〔総 合 論 文〕

近接場光学顕微鏡による高分子のナノ構造解析

青木 裕之

(受付 2009 年 4 月 3 日・審査終了 2009 年 5 月 11 日)

要 旨 近接場光学顕微鏡 (SNOM) の開発によって、光を用いながら回折限界を超える高い空間分解能での光学計測が可能となった。本報では SNOM の原理と最近の近接場分光法の展開について紹介するとともに、SNOM を用いた高分子の構造解析について述べる。SNOM による蛍光イメージングを行うことで、これまでの手法では困難であったバルク内の単一高分子鎖のコンホメーションを観察することが可能となる。これにより超薄膜中や、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造などの制限された空間内に拘束された高分子鎖の形態について明らかにした。またマクロスコピックな一軸延伸下において分子レベルでの鎖の変形について直接評価することができた。SNOM は鎖一本の直接観察を通して従来では得られなかったさまざまな情報を与えることができ、新しい高分子材料の構造解析手段として重要な役割を担うようになると考えられる。

1 はじめに

高分子材料のマクロな物性はモノマーユニットの化学的性質(分子構造)だけでなく、ナノメートル～マイクロメートルスケールの構造にも大きく依存している。そのため高分子の構造を分子レベルからマイクロメートルに至る幅広いスケールで理解することは高分子物性の理解およびその制御の観点から重要な問題であると考えられる。そのためこれまでにさまざまな手法で高分子材料の構造解析が幅広いサイズスケールにおいてなされており、構造と物性の相関について多くの研究がなされてきた。数ある分析手法の中でも、光を用いた構造解析は古くから行われている。顕微鏡法や散乱法、干渉法によって、実空間および逆空間におけるさまざまな計測手法により構造解析が可能である。またモルホロジーの評価だけでなく、ラマン散乱や蛍光などの分光法によって分子種の同定や分子間の相互作用を評価することも可能であるし、偏光を利用して分子の配向を評価できるなど、さまざまな情報を得ることが可能である。さらに試料に対して非侵襲的であること、また測定環境に対する制約が小さく大気中や液中における *in situ* 観測も可能であることから現在でも幅広く用いられている。

高分子材料の構造評価を行う際に、その基本構成要素である一本の高分子鎖のサイズ、すなわち 10～100 nm の空間領域の構造を明らかにすることはとりわけ重要であると考えられる。しかしながら従来の光学顕微鏡の空間分解能は回折限界によって制限されており、光の波長

の 1/2 程度すなわち 200 nm 以下の構造を直接的に観察することはできない。そのため高分子を単一分子鎖レベルで直接顕微鏡観察することは不可能であった。しかし近年になって走査型近接場光学顕微鏡 (Scanning Near-Field Optical Microscopy; SNOM) が開発されたことで、回折限界の壁を超えた高分解能で直接イメージングを行うことが可能となり、これまでは得ることのできなかった新たな情報を引き出すことができるようになった^{1)~4)}。筆者らは SNOM が高分子の構造解析の新しい手法として有効であると考え、その開発を行ってきた。本報では SNOM による高分子材料の評価について述べる。

2 近接場光学顕微鏡

2.1 近接場光学顕微鏡の原理

波長より十分小さな構造物に光を照射すると、大部分

青木裕之 (AOKI, Hiroyuki) 京都大学先端医工学研究ユニット (〒615-8510 京都市西京区京都大学桂)

平成 8 年 3 月京都大学工学部高分子化学専攻卒業、平成 10 年 3 月京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻修士課程修了、平成 11 年 1 月日本学術振興会特別研究員 DC2 (平成 13 年 3 月まで)、平成 13 年 3 月京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻博士後期課程修了、博士(工学)、平成 13 年 4 月日本学術振興会特別研究員 PD (京都大学大学院工学研究科電子物性工学専攻、平成 13 年 9 月まで)、平成 13 年 10 月京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻助手、平成 18 年 10 月京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻特任助教授 (職名改正により平成 19 年 4 月特任准教授)。平成 21 年 4 月より京都大学先端医工学研究ユニット特定准教授として現在に至る。

Figure 1. Schematic illustration of SNOM probe (a) and SEM images of a cantilever-type SNOM probe (b, c). The panel (c) indicates the close-up image of the tip end (the arrow in the panel (b)).

