

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2006～2010

課題番号：18105005

研究課題名（和文） 高分子鎖の実像観察に基づく高分子科学の新展開：近接場光学顕微鏡での実証的基礎研究

研究課題名（英文） New developments in polymer science through polymer chain imaging: empirical foundation research using scanning near-field optical microscopy

研究代表者

伊藤 紳三郎 (ITO SHINZABURO)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50127049

研究成果の概要（和文）：高分子科学において重要な10～100 nmの空間領域を高感度で可視化できる近接場光学顕微鏡を用いて、高分子固体中の単一高分子鎖やナノ集合体を構成する分子鎖の分布や形態の実像を観測することに成功した。その結果、これまで統計的手法や解析モデルを用いて表現されてきた高分子材料のマクロな物性や機能を分子レベルから解析することが可能になった。

研究成果の概要（英文）： The spatial dimensions ranging from 10 nm to 100 nm, which is called the critical length in polymer science, have been visualized by scanning near-field optical microscopy with an extremely high sensitivity and a high resolution. This emerging technology enabled us to show up the real images of single polymer chains embedded in polymer matrices and molecular assemblies. Consequently, the macroscopic physical properties and functions of polymeric materials, that used to be studied by statistics and/or analytical models, have come to be molecular level subjects investigated from a real image of polymer chain.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	35,700,000	10,710,000	46,410,000
2007年度	14,000,000	4,200,000	18,200,000
2008年度	22,500,000	6,750,000	29,250,000
2009年度	11,400,000	3,420,000	14,820,000
2010年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
総計	91,400,000	27,420,000	118,820,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 複合化学・高分子化学

キーワード： 高分子構造、近接場光学、走査顕微鏡、蛍光法、単一分子鎖、高分子薄膜・表面

## 1. 研究開始当初の背景

高分子科学において、10～100 nmの空間領域はとりわけ重要な意味をもっている。高分子1分子鎖の大きさは数10 nmであり、物質を構成する基本単位としての分子鎖がこのスケールを占めているからである。最近、ナノスケールの科学が注目され、分子物性を

マクロ機能に結び付けることにより、革新的な機能材料の創成が期待されているが、残念ながら機能の根源となる高分子の一分子鎖レベルのナノ構造を評価する手段はなかった。特にソフトマテリアルである高分子材料の実像をあるがままに観測する意義は学術的にも産業的にも極めて大きい。そこで、こ

れまで統計的手法や分子モデル、平均値で表現されてきた構造や物性、機能の根源を可視化された実像をもとに明快に解明することに挑戦した。

## 2. 研究の目的

本研究は、100 nm 以下の空間領域を高感度で可視化できる近接場光学顕微鏡という新たな手段を開発し、高分子科学の重要事項を単一分子鎖レベルの実像に基づいて実証的に研究することを目的とした。開始当初には次の4項目の具体的研究目標を設定した。

- ① 高分子固体・薄膜内での高分子鎖の広がりに関する研究
- ② 高分子鎖の延伸時の伸長配向と形態緩和に関する研究
- ③ 高分子鎖の界面やマイクロ相分離構造における空間分布に関する研究
- ④ 高分子鎖一本での蛍光分光分析に関する研究

さらに研究の進展に伴い、後年度では

- ⑤ 10 nm 程度の超高分解能をもつ光学顕微鏡技術の探索研究
- を目的に追加した。

このように、ナノ空間を観測できる高分解能光学顕微鏡の優れた能力を活かして、これまでの高分子科学では行えなかった分子鎖レベルからの構造と機能を探求する基盤的研究を展開することを目的とした。

## 3. 研究の方法

可視光を用いるイメージングでは、これまで光の回折限界のために波長の約 1/2 に当たる 250 ~ 300 nm が空間分解能の限界とされてきた。当研究グループでは、カンチレバー型近接場光学顕微鏡を用いて 60 nm 以下の開口径をもつプローブから滲みだす近接場光により試料を励起し、その蛍光信号を取得することにより、単一分子レベルの高感度と、70~80 nm の高分解能を同時に達成し、定常的にこの高感度と高分解能を得る技術を確立した。一方、対象となる高分子鎖を選択的に観察することを可能にするため、主としてペリレンを側鎖にもつモノマーとの共重合により高分子鎖に微量の蛍光ラベルを導入した。高感度で蛍光信号を画像化することにより、高分子固体の中に存在する単一鎖を浮かび上がらせることに成功した。高分解能光学顕微鏡と蛍光法を駆使することにより、本研究の最大目標である高分子鎖一本の実像観測を可能にした。その結果、上記の研究項目にあるように高分子鎖の実像に基づく高分子科学の基盤的な研究が可能になった。

