

ナノインプリント法により微細構造を賦与した高分子薄膜の分子鎖凝集構造解析に関する研究

篠原, 貴道

<https://doi.org/10.15017/1441189>

出版情報：九州大学, 2013, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済



九州大学大学院 工学府 物質創造工学専攻
学位論文

ナノインプリント法により微細構造を賦与した
高分子薄膜の分子鎖凝集構造解析に関する研究

平成 26 年 1 月

篠 原 貴 道

目次

第1章

序論

1.1 緒言	2
1.2 本研究の目的	6
1.3 本論文の構成	7
1.4 参考文献	8

第2章

高分子薄膜に賦与した微細周期構造の顕微・散乱手法に基づく精密評価

2.1 緒言	13
2.2 実験	16
2.2.1 ナノインプリント法による微細構造賦与	16
2.2.1.1 ポリ乳酸フィルムの調製	16
2.2.1.2 ナノインプリント	16
2.2.1.3 モールドへの離型剤処理	17
2.2.1.4 ‘埋もれた’微細構造の調製	17
2.2.2 顕微手法による表面微細周期構造の評価	18
2.2.2.1 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察	18
2.2.2.2 原子間力電子顕微鏡 (AFM) 観察	18
2.2.3 散乱手法による表面微細周期構造の評価	19
2.2.3.1 放射光を用いた超小角 X 線散乱 (SR-USAXS) 測定	19
2.2.3.2 微小角入射小角 X 線散乱 (GI-SAXS) 測定	19
2.3 結果および考察	21
2.3.1 顕微手法による表面微細周期構造の評価	21
2.3.2 散乱手法による表面微細周期構造の評価	25
2.3.2.1 標準試料の測定	25
2.3.2.2 SR-USAXS 像の解析	26
2.3.2.3 一次元結晶モデルによるフィッティング	29
2.3.2.4 GI-SAXS 像の解析	37
2.3.3 ‘埋もれた’微細周期構造の非破壊精密構造評価	42
2.3.3.1 顕微手法による微細周期構造の評価	42
2.3.3.2 散乱手法による微細周期構造の評価	43
2.4 結言	45
2.5 参考文献	46

第3章

微細構造を賦与した有機薄膜太陽電池の分子鎖凝集構造解析

3.1 緒言	51
3.2 実験	54
3.2.1 秩序ヘテロ接合有機薄膜太陽電池 (OHJ-OPV) の調製	54
3.2.2 原子間力電子顕微鏡 (AFM) 観察	55
3.2.3 放射光を用いた小角 X 線散乱 (SR-SAXS) 測定	55
3.2.4 微小角入射広角 X 線回折 (GIXD) 測定	55
3.2.4.1 測定原理	55
3.2.4.2 GIXD 測定	58
3.3 結果および考察	59
3.3.1 表面形状	59
3.3.2 SR-SAXS 像の解析	61
3.3.3 GIXD の分析深さ	66
3.3.4 平滑な P3HT 薄膜の分子鎖凝集構造	67
3.3.5 ラインパターンを賦与した P3HT 薄膜の分子鎖凝集構造	69
3.3.6 OHJ-OPVs の分子鎖凝集構造	72
3.4 結言	74
3.5 参考文献	75

第4章

表面微細構造賦与および表面開始重合に基づく表面特性制御および分子鎖凝集構造解析

4.1 緒言	81
4.2 実験	84
4.2.1 使用試薬	84
4.2.2 P(MMA-co-BIEM) の調製	85
4.2.3 P(MMA-co-BIEM) の評価	85
4.2.3.1 プロトン核磁気共鳴 ($^1\text{H-NMR}$)	85
4.2.3.2 ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)	85
4.2.3.3 示差走査熱量分析 (DSC)	86
4.2.4 微細構造を有する P(MMA-co-BIEM) 薄膜の調製	86
4.2.5 SI-ATRP 法による FA-C ₈ のグラフト層の形成	86
4.2.6 エリプソメトリー測定	87
4.2.7 原子間力顕微鏡 (AFM) 観察	87
4.2.8 X 線光電子分光 (XPS) 測定	88
4.2.8.1 測定原理	88
4.2.8.2 表面元素組成の評価	89