のエネルギーは散乱光や反射光として伝播するが、同時に構造体付近に束縛され、遠方へは伝播しない成分が存在する。これは近接場光と呼ばれ、その束縛のサイズスケールは回折限界の影響を受けることなく、構造体のサイズによって決定される。このように微小構造を用いることで、波長の制限を受けることなくナノメートルスケールの空間のみに光を局在させることが可能となる。SNOMは走査型プローブ顕微鏡の一種であり、近接場光を発生させている微小構造体(プローブ)の位置を厳密に制御してナノメートルスケールの微小空間に対する光照射を行うことで、高い空間分解能での光学測定を可能にしている。

SNOMはプローブの形状によって開口型^{5)~7)}と非開口型(あるいは散乱型)^{8)~10)}に大別されるが、ここでは分光検出に適した開口型について述べる。SNOMプローブには、Figure 1aに示すように先端に波長以下の大きさの開口が設けられている。背面から光を入射したとき、その一部が開口からの透過し、その近傍にのみ局在した近接場光を発生する。このようなSNOMプローブは多くの場合、光ファイバーから作製される。ファイバーの一端を熔融延伸あるいはフッ酸によるエッチングによって尖鋭化し、金属コーティングを施した後、フラットな基板への押しつけや集束イオンビームによって先端に100 nm以下の開口が設けられる。近年では微細加工技術によってAFMカンチレバーの先端に開口を設けたプローブも利用されており(Figure 1b, c)、高い

Figure 2. Fluorescence images of single molecules of rhodamine 6G obtained by confocal microscopy (a) and SNOM (b). The observed area was $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$.

空間分解能と強い近接場光の発生が可能となっている。

SNOMは試料中の一点のみからの信号を検出するため、観察領域内を限無くプローブで走査しながら観察を行い、プローブ位置の関数として信号強度をマッピングすることで顕微鏡画像が構成される。先にも述べたように近接場光はプローブ先端近傍にのみ局在しているため、これを試料に照明するためにはプローブを試料に対して数nmにまで接近させ、安定に維持しなくてはならない。そのためSNOMプローブは原子間力顕微鏡(AFM)と同様の機構で制御されており、高分解能の光学画像と同時に試料表面の形状画像を得ることができる。

顕微鏡の性能を評価するため、しばしば単一色素分子の観察が行われる。一個の分子からのシグナルは非常に微弱であるので、これを観察可能であるということはシステムが非常に高い検出感度を有していることを示している。また、分子の大きさは低分子化合物であれば高々1 nm程度であるため、一個の分子を観察した際に、どの程度まで小さく見えるかが、その顕微鏡の空間分解能を示すよい指標となる。Figure 2に共焦点顕微鏡およびSNOMによって観察されたローダミン6G単一分子の蛍光像を示す。いずれの画像においても一個のローダミン分子が明るく観察されており、ともに高い検出感度を有していることがわかる。共焦点顕微鏡(Figure 2a)ではローダミン分子は円形の輝点として観察されているが、その大きさは300 nm程度に広がって観察されており、回折限界によって分解能が制限されていることがわかる。一方、Figure 2bに示したSNOM像においては単一の分子がより小さなサイズに観察されているのがわかる。その大きさは75 nmであり、観測波長の1/7以下という回折限界を超える高い空間分解能が達成されていることがわかる。

2.2 SNOMによる分光計測

SNOMは信号強度のマッピングによって画像を得るだけでなく、試料からの信号光を偏光検出系や分光器などの検出装置に導くことで、これまでに行われてきたさまざまな分光計測をナノメートルスケールで行うこと

が可能である．これまでに偏光度のナノスケールマッピングによる色素分子の配向マッピングや、蛍光およびラマン分光測定が報告されており、また時間分解計測によりサブナノ秒以下の速い時間変化を追跡することも可能である^{11)~13)}．近年では増強ラマン効果を利用した高感度のラマン分光や^{9),10)}、深紫外領域の蛍光分光という新たな分光法も提案されている¹⁴⁾．ここでは近接場深紫外分光について述べる．

