

2 光子加工法で作製した架橋 PMMA ナノワイヤーの顕微ラマン分光

Raman micro spectroscopy on cross-linked PMMA nanowires

formed by 2-photon fabrication method

阪大院工¹ °田口 夏生¹, 庄司 暁¹, 牛場 翔太¹, 河田 聡¹Osaka Univ.¹, °Natsuo Taguchi¹, Satoru Shoji¹, Shota Ushiba¹, Satoshi Kawata¹

E-mail: taguchi@ap.eng.osaka-u.ac.jp

ナノスケールでのポリマーの力学特性はバルクとは大きく異なる。ナノスケールでのポリマー分子の自己組織化による配向整列・超分子構造の形成が、この特殊な力学特性の起源の仮説の 1 つであるが、解明には至っていない[1]。以前に我々は 2 光子加工法で径がナノスケールのポリマーコイルスプリングを作製し、弾性率を測定した。そして径を小さくした場合に、ある径の閾値を境に弾性率が急激に上昇した。本研究では 2 光子加工法によるポリマーのナノ構造が上記のような力学特性を示す理由を探るため、ラマン分光法を用いてポリマーの重合度および分子配向を評価した。2 光子加工法を用いてナノスケールで異なる直径 (約 210 ~ 570 nm) のポリマーワイヤーを作製した (Fig.1(a), (b))。ポリマー (PMMA) の原材料には、モノマー (MMA) と架橋剤 (DPE-6A) を重量比 1 対 1 の割合で調合した樹脂を使用した。調合した樹脂に Ti:sapphire レーザー (中心波長 780 nm, パルス幅 80 fs, 繰り返し 82 MHz) を油浸対物レンズ (NA1.4) で集光し、2 光子吸収光重合反応によってポリマーナノワイヤーを造形した。ポリマーナノワイヤー造形後、エタノール / CO₂ 超臨界洗浄・乾燥を施して未硬化樹脂を除去した。作製したナノワイヤー中心付近を励起波長 532nm でラマン分光した。得られたポリマーナノワイヤーのラマンスペクトルを (Fig.1(c)) に示す。約 800 cm⁻¹ に現れるピークはポリマーの COO-伸縮振動モードで重合度に関係する。このピークの強度がポリマーナノワイヤーの直径に対してどの様に変化するのかを調べた。また、同じポリマーナノワイヤーにおいて偏光ラマン分光を行った。得られたラマンスペクトルでポリマー分子の配向に由来すると考えられるピークの、偏光角度への依存性を調査した。この結果から、径が小さいポリマーナノワイヤーにおいて分子の自己組織化による配向が起きているかどうかを評価した。

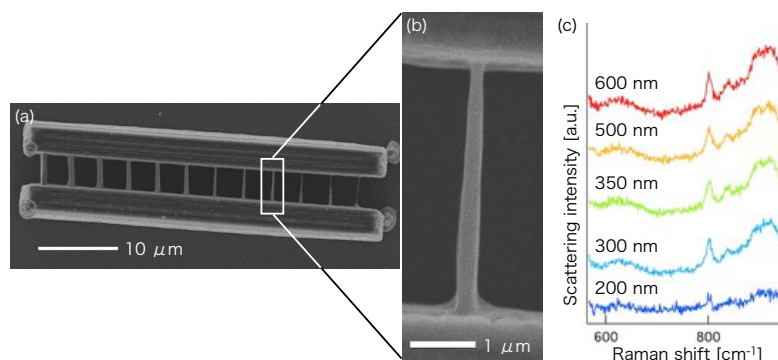


Fig. 1 (a) 2 光子加工法による異なる直径のポリマーナノワイヤー (b) ポリマーナノワイヤーの拡大図 (c) 異なる直径のポリマーナノワイヤーの各ラマンスペクトル及びおおよその直径

[1] ARKADII ARINSTEIN et al., "Effect of supramolecular structure on polymer nanofibre elasticity", Nature Nanotech., 2, 59-62 (2007)