## 4. 研究成果

### (1) 薄膜・超薄膜・単分子膜での高分子鎖の凝縮形態の解明

単一高分子鎖のサイズより薄い超薄膜に存在する分子鎖形態について、理論的にも実験的にも盛んに議論が展開されてきたが、本研究では近接場光学顕微鏡による単一分子鎖の実像観察に成功し、明快な解を与えることができた。すなわち、膜厚 100 nm 程度の Bulk から数 nm の単分子膜まで、さまざまな膜厚をもつ PMMA 薄膜を作製し、その内部に導入した蛍光ラベル鎖の広がり ( $R_g$ ) を測定した結果、単一高分子鎖の  $R_g$  は膜厚に対して顕著な変化を示さず、ほぼ一定であった。理論的には de Gennes により 2 次元鎖は収縮した形態をもつことが予言されていたが、次元的な自由度の減少により、各高分子鎖が他の分子鎖を排除して自己凝縮した形態をとることを証明した。

### (2) マクロな延伸配向にともなう単一分子鎖のマイクロ変形と伸張配向過程 — アフィン変形の検証

高分子フィルムの延伸に伴う分子鎖の配向は高分子材料の力学物性や光学特性に大きな影響をもたらすことから産業的にも極めて大きな課題である。本研究では、高分子鎖の蛍光像一個一個の観測像から分子鎖形態を定量的に評価し、マクロ変形とマイクロな分子鎖の配向度や伸張度を求めることに成功した。その結果、マクロな伸長ひずみに比例して分子鎖形態が伸長されるアフィン変形が成立していることを初めて実験的に証明した。

一方、延伸後に歪・温度一定のもとに応力緩和をする緩和過程では、セグメントの配向緩和、応力緩和と分子鎖形態の緩和は一致しなかった。緩和過程の短時間領域においては、応力の減少が進行しているにも関わらず、分子鎖全体としては伸長した形態を保っていることが分かった。一方、複屈折は応力に比例して減少しており、分子鎖を構成するモノマー単位での平均配向度が減少していることが分かった。これは、応力の速い減少が、分子鎖全体の広がりよりも小さい空間スケールでの運動に起因すること、長い高分子鎖が等方的な形態を回復するには、応力緩和より遥かに長い緩和時間を要することを示している。観測された分子鎖の緩和時間の領域は、Doi-Edwards モデルにおける分子鎖の収縮 (contraction) の時間領域に対応しており、実験で得られた応力と分子鎖の広がりが、共に同モデルによって再現できることを示した。さらに、分子鎖の広がりの分布関数を評価したところ、応力緩和過程において分布関数の形が保たれていることが分かった。これにより、各分子鎖が多数の絡み合いをもつような系においては、分子鎖の形態緩和が均一に起

こることを明らかにした。以上の観測事実より、分子鎖の形態緩和には、分子鎖の絡み合いの解消に基づく、応力緩和とは異なる緩和機構が働いていることを示した。

さらに高分子量成分と低分子量成分の二元ブレンド系の応力緩和過程を近接場光学顕微鏡並びに励起偏光変調顕微鏡を用いて評価した。観察された分子鎖の緩和挙動を、Doi-Takimoto のスリッリンクモデルに基づくシミュレーションと比較した結果、絡み合いの解消は分子鎖の局所的な緩和を促進するとともに、同モデルでは再現できない分子鎖全体としての形態緩和をも強く促進することを明らかにした。

次に、表面ラビングにより局所的に誘起される高分子鎖の配向挙動について、励起偏光変調顕微鏡と近接場光学顕微鏡により研究した。分子鎖の変形挙動を一軸伸長過程と比較したところ、ガラス転移温度以下におけるラビング過程では分子鎖全体としての形態変化は起こりにくく、主にモノマー単位スケールでの局所配向が誘起されることを明らかにした。