従来の SNOM は励起光源として波長 400 nm 以上の可視光を用いることから、観察対象となる化合物は 400–700 nm に吸収・発光帯をもつ必要があり、そのため観測対象は分子内に π 共役系を有する蛍光性の化学種に限定される．このような観察可能な分子種の制限を克服する手段の一つとして、近年では近接場ラマン散乱分光が精力的に研究されているが、ラマン散乱の散乱断面積は蛍光のそれと比較して 10 桁以上も低いため、ラマン散乱検出による顕微鏡測定を行うのは困難であり、先述の高感度ラマン SNOM をもってしても限られた系でしか成功していない．そこで筆者らは観察可能な化学種を大幅に拡大し、さらに高感度に観測を行える新たな手段として、深紫外光を励起光源として利用する近接場分光法を提案した．分子内に広い π 共役系を持たない単純な化学構造の化合物は可視光に対しては透明であるが、波長 300 nm 以下の深紫外領域の光であれば吸収し、蛍光を発する．したがって深紫外光での近接場励起を行うことができれば、ベンゼンのような化合物でも直接観察が可能となる．Figure 3a はポリスチレン(PS)の吸収および蛍光スペクトルであるが、波長 270 nm 付近に吸収極大を示し、320 nm にピークを持つベンゼンのエキシマー発光を示すことがわかる．Figure 3b は波長 266 nm の深紫外近接場光を用いて観測された粒径 100 nm の PS 微粒子の SNOM 像である．電子顕微鏡による PS の高分解能観察では不可欠であった染色を行うことなく直接観察可能であり、またその分解能も <100 nm と回折限界を超えるものとなっている．多くの化合物は化学構造内に芳香環あるいはそれに類する共役系官能基を有しているため、深紫外領域での励起によって観測可能であり、高分子材料ではポリカーボネートやポリエチレンテレフタレートその他、DNA などの生体分子についても非染色観察が可能である．このように深紫外 SNOM は多くの化学種を非染色で、高感度かつ高分解能に観測可能な顕微鏡法となることが期待される．

3 単一高分子鎖の構造評価

3.1 制限空間下における高分子鎖

高分子化合物は鎖状の巨大分子であるため、一つの分子が大きな内部自由度を有しており、さまざまなコンホメーションをとることが可能である．このような形態の

Figure 3. UV absorption and emission spectra of polystyrene (a) and deep-UV fluorescence SNOM image of polystyrene beads with a diameter of 100 nm.

多様性こそが高分子材料特有の諸物性を発現する重要な因子であり、高分子鎖がどのようなコンホメーションをとっているかを明らかにすることは、高分子の物性を理解する上で重要である．三次元バルク中の高分子鎖はガウス鎖として振舞い、10~100 nm 程度の広がりを持つことが知られている．しかしながら表面や超薄膜中などにおいては高分子鎖は空間的な制限を受けることで自由度が制限されており、そのために物性を大きく変えることが予想される．このような拘束下におかれた高分子、特に超薄膜中における高分子鎖の特徴については、最近になって中性子散乱などの実験により調べられているが、いまだ十分明らかになっているとは言い難い^{15)~18)}．ここで単一の高分子鎖の形態を直接実空間観察することができれば、高分子のコンホメーションを議論する上で重要な知見を与えるものと考えられる．これまで個々の高分子鎖についてコンホメーションを直接評価することは困難であったが、SNOM の開発によってこれが可能となった．バルク中の鎖の一部のみを選択的に蛍光色素分子によりラベルし、SNOM による高分解能蛍光画像観察を行うことで、高分子鎖一本の形態を評価することができる．ここでは超薄膜中において高さ方向に自由度を制限された高分子の特性についての研究を紹介する^{19),20)}．

ポリメチルメタクリレート (PMMA) を試料として用い、分子鎖の回転半径よりも十分に小さい超薄膜から三次元バルクとみなせる厚膜の試料を作製し、その中の PMMA 鎖一本の形態を直接評価した．SNOM による観察を行うため、PMMA の側鎖メチル基の約 0.8% を蛍

Figure 4. SNOM images of single PMMA chains in an ultra-thin film.

光色素であるペリレンによって置換した高分子を合成した ($M_n = 4.16 \times 10^6$, $PDI = 1.23$). これを蛍光ラベルを施していない PMMA に極微量混合し、スピンキャスト法により膜厚 7–100 nm の薄膜試料を作製し、SNOM 観察を行った。

Figure 4 に膜厚 15 nm の薄膜中における単一高分子鎖の SNOM 像を示す。薄膜中に分散した個々の蛍光ラベル鎖が観察されており、そのコンホメーションが明瞭に観測されている。蛍光ラベルした PMMA 鎖上には色素分子がランダムに導入されているため、その導入量は鎖の長さに比例する。そのため個々の鎖からの全信号強度から分子量を見積もることが可能である。Figure 4 に示した SNOM 像は、いずれも分子量約 400 万とほぼ同じ分子量の鎖についてのものであるが、伸張あるいは収縮した形態として観察されており、高分子鎖の大きな内部自由度を反映してさまざまなコンホメーションをとっていることがわかる。ここで定量的に鎖の拡がり进行评估するため、SNOM によって観察された個々の鎖について、次式で定義される鎖の拡がり R_{xy}^2 を見積もった。

$$R_{xy}^2 = \frac{\sum_i I_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm})^2}{\sum_i I_i} \quad (1)$$

$$\mathbf{r}_{cm} = \frac{\sum_i I_i \mathbf{r}_i}{\sum_i I_i} \quad (2)$$

ここで $\mathbf{r}_i$, I_i はそれぞれ SNOM 像中 i 番目の画素の位置ベクトルおよび蛍光強度であり、 $\mathbf{r}_{cm}$ は重心の位置ベク

Figure 5. Histograms of the chain dimension of the PMMA chain in thin films.

