総合論文

光を用いた高分子組織化膜の動的制御

関 隆 広

東京工業大学資源化学研究所 (〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259)

分子あるいは高分子を高度に組織化させながら、刺激に大きく応答する系を実現することは、これまであまり意識されてこなかった。しかし、生体組織と高度な機能に着目すればその重要性は明らかである。本稿は筆者らの動的な高分子組織膜に関する最近の研究を概観する。ナノスケールのアゾベンゼン系光応答性単分子膜を出発点として、単分子膜から他のメソスケールの高分子薄膜への光情報転写、さらには光照射にてミクロスケールに及ぶ長距離物質移動が誘起される系を紹介する。いずれもアゾベンゼン部位を並べることが重要であり、この分子組織化によって分子の反応ベクトルを散逸させずに大きな効果に導くことができる。

(連絡者：関 隆広) Vol.1, No.10, 1005 (2001)

光を用いた高分子組織化膜の動的制御

Light-Driven Dynamic Controls in Organized Polymer Films

関 隆広

東京工業大学資源化学研究所
〒226-8503
横浜市緑区長津田町 4259

Takahiro SEKI
Chemical Resources Laboratory,
Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, Japan,
226-8503

Abstract: Few efforts have been made so far on the achievement of large stimulus-responsive deformations in highly organized polymer assemblies. The importance of such approach is of no doubt if one looks at the sophisticated activities in biological systems. This review article focuses to our recent studies on the organized photoresponsive polymer monolayers and related organized systems. Our investigation involves (1) the photo-driven deformation of “nano-scale” azobenzene containing monolayer, (2) information transfer to “meso-scale” polymer films, and (3) light-induced “micro-scale” mass transfer in spincoat films. In all cases, the photoisomerization process of azobenzene taking place in the organized assemblies is of essence to bring large and effective dynamic processes.

Key words: Organized Assemblies, Azobenzene, Monolayer, Photo-Triggered Processes, Dynamic Controls

1 はじめに

生物の活動は、構成する分子、高分子、無機材質そしてそれらの巧妙な複合組織化のもとに成り立っている。生命活動の特質は外部からのあらゆる刺激に対して適切に応答、増幅、増殖、フィードバック等の作用が巧みに働くことである。人工的な材料を研究していく立場からは、生体組織における物質の高度な階層組織形成と、そこからおりなすダイナミックな機能は限りなく魅力的で、何らかの切り口で模倣してみたいと考えたくなる。ここではそのうち駆動機能に着目してみたい。

高分子材料の研究分野で、組織化や構造化（結晶化、液晶状態、超薄膜形成、相分離等）に係る問題と、高度な刺激応答機能を実現させようとする課題は、これまで別系統で進められてきた感がある。理由は明らかで、高度に組織化（秩序化）させることと、大きく伸縮させることは、多くの人工材料ではトレードオフの関係となるからである。高度な組織化を進めるほど分子運動が失われて材料の動的機能は失われる。しかし、生体運動を眺めれば、時空間的に高度なベクトル運動機能を発現させ

るには階層的な構造の組織化が本質的に不可欠であることは明白で、二律背反の因子をいかにして人口系で矛盾無く協調させていくかが、今後の当該分野における重要な研究要素となろう。

分子組織材料を駆動させる上で光刺激は大変に相性が良い。光は熱刺激のように組織全体を擾乱させることなく、特定分子を励起できることと微小領域にも場所を狙って照射ができるという両面から、精密に局所的な刺激を与えることができ、この状況は分子組織でも柔軟な系の特性を生かすために都合が良い。さらに、液晶系にて多く研究されているように、偏光や光の進行方向にて分子組織の方向を舵取りすることもでき、ベクトル的な動的制御の可能性も秘めている。

配向分子組織膜の最も単純な形態は単分子膜であり、これを出発点としてより高い階層の組織体を扱っていくことが妥当であろう。本稿はこうした背景に基づき、動的機能に着目した筆者らの光応答性高分子の単分子膜およびその関連系で得られている結果をまとめて紹介させていただきたく思う。紹介する内容すべてに共通する物質はアゾベンゼンを有する両親媒性高分子（6Az 10-PVA, Fig. 1）である。光異性化するアゾベンゼン（Az）が高分子にペンダントされていることから、組織化させ

連絡者：関 隆広
E-mail : tseki@res.titech.ac.jp

Deformation of monolayer (nano-scale)

Photocontrol of polymer chain (meso-scale)

Large scale mass transfer (micro-scale)

Fig. 1 Contents of This Article (Photoresponses in Az films of varied hierarchy).