4.2.8.3 スパッタ XPS (ArGCIB-XPS) 測定	89
4.2.8.4 放射光を用いたエネルギー可変 XPS (ER-XPS) 測定	90
4.2.9 微小角入射広角 X 線回折 (GIXD) 測定	90
4.2.10 接触角測定	90
4.3 結果および考察	91
4.3.1 P(MMA- <i>co</i> -BIEM) の評価	91
4.3.2 平滑な基板への PFA-C ₈ グラフト層形成	92
4.3.2.1 表面元素組成	92
4.3.2.2 表面形状	92
4.3.2.3 PFA-C ₈ グラフト層膜厚	93
4.3.3 深さ方向の元素組成	95
4.3.4 薄膜最表面の元素組成	97
4.3.5 P(MMA- <i>co</i> -BIEM) 表面への微細構造賦与	99
4.3.6 微細構造を有する薄膜への PFA-C ₈ グラフト層形成	100
4.3.6.1 表面元素組成	100
4.3.6.2 表面形状	101
4.3.7 PFA-C ₈ の分子鎖凝集構造	103
4.3.8 PFA-C ₈ をグラフトした薄膜の濡れ性	111
4.4 結言	116
4.5 参考文献	117

第5章 結言

総括	124
----	-----

謝辞

第 1 章

序論

1.1 緒言

表面微細加工法

材料表面に微細構造を形成する手法として、F₂ レーザー^{1,2}、真空紫外光³⁻⁵といったフォトリソグラフィ技術が用いられている。⁶ フォトリソグラフィによるパターンニングでは、プローブとして紫外領域の光を用いるため 1970 年代後半ではその解像限界は 1 μm 程度とされていた。しかし、光源波長の短波長化やレンズの性能向上、液浸リソグラフィの開発^{7,8}により、現在では 100 nm 以下のパターンが量産ラインで用いられている。22 nm 以下の微細加工を可能とする次世代技術として、より短波長の極端紫外光 (extreme ultraviolet; EUV, $\lambda = 13.5 \text{ nm}$)⁹を用いたパターンニングが検討されている。しかしこれらの微細加工法は、微細化の進歩に伴い露光装置やフォトマスクの価格が指数関数的に増大し、多段階のプロセスを要するため生産性が低いといった問題を有している。電子線^{5,10}や X 線^{11,12}を用いた直接描写も表面微細加工法として用いられているが、単位時間当たりのスループットが低く、ナノデバイスの量産は困難である。また、これらの微細加工法を適用できる高分子材料には制限があり新たな表面微細加工法が求められている。

これらの諸問題を解決すべく新たな表面微細加工法の開発が大学や企業により推し進められており、その中で注目を浴びているのが、本研究で用いるナノインプリント法である。

ナノインプリント法

ナノインプリント法とは表面に凹凸を有するモールドを被成形材料の表面に押し付けそのパターンを材料表面に転写する表面微細加工法である。

¹³⁻¹⁵ Figure 1-1. にナノインプリント法による微細構造賦与の概念図を示す。

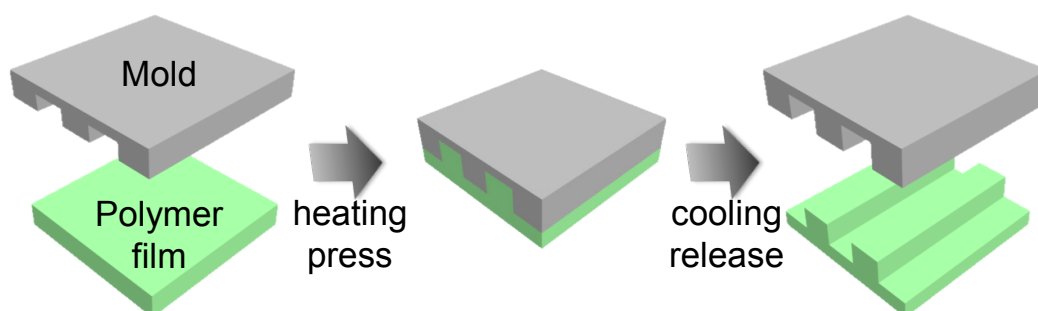


Figure 1-1. Schematic illustration of the nano-imprinting process.

