HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	メゾスコピックパターンを有する高分子薄膜：表面プラズモン共鳴法による構造評価
Author(s)	西川, 雄大; 下村, 政嗣; KNOLL, Wolfgang
Citation	電子科学研究, 5, 73-76
Issue Date	1998-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24416
Type	departmental bulletin paper
File Information	5_P73-76.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

メゾスコピックパターンを有する高分子薄膜 -表面プラズモン共鳴法による構造評価-

分子認識素子研究分野　西川雄大, 下村政嗣
Max-Planck-Insitute for Polymer Research　Wolfgang Knoll

我々は、自己組織化能を有する高分子を利用することによりメゾスコピック領域のサイズを持つパターンを高分子薄膜に導入することに成功している。本論文では、ハニカム状ネットワーク構造を有する高分子薄膜について、(1) ネットワーク構造の導入をW/Oエマルション法により試みたこと、(2) ネットワーク構造を有する高分子薄膜の3次元トポグラフィーおよび光学的膜厚を原子間力顕微鏡および表面プラズモン共鳴法により評価した結果について報告する。

1　はじめに

我々は「分子の自己組織化能」を利用することによりメゾスコピック領域のサイズを持つパターンを高分子薄膜表面に導入することに成功している。それは、薄膜の形成過程において生じる様々な準安定構造を固定化して得られるパターンである。例えば、ポリイオンコンプレックスの稀薄溶液をガラス基板上にキャストして得られるフィルムには3種類のパターン（ドット、ライン、ハニカム）が現れる[1]。ハニカム状ネットワーク構造はポリイオンコンプレックス溶液の蒸発過程に伴って生じる微小水滴の最密充填構造をテンプレートにして形成される。本論文では、ハニカム状ネットワーク構造を有する高分子薄膜に着目し、薄膜作製方法および薄膜の表面構造について検討した結果を報告する。

2　ハニカム状ネットワーク構造を有する高分子薄膜の作製

ハニカム状ネットワーク構造を有する薄膜を作製するためには、そのテンプレートとなる微小水滴の最密充填構造を作らなければならない。この微小水滴は水滴表面に吸着した高分子単分子膜により安定化されている。微小水滴をあらかじめポリマー溶液中に分散させることができれば、基板上での水滴の固定化によりハニカム状ネットワーク構造を持つ薄膜が得られると考えられる。図1 (a) に示す両親媒性高分子 (Lac-polymer[2]) を乳化剤として用いW/Oエマルションを調製し、ハニカム状ネットワーク構造を持つ薄膜の作製を試みた。Lac-polymerは崩壊圧の高い力学的に安定な単分子膜を気-水界面において形成することが既に明らかにされている[2]。

W/OエマルションはLac-polymer溶液（溶媒；ベンゼン、ポリマー濃度；0.4 mg/mL）に超純水を分散させて調製した。ガラス基板上に塗布したエマルション液滴 (40 μL) にアルゴンガスを吹き付けて、フィルムを作製した。エマルションの水分含有率が2.5 %V/V以上の場合、ネットワーク構造が形成される。(図1 (b)) Lac-polymer溶液を用いて高湿度下で作製した薄膜 (図1 (c)) とは異なり、ネットワークの形状の不均一性が目立つ。その原因として、水滴のサイズの不均一性、水滴の不安定性に基づく合一化 (coalescenece) や崩壊などの理由が考えられる。

図2はネットワーク構造の網目の大きさがエマルション中の水滴のサイズに依存することを示す。水分含有量が5 %V/Vのエマルションを用い、銀あるいは金を蒸着したガラス基板を用いてフィルム作製を試みた。図2 (b) の薄膜の調製に使用したエマルションは、図2 (a)、(c) の薄膜の調製に用いたエマルションを1週間、室温 (20°C) 下

で放置したものである。(a) の薄膜における網目のサイズ平均 5 μm が (b) の薄膜では平均 15 μm まで変化している。網目のサイズ変化は、エマルション内に分散した水滴が凝集し合一化したことによると考えられる。Lac-polymer 溶液を用い高湿度下で作製した薄膜では網目サイズの顕著な変化は見られなかった。

3　表面プラズモン共鳴法による高分子薄膜の構造評価

図2に示した薄膜の表面構造は原子間力顕微鏡 (AFM) 像である。AFM像中 (図2 (c)) に棒線で示した部分の断面プロファイルからは、ネットワークの網目の内部におけるポリマー薄膜の有無は明らかでない。この点を明らかにするため、表面プラズモン共鳴法による薄膜の光学的厚さの評価を試みた。