ても低分子の LB 膜に見られるような異性化の阻害はなく、高効率で異性化が進行する特長がある。この高分子を用いた、(1) 自身の単分子膜の光伸縮、(2) 界面での高分子超薄膜への光情報転写、(3) 光誘起長距離移動について解説する。これらの現象は、距離の尺度で整理すると、それぞれ (1) ナノ領域、(2) メソ領域、(3) ミクロ領域であり、互いに強い関連性を持たせながら階層性の違う事象を扱っている。

2 光伸縮性単分子膜（ナノ領域）

Langmuir膜天秤を用いて、水面に展開したフォトクロミック高分子の単分子膜において、光照射に応じて面積や表面圧が変化する現象は古く1970年代後半に示されている^{1, 2)}。しかし、種々の観測手段の発達とあいまって、本格的な研究対象となったのは1990年代へ入ってからと考えて良い^{3-6, 8-11)}。

6Az 10-PVA の水面単分子膜は、紫外光 (365 nm) と

可視光 (436 nm) の交互照射により、膜天秤による巨視的観測にて約 3 倍の膨張／収縮を再現よく繰り返す⁴⁻⁶⁾。トランス型の Az は疎水基として振舞うため空気側に配向し、一方、シス型では Az 部位に大きな双極子モーメントを生じるので (無置換 Az では 0.5 D (トランス) → 3.1 D (シス))⁷⁾、低表面圧条件では親水基の役割を果し水面と接触する。この動きで大きな膨張／収縮が繰り返されるものと解釈できる。光で誘起された側鎖の動きがそのまま高分子単分子膜全体の変形へと反映されている。この側鎖の動きは、表面圧-面積等温線⁴⁻⁶⁾、表面電位測定¹³⁾、プリュースター角顕微鏡¹³⁾、原子間力顕微鏡 (AFM)¹⁶⁾、X 線回折率測定¹⁵⁾ のいずれの結果からも裏付けられている。ここで重要な点は、溶媒にて膨潤した高分子ゲル系での伸縮とは異なり、材料内への物質の出入りがなく、界面を滑る作用でこれだけの大きな効果をもたらされていることである。

こうした動的プロセスにおける巨視的レベルの動き ($10^{-1} \sim 10^{-2}$ m) と分子レベルの動き ($10^{-9} \sim 10^{-10}$ m) とにある大きなスケールギャップを埋めるために、顕微鏡による可視化観測は非常に有効である¹²⁻¹⁷⁾。ここでは、6Az 10-PVA 単分子膜について、高分子一本鎖レベルへ孤立させた単分子膜の光伸縮応答に話題を絞って紹介する¹⁷⁾。6Az 10-PVA 単分子膜を LB 法にてマイカ基板上に移しとることで、単分子膜の形態を AFM より分子レベルで観測することができる。マイカ基板上に引き上げても、高い湿度を与えると表面に水分子が吸着されて、水面に近い状態を与えることができる (Fig. 2)。

Fig. 2 Schematic Illustration of the Light Induced Expansion and Contraction Behavior of 6Az10-PVA Monolayer on Mica.

ここでは、膜を孤立させるために膨張膜を与える別の単分子膜形成物質と混合した膜を作成し、後にその物質を除去する方法を採用している。充填物質を除く操作をスケルトン化 (skeletonization) と便宜上呼ぶ。LB 膜における、スケルトン膜という言葉は、古く K. Blodgett 自身が、塩型と酸型が共存する脂肪酸単分子膜から酸型のみを選択的に溶媒にて除去する操作を指して用いている¹⁸⁾。

シス型の 6Az10-PVA とオレイン酸 (OA) またはオ

Fig. 3 AFM Images (side view) Showing the Photoinduced Deformation of 6Az10-PVA Monolayer Isolated at a Single Chain Level (higher dilution).