トルを表している。このようにして見積もられる R_{xy}^2 は、高分子鎖の薄膜平面上への射影についての回転二乗半径に相当する。さまざまな膜厚の試料に対して鎖一本一本の回転半径を算出した結果を Figure 5 のヒストグラムに示す。SNOM によって個々の PMMA 鎖を直接観察することで、鎖の拡がりの分布関数を直接的に得ることが可能である。ここでは膜厚 15, 50, 80 nm についての R_{xy} を示しているが、図から PMMA 鎖の R_{xy} の分布関数の形状は膜厚に依存しておらず、その平均値 $\langle R_{xy} \rangle$ は約 140 nm で一定であることが分かった。さらに薄い超薄膜すなわち Langmuir-Blodgett 法によって作製された単分子膜についても同様の分布を示し、 $\langle R_{xy} \rangle$ は 139 nm であった。PMMA の分子量と慣性半径 (R_g) の関係は中性子散乱実験によって求められており²¹⁾、本実験で用いた分子量 400 万の PMMA 鎖では R_g はおよそ 50 nm と見積もられる。そのため上記の膜厚領域は、鎖の非摂動状態でのサイズと同程度からさらに薄い超薄膜領域である。そこで鎖の拡がりに対して十分に膜厚が大きく、バルク状態と見なすことが可能な試料について同様の測定を行ったところ、その拡がりには 138 nm と見積もられ、超薄膜状態と比較してもほぼ同程度の R_{xy} を示すことが分かった。この結果、Figure 6 に示すように高分子鎖はバルクから高さ方向の空間的制限を受けた超薄膜状態にあっても、薄膜面内方向の拡がりには変化しないことが明らかとなった。バルク状態にあっても高分子鎖は三次元的に拡がったコンホメーションをとっており、周囲の鎖とのからみ合いを形成している。高さ方向の拘束下においても水平方向に拡がらないということは、鎖が収縮した形態をとることを意味しており、Figure 6b に示されるように超薄膜中においては高分子鎖は他の鎖との絡み

Figure 6. Schematic illustration of the conformation of polymer chains in a three-dimensional bulk state (a) and an ultra-thin film (b).

合いを形成しないものと考えられる。これは de Gennes によって予測された二次元平面における高分子鎖のコンホメーションの描像を支持するものであり²²⁾、このようなモデルによって薄膜のマクロスコピックな物性もうまく説明することができる^{23),24)}。このように SNOM を用いて高分子鎖一本一本を直接観察することが可能となり、超薄膜中における特徴的な分子鎖の形態が明らかとなった。

3.2 ミクロ相分離構造内の高分子鎖

ブロック共重合体が示すミクロ相分離構造中における高分子鎖も、薄膜と同様に空間的に自由度を制限された状態にあると考えることができる。ミクロ相分離構造中の鎖のコンホメーションについてはこれまでに理論的、また実験的にも精力的に研究が行われてきたが^{25)~29)}、そのコンホメーションを実空間において評価した例はない。本節では、A-B 型ブロック共重合体のミクロ相分離構造中に分散した A ホモポリマーについて、その形態を評価した研究について述べる³⁰⁾。

試料として PS および PMMA のブロック共重合体 (PS-PMMA) を用い、ここに極微量 ($<10^{-3}\%$) の PMMA ホモポリマー鎖を混合し、溶媒キャストの後に十分にアニーリングすることでミクロ相分離構造を形成した。PS-PMMA のそれぞれの成分の分子量は $M_{n,PS} = 8.68 \times 10^5$, $M_{n,PMMA} = 8.57 \times 10^5$ とほぼ同じであり、ラメラ型のミクロ相分離構造を示した。この系中に蛍光ラベルを施した分子量 1.7×10^6 の PMMA ホモポリマーを分散し、その単一分子鎖を SNOM によって観察することで、ミクロ相分離構造内における位置と配向を評価した。

Figure 7 に PS-PMMA の SNOM 像を示す。Figure 7a は励起光の散乱強度をマッピングすることで得られた SNOM 像であり、PS-PMMA のラメラ状ミクロ相分離構造が観察され、その周期は 160 nm であることが分かった。図中の明暗の領域はそれぞれ PMMA および PS ドメインに相当する。Figure 7b は同時に得られたペリレン蛍光像であり、ミクロ相分離ドメイン内に分散

Figure 7. SNOM images of the micro-phase separation structure of PS-PMMA containing small amount of homo-PMMA. The panel (a) was acquired by collecting the scattered light of the excitation near-field. The bright and dark parts indicate the PMMA and PS domains, respectively. The panel (b) is the fluorescence image of perylene. The single chain of homo-PMMA was selectively observed in (b).

