Surf. Sci. Lett., 325 (1995).
13) K. Tanaka, 20th Kakusin Ryouiki Semina, Hakone, Japan, 47 (1995).
14) J. Yoshinobu, S. Tanaka, and M. Nishijima, Jpn, J. Appl. Phys., 32, 1171 (1993).
15) N. Takagi, N.Minami, T. Furukawa, and M. Nishijima, Surf. Sci., 297, L43 (1993).
16) K. Yamagata and T. Yonehara, Mat. Res. Soc. Symp., Boston, 164, 365 (1989).
17) K. Yamagata and T. Yonehara, Appl. Phys. Lett., 61, 2557 (1992).
18) H. Kumori and T. Yonehara, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Boston, 202, 645 (1990).
19) A. Sakai and T. Tatsumi, Apple. Phys. Lett., 64, 52 (1994).
20) H. Kumori and T. Yonehara, Ext. Abstr. 22nd. Int. Conf. On Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1159 (1990).
21) K. Obashi, New Diamond, 38, 42 (1995).

1.3.1.2 多層分子膜をテンプレートとする化学反応

二分子膜分散液を適当な基板の上に展開し、溶媒を除去することにより自己支持性の二分子膜積層体が形成されることが知られている[1]。その構造はX線回折等により解析されており、基本的には膜面に平行に二次元的な二分子膜構造が重なり合ったものである。この、二次元的な場をマトリックスとして、種々の反応種(ゲスト)の反応制御や生成物の構造制御が試みられている[2]。

例えば、シリカやアルミナ等のセラミックスの合成を行った報告がある[3]。二分子膜形成脂質と種々のアルコキシシランを分散させた水溶液からキャストフィルムを形成させ、ゾルーゲル法によりアルコキシシランを加水分解重縮合させた後、脂質分子を溶媒抽出により除去してポリシロキサンフィルムを得ている。このポリシロキサンフィルムは、マトリックスとした積層二分子膜の構造により制御された微細構造を有している。脂質分子構造や、アルコキシシランの官能基数、濃度等を変えることにより薄膜状や細孔構造等多様な構造が発現することが示された。

その他、種々の金属酸化物微粒子(TiO_2、Al_2O_3、SnO_2等)のゾルを用い、上と同様に積層二分子膜分との複合キャストフィルムを形成させ、千数百℃で焼成することで各種金属酸化物薄膜も得られている[4]。このようにして得られた金属酸化物も種々の微細構造が認められ、それらは、明らかに多層二分子膜テンプレートの構造を反映したものである。

また、磁性微粒子を二分子膜テンプレートにより合成することで、磁気異方性を発現させることも可能である[5]。積層二分子膜中で生成されたFe_3O_4は膜面に対し垂直方向よりも水平方向に磁化されやすく、結晶成長自体に異方性があることが示された。また、この異方性は積層二分子膜/酸化物複合膜を二分子膜の層転移温度以上で処理し急冷することで減少しており、この結果から二分子膜の分子レベルでの配列規則性が鉄酸化物の配列構造を制御しているということも示唆されている。

一方、有機高分子の重合反応を積層二分子膜テンプレートにより制御した例も報告されている[6]。二分子膜形成脂質と水溶性ラジカル重合モノマーを分散した水溶液から上と同様な方法で積層二分子膜/モノマー複合キャストフィルムを作成し、これに光照射することでモノ

マーを重合した後、脂質を抽出してポリマーを得ている。得られたポリマーの断面SEM像には明確な積層構造が見られ、また、膨潤性や力学特性にも明らかに膜面に対し水平方向と垂直方向に異方性が報告されており、モノマーの重合(架橋)反応が積層二分子膜の膜面に平行方向に形成される2次元的な場(テンプレート)で優先的に進んでいることが示されている。

以上述べた例以外にも、積層二分子膜をテンプレートとした種々のゲストの反応、構造制御に関する報告はいくつかあるが、それらはいずれも二分子膜という分子スケールの構造を反映した多様な微細構造が形成されている。この様な構造はバルクの反応では決して得られるものではない。分子協調材料の目指す構造制御や異分子との複合化においても、ここで述べた様な分子スケールでの緻密さが必要となるため、ここで述べた手法が1つの重要な指針になると期待される。

1.3.1.3 LB膜テンプレートによる反応、構造制御

LB膜をテンプレートとする構造制御に関してもいつくかの報告がなされている。

オクタデシルホスホン酸LB膜を作成し、そのLB膜をZr^{4+}イオンで処理(イオン交換)することにより単分子膜を、さらにオクタデシルホスホン酸、両末端ホスホン酸オクタデシルを積層して多層膜が作成されている[7]。IR、XPSにより構造を解析したところ、ジルコニウムがZr:P=1:1の比で規則的に配列しており、Zr原子間の結合が単分子膜表面に張り巡らされているという。さらにこの単分子膜の上に吸着によりオクタデシルホスホン酸を積層するとZrとPの比はZr:P=1:2となる。X線回折やBrewster角顕微鏡等で解析した結果、オクタデシルホスホン酸LB膜のアルキル鎖はオールトランス構造で最密充填配列していることも示されている[8]。これは、オクタデシルホスホン酸LB膜のジルコニウム塩ががモレキュラーテンプレートとして作用し、その上に積層されるオクタデシルホスホン酸の集合体構造の制御が可能であることを示している。

また、アラキジン酸カドミウムLB膜を気相でHIと反応させることにより、高度に配向したCdI_2を生成させた例も報告されている[9]。これは、上と同様にLB膜をテンプレートとして、高度に配向制御された無機化合物を合成するという例である。電子線回折によってCdI_2結晶はLB膜面内に対し垂直方向に[001]軸が配向しているという。

これらの例はいずれも前節で述べた多層分子膜をテンプレートとする各種反応、構造制御と同様に、LB膜が形成する2次元的な場が異方性発現に重要な役割を果たしている。LB膜においては積層する分子層数を制御できることから、膜面に対し垂直方向に任意な数のゲスト物質のレイヤーを形成させることができる。そのため、膜面内の2次元的な規則性に加え、垂直方向を含めた3次元的な分子アーキテクチャが可能になる。これは、分子デバイス等の構築上極めて重要な特徴であろう。これらは、2次元導電体や2次元磁性体といった応用に展開していくものと期待される。

以上述べたLB膜テンプレートの例の他、吸着膜をテンプレートとした報告もある。

テトラチアフルバレンに種々の鎖長のメルカプトアルキル基を導入し、金電極表面上にそれらの自己組織化吸着膜を作成させ構造および電気化学的特性を評価した報告がある[10]。IRスペクトルにより、アルキル鎖は液体状態であることが判明し、TCNQに接触させるとTCNQアニオンが金電極面に対して平行に配向した新しい電荷移動錯体単分子膜を形成していることも示唆されている。

また、末端構造の異なる長鎖メルカプト化合物の金表面への吸着単分子膜がマロン酸結晶の核形成と成長に影響するという報告もある[11]。末端がカルボン酸基の単分子膜が末端メチル基やメチルエステル基の単分子膜に比べ結晶成長が最も速いという。さらに、マロン酸結晶の配向構造も膜構造に依存していることが、X線回折により示され、これらの原因として、界面での水素結合や極性力等が影響しているのではないかと結論付けられている。

これら吸着膜をテンプレートとした各種分子の構造、反応制御も吸着膜表面の分子レベルでの配列構造規則性を反映するものである。つまりゲスト物質が吸着膜表面からのエピタキシャル的な相互作用を受けていると考えられ、吸着膜表面を制御することで任意な構造の結晶等を作成することが可能であることを示している。

参考文献

1) T. Kunitake, N. Nalashima, M. Shimomura, T. Kajiyama, A. Harada, K. Okuyama, and M. Takayanagi, Thin Solid Films, **121**, L89 (1984).
2) Y. Ishikawa and T. Kunitake, J. Am. Chem. Soc., **113**, 621 (1991).
3) K. Sakata and T. Kunitake, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1990**, 504.
4) N. Tsutsumi, K. Sakata, and T. Kunitake, Chem. Lett., **1992**, 1465.
5) H. Okada, K. Sakata, and T. Kunitake, Chem. Material, **2**, 2 (1990).
6) S. Asakuma, H. Okada, and T. Kunitake, J. Am. Chem. Soc., **113**, 1749 (1991).
7) H. Byrd, S. Whipps, J. K. Pike, J. Ma, S. E. Nagler, and D. R. Talham, J. Am. Chem. Soc., **116**, 295 (1994).
8) H. Byrd, J. K. Pike, and D. R. Talham, Thin Solid Films, **242**, 100 (1994).
9) J. K. Pike, H. Byrd, A. A. Morrone, and D.R. Talham, J. Am. Chem. Soc., **115**, 8497 (1993).
10) C. M. Yip and M. D. Ward, Langmuir, **10**, 549 (1994).
11) L .M .Frostman, M. M. Bader, and M. D. Ward, Langmuir, **10**, 576 (1994).

1.3.1.4 粒子配列および粒子配列による構造制御

無機酸化物微粒子は、酸化物バルクとしての特性に加え微粒子表面の特異的な反応性に起因する機能を有している。このような微粒子の配列を制御できれば、微粒子の持つ機能に加えさらに配列形状による新たな機能が発現し、多くの分野で有用な機能材料が創製できるであろう。微粒子の配列としては「一次元配列」、「二次元配列」および「三次元配列」があり、種々の配列構造を持つ機能材料として展開されている。

「一次元配列」としては、粒子径10nmのシリカ粒子が直鎖状に結合し50～100nmの長径を有する鎖状シリカコロイドがある[1]。鎖状シリカコロイドはケイ酸液に塩化カルシウムと水酸化ナトリウムを加え100～150℃のオートクレーブ中で加熱して得られる。Fig. Ⅳ.1.33に得られる鎖状シリカコロイドのTEM写真を示す。このような鎖状シリカコロイドは従来の単分散シリカコロイドに比べて被膜形成力が強く新たな無機バインダーとして展開されている。

「二次元配列」は気液界面や固気界面に形成される二次元コロイド結晶としてよく知られている。固体表面上でコロイド分散液を乾燥させると固気界面に二次元コロイド結晶が形成され、その二次元格子をレンズアレイとして展開するアイデアが出されている[2]。し

かし、分散液の乾燥速度を制御して二次元コロイド結晶を形成する方法は、広い面積にわたって二次元配列を制御することができず、粒子の三次元的な凝集部分を多く含んでいる。

これに対して、単分子膜の発想から、コロイド粒子を水面上に展開することで気液界面に広い面積にわたって制御された二次元コロイド結晶が得られている[3]。このような二次元コロイド結晶の生成原理は、新技術事業団永山たんぱく集積プロジェクトのたんぱく集積のモデルとして研究されている[4]。無機酸化物微粒子では、微粒子表面を有機分子で修飾することで同様な二次元コロイド結晶が得られており、微粒子の粒子径が基板上の段差と同じシリカコロイドを用いた二次元シリカコロイド結晶膜を基板に転写し、凸部の微粒子を選択的に除去する方法で半導体デバイスの平坦化プロセスへの展開が研究されている[5]。Fig. Ⅳ.1.34 に半導体基板上に転写された二次元コロイド結晶膜を示す。

また、マイカのような薄片状物質とシリカ微粒子を合有する分散液のイオン強度、pH を制御するとマイカ上に球状のシリカ粒子を並べることができる。Fig. Ⅳ.1.35 にそのような材料の SEM 写真を示す。この材料は、薄片状物質の特性と粒子の特性を複合化した、表面の光散乱と隠蔽性を有しているので化粧料、顔料などへ応用されている[6]。

電子材料の分野では、電子ビームやイオンビームにより、基板上に帯電像を描画すると、逆に帯電した粒子を静電気力で帯電像上に配列させることができことから、マイクロデバイスや多機能材料への可能性が検討されている[7]。Fig. Ⅳ.1.36 に模式図を示す。

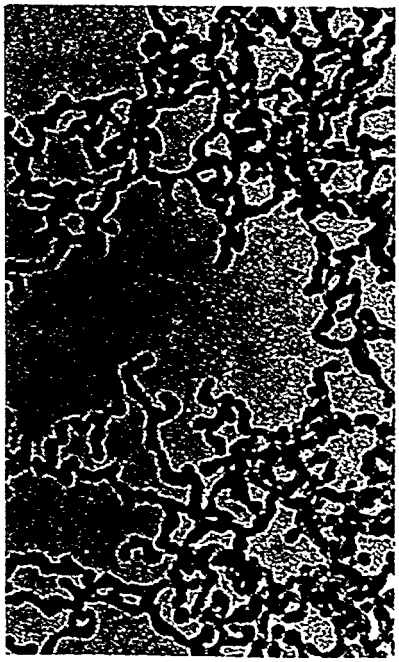


Fig. Ⅳ.1.33 Transmission electron micrograph of elongated silica particles.

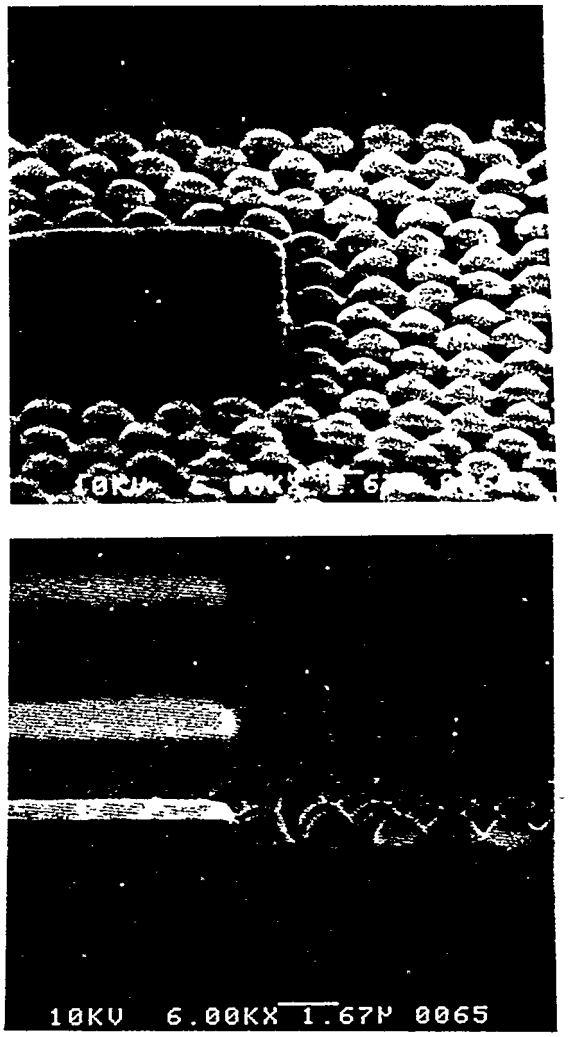


Fig. Ⅳ.1.34 Selective removal of the silica spacer; only top of wiring pattern.

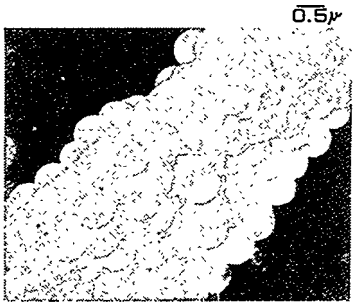


Fig. Ⅳ.1.35 SEM of silica particles on mica.

Fig. Ⅳ.1.37 Photograph of colloidal single crystals of silica particles.

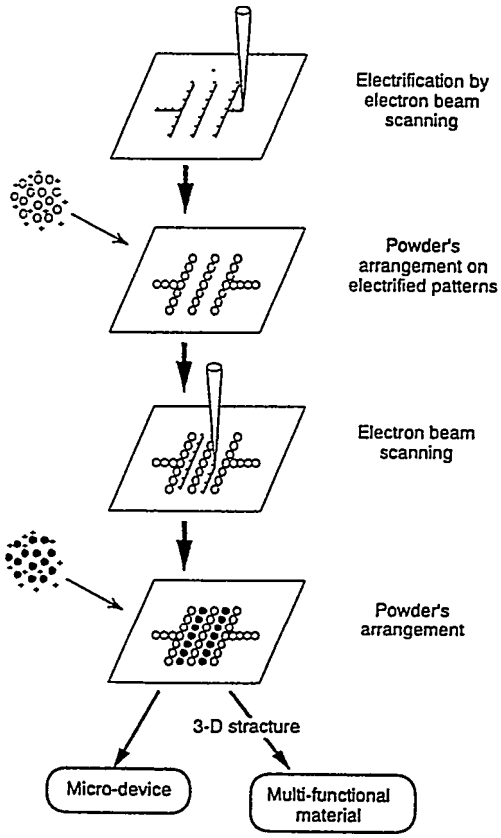


Fig. Ⅳ.1.36 Schematic powder arrangement.

シリカ粒子が固体中で「三次元配列」したものがオパールであるが、コロイド粒子が液中で三次元配列したものはコロイド結晶と呼ばれる。コロイド粒子は水中で電気二重層の殻をもっているが、水中のイオン濃度を下げると電気二重層の厚みが増大するために、コロイド粒子間の相互作用が大きくなり、互いに粒子間の空隙 (dead space) を減らそうとして結晶的に配列する[8]。Fig. Ⅳ.1.37 に示すようにコロイド結晶は回折色を呈する。このコロイド結晶のブラッグ面間隔はちょうど可視光の波長領域にあるため、結晶構造を固定化できれば表示素子への応用が可能となる。Asher らはモノマー水溶液中でコロイド結晶を形成させた後、モノマーを光重合させて結晶構造を固定化する方法を示しており、このゲルは引っ張ると吸収スペクトルが可逆的に長波長側へシフトする[9]。

以上のように微粒子の配列による新規な機能材料が近年急速に開発されているが、高機能化のためには粒子の配列制御および粒子の配列による構造制御が課題である。

単分散シリカコロイド微粒子表面にフォトクロミックなスピロピラン分子をコマンダー成分として結合し、光照射によって可逆的にシリカコロイド微粒子を分散 / 凝集させることができると報告されているが[10]、微粒子間の配列を制御するためにはこのようなコマンド成分の検討が有効であろう。

参考文献

1) Y. Watanabe and M. Ando, European Patent Appl. Publication No. A2,0335195 (1989).
2) S. Hayashi, Y. Kumamoto, T. Suzuki, and T. Hirai, J. Colloid Interface Sci., 144, 538 (1991).

3) J. W. Goodwin, R. H. Ottewill, and A. Parentich, J. Phys. Chem., 84, 1580 (1980).
4) H. Yoshimura, S. Endo, M. Matsumoto, K. Nafayama, and Y. Kagawa, J. Biochem., 106, 958 (1989).
5) Y. Ohkura, et al, A NOVEL GLOBAL PLANARIZATION PROCESS USING GAP FILLING WITH SELF-ALIGNED SILICA SPACER, Proceeding of 1995 V-MIC, 233 (1995).
6) 田中博和, 榎本正幸, PCT/JP/01087 (1991).
7) 新谷紀雄, 江頭　満, 不動寺浩, 第3回インテリジェント材料シンポジウム 講演要旨集, 51 (1994).
8) 大久保恒夫, 高分子加工, 44, 98 (1995).
9) S. A. Asher, J. Holtz, L. Lin, and Z. Wu, J. Am. Chem. Soc., 116, 4997 (1994).
10) M. Ueda, B. H. Kim, and K. Ichimura, J. Mater. Chem., 4, 883 (1994).

1.3.2 表面改質

1.3.2.1 表面力(斥力、引力)の直接測定とその制御

薄膜、素子、触媒など、あらゆる機能性材料の特性はその表面物性によって支配されているといっても過言ではない。従って固体表面の構造解析は応用的な見地からも重要であり、IR(ATR法・RAS法)、ラマン、回折法(X線・電子線)、変位電流法などの分析手法が発達してきた。

80年代になると走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope; STM)[1]や原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope; AFM)[2]によって、微細な表面構造を分子レベルで観測することができるようになった。しかしながら、STMは原則として導電性の試料にしか適用できないため、典型的な絶縁物である有機物質表面の解析には困難があった。これに対してAFMは原理的に試料の電気伝導性は必要でなく、試料と探針であるカンチレバーとの間に働く原子間力を検出するために、絶縁体の有機分子や生体物質の表面解析には有効である。電気的に中性の分子間に作用する力は、近距離では電子雲の重なりを妨げる斥力であり、遠距離ではきわめて微弱な引力(分散力:ロンドン－ファンデルワールス力)である。AFMは斥力、引力の両モードで動作するが、斥力モードにおいて分子分解能が得られる。AFMによって原子間力が求められることはもちろんであるが、カンチレバーにかかる力を一定にして走査することで、表面の三次元的形状も検出できる。

また、AFMやSTMを微細加工にも応用できることは早くから指摘されており[3-5]、分子の自己組織化と相互に補完する集積技術として、将来重要になると考えられる。また、ここでは詳述しないが分子マニピュレーション技術と表面の化学的修飾を組み合わせたケースとして、STMプローブをPt-Rh合金とし、先端で触媒作用を行うことでポリマー上にパターンを形成した例[6]や、電解質溶液中で基板と探針の間に電位差を作り、イオン伝導性ポリマーをコートしたタングステン基板上に金の細線パターンを描画した例がある[7]。

1.3.2.2 化学吸着による表面の機能化

固体表面に機能を持たせるには、目的とする機能を持った分子(原子)を表面に吸着さ

せればよい。この際、分子を表面に付ける方法は物理吸着と化学吸着に大別でき(両者の中間的なものも考えられるが)、それぞれに特徴を持っている。

吸着特性	物理吸着	化学吸着
吸着力	ファンデルワールス力 (1〜10kcal/mol)	化学結合力 (10〜150kcal/mol)
選択性	なし(気質を選ばない)	あり(特定の気質しか吸着できない)
吸着層	多分子層は容易	原則として単分子層

物理吸着は基板上へのLB膜の作成などに用いられ、操作が簡便であり累積化が可能などの利点も大きい。しかし、耐久性のある分子エレクトロニクス素子を構築するに当たっては、結合力が強い化学吸着が選ばれることが多い。ここではウェットプロセスとして分子集積に適する液相吸着法を取り上げる。

液相吸着膜は表面と化学結合する反応基がクロロシリル基系とチオール基系の2種類に大別できる。前者は基質のSi-Cl基と基板表面の-OH基との反応によるもので、基板としては一般的なシリコンウエハーやガラス表面などが利用できる。後者はAuなどの清浄な金属表面とチオール類との反応(吸着熱は20kcal/mol程度)で得られる。

クロロシリル基系で配向制御された単分子膜を作った例としては、2種類のクロロシランを用いてその組成をかえることでアルキル鎖の向きを垂直から12度傾くことを液晶分子について確認した例がある[8]。また、Kesselらはマイカ基板上に加水分解した長鎖アルキルトリエトキシシランを液相吸着させることで最密充填(20 Å 2/分子)された配向性のよい単分子膜ができることを報告している[9]。

チオール基を利用して金基板上に単分子膜を形成する手法は、ここ数年非常に注目されている技術である[10,11]。機能化としてはチオール基を導入したポルフィリンCo錯体でAu電極上に単分子膜を形成した例があり、酸素の触媒的電気化学還元反応が試みられている[12]。カリックス[4]アレンのようなホスト化合物をつけた例[13]や、アゾベンゼンを有する分子を用いた化学吸着[14]も検討されている。また、チオールが清浄な金属表面と選択的に反応することを利用して、吸着分子でパターンを形成することもできる[15]。化学吸着をマイクロマシーニングと組み合わせて金属上に疎水性のパターンを作った例もある[16]。まずAu表面上にω-メルカプトヘキサデカン酸(S^--$(CH_2)_{11}$-COOH)の単分子膜を形成しておく。この状態ではCOOHが表面に出ているため親水性である。ここで単分子層をカーボンファイバで削り取り、新たにできたAu表面にS^--$(CH_2)_{11}$-CH_3を吸着させることで疎水性のパターンを形成することができた(Fig. Ⅳ.1.38)。この手法はリソグラフィの使えない凹凸のある表面にも応用できるという。

クロロシリル基、チオール基以外の結合様式では、ジアゾ化合物とSi表面の-OH基を反応たものが、化学吸着と光反応を組み合わせた例として興味深い[17]。

化学的吸着法では常温で簡単に単分子膜が形成できるのが利点であるが、分子オーダーでは厳密に構造が制御されているとは云い難い点もある。しかしながら、近い将来には前項で述べたAFMなどの解析技術を併用することで、分子オーダーで構造が制御された膜を安定して作ることも容易になると期待される。

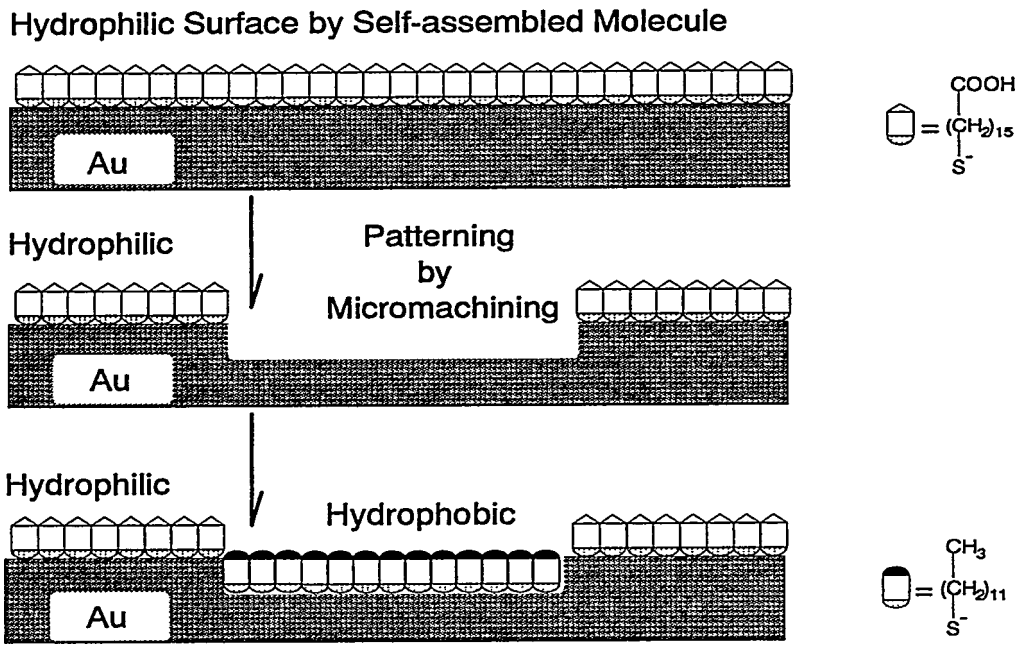


Fig. Ⅳ.1.38 Molecular self assembly and successive micromachining on Au surface.

1.3.2.3 合成的手法による表面の機能化

前項では比較的シンプルな化学的吸着の例を示したが、合成的手法を駆使することで、より機能性を高めた材料を設計することができる。ここでは化学吸着した分子を基板と垂直方向に累積、または機能化した末端官能性吸着膜と、吸着分子を基板と平行方向につなげた高分子薄膜について簡単に触れておく。

LB 膜を基板上に移し取る場合のような物理的吸着では、単純に操作を繰り返すだけで累積多層膜ができる。これに対して化学吸着では、ひとたび基板の表面が化学結合で覆われてしまうとそれ以上の化学吸着は起こらない。単分子の膜しかできないことはデバイスを作る上で化学吸着の難点であったが、近年これを克服する手法が数多く現れている。

Decher らは、表面カチオンの基板に両端にアニオンを有する高分子電解質を吸着させ、引き続いて両端にカチオンの高分子電解質を加える、という操作を繰り返すことで、イオン的に集積された累積膜を得ている[18]。また、末端に Br を有する長鎖トリクロロシランと Si 基板から、最表面に Br を有する単分子膜が得られるが、これに金属リチウムを作用させると金属 - ハロゲン交換により、表面が Li 化した単分子膜が簡単に得られる。これに第 1 段と同じくトリクロロシランを反応させれば層間が共有結合でつながった累積膜ができるし[19]、表面 Li 化した膜は重合性基をつけるなど、他の応用も容易であろう。水素結合による累積化も可能である。最末端を (2 重結合の酸化によって) COOH としたシラン化合物の単分子膜は、Si-OH (これ自身も末端に COOH が付く) と水素結合による多層膜を作ることができる。水素結合によって多層化した膜は層間に Cu や Fe のイオンを拡散させることができ、センサーや非線形光学材料としての応用が考えられている[20]。

物理吸着で薄膜を形成する場合には表面に吸着した物質は安定性に劣るため、薄膜を高分子化する方法が考えられてきた。化学吸着の場合には結合が強固なために安定化、という意味では敢えて高分子化する必要はないが、表面にパターンを形成したり、導電性のパ

スを作るなど高分子化によって多彩な展開が可能である。曽我らはSi基板上に末端アセチレン基を有する単分子膜を形成し、これをチーグラー・ナッタ触媒で重合させて単分子膜を作成した(ヨウ素ドープ後の導電率は10-4S/cm)。分子配線を実現する試みとして注目される[21](Fig. Ⅳ.1.39)。

以上述べたように、化学吸着法はデバイス化を考えた場合にその強固さゆえに物理吸着よりも有利な方法であると考えられる。また、末端官能化や高分子化など多彩な応用が利くのも大きな魅力である。しかしながら、物理吸着と比較した場合に、使用できる基板や膜の材料が限定されること、操作的な煩雑さ等の問題があり、分子デバイスの実現に向けてはさらなるブレークスルーが待ち望まれている。

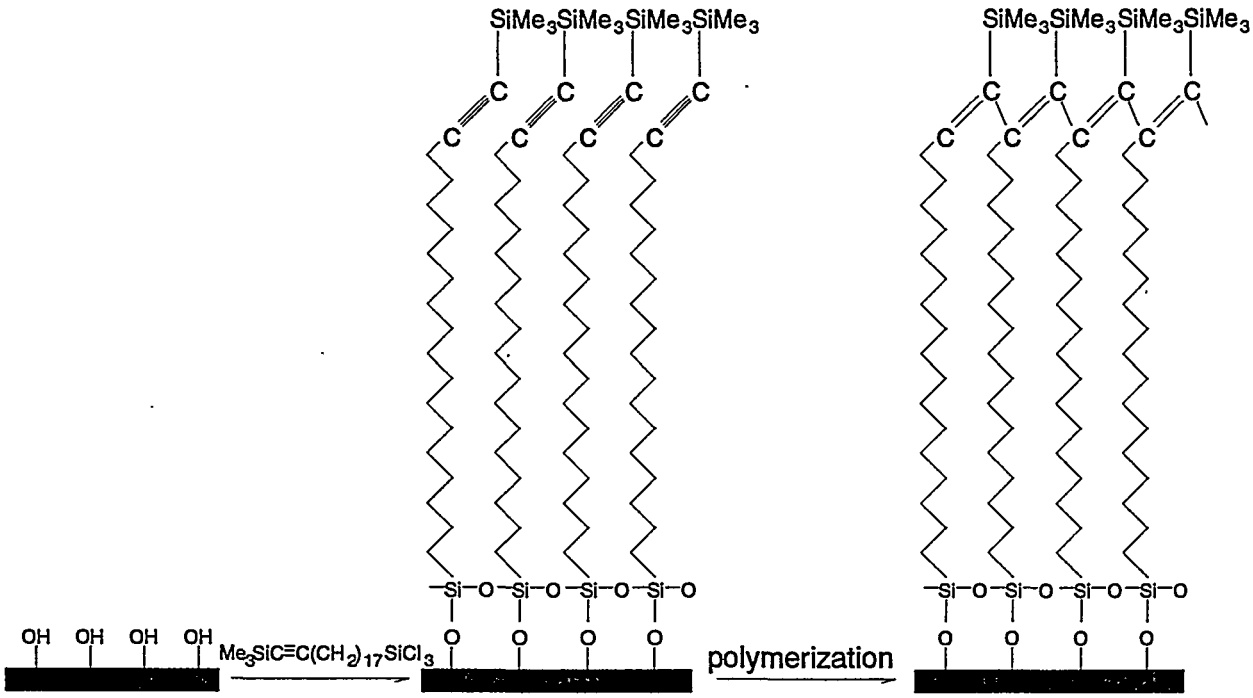


Fig. Ⅳ.1.39 Forming conductive polymer layer on Si surface.

参考文献

1) G. Binnig, et al., Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983).
2) G. Binnig, et al., Phys. Rev. Lett. **56**, 120 (1986).
3) G. Binnig ら, 特公昭, 61-18156.
4) M. A. McCord et al., J. Vac. Sci. Technol., B4(1), 86 (1986).
5) A. Fujishima et al., Surface Science, **227**,1 (1990).
6) B. J. McIntyre et al., Rev. Sci. Instrum., **64**, 687 (1993).
7) O. E. Husser et al., J. Vac. Sci. Technol., B6(6), 1873 (1988).
8) N. Mino et al., Langmuir, **7**, 1468 (1991).
9) C. R. Kessel et al., Langmuir, **7**, 532 (1991).
10) G. Whitesides et al., Langmuir, **6**, 87 (1990).
11) C. Bain et al., Chem. Br., **31**(1), 46 (1995).

12) T. Postlethwaite et al., Langmuir, 11, 4109 (1995).
13) B. Huisman et al., Tetrahedron Lett., 36(18), 3273 (1995).
14) H. Ringsdolf et al., J. Phys. Chem., 99(18), 7102 (1995).
15) C. Frisbie et al., Thin Solid Films, 210, 359 (1992).
16) N. Abott et al., Science, 257, 1380 (1992).
17) C. McGarvey et al., Langmuir, 7, 2669 (1991).
18) G. Decher et al., Proc. of 5th International Conference of LB Films, 1991.
19) 大竹ら, 平4(秋季)日化, 4A611.
20) R. Moaz et al., 機能性LB膜シンポジウム P.23 (1992).
21) M. Soga et al., Proc. of International Conference of Synthetic Metals (1992).

1.3.3 センシングデバイス

1.3.3.1 従来のセンシング材料がもつ課題

従来のSi等の半導体を用いたセンサは、めざましい進歩を遂げており、単一の物理現象(電磁波、質量、変位、力等)を計測するセンサとしての性能については、既に人間の感覚を凌駕している。しかし、極微領域の物理量を計測する場合、センサ構造をできるだけ小さくする必要があるが、従来のフォトリソグラフィによる微細加工技術では、センサ構造の微細化に限界がある。そこで、自己組織化現象を利用し、微小構造からなるセンサを作製することで、極微領域の物理量を、2次元的に高精度測定できる可能性がある。また、医療、バイオ、食品産業等に必要とされるセンサについては、そのセンシング対象(薬品、食品等)が直接人体に化学的に働きかける(薬効、味覚、におい等)性質のものであり、この点で、半導体を使ったセンサでは、対象の物理的現象しか計測できないため対応が困難である。そこで、生体の識別機能を模擬/利用した原理によるセンサが必要となる。このようなセンサは、例えば固溶界面における有機分子膜の自己組織化現象を利用して作製することができる。このように、自己組織化現象をうまくつかうことで、従来は不可能であった機能や優れた性能をもったセンサを作製することができる可能性がある。

1.3.3.2 物理センサ

1.3.3.2.1 力学センサ

材料の自己組織化現象を積極的に利用した研究は、今のところほとんど見いだせないが、その形状、物性から力学センサとして利用できる可能性をもつ研究例[1]がある。円筒形状に自己組織化したリン脂質(直径0.5 μm、長さ50～100 μm、円筒の壁の厚さ6～50 nm)を約2mg/mlの割合で分散させた溶液と、濃度20%のシリカ微粒子含有溶液(Dupon社製Ludox) 100mlを混合する。この混合溶液を6～9日間放置すると、表面にシリカがコートされたリン脂質円筒管ができる。このシリカ皮膜の平均厚さは50nmであり、これは4,5個分のシリカ粒子に相当する。このシリカコート円筒管は冷凍乾燥された後、窒素雰囲気中で600℃で熱処理すると、リン脂質成分のみが熱分解されてシリカのみからなる円筒管が残る。さらに、このシリカ円筒管の表面に、無電解ニッケルメッキを施すことができる。以上のプロセスで作製した円筒管は、空洞のまま保持されている。これらの円筒管を複数、

方向性をもたせながら並べることで、ニッケルがもつ強磁性および構造がもつ異方性を利用した、従来は実現が困難であった、極微領域のベクトル的な応力、摩擦等のセンサとして応用できる可能性がある。

参考文献

1) S. Baral and P.Schoen, Chem. Mater., 5, 145 (1993).

1.3.3.2.2 光センサ

分子協調材料の模範である生体と光の相互作用の代表例が光合成であり、全ての生物エネルギーの源泉である。光と分子は非常に特徴的に相互作用するため、アセンブリ材料を利用した光センサは古くから研究されている。

先駆的な研究としてMöbiusら[2)]の研究があり、LB法を用いて非対称に構築された分子薄膜で光センサが得られることを報告している(Fig. Ⅳ.1.40)。分子長レベルで制御された薄膜中でドナー/アクセプター間の光誘起電子移動を駆動力とした光起電力の報告は有機物を用いた光センサの可能性を示したものとして興味深い。

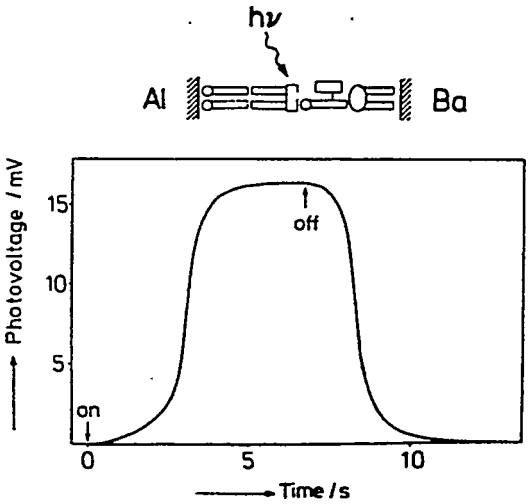


Fig. Ⅳ.1.40 Response profile of the photo sensor using LB films[2)].

無機材料を用いた光センサがCdS、フォトダーオード、CCDと飛躍的な進化をしていく反面、有機材料を用いた光センサの実用例はほとんど報告されていない。その中で、バクテリオロドプシンからなるLB膜を用いた光センサアレイの報告は有機系光センサの有用性を示すものである[3)]。この光センサは移動する光だけに応答するという特性を有しており、生物的な応答が実現されている。

現状の光センサの出力はほとんど電気信号であり、光ー電気の変換のためには無機材料の方が優れている。しかし、出力として電気以外を考えた場合、太陽電池と光合成の効率の違いを見ても明らかなように、分子を合目的に配列させた系においては無機材料を凌駕する高効率光センサが得られるはずである。また、将来的に発展が予想されるニューロコンピュータ等のインテリジェントな系におけるセンサとしても有機分子系の光センサが有用であると思われる。

1.3.3.3 化学センサ

1.3.3.3.1 ガスセンサ

ガスセンサは化学センサの中で最も汎用性が高く民生用として大きな市場を形成している。しかし、そのほとんどは半導体ガスセンサであり有機薄膜を用いた実用的なガスセンサとしてはフタロシアニン金属錯体から成るLB膜を用いたNO_2センサがある[4)]。分子吸着による薄膜の導電性の変化を検知する機構を用いており、彼らはLB膜を用いるメリッ

トとして、1) 制御可能な超薄膜、2) 高速応答のための配向した再現性のある薄膜、3) 常温常圧の作製プロセス、4) 光リソグラフィー技術との相性の良さを挙げている。残念ながらNO_2だけでなくCl_2、I_2ガスなどにも感受性を有しており、選択性の点で優位性を示すに至ってはいない。また、LB膜のメリットは薄膜であることのみにとどまっている。

現状の半導体ガスセンサは結晶粒界への分子吸着を利用したものであり、溶液中の化学センサのように高度な分子認識を利用したものではない。無機材料は一種の触媒であり今以上の選択性の付与は困難な状況である。今後のガスセンサの展望として、より一層の選択性が必要となるのは明らかであり、分子配列場を用いた認識部位の構築と検知機構の開発が望まれる。後で触れるにおいセンサとも関連するが、近年注目を集めている環境用センサとしての展開が期待されている。Schierbaumらはジアルキルスルフィド鎖を含むレゾルシン[4]アレン誘導体が金表面上に自己集合単分子層を形成することを見いだした[5](Fig. Ⅳ.1.41)。更に、この単分子膜がテトラクロルエチレンを選択的に吸着することを報告している。ホストゲストによるガス分子の認識に関する研究は今後更に活発化するであろう。

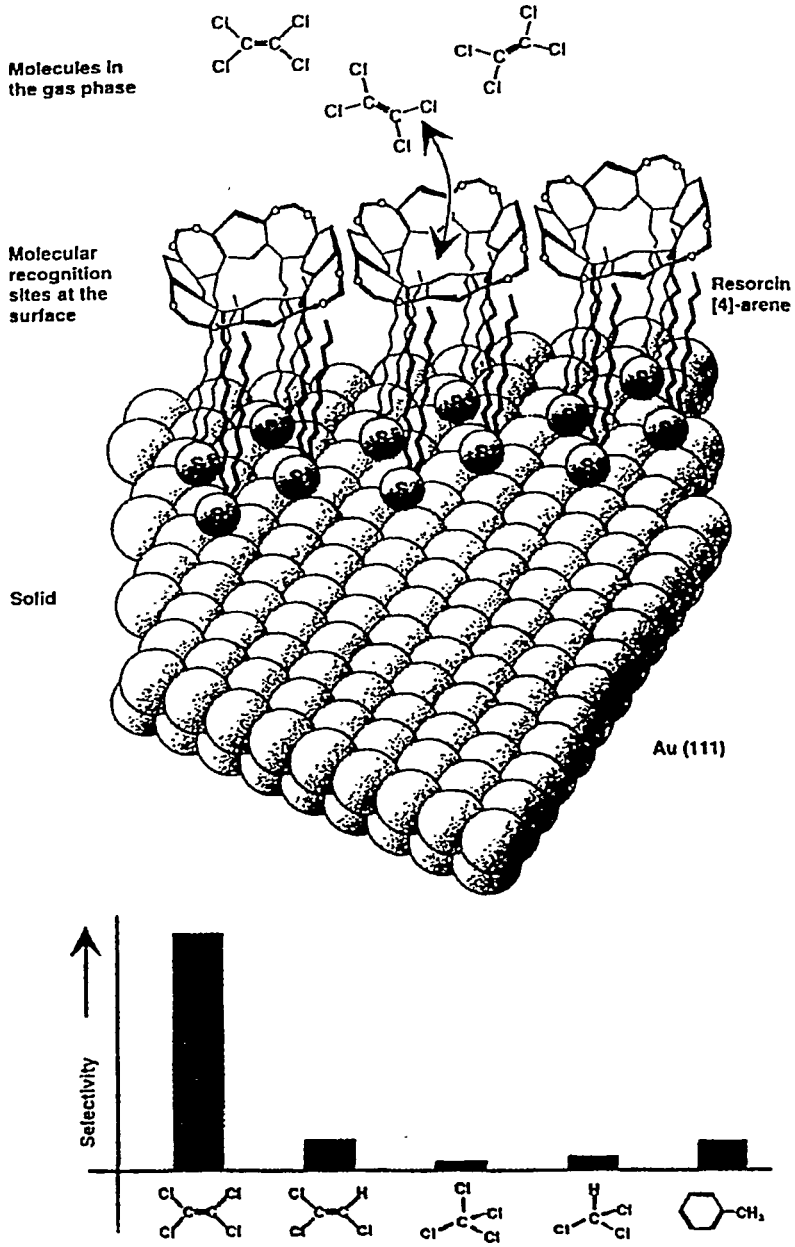


Fig. Ⅳ.1.41 Gas sensor using the self-aggregation monolayer[4].

1.3.3.3.2 イオンセンサ

イオンセンサに使用される認識化合物は、pH電極に代表される無機材料の膜から、バリノマイシン、ノナクチン等の天然化合物、更にはクラウンエーテル、カリックスアレンに代表されるホストゲスト化合物へと発展してきている。一般に、ホストゲスト型の認識おいては認識部位の分子構造がその選択性を決定するケースが多い。しかし、分子がお互いに配列した系においても特異な選択性が発現されることが報告されている。イオン感応

膜として固定化二分子膜を用いたClセンサはその典型的な例である[6]。固定化二分子膜よりなるフィルムは熱処理することにより分子配向が著しく向上することが知られており、Fig. Ⅳ.1.42に示すように分子配向に伴いバルキーなアニオンの妨害が著しく減少している。これらは、アルキル鎖の配向によるシービング効果であると考えられ、分子配向がイオン選択性に大きく反映されることを示している。更に、同様な系を用いてアニオンをイオン半径で認識するイオンセンサも報告されており、アセンブリ材料を用いた高度な認識の可能性が示唆されている[7]。

今後、イオンから中性分子へ、更に生体分子という流れでセンサへのニーズは益々高まっていくと予想され、多様な相互作用を分子配列により位置制御し高度な認識部位を構築するためのアセンブリ材料は、この分野でのメインの戦略となるであろう。

アセンブリ材料を用いることにより認識能力ではなく、シグナル変換を高感度化する試みも幾つか報告されている。Wolfweiseらはカリウムイオン認識物質としてバリノマイシンを含有する色素LB膜において、カリウム濃度に依存した色素ケイ光の変化が起ることを示している[8]。これは、シュタルク効果による膜電位に依存したケイ光の変化が薄膜においてより効果的に起ることを利用したものであり、一種の増幅効果がLB膜を用いることにより得られている。また、ケイ光性色素からなるLB膜からの高効率のエネルギー移動を用いることにより、数倍高感度にケイ光標識化合物の検知が出来ることも報告されている[9]。光合成膜に代表される分子配向膜での高効率な光挙動が知られており、交換感度化の側面からもアセンブリ材料の応用を検討する必要がある。

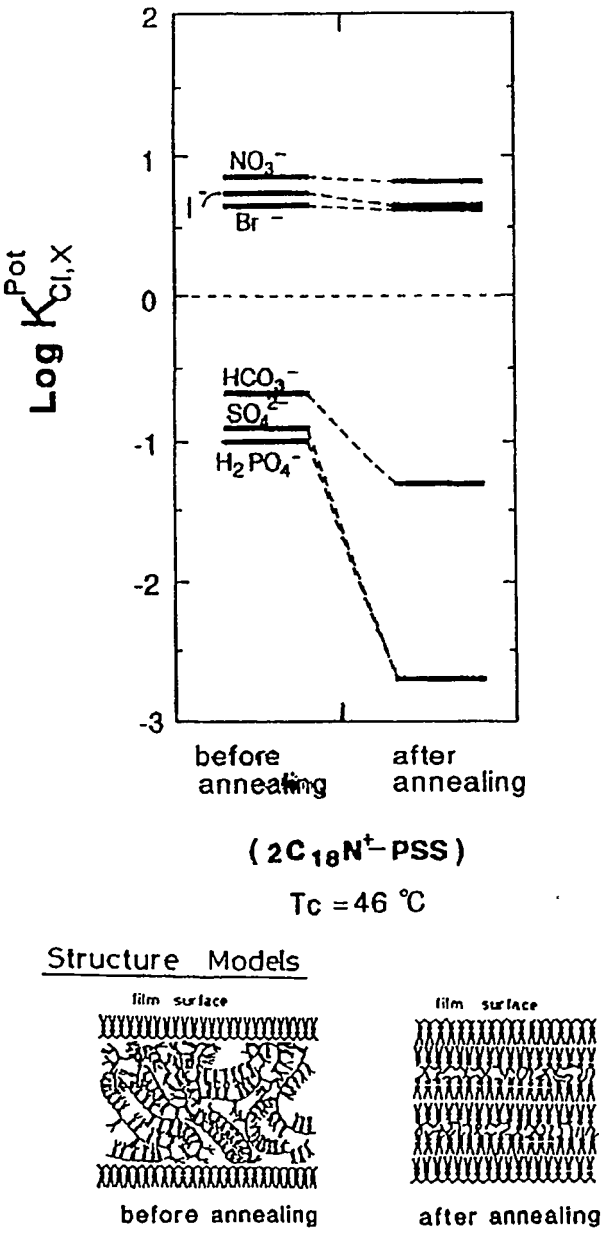


Fig. Ⅳ.1.42 The selectivity change depending on the molecular orientation.

1.3.3.3.3 味覚センサ[10]

味覚のセンシングについては、pH測定による酸味、電気伝導度測定による塩味や、更に最近では、特定の化学物質の存在を選択的に検出できる酵素利用センサなどがあるが、

何れもセンサも検出できる味覚の数が限られており、味覚センサとしての性能は満足できるものではない。しかし、次に述べるように、自己組織化した脂質を利用することで、人間の味覚に近いセンサを作製する可能性が出てきている。この味覚センサは、自己組織化した脂質膜が味覚物質(苦味、酸味、塩味、うま味、甘み)により、その膜電位や電気抵抗が変化することを利用している。実際に味覚センサとして機能させる場合には、8つの異なる脂質膜を用い、その膜電位を計測する。そして、それぞれの膜電位の応答パターンから、味覚が判定される。この味覚センサは、特定の味覚物質に反応するのではなく味覚そのものに反応するため、化学的には大きく異なっていも味覚的に類似の物質では、同じ様な応答パターンを示す(例:同じうま味物質であるグルタミン酸とイノシン酸など)。さらに、目的に応じて脂質膜を適宜選択することで、任意の感度と選択性を持たせたり、膜電位の測定精度を改善することで測定感度を向上させ、より人間の味覚に近いセンサを作製できる可能性がある。

1.3.3.3.4 においセンサ

においセンサはガスセンサの1種であるが、基準が絶対的な濃度ではなく人間の鼻であるという点でガスセンサとは異なるセンサとして取り上げられることが多い。代表的なにおいセンサとしては、半導体型のものと水晶振動子マイクロバランス表面を感応膜で被覆したものが知られている。

人間がにおいを感じる機構はまだ完全に解明されていないが、レセプター等の特異的な認識物質ではなく、ある種の脂質膜への吸着のしやすさが支配している可能性が高い[11]。そこで、感応膜として脂質類似膜である固定化二分子膜を用いて嗅覚に対応したセンサを得る試みが報告されている[12]。これらのセンサを悪臭公害分析に用いる目的で性能比較等も行われているが[13]、二分子膜を用いたセンサは半導体型センサと比較して感度が低く、また、湿度、温度等の影響も大きいことが指摘されている。感度の低さに関しては水晶振動子マクロバランスに依存しているため、他の検知方法にすることにより改善がみこまれる。選択性に関しては現状では二分子膜を用いたにおいセンサに優位性は認められない。しかし、近年、センサ素子をマルチ化してパターン認識により認識精度を上げることが報告されており、多様性で優る二分子膜型センサが有利となるであろう。におい分子の吸着を高感度に検知できる光検知方式等との複合化により、嗅覚に対応したにおいセンサが得られる可能性は高い。

1.3.3.4 バイオセンサ

1.3.3.4.1 固定化酵素型センサ

酵素に代表される生体物質を用いた選択的なセンシングシステムは、臨床検査の世界では最も一般的に行われている方法である。固定化酵素型センサは酵素反応の反応精製物を検知することによって、用いる酵素に対応した基質濃度を測定するセンサである。

この酵素をセンサに応用する場合、いかに検知部分に近い場所に酵素を固定化するかがキーポイントであり、固定化のマトリックスとして単分子膜、LB膜等が用いられている。しかし、現状で実用化されているのは、高分子膜に大量に酵素を固定化した系であり、薄膜化したことのメリットが十分出せてていない。今後、固定化酵素型センサに望まれるの

は高感度化と高速応答であり、酵素とダイレクトに情報をやり取りする方法が必要であると思われる。酵素と電極の間に適当なメディエーターを配置することにより感度が向上することが報告されており[14]、この分野も分子を配列する技術がキーとなる。

1.3.3.4.2 免疫センサ

体液中の抗原あるいは抗体を検知することは患者の病態・病因を知る上で非常に重要であり、今日の医療現場においては不可欠なものとなっている。遺伝子操作技術が飛躍的に向上した現代でも有用な免疫物質の入手は困難であり、そのコストも高い。免疫物質を使い捨てにせずくり返し測定可能な免疫センサについては、各方面からアプローチ[15]されているが未だ実用化の例はない。実用化を阻んでいるのは、抗原抗体反応を高感度に検知する情報変換システムがないことと、抗原抗体反応が不可逆に起ることが多いため再利用できないことである。近年、情報変換システムについては表面プラズモン共鳴を利用した測定方法が開発され上市されている[16]。これを用いた免疫センサも報告されている[17]。しかし、現状では免疫センサの感度は低く更なる高感度化が必要である。

免疫センサにおいて克服すべき2つの課題は未だブレークスルーされていないが、抗原抗体反応に可逆性を付与することは技術的に困難であり、合成抗体の出現を待つ必要がある。これに対して、二分子膜等のアセンブリ材料を用いたセンサの高感度化は実現可能性が高く、免疫センサに関しては情報変換部に注力して高感度なセンサの構築を目指すべきである。

1.3.3.4.3 DNA センサ

DNA はすべてのタンパク質の根源であり、ある特定の DNA 配列を検知することは患者の病因物質を本質から捉えることが可能であるため、21 世紀の医療において重要な検査になると推測されている。特にウィルスの遺伝子断片を検知することにより、感染症が初期の段階から判断可能であり、早期の実現が望まれている。

DNA センサはまだ緒についたばかりであり、現在活発に DNA 断片の有効な固定化方法が提案されつつある。末端にスルフィド基そ導入しジスルフィド結合を用いる系[18]やストレプトアビジンを用いる系[19]が報告されている。この系についてもポイントは高感度化であり、生体成分測定に関しては一番必要とされているのは汎用的な超高感度化測定系の開発であると結論できる。

参考文献

1) S. Baral and P. Schoen, Chem. Mater., 5(2), 145-147 (1993).
2) D. Mius, Acc. Chem. Res., 14, 63-68 (1981).
3) T. Miyasaka and K. Koyama, Chem. Lett., 1645-1648 (1991).
4) W. H. Ko, C. W. Fu, H. Y. Wang, D. A. Batzel, M. E. Kenney, and J. B. Lando, Sens. Mater., 2, 1039-055 (1990).
5) K. D. Schierbaum, T. Weiss, E. U. Thoden van Veizen, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, and W. Goepel, Science, 265, 1413-1415 (1944).
6) H. Yanagi, T. Sakaki, H. Yamamoto, and T. Ogata, The Electrochem. Soc. Symposium Proceedings on Chemical Sensors II, 93-7, 128-139 (1993).

7) H. Yanagi, S. Watanabe, and T. Ogata, IFCC/WGSE-JSCC/CGBE Symposium, Hakone, 13, 45-57 (1991).
8) B. P. H. Schaffar, O. Wolfweis, and A. Leitner, Analyst, 113, 693-97 (1989).
9) H. Siegmund, A. Becker, H. Ohst, and K. Sommer, Thin Slid Films, 210/211, 480-483 (1992).
10) 都甲 潔, 機械の研究, 45(1), 25-30 (1993).
11) 榎本修一, 柏柳誠, 栗原堅三, 機能材料, 11(6), 24-33 (1991).
12) 渡辺浩二, 岡畑恵雄, PPM, 8, 40-48 (1991).
13) 上野広行, 辰市祐久, 岩崎好陽, 東京都環境科学研究所年報, 134-139 (1994).
14) S. E. Creager and K. G. Olsen, Analytica Chimica Acta, 307, 277-289 (1995).
15) 例えば、I. V. Turko, I. S. Yurkevich, and V. L. Chashchin, Thin Solid Films, 205, 113 -116 (1991).
16). S. Loefas et. al., Sensor and Actuators, B5, 79-84 (1991).
17) R. P. H. Kooyman, D. J. van den Heuvel, J. W. Drijfhout, and G. W. Welling, Thin Solid Films, 244, 913-916 (1994).
18) K. Hashimoto, K. Ito, and Y. Ishimori, Anal. Chem., 66, 3830-3833 (1994).
19) K. A. Marx, J. O. Lim, D. Minehan, R. Pande, M. Kamath, S .K. Tripathy, and D. L. Kaplan, J. Intelligent Mater. Syst. Struct., 5(4), 447-454 (1994).

1.3.4 電子機能デバイス

1.3.4.1 絶縁デバイス

LB 法などの自己組織化を図る方法で分子オーダーの特徴ある有機超薄膜を得る事が出来る。この様な膜を極めて薄い絶縁性膜としてとらえ、コンデンサの誘電体、FET 絶縁膜、リソグラフィー用レジスト、トンネル接合素子などに利用する試みがなされている。

例えば、一層の膜厚が約 4 Åのポリイミド LB 超薄膜を用い、各種累積膜数膜の容量発生と電圧発生についての検討が行われた。この LB 膜では 1 μF/cm^2 にも及ぶ大容量と数百 mV の直流電圧の発生が確認されており、容量と電源を併せ持つ特異な素子が開発されている[1]。また、LSI の高密度化に伴い SiO_2 絶縁膜に代わる高絶縁性の超薄膜が必要となっており、その検討が始められている。ポリアセチレンやポリベンズイミダゾールの LB 膜をゲート絶縁膜に用いた FET の検討例などがある。より機能性の高い誘電体薄膜としては、ポリ (フッ化ビニリデン - トリフルオロエチレン (70/30)) よりなる強誘電性 LB 膜が作成されている。この膜を用いた、Al/LB 膜 /SnO_2/ ガラスの構成からなる素子のコンデンサ特性が調べられ、厚さ 150 Åの膜は焦電効果、残留分極スイッチング、温度ヒステリシスをもつ一次の相転移を示した[2]。

LB 膜を半導体集積回路作製のためのリソグラフィーに応用しようとする試みがある。(1.1.2.2.3 参照) これは、一般に解像度を上げるためにはレジスト膜の厚さは薄いほど好ましいので、LB 膜はスピンコート法より有利であるという原理に基づいている。ニッケルフタロシアニン誘導体累積膜に電子線を照射して 1 μm の線幅のパターンを得た例や、感光性ポリイミド累積膜の Deep UV 照射によりポジ型微細パターンを形成した例がある。

最近ではLB膜で作製した化学増感レジストを用いて電子ビームでナノ加工をした例や[3]、トンネル顕微鏡による金属薄膜のナノリソグラフィックパターニングにω-トリコセン酸のLB膜を使用し、電子線レジストとして15nmのAu線を作製した例がある[4]。自己組織化による有機分子の固体表面への制御された配向、配列、配置の制御が出来れば、これらは従来の面に対するマスクではなく原子、原子配列、原子集合に対するマスクになると考えられる。従ってこれらは全く新しいリソグラフィーの手法になる可能性がある。

有機超薄膜を用いたトンネルスイッチング接合素子の例も発表されている。例えば、ポリイミドLB膜をトンネル障壁に用いて1層有機蒸着膜を取り込んだ接合の電流-電圧特性が研究され、Au/PI(1層有機薄膜)/Pb接合で理想的なトンネル接合特性が観察されている[5]。また、ポリイミドLB膜をトンネル層とする有機2分子膜の非弾性トンネルスペクトロスコピーが調べられ分子接合の評価が可能である事が論じられている[5]。電極の表面に極めて薄い有機薄膜を形成しその特性を制御しようとの研究もある。例えば、交流薄膜電子放射素子の電子加速層としてZnSe、ポリイミドLB膜を用いた二層構造素子が作製されている。その電子放出は加速層移動電荷のアバランシェ効果によっており、広く適用出来る現象である。LB膜でコートされた銀カソード電極では電界放出のしきい値電圧の低下や放出効率の向上が観測された例や、ポリイミドLB膜を交流薄膜冷陰極素子の電子加速層として応用した例が知られている。

以上の様に、絶縁性は有機材料にとって一般的で地味な機能ではあるが、Å単位でピンホールのない膜が出来たり、自己組織化によって特定の表面位置への吸着が可能になればその工業的な利用価値・波及効果は極めて大きいと言えるであろう。

1.3.4.2 電導デバイス

導電性高分子や導電性錯体などの電導性有機物は高性能電解コンデンサ用電解質や電池用電極として実用化され、大きな産業として育ちつつある。これらのデバイスは電導性と何らかの化学機能を組み合わせたもので、例えば電解コンデンサへの応用では電導性と陽極酸化性の機能を組合わせたものである。一方、有機半導体を利用した電界効果トランジスタ(FET)、ショットキー接合素子、p-n接合素子、分子スイッチング素子などさらに高機能のデバイスを目指した研究も進んでいる。その様なデバイスの実現には分子協調の考え方が不可欠で、シリコン半導体などの既存技術との組み合わせも重要になる。

有機半導体による多くの接合デバイス開発の研究がある。例えば、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)を半導体とするショットキー接合素子はInとの接合で理想因子の平均値が2.1の良好な整流特性をしめす。また、可溶性ポリアセチレンのキャストフィルムはAlとの間でショットキー接合を形成し、理想因子が1.3の理想的なダイオードになる。ポリ(3-メチルチオフェン)とCdSの接合素子やポリピロールとシリコンの接合素子なども報告されている。最近では、C_{60}をドープしたポリ(3-アルキルチオフェン)LB膜のショットキーダイオードの整流特性の観察例や[7]、Al/Py-Ni(dmit)LB膜/アントラセン/Au構造膜で10^3以上の整流性を観察した例[8]などがある。

有機半導体をFETと組み合わせた例としては、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン、ポリアセンオリゴマーの真空蒸着膜FETが作製されており、その移動度はアモルファスシリコンに匹敵する。また、ポリチオフェン電解重合膜を半導体層とするFETの報告が

あり、これらは大面積液晶表示素子用アクティブマトリックスなどの大面積多素子のデバイスへの展開が期待されている[9]。最近の研究では、$Ni(dmit)_2$電荷移動錯体LB膜を半導体層とするFETを作製し、ソース-ドレイン間を流れる電流変化を測定した例、LB膜で被覆した新しいイオン感受性電界効果トランジスタ(ISFET)を作製し、液体中のナトリウムカチオンの検出を行った例がある[10]。後者のセンサはナトリウム濃度～10^{-3}Mol/lでほぼNernstの応答性を示す。これらの研究は新しい電子素子の可能性を示すもので、今後の発展が期待される。また、電導度の異方性の利用は有機電導体のユニークな応用につながる。例えば、ヨウ素ドーピングしたペンタセンの高配向膜はキャリヤ移動度が高いだけでなく巨大な電導度異方性を有している[11]。ステアリン酸銅テンプレート上に作製したポリピロールLB膜は膜厚方向に大きな異方性を示す。分子のハイブリッド化によってこの様な電導度の異方性のさらなる特性向上が出来るであろう。

何らかの外部刺激によって電導性を変化させる事が出来ればスイッチングを示す分子集合体素子が出来る。例えば、トリフェニルメタン色素上にメロシアニン色素を累積した色素LB膜は光刺激電流スイッチングを示す。また、LB膜の光励起輸送および可逆光化学反応を用いた、光並列処理プロセスへの応用も検討されている[12]。この様な分子集合体のスイッチングは本質的に分子素子の実現を目指したものと位置づけられ、究極の微小素子である事、刺激に対して特異なしきい値を持つと言う特徴がある。新しい夢多い研究開発の例と言えよう。

イオン電導現象は、全固体電池、大容量コンデンサ、ECDなど、応用上非常に重要である。例えば、情報端末機器に不可欠となる超薄型高エネルギー密度電池には高イオン電導性の有機固体膜の開発が一つのポイントとなっている。イオンは電子に比べてはるかに大きいため、イオン電導が生じるためには高分子との協調作用が必要である。主に研究対象となったのは高分子中に無機イオンと相互作用を起こすエーテル結合を持つポリエチレンオキシド、ポリメタクリル酸エステルなどである。現在10^{-4}S/cm程度の電導度の値が得られており、実用化の目安である10^{-3}S/cmを目指した開発が進んでいる。一方でイオン移動は生体系の情報伝達においても重要な過程の一つである。ここには分子協調の原理が巧みに取り入れられており、分子協調の概念をイオン電導体の開発に取り入れる事により画期的な特性向上が図れるものと考えられる。

1.3.4.3 量子効果デバイス

個々の分子から形成される有機物は本質的に量子ドットや量子細線などの量子効果デバイスに最適であり、有機分子の薄膜化や配向制御等によって特有の量子構造を作る試みが行われている。これは分子集合体サイズの微小化による機能発現と位置づける事が出来る。

例えば、バンド幅の異なる材料の多層積層膜ではバンド幅の大きい材料の薄膜が障壁となり電荷分離効率が向上することが確認されている。この例としてインジゴ/NiPc膜、ペリレン誘導体/H_2Pc多層膜、等が挙げられる。また、コロイド状の量子ドット半導体CdSを非線形光学重合ポリジアセチレンに埋め込む事により三次非線形光学応答の増大が確認された研究例もある[13]。

蒸着法によるエピタキシャル成長ヘテロ構造膜の作成も量子効果デバイス開発の一つと位置づけられる。最近では多くの有機化合物でエピタキシャル成長が可能になり、単分子

層ごとの制御、分子配列制御したヘテロ積層膜の作製が行えるようになった。例えば、有機分子エピタキシー (OMBE) 法によって、酸化バナジウムフタロシアニン (VOPc) は KBr 基板上で単一配向エピタキシャル成長し、その上へ KBr が基板と同一配向・構造で成長する。これにより VOPc/KBr の交互成長超格子の可能性が示された[14]。また、2種類の有機半導体化合物のペリレンテトラカルブン酸二無水物 (PTCDA) とナフタレンテトラカルボン酸二無水物 (NTCDA) を 10−100 Åの厚さで交互にエピタキシャル成長させ、数十層の有機多重量子井戸構造を形成した例があり、電子の閉じこめ効果によるエキシトンの吸収ピークの短波長シフトが観察されている[15]。テトラセン / ペンタセン交互積層膜におけるエキシトン閉じ込めと光学特性評価も行われている。これは共役オリゴマーの重合度によりバンド幅制御が可能でデバイス化に近づいた例である[16]。

LB 膜作製技術では、水面上に配向した単分子膜を一層ずつ基板に移し取る事により理想的に配向性単分子膜のヘテロ累積膜を作製する事ができる。ヘテロ累積 LB 膜は有機超格子のモデル系としても注目され、特性評価がなされている。例えば、フラビン - ポルフィリン LB 膜をそれぞれ 10 層程度積層した分子膜ヘテロ接合の光電流発生機構の解明が進められている[17]。また、p 型メロシアニンと n 型色素ビオロゲンの単分子ごとの交互ヘテロ LB 膜ではパルスレーザー光照射による過渡電流の測定から分子レベルでの p-n 接合の形成が指摘されている[18]。以上の様に量子効果デバイスは多くの可能性を秘めた素子であり、その実現には分子協調現象の利用は不可欠で今後の発展が期待される。

1.3.4.4 バイオコンピュータ

生体情報処理はノイマン型コンピュータに比べてパターン認識、画像処理などの分野ではるかに優れた特性を有している。そのため脳・神経系の情報処理機能をまねたバイオコンピュータの開発は新たな情報処理産業分野を開く重要な研究開発課題である。実際に脳神経の情報処理を参考としたニューラルネットワークは音声や文字認識に広く使用されている。しかし、真に優れた情報処理を行うためにはアルゴリズムの開発だけではなく、新しいアーキテクチャーの構築とデバイス開発が必要である事は明らかである。ニューロン情報処理の本質的な機能は多入力ー多出力、しきい値機能、可塑性機能などであり、そのデバイス化の検討がなされている。例えば、鉛フタロシアニンのガス吸着を利用した可塑性スイッチング素子、導電性高分子ポリピロールを用いた振動子素子、有機感光体材料を用いた可塑性素子の開発、等の研究がある。スピロピラン J 凝集体が非線形フォトクロミック応答を示す事を利用した光ニューラルネットワークの試作例もある[19]。この様な機能の実現には分子協調の概念に基づく分子組織体形成が不可欠である事は明らかである。

生物分子と電子機能を融合するためのマン - マシンインターフェースの研究も重要な研究課題である。例えば、チトクロム C と 4-4' ビピリジン、ビス (4- ビピリジル) ジスルフィド、フェロセンなどの接合素子の開発、ピロールなどの電解高分子とグルコースオキシターゼなどとの接合素子の開発[20]、などいくつかの研究例があり、生体分子をデバイスとして用いる時の物性面での基礎データーが着実に蓄積されている。

参考文献

1) 日野ほか, 電気学会論文誌, A109, 357 (1989).

2) S. Plato, et al., Ferroelectr. Lett. Sect., 19, 65 (1995).
3) T. Yoshimura et al., Jpn. J. Appl. Phys., Part2, 33, L970 (1994).
4) V. Haesendonck et al., Phys. Scr., T55, 86 (1994).
5) W. Lee et al., Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 34, 183 (1995).
6) 久保田ほか, 電気学会, 誘電・絶縁材料研究会資料, DEI-94, Vol, 51-58, 11 (1994).
7) Y. Liu et al., Solid State Comun., 95, 695 (1995).
8) G. Williams, Thin Solid Films, 244, 936 (1994).
9) J. Paloleimo et al., Thin Solid Films, 210/211, 283 (1992).
10) M. J. Schoening et al., Sensors Actuators B27, 325 (1995).
11) T. Minakata et al., J. Appl. Phys. 72, 5220 (1992).
12) 江口 ほか, 信学技報, OME 88-39 (1988).
13) Polym. Paper, 35, 116 (1994).
14) H. Tada et al., Jpn. J. Appl. Phys. 30, L306 (1991).
15) F. F. So, et al., Appl. Phys. Lett., 56, 674 (1990).
16) 秋道ほか, H3(春) 応用物理学会 , 28-S1-12
17) S. Isoda et al., Thin Solid Films, 210/211, 290 (1992).
18) 斉藤 ほか, H3(秋) 応用物理学会 , 12a-R-1 (1991 年 10 月).
19) A. Miyata et al., Adv. Mater. Opt. Electron., 5, 37 (1995).
20) Y. Degani et al., J. Phys. Chem., 91, 1285 (1992).

1.3.5 光電変換機能デバイス

1.3.5.1 有機太陽電池

太陽光の有効利用は将来予想されるエネルギー危機を回避するための最大の課題である。なかでも太陽電池の開発は最も緊急かつ重要な課題である。半導体の太陽電池のうちシリコン (Si) の理論上の最大変換効率は 33% であり、現在までに研究室段階で 24%、実用化段階で 12 ～ 16% が実現している。問題はコストであるが、これを下げるためにアモルファス Si などが用いられている。

TiO_2 等はバンド巾が大きいために直接光励起は紫外線でしか起こらず、太陽光の有効利用が図れない。そこで、半導体表面に色素を吸着させ、光増感で光電変換を行う研究が 20 年以上前から進められている。これは、無機・有機の機能を協調させた材料として興味深い。これによって TiO_2 は単独では不可能であった可視光も有効利用できるようになったが、問題もある。それは、色素層は出来るだけ薄い方が量子効率の点から望ましいが、色素を薄くすると吸光係数の大きな色素でも照射光の一部しか吸収できなくなり、結局全体としての効率の低下につながることになる。ところが、最近スイス連邦工科大学の M. Gratzel らは、有機色素をコーティングしたナノポーラス TiO_2 薄膜を使って湿式太陽電池を開発し、この問題の解決を図っている [1]。この場合、表面積が極めて広くなるために、色素層は薄いままで量子効率を落とさずに光吸収を増すことが可能になった。

ナノメータサイズの半導体の微粒子を用いて光電変換を効率よく行うためには、粒子間の電子伝導が重要である。彼らは、ペースト状のコロイドを導電性ガラス基板に広げ、350

−450 ℃で加熱しスポンジ状の薄膜を生成した。これによって粒子間及び粒子と電極板の間の電気的な接触が可能になるとともに、電解液も薄膜内のすみずみまで行き渡って半導体 / 電解液界面 (SEI) が出来る。フラットな電極に比べて有効面積は広くなるので、光吸収効率から非常に有利である。10 μm の厚さの膜の場合、有効面積は約 1000 倍に達した。Ru 錯体の光増感 TiO_2 光電池のキネティックスを下図に示す。

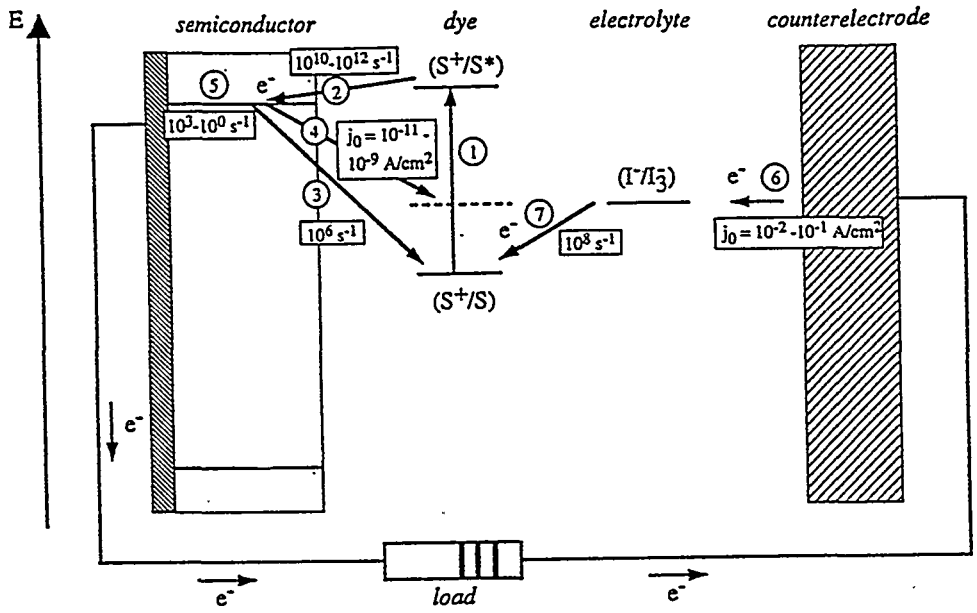


Fig. Ⅳ.1.43 Kinetics of Gratzel's dye-sensitized photovoltaic cell.

光吸収色素及び光増感剤として、シス - ビス (チオシアナト) ビス (2,2'- ビピリジル -4,4' - ジカルボキシラト) ルテニウム (Ⅱ)($RuL_2(SCN)_2$) が特に優れている。カルボキシレート基は酸化物表面に結合するために必要であるとともに、Ru 錯体の π 電子と TiO_2 の 3d 電子との電子的なカップリングを実現する。

色素は電解質液から電子を受け取って再生し、電解質液は対極で還元される。電解質液として I^-/I_3^- が用いられている。半導体に注入された電子と酸化型色素又は溶液中の酸化型物質との再結合は表面で起こる。電子注入の速度と逆電子移動の速度の比は 1000 倍以上であり、場合によっては 10^6 倍にもなる。

$RuL_2(SCN)_2$ は可視光領域の太陽光をすべてカバーし、ソーラーシミュレータで測定したトータルの効率は 10% を示した。

電解質液として I^-/I_3^- を用いた場合、起電力は 0.7−0.9V である。また、照射光強度を 1/1000 にしても起電力はわずかに 20 ～ 30% 減少したにすぎない。このことは実用上から重要である。

彼らは、増感色素にクロロフィル誘導体も用いている [2)]。この場合は、630nm の単色光での光電変換効率 10%、ソーラーシュミレータで測定したトータルの効率は 2.6% であった。

参考文献

1) a) B. O'Regan and M. Gratzel, Nature, 353, 737-740 (1991); b) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Gratzel, J. Am. Chem. Soc., 115, 6382-6390 (1993); c) A. Hadfeldt and M. Gratzel, Chem. Rev., 95, 49-68 (1995).

2) A. Kay and M. Gratzel, J. Phys. Chem., 97, 6272-6277 (1993).

1.3.5.2 フォトダイオード

多くの無機半導体は光吸収によってフリーの電子と正孔を直接生成するが、有機半導体では電子 - 正孔対 (エキシトン) が生成する。吸収した光エネルギーを起電力として取り出すためには電子と正孔を別々の電極に集めることが必要である。このためには有機半導体の場合、エキシトンを電子と正孔に解離しなければならない。エキシトン解離は、イオン化ポテンシャルと電子親和力の異なるふたつの材料の界面で効率よく生じることが知られている。電子は電子親和力の大きい材料へ、正孔はイオン化ポテンシャルの小さい材料へ受け入れられ易いからである。従って 2 層構造のダイオードが一般的である。しかし、エキシトンの拡散距離は 10nm 程度であり、これが制約となって有効なエキシトン解離が困難となっている。

ケンブリッジの J.J.M. Halls らは、ふたつの性質の違う導電性ポリマーの相分離混合物のスピンコート膜 (膜圧～ 100nm) を用いて、光電変換効率の優れた光ダイオードを作成した[1]。ポリマーとして、ホール伝導性ポリマーであるアルコキシ基置換ポリ (p- フェニレンビニレン)(MEH-PPV) 及び電子伝導性ポリマーであるシアノ基置換ポリ (p- フェニレンビニレン)(CN-PPV) の混合物を用い、これを透明電極にスピンコートし、さらにその上にアルミを蒸着してポリマーダイオードを作成した。

電子顕微鏡写真から、10 ～ 100nm のオーダーの相分離が観察されている。このダイオードに光を照射したときの光電変換量子収率は、それぞれのポリマー単独の場合よりも遙かに高い値を示した。導電性ポリマーに低分子化合物を混合した系では、電子又は正孔の一方のみがキャリアーとして働くので有機光導電体 (OPC) への応用が考えられる。これに対して、相分離したふたつの導電性ポリマーからなる光ダイオードでは電子と正孔の両方がキャリアーとなるので光電池としての利用のほか、大面積でフレキシブルな光検出器等への利用が考えられる。

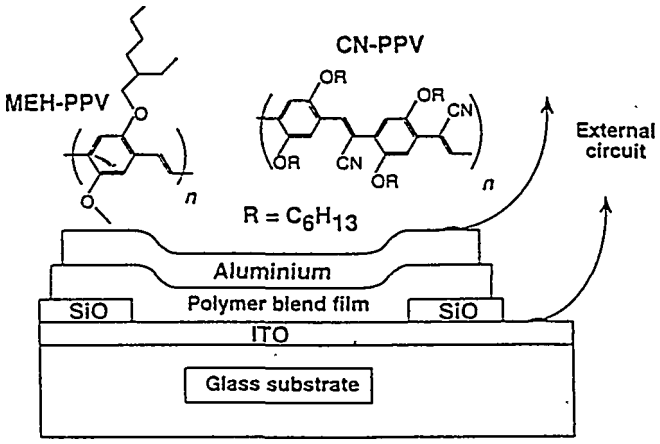


Fig. Ⅳ.1.44 Schematic diagram of a polymer photodiode.

参考文献
1) J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, Nature, 376, 498-500 (1995).

1.3.5.3 有機電界発光素子(低分子系)

1.3.5.3.1 はじめに

Tang らの発表以来[1]、有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は平面ディスプレイ用デバイスとして注目され、多くの研究がなされている。低電圧で高輝度が得られ、特定の材料(色)については、すでに実用化の域に達している。無機の EL 素子が設計自由度の少ないバンドギャップに相当するキャリアの再結合によって発光するのに対し、有機 EL 素子では、電気ー光のエネルギー変換過程が分子の電子的構造を設計する事によって自由に制御できる点に特徴がある。

有機物に電圧を印加することによって発光する事自体は、Pope らのアントラセン結晶薄膜に直流電場を印加した時に発光したという報告[2]がある様に古くから知られた現象である。ところが、この報告に比べ現在盛んに研究が行われている有機 EL 素子では、はるかに低電圧で高輝度の発光が可能になっている。これは、キャリアが再結合する発光層に加え、キャリアを発光層に閉じ込めるためのホール注入層、電子注入層として新たな有機分子層を設け、発光層へのキャリアの注入、および発光層での再結合が効率的にできる様になった事による。典型的な有機 EL デバイスの素子構造を Fig. Ⅳ.1.45[3] に示した。

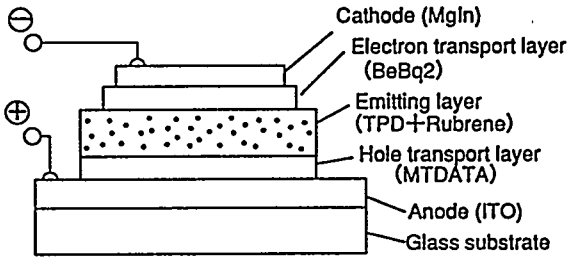


Fig. Ⅳ.1.45 Typical structure of organic EL device[3].

