

平成 22 年 5 月 10 日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20750012  
 研究課題名（和文） 単分子蛍光検出・イメージングによる高分子材料物性変化のリアルタイム時空間分解計測  
 研究課題名（英文） Spatio-temporally resolved in-situ measurement of reaction in polymeric materials with single molecule fluorescence detection techniques  
 研究代表者  
 伊都 将司（ITO SYOJI）  
 大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教  
 研究者番号：10372632

研究成果の概要（和文）： 材料に微量添加したプローブ色素一個一個の動きを観察することで、重合・架橋（ネットワーク形成）により起こる高分子材料の局所的な物性変化を追跡した。熱及び光硬化性高分子材料に対して上記の手法を応用し、未反応試料、及び種々の条件下で反応を誘起した試料に対して、材料中のプローブ分子の並進・回転拡散運動を追跡した。得られたデータを詳細に解析し、ネットワーク形成反応のナノスケールの不均一性を評価した。

研究成果の概要（英文）： By tracking the diffusive motions of individual guest dyes embedded in materials, we have evaluated microscopic property change in polymer-based reactive materials. Application of the method revealed the hierarchical mobility change of guest dyes in a thermoreactive material under the network formation. We have also evaluated a photo-curable polymeric material at various stages of network formation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：光物理化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：単分子イメージング、単分子検出、ネットワーク形成、光硬化性樹脂、熱硬化性樹脂

## 1. 研究開始当初の背景

高分子の局所的な光重合や光分解は、産業的にはレジスト材料等の中心的な反応プロセスであり、その解像度は 100 nm を下回り数十 nm に達している。研究レベルでは、レ

ーザー光の高いコヒーレンスや超短パルス性を利用した空間選択的な光反応誘起による 3 次元的なナノ・マイクロファブリケーション技術の開発、応用が近年盛んである。例えば多光子誘起の光重合反応を 3 次元マイ

クロ光造形によりフォトニック結晶や微小共振器などの作製・評価が行われており、これらの複雑な3次元構造を一括作製可能な高分子の光ファブ리케이션技術は極微デバイスの作製を可能にする時代の光プロセス技術として注目を集めている。

光誘起ネットワーク形成反応を利用した高分子の光ファブ리케이션では、重合や架橋反応の空間選択性が最終的なプロセス精度に大きく影響する。光反応により高分子の屈折率や粘性、溶解性が変化することはよく知られているが、光により局所的に反応を誘起する高分子材料系においては、光照射領域と反応が起こる領域は厳密には一致しない。重合開始剤から生成したラジカルや反応中間体は高分子材料中を拡散しつつ反応するため、未照射領域においても反応は進行する。特に高精度プロセスを目指して光照射領域を微小化すればするほど相対的に拡散の影響は大きくなり、それがプロセス精度の高精度化を妨げる。

一般に高分子材料のネットワーク形成や光分解は分子量、物性が時々刻々変化する複雑な反応ダイナミクスを示し、それ故現在においても理論的に反応領域を予測することは難しく、実験的に決定する必要がある。それには煩雑な作業が必要とされ、多くのパラメータを変化させつつ検討を行うには時間がかかる。また材料中での反応の進行具合と最終的に得られる微小構造体のサイズ・形状との相関は走査型電子顕微鏡などで表面形状を観察するだけでは知ることができず、リアルな高分子系材料における反応ダイナミクスの理解が進まない原因であった。

## 2. 研究の目的

上述の如く、高分子の局所的な光重合・架橋反応は産業的にはレジスト材料等の中心的な反応プロセスであり、また研究レベルでも局所光重合・架橋を利用した3次元的なマイクロ光加工技術の開発、応用が近年盛んである。上記の如き高分子の微細光ファブ리케이션では、重合・架橋反応の空間選択性が加工精度を決定する。従ってそれらの反応進行度の *in situ* 空間分解測定法は、効率よい材料開発のためにも、また複雑な重合・架橋反応の空間的不均一性を理解する上でも重要な研究課題である。

