

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014年11月13日(3.11.2014)



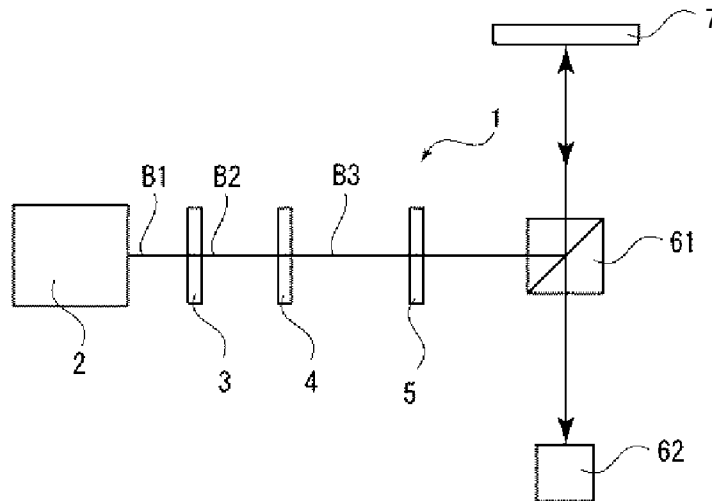
(10) 国際公開番号  
WO 2014/181890 A2

- (51) 国際特許分類 :  
C08J 7/00 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)  
B82Y 30/00 (201 1.01) H01S 3/00 (2006.01)  
B82Y 40/00 (201 1.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 14/062634
- (22) 国際出願日 : 2014年5月12日(12.05.2014)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ :  
特願 2013-100784 2013年5月10日(10.05.2013) JP
- (71) 出願人 : 国立大学法人 千葉大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION CHIBA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒2638522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 Chiba (JP).
- (72) 発明者 : 尾松 孝茂 (OMATSU Takashige); 〒2638522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人千葉大学 大学院融合科学研究科内 Chiba (JP). 宮本 克彦 (MIYAMOTO Katsuhiko); 〒2638522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人千葉大学 大学院融合科学研究科内 Chiba (JP).
- (74) 代理人 : 井上 春季, 外 (NOUE Haruki et al.); 〒1010024 東京都千代田区神田和泉町1丁目3番5号 サフランビル 2 3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ORGANIC HELICAL STRUCTURE, AND ORGANIC HELICAL STRUCTURE PRODUCED USING SAID METHOD

(54) 発明の名称 : 有機螺旋構造体の製造方法、及びそれにより製造される有機螺旋構造体



(57) Abstract: Provided is the possibility for new application of optical vortices. In order to do so, the method for producing an organic helical structure according to the present invention entails irradiating the surface of macromolecules that exhibit a photoisomerization reaction with an optical vortex, thereby forming a nano-scale helical structure on the surface of the macromolecules. In this case, it is preferable that the macromolecules exhibiting a photoisomerization reaction are azo-polymer and/or spiro-mer macromolecules. Moreover, it is preferable that the step for forming a nano-scale helical structure is repeated, and that a plurality of nano-scale helical structures are formed in two dimensions on the surface of the macromolecules. It is also preferable that the optical vortex is circularly polarized light, and that the total angular momentum (J) of the optical vortex is not 0.

(57) 要約 :

[続葉有]

2014/181890 2

添付公開書類：

- 国際調査報告なし；国際調査報告を受け取り  
次第公開される。 (規則 48.2(g))

---

光渦の新たな応用の可能性を提供する。そのため、本発明にかかる有機螺旋構造体の製造方法は、光渦を、光異性化反応を示す高分子の表面に照射して、高分子の表面にナノスケールの螺旋構造を形成する。この場合において、光異性化反応を示す高分子は、アゾ系ポリマー及びスピロピラン系ポリマーの少なくともいずれかであることが好ましい。また、ナノスケールの螺旋構造を形成するステップを繰り返し、ナノスケールの螺旋構造を、高分子の表面に二次元的に複数形成することが好ましい。また、光渦は、円偏光であることが好ましく、また、光渦の全角運動量  $J$  は 0 でないことが好ましい。

## 明 細 書

発明の名称 :