一方、電気を注入し、光を出力する素子であるため、電子等のキャリアを注入するための電極と有機層との接合が重要な役割をはたしている。有機分子では、半導体の様に広いバンド構造は取らないため分子レベルでの接合メカニズムについての検討が重要な課題であるが、まだ接合特性を実験的に測定する新しい方法が提案され[4]、半導体のバンド構造モデルで解析が進められている段階である。

この様に、有機 EL 素子は、分子の協調、分子/原子の協調によって機能を発現する素子である。ここでは、有機 EL 素子のなかで、微小共振器構造を用いた有機発光素子、光増幅素子について最近の検討結果を調査した。

1.3.5.3.2 微小共振器構造を用いた有機発光素子

有機 EL 素子を構成する電極間の膜厚が発光する波長と同じオーダのサイズである事から、有機 EL 素子が微小共振器として機能する可能性があることが報告され、検討がなされている[5,6]。微小共振器構造とする事によって、発光スペクトルの半値幅が減少し単色性を高める事が可能になる[7]。

Nakayama らは、2 つのミラーで挟んだ微小共振器構造の有機 EL デバイスを作製し、その発光挙動について検討した[8]。100% の反射膜を兼ねたて、In を電極とし、ハーフミ

ラーには TiO_2/SiO_2 の多層反射膜を用いた (Fig. Ⅳ.1.46[8])。同時に ALQ のみを 2 つのミラーで挟んだ膜を作製し、EL および PL(Photo Luminescence) の発光を比較した (Fig. Ⅳ.1.47[8])。ハーフミラーを付けない場合には ALQ のブロードな発光が認められるのに対し、ハーフミラーがある場合には 500 および 600nm 付近に鋭い 2 つのピークが認められた。PL の場合にも同様の 2 ピークが観察された。ただ、共鳴波長が EL の場合と異なる事から、EL で発光させた場合には、熱またはトラップされたチャージによって、当初の共鳴条件と光学的定数が変わっている可能性がある。

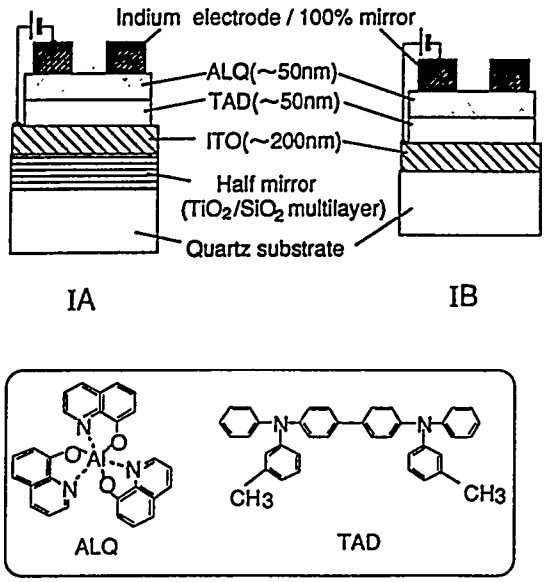


Fig. Ⅳ.1.46 Sample configuration of the EL device. IA, with harf mirror, IB, without harf mirror[8].

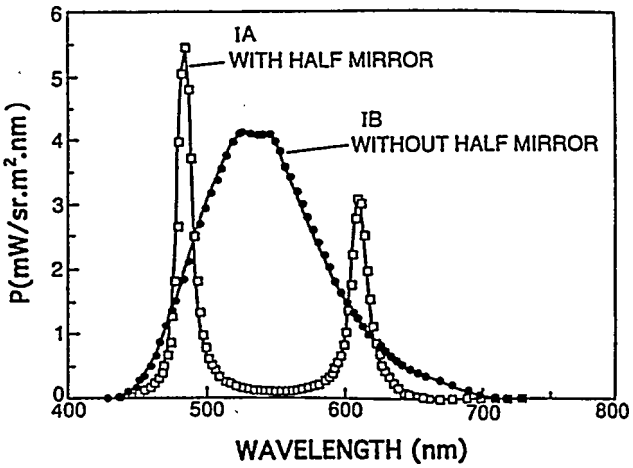


Fig. Ⅳ.1.47 EL spectra of double mirror EL device[8].

このスペクトルは、ファブリペロー型干渉フィルタ (エタロン) と類似の式を用いて、定性的に説明できる事が分かり[9]、同じ材料で、キャビティ長を変えるだけで、青緑から、赤までの多色を同時に発光させる事にも成功している。ただ、これらの発光は spontaneous emission であり、レーザ発光に必要な stimulate なものではなかった。

今後、素子構造等の更なる検討から有機面発光レーザへの展開に期待したい。

1.3.5.3.3 光増幅素子

Hiramoto らは、有機 EL 素子を用いた光増幅素子の検討を行っている[10]。素子構造は有機 EL 素子に、電子注入層としてアモルファスシリコン層を設けた構造である (Fig. Ⅳ.1.48[70])。入力光として赤色の光をいれる事により、アモルファスシリコンから Alq_3 に光電子の注入がおき、その結果 EL 素子としての発光が開始し、赤色光から緑色光への波長変換が行われる。

この素子はまた、光演算の機能も合わせ持ち、赤色の入力光に重ねて UV 光を同時に照射すると、出力光の 80% が消光される。UV 光の照射をやめると、出力光は数十秒で回復し、この現象は可逆的におきる。これは、アモルファスシリコン界面の光生成ホールの蓄

積による光電流増倍をUV光が抑制したためであると考えられる。

アモルファスシリコンとの組み合わせだけでなく、有機物だけを用いた系で、25倍の光電流増幅が可能である事もわかった[11]。この系では光導電性のあるペリレン誘導体を用い、有機EL素子と組み合わせて発光させている。27Vで量子収率は1を越え、34V印加時に25倍に達し飽和する。これは、単に光導電性のペリレンの光電流増倍効果だけでなく、EL発光のフードバックも寄与しているものと考えられる。

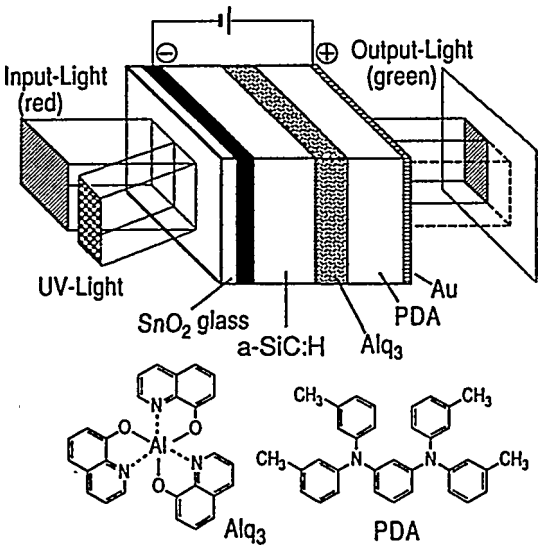


Fig. IV.1.48 Structure of a light transducer[10].

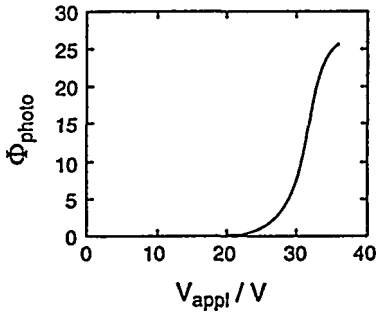


Fig. IV.1.49 Dependence of the quantum efficiency of photon conversion on applied voltage[11].

1.3.5.3.4 おわりに

有機EL素子では、金属電極から有機層へのキャリアの注入、発光層とキャリア注入層の接合、有機層内のキャリアの移動過程など、異なる原子/分子間でのエネルギーの伝達を解明する事が、より高性能のデバイスを作製する上で重要な課題となっている。この原子/分子が協調する事によっておきる現象を原子分子レベルで解明する事が、有機EL素子としての高性能化、さらには、有機面発光レーザなどの新たな素子の実現につながるものと考えられる。また、各層を構成する分子を配列制御し、ダイポールの向きをそろえる事などによって、より高い機能の発現が期待できる。

参考文献

1) C. W. Tang and S. A. Vanslyke, Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987).
2) M. Pope et. al., J. Chem. Phys., 38, 2042 (1963).
3) Y. Hamada et. al., Jpn. J. Appl. Phys., 34, L824 (1995).
4) S. Egusa et. al., Jpn. J. Appl. Phys., 33, 2741 (1994).
5) T. Tsutsui et. al., Chem. Phys. Lett., 182, 143 (1991).
6) T. Nakayama et. al., Appl. Phys. Lett., 63, 59 (1993).
7) N. Takada et. al., Appl. Phys. Lett., 63, 2032 (1993).
8) T. Nakayama et. al., Opt. Rev., 2, 39 (1995).
9) 中山隆博他, 電子情報通信学会論文誌, J77-C-II, 437 (1994).
10) M. Hiramoto et. al., Appl. Phys. Lett., 60, 324 (1992).
11) T. Katsume et. al., Appl. Phys. Lett., 66, 2992 (1995).

1.3.5.4 有機電界発光素子(高分子系)

有機EL素子は、Tangらによる低分子量の有機材料を用いた有機電界発光素子(有機EL素子)が多く研究されてきたが、近年、課題となっていた熱安定性を改善するため、耐熱性のある高分子系の有機材料を用いたEL素子で発光効率向上を目指した研究が多くなされるようになってきた。

高分子系のEL素子材料には、共役系高分子[1]、非共役系高分子[2]、分子分散高分子[3]、オリゴマー[4]などの物質、あるいは、これらの組み合わせたものが用いられる。

例えば、共役系高分子であるポリパラフェニレンビニレン(PPV)を発光層としたものでは、Ca/PPV/ITOの単層構造で約0.1%の発光効率である[5]。このPPVは主にホール輸送として働く共役系高分子である。そこで、この注入されるホールとのバランスをとるため、電子輸送層をもうけたCa/PBD/PPV/ITOという構造の有機EL素子がつくられ、この素子での発光効率は約0.8%にまで向上している[6]。また、PPVに電子吸引性の置換基を導入することにより電子輸送能を高めたポリシアノテレフタリジン誘導体(PCTP)を発光層とし、PPVをホール輸送材としたAl/PCTP/PPV/ITO積層素子は、約4%もの高い発光効率を示す[7]。これは、共役系高分子を発光層とする有機EL素子の中でももっとも高い発光効率を示すものであり、さらに特筆すべきは、負極には安定なAlを使っており、Caを負極としたときと比べ発光特性は低下しない。実用化に一歩近づいた成果と言える。

また、有機EL素子の利点の一つに多色化が容易なことが挙げられる。木戸らは、数種類の発光色の異なる蛍光色素をキャリア輸送性高分子に分散した分子分散高分子型有機EL素子を作製し、可視光領域を広くカバーする白色発光を高輝度で得ることに成功した[8]。さらに、無機EL素子では困難な青色発光も比較的容易に達成されている。Burnらは、ポリビニルカルバゾール(PVK)中にポリパラフェニルフェニレンビニレン(PPPV)を分散させたCa/PPPV(PVK)/ITOからなる素子を作製し、約0.16%の発光効率を得た[9]。PPPVを発光層とした素子では緑色の発光となる[10]が、この報告によるとPVKとの混合により青色発光を示すようになる。これは、ポリマーのコンフォメーションの変化、または、ポリマーの集合状態の変化によるものであると考えられ、分子集合体を制御することで波長可変の可能性を示すのもので興味深い。

最近では、発光素子への応用においても、分子の自己集合力などを利用した高度な発光機能を実現するさらに一歩進めた試みも行われるようになった。

Baigentらは、2つの層間にヘテロ接合を形成するような高分子を選択することにより発光効率を改善している[11]。電極には、透明電極(ITO)を採用している。また、小野田らは、簡単な静電沈着法を用い、PPVとスルホン化ポリアニリンを交互に10層(各20 Å)重ね合わせたヘテロ構造EL素子を作製した。この素子は、共役ポリイオンの自己集合力を利用したことが特徴で緑黄色の均一発光が低電圧で観察される[12]。Tianらは、同じような静電沈着法でポリパラピリジルビニレン、ポリパラピリジニウムビニレン及びそれらのブチル置換誘導体からなる新しい重合体でヘテロ構造のEL素子を作製し、良好な発光効率と信頼性を示した[13]。

さらに、Berggrenらは、分子協調という点で興味ある研究を行っている[14]。Fig. Ⅳ.1.50に示すようなチオフェンをベースとした4種類の、各々の可視域に電界発光を示す有機ELを作製した。その結果、Fig. Ⅳ.1.51に示すように発光スペクトルが印加電圧の関数として変化することを示した。これはポリマーの配合による自己組織化特性によると考えられ

た。現在、まだ波長可変性や安定性に問題があるが、改善される可能性も高く今後が大いに期待される。

以上のように、高分子系の有機EL素子は、大面積のELディスプレイをはじめとした様々な応用を担うべく活発に研究されるようになってきた。今回は、共役系高分子を中心に取り上げたが、近年、共役系高分子の修飾、分子分散高分子系、あるいは、低分子EL材料との組み合わせについての知見も集積している。さらなる発光効率の向上のためには、電極の電子、あるいは、ホールをいかに効率よく発光サイトに輸送するかがもっとも重要なポイントとなる。今後は、そのような視点に立ち、すでに光合成などで行われているような自己組織的配向制御をより積極的に導入した分子設計、材料創製が望まれる。

高分子材料は、取り扱いの難しさ、精製の困難さなどの問題がつきまとうが、低分子材料よりも安定性に優れることが予想されるだけでなく、可溶性を利用することにより大面積の素子の作製が容易に行われるなどの利点も持ち合わせており、今後の研究が精力的に進められるであろう。

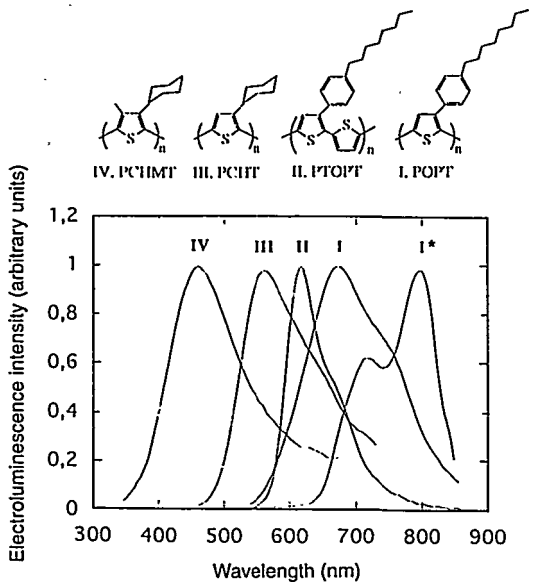


FIg. Ⅳ.1.50 Chemical structure and electroluminescence spectra of poymers I−IV.

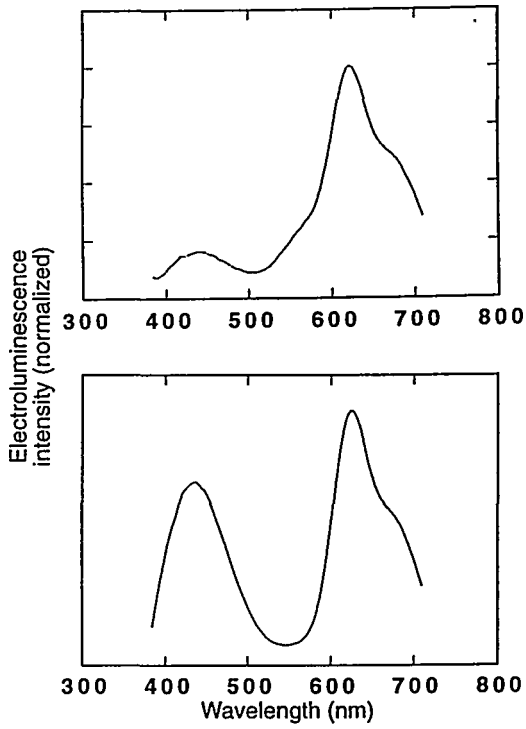


Fig. Ⅳ.1.51 Voltage dependence of electroluminescence from a 50:1 IV/II blend in a PBD/polymer layer deposited by spinning on the ITO substrate.
Top, at 22V(100% duty cycle); bottom, at 28V(20% duty cycle).

参考文献

1) A. R. Brown et al., Appl. Phys. Lett., **61**, 2793 (1992).
2) Z. Yang. et al., Macromolecules, **26**, 1188 (1993).
3) J. Kido et al., Appl. Phys. Lett., **61**, 761 (1991).
4) C. Hosokawa et al., Appl. Phys. Lett., **62**, 3238 (1993).
5) J. H. Burroughes, D. D. C. Bladley, A. R. Brown, R. N. Marks, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, Nature, **347**, 539 (1990).
6) A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burn, A. B. Holmes, and A. Kraft, Appl. Phys. Lett., **61**, 2793 (1993).

7) N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, and A. B. Holmes, Nature, 365, 628 (1993).
8) 城戸淳二, 長井勝利, 応用物理, 63, 1026 (1994).
9) P. L. Burn, A. B. Homles, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Broen, and R. H. Friend, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 33 (1992).
10) H. Vestweber, A, Greiner, U. Lemmer, R. F. Mahrt, R. Richert, W. Heitz, and H. Bässler, Adv. Mater., 4, 661 (1992).
11) D. R. Baigent, N. C. Greenham, J. Gruener, R. N. Marks, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, Synth. Met., 67, 3 (1994).
12) M. Onoda and K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 34, L260 (1995).
13) J. Tian, C-C. Wu, M. E. Thompson, J. C. Sturm, R.A. Resister, M. J. Marstella, and T. M. Swager, Adv. Mater., 7, 395 (1995).
14) M. Berggren, O. Inganaes, G. Gustafsson,J. Rasmusson,M. R. Andersson, T. Hjertberg, and O. Wennerstroem, Nature, 372, 444 (1994).

1.3.5.5 有機感光体

光を電気に変換する現象は光電流と光起電力があり、その素過程として光によるキャリヤ生成と生じたキャリヤの注入と移動がある。光画像処理分野ではすでに複写機やプリンター用として電子写真有機感光体が実用化され大きな産業に成長している。現在、実用化されている感光体は電荷発生層と電荷輸送層からなる二層構造であり、電荷輸送層はすべて正孔輸送型である。このため現在の感光体のほとんどがマイナス帯電型となっている。この型の感光体は特性的には完成の域にあると言われているが、基本的な電荷発生の機構と注入の過程はまだ十分には解明されていない。キャリヤ生成効率の高い材料としてアゾ系、フタロシアニン系、ペリレン系、スクアリリウム系、シアニン系などの色素が実用化されているが、最近そのキャリヤ生成効率は分子構造のみでなく分子集合状態にも強く依存する事が分かった。例えば、分子配列技術によって作製したフタロシアニン高配向薄膜では光電流、変換効率などの光電変換特性が大幅に向上する事が確認されている[1]。さらに、配向制御されたフタロシアニン分子誘導体の LB 膜を Al と Ag で挟んだショットキー型セルに 100 μW/cm^2 の単色光を照射する事により 10^{-8}A/cm^2 と言う大きな短絡光電流が得られている[2]。これらの事実は電荷発生が分子の配向制御などの操作によってさらに高性能化出来る事を示している。

マイナス帯電型有機感光体の欠点として帯電時に発生するオゾンの環境に及ぼす悪影響がある。この様なオゾンの発生はその帯電特性をプラスに変える事により 1/10 に低減出来る事が分かっているが、現状では電荷輸送層が正孔輸送型であるためにマイナス帯電とせざるを得ない。正帯電を可能にする電子輸送性材料の開発とその電荷注入機構の解明がこの分野の別の課題である。電子や正孔の注入機構解明には分子ー分子間でのエネルギーの伝達機構の理解が必要で、そのためには分子協調の概念の導入が不可欠になるであろう。この様な概念の導入により、この分野で全く新しい画期的な情報処理素子の生まれる可能性があると考える。

1.3.5.6 生体を模倣(利用)した光電変換デバイス

最近、光合成初期過程における電荷分離、電子伝達の考え方を利用した分子独特の系の提案が具体化している。有機分子を高度に組織化した変換システムの構築や、酵素や蛋白質などの生体分子を利用した新規なデバイスの登場が期待される分野である。

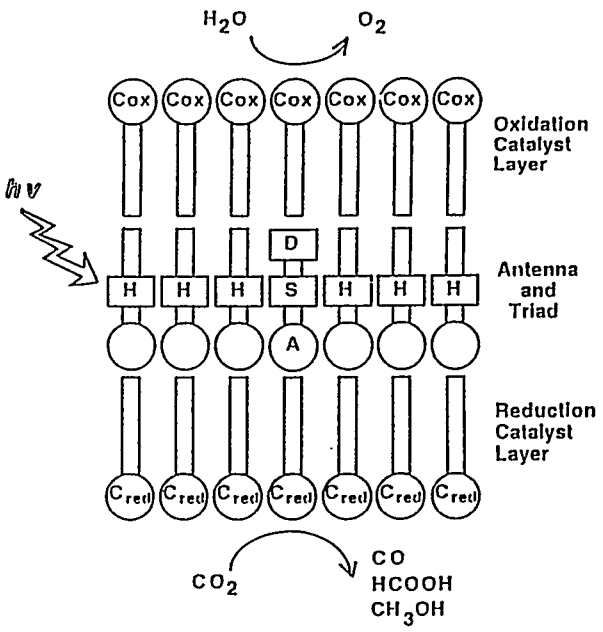


Fig. Ⅳ.1.52 Molecular assembled LB film system for an artificial photosynthesis.

典型的な例として、Fig. Ⅳ.1.52に示すような光合成プロセスを模倣した素子がLB膜で実現されている。これは電子受容体(A)としてビオロゲン、増感色素(S)としてピレン、電子供与体(D)としてフェロセン、の両親媒性化合物を積層したA/S/D型LB膜により修飾した金の半透明電極からなる。光照射すると、(1)Sは励起され、(2)励起電子はAに、(3)生じた正孔にはDからの電子が移動して、(4)結果的にはDからAへのup-hillな光励起電子移動が起こる。(5)この状態からの逆電子移動は正方向の2つの過程(2)(3)に比べてその移動距離が倍以上になるため、はるかに遅くなり効率の良い光電子分離が可能となる。一分子内にA、S、Dの三機能部位を有する分子からなる単分子フォトダイオードにおける各部位の位置関係による効率比較、光誘導電子移動機構の究明などが進められている[3]。さらに、ポリエチレンおよびその誘導体の高分子膜と正・負両電極の蓄積機能を持つ高分子多核金属錯体(ブルーシアンブルー)を組み合わせ、光電変換すると同時に電荷を蓄電する新規な光蓄電素子を構成した例もある。

酵素・抗体などの生体物質を利用した各種のバイオセンサが開発されている。その例として、感光性蛋白質バクテリオロドプシン(BR)イメージセンサーがある。バクテリオロドプシンはアミノ酸248個からなる蛋白質で、吸収変化と双極子スペクトルの変化を伴う可逆的光機能は一個のBRが多様な光物理反応を行う事によって生じる。宮坂らはBRを配向制御させた薄膜に光を当てて生じる静電起電力(もしくは誘導電流)を利用した面状光センサを開発した[4]。これは実時間で情報処理の出来る視覚センサである。この様な面状の信号伝達や情報処理システムへの利用は人に優しいマン-マシンインターフェースとして期待されており、その中で生体系を模倣した光電変換素子や生体物質を利用した素子は今後重要となると考えられる。

高度な機能を有する分子集合体を構築する目的で蛋白質の配列制御技術の開発がなされている。例えば、電位差測定センサに応用するための酵素に接合した抗体のLB膜の調製と固定化の研究例や、セルフアセンブル膜により表面修飾した金表面への蛋白質吸着の観察例などがある。人工生体膜の作製はこの分野の重要な研究課題である。例えば両親媒性

高分子である、α-ヘリックス構造を持つポリペプチド(ポリγ-メチル-L-グルタメート)の一部を疎水化し、それらの自発的な集合体を利用した生体機能を模倣した人工膜の作製例がある。ポリペプチドの集合体は脂質2分子膜の中に取り込まれて人工的なイオンチャンネルとして機能する事が確かめられている[5]。分子協調の手法はこの様に人工的に生体の機能を模倣し、新たな概念に基づくデバイスを開発しようとする研究にとって非常に重要な技術であり、そこからは次の世紀を支える技術の芽が育つに違いない。

参考文献

1) 富山ほか, H4(秋) 応用物理学会, 17a-K-2 (1992年9月).
2) 米山ほか, 電気学会 電子材料・絶縁材料合同研究会資料, EIM-86-47, EFM-86-17.
3) M. Fujihira, "Photo Process in Organic Molecular System" Edited by K. Honda et al., (Elsevier, North/Holland 1991) P. 463.
4) 宮坂ほか, 応用物理, 61, 1053 (1992).
5) M. Higuchi et al., Polym. Preprints Japan, 42, 3373 (1993).

1.3.6 光機能デバイス

1.3.6.1 分子光スイッチングデバイス

人工蛋白質を用いて分子スケールでの超高速の光スイッチングが目指されている。これは分子スケールで機能する単位素子を目指した研究の一環として位置づけられ、機能団を蛋白質中に浮かべる構造をとらせることによって、量子的に孤立した状態(数10 Åの世界で素子分離を行なう)を実現しようとするものである。

光合成の初期過程においては、(バクテリオ)クロロフィルを多く含む蛋白質である集光蛋白質複合体(LH)が光エネルギーを吸収して、効率的に光合成中心蛋白質複合体(RC)にエネルギー移動させ、そこで効率的な電荷分離が起こる。例えば、紅色光合成細菌由来LH1は16回回転対称リング構造をとり非常に興味深い[1](Fig. Ⅳ.1.53)。しかし、これらは非常に複雑な構造を取っているため、必ずしも素子材料としては適切ではない。必要な機能のみを抽出し再構築することが求められている。現在のところLHを模倣した分子の合成は知られていないが、例えばRCの光電変換能については、STM/STSによる分子場電流-電圧特性の検証が行なわれている[2]。また、単純な2機能団人工蛋白質による模倣分子を用いた精力的な研究が行なわれており(Fig. Ⅳ.1.54)、光スイッチングに必須な整流機能が実証されている[3]。この分子は可視光励起が可能なフラビンを人工的に耐熱性チトクロームに導入したものであり、高密度集積素子の構築を可能にすると期待される。さらにバクテリオロドプシン(BR)は光電変換、フォトクロミズム、光異性化などの光機能をつかさどることから、その応用研究もなされている[4]。LHの集光機能と、RC·BR等をうまく組み合わせることがヒントになろう。

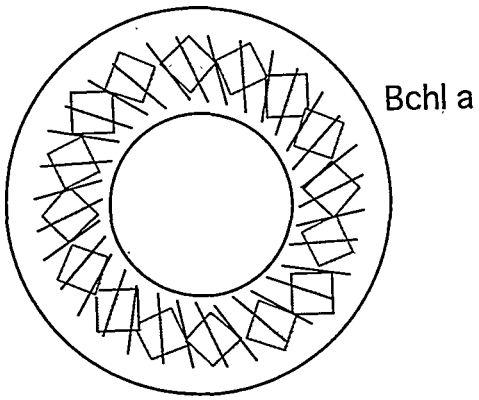


Fig. Ⅳ.1.53 Schematic structure of an antenna protein complex from Rhodopseudomonas acidophila.

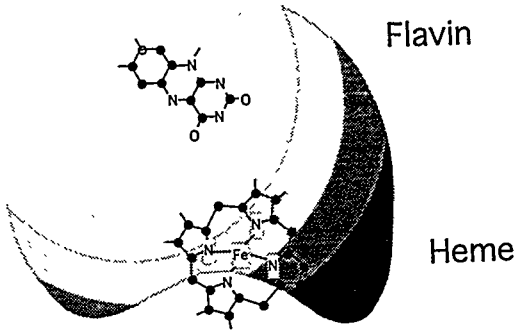


Fig. Ⅳ.1.54 Schematic structure of an artificial flavocytochrome c.

1.3.6.2 2次非線形光学デバイス

有機分子の2次の非線形光学効果の利用としては、第二高調波発生(SHG)と電気光学(EO)効果による光変調があげられる。

SHGにおいては、バルク単結晶を用いて作製し、その加工によってデバイス化を行う方法と薄膜作製によって導波路型のデバイスとする方法があげられる。導波路型のSHGデバイス作製として注目されるのが、LB膜を用いた方法である。分子超分極率βを有する物質LB膜をSHG素子へ応用する場合、βを同方向にそろえるようにX膜やZ膜を形成すると構造が不安定になるという問題がある。そこで、LB膜として安定なY膜の構造として形成しながらも分子間の協調作用によってβを有効に利用することが検討されている。最初にY膜で安定なSHGが報告されたのはDCANP(2-docosylamino-5-nitro- pyridine)である[5]。この構造は周辺分子の双極子モーメントによって誘起される局所場によって安定化されていることが最近報告されている[6]。

一方、EO効果の利用の方は光通信の高速化の観点から外部変調器への応用が注目されている。材料としては、ホストである高分子と分子超分極率βの大きい低分子を組み合わせたものが主に研究されている。材料としてのEO定数は$LiNbO_3$ (～30pm/V)を大幅に凌駕することが既にわかっている。このときに重要なことは、分散または化学結合された分子をガラス状態のホスト高分子中で高電圧印加による配向処理(ポーリング)を行う必要があり、しかもその配向が緩和しないようにすることが必要なことである。そのため、単純な分散系では安定性が得られず、配向処理後に架橋を行うなど分子間の協調作用を利用して緩和を抑制する種々の方法が検討されている。例えば、2次材料として優れた特性を有するNPPをポリフェニルエーテルに高濃度に結合させ、安定なd定数(6.5×10^{-8}esu)を得ている[7]。分極処理後の特性安定のために架橋型の反応化合物を用い、その両方に非線形クロモフォアを導入した材料(Fig. Ⅳ.1.55)も検討されており、d定数(50pm/V)が得られるとともに、80℃の条件下でも安定である[8]。

実際にEO高分子を用いたデバイスとしては、例えば側鎖にNLO基のついたポリメタクリレートを用いたEO変調器も報告されている[9]。材料としては、NLO基がニトロアニリンでスペーサにCH_2基が3つ付いた化合物が用いられ、EO定数r_{33}=7pm/V、V_π =13V

(633nm) であり、ニトロアゾベンゼンでスペーサが2つ付いた材料で、EO 定数 r_{33}=10pm/V、V_{π} =20V(1328nm) である。一方、デバイスの変調速度向上のために、デバイス構造の検討もなされており、進行波型電極構造をもつマッハツェンダー型変調器では、EO ポリマーにNメチルアミノニトルスチルベンを側鎖に持つメタクリルポリマーを用い、変調特性としては40GHz、消光比20dB 以上、駆動電圧10V が実現されている[10]。

また、最近になって有機材料でも電界吸収型変調器が作製できることが明らかにされている[11]。チオフェン6量体 (6T) を機能層として用いた電界効果型トランジスタ構造の光導波路デバイス (Fig. Ⅳ.1.56) が作製され、トランジスタとしての動作と同時に、±20% の変調度が得られている。変調の原理は、電界印加によるバンドギャップ内にポーラロンの形成によっており、バンドができるものであり、6T 分子間の協調作用や異分子との協調作用によって特性の向上が期待される。

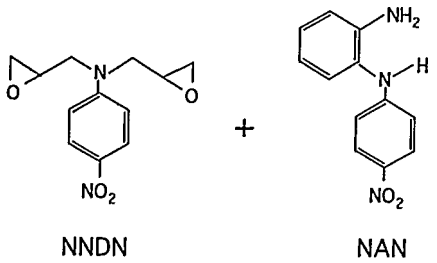


Fig. Ⅳ.1.55 New NLO materials, N,N-(diglycidyl)-4-nitroaniline (NNDN) and N-(2-aminophenyl)-4-nitroaniline (NAN).

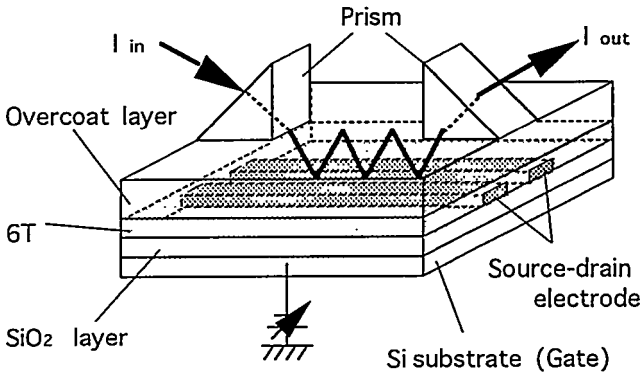


Fig. Ⅳ.1.56 A field-effect transistor type waveguide modulater using α-sexithienyl.

1.3.6.3 3次非線形光学デバイス

最近の情報通信の発展に伴い、将来オールオプティカルな通信や情報処理の実現が期待されている。光ー光スイッチはその基本デバイスとなり、キーマテリアルとして3次の非線形光学材料が必要である。現在のところ、デバイス動作に充分な非線形光学定数 $\chi^{(3)}$ を有する材料は得られていないのが現状であり、デバイスの動作例はほとんど報告されていないが、例えば有機材料の特長である高速性を生かした光カーシャッターが報告されている[12]。Fig. Ⅳ.1.57 にその構成を示す。ジエチルアミノニトロスチレン (DEANST) 溶液をコアにしたファイバー (4 μm 径、1m 長) に 0.98 μm または 0.81 μm の半導体レーザ光を入射してクロスニコル配置によって光が透過しない OFF 状態としておき、ゲート光として 1.064 μm の YAG レーザ光をファイバーに対してコリニアに入射する。このゲート光によるカー効果によってプローブ光の偏光が回転し、出力が得られる。このカーシャッターの応答は 4ps と報告されている。

材料の面から注目されるのは、会合体や超格子構造である。いずれも、単分子では得られない特性を分子の集合体や空間構造の制御によって得ようとするものであり、分子協調作用によって分子内の電子状態が変化しているものである。会合体では、メロシアニン色素のJ会合体[13]によって吸収飽和に伴う非線形性が向上している例や、チオフェン6量体のH会合体によってTHGによる非線形性が向上している例[14]が報告されている。超格子の方では、有機材料同士の超格子[15]や有機と無機の複合超格子[16,17]が報告されているが、

まだ構造の確認にとどまっており、非線形光学定数は向上していない。

光 - 光スイッチの観点では、最近自己保持機能を有する光 - 光スイッチが提案されている。フォトクロミック材料を含んだゲストホストポリマーをクラッドに用いて、2×2のマッハツェンダー型導波路デバイスが試作されている[18]。スイッチングを起こす光は外部から導波路全体に照射されている。クロスバースイッチングが 313nm と >500nm の光で起こる。伝搬波長は 1.55 μm で、クロストークは −12dB である。

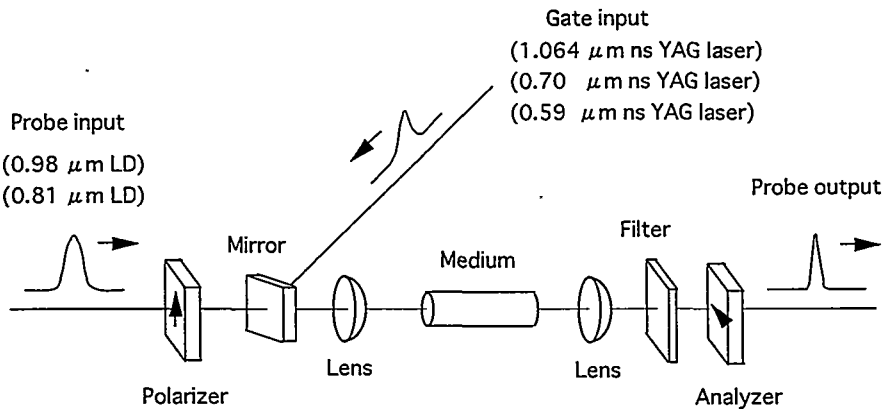


Fig. Ⅳ.1.57 A high-speed Kerr shutter with DEANST fiber.

1.3.6.4 光記録 (憶) デバイス

有機分子を協調させることによって、高密度記憶 (メモリー) および記録 (ハードコピー) 方式の提案と材料開発が行われている。

高密度記憶としては、フォトクロミック材料を適用した光記録の研究がある。フォトクロミック材料を光記録 (フォトンモード光記録) に適用しようとする場合、最大の課題は記録の保存安定性をいかにして確保するかということである。これに対する方法として、(1) フォトクロミック分子同士の協調性を利用して、J- または H- 会合体を形成させる方法[19]、(2) ホスト材料として無機層状化合物を用いたインターカレーションを利用する方法[20]、(3) 高分子化合物の側鎖にフォトクロミック基クロモファーおよび液晶メソゲン基をペンダントさせて、液晶分子とフォトクロミック分子の協調性を利用する方法[21] などが提案されている。(3) については、半導体レーザーを用いたダイナミック記録も行なわれており、その効果が確認されている。

一方、高密度記録としてはレーザー熱転写方式機能素子を用いることにより、10,000dpi という超高精細記録も実証されている[22]。熱転写記録には、熱溶融転写方式と昇華型転写方式があるが、いずれの場合もカラー記録においては、イエロー、マジェンタ、シアン、(ブラック) の 3(4) 色のインクシートが用いられ、各色のインクシートに対してもレーザー吸収効率を確保する必要がある。そのために各色発色材に近赤外線吸収材を組み合わせることによってカラー記録を実現しようとしている。

1.3.6.5 光情報処理デバイス

光情報処理デバイスは、演算アルゴリズム、およびプログラミング技法とともに、光コンピュータの実現にとって極めて重要である。光情報処理デバイスとしては、高機能光・

電子素子、高性能回折光学素子、ホログラム素子などが製作できる段階になってきた。そしてこれらの素子の機能を融合した集積化・電子機能素子を用いることによりフォンノイマン型の電子計算機では実行し難い超並列情報処理が可能になると期待されている。例えば、スマートピクセル (SP) 素子[23]は、理想的には、単一の基板上に、受光、電子的増幅・しきい値処理、発光、変調機能を集積化した複合光・電子機能素子である。これを用いると、例えば直進 / 経路変換光スイッチが基本的な機能として得られる。さらに、SP 素子アレイを用いるとロジック回路が形成できる。これらの回路特性を種々に設定したものを組み合わせると並列型光演算システム (SP システム) が得られる。SP システムでは、光を信号の担い手にしているので、電磁誘導がなく長距離信号接続に利点を持つ。Fig. Ⅳ.1.58 に基本的な SP システムの構成を示す。ここでは、ラッチ機能素子を用いて、2 つの SP 素子での演算の間に一定の関連性をもたせている。このようなシステムを用いれば、例えば画像の並列処理が行える。しかし Fig. Ⅳ.1.58 では、光は単一の波長であるため、時間多重 (空間多重) した同時並列データ処理のみである。さらなる光情報処理の進展の方向として、例えば、キノンおよびポルフィリン色素をゲスト分子とし、アクリレートポリマ等をホスト分子とするホールバーニング現象を起こす分子協調系[24]等では、情報の波長多重ができるため、この分子協調材料系を用いて、これまでのシステムに超多重の技術としての、ホールバーニング素子やフォトクロミック素子を追加すれば、波長次元でのデータ並列処理をも行うことが可能になり、データ処理容量の増大と処理時間の短縮が図られ、極めて高性能な超並列光演算デバイスおよびシステムの創出が期待される。

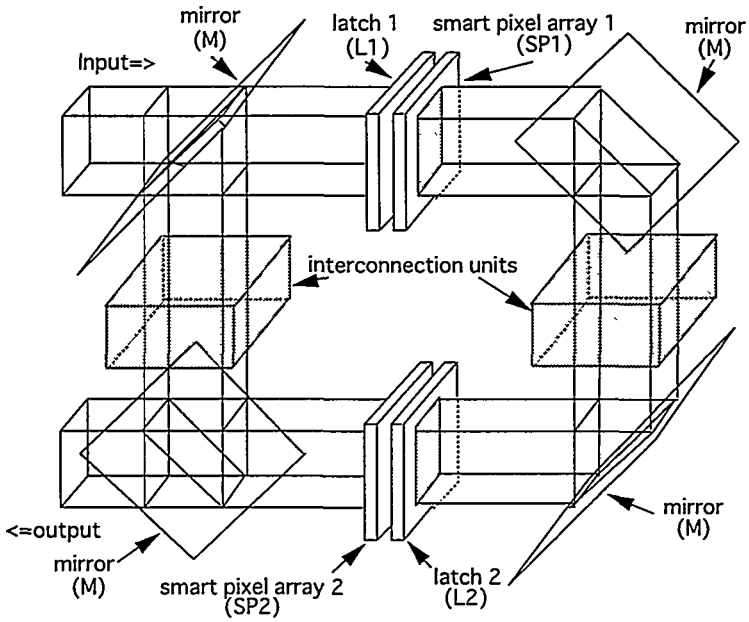


Fig. Ⅳ.1.58 Transmissive smart pixel system.

参考文献

1) G. McDermott et al., Nature, 374, 517 (1995).
2) I. Lee et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 92, 1965 (1995).
3) S. Ueyama et al., 第 14 回新機能素子技術シンポジウム予稿集 p.91 (1995).
4) D. Zeisel and N. Hamp, FED ジャーナル, 6, 16 (1995).

5) Ch. Bosshard, M. Kuper, P. Guter, C. Pasquier, S. Zahir and M. Seifert, Appl. Phys. Lett., **56**, 1204 (1990).
6) 梶川ら, 第56回応用物理学会学術講演会, p.1000, 27p-Q-17 (1995).
7) D-R. Dai et al., Macromolecules, **23**, 1891 (1990).
8) D. Jungbauer et al., Appl. Phys.Lett., **56**, 2610 (1990).
9) W. Wang, D. Chen, H. R. Fetterman, Y. Shi, W. H. Steier, and L. R. Dalton, Appl. Phys. Lett., **65**, 929 (1994).
10) 岡庭, 康, 信学技報, 0QE93-88, p.39 (1993).
11) T. Kurata, C. Fukada, H. Fuchigami. K. Hamano, and S. Tsunoda, Jpn. J. Appl. Phys., **34**, L1464 (1995).
12) H. Kanbara, H. Kobayashi, T. Kaino, T. Kurihara, N. Ooba, and K. Kubodera, J. Opt. Soc. Am., **B11**, 2216 (1994).
13) S. Kobayashi and F. Sasaki, Nonlinear Opt., **4**, 305 (1993).
14) 蔵田ら, 信学技報, OME95-35, p.37 (1993).
15) Y. Imanishi, S. Hattori, A. Kakuta, and S. Numata, Phys. Rev. Lett., **71**, 2098 (1993).
16) S. Tokito, J. Sakata, and Y. Taga, J. Appl. Phys., **77**, 1985 (1995).
17) J. Takada, H. Awaji, M. Koshioka, A. Nakajima, and W. A. Nevin, Appl. Phys. Lett., **61**, 2185 (1992).
18) F. Ebisawa, M. Hoshino, and K. Sukegawa, Appl. Phys. Lett., **65**, 2919 (1994).
19) H. Tomioka and T. Itoh, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1991).
20) K. Takagi, T. Kurematsu, and Y. Sawaki, J. Chem. Soc., Perkin Tran **2**, 1667 (1995).
21) 長江偉, 角田誠, 野村健次, 中木義幸, 堤和彦, 光メモリシンポジウム '90 (1990), PP.31-32.
22) 尾台佳明, 加藤雅敏, 北村孝司, 小門宏 , Japan Hard Copy '95, B-5 (1995).
23) A. A. Sawchuk, L. Cheng, S. R. Forrest, and P. R. Prucnal, "Smartpixcel optical computing architectures", 1993, Vol.7, Optical Computing, pp.214-217 (1993).
24) M. Yoshimura, T. Nishimura, and E. Yagyu, "Photo-reactive Materials for Ultrahigh Density Optical Memory" (M. Irie ed.), Elsevier Sci. B. V., pp.177-205 (1994).

1.4 まとめと研究課題の提案

生体の機能を担うナノメートルスケールの超分子集合体は、分子協調材料の基本である分子アセンブリ材料の最終的な形を表している。自然が我々に与えたこのお手本は、分子間の弱い相互作用に基づいて、如何に精妙で多様な働きと構造を実現し得るかを教えている。本章では、分子協調材料に関する、創製技術、基盤材料、応用展開の各項目について、その現状と研究動向を調査した。分子協調材料を特徴づけるキーワードは、分子という共通の土台の上で、自己組織性、選択性、微小性、複合性、連携性などをあげることができるであろう。ここでの調査の主眼は、分子協調材料の新しい芽を掘り起こすことはもちろんであるが、むしろ、従来の創製技術、材料、応用の領域において、これらのキーワードで表される分子協調という新しい概念が、如何なる革新をもたらし得るかを明らかにする

ことである。

従来の分子性材料創製技術の中心は、単結晶育成とならんで、種々の気相成長技術およびラングミュア・ブロジェット法などの超薄膜形成にある。これらの手法は、原理的には、界面活性分子の膜形成能を活かしているという意味で、有機分子の自己組織性に多かれ少なかれ依存したものであるが、分子協調材料の創製技術としては、面内の構造化はもちろんのこと、面垂直方向での構造制御についても多くの克服すべき問題が多い。この解決のためには、有機分子の自己組織化能をより意識的に捉えて、プロセスそのものの合目的的設計が必要となってきている。分子レベルからは、このことは、例えば液晶(メゾフェーズ)形成の分子論的な理解とも深く関連しており、従来の物理化学的なアプローチとならんで、計算科学的なアプローチも重要な研究要素となってくるであろう。

自己組織性の活用とならんで、創製技術におけるもう一つの重要なポイントは、分子や材料の加工や操作によって、微細構造を制御する技術の開発である。本調査でも明らかなとおり、半導体微細加工技術として発展してきた光リソグラフィや電子線リソグラフィを、重合性などの有機分子固有の化学的性質を踏まえて、有機超薄膜の構造形成に取り入れようとする試みがすでに行われている。これは一方で、レジスト材料を分子レベルから見直すことにもつながると同時に、光や電子と有機分子との相互作用を、機能として利用するための可能なあるゆるパスを探索することにもつながるものである。このような加工技術とならんで、最近の最も特筆すべき発展が、走査型プローブ顕微鏡による分子操作技術の出現である。この技術そのものは、スループットの低さを考えると、近い将来において、分子協調材料の実用的創製技術となるとは考えられないが、実験室レベルにせよ、超分子システムを構築する唯一の技術として、分子協調機能の探索手法として、極めて重要性が高い。

超分子化学や分子素子に対する過去15年ほどの急速な関心の高揚を背景に、さまざまな機能性分子や超薄膜が合成され、分子協調材料の萌芽を形作っている。例えば、分子認識機能を有する包摂化合物や、光電子機能分子の作るラングミュア・ブロジェット膜、また、特異な界面機能を発現する自己組織化膜などがそれである。また、最近では、有機分子と無機物とのハイブリッドによる新機能の発現にも強い関心が向けられており、その候補として、さまざまな層状化合物や層間化合物の開発が進められている。これらの新規材料に共通した特徴は、異種分子の接合による機能発現ということができ、これは従来、デバイス開発の指導原理であったものにほかならない。分子協調材料の基本も正にこの点にあり、新たな材料創製技術の発展を活用しながら、界面等における異種分子間の接合を厳格に制御することを可能とする分子材料の開発とその設計原理の確立を進めることが当面の課題としては極めて重要である。

界面での厳格な分子接合に基づく分子協調効果が、分子レベルで実現されれば、光合成系に見られるような、極めて効率の高いフレキシブルなエネルギー変換が現実のものとなってくると考えられる。応用的な観点からは、この発展の過程では、太陽電池、電界発光素子、有機固体レーザー、非線形光学材料をはじめ蓄電池などの実現や高効率化が順次進展すると期待される。また、高度な化学センサー、バイオセンサーや新たな医薬品や医用材料・システムなども、分子協調効果が大きな意味を持つ応用領域である。このように、分子協調材料の最終目標は、光合成に代表される生体の超分子システムの人工化にあると

しても、その過程での技術的スピンオフの意義も極めて大きく、研究開発の発展段階に応じた、適切な応用目標を掲げていくことが重要かつ可能であると考えられる。これはまさに、分子協調が、材料の機能発現の場である分子界面を真正面から捉えることをその根本とした、有機材料の機能化の普遍的なアプローチを提供しているからにほかならない。

第２章　メソフェーズ材料

2.1　分子協調材料としてのメソフェーズ材料

2.1.1　メソフェーズ材料とは

メソフェーズ材料と言うことば自身、あまりなじみがない。しかし、一言で言い換えるならば、「メソフェーズ(中間相)を示す材料物質」の総称である。それではメソフェーズとは何か？それを説明する前に物質の温度変化に対する基本的な性質について述べておきたい。

例えば氷は水分子 H_2O が集合してできる物質形態の一つで状態(相)としては固体(相)である。この氷を加熱して行き、やがて０℃になると液体の水に相転移する。我々はこの様に固体が融解する温度を融点と呼んでいる。更に加熱を続けると大気圧のもとでは約 100 ℃で水蒸気と言う気体に相転移する。これらの相転移現象は一般に冷却時には逆の順で現れ、熱力学的に説明し得る可逆的過程である。これらの熱相転移現象は我々の身の回りに多くの事例を求めることができる。

従って、一般的には固体物質を加熱するとある温度で液体に、更にある温度(圧力も顕著に影響するが)で気体となるのである。このような一般的状態変化を考えた時、メソフェーズは丁度固体と液体との間に位置づけられる (Fig. Ⅳ.2.1)。

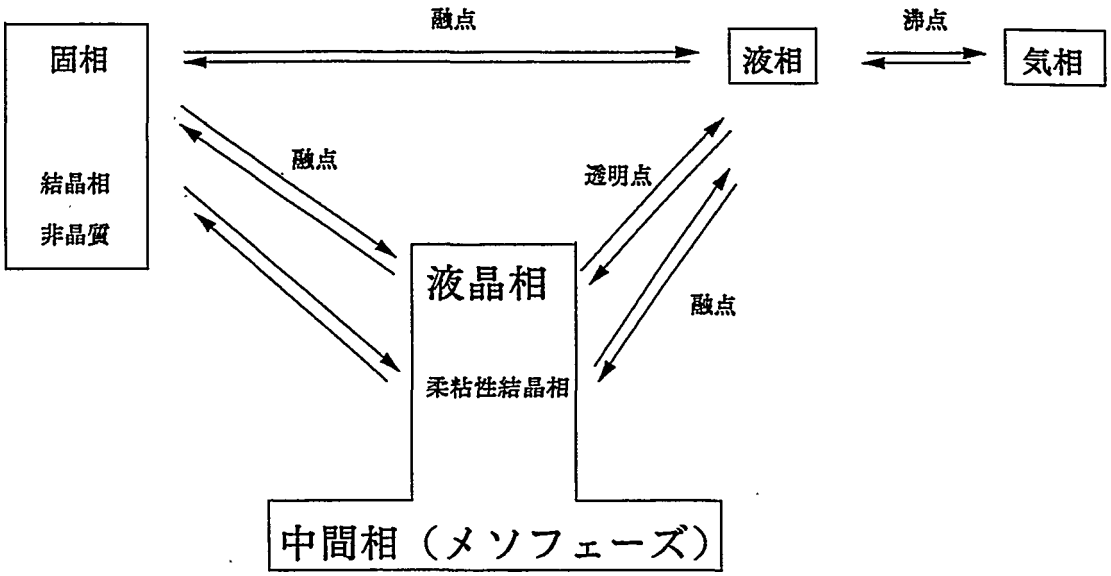


Fig. Ⅳ.2.1 Phases of materials.

固体には、それを構成する分子や原子がでたらめな向き(配向)や位置関係で集合している無定形(アモルファス)固体と、その配向や位置関係が長距離的に周期的秩序を持つ結晶固体とに大別される。いづれの場合も物質を構成している分子や原子はある程度の小さな振動をしているだけで分子同士が自由にその位置を入れ換えたりすることはない。

従って、見た目や触った感触は「硬い」状態である。一方、液体では構成する分子や原子は時間平均的に明確な配向及び位置の長距離的秩序を持たず、個々の分子・原子はお互いの弱い分子間力によって集合体を維持しているものの比較的自由に動き回っている。この状態を急冷固化したものは無定形固体となる。

正確な描像ではないがイメージを持つために別の記述をすると、結晶固体の状態にある分子は(原子のみから構成される物質でメソフェーズを観測した例は無い)加熱によって徐々に分子の振動運動が激しくなり、やがて固体状態を保つに必要な異方的な分子間力に対して反発力として拮抗するようになる。融点で一気にこの異方的分子間力による束縛が解き放たれ等方的分子間力のみが残って分子が自由に動き廻れる状態に変化すれば、液体に相転移したことになる。しかし、3次元の分子重心の位置秩序が長距離的に存在する結晶状態を加熱すると、例えば細長い分子であれば分子長軸まわりの回転運動が発生すると可能性として尚3次元の位置秩序を持つか、ある方向の秩序が失われて2次元の秩序のみが残るか、更にはFig. Ⅳ.2.2のように2方向の秩序が一度に失われて1次元の秩序が残る場合も有り得る。この様な状態では分子間の引力は結晶固体に比べて局所的にもかなり平均化されており分子は互いにその位置を交換できるような運動性を持つが、同時にある配向や位置の秩序を長距離的に有する。即ち、物質によっては分子がある程度の配向を有しながらも流動的な性質を示す状態をある特定の温度範囲で示すことが起こり得る。この様な状態を中間状態、相としては中間相(メソフェーズ)と呼んでいる。

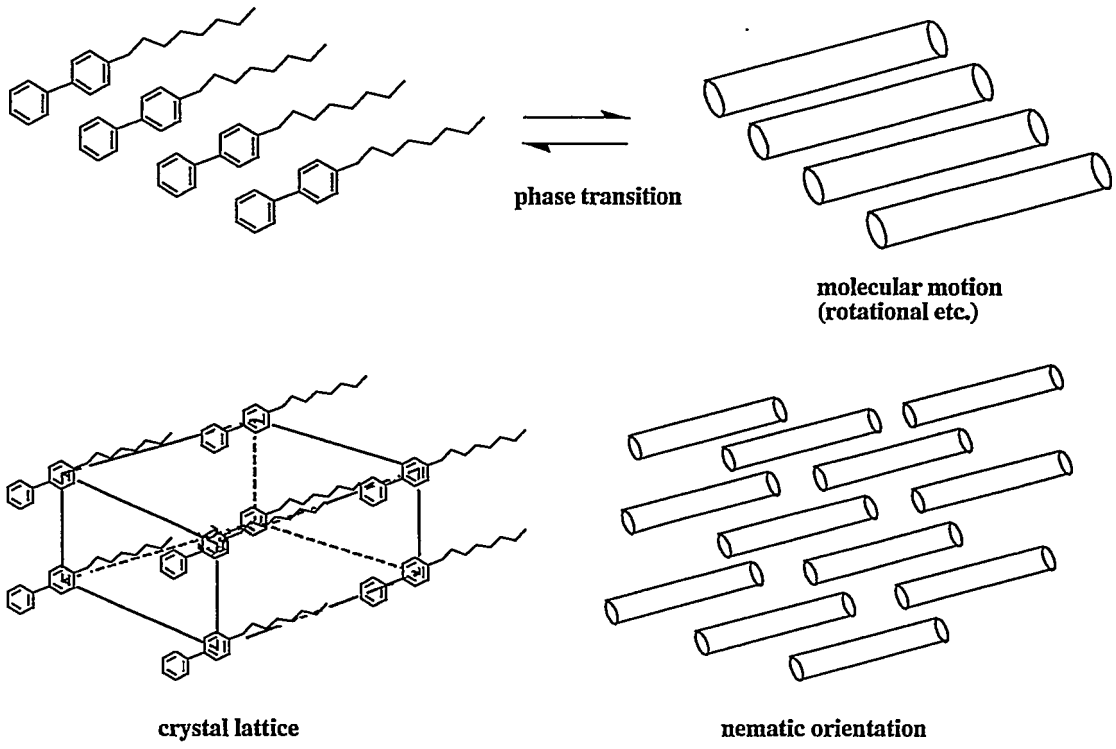


Fig. Ⅳ.2.2 Phase transition of molecular solids.

勿論、メソフェーズにある物質を更に加熱してゆくとある温度(当然、圧力も関係するが)で通常の液体へと相転移する。

この様に見てくると、メソフェーズと言う状態は、概ね液晶状態に代表される。液晶状

態は従来、Fig. Ⅳ.2.3 に示すような 1 次元棒状の分子に見られるメソフェーズであり、分子配向秩序が 1 次元もしくは 2 次元のものに限って液晶状態と呼んでいる。一方、分子自身は回転運動をしている場合やかなり大きな拡散運動をしている場合であっても、分子重心の位置秩序が長距離的に 3 次元であるような状態は結晶学的分類として結晶に類別されているが、状態としては従来の結晶固体とは区別していてメソフェーズに分類されている。これの典型的な例が柔粘性結晶と呼ばれるものでこれについては後述する。

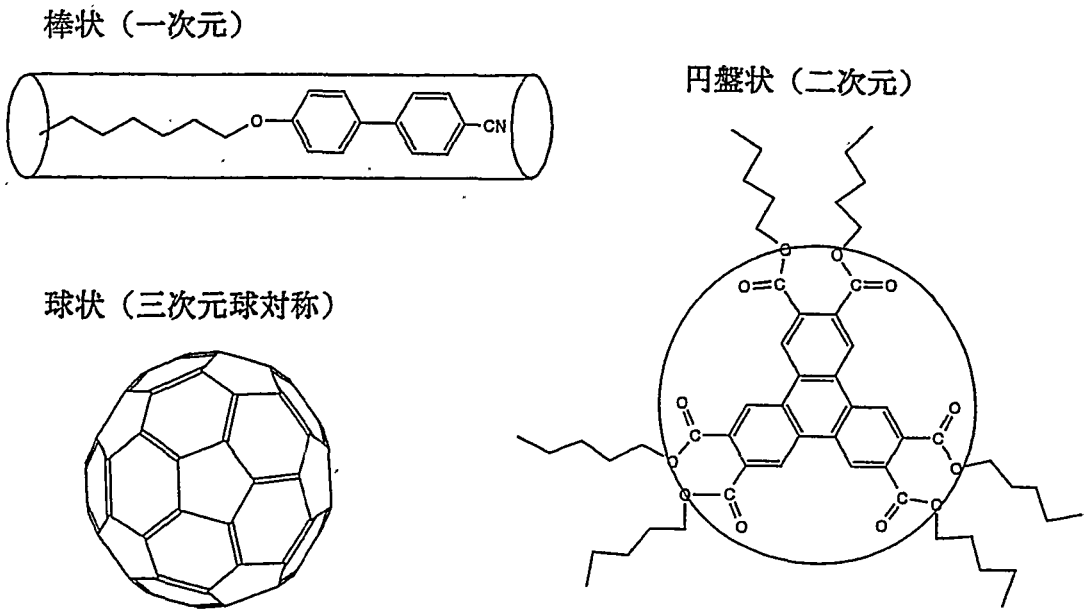


Fig. Ⅳ.2.3 Molecular shapes of typical mesogenic compounds.

一般的にこのようなメソフェーズが発現する分子系はどのようなものかについて述べる。1 次元棒状分子では比較的剛直なコアと呼ばれる棒状分子骨格に末端基として屈曲性に富むアルキル鎖を持つ構造が一般的であり、我々が日常生活において親しんでいる液晶ディスプレー (LCD) はこのような分子によって室温付近で発現されるネマチック液晶相を利用したものである (Fig. Ⅳ.2.4)。歴史的にこのような棒状分子の液晶が長らく研究されてきたが、一方、液晶材料研究の進展に伴って 2 次元円盤状分子によって発現される液晶相が 70 年代の後半になって見いだされた。この系では主として剛直なコア部分が π 電子共役系からなる平板状をしており、通常 3、4、5 回回転対称軸を有する。メソフェーズでは分子が軸回転していると考えられ、時間平均的な分子形状として円盤状とされる。しかし、この系においてもコア周りには少なくとも 4 本以上のアルキル鎖を有していることが求められている。このような新しい液晶相は、ディスコティック液晶と呼ばれている。これらの液晶相の特徴的な分子配向については 2.1.3 で述べる。

メソフェーズの歴史はメソフェーズの概念が統一的に開始されたのではなくこれまで述べてきた液晶とこれから概説する柔粘性結晶とは初期には全く別の研究経過を辿っている。Fig. Ⅳ.2.3 に示す 3 次元球対称分子の代表例でもあり、最近の発見時にその特異な分子構造からたいへん興味が持たれているフラーレンはある温度領域でメソフェーズ、即ち柔粘性結晶相を示すことが知られている。この相は従来分子重心の位置秩序が長距離的に 3 次元性を持つものの、分子自身は回転運動をしているために分子間の相互作用がかなり

ルーズになっていることで場合によっては自重で流れて潰れて行く程の流動性を示す。3次元的配列秩序を持つことから結晶学的見地に立った名前が付けられているが、本質的には分子の長距離的位置秩序と運動性を合わせ持つ点ではメソフェーズである。

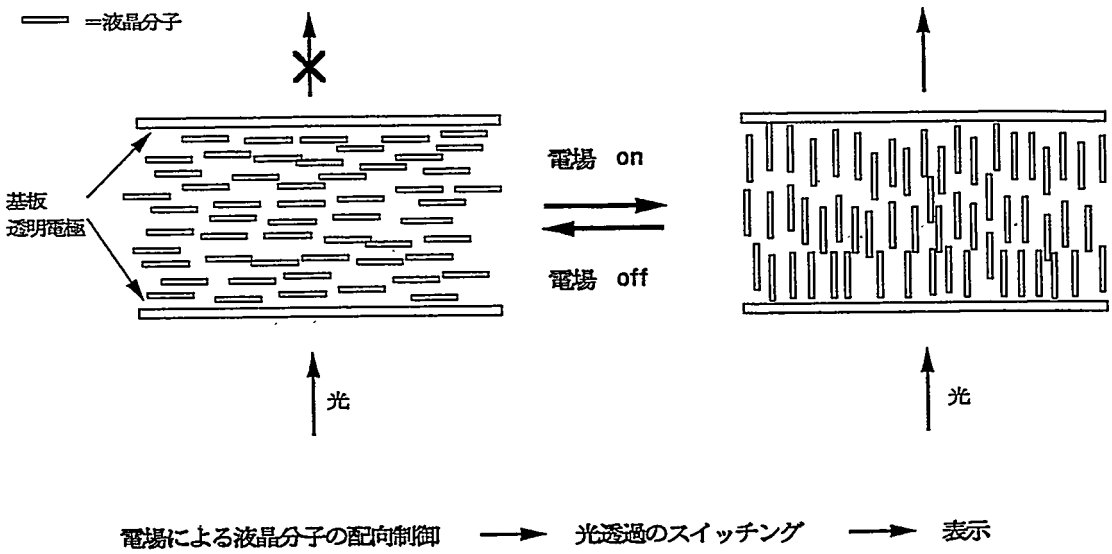


Fig. Ⅳ.2.4 Principle of liquid crystal display.

一方、現在液晶はその発現環境によって、大きく2通りに区別されている。一つは今まで述べてきたような、主として熱に対応する相転移によって発現するものでサーモトロピック液晶と呼ばれており、例えばディスプレーに使われているものがその代表である。現在のディスプレーに使われている液晶は概ね −50 ～ 100 ℃の温度範囲でネマチック相を示す液晶材料である。今一つは水等の液体の中で液晶状態を取る場合で、これをリオトロピック液晶と呼んでいる。リオトロピック液晶では液晶相は温度と濃度の関数となる。代表的な例は生体の細胞膜や一部の界面活性剤を挙げることが出来る。

本調査の課題である「分子協調材料」は、有機、無機、金属等の異分子またはそれらの化学的複合系において個々の分子からなる集合体では期待されない機能や機能増強を精緻な分子配列制御または新たに分子の運動性を考慮することによって実現しようとする、新規高機能材料創出のための産業基盤技術としては全く斬新な研究開発コンセプトである。このような観点からここに調査された「メソフェーズ材料」は従来の「液晶材料」を包括し、かつまた新しい視点、即ち、分子配向・配列と分子運動を合わせ持つと言う点から、物質の第4の状態に対する機能発掘と言う新しい研究開発の方向性を探るためのものである。そのために、本調査では新規な高機能材料の開発と言う視点から生体そのものの液晶状態を扱うのではなく、より材料として現実的なサーモトロピック液晶を含んだメソフェーズ材料の研究開発の現状に焦点を当てた。

2.1.2 従来のメソフェーズ材料応用

メソフェーズ材料を用いた応用と言えば、まず液晶表示素子である。この節では、メソフェーズ材料(実際にはいくつかの液晶状態が利用されているに過ぎないが)を用いて実

用化されたものについて極簡単に紹介し、メソフェーズの特徴の何が利用されてきたかを明らかにしたい。

・**液晶ディスプレー** (LCD) ：液晶ディスプレーの基本的な考え方の最初は、1968年の米国RCA社によるネマチック相の動的散乱現象を利用したディスプレーのコンセプトである。これは負の誘電異方性を持つネマチック液晶に電場を印加すると液晶分子が乱流のように動き回る結果、白濁した状態となる現象を応用する。この手法自身は液晶ディスプレー開発の歴史の中では余り長続きしなかったが、外部電場によって液晶分子の配向状態が変化し、これを光学的なスイッチングとして利用しようとする概念は現在でも共通のものである。Fig. Ⅳ.2.4にはネマチック液晶の電場配向と表示素子の概念について最も簡単な原理図を示す。現在は期待されている大画面・高画質化を狙って研究開発が尚活発に行われているが、液晶材料自身の改良よりも素子自身の改良に重きが置かれている。最近実用化された強誘電性液晶(キラルスメクチックC相)を用いた表示素子はこれから更に技術的改良が必要とされるが、材料の抜本的改良が要求されるのはこれから先になると考えられる。

・**高強度繊維**：デュポン社の開発したケブラーに代表される高強度繊維は液晶、特に高分子液晶を利用したもので、新しい繊維分野を開拓してきた。これは簡単に言ってしまえば主鎖型液晶性高分子を液晶状態に保ち、ノズルから引き出す(通常の溶融紡糸のように)と引っ張り方向に高分子主鎖が並んだ繊維ができる。この繊維は繊維主軸方向の引っ張り強度が非常に大きく、防弾チョッキ等に利用されている。この場合は液晶状態はその良好な分子配向性を利用することにより高配向性高分子材料作製の材料プロセッシングを可能にしており、実際の使用は液晶状態ではなく、高分子主鎖方向が繊維主軸方向に配向した固体を利用している。今後の課題としては、更に大きな引っ張り強度が望まれていることは当然のこと、繊維主軸に対して横方向の強度や特殊な環境下での耐久性等が挙げられる。

・**微小温度変化検出用材料**：実用に供されてから久しいが、コレステリック液晶ではFig. Ⅳ.2.5に示すように分子配向が分子横方向に螺旋を巻くように捻れているもので、この螺旋ピッチは温度によって変化し、ピッチ長に基づく光の選択波長反射が起こるために温度変化に対応して色調変化が起こる。この色調変化は肉眼でも0.1℃程度の分解能で確認できることから、例えば医療用途には患者の患部付近にコレステリック液晶を塗布することによって微弱な発熱を持つ患部を特定する事などに利用されている。コレステリック液晶の用途は主に温度センサーとしてのものであるが、仕様が個別用途的であり、市場性等の問題も絡んで新規材料の探索等は系統的には行われていない。

この他にも電気粘性流体としての応用等最近になって実用化のメドが立ちそうな研究開発の展開があるが、ここでは省略する。しかし、従来の液晶の応用展開は電場や応力、温度変化などの外部場に対する配向の変化の容易さを利用したものであり、電子的相互作用や光との相互作用、異物質との相互作用等ほかの機能材料に関連する物性については応用の方向性が未だ見いだせてはおらず、研究のレベルは基礎的な段階に留まっている。

2.1.3 新しいメソフェーズ材料

液晶の発見は実に1888年にまで遡ることができるが、その後実質的には分子形状が棒状の液晶のみが研究対象とされ、特に1970年代から以降、ディスプレーに絡んだ材料研

究が中心となっていた。しかしながら、ここ20年ほどの間、その一方で基礎的な、かつ新規な材料研究も着実に進展してきておりその中で以下に述べるような新しいタイプの液晶材料、より広義の意味でメソフェーズ材料が見いだされるに至っている。これらのメソフェーズ材料に関しては未だ明確な応用展開の方向性は認められないものの、近年になってようやく機能に焦点を当てた研究開発が本格化しつつある。ここでは、後で詳述する個々の研究内容の前にそれらの概要を紹介する。

・**ディスコティック液晶**：1976年、インドのChandrasekharらはベンゼンの長鎖6置換体である、benzene hexa-n-alkanoateが液晶相を示すことを見いだした。このような円盤状の分子が液晶相を示すことは理論的には予測されていたものの、実際に存在を証明したのはこれが最初である。ディスコティック液晶が従来の棒状液晶と異なるのは、その分子形状の違いに起因する分子の配向様式である。Fig. Ⅳ.2.5にそれらを示した。特に、電子物性として興味深いのは円盤状分子が積層してできるカラム構造で、一般にこのような構造を持つ相をカラムナー相と呼んでいる。ディスコティック液晶相の分類は、従来の棒状液晶相と同様に分子の配向様式によってなされているが、カラムナー相の詳細な区別としてカラム中で分子がカラム軸方向に周期的に積層しているordered相と非周期的に積層(液体様に運動が存在する)しているdisordered相がある。ordered相ではカラム自身はかなりrigidな状態であるが、カラム間の位置的相関には周期性が無い場合は液晶と呼ばれ、一方カラム間の相関が存在する場合は結晶と呼ばれている。しかし、後者のような場合であってもコア周りに結合した長鎖はある程度溶融してる場合があり、2次元の分子骨格を有する化合物による柔粘性結晶相と考えられる状態も存在していることが予想される。

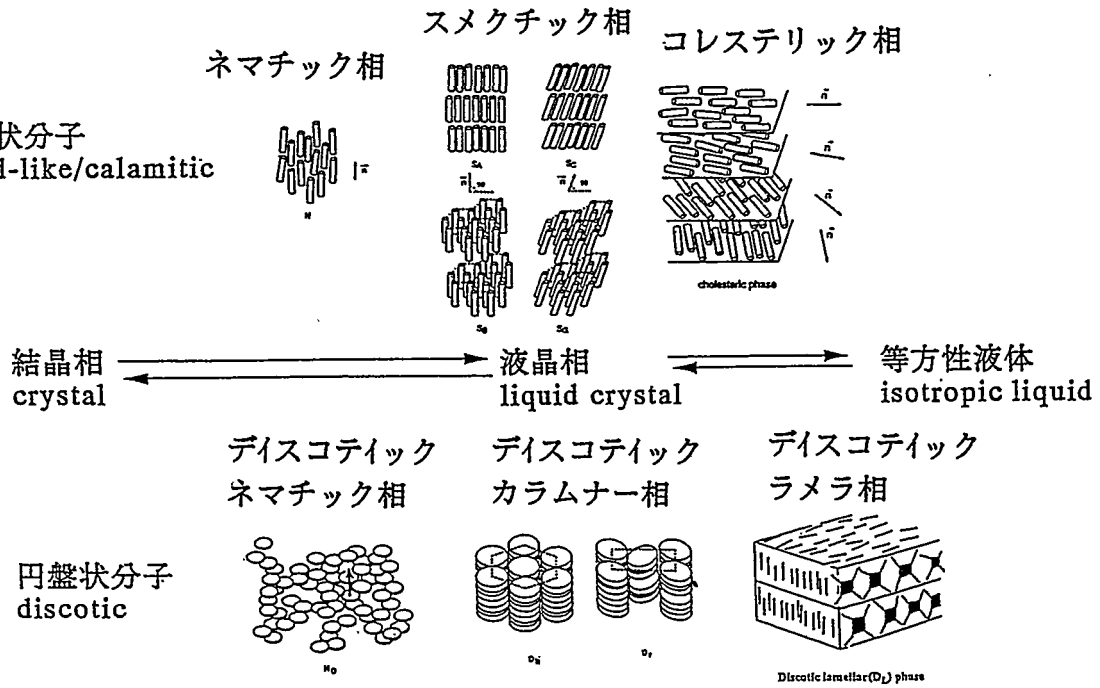


Fig. Ⅳ.2.5 Phase transitions of mesogens and typical liquid crystal phases.

・**含金属液晶**：含金属液晶とは分子内に金属原子を含む液晶性の化合物の総称である。分子内に金属原子を含む液晶性化合物はリオトロピック液晶では長鎖金属塩として古くから知られていた。しかし、分子のコア部分が有機金属錯体や有機金属骨格からなるサーモト

ロピック液晶については、1970年代の後半までほとんど例が知られていなかった。金属錯体の示す多様な機能物性 (Fig. Ⅳ.2.6) を考えた場合、それらの物性が固体や液体ではなく、メソフェーズにおいて如何なる発現様式を示しうるのかはメソフェーズの高機能材料に向けた研究開発を大変興味深いものにしている。サーモトロピック液晶としての含金属液晶の研究は1970年代に始まったが、特に近年機能材料としての興味からその研究は世界的に急速に展開してきており、液晶性が調べられた化合物系も多様になってきている。特に、コア部分が円盤状のディスコティック液晶に分類されるものではいくつかの機能物性が検討され始めており、今後興味ある知見が報告されることが期待されている。代表的な含金属液晶の例については後述する。

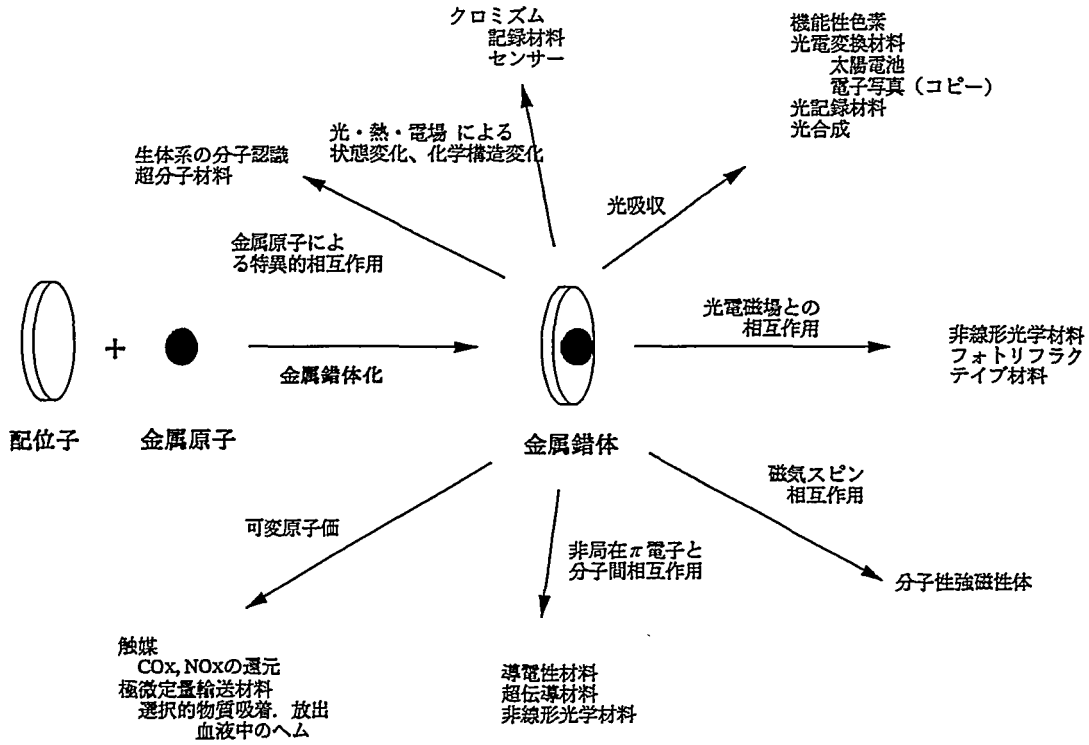


Fig. Ⅳ.2.6 Various functions of metal complexes.

・**新規な高分子液晶**：高分子液晶は液晶性を示す高分子材料の総称で、高分子の構造によって大きく2種に分類されている。一つは、先述した主鎖型高分子液晶と呼ばれるもので高分子主鎖が互いに平行に配向するような液晶状態を取る。もう一つは高分子主鎖に棒状の骨格をぶら下げた(ペンダント基)ものに現れる液晶状態で、基本的に配向するのは主鎖ではなくペンダント基が配向することによって液晶状態を形成する。後者を側鎖型高分子液晶と呼んでいる。側鎖型高分子液晶では発現する液晶相は基本的に低分子棒状液晶と同等のものである。最近、これらの従来型高分子液晶に対してペンダント基や主鎖に円盤状置換基を有するディスコティック高分子液晶が合成され、ディスコティック液晶相の発現が報告されている (Fig. Ⅳ.2.7)。また、ペンダント基の特異的な分子間相互作用によって、ペンダント基単独では液晶相の発現が期待されないような系でも液晶相の発現が報告されているが、基本的な考え方は次項の分子複合系液晶と同じであり、そこで述べる。

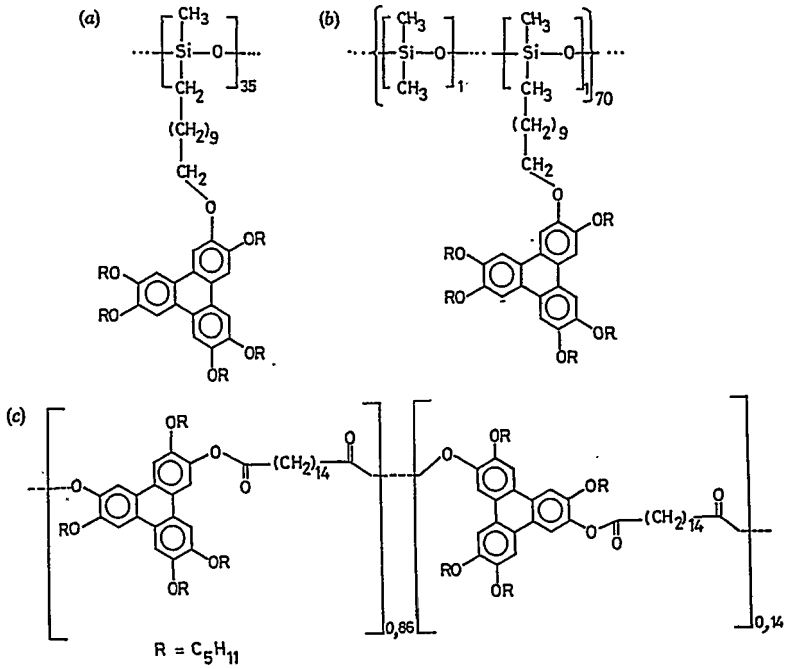


Fig. Ⅳ.2.7 New polymer liquid crystals with discotic moieties.