そこで本研究では、光誘起局所重合・架橋反応に伴う高分子の物性変化を、高い空間分解能でリアルタイムに追跡することを目指し、蛍光分子をプローブとして用い、局所環境に依存した個々の分子の運動を測定、解析する。得られた単分子計測の結果とバルクでの測定結果

とを比較検討し、局所領域で起こる重合・架橋反応進行度と高分子物性の変化、空間的不均一性を相関付けて議論する。それにより重合・架橋反応に伴う高分子の物性変化とその不均一性を高い空間分解能で追跡可能な新たな計測手法を開発することが本研究の目的である。

## 3. 研究の方法

### (1) 蛍光相関分光法による樹脂粘度の空間分解計測

重合性の高分子材料として一般的なアクリル樹脂に対して光重合開始剤を添加し試料とした。上記光硬化性試料に紫外レーザー光を集光照射し局所的な重合反応を誘起すると光照射により紫外光集光位置とその周囲が硬化し粘性が上昇する。この粘度変化の空間分布、及び時間発展を蛍光相関分光法を用いて3次元的空间分解計測を行った。

### (2) ワイドフィールド顕微鏡による単分子の並進・回転拡散運動計測

熱及び光硬化性樹脂にペリレンジイミド分子を極微量添加した薄膜をスピコート法により作製する。まずネットワーク形成反応を照射しない試料に対して、薄膜中の蛍光分子の並進拡散を蛍光イメージングし、得られた画像データ群を自作の解析ソフトで解析し、蛍光分子の位置の変位を追跡する。さらに各分子の位置変位の時間発展から膜中での拡散係数を分子ごとに決定する。次に薄膜に重合・架橋反応を誘起し、その結果おこる分子の運動性の変化を上記と同様の手法で追跡、解析した。

## 4. 研究成果

(1) 蛍光顕微鏡と超高感度の CCD 検出器を用いた単分子イメージング装置を構築し、また Labview や Igor 等の言語を用いた解析プログラムを作成した。構築したシステムの評価のため、流動性のないポリマーガラス中に埋め込んだ単一蛍光色素の位置の揺らぎを追跡した。その結果、図 1 に示す様に動かない条件の分子においても僅かな位置の揺らぎが観測された。この見かけの位置揺らぎはおおよそ 10 nm 程度であり、これが測定上のノイズに相当する。従って、本研究装置においては、位置決定精度数~10 nm 程度で高分子材料中の単一分子の並進拡散を追跡することが可能であると結論した。

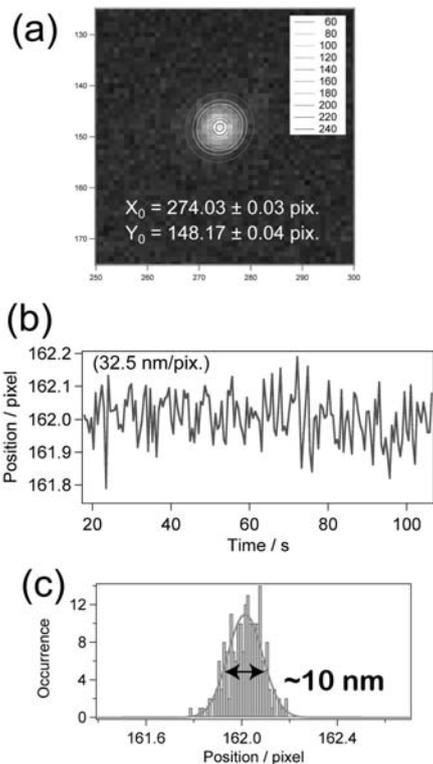


図1 単分子の蛍光像の画像解析例 (a)、PMMA 中 PDI 分子の一軸方向の位置揺らぎ (b) とそのヒストグラム (c)。

(2) リソグラフィ用レジスト下層膜等に用いられるポリヒドロキシエチルアクリレート (HEA) と架橋剤の混合薄膜の熱架橋反応架橋・重合反応に伴うゲスト蛍光分子の並進・回転拡散運動の変化を単分子イメージングにより追跡した。その結果、HEA 系材料では熱架橋反応の進行に伴い、まずゲスト分子の並進拡散が抑制され、次いで回転拡散が止まるという階層的な分子運動の凍結を単分子レベルで可視化することに成功した (図2)。また両方の材料に関して、反応に伴うゲスト分子の運動性変化が分子の置かれる位置ごとに大きく異なったことから、材料のマイクロ領域における空間的不均一性に関する情報を得ることができた。