Fig. 4 AFM Images (top view) Showing the Photoinduced Deformation of 6Az10-PVA Monolayer Isolated at a Single Chain Level (moderate dilution).

レイン酸メチル (MO) との混合水面単分子膜を作成する。この際、OA あるいは MO はシス型の 6Az10-PVA 膜と同様に室温にて液体膨張膜を与え、良く混和する。OA と MO との混合後スケルトン化によって得られた 6Az10-PVA の AFM 像を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。スケルトン化手法により再現よくドット状の膜が得ることが可能となった。6Az10-PVA の単独の単分子膜を水面でおおきく広げて二次元希釈しても、側鎖の強い凝集力のために孤立させた膜は再現よく得られない。

混合比 $R=9$ ($R=[\text{充填分子}]/[\text{Az 単位}]$) で得られた MO との混合膜において (Fig. 3), スケルトン化後に完全にドット状に孤立した状態を作ることができる。これらに紫外光照射を施すと、面積の増大するとともに、2 nm 弱 (トランス体) $\rightarrow$ 0.5 nm (シス体) へと膜厚の顕著な減少が観測される (a $\rightarrow$ b)。可視光照射で膜面積はもとの状態に戻り、膜厚もほぼ回復した (b $\rightarrow$ a)。この変化は、交互の光照射で再現よく繰り返し観測された。シス体で膨張した状態の膜径はトランス体のものの約 2 倍

であり、面積に換算すると約 4 倍となる。これは BAM 観測から得た情報¹³⁾ と良い一致を示している。

Fig. 4 には二次元希釈度を下げ、 $R=3$ の AO との混合膜のスケルトン化で得た膜の形態変化を示している。この膜に紫外光を照射すると約 0.5 nm でそろった膜厚でヒョウ柄のような連続形態の膜が得られ (b), 可視光照射でトランス体に戻すと、今度は単分子膜レベルと判断できる 2 nm 以下の膜厚で、径のそろった最小レベルのドット状膜が得られた (a)。a と b の間の変化は可逆的であり、膨張し融合して連続的となった膜と孤立分離したドット膜の間の形態変化が再現よく観測される。このことは、二次元平面に配列させた膜では、形態は連続的に融合していても、高分子鎖同士は絡み合うことなく、個々の高分子鎖が収縮すれば、直ちに孤立・分離することを示しているものと思われる。伊藤ら¹⁹⁾ は、蛍光プローブ間のエネルギー移動観測結果に基づき、二次元平面に展開された高分子鎖は互いのセグメントがランダムに接して interlace する状態よりも、個々の高分子鎖が孤立して segregate する傾向がより強いことを指摘している。本研究で得ている結果も高分子鎖の segregate を想定すると理解しやすい。

サイズのそろったドット膜の体積について大まかな評価を進めてみる。典型的な大きさのドット膜の数十サンプルにて、平均膜厚は 1.2 nm, ドットの半径は AFM 像から求められる平均半径をカーボンレプリカ膜の透過型電子顕微鏡像に基づいてカンチレバーの幅に起因する“ボケ”を補正して平均 11 nm と見積もられる。これは、この高分子の分子量約 10 万であり、計算上ドット一つが高分子鎖一本よりなると考えて妥当である。また、一旦、最小レベルのドット膜が形成されると、そのサイズはすこぶる安定であり、そのドット径が良くそろっていることから、膜中の物質はすべて共有結合で結ばれている高分子鎖一本からなると判断してほぼ間違いはないのではないかと考えられる。材料の観点からみれば、最小の刺激応答高分子材料 (ナノマシン) を実現したと捉えることができる。

3 界面転写作用による高分子薄膜の光制御 (メソ領域)

液晶分子の配向状態は基板の表面特性に大きく影響を受ける。液晶素子の構築においてセル表面の配向処理は極めて重要な技術要素である。基板表面に Az のようなフォトリソミック分子層を設けると、光異性化反応により可逆的な配向変化が誘起できる²⁰⁾。こうした現象を高分子薄膜の状態制御に適用できるだろうか？これが可能となれば、高分子膜の新たなプロセス操作法を与えることとなり、技術的にも多に意義深い。