・**分子複合系液晶**：最近になって、従来の液晶性を示す分子の概念からはその形状に液晶性が全く期待できないような分子についても液晶性が発現する系が見いだされてきた。例えば、Fig. Ⅳ.2.8 に示す系では２種類の分子は共に単独成分では液晶性を示すことはないが、両者を混合する事により、水素結合を介して両分子が弱い結合を持つことによって液晶状態を発現する。このような分子の複合系は水素結合性液晶として研究が盛んになりつつあり、機能性分子に液晶性を付与する一つの強力な手法論を提供するものである。さらに、液晶性分子に非液晶性分子を添加することによって、このような一種の分子認識を起源とした液晶状態の制御を実現した例も見いだされてきている。これらの複合系液晶は、機能性の点からの研究は今後の課題であるが、メソフェーズの機能材料としての有効的利用が現実のものとなった時点で大きくその価値が膨らむものと期待されている。

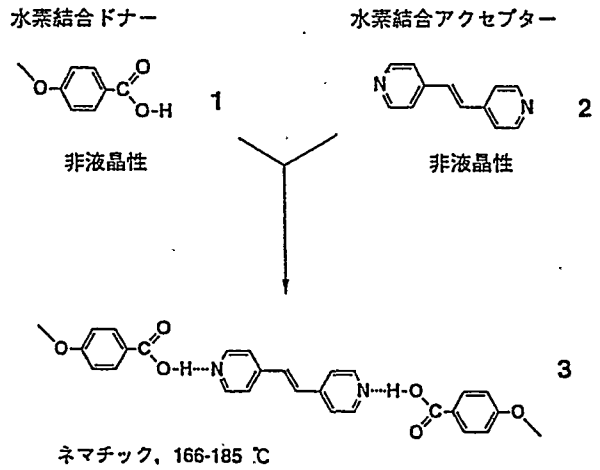


Fig. Ⅳ.2.8 Molecular complexes forming liquid crystals.

・柔粘性結晶：柔粘性結晶はメソフェーズの一つであるが、液晶状態と異なり分子の配向に3次元性を持つために結晶の一部として分類されてきた。しかし、3次元秩序の配列を持ちながらも、分子自身も回転運動を行っている結果分子間の相互作用は結晶固体の状態に比べてかなり小さく、互いは比較的容易に位置を入れ替えることが出来る。即ち、自重でつぶれ流れていくような流動性を示すのである。柔粘性結晶相を示す分子は概ね球対称形のもので、四塩化炭素やネオペンタン等単純な分子構造を持ち、機能的には興味の薄い化合物種が多かった。しかし、最近になってその特異な分子構造から機能物性が注目され、多様な研究展開を持つに至っているフラーレンがある温度範囲で柔粘性結晶相を示すことが見いだされ、メソフェーズ材料の機能研究について柔粘性結晶相も興味深い対象となってきた。また、液晶には分類されず、また分子形状が球対称でないような分子種で特に長鎖を有する化合物については、柔粘性結晶には分類されていないものの、3次元の分子配列を有しながらも極めて粘調性の高い状態を示す化合物群が見いだされてきており、これらも機能材料として興味深い。ディスコティック液晶性を示すトリフェニレン誘導体において光電導性の高速のホール移動度が見いだされたのは、実は液晶相ではなく、その低温側に現れる3次元分子配列秩序を持つメソフェーズであることを考えると、柔粘性結晶相に代表される液晶相には分類されないメソフェーズの機能には益々興味が持たれる。

これらはいずれも、メソフェーズに特有の分子の配向性と運動性を兼ね備えた状態であり、このような中間状態の機能発現を研究することによって、従来の固体材料や液体(溶液)系材料では発現しなかった現象や到達出来なかった高機能の実現を期待する研究開発の方向性がより明瞭になることが今後期待される。メソフェーズ研究全体の流れの中で、ここに至ってようやく、様々な分子系によるメソフェーズの発現が見いだされ、かつ充実しつつあることから、今後物質の第4の状態を新しい材料開発研究のフロンティアとして研究開発を行うことが可能となってきた。

以下に、それらの各論を、1) 新規な液晶材料、2) 現在新たな応用を目指して研究開発が行われている液晶材料及び、3) 液晶材料応用の周辺技術に分けて詳述する。

2.2 各種メソフィーズ材料の研究動向と今後の展開

2.2.1 新しいタイプの液晶材料

2.2.1.1 ディスコチック液晶と機能物性

パソコンのソフトであるWindows95が話題を集め、液晶ディスプレイ(LCD)に用いられている液晶材料や液晶配向膜などの材料変革をもたらそうとしている。LCDに用いられている液晶は4-ヘキシル-4'-シアノビフェニル(5CB)などに代表される棒状分子からなる化合物が主流である。液晶性分子のなかで温度転移形液晶にはこの棒状分子のほかに円盤状分子がある。

近年、新しい機能を求めて円盤状分子が形成するディスコチック液晶(Discotic Liquid Crystal)が注目されるようになってきた。ところでディスコチック液晶を発現する最初の円盤状分子は1935年Schadendorffらの1,3,5-トリス(コレステリルオキシカルボニルオキシ)ベンゼン(この化合物は1984年竹中らによりディスコチック相を示すことが確認

された) の mesophase 研究に見ることができる[1]。しかし、ディスコチック液晶の本格的な研究は 1977 年 6 置換ベンゼン誘導体が液晶相を示すことを発見した Chandrasekhar にはじまり、この誘導体を円盤状分子 (Disk-like molecule)、その液晶相をディスコチック液晶相 (Discotic, Canonic or Columnar mesophase) と呼ぶようになった[2]。しかし、この化合物は 1937 年には亜鉛末の存在下、ヘキサヒドロキシベンゼンに脂肪族カルボン酸を作用させることにより合成されている[3]。これら新規化合物から新しい機能をみいだすには時間がかかる 1 つの例であり、有機合成と物性の両研究者の協調が研究・開発を加速する意味からも望まれる。

ディスコチック液晶相を示す分子は中心に円盤状のコアを有し、このコアのまわりにエステル結合やエーテル結合を介して放射状に数本のフレキシブルな側鎖を対称的に有する円盤状分子が一般的で、その液晶性は側鎖の長さに依存する。コアとしては、ベンゼン、トリフェニレン、ピラン、トゥルキセン、ポルフィリン、フタロシアニン、金属錯体などが知られている。最近では、分子がボール状を示す化合物でもディスコチック液晶となること[4]、ポリマーである N- アシルポリ (エチレンイミン) がカラムナー液晶相を示すことが見出だされている[5](Fig. Ⅳ.2.9)。

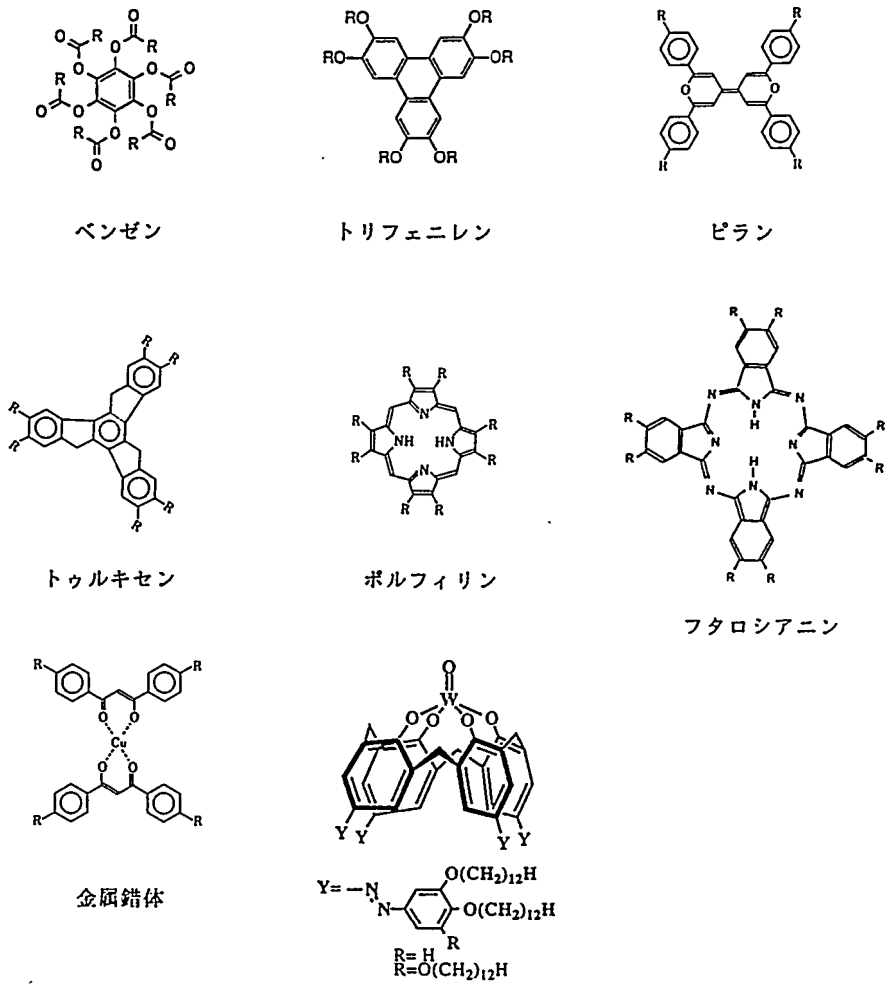
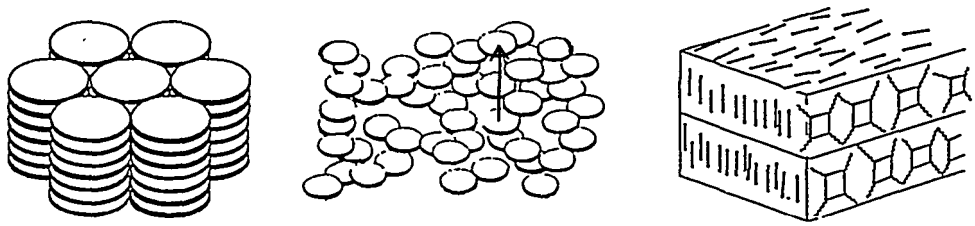


Fig. Ⅳ.2.9 Disk-like molecules.

ディスコチック液晶相は、大別すると円盤状分子のコアが分子間力で積み重なって柱状構造を形成する柱状相 (Columnar mesophase)、とくに規則性をもたず円盤状分子がお互いに平行状態で配置しているディスコチックネマチック相 (Discotic nematics)、分子が光学活性であれば螺旋構造を形成するキラルディスコチックネマチック相 (Chiral discotic nematics) がある。さらには 5,10,15,20- テトラキス (4-n- アルキルフェニル) ポルフィリンはラメラ相 (Discotic lamellar : DL) を示す[6](Fig. Ⅳ.2.10)。これらディスコチック液晶相の構造の分類は、太田、山本による総説に詳しい[7]。一般にディスコチック液晶の相転移温度は高い。その代表例を Table Ⅳ.2.1 に示す。



柱状相　　ネマチック相　　ラメラ相

Fig. Ⅳ.2.10 Discotic liquid crystal phases.

Table Ⅳ.2.1 Phase transition temperatures of discotic liquid crystals.

化合物 (コア部)	置換基 (R)	転移温度 (T/℃)
ベンゼン	COC_6H_{13}	C·80.2 ·D_h·86.2 ·I
トリフェニレン	COC_8H_{17}	C·62 ·D_{rd}·125 ·I
〃	$COC_6H_6OC_9H_{19}$	C·154 ·D_{rd}·183 ·N_d·227 ·I
トゥルキセン	OC_8H_{17}	C·86 ·D_{ho}·>300 ·I
フタロシアニン	OC_6H_{13}	C·161 ·D·171 ·I
〃	$OCO_{11}H_{23}$	C·58 ·D·303 ·I

ディスコチック液晶の機能物性については、導電性に関する研究が多い。B.A.Gregg らは、各種ポルフィリン誘導体の合成を試み[8]、その中からオクタキス (β-オクチルオキシエチル) ポルフィリン (相転移： C·107·D·162·I) を選んで光起電力の効果について研究し、150W-Xe ランプによる光照射下で約 0.4mA/cm^2 の安定した光電流が得られることを見出だした[9]。清水らは、ポルフィリン誘導体として 5,10,15,20- テトラキス (4-n- ペンタデシルフェニル) ポルフィリン (相転移： C·56·$\underline{D_L}$·66·D_L·135·I、$\underline{D_L}$ はラメラ構造の結晶、D_L はディスコチックラメラ相である) の光導電性を調べた。結晶状態では、負極光照射に対し正極光照射で大きな光電流が得られ、印加バイアス電圧 (E_{APP}) とともに増大する。しかし、光電流の大きさは印加バイアス電圧が $0 \leqq E_{APP} \leqq 5 \times 10^3 Vcm^{-1}$ の範囲では、$\underline{D_L}$ >Crystal>D_L で小さくなる。光電流発生のメカニズムについて、光電流の照射光強度依存性や作用スペクトルの挙動から、光励起されたポルフィリンから電極への電子流入によっ

てホールキャリアが発生する外因的機構とバルク中で光励起されたポルフィリン分子からの電荷分離によって正負両キャリアの発生する内因的機構によるものがあり、相転移によって外因的機構によるキャリア発生量の変化が示唆されている[10]。さらにポルフィリン誘導体として、カラム - カラム間距離が 26.3 Å、46 度のチルト角をもつオクタキス - β - ノナオキシエチルポルフィリンの Zn 錯体 (相転移： C·102·D·152·I) は、結晶状態より小さいがメソフェーズで導電性を示す[11]。

L.Y.Chiang らは、2,3,6,7,10,11- ヘキサペンチルオキシトリフェニレンのファイバー (1 ～ 3mm 長× 50 または 400 μm 径) を作成し、臭素をドープすることにより導電性は 10^{-4} ～ 10^{-5} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ でパウダーの 2 ～ 3 桁向上することを示した[12]。D. Adam らはヘキサペンチルオキシトリフェニレン (HPT, 相転移： C·69·D·122·I) を用い光導電性を調べた。光導電性用セルは、10 μm の間隙を持つ 2 枚の透明電極付石英板の間に HPT をはさみこんで作成した。ホメオトロピック配向した比較的大きなドメインがセル温度を等方性液体の温度からヘキサゴナルカラム相の温度へ徐冷することによって得られた。光電流測定は、バイアス電圧 (4 × 10^4 V/cm, 77 ℃) をかけたセルにパルス窒素レーザ (到達距離 <1 μm, 波長 337nm, パルスエネルギー 5mJ, パルス幅 10ns) を照射しホールと電子の対を発生させ、電流値の時間変化 10 ナノ秒から 10 秒までの間を行った。ヘキサゴナルカラム相においてホールがキャリアの場合、電流はレーザ照射後数 10 マイクロ秒の間定常的流れたのち急激に減少する時間変化を観測し[13]、さらにホ - ル移動度が 1 × 10^{-3} $cm^2V^{-1}s^{-1}$ を得ている[14]。N. Boden らは典型的なディスコチック液晶である 2,3,6,7,10,11- ヘキサヘキシルオキシトリフェニレン (HAT6, 相転移： C·70·D_{ho}·101·I) にルイス酸である $AlCl_3$ あるいは $NOBF_4$ をドープした系について交流電場における導電率を調べた。結晶相および D_{ho} 相ではカラムナーに平行方向の導電率は、垂直方向に比べ約 10^3 大きく、電荷移動度はホッピング機構によると説明し、一方、HAT6 の電荷移動度が 1 × 10^{-4} $cm^2V^{-1}s^{-1}$ であり化学的ドープの効果は小さいと結論している[15]。D. Adam らは、トリフェニレン系化合物についても検討し、2,3,6,7,10,11- ヘキサヘキシルチオトリフェニレン (相転移： C·62·H·70·D_h·93·I,H 相は結晶の秩序性をもつヘリカルカラムナー相) を用いて光電導性を調べ、H 相で 0.1 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ の非常に大きな電荷移動度を得ており、印加バイアス電圧 (2 × 10^2 ～ 2 × 10^4 Vcm^{-1}) および温度に依存しないことを示し、この大きな値はトリフェニレン骨格の π 軌道が重なるように配位していることによると考察している[16]。

ディスコチック液晶の応用面では以下の技術がある。液晶素子では ITO 膜付液晶セルを作成し、液晶配向膜にポリイミドを用いて多方向のラビング処理を施し、液晶材料にトリフェニレン系の液晶を用いて配向性を偏向顕微鏡で観察し、ネマチック相がカラムナー相より配向性が良好であった[17]。さらに円盤状分子に棒状分子を化学結合で導入し一軸配向性の改善を試みている[18]。またカラミチック液晶にディスコチック液晶を配合して液晶素子の機能向上を計っている例[19]、ヘキサアルコキシベンゾイルオキシ基が置換したトリフェニレンを用い熱光学効果を利用するディスプレイ法の例もある[20]。F. Closs らは HPT が結晶および等方相にくらべディスコチック液晶相において大きな光電流を有するところからトリフェニレンポリシロキサンを用いて電子写真への応用をはじめレーザプリンターなどを検討している[21]。さらに、化学センサー、熱センサーへの適用[22]、EL の観測など実用に向けた研究も活発化しており、新しい機能材料創製の将来は明るい。

参考文献

1) a) V. Vill, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **213**, 67 (1992); b) 日本化学会編，季刊化学総説，**22**, "液晶の化学", 60 (1994)

2) a) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, and K. A. Suresh, Pramana, **9**, 471 (1977); b) S. Chandrasekhar, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **63**, 171 (1981).

3) H. J. Backer, and S. van der Baan, Rec. Trav. Chim., **56**, 1161 (1937); Chem. Abstr., **32**, 1669 (1938).

4) a) L. Lei, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **146**, 41 (1987); b) B. Xu and T. M. Swager, J. Am. Chem. Soc. **115**, 1159 (1993).

5) H. Fischer, S. S. Ghosh, P. A. Heiney, N. C. Maliszewskyj, T. Plesnivy, H. Ringsdurf, and M. Seitz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **34**, 795 (1995).

6) a) C. Destrade, H. Gasparoux, A. Babeau, and N. H. Tinh, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **67**, 37 (1981); b) A. Adamezyk, ibid, **249**, 75 (1994); c) Y. Shimizu, M. Miya, A. Nagata, K. Ohta, I. Yamamoto, and S. Kusabayashi, Liq. Cryst., **14**, 795 (1993).

7) 太田和親, 山本巌, 有合化, **49**, 486 (1991).

8) B. A. Gregg, M. A. Fox, and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., **111**, 3024 (1989).

9) B. A. Gregg, M. A. Fox, and A. J. Bard, J. Phys. Chem. **94**, 1586 (1990).

10) a) 清水洋, 高分子，**44**, 132 (1995); b) Y. Shimizu, A. Ishikawa, S. Kusabayashi, M. Miya, and A. Nagata, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 656 (1993).

11) P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de Haas, M. A. Fox, and H. L. Pan, Nature, **353**, 736 (1991).

12) L. Y. Chiang, J. P. Stokes, C. R. Safinya, and A. N. Bloch, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **125**, 279 (1985).

13) D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, and K. Siemensmeyer, Phys. Rev. Lett. **70**, 457 (1993).

14) D. Haarer, D. Adam, J. Simmerer, F. Closs, D. Funnhoff, L. Haussling, K. Siemensmeyer, H. Ringsdorf, and P. Schuhmacher, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **252**, 155 (1994).

15) a) N. Boden, R. J. Bushby, and J. Clements, J. Mater. Sci. Mater. in Electr. **5**, 83 (1994); b) N. Boden, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, J. Clements, R. Luo, and K. J. Donovan, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **261**, 251 (1995).

16) D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, and D. Haarer, Nature, **371**, 141 (1994).

17) 特開平 3-85521.

18) 特開平 3-92823.

19) USP 4702562.

20) 特開昭 57-76531.

21) USP 5393626.

22) N. Boden, ONRI International Workshop on Advanced Material, Liquid Crystals - The New Generations - p.47 Osaka National Research Institute (1995).

2.2.1.2　含金属液晶と機能物性

含金属液晶は、従来固体結晶、溶液で取り扱われてきた金属錯体化合物について固体ー液体の中間相(メソフェーズ)状態の材料を意味する。

金属錯体化合物は、古くから興味がもたれ幅広い分野で検討がなされてきている。今日では、金属錯体は「無機物と有機物の接点」に位置し、電子授受、分子識別、化学変換、薬理活性などの多彩な機能を発現しうる潜在能力をもっている極めて注目に値する化合物群として認識されている。しかしながら、従来の錯体化学の関心の多くは、中心金属とそのごく近くの配位子の組合わせに寄せられてきた。そのため、その機能を開発しようとする試み、取り組みは、かなり立ち後れているといえる。ところが、日常生活に目を転じてみると、金属錯体は、以下に示すような極めて多彩な働きをしている。

金属イオンとそれを取り囲む配位子が織りなす化合物つまり金属錯体は、血液中のヘモグロビンがみせるレッド、新幹線の鮮やかで堅牢なブルーやグリーンや植物の葉のグリーンも金属錯体化合物のなせる優れた技であり、金属イオンは配位子によって千変万化の機能材料を与える創造体である。

金属錯体の機能

物理化学特性	応用分野
1．金属原子による特異的相互作用	生体系の分子認識 超分子材料
2．可変原子価	触媒 （CO_x、NO_x還元） 極微定量輸送材料 （選択的物質吸着、放出）
3．非局在π電子と分子間相互作用	導電性材料 超電導材料 非線形光学材料
4．磁気スピン相互作用	分子性強磁性体
5．光電磁場との相互作用	非線形光学材料 フォトリソグラフティブ材料
6．波長選択吸収	機能性色素 光電変換材料 （太陽電池、電子写真感光体） 光記録材料 光合成
7．光・熱・電場での状態変化、構造変化	クロミズム （記録材料、センサー）

現在、金属錯体は、産業界においてポリエチレンやカラーフィルムの製造をはじめ、制ガン剤や超伝導などの先端材料において活用されているが、さらにこの金属錯体の機能は、化学の枠を越え、生体、医薬、新素材、エネルギー、電子情報関連分野も含めた薬学、理学、工学にわたる関連領域に大きな広がりをみせている。

このような次世代の機能材料として期待される金属錯体の機能開発を進めるには、従来からの単に錯体自体の分子設計のアプローチだけでなく、錯体の分子配列、構造制御技術からのアプローチが重要となる。

この分子配列、構造制御に関しては、従来より様々な試みが検討されてきている。ヘモグロビンで代表されるような高分子金属錯体を模倣した高分子マトリックスを利用する金属錯体と高分子とのハイブリッド化の方法もその一つである。また錯体分子をLB膜による積層手法を用いて配列制御する検討も試みられている。このような手法は、いずれも金属錯体分子以外の配列、構造制御因子の作用を繊細に利用するものであり、実用レベルでの素材合成は極めて複雑であり、さらに素子化、デバイス化における難易度も高いといえる。

ところが、近年、ディスコティック液晶相を示す大環状π電子共役系を有する金属錯体が、液晶状態として特徴的な分子配向と分子ダイナミックスを示すことが見出され、電子物性への興味が高まっている。

この含金属液晶は、分子配列制御、構造制御に分子修飾された金属錯体自体の自己制御能力による液晶相を利用する非常にユニークな方法である。このような液晶相による分子配列は、金属錯体分子のスタッキング性は損なわれることがないため、他の制御手法に比較して分子間の電子的な相互作用も十分に期待できる。このように、含金属液晶は、従来の金属錯体の機能の向上、さらに新たな機能付与の可能性があり、新しい次世代の高機能性素材の創出の期待が大きい材料系といえる。

以下に、特にディスコティック液晶相を示す金属錯体系について、その概要を述べる。

これまでに報告、検討されている有機金属錯体の代表的なディスコティック液晶としては、以下に示す7種である。

1) フタロシアニン系金属錯体
2) ポルフィリン系金属錯体
3) β-ジケトン系金属錯体
4) ジチオレン系金属錯体
5) 複核錯体(II)ラウレート系金属錯体
6) ジ-イソブチルシランジオール系金属錯体
7) 金属(II)グリオキシマート系金属錯体

2.2.1.2.1 フタロシアニン系金属錯体のデイスコティック液晶[1-14)]

金属フタロシアニンは、金属錯体の中でも優れた耐熱性と化学的安定性を有し、更に大きなπ電子系の特殊な電子環境下に金属イオンが配置されているために、従来の色材としてだけではなく、光導電体、ガスセンサー、半導体、低次元導体、エレクトロクロミズム材料、PHBメモリー材料、触媒、生体モデル物質等、種々の分野で基礎、応用の観点で注目されている。

この金属フタロシアニンの機能化のポイントは、分子配列、配向制御技術であるといえ

る。従来、フタロシアニンの多型結晶性を利用し、ε、χ、τ等の中間結晶型に制御することで電子写真感光体に応用できる光導電材料が得られている。また、ラングミュア-ブロジェット(LB)法、真空蒸着法、クラスターイオンビーム法等の薄膜形成法によっても分子配列、配向制御が試みられている。

一方、液晶相を利用した分子配列、配向制御は、外部刺激によるスイッチング機能、変調機能の付与、さらに大面積での配向制御が可能となる期待があり、有用な機能性材料と成り得ると考えられており、有機金属錯体のディスコティック液晶の中では、このフタロシアニン系が最も盛んに研究がなされている。

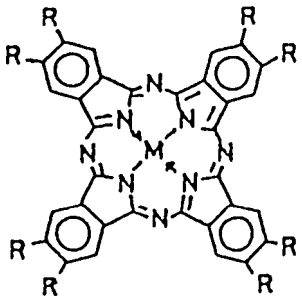
1982年にSimonらによりフタロシアニン系金属錯体のディスコティック液晶が報告された。特に、この銅(II)錯体はカラムナー液晶相を示す。このようなカラムナー液晶物質は一次元導電体に応用できる可能性がある[1)]。

この応用の可能性に関しては、非常に多くの報告があるが、代表的なフタロシアニン錯体の構造(スキーム1)としては、下記に示すように、その側鎖により大きく3つに分類される。

(a) ： $R=C_nH_{2n+1}OCH_2$ のアルコキシメチル基のもの[1-5)]

(b) ： $R=C_nH_{2n+1}O$ のアルコキシ基のもの[6,9)]

(c) ： $R=C_nH_{2n+1}$ のアルキル基のもの[2)]



スキーム1

これら長鎖置換フタロシアニン系の化合物の液晶相は、ほとんどカラムナー液晶相であるが、例としては極めて少ないが、デイスコティックコレステリック相、ラメラ液晶相およびテトラゴナルカラムナー液晶相の報告もある。テトラゴナルカラムナー液晶相は、側鎖が2-エチルヘキシルオキシ基のメタルフリーフタロシアニンおよびテトラピラジノポルフィラジンで得られている[10)]。

従来、液晶相形成には側鎖に長鎖アルキル基が必要と考えられていたが、フタロシアニン骨格の4つのベンゼン環にフレキシブルなクラウンエーテル環が導入された化合物が、液晶性を示すことが見出されている[11)]。このクラウンエーテル環を持ったフタロシアニンはイオン導電性が期待できるものであり、その液晶状態を活用して配向制御、構造制御することで、新しい導電材料とのしての可能性が考えられる。

また、分子構造で側鎖が別の位置に付いたフタロシアニン誘導体では、コレステリックレクタンギュラー相を示すことも見出されている[12,13)]。

このように、フタロシアニン系金属錯体でも、豊富な種類の液晶相が得られており、幅広い応用展開の可能性が考えられる。

これらのデイスコティック液晶は導電体としての興味が持たれている[9,10,14)]。

特に、Belarbiの研究では、Fig. Ⅳ.2.11に示すように、磁場(H)の方向を電場

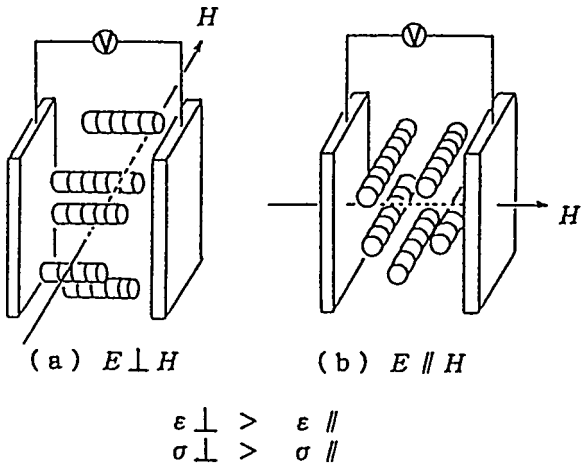


Fig. Ⅳ.2.11 The dielectric and conductive anisotropy of $[(C_{12}H_{25}O)_8Pc]Lu(III)$ measured by Belarbi.

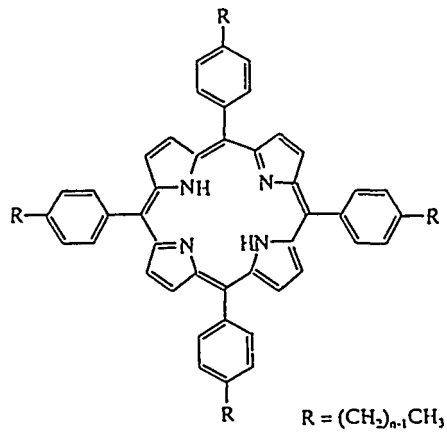
(E) の方向に対して垂直 (a) と並行 (b) に変えて、ビス (オクタキスドデシルオキシフタロシアナート) ルテニウム (III) 錯体の誘電率と電導度を温度を変えながら測定した結果、磁場の方向により (a)(b) のように配向すると考えられるが、(a)E ⊥ H のときの方が、(b)E ∥ H よりも液晶状態における誘電率 ε で 4.5 倍、電導度 σ で 10 倍とそれぞれ大きいことが見出されている [19]。このことは、高電導度を得るためには、(1) 如何にカラムの配向を制御するか、また、(2) カラムの長さを如何に長くするかの 2 点が必要条件であることを示唆している。

2.2.1.2.2 ポリフィリン系金属錯体のディスコティック液晶 [1-18]

1986 年、清水らによって液晶性を示すことが見出されたテトラフェニルポリフィリンのメタルフリー体のフェニル基パラ位に長鎖アルキル基を持つ化合物 (スキーム 2) は、2 種類のラメラ型の分子配向を有する中間相を持ち、低温側ではカラム構造を有している [15,16]。

この液晶セルでは、結晶相から低温側のラメラ相に相転移すると光電流が増大する。

また、B.A.Gregg らは、8 本鎖のポルフィルン系金属錯体を用いて、スピンコートと液晶 - 等方性液体相転移を繰り返すことによる均一配向薄膜の形成について検討しており、アルキル側鎖の導入により液晶性が発現し、それにより良好な均一分子配向膜が形成されることを報告している [17,18]。さらに、この亜鉛錯体について結晶状態における光起電力を検討し、ポリフィリン蒸着膜に比較して大きな光起電力効果が得られることを見出している。



スキーム 2

このことは、金属錯体系について、その液晶状態を利用することにより、高効率の光電変換機能が発現できる可能性を示唆している。

2.2.1.2.3 β - ジケトン系金属錯体のディスコティック液晶 [19-26]

1980 年、棒状液晶を目指した最初の長鎖アルキル基置換 β - ジケトン系銅 (II) 錯体が発表されて以来、多くの種類の長鎖置換 β - ジケトン系銅 (II) 錯体が報告されてきた [19,20]。

4 つのフェニル環を持った錯体で $R=C_8H_{17}$ (R はフェニル環に導入される置換基を表す) 置換体は、2 つの液晶相 D1 と D2 相をもち、$R=C_8H_{17}O$ 置換体は一つの液晶相しかもっていない [21]。

ESR の研究で、$R=C_8H_{17}$ の液晶相 (D_{L1}、D_{L2}) は、一次元 Heisenberg antiferro-magnetism を示すが、$R=C_8H_{17}O$ の液晶相 (D_{L1}) は、これを示さないことが明らかになっている [25]。これは、$R=C_8H_{17}$ の液晶相は一次元のカラム構造を有し、$R=C_8H_{17}O$ の液晶相は一次元のカラム構造が無いことを示唆している。多少矛盾するところはあるものの一次元カラム構造の有無に対応しているものと考えられている。

Giroud らは、1984 年に β - ジケトン系銅 (II) 錯体 ($R=C_9H_{19}O$) の交流電導度の温度変化を測定し、有機遷移金属錯体液晶にのみに特有の電導挙動を見出している [26]。これは錯体液晶中の遷移金属が電導度を高めカラム軸に沿って、何か協調的な電導効果が存在するも

のと考えられる。

2.2.1.2.4　ジチオレン金属錯体系ディスコティック液晶[27]

8本の長鎖を有するジチオレン金属錯体は、特にπ-アクセプター性のデイスコティックカラムナー液晶である。

このようなπ-アクセプター性を利用し、一次元導電体への展開が期待できる。

2.2.1.2.5　複核錯体銅(II)ラウレート系ディスコティック液晶[28,29]

長鎖を有する銅(II)アセテート錯体は、ディスコティックカラムナー液晶性を示す。この錯体は、長鎖が4本しかないこと、さらに特異な磁性を示すことなど非常に興味深い化合物系である。

2.2.1.2.6　ジ-イソブチルシランジオール系ディスコティック液晶[30,31]

ジアルキルシランジオールの内、ジ-イソブチル置換体だけが液晶性を示すことが、1952年に見出された。この液晶相は、従来の液晶相の分類にはあてはまらず、ディスコティックカラムナー液晶の D_h 相である。

2.2.1.2.7　金属(II)グリオキシマート系ディスコティック液晶[32]

長鎖を有する金属(II)グリオキシマート錯体は、π-ドナー性のデイスコティックカラムナー液晶性を示す。この液晶は、200℃以上の透明点までの広い温度範囲で液晶相を示す。

このようなメソフェーズ材料は、化学機能としての触媒特性や分子選択的な吸着特性、電子機能としての導電性、光導電性の機能が期待されている。

上述のように、金属錯体においても様々なタイプのディスコティック液晶相が見出されており、金属錯体のメソフェーズ材料としての展開の可能性は十分に秘めているといえる。

金属錯体自体、それ自身でも有用な機能材料として位置づけられており、この材料系の広がりの中にメソフェーズ状態としての液晶相からのアプローチを加えることで、さらに機能材料としての展開が飛躍的に伸びるものと言える。

参考文献

1) C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, D. Guillon, and P. Weber, J. Am. Chem. Soc., **104**, 5245 (1982).
2) K. Ohta, L. Jacquemin, C. Sirlin, L. Bosio, and J. Simon, Nouv. J. Chem., **12**, 751 (1988).
3) C. Sirlin, L. Bosio, and J. Simon, Liq. Cryst., **4**, 707 (1989).
4) Z. Belarbi, M. Maitrot, K. Ohta, J. J. Andre, and P. Petit, Chem. Phys. Lett., **143**, 400 (1988).
5) Z. Belarbi, C. Sirlin, J. Simon, and J. J. Andre, J. Phys. Chem., **93**, 81405 (1989).
6) D. Masurel, C. Sirlin, and J. Simon, Nouv. J. Chem., **11**, 455 (1987).
7) L. Cho and Y. Lim, Chem., 12, 751 (1988).
8) D. Lelievre, M. A. Petit, and J. Simon, Liq. Cryst., 4, 707 (1989).
9) Z. Belarbi, Phys. Chem., **93**, 8105 (1989).
10) K. Ohta, T. Watanabe, H. Hasebe, Y. Morizumi, T. Fujimoto, I. Yamamoto, and D.

Lelievre, J. Simon, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **196**, 13 (1991).

11) C. Sirlin, l. Bosio, and J. Simon, V. Ahsen, E. Vilmazer, and O. Bekaroglu, Chem. Phys. Lett., **139**, 362 (1987).
12) Y. Galerne, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **165**, 131 (1988).
13) M. J. Cook, N. M. McKeown, A. J. Thomson, R. M. Richardson, K. J. Harrison, A. N. Davies, and S. J. Roser, Chem. Materials, **1**, 287 (1989).
14) J. F. van der Pol, E. Neeleman, J. W. Zwikker, R. J. M. Nolte, W. Drenth, J. Aerts, R. Visser, and S. J. Picken, Liq. Cryst., **6**, 577 (1989).
15) Y. Shimizu, A. Ishikawa, and S. Kusabayashi, Chem. Lett., 1041 (1986).
16) Y. Shimizu, M. Miya, A. Nagata, K. Ohta, I. Yamamoto, and S. Kusabayashi, Liq. Cryst., **14**, 795 (1993).
17) B. A. Gregg, M. A. Fox, and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., **111**, 3024 (1989).
18) B. A. Gregg, M. A. Fox, and A. J. Bard, J. Phys. Chem., **93**, 4227 (1989).
19) K. Ohta, M. Yokoyama, S. Kusabayashi, and H. Mikawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 392 (1980).
20) K. Ohta, G. J. Jiang, M. Yokoyama, S. Kusabayashi, and H. Mikawa, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **66**, 283 (1981).
21) K. Ohta, A. Ishii, I. Yamamoto, and K. Matsuzaki, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1099 (1984).
22) K. Ohta, H. Muroki, A. Takagi, K. hatada, H. Ema, I. Yamamoto, and K. Matsuzaki, Mol. Cryst. Liq, Cryst., **140**, 131 (1986).
23) H. Sakashita, A. Nishitani, Y. Sumiya, H. Terauchi, K. Ohta, and I. Yamamoto, ibid., **163**, 211 (1988).
24) J. Billard, C. R. Acad. Sci. Paris, **299**, 905 (1984).
25) M. P. Eastman, Miin-Liang Horng, B. Freiha, and K. W. Sheu, Liq. Cryst., **2**, 223 (1987).
26) A. M. Giroud-Godquin, G. Sigaud, M. F. Achard, and H. Hardouin, J. Physique Lett., **45**, L-387 (1984).
27) O. Ohta, H. Hasebe, H. Ema, T. Fujimoto, and I. Yamamoto, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1610 (1989).
28) A. M. Giroud-Godquin, J. M. Latour, and J. C. Marchon, Inorg. Chem., **24**, 4452 (1985).
29) A. M. Giroud-Godquin, J. C. Marchon, D. Guillon, and A. Skoulios, J. Physique Lett., **45**, L-681 (1984)
30) C. Eaborn and N. H. Harstshorne, J. Chem. Soc., **1955**, 549.
31) J. D. Bunning, J. E. Lydon, C. Eaborn, P. M. Jackson, J. W. Goodby, and G. W. Gray, J. Chem. Soc., Fraday Trans. 1, **78**, 713 (1982).
32) K. Ohta and I. Yamamoto, J. Synth. Org. Chem., Japan, **49**, 5 (1991).

2.2.2 応用を目指した液晶材料

2.2.2.1 強誘電性液晶、反強誘電性液晶とその応用

2.2.2.1.1 強誘電性液晶、反強誘電性液晶とは

強誘電性液晶は、1975年にB. R. Meyerにより存在を予想され、実際に、p-デシルオキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルシンナメートが合成され確認された[1-3]。その強誘電性は、層状に分子が配列するスメクチック相(Sm相)の内、配向ベクトル(分子長軸方向)が層法線に対して傾いているSmC相で、さらに構成分子がキラル化合物であるSmC*相(キラルスメクチックC相)で、その分子長軸に垂直な双極子モーメントが存在する場合に発現する。

一方、反強誘電性液晶は、強誘電性液晶を研究する過程で、SmC*相の低温側に異常に小さな誘電率を持ち、3安定状態のスイッチングをする特異な相を有する液晶として見出され、それが、反強誘電相(SmC_A^*)であるという事は、1989年に我国で、初めて確認された[4-6]。強誘電相では、各層の双極子モーメントが、層法線に対して全て同じなのに対し、反強誘電相では互い違いになって、分子の(永久)双極子モーメントを打ち消しあっている。

これらの液晶の代表的な分子構造は、従来のネマチックおよびスメクチック液晶と同様に、ビフェニル環、ナフタレン環などの芳香環が2～3個連なったコア部分と、それを中心にして両側に長鎖アルキル鎖を持っている。さらに、強誘電性、反強誘電性を発現するために、キラル中心があり、このキラル付近に大きい分極構造があるほど、大きい自発分極を持ち高速応答する。

2.2.2.1.2 開発の現状

これらの液晶は、電場応答性が従来のネマティック液晶より高速(100～1000倍)と考えられる事から、その電場に対する相転移に応じた光学軸の変化を応用した将来型表示材料として、ディスプレー中心に開発が進められている。

強誘電性液晶は、薄膜化し、セルギャップを螺旋ピッチより小さくすると、螺旋構造が消失した表面安定化状態になる。この状態では、電場の極性に応じて異なる2つの強誘電状態をとり、電圧を切っても状態を保持する(メモリー性を持つ)ことが知られている。この表面安定化状態にある強誘電性液晶(SSFLC)セルが開発され[7]、それを基にした表示パネルが、キャノン(株)から商品化されている。

反強誘電性液晶は、反強誘電状態と正負極性の電界を印加した2種の強誘電状態の3安定状態間のスイッチングができる。強誘電性液晶に較べて、機械的衝撃に強い点、配向の乱れの自己修復機能がある点、連続階調性が実現できる点が優れている。しかし、強誘電性液晶の持つメモリー性を付与するには、一定の電圧の印加が必要である。現在、各社で表示パネルとして開発中である。

2.2.2.1.3 基礎研究状況

強誘電性液晶および反強誘電性液晶の研究を分子協調の立場からみると、液晶分子同士の分子間力による協調によって安定化した液晶相の性質を利用する事を目的とする「液晶

分子間での協調作用」の研究と、液晶の持つ、液体よりも秩序があり、固体よりも流動性がある場と、液晶以外の分子との協調により、ある機能を生み出す「液晶分子と他分子との協調作用」の研究に分ける事ができる。

i. 液晶分子間での協調作用

「液晶分子間での協調作用」の研究は、本来これらの液晶が持っている、外部電場の変化による液晶相の変化によって引き起こされる、複屈折性、圧電性、強誘電性、粘性などの性質の変化を利用するものである。

液晶の複屈折性を利用して、そこを通過する光の強度、進行方向、位相、偏光を制御する光変調器の研究は、ディスプレー用途を中心に多種行われている。これらの試みは、情報の伝達を、現行の電気信号からより大量の情報が運べる光信号にするために必要な光スイッチなどに応用できる。さらに、並列画像処理や光コンピューティングのキー・デバイスとして液晶による空間光変調器の研究が盛んになされている。特に、強誘電性液晶や反強誘電性液晶では、そのメモリー性および薄いセル厚で使用できること、演算機能などを併せ持つより多機能な空間光変調器へ応用できる[8-12]。

また、液晶の持つ圧電性、強誘電性、粘性を利用すれば、電場変化を振動、誘電率、粘性変化に変換でき、発振材料、コンデンサー材料、粘性流体[13-15]などへの応用が期待できる。

ii. 液晶分子と他分子との協調作用

「液晶分子と他分子との協調作用」の研究としては、液晶分子が形成した秩序性で他分子を制御するものと、他分子で液晶分子の秩序を制御するものが考えられる。

前者としては、非線形材料分子や色素分子を液晶の場との分子協調で配列制御し、非線形特性や色の発現を有効に行わせる研究がある。さらに、非線形特性を持つ部分構造として知られている5-アミノ-2-ニトロフェニル基を、強誘電性液晶の構造に組み込み、非線形特性の発現効率を上げている研究も見られる[16]。

また、液晶分子の異方性を利用して、化学的手法に応用している例もある。例えば、分離・分析に用いるクロマトグラフィーの吸着相としての利用、反応や分光学的測定の溶媒としての利用である[17-20]。これまで、スメクチック液晶を用いた研究が主であるが、強誘電性液晶や反強誘電性液晶を用いれば、キラル中心を持つ事から、光学選択性も期待できると考えられる。

後者としては、光応答性分子による光誘電効果の研究がある[21-24]。この研究では、アゾ化合物のように光を照射する事によって、異性化して立体構造が変化する化合物を、強誘電性液晶中に分散させ、その立体構造の変化によって、液晶の相変化を誘起している。この作用を利用すれば、書換型の光記憶などが可能となる。さらに、生体のレセプター分子などの構造変化で相変化を誘起できれば、新しいセンサーの開発に結びつくものと考えられる。

2.2.2.1.4 展開に必要な技術

i. 新材料創出技術

これまで、強誘電性および反強誘電性液晶材料の開発は、液晶ディスプレーへの使用を中心に材料開発が行われているが、その他の展開を目的とした分子設計はあまりなされて

いない。最近、非線形材料分子構造を組み込んだ分子などが発表され、ディスプレー以外の用途に応じた分子設計がなされようになった。この様に、使用目的を考慮した分子設計技術と合成化学技術を駆使した材料創出が必要と考えられる。

ii. 集合体分析、設計技術

強誘電性液晶や反強誘電性液晶は、種々の安定相、または準安定相を持っているが実際に応用されているのは、SmC^* および SmC_A^* 相が主である。また、これらの相においても、相転移時の分子または分子集合体の挙動は明らかにされてない。今後、分子集合体の分析方法が確立し、分子集合体の挙動に影響する要因解析ができれば、分子設計に有用な情報を与えるものと考えられる。さらに、集合体の設計も可能になり、ブレンド設計、ディバイス設計にも拍車がかかるものと考えられる。

最近、集合体の分析としては、走査型トンネル顕微鏡による方法が開発され基板上の液晶の配列状態を直接観察する事が出来るようになった[25]。さらに、液晶状態でのX線結晶解析、超薄膜観察などが試みられている。これらの技術が確立できれば、有用な分析手段となり、材料およびデバイス開発に必要な情報を与えると考えられる。

iii. デバイス設計技術

今まで述べたように、強誘電性、反強誘電性液晶は種々の可能性を秘めている。しかしながら、液晶の持つ性質を、有効に利用するデバイスに組み立てが応用への鍵である。特に液晶は、金属、セラミックス、単結晶などの固体と異なり、器が無いとデバイスとして組み立てられない。現在のところ、2枚の板の隙間に封止して、表示材料などに使用している。しかし、この方法では、板を通過できる光、電場、磁場などの検知および制御はできるが、その他の物理変化や化学変化では難しく、他分野に応用するには、それ以外の方法の開発が必要と考えられる。

参考文献

1) R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, and P. Keller, J. Phys. Lett., **36**, 69 (1975).
2) 竹添秀男, 福田敦夫, フォトニクスシリーズ9, 強誘電性液晶の構造と物性, コロナ社 (1990).
3) 野平博之, 液晶の化学, 化学総説, **22**, 73 (1994).
4) 竹添秀男, 液晶の化学, 化学総説, **22**, 111 (1994).
5) A. D. L. Candani, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Terashima, K. Furukawa, and A. Kishi, Jpn. J. Appl. Phys., **28**, 1261 (1989).
6) A. D. L. Candani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys., **28**, 1265 (1989).
7) N. A. Clark and S. T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett., **36**, 899 (1980).
8) 森武洋, 尾崎雅則, 吉野勝美, 電気材料技術雑誌, **2**(1), 45 (1993).
9) 石橋重喜, 表面技術, **45**(3), 273-277 (1994).
10) A. Sneb, J. -Y. Liu, and K. M. Johnson, Opt. Lett., **19** (4), 305 (1994).
11) I. Abdulhalim, Opt. Commun., **108** (4/6), 219 (1994).
12) 福島誠治, 黒川隆志, 応用物理, **64**(5), 418 (1995).
13) 原田英典, 工業材料, **42**(3), 110 (1994).

14) 大久保秀一, 福政充睦, 吉沢篤, 吉田一雄, 電磁力関連のダイナミックスシンポジウム講演論文集, 6, 195 (1994).
15) 厨川常元, 砥粒加工学会誌, 39(1), 6 (1995).
16) K. Schmitt, R. -P. Herr, M. Schadt, J. Fuenfschilling, R. Buchecker, and C. Benecke, Liq. Cryst., 14(6), 1735 (1993).
17) 荒谷康太郎, 液晶の化学, 化学総説, 22, 158 (1994).
18) R. G. Weiss, Tetrahedron, 44, 3413 (1988).
19) B. Samori and L. Fiocco, J. Am. Chem. Soc., 104, 2634 (1982).
20) P. De Maria, A. Lodi, B. Samori, F. Rustichelli, and G. Torquati, J. Am. Chem. Soc., 106, 653(1984).
21) S. Servaty, F. Kremer, A. Schoenfeld, and R. Ntel, Z. Phys. Chem., 190(1), 73 (1995).
22) T. Sakaki, T. Ikeda, and K. Ichimura, J. Am. Chem. Soc., 116(2), 625 (1994).
23) 池田富樹, 堤治, 榎本信太朗, 表面, 32(7), 446 (1994).
24) H. G. Walton, H. J. Coles, D. Guillon, and G. Poeti, Liq. Cryst., 17(3), 333 (1994).
25) D. M. Walbe, F. Stevens, D. C. Parks, N. A. Clark, and M. D. Wand, Science, 267, 1144 (1995).

2.2.2.2 高分子系液晶とその応用

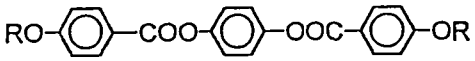
2.2.2.2.1 低分子液晶の高分子化

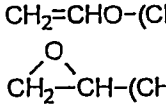
重合性官能基を有する低分子液晶(以下、反応性低分子液晶)を配向させた後に紫外線を照射することにより、内部に液晶骨格の分子配向を固定化した高分子光学部品を製造する試みがなされている。例えば、反応性低分子液晶のコレステリック液晶配向を紫外線照射により高分子化すれば、円偏向波長選択反射機能を有する高分子フィルムを製造することができる。このような高分子光学部品の製造方法は、フォトリソグラフ技術と相性が良いことや、低分子液晶の配向手段が確立されているため所望の配向状態を得ることが容易なことから、高度な光制御機能を実現するものとして発展が期待される。

i. 反応性低分子液晶材料

紫外線重合による高分子光学部品の製造を目的とした反応性低分子液晶の研究はフィリップスのグループが1988年から報告している[1-8]。高分子の耐熱性を確保するために、2官能性の低分子液晶を主に検討している。代表的な反応性低分子液晶の構造とネマチック液晶温度範囲をTable Ⅳ.2.2にまとめた。

Table Ⅳ.2.2 Chemical structures of reactive liquid crystals.



R	Nematic range (°C)
$CH_2=CHCOO-(CH_2)_5-$	92-170
$CH_2=C(CH_3)COO-(CH_2)_5-$	74-158
$CH_2=CHO-(CH_2)_6-$	110-194
	119-213

このTableに示したように種々の反応性基を有する低分子反応性液晶が検討されている。反応性基としてのアクリロイル基、メタクリロイル基は酸素で重合が阻害されること、ビニルエーテル基は酸素で重合阻害されないものの水分に敏感であること、エポキシ基は良い接着性を有するものの重合が遅いという特徴を有していることから、用途に応じて反応性基を適宜選択して使用する。しかしながら、取り扱いが容易なことや透明で色つきの少ない高分子が得られることからアクリロイル基、メタクリロイル基を有する低分子反応性液晶が今後主流をなすのではないかと考えられる。また、大日本インキのグループは、室温でネマチック相を呈し、かつ紫外線硬化後は高い耐熱性が得られるUVキュアラブル液晶を開発した[9]。このUVキュアラブル液晶は、Fig. Ⅳ.2.12に示した液晶性アクリレートからなる組成物である。これらの化合物の特徴は、重合性官能基であるアクリロイル基と液晶骨格の間にメチレンスペーサーがないことである。これにより、重合後には液晶骨格が高分子主鎖に直接結合し、液晶骨格の分子運動が制限されることから、高分子化した後は流動性を伴う液晶相を発現することがなく、高分子の耐熱性を確保できる。

この反応性低分子材料における課題は、透明性の改善、液晶温度範囲のさらなる拡大、重合時における収縮の低減及び0.2以上の高複屈折率の達成である。また、付加価値向上の観点からスメクチック相やディスコティック相等のネマチック相以外の各種液晶相の発現や、非線形光学効果等の新しい機能の付与も必要になる。従って、液晶分子の分子設計及び有機合成技術が重要な要素技術と考えられる。

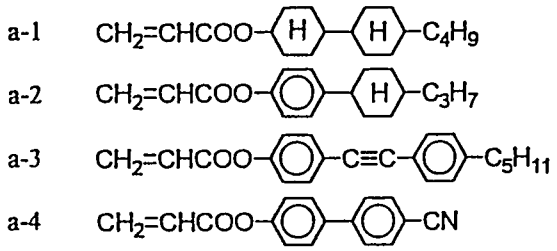


Fig. Ⅳ.2.12 Chemical structures of UV curable liquid crystals.

ii. 位相差フィルムへの応用

Fig. Ⅳ.2.13に示したような方法で、内部にツイステッドネマチック配向やスーパーツイステッドネマチック配向を固定化した位相差フィルムへの応用が報告されている[9,10]。このようなフィルムは、スーパーツイステッドネマチック液晶ディスプレイの色つきを解消するための光学補償フィルムとして期待されている。電界や光配向膜を利用して場所によって反応性低分子液晶の配向を制御し、これを紫外線照射によりフィルム中に固定化することで、カラーフィルターとして使用することが可能な位相差フィルムの作製も報告されている[9,11]。Fig. Ⅳ.2.14に電界を用いた作製例を示した。

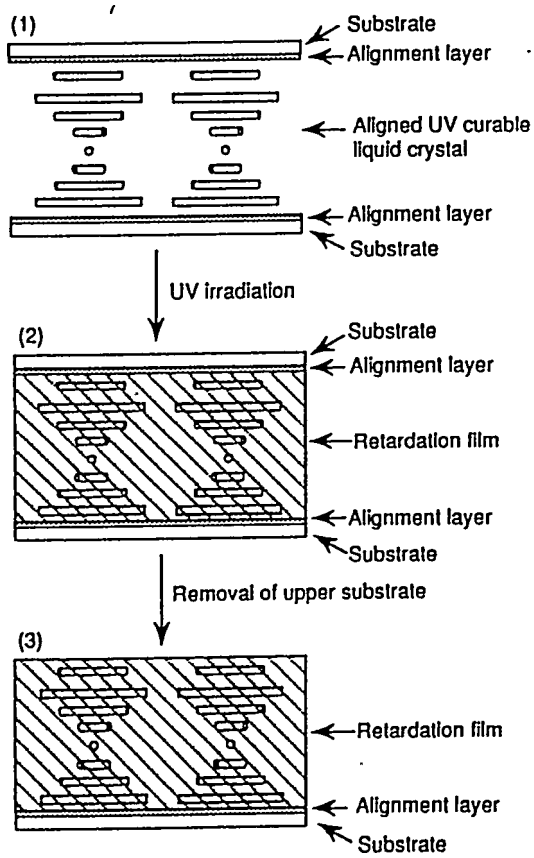


Fig. IV.2.13 Fabrication of the retardation film with STN orientation.

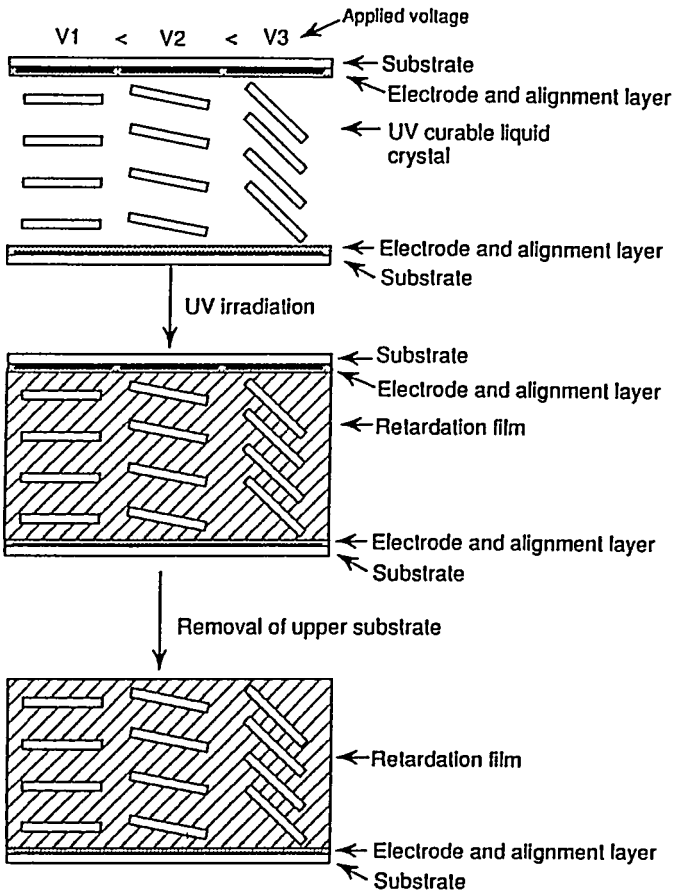


Fig. IV.2.14 Fabrication of the retardation film with patternwised orientation.

本応用における課題は、コーティングプロセスである。反応性低分子液晶をベースとなる基板に10ミクロン程度の膜厚でコーティングする際、厚み誤差を2%程度以内にする必要があるが、このような精度のコーターは存在しない。従って、精度の高いコーターの開発が必要である。また、反応性低分子液晶材料の粘度の制御も必要になると考えられる。

iii. 光学フィルターへの応用

内部にコレステリック配向を固定化することで、円偏向波長選択反射機能を有する光学フィルター、つまり波長選択性の優れた光学フィルターを作製することができる。この応用例として、一枚のフィルム中の場所によって選択反射波長を制御することにより、カラーフィルターとして使用することが可能なコレステリックフィルムの作製も報告されている[12]。また、Fig. Ⅳ.2.15に示すようにコレステリックフィルム中の螺旋構造のピッチをフィルムの厚み方向で連続的に変化させることによって、ブロードな波長選択性を付与し、これを偏向フィルムとして応用する検討もなされている[13]。このような偏向フィルムを用いると、通常用いられている偏向板と比較して約40%程度効率良く自然光から偏向を得ることができる。

本応用では、コレステリック配向の螺旋ピッチ制御が課題である。反応性液晶材料に添加することで螺旋ピッチを0.1ミクロンから100ミクロン程度まで制御でき、かつフィルターの耐熱性を損なわない、光学活性な反応性低分子液晶の開発が必要である。

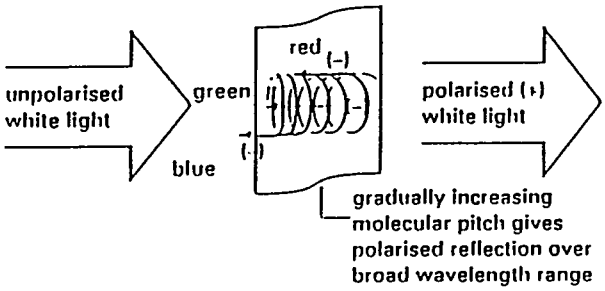


Fig. Ⅳ.2.15 Schematic presentation of pitch gradient in a cholesteric polymer.

iv. マイクロレンズアレイへの応用

Fig. Ⅳ.2.16に示したように、電界を用いて反応性低分子液晶の配向を制御し、フィルム面内の屈折率分布を得て、これをフィルム中に固定化することにより口径100ミクロン程度のマイクロレンズのアレイを効率良く作製する方法が報告されている[14]。これは半導体レーザーに用いる微少レンズへの応用が期待される。

このマイクロレンズアレイ製造には、2組の電極付き基板が必須であるため、製造後の基板の剥離処理の確立が重要課題となる

v. 偏光分離素子への応用

反応性低分子液晶を用いた偏光分離素子の作製が報告されている。有効口径の大きな偏光分離素子を安価に作製することが可能であり期待される[15]。

本応用には、高い複屈折率と透明性が求められる。従って、これらの要求を満たす反応性低分子材料の開発が重要な課題である。

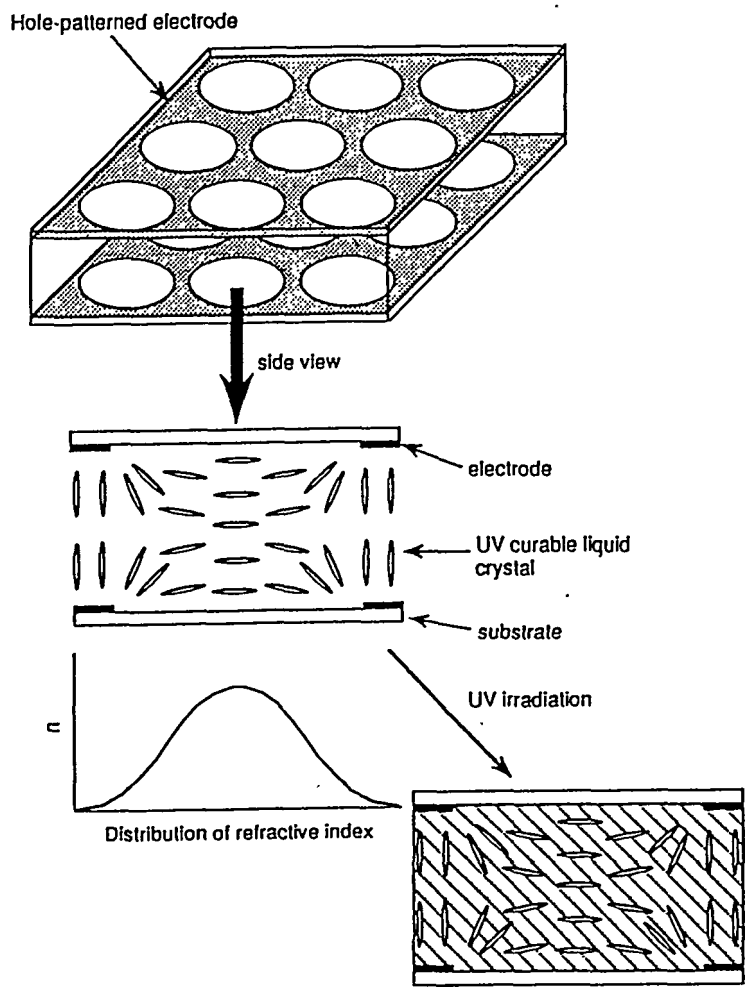


Fig. IV.2.16 Fabrication of microlens array.

参考文献

1) D. J. Broer, H. Finkelmann, and K. Kondo, Makromol. Chem., **189**, 185 (1988).
2) D. J. Broer, G. N. Mol, and G. Challa, Makromol. Chem., **190**, 19 (1989).
3) D. J. Broer, J. Boven, G. N. Mol, and G. Challa, Makromol. Chem., **190**, 2255 (1989).
4) D. J. Broer, R. A. M. Hikmet, and G. Challa, Makromol. Chem., **190**, 3201 (1989).
5) D. J. Broer, G. N. Mol, and G. Challa, Makromol. Chem., **192**, 59 (1989).
6) D. J. Broer, J.Lub, and G. N. Mol, Macromolecules, **26**, 1244 (1993).
7) S. Jahromi, J.Lub, and G. N. Mol, Polymer, **35**, 621 (1992).
8) R. A. M. Hikmet, J.Lub, and J.A. Higgins, Polymer, **34**, 1736 (1993).
9) H. Hasebe, K. Takeuchi, and H. Takatsu, J. SID, **3**, 139 (1995).
10) D. J. Broer and I. Heynderickx, Macromolecules, **23**, 2474 (1990).
11) M. Schadt, H. Seiberle, A. Schuster, and S. M. Kelly, Jpn. J. Appl. Phys., **34**, 3240 (1995).
12) R. Maurer, F. -H Kreuzer, and J. Stohrer, Digest of 1994 SID International Symposium, 399 (1994).
13) D. J. Broer, J. A. M. M. van Haaren, G. N. Mol, and F. Leenhouts, Digest of 1995 Asia

Display, 735 (1995).
14) S. Masuda, A. Nose, and S.Sato, Proc. of Micro Optics Conference 1995, 180 (1995).
15) D. J. Broer, Digest of 1995 SID International Symposium, 165 (1995).

2.2.2.2.2 光異性化高分子系液晶

i. コマンドサーフェス

Fig. Ⅳ.2.17 に示したような2色性色素の液晶骨格を有する高分子の薄膜を基板上に形成し、光機能性膜として応用する研究がなされている[1-3]。これは薄膜に光を照射すると、2色性色素液晶骨格のシス-トランス構造変化が誘起されることを利用するもので、液晶と接触させた場合、光が照射された部分の液晶配向が変化するという特性を有する。この特性から、このような薄膜表面はコマンドサーフェスと呼ばれている。光記録素子及びラビングを用いない非接触の光配向膜への応用が期待されている。

このコマンドサーフェスの応用では、特に光配向膜への応用が期待されており、実用化には1～3度以上の高いプレチルトが必要と考えられる。

ii. 液晶光記録

Fig. Ⅳ.2.18 に示したように2色性色素の液晶骨格及び色素でない液晶骨格を有する高分子液晶を用いた光記録素子も報告されている[4-7]。これは高分子液晶に光を照射すると、2色性色素の液晶骨格のシス-トランス構造変化が誘起されることを利用するもので、構造変化の誘起による配向の乱れから液晶相が等方性液体相に相変化するという「光相転移」に基づき記録を行う。光により書き込まれた情報は、ガラス転移点以下の温度に保つことにより、長時間安定に保存できる。

この光記録素子は、ガラス転移点以下の温度に保つことによって、安定にデータを保存している。そのため、ガラス転移点を室温より上の温度に設定する必要があるが、あまりガラス転移点を高く設定すると、書き込みの際に問題が生じる。また、高分子を用いているため、書き込み速度をあまり速くできない。これらガラス転移点の設定及び書き込み速度が課題になると考えられる。

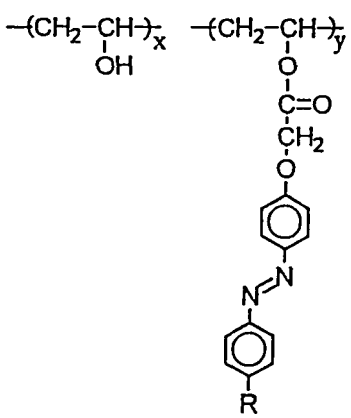


Fig. Ⅳ.2.17 Chemical structure of polymer having liquid crystalline dye unit.

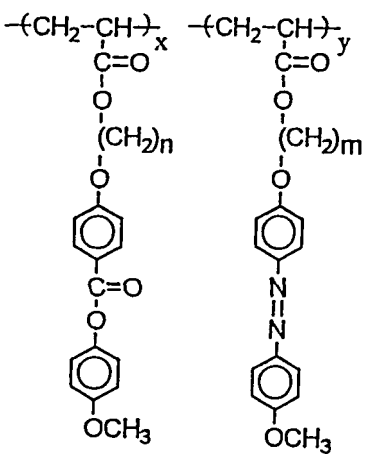


Fig. Ⅳ.2.18 Chemical structure of liquid crystalline polymer.

iii. その他

Fig. Ⅳ.2.19 に示したように、高分子フィルム中の液晶骨格の配向状態を偏光紫外線により制御し、このフィルムを液晶配向膜として用いる光配向膜への応用が報告されている[8]。現在のところ光配向膜としての応用では、プレチルト角がせいぜい1度程度のプレチルトしか得られていない。高いプレチルト角の実現が課題である。また、高分子フィルム中に2色性色素を含有させ、これに偏光紫外線を照射して光配向膜を作製し、これを記録素子として応用する試みもなされている[9,10]。

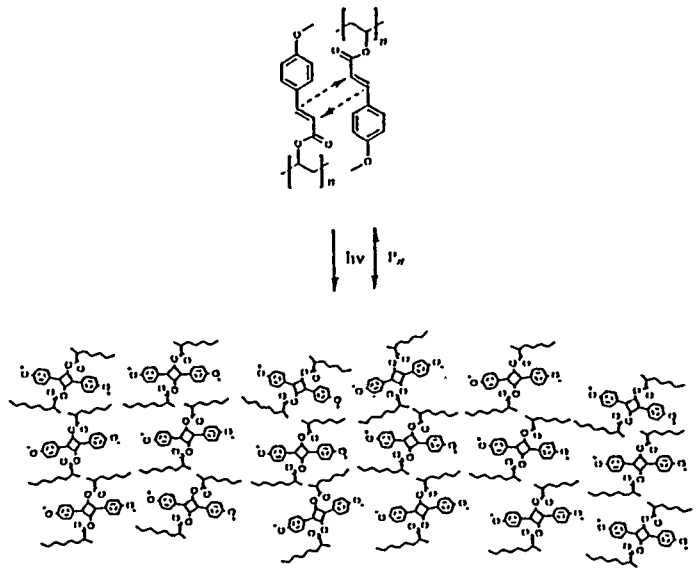


Fig. Ⅳ.2.19 Model of the anisotropic molecular configuration and photoreactions caused by linear photopolymerization.

参考文献

1) 市村國宏, 関隆広, 鈴木靖三, 青木功荘, 特開平 2-44538.
2) 川西祐司, 玉置敬, 市村国宏, 関隆広, 特開平 4-7520.
3) 市村國宏, 第 21 回液晶討論会予稿集, 158, (1995).
4) T. Ikeda, SPIE, **1665**, 221 (1992).
5) T. Sasaki, T. Ikeda, and K. Ichimura, Macromolecules, **26**, 151 (1993).
6) 池田富樹, 日本写真学会誌, **56**, 372 (1993).
7) T. Ikeda and O. Tsutsumi, Science, **268**, 1873 (1995).
8) M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, and V. Chigrinov, Jpn. J. Appl. Phys., **31**, 2155 (1992).
9) W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S. T. Sun, and B. J. Swetlin, Nature, **351**, 49 (1991).
10) W. M. Gibbons, T. Kosa, P. Palffy-Muhory, P. J. Shannon, and S. T. Sun, Nature, **377**, 43 (1995).

2.2.2.2.3 高分子液晶

i. 位相差フィルムへの応用

日本石油のグループは、高分子液晶を200 ℃前後の液晶状態において所望の配向を得た後、室温まで冷却してガラス状態にすることにより配向状態の固定化に成功し[1-3]、これ

を利用して内部に240～270度程度のスーパーツイステッドネマチック配向を固定化した位相差フィルムを開発した。この高分子液晶は、キラルユニットを有する主鎖型高分子ポリエステルである。ガラス状態から結晶相への相転移を避けて、ガラス状態における配向の安定性を保つため、分子の一部に非直線性のユニットを導入している[4]。

ii. 表示素子への応用

出光のグループは、高分子強誘電性液晶を用いた液晶素子の作製に成功している。強誘電性液晶表示素子を実用化する上で大きな技術的課題であった耐衝撃性や配向の均一性は、高分子化することにより解決できた。応答速度は低分子液晶を用いた液晶素子と比べて劣るが、視野角依存性が小さく、大面積の表示素子も容易で、かつ折り曲げも可能であることから、これらの長所を生かした応用が期待される[5]。

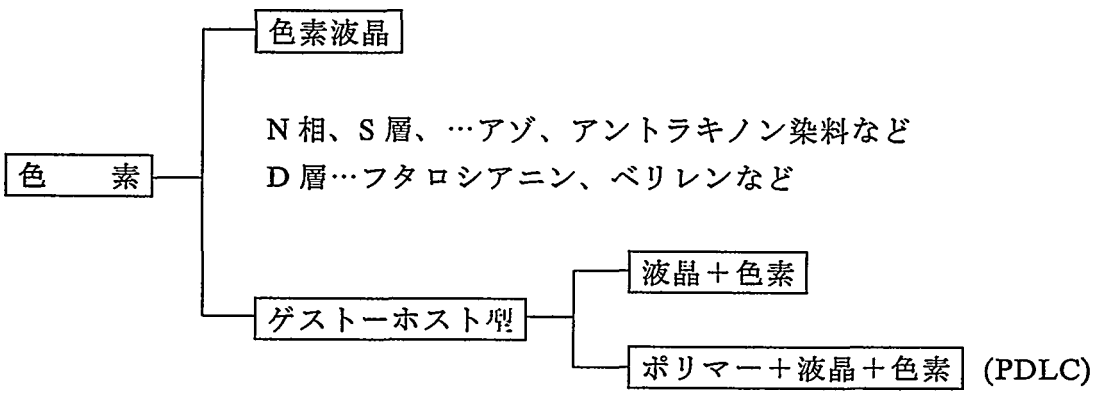
参考文献

1) Y. Takiguchi, A. Kanemoto, H. Iimura, T Enomoto, S. Iida, T. Toyooka, H. Ito, and H. Hara, Proc. Eurodisplay '90, 96 (1990).
2) T. Toyooka, H. Itoh, and T. Satoh, Proc. ECLC '93, 15 (1993).
3) J.Mukai, T. Kurita, T. Kaminade, H. Hara, T. Toyooka, and H. Itoh, Digest of 1994 SID International symposium, 241 (1994).
4) 佐藤鉄夫, 第8回生体機能関連化学講習会, 41 (1994).
5) 関谷隆司, 液晶若手研究会第2回講演会, 65 (1995).

2.2.2.3 色素系液晶とその応用

色素を昔の染色、着色への応用領域から、新しい機能材として色素自身のもつ物理特性の応用が注目されている。ここでは色素と液晶とのからみから最近の研究開発状況についてSTN (CA SEARCH)、PATOLIS などによる情報検索により調査した。最近5年間の発表状況を見ると右表のとおりで各年300件前発表年後となっている。そのうち特許は1/3程度を占めるが、日本企業の出願が圧倒的に多く、この分野での日本の力がしのばれる。

発表年	件数	(特許)
1991	302	(107)
1992	284	(106)
1993	352	(117)
1994	359	(129)
1995	277	(103)



もともと色素と呼ばれている化合物には極性の高い NO、NO_2、C=O、C=S、-CH=CH-、-CH=N-、-N=N- のような原子団が発色団として含まれている。そのため非常に多くの興味有る特性が出現する。液晶と色素という視点からみるとその研究対象となる色素は圧倒的に染料に関係した報告が多く、その二色性を応用した例が 90% 以上を占め、次いでアゾ染料のアゾ基のシス－トランス光異性化による分子配列制御に関係した文献が多い。顔料はカラーフィルターへの応用が中心である。これは染料が各種溶媒との相溶性が良く分子単位で着色されていくのに対し、顔料は通常、水や有機溶媒との相溶性が殆ど無く微粒子分散の形で着色させるものであることから液晶への応用が制限されるということからくると思われる。

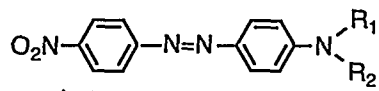
また、検索された色素の中には金属錯体 (フタロシアニン、フェロセン、含金属染料など) に関するものもあるがこれらは別の項で報告されており、ここでは省略する。

2.2.2.3.1 色素液晶について

液晶性のある色素の研究は古くから検討されている。一般的に「その骨格にベンゼン環などの芳香環を含み、直線性や剛直性を持つ細長い分子や平板状の分子が液晶相を示し易い」[1] ということからすると、色素はまさにこの要求を満たす必要条件を充分に持ち合わせている。初期に開発された液晶分子をみてもアゾ基 (-N=N-) やアゾキシ基 (-N(O)=N-)、シッフ塩基 (-CH=N-) を有する化合物が多い。最近の報告例をまとめると、

i. モノアゾ型

最近のモノアゾ染料に関する文献としては化合物 (1)[2]、(2)[3] が報告されている。化合物 (1) では R_2 のメチレン基が n=2、3 のときはスメクチック (S) 相を示すが n=6 以上となると S 相を示さなくなる。これらの染料の骨格をみるといずれも両末端の一方にニトロ基やシアノ基のような強い電子吸引性基を有し、他方ではアルキル置換アミノ基のような強い電子供与性基を有した構造となっていることから、大きな双極子モーメントによる強誘電異方性と長い分子共役系から高複屈折性を示すことがわかった。

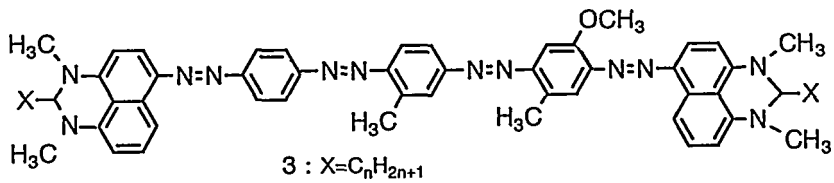


1 : R_1=CH_3 , R_2=$(CH_2)_nOH$
2 : R_2=C_nH_{2n+1}

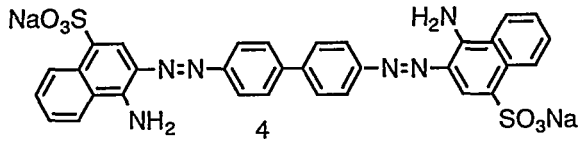
(化合物 1, 2)

ii. ポリアゾ型

ポリアゾ系の問題は分子が大きくなるにしたがい高融点となること、および溶媒溶解性の低下である。Shannon ら[4] によりテトラキスアゾ化合物 (3) の報告がある。X が炭素数 n=8 以上のアルキル基で液晶相を示すようになり、また長鎖アルキル基を置換させることで液晶への溶解性も上がり、かつ高いオーダーパラメーター (So) を示すことも示



3 : X=C_nH_{2n+1}



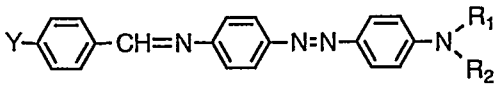
4

(化合物 3, 4)

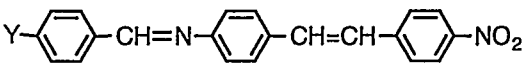
された。また A.Loewenstein[5] は染料として良く知られたベンゾパープリン (4) は 3.5% 水溶液中でライオトロピックな液晶性を示すことを Oxygen-17 NMR により確認している。

iii. アゾ基とシッフ塩基

末端にジアルキル置換アミノ基 ($-NR_1R_2$) とシアノ基やニトロ基のような強い電子吸引性基を有する化合物 (5) が報告されている[6]。R_1、R_2 が共にメチル基のときのみネマチック (N) 相を示し、その他のアルキル基では (S) 相となる。例えば Y=CN、R_1、$R_2=C_6H_{13}$ のときの結晶から S_A 相への相転移温度は 123.0−124.7 ℃であり 133.0−133.6 ℃で等方性になる。



5 : R_1, R_2= C_{1-6} alkyl group ; Y= NO_2, CN



6

(化合物 5, 6)

iv. シッフ塩基とエチレン基

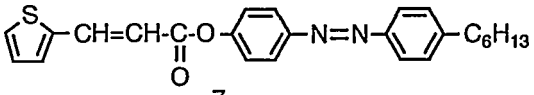
アゾ基のかわりにエチレン基 (-CH=CH-) とシッフ塩基との組み合わせた化合物 (6) においても液晶相の存在が確認されている。この染料を 1% 含む Poly(methylmetaacyrylate) からなるフィルムでは二次高調波発生が確認され、非線形係数が 0.17−0.27pm/V となることが報告された[7]。

v. アゾ基と複素環化合物

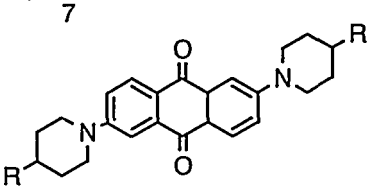
液晶性を示す種々のチアゾール系アゾ化合物が合成されているが、チオフェン環を含むモノアゾ型 (7)[8] は 114 ～ 157 ℃で液晶相を示し、この化合物は 366nm の光でアゾ基のトランスからシス異性化により液晶性が無くなる。

vi. アンスラキノン系

アゾ系に比べ光安定性に優れるといわれ、化合物 (8) が特許出願されている[9]。R=n-C_3H_7 のとき 231 ℃で (S) 相になり 248 ℃で (N) 相となってから 280 ℃で等方性になるが、R=C_2H_5 となると (S) 相は通らず結晶から 241.5 ℃で (N) 相となり 249 ℃で等方相となる。



7



8

(化合物 7, 8)

このように最近でもアゾ染料を中心に液晶性を示す色素が報告されているが、これら色素系液晶は表示用として使用されると表示コントラストを高める事ができると期待されている。問題点はいずれも融点の高いものが多く単独では使いにくい事である。従って融点の低い他の液晶材料との混合で相乗的な効果を見いだすべく検討されている。染料のライオトロピック液晶性は興味有る現象でありこの応用開発が期待される。

2.2.2.3.2 ゲストーホスト (GH) 型

染料をゲストとし液晶またはポリマーをホストとして互いに協調しあい相乗的な効果を上げようというのが目的である。液晶表示及び記録材料への応用がメインであり、ゲストの染料には高い二色性比とホストとの高い相溶性が重要である。顔料をゲストとする報告例はまだ無い。

i. 二色性染料について

二色性色素とは分子軸方向により吸収スペクトルが大きく変化する色素をいう。今日までアゾ系、アンスラキノン系を中心に非常に多くの染料が開発されてきた[10]。最も基本的な構造を有すアゾベンゼンは So=0.37 で弱い二色性を示し、ジスアゾベンゼン、トリスアゾベンゼンのように分子軸を長くすると So 値は 0.62 ～ 0.64 にまで高くなる。またそれぞれの末端に電子吸引基または供与性基を導入する事も So 値を上げる効果が期待できる。最近、金子ら[11]によりフッ素置換アルキル基を導入した染料が数多く開発されており注目される。一例を Fig. Ⅳ.2.20 に示す。フッ素化アルキルはニトロ基やシアノ基に比べ耐候性に優れ溶融点も低くする性質があり、かつフッ素置換液晶化合物との相溶性も良いとされる。一般に色素は液晶化合物に対し溶解性が低いが、溶解性を改善する方法としてチオインジゴ誘導体 (9)[12]、ベンゾカルバゾール誘導体 (10)[13] では置換基として嵩高い高級アルキル基を導入する事により相溶性の改善できる事が示されている。これは色素の会合が弱められることによるものと説明されている。また新規な構造を有しかつ可視部に複数の吸収帯を持つものとしてベンゾカルバゾール誘導体 (10)[13]、ペリレンテトラカルボン酸系エステル (11)[14] が報告された。それぞれに二色性がみられ、いずれも高い So 値 (0.5 以上) 有するものとして注目される。その他ベンゾフラノキノン系 (S=0.63)(14)[13]、また二色性を示す蛍光染料として 4- アミノ -N- 置換ナフタルイミド化合物 (12)[15]、ダイラクトン化合物 (13)[16]、ベンゾフラノン化合物 (15)[13] が報告されている。カイラル基を色素に導入する考えは分元ら[17]によりチオインジゴ誘導体で検討された例はあるが、最近の報告は無い。

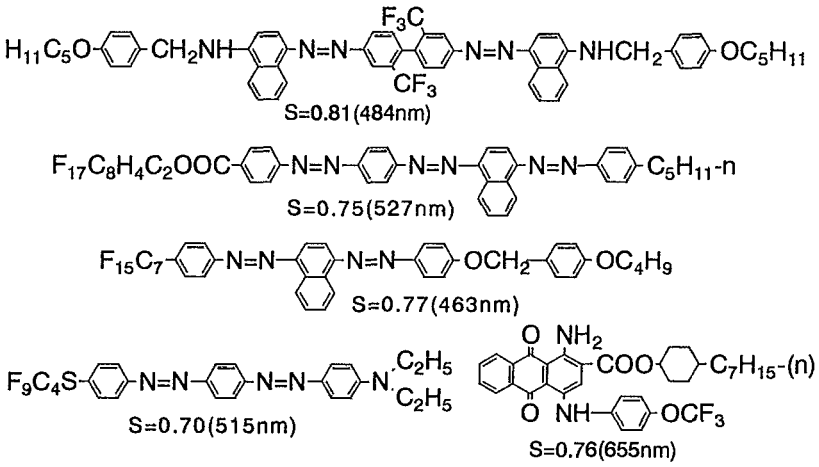
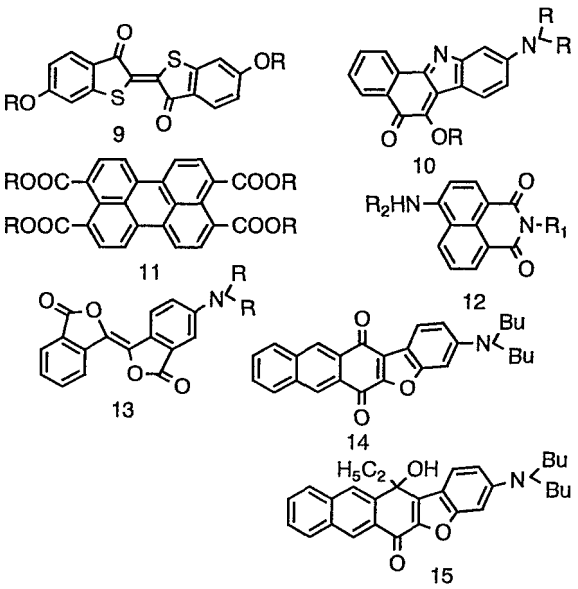


Fig. Ⅳ.2.20 Dicroic dyes containing fluorine atom (LC : ZLI-1565).