単分子イメージングの結果と反応ダイナミクスとをより詳細に相関付けて議論するため、試料薄膜を加熱しつつ FTIR スペクトルを測定した。TMMGU のメトキシ基由来の  $907\text{ cm}^{-1}$  の吸光度の時間変化から見積もった反応の進行具合と単分子イメージングの結果とを比較すると、架橋反応が 85% 程度まで進行するとゲスト分子の並進拡散が停止し、91% 以上反応すると並進・回転拡散共に停止することが明らかとなった。

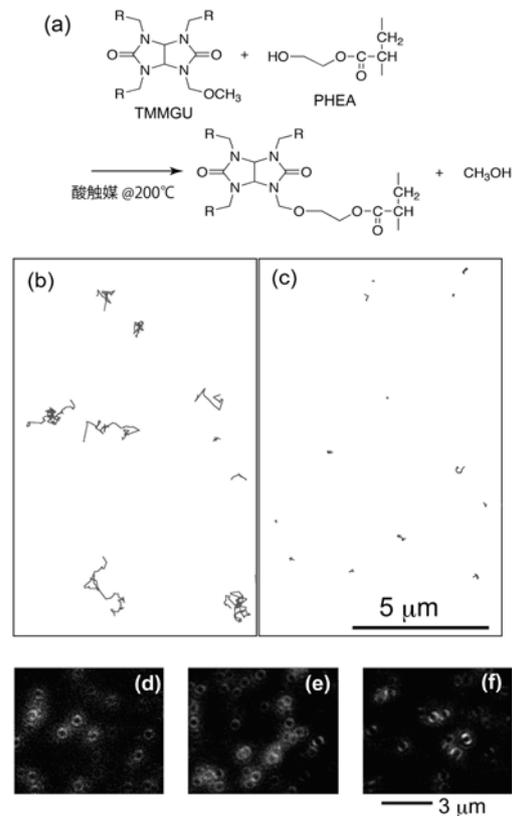


図2 HEA と架橋剤の分子構造と反応機構

(a). 未処理 (b)、及び 473 K で 3 分間熱処理後 (c) の HEA/架橋剤混合薄膜中ゲスト分子の並進拡散の軌跡。未処理 (d)、及び 473 K で 3 分間熱処理後 (e)、及び 473 K で 5 分間熱処理後 (f) の HEA/架橋剤混合薄膜中ゲスト分子の蛍光デフォーカスイメージ。

(3) 光硬化性高分子薄膜材料の架橋反応のナノスケールの不均一性を評価した。デキストリン系光硬化性高分子材料 (PA08) にゲストとしてペリレンジイミド誘導体を極微量添加し、スピコート法により薄膜を作製した。紫外光を照射しない試料、及び種々の条件下で紫外光照射した試料に対して、薄膜中のプローブ分子の並進拡散運動を追跡し、得られたデータを解析した。その結果、紫外光未照射試料中では、試料に内在する空間的不均一性を反映したプローブの幅広い拡散係数分布が得られた。紫外光照射 1 秒後には、未照射試料に比べ約 70 パーセント程度の分子の拡散が極度に遅くなる一方で、紫外光照射前と同程度の速度で拡散する分子も存在し、光硬化反応の空間的な不均一性を反映していると解釈された。照射時間の伸長に伴い未反応試料中と同程度の「速い」拡散を呈するゲスト分子の割合は減少し、照射時間 8 秒で全分子がほぼ一定の値を示した。これは反応の進行に伴って起こる開始剤濃度の減少と、

