

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	新規光学材料のための高輝度発光材料合成とナノテンプレート作製技術の開発
Title(English)	
著者(和文)	高野香織
Author(English)	Kaori Takano
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11553号, 授与年月日:2020年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:林 智広,富田 育義,早川 晃鏡,稲木 信介,本倉 健
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11553号, Conferred date:2020/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

2019 年度 東京工業大学 博士（工学）学位論文（第一版）

新規光学材料のための高輝度発光材料合成とナノテンプレート作製技術の開発

東京工業大学  
総合理工学研究科  
物質電子化学専攻

高野 香織

指導教員 林 智広 准教授  
2020 年 2 月

## 目次

### 第一章：序論

1. 1	光学材料が現代社会で担う役割と新規光学材料開発の必要性	1
1. 2	液晶ディスプレイの構成とエネルギー効率	1
1. 3	エネルギー効率向上のための新規光学材料	2
1. 4	新規光学材料開発に用いる要素技術とその課題	2
1. 5	本章のまとめ	4
1. 6	補足	4
1. 6. 1	フォトリソグラフィ	4
1. 6. 2	ブロック共重合体マイクロ相分離	6
1. 6. 3	ナノインプリント	7
1. 6. 4	発光材料としてのコロイド量子ドット	8
1. 7	参考文献	10

### 第二章：本研究で使用した測定・評価技術

2. 1	発光量子収率測定	12
2. 2	高角環状暗視野検出器を用いた走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM)	13
2. 3	原子間力顕微鏡 (AFM)	13
2. 3. 1	構成と動作原理	13
2. 3. 2	フォースカーブ	14
2. 4	ブロック共重合体ペレットのマイクロ相分離周期性の測定 (小角 X 線散乱)	14
2. 5	ブロック共重合体の不純物測定 (リサイクル分取 GPC)	15
2. 6	ガラス基板表面凹凸構造の光学特性評価	15
2. 6. 1	正反射率測定	15
2. 6. 2	ヘーズ (曇り度) 測定	16
2. 7	参考文献	16

### 第三章：光学特性を持つ周期的ナノ相分離構造発現過程その場観察手法の開発

3. 1	緒言	17
3. 2	実験項	17
3. 2. 1	用いた材料と基板調製条件	17
3. 2. 2	開発した溶媒アニール容器	18
3. 2. 3	イメージングとフォース・ディスタンスカーブ測定	19
3. 2. 4	マイクロ相分離構造の相関長の導出	19
3. 2. 5	欠陥解析	20

3. 3	結果と考察	20
3. 3. 1	フォース・ディスタンスカーブ測定からの膨潤膜厚導出	20
3. 3. 2	膨潤 BCP 薄膜の溶媒アニール下 AFM イメージング	23
3. 3. 3	フォース・ディスタンスカーブ測定で得られた膨潤膜厚の確からしさ	25
3. 3. 4	溶媒アニール下 AFM 観察で得られた形状像の確からしさ	27
3. 3. 5	膨潤膜内部での構造発現とモルフォロジーの同定	28
3. 4	本章のまとめ	29
3. 5	参考文献	29
3. 6	補足資料	30
3. 6. 1	相関長計算手法	30
3. 6. 2	つながり欠陥解析	33
第四章：ブロック共重合体薄膜の深さ方向相分離状態の評価手法検討		
4. 1	緒言	35
4. 2	実験項	35
4. 2. 1	RuO <sub>4</sub> による PS 染色	35
4. 2. 2	PMMA 選択的エッチング	35
4. 2. 3	切断	35
4. 2. 4	観察手法	36
4. 2. 5	用いた基板	36
4. 3	結果と考察	36
4. 3. 1	選択した七つの加工・測定手法と測定結果	36
4. 4	本章のまとめ	39
4. 5	参考文献	39
4. 6	謝辞	39
第五章：周期的ナノ凹凸構造の複製と無反射膜としての応用		
5. 1	緒言	40
5. 1. 1	本研究で目指す構造	40
5. 1. 2	BCP ミクロ相分離構造の複製技術	40
5. 1. 3	鋳型からのレプリカ複製と構造最適化	41
5. 2	実験項	41
5. 2. 1	用いた材料と基板調製条件	41
5. 2. 2	BCP ミクロ相分離処理	41
5. 2. 3	溶媒アニール後熱アニール	42

5. 2. 4	PS/PMMA 選択的エッチング	42
5. 2. 5	PS マスクを用いた元型作成	42
5. 2. 6	元型からの UV 樹脂によるナノインプリント	43
5. 2. 7	複製した凹凸構造付基板の光学評価	43
5. 2. 8	摩擦試験	43
5. 3	結果と考察	43
5. 3. 1	ナノ構造作製と PS/PMMA 選択的エッチング	43
5. 3. 2	元型作成と UV 樹脂からのインプリント	44
5. 3. 3	光学評価	45
5. 3. 4	擦り試験	46
5. 3. 5	更なる光学性能改善に向けた改善	47
5. 4	本章のまとめ	51
5. 5	参考文献	51
5. 6	謝辞	51

## 第六章：高輝度発光材料の開発

6. 1	緒言	52
6. 1. 1	CdSe コロイド量子ドットの合成・精製法	52
6. 1. 2	コアシェル型量子ドットからの高輝度発光	53
6. 1. 3	コロイド量子ドットのキャラクタリゼーション	54
6. 1. 4	既存技術の課題と解決のための仮説・検証手段	55
6. 2	実験項	55
6. 2. 1	用いた材料	55
6. 2. 2	CdSe コア量子ドット合成と精製	55
6. 2. 3	CdSe/CdS コアシェル量子ドット合成と精製	57
6. 2. 4	発光特性評価	57
6. 3	結果と考察	57
6. 3. 1	CdSe コア量子ドットの合成	57
6. 3. 2	CdSe/CdS コアシェル量子ドットの合成	59
6. 3. 3	発光性能	63
6. 3. 4	高い発光量子収率の考察	66
6. 4	本章のまとめ	66
6. 5	参考文献	66

## 第七章：本研究のまとめと今後の展望

7. 1	本研究のまとめ	68
------	---------	----

7. 2 今後の展望	68
7. 3 参考文献	69
研究の外部発表	70
謝辞	71

# 第一章：序論

本章では、新規光学材料開発の必要性を述べるとともに、その開発に際して必要となる要素技術（フォトリソグラフィ結晶としての応用を目指したブロック共重合体マイクロ相分離、ナノインプリント、発光材料としてのコロイド量子ドット）について概説したうえで、それらの課題と解決手段を提起する。

## 1. 1 光学材料が現代社会で担う役割と新規光学材料開発の必要性

光の進み方を自在に操ることで、光を情報処理や通信、エネルギー変換に利用する「光エレクトロニクス」は現代社会を支える基盤技術分野の一つである。例えば光通信ケーブル、ディスプレイ、デジタルカメラ、LED、レーザー、テレビなどの機器の中で、光学材料が活躍している<sup>1</sup>。このような電子機器・家電やインフラ技術の出現によって生活が豊かに、より便利になる一方で、これらの使用に伴ってエネルギー消費量は増えていく。しかし、これらの機器にはエネルギー効率を高める余地が多く残されている<sup>2</sup>。そこで本論文では、特に液晶ディスプレイに関するエネルギー消費量を削減するための手段として新たな光学材料を生み出すことを目的とし、そのために必要となる要素技術を開発することとした。

## 1. 2 液晶ディスプレイの構成とエネルギー効率

世の中で広く使われている液晶ディスプレイは、製造会社によって詳細な構成は異なるものの、基本設計としてはバックライト、二枚の偏光板、液晶、TFT（薄膜トランジスタ）素子基板、カラーフィルターから構成される<sup>3,4</sup>。概略図を図1. 2. 1に示す。

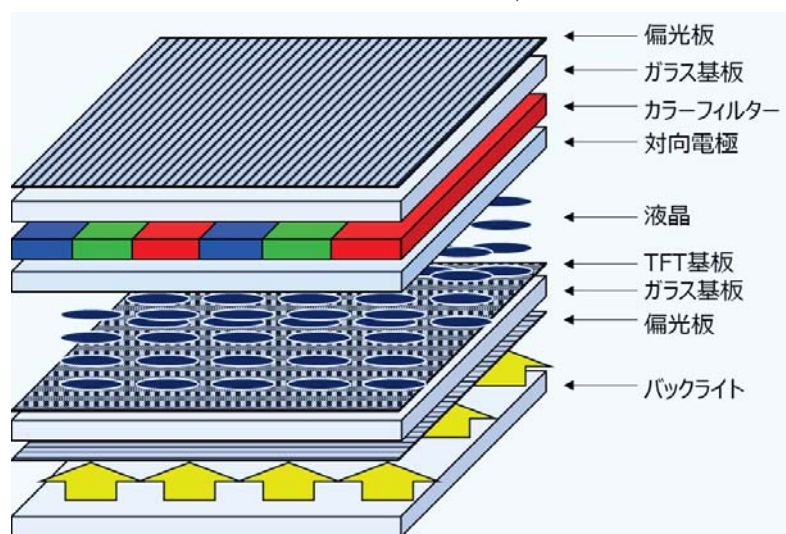


図1. 2. 1 液晶ディスプレイ概略図

バックライトから照射された光はまず偏光板を通過して直線偏光となったのち、液晶層の（電圧印加による）配列によって層を透過し、その後カラーフィルターで光の三原色である青、緑、赤に変換されて、最後に偏光板を通過して我々の目に届く。文献<sup>3,4</sup>によるとバックライトからの光が最終的にデバイス外に出てくる割合は5~8%であり、抜本的なエネルギー利用効率の向上が求められる。

### 1. 3 エネルギー効率向上のための新規光学材料

液晶ディスプレイの光利用効率を高めるための新規光学技術として様々なものが考えられるが、本研究では無反射膜と偏光発光フィルムを取り上げる。

まず無反射膜について述べる。液晶ディスプレイ表面のような基板と空気の界面では、その屈折率の差により、片面につき約4%の光が正反射する<sup>4</sup>（注1）。この正反射を抑制し透過光を増やす機能を本論文では無反射膜と定義する。この技術を用いれば、少ないバックライト光量で同量の輝度を実現できるため、エネルギー投入量を削減することができる。無反射膜としては、光の干渉効果を利用した誘電体多層膜という形態がすでに実用化されているが、一般に真空蒸着プロセスのため高コストとなり<sup>5</sup>、高付加価値品にしか適用されていない。また、蛾の目の構造を模倣した錘状凹凸構造をナノインプリントで複製する手法が開発され、テレビ画面上に付与されたが<sup>5</sup>、擦り強度不足などから他のディスプレイには展開されていない。このように、無反射膜は技術としては存在するものの、広く一般に使われる程には成熟していない段階にある。

次に偏光発光フィルムについて述べる。図1. 2. 1に示した通り、カラーフィルターを通った光は再度偏光板を通る必要がある。そこで、カラーフィルターに偏光発光機能があれば、入射した光を効率的に外に出すことができるようになり、エネルギー消費を大幅に抑えることができると考えられる。このような偏光発光材料はすでに提案されているものもあり、次世代ディスプレイ用途として注目されている<sup>6</sup>。

### 1. 4 新規光学材料開発に用いる要素技術とその課題

前項で述べた無反射膜と偏光発光フィルムを開発するために必要となる技術要件とその課題、解決手段を整理して表1. 4. 1に示す。

表 1. 4. 1 新規光学材料開発に向けた課題と解決手段

開発対象	必要技術・特性	解決策	従来技術の課題	課題解決手段	本論文内の構成	
無反射膜	① 周期構造	断面テーパー付 指紋状凹凸構造 	・フォトリソ加工： サイズ制約、高額 ・ブロック共重合体： 超高分子量必要、 前例少ない、 プロセス条件不明	超高分子量ブロック共重合体マイクロ相分離その場観察法の開発	第三章	
	② 等方性			断面方向観察手法の最適化	第四章	
	③ 光学設計	光学シミュレーターによる設計		—	ドライエッチングによる元型作製とナノインプリント複製品の光学性能検証	第五章
偏光発光フィルム	④ 高輝度	コロイド量子ドット	・過剰な発光促進剤が必要 ・再現性に乏しい	再現性の高い新しい合成法の開拓	第六章	
	⑤ 高い色純度					
	⑥ 偏光発光	コアシェルロッドで報告例あり		—	—	第七章
	⑦ 配向技術	フィルム内配向は前例有		—	—	

まず無反射膜では、誘電体多層膜に比べてコストが安く、蛾の目の構造よりも強度が高くなるような構造をナノインプリントで複製することを検討した。無反射性を示す構造として、可視光波長の半分程度の周期を持つ断面テーパー付凹凸構造であれば、フォトリソ結晶性により正反射が抑制されると考えた。しかし、ライン&スペースのような異方性のある構造では、偏光依存性が生じてしまうため、構造は等方的である必要がある。そこで、指紋状につながったマイクロ相分離構造を鋳型とすることとした。このような形状は、従来技術であるフォトリソグラフィーによって任意に制作することが可能であるが、一般的にフォトリソグラフィーは 12 インチ (30 cm) ウエハまでというサイズ制約があるため、1 m 角など大面積で処理する場合は高コストとなってしまふ。そこで、次世代リソグラフィーとして注目されているブロック共重合体 (Block copolymer, 以下 BCP) ミクロ相分離技術を使って指紋状の周期構造を作製することを考えた。この方法であれば、任意の面積で周期構造を作製することが可能となる。しかし BCP ミクロ相分離で光学波長の半分程度の周期 (すなわち 200 nm 程度) を実現するためには、分子量が 100 万程度という超高分子量 BCP を利用することが必要となる。このような超高分子量 BCP をマイクロ相分離させるためには、溶媒蒸気によって膨潤させて粘度を下げる、溶媒アニール手法が用いられるが、前例が少なくプロセス条件も不明であった<sup>7)</sup>。そこで、適切なプロセス条件を把握するためにはその場観察手法の開発が必要である。この技術開発を AFM を利用して行った内容を第三章で述べる。また、開発した手法は表面構造の評価手法であるため断面の相分離の程度を評価することが困難であった。そこで、種々の断面評価手法について最適なものを検討した結果を第四章で述べる。次に、第三章で開発したその場観察法を適用することで超高分子量 BCP を安定的にマイクロ相分離させることが可能となり、

6 インチウエハサイズで元型を作成した。そして任意のテーパー形状で凹凸構造を複製した基板の光学性能を評価した結果を第五章で述べる。

次に偏光発光フィルム開発に際しては、吸収した光を効率的に発光に結び付ける「高輝度」性と、発光スペクトルの半値幅が狭い「高い色純度」が求められる。後者はより色彩の鮮やかなディスプレイ開発に必須となる性質である。さらに、放つ光が「偏光」であること、また、偏光を放つ発光材料を並ばせる「配向技術」も必要である。「偏光発光」と「配向技術」はすでに開発報告例があるため、「高輝度」と「高い色純度」を実現できる技術としてコロイド量子ドットに着目した。CdSe/CdS 系量子ドットで高い発光量子収率が報告されているが、発光増強効果があるとされるアルキルアミンを過剰に添加することで高い発光量子収率を実現していることや、報告されている高い発光量子収率を再現することができないなどの課題があった。そこで、再現性良く高い発光量子収率を実現する新しい合成法を開拓することとした。この内容について第六章で述べる。続いて既報の偏光発光性や配向性との組み合わせで偏光発光フィルムを開発できる可能性について第七章で述べる。技術開発全体において利用した測定技術については第二章で述べる。

## 1. 5 本章のまとめ

以上述べてきた通り、本博士論文は新規光学材料としての無反射膜と偏光発光フィルムを開発することを目標とし、それらを実現するための諸課題に対する解決法を提起し、それらを技術開発した結果を述べる。すなわち、無反射膜開発のために必要となる超高分子量 BCP ミクロ相分離その場観察法の開発、BCP ミクロ相分離の断面形状測定手法最適化、ナノインプリントによる指紋状構造複製と光学性能の検証と、偏光発光フィルム開発に向けた高輝度コロイド量子ドット合成法の開発である。

## 1. 6 補足

本項では、本研究で用いる重要な基盤技術や原理について概説する。

### 1. 6. 1 フォトニック結晶

屈折率が周期的に変化する材料において、その周期が可視光波長の  $1/4 \sim 1/2$  程度の場合に、光の伝搬を操作することが可能となり、この性質を持つ材料をフォトニック結晶と呼ぶ<sup>8</sup>。1. 3項で取り上げた、光の干渉効果を利用する誘電体多層膜や、構造色もフォトニック結晶に含まれる。これらは、光の進行（伝搬）方向と同じ向きに屈折率が周期的に変化している（図 1. 6. 1. 1 A）。

一方、光の進行方向と直角に周期状の凸構造がある場合を考える。この場合、その周期長が光の波長の  $1/2$  程度以下であれば、光にとって「見えない＝認識されない」<sup>8</sup>。代わりに、その周期的屈折率の中間値を取る一様な層があると認識される。例えば、屈折率  $n_0$  の空気と屈折率  $n_1$  の材料が等間隔で並んだ凸構造の場合、凸材料と空気の間

屈折率  $(n_0+n_1) / 2$  の層が、凸高さ分の厚みだけあると認識される (図 1. 6. 1. 1 B)。光の反射は界面における屈折率の差によって生じるため、空気層との屈折率差が小さくなることで反射を抑える効果がある。次に、凸部分が錘状や W 字状のように、断面方向から見て鉛直でなく、斜めにテーパ (角度) を持った場合を考える (図 1. 6. 1. 1 C)。この場合、深さ方向の屈折率は空気界面側から基板界面側にかけて、徐々に  $n_0$  から  $n_1$  まで連続的に変化することになる。すると、光は屈折率の差を認識しづらくなり、反射が抑制される。

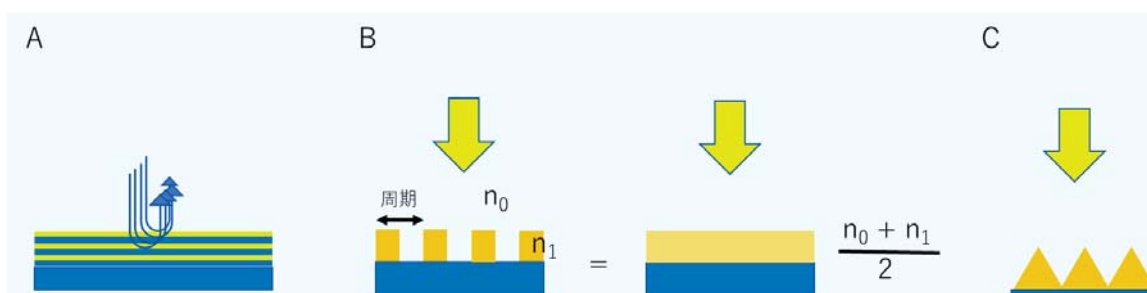


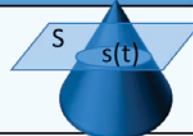
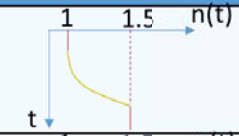

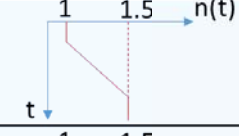

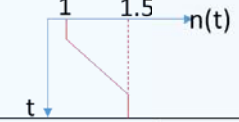
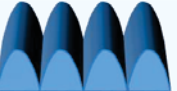
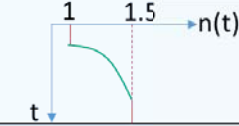
図 1. 6. 1. 1 フォトニック結晶における光の進行方向と周期的屈折率変化の方向  
(A:誘電体多層膜、B: 周期的凹凸、C: テーパーのついた周期的凹凸構造)

錘状の凸構造は、蛾の目の構造として 1967 年に発見され<sup>9</sup>、1987 年に理論的に証明された<sup>10,11</sup>。

この性質は原理上、錘構造には限定されない。深さ  $t$  における凹凸材料の占める面積占有率 (すなわち断面積) を  $S(t)$ 、実効屈折率を  $n(t)$  と定義すると、 $S(t)$  が  $t$  の一次関数であれば、 $n(t)$  も  $t$  の一次関数となる。このとき、正反射はゼロとなる。一方、一次関数でない場合には反射は抑制されるものの反射率はゼロとならない。このことから、より摩擦に対する強度が向上できると期待されるライン&スペース (以下  $L/S$ ) 構造のうち、傾きが直線となる W 状の構造を目指すのが望ましい。

次に異方性について考える。2次元の面において、断面が W 状の凹凸が直線の  $L/S$  形状をしていると、異方性が生じ、自然光すべてに対して反射防止性能を示すことができなくなる。そのため、局所的には  $L/S$  形状となっているが異方性がない (すなわち等方的な) 構造が望ましく、その候補として指紋状構造が考えられる。

表 1. 6. 1. 1 無反射性を与える表面凹凸構造

	凹凸形状		縦方向 断面形状	深さ $t$ における 断面積 $S(t)$	深さ $t$ における 実効屈折率 $n(t)$	反射 ゼロ
①	円錐		三角形, 半径 $\propto t$	$\propto t^2$		×
②	鐘状円錐		鐘, 半径 $\propto \sqrt{t}$	$\propto t$		○
③	W状L/S		長方形, 幅 $\propto t$	$\propto t$		○
④	鐘状L/S		長方形, 幅 $\propto \sqrt{t}$	$\propto \sqrt{t}$		×

### 1. 6. 2 ブロック共重合体マイクロ相分離

バルクで混ざりあわない性質を持つ二種類以上の高分子を一か所で化学結合させたものをブロック共重合体（以下 BCP）と呼ぶ。低分子量の場合は、化学結合ゆえの自由度の制約から分離できない（混ざり合う）性質を利用して、二種類（またはそれ以上）の異なる性質を有する高分子材料を作る手法として用いられている<sup>12</sup>。ある一定の分子量を超えると、マイクロ相分離と呼ばれる現象により、周期構造が形成される。この際、ブロックを形成する材料間の反発力を $\chi$ 、重合度を $N$ としたとき、 $\chi N > 10.5$ においてマイクロ相分離が起こる<sup>13</sup>。形成される構造の周期長は、ラメラの場合 $N^{(2/3)}$ に比例する<sup>14,15</sup>。また、構成ポリマー間の体積比によって、スフィア、シリンダー、ジャイロイド、ラメラなどのモルフォロジー（様態）を取る。基板上的薄膜の場合は界面の親和性によって誘起される配向性（垂直、並行）も重要なパラメータである。

BCP 薄膜上でマイクロ相分離構造を形成させるには、高分子を十分に運動させる必要がある。すなわち、ガラス転移点 $T_g$ よりも高く、相溶化温度 $T_{ODT}$ よりも低い温度で保持する必要がある<sup>13</sup>。分子量が小さい場合は分子運動性が高く $T_g$ が低いため、熱を加えることによって容易にマイクロ相分離を達成することができる（熱アニール）。しかし一定の分子量（30 万前後）以上となると、その分子運動性の低さによって、熱をかけるだけでは現実的な時間スケールではマイクロ相分離構造を得ることが困難となる。そこで溶媒アニールという手法が用いられる。溶媒アニールでは溶媒蒸気をポリマーに吸わせることでポリマーの粘性を下げ、分子運動性を上げる。ポリマーが溶媒蒸気を吸収する度合い（膨潤度）と保持時間（アニール時間）が重要なパラメータとなるが、膨潤度が高すぎると二種の材料間の反発力が弱まることで相溶し、相分離状態を発現し

ない。さらに、相分離状態であっても、処理時間が長すぎると基板がポリマー膜をはじいて液滴状となってしまうため、最適な膨潤度と処理時間の組み合わせを割り出す必要がある。温度も分子運動性に変化を及ぼすパラメータであるが、温度変化による溶媒の蒸気圧の変化や基板と空間の温度差に起因する膨潤度の変化のほうがより影響を与えていると考えられる。

低分子量 BCP の場合では、2 倍前後など比較的低い膨潤度で短時間（数十分）のうちに相分離が完了する<sup>16</sup>。しかし、可視光波長の 1/2 程度の周期長を目指す場合、ポリマー膜の構造の周期長は 200 nm 程度となり、100 万程度の分子量が必要となる。このような超高分子量 BCP を相分離させた成功例はわずかであり、ポリマー膜の膨潤度など処理条件が明らかでなかった<sup>7</sup>。最適な膨潤度と処理時間の組み合わせ（すなわちプロセス条件）を割り出すには、その場観察手法が非常に有効である。しかし、高い膨潤度で適用可能なその場観察手法は放射光源を用いた X 線散乱法しかなく、実空間でのその場観察手法が求められている。

また、マイクロ相分離現象で作った薄膜周期構造を光学用途に利用するためには、形状最適化や欠陥構造の低減が欠かせない。そのために、薄膜の厚み方向を分析する手法も最適化が必要である。

### 1. 6. 3 ナノインプリント

ナノサイズの凹凸構造を持った基板を元型として利用し、樹脂などを使って他の基板（フィルム、ガラスなど）に凹凸構造を複製する技術をナノインプリントと呼ぶ。この手法は 1995 年に Chou 教授らによって報告された<sup>17</sup>。この手法を用いることで、安価に凹凸構造が複製でき、その便益が享受しやすくなる。

元型はその凹凸周期やサイズに応じて様々な手法で作られるが、最も広く用いられているのがフォトリソグラフィである。しかしこれは半導体向けに開発されたものであるため、汎用装置では 12 インチウエハまでの取り扱いしかできない。近年、干渉露光法を用いた大面積構造形成技術も開発されているが、まだ形状の自由度は乏しい<sup>18</sup>。これに対して BCP ミクロ相分離を鋳型とする場合、原理的にサイズ制約がなく、様々な構造が可能である。

ナノインプリントで「ハンコのインク」として用いられる樹脂は、アクリルなどの UV 硬化樹脂や熱硬化樹脂が一般的だが、元型（マスターモールド）は上記のような描画で作ることが多いことから硬質基板であり、かつ高価であるため、ワーキングモールドと呼ばれる、生産プロセス用の元型を複製することがある。これを薄い金属板製にすることで、ロール to ロールプロセスで連続的な転写が可能となる。

ナノインプリントプロセスで特に重要となるのは、樹脂の離型性と基板との密着性、収縮を加味した元型の設計である。凹凸構造を型からはがす際に、表面積が大きい凹凸側は離型するのが困難であるため、凹凸のついていないフィルム側と樹脂との接着性

を十分に付与する必要がある。また、離型性が付与された UV 硬化樹脂なども開発されている<sup>19</sup>。また収縮についても重要なパラメータである。最終的な製品が元型から見て何回転写されたものなのか、その間にどのような樹脂を用いるか、さらには凹凸形状によっても収縮による体積変化は変わってくるため、それを加味して元型を設計する必要がある。

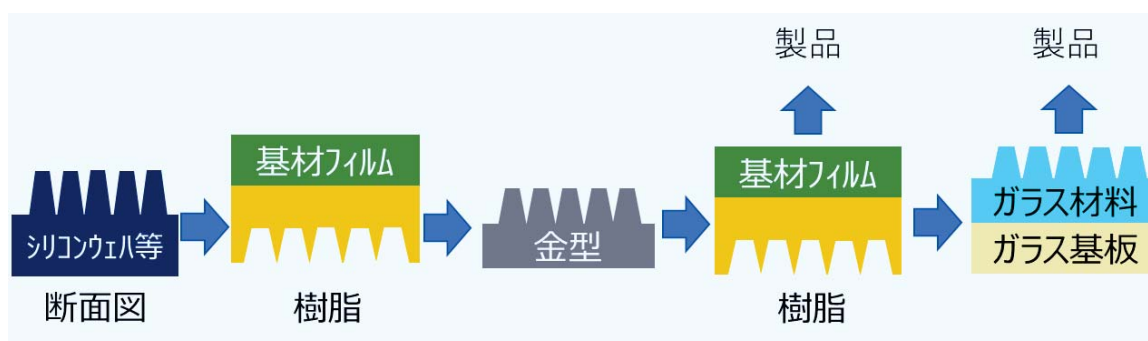


図 1. 6. 3. 1 ナノインプリントの模式図

#### 1. 6. 4 発光材料としてのコロイド量子ドット

光照射、電圧の印加など様々な外部刺激を受けて、光（特に可視光）を返す材料を広く発光材料と呼ぶ。この中で、紫外光や可視光の吸収によって励起され、励起子が再結合（失活）する際に発光するフォトルミネッセンス材料について述べる。フォトルミネッセンス材料の性能の指標は、「発光量子収率（Photoluminescence Quantum Yield, PLQY）」、すなわち吸収した光の量（フォトン数）に対する発光の量（フォトン数）の割合である。また、繰り返しの励起・失活過程における耐久性も重要な指標である。