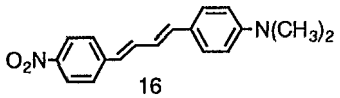


(化合物 9 ～ 15)

ii. 液晶への色素の添加

液晶に二色性色素を溶解し電界を印加して液晶の分子配向を変化させると色素の配向方向も同時に変化する。この原理を液晶表示に応用すると、表示のカラー化、コントラスト向上、視野角の拡大が期待できる。今までに非常に多くの報文、特許があるが最近の特許出願の中にネマティック液晶 (NLC) と二色性色素の混合系にカイラル物質を添加しプレ

ティルト角、セル厚などを工夫することで駆動電圧の低下とともにコントラスト、透過率が向上する事が示されている[18]。またSo値と色素の構造との関係についてD. BaumanらはNLCにN-アルキル(C_1～C_{12})置換ナフタルイミド染料(12)[19]を添加しアルキル基の影響を調べたところ液晶の種類で異なり5CBではn=3で最小のSo値を示すが6CHBTではnの増加につれて暫増する。シアノフェニルシクロヘキサン系液晶でのアンスラキノン染料のSo値は特徴的に高くなる事を見いだした。これはアンスラキノン染料とホスト液晶とのCT効果により凝集力が増すためであると説明している[20]。またT.Hanemann[21]は5CBにおけるスチルベン系染料の配向効果を調べ、一般に液晶中への色素の添加は濃度が増えるとSo値は低下する方向にあるが、化合物(16)では逆に少し上がる傾向である事を報告した。またH.J.Colesらは[22]二色性ではないが紫色に発光する蛍光染料をFLCまたはNLCに0.5%程度添加することで視野角、コントラストが大幅に改善できる事を示した(*5CB: 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl, 6CHBT: 4-trans-4'-n-hexylcyclohexyl isothiocyanotobenzeneをそれぞれ表す)。一方最近液晶の二次高調波発生(SHG)の効果が注目されているがFLCにある種の染料[23]またはp-ニトロアニリン[24]を添加すると、添加しないときよりSHGが強く促進される事を確認している。



(化合物16)

色素の別の効果としてアゾ基またはエチレン基を有す染料は光による構造の異性化が知られている。この性質を液晶の配向制御に応用しようとする研究が盛んに行われている。例えばアゾ基のシストートランス光異性化はFig. Ⅳ.2.21のように表される。S.Servatyら[25]は366nmの光をアゾ染料含有FLC相に照射するとFLCの誘電強度が2桁上がることを示した。これはアゾ染料が液晶相を示さないシス構造となりSc相がS_Aに相転移したことによると考えている。またWaltonら[26]は液晶性のあるアゾ染料をFLCであるSCE13に添加し低圧UV照射下で光異性化を検討し、この系が電気光学的スウィッチ特性を有する事を示した。添加するアゾ染料が～5%W/WではS相の崩壊が起こりScの場合では電気分極(Ps)が9.3から0に低下する。また10%W/W以上とするとSc、S_A相いずれの場合もSc^*/等方相の複相に転移し、S_A相の場合ではPsが0から2nC cm^{-2}に上がる。高濃度では染料の光吸収度の影響がでるのかも知れない。記録材料への応用としてChenらは[27]アゾ染料をNLCに添加し514nmのレーザー光で書き込み、337nmのレーザー光(アゾ基のtrans-cis異性化)で記録消去できる事を示した。このメモリー性は可逆的である。また田中ら[28]とZolot'ko[29]はスメクチックまたはネマチック液晶にメチルレッドを添加したセルを作製し書き込み光として514nmのAr^+レーザー、読み出し用として632.8nmのHe-Neレーザーを用い光の偏光変調特性を調べ透過光の大きな変調の可能性を示した。

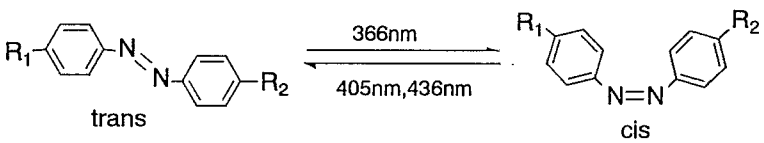


Fig. Ⅳ.2.21 Scheme of azo compounds in trans- and cis-configuration.

iii. 高分子分散液晶への二色性色素の添加

近年本テーマに関する基礎的な研究報告は非常に少なくなっているが、Bouteillerらの

高分子分散液晶 (PDLC) に関する総説[30]に二色性染料をPDLCに共存させることはディスプレイのコントラストを高めるのに有用であると述べている。村井[31]はGH型高分子分散液晶の特性を液晶滴の形状、液晶分子の配向方向、液晶滴の積層数との関係を理論と実験から検討し、染料分子の配向による吸光度の変化のみを考慮した近似計算からGH-PDLCの光学特性を求めた結果、理論計算から液晶表示の最大コントラストを得る条件などについて重要な知見を得る事が出来ることを示した。一方最近2年間のGH-PDLCに関する日本特許をみると、出願件数はかなり多いが数件の記録材料への応用を除き大部分がLCDに関するものとなっている。高分子分散タイプの液晶表示デバイスでは偏光板が理論的には不要とされていることから明るい表示が可能となり、さらに二色性色素を添加する事でコントラスト向上も期待される。公開された特許の中で興味有るものは、GH型PDLC中にカイラル化合物を少量添加する事で応答速度を上げる試みや(セイコーエプソン)、またPDLC層内に色素を含む層と含まぬ層の二層を形成させたり、または分散している液晶中に色素を含むものと含まぬ物とを共存させるという工夫で駆動電圧の低下と高コントラスト化ができたという(日立電線)。その他、高分子マトリックスを網状にし、その空隙に色素入りの液晶を分散させる(リコー、住友電気)ことで明るさとコントラストを向上させる。また3原色それぞれを含む3層を形成しフルカラーを目指す(日立製作所)という出願もある。さらに二周波駆動液晶で異なる色素を溶解させた二層のPDLCを作製し色調の制御を行う(NEC他)など各社実用化に向けて精力的に開発を進めている。

参考文献

1) 大河原信ら, 色素ハンドブック, 19ページ.
2) D. Campbell, L. R. Dix, and P. Rostron, Dyes and Pigments., **29**(1), 77 (1995).
3) Shin-Tson Wu and J. David Margerum , Appl. Phys. Lett. **64**, 2191 (1994).
4) P. J. Shannon and S. T. Sun, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A **213**, 43 (1992).
5) A. Loewenstein and M. Brenman, Liq. Cryst., **17**, 499 (1994).
6) M. E. Neubert et. al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., **260**, 287 (1995).
7) T. Hanemann et al., Liq. Cryst., **14**, 635 (1993).
8) 鍋島ら, 第21回液晶討論会, 1D08 (1995).
9) 郡島友紀, 特開昭57-193454.
10) 松永代作, 染料と薬品, **32**(1), 19 (1987).
11) 三菱化学, 特開平7-278551, 特開平7-247480, 特開平7-179858など多数あり.
12) Livie Dinescu et al., Tetra. Lett. **35**(41), 7549 (1994).
13) 吉田勝平, 染料と薬品, **38**(9), 243 (1993).
14) Roland Stolarski, Dyes and Pigments, **24**, 295 (1994).
15) Tomasz Martynski, et al. Dyes and Pigments, **25**, 115 (1994).
16) Katsuhira Yoshida et al., Chem. Lett., (11), 2051 (1994).
17) 分元博文, 松尾嘉浩, 染料と薬品, 第33巻第2号, 34-42 (1988).
18) 特開平7-239483, 特開平6-67173.
19) D. Bauman, et al., Liq. Cryst. **18** , 607 (1995).
20) Shuji Imazeki,et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A **225**, 197 (1993).

21) T Hanemann,and W. Haase, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., *Sect. A* ***231***, *119* (1993).
22) H. J. Coles et al., Liq. Cryst., **14**, 1039 (1993).
23) K Yoshino et al., Liq. Cryst., **14**, 1021 (1993).
24) M Ozaki et al., Ferroelectrics, **148**, 337 (1993).
25) S. Servaty et al., Zeit. Phys. Chem., **190**, 73-82 (1995).
26) H. G. Walton et al., Liq. Cryst., **17**, 333 (1994).
27) Alan G. Chen and David J. Brady, Appl. Phys. Lett., **62**, 2920 (1993).
28) 田中博, 加藤純一, 山口一郎, レーザー科学研究, **16**, 141 (1994).
29) A. S. Zolot'ko and V. F. Kitaeva, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz., **59**, 34 (1994).
30) L. Bouteiller, et al., Rev. Thomson-CSF, **26**, 115 (1994).
31) 村井秀哉, 高分子論文集, **52**, 221 (1995).

2.2.3 液晶材料の応用とその周辺

2.2.3.1 配向膜とメソフェーズ材料

2.2.3.1.1 液晶配向膜研究の背景

メソフェーズ材料の代表的な化合物の一つとして液晶があげられる。液晶は自発的にその配向をそろえる性質を持っているが、その配向状態は、液晶を保持するための基板界面に影響されることが知られている。言い換えれば、液晶の配向は、液晶分子間の相互作用と液晶－基板界面の協調現象であり[1]、このような意味で、基板と液晶との界面配向を制御する配向膜は、分子協調材料の一つととらえることができる。

液晶の界面配向を制御して液晶を均一に配向させ、デバイス化した典型的な例は、ネマテック液晶を用いた液晶表示素子 (LCD) である。LCD は、軽量、低電力駆動という特色を生かして、コンピューターや液晶テレビなどに応用されている。近年、マルチメディアに代表されるような情報化社会の進展と相俟って、マンーマシンインターフェイスとしての LCD に、より高精細、高品位の表示が求められるようになった。

LCD の表示原理は、液晶の特定な初期配向を電圧によって変化させ、その分子配列の変化に伴う光学的特性の変化に基礎をおくもので、液晶分子の配向制御は LCD の構成上欠くことのできない技術である。これまでの LCD では、ネマチック液晶分子が、広い面積で均一に一方向に配向するとともに、基板界面とある角度 (プレチルト角) を有して配向することが必要である (Fig. Ⅳ.2.22)。このような液晶の配向は、基板表面を化学的物理的に修飾した配向膜により達成される。これまでにいくつかの配向膜形成法が知られているが、この中で、耐熱性高分子であるポリイミドやポリイミド前駆体を基板に塗布し、布で擦るラビング法は、比較的容易に、均一な液晶の配向が得られることから工業的に広く用いられている。しかしながら、ラビング法による液

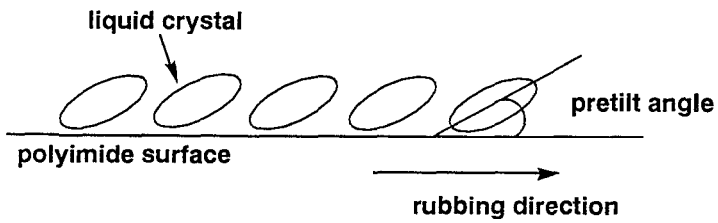


Fig. Ⅳ.2.22 Orientation of liquid crystal on polyimide surface.

晶の配向機構は必ずしも明らかではなく、定量的な制御条件も十分に確立されていない。また、LCD の高性能化に伴い、ラビング配向によるわずかな配向の不均一性が表示欠陥を引き起こすといった問題も指摘されている。

このような背景のもと、従来の LCD の特性改善に向けて、ラビングしたポリイミド配向膜の高性能化 (液晶配向の均一化と安定化、液晶セルの電気特性の改善) が検討されてきた[2]。一方、高性能液晶素子の創製に向けて、液晶配向機構の解明やラビングすることなしに液晶分子を配向させる配向技術の研究、新規な液晶素子に対応した配向膜の研究が行われている。ここでは、液晶配向機構の解明とラビングレス配向膜および新規液晶素子に対応した配向膜の研究を中心に報告する。

参考文献

1) 横山浩, 応用物理学会, 有機分子バイオエレクトロニクス分科会, 第 4 回講演会予稿集, 39 (1995).
2) 例えば、袋裕善, 鶴岡義博, 電子材料, 31(12), 42 (1992).

2.2.3.1.2 液晶配向機構の研究

ラビングしたポリイミド上で液晶がなぜ一方向に配向するのかといった配向機構は必ずしも明らかにはなっていない。一般的には、ラビングによって生じた微細な溝に沿って液晶が配向する説とラビングによってポリイミド分子鎖が延伸され、この延伸方向に液晶が配向する説が考えられている。

規則的な溝構造を有する基板上での液晶の配向理論として、Berreman の理論[1]が広く受け入れられている。この理論によれば、溝構造上での液晶分子は、歪みエネルギーが最小になるように溝方向に並んで配向する。繁野らは、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いてラビング後のポリイミド膜の表面形状を測定し、表面に形成された多数の細かい溝を観測した[2]。また、内田らは表面形状の測定値から、歪みエネルギーに基づくアンカリング強度を計算し、実測のアンカリング強度との比較を試みている[3]。ラビング処理よるポリイミド配向膜の延伸については、偏光 IR スペクトルや光学的異方性 (リタデーション) の測定から検討され、高分子鎖の延伸とともに基板表面から傾くことが報告されている[4,5]。

液晶が基板表面から傾いて配向することは LCD の表示特性に大きな影響を与えるが、その機構についても明らかではない。袋らは、ポリイミド中に長鎖アルキル基を導入することによって高いプレチルト角が得られること見いだした[6]。さらに、プレチルト角はポリイミドの表面張力に依存し、表面張力の低下によりチルト角が大きくなることを報告している[7]。一方、仁平らはポリイミド側鎖に液晶類似基のシアノビフェニル基を導入したポリイミド配向膜が高い表面張力を有するにも関わらず高いチルト角を示すことを報告した[8]。このポリイミドでは、液晶分子の双極子と側鎖の双極子との相互作用が大きく影響していると考えられる。西川らはポリイミドの分子コンフォメーションを Molecular Mechanics 法を用いて計算し、ポリイミドが螺旋構造をとること、螺旋構造の幅に対応してチルト角が変化することを報告している[9]。

このような液晶配向機構の研究は、液晶を連続体として取り扱っているが、近年の表面分析の著しい進展に伴って、液晶配向に重要な役割を担う基板界面での構造解析、配向評

価が行われるようになった。

岩壁らは、平坦な個体表面上における液晶分子の配向状態を走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて検討し、基板の種類によって液晶の配向状態が異なることを報告した[10]。これは、基板の表面構造が異なる時、その上の液晶分子の配向状態も異なることが分子レベルで確認された最初の例である。さらに、アルキル基の長さが異なる一連のシアノビフェニル系液晶の MoS_2 上の STM 像の観察を行って、相転移挙動と基板界面の液晶配向状態との関係について検討し[11,12]、界面での液晶分子の配列状態が、分子－分子相互作用と基板－分子相互作用のバランスで決まることを示した。大内らは軟X線吸収分光法(NEXAFS)を用いて液晶配向膜用の高分子薄膜の解析を試みている。主鎖中のアルキル鎖長に応じてチルト角に偶奇効果を示すポリイミドと偶奇効果を示さないポリイミドについてNEXAFSの入射角依存性を調べ、ポリイミドの表面構造モデルを提案し、チルト角の相関について検討した[13]。また、竹添らは光第二高長波発生(SHG)を用いてSHG活性な側鎖を有するポリイミド配向膜のラビングによる配向変化につて調べている[14]。SHGの非線形感受率は3階のテンソルであり、反転対称性を有する物質では禁制となるが界面では反転対称性がないためSHG活性となる。よって界面での配向状態を高感度で評価できる特徴を有する。このような分析法を通して配向膜界面のより詳細な情報が得られるものと期待される。

参考文献

1) D. W. Berreman, Phys. Rev. Lett., 28, 1683 (1972).
2) 繁野雅次, 杉野谷充, 西村敏哉, 第19回液晶討論会予稿集, 102 (1993).
3) E. S. Lee, Y. Saito, and T. Uchida, Jpn. J. Appl. Phys., 32, L1822 (1993).
4) 中山雅仁, 大阿久仁嗣, 尾関正雄, 高秀昌, 中山豊, 第17回液晶討論会予稿集, 52 (1991).
5) 松延剛, 永井直人, 嘉本律, 石田英之, 第20回液晶討論会予稿集, 408 (1994).
6) H. Fukuro, S. Kobayashi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 163, 157 (1988).
7) 磯貝英之, 鶴岡義博, 佐藤輝美, 袋裕善, 阿部豊彦, ディスプレイ アンド イメージング, 1, 211 (1993).
8) 仁平貴康, 宮本禎夫, 遠藤秀幸, 袋裕善, 阿部豊彦, 第21回液晶討論会予稿集, 334, (1995).
9) 宮本剛, 河村繁生, 西川通則, 津田祐輔, 夏井亨, 太田芳久, 第19回液晶討論会予稿集, 106 (1993).
10) M. Hara, Y. Iwakabe, T, Tochigi, H, Sasabe, and A. Yamada, Nature, 344, 228 (1990).
11) Y. Iwakabe, M. Hara, K. Kondo, K. Tochigi, A. Mukoh, A. F. Garito, and H. Sasabe, Jpn. J. Appl. Phys., 29, L2243 (1990).
12) Y. Iwakabe, M, Hara, K. Kondo, K. Tochigi, A. Mukoh, A. F. Garito, A. Yamada, and H. Sasabe, Jpn. J. Appl. Phys., 30, 2542 (1991).
13) 大内幸雄, 関一彦, 応用物理, 64, 456 (1995).
14) K. Shirota, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, and T. Shiibashi, Jpn. J. Appl. Phys., 34, l316 (1995).

2.2.3.1.3 ラビングレス液晶配向膜の研究

ラビングによる液晶配向機構の検討とともにラビングしない配向法の研究が行われている。Berremanの理論を適用した例としては、感光性を有するポリイミドにリソグラフィーを用いて規則的な凹凸を形成させ液晶分子を配向させる方法[1]や、あらかじめ凹凸を形成させた鋳型をエポキシ樹脂に転写する方法が提案されている[2]。一方、高分子の延伸を利用した方法として、水面上単分子膜を個体板上に写し取るLangmuir-Blodgett法を用いて作製したポリイミドLB膜の例がある。LB膜は分子オーダーで膜厚や配向を制御できるので、界面における液晶分子の配向機構を研究するのに適していると思われる。また、ポリイミドLB膜ではラビング法で用いられるポリイミドスピンコート膜と同じ化学構造の膜を作製できるので、ラビング処理による液晶配向膜とポリイミドLB膜との比較によりラビングによる配向機構の解明にも重要な情報を与えるものと期待される。赤羽らは水平配向を示すポリアミド酸アルキルアミン塩と垂直配向性を示すポリアミド酸長鎖アルキル塩の混合LB膜を作製し、プレチルト角、アンカリング強度の累積速度依存性を報告している[3]。

Shadtらは偏光紫外線を照射したポリビニルシンナメート(PVCi)薄膜がネマチック液晶分子を配向させることを見いだした[4]。飯村らはこのPVCiに偏光紫外線を照射したときの配向機構について詳細に検討し、PVCi膜への偏光紫外線照射によって、照射光の偏光方向に側鎖をもつPVCi分子が選択的に光二量化し(Fig. Ⅳ.2.23)、偏光方向と垂直な未反応の側鎖と液晶分子と相互作用によって液晶が配向すると報告している[5]。また、長谷川らはポリイミドに偏光紫外線を照射することによって液晶分子が配向することを見いだした[6]。これはポリイミドの特定の結合を切断することによって光学異方性が生じたものと思われる。このような偏光紫外線を用いた方法は、広い面積で均一な処理が可能であり、今後の発展が期待される。

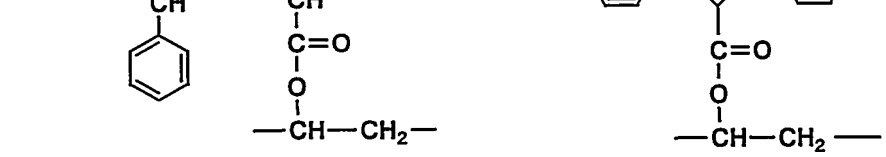


Fig. Ⅳ.2.23 Molecular structure of PVCi and photodimerization process.

参照文献

1) 川田靖, 高頭孝毅, 岐津裕子, 坂本正典, 長谷川誠, 第17回液晶討論会予稿集, 26 (1991).
2) E. S. Lee, P. Vetter, T. Miyashita, T. Uchida, M. Mano, M. Abe, and K. Sugawara, Jpn. J. Appl. Phys., 32, L1436 (1993).
3) 赤羽正志, 情報科学用有機材料第142委員会第4期報告書, 42 (1995).
4) M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, and V. Chigrinow, Jpn. J. Appl. Phys., 31, 2155 (1992).
5) 飯村靖文, 小林駿介, 応用物理, 64, 1007 (1995).
6) M. Hasegawa, and Y. Taira, J. Photopoly. Sci. Tech., 8, 241 (1995).

2.2.3.1.4 新規液晶素子と液晶配向膜

強誘電性液晶 (FLC) や反強誘電性液晶 (AFLC) が有する高速応答性と電圧－透過率の履歴特性 (メモリー効果) から高性能の液晶素子が実現できる可能性を有している。特にFLCでは、表面安定化強誘電性液晶 (SSFLC) が報告されて以来、その研究開発が続けられてきたが、その配向状態を制御することは容易ではない。例えば、SSFLCの配向状態には、消光位の存在するユニフォーム状態と消光位の存在しないツイスト状態、さらに上下基板を同一方向にラビングした平行ラビングでは、液晶のプレチルト角の方向とシェブロン層構造の方向の関係から２つの状態が出現することが報告されている[1,2]。このような層構造と配向状態は、配向膜界面と液晶との相互作用を反映し、かつ電気光学スイッチング現象にも影響を与える[3]。また、このような配向状態がプレチルト角に影響されることが報告されている[4]。今後、FLCやALFCの配向を均一に配向させ、かつメモリー効果を安定に発現させる配向膜、配向処理法が望まれる。

市川らは、アゾベンゼンを有する長鎖シラン化合物でガラス基板を修飾したネマチック液晶セルに光照射を行うと、アゾベンゼンの光異性化反応に応じてプラナー配向とホメオトロピック配向を繰り返しスイッチングする現象を見いだした[5]。これまでのLCDが電圧による液晶分子の配向変化を利用しているのに対し、この方法は液晶の配向を光で制御する新しい手法であり、光記録素子、光空間変調素子への応用が可能である。さらに市川らは、アゾベンゼンを含むいくつかのフォトクロミック分子について系統的な研究を行い、フォトクロミック分子の構造、基板表面上での密度、光異性化率などが液晶の光配向に大きく作用していることを明らかにしている[6]。また、アゾベンゼンのトランス体からシス体への光異性化に偏光紫外線を用いることにより、液晶分子の平行配向とともに配向方向をも制御できることを報告している[7]。

参考照文献

1) Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys., **28**, 1 (1987).
2) J. Kanbe, H. Inoue, A. Mizutomo, Y. Hanyu, K. Katagiri, and S. Yashihara, Ferroelectrics, **114**, 3 (1991).
3) 大江昌人, 磯貝政人, 北村輝夫, 向尾昭夫, 第 17 回液晶討論会予稿集, 392 (1991).
4) A. Uboyama, Y. Hanyu, S. Yoshihara, and J. Kanbe, Japan Display '92, 53 (1992).
5) K. Ichikawa, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, K. Aoki, Langmuir, **4**, 1214 (1988).
6) 市村國宏, 表面, **32**, 671 (1994).
7) Y. Kawanishi, T. Tamaki, M. Sakuragi, T. Seki, Y. Suzuki, and K. Ichimura, Langmuir, **8**, 2601 (1992).

2.2.3.1.5 配向膜研究の展望

独特な分子配向を有する液晶は、その屈折率や誘電率、導電率などの異方性と運動性を兼ね備えており、これらの特徴から、LCDに代表される様々な液晶素子、異方性溶媒などとしての応用が展開されている。最近では、デスコティック液晶が高い導電性を示すといった従来のネマチック液晶にはない、新しい機能にも関心が持たれている。これらの応用展開を進めるにあたって、機能に対応した液晶分子の合成技術の確立が重要であること

は言うまでもないが、液晶の配向やその均一性が、液晶素子の特性に大きな影響を与えることから、液晶の配向制御も重要な要素技術の一つである。

配向膜は、液晶分子の相互作用と液晶分子と配向膜界面での相互作用の協調作用を通して、液晶の配向を制御する重要な役割を担っている。しかし、LCD に応用されているネマティックチック液晶でさえもその配向機構は必ずしも明らかになっていない。また、ディスコチック液晶などの新しい液晶素子では、例えば導電性を付与するなど、その特性に見合った新しい配向膜が必要になる可能性がある。今後、液晶と配向膜界面での相互作用について検討して液晶の配向機構を明らかにするとともに、液晶あるいは機能に適応した新しい配向膜材料、配向処理方法を確立する必要があると考えられる。

2.2.3.2 メソフェーズ材料のデバイス応用

メソフェーズ材料のデバイス及びセンサ応用の例としてはディスプレイデバイスがあるが、ここではメソフェーズ材料のセンサ材料としての応用について調査した。メソフェーズ材料は、1) 金属や半導体と異なり、電磁波を遮断しない (電磁波の影響を受けない)、2) 自由な面寸法を得ることが出来る [1-4]、3) 自ら表示能力を持つ（表示部とのハイブリッド化が出来る)、等のメリットが存在する。これらの性質をうまく利用したセンサへの応用が考えられている。メソフェーズ材料のセンサ応用について各センサ毎に原理及び特徴を述べる。

2.2.3.2.1 温度センサ

コレステリック液晶を用いて周囲温度により液晶材料の色が変化することを利用している [5,6]。すなわち入射光の内液晶のピッチとほぼ等しい波長の光に関して配列と同じ捻れの偏光部分だけが反射され、このピッチが温度により変化し、液晶の色が変化する性質を利用している。Fig. Ⅳ.2.24 にコレステリック液晶の色と温度の関係を示す。またコレステリック液晶の構造を Fig. Ⅳ.2.25 に示す。皮膚表面温度分布の測定などの報告例があり、電磁波の影響を受けない温度センサとして用いられている。

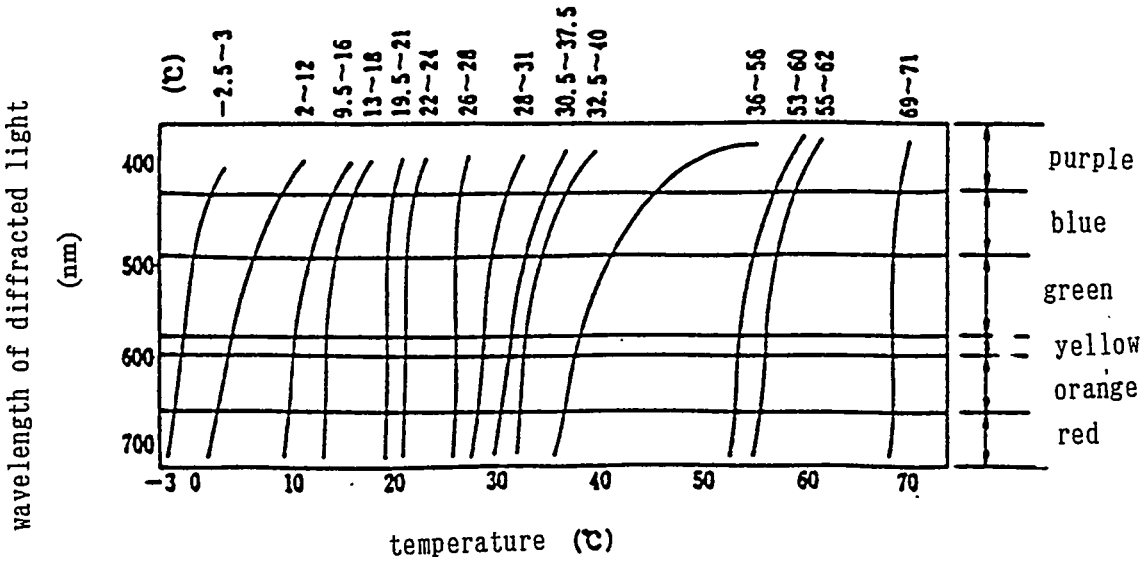


Fig. Ⅳ.2.24 Characteristic between color and temperature of choresteric liquid crystal.

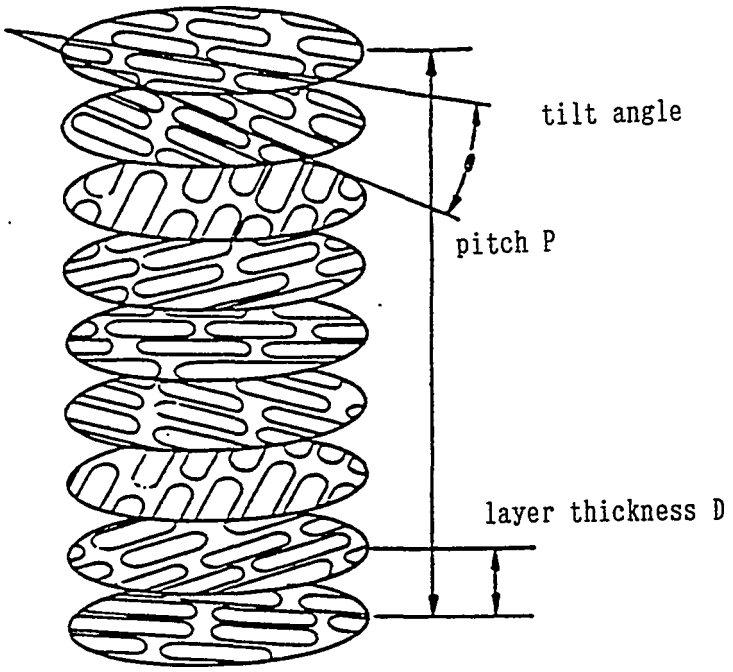


Fig. Ⅳ.2.25 Helicoidal structure of choresteric liquid crystal.

2.2.3.2.2 ガスセンサ

ガス分子が液晶分子内に入り込み液晶分子配列の捻れピッチが変化し、液晶の色が変わることを用いたものである[7]。ガス分子には応答し液晶自体の変化は生じるが、いかなるガス分子かを識別することは困難であり、ガス選択性に問題点が残る。また液晶材料がガス分子と化学変化を起こし、不可逆反応のものもあり、恒常的に使いにくい面があり、改良すべき所は多い。

2.2.3.2.3 流速センサ

流速が大きいと多くの熱が持ち去られ、サンプリング管に接触している液晶の温度が低くなり、液晶に色変化が生じることを用いている。Fig. Ⅳ.2.26 にその構造を示す[8]。

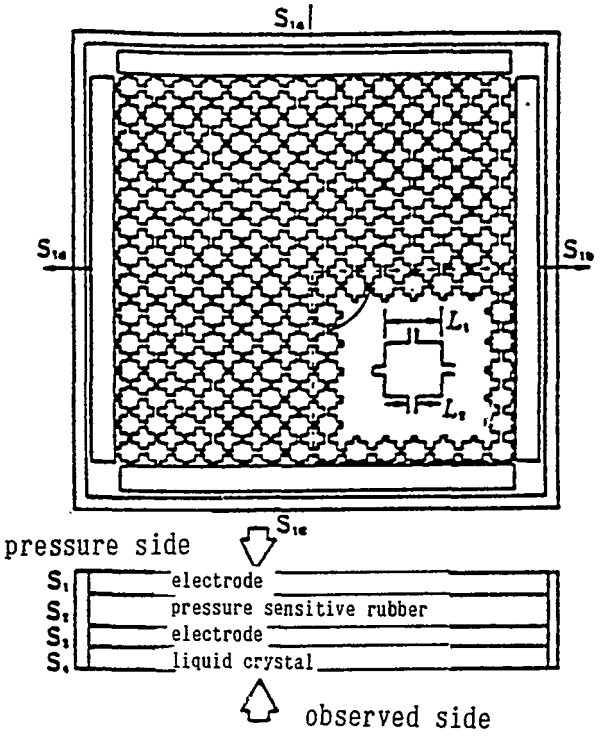


Fig. Ⅳ.2.26 Structure of pressure sensor.

2.2.3.2.4 圧力センサ

圧力変化を圧力感応導電性ゴムの抵抗変化に変換し、その変化に応じた電流が生じたジュール熱からおこる液晶シートにおける色変化をみて圧力を定性している。圧力を熱に変換してその温度変化を (1) の温度センサで見ている[1]。Fig. Ⅳ.2.27 にその圧力センサの構成図を示すが、面内での圧力分布を可視化できるメリットがある。

2.2.3.2.5 超音波センサ

液晶セルに超音波を照射すると液晶分子の配列が変化することを用いており、2 次元の超音波像を可視化出来る[8]。測定例を Fig. Ⅳ.2.28 に示す。

以上文献等に見られるメゾフェイズ材料のセンサ応用について述べてきたが、これらのセンサの特性がコンベンショナルなセンサを凌駕しているとは言い難く、メソフェーズ材料及びその適切な使用方法を更に工夫する必要がある。これによって、始めに述べたようなメゾフェーズ材料の特長を生かした応用もひろがっていくように思われる。特に近年研究が盛んなディスコチック液晶のセンサ応用の報告例は益々これから増えていくと予想される。

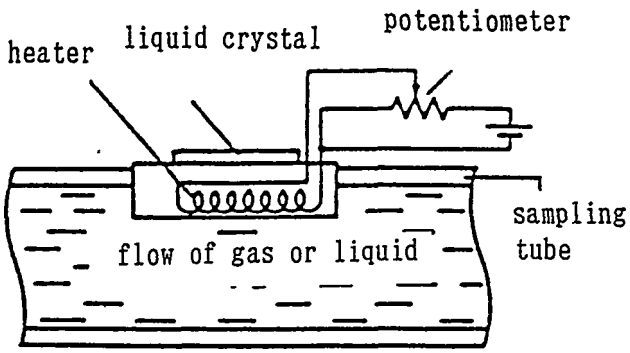


Fig. Ⅳ.2.27 Flow sensor with choresteric liquid crystal.

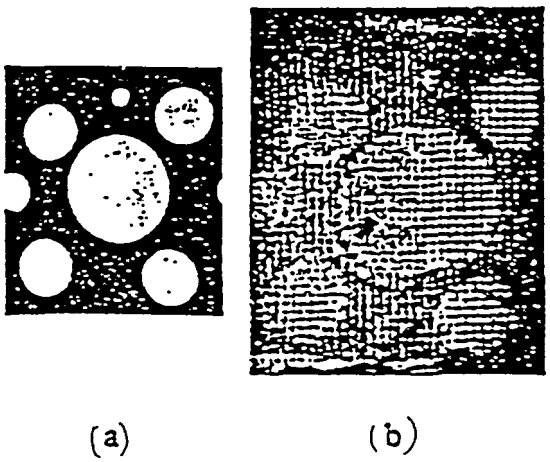


Fig. Ⅳ.2.28 Measuring patterns.
a) test sample
b) ultrasonic image of a).

参考文献

1) 佐藤, 液晶とその応用, 産業図書 (1995).
2) 吉野他, 電気学会誌, 111, 685 (1991).
3) 久保, エレクトロニクス, 2, 73 (1992).
4) 佐藤, センサ技術, 7, 58 (1987).
5) 佐々木, 医用電子と生体工学, 24, 43 (1986).
6) 角田, センサ技術, 7, 54 (1987).
7) 塚原, センサ技術, 7, 62 (1987).
8) 佐々木 , 静電気学会, 11, 8 (1987).

2.3 応用におけるブレイクスルーポイントの現状

2.3.1 液晶ディスプレイの現状と将来

液晶は電卓やマイクロコンピュータが小型化してゆくにつれ、なくてはならない表示素子材料としてその重要性を増している。同時にマーケットが広がれば広がるほどその表示品位、性能に対する要求は増えてくる。そして、当初は回避できないと思われていた欠点が、次々と克服されつつある。

究極のディスプレイの条件を挙げるなら、大きく分けて、(1) 画質の良さ、(2) 携帯性の良さがあげられる。この２つの観点から、条件をもう少し具体的にあげると、(1-1) カラーグラビアのような鮮明さ (高精細)、(1-2) 視野角特性の良さ、(1-3) ちらつきのなさ、(1-4) 立体 (三次元) 画面、(2-1) 低消費電力、(2-2) 軽量、コンパクト性、などなどである。

画質をあげるためには、まず、表示が明るい必要がある。しかし、消費電力の約 70% をバックライトにとられている現在の液晶表示を考えると、高画質と携帯性とは両立しそうにない。当面は高画質化と低消費電力化は独立して進むであろう。高精細化は数字を表示するセグメント型から、マトリックス型へ、さらに応答性の悪さを回避するためにアクティブマトリックス (AM) 型へと急速に進んできた。

液晶表示の大きな欠点とされてきたのは視野角特性の悪さである。斜めから見ると明暗や色が反転して見える。これは一般のネマティック液晶ディスプレイが理想的にはねじれ構造による導波モードを用いるべきところ、見る方向によって異なる複屈折の効果が導入されるためである。これを除く一つの方法が、複屈折を位相板によって補償するやり方である。なるべく完全な光学補償を行うために様々な試みがなされている [1,2]。注目されるのはネマティック液晶における新しいモードの試みである。これまで発表されてきた、ドメイン分割法 [3-8]、optically compensated bending (OCB) mode[9,10]、axially symmetric aligned microcell (ASM)[11] などに加えて、最近特に注目されるものとして、インプレーンスイッチングモード [12,13] と双安定性ネマティックモード [14] がある。インプレーンスイッチングモードは 1992 年、Kiefer らによってすでに報告されているが [15]、今年の Asia Display では日立のグループが TFT と組み合わせて 262 千色の 10.4 インチパネルに仕上げることで、俄然注目を集めた [12,13]。

インプレーンモードの基本原理を Fig. Ⅳ.2.29 に示す。誘電異方性が負の分子をガラス面に水平配向して用いる。off 状態では直交ニコルの偏光子の一つと配向ベクトルの方向が平行なので、暗視野が得られる。ガラス面に平行に電場を印加すると分子は面内で回転し、電場と垂直方向を向く。$d\Delta n$ が半波長になるようにセル厚 d と屈折率異方性 Δn を調節しておけば、偏光子の方向に対し、光軸が 45° になった時、複屈折により最大の透過率が得られる。このモードは視野角が広いばかりではなく、コントラスト (100 以上)、駆動電圧 (7V)、応答速度 (60ms) も通常の TFT-LCD 並の性能を持つ。しかも、ガラス両面に透明電極をつける必要がなく、TFT 電極作成時に電極付けもできるので、生産プロセスも簡略化できるというメリットもある。しかし一方で、高速化や高精細化を進めると、画素の開口比が下がり、明るさがとれないという問題が生じる可能性がある。

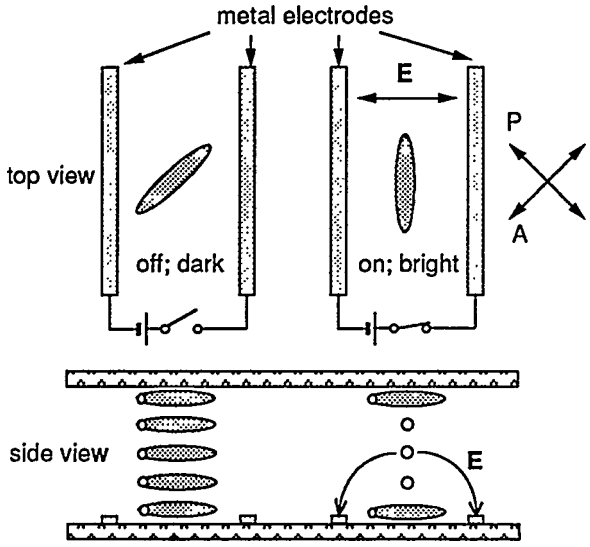


Fig. Ⅳ.2.29 Switching model of an in-plane mode LCD.

双安定性ネマティックモード[9]の原理はインプレーンモードに比べてやや複雑である。透明電極を持つガラス基板を、ラビング方向が反平行になるように組み合わせ、セル厚dに対し、以下のようにピッチPを調節したキラル剤添加ネマティック液晶を導入する。この時、液晶分子がφだけねじれたとする。このセルは電場印加後φ＋πとφ－πのねじれ角を持つ2つの準安定状態に緩和する。この準安定状態のメモリ時間を実用上十分長くするために、

$$0.8\phi/2\pi < d/P < 1.4\phi/2\pi$$

の条件が必要である。φをπとすると、2つの準安定状態は平行配列(ねじれ角0°)と2πねじれ配列である。平行配列状態のダイレクターと45°を成すようにクロスニコルをセットするとこの状態は明状態に、また2πねじれ状態はほとんど光学的な等方体のように振る舞うので、暗状態に対応する。リセット電圧印加後に印加する選択電圧の大きさによって2つの状態を選択することができる。このモードは広視野角、高コントラスト(>50)に加え、高速(室温で<4ms)という特徴を有する。

このように、視野角に関しての最近の進展は著しい。一方、低消費電力性を実現するためには、バックライトをなくし、反射型を実現することと、画素にメモリ性を付与し必要以上の駆動電力を極力抑えることが必要である。なるべく明るい反射型ディスプレイを実現するための研究も多くのグループによって進められている[16-18]。

軽量化のためには液晶をはさんでいるガラスの代わりに高分子フィルムを用いる必要もあろう。また、高分子分散型LCD(PDLCD)にも大きな期待がかけられ、研究開発が進められている。

一方、強誘電性液晶ディスプレイ(FLCD)は視野角も広く、対角15インチのものがすでに実用化されている。しかし、現在の所、中間調を達成する有効な手段がないため、フルカラー表示は難しい。しかし、微粒子を添加したり[19]、セル厚に段差をつけたり[20]、短ピッチFLCを用いたりして[21]階調表示の試みが進んでいる。強誘電性液晶ディスプレイに匹敵する視野角と高速性をかね備え、かつ中間調可能な反強誘電性液晶ディスプレイ[22,23]に関しても今後の動向を見守りたい。

2.3.2 ディスプレイ以外の液晶デバイスの現状と将来

ディスプレイほどの市場規模はないが、液晶にはその他にも多くの応用分野が考えられる。特に、実時間ホログラフィや光変調など空間変調素子としての応用に対しては多くの試みがある。光書き込み型としては、a-Si：Hフォトダイオード上の強誘電性液晶を使ったもの[24]、アゾ色素を含む系(ネマティック、強誘電性液晶[25]、反強誘電性液晶[26])、光感応性配向膜[27,28]を使ったものなどがある。このような系は並列光演算技術、非線形空間周波数フィルタリング(欠陥検出技術)など光情報処理の多くの分野に応用可能であり、精力的な研究が続けられている。

センサ応用[29,30]として最も良く知られているのが、コレステリック液晶を用いた温度センサである。装飾用の温度計にすでに用いられているが、温度が色で可視化されるため、温度の空間分布を持つような系には有効である。らせんピッチの周期に対応する反射波長を定量的に測定することにより、温度分布を定量的に知ることができ、ファイバーなどと組み合わせれば、電磁界の影響を受けず、局所温度測定ができるというメリットもある。センサ機能はその他、電界、ガス、赤外線、超音波、圧力、加速度、放射線に対しても可能である。

2.3.3 分子の配向変化を伴わない液晶の機能

液晶は液体相と結晶相の中間に出現する相であり、それらの性質を合わせ持っている。すなわち、流動性と異方性である。このために小さな外場で大きな変形を引き起こすことができる。先に述べたディスプレイやその他の応用はすべてこのような分子配向変化を用いたものである。したがって、応答が遅いという欠点が常について回る。今後、液晶の応用の新しい展開を考えるとき、分子配向変化以外にも目を向ける必要があろう。特に、電子や光子の活躍する場として液晶を見直すことも重要である。

ここでは、液晶フォトニクス、液晶エレクトロニクスという立場で最近の話題を拾ってみよう。フォトンやエレクトロンの場としても異方的な流動場は液晶以外にはない環境である。重要なフォトニクス現象としてフォトクロミズムがあるが、コマンドサーフェス[28]としてすでに注目されていること、および、基本的には分子の形状変化による液晶配向場の変化としての応用が主であることからここでは除外する。

有機フォトニクス[31,32]という立場からよく議論される現象はフォトリフラクティブ、エレクトロルミネッセンス(EL)、光伝導、光非線形などである。フォトリフラクティブ効果は光吸収によりできたキャリアー(ホールと電子)が物質中を拡散しトラップセンターに捕獲され、この空間電荷により屈折率変化が誘起される現象である。ELは電界によって注入された電子とホールが物質中で結合し蛍光を発生する現象である。光伝導を含め、これら有機物の電導性は通常、電荷移動をその起源とする。従ってキャリアー移動度の大きいものの探索が光伝導材料探索の歴史であるとも言える。最初の有機光導電材料であるアントラセンが室温の移動度1～0.1cm^2/Vsであるのに対して、高分子系では10^{-6}～10^{-7} cm^2/Vsである[33]。この差は非晶性高分子の分子配向の乱れとエキシマーなどの構造的欠陥に由来する。これら高分子の欠点を補い、しかも、高分子の持つ加工性の良さを生かした

ままで、結晶の持つ異方性をも付与できる材料が液晶である。最近、Adam ら[33]はトリフェニレン系ディスコティック液晶でヘキサゴナルオーダード相で 10^{-3} cm^2/Vs、ヘリカルカラムナー相で 10^{-1} cm^2/Vs という大きな移動度を得ている。光電流も結晶相に対して大きな値が得られている。また、カラムに沿った伝導がカラム間の伝導に対し、千倍程度という異方性も観測されている。これらは一種の分子ワイヤーの束と見なすことが出来、非常に空間分解能に優れた光伝導デバイスの可能性を示唆する。ディスコティック液晶系では EL も観測されている。

フォトニクスよりさらに先の可能性として、強磁性液晶についても簡単に触れてみたい。一般には有機物は磁気的には不活性な場合が多いが、最近、強磁性ポリマーが数例報告されている[32]。それらの構造は金属ポルフィリンを側鎖に持つポリマーやフェロセンをドナーとする電荷移動錯体である。いずれも液晶化合物としてすでに知られているものであり、高分子の高次構造制御の難しさを液晶構造で回避できれば、強磁性液晶ができる可能性がある。

ここに取り上げられなかった話題として光応答性、光非線形性(特に光双安定性)、自己組織化液晶、反応の場としての液晶の利用などまだまだ液晶の活躍の場は広い。今後の発展を期待したい。

参考文献

1) J. Mukai, H. Mazaki, Y. Satoh, Y. Kobori, T. Kaminade, T. Toyooka, and H. Itoh, Proc. of the 15th Int. Display Res. Conf. (Asia Display '95), p.949 (1995).
2) 森裕行, 第21回液晶討論会講演予稿集(仙台, 1995), p.298 (1995).
3) K. H. Yang, Proc. of IDRC '91, Digest, p.68 (1991).
4) T. Suzuki, K. Takatori, K. Sumiyoshi, M. Suzuki, Y. Hirai, S. Kancko, H. Shibahara, and S. Ohi, SID, SID, 94 Digest, p.267 (1994).
5) J. Bruinink, Proc. of the 15th Int. Display Res. Conf. (Asia Display '95), p.123 (1995).
6) M. Nishikawa, T. Shimokawa, M. Endo, Y. Matsuki, and N. Bessho, Proc. of the 15th Int. Display Res. Conf. (Asia Display '95), p.357 (1995).
7) T. Saitoh, Y. Kobayashi, T. Shinozaki, Y. Iwamoto, Y. Iimura, S. Kobayashi, H. Hashimoto, T. Sugiyama, and K. Katoh, Proc. of the 15th Int. Display Res. Conf. (Asia Display '95), p.589 (1995).
8) A. Lien, R. A. John, M. Angelopoulos, K. W. Lee, H. Takano, K. Tajima, A. Takenaka, K. Nagayama, Y. Momoi, and Y. Saitoh, Proc. of the 15th Int. Display Res. Conf. (Asia Display '95), p.593 (1995).
9) T. Miyashita, Y. Yamaguchi, and T. Uchida, Jpn. J. Appl. Phys., 34, L177 (1995).
10) T. Konno, T. Miyashita, and T. Uchida, Proc. of the 15th Int. Display Res. Conf. (Asia Display '95), p.581 (1995).
11) N. Yamada, S. Kohzaki, F. Funada, and K. Awane, SID '95 Digest, p.575 (1995).
12) M. Oh-e, M. Ohta, S. Aratani, and K. Kondo, Proc. of the 15th Int. Display Res. Conf. (Asia Display '95), p.577 (1995).
13) M. Ohta, M. Oh-e, and K. Kondo, Proc. of the 15th Int. Display Res. Conf. (Asia

Display '95), p.707 (1995).
14) T. Tanaka, Y. Sato, A. Inoue, Y. Momose, H. Nomura, and S. Iino, Proc. of the 15th Int. Display Res. Conf. (Asia Display '95), p.259 (1995).
15) R. Kiefer, B. Weber, F. Windscheid, and G. Baur, Japan Display '92, p.547 (1992).
16) 佐藤摩希子, 久武雄三, 大山毅, 渡辺良一, 羽藤仁, 第21回液晶討論会講演予稿集(仙台, 1995), 2A01 (1995).
17) 氷治直樹, 経塚信也, 山本滋, 第21回液晶討論会講演予稿集(仙台, 1995), 3A17 (1995).
18) 石鍋隆宏, 内田龍男, 第21回液晶討論会講演予稿集(仙台,1995), 3A19 (1995).
19) 藤岡隆之, 松居恵理子, 仁藤敬一, 安田章夫, 第21回液晶討論会講演予稿集(仙台, 1995), 3A01 (1995).
20) 内田秀樹, 田川晶, 向殿充浩, ポールボネット, 実吉秀治, 第21回液晶討論会講演予稿集(仙台, 1995), 3C12 (1995).
21) 長田洋之, 高頭孝毅, 最首達夫, 第21回液晶討論会講演予稿集(仙台, 1995), 2A16 (1995).
22) A. Fukuda, Proc. of the 15th Int. Display Res. Conf. (Asia Display '95), p.61 (1995).
23) N. Koshouobu, K. Nakamura, N. Yamamoto, Y. Yamada, N. Okabe, and Y. Suzuki, Proc. of the 15th Int. Display Res. Conf. (Asia Display '95), p.69 (1995).
24) S. Fukushima, T. Kurokawa, and M. Ohno, Appl. Phys. Lett., **58**, 787 (1991).
25) T. Ikeda, T. Sasaki, and K.Ichimura, Nature, **361**, 428 (1993).
26) T. Moriyama, J. Kajita, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, and A. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, L589 (1993).
27) W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S.-T. Sun, and B. J. Swetlin, Nature, **351**, 49 (1991).
28) 市村國宏, 応用物理, **62**, 998 (1993).
29) 佐藤進, 液晶の世界, 産業図書 (1994).
30) 日本学術振興会編, 液晶デバイスハンドブック (1989).
31) 有機フォトニクス, 雀部博之編著, アグネ承風社 (1995).
32) 電子・光機能性高分子, 吉野勝美編著, 講談社サイエンティフィック (1989).
33) D. Adam et al., Nature, **371**, 141 (1994).

2.4 まとめと研究課題の提案

以上の調査の結果から、液晶を中心としたメソフェーズ材料の研究展開は、従来の表示素子に対応した液晶材料研究とは全く別の、新しいフェーズが立ち上がりつつあることが明らかになった。従来のディスプレー用途の液晶材料とは異なった視点で多様な化合物群がメソフェーズの発現を目指して新しく合成され、それらのメソフェーズ挙動が報告されるに及んで、基礎的レベルを脱しないもののメソフェーズを対象とした新たな高機能材料の実現に向けた研究開発の世界的潮流が存在する。

これらの潮流は紛れもなく、分子配向・配列と分子の運動性が絡んだ、即ち、それらの協調作用を新たな高機能材料の創出に繋げようと言う、物質の第4の状態への新しい材料

研究のアプローチである。これらのことから、以下の新しい材料開発研究のポイントが浮かび上がってくる。

・**光・電子機能**：分子の動きが極めて小さい固体においては分子構造と分子の互いの相対配置である分子配列が主として光・電子機能に影響を与えることが知られているが、分子がある配列・配向をもっていながらも回転運動や並進運動等の大きな運動性を持つ状態では、新たに分子の運動性がこれらの機能に影響を与えることが当然のことながら予測される。この分子運動が機能発現、特に電子やホールが分子間を移動して行く現象や電磁波である光との相互作用でどのような効果を持ちうるのかを基礎的レベルから研究を行う必要性がある。

現に最近、光電導現象において光電流を担うホールの移動度がディスコティックメソフェーズにおいて従来のチャンピオンデータに迫る高速度の物が見いだされてきている。高速度の移動度は今まで作製や加工性の悪い有機単結晶においてのみ事例は少ないものの見いだされてはいるが、メソフェーズはその特徴の一つとして分子の配向性が極めて高いことが知られており光電導性材料が応用されている現在のコピー機やレーザプリンタの高機能化を促進させる可能性がある。また、メソフェーズを用いて光による電荷発生効率が改善されれば高性能太陽電池等のエネルギー関連デバイス等へも波及効果が見込まれる。

更に、メソフェーズの分子配向性の良さを利用した新材料の開発、即ち制御された分子配向状態でこれを重合等の化学的手法を用いて固定化する事により、異方的でかつミクロに制御された光材料（光の透過、屈折等の制御材料）をメソフェーズの特徴を生かして実現することが期待される。

・**物質分離・化学変換機能**：メソフェーズの特徴である分子の大きな運動性は固体に比べて、材料内部への他の分子種の侵入が容易となる。しかもこの状態は分子の配向が存在するために異分子との相互作用に対して異方的な空間を形成していることから、メソフェーズの種類とその分子構造を適宜選択できれば、数種類の異分子の混合体から選択的にある分子種のみを取り込むことが期待される。この種のアプローチは従来も存在したが、本分子協調のコンセプトでは新規の液晶材料群である含金属液晶（金属種による選択的異分子の取り込み作用）を用いることで分離機能の大幅な改善が期待され、研究開発を実施する必要性がある。また、通常金属錯体の中には触媒作用を有するものが存在し、このような金属錯体にメソフェーズを発現させることが出来れば、分離と同時に選択的な化学変換機能を持つ材料さえも可能となることが期待され、これらの考え方は高機能物質分離・変換材料のみならず、新しい化学センサーやまさに生体の高度で精緻な物質変換を可能とする新材料を実現する可能性を秘めている。

これらの機能のメソフェーズにおける発現は分子の運動性と配向性の共存状態と言うメソフェーズの特徴に起因させることが出来よう。例えば、ディスコティック液晶のカラムナー相では、Fig. Ⅳ.2.30 に示すようにある分子配向を保ちつつ、分子はカラム長軸周りに回転運動を行っており、かつ形成されたカラム自身にも個々の分子の運動の調和としてある主の運動モードの存在が提案されている。このような固体にも液体にもない運動モードと分子の配向の協調作用と機能発現の相関を知ることは新たな高機能材料の創出技術へとつながるものである。

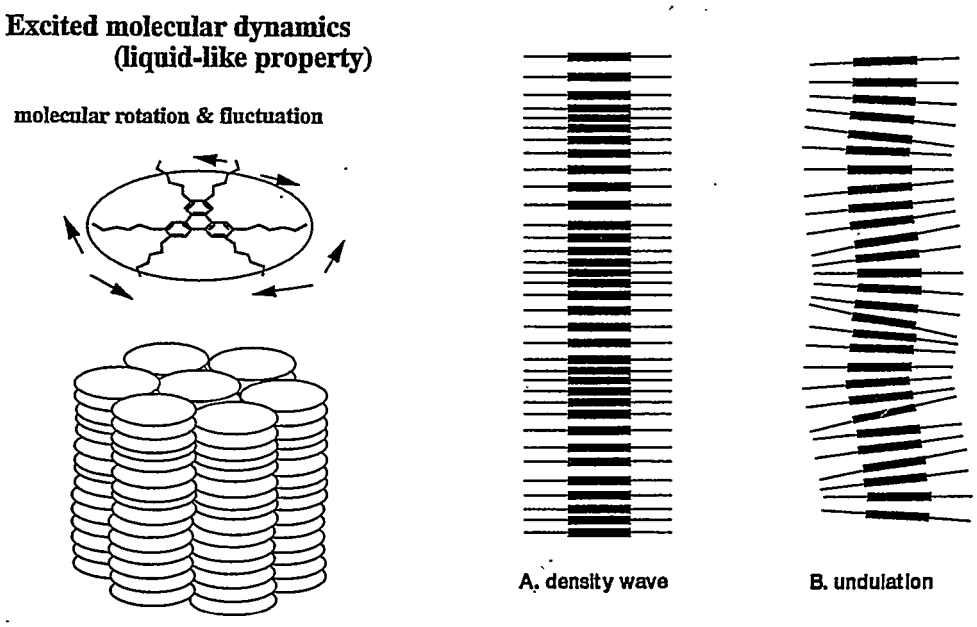


Fig. Ⅳ.2.30 Molecular motions in discotic liquid crystals.

従って、これらの研究開発は、新しい化学産業の創出を可能にするばかりでなく、我が国、ひいては世界の化学産業にも波及効果を与えることへの期待を担うものである。従って、分子協調と言う幅広い概念の中で特に従来に無い分子の配向性と運動性の協調と言う研究開発アプローチはまさに今までの液晶技術の更なる発展を促し、かつ新しい化学産業創出への独創的な研究開発として重要かつ不可欠なアプローチと言える。

第3章　ミクロポーラス材料

地球環境や資源問題の制約から省資源・省エネルギー、低環境負担性等を徹底する材料の研究開発が必要である。特に、触媒材料、分子認識材料、エレクトロニクス材料等には環境調和性と高機能性の両立が求められている。これらの材料の機能は、原子・分子レベルにおける微空間構造に基づくものが多い。特に約10nm以下のミクロポーラス材料が構成する超微空間を制御し、効率的に機能を発現させる研究は、環境負担性を低減させながら高機能性材料を実現させる最も有力な方法である。

本調査では、ミクロポーラス材料の研究開発状況を明らかにするために、新規化合物の設計・合成及び利用技術の現状を調査した。合成に関しては最近見出された大口径ゼオライト及びメソポーラス材料を中心に、また、利用に関しては、触媒及び吸着への応用を中心に、電子材料への応用が期待される機能性材料に関して調査した。なお、本調査では、分子レベルで規則的な空孔を有する無機化合物をミクロポーラス材料と定義することとする。

3.1　ミクロポーラスマテリアルの合成の現状と展望

3.1.1　新しい構造のゼオライト

3.1.1.1 ゼオライト構造の分類

ゼオライトには非常に多種類の構造がある。同じ構造であっても、研究者によって、また、合成方法のわずかな違いによって数多くの名称がつけられてしまい混乱が生じがちである。このため、国際ゼオライト連合(IZA)によって公認されたゼオライトの構造にはアルファベット3文字からなるコード名がつけられている。そのような構造の数は1991年で85種類あり[1]、1988年に比べて21種増えた。その後もさらに加速度的に増え続けている。ゼオライトの構造は、ゼオライト結晶内のチャンネルの大きさによって分類するのが一般的であり、分子が通過できるチャンネルとして酸素7員環(径0.3nm)から酸素20員環(径1.3nm)までである。本稿では文献1以降に合成されたり構造が明らかになった新規なゼオライトを中心に、そのチャンネルの大きさに従って述べる。

3.1.1.2 大口径ゼオライト

細孔の最大酸素環の員数によりゼオライトを分類し、8、10、12のものをそれぞれ、small pore、medium pore、large poreと通常呼ぶ。12員環より大きい環からなるチャンネルを有するゼオライトはケイ酸塩型ではなくすべてリン酸塩型である。

3.1.1.2.1 20員環

i. クローバーライト

クローバーライト(CLO)はガロフォスフェートで、20員環の開口部を有する3次元細孔からなり、ユニットセル組成は$\{[Ga_{96}P_{96}O_{360}(OH)_{24}]\cdot RF\}_8$である[2]。20員環ではあるが、組成式からも分かるように4個のOH基が突出して、名前の由来となった四葉のクローバー状の断面を形づくっており、有効径は13 Å程度にとどまる。しかし、三次元細孔の

交差部は30 Å近くのスーパーケージを形成している。合成はキヌクリジンをテンプレートとし、フッ素イオンを鉱化剤とした系で行われる。

ii. JDF-20

JDF-20は $[Al_5P_6O_{23}(OH)]^{2-}\cdot 2[(C_2H_5)_3NH]^{+}\cdot 2H_2O$ なるユニットセル組成を持ち、クローバーライトと同じように、20員環の楕円形開口部を持つが8個のOH基が突出した構造をとっている[3]。合成はトリエチルアミンを型剤としてグリコール類を溶媒とした非水溶媒中で行われる。熱的に不安定で180 ℃で $ALPO_4$-5に転位する。

3.1.1.2.2 18員環

i. VPI-5

VPI-5(VFI)は12.1 Åの一次元細孔を有し、ユニットセル組成は $Al_{18}P_{18}O_{72}$ である[4]。テンプレートとしてはジプロピルアミンなどが用いられるが、テンプレートを用いないでも合成でき、かつテンプレートを用いた時も細孔内に取り込まれていないことから、テンプレートの構造がVPI-5の構造の形成に直接寄与しているわけではないことが分かる。VPI-5は加熱すると $ALPO_4$-8に転位しやすいが、真空下では800 ℃程度まで安定とされる。

ii. AlMepO-β

新しいタイプのゼオライト類似体で、$Al_2(CH_3PO_3)_3$ なる組成を持つアルミニウムメチルフォスフォネートである[5,6]。18員環の一次元細孔を持つが、P原子にメチル基が結合して細孔側に突き出しているため、有効細孔径は5.8 Å程度である。骨格元素にアルキル基が結合している初めての例である。

iii. AlMepO-α

AlMepO-βと同じ組成を有するアルミニウムメチルフォスフォネートで、18員環の一次元細孔を持つが、メチル基の張り出しにより細孔断面は一辺7.0 Åの正三角形に近い[7]。分子径6.2 Åの2,2-ジメチルブタンが吸着することから、メチル基はフレキシブルであると推定されている。

3.1.1.2.3 14員環

$ALPO_4$-8(AET)はUCCの研究者によって合成されたアルミノフォスフェートの一種で、7.9 × 8.7 Åの一次元細孔を有し、ユニットセル組成は $Al_{36}P_{36}O_{144}$ である。合成されたのは1982年であったが[8]、その構造が明らかにされたのは1990年である[9]。VPI-5と同じくジプロピルアミンなどをテンプレートとして用いて合成される。構造もVPI-5に類似しており、VPI-5の焼成による転位によって生成するが、VPI-5より安定で、空気中600 ℃までは構造はほとんど変化しないとされる。

3.1.1.3 12員環ゼオライト

3.1.1.3.1 ETS-10

$M_2TiSi_5O_{13}$(M = NaまたはK)なる組成を有するゼオライトETS-10は特殊な構造をしており、かつディスオーダーがひどいため構造が明かでなかったが、最近、高分解能透過電顕、XRD、固体NMRなどを駆使してはじめて構造が決定された[10]。それによると、6配位のTiが線状につながった構造をしているが、酸素12員環のメインチャンネルには面し

ていない。このためTiは反応分子と接触できず酸化活性は見られない。

3.1.1.3.2 Roggianite(-RON)

-ROGなるコードでかつて呼ばれていた構造に、ベリリウムを含む4種類目のTサイトが存在することが明らかにされた[11]。$Ca_{16}[Al_{16}Be_8Si_{32}O_{104}(OH)_{16}]\cdot 26H_2O$なるユニットセルで表され、12員環1次元チャンネルを持つがOH基が存在することもあり、有効径は4.2 Åしかない。

3.1.1.3.3 NCL-1

インドNational Chemical Laboratoryの研究者によって合成されたアルミノシリケートゼオライトで、構造はまだ明らかにされていないが、メシチレンの吸着データから、12員環の開口部をもつゼオライトと考えられている[12]。Si/Al比20のものからピュアシリカまで広範囲の合成が可能である。$R_3N(CH_2)_6NR_3$(R＝アルキル)を型剤に用いて合成される。

3.1.1.3.4 ECR-34

テトラエチルアンモニウムイオンを型剤として合成できるガロシリケートで、12員環細孔を有すると考えられるが構造は解明されていない[13]。

3.1.1.3.5 VPI-8

ジンコシリケートで12員環を有するはじめての例で、細孔は一次元である。MTW、MTT、TONなどの既知のゼオライトに類似した構造と考えられているが、未解明である[14]。DABCOポリマー(DAB-4)を型剤に用いて合成され、熱的にも安定とされる。

3.1.1.3.6 UTD-1

Cp_2Co^+を型剤として最近合成されたハイシリカゼオライトである[15]。12員環もしくはそれより大きいチャンネルを有するものと考えられているが構造は解明されていない。

3.1.1.3.7 $Al_3P_4O_{16}C_9H_{24}N_3$

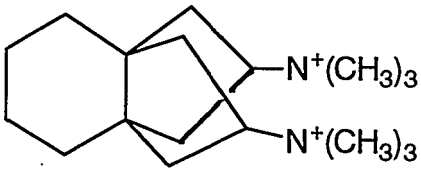
新しい構造のアルミノホスフェートで1,4-ジアミノシクロヘキサンをテンプレートとして合成される[16]。12員環チャンネルが存在するが、テンプレートカチオンが細孔内に存在するために有効径は3.3 Åしかない。250℃以上では壊れてトリジマイトになる。

3.1.1.4 10員環−12員環共存ゼオライト

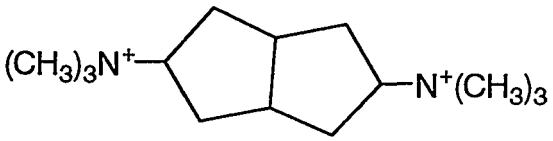
3.1.1.4.1 SSZ-26、SSZ-33

MOR、OFFのように12員環のチャンネルと8員環のチャンネルが交差した構造のものや、FER(フェリエライト)のように10員環と8員環が交差した細孔構造のものは知られていたが、10員環と12員環を両方含むゼオライトは知られていなかった。10員環と12員環が交差した構造ができれば石油化学、石油精製触媒として新たな用途が展開できるものと期待される。このような構造は稀少な天然ゼオライトであるBoggsiteに存在するこ

とが近年明らかになった。



(I)



(II)

Zones らは SSZ-26 という新しいタイプのゼオライト (SiO_2/Al_2O_3 = 20 ～ 50) を上のような第 4 級ジアンモニウムイオン (I) を用いて合成することに成功した[17,18]。SSZ-26 の構造は最近明らかにされたが[19]、a 軸、b 軸方向にそれぞれ 10 員環、12 員環のストレートチャンネルがあり互いに交差している。この交差部では c 軸方向からみると 12 員環のブリッジが隣り合った 10 員環を結んでいる構造となっている。SSZ-26 は、c 軸方向に積み重なる過程で b 軸方向に単位胞長さの 1/3 ずつずれていくが、この際にディスオーダーが生じるため多形となり、3.1.1.6 で述べる β の構造と同様に ABABAB(多形 A、斜方晶系) と ABCABC(多形 B、単斜晶系) の積み重なり構造があるが、多形 B が 85% を占める。

SSZ-26 の合成では、上記のように縮合した 5 員環の橋頭位を橋かけして 6 員環を形成させた特殊なアンモニウムイオンの構造によって 2 種のチャンネルが交差した構造が導かれたものと考えられている。この 6 員環が欠落した直線構造に近いジアンモニウムイオン (II) を用いると 12 員環の 1 次元チャンネルゼオライト (MTW) が生成する。また、単位胞あたりに含まれる (I) の分子数は交差部の数に一致すること、分子シミレーションによると (I) の分子が交差部に幾何的にフィットすることから、(I) のプロペラン構造によって細孔構造が制御されたものと考えられる[19]。有機化合物の構造を利用し、ホスト - ゲスト相互作用により無機化合物の構造をつくりあげることができた、まさにテンプレートの名にふさわしい合成例である。

SSZ-33 はボロシリケートであり同様な構造を有するが、ジシクロペンタジエン由来の骨格を持つモノアンモニウムイオンを用いて合成される。N,N-trimethyl-(-)-cis-mytarylammnonium hydrate を用いると多型 B が 100% を占める構造のボロシリケート CIT-1 が得られる[20]。

3.1.1.4.2 Nu-87(SSZ-37)

Nu-87(NES) は SSZ-26、SSZ-33 と同じく 10 員環と 12 員環の両方を有するアルミノシリケートゼオライトであるが[21]、12 員環は短いチャンネルで、隣り合った 1 次元の 10 員環チャンネルをつないでいるに過ぎず、結晶外に開口しているのは 10 員環のみである。デカメトニウム $Me_3N^+(CH_2)_{10}N^+Me_3$ をテンプレートとして合成される。

3.1.1.4.3 MCM-22(SSZ-25)

MCM-22 も特異な構造を有するゼオライトであることが最近明らかになった[22]。MCM-22 はヘキサメチレンイミンを用いて合成されるアルミノシリケートもしくはボロシリケートで、断面が 7.1 Å × 7.1 Å の 12 員環で c 軸方向の長さ 18.2 Å の円筒形のスーパー

ケージが存在しc軸方向に連なっているが、c軸方向から見たFig. Ⅳ.3.1(a)で分かるように、スーパーケージの両端は二重6員環でふさがれている。Fig. Ⅳ.3.1(a)はクラスラシルの $[4^3 5^6 6^3]$ ケージ (Fig. Ⅳ.3.1(b)) に極めて類似したパターンであり、Fig. Ⅳ.3.1(c)の $\{4^3 5^6 6^3 [4^3]\}$ ケージを基本ユニットとして構成されているとみなすことができる。このスーパーケージは10員環の開口部によって結晶外に通じている。その他にもうひと組の2次元の10員環ジクザグチャンネルが存在するが、これとスーパーケージとの間は連結がなく、互いに全く独立している。

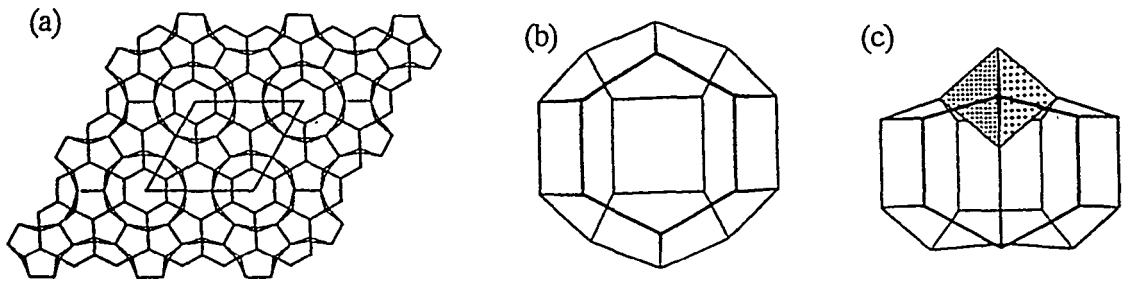


Fig. Ⅳ.3.1 Structure of MCM-22. (a) Projection from [001] direction. (b) Clathrasil $[4^3 5^6 6^3]$ cage. (c) Unit cage in MCM-22.

現在までにこれらの新しい構造のゼオライトを触媒として用いたアルキル化などの特許がいくつか報告されているが、現在までのところ、ユニークな構造に由来する特徴的な活性、選択性がまだ確認されたわけではない。

3.1.1.4.4 DAF-1(DFO)

$Mg_{14}[Al_{52}P_{66}O_{264}]\cdot 7R\cdot 40H_2O$(R =デカメトニウム)を基本構造とするアルミノホスフェートで、交差12員環−8員環と交差12員環−10員環の互いに独立した2種の三次元チャンネル構造を持つ[23]。MgAPO-5と同程度の酸性を示し、Mg、AlをCoで、PをSiで置換したものも合成できる。

3.1.1.5 その他の構造

3.1.1.5.1 Weinebeneite

天然鉱物でユニットセル構造が $Ca_4[Be_{12}P_8O_{32}(OH)_8]\cdot 16H_2O$ の、互いに交差した10員環と8員環を持つ2次元ゼオライトである[24]。

3.1.1.5.2 MCM-56

ヘキサメチレンイミンを型剤として、MCM-22合成と類似しているがやや低い SiO_2/Al_2O_3 比 (10-25) の条件で合成される[25]。構造は明らかではないが、メシチレンの吸着データから、12員環の開口部をもつゼオライトと考えられる。

3.1.1.5.3 SUZ-4

$K_5Al_5Si_{31}O_{72}$ のユニットセル組成を持つゼオライトで、KOH、$(C_2H_5)_4NOH$、キヌクリジンをテンプレートとして合成される[26]。10員環チャンネルはストレートで細孔径は4.6 ×

5.2 Åである。フェリエライトに類似した構造で、c軸方向から見た投影はフェリエライトとまったく同じであるが、c軸方向の積み重なり方が異なる。

3.1.1.5.4 VPI-7

$Na_{32}[Si_{56}Zn_{16}O_{144}]\cdot 42H_2O$ の組成を持つジンコシリケートで、天然鉱物の Lovdarite と同様に3員環がケイ素を介してつながったスピロ構造を含み、交差した9員環チャンネルと1次元の8員環チャンネルを形成している[27]。Lovdarite はベリロシリケートであり、3員環を含んだメソポーラスゼオライトでベリリウムを含まないものはこれまで例がなかった。

3.1.1.5.5 RUB-17

$K_4Na_{12}[Si_{28}Zn_8O_{72}]\cdot 18H_2O$ の組成を持つジンコシリケートで、VPI-7 や Lovdarite と同様な3員環構造を含む[28]。それらと同様に9員環チャンネルを含む3次元細孔構造を形成しているが、VPI-7 よりも安定で 220 ℃までは構造が保たれる。

3.1.1.5.6 Zn(O3PC2H4NH2)

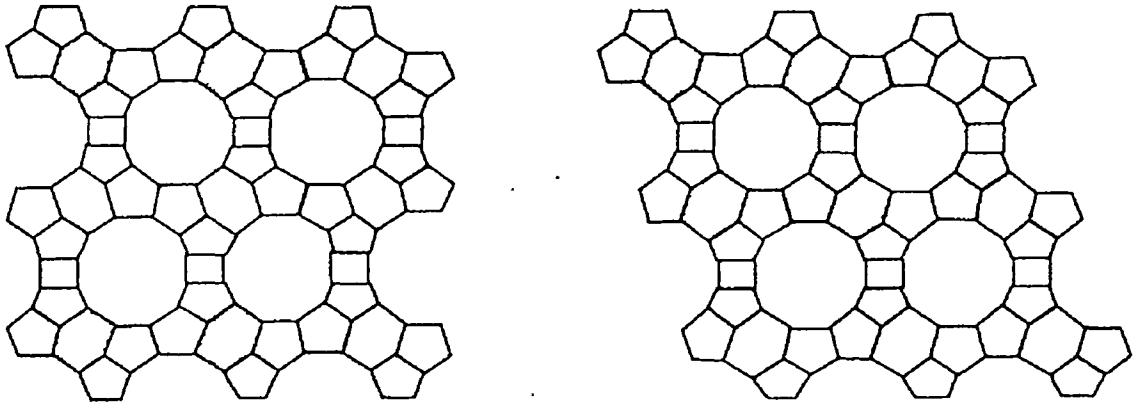
上記の組成を持つホスフォン酸亜鉛で $(Zn\text{-}O\text{-}P\text{-}O\text{-})_4$ の8員環チャネル状のゼオライト類似構造が形成されており有効径は 3.6 × 5.3 Åである[29]。

3.1.1.5.7 OMS

マンガン酸化物から型剤なしで合成され、交換可能な Mg^{2+} イオンが存在する[30]。一次元細孔が存在し、OMS-1 の有効細孔径は 6.9 Å、OMS-2 は 4.6 Åである。OMS-1 の構造は天然鉱物のトドロカイトにあたる。

3.1.1.6 キラルゼオライト

キラリティーを示すのは有機化合物とは限らない。例えば、水晶の結晶のなかには左旋性を示す結晶と右旋性のものとがあり、天然有機化合物よりむしろ先に、光学活性の物質として認識されたものである。ゼオライトをキラルなかたちで合成することは大きな夢である。ゼオライト β (BEA) は互いに直交した酸素12員環のチャンネルを有する3次元細孔構造のゼオライトである。β は多形相を示し、構造の類似した多形 A と多形 B が c 軸方向に intergrowth したかたちで通常合成される[31]。多形 A は ABABAB、多形 B は ABCABC の積み重なり構造からなる。多形 A は正方晶系でキラルであり、a 軸ならびに b 軸方向のストレートなチャンネルの他に c 軸方向にらせん形のチャンネルが存在している。多形 B(Fig. Ⅳ.3.2) は単斜晶系で c 軸方向にも断面が楕円のストレートチャンネルが走っている。いわばメソ体でキラルではない。β の基本構造は Fig. Ⅳ.3.3(a) の基本構造ブロックから成り、このブロックには6員環の中心に紙面に垂直方向の2回回転軸が存在する。このユニットを横から見たのが (b) であるが (b) には紙面に垂直な2回回転軸は存在しない。(a) の紙面に垂直方向の6員環を加え、(b) と同じ方向から見たのが (c)、(d) である。(c)、(d) は互いに鏡像の関係にあり、(a) の2回回転軸を考慮すると Fig. Ⅳ.3.2 の多形 A には (c) の構造しか存在しないが、多形 B にはどちらも存在するためいわばメソ体となり、アキラルである。



Polymorph A　　Polymorph B

Fig. Ⅳ.3.2 Polymorphs of β (Projection from [100] and [010] directions).