### (3) ブロック共重合体のマイクロ相分離構造における高分子鎖の分布と形態

A-B ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造は、高分子物理の分野で新たなナノ構造体の発見やその物性機能への期待から、盛んに研究されている。最も典型的なラメラ構造は界面エネルギーと分子鎖エントロピーのバランスにより形成されており、このような空間制限場における高分子鎖の形態は、構造形成の要素を明らかにする上でも重要な研究対象である。

近接場光学顕微鏡により、Polystyrene-PMMA ブロックコポリマー(PS-b-PMMA)が形成するラメラマイクロドメイン中に導入した PMMA ホモポリマー鎖の位置と配向を調べた。ホモポリマーは、PS/PMMA 界面よりも PMMA ドメイン中央部に集まり、界面近傍に存在するときは界面に垂直な方向に、中央部に存在するときは界面と平行な方向に配向する傾向が認められた。これより、ラメラを形成する PMMA ブロック鎖の構造により、導入された PMMA ホモポリマー鎖の位置と配向が規制されることを明らかにした。

二次元平面に拘束された poly(octadecyl methacrylate)-b-poly(isobutyl methacrylate) (PODMA-b-PiBMA) が形成するマイクロ相分離構造中における PiBMA ブロック鎖の位置と配向、末端分布を近接場光学顕微鏡により観察した。PiBMA ブロック鎖の重心と配向は、ブロック鎖間の立体反発により PiBMA/PODMA 界面の曲率に依存して伸縮すること、また鎖末端は、ドメイン中央近傍に集まり、その集中度は三次元系と比較

して、次元規制のためにより狭い領域に集中することを明らかにした。

### (4) 高分子界面での分子鎖拡散、界面偏析過程の解明

高分子と高分子の接合界面での分子鎖の拡散現象は、接着やヒーリング現象の根源として産業的にも重要な研究対象である。相溶性界面において、分子鎖拡散が起こることはよく知られているが、高分子の拡散速度は非常に遅いため、その実観測は難しい。近接場光学顕微鏡を用いた高分解能観察では、固体界面での拡散現象を可視化するとともに、高感度であるため希薄な単一分子鎖の空間分布をも解析することが可能になった。非相溶の異種界面で、蛍光ラベルされた側の高分子鎖が凝集分離と浸透拡散を同時に起こして分散状態へ至る様子を捕らえたところ、高分子鎖の分布は異種界面では非ガウス型であり、界面拡散速度にも2成分が現れた。速い拡散成分は希薄な単一鎖の異種ポリマー中での拡散速度に対応しており、遅い拡散速度は低濃度でも起こる分子レベルでの凝集体形成によるものと考えられた。このように、ナノスケールでの高分子鎖の空間分布から拡散速度が直接測定され、これまで知られていなかった異種マトリクス中での高分子鎖の挙動を鋭敏に検出し、接着、偏析過程の実態を明らかできた。

### (5) 共役高分子が形成する高分子—高分子ブレンド薄膜の相分離ナノ構造の顕微測定

有機薄膜太陽電池など、高いホール移動度により有機エレクトロニクスの分野で注目されている共役高分子 Poly(3-hexylthiophene):P3HT のブレンド薄膜において、ブレンド組成と製膜条件を適切に選択すると P3HT の針状結晶がフィブリル状に高度に発達して生成することを高分解顕微鏡観察により見出した。さらに蛍光寿命測定や過渡吸収分光により高品位の結晶状態の P3HT 分子鎖では電子的共役長が発達する半面、分子鎖間相互作用が減少するなど、バルク結晶とは異なる非局在化電子励起状態を示すことを明らかにした。

### (6) 超高分解光学顕微技術の開発

近接場光学顕微鏡を超える空間分解能をもつ新たな原理に基づく超解像顕微鏡の開発を進めた。フォトクロミック色素を不可逆的に蛍光活性化することにより、単一蛍光分子の発光中心を高精度で決定した。この過程を単一分子鎖にラベルされた色素を繰り返し適用する手法により 10 nm 以下の空間分解能で単一鎖の構造評価が可能であることを証明した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 17 件)

