

3P055

高分子薄膜の膜厚方向の物性変化： 三次元単一分子追跡法による観察

(阪大院基礎工¹、富山県大工²、阪市大院工³) ○平塚研吾¹、
多賀悠平¹、竹井 敏²、北川大地³、小島誠也³、伊都将司¹、宮坂 博¹

Depth-dependent properties of polymer thin films as revealed by three-dimensional single-molecule tracking

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University¹; Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University²; Graduate School of Engineering, Osaka City University³) ○Kengo Hiratsuka¹; Yuhei Taga¹; Satoshi Takei²; Daichi Kitagawa³; Seiya Kobatake³; Syoji Ito¹; Hiroshi Miyasaka¹

【序】一般にアモルファス固体である固相高分子は、その内部に分子レベル～数十 nm スケールのミクロな不均一性を有する。フォトリソグラフィやナノインプリントなどの最先端ナノ加工に使用される高分子材料において、このようなナノスケールの不均一構造は時として加工精度に重要な影響を与えうるため、その評価は、基礎的な高分子物性研究のみならず、産業応用上の観点からも極めて重要な課題である。

我々は近年、薄膜状の高分子固体内部に存在するナノメートルレベルの不均一構造の評価に対して、局所環境プローブとして添加した単一蛍光分子の並進・回転運動の詳細な解析が有効であることを指摘し、種々の高分子材料を対象に研究を展開している[1-3]。本研究では、固体基板上的高分子薄膜材料に対して、特に深さ(膜厚方向)に依存した物性をより詳細に明らかにすることを目的とし、単一分子蛍光イメージングを三次元に拡張した装置を用い、ゲスト分子の三次元的な空間分布と並進拡散挙動の詳細な測定を行った。

【実験】従来の広視野蛍光顕微鏡の結像光路に、焦点距離 300 mm のシリンドリカルレンズを挿入し、結像系に非点収差を導入した。これにより、単一蛍光分子の光軸方向に対する僅かな位置変化により観測される蛍光スポットの形状(楕円率)が変化する光学系を構築した(Fig.1) [4]。試料として、種々の色素分子をゲストとして極微量含む、厚さ約 1 μm

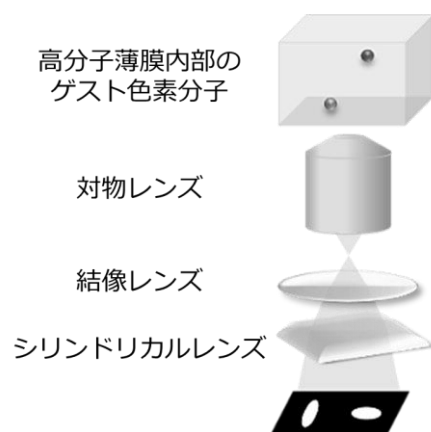


図.1 非点収差単一分子イメージングシステムの概要図。蛍光スポットの楕円率により高分子薄膜内部での光軸(Z)方向位置に関する情報が得られる。

の高分子薄膜をスピコート法によりカバーガラス上に作製した。使用したカバーガラスの表面にはペリレンジイミド (PDI) 誘導体をシランカップリングにより結合させ、ゲスト色素分子の光軸方向位置を決定する際の基準とした。蛍光励起には波長 532nm の連続発振レーザー光を用い、試料高分子薄膜中の単一ゲスト分子の蛍光像を高感度 CCD カメラにより撮影した。単一ゲスト分子の物体面上 (水平方向) の位置は楕円状の蛍光スポットの重心から、光軸方向 (以下 Z 方向) の位置は蛍光スポットの楕円率からそれぞれ詳細に決定した。

【結果と考察】 上述の単一分子の三次元位置決定法に基づき、種々のホスト高分子薄膜内部でのゲスト色素分子の位置を詳細に測定した。その結果、アクリル系高分子として一般的な poly(methyl methacrylate) [PMMA] 薄膜中のゲスト色素分子は、Z 方向の位置に依存せずほぼ均一な空間分布を示した。一方、興味深いことに、poly(2-hydroxyethyl acrylate) [polyHEA] 薄膜中ではゲスト色素分子はガラス基板近傍には接近せず、基板表面から数百 nm 離れた、厚さ 100~200 nm 程度の層に閉じ込められたような分布を示した(Fig.2 [5])。また、ガラス転移温度が室温より低い polyHEA 中ではゲスト色素分子は並進拡散を示したが、水平面方向の並進運動はほぼ理想的なランダムウォークであったのに対し、Z 方向にはほとんど並進運動が観測されなかった。本講演ではこの特徴的な挙動について、ゲスト分子の化学構造、高分子材料の化学構造に基づき、ホスト-ゲスト相互作用やホスト材料物性の空間分布の観点から議論する。

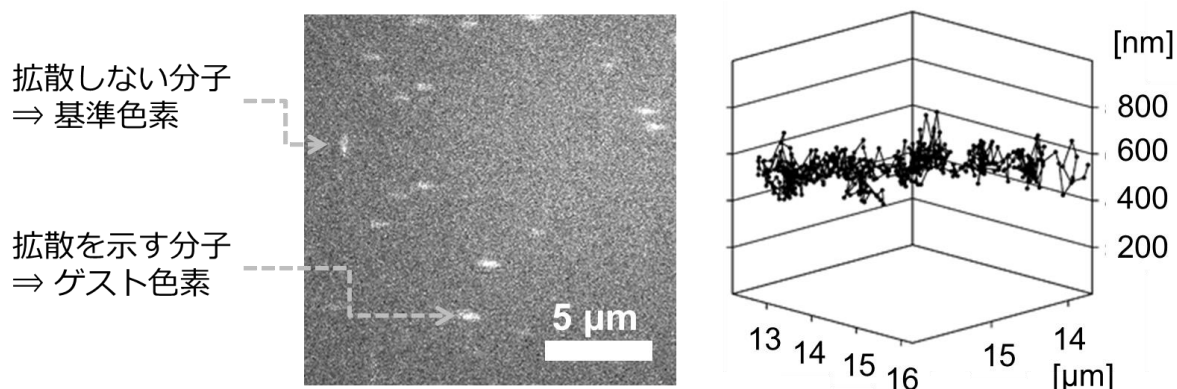


図.2 厚さ約 1 μm の polyHEA 薄膜内部での BP-PDI 分子の三次元蛍光イメージング結果 (左図)。単一色素分子の拡散挙動の三次元的な軌跡 (右図)。

- [1] S. Ito, T. Kusumi, S. Takei, H. Miyasaka, *Chem. Commun.*, **2009**, 6165
- [2] S. Ito, K. Itoh, S. Pramanik, T. Kusumi, S. Takei, H. Miyasaka, *APEX*, **2009**, 2, 075004
- [3] 伊都将司・宮坂博, *高分子*, **2011**, 60, p54
- [4] H. Bo, W. Wenqin, M. Bates, Z. Xiaowei, *Science*, **2008**, 319, 810
- [5] S. Ito, Y. Taga, K. Hiratsuka, S. Takei, D. Kitagawa, S. Kobatake, H. Miyasaka, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 13756