ナノインプリント法は、1970年代に日本電信電話公社（現 NTT）の近藤らによりその概念が提唱され^{13,16}、1990年代に Stephen Y. Chou 教授らにより飛躍的に進展を遂げた。

本手法は、Chou らによる poly(methyl methacrylate) (PMMA) 薄膜表面への数 10 nm のパターン形成^{14,15}、直径 1 nm のカーボンナノチューブをモールドとして用いた樹脂への形状転写¹⁷が報告されており、非常に高い解像度を有する。またナノインプリントは、大面積へのパターンニングが可能である。例えば、ロール状のモールドを回転させながら材料表面に押付けてその凹凸パターンを転写する roll-to-roll 法^{18,19}は量産性に優れ、ディスプレイのバックシートといった機能性シート製造などに利用されている。このように、高い解像度を有するにもかかわらず、単純なプロセスで微細加工が可能であるため低コストでの量産が可能であり、工業的にも注目されている。

ナノインプリント法は、低コストで表面微細加工が可能であり、従来の微細加工法では採算が取れなかった分野への応用が期待されている。例えば、表面に微細構造を賦与した基板上で細胞を培養するとその表面形状を認識し、培養細胞の形状や機能が変化することが報告されている (Figure 1-2a.)。20-24 一方で、材料表面にモスアイ構造と呼ばれる可視光領域の波長以下 (~200 nm) のマイクロレンズ構造を形成すると、空気から基板に向かった緩やかな屈折率変化が起こり光の反射率が低下する (Figure 1-2b.)。²⁵

ここで、ナノインプリント法により形成される微細構造はその材料表面のみならず、材料内部に‘埋もれた’構造としても広く用いられている。例えば、発光ダイオード (LED) においてナノインプリント法を用いてパターンニングしたサファイア基板から窒化ガリウムをエピタキシャル結晶成長させることで高輝度 LED の調製 (Figure 1-2c.)²⁶がなされており、またヘテロ接合部にナノインプリント法により秩序構造を導入した有機薄膜太陽電池において励起子の電荷分離効率の増加に伴う短絡電流の向上が見られその光変換効率が向上することが報告 (Figure 1-2d.)²⁷⁻³⁰されている。

しかしながら、上述したような用途において用いられる微細構造は、一般に構造体のサイズが小さくまたそのアスペクト比が大きいため精密な構造評価が困難であり、さらにデバイス内部に形成された‘埋もれた’構造の評価には試料の破壊を伴う。そのため、ナノインプリント法により形成される

表面および‘埋もれた’微細構造の非破壊での精密評価法が求められている。また、ナノインプリント後の薄膜において、その表面形状のみならずナノインプリント時のプロセスが分子鎖凝集構造に影響を及ぼすことが報告されている。^{28,31} ナノインプリント法により誘起された分子鎖凝集構造と機能の発現機構の関連を明らかにすることは、学術的のみならず工業的にも非常に興味深い。