βは通常 $(C_2H_5)_4N^+$イオンを型剤として合成されるが、この場合の生成物は多形Aと多形Bが混在している上に多形も右巻きらせんと左巻きらせんの部分が等量のラセミ混合物となっているはずである。したがって光学活性を有するβゼオライトを合成するには多形Aの領域の多い結晶を合成し、かつ片方の構造のエナンチオ体を多く含むように工夫する必要がある。このためにはキラルなテンプレートを使用するのがもっとも考えやすい方法であろう。Davisらはβゼオライトをメチルストリキニーネを用いて合成した[32]。このゼオライトを用いてヒドロベンゾインのラセミ体の吸着を行い、R,R-体がわずかながら(5%ee)優先的に吸着されたことを報告している[33]。

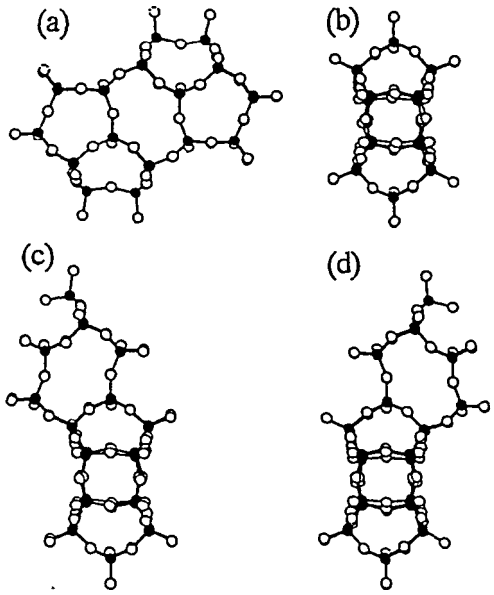


Fig. Ⅳ 3.3 (a)(b) Basic unit of β. (c)(d) Second 6MR added to the basic unit: (c) Left handed; (d) Right handed.

上述のように、チタノシリケートETS-10の構造が最近明らかにされたが、このゼオライトもキラルである。これらに限らず、キラルなチャンネルを有する各種の構造が原理的に可能であることが明らかにされている。ただ、同一の基本ビルディングユニットから構造の極めて近い各種の多形が生じ得るので実際にはいくつかの多形が混在したディスオーダーの多い構造となってしまうであろうと予測されている。これはβやETS-10で実際観察されていることである。いずれにしてもキラルゼオライトの合成は今後大いに発展が期待される分野である。理論的には鏡像異性体となる空間群のペアはβ、ETS-10の $P4_122$-$P4_322$、ベルリナイトの $P3_121$-$P3_221$ などを含めて11個存在していることから[33]、キラルなゼオライトの世界が今後広がっていくことが大いに期待される。

参考文献

1) W.M. Meier and D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types," Butterworth (1992).

2) M. Estermann, L. B. McCusker, Ch. Baerlocher, A. Merrouche, and H. Kessler, Nature, **352**, 320 (1991).
3) Q. Huo, R. Xu, S. Li, Z. Ma, J. M. Thomas, R. H. Jones, and A. M. Chippindale, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 875 (1992).
4) M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, and C. Crowder, Nature, **331**, 698 (1988); Zeolites, **10**, 522 (1990).
5) K. Maeda, Y. Kiyozumi, and F. Mizukami, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **33**, 2335 (1994).
6) K. Maeda, J. Akimot, Y. Kiyozumi, and F. Mizukami, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1033 (1995).
7) K. Maeda, J. Akimot, Y. Kiyozumi, and F. Mizukami, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **34**, 1199 (1995).
8) USP4310440 (1982).
9) R.M. Dessau, J.L. Schlenker, and J. B. Higgins, Zeolites, **10**, 522 (1990).
10) M.W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Phillippou, S. P. Mackay, A. Ferreira, J. Rochca, and S. Linde, Nature, **367**, 347 (1994).
11) G. Giuseppetti, F. Mazzi, C. Tadini, and E. Galli, N. Jb. Miner. Mh., **7**, 307 (1991).
12) R. Kumar, K.R. Reddy, A. Raj, and P. Ratnasamy, Proceedings from the 9th International Zeolite Conference, Butterworth-Heinemann, Vol. 1, p.189 (1993).
13) USP545520 (1995).
14) M. A. Camblor, M. Yoshikawa, S. I. Zones, and M.E. Davis, Preprints ACS Div. Petroleum Chem., **40**, 294 (1995).
15) K. J. Balkus, Jr., A.G. Gabrielov, and S. I. Zones, Preprints ACS Div. Petroleum Chem., **40**, 296 (1995).
16) P. A. Barrett and R. H. Jones, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1979 (1995).
17) S. I. Zones, M. M. Olmstead, and D.S. Santilli, J. Am. Chem. Soc., **114**, 4195 (1992).
18) S. I. Zones and D.S. Santilli, Proceedings from the 9th International Zeolite Conference, Butterworth-Heinemann, Vol. 1, p.171 (1993).
19) R. F. Lobo, M. Pan, I. Chan, H.-X. Li, R.C. Medrud, S. I. Zones, P. A. Crozier, and M. E. Davis, Science, **262**, 1543 (1993) .
20) R. F. Lobo and M. E. Davis, J. Am. Chem. Soc., **117**, 3766 (1995).
21) M. D. Shannon, J. L. Casci, P. A. Cox, and S. J. Andrews, Nature, **353**, 417 (1991).
22) M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, and M. K. Rubin, Science, **264**, 1910 (1994).
23) P. A. Wright, C. Sayag, F. Rey, D. W. Lewis, J.D. Gale, S. Natarajan, and J.M. Thomas, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **91**, 3537 (1995).
24) F. Walter, Eur. J. Mineral., **4**, 125 (1992).
25) USP5362697 (1994).
26) S. L. Lawton, J. M. Bennett, J. L. Schlenker, and M. K. Rubin, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 894 (1993).

27) M. J. Annen and M.E . Davis, Molecular Sieves, van Nostrand Reinhold, 1992, p.349.
28) C. Roehrig and H. Gies, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, 63 (1995).
29) S. Drumel, P. Janvier, D. Deniaud, and B. Bujoli, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1051 (1995).
30) Y. F. Shen, R. P. Zerger, R. DeGuzman, S. L. Suib, L. McCurdy, D. I. Potter, and C. L. O'Young, Science, 260, 511 (1993).
31) J. M. Newsam, M. M. Treacy, W. T. Koetssier, and C. B. deGruyter, Proc. R. Soc. Lond. A 420, 375 (1988).
32) C. B. Dartt and M. E. Davis, Catal. Today, 19, 166 (1994).
33) M. E. Davis and R. F. Lobo, Chem. Mater., 4, 756 (1992).

3.1.2 メソポーラス材料

3.1.2.1 はじめに

従来のゼオライトとは構造が異なり、しかもゼオライト(細孔直径＝0.3～1.3nm)より大きな細孔(細孔直径＝1.3～10nm)を持った新しい多孔物質群が合成され、触媒・吸着材料あるいは光・磁気・電気機能材料としての用途が期待されている。その細孔径がメソ細孔領域(細孔直径＝2～50nm：IUPAC定義)にあることから、それらの物質はメソポーラスマテリアルやメソポーラスモレキュラーシーブと呼ばれている。

ゼオライトでは細孔が小さ過ぎ処理が困難な大きな分子の絡む反応、例えば重質油、プラスチック等の分解・改質や医薬品、酵素、アミノ酸、ビタミンなどの機能性分子の合成・吸着分離のニーズは年々高まる傾向を示し、それらの触媒・吸着分離を可能とする大孔径の多孔物質の合成が期待されていた。また、ゼオライトの細孔内に金属、半導体、伝導ポリマを生成させ、光・磁気・電気機能物質を創製する試みが成されているが、ゼオライトの細孔容積は小さく機能の発現に限界があった。メソポーラスモレキュラーシーブはゼオライトにない構造的特徴を有しており、この物質の応用により新たな技術発展が期待される。

メソポーラスモレキュラーシーブは、日本と米国のグループがそれぞれ独立に合成に成功した。よって、それらの合成にはまったく異なる手法が取られた。

3.1.2.2 構造

これまで報告されたメソポーラスモレキュラーシーブにはヘキサゴナル、キュービックそしてラメラ構造(Fig. Ⅳ.3.4)[1]がある。このうち、ヘキサゴナルとキュービック構造のものは、鋳型物質である界面活性剤を取り除いた後もメソ構造が保持され、鋳型物質の形状をした細孔が形成されている。当初、SiO[2-4]とSiO_2-Al_2O_3[5-7]組成のものが合成されたが、その後触媒としての用途が期待されるSiO_2-TiO_2[8,9]、SiO_2-V_2O_5[10]、SiO_2-B[11]、SiO_2-MnO_2[12]組成のもが合成されている。最近では後述するSiを含まない遷移金属酸化物のメソ構造体の合成[13]も報告されている。

Fig. Ⅳ.3.5にヘキサゴナル構造のメソポーラスモレキュラーシーブの透過型電子顕微鏡写真を示した。直径3nmの細孔が規則的に配列した蜂の巣状の細孔構造が観察される[2-4]。

細孔直径は合成条件により 1.3 ～ 10nm の範囲で制御できる[2]。

Table Ⅳ.3.1 には諸物性値を他の多孔物質と比較して示した。メソポーラスモレキュラーシーブのいずれの物性もトップレベルにあることが分かる。

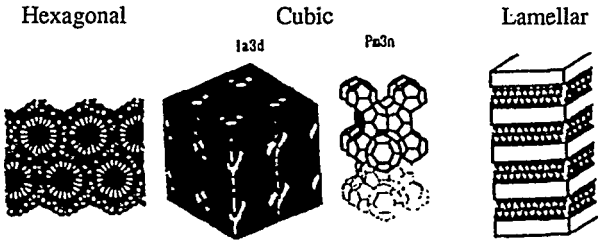


Fig. Ⅳ.3.4 Surfactant/inorganic mesostructures.

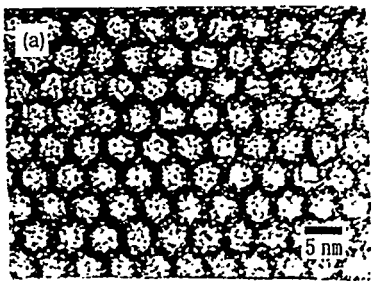


Fig. Ⅳ.3.5 TEM image of FSM-16.

Table Ⅳ.3.1 Properties of various porous materials.

Materials	Pore diameters (nm)	Surface areas (m^2/g)	Pore volumes (cc/g)	Thermal stability (℃)
FSM-16,MCM-41	1.3-10	1000	0.8	1000
Zeolite	0.3-1.3	600	0.2	900
Silica-gel	0.3<	600	0.8	1000
Alumina	5<	300	-	1000

3.1.2.3 層状シリケートからのメソポーラスモレキュラーシーブの合成

早大と豊田中研と共同で開発したメソポーラスモレキュラーシーブ[3]はその合成機構に因んで FSM-16(Folded Sheets Mesoporous materials: 折り紙で造ったメソ多孔物質) と命名された[14,15]。Fig. Ⅳ.3.6 に、FSM-16 の合成機構を模式的に示した[15,16]。この合成法の特徴は、出発原料にシート (紙) が重なった構造をしたケイ酸塩物質 (カネマイト、$NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$) を用いることにある。カネマイトに界面活性剤 (アルキルトリメトルアンモニウム : ATMA) を接触させると、カネマイトのシート層間が $ATMA^+$の侵入により拡幅される。その後溶液の pH 操作によりシートの折れ曲げとシート間の縮合を行うことによりハニカム状の骨格を形成させた。最後に ATMA を取り除くと、細孔が形成され FSM-16 が生成する。ATMA のアルキル鎖の長さを変えたり、有機添加物 (ex. メシチレン) を加えることにより折曲げ位置が制御され細孔径が精密に制御される。この合成法は、結晶成長を基本とする従来のゼオライト合成とは異なり、シリケートでできたシートを折曲げるという新しい無機の合成手法を提案したものである。この合成法を応用した新たな無機物質の合成も試みられている[17]。

3.1.2.4 液晶を利用したメソポーラスモレキュラーシーブの合成

この合成法はモービル[1,2,18]により提唱された。ヘキサゴナルのメソポーラスモレキュラーシーブを MCM-41、キュービックのものを MCM-48 と命名[2]された。Fig. Ⅳ.3.7 に

MCM-41 の合成機構を示した。界面活性剤 (ATMA) は、溶媒中で自己組織的な分子集合体 (液晶) を形成することが知られているが、その液晶を鋳型にしてシリカ等を析出させ骨格を形成させる (Liquid Crystal Templating, LCT)。原料組成を変化させることにより、界面活性剤 / 水系の液晶構造に対応してヘキサゴナル、キュービック、ラメラ等の相が生成することが確認された [1]。無機種を含めた原料組成の変化により更に新しい構造のものが創製される可能性が高い。

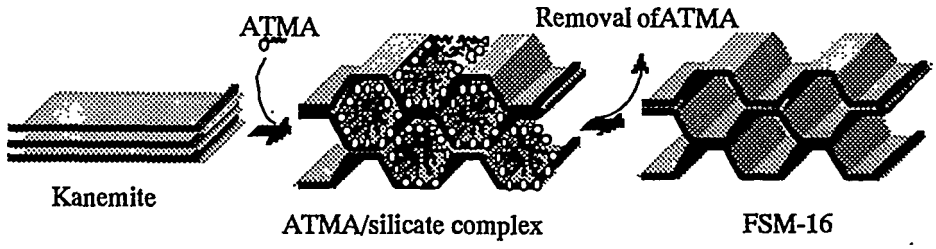


Fig. Ⅳ.3.6 Synthesis mechanism of FSM-16.

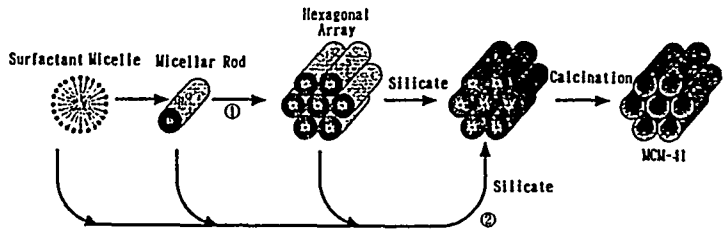


Fig. Ⅳ.3.7 Synthesis mechanism of MCM-41.

3.1.2.5 液晶合成法の発展

Si 以外に遷移金属を含む他の金属酸化物でもメソ構造体の合成が可能になった。これは、ATMA の様な陽イオン界面活性剤以外に、アルキルスルホン酸や脂肪酸等の陰イオン界面活性剤を利用し、陽イオン性の無機種の利用が可能になったためである。Stucky らは、電荷の異なる界面活性剤、無機種そして対イオンの組み合わせにより、メソ構造体の合成スキームを 4 つに分類した [13,19]。この方法により、W[13,20]、Mo[13,20]、V[21]、Zr[22]、Pb[13]、Fe[13]、Al[13]、Zn[13] 等の酸化物のメソ構造体が合成されている。更に、上記 4 つのスキーム以外に中性のテンプレートも利用できることも報告されている [23]。しかし、多くは界面活性剤を除去するとメソ構造が崩壊するため多孔構造が形成されていない。これら遷移金属酸化物のメソ多孔体は、触媒や吸着材料としてだけでなく、それ自体が磁気、光、電気機能材料として優れた特性が期待されるため、その合成が待たれる。

3.1.2.6 展望

メソポーラスモレキュラーシーブの応用研究は始まったばかりである。従来のゼオライトとは異なる応用展開も可能であることから、新たな産業の発展につながることが期待される。

参考文献

1) J. C. Vartuli et al., Chem. Mater., 6, 2317 (1994).
2) J. S. Beck et al., J. Am. Chem. Soc., 114, 10834 (1992).

3) S. Inagaki et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 680 (1993).
4) C. Y. Chen et al., Microporous Mater., 2, 17 (1993).
5) A. Corma et al., J. Cat., 148, 569 (1994).
6) Z. Luan et al., J. Phys. Chem., 99, 1018 (1995).
7) K. R. Kloestra et al., Cat. Lett., 33, 157 (1995).
8) A. Corma et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 147 (1994).
9) P. T. Tanev et al., Nature, 368, 321 (1994).
10) K. M. Reddy et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1059 (1994).
11) A. Sayari et al., Chem. Mater., 7, 813 (1995).
12) D. Zhao et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 875 (1995).
13) Q. Huo et al., Nature, 368, 317 (1994)
14) S. Inagaki et al, Zeolite and Related Microporous Materials; State of Art 1994, p.125 (1994).
15) 福嶋喜章ら, 化学と工業化学, 5, 327 (1995).
16) 稲垣伸二ら, 触媒 , 37, 636 (1995).
17) S. Inagaki et al., Studies in Surface Science and Catalysis 92, p.143 (1994).
18) J. S. Beck et al., Chem. Mater., 6, 1816 (1995).
19) Q. Huo et al., Chem. Mater., 6, 1176 (1994).
20) U. Ciesla et al., J. Chem Soc., Chem. Commun., 1387 (1994).
21) T. Abe et al., Chem Mater., 7, 1429 (1995).
22) J. A. Knowles et al., J. Chem Soc., Chem. Commun., 2083 (1995).
23) P. T. Tanev et al., Science, 267, 865 (1995).

3.1.3 メタロシリケート材料

3.1.3.1 メタロシリケートの特徴

ゼオライトは通常テクトケイ酸塩の Si の一部が Al に同形置換したアルミノケイ酸塩であるが、Al 以外の原子で置換することも可能である。Al を他の原子に変えることにより、

A. 細孔容積の微妙なコントロール

B. 酸強度の調節

C. 置換した金属種による触媒作用

が期待でき、特に B.、C. はメタロシリケートの利用を考える場合に重要な特性である。

A. については、同形置換した金属種のイオン半径の違いにより、単位胞体積が計算上は Fig. Ⅳ.3.8 に示すように影響を受けることが知られている[1]。ただし、同形置換するためには、4 配位状態のイオン半径が Si と比較して小さすぎても、大きすぎても不安定となり、同形置換できる金属種が限定されてしまう。In のような大きなイオン半径を持つものが MFI 型メタロシリケートに水熱合成法によって導入出来ること

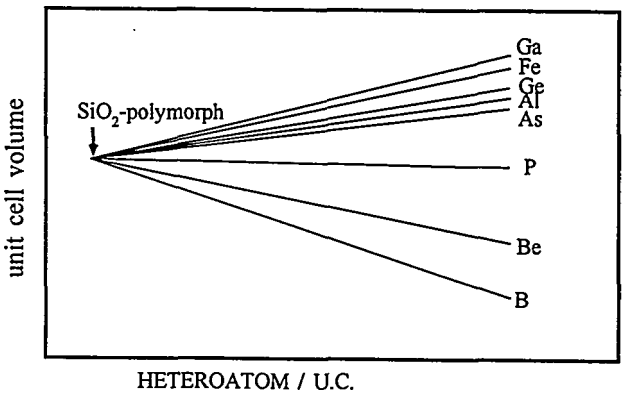


Fig. Ⅳ.3.8 Schematic representation of the changes in the unit cell volume of a silica polymorph upon isomorphic substitution of Si. The slope of the line is proportional to ($R_{Si\text{-}O}$-$R_{Me\text{-}O}$).

が報告されたが、30～40% しかゼオライト骨格の中に組み込まれていない[2]。

ゼオライトの酸点は、4配位の3価の金属イオンの存在により生じる酸性Si-OH基である。当然、置換した金属種の電気陰性度の違いにより、ブレンステッド酸点の強度は大きく影響を受けるはずである。MFI型のメタロシリケートでは、酸性水酸基のIR吸収波数とアンモニアのTPDスペクトルのピーク温度から、酸強度は以下の序列になると報告されている[3]。

Al>Ga>Fe>In>Sb>As>B

3.1.3.2 合成法

メタロシリケートは、水熱合成法により合成できることが以前から知られている。ただし、非アルミノケイ酸塩はゼオライト類似構造を形成しにくく、また、強アルカリ条件下では使用する金属によっては水酸化物となって沈殿しやすいために、迅速結晶化法[4]等の工夫が必要である。

通常、TO_4四面体のTイオンの同型イオン置換は困難であるが、アトム・プランティング法を用いることにより、シリカだけからなるゼオライト(シリカライト)に、他の金属種を導入することが可能である[5]。この方法は、高温でハロゲン化物蒸気を接触させる方法であり、結晶格子内に導入される以外に、ある割合は水洗浄で除去できない状態で存在している可能性が高い。

合成したメタロシリケートの中に、他の金属が本当に結晶格子内に組み込まれているかどうかを直接確認することは、非常に難しい。IR、ラマンスペクトルでSi-Oの伸縮振動に基づくシグナルの変化、X線回折パターンの解析による格子定数の測定や、金属によってはMAS-NMR、メスバウアースペクトル等で確認されている。また、3価のイオンの場合には、ブレンステッド酸性が発現するかどうかも、有力な判定手段である。ただし、これらの方法は結晶格子内に金属が導入されていることの証拠にはなるものの、結晶格子外に存在している金属との比率を検討するためには、更に詳細に分析を行う必要がある。

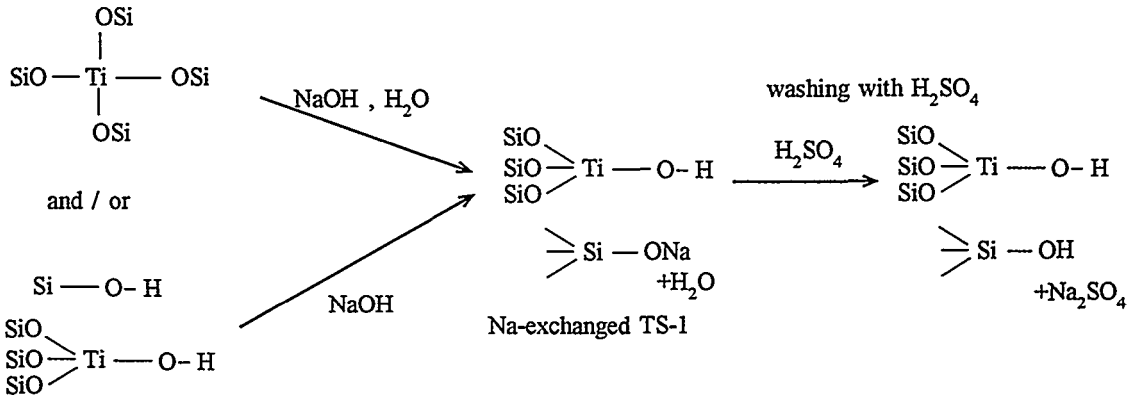
3.1.3.3 MFI型メタロシリケート

MFI構造を持つゼオライトは、高シリカタイプのものでも合成は比較的容易であるので、シリカの一部を他のカチオンに置換しやすく、またこの構造を持つメタロシリケートは、過酸化水素を酸化剤とした酸化反応、軽質炭化水素の芳香族化反応等の有用な触媒となることが知られており、非常に多くの研究がなされている。

この中でもチタノシリケートは、酸化触媒活性種の研究と合成時の再現性が出にくいために、その合成法と構造がもっともよく研究されているメタロシリケートである。

ENIのグループによって最初に報告されたTS-1の合成法[6]は、Si源に$Si(OEt)_4$またはコロイダルシリカ、Ti源に$Ti(OEt)_4$、テンプレートにPr_4NOHを用い、オートクレーブ中160～180℃の水熱合成を行う。この合成法では、良好なTS-1のサンプルを再現性良く得ることは難しい[7]。インドのNational Chemical Laboratoryのグループは、この原因を$Ti(OEt)_4$が$Si(OEt)_4$よりも加水分解しやすいためと考え、あらかじめ$Si(OEt)_4$の部分加水分解を行ってから、イソプロパノールを溶媒として加水分解を行うことによりTS-1の合成法の再現性を向上させた[8]。

従来、TS-1 合成時にアルカリイオンが存在した場合には、ゼオライト骨格外にアナターゼなどの Ti 種が生成しやすいために、不純物も含めてアルカリ分の無い系で合成しなければいけないと言われてきた[9]。最近、M. E. Davis らは、アルカリイオンの悪影響は下式のような TS-1 のシラノール基との間でイオン交換が起き、ここで生成した Na-TS-1 が酸化触媒活性がないためであるとしている。この、Na-TS-1 は酸洗浄により Na を除去することが出来、酸化活性も回復する[10]。



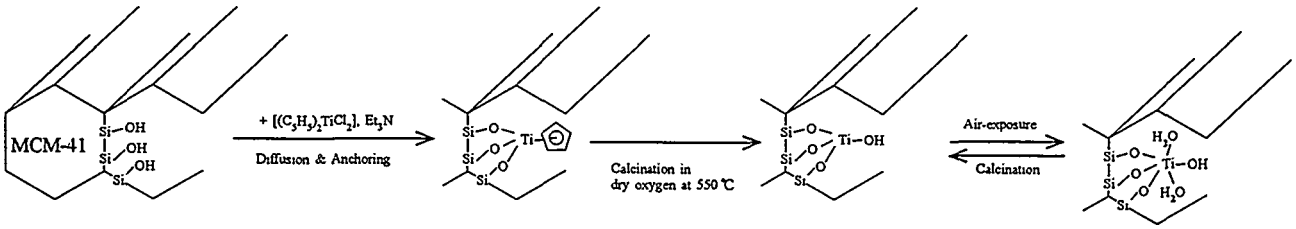
また、TS-1 で酸化活性に差がある原因として結晶粒子径が重要な役割を演じているとの報告がある[11]。最近、100nm 以下の小さな結晶粒子径を持つ TS-1 が合成された[12]。このものがどの程度の触媒活性を持つのか興味深い。

チタン以外にも、V、Sn、Fe、Ga、Zn 等の MFI 型メタロシリケートで次々と興味深い反応が開発されている。

3.1.3.4 メソポーラスメタロシリケート

Mobil の研究者によって開発されたメソポーラスゼオライト、MCM-41 のシリケート骨格に、他の金属を導入する試みも Ti[13]、V[14]、B[15]、Mn[16]、Fe[17] で報告されている。従来、TS-1 や VS-1 はその細孔径ゆえ、大きな基質を酸化することは出来なかったことから、今後の研究成果が期待される。

また、同形置換されて結晶格子内に他の金属原子あるメタロシリケートという範疇からははずれるが、MCM-41 に次式のグラフト法により Ti を導入する方法が報告された[18]。



Titanocene Dichloride を用いると、アナターゼや titano-oxo species が生成することなく、従来より高濃度の Ti 原子を触媒表面上に分散させることが出来るとしている。

この方法で Ti を組み込んだ触媒は、シクロヘキセンのエポキシ化に対して非常に高い活性を示しており、メソポーラスゼオライトの修飾法として今後の展開に期待がもてる。

3.1.3.5 その他のメタロシリケート

MFI型メタロシリケートは、酸素10員環骨格であるので、それよりも大きな12員環を持つ構造のゼオライトにTi[19]、V[20]を入れようとする試みがなされている。いずれも活性はTS-1よりも劣るものの、比較的大きな分子を酸化できており、メソポーラスメタルシリケートとともに今後の研究の進展に期待が持てる。

また、同様の目的でリン酸塩ゼオライト(ALPO)骨格に、Ti[21]、V[22]を導入しようという試みもなされている。ケイ酸塩ゼオライトよりも歴史の浅い分野であるだけに、今後更に新しい物質が合成できる期待が持てる。

参考文献

1) N. Tielen, M. Geelen, and P. A. Jacobs, Acta Phys. Chem., **31**, 1 (1995).
2) G. Vorbeck,J. Janchen, B. Parlitz, M. Schneider, and R. Fricke, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 123 (1994).
3) a) T. Yashima, K. Yamagishi, and S. Namba, Stud. Surf. Sci. Catal., **60**, 171 (1991); b) H. Berndt, A. Martin, H. Kosslik, and B. Lucke, Microporous Mater., **2**, 197 (1994).
4) a) 乾智行, ゼオライト, **5**, 12 (1988); b) T. Inui, ACS Symp. Ser., **398**, 479 (1989).
5) K. Yamagishi, S. Namba, and T. Yashima, Bull. Chem. Soc. Jpn., **64**, 949 (1991).
6) M. Taramasso, G. Perego, and B. Notari, U. S. Pat. 4,410,501 (1995); b) B. Notari, Stud. Surf. Sci. Catal., **37**, 413 (1988).
7) 辰巳敬, 触媒, **37**, 599 (1995).
8) A. Thangaraj, R. Kumar, S. P. Mirajkar, and P. Ratnasamy, J. Catal., **130**, 1 (1991).
9) G. Bellussi and V. Fattore, Stud. Surf. Sci. Catal., **69**, 79 (1991).
10) C. B. Khouw and M. E. Davis, J. Catal., **151**, 77 (1995).
11) a) A. J. H. P. van der Pol, A. J. Verduyn, and J. H. C. van Hooff, Appl. Catal., A **92**, 113 (1992); b) A. Tuel and Y. B. Taarit, Appl. Catal., A **102**, 69 (1993).
12) G. Zhang, J. Sterte, and B. Schoeman, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 2259 (1995).
13) a) A. Corma, M. T. Navarro, and J. P. Pariente, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 147 (1994); b) P. T. Tanev, M. Chibwe, and T. J. Pinnavaia, Nature, **368**, 321 (1994).
14) K. M. Reddy, I. Moudrakovski, and A. Sayari, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1059 (1994).
15) A. Sayari, C. Danumah, and I. L. Moudrakovski, **7**, 813 (1995).
16) D. Zhao and D. Goldfarb, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 875 (1995).
17) Z. Y. Yuan, S. Q. Liu, T. H. Chen, J. Z. Wang, and H. X. Li, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 973 (1995).
18) T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sanker, and J. M. Thomas, **378**, 159 (1995).
19) a) M. A. Camblor, A. Corma, and J. Perez-Pariente, Zeolites, **12**, 82 (1992); b) A. Tuel, Zeolites, **15**, 236 (1995).
20) K. M. Reddy, I. Moudrakovski, and A. Sayari, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1491 (1994).
21) a) A. Tuel and Y. B. Taarit, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1667 (1994); b) N. Ulagappan and V. Krishnasamy, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 373 (1995).
22) M. S. Rigutto and H. van Bekkum, J. Mol. Catal., **81**, 77 (1993).

3.1.4 ゾル - ゲル法による規則性ミクロポーラスマテリアル

3.1.4.1 はじめに

ゾル - ゲル法は、金属の有機あるいは無機化合物をなんらかの溶媒に溶解して均一な溶液とし、溶液中で化合物の加水分解・重縮合反応を進行させゾルを経由してゲルを得、これを加熱して酸化物固体を作製する方法である。酸化物固体としてはガラス (非晶質セラミックス) や、非晶質を経由して得られる結晶性材料 (セラミックス) がある。ゾル - ゲル法の定義では、出発原料は有機物・無機物どちらでもよいが、広く用いられる原料は金属アルコキシドである。従ってアルコキシドを形成する原子であればすべてゾル - ゲル反応に供することができ、さらに金属の組み合わせによる複合酸化物はアイデアの数だけ存在することになる。一方金属酸化物は分離・吸着剤、センサー、固体触媒、耐熱性高温材料、光電磁気材料、等をはじめ様々な分野での展開がある [1]。また有機材料と組み合わせによる有機 - 無機ハイブリッド材料としての用途展開も進んでいる [2]。従来の溶融法ではファブリケーションや特性制御に問題が多いことから、ゾル - ゲル法には開発当初から高次構造制御による信頼性のある材料構築の期待がかけられていた。これを反映して 1978 年から U. S. Air Force 主導による Ultrastructure Processing に関する研究プログラムが行なわれた。研究項目をTable Ⅳ.3.2 に示した [3]。

これら研究の中で、構造制御の観点から飛躍的に研究開発の速度を増した成果として Hench らによる金属アルコキシドゾルへの有機添加剤の使用が挙げられる [4]。添加された有機分子は、加水分解速度、縮合速度、細孔径分布、細孔内液体蒸気圧および乾燥歪などを制御する機能を有する。これ以来、有機分子と無機分子との協調を用いることによって、広範囲にわたる応用分野での研究開発が行なわれた。この流れは近年の有機－無機ハイブリッドの世界へと繋がっている。

本章では、様々なゾル - ゲル技術の中から、この有機分子と無機分子との協調による構造の制御について概観する。

Table Ⅳ.3.2 Major direction of sol-gel research.

- Sol–gel optics
- Molecular ceramic composites
- Nonlinear optically active sol–gels
- Ultrastructure processing of structural ceramics
- Infrared transparent structural ceramics
- Multifunctional nanocomposites
- Scaling calculations
- Molecular orbital calculations
- Polymer network theory and gelation
- Sol–gel precursor chemistry
- Hierarchical clustering of sol–gel systems

3.1.4.2 分子協調によるゾル - ゲル法

ここでは、有機分子、無機分子にこだわらず、分子協調によって得られる有機部、無機部、いずれかの充填、非充填空間を

A. 0 次元 : 分子レベル空間

B. 1 次元 : リニアーポリマー空間、ファイバー空間

C. 2 次元 : 平面空間、表面空間

D. 3 次元 : 粒子空間、ミクロポーラス空間

に分類し、これらの特徴を述べる。

3.1.4.3 0次元：分子レベル空間

このカテゴリーに入る分子協調材料はおもにシリカと有機ポリマーとのハイブリッド化が多く、各々の結合を司る様式が水素結合[5]か共有結合[6]かに分類される。水素結合型の代表例としては、三枝ら[5]の報告がある。これは、ポリ2-エチルオキサゾリンとテトラエトキシシランとから、双方の水素結合によるハイブリッド材料を構築している。そしてIRスペクトルにおけるオキサゾリン骨格のカルボニル吸収のシフトによってこれを確認している。また共有結合型は、有機ポリマーセグメント中にあらかじめアルコキシシリル基を導入しておきその上で金属アルコキシドとハイブリッド化して共有結合を形成する。Schmidtら[6]はトリアルコキシシリル化アクリルポリマーとテトラエトキシシランとからハイブリッド材料を構築している。一般に分子レベルでのハイブリッド化材料は光学的に透明であり、その他の材料としての緒性質は有機分子、無機分子およびその結合様式によって支配されておりこれらの制御のための研究が現在精力的に行なわれている。

3.1.4.4 1次元：リニアーポリマー空間、ファイバー空間

テトラエトキシシランなどの金属アルコキシドをあらかじめ化学量論的に有機安定化配位子で置換した後に重縮合させることにより直鎖性の高い金属酸化物が得られることは良く知られている。そうすることによってモルホロジーや物性が変化し、コーティング材料としての用途に用いられている。さらに近年、反応性官能基を有した分子量1,000,000の有機溶剤可溶なシロキサンラダーポリマーが報告された[7]。その合成方法は無機分子と有機分子との反応性の違いを利用し有機分子をテンプレートとして用いている。これらから構築される有機-無機分子協調材料の特性や応用展開が期待される。

また、ファイバー関連では古くからレーヨンなどの紡糸にゾル-ゲル法が利用され近年でも種々の強化繊維合成の鍵材料として金属アルコキシドが用いられている[8]。

3.1.4.5 2次元：平面空間、表面空間

自己組織性を持つ両親媒性化合物の水分散液をキャストすることにより、自己支持性の多層二分子膜フィルムが得られる。このキャストフィルムを構成する両親媒性化合物の親水基では、多層二分子膜構造を維持したままでイオン交換が可能である[9]。

従ってこの中に水ガラスなどの金属酸化物イオンを導入しその後ゾル-ゲル反応を行なうことにより分子レベルの層状金属化合物が得られる。さらに有機ポリマーを構成する種々のモノマーを同時に導入することにより多層構造有機－無機ハイブリッド材料も構築される。(Fig. Ⅳ.3.9) また1996年名工研らの研究者によって、化学修飾アルコキシド法を用いてナノ構造制御された酸化チタン膜の合成され、光触媒活性が従来法で合成したものの約3倍あると報告されている。

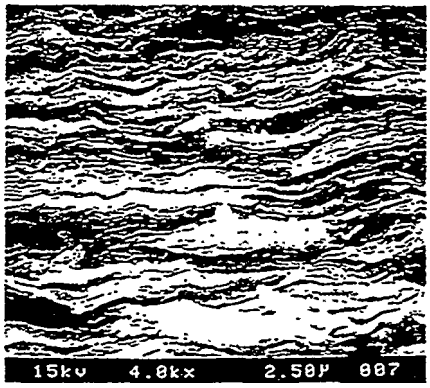


Fig. Ⅳ.3.9 Multilayer organic polymer-silica hybrid (SEM).

3.1.4.6 3次元：粒子空間、ミクロポーラス空間

ナノ粒子を分散したコンポジット材料の合成法としては、1) 安定なナノ粒子を調製してから材料化する方法と、2) ナノ粒子の前駆体をマトリックスに分散してからナノ粒子に変換する方法が考えられる。分子協調の観点から眺めると、後者の方法が興味深い。近年この方法を発展させ、種々の金属硫化物や金属酸化物および金属のナノ粒子を無機あるいは有機マトリックス中に高濃度で分散させている[10]。この方法によればCuS、PbS、CdS、Au、SnO_2、CuOなどの金属ナノ粒子の分散が可能で粒径も3nm～数十nmまで制御可能である。これらの材料は非線形光学材料、透明導電膜材料、センサー材料などへの応用が考えられる。

また報告例はないが、研究段階として、触媒活性を有する金属を有機分子に位置制御して配位させこれとシリカとのハイブリッド化そして熱処理によって構造制御されたシリカ担持触媒の合成もある。

3.1.4.7 まとめ

以上概観してきたように、ゾル-ゲル法は有機と無機との協調材料構築においてその手法およびそれによって得られる複合材料の拡がりの観点からおおいに期待されるものである。

参考文献

1) 水上富士夫, ニューセラミックス, 41, No.10, (1993).
2) 土岐元幸, 山口日出樹, 中薗豊, 佐村秀夫, 三枝武夫, プラスチックエージ, **144**, No.10, (1995);
3) D.R.Ulrich, Journal of Non-Crystalline Solids, **100**, 174 (1988).
4) J. Zarzycki, in "Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites", eds. L.L. Hench and D.R.Ulrich (Wiley-Interscience, New York, 1987).
5) T. Saegusa, J.Macromol. Sci-Chem., A**28**, 817 (1991).
6) G. Philipp and H. Schmidt, J. NonCryst. Solids, **63**, 283 (1984).
7) 中薗豊, 日本高分子学会第44年次大会要旨集, (1995).
8) 黒川洋一, 化学工業, **46**(9), 702 (1995).
9) Soc. Polym. Sci. Japan, Preprints 3rd. Int. Polym. Conf., 8 (1990).
10) 楊　武, News Letter of KRI, Vol. 4, 5 (1995).

3.2 ミクロポーラスマテリアルの機能化の現状と展望

3.2.1 触媒機能

3.2.1.1 石油化学関連触媒

3.2.1.1.1 コモディティーケミカル用触媒

ゼオライトを石油化学関連の触媒に用いることは、石油精製プロセスと並んで古くから行われてきたが、特にMobil社でZSM-5が開発されてから、MTG Processやアルキルベンゼンの合成、異性化触媒として工業的に広く実施されるようになった。この項ではコモディティーケミカルズの合成触媒に関し、アルキル化反応に代表される形状選択的な触媒を除き紹介する。

i. 固体酸、塩基触媒

(i) 付加反応

エチレンやプロピレンの水和反応は工業的に重要な反応であり、リン酸担持触媒、イオン交換樹脂やヘテロポリ酸が触媒として使用されている。ゼオライトが使用されていない理由としては、その細孔径故にコーキング等による劣化が起こりやすく、寿命の点で工業触媒として耐えるレベルにないことにある。そのため、水蒸気処理により酸性質を制御して寿命を改善する検討が行われている[1]。しかし、寿命を改善するために酸点密度を低くすると初期活性が下がり、また格子外のAlが反応中に格子内に再挿入され、酸点密度が元に戻り劣化を起こす問題がありもう一段の改良が必要である。

工業的にゼオライトが使用されているオレフィンの水和反応としては、旭化成工業㈱が開発したシクロヘキセンの水和によるシクロヘキサノールの合成法がある[2]。反応はオイル - 水 - 触媒の3相系で行われ、高シリカで10員環細孔径を持つゼオライトが必須でありZSM-5を触媒として使用している。この系では触媒の再生法として、過酸化水素を用いる湿式酸化除去法を開発している[2]。

ガソリンの添加剤として重要性が増しているMTBEはメタノールをイソブテンに付加させて製造されている。現在はイオン交換樹脂触媒により過剰のメタノールとイソブテンを用いて製造しているが、ゼオライトHY、H-ZSM-5を用いた場合には等モルのメタノールとイソブテンでも十分な触媒寿命、活性が得られている[3]。Titanium-SilicateだとHZSM-5よりも更に選択率、寿命が優れており[4]、今後の展開が期待される。

また、アンモニアのオレフィンへの付加反応は、ゼオライトX,Yでは初期活性低下が著しいが、MFI型ボロシリケートを用いることにより活性低下を抑え、イソブテンとアンモニアよりt-ブチルアミンが工業的に製造されている[5]。

エチレンオキサイドの水和によるエチレングリコールの合成[6]、アンモニアとの反応によるエタノールアミンの合成[7]も報告されている。

(ii) アルキル化反応

スチレンモノマー、フェノールの原料であるエチルベンゼン、クメンは、エチレン、プロピレンとベンゼンから製造されている。従来、ベンゼンのアルキル化反応は塩化アルミニウムや固体リン酸が触媒として用いられてきた。しかし、これらの触媒は廃触媒処理、腐食性等に問題を抱えており、エチルベンゼンを製造する方法として古典的な触媒に代え

てゼオライト触媒を用いた、Mobil-Badger プロセスが 1976 年に工業化された。このプロセスでは ZSM-5 を触媒として用いており、気相法でアルキル化反応行った場合に安定な活性を維持できる。ファージャサイトやモルデナイトはポリアルキル化が起こり、失活しやすいが、近年、液相でゼオライト Y や β を用いてエチルベンゼン、クメンを製造する方法が開発されてきており、触媒寿命と反応制御の面で ZSM-5 触媒よりも有利であると言われている[8]。

一方、ZSM-5 を修飾したり反応条件を検討することにより、トルエンをメタノールでアルキル化して選択的に p- キシレンを合成する方法が検討されている[9]。

また、ゼオライトの形状選択性をアルコールのアンモノリシスに利用して、メタノールを用いてトリメチルアミンの副生を抑えたジメチルアミンの選択的合成[10]、エタノールアミンを用いてポリアミン類の副生を抑えたエチレンジアミンの合成法[11]が開発されている。

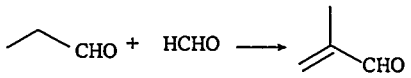
(iii) 脱水反応

脱水反応によるエステル化、エーテル化触媒としてもゼオライトは幅広く研究されており、酢酸とエタノール、ブタノールから酢酸エチル、酢酸ブチルの製造法[12]や、1,4- ブタンジオールからテトラヒドロフランを合成する触媒[13]として検討されている。

(iv) 縮合反応

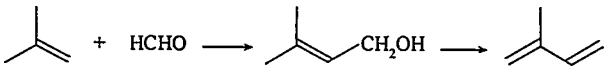
n- ブチルアルデヒドのアルドール縮合は、工業的には液相反応で行われているが、廃触媒の処理を考慮すると、固体触媒で行うことが望ましい。固体塩基で反応させると生成したアルドール縮合物が原料のアルデヒドと Tishchenko Type の反応を起こし選択率が低く、ゼオライトの形状選択性の発現が期待されところである。ただし、現状ではアルカリ金属でカチオン交換したゼオライトを固体塩基触媒として用いた系の反応成績は、まだ不十分なレベルである[14]。

BASF により以下の反応を経由して、MMA を合成するプロセスが企業化された。



この反応は 2 級アミンの存在下、Mannich 塩経由で製造されているが、ゼオライトを触媒として気相でも合成できることが報告されている[15]。

イソブテンとホルムアルデヒドからプリンス反応経由で、イソプレンを合成する方法も研究されている[16]



また、アンモニア存在下にアセトアルデヒド、ホルムアルデヒドを共存させれば、ピリジンやピコリンを合成することが出来るが、この反応の選択率を向上させるためにゼオライト触媒が検討されている。ZSM-5 を Tl(Ⅰ), Pb(Ⅱ), Co(Ⅱ), Zn(Ⅱ) などでイオン交換することにより、ピコリンも含めたピリジン塩基類の収率とピリジンへの選択率が向上することが見出されている[17]。

(v) 異性化反応

キシレンの異性化による p- キシレンの合成は、遷移状態規制により不均化を抑制でき

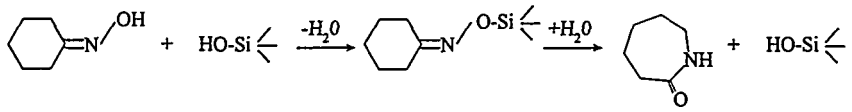
るZSM-5を触媒に用いて広く工業化されている。

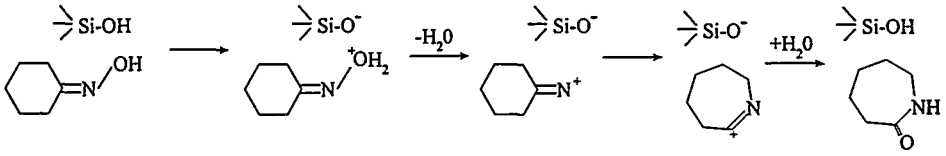
トルエンの不均化によってp-キシレンを得ることも検討されているが、この場合は生成物規制によって選択性が発現するとされている[18]。

骨格異性化や二重結合の異性化等多くの反応例が知られているが、コモディティーケミカルズの合成触媒として実際に利用されている例は少ない。

1,4-ブタンジオールやエピクロルヒドリンの原料として重要性が増しているアリルアルコールは、プロピレンオキサイドの異性化によって製造されている。この反応ではlithium phosphateを触媒として進行するが、ゼオライトYに担持し気相中で反応を行うことにより、高い活性と選択性が得られることが見い出された[19]。

シクロヘキサンオキシムのベックマン転位は、従来濃硫酸中発煙硫酸を触媒にして行われてきた。このような鉱酸触媒に対して、H-Y、H-ZSM-5が触媒として検討されたが、選択率、触媒寿命の点で問題があり、工業化できなかった。しかし、最近になって超高シリカゼオライトが触媒として検討され、酸量がほとんどゼロのゼオライトで高い活性と選択率を示すことが見出された[20]。この理由として、次のどちらかの経路でシラノール基が関与して転位反応が進むとしている。





シラノール基が中性か酸性のいずれで反応に寄与しているかは議論のあるところであるが、強酸性触媒が必要であると考えられていた系を転換できたことは画期的な成果である。

ii. 酸化触媒

(i) 酸素酸化

ゼオライトにイオン交換によりPd、Cuを担持させ、Wacker型の反応で低級オレフィンをカルボニル化合物に転換できることは知られているが[21]、工業的に実施出来るレベルには到達していない。しかし、$PdCl_2$-$CuCl_2$を用いる古典的な方法は、塩素化合物の副生が多く廃液処理が大変なだけに、今後の進展が望まれる。また、Pd、Cuとアルカリ金属が存在した系では、プロピレンからアリルアセテートが生成している[22]。

液相でPdを担持したゼオライト触媒で1,4-ブタンジオールをγ-ブチロラクトンに酸化できることが報告されている[23]。

Cuをイオン交換担持したゼオライトを用いて、液相でベンゼンをフェノールに酸化している。塩化銅や酢酸銅を触媒とするよりも飛躍的に活性が上がっており、アスコルビン酸を還元剤として必要とするが、今後の進展が期待される[24]。

アンモ酸化もCuをイオン交換したゼオライト触媒がトルエンに対して優れた活性、選択性を示すが、工業的に重要なキシレンからフタロニトリルの合成は、メチル基を二つとも酸化することは難しい[25]。

MFI 型 As(V)- シリケートで、気相法で 2- ブタノールが MEK に酸化できることが最近報告されている[26]。

(ii) 過酸化水素による酸化

ENI の研究者らにより TS-1 が見出されて以来、TS-1 を触媒として過酸化水素を用いた酸化反応が精力的に研究されている。

TS-1 は各種の炭化水素を酸化できるが、工業的に重要な反応としては芳香族炭化水素の水酸化であり、フェノールからヒドロキノンの製造は ENI により企業化された[27]。ベンゼンも水酸化されるが、アルキルベンゼンではチタノシリケート (TS-2) の場合はベンゼン環の水酸化が優先するのに対し、バナドシリケート (VS-2) はアルキル基の酸化も併発する[28]。

また、プロピレンからプロピレンオキサイドへの酸化は、水を少量含んだメタノールが溶媒として適しており、酢酸ナトリウムで前処理することによりグリコールの副生を抑えている[29]。

シクロヘキサンとアンモニアと過酸化水素によりシクロヘキサノンオキシムを合成することもできる[30]。従来の製造法に比較して硫安が副生しないクリーンプロセスである。

(iii) その他の酸化反応

N_2O によりベンゼンを酸化してフェノールが得られることが、MFI 型フェリシリケートを触媒として報告されている[31]。

iii. 還元反応

Rh、Pt、Pd 等の貴金属をイオン交換等の方法で、ゼオライトに担持して水素化反応を行うこともできる。接触水素化分解以外にもエチレン、プロピレン中のアセチレン化合物の選択水添等に検討されている[32]。

iv. その他の反応

Rh をイオン交換担持したゼオライト触媒で、メタノールの気相カルボニル化反応が研究されている。ヨウ化メチルを存在させた系では、水濃度が低いので酢酸よりも酢酸メチルの生成が優先するが、活性は高い[33]。しかし、腐食性の高いヨウ化メチルを使わない系では、ジメチルエーテルの副生がカルボニル化よりも多く、改良すべき点は多い[34]。

また、これ以外にも芳香族のニトロ化[35]、塩素化や脱水素反応[36]、オリゴメリゼーション[37]等、ゼオライト触媒の応用分野は非常に多岐にわたっている。

ゼオライトのコモディティーケミカルズの合成触媒への応用は、担体としての利用も含め活発に行われており、実用化された系も多い。しかし、ゼオライトの有している潜在能力の高さを考えると、もっと多くの系で工業触媒として採用されても不思議ではない。ただし、エチレン、プロピレンを原料とすることが多いコモディティーケミカルズの合成触媒としては、ゼオライトの持っている細孔系は形状選択的触媒としては非常に有用である反面、コーキング等の劣化を起こしやすく、触媒寿命の点で大きな問題があった。他の章で述べられているように、最近になって規則的なメソ細孔を持つゼオライトが合成できるようになった。これらメソポーラスゼオライトに対して、様々な応用が検討されているが、コーキング等の劣化が受けにくいことも期待され新たな触媒系の開発の可能性が広がった。

参考文献

1) a) 中野雅雄, 関沢和彦, 藤井智, 堤幸弘, 日本化学会誌, 535 (1989); b) M. H. W. Sonnemans, Ind. Eng. Chem. Res., **32**, 2506 (1993); c) M. H. W. Sonnemans, Ind. Eng. Chem. Res., **32**, 2512 (1993).
2) 石田浩, "マイクロポーラス・クリスタル", 学会出版センター (1994), P138.
3) A. Kogelbauer, A. A. Nikolopoulos, J. G. Goodwin, Jr., and G. Marcelin, J. Catal., **152**, 122 (1995).
4) K.-H. Chang, G.-J. Kim, and W.-S. Ahn, Ind. Eng. Chem. Res., **31**, 125 (1992).
5) T. Volker, H. Wolfgang, K. Rudorf, M. Wolf Dieter, and S. Guenter, 日特開 昭 60-84246 (1985. 5. 13), BASF.
6) D. C. Clarence and D. Hellring, 日特開 昭 62-93246 (1987. 4. 28) Mobil Oil.
7) a) L. Vamling and L. Cider, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **25**, 424 (1986); b) 乾智行, 馬場英幸, 守屋篤, 日特開 平 7-33718 (1995. 2. 3), ㈱日本触媒.
8) G. Bellussi, G. Pazzuconi, C. Perego, G. Girotti, and G. Terzoni, J. Catal., **157**, 227 (1995).
9) G. Mirth and J. A. Lercher, J. Catal., **147**, 199 (1994).
10) 清浦忠光, 寺田和廣, 日特開 平 6-179640 (1994. 8. 28), 三井東圧化学㈱.
11) 瀬川幸一, 日特開 平 6-87797 (1994. 3. 29), 東ソー㈱.
12) a) H. Zhang, B. Zhang, and H. Li, J. Nat. Gas Chem., **1**, 49 (1992); b) X. Li, S. Lai, B. Zheng, and Y. Yang, J. Nat. Gas Chem., **1**, 375 (1992).
13) 又野孝一, 神山節夫, 日特開 平 7-118,252 (1995. 5. 9), 東燃化学㈱.
14) H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, and H. Kita, J. Catal., **148**, 759 (1994).
15) G. P. Hagen, U.S. Pat., 4,433,174 (1984.2.21), Standard Oil Company.
16) E. Dumitriu, V. Hulea, C. Chelaru, T. Hulea, and S. Kaliaguine, Stud. Surf. Sci. Catal., **84**, 1997 (1994).
17) H. Sata, S. Shimizu, N. Abe, and K. Hirose, Chem. Lett., 59 (1994).
18) J.-H. Kim, S. Namba, and T. Yashima, Appl. Catal. A**83**, 51 (1992).
19) M. K. Faraj, U. S. Pat., 5,262,371 (1993.11.16), ARCO Chemicals.
20) 佐藤洋, ゼオライト, **11**, 131 (1994).
21) a) H. Arai, T. Yamashiro, T. Kubo, and H. Tominaga, Bull. Jpn. Pet. Inst., **18**, 39 (1976); b) P. H. Espeel, M. C. Tielen, and P. A. Jacobs, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 669 (1991).
22) Kh. M. Minachev, O. M. Nefdov, V.V. Kharlamov, S. Y. Panov, and S. F. Politanskii, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim., 1490 (1981).
23) T. Baba, K. Kameta, S. Nishiyama, S. Tsuruya, and M. Masai, Bull. Chem. Soc. Jp., **63**, 255 (1990).
24) T.Ohtani, S. Nishiyama, S. Tsuruya, and M. Masai, J. Catal., **155**, 158 (1995).
25) F. Cavani, F. Trifiro, P. Jiro, K. Habersberger, and Z. Tvaruzkova, Zeolites, **8**, 12 (1988).
26) A. Bhaumik, S. G. Hegde, and R. Kumar, Catal. Lett., **35**, 327 (1995).
27) M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, USP 4,410,501 (1983. 10. 18), Snamprogetti, S. p. a.; b) B. Notari, Stud. Surf. Sci. Catal., **37**, 413 (1988).
28) A. V. Ramaswamy, S. Sivasanker, and P. Ratnasamy, Microporous Mater., **2**, 451 (1994).
29) M. G. Clerici, G. Bellussi, and U. Romano, J. Catal., **129**, 159 (1991).
30) a) P. Roffia, M. Padovan, E. Moretti, and G. De Alberti, EP 208,311 (1986. 7. 9), Montedipe, S. p. a.; b) A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, F. Geobaldo, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, M. Mantegazza, and P. Roffia, Stud. Surf. Sci. Catal., 75, 719 (1993).

31) a) G. I. Panov, G. A. Sheveleva, A. S. Kharitonov, V. N. Romannikov, and L. A. Vostrikova, Appl. Catal., A 82, 31 (1992); b)A. S. Kharitonov, V. B. Fenelonov, T. P. Voskresenskaya, N. A. Rudina, V. V. Molchanov, L. M. Plyasova, and G. I. Panov, Zeolites, 15, 253 (1995).
32) W. Kranich, A. H. Weiss, Z. Schay, and L. Guczi, Appl. Catal., 13, 257 (1985).
33) T. Yashima, Y. Orikasa, N. Takahashi, and N. Hara, J. Catal., 59, 53 (1979).
34) a) K. Fujimoto, T. Shikada, K. Omoto, and H. Tominaga, Chem. Lett., 2047 (1984); b) W. J. Smith, 日特開 平 6-192165 (1994.7.12), BP Chemicals Ltd.
35) L. V. Malysheva, E. A. Paukshtis, and K. G. Ione, Catal. Rev. Sci. Eng., 37, 179 (1995).
36) W. F. Holderich, Stud. Surf. Sci. Catal., 58, 631 (1991).
37) C. T. O'Conner, M. Kojima, Catal. Today, 6, 329 (1991).

3.2.1.1.2 多環芳香族炭化水素の形状選択的反応ーイソプロピル化を例として

i. はじめに

結晶性アルミノシリケートであるゼオライトは規則的な細孔とその細孔内に規則的に配列した強い固体酸点を持つことで知られている。ゼオライトの種類により細孔の形状及び口径は様々であるが、多くのものはそのサイズが 0.5 ～ 0.8nm であり、ベンゼン環の分子サイズに近いので、細孔内の空間と酸点を利用した物質分離や形状選択的な反応が起こることが期待され、これまでも多くの研究例が報告されてきた[1,2]。最近、多環芳香族化合物の骨格が液晶等の高機能材料の原料として注目されるようになると共に、その選択的官能基化のためにゼオライトの形状選択性に注目が集まり多くの研究が行われる様になった[3-20]。ここではビフェニルとナフタレンの位置選択的アルキル化反応に関する触媒の空孔構造と触媒反応の関係をまとめた。

ii. ビフェニルのアルキル化[5-13]

オレフィンやアルコールによるビフェニルのアルキル化は固体酸触媒上で容易に進行する。しかし、分解、異性化、不均化、トランスアルキル化、重合等の反応も同じ固体酸触媒上で進行するので、反応条件によっては多数の物質が生成する。ビフェニルのアルキル化において最も重要な生成物は、4-アルキルビフェニル (4-ABP) 及び 4,4'- ジアルキルビフェニル (4,4'-DABP) である。ビフェニルには 10 個の反応可能位置があるが、$SiO_2 \cdot Al_2O_3$ の様な通常の固体酸触媒により穏和な条件で反応を行っても、アルキル基の位置及び数の異なる多数の生成物を生成する。このため、目的生成物を合成するためには、分子の自由度を制限した場において反応を行う必要がある。4-ABP 及び 4,4'-DABP はそれぞれの異性体中最も立体的に小さいのでゼオライトの細孔を利用し反応分子の遷移状態を規制する形状選択性の検討が試みられた。

各種ゼオライトを触媒としたビフェニルのアルキル化の反応結果を Table Ⅳ.3.3 に示した[8,9]。12 員環ゼオライトである HY、HM、HL で全く異なる触媒活性及び選択性を示した。HY 及び HL では立体的に最も小さい 4- イソプロピルビフェニル (4-IPBP) 及び 4,4'- ジイソプロピルビフェニル (4,4'-DIPB) の選択率は低く、シリカアルミナ ($SiO_2 \cdot Al_2O_3$) とほぼ同等であったが、HM ではこれらの異性体を高い選択率で与えた。しかし、10 員環を有する HZSM-5 は反応活性が低かった。これらのゼオライトは異なった細孔径及び構造を有する

Table Ⅳ.3.3 Alkylation of biphenyl over zeolite catalysts[8].

Catalyst (SiO_2/Al_2O_3)	Temp. (°C)	Conv. (%)	Alkylates(%)		IPBP(%)			DIPB(%)		
			IPBP	DIBP	2-	3-	4-	4,4'-	3,4'-	3,3'-
HM(23)	180	16	89	11	7	20	74	75	16	2
	250	48	73	27	5	24	71	78	14	2
HY(5.8)	200	76	60	40	36	23	41	5	8	7
	250	83	61	33	7	48	45	11	22	13
HL(6.1)	200	82	54	36	39	18	43	10	8	6
	250	84	53	47	29	25	46	10	13	6
SA(4.3)	180	67	62	38	36	15	49	16	9	5
	250	84	48	39	18	32	50	25	26	8
HZSM5(50)	300	6	100	0	16	30	54	-	-	-

Reaction conditions: Biphenyl 50mmol. propylene 100mmol. Solvent trans-decalin: 20ml. catalyst:1g. reaction period:4h.

ので反応活性点の位置及び遷移状態の立体規制が異なるものと考えられる。12員環ゼオライトではHMの細孔が最も狭いので、IPBP及びDIPB各異性体を生成する遷移状態の差が大きくなり、立体的に最も小さい4-IPBP及び4,4'-DIPBの生成に有利であると考えられる。

従来、HMはコーク生成のために触媒活性が短時間で失活することが知られていた[8-10]。この失活が酸濃度に関係するとされることより、脱アルミニウムしたHMを用いてSiO_2/Al_2O_3比の効果を検討した。Fig. Ⅳ.3.10に示した様に、SiO_2/Al_2O_3比を高くすると、触媒活性が向上すると同時に4-IPBP及び4,4'-DIPBの選択性が向上した。特にHM(220)では4,4'-DIPB選択率が90%近くに達した。即ち、脱アルミニウムにより酸濃度が減少するにも係わらずHMの触媒機能が著しく改善されることを示している。この際、使用後の触媒のTG分析によると、SiO_2/Al_2O_3比と共にコーク生成が減少し、触媒活性とコーク生成の関係が裏付けられた(Fig. Ⅳ.3.11)。さらに比が73以上のHMでは、コークに起因するピーク以外に細孔内に包接された生成物に基づくピークが観測された。これらの事実から、脱アルミニウムによる活性向上は、過剰酸点の除去及び酸強度の減少に基づくコーク生成の減少によること、及びアルキル化に関与する酸点は少量であることが示された。

これらの反応が触媒内でどの様に起こっているかはゼオライトの研究選択性を議論する上で重要である。Fig. Ⅳ.3.12に包接されたDIPB中の4,4'-DIPBの分布とSiO_2/Al_2O_3比の関係を示した[12]。何れのHMでも包接4,4'-DIPB分率は液相生成物の選択率と異なるが、その差は、特に比が低いとき程著しかった。このことは、HMのSiO_2/Al_2O_3比に係わらず空孔内では形状選択的なアルキル化反応が進行することを示している。これらの事実は、SiO_2/Al_2O_3比が低いHMでは、主なる反応活性点が空孔内には存在しないことを示唆している。空孔内酸点へのビフェニル及びプロピレンの供給がコーク生成による閉塞のために抑制されるために、生き残った表面酸点が活性点に働く様になると考えられる。

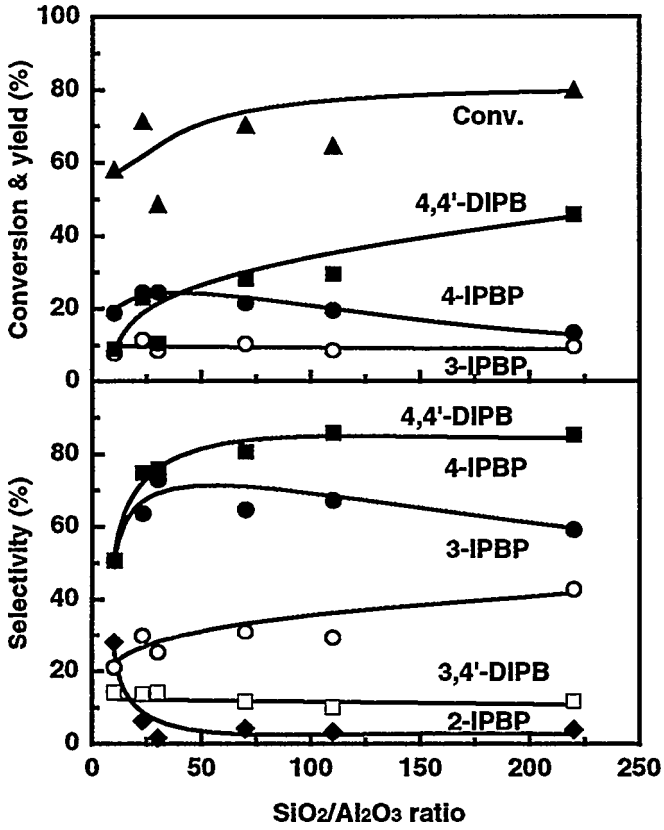


Fig. IV.3.10 Effect of SiO_2/Al_2O_3 ratio of H-mordenite on the isopropylation of biphenyl. Reaction conditions: biphenyl, 100 mmol; propylene, 0.8 MPa; HM, 1 g; temperature, 250 ℃ ; period, 4 h.

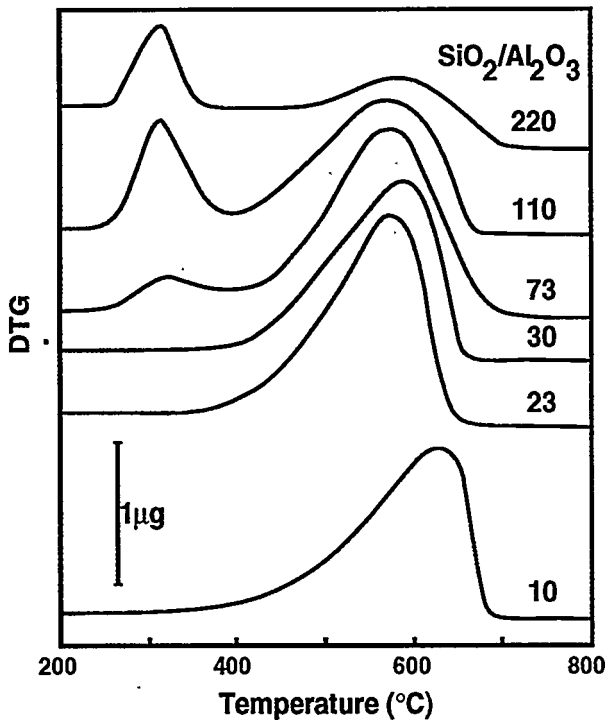


Fig. IV.3.11 Effect of SiO_2/Al_2O_3 ratio of H-mordenite on coke formation in the isopropylation of biphenyl. Reaction conditions are the same as Fig. IV.3.10. TG conditions: HM, 10 mg; programmed rate, 10 ℃ /min under an air stream.

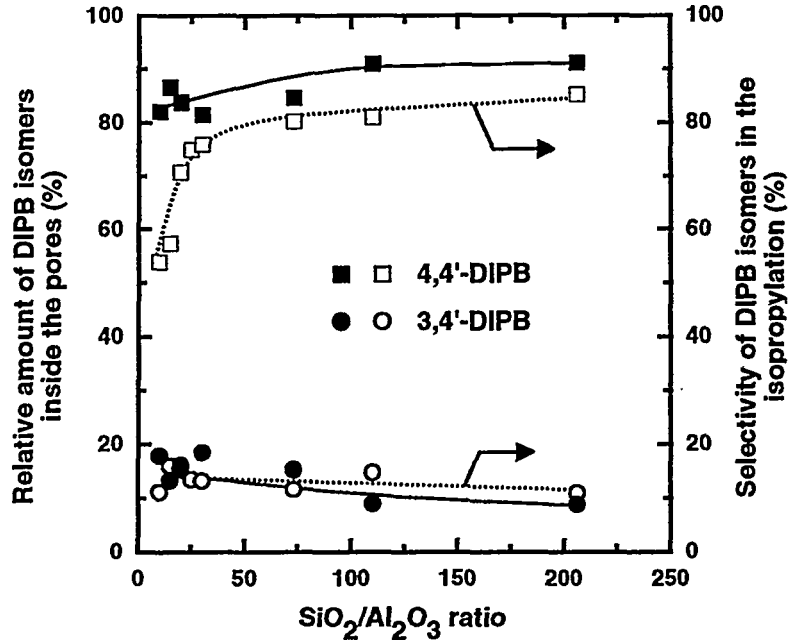


Fig. Ⅳ.3.12 Effect of SiO_2/Al_2O_3 ratio of H-mordenite on encapsulated DIPB isomers. Reaction conditions: biphenyl, 100 mmol; propylene, 0.8 MPa; temperature, 250 ℃ ; period, 4 h.

菊地らは、表面の酸性点を不活性化するために、P_2O_5 による処理を行ったところ表面における 4,4'-DIPB の異性化が抑制できることを示した[13]。

Lee らも高度に脱アルミニウムした HM(SiO_2/Al_2O_3 = 2600) により 4,4'-IPBP が高い収率で得られることを報告している。高度の脱アルミニウムによりメゾポア (2-100nm) が増加することより、形状選択性がビフェニルやアルキル化したビフェニルが HM の 12 員環チャンネル内に拘束されることによるものと考えた[7]。この様な形状選択性を "reactant assisted shape selectivity" と名付けている。この際、12 員環チャンネルはビフェニルによって占められているので、オレフィンは 8 員環チャンネルから攻撃すると考えている。

iii. ナフタレンのアルキル化

ナフタレンのメタノールによるメチル化に関しては、2,6- ジメチルナフタレン (2,6-DMN) の選択的合成を目的として多くの研究が報告されている[4,14,15]。固体酸触媒によるアルキル化において、ナフタレン環は α - 位の反応性が高いので、まず 1- メチルナフタレン (1-MN) が生成するが、容易に安定な 2- メチルナフタレン (2-MN) に異性化するので、反応時間を長くすると 2-MN が優勢に生成する (平衡比 2.3)。立体的な大きさにおいて 2-MN は 1-MN よりも小さく、DMN 中では β,β'- 体である 2,6- 体と 2,7- 体が他のものよりも小さいので反応場における立体規制、即ち形状選択性が期待できる。ゼオライトを触媒とした場合、Table Ⅳ.3.4 に示すように、HM や HY では MN における β / α 比が約 1.7、DMN 中の 2,6- 体＋ 2,7- 体の選択率が 35% 程度であったのに対し、HZSM-5 では β / α 比＝ 8.1、選択率が 65 ～ 80% となり、HZSM-5 の空孔 (約 0.6nm) による形状選択性が認められる。HZSM-5 による形状選択性については、当初はゼオライト外表面上の half-cavities によると唱えられたが[4]、現在では細孔内での遷移状態規制によるとの考えが支配的である[14,15]。しかし、2,6-DMN と 2,7-DMN の立体的な大きさに殆ど差がないため、この間には形状選択性は認められず、2,6-/2,7- 比は 1 ～ 1.2 前後にとどまる。立体的制限のみにより 2,6- 比を向上させることは困難と考えられており、異性化、トランスアルキル化、不均化等の反

Table Ⅳ.3.4 Methylation of naphthalene over zeolites[3].

Catalyst	HZSM-5(I)[a]	HZSM-5(II)[a]	HM[b]	HY[c]
Catalyst wt (g)	0.5	0.5	5	5
Gas velocity (WHSV(h^{-1}))	3.16	3.16	1.18	1.18
Reaction temperature (℃)	400	400	400	400
Reaction period (h)	0.5	3.33	3.33	1.33
Conversion (%)	5	9	9	47
Products distribution (wt%)				
MN	50.2	65.3	55.5	44.1
EN[d]	10.4	3.9	4.4	1.1
DMN	33.1	20.8	26.1	28.7
TMN[e]	5.6	7.5	10.5	18.7
TTMN[f]	0.7	2.1	2.7	6.3
PMN[g]	-	0.4	0.6	1.1
MN isomer distribution (%)				
2-	89	89	65	63
1-	11	11	35	37
DMN isomer distribution (%)				
2,6 + 2,7-	65.6	80.8	35.1	32.2
1,3-	14.0	10.2	29.6	30.0
1,6-	12.9	7.8	17.9	18.2
2,3 + 1,5(+1,4-?)	5.4	1.2	11.5	13.3
1,2-	2.1	0.0	5.9	6.3
1,8-	0.0	0.0	0.0	0.0

Feed; naphthalene : MeOH : mesitylene=1:6.61:3.57(molar ratio). [a]SiO_2/Al_2O_3 ratio: 20.2(I), 64.0(II). [b]Zeolon 200. [c]SK-40. [d]ethylnaphthalene. [e]trimethylnaphthalene. [f]tetramethylnaphthalene. [g]polymethylnaphthalene.

応を利用して2,6-DMNの濃度を高める試みがなされている。また、小松らは、2,4-ジメチルキノリンで外表面を被毒した鉄シリケートMFIによる2-MNのメチル化において、2,6-体が56%、2,7-体が31.4%(2,6-/2,7- = 1.78)まで向上させることに成功したが、この場合の2,6-/2,7-比の向上は酸強度のコントロールによるとしている[15]。

ナフタレンのイソプロピル化においてもビフェニルの場合と同様に脱アルミニウムにより触媒機能が向上するSiO_2/Al_2O_3比と共に活性が向上した(Fig. Ⅳ.3.13)[17]。この際、比と共に反応中の炭素質析出も減少することより、反応活性の向上は炭素質析出の減少による細孔閉塞が減少することに対応している。Fig. Ⅳ.3.14に反応後の触媒に含まれるDIPN異性体組成と反応液組成の関係を示した。反応液組成がSiO_2/Al_2O_3比に大きく左右されるのに対し細孔内の2,6-DIPN組成はそれ程変化しなかった。このことはSiO_2/Al_2O_3比の低いHM(10)等の反応活性点が炭素質析出による速やかな細孔閉塞のために生き残った外部酸点であることを示している。一方、SiO_2/Al_2O_3比の増加に伴い、細孔内組成と反応液組成が近づく傾向があることより、細孔内酸点における形状選択的反応が主反応になると考えられる。しかし、脱アルミニウムの程度に係わらず高い1,3,5-トリイソプロピルベンゼン(1,3,5-TIPB)のクラッキング活性が観測された。また、高度に脱アルミニウムしたHM(128)においても反応中2,6-DIPN選択率が徐々に低下した。これらは表面脱アルミニウムを行っても残る表面酸点によるものと考えられるので両性酸化物であるセリウムによる表面酸点の不活

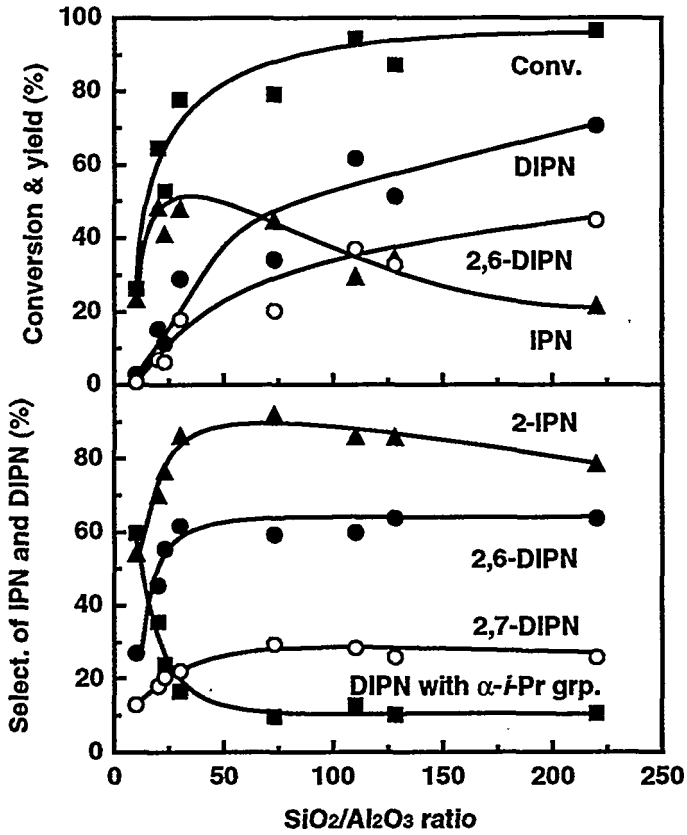


Fig. IV.3.13 Effect of SiO_2/Al_2O_3 ratio of H-mordenite on the isopropylation of naphthalene. Reaction conditions: naphthalene, 400 mmol; propylene, 0.8 MPa; HM, 5 g; temperature, 250 ℃; period, 4 h.

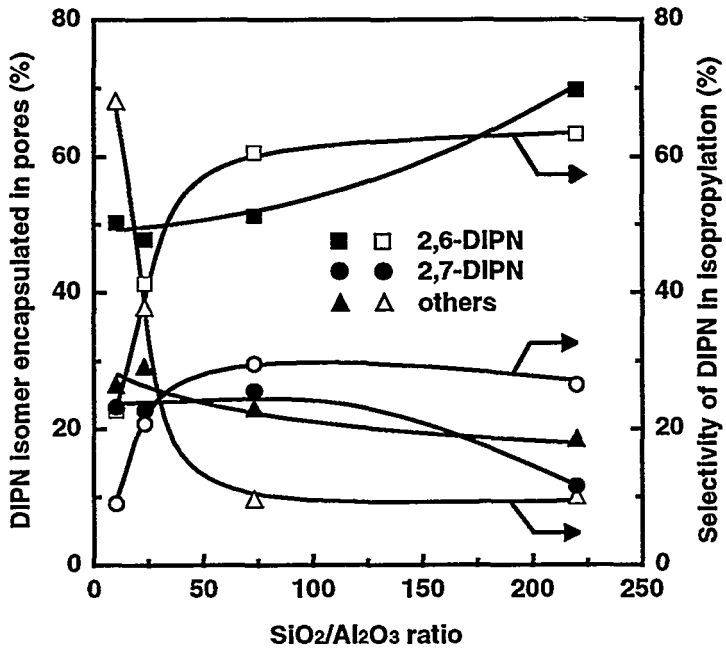


Fig. IV.3.14 Effect of SiO_2/Al_2O_3 ratio of H-mordenite on encapsulated DIPN isomers. Reaction conditions: naphthalene, 100 mmol; propylene, 0.8 MPa; temperature, 250 ℃ ; period, 4 h.