フォトルミネッセンス材料としてはローダミンに代表される有機色素が古くから知られており、その高い PLQY のため、広く参照色素として用いられてきた<sup>20</sup>。しかし、発光波長帯が広いため、発光を使って鮮やかな色彩を表現するディスプレイ用途には適していない。また、有機物であるため繰り返し耐久性に乏しい。これに対し、コロイド量子ドットという新しい材料がフォトルミネッセンス材料として注目されている。まず量子ドットについて説明する。

材料のサイズが、ド・ブローイ波長よりも小さくなると、電子の波としての性質がより強く現れる。電子はその狭い空間内に閉じ込められるため、定常波を保てる準位しかとることができない。その結果エネルギー準位が離散的になり、かつ不安定化する<sup>21,22</sup>。材料サイズがより小さいほどこの効果は強まる。材料を使う側の立場でこの現象を言い換えると、量子ドットのサイズによってバンドギャップ（すなわち発光波長）を調整することができる。

一方で量子ドットは、バルクに比べて表面に位置する「配位不飽和原子」の割合が圧倒的に多いため、熱力学的に不安定であり、そのままでは他の粒子との融合や空気によ

る酸化などが容易に起こる。これを抑制するのが配位子・キャッピングリガンドである。

キャッピングリガンドは、その表面原子の結合末端（不飽和結合）に対して、錯体の配位子のように結合することで欠陥準位を埋め、さらに、長鎖アルキルなど嵩高い有機鎖がナノ粒子を覆うことで、ナノ粒子同士の融合を防ぐ。リガンドの結合部は様々な官能基が知られており、カルボキシレート、ホスホネートのような陰イオン性のもの、アルキルアミンやトリオクチルホスフィンのような非共有電子対を供与して配位するものが広く用いられる。キャッピングリガンドに覆われた量子ドットは有機溶媒中においてコロイド状態で溶解する。無機結晶であるナノ粒子を溶液プロセスで扱えるようになり、キャストによる簡便な薄膜塗布が可能となる。使用者サイドで真空製膜装置のような高価な設備が不要なため、生産プロセスが飛躍的に簡便になる。

合成法と高輝度発光の原理は第六章で詳しく述べ、ここでは高輝度性を前提に話を進める。コロイド量子ドットは粒径を単分散に揃えることにより、半値幅の狭い、すなわち色純度の高い発光を実現できる。また、後述するコアシェル構造によって高い耐久性を実現できる。近年、発光量子収率の高い合成手法が開発された<sup>23</sup>。しかし一般に発光量子収率の高い系では、アルキルアミンのようなルイス塩基を溶媒中に過剰に添加した系が散見される<sup>23,24</sup>。溶媒から量子ドットを分離してポリマーと混ぜ込んで使うことが想定される偏光発光フィルムでは、高い発光量子収率は期待できない。そこで、添加剤（配位していない配位性化合物）の存在なしで、高い発光量子収率を示す量子ドットの合成法が求められている。

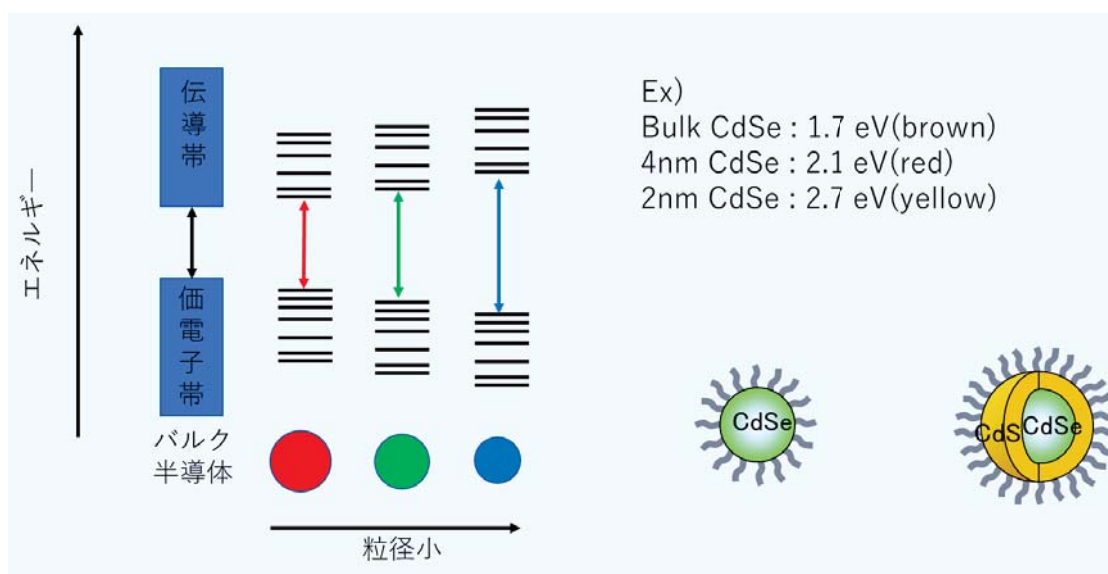


図1. 6. 4. 1 量子ドットの量子効果とコロイド量子ドット概略図

次に、偏光発光性が必要である。これはすでにコアシェルロッド形状において報告されており、ナノ粒子の異方性によって実現される<sup>25</sup>。この偏光発光性ロッドをフィルム内でうまく配列させることができれば、偏光性発光が実現できると考えられる。

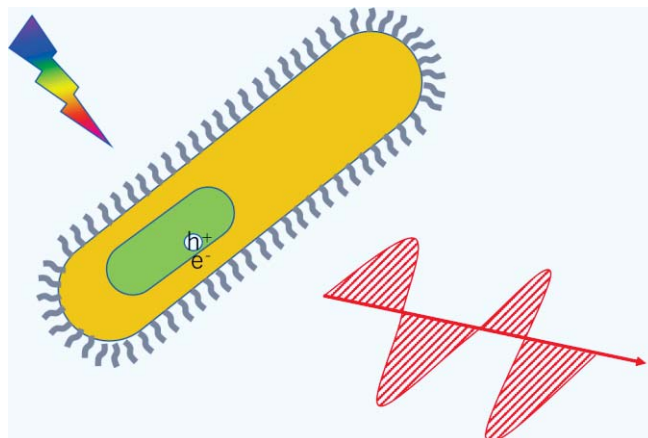


図 1. 6. 4. 2 偏光発光性コロイドナノ粒子

## 1. 7 参考文献

- 1 神保孝志, 光エレクトロニクス, オーム社, 東京, 2009.
- 2 A. K. Bhowmik, Z. Li and P. J. Bos, *Mobile Displays: Technology and Applications*, Wiley, Chichester, England ; Hoboken, NJ, 1 版., 2008.
- 3 鈴木八十二, よくわかる 液晶ディスプレイのできるまで—製造工程の流れを追って解説, 日刊工業新聞社, 東京, 2005.
- 4 高分子学会, 最先端材料システム *One Point 4 ディスプレイ用材料*, 共立出版, Tōkyō, 2012.
- 5 T. Taguchi, H. Hayashi, A. Fujii, K. Tsuda, N. Yamada, K. Minoura, A. Isurugi, I. Ihara and Y. Itoh, *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 2010, **41**, 1196.
- 6 典明望月 and 陵太郎森田, in 応用物理学会春季学術講演会, 2018, pp. 18a-P2-1.
- 7 E. Kim, H. Ahn, S. Park, H. Lee, M. Lee, S. Lee, T. Kim, E.-A. Kwak, J. H. Lee, X. Lei, J. Huh, J. Bang, B. Lee and D. Y. Ryu, *ACS Nano*, 2013, **7**, 1952–1960.
- 8 末松安晴 and 小林功郎, フォトニクス—光エレクトロニクスとその進展, オーム社, 2007.
- 9 C. G. Bernhard, *Endeavour*, **26**, 79–84.
- 10 E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**, 2059–2062.
- 11 S. John, *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**, 2486–2489.
- 12 井上隆 and 市原祥次, ポリマーアロイ, 共立出版, 1988.
- 13 O. K. C. Tsui and T. P. Russell, *Polymer Thin Films*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2008.
- 14 A. N. Semenov, *Sov Phys JETP*, 1985, **61**, 733–742.
- 15 A. N. Semenov, *Macromolecules*, 1993, **26**, 6617–6621.
- 16 K. W. Gotrik, A. F. Hannon, J. G. Son, B. Keller, A. Alexander-Katz and C. A. Ross, *ACS*

- Nano*, 2012, **6**, 8052–8059.
- 17 S. Y. Chou, P. R. Krauss and P. J. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**, 3114–3116.
- 18 H. van Wolferen and L. Abelman, 16.
- 19 松井真二, 平井義彦, 電子情報通信学会 and 電子通信学会, ナノインプリント技術, 電子情報通信学会, 東京, 2014.
- 20 R. F. Kubin and A. N. Fletcher, *J. Lumin.*, 1982, **27**, 455–462.
- 21 W. J. Parak, L. Manna, F. C. Simmel, D. Gerion and A. P. Alivisatos, *NANOPARTICLES, from theory to application (gunter schmid)*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- 22 A. L. Rogach, Ed., *Semiconductor nanocrystal quantum dots: synthesis, assembly, spectroscopy, and applications*, Springer, Wien ; New York, 2008.
- 23 O. Chen, J. Zhao, V. P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D. K. Harris, H. Wei, H.-S. Han, D. Fukumura, R. K. Jain and M. G. Bawendi, *Nat. Mater.*, 2013, **12**, 445–451.
- 24 M. Green, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 5797.
- 25 A. Sitt, A. Salant, G. Menagen and U. Banin, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 2054–2060.

注 1

空気の屈折率を $n_0$ , 光が入射する側の材料の屈折率を $n_1$  とすると、光の反射率 $R$ は式 1. 1. 1 の通りとなる。

$$R = \left| \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right|^2 \quad \text{式 1. 1. 1}$$

ここに $n_0 = 1, n_1 = 1.5$ を代入することで $R = 0.04$ となる。

## 第二章：本研究で使用した測定・評価技術

本章では、本研究で使用した測定・評価技術について述べる。なお、開発した測定技術に関しては各章で述べる。

### 2. 1 発光量子収率測定

光を吸収して光を返す材料をフォトルミネッセンス材料と呼ぶ。本項ではフォトルミネッセンス材料の発光量子収率測定法について述べる。

発光量子収率は、光を吸った量（フォトン数）に対して光を放った量（フォトン数）の割合である。従来から用いられているのは相対法で、発光量子収率が既知の発光材料を参照色素として用いる。まず、石英セルに溶媒を入れ、ブランクの吸光度と蛍光を測定する。次に、同一のセルに希釈した参照色素溶液を入れて再度吸光度と蛍光を測定する。この時、毎回同じ向きで石英セルを用いるように注意する。発光した光の再吸収を抑制するために、励起波長における吸光度は 0.02 以下となるようにする。それぞれのスペクトルからブランクを差し引いたものが実スペクトルとなり、実スペクトルにおける発光ピーク面積を記録する。なお、溶媒に微小な塵などが含まれると散乱によって検出器に届く光量が減るため、光学グレードの溶媒を使用する。なお、本研究ではローダミン 6 G とローダミン B を参照色素として用いた。

発光の測定においては、光源の輝度と励起光の分光器（スリット）の関係が重要である。スリットが広いと、ブロードな励起光となるため吸光度を正しく読み取ることができなくなる。ブロードな吸光帯を持つ有機色素の場合は顕在化しなくても、量子ドットのように吸光スペクトルも蛍光スペクトルも比較的シャープなものでは、誤差が大きくなる。励起光をシャープにする目的でスリットを狭くし過ぎると、励起光強度が弱くなり、発光面積が小さくなるため光電子増倍管由来の誤差が相対的に大きくなる。つまり元のランプの輝度が高い装置を使うことが重要となる。一般的な発光測定装置の光源は 150 W のキセノンランプであるが、この場合シャープな励起をするためにスリットを 1~2 nm に狭めると発光量が小さくなりすぎる。そのため、堀場製作所の Fluorolog 2 という装置を用いた。これは 450 W の光源を有しており、スリットも 1 nm から調節できる。S/N も 4000 : 1 と非常にシャープである。発光の検出器は光電子増倍管で、R928 という 900 nm まで測定できる一般的なものである。

なお、光源ランプの維持と光電子増倍管の校正も重要なポイントであり、測定頻度にもよるが年 1 回など定期的に校正することが望ましい。

本装置を用いて、かつ、濃度は 1 点ではなく、3 点による傾きの値を求めて参照色素と

比べることで相対量子収率を求めた。

次に絶対量子収率測定法について述べる。積分球を使い、すべてのフォトン回収するのが絶対量子収率測定法である。ここでも最重要となるのは光源の単色性、強度である。市販の絶対量子収率測定装置では 150 W ランプ光源、検出器は光電子増倍管 (R928) であり、シャープな単色光での励起は不可能であった。そこで研究室の自作装置<sup>1</sup>を用いることとした。これは光源として波長可変レーザー (Fianium SC450) を用いており、各波長における出力が 4 W あるため十分である。そして分光器を通過してサンプルのある積分球へ導入される。発光したフォトン積分球で集められて分光器に導入される。光の検知には波長依存性のある光電子増倍管ではなく CCD を用いた。装置の詳細は文献に記載の通りである<sup>1</sup>。

## 2. 2 高角環状暗視野検出器を用いた走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM)

結晶を原子レベルで観察する電子顕微鏡手法として、高角環状暗視野検出器を用いた走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) と、高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) がある。前者はラザフォード散乱電子 (全断面積  $\sigma_{el}$  が原子番号  $Z$  の二乗に比例する) の寄与が、環状検出器を高角度にすることで高まる効果を利用している<sup>2,3</sup>、HR-TEM では結晶構造によって回折した電子波と透過波の回折像であり、その位相シフト ( $\pi/2$ ) した高さにフォーカスを合わせることで観察できるが、試料厚さの変化に敏感であるため量子ドットのような、中心からの位置によって厚みが増えるものを一様に測定するには HAADF-STEM が適している。

## 2. 3 原子間力顕微鏡 (AFM)

### 2. 3. 1 構成と動作原理

原子間力顕微鏡 (AFM) はカンチレバー (片持ち梁) の先端についた探針と試料間に働く微小な原子間力を利用して表面計測を行う。電子顕微鏡と異なり、試料に導電性は不要であり、真空、空気中、液中でも測定できるため広く表面計測に使われてきた。

イメージングには主に 3 つのモードが使われる。一つ目は、最初に開発されたコンタクトモードで、探針が試料表面をなでる。結晶面のような凹凸が少ない清浄な面にはよいが、特に柔らかい素材の場合は傷をつけてしまうことがある。次に、カンチレバーを励振させて測定するのが dynamic モードで、その中で、探針—試料間の距離を制御するためのフィードバック信号として、カンチレバーの振動振幅を用いるモードを振幅変調型 AFM (AM-AFM)、振動周波数を利用するものを周波数変調型 AFM (FM-AFM) と呼ぶ。それぞれ、タッピングモード、ノンコンタクトモードとも呼ばれる<sup>4</sup>。振動周波数変調の場合、微小な力の変異を検知するために、小さい振動振幅が用いられる。そのため、大きな凹凸のあるような試料には不向きである。

AM-AFM では比較的大きな凹凸でも追従がしやすく、またカンチレバーの励振振動

と探針の振動間の位相差によってもイメージングが可能のため、材料の差を検知することができる。探針の高さの制御はプローブ光をカンチレバーに当てることで行う。

### 2. 3. 2 フォースカーブ

カンチレバーを鉛直方向に試料に近づけていき、試料に触れると原子間力が働いてカンチレバーが試料側に引き込まれる。さらに近づいていき、指定した一定のたわみ（力）になるまで近づいたのち、逆向きに移動する。この時の試料からの変異と力の関係をフォース・ディスタンスカーブとして記録する。本測定では試料の弾性、粘着性、凝着性などの影響を受ける<sup>5</sup>。

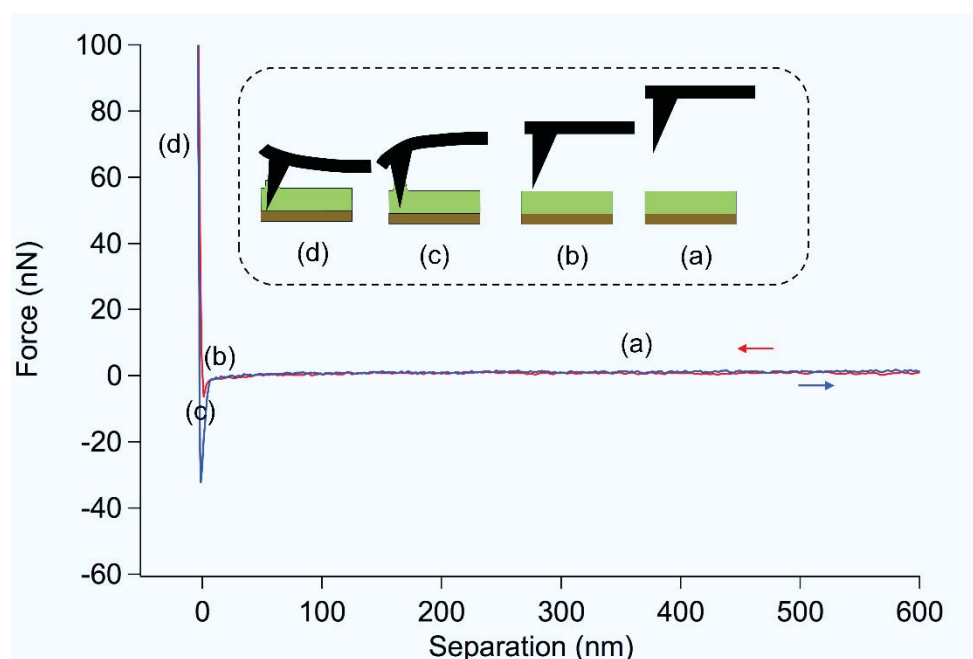


図 2. 3. 2. 1 フォースカーブの一例

### 2. 4 ブロック共重合体ペレットのマイクロ相分離周期の測定（小角 X 線散乱）

ブロック共重合体（BCP）が固有に持つ周期性をバルクで測定する手法として、小角 X 線散乱（SAXS）が使われる。BCP を溶媒で溶解した溶液をゆっくりと乾燥させたのち、瓶ごと液体窒素に漬けるなどしてペレットを回収し、その 100～数百 nm 厚みのペレットに対して鉛直方向から X 線を照射すると、その周期構造からの散乱を受けて環状にピークが現れる。周期構造は様々な配向性のグレインが混在しているため、その平均値が得られる。

構造周期を  $d$  nm、としたとき、

$$\text{ブラッグの反射式 } d = \lambda / (2 \sin \theta) \quad \text{式 2. 4. 1. 1}$$

直射ビームからのスポット距離  $x$ 、試料—検出器間の距離  $L$ （カメラ長）のとき、

$$\tan 2\theta = x / L \quad \text{式 2. 4. 1. 2}$$

光源 X 線の波長 ( $\lambda=0.1$  nm)、市販測定器の場合のカメラ長  $L = 1$  m の場合、 $d$  は 2 ~ 60 nm, カメラ長  $L = 8$  m の場合  $d= 100$  nm 程度まで測定できる。カメラ長  $L$  を長くすること、および光源の集光性を高めることで、より低角領域までの測定が可能となる。本研究で用いるのはフォトニック結晶性の現れる可視光波長の 1/2 程度 (200 nm 程度) の周期構造のため、放射光源を使い、カメラ長が 42 m の、極小角 X 線散乱 (USAXS) を用いることとした。測定環境 (Spring-8, BL19B2) 側の資料によれば、散乱ベクトル  $q$  ( $\text{nm}^{-1}$ ) が 0.01 まで、周期構造にすると 628 nm 程度の周期構造まで測定が可能である。

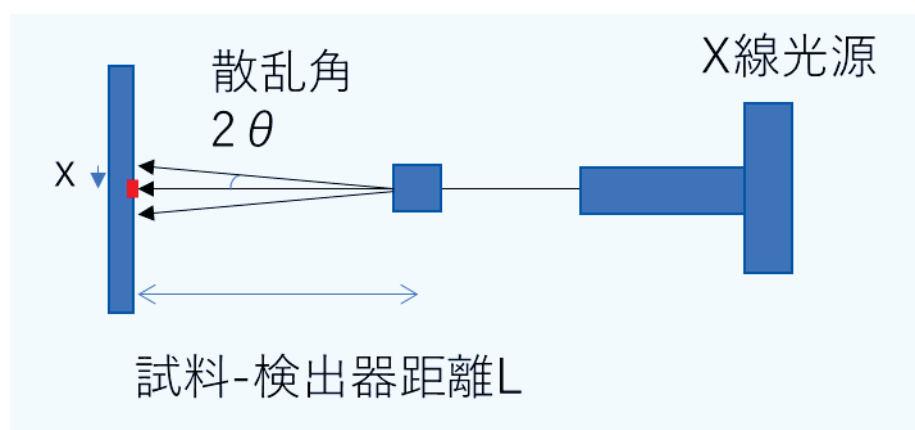


図 2. 4. 1. 小角 X 線散乱概略図

## 2. 5 ブロック共重合体の不純物測定法 (リサイクル分取 GPC)

ブロック共重合体の合成法としては、まず一種類のポリマーを成長させた後で、次のポリマーをその末端から成長させる。そのため、副生成物として、(末端の失活により) ブロックになり損ねたホモポリマー、2 倍の分子量のホモポリマーができる可能性がある。しかしブロックコポリマー内に存在するそれらの存在を定量的に確かめることは一般的に困難である。そこで使われるのがリサイクル分取 GPC である。一般の GPC では、圧力負荷の限界のためカラムの長さを無限に長くして理論段数を稼ぐのは困難である。リサイクル分取 GPC では、一度カラムで分離された留分の一部を回収して繰り返しカラムに送ることにより、理論段数を稼ぐことが可能である。溶媒の削減にもつながる。BCP がホモポリマーなどの副生成物を無視できない量含んでいれば、リサイクル回数を増やすに従い、徐々にピークはブロード化してくるはずである。定量性は見込めないが、純度の高い BCP を見分ける手法の一つとして有効である。

## 2. 6 ガラス基板表面凹凸構造の光学特性評価

### 2. 6. 1 正反射率測定

基板に入射した光は、片面に付与した機能面と相互作用した後、正反射、透過、前方散乱、後方散乱、回折の影響を受ける。その中で、フォトニック結晶の周期構造による

反射率低減効果を確認するため正反射率を測定した。ガラス基板の場合、表と裏の両面で反射が起こる。そのため、構造を付与していない裏面からの反射を抑えるために、つやありスプレー(散乱粒子が混入していないもの。使用したものは、タミヤカラー TS14)で黒くマスクをした状態で測定した。

ある確度(法線方向から $5^\circ$ )で入射した光が同じ角度で出ていく量の割合が正反射率である。構造乱れなどにより散乱が増えると、正反射だけでは評価できないため、ヘーズ測定も併用した。

## 2. 6. 2 ヘーズ(曇り度)測定

ガラス基板の片側に構造を付与した基板に対して鉛直方向から白色光を照射し、その鉛直方向の透過ならびに前方散乱の量を積分球によって評価し、全光線透過量のうちの前方散乱の割合がヘーズ(曇り度)として表される。測定方法はISO 14782-1ならびにJIS K 7136で規格化されている。

## 2. 7 参考文献

- 1 N. D. Bronstein, Y. Yao, L. Xu, E. O'Brien, A. S. Powers, V. E. Ferry, A. P. Alivisatos and R. G. Nuzzo, *ACS Photonics*, 2015, **2**, 1576–1583.
- 2 K. Saitoh, 日本結晶学会誌, 2005, **47**, 9–14.
- 3 S. Rosenthal, J. McBride, S. Pennycook and L. Feldman, *Surf. Sci. Rep.*, 2007, **62**, 111–157.
- 4 P. Eaton and P. West, *Atomic Force Microscopy*, Oxford University Press, Oxford, New York, 2018.
- 5 Nakajima K., Liu H., Ito M. and Fujinami S., *J. Vac. Soc. Jpn.*, 2013, **56**, 258–266.