有機螺旋構造体の製造方法、及びそれにより製造される有機螺旋構造体

技術分野

[0001] 本発明は、有機螺旋構造体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 光渦は、位相特異点に由来する角運動量（軌道角運動量）及びドーナツ型強度分布という特徴的な性質をもった光波である。

[0003] 光渦の代表例としては、例えばラゲールガウスビームを挙げることができる（例えば下記非特許文献1参照）。ラゲールガウスビームは、円筒座標系における波動方程式の固有解であり、回転中心の周りで1波長伝搬するごとに $2\pi$ の整数倍だけ位相が回転する周期的境界条件を満たす。このため、量子数 $l$ （ $l = 1, 2, 3, \dots$ ）を用いて軌道角運動量の大きさを表すことが可能である。光渦の波面はらせん形状を有しており、この法線方向と光の伝搬方向のベクトル差で与えられる方向に軌道角運動量が働く。

[0004] また光渦は、光の放射圧を利用した光マニピュレーション、位相特異点を利用した高解像度顕微鏡、軌道角運動量を積極的に利用した光渦アブレーション加工などに利用することができ、今後の工業的な利用が大きく期待される。

[0005] 光渦を発振させる公知の技術として、例えば下記特許文献1に記載の装置を例示することができる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1 : WO 2012/169578

非特許文献

[0007] 非特許文献1 : L. Allen, M. W. Beijersbergen, R. J. C. Spreeuw, and J. P. Woel

rdman, "Orbital angular momentum of light and the transformation of Laguerre-Gaussian laser modes," Phys. Rev. A 45, 8185-8189 (1992)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記特許文献 1、非特許文献 1 に記載の技術は光渦の発振方法そのものに主眼をおいた技術であり、上記に列挙する光マニピュレーション等を含め、光渦を用いる応用については検討の余地が残る。

[0009] そこで、本発明は、上記課題に鑑み、光渦の新たな応用の可能性を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[001 0] 上記課題について本発明者らが鋭意検討を進めていたところ、光異性化反応を示すアゾ系ポリマーに光渦を照射すると、このポリマー表面にナノスケールの螺旋構造体が形成されることを発見し、本発明を完成させるに至った。

[001 1] すなわち、本発明の一観点にかかる有機螺旋構造体の製造方法は、光渦を、光異性化反応を示す高分子の表面に照射して、高分子の表面にナノスケールの螺旋構造を形成することを特徴とする。

[001 2] また本観点において、限定されるわけではないが、光異性化反応を示す高分子は、アゾ系ポリマー及びスピロピラン系ポリマーの少なくともいずれかであることが好ましい。

[001 3] また本観点において、限定されるわけではないが、ナノスケールの螺旋構造を形成するステップを繰り返し、ナノスケールの螺旋構造を高分子の表面に二次元的に複数形成することが好ましい。

[0014] また、本発明の他の一観点にかかる有機螺旋構造体は、光異性化反応を示す高分子の表面に、ナノスケールの螺旋構造が形成されたものとなっている。

## 発明の効果

[001 5] 以上、本発明により、光渦の新たな応用の可能性を提供することができる。また、本発明により提供される螺旋構造体は、ナノレベルで二次元的に複数配置することが可能であり、これによりテラヘルツ波領域で旋光性を示すメタマテリアル、バイオMEMS、円偏光二色性発行及び吸収素子、有機太陽電池等多彩な分野での応用が期待できる。

## 図面の簡単な説明

[001 6] [図1]実施形態に係る光渦を発生させるための光渦レーザー発振装置の概略を示す図である。

[図2]実施形態、実施例に係る有機螺旋構造体の表面の状態を示す図である。

[図3]有機螺旋構造体の表面の状態を示すAFM像である。

[図4]Poly-Orange Tom-1の化学式を示す図である。

[図5]有機螺旋構造体の表面の状態を示すAFM像である。

## 発明を実施するための最良の形態

[001 7] 以下、本発明を実施するための形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は多くの異なる形態による実施が可能であり、以下に示す実施形態、実施例の具体的な例示にのみ狭く限定されるものではない。