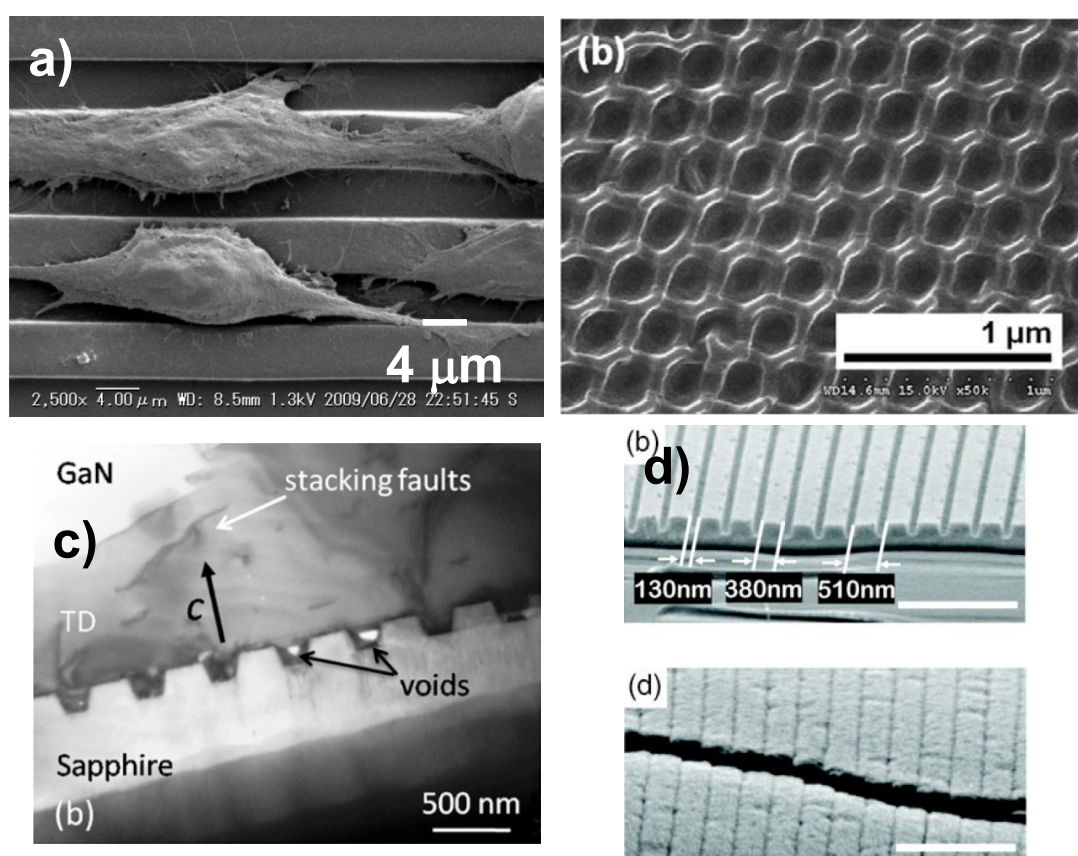


Figure 1-2. The application of nano-imprinted structure. a) Functional cell scaffold,²³ b) anti-refractive surface,²⁵ c) high external quantum efficiency LED²⁶ and d) organic photovoltaics.²⁷

表面特性

材料表面における濡れ性、接着性、耐摩耗性、光学特性といった特性は、材料表面の物理的・化学的性質と密接に関わっている。^{25,32-35} 例えば、蓮の葉の表面はワックス成分を含有する表面に形成された階層構造により超撥水性を示し、自己洗浄性を有する (Figure 1-3a.)。^{36,37} またカタツムリは、殻の表面に形成されたマイクロメートルオーダーの微細構造に水膜を取り込むことで超親水性を示し、防汚性を有する (Figure 1-3b.)。³⁸ さらに、蛾の目の表面にはモスアイ構造と呼ばれる可視光領域の波長以下 (~ 200 nm) のマイクロレンズ構造が形成されており無反射特性を有する (Figure 1-3c.)。²⁵ 自然界におけるこのような機能を模倣した身近な例として、光の映り込みを防ぎ指紋等の汚れが付きにくいスマートフォンやタブレット端末等のタッチパネルの保護フィルム、水を流すだけで洗浄できるトイレやタイル等があげられる。³⁹ このような機能に寄与する表面の構造や化学的性質を明らかにし、これらを模倣して材料の表面修飾を行うことで、新規高機能材料の調製が可能であると考えられる。

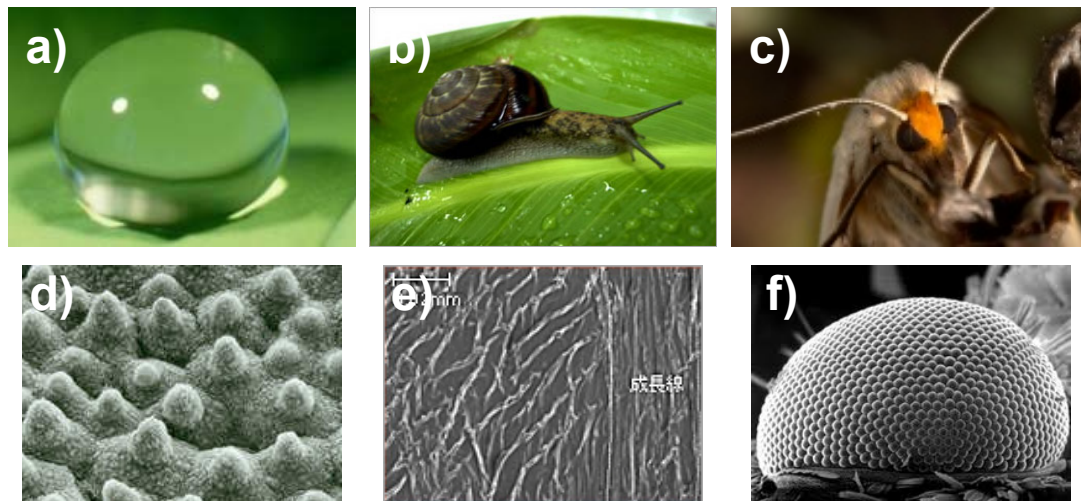


Figure 1-3. Microscopic images of a) lotus leaf, b) snail shell and c) moth eye as well as scanning electron microscopic images of d) hierarchic structure of lotus leaf, e) surface of snail shell and f) micro-lens structure of moth eye.