このアイデアの検証のために高分子として、ポリシランを用いている。ポリシランは主鎖コンホメーションと配向に依存して紫外領域に強い光吸収が観測され、単分子膜レベルの膜厚の挙動も簡便な紫外吸収スペクトル測定により精度よく検出できるので、超薄膜研究には極めて便利である^{21, 22)}。なかでもポリジヘキシルシラン (PDHS) は電子スペクトルと高分子鎖の充填状態との関連性がよく調べられていることからより踏み込んだ解釈が可能である^{23, 24)}。PDHS は結晶化して主鎖が all-trans-zigzag 構造をとる際には 370 nm 付近に極大となる急峻な吸収スペクトルを与える。一方、ヘキシル基側鎖が融解し結晶的な充填が乱れて主鎖コンホメーションが gauche 構造となると吸収極大は 320 nm 付近となる。その際、主鎖はヘリックス構造をとりながら疑カラムナー充填の液晶状態をとっていると考えられている。バルク状態では 41~42℃ にて all-trans-zigzag から helical-gauche への一次転移が起こる (Fig. 5)。

Fig. 5 Conformational Transition of PDHS.

ここでは、石英基板上に 6Az10-PVA の単分子膜を LB 法で調製し、その上に PDHS のスピンキャスト膜を調製している (Fig. 6)²⁵⁾。ここで、PDHS の膜厚は 10~100 nm である。膜を加熱した後、徐冷しながら光照射を施してトランス Az とシス Az の単分子膜表面をつくりわけおく。この膜にさらに 0℃ に冷却して吸収スペクトルの all-trans-zigzag コンホメーションに由来する 370 nm 付近のピークの増加をトレースして結晶化挙動を観測したものが Fig. 7 である。石英基板上での結晶化速度と比較すると、トランス Az 単分子膜上では結晶化速度は減少し、一方、シス Az 膜上では増加する。2つの異性化状態の違いで結晶化速度に関して全く逆の効果

Fig. 6 Schematic Illustration of PDHS Spincast Film Placed on a 6Az10-PVA Monolayer.

をもたらすことは大変興味深い。トランス、シスの両状態とも Az 単分子膜表面は石英基板表面と比較すればどちらも大きく疎水性であり、表面エネルギーの観点からは現象は説明しにくい。単分子膜中の Az の幾何学的な分子形状変化が PDHS との相互作用変化をもたらす結晶化速度を変化させているものと推察される。言い換えれば、結晶化は基板表面から進行し、基板表面と接する部分のみを巧みに操作すれば、数 10 ~ 100 nm 厚にわたる膜全体の状態を制御できることになる。

予め偏光の可視光を照射し Az 単分子膜に面内の構造異方性を誘起しておき、その上に PDHS 膜を調製すると、PDHS 主鎖は照射しておいた偏光の偏波面の垂直方向に配向することもわかった (Fig. 8)。Az 単分子膜に直線偏光を照射すると、この分子の長軸方向は偏光方向から逃げるように偏光面の垂直方向に配向することが、この現象が起こる原因である (Photoinduced Optical Anisotropy あるいは Weigert Effect と呼ばれる)。アニール→冷却を行うと配向秩序は向上し、主鎖配向の秩序パラメータは 0.6 程度までに至る。

光を用いると微小領域でのパターン化制御へ応用できる。同一膜内に PDHS が一軸配向をした部分とランダム

Fig. 7 UV-Visible Absorption Spectral Changes on Crystallization of PDHS (a), and Absorbance Enhancement at 366 nm Corresponding to the Crystallization Process (b). Note that crystallization rate is markedly accelerated and retarded on the cis and trans Az surfaces, respectively.