Figure 8. Schematic drawing of the homo-PMMA chain doped in the micro-phase separation structure of PS-PMMA (a) and the plot of the conformational orientation against the chain position (b). The chain position x is defined as the distance between the center of mass (CM) of the homo-PMMA chain and the middle of the PMMA domain. The chain orientation θ indicates the angle between the normal of the phase boundary and the long axis of the fitted ellipse for the homopolymer chain.

した単一の PMMA ホモポリマーが観測されている。両者の画像を比較すると、PMMA ホモポリマーは PS-PMMA 相分離構造の PMMA ドメイン内に存在していることがわかる。より詳細な解析を行うために個々の鎖について得られた SNOM 画像を楕円によって近似し (Figure 8a), その重心位置および相分離界面に対する鎖の配向角 θ を見積もった。ミクロ相分離構造内における PMMA ホモポリマーの重心位置を詳細に検討したところ、PMMA ホモポリマー鎖のほぼすべてが PMMA

Figure 9. Conformation of single PMMA chains under the macroscopic uniaxial elongation. The panels (a) and (b) show the SNOM images before and after the elongation, respectively. The arrow in (b) indicates the stretching direction, which is defined as the x -axis. The panel (c) shows the relationship between the extension ratios at the macroscopic and single chain levels.

ドメイン内に局在しており、特にドメイン中央部に偏在していることが明らかとなった。次に相分離界面に対するホモポリマー鎖の配向を評価するため、Figure 8b に PMMA ドメイン中心からホモ PMMA 鎖までの距離 x と配向角 θ の関係を示す。この図から PMMA ドメイン中央に位置する PMMA ホモポリマー鎖は ($x \sim 0$)、相分離界面に対して平行な配向 ($\theta \sim 90^\circ$) を示す傾向があることが分かった。A-B ブロック共重合体/A-ホモポリマー混合系の相分離構造内におけるホモポリマー鎖の分布はブロック共重合体中の A 鎖および A ホモポリマーの分子量 M_{block} , M_{homo} に依存することが知られている。 $M_{\text{block}} \gg M_{\text{homo}}$ の場合では、ホモポリマーは相分離構造中の A ドメイン内に相溶するのに対して、 $M_{\text{block}} \leq M_{\text{homo}}$ においては、A ホモポリマーが A ドメインから排斥されることが知られている^{31),32)}。ここで用いた PMMA ホモポリマーはブロック鎖に対して二倍の分子量を持つため、ラメラ PMMA ドメインから排除され中央に偏在する。その結果、ドメイン界面に対して平行に伸張したコンホメーションをとるものと考えられる。一方、相分離界面近傍に存在するホモポリマー鎖も少数ながら存在するが、このような鎖は界面に対して垂直に伸張したコンホメーションをとることが明らかとなった。ブロック共重合体鎖は相分離界面に対して垂直に伸張した形態をとっていることが知られているが、界面近傍においては PMMA ホモポリマー鎖はブロック共重合体鎖の影響を受けて界面垂直方向に配向するものと考えられる。このように個々の鎖を直接観察することにより、ミクロ相分離構造中に拘束された高分子鎖の形態について詳細な情報を得ることが可能となった。

3.3 延伸下における単一高分子鎖レベル変形挙動

高分子材料は特徴的な力学的特性を有しており、そのために日常のさまざまな場面で幅広く利用されているが、バルク材料全体としてのマクロスコピックな変形に伴う粘弾性的挙動は、高分子鎖のコンホメーションや鎖

間のからみ合いに強く依存している。そのため、マクロな変形下における分子レベルでの形態変化を直接的に評価することは、高分子の力学物性を理解する上で重要である。ここでは高分子のバルクフィルムに対して延伸を与えた際に起こる高分子鎖のコンホメーション変化について、SNOM によって直接観察を行った研究について紹介する³³⁾。