# 第三章：光学特性を持つ周期的ナノ構造発現過程その場観察手法の開発

## 3. 1 緒言

第一章で述べた通り、ブロック共重合体 (BCP) ミクロ相分離を用いて数百 nm 周期を実現させるためには、溶媒アニール下その場観察手法を開発し、プロセス条件の最適化を目指す必要がある。ここではまず、過去に開発されたその場観察手法の課題と、解決手法を述べる。

溶媒アニール下原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) 観察の手法は Knoll らによって 2004 年に報告された<sup>1-3</sup>。しかし本手法では数平均分子量  $M_n = 102 \text{ kg mol}^{-1}$  という低分子量 BCP を用いており、膨潤度も 1.4 前後 (膨潤膜中のポリマー濃度 0.7) という低い系であった。溶媒蒸気の供給は、AFM セルの前段に置いた別の容器に入れた溶媒中に窒素ガスをバブリングする手法であり、膨潤度はあらかじめ光学的に測定しておき、そのときの窒素フロー量を使うことで、その場観察しているときも同じ膨潤度になっていると仮定していた。この手法を模擬したところ、膨潤度を高く一定に保つことができなかった。

そこで本研究では、十分な溶媒蒸気を供給できるセル設計を行い、BCP 薄膜の膨潤の程度 (膨潤度) をフォース・ディスタンスカーブ測定を用いてその場観察する手法を開発し、さらに、得られた膨潤膜厚をもとに窒素フロー量にアクティブ・フィードバックを行って膨潤度をコントロール可能な、溶媒アニール下 AFM その場観察手法を開発した。モデルケースとして、ブロック共重合体ポリスチレン-ブロック-ポリメタクリル酸メチル (以下 PS-*b*-PMMA, 数平均分子量  $M_n = 510: 500 \text{ kg mol}^{-1}$ ) の 50 nm キャスト薄膜をテトラヒドロフラン (以下 THF) 蒸気下で、最大 8.5 倍の膜厚になるまで膨潤させながら溶媒アニールし、その間 AFM によるイメージングと膜厚測定を 8 時間連続して行った。この結果、世界で初めて、溶媒アニール下での相関長解析が可能となり、成長係数を導き出すことに成功した。

## 3. 2 実験項

### 3. 2. 1 用いた材料と基板調製条件

ブロック共重合体 PS-*b*-PMMA ( $M_n = 510: 500 \text{ kg mol}^{-1}$ , Poly Dispersity Index, PDI = 1.18) はポリマーソース社から購入し、そのまま用いた。既報の手法にて PS-PMMA ランダムコポリマー (PS = 55 mol %、 $M_n = 14 \text{ kg mol}^{-1}$ , PDI = 1.29、末端水酸基置換) を Si ウエハの空気酸化層上にグラフトさせた基板を準備し、その上に上記 BCP のトルエン溶液をスピんキャストし、ホットプレート上 100°C、5 分乾燥した。BCP の膜

厚はエリプソメーター（堀場サイエンティフィック社製、Auto SE）で測定し、 $50 \pm 2$  nm とした。

検証実験のための材料として、PS ホモポリマー ( $M_n = 427 \text{ kg mol}^{-1}$ , PDI = 1.02、東ソー株式会社)、PMMA ホモポリマー ( $M_n = 505 \text{ kg mol}^{-1}$ , PDI = 1.02、昭和電工株式会社製) を用いた。

### 3. 2. 2 開発した溶媒アニール容器

過去の報告<sup>1-3</sup>で用いられている、ガスを溶媒タンクにバブリングさせて加湿蒸気として供給するシステムを使って超高分子量 BCP 薄膜を膨潤させたところ、目的の膨潤度領域(8 倍以上)を達成するにあたり複数の課題があることが分かった。まず、(恒温槽などで加熱してもなお) 溶媒蒸気と基板間で経時的な温度差が生じ、その温度差が膨潤度の経時変化をもたらすこと、蒸気の供給量が足りず、目的の膨潤度 (8 倍以上) になるのに長時間が必要であること、蒸気の供給量を調節しながら長時間にわたり高膨潤度を安定保持するには膨潤膜厚のフィードバックが必要であること、である。そのためアニール容器の設計方針として、①蒸気と基板間の温度差を生じさせない構造であること (溶媒と基板が熱伝導率の高い同一部材に接していること)、②十分な量の溶媒を一度に供給可能であること、③蒸気圧を dry ガス流通量によって制御可能であること、④膨潤膜厚を測定でき、その結果を (dry ガスフロー量に) フィードバックできること、という四点を掲げた。また安全性の観点では、可燃性有機溶媒蒸気がカンチレバーホルダーの電気配線側に漏れ出すと接点での静電気により引火する危険性があるため、所定のガス流通ライン以外からは決して漏れ出ない構造とする必要がある。また、容器が AFM のピエゾステージの微細な動きに追従する必要がある。

以上の要件を満たす溶媒アニール容器として図 3. 2. 2. 1 を設計した。

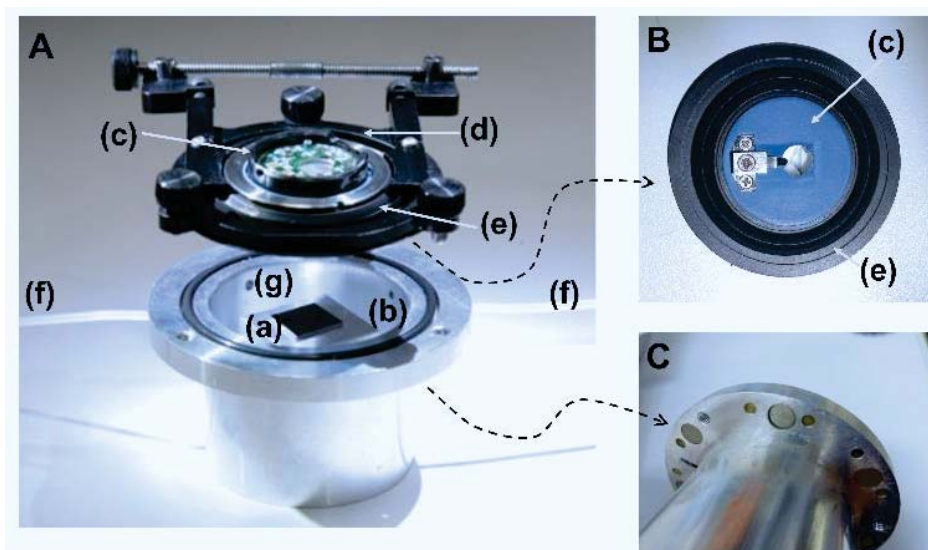


図 3. 2. 2. 1 溶媒アニール容器外観図

図 3. 2. 2. 1 の AFM 測定用溶媒アニール容器は、アルミブロックをくり抜いて作成したものであり、溶媒蒸気が接触する側には接着剤が使われていない。溶媒を入れる溝 (b) と基板を乗せるステージ (a) が接しており、金属による熱伝導度の良さを利用して基板と溶媒の温度が同一になるようにした。セル上部の縁を AFM の XY ステージ (中央に穴が開いている) にぶら下げて用いるが、その際に XY ステージと容器を密着させる目的で、縁の裏側 (XY ステージに接する側) にネオジウム磁石を埋め込み、接着剤で固定した。また、縁の側面には N<sub>2</sub> フロー用の貫通穴が 2 か所設けられ、PTFE チューブを介してドライ窒素ガスがマスフローコントローラー (堀場エステック、SEC-Z512KX) から供給される。密閉は、THF 耐性のあるパーフルオロエラストマー (FFKM) で作られた O リングとメンブレンシーラント (Oxford Instruments 製) を、硬質プラスチック製の専用治具 (e) をねじでセル側に締め付けることで行った。カンチレバー (日立ハイテクサイエンス、SI-DF40P2) はカンチレバーホルダー (同図内 B (c)) に取り付けられた。カンチレバーホルダー内の石英窓を固定する O リングは微小であり FFKM 製のものが入手できなかったため、PTFE シートを O リング状に切り取って使用した。

### 3. 2. 3 イメージングとフォース・ディスタンスカーブ測定

BCP 薄膜をキャストした 10 mm 角の基板を溶媒アニール容器のステージに載せ、カンチレバーを取り付けたカンチレバーホルダーを、メンブレンシーラントと治具でセルに締め付け、XY ステージに容器をマグネットで固定した。カンチレバーの温度が安定したのち、カンチレバーのばね定数および固有周波数を測定し、溶媒なしでのイメージングと、フォースカーブ測定を 1 往復行った。次に、PS と PMMA に対して同程度の膨潤親和性を有する THF を 5 ml、溶媒アニール容器に導入し、ドライ窒素ガスの流通を 0.3 ml min<sup>-1</sup> で開始した。膨潤度とカンチレバーの安定化のため 2 時間保持したのち、10 μm 角の領域でタッピングモードによるイメージングを開始した (512 ラインスキャン、0.7 Hz、1 測定当たり 12 分)。測定によって表面ダメージを与えている可能性があるため、毎回異なる領域を測定した。溶媒アニール開始 3 時間後からは 30 分間隔で測定を行い、8 時間まで継続した。膨潤膜厚の測定は、イメージングの合間に、イメージングとは別の 10 μm 角の領域を使い、100 本のフォース・ディスタンスカーブ測定を計 1 分で行って平均値を算出した。フォース・ディスタンスカーブからの膜厚の導出方法は 3. 3. 1 項で述べる。

### 3. 2. 4 ミクロ相分離構造の相関長の導出

得られた AFM 形状像から相関長を計算するために、Harrison らによって報告された手法<sup>4,5</sup>をもとにして計算した。すべての計算は Matlab にて行った。

ミクロ相分離ドメインの二次元のオーダーパラメーター  $\Psi$  は、局所構造の方向性 (オ

リエンテーションアングル)  $\theta$  を用いて式 3. 2. 4. 1 で与えられる。

$$\psi = \psi_0 \exp(2i\theta) \quad \text{式 3. 2. 4. 1}$$

$\theta$  は、すべての AFM 形状像をフーリエ変換およびガウシアン平均化したのち、二次元の傾きから得ることができる。

$$(\nabla_x, \nabla_y) = (\psi_0 \cos\theta, \psi_0 \sin\theta) \quad \text{式 3. 2. 4. 2}$$

$$2\theta = \arctan(\psi_0^2 \sin 2\theta / \psi_0^2 \cos 2\theta) \quad \text{式 3. 2. 4. 3}$$

距離  $r$  における自己相関関数  $g(\vec{r})$  は次式で与えられる。

$$g(\vec{r}) = \langle \exp 2i(\theta(\vec{x} + \vec{r}) - \theta(\vec{x})) \rangle \quad \text{式 3. 2. 4. 3}$$

$g(\vec{r})$  を  $\exp\left(-\frac{r}{\xi}\right)$  でフィッティングすることにより、相関長  $\xi$  が求められる。これらの計算処理については 3. 6. 1 で補足する。

本手法で得られる相関長のばらつきを確認するため、すべての AFM 形状像は  $5 \mu\text{m}$  角を 4 枚として個別に相関長を計算することで標準偏差を求めた。

### 3. 2. 5 欠陥解析

SEM 明視野像におけるマイクロ相分離構造のつながり欠陥の自動分析法は Zhang らにより報告されている<sup>6</sup>。しかし今回得られた溶媒アニール下 AFM 画像のコントラストはそれに比べてわずかであったため、手動で分析した。 $3 \mu\text{m}$  角サイズに区切った 4 か所について、末端 (terminal)、点 (dot)、分岐 (junction) の数を割り出し、4 画像の平均値と標準偏差を計算した。

## 3. 3 結果と考察

### 3. 3. 1 フォース・ディスタンスカーブ測定からの膨潤膜厚導出

溶媒なし (ドライ)、あり (ウェット) で測定したフォース・ディスタンスカーブの例を図 3. 3. 1. 1 の A, B にそれぞれ示す。ドライでは、アプローチとウィズドローカーブがほぼ重なっており、セパレーションの位置から、カンチレバーが BCP 薄膜 (厚み  $50 \text{ nm}$ ) を貫通していないことがわかる。それに対し、B では大きく様相が異なっている。まずアプローチカーブにおいて、位置 (b) で引力を感じ、その後、通常であれば反発力に転じるどころ、引力は増大を続け、(d) で反発に転じて (f) に至った。このように、近づくほどに引力が増大していくという、通常のドライサンプルで

は見られない現象を説明するために、図3. 3. 1. 1 B内点線部に記載したような機構を想定した。つまり、溶媒によって膨潤したポリマーがメニスカス力によってカンチレバーティップ周囲に濡れ上がることで接触面積が増大することで、引力が増していく機構を考えた。この仮説に基づき、最初に引力を感じる位置**(b)**から、引力がゼロとなる位置**(e)**の距離を、BCP膜の膨潤膜厚と推定した。この測定をある時間において100点行い、その平均値と標準偏差を算出した。

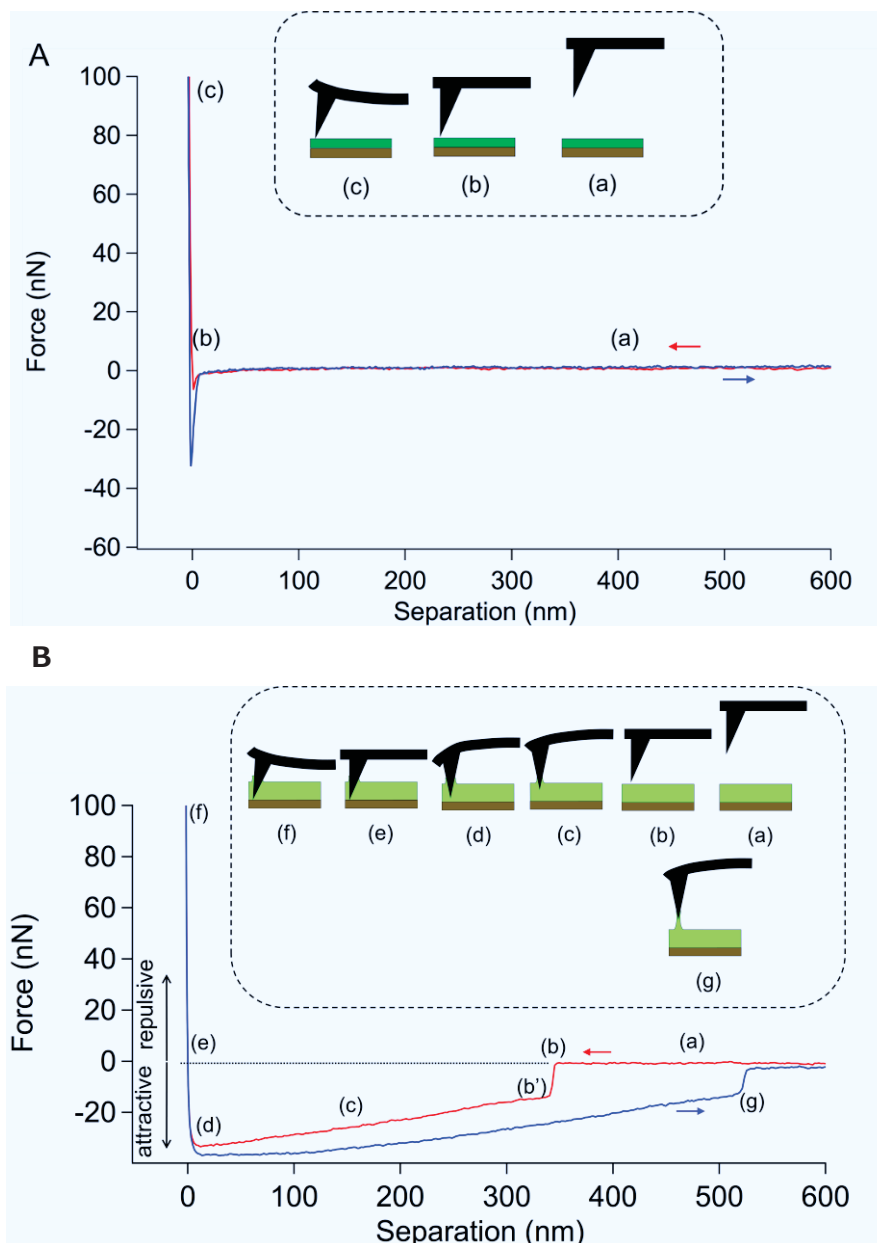
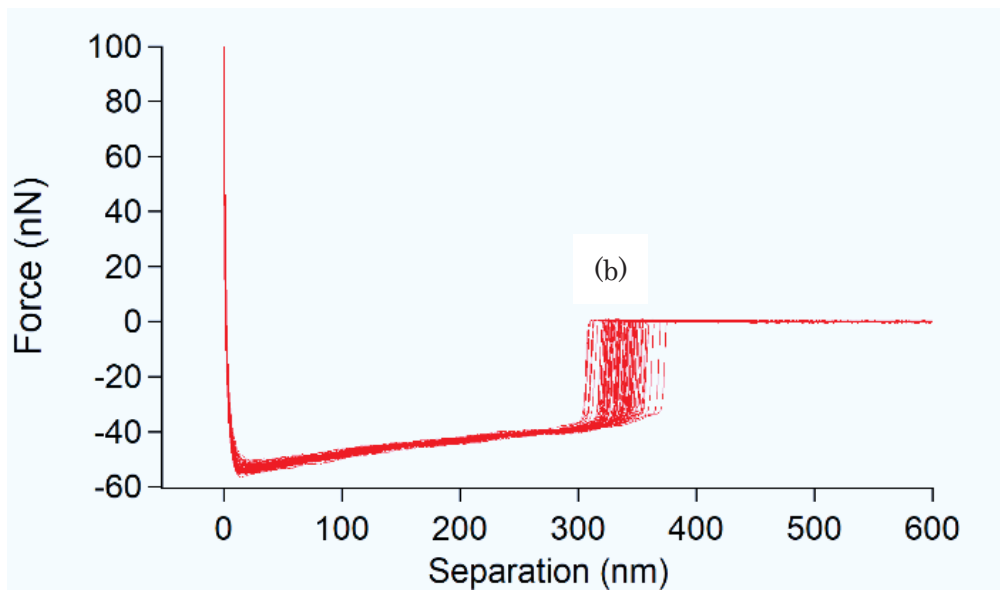


図3. 3. 1. 1 乾燥状態と膨潤状態におけるフォース・ディスタンスカーブ  
(A : 乾燥状態、B : 膨潤状態)

ある時間における 100 本のアプローチカーブと、その手法で算出した溶媒アニール中の膨潤膜厚と膨潤度 (膨潤膜厚を、元のドライ膜厚で割ったもの) の経時変化を図 3. 3. 1. 2 A と B に示す。100 本のアプローチカーブの引き込み位置 (b) は多少のばらつきはあるが一様といえる。この手法で導出した膨潤膜厚と標準偏差 (図 3. 3. 1. 2 B) の値の確からしさは、3. 3. 3 項で述べるが、窒素フロー量へのフィードバックにより、目的の 8.5 倍程度で安定に保持することができた。

A



B

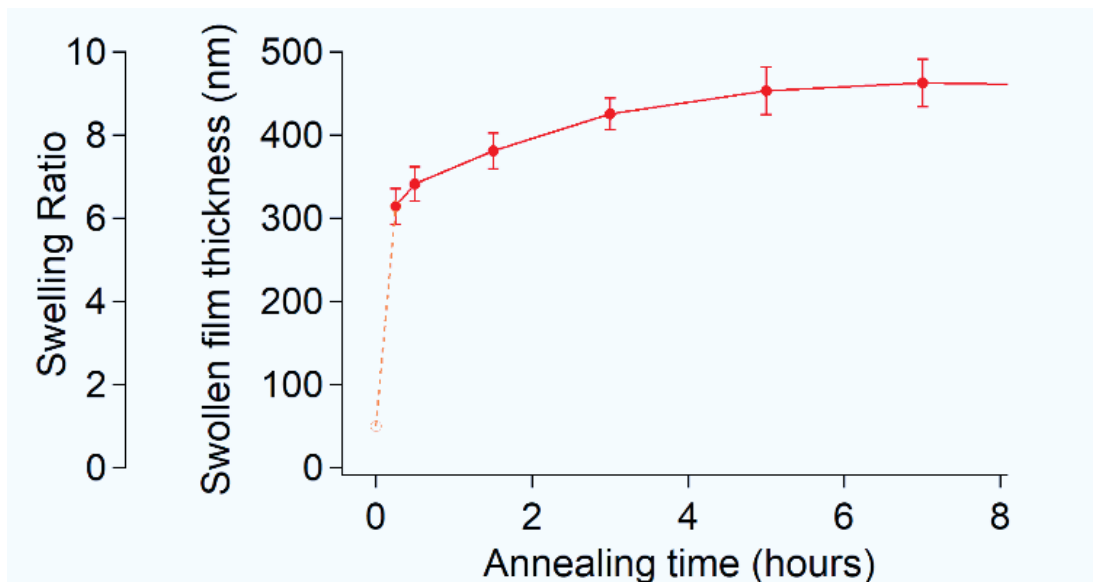


図 3. 3. 1. 2 100 本のフォース・ディスタンスカーブの例 (A) と膨潤度経時変化 (B)

### 3. 3. 2 膨潤 BCP 薄膜の溶媒アニール下 AFM イメージング

図 3. 3. 1. 2B に示した膨潤度プロファイルで BCP 基板を保持しながら、溶媒アニール下でタッピングモード測定を 8 時間にわたり行った。得られた形状像は Image J のバンドパスフィルター機能で 80~250 nm 周期の構造のみを取り出し、さらにスキャン由来で発生する横方向の微細なノイズも同時に除いた。得られた像を図 3. 3. 2. 1 に示す。指紋状のコントラストがはっきり観察できた。細胞のような柔らかい材料を測定する際はばね定数が小さいカンチレバーのほうが良いコントラストを与えることが一般的に知られているが<sup>7,8</sup>、本試料の場合は大きいばね定数のカンチレバーのほうがコントラストが優れていた。これは、膨潤 BCP の粘着性のために、小さいばね定数のカンチレバーの場合は粘性に負けてしまうためと推察している。

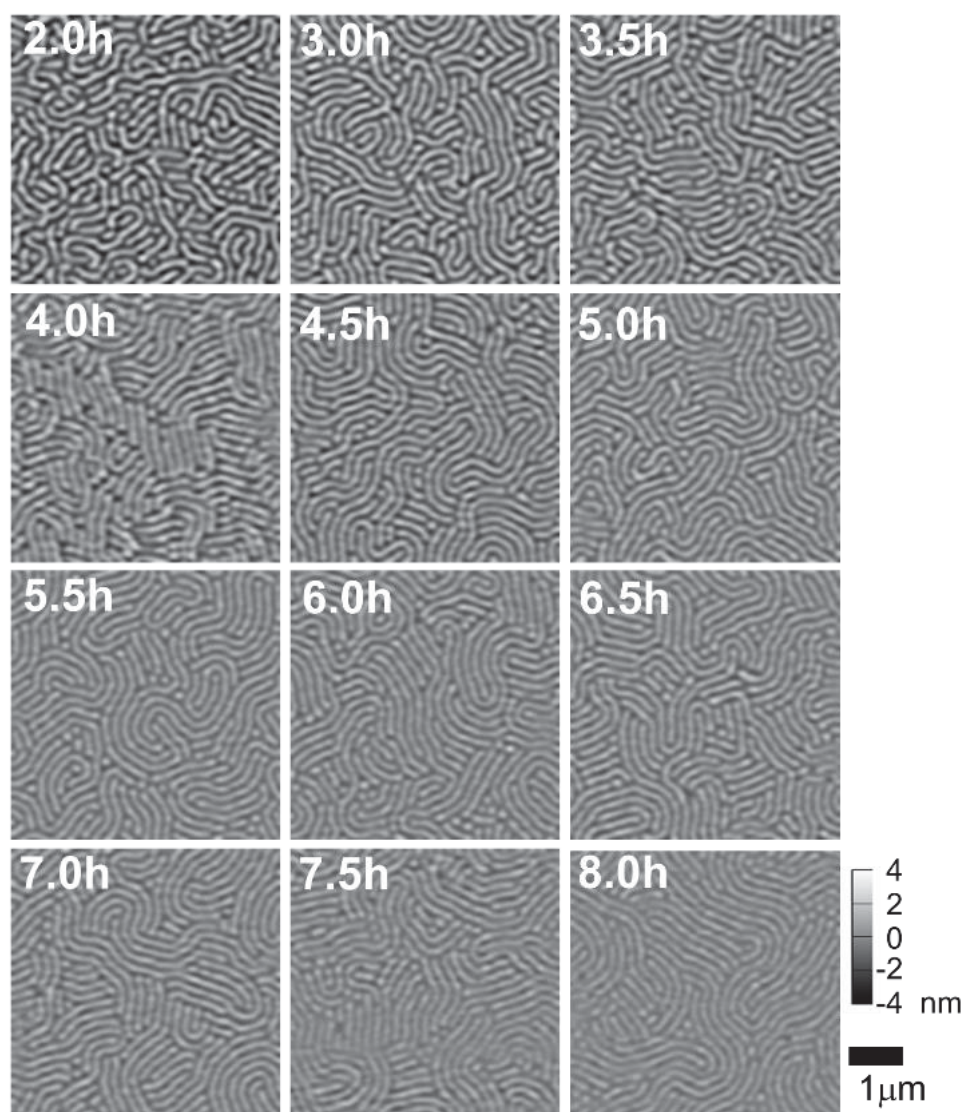


図 3. 3. 2. 1 溶媒アニール下で測定した AFM 形状像

図 3. 3. 2. 1 に示す指紋状パターンは経時的に成長（伸張）した。これを二種類の手法で解析した。

縞状構造の成長度合いを表す相関長 $\xi(t)$ は、式 3. 3. 2. 1 のとおり時間  $t$  の指数関数で表されることが知られている。

$$\xi(t) \sim t^\phi \quad \text{式 3. 3. 2. 1}$$

ここで、 $\phi$  は成長係数である。図 3. 3. 2. 2A に、相関長の経時変化を両対数で示す。これにより  $\phi$  が 0.52 であることが導かれる。溶媒アニール下で成長係数が導かれたのは我々が知る限り初めてである。バルク BCP における熱アニールでは、高分子鎖の分子運動制約のため、 $\phi$  の最大値は 1/4 と考えられている<sup>9,10</sup>。今回得られた 0.52 という高い数値は、BCP の分子量が  $1,000 \text{ kg mol}^{-1}$  を超えるような非常に運動制約を受ける系においてさえ、溶媒分子が高分子鎖の分子運動性を大きく向上させることができる、ということを示している。

一方、図 3. 3. 2. 2B に示した欠陥密度についても、経時的に減少する傾向が表れており、相関長の経時変化傾向と矛盾しない。

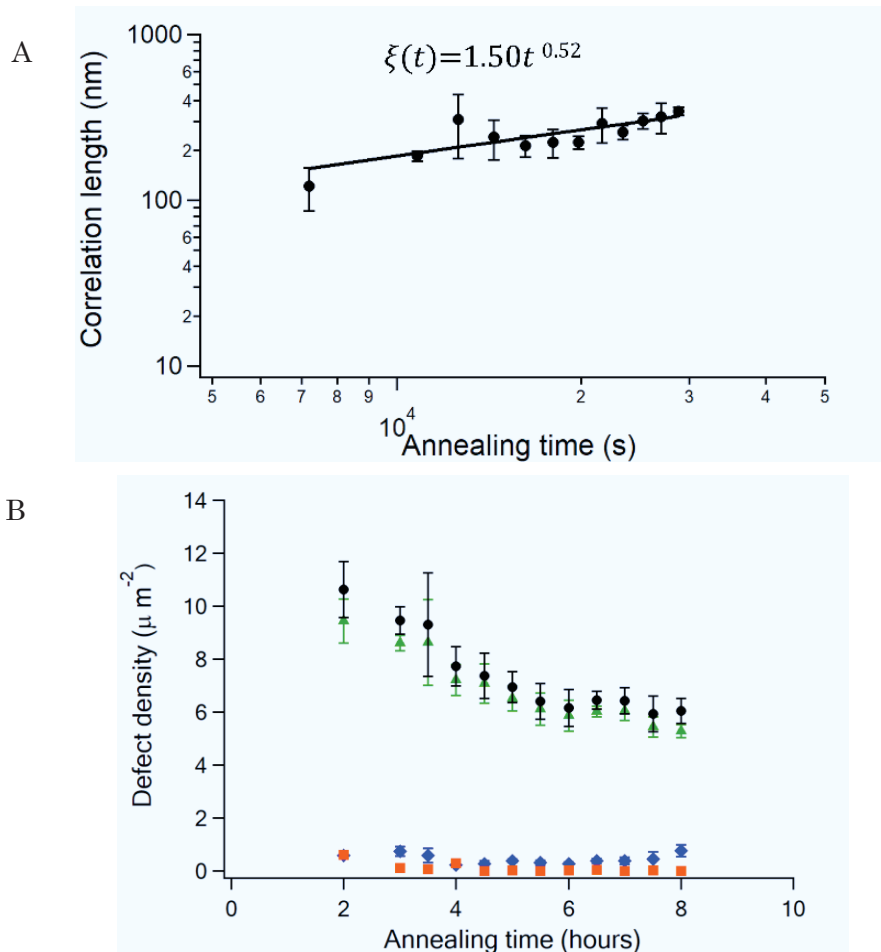


図 3. 3. 2. 2 ドメイン成長の定量的分析

(B について 緑：末端、青：ドット、赤：分岐、黒：合計)

### 3. 3. 3 フォース・ディスタンスカーブ測定で得られた膨潤膜厚の確からしさ

3. 3. 1項で定義したフォース・ディスタンスアプローチカーブからの膨潤膜厚値が正しいことを確かめるためには、他の手法（例えば光学的測定法）を併用するのが直接的である。しかし、それを実現するためにはAFM装置本体から改造が必要であり、簡便な分析手法を提供するという我々の目的に反する。そこで、間接的な手段として、BCPの相関長を目安とすることにした。すなわち、別のセルを用いて光学的に膨潤度を図3. 3. 1. 2Bの通り保持した際に、BCPが同様の相関長を示せば、元の膨潤度の数値は正しかったとみなすことができると考えた。この予備実験は以下のとおり行った。

光学測定用にガラス蓋を備えた溶媒アニール容器に、BCPキャスト基板と溶媒を入れ、3、5、8時間溶媒アニールを行った。膨潤膜厚が図3. 3. 1. 2Bの経時変化と同等になるように、膜厚を干渉式膜厚計（フィルメトリクス社、F-50）で測定しながら、ドライ窒素の流通速度を調整した。各時間保持後、それぞれ基板を回収し、空気下でAFM測定を行った。

AFM形状像を図3. 3. 3. 1A(a)~(c)に、相関長を計算した結果を図3. 3. 3. 1Cに示す。いずれも対応する時間のAFM結果や相関長と同等の値となっていることから、元のフォース・ディスタンスカーブ測定で得られた膨潤膜厚は、光学測定で得られるものと同様となっていることが間接的に示された。