試料の粘性上昇に伴う拡散係数の低下により見かけの反応進行速度が非常に遅くなることによると考えられる。また拡散係数の標準偏差も光照射時間と共に単調に減少し、反応進行に伴い試料の均一性が向上したことが定量的に示された。

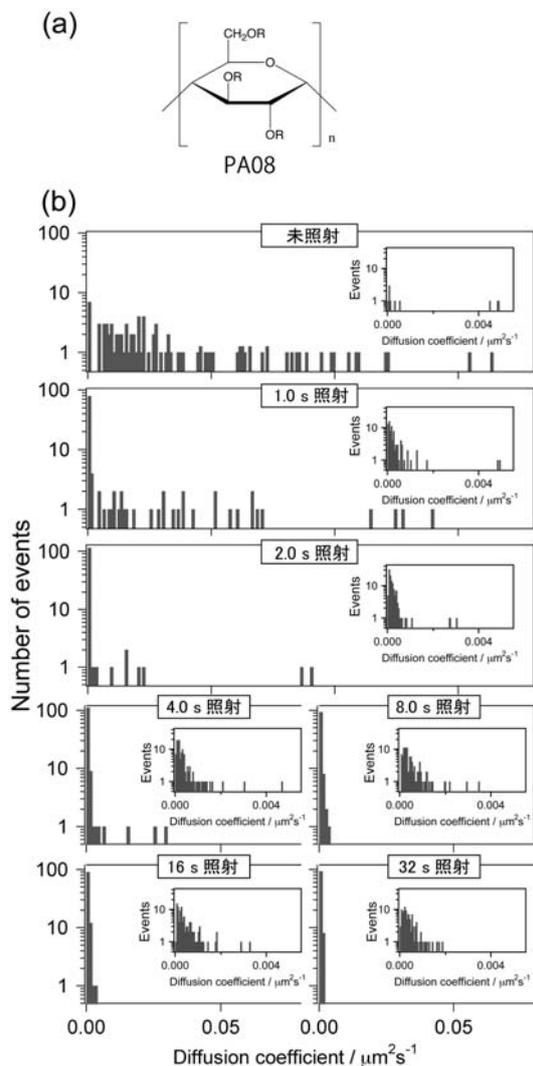


図3 PA08の構造 (a) と種々の UV 光照射条件時間 (0~32 秒) における PA08 中ゲスト蛍光分子の拡散係数のヒストグラム (b)。

## 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 8 件)

- ① Syoji Ito, Kou Itoh, Smritimoy Pramanik, Takatsugu Kusumi, Satoshi Takei, and Hiroshi Miyasaka, “Diffusion Coefficient in a Dextrin-Based Photo-Curable Material, as Evaluated by Means of Single Molecule

Tracking” *Applied Physics Express*, Vol. 2, 075004-1 - 075004-3 (2009). 査読有

- ② Syoji Ito, Takatsugu Kusumi, Satoshi Takei, and Hiroshi Miyasaka, “Diffusion processes of single fluorescent molecules in a polymer-based thin material with three-dimensional network” *Chemical Communications*, 6165-6167 (2009). 査読有
- ③ Syoji Ito, Shohei Fukuya, Takatsugu Kusumi, Yukihide Ishibashi, Yasutomo Goto, Masamichi Ikai, Takao Tani, Shinji Inagaki, and Hiroshi Miyasaka, “Microscopic Structure and Mobility of Guest Molecules in Mesoporous Hybrid Organosilica: Evaluation with Single Molecule Tracking” *Journal of Physical Chemistry C*, Vol.113, 11884-11891 (2009). 査読有
- ④ 伊都将司, “単一蛍光分子の軌跡から観る材料のナノ構造と不均一性”, 分光研究, 58 巻, pp.259-267 (2009). 査読有
- ⑤ 伊都将司, 宮坂 博, “化学レビュー17 単分子追跡で材料のミクロな情報をつかむ!”, 化学 (化学同人), 65 巻, pp.38-43 (2010). 査読無
- ⑥ Nagasawa, Yutaka; Itoh, Tsuyoshi; Yasuda, Masakazu; Ishibashi, Yukihide; Ito, Syoji; Miyasaka, Hiroshi, “Ultrafast Charge Transfer and Solvation Dynamics of 9,9'-Bianthryl in Imidazolium Ionic Liquids” *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 112, pp.15758-15765 (2008). 査読有
- ⑦ Tamitake Itoh, Vasudevanpillai Biju, Mitsuru Ishikawa, Syoji Ito, and Hiroshi Miyasaka, “Optical force enhanced by plasmon resonance allowing position-sensitive synthesis and immobilization of single Ag nanoparticles on glass surfaces” *Applied Physics Letters*, Vol. 94, 144105 (2009). 査読有
- ⑧ 長澤裕, 家根尚子, 伊都将司, 宮坂 博, “ベシクルの凍結破壊に対する糖類の保護効果 —蛍光消光法による研究—”, 低温生物工学会誌, 54 巻, pp.123-127 (2008). 査読有