[001 8] 本実施形態にかかる有機螺旋構造体の製造方法は、光渦を、光異性化反応を示す高分子の表面に照射して、高分子の表面にナノスケールの螺旋構造を形成することを特徴とする。

[001 9] 本実施形態において、「光渦」とは、上記のとおり、位相特異点に由来する角運動量（軌道角運動量）及びドーナツ型強度分布という特徴的な性質をもった光波をいう。

[0020] 光渦を発生させる方法としては、限定されるわけではないが、例えば図1で示すような光渦レーザー発振装置（以下「本レーザー装置」という。）を用いることができる。

[0021] ここで図1は、本実施形態に係る光渦レーザー発振装置（以下「本レーザー装置」という。）の光学系の概略を示す図である。本図で示すように、

本レーザー装置 1 は、レーザー光 B 1 を発するレーザー光源 2 と、レーザー光源 2 が発するレーザー光 B 1 に基づき光渦 B 2 を発する光渦発生部 3 と、光渦発生部 3 によって発生した光渦 B 2 を円偏光 B 3 にする 1/4 波長板 4 と、集光する集光部 5 と、を有する。

[0022] 本実施形態において、レーザー光源 2 は、上記の通りレーザー光 B 1 を発することができるものである。レーザー光源 2 については、上記機能を有する限りにおいて限定されるわけではなく、YAG レーザー等の固体レーザー、色素レーザー、He-Ne レーザー等のガスレーザー、LD レーザー等の半導体レーザー等を用いることができるがこれに限定されない。ただし、本実施形態においてレーザー光源 2 から放出される光の波長領域は、照射対象が光異性化反応を起こすことのできる波長範囲であることが好ましい。この波長範囲は材料によって適宜調整可能であるが、紫外領域から近赤外の領域にあることが好ましく、より具体的には 350 nm 以上 1 μm 以下の範囲にあることが好ましい。

[0023] また本実施形態において、レーザー光源 2 は、連続波のレーザー光を発する連続発振レーザー光源であることが好ましい。連続波のレーザー光を用いることで、連続的に高分子に光渦を照射し続けることができる。パルス発振レーザー光であってもよいがこの場合は、光異性化反応を維持できるよう繰り返し周波数が十分に高いものであることが好ましい。

[0024] また、本実施形態において、光渦発生部 3 は、レーザー光源 2 が発するレーザー光 B 1 に基づき光渦 B 2 を発することができるものであり、この限りにおいて限定されないが、例えば位相板、空間位相変調器、マルチモードリアファイバー増幅器等を用いることができる。なお、レーザー光源 2 と、光渦発生部 3 とを一体にして直接光渦を発生させる構成としてもよい。光渦発生部において発生させる光渦はコヒーレントな光渦であることが特に好ましい。

[0025] また本実施形態において、1/4 波長板 4 は、光渦を円偏光 B 3 にするために用いられるものである。既に光渦発生部 3 が円偏光となっている場合は

省略することも可能である。本実施形態では、 $1/4$ 波長板を設けることで、光異性化反応を示す高分子の表面に螺旋構造を発生させることができるようになる。

[0026] また本実施形態において、集光部 5 は、光を集光し、光異性化反応を示す高分子 7 の表面に効率的に照射するために用いられるものである。集光部 5 の構造としては、円偏光となった光渦を効率的に照射することができる限りにおいて限定されるわけではないが、例えば、顕微鏡対物レンズを含んで構成されていることが好ましい。顕微鏡対物レンズでビーム径を所望の径に調整することができる。

[0027] なお、本実施形態では、上記構成のほか、光異性化反応を示す高分子の表面を観測するための観測部 6 を設けてもよい。観測部 6 は、上記の機能を有する限りにおいて限定されるわけではないが、例えば、上記集光部 5 によって集光された光渦を分割し、一方をする光分割部材 6 1 と、光異性化反応を示す高分子の表面から反射された光を観測するための撮像部材 6 2 と、を有していることが好ましい。なお、撮像部材 6 2 の例としては、限定されるわけではないが CCD カメラ等を例示することができ、更にこれにいわゆるパーソナルコンピュータ等の情報処理装置を接続し、画像処理することが好ましい。