1.2 本研究の目的

Figure 1-4. に本研究の概要を示す。ナノインプリント法により形成された微細構造は、その表面のみならず内部に‘埋もれた’構造として、光学デバイス、バイオデバイス、エネルギー変換デバイスといった種々の用途へと応用されている。しかしながら、ナノインプリント法により形成される微細構造の精密評価やナノインプリントに伴う被成形材料の分子鎖凝集構造に関しては詳細に検討されていない。また、材料表面の特性は、表面形状といった物理的性質に合わせ、元素組成といった化学的性質にも依存する。そのため、物理的な表面改質手法であるナノインプリント法に、化学的な表面改質手法を組み合わせることで、より広範な応用が期待される。

そこで本研究では、ナノインプリント法により形成された微細構造および分子鎖凝集構造の解析手法を提案し、材料特性と構造との関連を検討することを目的とした。さらに、材料表面の物理的・化学的性質を精密に制御可能な新規表面改質手法を確立することを併せて目的とした。

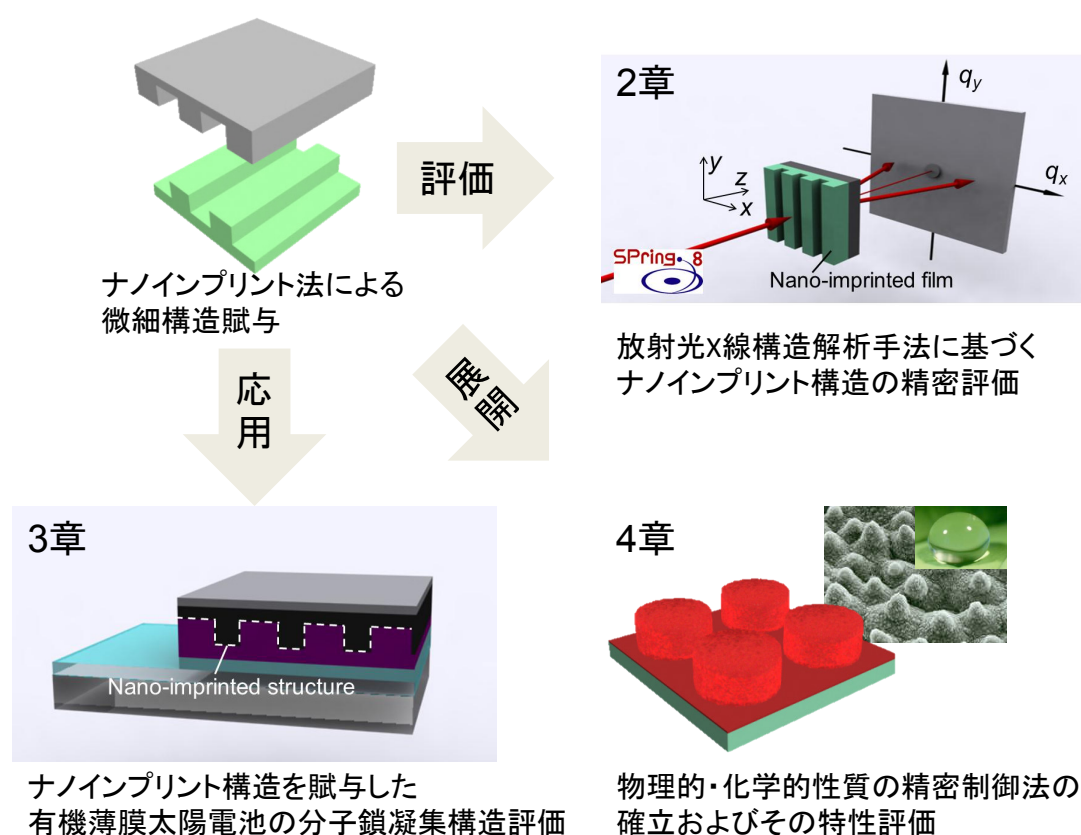


Figure 1-4. The basic concept of this thesis.

1.3 本論文の構成

以下に、本論文の構成を示す。

第 1 章 序論

本研究の背景、目的および構成について記述した。

第 2 章 高分子薄膜に賦与した微細周期構造の顕微・散乱手法に基づく精密解析

ナノインプリント法により高分子材料の表面および内部に賦与した微細構造を放射光を用いた超小角 X 線散乱測定に基づき非破壊での精密評価を行った。

第 3 章 微細構造を賦与した有機薄膜太陽電池の分子鎖凝集構造解析

ナノインプリント法により電子供与体/電子受容体界面に秩序構造を導入した秩序ヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の‘埋もれた’微細構造および分子鎖凝集構造解析を放射光を用いた X 線構造解析手法に基づき行った。