性化が検討された[18,19]。硝酸セリウムを用い修飾したHM(128)のセリウム担持量の効果をFig. Ⅳ.3.15に示した。セリウムを30wt%担持したCe(30)HM(128)では2,6-DIPN選択率が70%以上に達した。これは担持率10wt%以下の場合に比べかなり高い選択率である。Ce(30)HM(128)触媒による2,6-DIPN選択率はFig. Ⅳ.3.15に示した様に未修飾のHM(128)に比べて経時変化が少なかった。また、外表面の活性を調べるために2,6-DIPNのアルキル化及び1,3,5-TIPBのクラッキング活性を検討したところ、両者ともセリウム修飾により抑制された。これらの反応は主として外表面酸点で進行すると考えられるので、外表面酸点がセリウム修飾により効率的に不活性化されたことがわかる。セリウム修飾による細孔径の変化を調べるためにナフタレンの吸着量を測定した。HM(128)及びCe(30)HM(128)の室温、24時間後の吸着量はそれぞれ49.8及び50.1mg/g-catであり、修飾による有効細孔径の変化は少ないものと考えられる。なお、同様の方法で調製したLa(30)HM(128)はナフタレンを吸着しないことから、これらの現象はセリウムに特徴的なものであると思われる。Fig. Ⅳ.3.16にCe(30)HM(128)の焼成温度がナフタレンのイソプロピル化反応に与える影響を示した。硝酸セリウムの分解は200℃近辺で起こるので、300℃以上ではセリウムはセリアとして存在するが、300℃焼成では触媒活性は低かった。550℃焼成時に触媒活性が最高になり、700℃では減少した。この際、2,6-DIPNの選択率は焼成温度によらず一定であった。

同様の表面修飾による2,6-DIPN選択性の向上が珪酸エチルを用いることにより報告されている[20]。

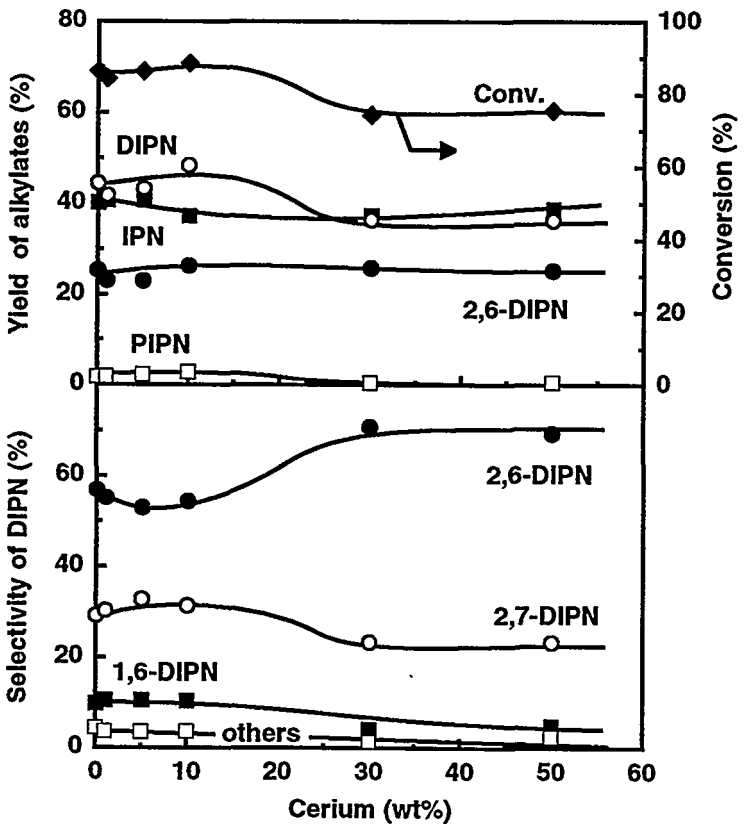


Fig. Ⅳ.3.15 Effect of cerium modification on H-mordenite in the isopropylation of naphthalene. Reaction conditions: naphthalene, 200 mmol; propylene, 0.8 MPa; CeHM(128), 1 g; temperature, 250 ℃; period, 4 h.

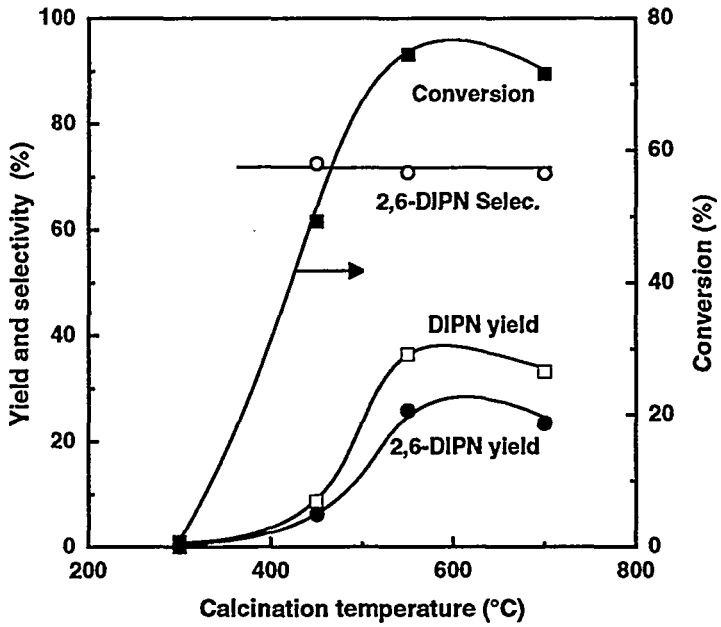


Fig. Ⅳ.3.16 Effect of reaction temperature on the isopropylation of naphthalene over cerium modified H-mordenite. Reaction conditions: naphthalene, 200 mmol; propylene, 0.8 MPa; CeHM(128), 1 g; period, 4 h.

iv. 終わりに

ゼオライトの有する微小空間を利用し特異的な選択性を発揮させる触媒反応としてビフェニル及びナフタレンの H- モルデナイトによる形状選択的反応を調査した。先端機能材料として有機化合物を利用する際には分子の対称性が鍵となる。しかし、通常の微空間を利用しない触媒では、分子の持つ電子的要因及び立体的要因あるいは熱力学的要因により反応の選択性が支配されるので対称性の高い異性体を得ることが困難である。しかし、微小空間内で分子の自由度の一部を立体的に制限することにより、本文で示した様に目的の異性体のみを選択的かつ高収率で得ることが可能である。

この際、最も重要な因子は反応基質と微小空間のマッチング、即ち分子間の協調性である。今回の多環芳香族炭化水素は 12 員環を有するモルデナイトが最適であるが、反応基質により異なる立体的要請があるために最適微小空間の設計を行い、合成する技術の確立が必要である。

参考文献

1) S. M. Csicsery, Zeolite, 4, 202 (1984).
2) P. B. Venuto, Micropor. Mater., 2 297 (1994).
3) a) 杉義弘, 表面, 28, 580 (1990); b) Y. Sugi and M.Toba, Catal. Today, 19, 187 (1994).
4) D. Fraenkel, M. Cherniavsky, B. Ittah, and M. Levy, J. Catal., 101, 273 (1986).
5) 特開昭 62-122635,122636(三井石化), 昭 62-227529(呉羽化学), 平 1-160926(新日鐵化学), 平 1-190639(工技院、新日鐵、新日鐵化学).
6) T. Matsuzaki, Y. Sugi, T. Hanaoka, K. Takeuchi, H. Arakawa, T. Tokoro, and G. Takeuchi, Chem. Express, 4, 413 (1989).
7) G. S. Lee, J. J. May, S. C. Rocke, and J. M. Garces, Catal. Lett., 2, 243 (1989).
8) Y. Sugi, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, K. Takeuchi, T. Tokoro, and G. Takeuchi, Stud. Surf. Sci. Catal., 60, 303 (1991).

9) 杉義弘, 松崎武彦, 所卓爾, 花岡隆昌, 竹内和彦, 屠新林, 竹内玄樹, 石油学会誌, **37**, 376-385 (1994).
10) Y. Sugi, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, J. -H. Kim, X. Tu, and M. Matsumoto, Catal. Lett., **26**, 181 (1994).
11) Y. Sugi, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, J. -H. Kim, X. Tu, and M. Matsumoto, Stud. Surf. Sci. Catal., **90**, 397 (1994).
12) 杉義弘, 屠新林, 松崎武彦, 花岡隆昌, 窪田好浩, 金鍾鎬, 松本勝, 中島克敏, 五十嵐哲, 触媒, **37** 152 (1995).
13) T. Matsuda and E. Kikuchi, Stud. Surf. Sci. Catal., **83**, 295 (1994).
14) J. Weitkamp and N. Nueber, Stud. Surf. Sci. Catal., **60**, 291 (1991).
15) T. Komatsu, Y. Araki, S. Namba, and T. Yashima, Stud. Surf. Sci.Catal., **84**, 1891 (1994).
16) A. Katayama, M. Toba, G. Takeuchi, F. Mizukami, S. Niwa, and S. Mitamura, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 39 (1991).
17) J. -H. Kim, Y. Sugi, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, X. Tu, and M. Matsumoto, Micropor. Mater., **3**, 593 (1995).
18) Y. Sugi, J. -H. Kim, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, X. Tu, and M. Matsumoto, Stud. Surf. Sci. Catal., **84**, 1834 (1994).
19) J. -H. Kim, Y. Sugi, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, X. Tu, M. Matsumoto, A. Kato, G. Seo, and C. Pak, Appl. Catal., A: General, **131**, 15 (1995).
20) P. Moreau, A. Finiels, P. Geneste, and J. Solofo, J. Catal., **136**, 487 (1992).

3.2.1.1.3 ファインケミカル用触媒

ファインケミカルは医薬、農薬、染料、機能性樹脂などの中間体としても重要であり、これからのわが国の化学工業の中で重要な位置を占める。環境にやさしく、かつ、低コストのフアインケミカル合成プロセスの開発が望まれる。そのためには、ミクロポーラスマテリアルの触媒としての活用が期待されている。ファインケミカル合成用ミクロポーラスマテリアル触媒の開発状況と課題を報告する。

i. フリーデルークラフツアシル化反応

本反応は塩化アルミニウムなどのルイス酸を触媒とし、ハロゲン化アシル、酸無水物などをアシル化試薬として芳香族化合物等にアシル基を導入する反応であり、医薬などの中間体合成に多用されている重要な反応である。例えば、1-(5-クロロ-6-メトキシ-2-ナフチル)-1-プロパノンは抗炎症/鎮痛薬であるナプロキセンの合成中間体であり、1-クロロ-2-メトキシナフタレンのプロパノイルクロライドによるアシル化により合成される。

現在、フリーデルークラフツアシル化反応には塩化アルミ触媒が用いられるが、塩化アルミは生成物のアシル基と強固なコンプレックスを形成してしまい、加水分解しないと生成物が回収できない。コンプレックスの加水分解に伴い、塩化アルミも加水分解し、触媒としての再利用はできない。従って、触媒の塩化アルミが原料に対し化学量論以上に大量投入され、大量の廃棄物に変わってしまう。フリーデルークラフツアシル化反応の一例を次に示す(Ⅳ.3.1式)。

$$C_6H_6 + RCOX + AlX_3 \rightarrow HX + \begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ \diagup \\ R \end{matrix}\!\!>C{=}OAlX_3 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5{-}C(=O)R + Al(OH)_3 + 3HX$$

(Ⅳ.3.1式)

本反応の触媒としてミクロポーラスマテリアルを用いることができれば、触媒の繰り返し利用が可能となり、廃触媒の副生もなくなる。ミクロポーラスマテリアル触媒の検討を精力的にすすめる必要がある。

$$C_6H_6 + RCOX \xrightarrow{\text{ミクロポーラスマテリアル}} HX + C_6H_5\text{-}C(=O)R \qquad (\text{IV}.3.2\text{式})$$

フォージャサイト型ゼオライトを触媒としてベンゼンと無水フタル酸からアントラキノンの合成に成功している[1]。さらに、ミクロポーラスマテリアルを触媒とすると、カルボン酸をそのまま、高価な酸塩化物や酸無水物に転換することなしに、アシル化剤として用いることも可能になり、その結果、酸塩化物をアシル化試薬として使用する場合のような廃酸の副生もなくし得る。希土類元素イオン交換Y型ゼオライトを触媒とするトルエンの脂肪族カルボン酸によるアシル化[2]、H-β型ゼオライトを触媒とするベンゼンの安息香酸によるアシル化[3]、H-ZSM-5ゼオライトを触媒とするフェノールの酢酸によるアシル化[4]が報告されている。

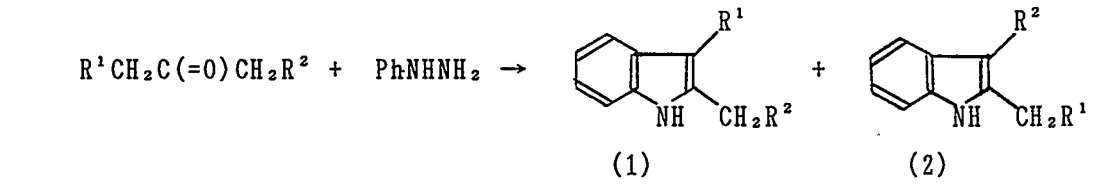
ii. アシル化類縁反応

芳香族化合物のニトロ化、スルホン化、ハロゲン化、水酸化などは化学工業において重要な反応である。これらの反応においても、塩化アルミ等が触媒として使われており、アシル化反応同様に触媒原単位、廃棄物副生量ともに大きい。これらの反応の触媒をミクロポーラスマテリアルへ転換することによりプロセスコストダウンならびに環境負荷の低減が期待される。例えば、ニトロ化反応では、通常、硝酸と硫酸の混合物、いわゆる混酸をニトロ化試薬として用いるため、大量の廃酸が副生する。改質したZSM-5ゼオライトを触媒とする気相ニトロ化法あるいはシリカライトゼオライトを触媒とする液相ニトロ化法が提案されている[5]。これらの触媒を用いたクロロベンゼンのニトロ化では有用性の高いパラ位ニトロ化物の選択性が87%に達する。

塩化アルミなどを触媒とする芳香族化合物の置換ハロゲン化ではベンゼン環へのハロゲンの付加、多ハロゲン化物の生成などの副反応を伴い、選択性が低く、廃棄物の大量副生を伴う。各種ゼオライト、X型、Y型、L型などを触媒とする置換ハロゲン化が検討されている[6]。ゼオライト触媒を用いると、選択性が高く、副生物が少なくなるばかりでなく、ハロゲン置換体の中でも重要なパラ置換体の選択性が高い。

iii. 位置選択合成

生理活性物質の合成には位置選択性が重要である。一例を挙げると、インドール誘導体にはアミノ酸(トリプトファン)、インドールアルカロイド類など多数の生理活性物質が知られているが、例えば、ケトンとフェニルヒドラジンから、酸触媒を用いて、α,β-ジアルキルインドールを合成する反応(フィッシャーインドール合成)では、原料が非対称ケトンの場合、2種類の異性体が生成する[IV.3.3式の(1)と(2)]。異性体の比率は、既知のルイス酸触媒を用いる限り、触媒や溶媒や温度を変えても変わらず、原料ケトンの構造にのみ依存する。ケトンが3-ヘキサノン(R^1 = Me, R^2 = Et)の場合、既存のルイス酸触媒では異性体比(1)/(2)は、常に、20/80である。しかし、ゼオライト触媒を用いると、その構造により異性体生成比の制御が可能になる。モルデナイト型ゼオライトを用いた場合は10/90、Y型ゼオライトを用いた場合は44/56になる[7]。



（Ⅳ.3.3 式）

iv. エナンチオ選択合成

多くの生理活性物質には光学異性体があり、その生理活性は異性体により大きく異なる。一方の異性体には優れた薬効があるのに、他方は有毒である場合がある。生理活性物質の合成では光学選択的な合成（エナンチオ選択合成）が必要である。エナンチオ選択合成には極めて高度な技術を必要とし、現在でも実用化されている化学的なエナンチオ選択合成プロセスはごく限られている。開発に成功している反応でも、高価な貴金属錯体触媒を反応液に溶解して用いるため、触媒の回収が困難で、触媒コストの高いプロセスにとどまっている。分離回収が容易な固定化されたエナンチオ選択合成触媒の開発が切望されている。ミクロポーラスマテリアルはエナンチオ選択合成の触媒あるいはその固定担体として期待される。

キラルなゼオライトの高純度合成が実現すれば、エナンチオ選択合成の触媒として有望である。例えば、β型ゼオライトはA、B、2種の結晶の連晶であり、A型はキラルであることが知られている。A型に富むβ型ゼオライトがえられることを期待して、キラルなテンプレートを用いたβ型ゼオライトの水熱合成がおこなわれた。合成されたβ型ゼオライトを触媒とした、t-スチルベンオキシドへの水和反応では、若干ではあるがR,R-体に富む光学活性のα, β-ジフェニルエチレングリコール [ee(enantiomeric excess)、5%] が得られた報告がある[8]。この方法により合成されたβ型ゼオライトにはキラルなA型が多かったと思われる。さらにA型含量の多いβゼオライトを合成できれば、より高いエナンチオ選択性 (ee) を与える触媒となることが期待される。

エナンチオ選択合成用固体触媒開発の別な方法として、エナンチオ選択触媒能を有する金属錯体をゼオライトの細孔内に固定する方法も検討されている。触媒の固定化にともないエナンチオ選択性 (ee) の向上など種々な触媒性能の向上が期待される。Y型ゼオライトを高温で水蒸気処理し、大量のシラノール基を細孔内に生成させるとともに、反応原料ならびに生成物の通路としてメソ細孔を生成させ、ミクロ細孔とメソ細孔が共存するゼオライトに改質のうえ、光学活性水素化錯体触媒であるロジウムL-プロリン·シクロオクタ-1,5-ジエン錯体をシランカップリング剤を用いてゼオライトのシラノール基への固定が試みられた。この固定化触媒を用いてN-アシル-α-アミノケイ皮酸エステルの水素化をおこない、ee、99.0%のN-アシルフェニルアラニンエステルを得ている[9]。

光学活性の1,3-ジチアン-s-オキシドを添加したY型ゼオライトを触媒とするとラセミ体のsec-ブタノールの脱水がエナンチオ選択的に進行する。R-1,3-ジチアン-s-オキシドを加えるとS-sec-ブタノールが選択的に脱水され (S/R 速度比; 39:1)、S-1,3-ジチアン-s-オキシドを加えると、R-sec-ブタノールが選択的に脱水される (R/S 速度比; 18:1)[10]。この方法により光学活性なアルコールやケトンが得られる。

v. シップーインーボトル触媒

ある種のゼオライトでは細孔の交差点が広がっておりスーパーケージと呼ばれている。

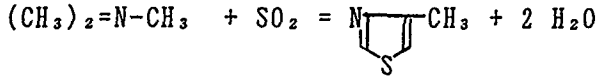
スーパーケージに細孔径より大きな金属錯体やクラスターを固定したミクロポーラスマテリアル触媒の合成技術も検討されており、シップーインーボトル触媒と呼ばれている[11]。シップーインーボトル触媒の調製にはスーパーケージ内で in-situ に合成する方法、細孔を通過できるフレキシブルな配位子を用いてスーパーケージ内で金属イオンに配位させる方法、ゼオライトの合成段階で金属錯体を加えておく方法などが検討されている。

金属のフタロシアニン錯体やビピリジル錯体がフォージャサイト型ゼオライトのスーパーケージ内で in-situ に合成されている。VPI-5 リン酸アルミ分子篩などについても同様な試みが行われている。また、Ru- パーフルオロフタロシアニン錯体をスーパーケージ内に含む NaX 型ゼオライト ($RuF_{16}Pc$-NaX) が、ゼオライトの合成段階で金属錯体をまぜこむことにより合成されている。この触媒を用い、t- ブチルハイドロパーオキサイドを酸化剤とすると、シクロヘキサンがターンオーバー速度 (TOF) 2933/day、転化率 86% で酸化され、シクロヘキサノンとシクロヘキサノールが、それぞれの選択率 98.4%、1.35% で生成する[12]。金属イオンをイオン交換法によりゼオライトのスーパーケージに導入し、空気酸化により金属酸化物微粒子に転換し、ついで、CO/H_2 混合ガスにより還元カルボニル化することにより金属カルボニルクラスターを、さらに、還元することにより金属クラスターを、スーパーケージ内に形成することができる。このような方法で調製した Co_4 クラスター/NaY 型ゼオライトにメタンを 450 ℃で接触させ、クラスター上に CH_x を生成させ、ついで、100 ℃以下の温度で水素を送り込むと、選択的にエタン、プロパンの生成が見られる[16]。

vi. その他の反応

ヘキサゴナルフォージャサイト、β など各種のゼオライトを触媒としてイソプレンとメチルビニルケトンの液相ディールス・アルダー反応を行い、ゼオライトの構造と触媒活性、選択性との関係が検討されている[15]。

硫酸セシウムを担持した ZSM-5 ゼオライトを触媒としてイソプロピリデンメチルアミンと二酸化硫黄の気相反応により、医薬中間体の 4- メチルチアゾールが収率 60% で合成された (Ⅳ.3.4 式)[13]。



(Ⅳ.3.4 式)

外表面を不活性化したモルデナイトあるいは Na-β 型ゼオライトを触媒とする尿素の気相脱水反応によりシアナミドが高収率で合成できる (Ⅳ.3.5 式)[17]。シアナミドは容易に三量化してメラミンに変わる。メラミンの尿素からの低圧合成が可能になる。

$$(NH_2)_2CO = NCNH_2 + H_2O$$ (Ⅳ.3.5 式)

銅あるいはニッケルイオン交換の ZSM-5 あるいはモルデナイト型ゼオライトを触媒とする気相加水分解あるいはアンモノリシスにより、クロロベンゼンからフェノールあるいはアニリンが選択的に合成される。同様に、クロロトルエンからはクレゾールあるいはトルイジンが生成する[14]。

参考文献

1) 川又元夫, 藤掛史朗, 日特公昭 62-37775.

2) B. Chiche et al., J. Org. Chem., 51, 2128 (1986).
3) J-P. Bourgogne et al., Fr. Pat. Appl., 90-11856 (1992).
4) M. Guisnet et al., Ind. Eng. Chem. Res., 34, 1624 (1995).
5) 古谷方彦, 中嶋齊, 日特開昭 63-303957, 日特開昭 64-9960.
6) G. Perot, M. Guisnet, Proc. Int. Conf. Precise Proc. Tech., 157, Kluwer (1993).
7) M. P. Prochazka, L. Eklund, R. Carlson, Acta Chem. Scand., 44, 610 (1990).
8) M. E. Davis, Acc. Chem. Res., 26, 111 (1993).
9) A. Corma et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1253 (1991).
10) S. Feast et al., ibid., 2409 (1995).
11) K. J. Balkus, Jr. et al., J. Incl. Pheno. Mol. Recog. Chem., 21, 159 (1995).
12) K. J. Balkus, Jr. et al., Stud. Surf. Sci. Catal., 94 (eds;H. K. Beyer et al.), 713, Elsevier, 1995.
13) J. Weitkamp et al., ibid., 94, 363 (1995).
14) M. K. W. Burgers et al., ibid., 94, 381 (1995).
15) K. Bornholdt and H. Lechert, ibid., 94, 619 (1995).
16) 紫藤貴文他, 第 11 回ゼオライト研究発表会予稿集, C8 総 , 161 (1995).
17) R. van Hardeval et al., DE4001805.

3.2.1.2 石油精製関連触媒

3.2.1.2.1 接触分解

最近の FCC 触媒の傾向としては、高オクタン価ガソリンに対する需要が高く、しかも世界的にガソリンの鉛規制が強化されているという状況から、高ガソリン収率型触媒よりも高オクタン価型触媒が多く使われるようになっている。一方、FCC の原料油としては一般に減圧蒸留軽油 (VGO) が用いられてきたが、最近では多くの FCC プラントで残油混合油の処理が行われている。このため、残油分解に適した触媒に対する要望も高まっている。

通常のゼオライト系 FCC 触媒に使用されるゼオライトは希土類交換 Y 型ゼオライト (REY) と USY に大別される。一般に REY は高活性でガソリン選択性が高く、USY は高オクタン価ガソリンを与えるという特徴を有している。このような REY と USY の活性、選択性の違いを、Pine ら[1] はゼオライトの格子定数で整理できると報告している。すなわち格子定数が減少するほど転化率は低下するが、ガソリンのオクタン価は向上する。これは格子定数の小さいものほどゼオライトの酸密度が減少し水素移行反応が抑制されるためである。コーク選択性も格子定数と密接な関係があり格子定数が大きいほどコーク選択性は悪化する[2]。これは水素移行活性の高い触媒ほど重質留分からの水素引き抜きが活発となり、コーク前駆体である縮合多環芳香族の生成が促進されるためである。

以上のような理由から現状ではほぼ全ての FCC 装置において USY 系触媒が用いられており、VGO を分解してガソリンを得ることに関してなんら問題がない。しかし残油分解においては残油中の巨大分子を分解するために、より細孔径の大きなゼオライトの開発が望まれている。最近では VPI-5、MCM-41 のような細孔径の大きなゼオライトも開発されているが、酸性質、耐熱性に問題があり、実用化にはまだほど遠い状態である。

また最近の動きとして、環境規制の強化により MTBE(methyl tertiary-butyl ether) の需

要が増加しており、その製造原料であるイソブチレンを増産するため、FCC装置からのライトオレフィン収率を高めることが考えられている。FCC装置から得られるライトオレフィン中のイソオレフィンの濃度は平衡組成よりも少ないが、これはイソオレフィンのほうが直鎖オレフィンよりも水素移行反応速度が速く、イソオレフィンが選択的にパラフィンへ転化するためであると考えられている[3,4]。最近になって触媒メーカー各社は水素移行活性の低いイソブチレン増産型FCC触媒の開発にのりだしている[5-7]。将来このような触媒がFCC触媒の主流となることも考えられる。

3.2.1.2.2 水素化分解

水素化分解法は高温高圧下、水素気流中で原料油を分解し、ナフサや中間留分を製造する技術である。触媒は、ゼオライトやシリカアルミナなどの酸性の担体にNi-Mo、Co-Mo、Ni-Wなどを担持したものが使用されるが、場合によっては貴金属も用いられる。

ゼオライトとしては、以前は希土類金属をイオン交換したX型ゼオライトが用いられたが、現在はHY型ゼオライトが主流であり、とくにSiO_2/Al_2O_3比の高いUSYが用いられる。ゼオライトを用いた水素化分解触媒は活性が高く、広く使用されているが、減圧軽油から中間留分を選択的に製造する場合、細孔が小さいことからナフサが生成しやすい。

最近の研究では、MCM-41にNi-Moを担持した触媒が、減圧軽油のマイルド水素化分解において、Ni-Moを担持したUSY触媒、シリカアルミナ触媒に比べて水素化分解活性、水素化脱硫活性、水素化脱窒素活性が高いことが報告されている[8]。この触媒は通常の水素化分解条件ではUSY触媒より水素化分解活性は低いが、中間留分の選択性が高い。これはMCM-41の大きな細孔径とUSYよりは弱い酸性によるものと考えられている。

3.2.1.2.3 接触改質

ゼオライト系改質触媒が石油精製に用いられた例としては、UOPのLPGと高オクタン価ガソリン製造用がある。この場合はゼオライトの固体酸性を利用し、パラフィンの分解活性増をねらったもので、担体に水素型モルデナイトを添加している[9]。さらにこの効果の他にゼオライトの形状選択性を利用して、未反応n-パラフィンを選択的に水素化分解する方法としてMobilのSelect Forming Processがある[10,11]。しかしこれらは接触改質装置とのコンビネーション使用であり、ゼオライト系触媒の単独使用の例は聞かない。

ゼオライトが改質反応用担体として利用されない最大の理由は酸性が大きいため、分解活性が強すぎて転化率は高いが、改質反応の主反応である芳香族生成の選択性が低下するためでゼオライトの固体酸性の制御が利用上の重要課題と考えられる。そのような観点から、C6～C8パラフィンの脱水素環化活性の高いL型ゼオライトにアルカリ土類金属の導入とハロゲン化処理する方法[12]や、Rb、Csを含浸させたK-Lゼオライトを使用して芳香族収率と寿命を改善したもの[13]が発表されている。

また細孔径の小さなエリオナイトを従来型のPt系アルミナ触媒に混合することにより、n-パラフィンを選択的に水素化分解すると共に外表面の酸点での異性化活性の向上により、低芳香族で高オクタン価の改質油を得る方法[14]や前段に従来型触媒を使用し、後段にパラフィンの脱水素環化活性の高いPt-シリカライト触媒を使用する方法[15]等が開発されている。

3.2.1.2.4 異性化

石油精製において重要な異性化は、直鎖パラフィンを側鎖のある異性体に転化する方法であり、主としてペンタン、ヘキサンをオクタン価の高いイソパラフィンにする方法と、ブタンをアルキレーションの原料となるイソブタンにする方法がある。現在主流の方法は、水素加圧下で行う水素異性化法であり、水素化活性金属(主として白金)を固体酸性を持つ担体に担持した触媒が用いられる。異性化反応は化学平衡が低温でイソパラフィンに有利であり、反応温度が低いほうが好ましく、活性の高い触媒が望まれる。一般に酸性が強いほど活性が大きく、強酸性のゼオライトも用いられる。この方法ではハイソマー法が良く知られている。

Mobil 社の特許では、MCM-22 に Pt を担持した触媒は、商業品である貴金属含有モルデナイト異性化触媒と同等の活性をもち、246 ～ 260 ℃で平衡組成に近いヘキサン転化率を示すことが報告されている[16]。

3.2.1.2.5 水素化脱ロウ

水素化脱ロウは潤滑油や燃料中のワックス分を取り除き、低流動点の製品を製造するために重要な反応である。具体的には形状選択性を持たせた触媒を用い直鎖または分岐度の低いパラフィンを選択的に分解させるというものである。

低流動点製品を製造するプロセスとしてはまずモービル社の MLDW[17]、MDDW[18] が知られている。これらはいずれも触媒に ZSM-5 系を用いることも共通しており似た設計思想のプロセスであるが、前者は潤滑油処理用で後者がディーゼル軽油処理用と区別される。いずれも水素消費量が少なく経済性に優れるものであるが、コーク付着に伴う触媒活性の劣化が問題となる。水素による再生さらにはコーク燃焼による再生をすることにより触媒活性を回復することはできるが、頻繁に再生処理を行う必要がある。触媒劣化を抑制することに改良の余地が残っている。

また BP もすでに水素化脱ロウプロセスを開発している[19]。触媒系は Pt/H- モルデナイトであり、Mobil 社のプロセスとは異なる。水素化活性を有する金属を担持しているため触媒の劣化速度は小さいというメリットはあるものの、水素消費量は多くなるという欠点もある。

以上述べてきたプロセスの他に脱ロウ機能を付与した VGO 水素化分解、水素化処理も知られている。前者は Chevron 社の Isodewaxing で触媒としては従来ゼオライトよりも細孔の大きいシリコアルミノリン酸塩 (SAPO) を用いている[20]。後者は AKZO-FINA CFI プロセスで留出油の水素化脱硫と脱ロウを一段で行うものであり[21]、これもミクロポーラスマテリアルを含有していると考えられる。

3.2.1.2.6 軽油の低芳香族化

自動車用ディーゼルエンジンからのエミッションを減少させることを目的として、米国を中心に軽油組成の規制が強化されつつある。Table Ⅳ.3.5 はカリフォルニアおよびスウェーデンにおける新たな軽油組成の規制値であり、どちらの場合も軽油中の芳香族分は 10vol% 以下に制限されている。

Table Ⅳ.3.5 Specifications of reformulated diesel fuel.

	California	Sweden (Class 1)
Sulfur wtppm	500	10
Total aromatics vol%	10	5
Polyaromatics wt%	1.4	0.02
Nitrogen wtppm	10	-

芳香族水素化触媒は硫化物触媒と貴金属触媒に大別される。硫化物触媒は耐硫黄性は高いが水素化活性が低いため、極めて低いSVと高い反応圧力を必要とする。一方、貴金属触媒は水素化活性は高いが耐硫黄性が低いため、原料中の硫黄を極めて低いレベルにまで低減させなければならない。最近ゼオライトに担持した貴金属触媒が高い耐硫黄性を有することが報告されている[22-2]。これはゼオライトの酸性質により貴金属の電子状態が変化し、金属と硫黄化合物の貴金属への吸着力が弱まったためであると考えられている[25,26]。しかしゼオライトのこの酸性質により原料油の分解反応が併発し、生成物の収率が低下するという欠点がある。

3.2.1.2.7 アルキレーション

アルキレーションはイソブタンに低級オレフィン(主としてブテン)を付加させ、高オクタン価のイソパラフィン(アルキレート)を生成する方法である。現在、硫酸またはフッ化水素を触媒とする方法が用いられている。この方法では装置の腐食対策などのほかに廃触媒の処理の問題があり、ゼオライトをはじめとした強酸性の固体酸を用いた触媒の研究が行われている。触媒の失活が激しく工業化に至っていないが、具体的なプロセスの検討がなされている[27]。

アルキレーションでは生成物のトリメチルペンタンが吸着できる比較的に大きな細孔径のゼオライトが有利である。Mobil社の特許では、MCM-22がHY型ゼオライトに比べ、C_8パラフィンの選択率が高くかつトリメチルペンタン類の選択率が高いことが報告されている[28]。

3.2.1.2.8 含酸素燃料製造

米国では排気ガス対策としてガソリンに含酸素化合物配合が義務づけられており、日本でも一部のプレミアムガソリンにMTBEが配合されている。現在のところガソリン配合用含酸素化合物としてはMTBEが唯一の実用品といってよく、その他のエーテル、アルコールも数多く検討されているが、まだ実用段階に至っていない。MTBEは通常メタノールとイソブテンから酸性イオン交換樹脂を触媒として生産されているが、実験室規模では種々のゼオライト系触媒も検討されている。MTBE以外の含酸素燃料として米国などではエタノール、ETBE(ethyl tertiary-butyl ether)が農業政策、再生可能資源などに関連して重要な位置づけをされるが、日本では水とプロピレンから製造できるDIPE(diisopropyl ether)がむしろ製油所自給資源として重視される可能性がある。DIPEは酸性イオン交換樹脂で合成できるほかに、Mobilがβ-ゼオライトを触媒とする製造プロセスを提案し、その製造方法、およびガソリン配合剤としての性状を詳細に報告している[29,30]。DIPEはMTBEより製造条件が苛酷であり、比較的高い反応温度を必要とする。したがって、樹脂

触媒では耐熱性が不十分であり、ゼオライト触媒が有効であるようである。しかしゼオライト触媒でもまだ十分な反応速度は得られず、共存するスチームによる触媒劣化という問題も残っている。したがってDIPEを含酸素燃料として用いるにはさらなる触媒の改良が必要である。

なお、ディーゼル燃料にも排気ガス対策、資源再生、農業政策などに絡んで菜種油、そのメチルエステルなどが欧州を中心として検討されている。そのエステル化にゼオライト系触媒が有効であるという報告もある[31]。

参考文献

1) L. A. Pine, P. J. Maher, and W. A. Wachter, J. Catal., **85**, 466 (1984).
2) R. E. Ritter and G. W. Young, NPRA Annual Meeting, San Antonio, 1984, Preprint AM -84-57.
3) G. W. Young, W. Suarez, T. G. Roberie, and W. C. Cheng, NPRA Annual Meeting, San Antonio, 1991, Preprint AM-91-34.
4) W. C. Cheng, W. Suarez, and G. W. Young, AIChE Annual Meeting, Los Angeles, November 1991, Preprint 126D.
5) T. G. Roberie, G. W. Young, D. S. Chin, R. F. Wormsbecher, and E. T. Habib Jr., NPRA Annual Meeting, New Orleans, 1992, Preprint AM-92-43.
6) J. B. McLean, G. S. Koermer, and R. J. Madon, NPRA Annual Meeting, New Orleans, 1992, Preprint AM-92-45.
7) D. H. Harris, A. P. Humphries, and S. J. Yanik, Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints, **37**(3), 698 (1992).
8) A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, and J. B. Monton, J. Catal., **153**, 25 (1995).
9) U. S. Pat., 3,821,105 (UOP).
10) 石油学会編, プロセスハンドブック, VOL. 2, 1976.
11) U. S. Pat., 4,276,151 (Mobile).
12) 特公平 7-14483 (軽質留分新用途開発技術研究組合).
13) 特開昭 52-33632 (アントリブリ-ズ・ルシェルシュ・ダクティビテ・ペトロリエル).
14) J. Liers, J. Meusinger, A. Mosch, and W. Reschetilowski, Hydrocarbon Processing, **72**(8), 165 (1993).
15) 特開平 5-507096 (Chevron Research and Technology Company).
16) 特表平 6-500135 (Mobil Oil Corp.).
17) K. W. Smith, W. C. Starr, and N. Y. Chen, Oil Gas J., **78**(21), 75 (1980).
18) S. P. Donnelly, "MDDW Commercial Experience", Japan Petroleum Institute Symposium, Tokyo, November 1982.
19) J. D. Hargrove, G. J. Elkes, and A. H. Richardson, Oil Gas J., **77**(1), 103 (1979).
20) S. J. Miller, Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints, 38(4), 788 (1993).
21) T. Takahama, H. W. Homan Free, and J. Mertens, Nippon Ketjen Seminar, Tokyo, June 1995, Preprint H-3.
22) P. Gallezot and G. Bergeret, in Catalyst Deactivation (E. E. Peterson and A. T. Bell,

Eds.), Dekker, New York, 1987, p. 263.
23) P. A. Jacobs, in "Metal Clusters in Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 29 (B. C. Grates et al., Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1986, p. 357.
24) B. H. Cooper, P. N. Hannerup, and P. S. Andersen, Erdol und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie, Bd.47, Heft 9, September 1994, p. 330.
25) S. T. Homeyer and W. M. H. Sachatler, in "Zeolites: Facts, Figures, and Future", Elsevier 1989, p. 975.
26) W. M. H. Sachtler and A. Yu. Stakheev, Catal. Today, 12, 283 (1992).
27) Oil & Gas J., 92(13), 41 (1994).
28) U. S. Pat., 4,992,615 (Mobil Oil Corp.).
29) M. J. McNally, P. J. Costello, B. E. Johnson, and S. S. Wize, NPRA Annual Meeting, New Orleans, 1992, Preprint AM-92-28.
30) U. S. Pat., 5,208,387, (Mobil Oil Corp.).
31) M. Mittelbach, Energy Agric., 2(4), 369 (1983).

3.2.1.3 環境保全関連触媒 (脱 NOx)

フロンによるオゾン層破壊、硫黄酸化物 (SOx)・窒素酸化物 (NOx) 等による大気汚染が深刻化する中、環境保全に関する触媒技術に大きな期待が寄せられている。本調査対象となる環境保全触媒研究としては、燃料油中の脱硫・脱窒素および排ガス後処理技術等が挙げられるが、脱硫については前節の石油精製関連触媒の項にて取り上げているので、ここでは後者の排ガス後処理のうち、脱 NOx 技術に焦点を当て調査・検討を行った。

3.2.1.3.1 脱 NOx 触媒の現状と研究動向

NOx を低減、除去する技術としては、ガソリン自動車での三元触媒法、大型ボイラーでのアンモニアを用いる選択的還元法等、触媒を用いた排ガスの後処理技術が重要な役割を果たしている。しかし、ディーゼル自動車や小型定置式ディーゼル機関を用いたコージェネレーション等については、排ガス対策が十分に行われていないのが現状である。これらの排ガス中には高濃度の酸素が含まれているため、Pd-Rh 系触媒を用いた非選択接触還元法 (NSCR) を適用することは出来ない。これは、還元剤として作用する一酸化炭素、炭化水素が酸素により消費されてしまうためである。また、アンモニアによる接触還元法 (SCR) は、酸素過剰雰囲気においても適用可能であるが、保安上の問題からディーゼル車や小型定置式ディーゼル機関に使用することは困難である。

以上のような酸素過剰雰囲気にあるディーゼル排ガス等の NOx を低減させることを目的とした触媒による排ガス後処理技術として、近年、炭化水素類を還元剤とする NOx の選択的接触還元法が注目集め、ゼオライト等の種々のミクロポーラスマテリアルの触媒性能が議論されている。Table Ⅳ.3.6 にこれまでに報告された主な触媒系をまとめた。Held ら[1] と岩本ら[2] の Cu イオン交換 ZSM-5 触媒、浜田らのプロトン型ゼオライト[3]、固体酸系金属酸化物[4] 等の報告を契機に種々の触媒反応系が検討され、本反応に活性を示す触媒が数多く報告されている[5-23]。岩本らはゼオライト系触媒を中心に幅広い検討を行い、本反応には酸素の存在が不可欠であること[24]、ゼオライト中のカチオン種の選択により、活性

温度域を制御することが可能なこと[5]等を示した。浜田らは金属種を含まない種々のプロトン型ゼオライトのNO還元活性を見い出し、本反応と固体酸性との関連性を初めて示唆した[3]。彼らは、種々のゼオライトについてアンモニアTPD測定を行い、比較的強い固体酸性が活性に関与する因子ではないかと推測している[25]。その後、Ceイオン交換ゼオライトがプロピレンによるの選択還元に活性を示すことが御園生らによって報告された[7-9]。また、菊地らはGaイオン交換体が高い選択性を示し、種々のパラフィンおよびCH_4を還元剤とした反応系に有効であることを報告している[12,13]。Cu-ZSM-5に第2金属成分を添加したときの効果について調べたものには岩本ら[26]、寺岡ら[27]の報告がある。乾らは銅を含有したゼオライトのNO接触分解反応に対する触媒性能を調べている[11]。最近では、種々のメタロシリケート上で炭化水素が共存すると、酸素過剰雰囲気においてNOのN_2への転化反応が進行すること[28]、NO転化は微視的連続反応機構により進行することを報告している[11]。メタロシリケートのNO還元性能については以前に菊地らの報告があり[10]、鉄を含有したもので高い活性が得られることを報告している。この中で、彼らは触媒表面の活性炭素種がNO還元に関与していると推測している。

Table Ⅳ.3.6 Reports on the selective reduction of NOx.

触媒系	研究機関	文献
Cu-ZSM-5	Heldら（Volkswagen）	1)
	岩本ら（北大）	2)
H-zeolite	浜田ら（物質研）	3)
Co-, Ag-, Zn-, Pt-, ZSM-5	岩本ら（北大）	5),6)
Ce-zeolite	御園生ら（東大）	7),8),9)
Fe-silicate	菊池ら（早大）	10)
Cu-silicate	乾ら（京大）	11)
Ga-zeolite	菊池ら（早大）	12),13)
Cu-SAPO-34	石原ら（大分大）	14)
Co-β-zeolite	田畑ら（大阪ガス）	15)
Ag-saponite	佐藤ら（コスモ石油）	16)
Al_2O_3	浜田ら（物質研）	4)
Co-Al_2O_3	浜田ら（物質研）	17),18)
Ag-Al_2O_3	宮寺ら（資環研）	19),20)
SnO_2	寺岡ら（長崎大）	21)
Pt-BAS, Pt-Al_2O_3	Zhangら（住金鉱）	22)
	小渕ら（資環研）	23)

浜田らはゼオライトばかりでなく、アルミナ等の固体酸性を有する種々の金属酸化物も本反応に活性であることを見い出した[3]。さらに、酸化物以外の金属塩系固体酸や固体塩基性酸化物も還元活性を有すること[25,29]、固体超強酸として知られる硫酸処理チタニア、ジルコニアが高い選択性を示すことを報告した[30]。アルミナ触媒の改良についても検討し、Coを含有したもので低温域での反応促進効果を認めている[17]。岩本らもアルミナ系触媒への金属種の添加による低温活性化を試みて、金属種の違いによる効果を整理している[18]。その他、Agの促進効果については宮寺らの報告がある[19,20]。

一方、SnO_2[21]を始めとして、種々の金属酸化物の触媒性能が多くの研究者によって検討されている[31-34]。最近の研究の中では、白金系触媒が注目されている[22,23]。これらは、水蒸気やSO_2共存下においても低温域で高い触媒性能を発現する特長を有する。ディーゼルエンジン等の燃焼排ガス中には高濃度の水蒸気やSO_2が存在することから、これらの結果は非常に興味深い。ただし、白金系触媒を用いた場合、多量のN_2Oの副生が認められており、この対策が今後の課題として残されている[35-37]。

3.2.1.3.2 脱NOx触媒開発の課題と方向性

炭化水素によるNO還元反応機構に関しては多方面から検討が行われており、多くの総

説および解説書で取り上げられている[29,38-42]。現在のところ統一的な解釈を得るまでには至っていないが、大きく分けて以下の3つに分類することが可能と思われる。

A. NOと酸素によるNO_2中間体の生成

B. 炭化水素と酸素の反応による部分酸化中間体の生成

C. 炭化水素により還元された触媒表面上でのNO接触分解

反応機構により触媒に対して必要とされる機能も必然的に異なってくるものと予想されるが、いずれにせよ固体酸性質や炭化水素の活性化を促進するための遷移金属種は重要な役割を有しているものと考えられる。本反応においてゼオライト系触媒が高いNO還元性能を発現する理由には、ゼオライトの固体酸性質の他にイオン交換サイトやゼオライト骨格中に存在する金属種、あるいは拡散等の物理的要因が関与しているものと推測されるが、ゼオライト自体の役割に関しては不明な点が多く明らかとなっていない。

一方、本触媒技術のディーゼル排ガス等への適用には、共存する水蒸気およびSOxの影響が重要な問題となっている。特に、ゼオライト系触媒は高温・水熱条件下での脱アルミニウムやコーク析出・金属凝集等による活性劣化が著しい[43-46]。しかしながら、Cu-SAPO[14]、Co-Silicate[47]等は比較的高い耐熱性を有していること、フェリエライトをCoイオン交換すると水蒸気の影響を受けにくくなること[48-50]、Co-βゼオライトは水熱条件下でも長時間安定した性能を維持すること[15]、Agを高濃度担持したサポナイトは水蒸気の共存により反応活性が向上すること[16]等、今後の本触媒技術の実用化の可能性を示唆する報告も相次いで行われている。これらの調査結果から、酸素過剰雰囲気にあるディーゼル排ガス等のNOxを低減する高活性・高選択性触媒の開発には、1) 固体酸性質、2) 細孔構造、3) 耐水蒸気、耐SOx性等に着目した触媒設計が重要となろう。

大気汚染等の環境破壊が急速に進行している現在、上記の要素を満たす実用触媒の早期開発が切望されおり、新規ミクロポーラスをベースとした触媒系はその候補の1つである。

参考文献

1) W. Held et al., SAE Paper, 900496 (1990).
2) 岩本正和，小討論会「窒素酸化物低減のための触媒技術」予稿集，p.17 (1990).
3) H. Hamada et al., Appl. Catal., 64, L1 (1990).
4) Y.Kintaichi et al., Catal. Lett., 6, 239 (1990).
5) S. Sato et al., ibid., 12, 193 (1992).
6) H. Hirabayashi, Chem.Lett., 2235 (1992).
7) M. Misono et al., ibid., 1001 (1991).
8) C. Yokoyama et al., ibid., 1669 (1992).
9) C.Yokoyama et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 67, 557 (1994).
10) E. Kikuchi et al., Chem. Lett., 1063 (1991).
11) T. Inui et al., Catal. Lett., 13, 87 (1992).
12) K. Yogo et al., Appl. Catal. B, 2, L1 (1993).
13) K. Yogo et al., Catal. Lett., 17, 303 (1993).
14) T. Ishihara et al., Stud. Surf. Sci. Catal., 84, 1493 (1994).
15) 田畑ら, 第76回触媒討論会, 4B17 (1995).

16) K. Sato et al., Appl. Catal. B, submitted.
17) H. Hamada et al., ibid., 75, L1 (1991).
18) Y. Torikai et al., Catal. Lett., 9, 91 (1991).
19) T. Miyadera et al., Appl. Catal. B2, 199 (1993).
20) T. Miyadera et al., Chem. Lett., 1483 (1993).
21) Y. Teraoka et al., ibid., 773 (1993).
22) G. Zhang et al., Appl. Catal., B1, L15 (1992).
23) A. Obchi et al., ibid., B2, 71 (1993).
24) M. Iwamoto et al., Proc. 10th. Inter. Congr. Catal., 1285 (1992).
25) 浜田ら, 石油学会誌, 36, 149 (1993).
26) 由宇ら, 触媒, 33, 61 (1991).
27) 寺岡ら, 第5回環境触媒フォーラム研究発表会予稿, p.8 (1991).
28) 石橋ら, 日本エネルギー学会誌, 72, 98 (1993).
29) 浜田, 触媒, 33, 320 (1991).
30) H. Hamada et al., Chem. Lett., 2179 (1991).
31) 田畑ら, 石油学会誌, 36, 191 (1993).
32) I. Halasz et al., Appl. Catal. B2, 131 (1993).
33) B. Dziewiecka et al., Catal. Today, 17, 121 (1993).
34) N. Okazaki et al., Chem. Lett., 1195 (1993).
35) Y. Li et al., Appl. Catal. B1, L21 (1992).
36) J. N. Armor, ibid., B1, 221 (1992).
37) S. Kannan et al., Appl. Catal. B3, 109 (1994).
38) 伊藤ら, 表面, 30, 320 (1992).
39) 菊地ら, 触媒, 35, 530, (1993).
40) M. Iwamoto et al., Catal. Today, 22, 5 (1994).
41) 余語ら, ゼオライト, 12, 127 (1995).
42) 岩本ら, 触媒, 37, 614 (1995).
43) K. Kharas et al., Appl. Catal. B2, 225 (1993).
44) T. Tabata et al., Stud. Sur. Sci. Catal., 8, 409 (1995).
45) 寺岡ら, 触媒, 36, 88 (1994).
46) 難波, 丹羽, ibid., 36, 289 (1994).
47) S. Iwamoto et al., "Pros. Intern. Forum on Envir. Catal.'95", p.95 (1995).
48) Y.Li et al., Catal. Lett., 142, 561 (1993).
49) Y. Li et al., J. Catal., 150, 376 (1994).
50) Y. Li et al., ibid., 150, 388 (1994).

3.2.2 吸着・分離技術への応用

3.2.2.1 はじめに

ゼオライトは位置、形、大きさが規則的な細孔を持ち、その入口径は通常 0.2 ～ 1.0nm

で分子径に相当する。この細孔がゼオライトの吸着特性に関与し各ゼオライトが固有の入口径を有するためにふるい作用を生ずる。この項は、こうした分子ふるいの効果によるゼオライトの吸着能に焦点をあて、その吸着能がどのように各分野で利用応用されているかを調査しまとめたものである。

3.2.2.2 吸着・分離材

吸着・分離分野に使用されているゼオライトを調査してみると、ゼオライト膜では、モルデナイト、ZSM-5、グメリナイト、A型ゼオライト、SAPO、ZSM-11、フェリエライト、X型ゼオライト、シリカライト等の合成ゼオライトが主に検討されている。ところが膜以外の吸着・分離方法では、そのほとんどが合成ゼオライトではA型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライトであり、膜による分離では使用されていない天然ゼオライトも多く使用されている。天然ゼオライトでは、モルデナイト、クリノプチロライト、シャバサイト等が良く利用されており、実際に工業化されている。

3.2.2.3 膜による分離

ゼオライト膜は次のような3つの方法による合成方法が検討されている。高分子材料中に埋め込む方法では、高分子材料としてはシリコーンゴム、ポリジメチルシロキサン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、酢酸セルロース、エチレン－プロピレン共重合体、ポロクロロプレン、ポロアクリロニトリル、ポリエーテルスルフォン等が用いられ、ゼオライトとしては、シリカライト、ZSM-5、A型ゼオライト、Y型ゼオライト、X型ゼオライト等が用いられている。製膜の方法としては、高分子材料を有機溶媒に溶かし、これにゼオライトを分散した後、テフロンあるいはガラスプレート上にキャストして膜を作ることが一般的である[1-5]。製膜のしやすさ及び膜の多様性という点ではこの方法は優れているが、得られた膜の耐熱性、耐薬品性等という点では高分子材料を用いているためその分離対象には限界がある。また、高分子材料とゼオライト結晶との接着性も大きな問題である。

水熱合成法は、ゼオライトの一般的な合成法を応用したものであり、シリカ源、アルミナ源、アルカリ源および必要に応じて結晶化調整剤を含む水性ゲル混合物をアルミナ、ステンレス製多孔質基板存在下で所定の温度・時間水熱処理することにより、基板の上にゼオライト結晶を析出しようとするものである。膜の緻密化という点から水熱合成を数回繰り返すことも行われている。

気相輸送法は、水性ゲル混合物を乾燥して得た非晶質ゲルが、結晶化調整剤を含む水蒸気で処理するとゼオライト結晶が得られることに着目したものである[6-8]。Dongら[9]及び松方ら[10-13]はこの方法を応用して多孔質基板の上にゲルを塗布・製膜した後、種々の結晶化調整剤を含む水蒸気で処理することにより緻密な各種ゼオライト膜(フェリエライト、ZSM-5等)を合成している。この方法で得られるゼオライト膜も多結晶体であるが、膜厚の調整の容易さ及び用いる基板の形状に依存しないといった点から興味が持たれる。

しかし、いずれの方法においても、膜化できるゼオライトの種類は限られており、またゼオライト膜の大面積化は今後の大きな課題である。

3.2.2.3.1 ゼオライト膜による気体の分離

高分子材料中にゼオライト結晶(A, X型ゼオライト等)を埋め込むことにより合成されたゼオライト膜による気体の分離に関する報告は数多くある。ゼオライト含有量の増大とともに分離係数は増大しており、ゼオライト添加の効果は現われている。

ゼオライト結晶のみからなるゼオライト膜は、高温での使用が可能であることから世界各国で精力的に研究されているが、分離特性は現在のところクヌッセン拡散によって説明できる結果となっている。しかし、ごく最近、分子ふるい作用が発現していると考えられる活性化拡散を示す結果も得られており、今後の発展が期待される。

3.2.2.3.2 ゼオライト膜による液体の分離(浸透気化分離)

浸透気化法は膜の透過側を真空にして分離を行なうプロセスで、有機系溶液を分離するのに適した膜分離法であり[14]、ゼオライト膜の有効性を示す結果が幾つか報告されている。Hennepeらはシリカライト結晶をシリコーンゴムに埋め込んだ膜を合成し、アルコール/水系の浸透気化分離を行い、ゼオライト膜の分離膜素材としての有効性を最初に見い出した[1]。この他にもこうした高分子材料中にゼオライトを分散させたゼオライト膜による液体の分離が検討されている。

3.2.2.4 吸着による分離[15,16]

ゼオライトは特異な吸着性を有する吸着剤として利用されているが、その特徴には次のような点がある。

A. ゼオライト結晶の分子ふるい作用により、分子の形状及び寸法に応じた吸着分離が可能なこと

B. 結晶構造中のカチオンの作用により双極子、四極子、不飽和結合を有する物質及び分極性の高い物質を選択的に強く吸着すること

ゼオライトの結晶は規則的な構造を有するため、平衡吸着量のデータは活性炭のような吸着剤よりも再現性が高いものとして利用できる。

3.2.2.4.1 乾燥剤としての利用

ゼオライトの吸着特性に関して、最も基本的な特性は分子ふるい作用および極性効果による選択吸着性である。乾燥剤として用いられるゼオライトは主にA型ゼオライトである。水の有効分子径は約2.8Åであり、細孔径の最も小さい3A型にも吸着される。3A型には水のほかアンモニア、水素、メタノールなどの物質が吸着されるだけで、大部分の分子はその有効径が3A以上であり吸着されることはない。従ってある流体を乾燥する場合、その流体分子径よりも小さい細孔径を持つ適当なゼオライトを用いれば、分子ふるい能の無い活性アルミナ、シリカゲル等の乾燥剤で問題となる流体分子の吸着を避け、水のみを吸着させることができる。

3.2.2.4.2 乾燥剤以外の吸着剤としての利用

吸着分離技術は流体の分離法として蒸留、吸収と並ぶ主要な分離方法であり、石油化学、石油精製、鉄鋼、ガス製造等幅広い産業分野において利用されている。特に石油化学の発

展時期に、ゼオライトが吸着剤として登場した。極性分子への特異な吸着親和性や分子ふるい機能等の、既存の活性炭、シリカゲル、活性アルミナ等の吸着剤には無い、ゼオライトの優れた吸着特性を活用できる吸着プロセスが開発されている。

ゼオライトによる最も典型的な分子ふるいの応用例は、炭化水素混合物からの n- パラフィンの選択的吸着分離である。パラフィン炭化水素の分子径はエタン以下で約 0.4nm、プロパン以上の n- パラフィンでは約 0.49nm、メチル基 1 個を持つイソパラフィンでは約 0.56nm であり、ベンゼン環、ナフテン環はさらに大きいため、5A 型ゼオライトを用いることによって、炭化水素混合物から n- パラフィンのみを吸着分離することができる。実用的には n-$C_{22}H_{46}$(分子長約 3nm) くらいまでの吸着分離が可能である。

可塑剤用アルコールや洗剤用アルコールの原料である C_6 ～ C_{18} 程度のオレフィンの製造プロセスに、n- パラフィンの脱水素反応とゼオライトによる選択吸着作用の組み合わせによって n- オレフィンを製造する、UOP 社のパコール－オレックス (Pacol-Olex) 法[17] がある。一般に使用した原料オレフィンと、製品アルコールやアルキルベンゼン等の沸点差の大きなものは、蒸留操作によって容易に分離されるが、二つ以上の同じ炭素数の n- オレフィンと n- パラフィンとでは沸点差がほとんど無く、場合によっては沸点が重なるため、通常の蒸留操作では分離困難となる。このような場合でもオレックス法を用いれば、吸着剤の n- オレフィンと n- パラフィンの吸着特性の差を利用して高純度の n- オレフィンを分離することができる。

p- キシレンはポリエステルの中間原料であるテレフタル酸ジメチルエステルまたはテレフタル酸の素原料として重要な用途を持っており、この p- キシレンをいかに安価に製造するかが、ポリエステルの価格に大きく影響する。1969 年従来の方法と全く異なる p- キシレン分離法、パレックス (Parex) 法が発表された。この方法は吸着剤を使用するもので、混合キシレンから 1 回の操作によって高純度 p- キシレンを低コストでほぼ 100% 回収する方法である。従来のように費用のかかる精密分留や深冷分離などの操作を必要とせず、しかも固定床による液相での連続吸着分離プロセスであるため、従来法に比べて非常に有利である。

3.2.2.4.3 Pressure Swing Adsorption (PSA)

PSA とは、アメリカの Union Carbide 社によって開発された方法[18] で、吸着剤の吸着容量が被吸着物質の分圧によって変化することを利用し、高圧で他成分をを吸着させて高純度の目的成分を取り出し、低圧で脱着再生するサイクルを繰り返すものである。複数の吸着塔を用いれば、連続的に製品を取り出すことができる。

吸着剤は圧力変化に対する吸着容量変化の大きいものが有効であり、ゼオライトを主体として、不純物の種類、量、目標純度等により、活性炭、シリカゲル、活性アルミナなどが組み合わされている。

この方法は最初水素の精製に用いられたため、以下水素の精製に PSA を用いたケースについて説明する。原料ガスは通常 15 ～ 40kg/cm^{2}G で吸着塔に供給される。製品水素は吸着塔の圧力損失だけは低下するが、その低下は小さく供給された時とほぼ同じ圧力で取り出すことができる。吸着成分が飽和する前に、原料ガスの供給は自動的に次の吸着塔に切り換えられ、吸着が進んだ吸着塔は圧力を下げて脱着再生される。このときに、収率の

低下を防いだり、再生を速めるために製品水素の一部を用いてパージするなど種々の方法が工夫されている。サイクルは通常1～10分であるが、切り換え操作はすべて自動化されている。

3.2.2.4.4 イオン交換剤としての利用

ゼオライトのカチオン交換能については古くから良く知られ、イオン交換樹脂に置き換わるまで硬水軟化剤として用いられてきた。また現在では天然ゼオライトがアンモニアその他イオンの保持能をいかして土壌改良剤として多量に用いられ、合成ゼオライトが洗剤ビルダーに用いられている。

昭和30年代初めからトリポリリン酸ナトリウムが洗剤用ビルダーとして使われてきたがリン分の規制に伴い、代替物質の開発が世界的な規模で行われた。代替物質としては、NaA型ゼオライトが有効であることが明らかとなり[19]、低リンまたは無リン洗剤用のビルダーとして本格的に使われるようになった。洗剤の洗浄力は、配合するビルダーによって異なると考えられている。一般にカチオン交換容量の大きなものほど優れており、特にCa^{2+}交換容量に比例することが知られている[20]。ゼオライトでは、最大のイオン交換容量を有するものがNaA型であり、前述のように最も効果的な洗剤ビルダーである。

A型ゼオライトが結晶の状態を保ち、イオン交換性を有するのはアルカリ性の領域だけである。pHが低下して酸性領域に達すると、結晶が崩壊してゼオライトの機能を失う。従って、洗濯で使用されたゼオライトは大量の流水で洗われ、pHが低下してくるのに伴ってゼオライト中のアルカリ成分の大半は溶出し、その結晶は非晶質に変化していく。つまり洗濯に用いられたゼオライトは排水された後まもなく性質も組成も通常の泥と変わりの無いものになる訳である[21]。

3.2.2.5 課題と将来の展望

天然のゼオライトも大量に産出しており、且つ、種々のゼオライトが合成されているが、この吸着・分離分野で用いられているものはその中でも極わずかな種類である。すなわち、A型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、モルデナイト、クリノプチロライト及びシャバサイト等である。例えば、今回の調査では$AlPO_4$系のゼオライトを利用した例を見つけ出すことはできなかった。種々の合成法の開発によっていろいろなゼオライトが合成されてきているので、これらを上手に使えるシステムの開発が特に望まれている。

また、ゼオライト膜の分離膜素材についても、その可能性を示す研究成果はここ1～2年の間に数多く報告されるようになってきた。しかし、現在のところ、気体及び液体の分離にしろそのほとんどはゼオライトの細孔を積極的に利用したものではなく、ゼオライトと透過分子との相互作用を利用したものである。ゼオライト膜の最大の特徴はゼオライト結晶固有の細孔を利用した分子ふるいにある。

今後ゼオライトを有機物同士の分離、あるいはメンブレンリアクターとして化学反応系での応用まで発展させるためには、大面積化の問題はあるものの単結晶膜あるいは結晶粒界のない膜の合成法を確立しなければならず、ゼオライト結晶の成長過程に関する基礎的な知見がさらに必要になると思われる。さらにより効果的な吸着・分離を達成できる新しいゼオライトの合成方法の開発や、粉末状のゼオライトを成型する技術など今後の開発に

期待されるところは大きい。

今後PSAプロセスに匹敵する様な新プロセスの開発、触媒分野の技術との融合によって、吸着・分離機能と触媒機能を合わせ持ち、目的生成物をその触媒作用で合成するとともに、同時に副生成物を分離できるプロセスの開発、及びこの触媒および吸着分離剤となる新規なゼオライトの合成など、挑戦すべきテーマは数多く残されている。

参考文献

1) H. J. C. te Hennepe, D. Bargeman, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, J. Membrane Sci., 35, 39 (1987).
2) M. Goldma, D. Fraenkel, and G. Levin, J. Appl. Polym. Sci., 37, 1791 (1989).
3) M. Jia, K. V. Peinemann, and R. Behling, J. Membrane Sci., 57, 289 (1991).
4) M. Jia, K. V. Peinemann, and R. Behling, J. Membrane Sci., 73, 119 (1992).
5) J. M. Duval, B. Folkers, M. H. V. Mulder, G. Desgrandchamps, and C.A.Smolders, J. Membrane Sci., 80, 189 (1993).
6) W. Xu, J. Dong, J. Li, J. Li, and F.Wu, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 755 (1990).
7) M. H. Kim, H. X. Li, and M. E. Davis, Microporous Mater., 1, 191 (1993).
8) M. Matsukata, N. Nishiyama, and K. Ueyama, Microporous Mater., 1, 219 (1993).
9) J. Dong, T. Dou, X. Zhao, and L.Gao, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1056 (1992).
10) 松方正憲, 西山憲和, 上山惟一, ケミカル·エンジニヤリング, 38, 917 (1993).
11) M. Matsukata, N. Nishiyama, and K. Ueyama, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 339 (1994).
12) M. Matsukata, N. Nishiyama, and K. Ueyama, Stud. Surf. Sci. Catal., 84, 1183 (1994).
13) 西山憲和, 松方正憲, 上山惟一, 第10回ゼオライト研究発表会, C6 (1994).
14) 山田純男, 膜, 6, 168 (1981).
15) 原伸宜, 高橋浩, ゼオライト基礎と応用, 講談社 (1985).
16) 富永博夫, ゼオライトの科学と応用, 講談社サイエンティフィク (1993).
17) D. B. Broughton and R. C. Berg, Chem. Eng., 77, 86 (1970).
18) Union Carbide Corporation, U. S. Pat., 4,026,680 (1977).
19) 通産省, 衣料用合成洗剤洗浄力委員会報告 (1980).
20) 村田, 荒井, 油化学, 24, 281 (1975).
21) 中澤忠久, 油化学, 32, 205 (1983).

3.2.3 分子機能材料

3.2.3.1 クラスタークリスタル

3.2.3.1.1 はじめに

最近、物性物理学や光半導体分野などでクラスター(cluster)についての関心が非常に高まっている[1-7]。クラスターは原子や分子などの小集団を意味し、通常われわれが目にする巨視的な(これをバルク(bulk)と呼ぶこともある)物質とは異なり、量子サイズ効果(quantum size effect、電子など量子の状態密度関数がエネルギー軸に対して離散的になっ

てくる)が現れ、バルク物質(量子の状態密度関数はエネルギー軸に対して連続的)とは異なる物性を持つようになる。また、これら小集団が3次元的に規則正しく配列したものをクラスタークリスタル(cluster crystal)と呼ぶことにする。クラスタークリスタルは、特に光学材料への応用を考えた場合には、クラスターが3次元的に規則正しく並ぶことに因るメリット－例えばコヒーレント(coherent)な光を創り出せる－があるため、最近特に関心が寄せられている。

量子サイズ効果は電子や励起子(exciton)が狭い空間(nm～数10nm程度)に閉じ込められて自由な運動が束縛された結果現れる現象であり、1次元閉じこめを量子井戸(quantum well)、2次元閉じ込めを量子細線(quantum wire)、3次元閉じ込めを量子ドット(quantum dot)と呼ぶ。このような量子構造は量子サイズ効果を利用した新しい電子デバイスや光デバイスの登場を約束するものであり、この分野の研究は最先端研究として注目されている。特に電子の2次元性を用いた量子井戸レーザーや励起子の量子閉じこめシュタルク効果を利用した光変調器などは今や実用に供されており、現在ではさらに電子の低次元性を利用することを目指して、量子細線や量子ドットを有する光デバイスの研究が半導体レーザーの分野を中心に活発に行われている。量子構造を実現する手段としては、現在光半導体技術が最も進んでいるが、最先端設備を駆使せねばならないことから高額な設備費が必要なこと、光技術そのものがまだ発展段階(例えば極微細ビーム加工技術として重要な波長の極めて短いレーザーなどの開発がまだ完成していない)にあるため、厳密な意味では、まだクラスタークリスタルと呼べるような理想的な量子構造が得られていないのが現状である。

一方、このような高額な光半導体設備を要せず通常の化学実験室なみの安価な設備で理想的に近いクラスタークリスタルを作製する新規な方法が最近注目され始めている。[8-12] この方法の基本は、ナノメーターサイズ(nanometer size)の3次元的に規則配列した細孔構造をもつミクロポーラスクリスタル(microporous crystal)をホスト(host)結晶として、この細孔内に包接する形でゲスト(guest)であるクラスターを閉じ込めて、理想的なクラスタークリスタルを作製しようとするものであり、安価な純化学的手法で簡単にクラスタークリスタルが作製できるメリットがある。ただし、この分野の研究はまだ緒についたばかりであり、どのようなクラスタークリスタルが実現可能であり、またそれがどのような新機能を引き出してくれるかを明らかにするためには、今後この分野の研究を産官学共同で活発に推進して行く必要がある。

本稿では、このようなクラスタークリスタルを実現するホスト結晶としてのミクロポーラスクリスタルに焦点を絞り、どのような結晶群がその候補となり得るか、また実際にそのようなホスト結晶の中にゲストであるクラスターを入れた時にどのような効果が現れたかというクラスタークリスタルとしての代表的な実例を紙面の関係上一つだけ紹介する。

3.2.3.1.2 ミクロポーラスクリスタル

クラスタークリスタルを実現するためには、上述したように、クラスターを入れるホストのナノメーターサイズのミクロな細孔構造が規則正しい3次元構造になっている必要がある。したがって、そのような多孔性物質としては、不規則な細孔構造をもつ多孔性セラミックスや多孔性ガラスではなく、規則的な細孔構造をもつゼオライトに代表されるミクロポーラスクリスタルのみがその候補物質となる。特に、ゼオライトは、化学組成がアル

ミノケイ酸塩であるため、光ファイバーなどで利用されている石英と同様に、光に対する透過性がよく、しかも絶縁体であるため、クラスターを組み込んだゼオライトは光スイッチや量子レーザーなど光量子材料として将来展開できる可能性が高い。また、ゼオライトは比較的温和な温度圧力条件(通常、373～473K、0.1～2MPa)下で生成した天然鉱物なので、その合成もた易く、クラスタークリスタルのホスト結晶として格好の研究対象となり得る[13]。

ゼオライトには、天然ゼオライトの他に天然ゼオライトの実験室的合成法を確立したR. M.Barrerの精力的な研究成果による合成ゼオライトと、その後米国のUCC社のLinde部門やMobil Oil社などによってはじめて合成技術が確立されたA型ゼオライト(LTA)やZSM-n型ゼオライトなどの非天然型の合成ゼオライトがある。

これら典型的なゼオライトは一般式:

$$M^{m+}_{x/m}(Al_xSi_{1-x})O_2 \cdot nH_2O$$

で表されるアルミノケイ酸塩であり、通常AlおよびSi源を含むpH10程度のアルカリ性水溶液を水熱処理することにより簡単に合成できる。最近このAlやSiをGaやPなどいろいろな元素で完全置換もしくは一部置換した結晶群($AlPO_4$-nや$GaPO_4$-nなど)もあり、ゼオライト類似化合物と呼ばれている。ゼオライトおよびゼオライト類似化合物は、外界とアクセス可能な細孔構造をもち、サブナノメーターからナノメーターサイズの細孔が結晶内にたくさん規則的に配列している。これら結晶群の化学組成、細孔構造の詳細については総説[14-18]あるいは本報告書の3.1.1および3.1.3節の内容を参照して頂きたい。

これに対し、同じサイズの規則的細孔構造をもちながらも外界とアクセスできない独立したかご状空洞(cage)をもつ結晶群がある。その代表的なものが天然鉱物のメラノフロジャイト(melanophlogite)であり、その化学組成は一般式:

$$2[5^{12}] \cdot 6[5^{12}6^2] \cdot 46SiO_2$$

で示される。$[5^{12}]$は3次元的に頂点共有で無限につながった$[SiO_4]$四面体の骨格構造が創り出す酸素5員環を基本とした5角12面体のかご構造であり、この空洞にはN_2、Kr、Xe、CH_4のような比較的小さなガス状分子が吸蔵され得る。また、$[5^{12}6^2]$は同じく12個の酸素5員環とさらに2個の酸素6員環とから成る14面体のかご構造であり、この空洞にはN_2、Kr、Xeの他にこれよりもやや分子径の大きいN_2O、CO_2、CH_3NH_2などが吸蔵され得ることが知られている(Fig. Ⅳ.3.17[19]、この図は立方ガス水和物Ⅰ($2[5^{12}] \cdot 6[5^{12}6^2] \cdot 46H_2O$)の結晶構造であるが、メラノフロジャイトの結晶構造はこれと同等である。すなわち、立方ガス水和物Ⅰではこの図の多面体の各頂点がO原子でその隣り合った頂点と頂点を結ぶ稜の中点にH原子であるのに対し、メラノフロジャイトで各頂点がSi原子でそれらの稜の中点にO原子が位置している)。この空洞中に閉じ込められたN_2、CH_4、CO_2はメラノフロジャイトを400℃以上に加熱してはじめて外界へ放出されることがわかっており、すべての包蔵ガスを完全に外界へ追い出すためには1000℃以上の熱処理が必要である。また、メラノフロジャイト自身の特異な結晶構造は少なくとも1175℃までの熱処理では破壊されず、この構造が壊れてより熱力学的に安定な相であるクリストバル石(cristobalite、シリカの多形の1種)に相転移する温度は1475℃である。このように、メラノフロジャイトは骨格構造の化学組成がシリカであり、ゲスト分子を強く包接することから、このような化合物の総称名としてクラスラシル(clathrasil)という用語も使われる。

最近ではメラノフロジャイトと同じように特異なかご構造を持つ新しいクラスラシル群、ドデカシル (dodecasil)-3C(16[5^{12}]·8[$5^{12}6^{14}$]·136SiO_2)、ドデカシル -1H(3[5^{12}]·2[$4^35^66^3$]·1[$5^{12}6^8$]·34SiO_2) 及びデカドデカシル (decadodecasil)-3R(6[$4^35^66^1$]·9[5^{12}]·6[$4^35^{12}6^18^3$]·120SiO_2) が次々と合成されている[7,8]。Fig. Ⅳ.3.18[22] にはこれら一連のクラスラシル化合物群のかご構造内におけるガス分子の包蔵状態を示す。理想的な量子ドットのクラスタークリスタルの作成を研究目標とするのであれば、孤立したかご構造があるこのようなクラスラシルをホストとして選択するのが最適であろう。ただし、クラスラシルにクラスターを導入する場合は、ホストであるクラスラシルの合成時にクラスターとなる原料をあらかじめ介在させておかなければならないのがクラスタークリスタル合成の手法の選択の幅を少し狭くしているという欠点は否めない。これに対し、ゼオライトやゼオライト類似化合物は、ゲストであるクラスターをホスト合成後でも導入可能であり、クラスタークリスタルの合成という立場からは有利である。

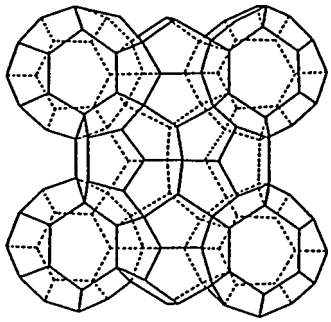


Fig. Ⅳ.3.17 Crystal structure of cubic gas hydrate I (2[5^{12}]·6[$5^{12}6^2$]·46H_2O). Gas molecules, such as Ar, Xe, CH_4, H_2S, Cl_2, are clathrated in the two kinds of polyhedra cage, i.e., 12-hedron cage [5^{12}] and 14-hedron cage [$5^{12}6^2$].

ミクロポーラスクリスタルをホストとした場合には、ゲストであるクラスターの大きさは短径が最大でも 1.5nm 程度であり、それ以上の大きさのクラスターを導入したクラスタークリスタルを合成することは物理的に不可能である。もし 10nm 程度のクラスターをゲスト

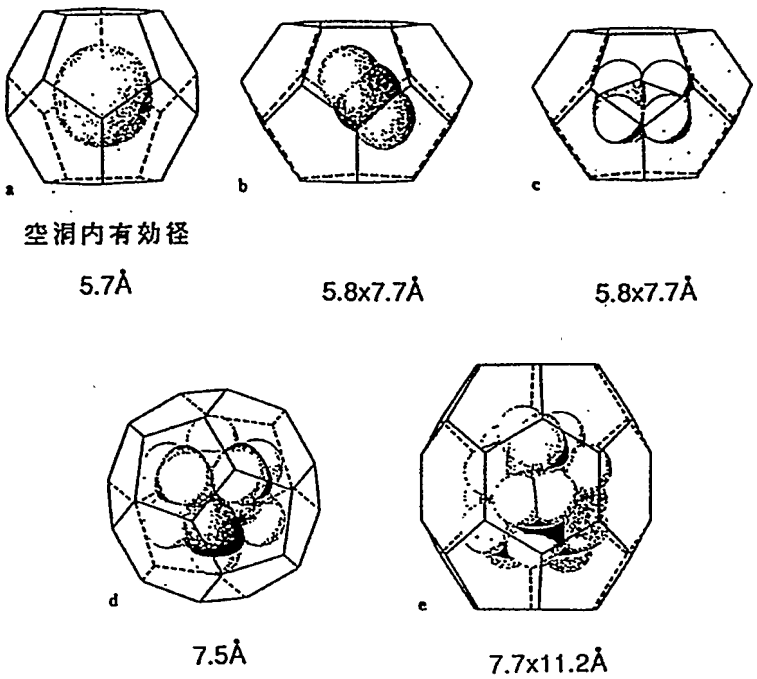


Fig. Ⅳ.3.18 Gases clathrated in the cages of various clathrasils.
a: Xe in the 12-hedron cage [5^{12}] of melanophlogite.
b: CO_2 in the 14-hedron cage [$5^{12}6^2$] of melanophlogite.
c: CH_3NH_2 in the 14-hedron cage [$5^{12}6^2$] of melanophlogite.
d: Piperidine in the 16-hedron cage [$5^{12}6^4$] of dodecasil-3C.
e: Adamantylamine in the 20-hedron cage [$5^{12}6^8$] of dodecasil-1H.

としたクラスタークリスタルを得たいのであれば、結晶性あるいは熱安定性という点ではミクロポーラスマテリアルより少し劣るが、3.1.2 節で言及されているメソポーラス・モレキュラーシーブ (mesoporous molecular sieve) をホストとして選択するのがよいであろう。

3.2.3.1.3 クラスタークリスタルの量子機能

前述したように、クラスタークリスタルの研究はまだ始まったばかりで技術的集積が十分行われていなく、クラスタークリスタルの合成例そのものも少ないので、その量子機能まで含めた実例は極めて少ないのが現状である。もちろん、量子サイズ効果をともなう機能に特化しない分子機能ということであれば、触媒機能などで触媒そのものがクラスタークリスタルであるということを特に意識せずに使用している場合もあるが、ミクロポーラス材料の触媒機能については 3.2.1 節で詳述されているので、ここでは触媒機能については特に言及しないこととする。そこで、本節では最近報告されたクラスタークリスタルの新機能の実例の一つ、磁気的機能 [9,23-25] を紹介することにしたい。

Fig. Ⅳ.3.19[25] は A 型ゼオライト (IUPAC 命名法では LTA、典型的化学組成は $Na_{12}(Al_{12}Si_{12})O_{48}$) の陽イオン位置を K^+ で置換した A 型ゼオライト (K-A と記すことにする、実験的な化学組成は $K_{10}NaH(Al_{12}Si_{12})O_{48}$) をホストとして、この中に K 蒸気を導入して、このゼオライトの α - ケージ (α -cage あるいは supercage) 内に K クラスターを包蔵したクラスタークリスタル (K/K-A と記すことにする) の模式図である。K クラスターの導入量によって最初は白色であったゼオライトは暗青色から暗赤色を経て金色の金属光沢へと変化し、α - ケージ 1 個当たり、すなわち単位格子 1 個当たり K 原子 7.3 個で導入量は飽和する。

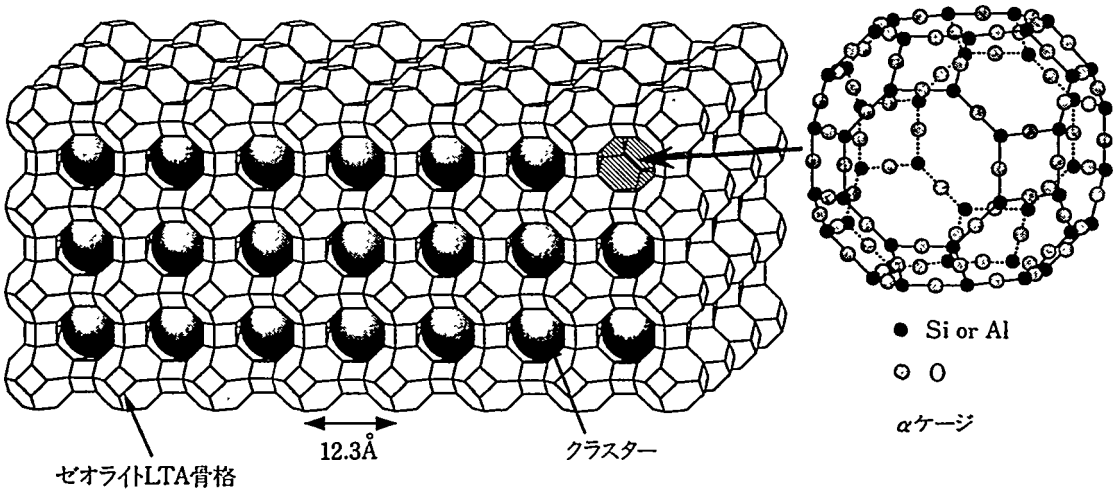


Fig. Ⅳ.3.19 Structure model of the cluster crystal K/K-A where K clusters are formed in the α-cage of K-exchanged A type zeolite (LTA).