[0028] また、本実施形態において、光渦が照射される光異性化反応を示す高分子は、光渦が照射されることにより、二種類の構造異性体のいずれかとなる異性化反応を起こすことができる高分子をいう。光異性化反応を示す高分子の例としては、上記の機能を有する限りにおいて限定されるわけではないが、アゾ系ポリマー及びスピロピラン系ポリマーの少なくともいずれかであることが好ましい。

[0029] ここで「アゾ系ポリマー」とは、ポリマーを構成する単位の中にアゾ基を含むポリマーであって、シス型とトランス型等の構造異性体を有するものをいう。ここでアゾ基を含む化合物の具体的な例としては、アゾベンゼン及びこのアゾベンゼンにおける炭素に置換基が付された誘導体等を例示すること

ができ、光異性化反応を示すものである限りにおいて限定されない。

[0030] また本実施形態において、「スピロピラン系ポリマー」とは、ポリマーを構成する単位の中に2個のピラン環がスピロ結合してなる構造（スピロピラン）を含むポリマーであって、スピロ環が環状構造となっている状態と開環構造となっている状態の二状態以上をとることができるものをいう。スピロピラン系ポリマーの具体的な例としては限定されるわけではないが、スピロベンゾピラン及びこれに置換基が付された誘導体等を例示することができ、光異性化反応を示すものである限りにおいて限定されない。

[0031] また、本実施形態では、ロドプシン系ポリマーであってもよい。「ロドプシン系ポリマー」とは、ロドプシンを構成する単位の中に含むポリマーをいう。ロドプシンも光の照射によって構造が変化するため、ナノレベルで螺旋構造体を製造することができるようになる。

[0032] また、本実施形態において照射される光渦のエネルギーとしては、小さすぎると螺旋構造を構成することができず、高すぎるとポリマーを分解してしまうため、適切な範囲であることが好ましく、材料によって適宜調整可能であって限定されるわけではないが、 $1\mu\text{W}$ 以上 $1\text{mW}$ 以下の範囲であることが好ましい。

[0033] 本実施形態では、光渦を、光異性化反応を示す高分子の表面に照射することで、高分子の表面にナノスケールの螺旋構造を形成することができる。螺旋構造が形成される主たるメカニズムは光異性化反応による物質移動である。光渦を金属に照射した場合に、金属表面に螺旋針が形成できるが、螺旋針が形成されるそのダイナミクスにおいて支配的に起こるのは主に金属の融解や蒸散といった物理的な現象であり、光渦照射によって螺旋構造が形成されるという最終的な結果は同じに見えるものの、全く異なる現象である。本実施形態で示すように、光照射によってアゾ系ポリマー薄膜の表面にナノスケールの螺旋構造を形成した前例はなく、世界で初めての報告である。

[0034] より具体的に説明すると、光異性化反応を示す高分子では、光異性化反応を介して分子の力学的な空間移動が起こる。説明を分かりやすく行うために

、アゾ系ポリマー、アゾベンゼンの例を用いて説明すると、アゾベンゼンにはトランス体とシス体の二種類の構造異性体が存在し、室温下ではトランス体である。トランス体であるアゾベンゼンに吸収波長に対応する光が照射されるとシス体へと異性化が起こる。シス体はトランス体に比べ体積が大きいいため、分子間距離が大きくなるとともに分子間力が小さくなる。この結果、ポリマー表面が軟化し、軟化したポリマーは光渦の光勾配力によって質量移動を起こす。トランス→シス異性化反応は可逆反応であり、光照射を止めると即座にシス体からトランス体へと異性化が起こるので、ポリマー表面が再度固化し、表面にレリーフが形成されることになる。

