

1P026

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

(阪大基礎工・極量セ¹、日産化学電子材料研²、JST さきがけ³)

○楠見崇嗣¹、伊都将司^{1,3}、竹井 敏^{1,2}、宮坂 博¹

【序】架橋(cross linking：高分子主鎖同士を結びつける化学反応)は、微視的な化学結合の差異が高分子の粘性・拡散係数・誘電率・弾性率・自由体積などの物性に大きな影響を与える典型的な分子プロセスである。少ないものでは1-2%程度の小さな架橋率であっても、高分子がほぼすべての溶媒に不溶になるなど、架橋は劇的な物性変化を誘起する。この劇的な溶解性に関する物性変化は、半導体リソグラフィにも応用されており、IC、LSIなどのレジスト加工の基本技術として応用されている。また架橋は接着、コーティングをはじめ多くの生産プロセスにおいても非常に重要な役割を果たしており、応用的にも新規高性能材料開発を目指し多くの研究がなされている。

架橋により高分子固体には2次元・3次元的な網目構造が生成する。この構造は結晶のような規則正しいものではなく、分子レベルでは大きな不均一性を持っている。従来、このような架橋性高分子、特に高分子薄膜の物性測定には、パルス磁場勾配NMR、吸着、中性子散乱、及び動的光散乱などの手法が用いられてきた。しかしこれらの実験手法では、詳細なアンサンブル平均化された物性値を得ることは可能であるが、不均一性の検出に必要な高い空間分解能を持った物性測定への応用は困難であった。しかし、近年進歩している単一分子検出手法を応用すれば個々の分子の情報を直接測定でき、不均一性に関する情報の取得が期待できる。これらの測定から得られる知見は基礎的な分子科学としても重要であるが、国際的にも激しい競争にある半導体プロセスにも重要な指針を与えることができる。特に、次世代半導体微細加工では20-30nm以下の細線加工技術の確立を目指して研究がなされており、従来は問題とならなかった数nmレベルでの不均一性が、均質な細線加工の実現に大きな影響を与える。このような観点から、今回は高分子薄膜中における不均一性に依存した拡散挙動の検出を目的として、高い時間・空間分解能を持つ単分子蛍光イメージング法を応用しその評価を行った。

【実験】単分子蛍光イメージングでは、薄膜中にゲストとして存在するプローブ蛍光分子の拡散挙動を直接測定することにより、並進・回転拡散を観測することが可能となる。本研究では、実際に工業プロセスで半導体リソグラフィ用レジスト下層膜として利用されている熱架橋性高分子poly(hydroxyethyl acrylate)を用い、プローブ用低分子量物質としてペリレン誘導体をドーブした薄膜をスピコート法で作成し試料とした。測定には、広視野顕微鏡を用い、CW Ar⁺レーザー(波長488nm)を対物レンズ(×100, NA1.35)によりサンプルをほぼ均一に照明し、試料薄膜からの蛍光像を露光時間500msで高感度CCDカメラによって検出した。得られた画像に対しては、Single-Molecule Tracking(SMT)法を用いて分子の位置を5nm程度の精度で決定し[2,3]、その位置の時間変化を解析した。分子の軌跡から平均二乗変位を計算することで、薄膜中での拡散係数を1分子ごとに決定した。また、同様の実験配置で対物レンズをデフォーカスすることによって放射双極子モーメントの配向に依存した特徴的な放射パターンが得られる[4]。この

デフォーカス像の時間変化を観測することによって双極子モーメントの配向変化（分子の回転拡散）に関する情報も併せて取得し、並進拡散と回転拡散の階層性についても検討した。

【結果と考察】 図1には、架橋無し(A)、および180秒熱処理することで架橋させた(B)高分子フィルム蛍光像から得られたプローブ分子の軌跡を示した。架橋前においても並進運動には、変位の大きい分子や小さい分子が存在しており個々の分子には不均一性が存在している様子がわかる。一方、架橋後には、ほぼ並進運動が凍結された分子が増加しその割合は約40%と求まった。さらに熱処理の時間を増大させた試料ではこの割合は増大した。架橋前後におけるそれぞれ100個の分子の解析から得られた並進拡散係数のヒストグラムを図2に示す。架橋後では、並進の凍結された分子の増加だけでなく、並進拡散可能な分子の平均拡散係数も減少していることがわかる。