第 4 章 表面微細構造賦与および表面開始重合に基づく表面特性制御および分子鎖凝集構造解析

ナノインプリント法と表面開始原子移動ラジカル重合法との併用に基づく材料表面の物理的・化学的性質の精密制御、および調製した薄膜の表面特性解析を行った。

第 5 章 結論

第 2 章から第 4 章で得られた知見を総括した。

1.4 参考文献

- 1 D. Schäfer, J. Ihlemann, G. Marowsky & P. R. Herman, F₂-laser ablation patterning of dielectric layers, *Appl. Phys. A*, **72**, 377 (2001).
- 2 J. Ihlemann, S. Müller, S. Puschmann, D. Schäfer, M. Wei, J. Li & P. R. Herman, Fabrication of submicron gratings in fused silica by F₂-laser ablation, *Appl. Phys. A*, **76**, 751 (2003).
- 3 H. Sugimura, T. Shimizu & O. Takai, Photodegradation of organosilane self-assembled monolayers irradiated with an excimer lamp, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **13**, 69 (2000).
- 4 N. Saito, Y. Wu, K. Hayashi, H. Sugimura & O. Takai, Principle in imaging contrast in scanning electron microscopy for binary microstructures composed of organosilane self-assembled monolayers, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 664 (2002).
- 5 森田正道、九州大学大学院 工学府 物質創造工学専攻 博士論文 (2005).
- 6 福島邦彦、『超微細パターンニング技術 一次世代のナノ・マイクロパターンニング』、サイエンス&テクノロジー (2006).
- 7 M. Switkes & M. Rothschild, Immersion lithography at 157 nm, *J. Vac. Sci. Technol., B*, **19**, 2353 (2001).
- 8 S. Owa & H. Nagasaka, Immersion lithography; Its potential performance and issues, *Proceedings of SPIE*, **5040**, 724 (2003).
- 9 H. Kinoshita, K. Kurihara, Y. Ishii & Y. Torii, Soft X-ray reduction lithography using multilayer mirrors, *J. Vac. Sci. Technol., B*, **7**, 1648 (1989).
- 10 J. Z. Wang, Z. H. Zheng, H. W. Li, W. T. S. Huck & H. Sirringhaus, Dewetting of conducting polymer inkjet droplets on patterned surfaces, *Nat. Mater.*, **3**, 171 (2004).
- 11 D. L. Spears & H. I. Smith, High-resolution pattern replication using soft X rays, *Electron. Lett*, **8**, 102 (1972).
- 12 T. Kitayama, K. Itoga, Y. Watanabe & S. Uzawa, Proposal for a 50 nm proximity X-ray lithography system and extension to 35 nm by resist

- material selection, *J. Vac. Sci. Technol., B*, **18**, 2950 (2000).
- 13 M. Kobayashi, H. Yshuda & K. Kubodera, *JPpatent*, 1979_022389 (1979).
 - 14 S. Y. Chou, P. R. Krauss & P. J. Renstrom, Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3114 (1995).
 - 15 S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo & L. Zhuang, Sub-10 nm imprint lithography and applications, *J. Vac. Sci. Technol., B*, **15**, 2897 (1997).
 - 16 S. Fujimori, Fine pattern fabrication by the molded mask method (nanoimprint lithography) in the 1970s, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 06FH01 (2009).
 - 17 F. Hua, Y. Sun, A. Gaur, M. A. Meitl, L. Bilhaut, L. Rotkina, J. Wang, P. Geil, M. Shim, J. A. Rogers & A. Shim, Polymer imprint lithography with molecular-scale resolution, *Nano Lett.*, **4**, 2467 (2004).
 - 18 S. H. Ahn & L. J. Guo, High-speed roll-to-roll nanoimprint lithography on flexible plastic substrates, *Adv. Mater.*, **20**, 2044 (2008).
 - 19 S. H. Ahn & L. J. Guo, Large-area roll-to-roll and roll-to-plate nanoimprint lithography: A step toward high-throughput application of continuous nanoimprinting, *ACS Nano*, **3**, 2304 (2009).
 - 20 S. Chen, J. A. Jones, Y. Xu, H.-Y. Low, J. M. Anderson & K. W. Leong, Characterization of topographical effects on macrophage behavior in a foreign body response model, *Biomaterials*, **31**, 3479 (2010).
 - 21 S. A. Fraser, Y.-H. Ting, K. S. Mallon, A. E. Wendt, C. J. Murphy & P. F. Nealey, Sub-micron and nanoscale feature depth modulates alignment of stromal fibroblasts and corneal epithelial cells in serum-rich and serum-free media, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **86**, 725 (2008).
 - 22 C. J. Bettinger, R. Langer & J. T. Borenstein, Engineering substrate topography at the micro- and nanoscale to control cell function, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 5406 (2009).
 - 23 篠原貴道、九州大学大学院 工学府 物質創造工学専攻 修士論文 (2011).
 - 24 K. Yang, K. Jung, E. Ko, J. Kim, K. I. Park, J. Kim & S.-W. Cho,