[0035] 更に、アゾポリマー、特にアゾベンゼンポリマーの分子移動には大きな偏光依存がある。そこで、アゾベンゼンポリマーにおける偏光依存性の効果を最小限に低減するため、本実施例で言及するように円偏光光渦を用いる必要がある。そして、円偏光光渦を照射することによって形成される表面のレリーフの構造は、光渦の波面の螺旋性や全角運動量の大きさに対応した螺旋構造を有することになる。全角運動量、軌道角運動量、スピン角運動量を変化させた場合の螺旋構造のAFM像、レーザー走査型顕微鏡像について図2に示しておく。一方、本実施形態では直線偏光の光渦では、凸形状を形成することはできたが螺旋構造の形成は困難である。この場合のAFM像について図3に示しておく。この結果、本実施形態に係る方法によると、光渦の螺旋波面の向きが螺旋構造体の螺旋の向きと一致していることが確認できるため、らせん構造体のカイラリティーを確実に決定することができるといった効果がある。しかもこの操作は極めて短時間で行うことができ、他の化学的なプロセスに比べ圧倒的に高い収率でかつ少作業時間で形成できるといった利点もめる。

[0036] また、本実施形態では、限定されるわけではないが、ナノスケールの螺旋構造を形成するステップを繰り返し、ナノスケールの螺旋構造を、高分子の表面に二次元的に複数形成することが好ましい。

[0037] 以上、本発明により、光渦の新たな応用の可能性を提供することができる

。また、本発明により提供される螺旋構造体は、ほんの数秒程度で簡単にナノレベルかつ二次元的に複数配置することが可能であり、これによりテラヘルツ波領域で旋光性を示すメタマテリアル、バイオMEMS、円偏光二色性発行及び吸収素子、有機太陽電池等多彩な分野での応用が期待できる。

## 実施例

[0038] 本件発明について実際に測定を行い、その効果を確認した。以下具体的に説明する。

[0039] まず、図1で示される光学系において、中心波長532nmのCWレーザーを、螺旋状位相板(SPP)とス/4板(QWP)、対物レンズ(NA=0.44)を使用し、これらを通してアゾポリマーに照射した。アゾポリマーに照射しているレーザーのスポットの径は $\phi 3 \mu\text{m}$ とした。また、使用したアゾポリマーはPoly\_Orange Tom-1(以下「POT」という。構造は図4参照。)とした。なお、口〇丁の濃度は16.6wt%(シクロヘキサン溶媒)、スピコート条件は2500rpmで10sec、4000rpmで60secとし、ガラス基板上にPOTを塗布することで薄膜を形成した。なお、円偏光光渦は、SPPによって得られる軌道角運動量( $l = \pm 1$ 又は1)とQWPによって得られるスピン角運動量( $s = \pm 1$ 又は1)の総和である全角運動量( $J = l + s$ )の大きさを変更して照射することができる構成となっている。

[0040] そして、上記の構成において、QWPの向きの実を変化させ、 $J = 2$ と $J = 0$ における表面レリーフ形成を行った。この結果を図2、5にそれぞれ示しておく。

[0041] この結果、中心の突起の高さは $J = 2$ のとき約400nm、 $J = 0$ のとき約300nmであった。ここで、 $|J| = 2$ において、突起部分に螺旋状の構造体が形成されていることを確認した。また、螺旋の回転方向は $J = 2$ のときは時計回り、 $J = -2$ のときは反時計回りとなっており、この結果から角運動量の大きさによってカイラリティー構造を制御できることが確認された。この違いは、光の全角運動量の空間分布の違いによるものであると考え

られる。

[0042] 一方、 $J = 0$  の場合、アゾポリマーが光渦から角運動量を受け取ることができないため、光勾配力の影響のみで表面レリーフが形成され、螺旋構造を持たない突起物が形成されたと考えられる。