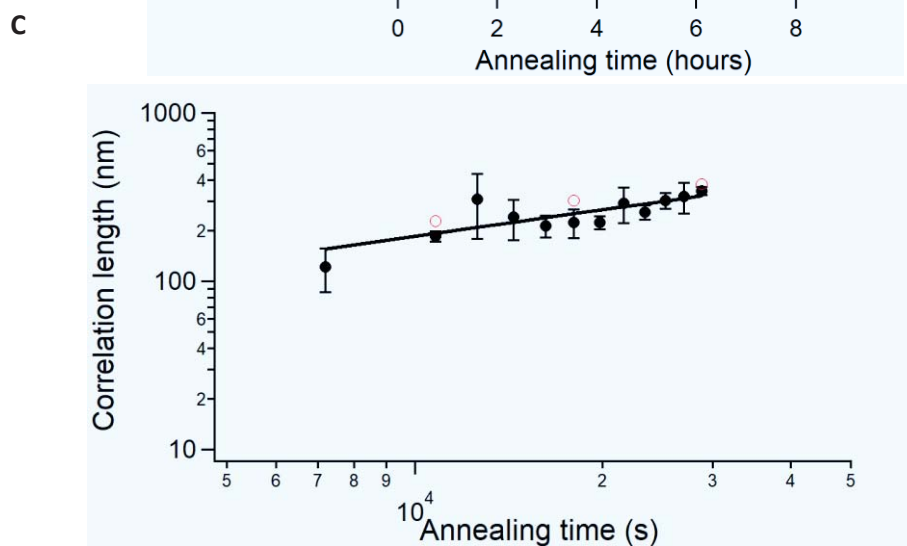
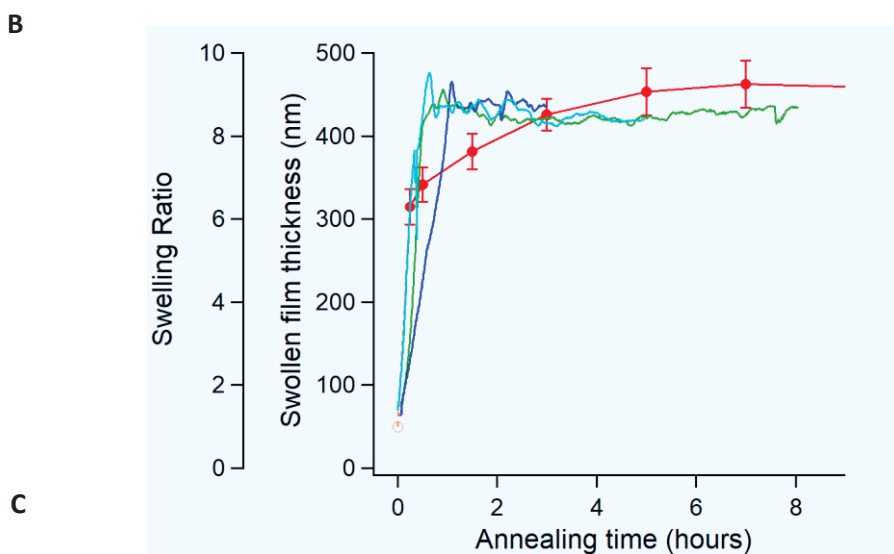
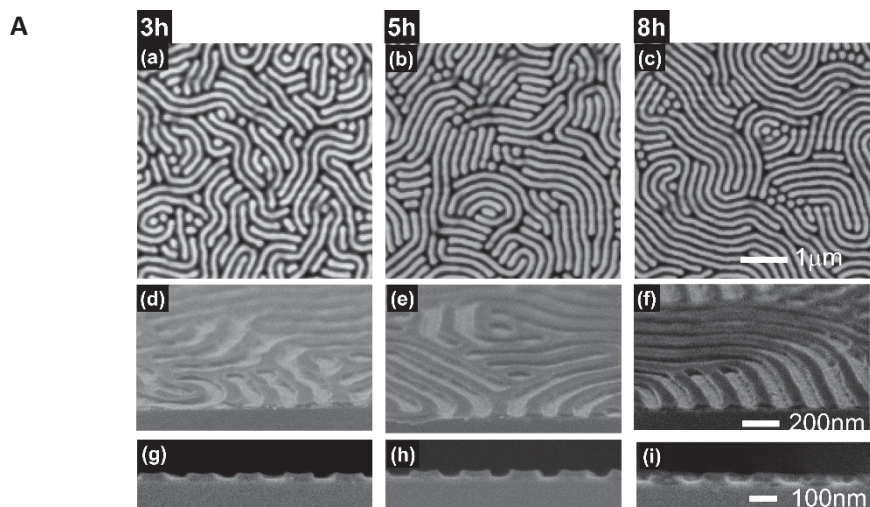


図 3. 3. 3. 1 膨潤膜厚検証実験

A : (a)~(c)AFM 形状像, (d)~(i)選択的エッチング後の SEM 画像、B:各基板の膨潤膜厚経時変化 (図 3. 3. 1. 2 B 上に掲載)、C : 相関長結果 (図 3. 3. 2. 2A 上に掲載)

### 3. 3. 4 溶媒アニール下 AFM 観察で得られた形状像の確からしさ

図 3. 3. 2. 1 で得られた指紋状パターンが確かに BCP 由来であることを確かめるために、以下の実験を行った。まず図 3. 3. 2. 1 で得られた溶媒アニール下測定 AFM 画像をフーリエ変換して得られる周期長は 8 時間では収束しなかったため、12 時間まで測定を継続したところ、178 nm に収束した (図 3. 3. 4. 1)。次に、本 BCP が固有に持つバルクの周期性を確かめるために、放射光源 (SPring-8、BL19B2) を用いた USAXS (カメラ長 42 m) 測定を行った。BCP の THF 溶液 (100 mg / 10 g · THF) を徐々に干上げて (30 mg h<sup>-1</sup>) 作成した相分離ペレットに関し、熱アニールなし、および、240°C 3 時間真空熱アニールした 2 種類について測定した USAXS 結果を図 3. 3. 4. 2 に示す。ピーク位置  $q$  は  $2\pi/\text{周期}$ 、に相当するため、熱アニール前の周期長は 223 nm、熱アニール後は 192 nm であることがわかった。さらに既報文献でも分子量 1,000 kg mol<sup>-1</sup> の PS-*b*-PMMA 薄膜で 180 nm という周期が報告されていることから<sup>11</sup>、本 BCP が周期 180 nm 前後を示すことは、バルクの性質からも矛盾しない。以上のことから、図 3. 3. 2. 1 で得られた指紋状パターンは BCP 由来であり、XY 方向の測長も正しく行われていることが示された。

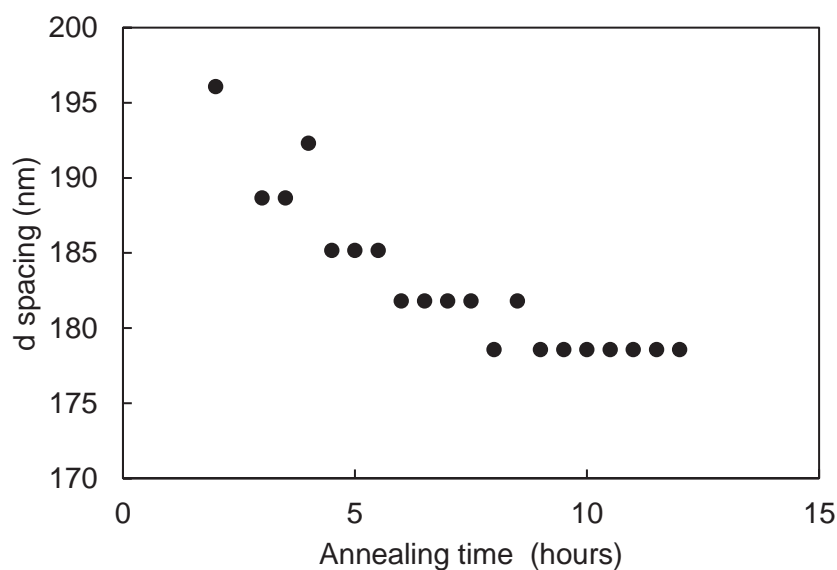


図 3. 3. 4. 1 溶媒アニール下 AFM 測定における周期長の経時変化

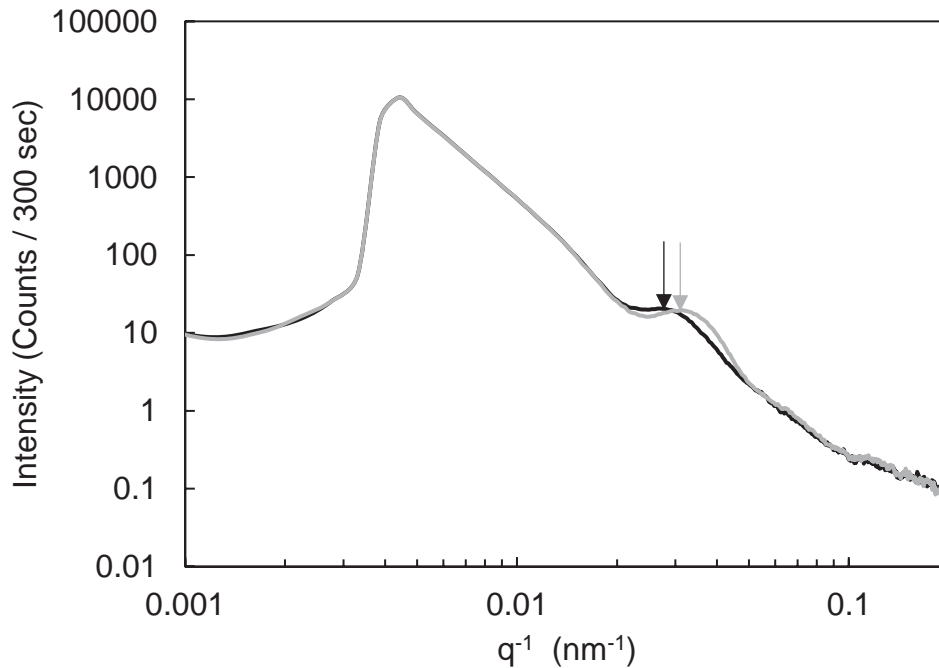


図 3. 3. 4. 2 バルク相分離 BCP ペレットの USAXS 測定結果  
(黒：熱アニール前、灰：熱アニール後)

### 3. 3. 5 膨潤膜内部での構造発現とモルフォロジーの同定

相分離は界面、特に自由度の高い空気／ポリマー界面から始まることが報告されている<sup>12</sup>。今回開発した溶媒アニール下 AFM 測定は表面のみの相分離を明らかにする手法であり、膜内部の相分離状態は未知であった。そこで溶媒アニールの途中にける膜内部の状態を明らかにするため、3. 3. 3 項で作製した 3, 5, 8 h 溶媒アニール下サンプルについて PMMA 層選択的に削ることができる O<sub>2</sub>-プラズマエッチング処理を行い、SEM 観察を行った。その結果を図 3. 3. 3. 1 A(d)~(i)に示す。凸部の断面形状から明らかなように、溶媒アニール 3 時間の時点ですでに膜厚方向の相分離は完了していることがわかる。これは、固有周期長 (180 nm 前後) に対して膜厚 (50nm) が大幅に小さいためと推察できる。また同 SEM 像の凸部が切り立った垂直の断面となっていることから、モルフォロジーは垂直ラメラであること、さらに、溶媒アニール下 AFM で明線部であった箇所が PMMA であったことが、わずかな PS:PMMA の非対称性によって明らかとなった。

PS と PMMA の THF 膨潤親和性の比を確認するため、PS、PMMA の各ホモポリマーをキャストした基板を用いて、THF 膨潤度を測定した結果を図 3. 3. 5. 1 に示す。

PS と PMMA 間での膨潤比は 1.06~1.12 : 1 となり、わずかに PS が THF 膨潤性が高いことが示された。すなわち今回用いた BCP の場合、THF 膨潤状態における

PS : PMMA の体積比は 56 : 44 となるため、ラメラ構造を取ることを支持する結果となった。

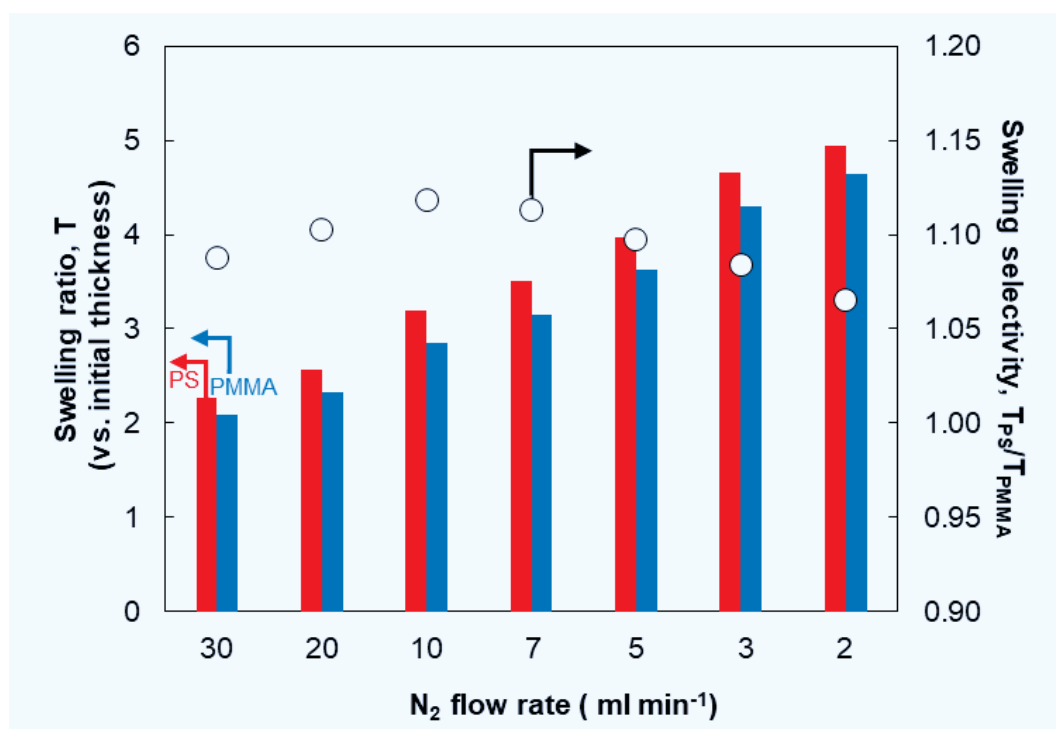


図 3. 3. 5. 1 PS, PMMA ホモポリマーを用いた THF 膨潤比測定

### 3. 4 本章のまとめ

以上述べてきた通り、超高分子量 BCP を溶媒アニールしながら相分離構造発現過程をその場観察できる分析手法を開発した。市販の AFM 装置に、十分膨潤度を高めることが可能で安全性を兼ね備えた自作溶媒アニール容器と窒素フローラインを設け、フォースカーブ測定を膨潤膜厚測定に応用することで、実際の膨潤膜厚から窒素フロー量にフィードバックすることが可能となり、高い膨潤度を長時間安定に保持することが可能となった。この測定法の開発により、溶媒アニール下の相分離構造発現過程を定量的に把握できるようになり、世界で初めて、溶媒アニール下の成長係数を導出することに成功した。さらに、用いた  $1,000 \text{ kg mol}^{-1}$  を超える超高分子量 BCP においても溶媒アニール手法を用いれば、熱アニールよりも効率的に相分離が行えることが示された。

### 3. 5 参考文献

- 1 A. Knoll, K. S. Lyakhova, A. Horvat, G. Krausch, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky and R. Magerle, *Nat. Mater.*, 2004, **3**, 886–891.
- 2 A. Knoll, R. Magerle and G. Krausch, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 1105–1116.
- 3 A. Horvat, A. Knoll, G. Krausch, L. Tsarkova, K. S. Lyakhova, G. J. A. Sevink, A.

- V. Zvelindovsky and R. Magerle, *Macromolecules*, 2007, **40**, 6930–6939.
- 4 C. Harrison, *Science*, 2000, **290**, 1558–1560.
- 5 C. Harrison, P. M. Chaikin, D. A. Huse, R. A. Register, D. H. Adamson, A. Daniel, E. Huang, P. Mansky, T. P. Russell, C. J. Hawker, D. A. Egolf, I. V. Melnikov and E. Bodenschatz, *Macromolecules*, 2000, **33**, 857–865.
- 6 X. Zhang, K. D. Harris, N. L. Y. Wu, J. N. Murphy and J. M. Buriak, *ACS Nano*, 2010, **4**, 7021–7029.
- 7 P. K. Hansma, J. P. Cleveland, M. Radmacher, D. A. Walters, P. E. Hillner, M. Bezanilla, M. Fritz, D. Vie, H. G. Hansma, C. B. Prater, J. Massie, L. Fukunaga, J. Gurley and V. Elings, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**, 1738–1740.
- 8 J. Tamayo, A. D. L. Humphris, R. J. Owen and M. J. Miles, *Biophys. J.*, 2001, **81**, 526–537.
- 9 R. Ruiz, N. Ruiz, Y. Zhang, R. L. Sandstrom and C. T. Black, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 2157–2162.
- 10 R. Ruiz, J. K. Bosworth and C. T. Black, *Phys. Rev. B*, 2008, **77**, 054204.
- 11 E. Kim, H. Ahn, S. Park, H. Lee, M. Lee, S. Lee, T. Kim, E.-A. Kwak, J. H. Lee, X. Lei, J. Huh, J. Bang, B. Lee and D. Y. Ryu, *ACS Nano*, 2013, **7**, 1952–1960.
- 12 I. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, 1998.

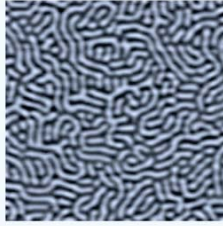
### 3. 6 補足資料

#### 3. 6. 1 相関長計算手法

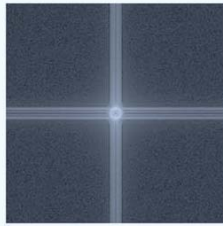
Matlab にて行った画像解析の手順を、溶媒アニール 2 時間後に in situ イメージングした AFM 形状像を例に図 3. 6. 1. 1 に示す。本手法は東京工業大学、中谷隆一らが開発した (未発表)。

各時間において 10  $\mu\text{m}$  角の AFM 形状像を 4 分割して処理したが、そのうち 1 視野ずつの経時変化を図 3. 6. 1. 2 に示す。

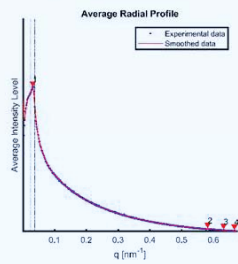
1. 4視野分割、8bit化



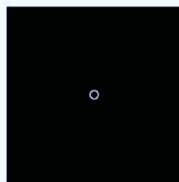
2. フーリエ変換



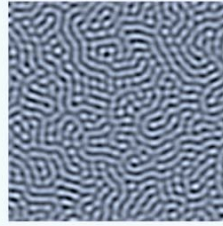
3. 円周方向の強度積算  
(周期長算出)



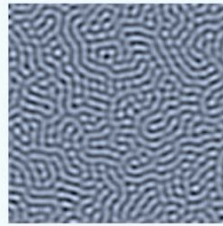
4. 強度の最も強い位置から  
上下20%の範囲外をフィルタリング  
(バンドパスフィルター)



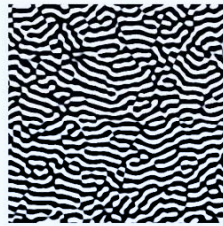
5. 逆フーリエ変換



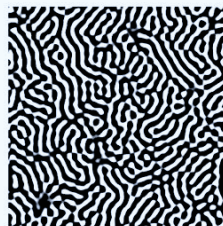
6. ガウス関数を用いたぼかし  
(画像の平均化)



7. Y軸方向の勾配計算



8. X軸方向の勾配計算



9. カラーマップ出力

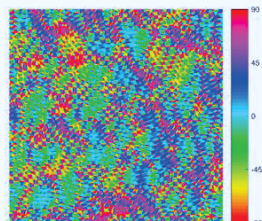
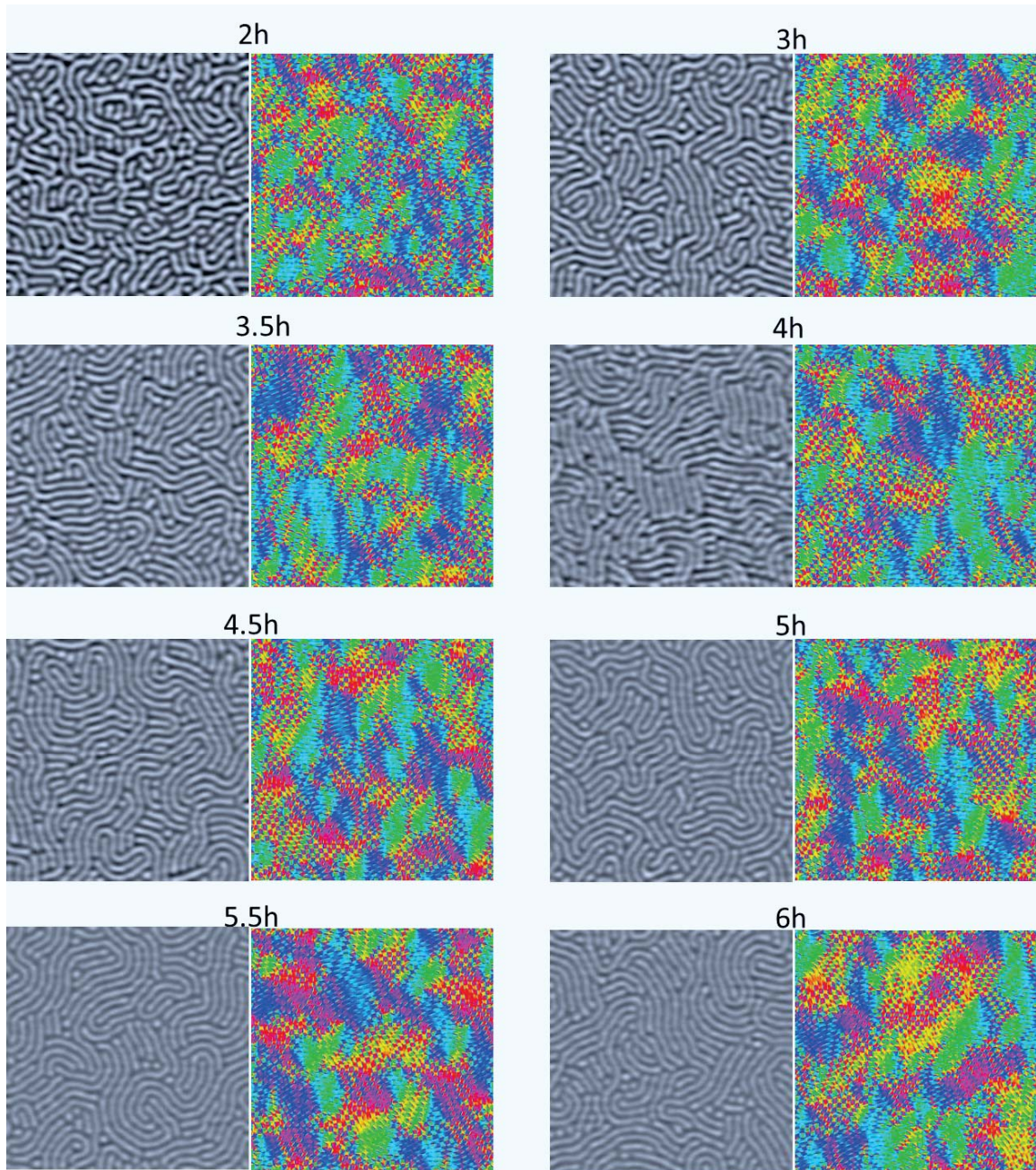


図 3. 6. 1. 1 AFM 形状像からの相関長計算手順



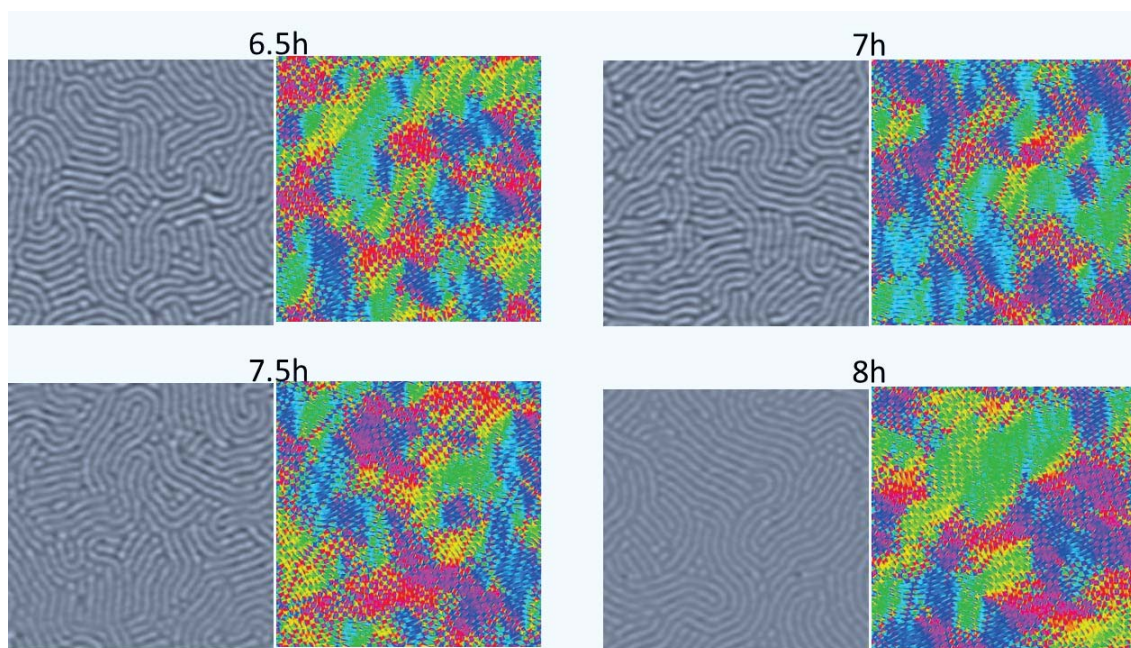


図3. 6. 1. 2 溶媒アニール時間によるドメイン方向性のカラーマッピング変化 (5  $\mu\text{m}$  角)