蛍光色素によってラベルした PMMA 鎖を極微量含む PMMA フィルムを作製し、これを定速引張試験機によってガラス転移温度以上である 140°C にて一軸伸張した。所定の伸張比まで延伸した後に試料を急冷することで構造を凍結し、室温において SNOM 観察を行った。

Figure 9 に延伸前後の PMMA フィルム中の単一高分子鎖の SNOM 像を示す。先にも示したように高分子鎖はさまざまなコンホメーションをとりうるため、Figure 9a の延伸前の状態でも個々の鎖を見ると比較的伸張した形態をとるものも見られるが、全体平均としてみるとその割合は小さく、多くの鎖は円形に近い等方的な形態をとっていることがわかる。一方フィルム全体を 3 倍に延伸した後では (Figure 9b)、多くの鎖が楕円形に大きく伸張した形態として観察されており、またその配向方向は延伸軸に対して平行となっている。延伸前の SNOM 像と比較すると、PMMA 鎖が伸張した形態に変化したことがはっきりと見て取れる。このように、マクロな延伸によって単一高分子鎖レベルでのコンホメーション変化が起こり、高分子鎖一本一本が伸張する様子が直接可視化することができた。

単一分子鎖レベルでの伸張率とマクロな伸張比を定量的に比較するため、SNOM 画像から次式に従って、個々の鎖について延伸方向への拡がり R_{xx} を評価した。

$$R_{xx}^2 = \frac{\sum_i I_i (x_i - x_{\text{cm}})^2}{\sum_i I_i} \quad (3)$$

Figure 10. SNOM images of the phase separation structure of a monolayer of PiBMA/PODMA blend. The panels (a), (b), and (c) were observed for the same area by collecting the fluorescence signals of pyrene, perylene, and FRET emission, respectively. The size of the observed area was $7.5 \times 7.5 \mu\text{m}^2$.

ここで x_i , x_{cm} はそれぞれ画像中 i 番目および重心の x 座標である．ここで延伸前後における伸張軸方向の鎖の広がり R_{xx} と R_{xx}^0 の比 $\lambda_c = R_{xx}/R_{xx}^0$ を単一高分子鎖レベルでの伸張比として定義し、フィルム全体の伸張比 λ との関係について検討する．Figure 9c にマクロな伸張比 λ に対する単一分子鎖の伸張比 λ_c の関係を示す．単一分子鎖の伸張比は、延伸の初期においてはマクロ伸張比とはほぼ同程度の値を示すが、 $\lambda > 1.2$ の領域においては単一分子鎖の伸張比 λ_c は、フィルム全体のそれと比較して常に小さくなっていることがわかる．すなわち単一高分子鎖の変形量は、フィルム全体の変形と比例していないことが示された．ここで行った実験においては $\lambda = 1.1$ で応力の降伏が観測され、塑性変形を示している．そのため $\lambda > 1.1$ の領域では延伸に伴って鎖間のすべりが起こっており、外力によってフィルム全体が伸張するにも関わらず、高分子鎖のコンホメーション自体の伸張は観測されなかったものと考えられる．

4 高分子超薄膜の相分離

高分子は二次元平面に束縛されることによって単一分子鎖レベルでその形態を変えることが示されたが、次に、より大きなスケールの構造に与える空間的拘束の影響を考える．PMMA に代表されるメタクリレート系高分子は、そのモノマーユニット内に両親媒性基を有しており、水面上に展開することで単分子膜を形成することが知られている．単分子膜内では主鎖が同一平面内に拘束されているため、高さ方向の自由度を持たない二次元高分子の理想的なモデル系とみなすことができる．このような単分子膜内での異種高分子混合物の相分離構造の変化を SNOM によって研究した^{34),35)}．

試料としてピレンラベルされたポリイソブチルメタクリレート (PiBMA) およびペリレンラベルされたポリオクタデシルメタクリレート (PODMA) を用い、Langmuir-Blodgett 法によって PiBMA/PODMA の 1 : 1 混合単分子膜を作製し、SNOM による評価を行った．こ

こで用いた蛍光色素であるピレンおよびペリレンは、それぞれ波長 325, 442 nm において選択的に励起することが可能であり、PiBMA あるいは PODMA 成分の一方だけを観察することが可能である．

