

単一分子計測による光硬化性高分子材料の

ナノ空間不均一性評価

○伊藤 航¹・竹井 敏³・楠見崇嗣¹・伊都将司^{1,2}・宮坂 博^{1,4}

(1 : 阪大院基礎工・阪大極量セ、2 : JST さきがけ、3 : 日産化学工業株式会社、4 : JST CREST)

【序】光誘起重合・架橋反応は、簡便に高分子の物性を局所的に大幅に変化させる手法であり、半導体リソグラフィにおけるレジスト材料等多くの生産プロセスでも広く用いられている。また分子構造や化学結合の変化に伴う巨視的な材料の物性変化の解明は分子科学の観点からも興味深い課題と考えられる。一般にこれらの材料の構造評価には走査型電子顕微鏡(SEM)が用いられているが、エッチングや洗浄などの煩雑な処理が必要であり、また膜中での分子の拡散や、光硬化反応のダイナミクスを評価することはきわめて困難である。そのため光硬化反応のナノスケールでの不均一性と材料の性能との相関に関してはこれまで系統的な知見がほとんど存在しておらず、材料開発のためには多数回のトライアンドエラーによる条件探索が必要であった。近年我々の研究グループでは、反応性高分子材料の局所的な反応進行度、不均一性を *in situ* で評価する方法として単分子蛍光イメージングを用いた手法を提案し応用してきた。この手法は時空間分解能が高く、透明材料であれば材料内部の情報も取得可能である等の利点を有し SEM では困難な知見を獲得することが可能となる。今回は、本手法を用いてデキストリン誘導体を主剤とした光硬化性高分子材料の不均一性の評価を行った[1]。

【実験】試料には、半導体リソグラフィにおける反射防止膜材料として近年開発されたデキストリン誘導体[2]、PA08(図1上)を主剤とする光硬化性材料を用いた。PA08を0.36wt%、重合開始剤イルガキュア184(図1中)を0.022wt%を含む乳酸エチル溶液にプローブ色素としてペリレンジイミド誘導体(PDI、図1下)を 10^{-9} ~ 10^{-10} M程度の低濃度で溶解させ、スピコート法を用いて厚さ数十~200nmの薄膜を作製した。

単分子蛍光イメージングには、連続発振 Ar イオンレーザー(488 nm)を励起光源とし、蛍光検出器に背面照射型 CCD 検出器を用いた自作の顕微単分子蛍光イメージング装置を使用した。光重合・架橋開始のために、He-Cd レーザー(325 nm)を上記装置と組み合わせ、

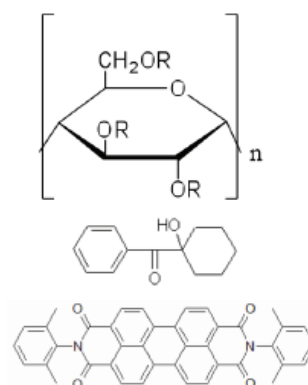


図1 デキストリン誘導体 PA08 (上)、イルガキュア 184 (中)、及び PDI (下)の分子構造

高分子材料の物性変化の in-situ 追跡可能なシステムを構築し用いた。

【結果と考察】 薄膜材料中のゲスト分子の蛍光像の一例を図 2 a に示す。個々の蛍光分子は顕微鏡の空間分解能である 200 nm 程度の輝点として観測される。この輝点は、ゲスト分子の並進拡散に伴って移動する。2次元のガウス関数を用いて個々の輝点の強度分布を fitting し、その重心を求め、分子の位置を数 nm の精度で決定した。結果の一例を図 2 b に示す。この輝点の時間変化から各ゲスト分子の拡散挙動を追跡し (SMT: Single Molecule Tracking)、縦軸を平均 2 乗変移、横軸を時間としてプロットすると、図 3 のようなグラフを得ることができる。ブラウン運動の解析式であるインシュタイン-スモルコフスキー式: $MSD = 2dDt$ (MSD : 平均 2 乗変移、 D : 拡散係数、 t : 時間、 d : 次元) から、各分子の拡散係数を決定した。

このような測定と解析を、紫外線照射前及び種々の UV 照射実験条件 (照射時間: 1, 2, 4, 8, 16, 32 秒) に対して各 100 個以上の分子を解析し、拡散係数のヒストグラムを作成し、照射後の分子の拡散係数の平均値及び標準偏差を求めた。拡散係数のヒストグラムを比較すると、UV 照射 1 秒後には、約 70 パーセント程度の分子の拡散が極度に遅くなっているが、UV 照射前と同程度の速度で拡散する分子も存在した。これは光硬化反応の空間的な不均一性を反映していると解釈できる。このような情報は、拡散係数の平均値の比較からは得ることができず、個々の分子を追跡することで初めて得られる知見である。

また UV 光照射による反応進行速度は速く、UV 光照射後 8 秒で拡散係数は $10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$ のオーダーとなり、ほぼ一定の値を示した。以前報告した熱架橋性高分子の系[3]では、反応進行後最終的に PDI の並進拡散係数は $10^{-5} \mu\text{m}^2/\text{s}$ 程度となり、ほぼ完全に並進拡散過程は凍結していたが、本系では 10 倍程度大きな拡散係数が得られた。この理由として、反応がそれほど進行していない低分子量の PA08 や残存溶媒などが高分子ネットワーク内に存在し、高密度のゲル状態が形成されている可能性が挙げられる。このことは、十分な光照射後の熱処理、また真空乾燥等による変化を含めて現在検討中である。

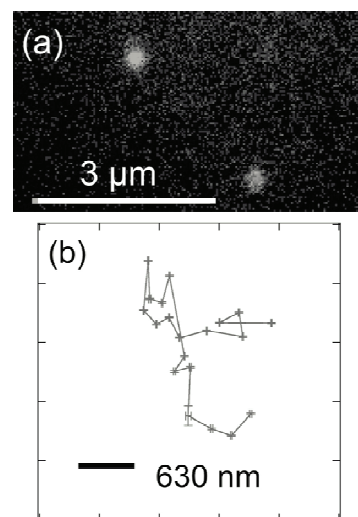


図 2. PDI の単分子蛍光イメージ (a) と SMT の一例 (b)

【参考文献】

- [1] S. Ito, K. Itoh, S. Pramanik, T. Kusumi, S. Takei, and H. Miyasaka *Applied Physics Express* **2**, 075004 (2009)
- [2] S. Takei, T. Shinjo, and Y. Sakaida et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 7279-7284 (2007).
- [3] S. Ito, T. Kusumi, S. Takei, and H. Miyasaka submitted.

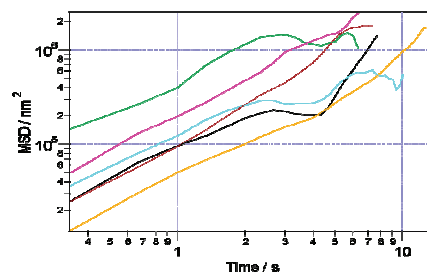


図 3 個々の分子の平均 2 乗変移-時間の関係