### 3. 6. 2 つながり欠陥解析

つながり欠陥をカウントした結果を図3. 6. 2. 1に示す。

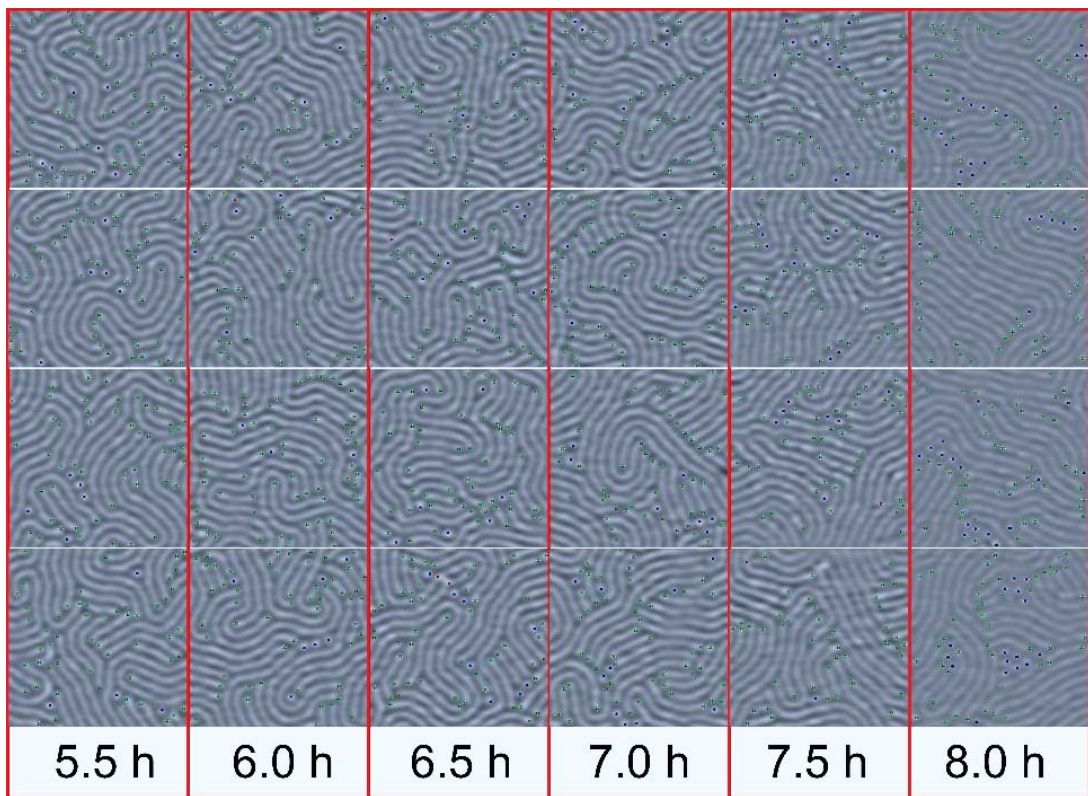
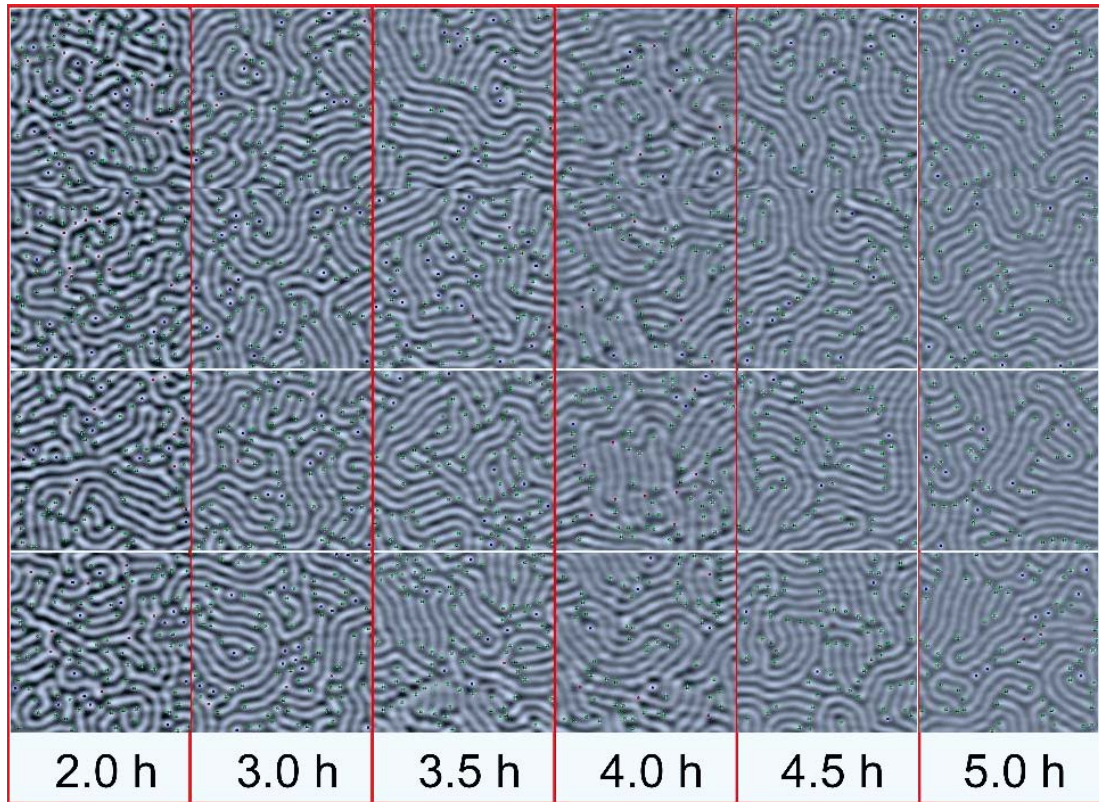


図3. 6. 2. 1 欠陥解析 (ドット：青、末端：緑、分岐：赤)

# 第四章：ブロック共重合体薄膜の深さ方向相分離状態の評価手法検討

## 4. 1 緒言

第三章で述べた通り、超高分子量ブロック共重合体薄膜におけるマイクロ相分離構造の発現は、溶媒アニール下でも AFM にて追跡することが可能となった。厚さ 50 nm という薄膜の場合は比較的短時間で膜内部も相分離が完了したが、100nm を超える厚膜の場合は表面の相分離構造伸張過程とは別に、厚み方向での相分離構造形成過程を評価する必要がある。そこで、薄膜断面における相分離構造を静的に評価する手法を比較検討した。

測定に際しては、まず PS, PMMA 間にコントラストを与える能力が必要である。次に、その前処理工程において薄膜の全体構造および相分離構造が変化しないことが求められる。また、加工の手順として、割断面を出してからコントラストを付与する手法と、割断する前に表面側からコントラストを与える手法がある。これらを踏まえて、七つの手法を選択し、最適な手法を検討した。

## 4. 2 実験項

以下に示す手法の組み合わせによって得られる評価手法を検討した。

### 4. 2. 1 RuO<sub>4</sub>による PS 染色

RuO<sub>4</sub> はオレフィン部 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) をターゲットとして酸化反応することにより、PS ドメインに Ru が偏在することによって、電子顕微鏡でコントラストを与える<sup>1</sup>。RuO<sub>4</sub> は蒸気として供給され BCP 薄膜に浸透していくため、割断せず空気界面側から作用させることもできる。ただし、作用時間が過剰に長い場合、BCP 薄膜上に滞積する可能性がある。

### 4. 2. 2 PMMA 選択的エッチング

第三章で述べた通り、酸素プラズマを作用させることにより、PMMA を選択的にエッチングすることが可能である。ただし PS : PMMA エッチングコントラストは 1 : 2 程度である。また、薄膜の空気界面側から作用させて深さ方向全体を掘る手法と、割断面から酸素プラズマを短時間照射して、割断面近傍だけコントラストを付ける手法がある。

### 4. 2. 3 割断

Si ウエハ等の基板の上にキャストした BCP 薄膜の深さ方向における相分離状態を観察するためには、割断を行い、割断面から電子顕微鏡で観察する手法が頻繁に用いられ

る。割断の手法としては、液体窒素で凍結したうえで Si ウエハごとへき開する手法と、集光イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) により切断する手法がある。さらに、FIB は常温で行う手法と、液体窒素で冷却しながら行う Cryo-FIB がある。

#### 4. 2. 4 観察手法

割断面側から電子線を照射して反射像を見る Tilt-SEM と、超薄切片を形成して透過像を見る走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope, STEM) を選択した。ただし、超薄切片は厚み 100 nm 程度に成型する都合上、BCP にコントラストを付与した後で BCP の厚み方向に保護膜を形成する必要がある。

#### 4. 2. 5 用いた基板

第三章で用いた BCP を 50~ 400 nm 厚みで Si ウエハにキャストした基板を 24 時間溶媒アニールした後、空气中で乾燥した。熱アニールは実施せずに断面 (深さ) 方向の相分離状態を次項で述べる七つの手法で比較した。

### 4. 3 結果と考察

#### 4. 3. 1 選択した七つの加工・測定手法と測定結果

4. 2 項で述べた各条件を組み合わせ、計七つの手法で得られた像を比較した結果を表 4. 3. 1. 1 に示す。なお同表内 No.1~3 は BCP 膜厚 400 nm、No.4~7 は確実に膜厚方向が相分離していることが既知の 50 nm 厚の基板を用いた。

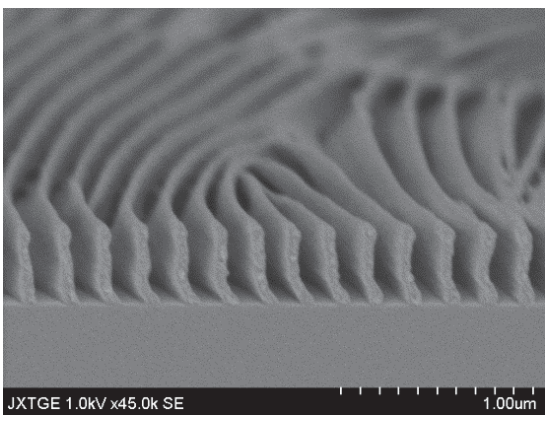
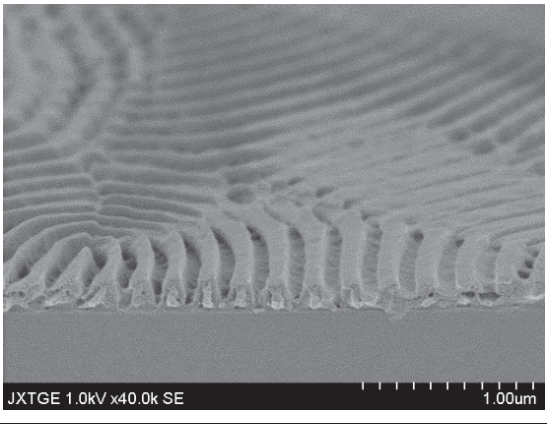
まず No.1 と 2 を比較すると、No.1 では凸部が細くなっており、底部まで削れているのに対し、No.2 では底まで掘り切れていないことがわかる。No.2 の基板でさらに酸素プラズマエッチング時間を延ばしても、Si ウエハ表面を露出させられなかったことから、特に Si ウエハに近い部分では深さ方向の相分離が不十分であったことが示唆された。また No.1 ではパターン倒れ部位が多く観察されたが、アセトン浸漬という溶液処理によって、細い凸部が倒れた可能性もある。一方 No.3 では、No.1 の凸部に似た、やや「く」の字状に折れ曲がった凸部と、完全に掘り切れずに蜘蛛の巣状につながった凹部が観察された。以上 No.1~3 の結果を総合すると、400 nm 厚 BCP 薄膜では、相分離の進行は認められるものの、完了してはいないと結論した。

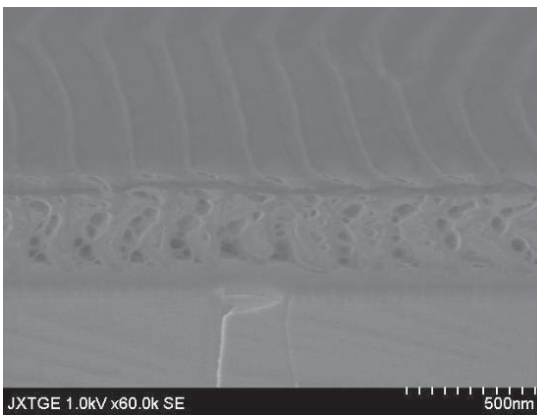
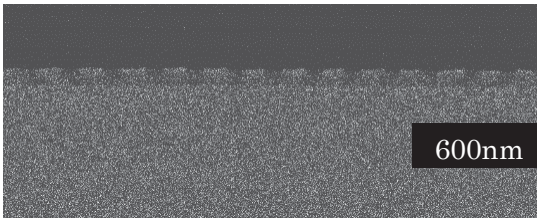
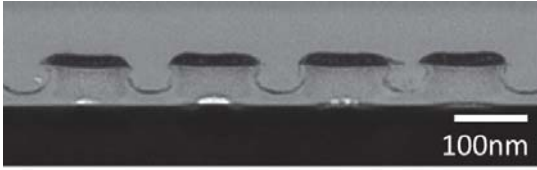
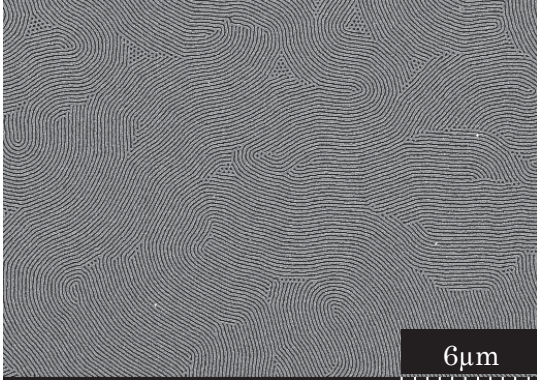
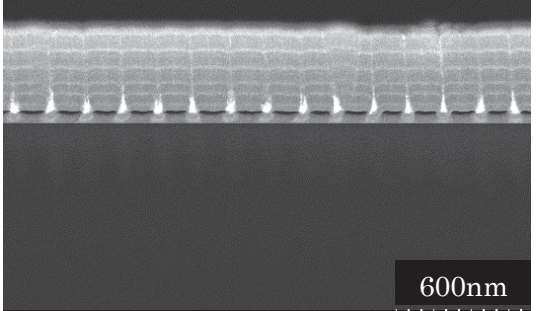
次に染色材料を用いた No.4~6 および染色していない No.7 を比較する。No.6, 7 の表面 SEM 像を観察すると、欠陥であるドットのコントラストが逆転していることがわかる。すなわち、もともと PMMA が PS よりも空気界面側に張り出していたが、染色処理によって PS が膨らんだと解釈できる。これは RuO<sub>4</sub> が選択的に PS ドメインと反応することにより、体積が増えたためと推察する。No.4 では BSE 像由来の解像度不足で PS, PMMA 界面の様子は観察することができなかった。No.5 および 6 では、PMMA が一部電子線で分解したように見えるものの、PS と PMMA のコントラストは明確で

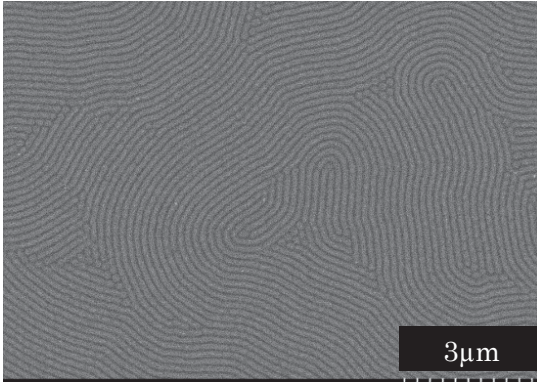
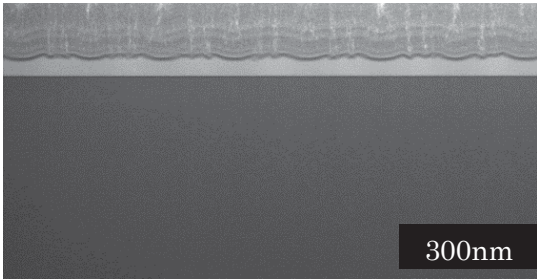
あった。しかしいずれも PS と思われる凸部の上に  $\text{RuO}_4$  が堆積しているように観察され、 $\text{RuO}_4$  染色時間が長すぎた可能性が疑われる。次に FIB 時の冷却条件による効果を比較する (No.5 と No.6)。No.5 では常温 FIB で断面を出していることから、 $100^\circ\text{C}$  前後の熱がかかっていると推察され、熱アニールのような効果が及ぼされている可能性がある。厚さ 50 nm で熱アニールなしですでに相分離が完了している No.5 と 6 では顕著な差は観察されなかったが、相分離途中の場合は思わぬ熱アニール効果が及ぼされる恐れがあるため注意が必要である。No.7 ではごくわずかにコントラストが見えるが、元素の差 (PS: PMMA=CH: CHO) によって、わずかに PMMA のコントラストが濃くなっているのか、それとも密度差によってもたらされているのかは判別できない。

結果全体を比較すると、元の BCP の状態をなるべく保持しながら、ありのままの様子を観察するには、熱がかからず、膜全体に応力がかからない No.3 の手法が最も実態を表していると推察する。

表 4. 3. 1. 1 BCP 厚膜断面の相分離状態測定手法比較

No	コントラスト付与		切断方法	測定手法	結果
	手法	作用面			
1	UV 照射後アセトン浸漬	空気界面	凍結切断	Tilt-SEM (二次電子像)	
2	酸素プラズマ	空気界面	凍結切断	Tilt-SEM (二次電子像)	

3	酸素プラズマ (短時間)	切断面	凍結 切断	Tilt-SEM (二次電子像)	
4	RuO <sub>4</sub> 染色	空気界面	凍結 切断	BSE (反射電子像)	
5	RuO <sub>4</sub> 染色	空気界面	常温 FIB	STEM (走査透過電子像)	
6	RuO <sub>4</sub> 染色	空気界面	Cryo- FIB	STEM (走査透過電子像)	①表面 SEM   ②超薄切片の STEM 

7	なし	なし	Cryo -FIB	SEM/ STEM	①表面 SEM (二次電子像)  ②超薄切片の STEM (走査透過電子像) 
---	----	----	--------------	--------------	---

#### 4. 4 本章のまとめ

以上述べてきた通り、様々な加工・測定手法を用いて BCP 薄膜断面における相分離状態の評価を行い、それぞれの特徴を比較した。厚膜における断面の様子をよりデリケートに観察するためには、凍結切断した断面から酸素プラズマをわずかに作用させてコントラストを出す手法が最もダメージなく測れることを確認した。

#### 4. 5 参考文献

<sup>1</sup>岡村稔、SCAS NEWS, 2002-I, p12, 住化分析センター

#### 4. 6 謝辞

表 4. 3. 1. 1 内 No. 4, 6, 7 は一般財団法人材料科学技術振興財団殿に、同 No. 5 は (株) 東レリサーチ殿に測定いただいた。

# 第五章：周期的ナノ凹凸構造の複製と無反射膜としての応用

## 5.1 緒言

第三章において、光の波長程度の長周期構造が構成されていく際のその場観察手法を開発した。本測定法の開発により、超高分子量 BCP を再現性良く相分離させるプロセス条件を導くことが可能となった。本章では、この BCP 相分離構造をもとにドライエッチングでナノインプリントの鋳型を作成し、鋳型を「判子の型」、UV 硬化樹脂を「インク」として、フィルムやガラス基板上にナノインプリントすることによって凹凸構造を複製し、その構造が持つ光学性能を明らかにした。

### 5.1.1 本研究で目指す構造

第一章で述べた通り、基板表面に凹凸構造を付与することで界面の反射を抑制できるが、蛾の目の構造のような錘構造は摩擦に弱いという課題があった。そこで、テーパ角を持ったライン&スペース（以下 L/S）構造で代替することを考えた。これを直線状の L/S とすると、光学異方性が生じてしまうため、指紋状に曲がりくねった L/S にテーパ角を付けることができれば、偏光依存性がなく、強度も向上した、次世代の反射防止部材ができるのではないかと考えた。この考えを実現するために、指紋状に曲がりくねった L/S 形状を作る手法として BCP ミクロ相分離を用い、生じたコントラストをエッチングマスクとして、ドライエッチングで元型を作り、その形状を複製することにより製品を作ることを検討した。

### 5.1.2 BCP ミクロ相分離構造の複製技術

垂直ラメラ構造を形成した PS-*b*-PMMA は、酸素プラズマエッチングや UV 照射からのアセトン浸漬によって、PS 層を選択的に凸部として残すことができる。その PS 凸部をエッチングマスクとすることで、基板をドライエッチングで掘り進めることで、凹凸元型を作ることができる。

ここで課題となるのは、PS 凸マスクの高さと、PS/基板材料のエッチング選択比である。PS 凸マスクを高くするためには、元の BCP 薄膜が厚いことと、PS/PMMA エッチング選択比が高いことが必要となる。一方 PS/基板のエッチング選択比は、エッチングガス種や圧力、プラズマ密度などにより決まってくるが、ドライエッチング装置のスペックに依存するところが大きく、大幅な改善は見込めない。そこで、BCP はすでに相分離することが分かっている 50 nm 厚とし、なるべく PS が高く残せる PS/PMMA 選択的エッチング条件を選択し、さらに無機ハードマスクを介して本エッ

チング層を削ることとした。

### 5. 1. 3 鋳型からのレプリカ複製と構造最適化

前項の手法で得られた凹凸基板を鋳型（元型）として、レプリカを量産する手法としてナノインプリントが知られている。一般的には熱硬化樹脂または UV 硬化樹脂をインクとして用いる。このうち、処理時間が短い UV 硬化樹脂を用いて転写を行うこととした。さらに、任意のテーパ角に形状を調整するために、一度転写した UV 硬化樹脂フィルムにプラズマ照射することで凸部を削り、そこから再度転写するという手法を検討した。

## 5. 2 実験項

### 5. 2. 1 用いた材料と基板調製条件

組成が異なる三種類の PS-*b*-PMMA 共重合体を用いた。 $M_n = 510:500 \text{ kg mol}^{-1}$ , PDI=1.18、以下 BCP-A、 $M_n = 450:690 \text{ kg mol}^{-1}$ , PDI= 1.18、以下 BCP-B の二種はポリマーソース社から、 $M_n = 436:480 \text{ kg mol}^{-1}$ , PDI=1.1、以下 BCP-C は堀場エステック社から購入し、そのまま用いた。

45 nm 厚の熱酸化  $\text{SiO}_2$  層を付与した 6 インチ Si ウエハ上に、既報の手法にて PS-PMMA ランダムコポリマー（PS = 55 mol%、 $M_n = 14 \text{ kg mol}^{-1}$ , PDI = 1.29、末端水酸基置換）をグラフトさせた基板を準備し、その上に各種 BCP（1 種、または 2 種の混合）のトルエン溶液を 0.2  $\mu\text{m}$  孔 PTFE シリンジフィルターに通してからスピノキャストし、ホットプレート上 100 °C 5 分乾燥した。BCP の膜厚はエリプソメーター（堀場サイエンティフィック社製、Auto SE）で測定し、 $50 \pm 2 \text{ nm}$  とした。

### 5. 2. 2 BCP ミクロ相分離処理

前項の通り準備した BCP キャスト基板（6 インチサイズ）を、干渉式膜厚計で膜厚がモニタリングできるガラス蓋付溶媒アニール容器に入れて THF を用いて溶媒アニールを行った。干渉式膜厚計のフィッティング計算を単純にするために、膨潤膜厚の測定は 6 インチ基板のすぐ横に置いた  $\text{SiO}_2$  層なしの Si ウエハ（BCP 50 nm 厚付）を用いた。第三章で述べた溶媒アニール下 AFM 測定結果を参考に、室温、膨潤度 8.5 倍前後、アニール時間 4~8 時間で相分離を行った。アニール終了後は速やかに蓋を開いて基板を回収し、空気下で AFM 測定を行った。

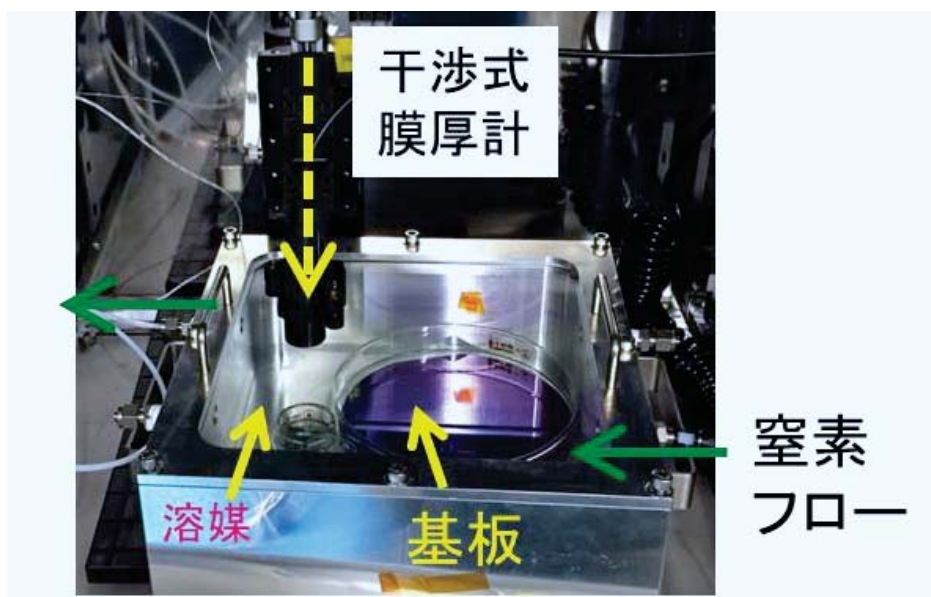


図5. 2. 2. 1 6インチ基板向け溶媒アニール容器

### 5. 2. 3 溶媒アニール後熱アニール

一部の基板については、熱アニールの効果を検証した。ヤマト科学製真空加熱オーブン (VP23) に、真空ポンプとしてダイヤフラムポンプを用いた場合、真空度は 1000 Pa であった。一方、油回転真空ポンプ (排気速度 200 L/min) を用いた場合、真空度は 7 Pa であった。これらの真空度において、温度 230~240 °C、保持時間 3~64 時間として熱アニールを行った。

### 5. 2. 4 PS/PMMA 選択的エッチング

PMMA 選択的エッチングは一般的に知られているドライ法 ( $O_2$ -プラズマ法) とウェット法 (UV 照射からの溶媒抽出) の二種を試した。 $O_2$ -プラズマ法は芝浦エレテック製サイドスパッタ装置、CFS-4ES-232、125 W, Ar 2ml,  $O_2$  10ml とし、ウェット法は UV 照射量 5.6 J/cm<sup>2</sup>、アセトン浸漬 10 分を行い、それぞれの処理で現像された PS マスクの形状と高さを Tilt-SEM (日立ハイテクサイエンス、S-5500、1 kV) で評価した。評価にあたっては Si ウエハ基板を液体窒素で凍結して切断した面を観察した。導電コートなしで測定した。

### 5. 2. 5 PS マスクを用いた元型作成

PS をエッチングマスクとしてまず  $SiO_2$  層を RIE 装置でエッチングし、その後  $SiO_2$  層をマスクとして Si 層を ICP 装置でエッチングした。残存した  $SiO_2$  はわずかであったため、そのまま使用した。

### 5. 2. 6 元型からの UV 樹脂によるナノインプリント

前項で得られた凹凸構造付 Si ウエハに対して既報の手法で離型処理を行い、元型とした。元型の隅に市販の UV 硬化樹脂を垂らして易接着層付 PET フィルム（東洋紡、A4300、100  $\mu\text{m}$ ）をラミネートし、UV 照射（推奨 1000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  に対し 1700  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  程度）して硬化させ、除電ガンで除電しながらフィルムを剥離した。凸形状の微細チューニングのため、このフィルム（G2 とする）に酸素プラズマを当てて樹脂の一部を削った。本フィルムにさらに UV 硬化樹脂を乗せて上記 PET フィルムに転写し（G3 とする）、最後に表面に易接着処理を施したガラス基板に対して転写した（G4 とする）。転写後のフィルムやガラス基板は、Pt スパッタによる導電処理を行うことで SEM 評価した。ガラス基板の断面切断は液体窒素で凍結して裏をガラスカッターで罫書くことで行った。

### 5. 2. 7 複製した凹凸構造付基板の光学評価

前項で得られた G4 基板に対し、裏を黒つやスプレーでマスクして裏面からの反射を抑えた上で表面からの反射を評価した。分光光度計 U4100（日立ハイテクサイエンス製）を用い、入射角  $5^\circ$  で正反射率を測定した。また白濁度を示すヘーズについては、裏を黒塗りしていない基板に対する白色光の透過性からヘーズメーター（日本電色工業製、NDH7000SP）にて評価した。

### 5. 2. 8 摩擦試験

得られた基板に対し、摩擦試験機にて擦り試験を行い、その耐性を目視評価した。試験機は新東科学社製表面性測定機 TRIBOGEAR、擦り素材は JK ワイパーとスチールウール、加重は  $50 \text{ g cm}^{-2}$ 、速度は  $2400 \text{ mm}/\text{min}$  とした。