- Nanotopographical manipulation of focal adhesion formation for enhanced differentiation of human neural stem cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 10529 (2013).
- 25 K.-S. Han, H. Lee, D. Kim & H. Lee, Fabrication of anti-reflection structure on protective layer of solar cells by hot-embossing method, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 1214 (2009).
- 26 Y. F. Li, S. You, M. W. Zhu, L. Zhao, W. T. Hou, T. Detchprohm, Y. Taniguchi, N. Tamura, S. Tanaka & C. Wetzel, Defect-reduced green GaInN/GaN light-emitting diode on nanopatterned sapphire, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 151102 (2011).
- 27 M.-S. Kim, J.-S. Kim, J. C. Cho, M. Shtein, J. Kim & L. J. Guo, Flexible conjugated polymer photovoltaic cells with controlled heterojunctions fabricated using nanoimprint lithography, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 123113 (2007).
- 28 M. Aryal, K. Trivedi & W. C. Hu, Nano-confinement induced chain alignment in ordered P3HT nanostructures defined by nanoimprint lithography, *ACS Nano*, **3**, 3085 (2009).
- 29 J. Y. Park, N. R. Hendricks & K. R. Carter, Solvent-assisted soft nanoimprint lithography for structured bilayer heterojunction organic solar cells, *Langmuir*, **27**, 11251 (2011).
- 30 Y. Yang, K. Mielczarek, M. Aryal, A. Zakhidov & W. Hu, Nanoimprinted polymer solar cell, *ACS Nano*, **6**, 2877 (2012).
- 31 Z. Hu, M. Tian, B. Nysten & A. M. Jonas, Regular arrays of highly ordered ferroelectric polymer nanostructures for non-volatile low-voltage memories, *Nat. Mater.*, **8**, 62 (2009).
- 32 M. Kobayashi, Y. Terayama, H. Yamaguchi, M. Terada, D. Murakami, K. Ishihara & A. Takahara, Wettability and antifouling behavior on the surfaces of superhydrophilic polymer brushes, *Langmuir*, **28**, 7212 (2012).
- 33 M. Kobayashi, M. Terada & A. Takahara, Reversible adhesive-free nanoscale adhesion utilizing oppositely charged polyelectrolyte brushes, *Soft Matter*, **7**, 5717 (2011).

- 34 T. Ishikawa, M. Kobayashi & A. Takahara, Macroscopic frictional properties of poly(1-(2-methacryloyloxy)ethyl-3-butyl Imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide) brush surfaces in an ionic liquid, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 1120 (2010).
- 35 M. Kobayashi & A. Takahara, Tribological properties of hydrophilic polymer brushes under wet conditions, *The Chemical Record*, **10**, 208 (2010).
- 36 W. Barthlott & C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, **202**, 1 (1997).
- 37 K. Koch, B. Bhushan & W. Barthlott, Multifunctional surface structures of plants: An inspiration for biomimetics, *Prog. Mater. Sci.*, **54**, 137 (2009).
- 38 バイオミメティクス研究会編、『次世代バイオミメティクス研究の最前線』、シーエムシー出版 (2011).
- 39 藤本登企画編集、『濡れと (超) 撥水、(超) 親水技術、そのコントロール』、技術情報協会 (2007).

第 2 章

高分子薄膜に賦与した微細周期構造の
顕微・散乱手法に基づく精密解析

2.1 緒言

ナノインプリント¹⁻⁴法により材料表面に賦与された微細構造は、バイオデバイスや光学デバイス等に応用されている。たとえば、表面に微細構造を賦与した基板上で培養した細胞はその表面を認識し形状や機能が変化することが報告されている。⁵⁻⁷一方で、材料表面に可視光領域の波長以下 (~200 nm) のマイクロレンズ構造を形成すると、空気から基板に向かった緩やかな屈折率変化が起こり光の反射率が低下する。⁸ここで、ナノインプリント法により形成される微細構造はその材料表面のみならず、材料内部に‘埋もれた’構造としても広く用いられている。例えば、発光ダイオード (LED) においてナノインプリント法を用いてパターンニングしたサファイア基板から窒化ガリウムをエピタキシャル結晶成長させた高輝度 LED の調製⁹、ヘテロ接合部にナノインプリント法により秩序構造を導入した有機薄膜太陽電池において励起子の電荷分離効率の増加に伴う短絡電流の向上による光変換効率の向上^{10,11}が報告されている。