Figure 10 は PiBMA/PODMA ブレンド単分子膜の同一の領域に対して観測された SNOM 像である．Figure 10a は励起波長 325 nm，検出波長 360–400 nm で得られたピレン蛍光 SNOM 像であり、PiBMA ドメインのみが明るく観察される．一方、図 10b は 442 nm においてペリレンのみを選択励起し、その蛍光のみを検出することで観測されたペリレン蛍光像であり、PODMA ドメインが明るく観察されている．これらを比較すると、Figure 10a において明るく観察されている領域は、Figure 10b では暗い領域として観察されていることがわかる．これはピレンでラベルされた PiBMA ドメイン内には PODMA がほとんど存在していないことを示している．また一方で PODMA ドメイン内には PiBMA が共存していないことがわかる．このように SNOM による分光検出を行うことで選択的な化学種の観察が可能であり、相分離構造を明確に観察できることがわかる．

本系で蛍光色素として用いたピレンとペリレンは、それぞれの発光波長帯と吸収帯が重なっており、ピレンからペリレンへの効率の良いエネルギー移動 (FRET; Fluorescence Resonant Energy Transfer) が起こることが知られている．FRET は色素分子間の距離が数 nm 以下にまで接近したときにしか起こらないため、分子スケールの「ものさし」として、分子レベルでの構造評価に利用されている．この系では PiBMA はピレンのみ、PODMA はペリレンのみでラベルされているため、エネルギー移動は両成分が分子レベルで混合している領域のみで起こると考えられる．すなわち、エネルギー移動効率が高分子どうしの相溶性の指標となる．Figure 10c は波長 325 nm においてピレンのみを選択励起し、波長 460–550 nm のペリレンの蛍光を検出することによって得られた SNOM 像であり、FRET の生じた領域のみが

明るく観測される。PiBMA および PODMA ドメイン内部からはエネルギー移動発光は観測されていないことから、両成分はほぼ完全に相分離し、それぞれのドメインは単独の成分で構成されていると考えられる。一方、PiBMA と PODMA のドメインの界面に注目すると、エネルギー移動発光が観測されている。このことから相分離界面においては、両成分が混合した界面領域が形成されていることがわかる。エネルギー移動発光の強度および蛍光寿命プロファイルから、PiBMA/PODMA 単分子膜の相分離界面の幅は 200 nm 以上あることが明らかになった。一方、三次元バルク系での相分離界面の厚みは数 nm と見積もられており、これと比較すると二次元系での界面幅は著しく大きな値である。三次元バルク系においては、高分子鎖は互いに絡み合うために他の鎖との相互作用が大きく、異種高分子が共存する系では、混合によるエンタルピーロスが大きい。一方、二次元におかれた高分子鎖の場合は、単一高分子鎖の観察によって明らかとなったように、単分子膜中では高分子鎖は収縮したコンホメーションをとり、隣接した鎖との絡み合いを持たない。その結果、高分子間の相互作用が小さくなり、相溶性が向上したために幅広い相分離界面を形成すると考えられる。

5 結 言

近接場光学顕微鏡は、さまざまな光学的計測手段をナノメートルスケールの空間にまで適用可能にする。蛍光やラマン分光による微小領域での化学種の同定、偏光検出による分子配向の決定など、光でしか得られない情報を高い空間分解能で得ることができる。このような近接場光学顕微鏡は高分子材料の構造評価においても有力なものであり、特に高分子鎖一本一本の姿を実像としてとらえることのできる唯一の手法である。分解能および検出感度の向上とともに、ナノスケールでの新たな分光計測法の開発が進んでおり、SNOM は高分子の構造解析手段としてますます重要なものとなると考えられる。

謝 辞 ここで述べた研究成果は、京都大学工学研究科高分子化学専攻伊藤紳三郎教授および伊藤研の博士研究員、学生諸氏との共同研究によるものであり、ここに心より謝意を表します。また文部科学省科学研究費補助金、科学技術振興調整費からの支援についても感謝いたします。