## 5. 3 結果と考察

### 5. 3. 1 ナノ構造作製と PS/PMMA 選択的エッチング

BCP-A を第三章で示した溶媒アニール条件（膨潤度 8.5 倍、4 時間保持）で相分離させたあと、ドライとウェットの 2 種の方法で PMMA 選択的エッチングを行い、SEM 観察した結果を図 5. 3. 1. 1 に示す。ウェットエッチングでは PS マスクが細くなっているが、基板は露出しており PMMA が残存していない。これに対してドライエッチングでは、PS の幅は太いが、削れた個所の一部にポリマーが残存していることがわかる。この差は、PS と PMMA の混ざった境界領域の太さが影響していると考えられる。ウェットエッチングでは PMMA 中の C-O 結合が UV 照射によって切断されることに起因する低分子化により、溶媒（アセトン）への溶出が起きることで PS が残ると言われている。その際、PS/PMMA の界面は一定の幅を持っているため、溶液中での溶出操作を行う途中で、PS 鎖が縮まることで幅が狭くなった可能性が考えられる。一方

ドライエッチングの場合、PS と PMMA の相分離が十分でないとポリマーが残存する傾向が知られているため、相分離が不十分な箇所が生じていた結果エッチング不良が発生したと考えられる。一方、PS マスクの凸高さを比較すると、ウェットでは 45~50 nm 程度、ドライエッチングでは 30 nm 程度であった。ドライエッチングでの PS と PMMA のエッチング選択比は一般的に 1 : 2 程度で、条件をチューニングしても 1 : 3 が限度であったため、この高さは妥当である。上記の結果を踏まえて、PS マスクが高く残るウェットエッチングを採用し、元型作成に進めることとした。

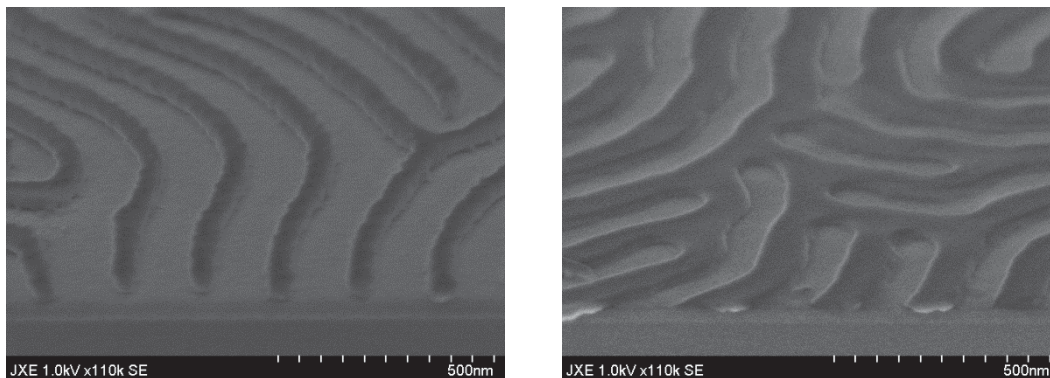


図 5. 3. 1. 1 エッチング方法による PS マスク形状の違い  
左：ウェットエッチング、右：ドライエッチング

### 5. 3. 2 元型作成と UV 樹脂からのインプリント

図 5. 3. 1. 1 左に示した構造をもとにドライエッチングにて深さ 250~ 300 nm 程度の Si ウェハ元型を複数作製し、文献に記載の方法に準じて元型に離型処理を施してから UV 硬化樹脂で PET フィルム上に構造転写したフィルム (G2) と、それをドライエッチングにて形状加工してから G4 まで転写した基板の SEM 像を図 5. 3. 2. 2 に示す。Si 元型から転写した形状は U 字状の太い凸型となっていた。PS マスクが細かったことから元型の Si 凸パターンも同様に細い凸であったことを示している。一方、その G2 凸をプラズマで削ってから 2 回転写した G4 形態では、目的とするテーパー凸形状に近い構造を得ることができた。ただし、凸高さに揺らぎがある点や、頂部がやや傾いている箇所があるなど、改良の余地を残す。

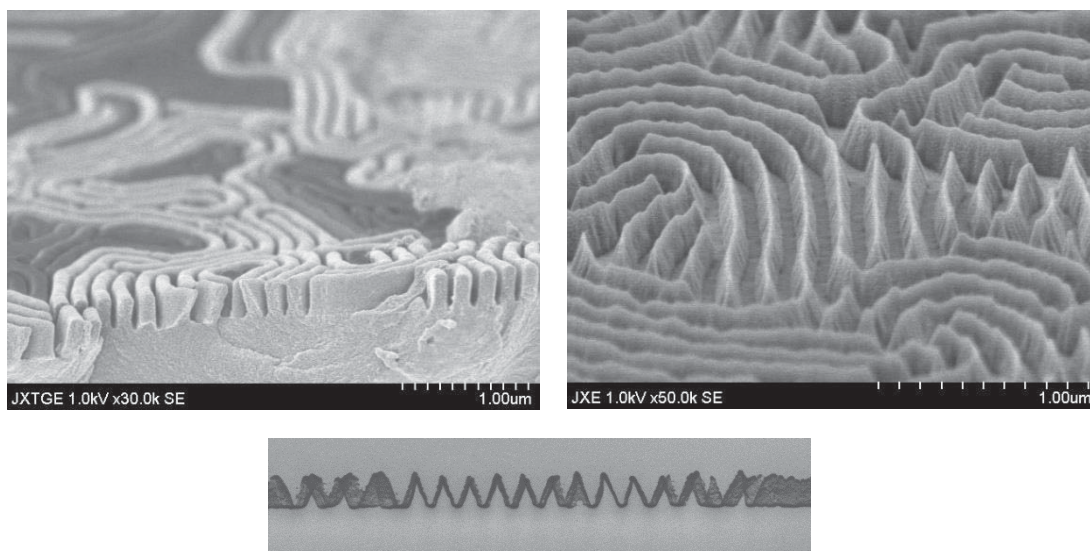


図 5. 3. 2. 2 元型から構造転写したフィルムと基板上の凹凸構造  
 左：G2 形態転写後、右：G2 形態エッチング後  
 下：G4 形態（使用形態）

### 5. 3. 3 光学評価

前項で得られた G4 基板の光学性能を、反射率とヘーズ値で評価した。反射スペクトルを図 5. 3. 3. 1 に示す。可視領域全域にわたって反射率が 0.5 %以下に抑えられており、特に市販の無反射膜（誘電体多層コート品）に比べて青領域の反射抑制効果が顕著であった。JIS Z 8722 に準拠して可視領域の反射率を視感度補正した Y 値は 0.116 %と非常に低い値となった。ガラス基板の表面に本凹凸構造を付与したサンプルの外観をガラスと比較して図 5. 3. 3. 2 に示す（裏面に写真が貼付されている）。凹凸構造を付与した基板では、蛍光灯の映り込みがかなり低減できていることがわかる。一方、透明度を表すヘーズ値は 0.79 %となり、若干の白濁が目視でも確認できた。この点は改善の余地を残す。

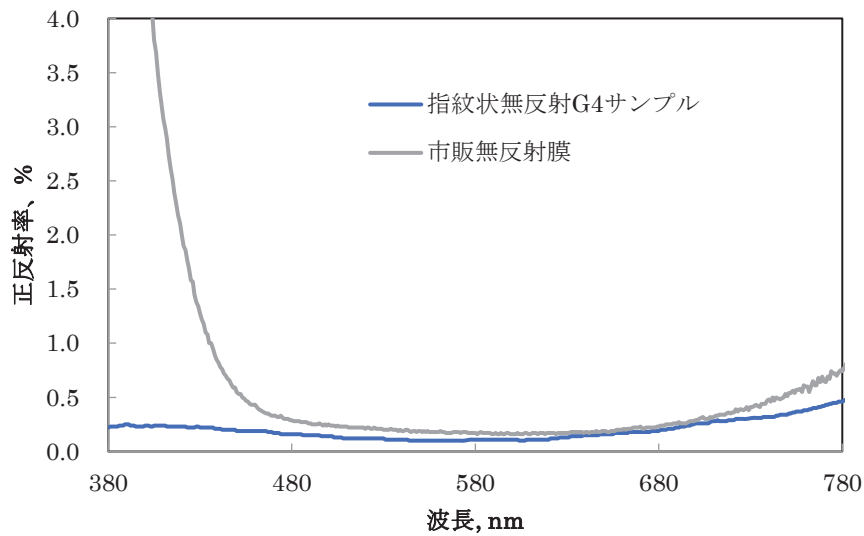


図5. 3. 3. 1 表面凹凸加工した G4 基板の反射スペクトル



図5. 3. 3. 2 ガラス表面に G4 反射防止膜を付与した際の反射性  
(左：表面加工なし、右：表面加工あり)

#### 5. 3. 4 擦り試験

前項で得られた凹凸構造は樹脂製であり、フラット膜でも強度が不十分なため、文献<sup>1-4</sup>に記載の手法で G4 のみ無機素材でインプリントを行った。得られた凹凸構造は収縮のため幅方向もやや縮んでいるが、同様の形状が転写できたことを SEM で確認した (図5. 3. 4. 1)。

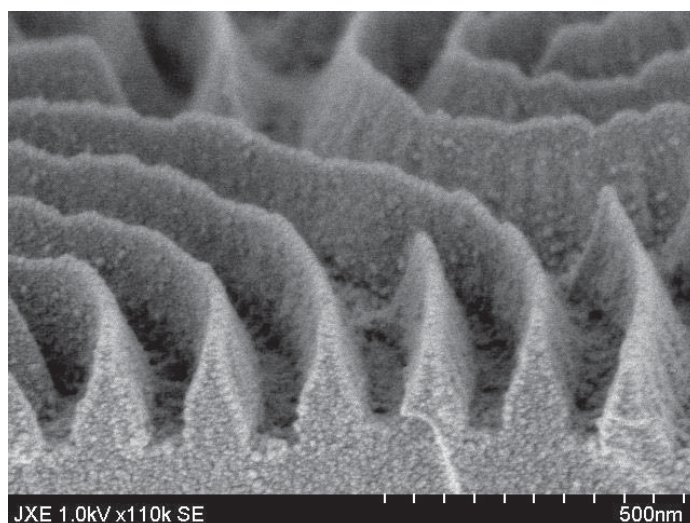


図5. 3. 4. 1 無機インプリントされた基板のSEM像  
(Ptスパッタによる導電処理を実施)

この基板と、同じ無機素材を使用し蛾の目状の錐構造を付与した基板について、擦り試験を行った。結果を図5. 3. 4. 2に示す。錐構造の場合はJKワイパーでも大きな傷がつくのにに対して、指紋状構造では傷はつかなかった。一方でスチールウールの場合には両者とも傷がつき、改善の余地があることがわかった。

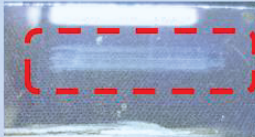


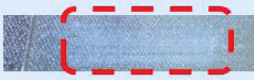
擦り試験	円錐	指紋状構造
JKワイパー 荷重50g	×傷有 	○傷無 
スチールウール 荷重50g	×傷有 	×傷有 

図5. 3. 4. 2 擦り試験結果の外観図

### 5. 3. 5 更なる光学性能改善に向けた改善

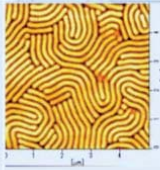
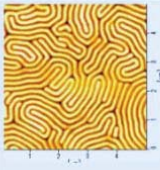

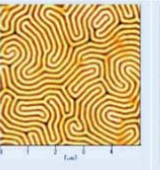
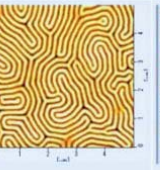
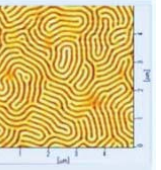
より透明度の高い反射防止部材を開発するためには、ヘーズをもたらすと考えられる点を洗い出し、改善していくことが必要である。以下ではその取り組みについて述

べる。

L/S 構造において、つながりの末端は「欠陥」となり、ヘーズを引き起こすと考えられる。そのため、マイクロ相分離構造の相関長（つながり長さ）はより長くする必要がある。また、PS 凸構造としたときの PS 表面が滑らかでない、元型を作製した際に微細な形状揺らぎが転写されてしまうため、PS 凸マスクの平滑化が必要であり、そのためには溶媒アニール後の BCP 膜を熱アニールにより整える工程が必要である。また凸構造を転写した際の倒れ抑制や、凸構造高さ乱れ抑制も必要である。これらのうち、BCP 元型の改良について以下に述べる。

まず BCP の相関長を長くして、欠陥構造を抑制する検討を行った。第三章で述べた通り、BCP-A の THF 膨潤時の組成は PS 体積がわずかに過多 (PS:PMMA=56:44) であった。同様に BCP-B は PMMA が過多 (45:55) であり、偶然にも両者は単独組成において周期 180 nm という同一幅を示した。そこで両者を任意の割合で混合することで PS:PMMA 体積比を 1:1 に近づければ、欠陥少なく長相関長化できるのではないかと考えた。両 BCP を任意の割合で混合してキャストした BCP 膜の溶媒アニール後の AFM 形状像を表 5. 3. 5. 1 に示す。BCP-A のみの#1 では明線部でドット状のつながり欠陥が 3 か所見られたのに対し、BCP-B のみの#6 では逆に明線の輪状となっていた。第三章において、相分離後 AFM の明線部は PMMA であることがわかっており、PMMA の少ない BCP-A と、PMMA が多い B という体積比を表した結果とみることができる。一方、BCP-A と B を混ぜた#2~4 では、このような欠陥が少なくなった。溶媒アニール条件を最適化したうえで熱アニール処理 (240 °C 16 時間) を加えたのちに酸素プラズマにより PMMA 選択的エッチングを行うと、削り不良箇所なく、断面 PS 凸構造も垂直となった (図 5. 3. 5. 1)。図 5. 3. 1. 1 (右) と比べると凸形状の均質化が歴然としている。ただし、熱アニール時の真空度が 1000 Pa の場合には、基板全体が白濁し、相分離構造も消失した。これはポリマーが酸化した、もしくは BCP に残存したラジカル開始剤が影響を及ぼした可能性がある。この現象は真空度を 7 Pa まで良化させた場合は見られなかったが、熱アニール時間を延長すると再び生じる可能性がある。

表 5. 3. 5. 1 BCP2 種を混合したキャスト膜の相分離結果

#	1	2	3	4	5	6
BCP-A: BCP-B	1:0	1:1	2:3	1:2	1:3	0:1
AFM 形状像						

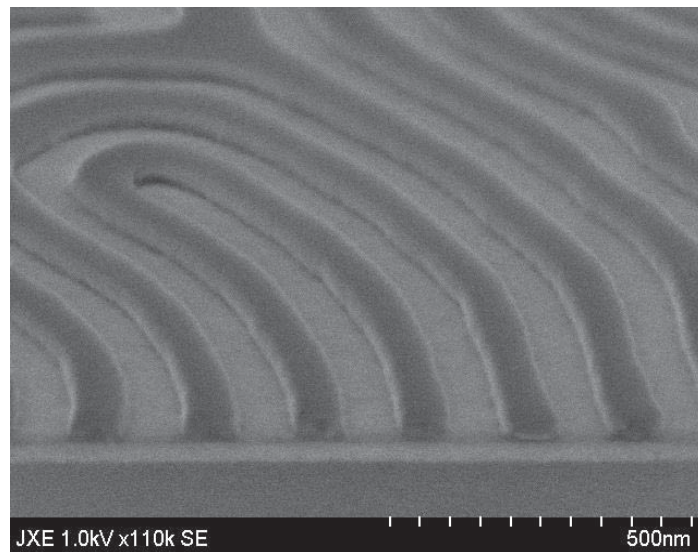


図 5. 3. 5. 1 2種 BCP 混合かつ熱アニールを行った場合の PS マスク  
(ドライエッチング)

一方、BCP を混合するのではなく、単独かつ PDI が 1 に近い BCP (BCP-C) を用いた場合についても検討を行った。溶媒アニール後の AFM 形状像と、熱アニールなしでドライエッチングを行った結果を図 5. 3. 5. 2 に示す。相関長が非常に長くなり (8  $\mu\text{m}$  程度)、欠陥構造も少ないことがわかる。この BCP は、リサイクル GPC を用いた品質評価において、不純物の混入が少ないことが示唆された (図 5. 3. 5. 3)。今後このような高品質の BCP を用いて元型作成することが望まれる。

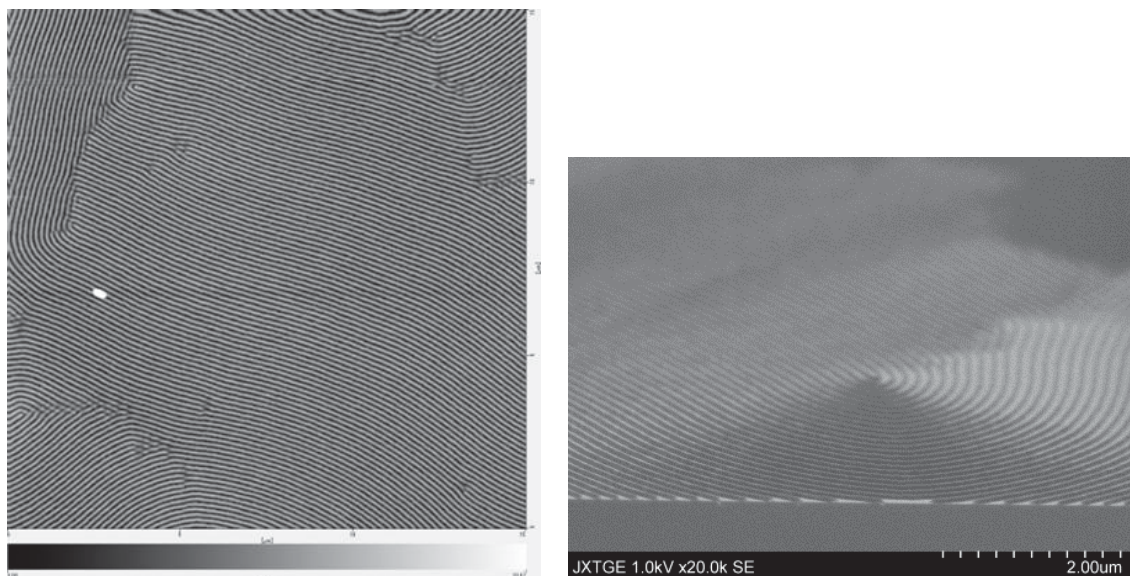


図 5. 3. 5. 2 BCP-C の相分離結果

左：溶媒アニール後 AFM 形状像、右：PMMA 選択的エッチング後の PS マスク

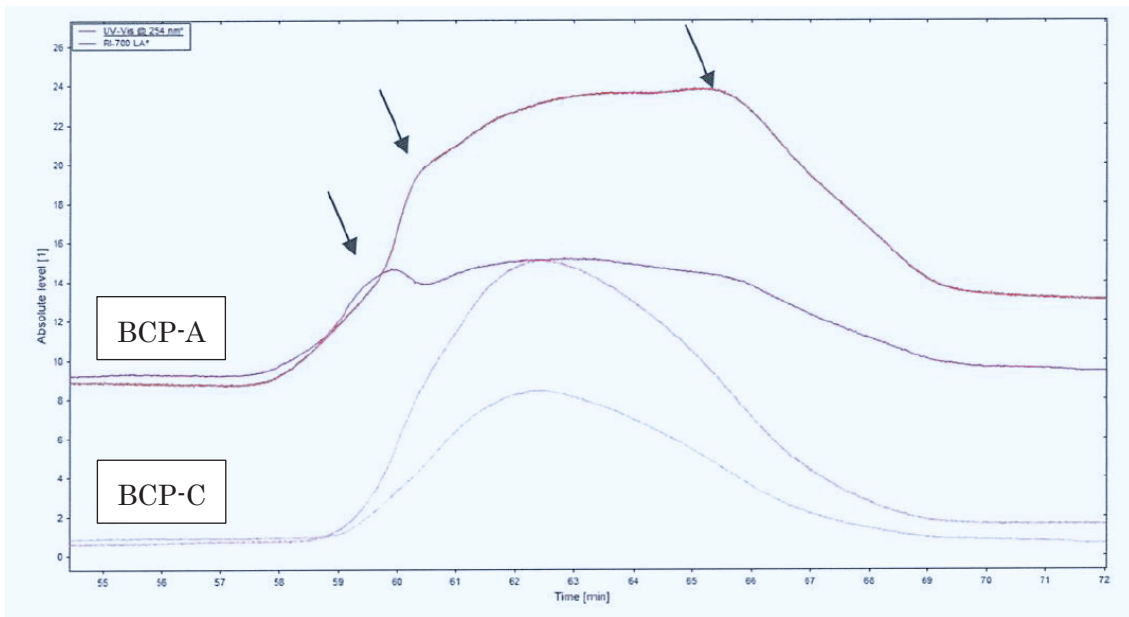


図 5. 3. 5. 3 リサイクル GPC による BCP 評価  
(溶媒：THF)

また、所望のテーパー角を元型にあらかじめつけるという検討も行っている（図 5. 3. 5. 4）。今後形状の最適化が望まれる。

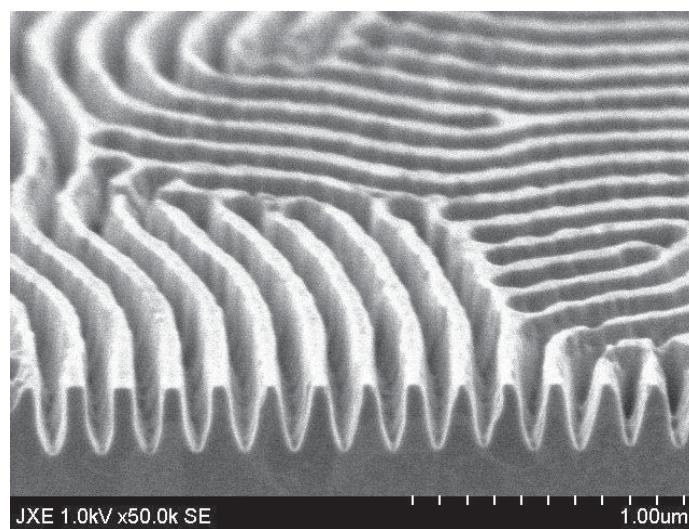


図 5. 3. 5. 4 指紋状テーパー元型試作品の SEM 像

#### 5. 4 本章のまとめ

以上述べてきた通り、超高分子量 BCP のマイクロ相分離構造を鋳型とした、テーパー付き指紋状凹凸構造を、光学材料として応用する検討を行った。マイクロ相分離構造を基板に転写した元型からナノインプリントによって構造を転写し、テーパー形状を工夫することで反射率 (Y 値) 0.1 %程度という無反射膜を開発した。本構造は無機素材で作製することで、擦り耐性の向上が見られた。一方透明度には改善の余地があり、凸形状やつながり改善などにより、実利用が見込める 0.5 %以下を達成できる可能性がある。

#### 5. 5 参考文献

- 1 K. Sato, S. Uchida, S. Toriyama, S. Nishimura, K. Oyaizu, H. Nishide and Y. Nishikitani, *Adv. Mater. Technol.*, 2017, 2, 1600293
- 2 S. Uchida and Y. Nishikitani, *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 1907309
- 3 高橋麻登香、熊谷吉弘、西村涼、特許第 5695607 号(P5695607)
- 4 高橋麻登香、熊谷吉弘、西村涼、特許第 5695608 号(P5695608)

#### 5. 6 謝辞

図 5. 3. 5. 3 に示すリサイクル GPC は日本分析工業 (株) 殿により測定された。

# 第六章：高輝度発光材料の開発

## 6. 1 緒言

第一章 1. 6. 4 項で述べた通り、光を吸収して光を返すフォトルミネッセンス材料の中で、コロイド量子ドットは色純度の高い（発光半値幅の狭い）シャープな発光が可能であり、かつ発光量子収率が高いものが報告されている。しかし、発光量子収率が高い合成法は再現性が十分でないこと、さらに、過剰な配位子を溶液に添加することにより実現されている点が課題であった。そこで我々は、サイズ分散度を揃えること、ならびにコアシェル構造のシェルを均一に成長させることによって、発光量子収率が 100% に近く、かつ再現性の高い合成法ができるのではないかと仮説を立て、検証を行った結果、再現性良く発光量子収率 100% に近い合成法を確立した。

### 6. 1. 1 CdSe コロイド量子ドットの合成・精製法

CdSe コロイド量子ドットの合成法の中で最もよく使われているのがホットソープ法と呼ばれる手法で、高温の界面活性剤溶液中で核生成・成長反応を短時間に行う<sup>1</sup>。核生成温度が高いほど、小さな量子ドットができる。処理時間が長くなると、小さい（表面ケミカルポテンシャルが高い）粒子が溶解し、大きい粒子がさらに成長するというオストワルド成長が起こるため、サイズ分布が広がる（分散が大きくなる）。一方で反応初期に反応を停止させる（急冷する）と、サイズ分布は狭くなる（単分散に近い）が、未反応の原料が多く残ることになる。量子ドットの収率が悪くなるうえ、未反応の原料を除く精製操作を十分に行う必要が生じる。

核生成および成長後、速やかに冷却することで反応を停止させ、その後グローブボックスなどの不活性雰囲気下で良溶媒と貧溶媒を使った再沈殿法により精製を行い、最後は有機溶媒に分散した状態で保管する<sup>2</sup>。界面活性剤は溶媒としてだけでなく、量子ドットを被覆するリガンドとしても作用する。リガンドはアニオン性の X タイプ、非共有電子対を供与する L タイプが知られている<sup>3</sup>。X タイプとしては、アルキルホスホネート、アルキルカルボキシレート、ハライドなどが、L タイプとしては、溶媒として用いるトリオクチルホスフィンオキシドや、トリアルキルホスフィン、アルキルアミンなどが一般的である。

CdSe は六方晶のウルツ鉱構造と、立方晶の閃亜鉛鉱構造を取りうるが、111 方向での層のスタッキングが異なるだけの差であるため（ウルツ鉱：ABAB、閃亜鉛鉱：ABCABC）、熱力学的な安定性の差は小さい。ウルツ鉱構造のほうがやや熱力学的に安定だが、モノマー濃度が高い時には速度論的に閃亜鉛鉱構造が得られる場合がある<sup>1,2</sup>。



図6. 1. 1. 1 ホットソープ法による合成  
左：合成時のガラス器具構成、右：実際の反応系の外観図

### 6. 1. 2 コアシェル型量子ドットからの高輝度発光

半導体が光を吸収すると、価電子帯の電子が伝導体へ励起し、価電子帯に正孔が、伝導体に電子が生じる。これらが一定の条件のもとで再結合するときに発光を伴う。発光を伴わない励起子の失活としては、電子が三重項励起状態への遷移することに伴う熱的緩和や、表面・内部の欠陥に起因するトラップ準位からの失活などが主として知られている<sup>2</sup>。有機分子（リガンド）での表面配位不飽和原子のキャッピングは、アルキル鎖同士の立体反発によりすべての原子と結合することができないため、表面欠陥準位を完全になくすことは不可能である。そこで、元の量子ドットと同じ結晶構造を持ち、格子定数が近く、バンドギャップが量子ドットよりも広く量子ドットを内包するような準位を持つ材料をシェルとして覆ったコアシェル型量子ドットが考案された<sup>4</sup>。この系では、光励起によって生じた正孔、電子（両方、または片方）を、エネルギーの低いコア部に局在化させることができるため、ナノ粒子表面にある配位不飽和原子由来の欠陥準位で励起子が失活することを抑制できる。中でも **CdSe/CdS** コアシェル量子ドットは、コア材料とシェル材料の格子定数が近く、エネルギー準位としても目的を満たし、かつ発光波長が可視域で調節することができるため活発に研究されてきた。

高い発光効率が知られているのはウルツ鉱構造のコアシェル構造である<sup>5</sup>。閃亜鉛鉱構造ではコアシェル構造の合成が比較的困難であること<sup>6</sup>、**CdSe** コアが正四面体形状に成長しやすいために、表面原子の割合が高くなること、コアの直径が方向によって大きく異なることも、発光量子収率が低い要因となっていると考えられる。