配向の部分とを $100\ \mu\text{m}$ 程度のストライプ状に作り分けることかできる (Fig. 9)。膜中の狙った微小部分だけ配向させるプロセスは、ラビングや摩擦転写等の機械的操作では込み入った操作となろうが、光操作では容易に行うことができる。容易に想像されるように、表面光配向現象は、PDHS の分子量、フィルムの膜厚、アニーリング操作、照射光量²⁶⁾、Az 単分子膜の平面充填密度等に大きく依存する。現在、これらの諸因子の把握をとともに、現象の理解へ向けた多角的な検討を進めている。いずれにせよ、高分子の配向を光により制御でき、微細配向化が容易に可能であることは、現象論的にも工学的にも意義深い。Az の動きを有効にポリシラン膜へ伝えるためには平面上の Az は Fig. 6 の模式図に示したように配向を描いている必要があることは言うまでもなく、組織化の重要性を指摘できる。

有機分子の集合体を鋳型としてゾル-ゲル法にて作成されるメソ構造体 (Fig. 10) は、触媒反応、重合反応、物質分離、光学特性の新たな応用等に多いに期待がかけられている物質であり、もしその配向を制御できれば、無配向状態では困難な新たな機能の発現が期待でき

Fig. 8 Polarized UV-Visible Absorption Spectra of PDHS Prepared on a Photo-Oriented 6Az10-PVA Layer by Linearly Polarized Light. The above cartoon indicates the relationship between the light polarization and main chain orientation (orthogonal orientation).

Fig. 9 Microscopically Patterned Orientation of PDHS Film (polarized optical microscopic image). Bright areas ($300\ \mu\text{m}$ width) correspond to the uniaxially oriented parts by light.

る^{27,28)}。強力な磁場²⁹⁾を利用することが可能であることが示されているが、表面からの配向転写の原理が利用できれば、特殊な装置を用いることなく、応用展開が広がる。ラビング処理を施したり³⁰⁾、LB 法で累積して³¹⁾面内の構造異方性を出したポリイミド表面上にてメソ組織体を配向させうることを示されている。光配向させた

Fig. 10 Mesochannels of Silica Containng Surfactant Template.

PDHS 膜の上に堆積させることにより、有機-無機メソハイブリッド組織体およびその有機物成分を取り除いたメソポーラスシリカの配向制御が可能であることがごく最近わかってきた。すなわち、メソポーラス材料の光配向も可能となった³²⁾。

4 光誘起物質移動によるレリーフ形成（マイクロ領域）

Az 高分子膜にレーザーの干渉露光を施すと、側方へマイクロメートルレベルの長距離物質移動が誘起され、表面レリーフ回折格子（Surface Relief Gratings, SRG）が形成されることが1995～1996年にかけてNatansohnら³³⁾、Tripathyら³⁴⁾、RamanujamとHvilsted³⁵⁾により報告された。このプロセスはアブレーションと異なり、強いレーザー光源を要せず（数10～100 mW cm⁻²レベル）現像処理を要しない表面形状加工法であり、その用途についてはホログラフィック記録、フェーズマスク、液晶配向膜、表面造形等種々提案されている。さまざまな用途展開もさることながら、この現象の発現機構は大変興味深い^{36, 37)}。まだ統一的な説明には到っておらず、おそらく材料の種類によってメカニズムの解釈を変える必要が

Fig. 11 AFM Image of Typical SRG Incribed on a 6Az10-PVA/5CB Hybrid Spincoated Film.

あろう。

Fig. 11 に干渉露光により得た典型的な SRG の AFM 像を示す。これは 6Az10-PVA に液晶物質の 5CB との混合物をスピンキャストし、その後アルゴンイオンレーザー（488 nm）の干渉（ホログラフィック）露光を施した後に形成された膜形態である。山と谷の周期は光の干渉周期と正確に対応している。

5CB

6Az10-PVA 単独膜では数 10 mW cm⁻² 程度のアルゴンイオンレーザーの干渉露光で長時間光照射を施してもほとんど SRG 形成は見られないが、5CB を混合した膜では極めて効率よく物質移動が誘起されるようになる (Fig. 12)^{38, 39)}。通常十分な SRG 形成には数 10 分の照射

Fig. 12 First Order Diffraction Efficiency of He-Ne Light (633 nm) vs. Exposure Energy for SRG Inscription. The 6 Az 10-PVA/5 CB (1:1) hybrid (circles) and pure 6Az10-PVA (diamonds).