[0043] また、 $1/4$  波長板を設けず直線偏光を入射させた場合も、上記図 3 で示す通り、螺旋構造を持たない突起物が形成されたことを確認した。

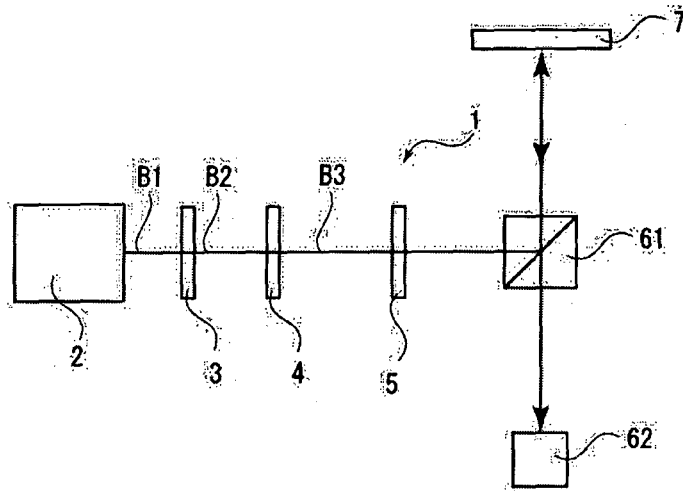
#### 産業上の利用可能性

[0044] 本発明は、有機螺旋構造体の製造方法、及びそれにより製造される有機螺旋構造体として産業上の利用可能性があり、特に有機螺旋構造体はテラヘルツ波領域で旋光性を示すメタマテリアル、バイオMEMS、円偏光二色性発行及び吸収素子、有機太陽電池等多彩な分野での応用が期待できる。