- ① Relaxation of Single Polymer Chain in Poly(methyl methacrylate) Films under Uniaxial Extension Observed by Scanning Near-field Optical Microscopy, Toru Ube, Hiroyuki Aoki, Shinzaburo Ito, Jun-ichi Horinaka, Toshikazu Takigawa, Toshiro Masuda, Macromolecules, 査読有, in press (2011)
- ② Conformation of Single Block Copolymer Chain in Two-Dimensional Microphase-Separated Structure Studied by Scanning Near-Field Optical Microscopy, Ryojun Sekine, Hiroyuki Aoki, Shinzaburo Ito, J. Phys. Chem. B, 査読有, 113, 7095-7100 (2009)
- ③ Conformation of Single Homopolymer Chain in Microphase-Separated Block Copolymer Monolayer Studied by Scanning Near-Field Optical Microscopy, Yasunari Tamai, Ryojun Sekine, Hiroyuki Aoki, Shinzaburo Ito, Macromolecules, 査読有, 42, 4224-4229 (2009)
- ④ Affine Deformation of Single Polymer Chain in Poly(methyl methacrylate) Films under Uniaxial Extension Observed by Scanning Near-Field Optical Microscopy, Toru Ube, Hiroyuki Aoki, Shinzaburo Ito, Jun-ichi Horinaka, Toshikazu Takigawa, Toshiro Masuda, Polymer, 査読有, 50, 3016-3021 (2009)
- ⑤ Chain End Distribution of Block Copolymer in Two-Dimensional Microphase-Separated Structure Studied by Scanning Near-Field Optical Microscopy, Ryojun Sekine, Hiroyuki Aoki, Shinzaburo Ito, J. Phys. Chem. B, 査読有, 113, 12865-12869 (2009)

〔学会発表〕 (計 6 6 件)

- ① Pacifichem 2010 (2010/12/15, Hawaii, USA), Direct Evaluation of Chain Dimension of Single Macromolecule by Super-Resolution Optical Microscopy Technique, Hiroyuki Aoki, Kazuki Mori, Shinzaburo Ito
- ② 5th Pacific Rim Conference on Rheology (2010/8/5, Sapporo), Dynamics of Single Polymer Chain Studied by Defocus Fluorescence Imaging Technique, Hiroyuki Aoki, Toshiaki Takahashi, Shinzaburo Ito
- ③ MACRO2010 : 43rd IUPAC World Polymer Congress (2010/7/13, Glasgow, UK), Conformation of Single Polymer Chain during the Extension and Relaxation Processes Studied by Scanning Near-Field Optical Microscopy, Toru Ube, Hiroyuki Aoki, Shinzaburo Ito, Jun-ichi Horinaka
- ④ 6th Single Molecule Meeting (2010/3/10, 東京工業大学), Properties of Single Polymer

Chain Studied by Near-Field / Super-Resolution Optical Microscopy, Hiroyuki Aoki

- ⑤ 7th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics (2009/11/26, Jeju Island, Korea), Scanning Near-Field Optical Microscopy Study for Single Homopolymer Chain Location and Orientation in Microphase-Separated Block Copolymer Monolayer, Yasunari Tamai, Hiroyuki Aoki, Shinzaburo Ito
- ⑥ 11th Pacific Polymer Conference (2009/12/8, Cairns, Australia), Conformation of Single Polymer Chain in Uniaxially Stretched Film Studied by Scanning Near-Field Optical Microscopy, Toru Ube, Hiroyuki Aoki, Shinzaburo Ito, Jun-ichi Horinaka

〔図書〕 (計 5 件)

- ① 近接場光学顕微鏡による高分子材料の構造評価, 青木裕之, 近接場光のセンシング・イメージング技術への応用 -最新のバイオ・化学・デバイス分野への展開-, 民谷栄一, 朝日剛 監修, 第 10 章, シーエムシー出版, pp.113-123 (2010)
- ② 近接場光学顕微鏡による高分子薄膜・表面領域のナノ空間観察, 青木裕之、伊藤紳三郎, 高分子表面・界面分析法の新展開, シーエムシー出版, pp.164-175 (2009)
- ③ 近接場光学顕微鏡 -光でみるナノの世界-, 青木裕之, 高分子先端材料 One Point 別巻 高分子分析技術最前線, 高分子学会編, 共立出版, pp. 39-51 (2007)

〔その他〕

ホームページ等

<http://photo.polym.kyoto-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊藤 紳三郎 (ITO SHINZABURO)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：50127049

### (2) 研究分担者

大北 英生 (OHKITA HIDEO)  
京都大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：50301239  
青木 裕之 (AOKI HIROYUKI)  
京都大学・先端医工学研究ユニット・准教授  
研究者番号：90343235  
辨天 宏明 (BENTEN HIROAKI)  
京都大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：60422995