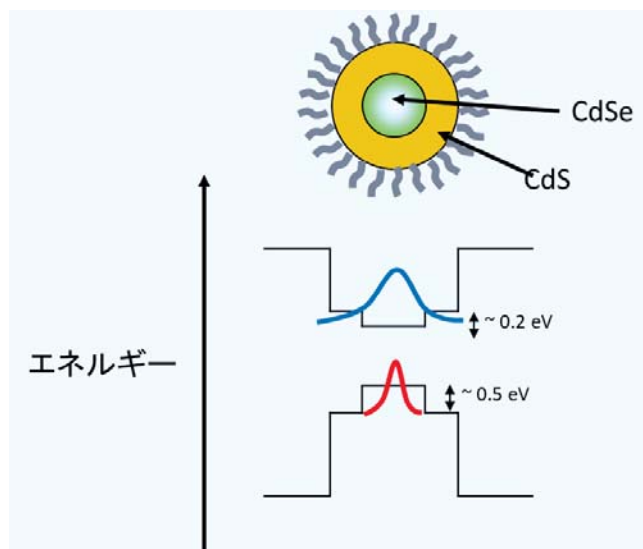


図 6. 1. 2. 1 CdSe/CdS コアシェル量子ドットのバンドダイヤグラム模式図

### 6. 1. 3 CdSe コロイド量子ドットのキャラクタリゼーション

量子ドットを特徴づける最も重要なパラメータは、平均直径と直径の分散度である。直径  $D$  は文献で報告された経験式により、吸収スペクトルの最も長波長側に現れる吸収（第一吸収ピーク）のピークトップ波長  $\lambda$  (nm) から割り出すことができる<sup>7</sup>。

$$D = (1.62974 \times 10^{-9}) \lambda^4 - (2.85743 \times 10^{-6}) \lambda^3 + (1.8873 \times 10^{-3}) \lambda^2 - 0.54736 \lambda + 59.60816$$

式 6. 1. 3. 1

透過電子顕微鏡 (TEM) 明視野像から直接観測することも不可能ではないものの、CdSe の場合はサイズが 4 nm 程度以下では構成原子数が少ないために電子密度が小さく、一般的な TEM では輪郭を識別するのが難しい。分散度に関しても、吸収スペクトルで現れる最も長波長側の吸収ピーク（第一吸収ピーク）の半値半幅が分散度の尺度として使われる<sup>2</sup>。

量子ドットは吸光係数がサイズによって変化するが、同じ文献<sup>7</sup>で報告された以下の直径との関係式によって吸光係数を定めることで、ドット濃度 ( $\text{mol} \cdot \text{dot L}^{-1}$ ) を見積もることができる。なお、 $E_{1s}$  は第一吸収ピークのエネルギー (eV) である。

$$\epsilon = 155507 + 6.67054 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{E_{1s}}{0.10551}\right)$$

式 6. 1. 3. 2

また溶媒に溶解する性質から、NMR でリガンドの濃度を求めることで表面被覆率を見積もることも可能だが、特徴的なシグナル（オレフィン、芳香族など）があつてピークが分離できる場合に限られる<sup>3</sup>。

#### 6. 1. 4 既存技術の課題と解決のための仮説・検証手段

近年、発光輝度が高い CdSe/CdS 量子ドットの合成法が報告されたが、発光増強効果が報告されているアルキルアミンを溶媒として大過剰用いて合成を行っていること、発光量子収率が高いと報告されているが、再現することが困難であった。当初のコアシェル概念上、理想通りのコアシェル構造が合成できれば、一定のシェル厚みにおいて、発光量子収率は 100%となると考えられる。それを実現するための要件として、以下 3 点を仮説とした。

- ①コアとなる CdSe 量子ドットは極めてサイズが揃っている（単分散）ことが必須。コアサイズが多分散の場合、表面ケミカルポテンシャルの違いにより、CdS シェル厚みも多分散になると考えられる。
- ②コア CdSe 合成時に利用するアルキルホスホン酸アニオンと Cd が結合したゲル状物質を十分に取り除く必要がある。アルキルホスホン酸アニオンは、Cd<sup>2+</sup>と強く結合することにより、ウルツ鉱構造の c 軸方向への成長を促す性質があるため、アルキルホスホン酸アニオンが系内に過剰に含まれると、球に近いコアシェル構造が成長することを抑制する恐れがある<sup>8</sup>。
- ③CdS シェルが球に近い形状で等方的に成長する必要がある。

上記の仮説を検証するため、極めて単分散な CdSe 量子ドットを合成し、その精製を十分に行い、かつシェル成長が等方的に進むように合成法を見直した。

### 6. 2 実験項

#### 6. 2. 1 用いた材料

酸化トリオクチルホスフィン（以下 TOPO、99%）、セレン（粉末、Se、99.99%）、酸化カドミウム（CdO、 $\geq 99.99\%$ ）、オレイルアミン（OlAm,70%）オレイン酸（OA、90%）、1-オクタデセン（ODE、90%）、1-オクタンチオール（OcSH、 $\geq 98.5\%$ ）はシグマ・アルドリッチから購入しそのまま用いた。トリ-n-オクチルホスフィン（TOP、99%）は STREM ケミカルから、オクタデシルホスホン酸（ODPA、99%）は PCI Synthesis から購入しそのまま使用した。ローダミン 6 G と 640 は Exciton から購入した。

#### 6. 2. 2 CdSe コア量子ドット合成と精製

ウルツ鉱構造 CdSe コア量子ドットの合成は文献に従って行った<sup>9</sup>。3 g の TOPO、280 mg の ODPA、60 mg の CdO を 25 ml 三口フラスコにはかり取り、冷却管、ガラス管を介した温度計、セプタムを取り付け、真空下、マントルヒーターにて 150 °C、30 分加熱攪拌した。その後アルゴンガスを流しながら 320°Cまで昇温し、CdO と ODPA を反応させた。反応に伴い、褐色の CdO は完全に透明となった。その後グローブボッ

クス中で測り取った TOP 1.5 g をシリンジで反応系に加え、温度を 372°C まで昇温した。あらかじめグローブボックス中で TOP (0.36 g) に溶解した Se (58 mg) をシリンジで一気に加え、15 秒程度保持してから速やかにマントルヒーターを外し、フラスコの外から N<sub>2</sub> ガスを吹き付けることで冷却を行った。系内が 100 °C 以下となつてから、あらかじめグローブボックス中で測り取ったトルエンをシリンジで加えて溶解させ、液をセプタム付サンプルバイアルで回収し、グローブボックス中で再沈殿による精製を複数回行った。初回はトルエン/アセトン、2 回目はクロロホルム/IPA、3 回目はヘキサン/アセトンとし、最後はヘキサン 5 ml に溶解させてグローブボックス中サンプルバイアルに入れて整地した。翌日 (反応後 12 時間以上経つたのち)、ヘキサン溶液が曇つた状態を呈し、そのまま遠心分離することによりゲル状の物質を取り除いた (未反応の原料である Cd(ODPA)<sub>2</sub> と考えられる)。

なお、トルエン溶液、クロロホルム溶液とした時点で、未反応のゲル状原料を分解する目的でノナン酸やオクチルアミンを加えることがあるが、この操作を行った場合、量子ドットのリガンドとしてこれらが配位する可能性があるため、加えずに精製した。この溶液を 100 倍程度に希釈してから吸収スペクトルを測定し、式 6. 1. 3. 1 および 6. 1. 3. 2 をもとに濃度を決定した。

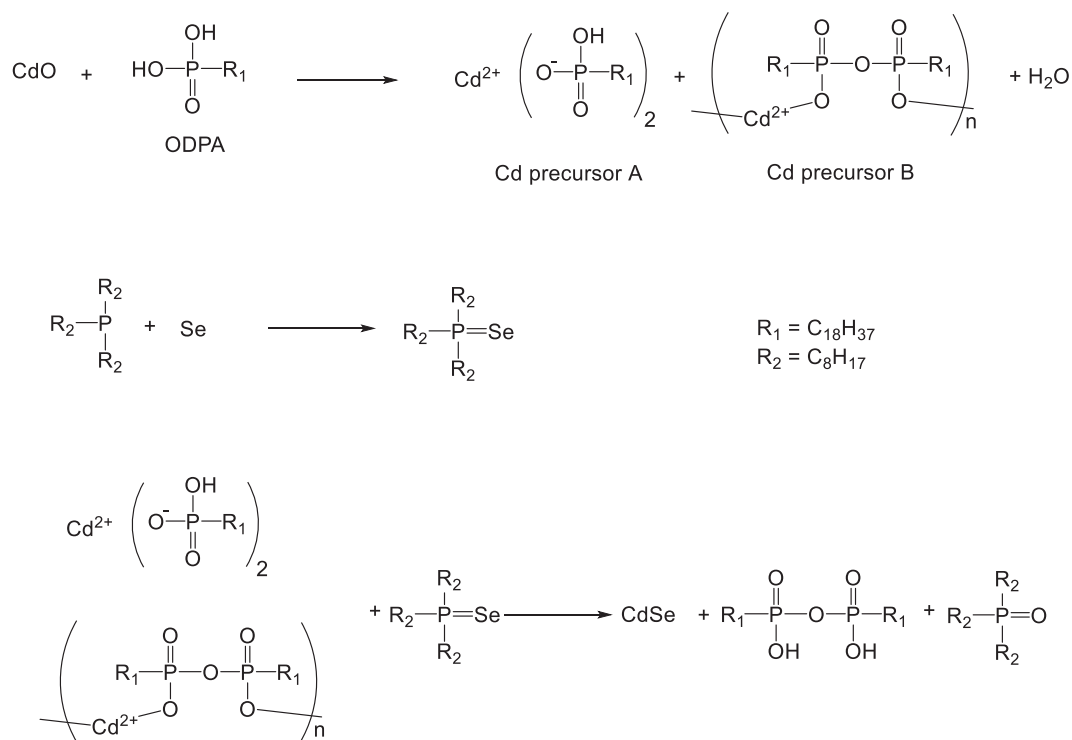


図 6. 2. 2. 1 ウルツ鉱型コロイド量子ドットの合成スキーム

### 6. 2. 3 CdSe/CdS コアシェル量子ドット合成と精製

まず初めに文献通りに合成を行ったところ Cd (oleate)<sub>2</sub> 前駆体が室温によっては ODE 溶液中で析出することが分かったため、ODE 溶媒の一部をオレイン酸に変えた溶液を前駆体とし、その他は文献に従った<sup>5</sup>。前項で求めた量子ドット濃度をもとに、シェルとなる CdS の原料溶液を準備した。合成手順は以下の通り。

200 nmol 相当の CdSe 量子ドットを含むヘキサン溶液を測り取り、冷却管を取り付けた 50 ml 三口なすフラスコ中に ODE 3ml、OlAm 3ml とともに加えてまず室温で真空脱気してヘキサンを除き、その後 120 °C で 30 分加熱真空乾燥した。

CdO 500 mg, オレイン酸 9.831 ml (CdO との錯形成するために必要な量の 10 倍)、ODE を 9.64 ml 加えて 300°C 以上で加熱し、150°C で水を除くことで、0.2 mol L<sup>-1</sup>Cd 前駆体溶液を得た。CdS が 6 モノレイヤー分相当の Cd およびその 1.2 当量分の S 前駆体溶液を、全量が 6ml になるように ODE で薄めてそれぞれ調製した。丸底フラスコを Ar 下 310 °C へ昇温しながら、系が 250 °C になってから 3 ml/min の速度で前駆体溶液の滴下を開始し、本滴下を 2 時間かけて行った。滴下終了後、オレイン酸を加えてさらに 10 分保持した後、放冷した。得られた溶液にグローブボックス中で酢酸メチルを貧溶媒として加えて遠心分離し、2 および 3 回目の洗浄では良溶媒をヘキサン、貧溶媒をアセトンとして精製を行った。

なお、反応の途中で少量の溶液を分取し、精製せずに TEM 観察を行った。

次に、上記の手法においてオレイルアミンを除いた系（量子ドット濃度を同一にするため ODE 3 ml を追加で加えた）で合成を行い、同様に精製した。

### 6. 2. 4 発光特性評価

濃度の異なる 3 種のローダミン液において発光ピークエリアを Y 軸に、励起波長における吸光度を横軸に取り、検量線の傾きの比から発光量子収率（相対法）を測定した。

$$\Phi_X = \Phi_{ST} \left( \frac{\text{Grad}_X}{\text{Grad}_{ST}} \right) \left( \frac{\eta_X^2}{\eta_{ST}^2} \right)$$

式 6. 2. 4. 1

絶対法での測定は、文献で開発された積分球と CCD を組み合わせた測定装置にて行った<sup>10</sup>。

## 6. 3 結果と考察

### 6. 3. 1 CdSe コア量子ドットの合成

一例として、372 °C で合成し精製した CdSe 量子ドットの吸収・蛍光スペクトルを図 6. 3. 1. 1 に示す。合成の初期段階（15 秒程度）で反応を止めることで、吸収ピークの半値半幅が過去の文献と同等かそれ以上に狭い(13 nm)、短分散なコアを得

ることができた<sup>11</sup>。第一吸収ピーク波長は 562 nm で、文献<sup>7</sup>の計算式 6. 1. 3. 1 に従うと 3.46 nm となる。発光ピークは 574 nm、半値幅は 24 nm で、文献と同等かそれ以上に単分散であった。

希薄溶液を Cu メッシュグリッドにキャスト後、乾燥して測定した TEM 明視野像を図 6. 3. 1. 2 に示す。6. 1. 3 項で述べた通り、CdSe は比較的軽元素で電子が少ない上に粒子が小さい（原子数が少ない）ため明瞭に観察はできなかった。そのうえで TEM 像を自動粒径測定ソフト（pebble）で真円と仮定して測定した粒径は、 $4.46 \pm 0.36$  nm ( $\sigma / D = 8.1\%$ ),  $N=85$  となった。

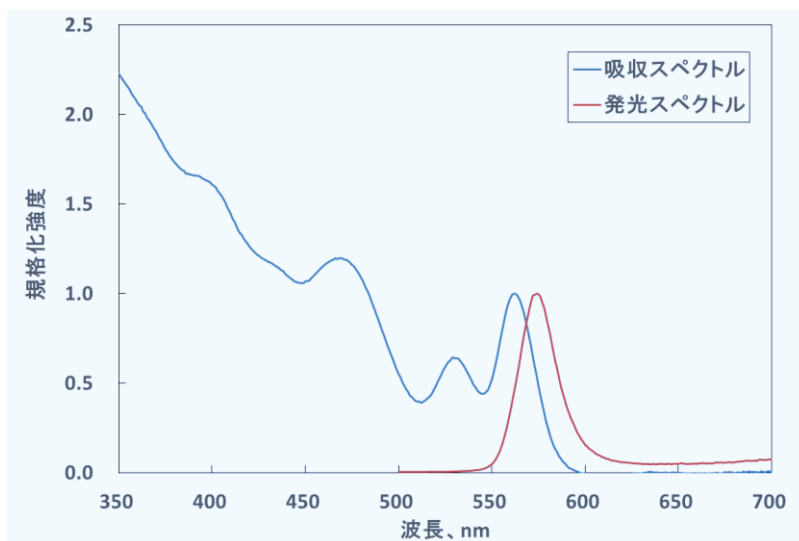


図 6. 3. 1. 1 CdSe ナノ粒子の吸収スペクトル（溶媒：ヘキサン）

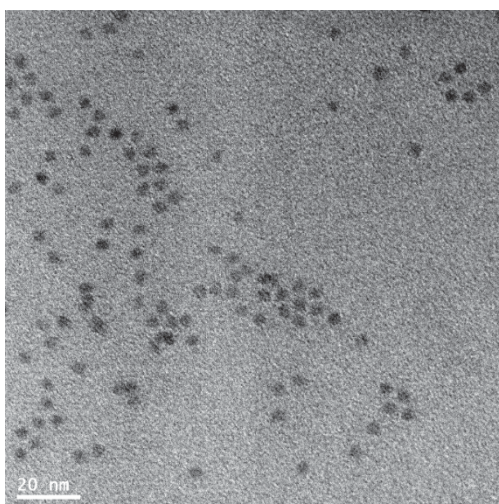


図 6. 3. 1. 2 CdSe ナノ粒子の TEM 明視野像（71000 倍）

また、合成翌日に徐々に生じてくる透明ゲル状の物質を除かずに CdS シェル化を行うと、分散度が悪く、また楕円に近いような形状ができた。このことから、CdSe からのゲル状の物質（原料  $\text{Cd}(\text{ODPA})_2$  と推察）の分離は等方的なシェル成長のために重要であることが示唆された。

### 6. 3. 2 CdSe/CdS コアシェル量子ドットの合成

オレイン酸を Cd に対して大過剰加えた原料を使い、オレイルアミンを加えて行った合成において、オレイン酸を加える前の段階で分取した液の TEM を測定したところ、三角形の透過像を示す量子ドットが発生していることを観測した（図 6. 3. 2. 1 左）。当初閃亜鉛鉱構造となっていることを疑い、XRD 測定を行ったが、ウルツ鉱構造であることが確認された。オレイン酸がアニオン性（X タイプ）の配位子となるような条件の場合に、六角形ピラミッド形状の異方成長が報告されていることから、フリーのオレイン酸とアミンが反応することによって中和反応でオレイン酸がアニオン性となり、このような異方成長が進んだと考えている<sup>12</sup>。

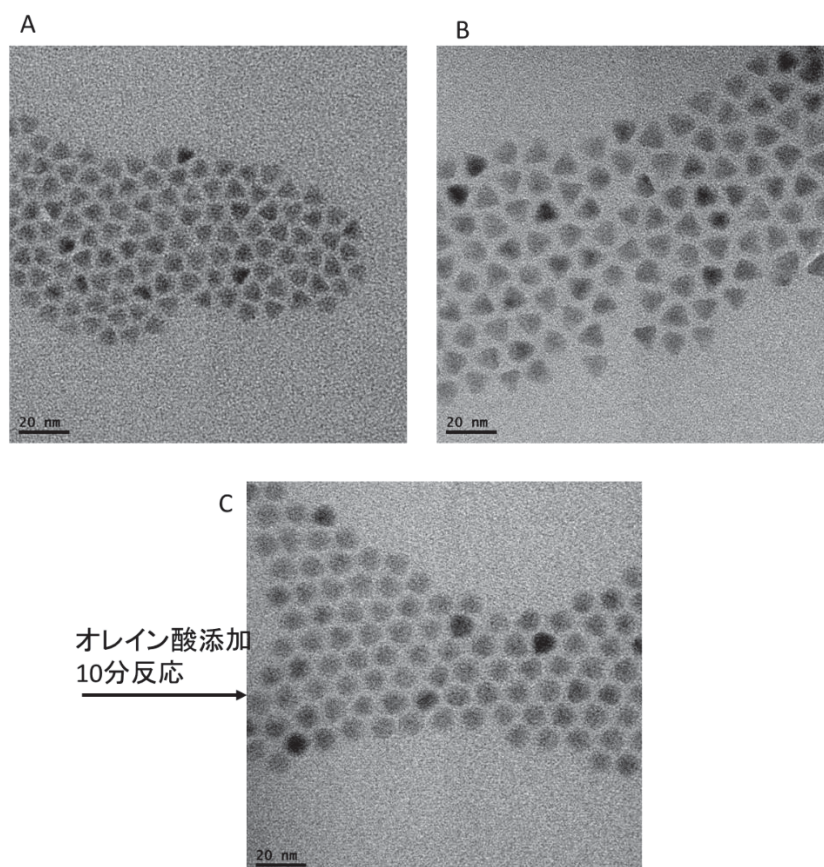


図 6. 3. 2. 1 オレイルアミンありでの CdS シェル成長反応途中溶液のドット TEM (A : 63 分反応後、B : 120 分反応後、C : オレイン酸添加 10 分反応後)

この合成法で得られた図6.3.2.1内Bの構造のナノ粒子について、原子の解像度をもつ HAADF-STEM 測定を行った結果、ウルツ鉱構造であることと、内部に直径 4 nm 前後の CdSe コアが観察され、確かにウルツ鉱構造のコアシェル構造が成長したことを確認した (図6.3.2.2) <sup>13-16</sup>。さらに、(0001) 面が広がっていることがわかる。この面には Cd が露出することが知られており、X タイプのオレイン酸アニオンが配位して安定化していたと推察できる。

この三角形状の粒子は、オレイン酸を加えて 10 分アニールすることで円形に近い形状に変化した (図6.3.2.1C)。これはすなわち、アミンの量を上回るオレイン酸が系内にあると、オレイン酸自身は (プロトンを引き抜かない限り) X タイプの配位子ではなく、配位子交換が行われた結果、六角錘構造が熱的に安定ではなくなると推察できる。すなわち、オレイン酸自身は等方的成長には有利であり、アミンを加えなければ等方的なシェル成長ができるのではないかと考えた。

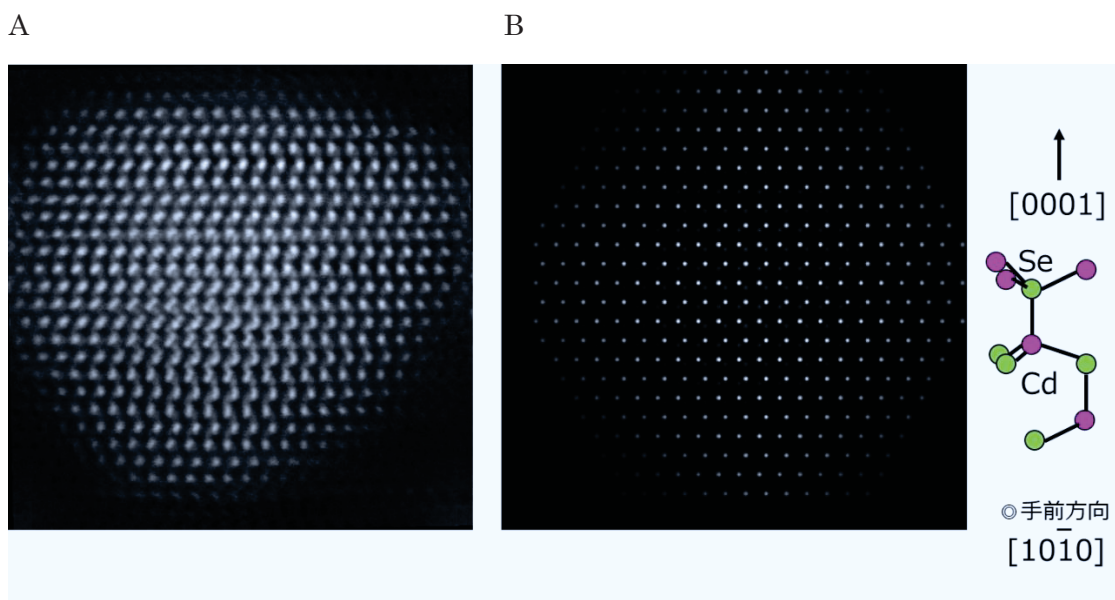


図6.3.2.2 三角形状粒子の HAADF-STEM 像

A: Z-コントラスト像 <sup>13</sup>、B: 4 nm CdSe コア、2 nm 厚み CdS シェルがある場合の Z-STEM モデル <sup>14</sup>

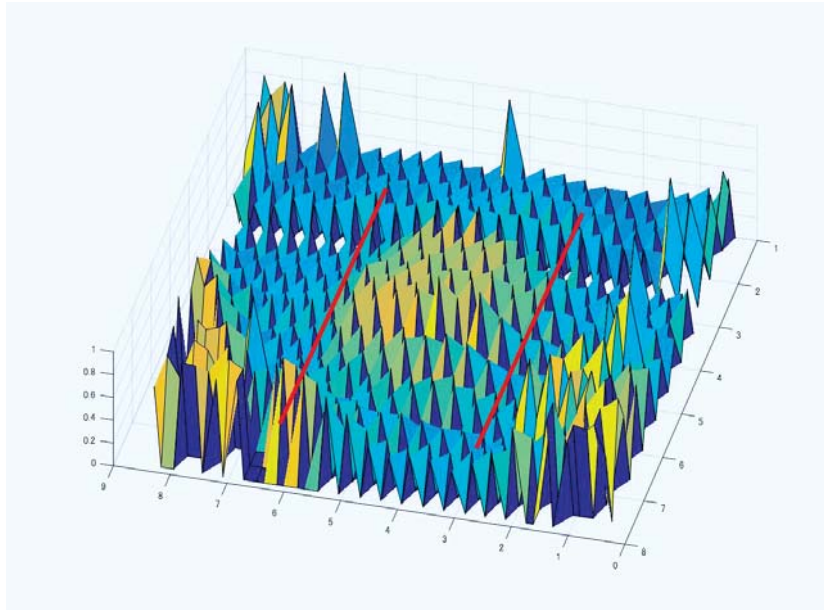


図6. 3. 2. 3 Z-STEM 像の強度解析  
(ABC 構造となっていた 1 ラインは除外した)

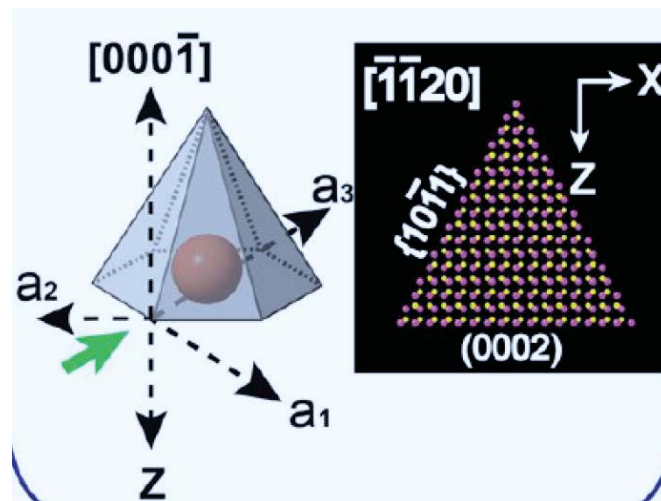


図6. 3. 2. 4 文献で報告されている六角錐構造<sup>12</sup>

次に、等方的なシェル成長を目指してオレイルアミンなしでの合成を検討した。シェル成長反応中に分取したサンプルの TEM 結果を図6. 3. 2. 5に示す。どの TEM 像でも三角形のドットは観察されず、等方的に成長したことが示唆された。

TEM 像から得られるナノ粒子径から CdSe 粒子径（光学的に得られたもの）を引いて CdS（1 モノレイヤーで 0.35 nm<sup>5</sup>）の厚みで割り返して得られるシェルの層数を図6. 3. 2. 6に示す。精製後に若干サイズが縮んでいるが、TEM でも 10%程度の誤差があるためそれを含んでいると解釈した。