を要するが、Az 高分子/液晶複合膜においては数秒程度の露光で十分な移動が誘起される。一次回折光の強度の増加で評価すると、6Az10-PVA 単独膜と比べて液晶複合膜では 2 から 3 桁のレリーフ形成速度上昇が見られる。この際 SRG 形成には予め紫外光を前面露光しておく必要がある。液晶分子は、膜の可塑性と分子協同的な作用を与え、物質移動を有利にさせていると考えることができる。

ここで特徴的なことは、混合比の変化が SRG 形成に大きな影響を及ぼすことであり、ちょうど Az に対して 5CB が 2 当量の時特異的に SRG の形成効率が高くなる (Fig. 13)。言ってみればホスト-ゲスト超分子材料

Fig. 13 First Order Diffraction Efficiency and Valley-to-Top Height (see AFM image in Fig. 11) vs. Molar Mixing Ratio of Az and 5 CB. Note that SRG formation is particularly enhanced at a ratio of Az (1) / 5 CB (2).

的な側面を有している³⁸⁾。混合比を適切に調整すれば、望む SRG 形成効率が得られることにもなる。AFM によって評価される山谷の高さと回折効率の良い相関関係があり、レリーフ形状が回折効率の主要因となることがわかる。

色素をドープして膜厚変化を光学顕微鏡にて簡便に観測しやすくした膜に、パターンの単調な干渉露光ではなく、明暗の場所を認識しやすいパターンを有するマスク越しの露光を行うことによって、膜の移動方向を確認することができる。この手法により、膜物質は明部から暗部へと動くことが確認される (Fig. 14)。移動距離は μm

Fig. 14 Schematic Illustration of Large Distance Material Migration Triggered by Patterned Light Illumination.

から数 $10\mu\text{m}$ に及ぶ。光が強くあたったところは基板がほとんど露出しており、ほぼ完全な物質移動が達成されていることがわかる。すなわち、6Az10-PVA と 5CB とのハイブリッド膜は光の当たっている場所から影へと動いて逃げ込むような動きをする。この動きを与えるのに僅か秒レベルの露光でよい。このハイブリッド膜のキャスト膜は、LB 膜と同等な分子配向が自発的にもたらされることがわかっており、現象の解釈のためには、キャスト膜に加えて単分子膜や LB 膜をも含めた多角的な検討が重要であろう。分子組織化とも大に関わった現象であると考えられる。現象のより正確な解釈はこれからの仕事に負うところが大きい。2 節で触れた膜伸縮とこの節で紹介した物質移動との関連性を突き詰めていくことも興味深いテーマとなろう。

5. おわりに

高分子は、セラミックスや金属とともに、3 大材料として位置付けられている。高分子物質の他二つの材料群と異なる特徴は、高い柔軟性と長距離におよぶ協同性が発現する点であり、その特性を活かすための努力は今後ますます重要性を増すであろう。ここで紹介した 3 つのトピックスに共通して重要なことは、Az の光異性化プロセスが（発生する熱ではなく）本質的に関わっており、Az を配向組織化させることで光反応のベクトルが揃い大きな駆動効果がもたらされることである。冒頭で触れた分子組織化と運動機能との協調性が有効になされているものと捉えることができる。こうしたアプローチは、生体機能の巧みな模倣とともに、新規な工学的用途の開拓に期待がかかるものであり、高分子物質のもつ新たな魅力を引き出す上で今後も積極的な挑戦を続けていく価値のある研究領域であると考えられる。

最後に、本研究を進めるにあたり市村國宏東工大名誉教授（現東京理科大総合研究所教授）、森野慎也博士、中川勝博士に多大なご協力をいただき、生方俊博士、小島淳也、福田和幸、川島康裕諸氏によって実験が進められたものです。これらの方々に感謝いたします。

文 献

- 1) H. Gruder, R. Vilanova, F. Rondelez, (1980) *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 590.
- 2) H. S. Blair, H. Pogue, (1979) *Polymer*, **20**, 55.
- 3) B. R. Malcolm, O. Pieroni, (1990) *Biopolymers*, **29**, 1121.
- 4) T. Seki, T. Tamaki, (1993) *Chem. Lett.*, 1739.
- 5) T. Seki, R. Fukuda, M. Yokoi, T. Tamaki, K. Ichimura, (1996) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 2375.
- 6) T. Seki, H. Sekizawa, R. Fukuda, T. Tamaki, M. Yokoi, K. Ichimura, (1996) *Polym. J.*, **28**, 613.
- 7) D. J. W. Bullock, C. W. N. Cumper, A. I. Vogel, (1965) *J.*