表面プラズモン共鳴顕微鏡 (SPM) を用いると、金薄膜を蒸着したガラス基板上に作製した Lac-polymer 薄膜 (図2 (c)) の網目の内部をプラズモン共鳴のコントラスト像 (図3 (a)) として観察することができた。SPMの解像度はプラズモンの伝搬長 (金蒸着基板の場合、10 μm) によって決まるため、AFM像 (図2 (c)) 中の網目の全てがSPM像の中に現れるわけではない。ネットワーク部分はプラズモンの励起が観測されなかった。ネットワーク構造の幅および高さがプラズモンの伝搬距離および深さ方向の到達距離 (共に入射光波長 (632.8 nm) のおよそ半分の長さ、約 300 nm) よりも大きいためである。図中に示した網目の部分 (void；1、2、および3) は 44° 付近に共鳴角を示した。これら網目の位置での反射率の入射角依存性はフレネルの理論によりうまく再現できた (図3 (b))。求められた膜厚は void (1) 3.2 nm、void (2) 6.1 nm、void (3) 5.1 nm であった。この結果は網目の部分に高分子薄膜が存在することを示唆する。

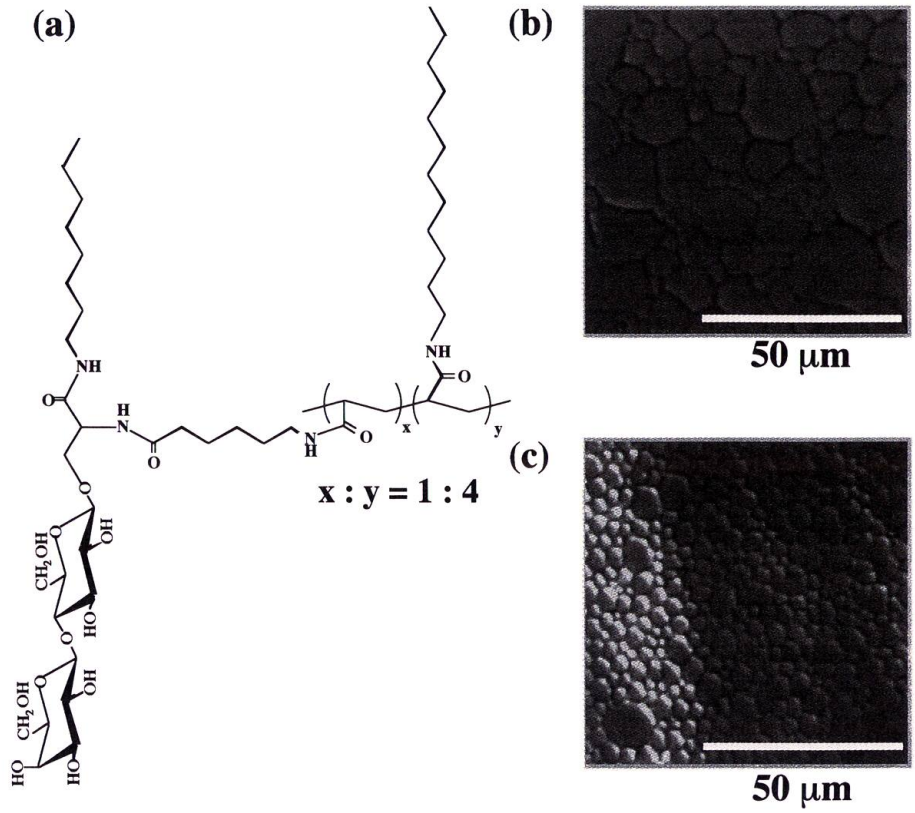

図1　(a) Lac-polymer の化学構造式。(b) W/O エマルションから調製したキャストフィルムの表面構造。(c) Lac-polymer 溶液から調製したキャストフィルムの表面構造。