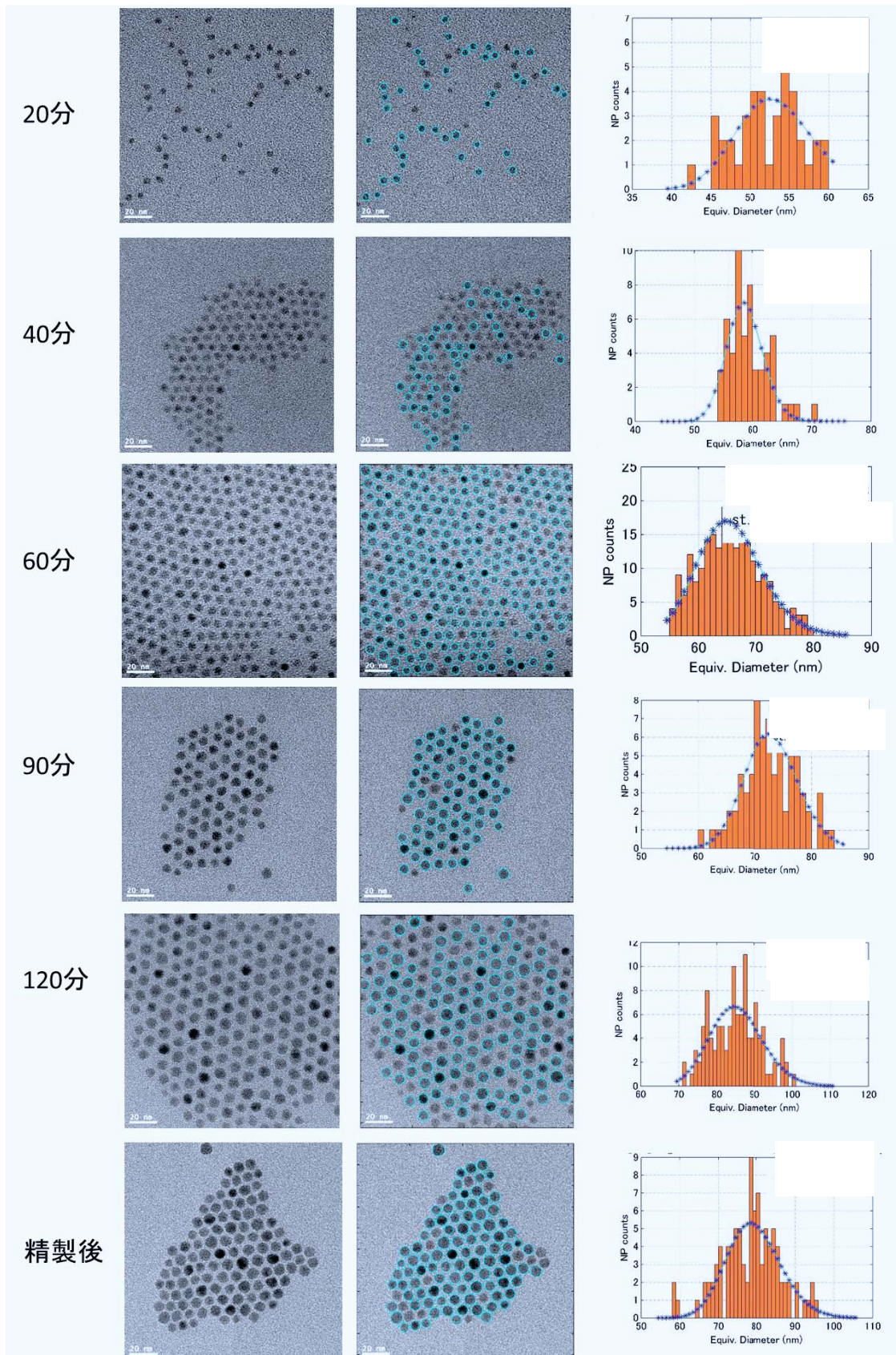


図6. 3. 2. 5 オレイルアミンなしでの CdS シェル成長反応

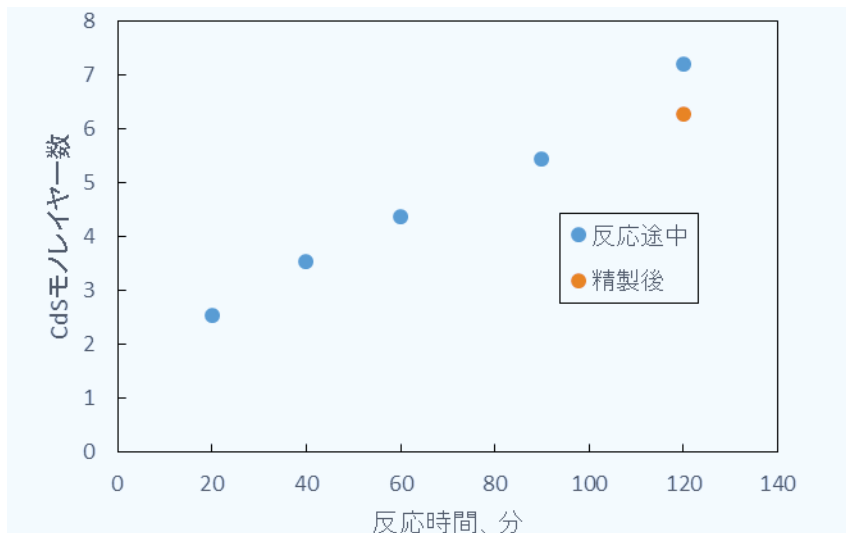


図 6. 3. 2. 6 CdS シェルのレイヤー数経時変化

### 6. 3. 3 発光性能

反応途中および精製後のコアシェルナノ粒子について、相対法で発光量子収率を測定した結果を図 6. 3. 3. 1 に示す。横軸は図 6. 3. 2. 6 で得られた CdS レイヤー数とした。6 層を超えてから、発光の量子収率が 100 % を超えており、高い発光収率は示唆されるもののこの手法では精度の良い測定は困難と判断した。そこで、より精度の高い手法として NIST トレーサブルな光源を用いて、CCD を検知管とする絶対法にて再評価した<sup>10</sup>。結果を図 6. 3. 3. 2 に示す。励起波長に寄らずほぼ 100 % の発光量子収率を示していることが確認できた。

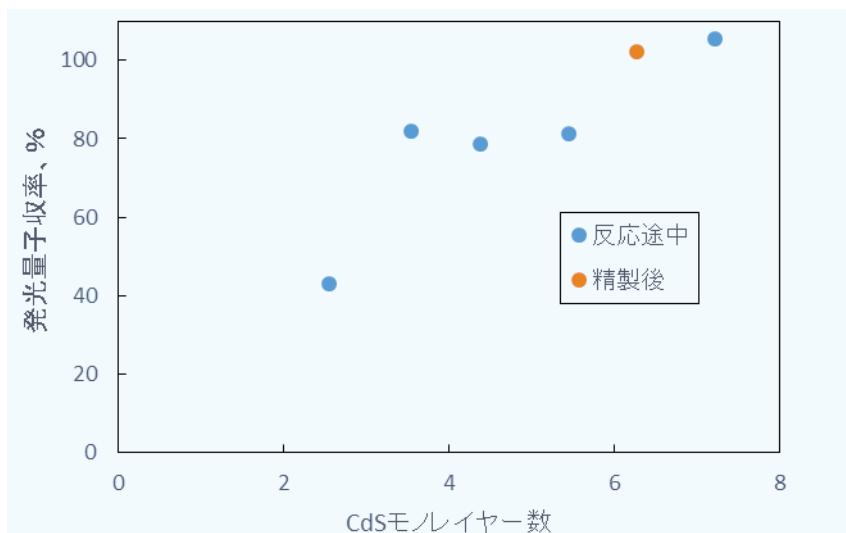


図 6. 3. 3. 1 CdS 厚みと発光量子収率（相対法）の関係

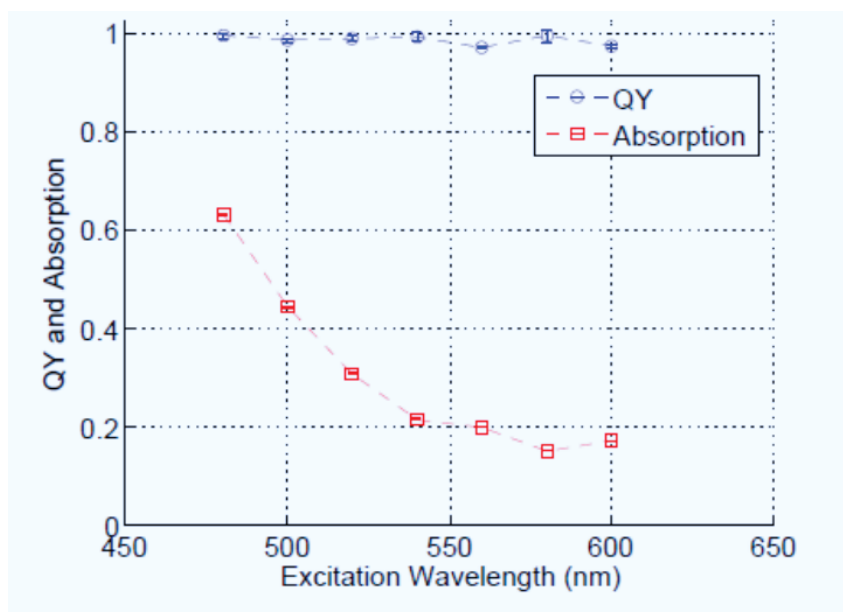


図6. 3. 3. 2 CdS厚みと発光量子収率（絶対法）の関係  
（プロットの大きさが誤差を示す）

精製後のナノ粒子の吸収スペクトルと発光スペクトルを図6. 3. 3. 3に示す。文献と同様に、CdS由来の短波長側の吸収強度が増えている。発光スペクトルは半値幅 27 nm という非常にシャープな発光が得られた。

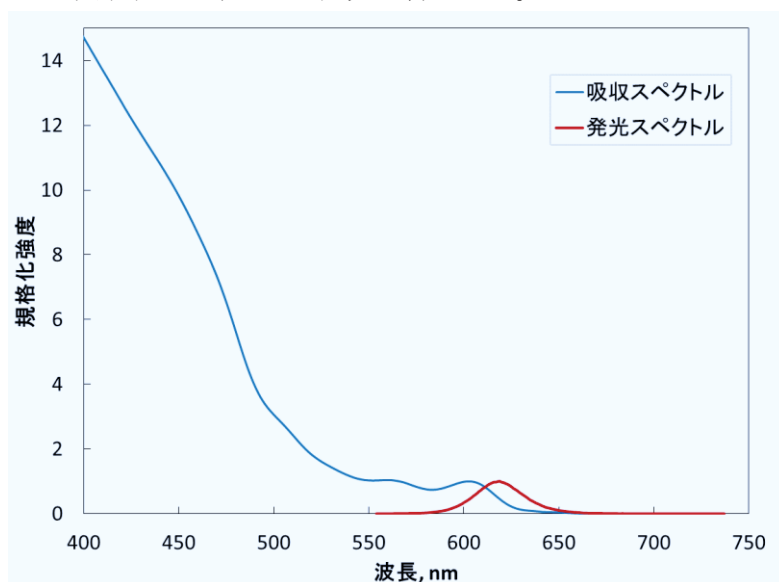


図6. 3. 3. 3 高輝度発光を示すコアシェル量子ドットの吸収・蛍光スペクトル

発光スペクトル半値幅について、反応途中における経時変化を図6. 3. 3. 4に示す。一旦半値幅は 22 nm 以下まで狭まり、その後膨らんでいく様子が観察された。この現象は同様に合成した際にいつも見られた。発光量子収率でなく、センサー用途

などで半値幅が重要になる場合には、このようなシャープな発光を示すようなシェル厚みで反応を止めるのが良いことがわかった。

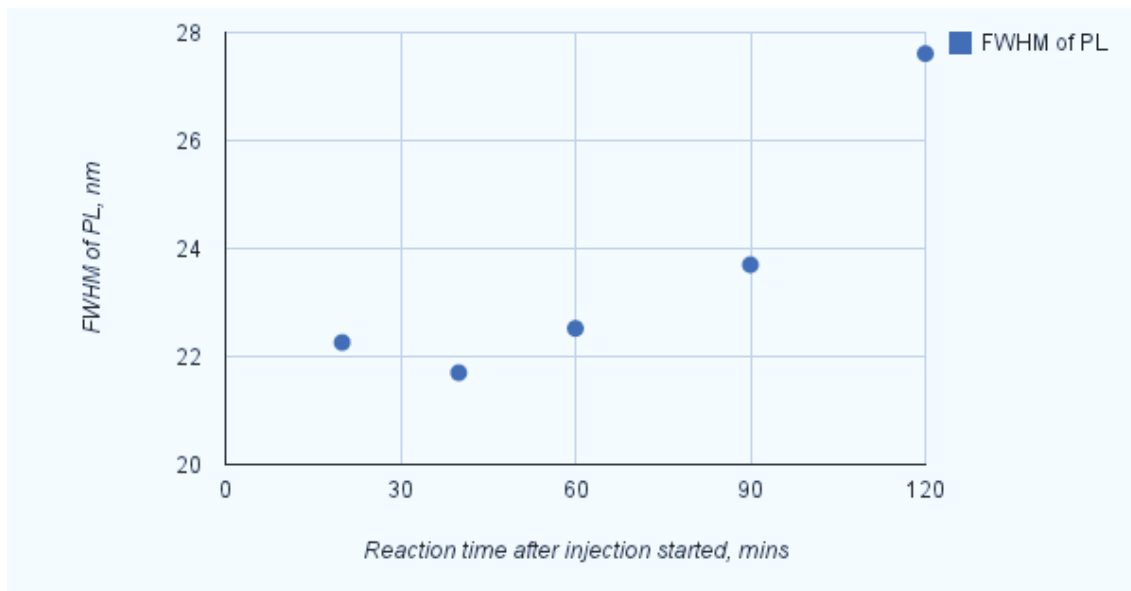


図6. 3. 3. 4 CdS シェル化反応経過時間と発光半値幅(FWHM)の関係  
(励起波長：560 nm)

また、今回掲載した CdSe 量子ドットおよび高輝度発光を示した CdSe/CdS 量子ドットを紫外線で励起した際の発光の様子を図6. 3. 3. 5に示す。肉眼でも高輝度のものは明らかに眩しく観察された。

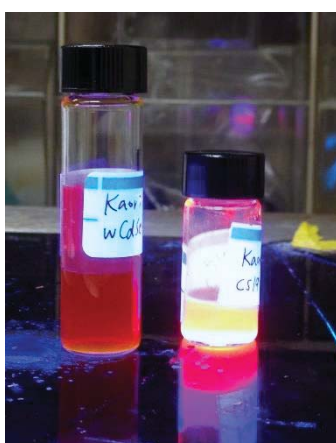


図6. 3. 3. 5 高輝度量子ドットの外観  
(左：CdSe コア、右：100%発光量子収率を示した CdSe/CdS コアシェル)

#### 6. 3. 4 高い発光量子収率の考察

なぜ 100 %に近い発光量子収率が得られたのか考察する。使用した CdSe は過去の文献と比べて非常に単分散であり、かつ表面に未反応の原料が残らないように注意して精製した。過去の文献を調べた限り、そういった点を特記している事例はない。おそらく、単分散にするために反応時間を非常に短くした結果、原料が大幅に余ったので原料の存在が顕在化したのではないかと考えている。また、CdS シェル化反応時にオレイン酸を過剰に加え、かつアミンのような供与性配位子を入れなかったことで、シェルが結晶面による成長速度の差を示さずに均一に成長したことが実験結果から示された。

以上のようなコアサイズの単分散性とシェルの均一成長によって、理論形状に近い材料が合成できたと推察する。なお、CdS シェルをさらに厚く成長させると、発光量子収率は低減することも分かった。これは分散性が悪くなるためと推察する。

さらに、本系では発光増強効果をもつアミンを一切加えていないことから、ポリマーに混ぜて使う波長変換フィルムにおいても、同様の高輝度を実現できると考えられる。

#### 6. 4 本章のまとめ

以上のように、極めて発光量子収率の高いコロイド量子ドットの合成法を開発した。その検討過程において、異方成長したウルツ鉱型量子ドットを発見し、それがアニオン性となったオレイン酸の面特異的吸着によって生じている可能性を示した。

なお、本検討で得られた高輝度量子ドット合成法の発見は、誤差が一桁小さい、新しい発光量子収率測定法の開発につながった<sup>17</sup>。また CdS シェル化反応の途中で見出された極めて半値幅の狭い発光の CdSe/CdS コアシェル量子ドットをポリマーに分散することでポリマー内の圧力センサーとして使用できることが明らかとなった<sup>18</sup>。

#### 6. 5 参考文献

- 1 Y. Yin and A. P. Alivisatos, *Nature*, 2005, **437**, 664–670.
- 2 A. L. Rogach, Ed., *Semiconductor nanocrystal quantum dots: synthesis, assembly, spectroscopy, and applications*, Springer, Wien ; New York, 2008.
- 3 N. C. Anderson, M. P. Hendricks, J. J. Choi and J. S. Owen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 18536–18548.
- 4 B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen and M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 9463–9475.
- 5 O. Chen, J. Zhao, V. P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D. K. Harris, H. Wei, H.-S. Han, D. Fukumura, R. K. Jain and M. G. Bawendi, *Nat. Mater.*, 2013, **12**, 445–451.
- 6 W. Nan, Y. Niu, H. Qin, F. Cui, Y. Yang, R. Lai, W. Lin and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012,

- 134**, 19685–19693.
- 7 J. Jasieniak, L. Smith, J. van Embden, P. Mulvaney and M. Califano, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 19468–19474.
- 8 L. Manna, E. C. Scher and A. P. Alivisatos, 7.
- 9 L. Amirav and A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 1051–1054.
- 10 N. D. Bronstein, Y. Yao, L. Xu, E. O'Brien, A. S. Powers, V. E. Ferry, A. P. Alivisatos and R. G. Nuzzo, *ACS Photonics*, 2015, **2**, 1576–1583.
- 11 Z. A. Peng and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 183–184.
- 12 R. Tan, Y. Yuan, Y. Nagaoka, D. Eggert, X. Wang, S. Thota, P. Guo, H. Yang, J. Zhao and O. Chen, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 4097–4108.
- 13 T. Sannomiya, Unpublished work
- 14 F. Hosokawa, Unpublished work
- 15 A. V. Kadavanich, T. C. Kippeny, M. M. Erwin, S. J. Pennycook and S. J. Rosenthal, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 361–369.
- 16 S. Rosenthal, J. McBride, S. Pennycook and L. Feldman, *Surf. Sci. Rep.*, 2007, **62**, 111–157.
- 17 D. A. Hanifi, N. D. Bronstein, B. A. Koscher, Z. Nett, J. K. Swabeck, K. Takano, A. M. Schwartzberg, L. Maserati, K. Vandewal, Y. van de Burgt, A. Salleo and A. P. Alivisatos, *Science*, 2019, **363**, 1199–1202.
- 18 M. A. Koc, S. N. Raja, L. A. Hanson, S. C. Nguyen, N. J. Borys, A. S. Powers, S. Wu, K. Takano, J. K. Swabeck, J. H. Olshansky, L. Lin, R. O. Ritchie and A. P. Alivisatos, *ACS Nano*, 2017, **11**, 2075–2084.

# 第七章：本研究のまとめと今後の展望

## 7. 1 本研究のまとめ

本博士論文では、新規光学材料（無反射膜、偏光発光フィルム）の開発のために必要となる要素技術を開発した。まず無反射膜開発に際しては、ブロック共重合体マイクロ相分離現象を用いて、180 nm 周期という超巨大周期を、超巨大分子量 PS-*b*-PMMA を用いて実現した。溶媒アニール中の相分離現象の実空間・実時間モニタリング手法として AFM を活用し、フォース・ディスタンスカーブ測定を用いて膨潤度を測る手法を開発した。これにより、8 倍以上という超高膨潤度を長時間安定に維持できるようになった。この手法により、超巨大周期構造を安定して作ることができるようになった。本測定法では観測できない薄膜の厚み方向の相分離は、様々な静的測定手法を検討した結果、熱を加えずに測定可能な凍結切断からの断面方向 O<sub>2</sub>-プラズマエッチングによるコントラストを付与する手法が最も適していることが明らかとなった。さらに、溶媒アニール下その場観察手法を開発したことにより、6 インチという大きさの基板でも安定にブロック共重合体をマイクロ相分離できるようになり、そこから得られたポリスチレン凸マスクを用いてドライエッチングすることによってナノインプリントの元型を作製し、それを UV 硬化樹脂や無機材料で転写することにより、レプリカを複製した。このレプリカは優れた反射防止性能を示した。無機材料では擦り耐性が改善していたが、更なる改善が求められる。次に偏光発光フィルム開発に向けて必要となる高輝度発光材料として、CdSe/CdS コアシェル型量子ドットが 100 % に近い発光特性を示す合成法を開発した。また、配位子の配合条件によってはウルツ鉱構造を維持したまま六角錘状の CdS シェル成長が発現することを発見した。この原因として過剰なオレイン酸アニオン配位子が異方成長をもたらしているかと推定した。

## 7. 2 今後の展望

本博士論文で開発した技術はそれぞれの分野において応用が期待される。

第三章で示したその場観察手法は、より厚いブロック共重合体にも適用可能であり、その他の柔らかい材料の表面構造解析にも応用できる。第五章で示したレプリカ技術は、この分野に限らず様々な用途で応用可能であり、形状によっては超撥水性も付与することができる。

高輝度量子ドット合成法は、新しい発光量子収率の測定法を開発するために役立てられた<sup>1</sup>。また、この合成法は量子ドットを発光体として使うすべての用途に応用可能で

あり、様々なデバイスにおけるエネルギー効率改善に寄与できる。次に、異方性量子ドット成長についても、他の論文においてウルツ鉱構造で異方成長した粒子が、面特異的な触媒性能を示す例も報告されており、様々な機能性が期待できる。最後に、本論文で開発した各要素技術を組み合わせることで、偏光発光フィルムの開発が可能となる。図 7. 2. 1 に示す通り、第三章で用いたブロック共重合体は、電子線ビームによる選択的下地処理により、誘導自己組織化することがわかっている。この技術を使えば、L/S 形状の凸構造を複製できる。この中に、異方性を持たせた（ロッド形状の）偏光発光材料を配向させることにより、偏光発光フィルムが実現する。

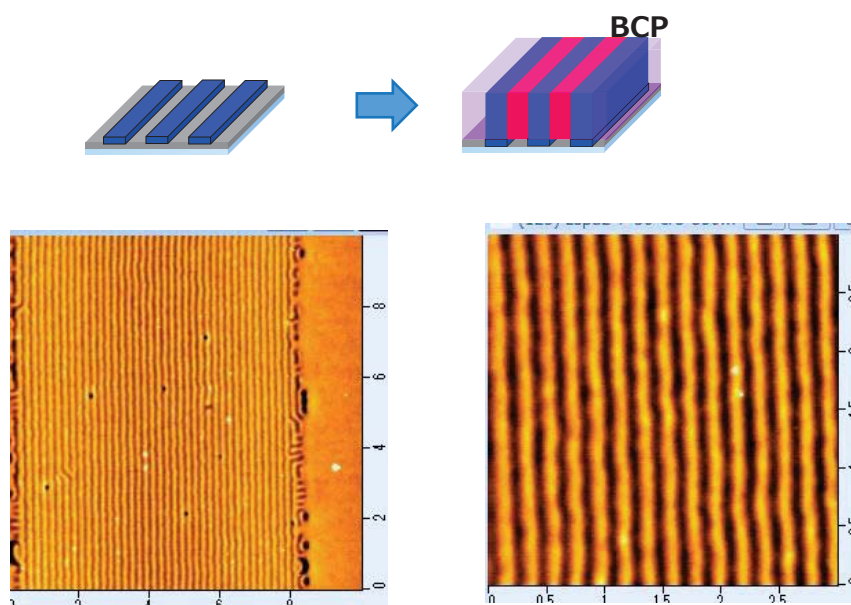


図 7. 2. 1 超高分子量ブロック共重合体の誘導自己組織化

### 7. 3 参考文献

- 1 D. A. Hanifi, N. D. Bronstein, B. A. Koscher, Z. Nett, J. K. Swabeck, K. Takano, A. M. Schwartzberg, L. Maserati, K. Vandewal, Y. van de Burgt, A. Salleo and A. P. Alivisatos, *Science*, 2019, 363, 1199–1202

## 研究の外部発表

### 国際学術雑誌

1. D. A. Hanifi, N. D. Bronstein, B. A. Koscher, Z. Nett, J. K. Swabeck, K. Takano, A. M. Schwartzberg, L. Maserati, K. Vandewal, Y. van de Burgt, A. Salleo and A. P. Alivisatos, *Science*, 2019, 363, 1199–1202
2. M. A. Koc, S. N. Raja, L. A. Hanson, S. C. Nguyen, N. J. Borys, A. S. Powers, S. Wu, K. Takano, J. K. Swabeck, J. H. Olshansky, L. Lin, R. O. Ritchie and A. P. Alivisatos, *ACS Nano*, 2017, 11, 2075–2084
3. K. Takano, T. Nyu, T. Maekawa, T. Seki, R. Nakatani, T. Komamura, T. Hayakawa and T. Hayashi, *RSC Adv.*, 2020, 10, 70–75

### 特許出願

1. PCT/JP2018/019479、高野香織、田中大直、關 隆史、後藤正直、先願 2017-100040
2. PCT/JP2018/020775、竹下彩乃、高野香織、高橋麻登香、關 隆史、先願 2017-108305

## 謝辞

まず初めに、博士課程でコロイド量子ドットを研究できる環境を与えてくださり、ブロック共重合体マイクロ相分離その場観察手法の開発にもご尽力くださった東京工業大学林智広准教授に深くお礼申し上げます。分野横断的な研究を博士論文としてまとめるのに大変時間がかかりましたが、それを温かく見守り励ましていただきました。どうもありがとうございました。

東京工業大学早川晃鏡教授には、ブロック共重合体マイクロ相分離について学術指導いただきました。論文投稿に際しては大変お忙しい中、時間をかけてご指導くださいました。おかげさまで **Hot article** にも選んでいただくことができました。どうもありがとうございました。

アメリカのローレンスバークレー国立研究所へコロイド量子ドットの研究のため社費留学させていただくに際し、**JXTG エネルギー (株)** の錦谷禎範さん (現早稲田大学教授)、京都大学北川進教授には **Paul Alivisatos** 教授の研究室への配属の機会を作っていただきました。お二方のご尽力がなければ、とても手にすることができない貴重な研究の機会を頂きました。深くお礼申し上げます。また配属先の **Paul Alivisatos** 教授にはコロイド量子ドットの世界最先端の研究環境を与えていただきました。当時研究室の博士課程学生であった **Fadekemi Oba** さん、**Tina Ding** さん、**Noah Bronstein** さんには量子ドットの合成や分析方法を親身になって教えて頂きました。カリフォルニア大学バークレー校の **Hiroyuki Kai** さんには光学データのプログラム処理法開発でお世話になりました。深くお礼申し上げます。

所属会社の **JXTG エネルギー (株)** では、西村涼さん (現東京工業大学客員教授) に、量子ドットの合成からブロック共重合体マイクロ相分離にわたる研究テーマを与えていただきました。これらの基礎研究は非常に面白く、魅了されました。深くお礼申し上げます。關隆史さんには、超高分子量ブロック共重合体マイクロ相分離を実現したパイオニアとして、基礎からご指導いただきました。關さんの温かいご指導がなければ、再現性のある相分離条件を見つける手段を確立するところまでたどり着けませんでした。私の研究の師匠として、今後ともご指導のほどよろしく願いいたします。また、所属部署の田中大直さん、後藤正直さんには無反射技術の光学シミュレーションを、竹下彩乃さん、高橋麻登香さんには無機材料への転写技術を、立花真林さん、須崎吾郎さん、福田靖さんにはナノインプリント転写技術を教わりました。鳥山重隆さんにはグループ長として研究の進め方をご指導いただきました。派遣社員の佐藤佳奈子さんには断面 **SEM** を美しく取る手法を開拓していただきました。宮城伸さん、山本唯さんにはブロック共重合体ペレットの相分離状態解析でお世話になりました。

東京工業大学林研究室の丹生隆さん、前川達洋さんには溶媒アニール下 **AFM** 測定法開発にご尽力いただきました。セルの設計から測定条件の検討、24 時間の連続測定まで寝る

間も惜しんで一緒にがんばっていただきました。初めて指紋状構造が伸びていっている様子が観察できた時の感動は忘れられません。お二人のおかげです。どうもありがとうございました。

東京工業大学早川研究室の中谷隆一さんには、指紋状構造のつながり性を定量化するためのプログラムを作成いただきました。この結果によって投稿論文を客観的にまとめることができました。また、SAXS 測定や相分離ペレットの染色断面 TEM 観察でもお世話になりました。どうもありがとうございました。駒村貴裕さんにも染色断面 TEM 観察や相分離結果の解釈などご相談させていただきました。どうもありがとうございました。米国ウィスコンシン大学マディソン校の Padma Gopalan 先生には超高分子量ブロック共重合体マイクロ相分離結果の考察にお知恵を拝借しました。大変親身に相談に乗っていただきどうもありがとうございました。東京工業大学の三宮工先生には HAADF-STEM で量子ドットの原子観察でご協力いただきました。細川史生様には解析の元となる理想形について計算にご尽力いただきました。大変感謝しております。

最後に、長きにわたり私の博士号取得に向けた生活を支えてくれた家族に感謝いたします。