

1P079

単分子追跡による高分子薄膜のマイクロ不均一性 および重合度依存評価

(阪大院基礎工・阪大極量セ¹、JST さきがけ²、日産化学電子材料研³、CREST⁴)
○前田健太郎¹・Prashant Gautam¹・竹井 敏^{1,3}・楠見崇嗣¹・伊都将司^{1,2}・宮坂 博^{1,4}

【緒言】 溶液や非晶質固体におけるゲスト分子の周囲環境の不均一性については、hole-burning, fluorescence line narrowing, あるいは photon-echo などの分光手法を用いた研究が多くなされてきた。これらの手法は、ゲスト分子の電子遷移に与える周囲微環境の不均一性に関する情報獲得には有効ではあるが、広範囲の空間スケールにおける媒体の不均一性の直接的解明には応用が困難である。一般に、高分子などの非晶質固体等においては、空間的階層性を持つ不均一性が指摘されており、これら階層性の解明は基礎的な観点からも重要な課題と考えられる。また応用的な観点からも、高分子などの空間不均一性の解明は、数 10nm 以下の均一性が要求されるリソグラフィ等の最先端半導体加工プロセスで用いられるレジストや、その関連材料などの機能・物性評価、新材料開発にも重要な知見を与える。我々はここ数年、非晶質固体系の 10nm 程度から数 μm 程度の空間不均一性を解明するために、蛍光性ゲスト分子の並進拡散運動を 5 nm 程度の空間分解能で 1 分子ずつ直接とらえ、その時間分解測定から得られる個々の分子の軌跡の測定 (Single Molecule Tracking: SMT) を行ってきた。^[1,2] 今回は、ナノスケールの不均一性に関する知見をより詳細に解明することを目指し、従来 500 ms であった時間分解能を一桁以上短縮し 31 ms として測定を行った。

【実験】 測定試料には、実際の半導体プロセスで使用されている poly(hydroxyethylacrylate) (polyHEA) の乳酸エチル溶液にペリレンジイミド誘導体 (PBI) を極微量添加し、スピンキャスト法により得られた厚さ数十~数百 nm の polyHEA 薄膜を用いた。試料薄膜からの蛍光像は、広視野顕微鏡を用い、CW レーザー光(波長 488nm)を対物レンズ ($\times 100$, NA1.35) により落射配置でサンプルに均一照明し露光時間 31ms で高感度 CCD カメラによって得た。蛍光像から各単一分子の位置を決定し、その時間変化から並進拡散に伴う軌跡を得た。位置決定精度は約 5 nm であった。

【解析】 SMT の測定結果の一例を図 1 に示す。1 ステップあたりの変位として、比較的大きな値を示す領域と、小さな値を示す領域が存在することがわかる。従来の露光時間 500ms の測定では、このような 2 つの領域は明確には区別できていなかったが、測定時間間隔を短くすることによって、ここに示されるような遅い拡散を示す領域が存在することが明らかになった。この遅い拡散の領域は <100nm から数 100nm 程度のサイズを持ち、今回用いた polyHEA 薄膜には空間的不均一性が存在することを示唆する。

より定量的に拡散挙動を解析するために、累

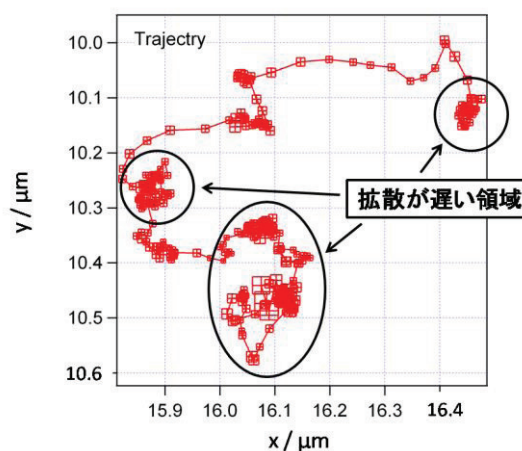


図 1 polyHEA 薄膜中単一 PBI 分子の並進拡散運動の軌跡

累積確率 $C(r^2, t)$ を用いて解析を行った。累積確率は、時間 t 後に初期位置を中心とする半径 r の円外に分子を見つける確率を示す。2次元ブラウン運動の場合には、時間 t における累積確率は、二乗変位 r^2 に対して式(1)のような関係を示す。ここで、 $\langle r^2(t) \rangle$ は時間 t における平均二乗変位である。

$$C(r^2, t) = \exp\left(\frac{-r^2}{\langle r^2(t) \rangle}\right) \quad (1)$$

フレーム間隔を変えて得られた各蛍光像から求まる二乗変位とその出現回数を、図2に示す。上で述べたように分子が均一な場を単純な2次元ブラウン運動による並進拡散を行う場合には、式(1)に示されるように、 $\ln C$ は $-r^2$ に比例する。一方、今回の結果のように複雑な拡散過程を示す場合には、単純な直線関係にはならない。

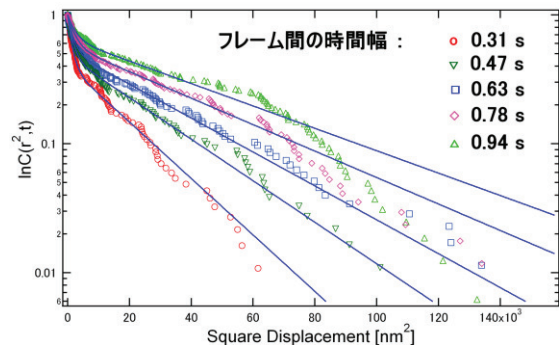


図2 各時間幅における累積確率

図2に示す実線は、式(2)を用いて解析した結果であり、概ね実験値を再現する。すなわち、図1に示した拡散挙動は主に2種に大別できることを図2の結果は示している。各時間間隔の $C(r^2, t)$ から求められた平均二乗変位 $\langle r^2(t) \rangle$ と t の関係を図3に示す。速い拡散成分、遅い成分とも原点を通る直線関係を示しており、それぞれの領域では Einstein-Smoluchowski 式で示される $\langle r^2 \rangle = 4Dt$ の関係が成り立つことがわかった。すなわち、この結果もゲスト分子の並進拡散係数から区別できる領域が概ね2つに大別できることを支持する。

$$f(r^2, t) = \alpha \exp\left(\frac{-r^2}{\langle r^2(t) \rangle_1}\right) + (1 - \alpha) \exp\left(\frac{-r^2}{\langle r^2(t) \rangle_2}\right) \quad (2)$$

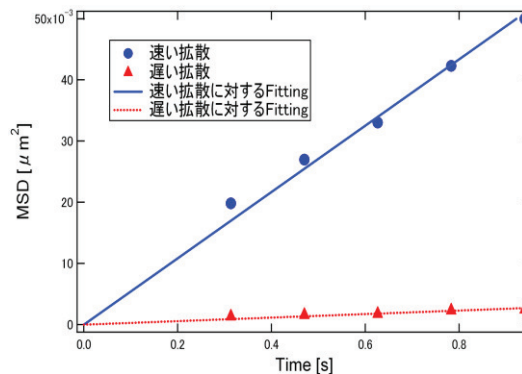


図3 各成分に対する平均二乗変位と時間の関係

約100分子程度について行い、それぞれの領域での分子の拡散係数を求めるために詳細な解析を2種の拡散係数の分布を得た。講演では、重合度依存性についても議論を行う。

【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. Ito, T. Kusumi, S. Takei, and H. Miyasaka submitted.