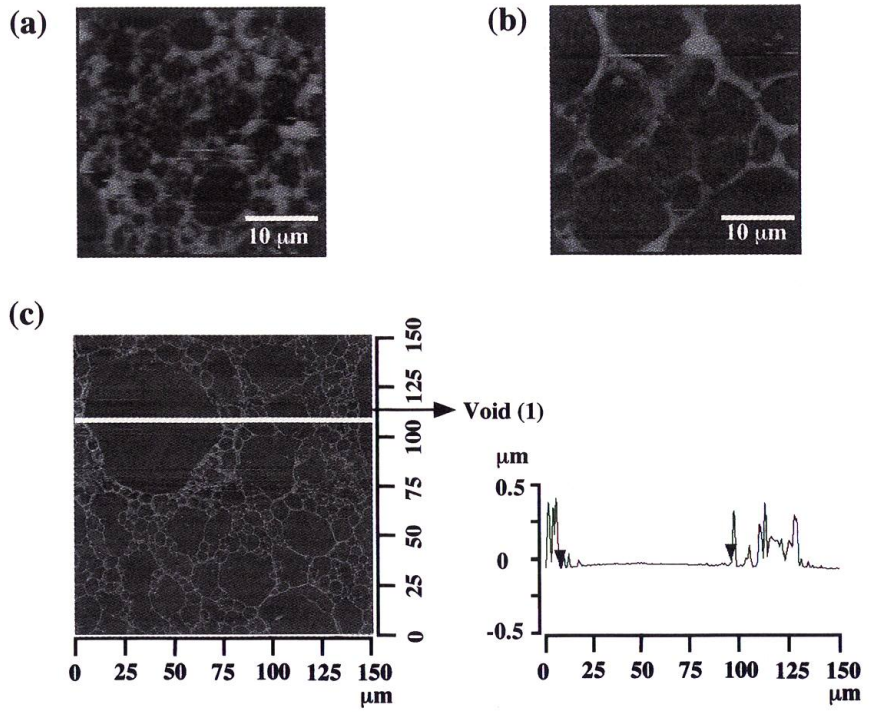

図2　W/Oエマルションから調製したキャストフィルムの原子間力顕微鏡イメージ。

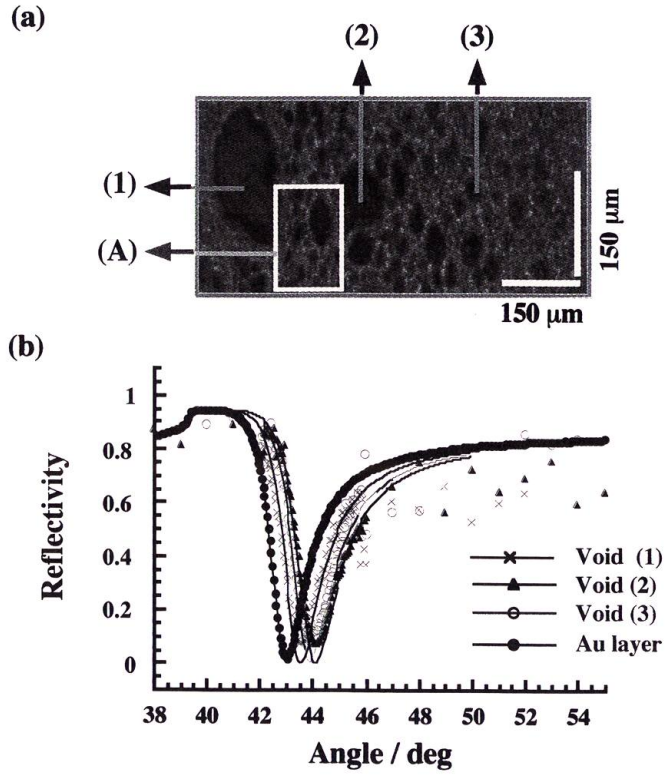

図3　(a) W/Oエマルションから調製したキャストフィルムの表面プラズモン共鳴顕微鏡イメージ。(b) (a) 中 (1)、(2)、および (3) における反射率の入射角依存性。

4 まとめ

ネットワーク構造を有する高分子薄膜の作製にエマルション法を用いることで、ネットワーク構造の網目サイズに顕著な変化を誘起することができた。水滴サイズの均一化、安定化などの問題点を改善できれば、エマルション法はネットワーク構造の制御において極めて有用になると考えられる。表面プラズモン共鳴法による薄膜の構造評価からは、高分子薄膜の上にネットワーク構造が形成されていることが示された。

[参考文献]

[1] 丸山則彦、Olaf Karthaus、下村政嗣　電子科学研究　第4巻　90（1996）

[2] 兼丸美和、北海道大学大学院理学研究科修士論文（1997）