文 献

- 1) M. A. Paesler and P. J. Moyer, "Near-Field Optics: Theory, Instrumentation, and Applications", Wiley, New York, 1996.
- 2) M. Ohtsu, "Near-field Nano/Atom Optics and Technology", Springer, Tokyo, 1998.
- 3) M. Ohtsu and H. Hori, "Near-Field Nano-Optics: From Basic Principles to Nano-Fabrication and Nano-Photonics", Plenum Publishers, New York, 1999.
- 4) R. C. Dunn, *Chem. Rev.*, **99**, 2891 (1999).
- 5) U. Duerig, D. W. Pohl, and F. Rohner, *J. Appl. Phys.*, **59**, 3318 (1986).
- 6) E. Betzig and J. Trautman, *Science*, **257**, 189 (1992).
- 7) T. Saiki, S. Mononobe, M. Ohtsu, N. Saito, and J. Kusano, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2612 (1996).
- 8) Y. Inouye and S. Kawata, *Opt. Lett.*, **19**, 159 (1994).
- 9) N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, and S. Kawata, *Chem. Phys. Lett.*, **335**, 369 (2001).
- 10) A. Hartschuh, E. J. Sanchez, S. Xie, and L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 095503 (2003).
- 11) H. Aoki, S. Tanaka, S. Ito, and M. Yamamoto, *Macromolecules*, **33**, 9650 (2000).
- 12) V. Emiliani, T. Guenther, C. Lienau, R. Notzel, and K. Ploog, *J. Microsc.*, **202**, 229 (2001).
- 13) Y. Shen, T. Lin, J. Dai, P. Markowicz, and P. Prasad, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13551 (2003).
- 14) H. Aoki, T. Hamamatsu, and S. Ito, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 356 (2004).
- 15) K. Shuto, Y. Oishi, T. Kajiyama, and C. C. Han, *Macromolecules*, **26**, 6589 (1993).
- 16) A. Brulet, F. Boue, A. Menelle, and J. P. Cotton, *Macromolecules*, **33**, 997 (2000).
- 17) R. L. Jones, S. K. Kumar, D. L. Ho, R. M. Briber, and T. P. Russell, *Nature*, **400**, 146 (1999).
- 18) R. L. Jones, S. K. Kumar, D. L. Ho, R. M. Briber, and T. P. Russell, *Macromolecules*, **34**, 559 (2001).
- 19) H. Aoki, M. Anryu, and S. Ito, *Polymer*, **46**, 5896 (2005).
- 20) H. Aoki, S. Morita, R. Sekine, and S. Ito, *Polym. J.*, **40**, 274 (2008).
- 21) J. M. O'Reilly, D. M. Teegarden, and G. D. Wignall, *Macromolecules*, **18**, 2747 (1985).
- 22) P. G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, Ithaca, New York (1979).
- 23) N. Sato, S. Ito, and M. Yamamoto, *Macromolecules*, **31**, 2673 (1998).
- 24) L. Si, M. V. Massa, K. Dalnoki-Veress, H. R. Brown, and R. A. L. Jones, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 127801 (2005).
- 25) Y. Matsushita, K. Mori, Y. Mogi, R. Saguchi, I. Noda, M. Nagasawa, T. Chang, C. Glinka, and C. Han, *Macromolecules*, **23**, 4317 (1990).
- 26) Y. Matsushita, K. Mori, R. Saguchi, Y. Nakao, I. Noda, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **23**, 4313 (1990).
- 27) S. Koizumi, H. Hasegawa, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **27**, 7893 (1994).
- 28) K. Shull and K. Winey, *Macromolecules*, **25**, 2637 (1992).
- 29) J. Vavasour and M. Whitmore, *Macromolecules*, **34**, 3471 (2001).
- 30) J. Yang, R. Sekine, H. Aoki, and S. Ito, *Macromolecules*, **40**, 7573 (2007).
- 31) T. Hashimoto, H. Tanaka, and H. Hasegawa, *Macromolecules*, **23**, 4378 (1990).
- 32) H. Tanaka, H. Hasegawa, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **24**, 240 (1991).
- 33) T. Ube, H. Aoki, S. Ito, J. Horinaka, and T. Takigawa, *Polymer*, **48**, 6221 (2007).
- 34) H. Aoki, Y. Sakurai, S. Ito, and T. Nakagawa, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10553 (1999).
- 35) H. Aoki and S. Ito, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4558 (2001).

[Comprehensive Papers]

Polymer Nano-Structure Studied by Scanning Near-Field Optical MicroscopyHiroyuki AOKI^{*1}^{*1}*Department of Polymer Chemistry, Kyoto University (Nishikyo, Kyoto 615-8510, Japan)*

Scanning near-field optical microscopy (SNOM) has been developed as a novel microscopy technique, which allows high-resolution optical imaging beyond the diffraction limit of light. The current paper describes the principle and recent progress in near-field optics and its application for polymer systems. The conformation of a single polymer chain can be directly visualised by the fluorescence SNOM imaging. SNOM enables us to discuss the polymer structure at the single chain level and revealed the conformation of the individual chain in various polymer systems such as micro-phase separated structures and ultra-thin films, etc. The near-field optical technique provides the indispensable information which could not have been obtained previously; therefore, SNOM plays an important role for the structural analysis of polymer materials.

KEY WORDS Scanning Near-Field Optical Microscopy / Single Molecule / Single Polymer Chain / Thin-Film / Phase Separation /

(Received April 3, 2009; Accepted May 11, 2009)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **66**, 312—320 (2009)]

©2009, The Society of Polymer Science, Japan