[学会発表] (計 8 件)

- ① 伊藤 航, 竹井 敏, 楠見崇嗣, 伊都将司, 宮坂 博, “単分子イメージングによる光硬化性高分子材料のナノ空間不均一性評価”, 第3回分子化学討論会, 2009年9月21日(月), 名古屋大学東山キャンパス.
- ② Syoji Ito, Kou Itoh, Takatsugu Kusumi, Kentaro Maeda, Satoshi Takei, and Hiroshi Miyasaka, “Microscopic heterogeneity in polymer-based thin film materials evaluated with highly sensitive fluorescence

microscopy” Japan-Korea Symposium on Molecular Science 2009, July 13, 2009, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awajishima Island, Hyogo, Japan.

- ③ Syoji Ito, Takatsugu Kusumi, Satoshi Takei, and Hiroshi Miyasaka, “Motion of guest molecules in crosslinked polymer film revealed by wide-field single molecule imaging” XXIIInd IUPAC Symposium on Photochemistry, July 30, 2008, Gothenburg, Sweden.
- ④ Satoshi Takei, Syoji Ito, Takatsugu Kusumi, and Hiroshi Miyasaka, “Diffusion process of fluorescence molecules in bottom antireflective coating for 193 nm photo-lithography studied by single molecule tracking” XXIIInd IUPAC Symposium on Photochemistry, July 31, 2008, Gothenburg, Sweden.
- ⑤ 楠見崇嗣、伊都将司、竹井敏、宮坂博、“高分子薄膜における溶質拡散挙動の単一分子測定”、2008年光化学討論会、2008年9月11日、大阪府立大学中百舌鳥キャンパス。
- ⑥ 伊都将司、楠見崇嗣、伊藤航、前田健太郎、竹井敏、宮坂博、“薄膜材料中ゲスト分子の拡散挙動 - Wide field蛍光顕微鏡を用いた単分子追跡によるアプローチ”、第2回分子科学討論会、2008年9月25日、福岡国際会議場。
- ⑦ 楠見崇嗣、伊都将司、竹井敏、宮坂博、“単一蛍光分子の拡散挙動から見る高分子薄膜中のミクロな不均一性”、第2回分子科学討論会、2008年9月25日、福岡国際会議場。
- ⑧ Takatsugu Kusumi, Syoji Ito, Satoshi Takei, and Hiroshi Miyasaka, “Microscopic heterogeneity in polymer thin film studied with single molecule imaging” The IPR seminar on “New Approaches to Complexity of Protein Dynamics by Single Molecule Measurements: Experiments and Theories, December 7, 2008, Icho-Kaikan, Osaka University, Suita, Osaka, Japan.

[図書] (計1件)

- ① Syoji Ito, Hirohisa Matsuda, Takashi Sugiyama, Naoki Toitani, Yutaka Nagasawa and Hiroshi Miyasaka, Wiley-VCH, Molecular Nano Dynamics, Volume1, pp.133-154 (2009).

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

<http://www.laser.chem.es.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊都 将司 (ITO SYOJI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号：10372632