K は 4s 電子を 1 個もち、K の 4s 軌道半径は非常に大きく互いに軌道が一部重なり合うので、4s 電子は等価な K^+ 原子間を自由に移動でき、しかもゼオライト骨格は負に帯電しているから電子はすべて α - ケージに閉じ込められ、K の電子クラスターができたことになる。

そこで、K 原子導入量すなわち K クラスター 1 個当たりの電子数 (あるいは α - ケージ 1 個当たりの電子数とも言える) を変数として磁化の大きさを実験的にプロットしてみると

Fig. Ⅳ.3.20[25] のようになる。すなわち、5個の電子(あるいは5個のK原子)からなるクラスターがA型ゼオライトK-Aのα-ケージ内に形成されると磁化が1.7Kで最大になる。またこの時の磁化率は1emu/cm³以上となり、強磁性的相互作用が電子間に働いていることがわかる。ちなみにK原子の場合、もし電子間に全く相互作用がなければ、磁化率は液体He温度でも10^{-4}emu/cm³程度にしかならない。

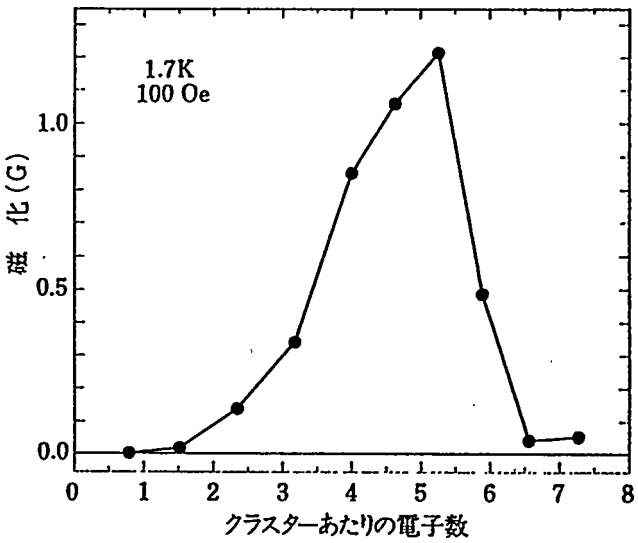


Fig. Ⅳ.3.20 Plots of magnetization of the cluster crystal K/K-A against the number of electrons per K-cluster. Temperature of the measurement was 1.7 K and the magnetic field applied was 100 0e.

Fig. Ⅳ.3.20に見るように、α-ケージは直径が1.1nmの球体と見ることができ、この中に電子が局在化するようにゼオライトの骨格が無限の高さの障壁をもった球形井戸型ポテンシャルを形成しているとすると、電子の局在量子状態には、1s(2)、1p(6)、1d(10)、2s(2)……の準位が現れる。また、LTAでは、α-ケージが単純立方構造で配列しているので、これらの量子準位は、隣接するα-ケージ内の局在状態と波動関数が一部重なり、エネルギーバンドができるものと考えられ、電子濃度が増加すると、このエネルギーバンドを下から順に満たしてゆくこととなる。したがって、強磁性的相互作用が発現するのは、クラスターの量子準位が1s(2)、1p(3)のように占有された時であり、1p軌道のちょうど半分が満たされた状態(half-filled shell)に相当し、3d軌道をもつ磁性原子の強磁性的相互作用の発現の場合とよく似ている。

このように、ミクロポーラスクリスタルをホストとして選び、クラスタークリスタルを実現することにより、従来全く知られていなかった新機能を発現させることができた。したがって、ミクロポーラスクリスタルはクラスタークリスタルのホストとしてこれから積極的な活用を図ることが、夢の量子ドットレーザー、超高速光スイッチ(非線形光学素子)などいろいろな量子デバイスの研究分野の発展のみならず、ここで紹介したような全く新規な機能の発現にも大いに資するものと期待される。

参考文献

1) G. A. Ozin and S. Ozkar, Chem. Mater., 4, 511 (1992).
2) G. Graff, Science, 254, 1306 (1991).
3) G. D. Stucky and J. E. MacDougall, Science, 247, 669 (1990).
4) 萱沼洋輔, 固体物理, 24, (1989).
5) 萱沼洋輔, 応用物理, 61, (1992).
6) 難波進,「メゾスコピック現象の基礎」, オーム社, p.87 (1994).
7) 種村榮, 名工研報告, 44, 203 (1995).
8) 野末泰夫, 固体物理, 26, 367 (1991).

9) 野末泰夫, 日本応用磁気学会誌, 17, 863 (1993).
10) 寺崎治, 固体物理, 27, 601 (1992).
11) 寺崎治, 日本金属学会会報, 30, 251 (1991).
12) 佐藤満雄, 表面科学, 14, 209 (1993).
13) 鈴木邦夫, 新重光,「実験化学講座 16(第 4 版)「無機化合物」」, 丸善, p.518 (1993).
14) 山中昭司, 新重光, 表面, 29, 387 (1991).
15) 佐野庸治, 清住嘉道, 新重光, 季刊化学総説「マイクロポーラス・クリスタル」(No. 21), 日本化学会編, 学会出版センター, p.8 (1994).
16) 佐野庸治, 清住嘉道, 新重光, PETROTECH, 16, 36 (1993).
17) 新重光,「多孔性セラミックスの開発・応用」, シーエムシー, p.55 (1984).
18) 新重光, 清住嘉道,「多孔性セラミックスの開発と応用 II」, シーエムシー, p.64 (1991).
19) A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry (4th edit.)", Clarendon Press, Oxford, p. 545 (1975).
20) H. Gies, F. Liebau, and H. Gerke, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21, 206 (1982).
21) N. C. M. Alma-Zeestraten, J. Dorrepaal, J. Keijsper, and H. Gies, Zeolites, 9, 81 (1989)
22) F. Liebau, "Structural Chemistry of Silicates-Structure, Bonding, and Classification", Springer-Verlag, p.240 (1985).
23) 野末泰夫, 固体物理, 28, 239 (1993).
24) 野末泰夫, 材料科学, 31, 10 (1994).
25) 野末泰夫, 小平哲也, 応用物理, 64, 761 (1995).

3.2.3.2 メソポーラスモレキュラーシーブを用いた分子機能材料

3.2.3.2.1 はじめに

メソポーラスモレキュラーシーブ (ex. MCM-41 や FSM-16, 3.1.2 参照) のナノサイズの細孔内を物質合成の反応場として利用し、通常の合成では得られない特異な機能を有した分子機能材料を創製する試みが始められた。メソポーラスモレキュラーシーブは、A. 細孔構造が物質のナノオーダの構造制御に適している、B. 細孔容量が大きく、機能物質を多く取り込むことが可能、などの理由から、分子機能材料のホスト材料に適していると考えられる。メソポーラスモレキュラーシーブ自体が合成されて間がなく、これを利用した分子機能材料の合成の報告はまだ少ないが、今後これらに関する研究報告が増加することが予想される。

3.2.3.2.2 機能性有機分子の合成

機能性の有機分子には高分子量のものが多く、分子径は一般に大きい。メソポーラスモレキュラーシーブの細孔はその様な高分子量の有機分子の構造制御に適している。

MCM-41 の細孔内でアニリンを重合し、導電性のポリアニリンが合成された (Fig. IV.3.21)[1]。ポリアニリンは空気中では不安定であるが、細孔内では安定化されるため大気中での使用が可能となる。特異な導電特性はまだ見いだされていないが、合成条件の検討や他の有機導電体の合成を試みることにより、超伝導などの機能も期待される。

ポルフィリンは、生体内での酸素運搬、電子伝達等重要な機能を果たす機能性有機分子

である。また、有機合成触媒、光記録材料等の機能も見いだされている。FSM-16の細孔内でポルフィリンの合成(Fig. Ⅳ.3.22)を試みたところ、選択性よくポルフィリンが合成された[2]。これは、ポルフィリンの分子径がFSM-16の細孔径に一致するためである。

感光体として知られる2,4,6-トリフェニルピリリウムイオンをMCM-41の細孔内に導入した触媒(Fig. Ⅳ.3.23)は、cis-スチルベンの異性化反応に高い活性を示すことが報告された[3]。細孔により感光体が分子レベルで分散されたため、高い活性が発現されると考えられる。

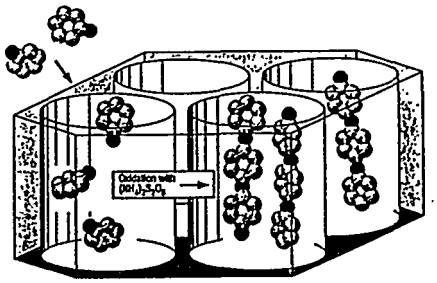


Fig. Ⅳ.3.21 Synthesis of polyaniline in the pore of MCM-41.

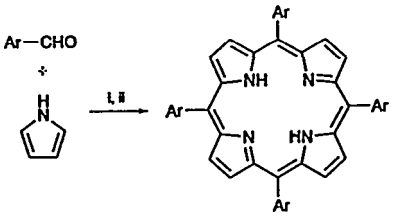


Fig. Ⅳ.3.22 *meso*-Tetraarylporphyrin synthesis.

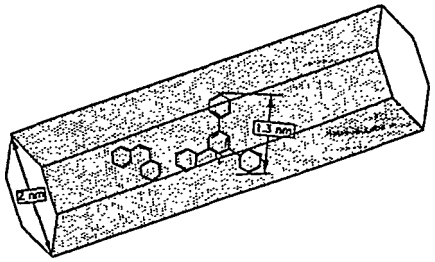


Fig. Ⅳ.3.23 2,4,6-Triphenylpyrylium ion included in the pore of MCM-41.

3.2.3.2.3 金属の超微粒子の合成

細孔内でのPtやPdの超微粒子の合成が報告されている。貴金属塩の水溶液を浸み込ませ、水分の蒸発後焼成する簡単な操作で、細孔径に対応した2–3nmのPtやPdの超微粒子が合成されている[4,5]。また、特異な$[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}$の生成も確認されている[6]。これらの物質は、ガソリン合成[7]、メタン燃焼[5]、低温のCO酸化反応[8]等の触媒として高い活性が報告されている。

これら金属超微粒子の合成は触媒への応用だけでなく、特異な導電特性が期待される量子ドットあるいは細線の実現に結び付く研究として注目される。

3.2.3.2.4 半導体酸化物の合成

MCM-41の細孔内に生成させたFe酸化物について、その半導体エネルギー準位のシフトが確認された[9]。細孔径を変化させることにより、半導体のエネルギー準位が制御された。

参考文献

1) C. G. Wu et al., Science, **264**, 1757 (1994).
2) T. Shinoda et al., J. Chem Soc., Chem. Commun., 1801 (1995).
3) A. Corma et al., J. Am. Chem. Soc., **116**, 9767 (1994).

4) 稲垣ら，触媒，37, 191 (1995).
5) 武藤ら，日本化学会第69春期年会講演予稿集，I，p.2 (1995).
6) 末永ら，日本化学会第69春期年会講演予稿集，I，p.45 (1995).
7) T. Inui et al., Catal. Lett., 29, 271 (1994).
8) U. Junges et al., J. Chem Soc., Chem. Commun., 2283 (1995).
9) T. Abe et al, J. Chem Soc., Chem. Comun., 1617 (1995).

3.3 ミクロポーラスマテリアルの組織解析の新展開

新規ミクロポーラスマテリアル材料の合成および機能(吸着・触媒特性、ガス分離、電子・工学物性)付与に関する研究開発において、材料の微細組織・構造解析は必要かつ不可欠な研究要素である。特に、近年高度化されつつある電子顕微鏡とその周辺技術、表面解析技術、分光学的解析手法さらにコンピュータ技術を用いたシミュレーションなどにより新たな事実が明らかにされつつある。こうした解析手法の高度化は、従来のような経験によって補われてきた研究開発を効率的にするとともに新たな指導原理の構築に貢献している。

これら評価技術のうち電子顕微鏡による評価とコンピュータシミュレーション技術の発展状況につい調査し、ミクロポーラス材料の構造解析や特性評価等における最近の展開について報告する。また、これらの手法における問題点を抽出し、今後の研究課題を示唆したい。

3.3.1 電子顕微鏡

電子顕微鏡によるミクロポーラスマテリアル材料の評価は、他の殆ど全ての評価手法が間接的・統計的なものであるのに対して、細孔を個々に確認することが可能な唯一の手段でありその評価が直接的である点に於いて極めて有力な手段と言える。また、結晶構造における評価についても、X線回折では得られない局所領域の格子欠陥の解析は電子顕微鏡法が唯一の手段であると考えられる。このように、材料の本質的な特性を評価することが可能である電子顕微鏡技術は多くの長所と共に解決すべき幾つかの問題点もある。以下にこれらのことを加味しながらミクロポーラスマテリアル材料に対する電子顕微鏡技術利用の現状と問題点について報告を行う。

3.3.1.1 透過型電子顕微鏡観察へのデジタル画像記録手法の応用

ゼオライトおよびその類縁化合物は標準状態に於いて準安定相である。そのために加熱や化学的環境に対して影響を受け易い。同時に、これら化合物は電子顕微鏡観察下における電子線照射環境に対しても非常に敏感であり、通常の高分解能観察といわれる数十万倍での観察条件下に於いてほぼ瞬時に非晶質化し困難である[1,2]。これらのことからTEMによる高分解能観察が極めて有力な手段であると考えられていたにも関わらず、実際にこの手法によって評価されることは多くなかった。

この問題点を解決するための手段として、デジタル画像記録手法を用いた低電子線照射観察が試みられている[3,4]。この手法は、通常の観察条件に対して1/50～1/100の低電子線照射密度で試料の観察を行い試料損傷を抑制しながら高分解能での観察を可能とするもの

である。現在知られているデジタル画像記録法手法はスロースキャン CCD カメラ[3]を用いたものとイメージングプレート[5]を用いたものとがある。これらの画像記録原理と基本性能について実例を示しながら以下に述べる。

3.3.1.2 スロースキャン CCD カメラによる TEM 低電子線照射量観察

スロースキャン CCD カメラは Fig. Ⅳ.3.24 に示すような構造を持っている。試料を透過した電子線は、一旦 YAG 単結晶によって光の信号に返還される。この信号は光ファイバーを経て CCD チップアレーに運ばれた後、デジタル画像信号としてコンピュータに送られ画像を作成する。市販のスロースキャン CCD カメラ (GATAN 社) は Table Ⅳ.3.7 に示す特性を持っている。

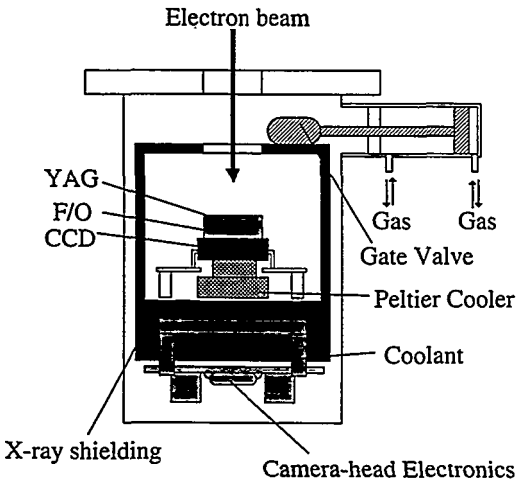


Fig. Ⅳ.3.24 Schematic representation of a Slow-Scan CCD Camera.

Table Ⅳ.3.7 Efficiency of Slow-Scan CCD Camera.

Sensitivity	50 times higher than TEM film
Dynamic range	＞4000 : 1
Signal linearity	＜1% over the full range

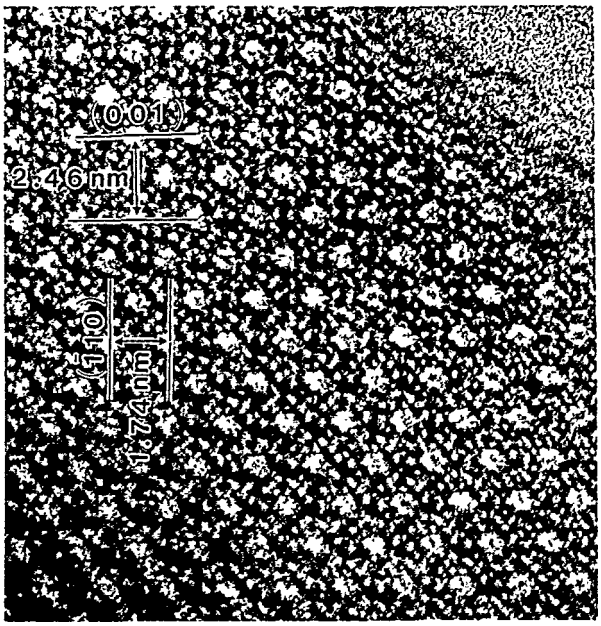


Fig. Ⅳ.3.25 HERM micrograph of the zeolite Y observed along the <110> direction.

このスロースキャン CCD カメラを用いて観察した例を Fig. Ⅳ.3.25 に示す[4]。試料はゼオライト Y(Si/Al = 2.6) である。観察条件は、直接倍率 39 万倍で照射電流 0.2A/cm^2 で画像記録時間は 2 秒としている。この条件は、普通のフィルム撮影における電子線ドーズ量の約 1/50 である。この像は <110> 方位から観察されたものであり、7.4 Å の細孔口径をもつスーパーケージが大きな白いコントラストとして確認できる。また、スロースキャン CCD カメラによって直接倍率 39 万倍で撮影された画像の分解能は、CCD のチップサイズが 25 μm 角であることから、1 Å 以下でありミクロポアのみならずゼオライト Y の基本単位であるソーダライト構造を反映したイメージを得ることができる[6]。このイメージは通常の観察手法で得ることが極めて困難である。さらに、画像がデジタル信号として記録されているため各種の画像解析が直接応用でき、フーリエ変換 (FFT) 処理を利用した短周期のノ

イズ除去や信号の平均化処理によるノイズ処理が可能となり画像の鮮明化が可能である。こうした画像処理との組み合わせによって通常のフィルムへの記録に対して1/100以下の電子線照射量での画像記録も可能となる。さらに、フィルム記録では入力される信号量(電子線量)と記録信号量の関係が直線的でないが、デジタル画像記録の場合にはこの直線性が極めて高く画像コントラストの持つ意味を定量的に評価することできる。従って、電子線回折理論に基づく計算結果との対比が容易であり、後述するコンピュータシミュレーション像とよく一致している。これらの特徴は、TEMによって得られる重要な情報の一つである電子線回折像の解析においても好都合となる。また、本手法の大きな特徴としてリアルタイムでの記録・再生が可能である点を挙げることができる。他の画像記録の手段では画像再生処理後に初めて撮影された像を確認できるのに対して、スロースキャンCCDは記録画像を確認しながら観察できる。ただし、こうしたデジタル画像記録手法の問題点は、画像の分解能を決定する画素サイズがCCDチップのサイズによって決定される点にある。即ち、低倍率で撮影した像を拡大すると画素を示すモザイク模様が現れる。また、CCDアレーが現時点では1インチ角が標準であることから記録視野の広さがフィルムに比べて約1/8しか得られない。さらに、画像コントラストの定量性についてもYAGを用いた電子線→光信号変換により、隣接する画素領域の情報の滲み出しの可能性が考えられるため、厳密な定量的議論においては詳細な検討を必要とする。

3.3.1.3 イメージングプレートによるTEM低電子線照射量観察

CCDと共に現在検討されているデジタル画像記録手法として、イメージングプレートがある[7]。これは、通常のフィルムと同様の取り扱いで画像記録が可能であり、記録視野の広さもフィルムと同じである。画像はハロゲン系化合物の乳剤を塗布したプレートに記録され、その情報は専用の信号読みとり機によってデジタル信号として記録される。信号の読みとり方法は、微細なレーザービーム(19 μmϕ)をプレートに照射しながら全範囲にわたってプレートを連続的に走査し、レーザー照射によって励起された光量を単位時間毎に積算し記録するもので、走査速度とビームサイズによって画素が決まる。実際の画素サイズは読みとり走査時の機械的な位置精度によって決まる。その結果、分解能を決める画素サイズはCCDとほぼ同様で約25 μmである。

本手法の特徴は、広い視野と極めて広いダイナミックレンジにあり低電子線密度照射条件下での画像記録を可能にしている。また、信号がデジタル化されているためCCDと同様に各種の画像処理・解析が可能であり画像の定量的な研究目的に使用される[8-10]。CCD方式との比較は議論の対象となるがこれまで実験によって検討された例はなく今後の課題である。

ただし、CCDがリアルタイムで画像入力・再生できるのに対して、イメージングプレートは通常の撮影と同様にオフラインでの画像再生が必要である。特に低電子線照射量観察においては画素間のコントラストおよび量子ノイズ効果の低減化などが問題となるが、入力信号の何%が像再生に寄与するかがこれらと深く関係する。この点は、両デジタル画像記録方式を比較検討する上では重要な課題の一つとなる。

これら、各々のデジタル画像記録手法には幾つかの問題点があるが、両者の利点をうまく利用し、欠点を補いあうことによってかなり幅広い展開が可能と思われる。ゼオライト

およびその類縁化合物の観察に必要な低電子線照射量条件での電子顕微鏡観察においては、これらデジタル画像記録手法は極めて有効であり、より多くの新たな知見を提供するものと期待される。

さらに、こうした技術は電子技術の発展に伴い現在もまた将来的にも大きく飛躍することは間違いないことであり、さらに強力な解析手法として定着するものと考えられる。本手法を用いた研究は、材料の微細組織評価に貢献するだけでなく、こうした材料への応用を通して現状の評価技術の限界を把握することによって、評価手法そのものの発展に寄与するものと考える。

3.3.2 コンピュータシミュレーション

コンピュータシミュレーションは様々な目的に対して幅広く展開されており、測定・観察データの解析や材料特性の発現機構解明(分子シミュレーション)に多くの知見を提供している。コンピュータシミュレーションは、従来の理論手法が適応可能な極めてシンプルな系のみでなく、より複雑な系への理論的アプローチの道を開きつつある。こうした状況下においてミクロポーラス材料へのコンピュータシミュレーションの応用も進められている[11,12]。ここでは、ゼオライトをはじめとするミクロポーラス材料へのコンピュータシミュレーション応用の現状と可能性について述べる。

3.3.2.1 分子シミュレーション

ミクロポーラス材料を対象とする分子シミュレーションは、分子動力学(MD)法やモンテカルロ(MC)法を用いた時間経過にともなう原子位置の動的な変化や、量子化学的な方法によるLoewemstein則の理論的裏付や化学吸着状態の安定構造の予想などと言った静的状態における微細組織構造の解析等に利用されている。

MD法は、多原子系に原子間相互作用を与え各原子に及ぼされる力を求めその運動方程式を時間の関数として求め各時間における原子の位置と速度を求める方法である。この方法を用いることによって、ミクロポーラス材料の細孔内における気体分子の拡散状態や吸着状態の時間経過にともなう変化を動的にシミュレートすることができる。実際の研究例としては、ZSM-5内でのNa^+、K^+等のイオン交換部位の決定[13]や同ゼオライト内でのメタン分子の拡散挙動の計算[14]などが行われている。これらの手法は、触媒機能や吸着機構の解析に多くの寄与をもたらすものと期待される。同様に、MC法も動的なシミュレーションを可能とする手法である。MC法の場合は、一定のポテンシャル場(ゼオライト骨格の造るポテンシャル場)に対して吸着分子の数を変化させてシミュレーションすることができ、ミクロポーラス材料の吸着サイト数や吸着量を求めることが試みられている。

一方、静的状態のシミュレーションにおいては分子力学(MM)法が広く用いられている。この方法は対象とする系の最も安定な(系のエネルギーが最小となる)状態を求める方法である。この方法は前述した動的な方法に比べてはるかに計算が容易であり、MD法やMC法が盛んに研究される以前は、ゼオライト内に配置した反応分子の吸着位置などを求めるために使用されてきた。さらに量子化学的な立場から第一原理に基づいて安定構造を予測する方法として非経験的(ab initio)分子軌道法がある。この方法は、電子軌道の状態を把

握することができ反応分子のエネルギー状態やゼオライト材料系の触媒反応過程を求められることから有用性が高いが、原子数の多い系への適用はコンピュータの演算速度の関係で事実上不可能である。しかし、現在では各種の近似法を用いることによって対応しており、例えばシリカジオール分子に水分子吸着した時の電子構造の変化を明らかにしている[15]。また、ゼオライト骨格構造における基本的な経験則として知られている、Al-O-Al結合を禁止するLoewenstein則の妥当性を理論的に証明することにも成功している[16,17]。さらに、これらの方法を多くのモデル化した仮想化合物に対して応用することによって、合成の可能性を推定する手段としても利用できると考えられ、新規物質の設計指針を与える貴重な方法となるであろう。

3.3.2.2　観察・測定データの解析

ミクロポーラス材料の構造・特性の評価手法としては、X線回折(XRD)による構造解析や電子顕微鏡観察による微細構造の直接観察、材料の化学状態の測定を対象とする分光学的手法(XPS、AES、EELS、NMR、IR)が主な手段となる。これら測定結果を正しく解析し、より多くの情報を抽出するためにはコンピュータシミュレーションによる方法が有効である。

電子顕微鏡による観察は直接的な解析手段である点において極めて有力であるが、ゼオライトやその類縁化合物はであるミクロポーラス材料系では、複雑な結晶構造を持つために回折された電子線が複雑に干渉し厳密な構造像を得ることができない。そのため、高分解能で観察された像であってもそれらをそのまま構造と対応させて解釈することは困難であり、シミュレーション像とのフィッティングによる解析が必要となる。Fig. Ⅳ.3.26にゼオライトの高分解能電子顕微鏡像とシミュレーション像を示す。ここで用いたシミュレーションはマルチスライス法によってなされている[18]。図に示すように両者のよい一致が確認される。シミュレーションにおいては原子配置がパラメータの一つとなっており、計算像と原子位置の対応関係は分かっている。従って、観察結果をシミュレーション像と比較することによって、観察像内での原子配置も決定される。イオンやクラスター等によって修飾された化合物についても同様にシミュレーションが可能であり、シミュレーション結果と観察結果を比較することにより、マイクロポーラス材料の修飾状態を知ることができる。

先に述べたMM法やDV-Xα法を用いることによって、分光学的な測定データの詳細な解析も可能となる。これらは、第一原理に基づく分子軌道計算法の一つであり、XPS、AESおよびEELSで測定される内殻空孔電子状態を理論的に扱うことができ、測定ピークプロファイルの複雑な微細構造やピークシフトの解析にも有効である。この応用例として、新規に合成されたフェリエライトの構造をMM法で求め、NMRデータの詳細についての解析に成功している。このシミュレーションによって求められた構造は、XRDおよび中性子線回折によって決定した構造と一致していた[19]。

各種の測定手段によって得られたデータの解析は、簡易的な手法として集積されたデータとの比較による経験的手法がこれまでは主であったが、上記各手法の応用によって適切な基準データの採取が困難な材料系やより詳細なデータの解析が可能となり、実験データに潜在するより多くの情報を引き出すことが可能となるであろう。

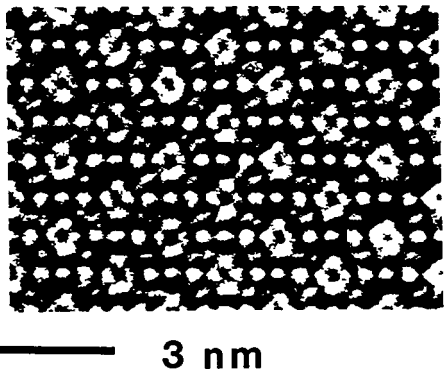


Fig. Ⅳ.3.26 HERM micrograph of the zeolite Y observed along the <110> direction.

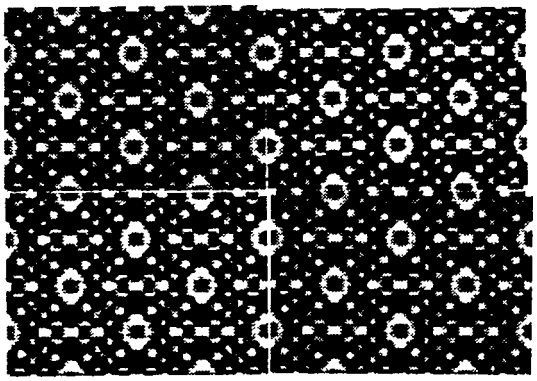


Fig. Ⅳ.3.27 Computer image of a zeolite Y simulated at the same conditions as Fig. Ⅳ.3.26.

3.3.3 その他

その他の項目として、これまでにほとんど研究例はないものの、有用性が高く重要な研究対象であると思われる電子顕微鏡技術について、その紹介を行うとともに現時点での課題を述べる。

3.3.3.1 電子顕微鏡内での動的その場観察

ミクロポーラス材料の機能評価の手法として、電子顕微鏡を用いた動的その場観察は極めて有力な手段である。これまでの報告例としては、雰囲気下観察として知られており装置開発を前提として数多くの観察例が報告されている。最近では、酸化チタンに白金微粒子を担持した触媒の化学反応下での高分解能 TEM 観察の結果が報じられている[20]。

これらの技術をすぐに電子線照射に敏感な材料系に応用することはできないが、既に述べたデジタル画像記録方式などとの組み合わせによる新しいシステムの開発によって、実現される可能性は残されている。挑戦的な課題であるが、材料設計への寄与は大きくミクロポーラス材料の評価手法として残された研究課題と言えよう。

3.3.3.2 電子顕微鏡内での局所領域の組成・状態分析

透過型電子顕微鏡を用いた局所領域の組成・状態分析は、EDS(エネルギー分散型電子分光) や EELS(電子エネルギー損失分光) を用いることによって約 1nm の空間分解能において可能となっている。ただし、現在知られている測定技術では、十分な測定結果を得るために高密度の電子線を長時間照射し続けなければならない。従って、これら技術は電子線照射に対して十分な耐久性を持った材料についてのみ応用が可能である。ゼオライト及びその類縁化合物は一般的に電子線照射に対して大変敏感であるため、これらの技術をそのまま応用することはできない。このような状況から、上記手法のゼオライト類縁化合物への応用は困難である。しかし、電子顕微鏡を用いた解析手法においてこうした測定が可能となれば、得られる情報量は飛躍的に増大する。

電子線照射によって生ずるダメージは単に電子線照射密度や積算した電子線量によるの

ではなく、照射が連続的かあるいは断続的であるかによっても異なる。また、観察視野内に構造上の幾何学的な規則性が存在する場合には、規則の繰り返し単位での情報を積算することのよって情報のS/N比を増加させることも可能である。これら手法をEDSやEELSと組み合わせることによって電子線照射に敏感な材料の組成・状態分析の可能性が開かれるのではなかろうか。

参考文献

1) 大砂哲, 寺崎治, PETROTECH, 16, 598 (1993).
2) H.W. Zandbergen, C.W.R. Engelen, and J.H.C. van Hoof, Appl. Catal., 25, 231 (1986).
3) M. Pan and P.A. Crozier, Ultramicroscopy, 48, 332 (1993).
4) Y. Sasaki, T. Suzuki, and Y. Ikuhara, J. Am. Ceram. Soc., 78, 1411 (1995).
5) T . Oikawa, N. Mori, N. Takano, and M. Ohnishi, J. Electron Microsc., 39, 437 (1990).
6) P.E. Mooney, G.Y. Fan, C.E. Meyer, K.V. Truong, D.B. Bui, and O.L. Krivanek, in proceedings of 12th Intrernational Congress for Electron Microscopy, 1, 164 (Seattle, WA, 1990).
7) N. Mori, T. Oikawa, Y. Harada, and J. Miyahara, J. Electron Microsc., 39, 433 (1990).
8) D. Shindo, K. Hiraga, T. Oikawa, and N. Mori, J. Electron Microsc., 39, 449 (1990).
9) D. Shindo, K. Hiraga, T. Oku, and T. Oikawa, Ultramicroscopy, 39, 50 (1991).
10) D. Shindo, T. Oku, J. Kudoh, and T. Oikawa, Ultramicroscopy, 54, 221 (1994).
11) C.R.A. Catlow, P.A. Cox, R.A. Jockson, S.C. Parker, G.D. Proce, S.M. Tomlinson, and R. Vetrivel, Mol. Simu., 3, 49 (1989).
12) J. Sauer, J. Chem. Rev., 89, 199 (1989).
13) A. Miyamoto, K. Matsuba, M. Kubo, M. Kawamura, and T. Inui, Chem. Lett., 2055 (1991).
14) M. Kawano, B. Vessal, and C. R. A. Catlow, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 879 (1992).
15) A.M. Ferrari, P. Ugliengo, and E. Garrone, J. Phys. Chem., 97, 2671 (1993).
16) E.C. Hass, P.G. Mezey, and P. J. Piath, J. Mol. Struct., 76, 389 (1981).
17) E.C. Hass, P.G. Mezey, and P. J. Piath, J. Mol. Struct., 87, 261 (1982).
18) R. Kilaas, in proceedings of the 49th EMSA, edited by G.W. Bailey, San Francisco Press, San Francisco, CA (1991).
19) R.E. Morris, S.J. Weigel, N.J. Henson, L.M. Bull, A.K. Cheetham, M.T. Janicke, and B.F. Nhmelka, J. Am. Chem. Soc., 116, 11849 (1994).
20) J. Haggin, C&EN, July 24, 39 (1995).

3.4 まとめと研究課題の提案

規則的な空孔を有するミクロポーラス材料の代表的なものとしてゼオライトが挙げられる。これは、珪酸の4面体を基本単位とする結晶性化合物であり、結晶内に分子レベルの空孔を有する。いくつかのゼオライトは100年以上前から天然に存在することが知られて

いた。ゼオライトの合成は、リンデ社により合成されたA型ゼオライト以来、活発な研究が行われてきた。今日では多くの合成ゼオライトが、触媒、吸着剤、分離剤等として工業的に利用される様になった。最近、従来の珪酸を基本単位とするゼオライト以外にリン酸塩系等非珪酸塩型ゼオライトがいくつか報告された。これらのゼオライトは、珪酸塩系に比べて大きな口径を有するので、従来のものでは達成できなかった多くの機能が期待されることより研究者の注目を集める様になった。また、これまでのゼオライトの概念を打ち破るメソポーラス材料の合成も報告され、新しい化合物の合成及び材料化が次世代産業基盤技術として重要な課題になってきた。本章では、この様な情勢に鑑み、ミクロポーラス材料の最近の進歩を調査すると共に、今後の研究課題に関する調査を行った。主な内容及び課題は次の通りである。

3.1では最近報告された新規ミクロポーラス材料の合成法の現状と展望をまとめた。リン酸塩系では、珪酸塩系では達成出来なかった14員環以上の大口径ゼオライトが合成できることが報告された。これを契機にアルミノリン酸塩を始めとする各種のメタロリン酸塩の合成が検討され、いくつかが大口径のものとなることが見出された。Davisらにより合成された18酸素員環を有するVPI-5は代表的な大口径ゼオライトであり、空孔径は約1.4 nmである。最近、稲垣ら及びKresigeらにより全く新しい概念であるメソポーラス材料が報告された。これらの合成過程においては、有機テンプレート及び構成元素の設計が鍵であり、有機化合物及び無機化合物の協調により生体内におけるバイオミネラリゼーションと類似の機構で結晶化が進行すると考えられる。これらの新規材料は従来の珪酸塩型ゼオライトでは達成出来ない2−10nmの規則的空孔を有していることから新規の機能発現が期待される。また、珪酸塩系ゼオライトでも新しい展開が図られ、各種の有機テンプレートと生成するゼオライトの構造相関が検討されている。さらに、珪酸塩系ゼオライトに含まれるアルミニウムを他のメタルに置き換えたメタロシリケート及びゾル・ゲル法による規則性ミクロポーラス材料の最近の進歩についても調査した。これらの新規ミクロポーラス材料の合成の鍵は、結晶成長を制御する有機テンプレート及び構成元素の設計であり、有機化学者と無機化学者の協力の下に研究を遂行することが必要である。

3.2にはミクロポーラス材料の機能化の現状と展望をまとめた。触媒機能に関しては、資源・エネルギーの枯渇化及び地球環境の汚染防止のために高性能な触媒が多方面から求められている。本調査では、石油化学、石油精製及び環境保全におけるミクロポーラス材料の利用の現状を解析し、次世代技術としてのミクロポーラス材料の位置付けを明らかにした。石油化学関連では、形状選択性をさらに高くするために、新しい空孔構造を有する材料の創製の必要性が指摘された。一方、石油精製においては、現在使用されているゼオライト口径が重質油の分子直径より小さいので、空孔内における触媒反応が起こりにくいために、触媒活性及び選択性が充分でないことが指摘された。更に選択性及び触媒活性を上げ、資源の枯渇化に対応するためには、空孔内の均一な場で反応を行わせることが可能な新規ゼオライトの創製が不可欠である。また、環境保全関係では、最近問題になっている窒素酸化物の低減にゼオライトを基本単位とする触媒が有効であることが示され、ミクロポーラス材料の高機能化が必要であることが示された。

ミクロポーラス材料を吸着・分離に使う試みが古くからなされ、工業的な規模で行われているものも多い。最近、用途が広くなるにつれ、ミクロポーラス材料に対する要望が複

雑になってきている。特に、ゼオライト膜の可能性が多くの研究の対象になっている。しかし、現在までに得られているゼオライト膜は、多結晶であるために吸着・分離機能が充分で無いので、結晶成長方向の制御、単結晶化等による高機能な膜の合成法の確立が求められている。

ミクロポーラス材料の分子機能化に関する研究は未だ緒についたばかりである。炭素クラスター、金属クラスター、機能性有機化合物等の分子、粒子を空孔内に規則的に充填したクラスタークリスタルが量子化材料、非線形材料、分子認識材料等としての従来には無い新しい機能を有することが期待される。今後画期的な次世代化学機能材料及び電子材料の創製が期待される。

3.3 ではミクロポーラス材料の創製に不可欠な組織解析技術の現状と新展開を調査した。最近開発された TEM 低電子線照射量観察がゼオライトの構造解析に有効であり、未知合成材料の構造解析に決定的な武器となりうることが明らかにされた。さらに、コンピューターシュミレーションと組み合わせた技術の可能性に関しても調査した。

以上の調査は、ミクロポーラス材料の研究開発が次世代産業技術の基盤であることを示している。しかし、研究が基盤的であることより、単独の企業が取り組むよりは、産業技術開発制度の基に産官学の協力の下に遂行することが適当であると考えられる。以下、研究課題の提案をまとめた。

・**微空間の設計・合成に関する研究**：新規のミクロポーラス材料創製の鍵物質である各種の有機テンプレートを合成し、生成する微空間構造との相関関係を明らかにする。また、大口径の非珪酸塩系、硫化物等の非酸化物系等から構成されるミクロポーラス材料の合成を試みる。

・**微空間の触媒作用に関する研究**：前項のミクロポーラス材料の触媒機能を明らかにし、環境調和型触媒の創製を試みる。触媒反応としては、微空間の立体的環境を利用する形状選択的反応、分子径の大きい芳香族化合物の水素化分解、窒素酸化物の分解のほか、一酸化炭素の水素化、低級炭化水素の芳香族化、不斉反応等を取り上げ、活性、選択性を評価する。

・**微空間の機能化に関する研究**：結晶内微空間を機能化するために、金属クラスター、炭素クラスター等の微粒子の包接による規則的配列法等の研究を行い、量子化による非線形光学材料、発光デバイス、導電性材料等の新規材料の創製を行う。また、分子機能を有する有機色素、多環芳香族化合物等の包接による集合体としての材料機能を発現させると共に、センサー等の分子認識機能を検討する。

・**微空間の構造解析に関する研究**：電子線・X 線を用いた分光法、電子顕微鏡観察、NMR、マイクロビーム技術を利用した微小領域の構造・機能の評価技術の開発を行う。

4.1　1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem '95) 調査報告 I.

東京工業大学資源化学研究所　市村國宏

目的：

セルフアセンブル構成ならびにそれらの機能特性についての研究動向を調べる。

学会名及び訪問先名：

学会名：1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem '95)
開催地：ハワイ（アメリカ）
期　間：平成７年12月18日～22日

概要：

Pacifichem'95（環太平洋国際化学会議）は太平洋を取り囲む各国の化学会が共同主催する国際会議で５年毎に開催される。公式の登録者数は未詳であるが、組織委員の一人の話によると、8000名以上を見込んでおり、最終的には１万人に及ぶのではないかとのことであった。この数字は前回に比べて大幅に増加している。また、日本からの出席者も多い。

化学に関する分野を10に分類し、さらにそれぞれの分野で特定テーマについて組織委員がセッションを構成する体勢をとっている。発表件数が多いので、各セッションでは招待講演（35から40分）、一般講演（20分）の口頭発表の他に、ポスター発表（2時間）を併設している。あまりに発表件数が多いために、口頭発表とポスター発表との時間が重なる不首尾が見られた。また、口頭発表は午前８時30分からはじまり、Evening sessionは夜10時に終わるところもあった。講演要旨集は枕代わりになる厚さの２分冊からなるが、その１分冊の半分はキーワード検索のためのページであり、比較的便利にできている。しかし、この要旨集は受付窓口に常に品切れの状態であり、本調査員はその引き換えのタイミングを逸してしまった。

分子協調材料に関連するセッションとして、Polymers for Microelectronics and Photonics (045), Polymer Photophysics and Photochemistry (564), Supramolecular Order in Polymer Colloids and Surfaces (044), Molecular Recognition and Supramolecular Assemblies (539), Supramolecular Assembly at Surface and in Solutions (036)があった。それらの中で興味を引いた発表の概要を別紙に示す。なお、ポスター発表はほとんどが日本からのものであった。

興味のあった発表：

発表題目：Fabrication of Molecular Assembly in Thin Liquid Films
発表者：Kuniaki NAGAYAMA（東京大学、ERATO）
発表セッション：10-P Supramolecular Assembly at Surfaces and in Solutions

現在ERATOで永山プロジェクトとして行われている蛋白質の配列制御を主体とした研究内容の紹介であった。蛋白質を水面上に巧みに配列させる方法が要点の一つであり、た

とえば、蛋白質分子を水面上に展開するために、グルコース水溶液中にフェリチンのような蛋白質水溶液をシリンジで注入する。密度の差によって蛋白質分子は水面上に単分子膜状に配列する。これを電子顕微鏡観察用のメッシュですくい取って、その形態観察を行っている。規則的な配列状態が明瞭に電顕写真によって示されており、蛋白質単分子膜の調整法として優れた方法であるとの印象を受けた。また、遺伝子操作によってフェリチンの改変を行い、同様な形態学的な観察を詳細に行っている。

招待講演としてなされた発表であるが、持ち時間40分を大幅に越えたために質疑応答を行うことができなかった。また、早朝のセッションのせいか、聴衆の数は広い会場にもかかわらず15名程度であり、冷房の効きすぎた影響もあって盛り上がりにかけているとの印象が強かった。

発表題目：Effects of Adsolubilization, pH, Buffer Concentration and Surface Coverage on the Admicellar Catalytic Hydrolysis of Trimethyl Orthobenzoate

発表者：L. L. Lobban (University of Oklahoma)

発表セッション：10-P Supramolecular Assembly at Surfaces and in Solutions

ミセルを触媒反応場とする研究例は多く、たとえば、アニオン系界面活性剤からなるミセル表面には H^+ が局在することを利用して、酸触媒反応を引き起こすことができる。一方、ミセル形成濃度 (CMC) 以下の界面活性剤濃度では、固体表面に界面活性剤が吸着した二分子層を形成することも知られている。本発表は、アルミナ表面に吸着形成された二分子層 (これを Admicelles と呼ぶ) を反応場として利用することを目的としている。

Admicelles の応用例として、ハロゲン化、エポキシ化、アルキル化を試みているようであるが、この発表では、安息香酸オルソトリメチルエステル (TMOB) の酸触媒加水分解を反応例として取り上げている。発表者は、Admicelles の利点を以下のように主張している。

(1) 多孔質金属酸化物表面に吸着するので大面積の反応場が確保できる、

(2) 有機分子を膜内に取り込み可溶化する (Adsolubilization)、

(3) 対イオンをその表面に部分濃縮することができる。実際に、SDS(sodium dodecylsulphate) 溶液に 37-100 μm のアルミナ粒子を分散させて Admicelles を形成し、TMOB の加水分解に及ぼす pH、緩衝溶液濃度、表面被覆率などの効果を調べている。さらに、アルミナ吸着 Admicelles を充填してカラムを用いることによって、この反応を連続的に行うシステム提案も行っていた。

これらの結果に基づいて、以下の展望を述べている。

(1) 触媒の分離が容易である、

(2) 有機溶媒を用いることが少ないか、あるいは、なくてよい

(3) 表面吸着分子の効果によって、反応基質の配向が制御される可能性があり、反応選択性は反応性向上が期待できる

Admicelles は溶液との平衡状態にあるので、反応場として利用する場合にはいくつかの困難な問題があるうえ、飛躍的な機能向上も難しいと思われる。しかし、Admicelles 中に反応性の有機分子を取り込むことによって、無機酸化物表面を分子レベルで安定に被覆することが可能と思われるので、自己組織化膜への展開に展望があろうと興味を引いた。

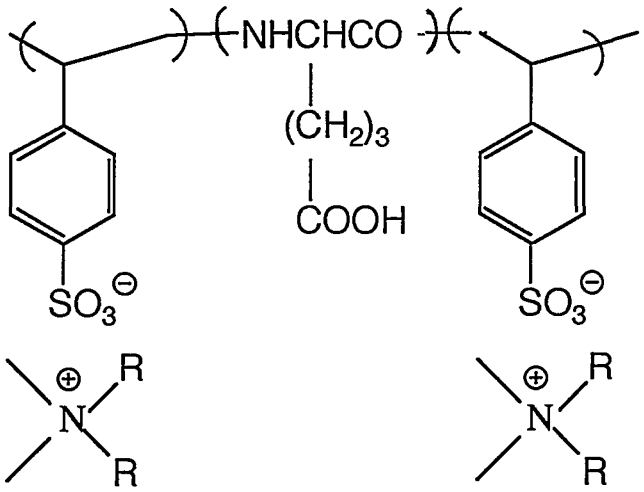
発表題目：Two-dimensional Crystalline Domain Formation of Monolayers of Poly(L-Glutamic acid) segment-bearing Polyion Complex

発表者：N. Higashi (同志社大学)

発表セッション：10-P Supramolecular Assembly at Surfaces and in Solutions

本発表者らは、ポリアミノ酸のヘリカル構造を水面上で制御させる研究を行っている。今回の発表は、長鎖アルキル基を有するポリイオンコンプレックス間をポリグルタミン酸鎖で結合し、その水面上での配向を制御することを目的としたものである。

化合物としては、下記に示したポリイオンコンプレックスを用いている。この化合物の溶液を pH3.0 の水面上に展開して単分子膜とする。イオンコンプレックスのドメイン間を連結するポリグルタミン酸の鎖は α-ヘリックス構造を形成し、このシリンドリカル構造がお互いに平行となった配列状態を形成しているとのモデルが提案された。しかしながら、β-シート構造になっているのではないかとの指摘もなされていた。

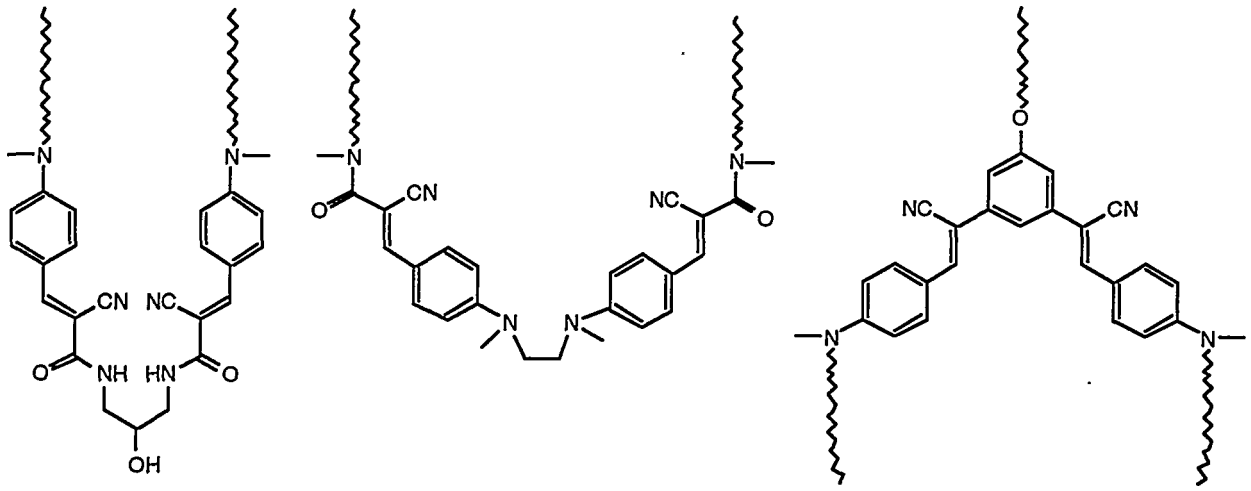


発表題目：Fabrication and Characterization of Ordered Optical Films of Mainchain Chromophoric Polymers

発表者：G. A. Lindsay (U. S. Navy, Chemistry & Materials Branch)

発表セッション：08H-Polymers for Microelectronics and Photonics

二次の有機系非線形光学 (NLO) 材料を得る基本的な方針は、発色団の遷移モーメントを同方向にいかに安定に配列するかにあり、すでにラングミュア・ブロジェット (LB) 法を用いる研究がきわめて多数ある。従来の高分子系 LB 膜の 1 次構造は、発色団を側鎖に有するビニルポリマーからなるものがほとんどであるが、本発表者らは主鎖に発色団を導入した 3 つのタイプの高分子を合成し、それらを水面展開膜として NLO 材料へ展開している。それぞれの高分子の構造を以下に示す。水面上での圧縮操作によって高分子主鎖の圧密化が期待されるので、これらをアコーディオン型と名付けている。これらの高分子 LB 膜について、主として合成面からの発表がなされた。また、長鎖アルキル基を有することから、この単分子膜の相転移現象に関して、液晶相の存在が質問者から指摘されていた。



4.2 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem '95) 調査報告 II.

昭和電工㈱大分工場技術開発部　内田博

目的：

環太平洋国際化学会議で開催されるシンポジウム"Advanced Material Design and Characterization in Microporous Space"に出席し、

A. 新規な多孔質結晶の合成、鋳型分子の働き

B. ミクロ空間内有機高分子、金属錯体や金属・金属酸化物・硫化物クラスターの内部合成、設計・メカニズム

C. 量子サイズの金属・半導体微粒子等の分子加工、触媒、磁性・電子デバイス、光学素子などへの応用展開

D. 構造や化学反応性に関する新しい分光解析手法を応用するキャラクタリゼーション

等について、最先端の研究成果を得ることを目的とする。

また、これに関連した他のシンポジウムにも参加し、周辺についての技術動向の調査も行う。

学会名及び訪問先：

学会名：1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem '95)

開催地：Honolulu, Hawaii, USA

期　間：December 17-22, 1995

概要：

日本、アメリカ合衆国、カナダ、オーストラリア、ニュージーランドの5化学会の共催として1984年、1989年に引き続いて開催された第3回目の環太平洋国際化学会議(次回は200世紀最後の2000年に開催するとのこと)に出席した。

参加者の総数は把握できなかったが、前回4,400件(日本より1,800件)の発表件数で7,600名(同3,600名)の参加者に対し、今回の発表件数は6,000件を越えており、それに応じて参加者も増えているものと思われる。

発表の内容は、特に招待講演では、ヨーロッパも含めてそれぞれの分野で第一人者の研究者の講演が多く、非常に意義深かった(反面、やや従来の文献等で報告していた内容が多く新鮮味に欠けた)。また、運営上やむを得ないのであろうが、ミクロポーラスマテリアルの発表時間とヘテロポリ酸、固体超強酸等の関連のある分野の発表が重なっており、興味のある講演でも聴けなかったものがあったのは残念であった。

Advanced Material Design and Characterization in Microporous Space での講演者の内訳は、日本人が多かった。講演者の国別一覧を下表にまとめる。

Table Ⅳ.4.1

	①		②		③		④	
	講演	ﾎﾟｽﾀｰ	講演	ﾎﾟｽﾀｰ	講演	ﾎﾟｽﾀｰ	講演	ﾎﾟｽﾀｰ
日本	１５	２８	4	9	9	２８	2	1
米国	１１		6	8	8	1	6	3
カナダ	1				1		1	
ｵｰｽｵﾗﾘｱ	1				4			
ｵﾗﾝﾀﾞ	1				1			
中国			2					
台湾								3
韓国			1					
ﾄﾞｲﾂ			2					
ﾌﾗﾝｽ			1		1		1	
ｽｳｪｰﾃﾞﾝ			1					
ｲｷﾞﾘｽ							1	
ｲﾀﾘｱ							1	
ﾃﾞﾝﾏｰｸ							1	
ロシア								1
計	２９	２８	１７	１７	２４	２９	１３	8

①： Advanced Material Design and Characterization in Microporous Space
②： Polyoxometalate Chemistry: Synthesis, Structure, and Reactivity
③： Activation and Utilization of Small Molecules
④： Solid Superacids

Table Ⅳ.4.1 に示すように、ミクロポーラスマテリアル分野での日本からの発表割合は、他の分野に比較して多い。この分野での日本の研究の先進性、活発さが窺われる。

興味のあった発表：

発表題目：SILICATE-SURFACTANT MESOPHASES

発表者：A. Firoizi, C. C. Landry, L.M. Bull, G.D. Stucky, B. F. Chmelka (University of California)

発表セッション：07E-Advanced Material Design and Characterization Using Microporous Space

MCM-41の生成メカニズムの研究として^{29}Si-MAS NMRやXRDを分析手法に用いて検討している。

MCM-41の合成過程をXRDで測定することにより、まず最初に面間隔30ÅのLamellar相が出現した後、面間隔40ÅのHexagonal相が現れ、それが時間の経過とともに次第に強度が増していき、最終的にHexagonal相だけになることを確認している。

また、面間隔40Åの回折の割合が増えていく過程で、^{29}Si-MAS NMRスペクトルに現れるQ^3・Q^4シグナルの強度比も変化していき、hexagoal相が出来ていくときにシラノール基の縮合が進んでいることを示した。

生成機構としては、まず最初にLamellar構造を持った界面活性剤ーシリケート相が生成するのだが、この状態になった後に界面活性剤の分子集合が起きるのと、シリケート間の縮合が協奏的に起きて、反応の経過とともにHexagonal相の複合体が形成されるとしている。

この相変化を、種々の化学ポテンシャルをパラメーターとして検討することにより、どのような場合にLamellar相、Hexagonal相、Cubic相が安定に生成してくるのかを考察していた。

また、TEMでも直接観察し、Lamellar相からHexagonal相への構造の変化を捉えることに成功していた。

発表題目：KINETIC AND INTERFACE DIRECTED SYNTHESIS OF MESOSTRUCTURES

発表者：Q.Huo, A. Monnier, P. Sieger, C. Landry, A. Firoizi, B. F. Chmelka, G.D. Stucky (University of California)

発表セッション：07E-Advanced Material Design and Characterization Using Microporous Space

上記の発表での考察を発展させて、MC-41Sのようなシリケート化合物のメソポーラス物質だけでなく、Siを含まない金属化合物やアルキルトリメチルアンモニウム以外の界面活性剤でも、メソ構造体が生成することを見出した。彼らは界面活性剤(S)と無機種(I)の組み合わせを以下の4種に分類している。

	Surfactant		Inorganic Solution species		
Direct pathway	Cationic	+	Anionic	$\xrightarrow{S^+I^-}$	M41S, MCM-48
	Anionic	+	Cationic	$\xrightarrow{S^-I^+}$	Iron Oxide
Mediated pathway	Cationic	+	Cationic	$\xrightarrow{S^+X^-I^+}$	Zinc phosphate
	Anionic	+	Anionic	$\xrightarrow{S^-X^+I^-}$	Zinc Oxide

1) は MC-41S の合成で行われている方法であり、カチオン性の界面活性剤とアニオン性の無機種を組み合わせる。

2) はアニオン性の界面活性剤であるアルキルスルホン酸塩と Pb^{2+}、Fe^{2+} との組み合わせで、Hexagonal 構造の Fe 酸化物のメソ構造体、Lamellar 構造の Pb 酸化物が得られている。

3) は電荷が同じ界面活性剤と無機種の間にハロゲン化物イオンのような対イオンを介在させる方法で、Hexagonal、Cubic、Lamellar 構造のシリカ複合体あるいは Lamellar 構造のリン酸亜鉛が得られている。

4) は 3) と逆の電荷の系で対イオンはアルカリ金属が使われており、Lamellar 構造の酸化亜鉛が合成されている。

発表題目：NEUTRAL SURFACTANT TEMPLATING OF MESOSTRUCTURED METAL OXIDES

発表者：T. J. Pinnavaia, P. T. Tanev, S. A. Bagshaw, E. Prouzet (Michigan State University)

発表セッション：07E-Advanced Material Design and Characterization Using Microporous Space

従来のメソポーラスゼオライトの合成は、テンプレートにイオン性の界面活性剤を用いて、イオン性の無機化合物と self-assemble させていた。かれらは、電気的に中性のテンプレートを用いて、中性の無機化合物と self-assemble させる方法を開発した。分子を配向させる力としては水素結合によるとしており、実際に含水エタノール中で、長鎖アミンとテトラエチルシリケートを混合し熟成させるだけで、hexagonal 相を持ったメソポーラスシリカを得ている。前記、G. D. Stucky の分類に対して、S^0I^0 pathway としていた。

electrostatic な力を用いた方法と比較して、wall thickness が厚くなることがあり、その分 scattering domain size は小さくなる。実際に触媒活性等も微妙に違うようである (チタノシリケートを酸化触媒として用いた場合に、この方法で作った触媒のほうが活性が高い)。

またこの方法のメリットとして、焼成前にテンプレートを適切な溶媒を用いて抽出することにより、回収できることにある。イオン法ではこのようなことは不可能であり、またテンプレートは高価であるだけに、工業的な製造法としても興味深い (エタノール抽出せずに焼成したものと、エタノールを抽出により回収してから焼成したものでは、若干細孔径分布に差があるがほぼ同様なものが出来ている)。

発表題目：THERMODYNAMICS AND KINETICS OF POLYMER INTERCALATION IN LAYERED SOLIDS

発表者：E. P. Giannelis (Cornell University)

発表セッション：07E-Advanced Material Design and Characterization Using Microporous Space

層状構造を持つシリケートの層間にポリマーを挿入させる方法として、従来はモノマーを層間に挿入してから in situ で重合させたり、溶液に溶解してから、挿入する方法が行われていたが、彼らの報告した方法は、無溶媒で層状シリケートとポリマーを直接混合してからポリマーの軟化温度以上に加熱することによって、達成している。この方法でも、シリケートをアルキルアンモニウムカチオンで変性し、表面の性質をコントロールして親和性を変え、種々のポリマーを挿入することが可能であり、また、挿入時に層剥離が起き、シリケートが1～100nm の大きさになって分散する（ナノ分散）。

ポリマーの中に無機フィラーがナノ分散を起こすと、非常に少量のフィラー含量で高度の強靭性、強度、ガスバリーアー性を示すので、通常のガラスやミネラルを充填したポリマーよりもはるかに軽量に出来、工業材料としての利用が期待できる。さらに長さのスケールが小さくて光の散乱が極小となるために、ベースポリマーが透明であれば、ナノコンポジット材料も透明となり、また顕著な熱安定性の向上と難燃性が付与される場合がある。

成形も少量のフィラー含有量で複合物の性能を発揮できるので、未充填ポリマーと同じような押出成形、射出成形、キャスティングなどの方法で成型することが出来るし、フィルム、繊維、薄片等を作ることもできる。今後、航空機内装、燃料タンク、電気・電子部品等への応用が期待できる。

ポリマー中に、ナノスケールの無機化合物を分散させるということで、これだけの効果が出ており、ここではまだ配向の規則性は出ていなかったが、それらを行うことが出来れば分子協調材料として取り上げてもいい材料分野であると感じた。

発表題目：METAL COMPLEX REVERSIBLE OXYGEN SORBENTS FOR THE SEPARATION OF AIR

発表者：D. Ramprasad, G. P. Pez, B. H. Toby, R. M. Pearlstein, J. A. Norman (Air Products and Chemicals, Inc.)

発表セッション：07M-Symposium on the Activation and Utilization of Small Molecules

Fe porphirin 錯体や Co Schiff-base 錯体は、酸素キャリアーとして良く知られているが、彼らは以下の式で示される、酸素を可逆的に吸脱着できる Co 錯体を開発した。

A. $Li_3Co(CN)_5 \cdot 4DMF + O_2 \rightleftharpoons Li_3Co(CN)_5 \cdot O_2 \cdot 4DMF$

B. $Li_3Co(CN)_5 \cdot 2DMF + O_2 \rightleftharpoons Li_3Co(CN)_5 \cdot O_2 \cdot 2DMF$

C. $Li_3Co(CN)_5 \cdot 1.42DMF \cdot 0.48DMAc + O_2 \rightleftharpoons Li_3Co(CN)_5 \cdot O_2 \cdot 2DMF \cdot 0.48DMAc$

A. は酸素の吸収速度も遅く、可逆的な吸脱着を繰り返すと吸収能力が落ちてくる。B. は、吸収能力が飛躍的に大きくなり吸収速度も非常に速い。C. は酸素の吸収能力は B. に比較してやや小さいが、吸収速度は速くリサイクル時の寿命が非常に長い。

B.、C. をカラムに詰めて空気を流すと、平衡吸着量になるまで O_2 を吸収し純度の高い N_2 を得ることが出来、その後空気の流通を止め、加熱すると O_2 が出てくるとのこと。

非常に簡単なシステムで空気から酸素と窒素を分離することが出来る（彼らはmagic materialと呼んでおり、small scaleながら実用化しているとのこと）。

Co錯体自体が酸素を吸収することは珍しくないが、このような簡単な分子の組み合わせを変えるだけで、実用に耐え得るような高機能を発現している。このもの自体は、高度の規則性等を使ったわけではなく分子協調材料とはいえないかもしれないが、分子協調材料として目指す一つの方向といえる。

4.3 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem '95) 調査報告書 III.

㈱クボタ基盤技術研究所　清水慎一

目的：

先導研究「分子協調材料」調査研究の中にあって、海外の技術動向を調査することは重要である。この調査はその一部をミクロポーラス分科会として、担当するものである。幸いにして今年は環太平洋国際化学会議の開催されることになっており、広く海外の技術動向を調査するためには絶好の機会である。この会議はアメリカ化学会、カナダ化学会、オーストラリア化学会、ニュージーランド化学会および日本化学会が共同で主催するものである。今回は特に本調査研究のミクロポーラス分科会の活動の一環として、分子協調材料特にミクロポーラスに関する技術動向を調査することを目的とする。関連する領域として：

Session 011　Advanced Material Design and Characterization in Microporous Space,

Session 036　Supramolecular Assembly at Surfaces and in Solutions

などが設定されている。またこのほか多数のポスターセッションも用意されているため、本海外技術動向調査に非常に効果的である。

学会名及び訪問先：

学会名：1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem '95)

開催地：Honolulu, Hawaii, USA

期　間：1995年12月17日～22日

概要：

1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (1995環太平洋国際化学会議）では、化学が中心的な役割を担っている、幅広い種々の現代科学の分野に関して148のシンポジウムが開催された。それぞれのシンポジウムには合計で6300以上の論文に関して講演され、参加者は合計で8000人を上回った。

興味のあった発表：

発表題目：Controlled Growth of Films of Microporous Materials

発表者：H. van Bekkum and J. C. Jansen (Laboratory of Organic Chemistry and Catalysis, Delft University of Technology, Julianalaan 136, 2628 BL Delft, The Netherlands)

発表セッション：07E-Advanced Material Design and Characterization Using Microporous Space

発表者等はゼオライトに代表されるようなミクロポーラス材料の結晶化過程を直接に観察する手法を開発した。テフロンライニングを施し、石英で作られた窓を持つ耐圧反応容器を、その回りに所定の温度のシリコンオイルを循環させることによって加熱し、その中でミクロポーラス結晶を生成させた。この装置を用いてシリカライト-1の結晶化過程を顕微鏡によって直接かつ詳細に観察した。この結果、シリカライトの結晶が、その加熱過程で相分離によって生成した無定形シリカゲルのミクロスフェアーの表面に生じた核を中心として成長することを発見した。またその成長は必ずその結晶のac面をミクロスフェアーの接平面と平行になるように起こることを見つけた。さらに、この現象を応用して一軸配向させたシリカライト膜を作成した。この膜は焼成する前には、内部の細孔に有機テンプレートを含んでいるためにメタン等の分子を通さないが、この膜を焼成し有機テンプレートを除くことによって、これらの分子を通す膜となった。これはこの膜が一軸配向したシリカライトから成っていることの証拠と考えられる。

当発表は分子の自己組織化の観点から非常に興味深いだけでなく、今後のミクロポーラス結晶の合成機構を検討する上で非常に参考になる報告であった。

発表題目：Preparation of Ultra Fine Carbon Tube in Submicron Channels of Anodic Alumina Film

発表者：T. Kyotani, L. Tsai and A. Tomita (Institute for Chemical Reaction Science, Tohoku University, Katahira, Sendai 980-77, Japan)

発表セッション：07E-Advanced Material Design and Characterization Using Microporous Space

アルミニウム板を陽極酸化させると板面に対して垂直にnmオーダーの細孔が形成されることが知られている。この細孔を鋳型に利用することでカーボンナノチューブを合成した。アルミニウム板を硫酸水溶液中で20Vの電圧を印加し陽極酸化を行った。この後アルミニウムを溶解させることによって直径30nmの細孔を持つ多孔性酸化皮膜を合成した。これを石英反応管に入れプロピレンを800℃で熱分解し、気相炭素化させることによって細孔内壁に炭素を堆積させ、さらにフッ酸で陽極酸化皮膜部分を溶解除去して直径30nmのカーボンナノチューブを合成した。

陽極酸化皮膜形成時の電解液、電圧、電流値を制御することによって、カーボンナノチューブの直径や長さを自由に調整でき、さらにプロピレンの気相炭素化時間によってカーボン厚を制御しチューブの内径を自由に選ぶことができた。

従来の方法に比べて非常に低コストでカーボンナノチューブを合成でき分子設計においても自由度が高い等の特徴により、非常に反響の高い講演であった。

発表題目：Kinetic and Interface Directed Synthesis of Mesostructres

発表者：Q. Huo[1], A. Monnier[4], P. Sieger[1], C. Landry[3], A. Firouzi[2], B. F. Chmelka[2], and G. D. Stucky[1,3] (Departments of [1]Chemistry, [2]Chemical Engineering and [3]Materials, University of California, Santa Barbara, CA 93106, USA; [4]Department de

Chimie, Pysique Sciences II, Universit de Geneve, Switzerland)

発表セッション：07E-Advanced Material Design and Characterization Using Microporous Space

MCM-41に代表されるようなメソポーラスシリケートの合成に関して、この際に添加される界面活性剤の種類を系統的に検討しその生成機構を調べた。$C_{16}H_{33}N^{+}XYZ$の一般式で表される界面活性剤のX、Y、Zを水素、メチル基、エチル基と変化させ、界面活性剤の自己組織化構造と密接な関係にあるパラメータaL/V(a: 界面活性剤の極性基部分の断面積、L: 界面活性剤の親油性部分の長さ、V: 界面活性剤1分子の体積)を変化させ、得られるメソポーラスシリケートの構造を比較した。aL/V ≧ 1になるX、Y、Zがメチル基(またはエチル基)、エチル基、エチル基の界面活性剤を用いた場合とaL/V < 1となるX、Y、Zがメチル基(または水素)、メチル基、エチル基(またはメチル基)の界面活性剤を用いた場合、それぞれSBA-1およびSBA-3という異なる構造をとるメソポーラスシリケートが生成されることがわかった。

メソポーラスシリケートの生成機構をコロイド化学の側面から検討した興味深い講演であった。

4.4 Materials Research Society 1995 Fall Meeting 調査報告

高分子素材センター研究開発事業部　堀田収

目的：

セルフアセンブル材料とその構造、及び有機固体材料の光・電子物性についての研究動向を調べること。

学会名及び訪問先：

学会名：Materials Research Society 1995 Fall Meeting

開催地：ボストン(アメリカ)

期　間：平成7年11月27日～12月1日

概要：

MRSミーティングは、金属、半導体材料、無機・セラミックス材料、有機材料及び生体材料などに関連する幅広い先端・高機能材料を実験的あるいは理論的な様々な側面から扱う米国内の学術会議である。この会議には、世界各国の活動的な材料研究者が一堂に会するので、国際会議的な性格が強い。従って、本学会への参加は材料の研究開発及び関連研究分野の最先端の情報収集活動には最適である。

1995年秋季年会では、これらの材料に関して34のシンポジウムに分かれて研究発表がなされた。そのうちの主なものとして、次のようなシンポジウムが開催された。

・窒化ガリウム及びその関連材料(青色レーザー)

・エピタキシー構造(金属、半導体関連材料)

・高温超伝導体における欠陥

・電子及びトンネル顕微鏡
・セルフアセンブル材料と構造
・生体関連材料
・有機固体材料の光電・磁気特性

参加者数は、学会の公式発表によると約4200名であった。研究発表のスタイルは、各シンポジウムともおおむね講演とポスター発表とから成っていた。総発表数は講演約2300、ポスター約1700、合計で約4000であった。本調査員は、このうち分子協調材料と関係の深い次の二つのシンポジウムに出席した。

・Self-Assembling Materials and Structures
・Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials III

これらのシンポジウムで、分子の協調作用に基づく新しい組織体の構築、これらの組織体における種々の機能の発現及び分子材料の物性評価に関する新たな視点の提案などに関する情報収集に特に留意した。

それらのうちで興味を引いた発表の概要を以下に示す。

興味のあった発表：

発表題目：Artificial Protein Assemblies

発表者：D. A. Tirrell (Department of Polymer Science and Engineering, University of Massachusetts)

発表セッション：Self-Assembling Materials and Structures

講演者は、自然界に存在する蛋白質の構成セグメントからなるドメインと有機合成的に構成したセグメントからなるドメインとを結合させたハイブリッドプロテインを合成し、どのような新しい機能及び性質を持たせ得るか研究している。特に合成されたポリマー鎖のフォールディングを制御して、表面に機能部(官能基)が規則的に存在するプロテインアセンブリの構築を意識している。

講演者の開発したArtificial Proteinは、具体的には以下のようなものである。

$[\text{-(AlaGly)}_n\text{-X-Gly-}]_m$

ここで、nを変えることにより、ラメラ厚を変化させ、機能部Xはポリマー鎖のフォールディングによってラメラの外側に向くように配置する。このようなプロテインを用いて、高機能液晶高分子の合成や超微細パターニングの作製を提案しているのは野心的で非常に興味があった。

講演者はさらに、遺伝子工学的な方法をも駆使してモノディスパースなプロテイン系の合成を意図しているが、これには可能性に関する課題解決をも含めて未だ時間がかかりそうである。ただし、このことがなし得なくとも、講演者のもくろみどおりラメラ厚の制御されたプロテイン系がうまく構築されれば、モノディスパーシティは必須要件にはならないというのが調査員の感想である。

発表題目：Self-assembling Polymer/MoS_2 Intercalation Compounds: From Polypyrrole to Polythienylene

発表者：L. Wang and M. G. Kanatzidis (Department of Chemistry and Center for

Fundamental Materials Research, Michigan State University)

発表セッション：Self-Assembling Materials and Structures

講演者は、硫化モリブデンからなる2次元マトリクス中においてポリピロールなどの導電性高分子の合成を試みている。これは、有機/無機ハイブリッドの観点から興味のある研究対象であり、モノマーがいかにインターカーレートされて重合するか、そのメカニズムの研究は地道であるが実りが多い。

ただ、サスペンジョンの状態でポリマーの合成が行われているので、物性(特に導電性)の異方性を調べるにはやや不満足である。また、講演者の主張する「異常な構造的ひずみ」がどういうものであるのか、明らかでなかった。特に、この「構造的ひずみ」がポリピロール/硫化モリブデン系全体の構造的特徴であるのか、またポリピロールのみの構造に由来するのか、もう少し突っ込んだ議論がほしかった。

調査員は、硫化モリブデンの粒子系とポリマーの分子量との関係について質問したが、これについては不明であるとのことであり、今後の研究の進展が待たれた。

発表題目：Self Assembled Solid State Nanostructures and Superlattices

発表者：S. I. Stupp, K. Huggins, S. Son, L. S. Li, P. V. Braun, P. Osenar, K. Gresham, L. Radzilowski, K. Walker, V. LeBonheur, M. Keser, and W. Eck (Department of Materials Science and Engineering, Materials Research Laboratory, Beckman Institute for Advanced Science and Technology, University of Illinois)

発表セッション：Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials III

この発表は、分子協調とそれによって発現する分子機能をうまくリンクする例として特に興味深かった。講演者らは、イソプレンからなるフレキシブルなコイル部と剛直なメソーゲンとを組み合わせて興味のある巨大分子(ポリマーと言うよりも)を合成して、その物性を研究している。このような試みは従来から多く見られ、必ずしも目新しくはないが、ポイントは水素結合にアシストされたセルフアセンブリにあると見受けられた。

講演者らは、このような系を"Polar self-assembly"と称しており、約0.2 μm厚の分子層状構造からなる組織体を得ている。このような組織体について、具体的な数値は発表されなかったが(あるいは調査員が聞き漏らしたのかも知れない)、3次の非線形性やサーモクロミズムが観測されたとしている。また、この組織体においてメソーゲンのダイポールの向きを制御して面白い物性が発現する可能性があるとも主張していた。今後の研究の展開が期待される所である。

もう一つ興味のあったトピックスとして、斜方晶の構造をもつ基板に単斜晶の超分子集合体を“接ぎ木”した超構造の形成に成功したという話があった。これがいかなる意味を持つのか定かではないが、今後材料研究開発の進むべき道の一つの可能性を示している。

発表題目：Synthesis and Use of Precisely Defined Conjugated Organic Oligomers for Molecular Electronics Applications

発表者：J. M. Tour (Department of Chemistry and Biochemistry, University of South Carolina)

発表セッション：Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials III

この発表は、単分子の物性（導電率）を測定しようという非常に野心的な試みであった。これは、16量体のオリゴチオフェンの分子末端をチオール化して200Åの間隔をもつ一対の金電極の間に、たった1分子による金－チオール結合を形成し、これらの電極間を金－チオール結合を介してオリゴチオフェン分子で橋渡ししてやろうというクレージーともいえる発想に基づく。

原理的にこのような試みが可能であるかどうかは、現段階では明らかでないように思われる。しかし、オリゴチオフェンの分子長が130Åであり、金電極間の距離とオーダー的に等しいということを聞かされると、なるほどと頷かせるものがある。このあたりにもアメリカの材料研究の活力の一端を見せられた思いであった。

4.5 先進機能材料国際ワークショップ　調査報告

東京工業大学工学部　竹添秀男

目的：

合金属液晶とディスコティック液晶に関する情報収集、討論

学会名および訪問先名：

学会名：先進機能材料国際ワークショップ「液晶－新世代－合金属液晶とディスコティック液晶」

開催地：大阪府池田市　大阪工業技術研究所

期　間：1995年12月11～12日

概要：

表記のワークショップが9名の外国人招待講演者を含む40名程度の参加を持って行われた。15件の発表はすべて口頭で30分から1時間をかけて行われた。内容は合金属液晶とディスコティック液晶の合成から構造、物性の広い分野におよぶものであった。

合金属液晶に関しては多くの物質が紹介されたが、合金属液晶研究者の真の興味がどこにあるのか、明確には理解できなかった。合成の立場からは多くの試みがなされてはいるが、物性研究さらには応用への展開は今後の問題であると感じた。

ディスコティック液晶では構造(K. Ohta & D. Guillon)、熱物性(M. Sorai)、LB膜(M. J. Cook)、相転移(Y. Maeda)、などの発表に加え、光伝導の発表がめだった(Y. Shimizu, N. Boden & D. Adam)。それぞれ興味深い発表であったが、私にはT. M. Swagerの発表がとても印象深かった。以下にその内容についてレポートする。

T. M. Swagerの論文タイトルは"Liquid Crystals with Unusual Structure: New Materials from Transition Metal Containing Building-Blocks"というものであった。研究に対する彼の基本方針をまず述べることから始めたので、講演中出てくる分子構造がどういう思いで作られたのかが理解しやすかった。強誘電性を示すのではないかというバナジル(V=O)

基を持つディスコティック液晶で分極反転電流が観察された。秩序の高いディスコティックカラムナー相では分極反転が観測されるが、秩序の低いカラムがひずんでいるような相では分極反転が観測されなかった。このことから、V=O … V=O …の結合が、… V=O … V=Oに変化するというスイッチングモデルを提案した。これなら、大きな分子配列変化を伴わずに分極反転を起こすことができる。このような強誘電的な構造を安定化するための説明と合成手法による試みは興味深かった。すなわち、ディスコティック相ではカラムはヘキサゴナルパッキングをしているので、カラムに沿った分極は最近接のカラムの分極を反平行にしようとして、フラストレーションを起こす。ちなみにスクエアーパッキングではフラストレーションは生じず、反強誘電的秩序が安定になってしまうと考えられる。このフラストレーションによる構造の不安定性を押さえ、強誘電的秩序を安定化させるために円盤状分子の回りに放射状ではなく、螺旋状に鎖を付けた。このようにすることによって隣のカラムとの鎖のステリック相互作用により、強誘電的構造が安定化する。現在、我々の研究室でもバナジルフタロシアニンのディスコティック液晶に関して分極反転電流を観測しており、講演外でも多くの議論ができ非常に有益であった。

第５章　分子協調材料国際シンポジウム

本先導研究の一環として開催した、分子協調材料国際シンポジウムの概要を以下にまとめる。

A. 名称：International Symposium on Harmonized Molecular Materials
　主催：工業技術院　物質工学工業技術研究所、(財)高分子素材センター
　共催：新エネルギー・産業技術総合開発機構、(財)化学・バイオつくば財団
　協賛：電子技術総合研究所、大阪工業技術研究所、(社)日本化学会、(社)高分子学会、(社)応用物理学会
B. 会期：平成８年２月１日(木)、２月２日(金)
C. 会場：工業技術院筑波研究センター共用講堂
D. 懇親会：工業技術院内レストラン「グリーンハウス」　平成８年２月１日(木)
E. シンポジウムの内容

A) 講演：			15件
	国内	大学	3件(招待)
		国研	5件
	海外	大学	5件(招待)
		研究機関	2件(招待)
B) ポスターセッション：			24件
	国内	物質研	4件
		電総研	2件
		大工研	1件
		名工研	1件
		東北工研	2件
		北工研	1件
		企業	13件

F. 広告・新聞発表等
A) 広告
・JHPCニュース
・(財)日本産業技術振興協会　JITA NEWS
・「化学と工業」(日本化学会)
・「高分子」(高分子学会)
・「応用物理」(応用物理学会)
B) 新聞発表：１月25日記者クラブへの原稿投げ込み(通産省、つくば)
・「化学工業日報」(1月26日掲載)
・「日刊工業新聞」(1月31日掲載)
C) 案内状発送：約750ヶ所
G. 予稿：英文のExtended Abstractsに収録(全117ページ)。そのうち、プログラムの部分のみを次ページ以下に転載。

International Symposium on Harmonized Molecular Materials
February 1 and 2, 1996

Program and Contents

February 1, 1996 (Thurs.) 13:00~17:00

13:00–13:10	**Opening Address** **S. Ono**, Director General, National Institute of Materials and Chemical Research (NIMC) **K. Hattori**, Director for Development Program, Agency of Industrial Science and Technology (AIST)	
	Chairperson: T. Tamaki	
13:10–13:30	**Prof. K. Ichimura**, "The View and Prospect of Harmonized Molecular Materials" (Invited), Tokyo Institute of Technology.	[1]
13:30–14:20	**Prof. W. Knoll**, "Supramolecular Architectures That Bridge Artificial and Biosystems" (Invited), Max-Planck Institute.	[5]
	Chairperson: H. Nozoye	
14:20–15:10	**Prof. R. G. Nuzzo**, "New Development of Self-assembled Monolayers" (Invited), University of Illinois.	[10]
15:10–15:30	**Coffee Break**	
	Chairperson: M. Matsumoto	
15:30–15:50	**Dr. H. Nozoye**, "Structure of Self-assembled Monolayers of Alkanethiols on Au(111)", NIMC.	[11]
15:50–16:40	**Dr. M. Seul**, "Directed Self-Assembly: A Top-down Approach to the Formation of Functional Molecular Systems" (Invited), AT&T Bell Laboratories.	[13]
16:40–17:00	**Dr. H. Yokoyama**, "Spontaneous Two-dimensional Pattern Formation in Spread Monolayers", Electrotechnical Laboratory.	[31]
17:30–19:30	**Banquet**	

February 2, 1996 (Fri.) 9:30~16:30

	Chairperson: Y. Shimizu	
9:30–10:20	**Prof. D. Haarer**, "Electronic Properties of Discotic Liquid Crystals" (Invited), University of Bayreuth.	[33]
	Chairperson: H. Yokoyama	
10:20–11:10	**Dr. J. Stumpe**, "Photoinduced Orientation in LB Multilayers, Films of Amorphous and Liquid Crystalline Polymers" (Invited), Humboldt University.	[38]
11:10–11:30	**Dr. Y. Shimizu**, "Photocurrent Behaviour of a Mesogenic Tetraphenylporphyrin", Osaka National Research Institute.	[43]
11:30–13:00	**Poster Session**	
(12:00–13:00)	(Lunch)	
	Chairperson: F. Nakanishi	
13:00–13:50	**Prof. M. C. Petty**, "Sensors Based on Molecular Films" (Invited), University of Durham.	[47]
13:50–14:10	**Dr. M. Matsumoto**, "Structure Control of Langmuir-Blodgett Films and Inorganic-organic Layered Compounds", NIMC.	[52]
	Chairperson: Y. Yoshimura	
14:10–14:40	**Prof. T. Tatsumi**, "Recent Advances in Micro- and Mesoporous Materials" (Invited), The University of Tokyo.	[54]
14:40–15:00	**Prof. Y. Sugi**, "Zeolite for Shape-selective Catalysis – Alkylation of Polynuclear Aromatics –" (Invited), Gifu University.	[58]
15:00–15:15	**Coffee Break**	
	Chairperson: K. Kasuga	
15:15–16:05	**Dr. J.-P. Collin**, "Photoinduced Electron and Energy Transfer in Ruthenium-Rhodium and Ruthenium-Osmium Complexes Containing Rigid Bridging Ligands of Various Lengths" (Invited), Université Louis Pasteur.	[60]
16:05–16:25	**Dr. H. Sugihara**, "The Design of Ionophores; 1,10-Phenanthrolines for Lithium Ion Sensing and Transporting Agents", NIMC.	[63]
16:25–16:30	**Closing Remarks** K. Kikuchi, Managing Director, Japan High Polymer Center (JHPC)	

Poster Session

February 2, 1996 (Fri.) 11:30~13:00

Perovskite-type Layered Compounds as Inorganic-Organic Hybrid Materials [65]
(National Institute of Materials and Chemical Research [NIMC])

Transport of Saccharides through a Liquid Membrane Mediated by Lipophilic Alkaline Earth Metal Complexes [67]
(NIMC)

Kemp's Triacid Derivatives as Ion Transport Agents [69]
(NIMC)

Surface Phase Behavior of n-Alkanethiol Self-assembled Monolayers on Au(111) Studied with AFM (NIMC, Frontier Research Program RIKEN) [71]

Scanning Maxwell-stress Microscopy under Water [73]
(Electrotechnical Laboratory)

Development of Dual-probe Scanning Near-field Optical Microscope [75]
(Electrotechnical Laboratory)

Mesogenic Aluminum(III) Tetraphenylporphyrins: Effect of Monomer to Dimer Conversion on the Mesomorphic Properties [77]
(Osaka National Research Institute)

Formation of a Clay Monolayer at an Air-water Interface [79]
(National Industrial Research Institute of Nagoya)

CO Hydrogenation over Cobalt Catalysts Supported on Silicate Crystallite Mesoporous Materials [81]
(Tohoku National Industrial Research Institute)

Intercalation of Copper(II) Phthalocyanine Tetrasulfonate Anion ($CuPcTs^{4-}$) into Basic Copper(II) Acetate [83]
(Tohoku National Industrial Research Institute)

Photoinduced Dichroism of Spirooxazines in Polymer Thin Films [85]
(Hokkaido National Industrial Research Institute, Tokyo Institute of Technology)

Synthesis of Zeolites in Solid State [87]
(Kubota Corporation, NIMC)

Phase Transition and Optical Nonlinearity of Phthalocyanine Derivatives [89]
(Toyo Ink Mfg. Co., NIMC, Tohoku University)

Preparation of Dye-layered Polarizers by Command Surfaces [91]
(Nippon Kayaku Co., Ltd., Tokyo Institute of Technology)

Intercalation of Hinokitiol in Montmorillonite and Its Extraction Behavior to Aqueous Solutions [93]
(Nippon Paint Co., Ltd., National Institute for Research in Inorganic Materials)

Study on MBE Growth of Organic Molecules Using *in situ* RHEED Observation [95]
(Sony Corporation Research Center, Institute of Physical and Chemical Research)

High Resolution TEM Observation of the Microstructure of Zeolites [97]
(Japan Fine Ceramics Center)

Synthesis and Thermal Properties of the Ladderlike Inorganic Polymer Materials [99]
(Kansai Research Institute)

Synthesis of Ethyl Acetate via Ethylene Addition to Acetic Acid [101]
(Showa Denko K. K.)