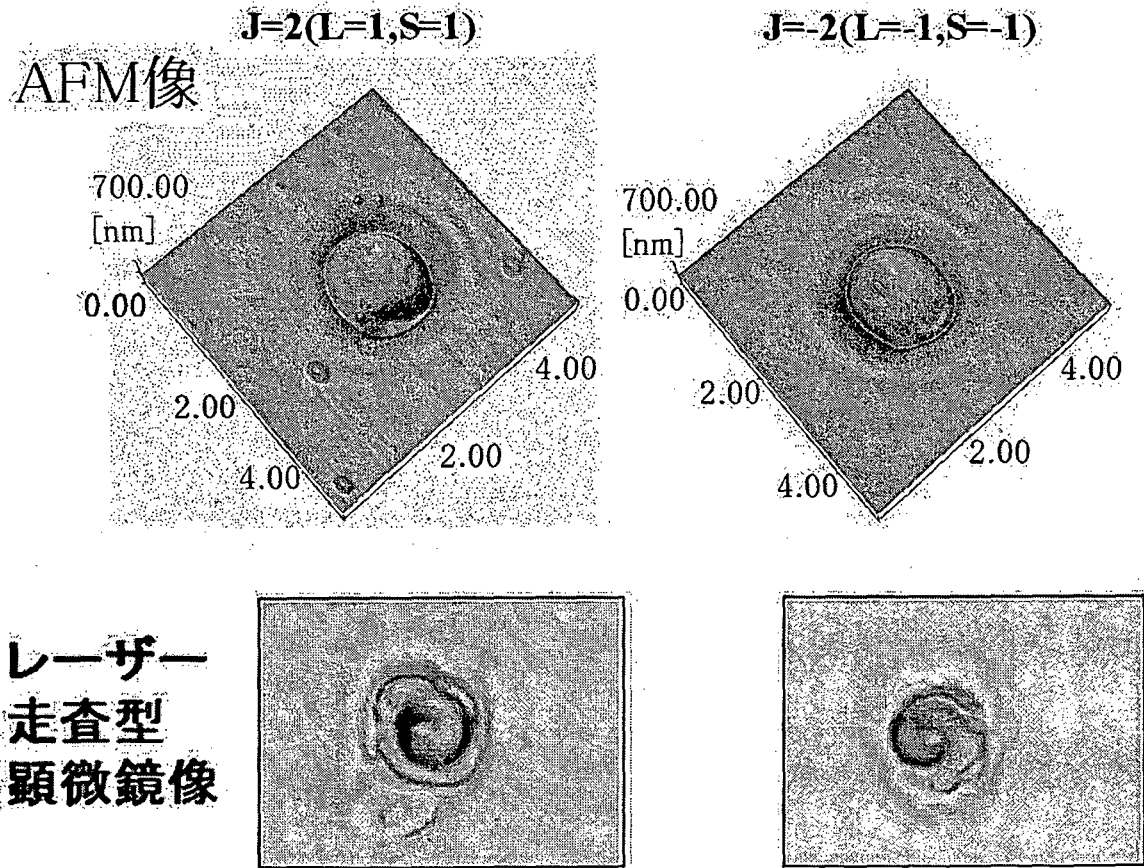
## 請求の範囲

- [請求項 1] 光渦を、光異性化反応を示す高分子の表面に照射して、前記高分子の表面にナノスケールの螺旋構造を形成する、有機螺旋構造体の製造方法。
- [請求項 2] 前記光異性化反応を示す高分子は、アゾ系ポリマー及びスピロピラン系ポリマーの少なくともいずれかである請求項 1 記載の有機螺旋構造体の製造方法。
- [請求項 3] 前記ナノスケールの螺旋構造を形成するステップを繰り返し、前記ナノスケールの螺旋構造を、前記高分子の表面に二次元的に複数形成する、請求項 1 記載の有機螺旋構造体の製造方法。
- [請求項 4] 前記光渦は、円偏光である請求項 1 記載の有機螺旋構造体の製造方法。
- [請求項 5] 前記光渦の全角運動量  $J$  は 0 でない請求項 1 記載の有機螺旋構造体の製造方法。
- [請求項 6] 光異性化反応を示す高分子の表面に、ナノスケールの螺旋構造が形成された有機螺旋構造体。

[図 1]

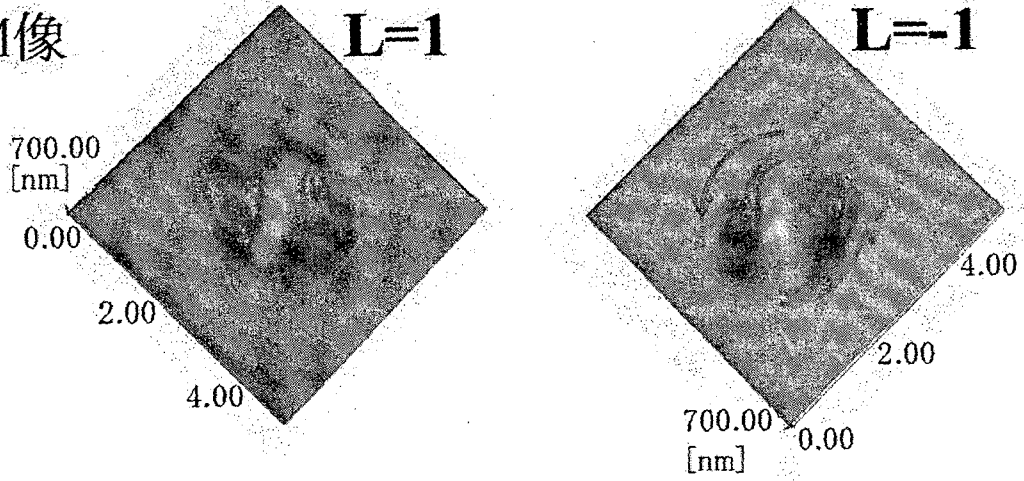


[図 2]

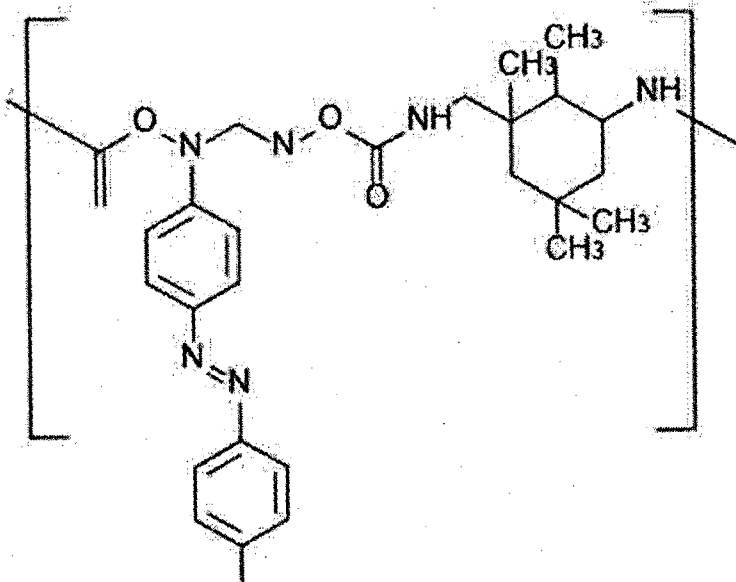


[図 3]

AFM像



[図 4]



[図 5]