一方、架橋に伴う回転拡散挙動の変化も含めて解析した結果、180秒の熱処理の試料では並進拡散の凍結した分子でも回転拡散は可能であったが、更に架橋を進行させた結果、回転拡散も凍結した。すなわち高分子薄膜中のプローブ分子の分子運動が、自由拡散から並進拡散の凍結、次いで回転拡散の凍結と段階的に変化する様子が確認された。

これらの段階的な拡散挙動の変化は、架橋に伴って起こる階層的な高分子物性変化を反映したものと考えられる。また分子ごとの挙動の違いは高分子架橋過程の空間的不均一性を反映したものと考えられ、講演では架橋率とこれらの分子運動性に変化について議論を行う予定である。

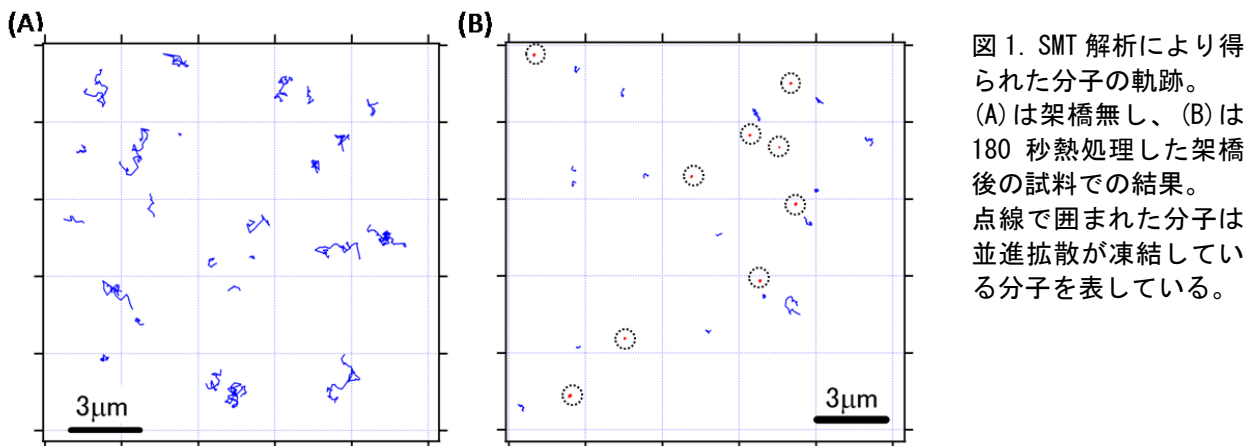


図1. SMT解析により得られた分子の軌跡。(A)は架橋無し、(B)は180秒熱処理した架橋後の試料での結果。点線で囲まれた分子は並進拡散が凍結している分子を表している。

【参考文献】

- (1) Qian, H.; Sheetz, M. P.; Elson, E. L. *Biophys. J.* **1991**, 60, 910.
- (2) Bobroff, N. *Rev. Sci. Instrum.* **1986**, 57, 1152.
- (3) Thompson, R. E.; Larson, D. R.; Webb, W. W. *Biophys. J.* **2002**, 82, 2775.
- (4) Böhmer, M.; Enderlein, J. *J. Opt. Soc. Am. B* **2003**, 20, 554.

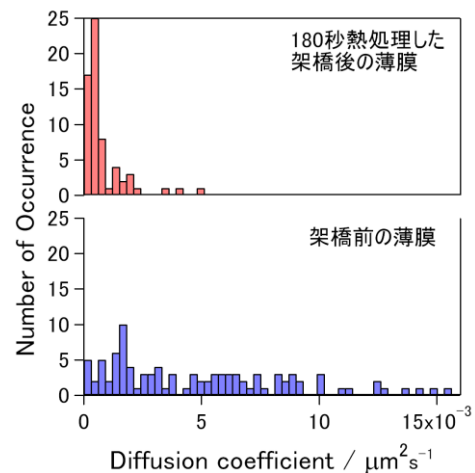


図2. 並進拡散係数に対する架橋の効果