Properties of UV Curable Smectic Liquid Crystals [103]
(Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)

Cl Ion Sensor Based on Molecular-oriented Films [105]
(Tokuyama Corp.)

Syntheses of Mesoporous Molecular Sieves by Cooperation between Surfactant Molecules and Layered Silicate [107]
(Toyota Central R&D Labs., Inc.)

Langmuir-Blodgett Films of TCNQ and Its Mixed-stack Charge-transfer Complex [109]
(Matsushita Research Institute Tokyo, Inc.)

Optical Modulation with Antiferroelectric Liquid Crystal [111]
(Mitsui Petrochemical Industries, Co., Ltd.)

H. シンポジウム参加登録者数と所属の内訳：

	2月1日登録(人)	2月2日登録(人)	合計(人)	割合(%)
A) 講演者及び座長				
国研	9	0	9	4.4
大学	2	1	3	1.5
海外	7	0	7	3.4
B) 聴講者				
国研	68	7	75	36.6
大学	19	0	19	9.3
企業	57	22	79	38.5
行政機関等	12	1	13	6.3
合計	174	31	205	

I. アンケート調査結果

アンケート用紙を参加者全員に配布し、そのうち回答があった30名分の結果を以下にまとめる。

	回答件数(件)	回答総数に対する割合(%)
A) 回答者の所属		
国研	8	29.6
大学	3	11.1
企業	15	55.6
その他	1	3.7
回答総数	27	
記入なし	3	
B) 今回のシンポジウムの開催を何で知りましたか(複数回答あり)		
案内状	17	56.7
学協会誌	3	10.0
ポスター	3	10.0
新聞	1	3.3
その他(所内報、電子メール、人伝等)	6	20.0
回答総数	30	
記入なし	1	
C) プログラムの構成について		
良かった	17	56.7
普通	13	43.3
良くなかった	0	0.0
回答総数	30	

		回答件数(件)	回答総数に対する割合(%)
D) 講演について(複数回答あり)			
a. 内容的に	良かった	12	40.0
	普通	18	60.0
	良くなかった	0	0.0
	回答総数	30	
b. 英語が	良く分かった	5	16.7
	普通	16	53.3
	分かりにくかった	9	30.0
	回答総数	30	
	記入なし	1	
E) ポスターセッションについて			
a. 内容的に	良かった	13	56.5
	普通	10	43.5
	良くなかった	0	0.0
	回答総数	23	
	記入なし	7	
b. 英語が	良く分かった	3	14.3
	普通	16	76.2
	分かりにくかった	0	0.0
	その他(英語不使用)	2	9.5
	回答総数	21	
	記入なし	9	
F) 総体的にこのシンポジウムに参加して			
	良かった	22	78.6
	普通	6	21.4
	良くなかった	0	0.0
	回答総数	28	
	記入なし	2	

G) 特に興味のあった講演名(カッコ内数字は件数)

- Prof. K. Ichimura, "The View and Prospect of Harmonized Molecular Materials" (1)
- Prof. W. Knoll, "Supramolecular Architectures That Bridge Artificial and Biosystems" (8)
- Prof. R. G. Nuzzo, "New Development of Self-assembled Monolayers" (7)
- Dr. M. Seul, "Directed Self-Assembly: A Top-down Approach to the Formation of Functional Molecular Systems" (6)
- Prof. D. Haarer, "Electronic Properties of Discotic Liquid Crystals" (4)

- Dr. J. Stumpe, "Photoinduced Orientation in LB Multilayers, Films of Amorphous and Liquid Crystalline Polymers" (5)
- Dr. Y. Shimizu, "Photocurrent Behaviour of a Mesogenic Tetraphenylporphyrin" (2)
- Prof. M. C. Petty, "Sensors Based on Molecular Films" (4)
- Dr. M. Matsumoto, "Structure Control of Langmuir-Blodgett Films and Inorganic-organic Layered Compounds" (5)
- Prof. T. Tatsumi, "Recent Advances in Micro- and Mesoporous Materials" (1)
- Prof. Y. Sugi, "Zeolite for Shape-selective Catalysis —Alkylation of Polynuclear Aromatics—" (1)
- Dr. J.-P. Collin, "Photoinduced Electron and Energy Transfer in Ruthenium-Rhodium and Ruthenium-Osmium Complexes Containing Rigid Bridging Ligands of Various Lengths" (2)
- Dr. H. Sugihara, "The Design of Ionophores: 1,10-Phenanthrolines for Lithium Ion Sensing and Transporting Agents" (1)

H) 特に興味のあったポスターセッション名(カッコ内数字は件数)

- "Perovskite-type Layered Compounds as Inorganic-Organic Hybrid Materials" [National Institute of Materials and Chemical Research: NIMC] (3)
- "Transport of Saccharides Through a Liquid Membrane Mediated by Lipophilic Alkaline Earth Metal Complexes" [NIMC] (2)
- "Kemp's Triacid Derivatives as Ion Transport Agents" [NIMC] (2)
- "Surface Phase Behavior of n-Alkanethiol Self-assembled Monolayers on Au(111) Studied with AFM" [NIMC, Frontier Research Program RIKEN] (3)
- "Scanning Maxwell-stress Microscopy Under Water" [Electrotechnical Laboratory] (1)
- "Mesogenic Aluminum(111) Tetraphenylporphyrins: Effect of Monomer to Dimer Conversion on the Mesomorphic Properties" [Osaka National Research Institute] (1)
- "Formation of a Clay Monolayer at an Air-water Interface" [National Industrial Research Institute of Nagoya] (1)
- "CO Hydrogenation over Cobalt Catalysts Supported on Silicate Crystallite Mesoporous Materials" [Tohoku National Industrial Research Institute] (2)
- "Photoinduced Dichroism of Spirooxazines in Polymer Thin Films" [Hokkaido National Industrial Research Institute, Tokyo Institute of Technology] (2)
- "Preparation of Dye-layered Polarizers by Command Surfaces" [Nippon Kayaku Co., Ltd., Tokyo Institute of Technology] (2)
- "Intercalation of Hinokitiol in Montmorillonite and Its Extraction Behavior to Aqueous Solutions" [Nippon Paint Co., Ltd., National Institute for Research in Inorganic Materials] (2)
- "Study on MBE Growth of Organic Molecules Using in situ RHEED Observation" [Sony Corporation Research Center, Institute of Physical and Chemical Research] (1)
- "Synthesis and Thermal Properties of the Ladderlike Inorganic Polymer Materials" [Kansai Research Institute] (1)
- "Cl Ion Sensor Based on Molecular-oriented Films" [Tokuyama Corp.] (1)

・"Syntheses of Mesoporous Molecular Sieves by Cooperation between Surfactant Molecules and Layered Silicate" [Toyota Central R&D Labs., Inc.] (4)
・"Langmuir-blodgett Films of TCNQ and Its Mixed-stack Charge-transfer Complex" [Matsushita Research Institute Tokyo, Inc.] (4)

I) 今回のシンポジウムについての感想、意見、改善提案等

・分子協調材料という方向付けは面白いが、その実現のための指導的理論が必ずし浮き彫りになっていなかった。
・内容的にバラエティに富んでいる反面、異質のものの集まりのようにも見受けられた。
・国立研究所が中心となって、今回のようなシンポジウムがつくば地区で開催されることは、つくばにいる民間の研究者にとって大変有り難い。これからも、この種のシンポジウムが多く企画されることを希望する。
・ポスターセッションの時間が昼食に重なるために、スケジュール的にややタイトであった。
・OHP の運転の開始 (特に第一番目の講演) や講演者用のマイクロホンの調整などは、講演者に任せずに、座長かその近くの係りの者がやる方がよい。
・講演に面白いものが多いので、ビデオを撮ってあれば、後で利用しやすい。
・懇親会は、Banquet と言うよりも Buffet と呼ぶ方が通常であろう。
・懇親会の会場が狭かった。

V.　再委託研究の内容

V. 再委託研究の内容

第１章　環状両親媒性化合物による単分子吸着膜形成と光機能発現

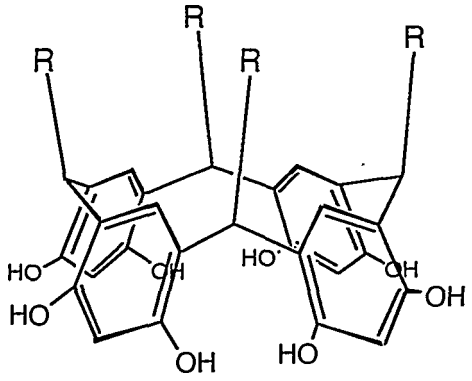
東京工業大学資源化学研究所　市村國宏

1.1　背景と目的

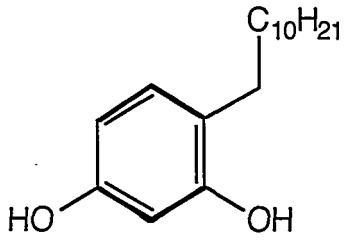
固 / 固や固 / 液界面における現象を分子のレベルで理解し、それらに基づいた界面を分子のレベルで設計構築することは、材料科学の基本的な課題の一つである。固体表面の分子構造あるいは配向の変化が材料の機能や性能を支配しうること、その表面層の構造特性はバルクのそれと異なっていること、などが近年になっていくつかの例で示されつつある。超薄膜としての表面分子層の研究は、表面分子層の構築、構造解析、機能化などからなる。このうち、表面層のみを特異的に観察する分光学的手法や走査型プローブ顕微鏡に代表される測定機器による分子レベルでの直接的な形態観察など、表面構造解析の手法は一段と進歩している。一方、表面分子が能動的にかかわる機能化に関しては、筆者らによる表面分子の光化学反応による液晶分子や色素分子の配向制御があげられる[1]。

ところで、表面分子層の構築に関しては、本報告書にまとめられているように、結晶性基板表面に蒸着された有機分子のエピタキシャル成長、金表面へのアルカンチオールの自己組織化分子膜形成など、高度に秩序性を保つ２次元的な分子膜の構築と構造解析さらには機能化の研究が活発となっている。しかしながら、ここで利用できる基板は限定されたものである。また、シリカガラスのような非晶質固体材料の表面のみを特異的に分子膜で共有結合的に被覆する一般的な手法としては、シリル化剤や関連化合物を用いる方法以外には知られていない。

固体表面に秩序性を持つ分子膜を構築する手法にラングミュア・ブロジェット法がある[2]。しかし、この方法には以下の問題点がある。1) 操作が煩雑であり、厳密な条件設定を要し、かつ、特別の装置を必要とする、2) 構成される分子膜は非平衡状態の場合が多く、安定性に欠ける場合が多い、3) 二次元的な自由体積が高度に制約を受けるので、占有面積の大きな変化を伴う光化学反応を組み込むことが困難となる。このように、有機超薄膜としての表面分子層が基礎、応用両面から幅広い関心を集めているにもかかわらず、とくに、



1



2

非晶質固体表面に分子レベルで2次元的な秩序構造を構築する研究はきわめて少ない。とくに高分子表面に関しては、さまざまな表面改質法が取り入れられているが、表面分子の密度、配向などを高度に制御することにはまったく無縁である[3]。

本研究の背景に、表面分子の光化学反応による液晶や色素[4]などの有機分子の配向制御などがあるが、本研究の狙いは、表面分子の能動的な役割をさらに展開するために、非晶質固体表面上に秩序性を持つ分子層を構築することにある。つまり、非晶質固体表面における機能性分子の密度や配向、配列を制御しつつ構築する手法を探索し、その手法に基づいて光機能材料へ展開することにある。本研究では化学吸着による自己組織化膜に着目した。本研究で取り上げる吸着分子はクラウン型カリックスレゾルシノールアレン(1:CRA)である。このCRAの分子骨格は擬円筒形であり、その一方の縁には8つの水酸基が結合した特徴的な構造を持つ。この極性基が固体表面と複数の水素結合を形成すれば、より強固な吸着単分子膜が得られるはずである。しかも、置換基Rには機能団を導入できるから、吸着層形成によって表面機能化が容易に図れることになる。ここではCRAの表面吸着挙動を解析し、簡便な2次元超構造構築手法となりうることを提示する。

1.2 合成と構造

CARは等モル量のアルデヒドとレゾルシンを酸触媒の存在下で反応させることによって容易に合成できる[5]。

反応時間を長くするとクラウン型異性体が主成分となることが知られており、既知の方法にしたがって、脂肪族アルデヒドからクラウン型CRA誘導体(1; R=$C_{11}H_{23}$)を合成した。その構造はNMRスペクトルによって確認した。また、比較化合物として長鎖アルキル基で置換されたレゾルシン(2)を採用した。

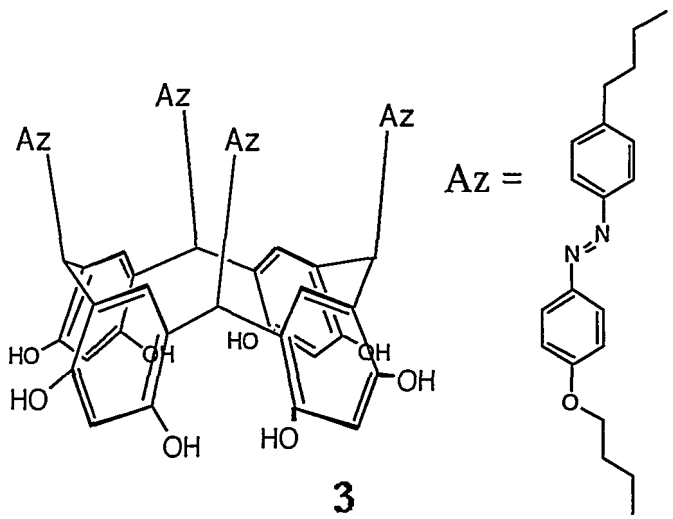
アゾベンゼンを4つ持つCRA(3)は対応するアゾベンゼンアルデヒド誘導体とレゾルシンとの反応によって合成した。アゾベンゼンの置換基がn-ブチル基であるこの化合物は結晶性で精製が容易であったが、他の置換基を持つ化合物の結晶化は困難であった。

1.3 吸脱着挙動

1.3.1 シリカガラス表面における吸着と脱着

シリカガラス表面には平均して3～4個/nm^2のシラノール基が露出しているとされている。いっぽう、CRA底部の面積はπ—A曲線から1.3nm^2であることを確認したが[6]、この数値は分子模型から割り出した値と良い一致を見た。したがって、平均的にはCRA一分子当たり4～5個のシラノール基が対応できることになる。しかしながら、8つの水酸基は剛直な分子骨格に直接結合しており、そのすべてが表面シラノールと1対1で対応できるとは限らないものの、少なくとも複数の水素結合がCRA 1分子とシリカ表面との間で形成される機会があると期待できる。実際に、CRAをシリカゲル薄層クロマトグラフィーで展開の様子を観察すると、非極性の溶媒ではスポットはまったく移動せず、強固にシリカ表面に結合することが認められた。これは複数個の水素結合形成、すなわち、多

点吸着によるものと推察できる。そこで、比較分子として長鎖アルキル基で置換されたレゾルシン(2)を用いてCRAとの吸着挙動を比較検討した。



吸着は水素結合形成によるから、水素結合の受容体となる溶媒を用いることは本研究には適さない。そこで、トルエンを溶媒として用い、CRAの吸着挙動を調べた。洗浄した石英板をCRAのトルエン溶液に恒温下で浸漬してから、トルエン中で短時間で超音波による洗浄処理を行った。吸着による吸光係数の変化がないと仮定して、紫外吸収スペクトルによってCRAの吸着量を見積もった。吸光度が小さいので測定誤差が大きく、同一条件での測定を少なくとも3回行って平均値を求めた。濃度が10^{-4} mol/dm^{3}の範囲における吸着の時間変化を見ると、典型的なラングミュア型吸着を示し、10分程度でほぼ飽和吸着に達している。10^{-5} mol/dm^{3}でも50℃では早い段階で飽和に達していることが分かる。これらの結果は、CRAの吸着は化学吸着であることを示している。

吸着挙動をラングミュア吸着等温式に当てはめることによって、良好な直線関係を得ることができた。これらから、1の吸着平衡定数と飽和吸着量を算出した。その結果をTable V.1.1にまとめる。一方、同様にして比較分子である2の石英表面への吸着挙動を調べた。その結果も合わせてTable V.1.1に示してある。これらから、(1)1の吸着平衡定数は比較

Table V.1.1 Adsorption isotherms of CRA (1) and its model compound (2).

Adsorbent	Substrate	Temperature (℃)	a	Ws
1	Quartz plate	18	7.9×10^4	0.8
		25	4.6×10^5	0.86
		50	5.6×10^5	0.82
2	Quartz plate	18	7.6×10^2	3.4
1	PVA film	25	7.6×10^4	0.57
		50	8.0×10^4	0.65

a: Adsorption equilibrium constant (L/dm^3)
Ws: Amount of saturated adsorped molecules (molecules/nm^2)

分子に対して2桁も大きく、多点吸着の効果が明らかである、(2) 飽和吸着量から求められる分子占有面積はおよそ1.2nm²であり、CRA分子の底部面積 (1.3nm²) にかなり近い、(3) 温度を高くすると吸着速度は高まるが、飽和吸着量はほぼ一定である、ことがわかる。

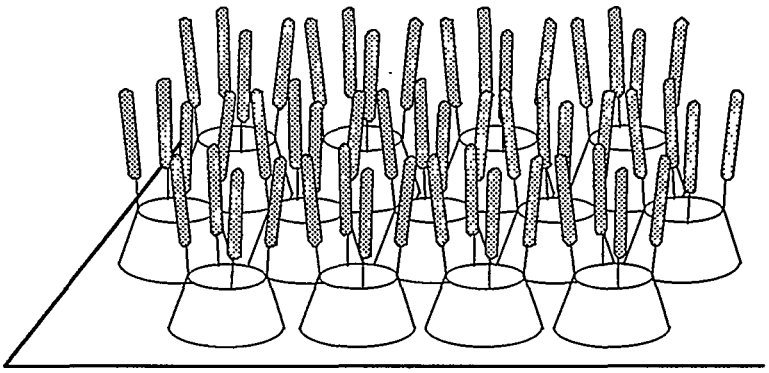


Fig. V.1.1 Illustrative representation of an adsorbed CRA monolayer.

洗浄操作で脱着が起こっている可能性がある。短時間の超音波洗浄をトルエン中で行った試料について脱着挙動を調べたところ、25 ℃および50 ℃ではそれぞれ、数分の洗浄で約15%、30% の脱着が見られた。したがって、短時間とはいえ、ごく一部の吸着CRAが脱着している可能性が否定できない。すなわち、平衡吸着にあっては、最密充填に近い値でCRAがシリカ表面に結合していると考えられる。また、半分以上のCRAが24時間後も吸着した状態を保っている。そこで、いくつかの溶媒中にCRAが吸着した石英板を24時間浸漬し、残存吸着量を見積もった。その結果、THFやメタノールのような強力な水素結合のドナーあるいはアクセプター溶媒でも、20 ～ 30% が吸着した状態を保っていた。以上の結果を合わせて考察すると、CRAの表面吸着状態には差異があり、容易に脱着する成分と強力に吸着している成分とがあると結論できる。これは上記のように、アモルファス固体表面に露出しているシラノール基の分布が不規則であり、かつ、CRAの水酸基と1対1対応に欠けるためとして説明できる。つまり、水素結合の数が多いほど強力に吸着していることが示唆される。

以上から、CRAはシリカガラス表面にFig. V.1.1のように水素結合によって最密充填に近い状態で吸着し、容易に単分子層を形成することができることが分かった。

1.3.2 ポリビニルアルコール (PVA) 表面への吸着

CRAの多点吸着による簡便な単分子膜形成をさらに拡張するために、水素結合能を有する固体表面としてPVA薄膜を採用し、同様にして吸着挙動を解析した。PVAは重合度1800、けん化度100% である。その水溶液をガラス基板上にスピン塗布して薄膜とした。この試料は上記と同様にしてCRAのトルエン溶液に浸漬し、短時間の洗浄操作を経て紫外線吸収スペクトルから吸着量を見積もった。この場合も典型的なラングミュア型吸着挙動が認められた。吸着等温式から吸着平衡定数ならびに飽和吸着量を算出し、その結果をTable V.1.1にまとめる。PVA表面に露出している水酸基の数はシリカ表面のシラノール基よりも小さく、2 ～ 3 個 /nm² 程度と見積もられている[7]。吸着平衡定数がシリカ表面に比較して1桁近く低いことは、この水素結合受容基の表面密度の低さを反映しているものであろう。また、飽和吸着量はシリカ表面の場合よりも小さいが、これも表面水酸基密度が小さいこと、そのために洗浄操作で脱着すること、が考えられる。その一方で、吸着温度を高くすると吸着量が大きくなっているが、吸着時に表面に露出している高分子残基の

反転を反映している可能性があり、その検証は今後の課題である。いずれにしても、PVAのようなアモルファス高分子表面にも容易に、かつ、比較的高密度に吸着することは、多点吸着による単分子膜形成がより一般性をもつことを示しているといえよう。

1.3.3 アゾベンゼンで置換されたCRAによる液晶配向制御

アゾベンゼン置換CRAとして精製が容易な3を用いて予備的な実験を行った。この化合物のπ−A曲線から求めた分子占有面積は1とほぼ同程度であり、置換基Rの種類にかかわらず、CRAの底部面積が占有面積に対応することが確認できた。3のクロロホルム溶液(10^{-3} mol/dm^3)を調製し、1.3.1で述べたものと同様な操作で石英板表面への吸着を行った。溶液への浸漬後、石英板をクロロホルム中で超音波洗浄して乾燥した。紫外可視吸収スペクトルによって3の吸着を追跡したところ、15分で340nmの吸光度は一定な値(0.02)に達した。吸着した3の340nmでの吸収極大波長は溶液に比べて約10nm程度青色シフトしており、吸着状態でアゾベンゼン基がface to face相互作用をしていることが分かる。3も1と同じく、多点水素結合によって吸着をしていると考えられる。そこで、水素結合を切断する溶媒であるメタノールで超音波処理を行って脱着を施したところ、約60%は脱離したものの、繰り返しの洗浄にもかかわらず40%は安定に吸着していることが認められた。これは上記のように石英表面のシラノール基とうまく協同的に水素結合した分子が脱着せずにいるものと考えられる。3が吸着した石英板に光照射することによって、溶液中と同様な可逆的な光異性化挙動が起こることを確かめた。

これまでの系統的な液晶配向の光制御に関する研究から、基板表面分子のアゾベンゼン密度がおよそ1nm^{2}あたり1個分子以上であれば、垂直・平行配向を光制御できることが分かっている。石英表面に吸着した3には4つのアゾベンゼンが置換されており、3が表面に最密充填していると仮定すると、1.3nm^{2}に4個のアゾベンゼンが植え付けられていることになる。この数値は十分にコマンドサーフェスとして機能する値である。そこで、この表面吸着した石英板を用いてネマチック液晶を挟んでセルを作製し、液晶配向の光制御を試みた。予期したとおり、アゾベンゼンがトランス体のときは垂直配向となった。これは吸着した3の配向制御能によるものである。つぎに、この液晶セルに紫外線を照射したところ、配向が垂直から平行へと変化していることが偏光顕微鏡によって観察できた。この光による配向変化は可逆的であり、可視光照射によって元の垂直配向に戻る。以上から、アゾベンゼン置換CRAが吸着という簡便な操作によってシリカガラス表面の光機能発現をもたらすことが分かった。

1.4 まとめ

多点吸着による単分子膜構築という概念のもとに、8つの水素結合性基を有するCRAのシリカ表面への吸着挙動を調べた。期待通り、最密充填に近い分子吸着膜が形成されていることが示された。また、この方法はPVA膜にも有効である。アゾベンゼンで置換されたCRAを用いることによって、非常に簡便な操作でシリカ表面へ光機能を付与することも実証できた。このように、この多点吸着による表面吸着膜形成は一般的な手法となることが期待できる。また、CRAの一方の縁に結合した残基は高度に配向していることが

推察されるが、その実証とともに吸着分布と密度の制御が今後の課題である。

参考文献

1) a) 市村, 有機合成協会誌, **49**, 383 (1991); b) 市村, 応用物理, **62**, 998 (1993); c) 市村, 表面, **32**, 671 (1994).
2) A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films", Academic Press, London (1991).
3) F. Garbassi, M. Morra, and E. Occhiello, "Polymer Surfaces from Physics to Technology", John Wiley & Sons, Chichester (1994).
4) K. Ichimura, M. Momose, K. Kudo, H. Akiyama, and N. Ishizuki, Langmuir, **11**, 2341 (1995).
5) A. G. Hoberg, J. Am. Chem. Soc., **102**, 6046 (1980).
6) K. Kunitake, K. Ohno, Y. Tanaka, Y. Aoyama, and T. Kunitake, Thin Solid Films, **179**, 21 (1989).
7) a) T. Matsunaga and Y. Ikada, ACS Symp. Ser., **121**, 391 (1980); b) H. Akiyama, M. Momose, and K. Ichimura, Macromolecules, **28**, 288 (1995).

第２章　光電機能性ディスコティック液晶の基礎的研究

東京工業大学工学部　竹添秀男

2.1　はじめに

電子・光機能性有機材料としては長い共役π電子系から構成されている色素系の化合物が有望である。中でも印刷インキや塗料用色素として知られているフタロシアニンは、大環状のπ共役電子を平面に持ち分子内電荷移動構造をとることから、電気的、光学的挙動が期待できる物質として盛んに研究が行われている。フタロシアニンは中心金属 (M) によって後述するように分子の構造が異なる。M が H_2 や２価の金属の場合には、平面４配位構造をとる。M が３価金属や VO、TiO の場合には、中心金属が平面から浮き上がったピラミッド５配位構造をとる。また、M が Pb や Sn のようなイオン半径の大きい２価金属の場合には、中心金属が分子平面からはみ出たシャトルコック型構造をとる。また分子の形状を反映し、いくつかのスタックの仕方、結晶形態を示す。フタロシアニンの光・電気的特性はこのような分子の空間的配置により著しい変化を受ける[1]。このことから分子の配列を制御することは、より高次の機能の発現につながると言える。よって材料の高機能化には、分子レベルで空間配列を制御しながら分子集合体を形成していく技術の確立が極めて重要である。

現在、分子の配列、配向を制御する技法として真空蒸着 (VD) 法、有機分子線エピタキシー (OMBE) 法、ラングミュアーブロジェット (LB) 法などの薄膜作製技術が確立されている。これらは有機分子の自己凝集力を利用したものであるが、固体である分子を真空中で蒸発、昇華させ製膜に至るまでには膨大なエネルギーを必要とする。一方、分子が自発的に配向するものとして液晶状態が挙げられる。液晶は、光学的異方性という結晶の特性と流動性という等方性液体の特性を兼ね備えた異方性液体である。液晶状態は物質を加熱して相転移させるだけで発現するので有用な配向制御の方法である。

液晶物質としては、現在広くディスプレイに用いられている棒状分子によって形成される液晶相群のほかに、円盤状の分子にフレキシブルな側鎖を導入した物質もある。代表的なものがディスク状の分子が分子間力によって一次元カラム状に積層したディスコティック液晶相、又は、カラムナー液晶相である。

本研究では光電機能性材料として魅力的なフタロシアニン分子に側鎖を導入した各種ディスコティック液晶を合成し、誘電挙動、光伝導挙動など基礎的光電物性の測定を行い、今後の可能性を探ることを目的とする。

2.2　有機金属錯体のディスコティック液晶と機能性

有機遷移金属錯体の液晶の魅力は、配位子である金属の種類を変えることにより錯体の分子構造や液晶相の構造を変えることができたり、化学修飾の違いによりドラスティックな液晶構造の変化を誘起させることができる点にある。また有機金属錯体の液晶は、(a) サーモクロミズムやエレクトロクロミズムのような変色性、(b) 錯体本来が持つ濃厚な有色性を利用した色素液晶への応用、(c) 一次元電導体への応用、(d) 強磁性体への応用、などの今までの液晶には

ない新規な物性を利用した応用への大きな可能性を潜めている[2]。その中で、一次元電導体への応用を期待して有機金属錯体のディスコティック液晶に関する研究がここ数年盛んに行われてきた。特に、フタロシアニン系が最も多い。その中で、最も早く合成されたのが、メタルフリー (H_2) と中心金属が Cu のもので[3]、Fig. V.2.1(a) のように、平面状のディスクが積み重なった構造をしている。また中心金属として2価の鉛を持つ液晶性フタロシアニンは、その分子の構造から強誘電性物質の候補であったが、Fig. V.2.1(b) のようにカラム中で二分子がお互いに向かい合って対になり、そのペアーがカラム中で傾いた構造をとることからその可能性はなくなった[4,5]。最近ディスコティック液晶系で中心にバナジル元素 (VO) を持つ物質が、Fig. V.2.1(c) のように、カラム中で一方向に配列し強誘電性を発現することが報告された[6]。これはアキラルな分子系で達成された強誘電性液晶であるため、このスイッチング機構に興味が持たれている。

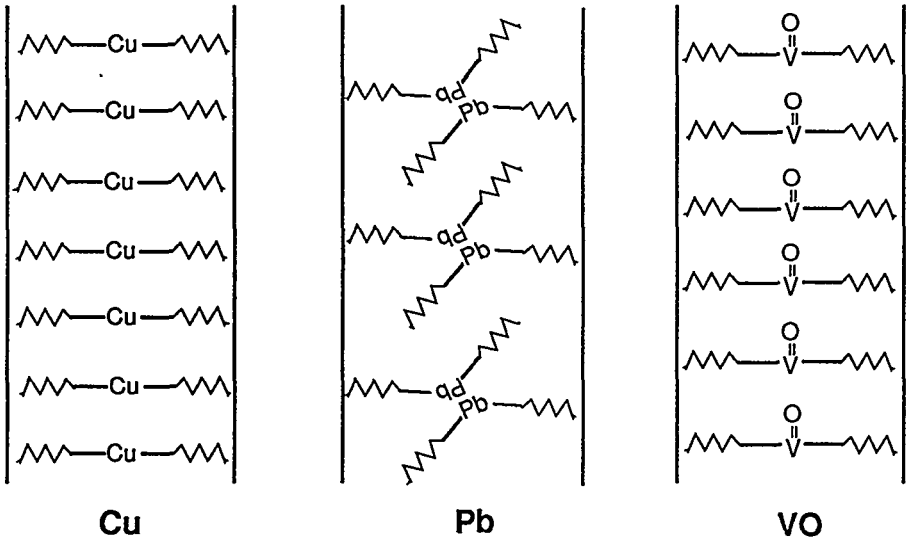


Fig. V.2.1 Three kinds of phthalocyanine discotic liquid crystals.

2.3 実験

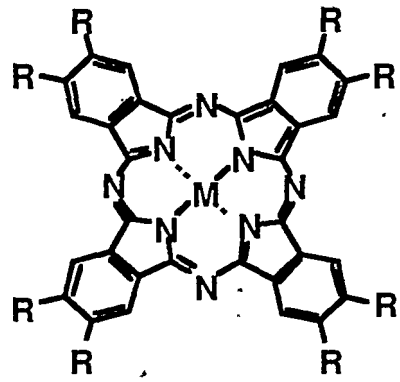
2.3.1 試料

上記のような目的で Fig. V.2.2 に示す、2種類の側鎖と5種類の中心金属 (メタルフリーを含む) のフタロシアニンディスコティック液晶を Fig. V.2.3 に示す経路で合成した。

これらのうち、アルコキシ基を持つ次の4種類について液晶性を確認したところ、Table V.2.1 のような結果を得た。

2.3.2 実験方法

試料は特別な配向処理を行わず、2枚のガラスに挟んだものを用いた。セル厚は約20ミクロンである。自発分極は三角波法を用いて測定した。60Vpp、0.1Hz の三角波をセルに印加し、セルに流れる電流を測定した。誘電測定はインピーダンスアナライザー (HP LF 4192A) を用い、10Hz から 10MHz の周波数で行った。



R : $C_{18}H_{37}O$-

$C_{18}H_{37}S$-

M : H_2, Cu, Pb, VO, TiO

Fig. V.2.2 Phthalocyanine discotic liquid crystals synthesized.

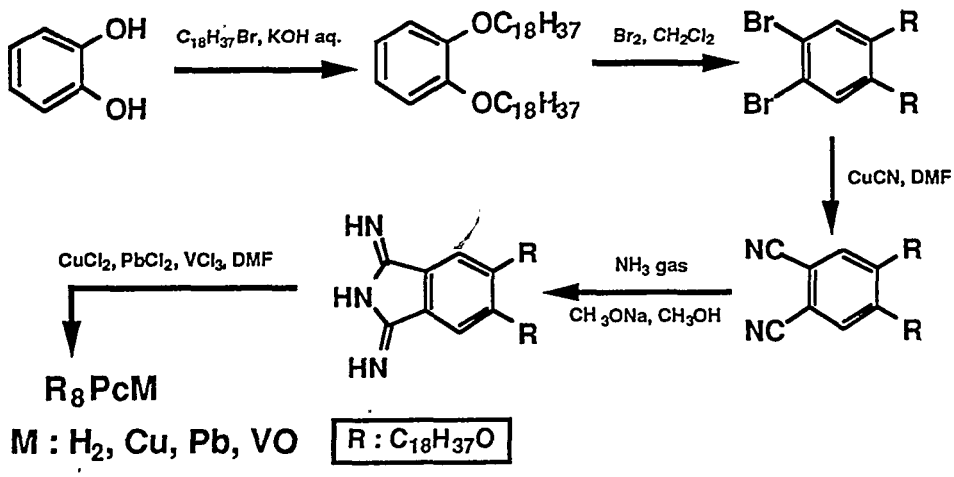


Fig. V.2.3 Synthesis root of the compounds.

Table V.2.1 Phase sequences of the compounds.

Metal	Crystal		Discotic		Isotropic
H_2	●	100	●	256	●
Cu	●	61	●		—
Pb	●	61	●	140	●
VO	●	65	●	270	●

2.4 結果と考察

偏光顕微鏡観察によれば、特別の配向処理がなくても、カラム軸がおおむねガラス界面に垂直な配向を取ることが分かった。したがって、自発分極や誘電率の測定の際には電場はカラム軸に沿って印加されている。

Fig. V.2.4 に VOPc カラムナー相の分極反転電流測定の結果を示す。ブロードであるが、明確な分極反転ピークが観測される。このピークは CuPc 液晶や PbPc 液晶では観測されず、VOPc 液晶の特殊性が示唆される。

もし、実際に強誘電性であれば、分極の応答に基づく大きな誘電率が観測されるはずである。Fig. V.2.5 はVOPc のディスコティック相において測定された誘電分散である。1kHz 以下の周波数域で誘電率の実部が増加していることが分かる。この現象は CuPc 液晶では観測されなかった。

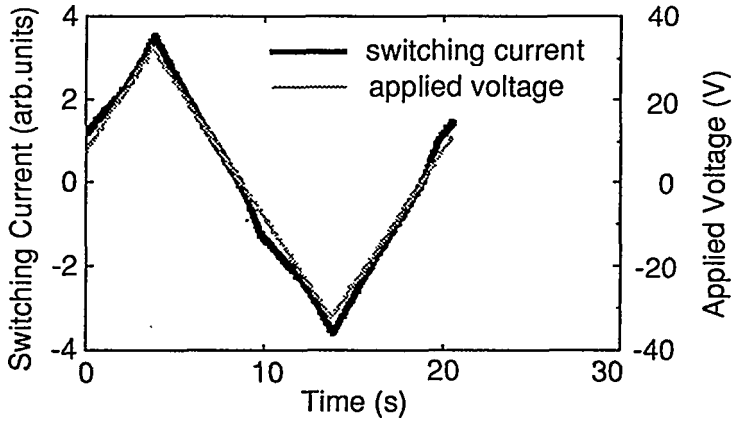


Fig. V.2.4 Polarization reversal current observed in VOPc discotic phase.

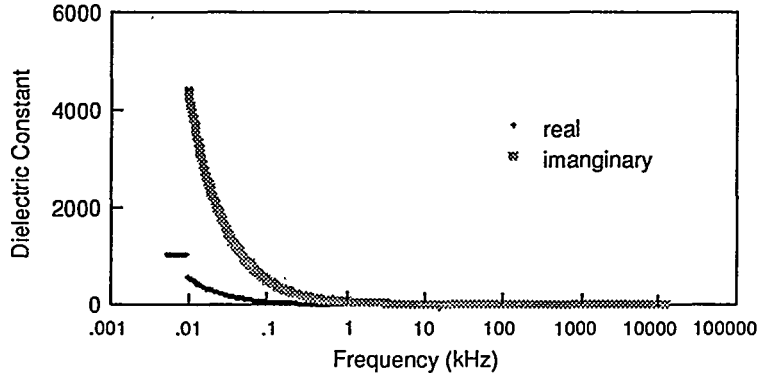


Fig. V.2.5 Dispersion of the dielectric constant of VOPc discotic liquid crystal.

このように、VOPcディスコティック相のみに強誘電的応答が観測される理由は次のように考えられる。分子がカラムを形成していると、Fig. V.2.6 のようにカラム軸に沿って、V=O...V=O...V=O... のような結合をしている。結合には方向性があるので、系は分極を有する。V=O が反転するには円盤状分子そのものが回転する必要はなく、V=O...V=O... V=O... が V...O=V...O=V...O= のように変化すればよい。誘電緩和周波数が低いことを考えると、フタロシアニン環は平面からわずかにずれていて、スイッチングには環の変形を伴っていると考えられる。

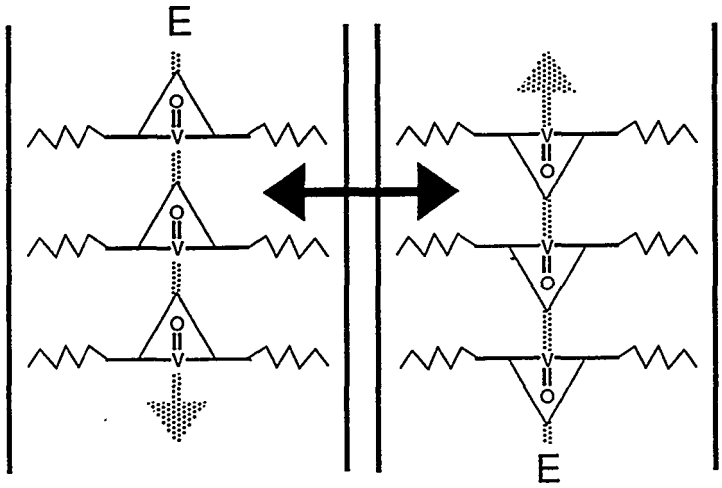


Fig. V.2.6 Mechanism of polarization reversal in VOPc discotic phase.

最後に強誘電性を確認するための２つの実験の提案を行う。そのひとつめはIRスペクトル測定である。V=Oのストレッチング振動は約1000cm^{-1}にIR吸収ピークを示す。このピークは結合の状態によってシフトする。もし、スイッチングの間に生じるピークシフトを観測すれば、実際に結合のスイッチングが生じていることが確認できる。もう一つの実験は光第２高調波発生(SHG)である。もし、実際に巨視的な分極が発生していれば、系の反転対称性が破れているので、SHGが観測されるはずである。しかも、Fig. V.2.6 の２つの状態は(非線形)分極が反転しているので、２状態からのSHGは逆位相になっているはずである。SHGはコヒーレントプロセスであり、このような測定は容易に行うことができる。

2.5 まとめ

２種類の側鎖、５種類の中心金属を持つ、フタロシアニンディスコティック液晶を合成した。VOPcとCuPcのカラムナー相において、分極反転、誘電率の測定を行い、VOPc液晶のみに強誘電的振舞いを確認した。強誘電性を確認する実験を提案し、今後の課題とした。今後、光伝導、電界発光(エレクトロルミネッセンセス)などの実験も行っていきたい。

参考文献

1) 田中正夫, 駒省二, “フタロシアニン”, ぶんしん出版 (1991).
2) 日本化学会編, “液晶の化学”, 学術出版センター (1994).
3) C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, D. Guillon, and P. Weber, J. Am. Chem. Soc., 104, 5244 (1982).
4) C. Piechocki, J. C. Boulou, and J. Simon, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 149, 115 (1987).
5) P. Weber, D. Guillon, and A. Skoulios, J. Phys. Chem., 91, 2242 (1987).
6) T. M. Swager, Program and Procceedings, "Liquid Crystals : The New Generations, Metallomesogen and Discotic Liquid Crystal", ONRI International Workshop on Advanced Materials, 94 (1995).

第３章　Sn 含有メソポーラス物質の合成と応用

東京大学工学部　辰巳敬

3.1 はじめに

M41S は、セチルトリメチルアンモニウム (CTMA) をはじめとするカチオン性界面活性剤を型剤として使用することにより合成される、20 ～ 100 Å の均一な細孔径を有したメソポーラスモレキュラーシーブである[1]。界面活性剤の鎖長を変えることにより、その細孔径の制御が可能であり、また、原料比などの合成条件を変えることにより、構造を制御することもできる。とりわけ、型剤 / ケイ素比 (Surf/Si 比) の影響を大きく受け、型剤対ケイ素比が 1 以下ではヘキサゴナル構造をもつ MCM-41、1 ～ 1.5 ではキュービック構造をもつ MCM-48、1.2 から 2 ではラメラ構造をもつ MCM-50 が生成すると報告されている (Fig. V.3.1)[2]。ミクロポアを持つこれまでのゼオライトでは、その均一な細孔径のために形状選択性が現れる反面、基質が拡散阻害を受けやすいという欠点があり、また、従来のメソポーラス物質では拡散阻害は生じないものの、細孔径の分布が幅広いという欠点があったが、M41S はこれらの両者の長所を併せ持つ物性を示す。このため、1992 年に Mobil の研究者らにより報告がなされて以来[1]、非常に注目を集め、特にヘキサゴナル構造を持つ MCM-41 に関して盛んに研究が行われている。

最近、触媒としての機能を賦与するために、MCM-41 をはじめとするメソポーラスモレキュラーシーブに Al 以外の金属を導入しようという試みがなされ、すでに、Ti[3-5]、V[6]、Mn[7]、B[8]、Fe[9] 含有 MCM-41 の合成が報告され、酸化反応にも適用されている。しかし、一次元細孔を持つ MCM-41 よりも三次元細孔を持つ MCM-48 の方が触媒としてより適しているとも考えられる。そこで、本研究では、最初にキュービック構造の生成する条件を検討し、続いて遷移金属の導入を試みた。これまでに酸化活性を示す金属として Ti、V が注目されていたが、MFI[10]、MEL[11]、MTW[12] 構造をもつスズシリケートも合成され、過酸化水素を酸化剤としても酸化活性を示すとの報告があったことから、Sn に着目し、Sn 含有 MCM-48 の合成を試みた。

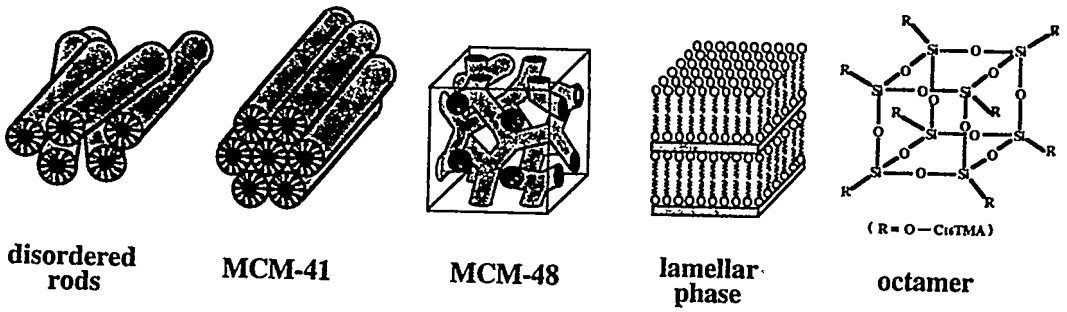


Fig. V.3.1 Structures of M41S Materials.

3.2 実験方法

Si 源としてオルトケイ酸エチル (TEOS) または水ガラス、コロイダルシリカ、型剤にセチルトリメチルアンモニウムイオン (C_{16}TMACl、Br、OH、Cl または Br/OH=7/3) を用い、静置条件下、100 ℃、10 日間の水熱処理を行うことにより合成した。Sn-MCM-48 の合成においては、Sn 源として $SnCl_4 \cdot nH_2O$ を使用し、Fig. V.3.2 の通りに母液を合成し、100 ℃で、10 日間、静置条件下で水熱合成を行った。生成物は濾過、洗浄、乾燥した後、型剤を除去するために空気中で 540 ℃で 6 時間焼成した。生成物のキャラクタリゼーションとして、XRD、EDS、窒素吸着測定を行った。また、触媒活性を調べるため、過酸化水素を酸化剤としたクロドデセンの酸化反応も行った。

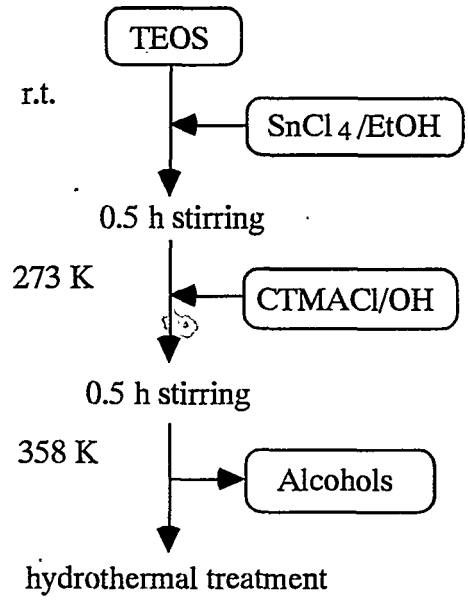


Fig. V.3.2 Synthesis of Sn-MCM-48.

3.3 結果と考察

3.3.1 Si-MCM-48 生成条件の検討

3.3.1.1 水熱合成時間

MCM-41 の合成においては、Cab-O-Sil などを Si 源として使用することにより、速ければ数時間、遅くても 2 日間でヘキサゴナル構造が生成するとの報告がなされている [13,14]。そこで、Si 源として TEOS を使用し、水熱合成時間を変えて合成を行ったところ、100 ℃での水熱処理を行わなくてもメソ構造が生成すること、結晶性の良いキュービック構造の生成には 10 日間の水熱処理が必要なことがわかった。また、結晶性の優劣とはほとんど関係なく、いずれの場合にも、1000m²/g 以上の BET 表面積を持つことが確認された。

3.3.1.2 型剤濃度の影響

Vartuli らはシリカ M41S の結晶構造は Surf/Si 比によって決まり、Surf/Si が 1 以下ではヘキサゴナル構造、1-1.5 でキュービック構造、2 以上でラメラ構造が得られると報告している [2]。TEOS を Si 源、C_{16}TMACl/OH または C_{16}TMABr/OH を型剤とし、Surf/Si 比を 1 として、型剤濃度を変えて合成を行った結果を Table V.3.1 に示す。型剤の対アニオンは Cl^-、Br^- のいずれの場合でもキュービック構造が生成するが、型剤濃度が高い場合にはキュービック構造、濃度が低くなるとヘキサゴナル構造が生成した。このことより、型剤 / ケイ素比だけではなく、型剤の濃度も結晶構造に影響を与えることがわかった。濃度範囲は異なるが、型剤となる界面活性剤は濃度が高くなるにつれてヘキサゴナル、キュービック、ラメラと構造が変化していくことが知られており、本結果の傾向と一致する。これより、界面活性剤のつくる液晶が型剤となって構造を支配するというこれまでの説 [2] が

支持される。

Table V.3.1 Effect of surfactant concentration.

Si source[a]	H_2O/(CTMAX/OH)[b] (X)	structure
TEOS	69.8 (Cl)	hexagonal
TEOS	46.5 (Cl)	cubic
TEOS	46.5 (Br)	cubic

[a]TEOS: tetraethyl orthosilicate, [b]Si/CTMA = 1.0, CTMAX/OH = 70/30. *Hydrothermal synthesis conditions*: 373 K; 10 days; under static condition.

3.3.1.3　シリカ源の影響

TEOS を使用してキュービック構造が生成した場合と型剤濃度、Surf/Si 比を等しくして、Si 源を変えて合成を行った。Fig. V.3.3 からわかるように、コロイダルシリカを用いた場合には、結晶性はやや劣るもののキュービック構造が生成し、水ガラスを Si 源とした場合には、ヘキサゴナル構造が生成した。強塩基である水ガラスを使用する時には、pH 調整のための硫酸の添加によりゲル化が起こる。そこで、型剤 / ケイ素比、型剤濃度、型剤の対アニオンの他に、Si 源の縮合度や Na 含量の違いが、構造に影響を与えるのではないかと考えて検討を行った。

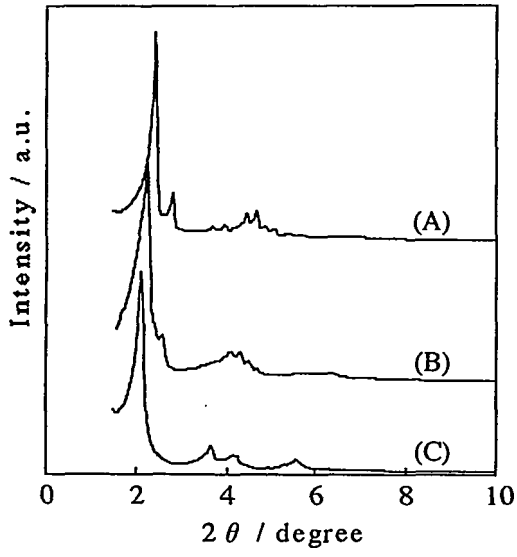


Fig. V.3.3 Effect of Si sources. (A) TEOS, (B) colloidal silica, (C) sodium silicate.

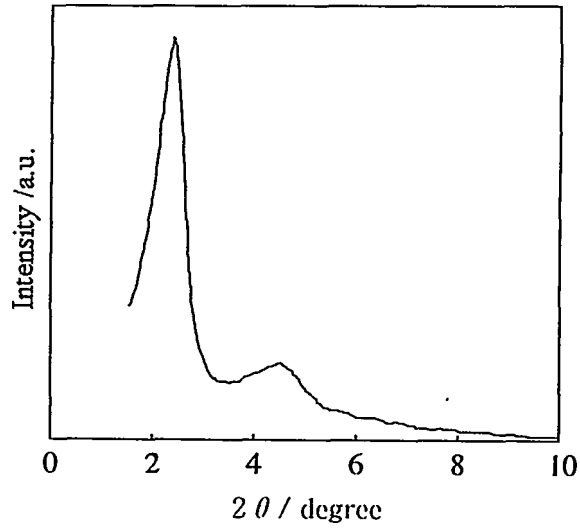


Fig. V.3.4 XRD Pattern of Sn-MCM-48.

氷冷下で NaOH 水溶液 (TEOS の 6 倍量の水を含む) を TEOS に添加し、一定時間 (0、10、30、60min) 加水分解を進めた後に、CTMACl 水溶液を添加したところ、いずれの場合も結晶性の低いメソポーラス構造となった。また、標準条件で加水分解した後、水熱合成直前に Na^+ を添加すると、それだけでもキュービック構造の生成は見られず、結晶性の低いメソポーラス構造となった。このことより、ナトリウムの影響でリオトロピック液晶の構造が乱されたと推測できる。また、NaOH 水溶液の代わりに、同量の水を含む TMAOH

のメタノール溶液を使用した場合にも結晶性の低いメソポーラス構造しか得られなかったが、これは、型剤としての働きを持つ有機アンモニウム塩を加えたことによりキュービック構造の生成に適した組成比が変わってしまったためと考えられる。

一方、塩酸酸性条件で加水分解、縮合を進行させた後で型剤を加えても、ゲル組成を標準条件とする限りキュービック構造が生成した。このことより、ケイ素源の縮重度による影響はあまり受けないものと推測できる。

3.3.2 Sn 含有 MCM-48 の合成

XRD 測定の結果 (Fig. V.3.4)、$2\theta = 2^\circ$ 付近にピークが観察されることより、メソ構造の存在が確認できる。しかし、キュービック構造に特徴的な (220) 面に帰属される $2\theta = 2.8^\circ$ のピーク及び、$2\theta = 3\text{–}5^\circ$ 付近の 6 本のピークは見られないことから、キュービック構造の生成は確認できなかった。

Ti が共存した場合にもキュービック構造、ヘキサゴナル構造は生成しにくくなり、また、XRD でキュービック構造が確認されても、SEM で観察すると、Si のみからできているものに比べて結晶は乱れていることもすでに見いだしている。この結果から、遷移金属の導入は規則性の高いキュービック構造、もしくはヘキサゴナル構造の生成を阻害することが示唆された。

窒素吸着から求めた BET 表面積は 1039m^2/g であり、シリカのみからなる結晶化度のよい MCM-48 と同程度の表面積をもつことがわかった。ただし、Fig. V.3.5 よりわかるように、結晶性のよい Si-MCM-48 では見られなかったヒステリシスが現れた。これは、粒子間により大きな二次的な細孔が存在するためか、もしくは、ラメラ構造が混在しているためと推測される。

EDS より求めた Sn/Si 比は 44 であり、この値は仕込み比 (Si/Sn=100) より小さいが、EDS の精度を考慮に入れるとあまり信頼できない値であるので、再度 ICP による定量を予定している。

UV スペクトルを Fig. V.3.6 に示す。チタノシリケートと比較して、Sn-MCM-48 では吸収強度が非常に小さいが、bulk の SnO_2 の吸収が見られないこと、Sn がサンプル中に存在すること (EDS) より、Sn は Sn^{4+} として原子状に分散して骨格中に導入されたと考えられる。この結果は、Sn の MAS NMR 測定において Fig. V.3.7 に示したように、SnO_2 に起因するピークが観察されないことにも矛盾しない。

Sn-MCM-48 を用いてシクロドデセンの反応を行い、Ti-MCM-41、-48 の結果と比較して Table V.3.2 に示す。Ti に比べて活性はやや劣るものの、分子サイズの大きなアルケンの酸化に活性を示すことがわかった。

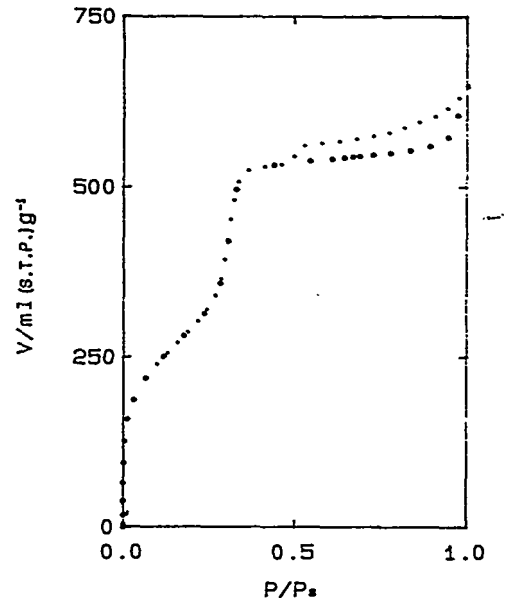


Fig. V.3.5 N_2 Adsorption isotherm of Sn-MCM-48.

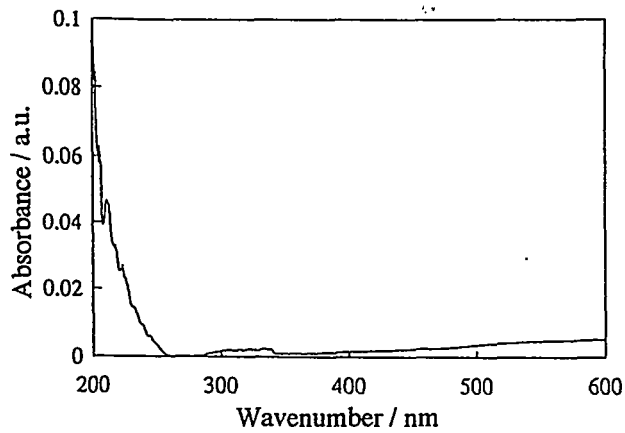


Fig. V.3.6 UV-Vis. spectrum of Sn-MCM-48.

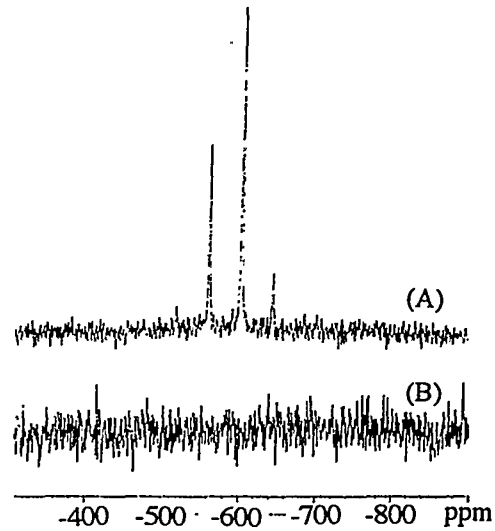


Fig. V.3.7 Sn MAS NMR spectrum of Sn-MCM-48. (A) SnO_2 (B) Sn-MCM-48.

Table V.3.2 Oxidation of cyclododecene on metal-containing materials.

Catalyst	Turnover Number (mol/mol-Ti)
Sn-MCM-48	0.45
Ti-MCM-41	0.73
Ti-MCM-48	1.61
TiO_2-SiO_2	0.057

[a]catalyst 50 mg, cyclododecene 20 mmol, oxidant 24 mmol, 323 K, 2 h.

3.4 おわりに

M41S の合成において、生成物の構造に影響を与える因子としては、Surf/Si 比の他に、型剤の濃度、Si 源、Na^+ の有無などがあることが明らかとなった。本研究では、これらの因子を制御し、メソポーラスモレキュラーシーブの骨格中に Sn を導入でき、分子サイズの大きなアルケンの酸化に活性を示すことが見いだされた。

参考文献

1) C. T. Kresge et al., Nature, **359**, 710 (1992).
2) J. C. Vartuli et al., Chem. Mater., **6**, 2317 (1994).
3) A. Corma et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 147 (1994).
4) T. J. Pinnavaia et al., Nature, **368**, 321 (1994).
5) 小谷野圭子ら, 第 74 回触媒討論会 (A) 講演予稿集, p.540; 日本化学会第 69 春季年会講演予稿集, p.45.
6) K. M. Reddy et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1059 (1994).
7) D. Zhao et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 875 (1995).

8) A. Sayari et al., Chem. Mater.,7, 813 (1995).
9) Z. Y. Yuan et al., Chem. Soc., Chem. Commun., 973 (1995).
10) N. K. Mal et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1933 (1994).
11) N. K. Mal et al., Appl. Catal., 125, 233 (1995).
12) N. K. Mal et al., Catal. Lett., 33, 387 (1995).
13) A. Monnier et al., Science, 261, 1299 (1993).
14) C. Y. Chen et al., Microporous. Mater., 2, 17 (1993).

VI. 「分子協調材料」研究開発プロジェクトの提案

VI. 「分子協調材料」研究開発プロジェクトの提案

主旨：

分子協調とは、分子の間で作用する弱い非共有結合的な力を通して多数の分子が相互依存している状態を意味する。この分子協調作用を活用することによって、先進的な材料・デバイスの創出に貢献するとともに、グローバルな諸課題に対処する産業技術におけるブレークスルーを図るために、この新しい概念に基づく材料である分子協調材料の実証的な研究開発を提案する。

材料技術開発における位置づけ：

・背景： 21 世紀を目前に控えて、科学技術に対する大きな期待とともにその見直しの必要性も指摘されている。個人の科学する心は社会形態を変革する技術につぎつぎと結びついて多くの産業を創出してきた。さらには、技術や産業の発展が新しい科学の領域を提示するフィードバック効果が著しく顕著となっている。これらの成果を享受してきた人類の活動は地球レベルでの諸現象にまで影響を与え、また、それによって人類の活動自体が強く影響されるに至っている。新物質、新材料に関しても、以上のような歴史的な経緯とグローバルな視点の緊要性は例外ではない。新物質、新材料は人類の生活にゆとりと快適性を与えたし、その結果多くの科学領域の開拓と進歩をもたらした。その一方で、それらの飛躍的、集積的な量の拡大による負債は、科学および技術さらには産業における展望や発想の質的変換を求めている。

今日的な技術開発を鳥瞰的な立場から眺めると、そこには「発展ベクトル」と「制約ベクトル」とが綱引きをしている様相が看て取れる。

産業は依然として絶え間のない技術革新を渇望している。上述の疑念を受けつけないほどの激しさで研究開発に英知が傾けられており、その勢いは産業化技術における発展ベクトルとして位置付けられる。確かに、技術革新は豊かさと安定を目指して新たな産業を生みだし、生活を変え、社会を変え、さらには文化も変質させてきた。その展開はわれわれに未来社会への期待をもたらすに十分な役割を果たしてきたし、また、これからも果たすであろう。

一方、制約ベクトルは地球レベルの課題に起因する。人口の急激な増加や発展途上国の経済的進展は資源、エネルギーに関する負荷をいっそう重いものにするし、環境汚染や食糧確保は局所的な問題からグローバルな難問へと質的に変換している。これらはお互いに密接に、かつ、複雑に入り組んでおり、産業技術はこのままでよいのか、という素朴な疑念が広がっている。

このように相反するベクトルが深く研究開発にかかわる状況にあっては、これまでとは異なった視点での研究開発が、とくに、材料技術において必要とされる。

・新たな視点： この新たな状況に対応するためには、近年の物質・材料に関する科学技術の進展を横断的に眺めることが肝要である。それによって、材料技術の研究開発を実施するための新しい指針を示唆する次のような点が浮き彫りにされる。

第一に、多様な物質や材料の合成あるいは構成のための手法が高度に進展していることがある。精密な分子の合成、それらを組み合わせる分子構成手法の開拓は著しい。

第二に、有機、無機、金属といった材質による境界はすっかり取り払われている。ちなみに、ボーダーレスの研究領域に対応するために、1980年代後半から1990年代前半にかけて、アメリカ、イギリス、ドイツそれぞれの化学会は材料化学の専門学術誌を相次いで発刊した。

第三に、走査プローブ顕微鏡を代表とする測定機器の革新的な展開によって、原子・分子の世界を直接、かつ、容易にのぞき見ることができるようになった。この手法が開発現場ですでに活用されていることは、材料の解析評価に大きな変革をもたらしている。

第四に、計算機支援の分子設計、材料設計、あるいはさまざまなシュミレーション手法が材料の科学と技術の研究領域に不可欠となっている。物質・材料の設計の最適化に貢献するばかりでなく、それらを多面的に把握するうえでの寄与は大変に大きい。

第五に、ヨーロッパを中心として展開した「超分子」の科学が物質に対する新たな見方を提示し、超分子という言葉はいまや何ら違和感なく受け入れられている。それを受けて、超分子化学や超分子科学を冠する学術誌が1990年初頭に相次いで発刊されている。

以上の諸点に共通する事柄は、分子に対する深い洞察である。この認識は、上記の制約ベクトルと発展ベクトルを複眼視的に考慮に入れつつ材料研究開発を実施するうえできわめて重要である。これによって、第一に、原子・分子レベルでの物質観から、従来型研究開発にとっては制約的な因子である地球レベルでの課題に取り組むことの必要性が理解できる。第二に、これまでの発展ベクトルに沿いながら次世代社会を支える創造的な材料開発を実行するうえで、新たな発想が導かれうる。

こうした認識に立脚した材料開発のあり方を展望すると、必然的に超分子の科学を材料技術の観点から見直すことに収斂する。超分子はまさに分子を超えたものであり、基礎科学としての進歩はここ数年著しい。しかしながら、その実像を産業技術の観点から総合的に点検して描像を得る作業は、これまでにほとんどなされていなかった。

分子協調材料とは：

物質における非共有結合的な分子間相互作用の重要性はまず電荷移動錯体で明らかにされ、さらに分子錯体としてのホスト・ゲスト化合物などで広く認識されている。これらの分子錯体が構成分子の化学量論的な比率で存在するのに対して、多数の両親媒性分子から構成される分子膜などは、弱い疎水結合により自己組織化される。ここでは化学量論的な組成比は存在しない。J.-M. Lehnは、それらを発展させた概念として超分子を提唱し、その化学を提案した。対象となる超分子の概念は、複雑な構造を持つ単一の分子から多数の分子から成る集合体に至るなど、あまりに多様性に富んでいる。したがって、それらの産業技術への利用を図るためには、超分子の世界を総括的に把握するための普遍的な原理を明確にすることから始めなければならない。工業技術院の研究所が中心となって行われた考察の結果、新しい概念である「分子協調」がキーワードとして生み出され、この概念に基づく分子協調材料 (Harmonized Molecular Materials) が提示されるに至った。

分子協調とは、分子の間で作用する非共有結合的な力によって多数の分子が相互依存している状態を意味する。したがって、分子協調材料とは、有機、高分子、無機、金属物質が有する分子集合力などの分子協調作用を利用してこれらをハイブリッド化し、単独物質のみでは達成できない高度な機能や性能を実現する新規材料である。この分子協調材料に

は次のように二面性がある。第一に、分子協調効果は、多様な物質の自己組織化能による材料構成の原動力となる。自発的な材料創製は過度のエネルギーを必要としないし、リサイクル材料システムを可能とする。さらに、既存の有機化合物、金属酸化物、金属など広範囲な素材を適切に組み合わせる基盤技術をも生み出しうる。第二に、長距離に及ぶ分子協調効果は、構成する分子の変位や移動、あるいは分子間での光子、電子、励起子といった量子の移動に基づく。こうした分子の間での情報伝達によって、分子協調材料ならではの機能発現が期待できる。ここではもはや、材料とデバイスの境界は明確ではない。

そこで、平成6年度実施の海外における研究動向調査、平成7年度実施の分子協調材料国際シンポジウム、平成7年度より開始した分子協調材料に関する先導研究などを通して、分子協調材料に関する技術動向の把握に努めてきた。これらの調査研究を踏まえつつ、本調査研究では「分子協調」をキーワードとして超分子を材料技術の立場から総合的に検証した結果、これからの材料がかかわる研究開発の一環として分子協調材料を取り上げることが有効であるとの確信を強めた。以下に、これらの調査研究を踏まえて分子協調材料にかかわる具体的な研究開発課題を示す。

研究開発課題の提案：

・**内容：**分子協調作用を利用した究極の材料を、生体系における種々の機能分子システムに見ることができる。この作用は生体系に限らず分子が本来有している普遍的な性質であるから、生体類似の認識、変換、輸送などの機能を有する材料を過度のエネルギーを消費することなく人工的に構築することが可能である。しかし、質的に異なる素材を分子レベルでハイブリッド化し、さらに、分子協調作用に基づく機能特性を十分に引き出す技術は未開拓である。そこで、分子協調材料の固有の性質に基づく特性に着目して以下の研究開発を行う。

A. 形態制御とそれに基づく機能発現

分子協調作用によって自己組織的に分子集合体が形成されることによって、二次元的あるいは三次元的に秩序性を持つ材料構成が可能である。そこで、ミクロポーラス材料や自己組織化分子膜などを取り上げ、それらの分子・材料設計と合成を行って鍵と鍵穴のような相補的な形態の制御を行う。さらに、その結果得られる微視的な特異的な形態を活用することによって、完全選択性触媒、環境保全材料、分離変換材料、免疫センサーなどの高度化学機能材料の開発に資する。

B. 状態制御とそれに基づく機能発現

分子協調作用によって構成される分子集合体は外部の刺激によって分子の配向や配列状態が変化し、巨視的な相変化をもたらす。いいかえると、外部からの刺激によって状態の制御が可能である。ダイナミックな分子集合状態に特徴を持つメソフェーズ材料（エキゾチック液晶材料）および層状構造を持つ無機・有機ハイブリッド材料などは状態制御に適した素材であるので、それらの状態制御を行うとともに、材料の電子状態やイオン分布などを制御する。これらによって、生体の感覚器や情報処理システムのように高感度・高速処理が可能な材料を構築するとともに、光情報デバイス材料、電子情報デバイス材料、光電変換デバイス材料などの開発に資する。

C. 連鎖機能制御とその応用

生体系における精緻な分子システムは、構成する分子の構造や配向が変化する多数の素

過程が連鎖的に積み重なってはじめて機能を発現する。このようなカスケード的な過程を組み入れた材料構成は分子協調作用の特徴を最大限に発揮することによって達成されるが、まだその人工的な例はほとんど知られていない。分子協調材料に特有なこのような連鎖機能を有する材料を構築するために、界面における分子間相互作用の利用技術や分子配列操作技術を開発して、ケミカルデバイス、人工光合成などの開発に資する。

以上のように、本研究開発課題は分子協調という新しい概念を材料開発に導入して材料技術におけるブレークスルーを実現し、経済・社会の新たな発展に資するために設定されるもので、基礎的、独創的な研究開発を必要とする。材料構成を分子協調作用に基づいて行う点において極めて基礎的であり、また、その協調作用を有機と無機物質のように異種物質同士に適用する点において極めて独創的である。

・目的と必要性：すでに述べたように、これからの研究開発の背景には従来と質的に異なる因子が存在している。その結果、これからの材料技術の開発には、さらに高度な産業技術を支える機能・性能を具備した新材料を実現させる攻めの姿勢とともに、グローバルな課題解決に資する新材料を得るための守りの姿勢という二面性が同時に強く求められている。分子協調材料の総論的な目的は、生体の持つ機能やシステムに学びつつ、分子協調作用という物質に固有な特性に着目することによってこれらの技術革新に対応できる開発指針を提示することにある。より具体的には、光情報処理、電子情報処理、医療・福祉などの先端的な産業分野で必要とされる高度機能材料創出に寄与するとともに、環境保全材料の創出や省エネルギー型材料プロセス開発に資する。このため、有機分子、金属、無機物質などの協調作用によって形成される人工的材料の創製および機能発現とその応用にかかわる基礎的基盤的技術の確立を図る。

生体の示す分子協調作用に基づく高選択的・高効率機能の発現メカニズムを模倣した人工材料の開発は、医療・福祉、光・電子、情報および化学プロセスなどにおける技術分野に多大なブレークスルーをもたらすと期待される。これらの技術開発は、到来が確実な高齢化社会、高度情報社会、環境調和型社会を支えていく上で待望されている飛躍的な技術革新を実現するために必要である。また、化学工業が有限な資源・エネルギーを有効に活用しつつ地球環境と調和して発展するためには、エネルギー・物質変換にかかわる革新的な技術革新が不可欠であり、そのために本研究開発が貢献するところは大きい。

・意義と波及効果：現在進行している発展途上国などの大きな経済成長による地球規模での産業活動は、地球環境の制約から大きな制限を受けることは必至である。そのため、発展途上国、産業先進国を問わず、新たな産業革命ともいうべき変革が求められている。したがって、今後産業政策として新産業創出などを行うにあたっても、従来型の産業の延長線、もしくは単なる量的な拡大はきわめて困難となり、これまでとは質的に異なる新産業の創出を図っていく必要がある。その意味で、素材が持つあるがままの特性を活用する本研究開発を通してこれからの産業技術開発における変革の一指針が提示できれば、その意義は大変に大きい。分子協調材料における基本的な思想は、それらを構成する部品としての分子における相互依存の重視にある。平成7年度に開催された分子協調材料国際シンポジウムにおいて、招待講演者の一人であるHaarer教授は、分子協調材料における調和ある相互依存の有り様を太陽系の惑星群になぞらえてたくみに説明した。こうした見解はあらゆる技術開発にも適用されるものであって、上位概念として位置付けしうるものである。

新材料分野におけるこれまでの研究開発の多くは、目的に応じた構造材料や機能材料の実現を図るために、特定の機能や性能に限定し、しかも特定の素材に限定してその数値的な向上を目指して行われている。それに対して本研究開発は、生物が分子協調作用の巧妙精緻な利用の所産であることに学び、材料開発に新しい概念を提示して基盤的材料を創出することにある。その結果、異種の材質が有機的に融合した新材料の創出が可能となり、幅広く材料技術に対して研究開発指針を与えることになる。本研究開発が目指す新材料の創出によって、電子情報デバイス、光情報デバイス、医用センサーなどの開発に必須な新規材料の実現が期待されるが、それらによる高度情報化社会、高齢化社会を支える産業分野へのインパクトは大変に大きい。さらに、有限な資源・エネルギーを有効に活用しつつ地球環境と調和して持続的に発展していくために必要な、完全選択性触媒、人工光合成にかかわる技術開発にブレークスルーをもたらすことが期待できる。

21世紀には人類による過度の活動がもたらすグローバルな難題がさらに顕在化されるとの見解もあり、これからの人類社会の展望の中には発展と停滞あるいは後退が交錯している。こうした状況にあって、新たな概念である「分子協調」をキーワードとして新しい材料技術のあり方を科学的に客観的に提示し、かつ、その実学的な意義を実証する研究開発は、次世紀に向けた産業技術を支援するうえでも大きな意義を有するであろう。

まとめ：

分子協調という独自の概念に基づいた新材料の集約的な研究開発を提案する。地球レベルでの諸問題とともに高度化が著しい技術革新へ対応するために、物質に固有な分子協調作用を最大限に活用する新規な材料の研究開発を実施する。その基本となる科学的な研究領域は国際的に近年急激に進展しており、本研究開発の実施はわが国の産業技術に貢献するのみならず、国際的な情報発信としても大きな意味を持つものであり、この研究開発の着手はまことに時宜を得たものとなる。

本報告書の内容を公表する際はあらかじめ
新エネルギー・産業技術総合開発機構
産業技術研究開発部の許可を受けて下さい。

電話　03－3987－9355