- Chem. Soc.*, 5316.
- 8) H. Menzel, (1994) *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 3747.
 - 9) M. Higuchi, N. Minoura, T. Kinoshita, (1995) *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 1022.
 - 10) A. Ahluwalia, R. Piolanti, D. De Rossi, A. Fissi, (1997) *Langmuir*, **13**, 5909.
 - 11) C. Steinem, A. Janshoff, M. S. Vollmer, M. R. Ghadiri, (1999) *Langmuir*, **15**, 3956.
 - 12) 関隆広, (1998) 表面科学, **19**, 598.
 - 13) T. Seki, H. Sekizawa, S. Morino, K. Ichimura, (1998) *J. Phys. Chem. B.*, **102**, 5313.
 - 14) T. Seki, H. Sekizawa, K. Ichimura, (1999) *Polym. J.*, **31**, 1079.
 - 15) K. Kago, M. Fürst, H. Matsuoka, H. Yamaoka, T. Seki, (1999) *Langmuir*, **15**, 3956.
 - 16) T. Seki, K. Tanaka, K. Ichimura, (1997) *Macromolecules*, **30**, 6401.
 - 17) T. Seki, J. Kojima, K. Ichimura, (1999) *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 10338.
 - 18) K. Blodgett and A. Langmuir, (1937) *Phys. Rev.*, **51**, 964.
 - 19) 伊藤紳三郎, 富田年則, 佐藤信浩, (1999) 高分子学会予稿集, **48**, 1003.
 - 20) K. Ichimura, (2000) *Chem. Rev.*, **100**, 1847.
 - 21) T. Seki, A. Tohnai, N. Tanigaki, K. Yase, T. Tamaki, A. Kaito, (1997) *Macromolecules*, **30**, 1768.
 - 22) T. Seki, N. Tanigaki, K. Yase, A. Kaito, T. Tamaki, K. Ueno, Y. Tanaka, (1995) *Macromolecules*, **28**, 5609.
 - 23) R. D. Miller, J. Michl, (1989) *Chem. Rev.*, **89**, 1359.
 - 24) S. S. Patnaik, B. L. Farmer, (1992) *Polymer*, **33**, 4443.
 - 25) T. Seki, K. Fukuda, K. Ichimura, (1999) *Langmuir*, **15**, 5098.
 - 26) K. Fukuda, T. Seki, K. Ichimura, (2000) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **345**, 137.
 - 27) A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, (2000) *Adv. Mater.*, **12**, 1403.
 - 28) 小川誠, (1997) 表面, **35**, 563.
 - 29) S. H. Tolbert, A. Firouzi, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, (1997) *Science*, **278**, 264.
 - 30) H. Miyata, K. Kuroda, (1999) *Chem. Mater.*, **11**, 1609.
 - 31) H. Miyata, K. Kuroda, (1999) *Adv. Mater.*, **11**, 1448.
 - 32) 川島康裕, 関隆広, 市村國宏, (2001) 日本化学会第79春季年会予稿集, 272; (2001) 高分子学会予稿集, **50**, 477.
 - 33) P. Rochon, E. Betalla, A. Natansohn, (1995) *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 136.
 - 34) D. Y. Kim, L. Li, L. Kumar, S. K. Tripathy, (1995) *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1166.
 - 35) P. S. Ramanujam, N. C. R. Holme, S. Hvilsted, (1996) *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1329.
 - 36) N. K. Viswanathan, D. Y. Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, S. K. Tripathy, (1999) *J. Mater. Chem.*, **9**, 1941.
 - 37) T. Fukuda, H. Matsuda, T. Shiraga, T. Kimura, M. Kato, N. K. Viswanathan, J. Kumar, S. K. Tripathy, (2000) *Macromolecules*, **33**, 4220.
 - 38) T. Ubukata, T. Seki, K. Ichimura, (2000) *Adv. Mater.*, **12**, 1675.
 - 39) T. Ubukata, T. Seki, K. Ichimura, (2001) *Colloid Surface A*, in press.