従来、材料の表面もしくは内部に賦与した微細構造の評価法として、走査型電子顕微鏡 (SEM) や走査型プローブ顕微鏡 (SPM)¹² といった顕微手法による評価が行われてきた。SEM では、真空中で試料表面に電子線を照射し、試料傾斜角 (表面の凹凸) に比例して放出された 2 次電子を検出することで、表面形状を立体的に観察する。しかし、試料のエッジ部分は特異的に 2 次電子の数が増加するため白く光って観察される。さらに、放出された 2 次電子はある程度の広がりを持っており、実際の線幅形状より SEM 像は大きく観察されるため SEM による線幅の絶対値測定は困難である。また、高分子のように非導電性の材料では、表面でのチャージアップが起こるため、導電性金属の蒸着といった前処理を行う必要がある。さらに、観察時には高真空を必要とし、電子線による材料の損傷が起こる。一方 SPM は、カンチレバーと呼ばれる探針で試料表面を走査し、表面とカンチレバーとの相互作用を検知する観察手法である。SPM の一種である原子間力顕微鏡 (AFM) 観察は、探針を試料表面に軽く押し付けながら試料を走査し、表面の凹凸に伴うカンチレバーの動きを検出することでその表面形状を観察する手法である。AFM 観察は基板上での孤立高分子鎖の観察がなされるほど非常に高解像な観察手法である。^{13,14}しかし、ナノインプリント法により賦与されるア

スペクトル比の高いすなわち表面の起伏が著しい試料では、カンチレバーと表面形状とのコンボリューションにより正確な形状の評価が困難である。また、いずれの評価法においても材料表面の構造評価が可能であるが、材料内部に形成された‘埋もれた’構造の非破壊での精密測定はその原理上不可能である。そのため、ナノインプリント法により賦与される表面および‘埋もれた’微細構造の非破壊精密構造評価法が求められている。

ここで、周期構造の評価法として放射光 X 線を用いた散乱手法が挙げられる。その中でも、簡易かつ有用な手段として透過型小角 X 線散乱 (SAXS) 測定が挙げられる。SAXS において試料に入射した X 線が試料内部で散乱し、その散乱波の重ね合わせにより像が得られる。¹⁵⁻¹⁸ ここで、得られた散乱像の強度は実空間における散乱体の電子密度をフーリエ変換した像に対応し、その強度は振幅の 2 乗で表される。SAXS 測定により得られる散乱像は、絶対値を観測しているため位相に関する情報が失われており、散乱像の逆フーリエ変換より実像を得ることはできない。近年、位相がそろった高コヒーレントな光である X 線自由電子レーザー (XFEL) を光源として用いたイメージングが期待されている。¹⁹⁻²¹ 大型放射光施設 SPring-8 内に建設された SPring-8 Angstrom Compact Free-Electron Laser (SACLA) において XFEL の発振を達成し、XFEL を光源として用いた pulsed coherent X-ray solution scattering により得られた散乱像を計算機シミュレーションに基づき位相回復することで、生きた細胞のイメージング²²が報告されている。しかし、研究室レベルの X 線のみならず大型放射光施設 SPring-8 における放射光 X 線も、入射 X 線に位相のずれがあり試料にのみ由来する位相の情報を得ることは困難である。そこで、一般に SAXS 測定では、適当に仮定した散乱体形状よりその散乱像を計算し、実測散乱像を解析することで、散乱体の形状や配列、空間的な広がりを出算する。高分子の分野において SAXS はミクロ相分離構造や分子鎖の広がりといった分鎖凝集構造の評価に用いられてきた。^{23,24} また SAXS は、試料の前処理が不要であり大気中、非破壊での測定が可能である。さらに、SAXS は試料と検出器の距離 (カメラ長) により評価できる構造体のサイズスケールが決まるため、最適な装置セットアップによりナノインプリント法で賦与した数 nm からサブミクロンオーダーにわたる構造体の評価が可能である。短いカメラ長では数 nm オーダーの小さな構造体

に対応する広角側の回折を検出することができ広角 X 線回折 (WAXD) 測定が可能である。一方で長いカメラ長ではサブミクロンオーダーに対応するより低角側の散乱を検出できる。ここで超小角領域の散乱を検出するに当たり、良好な指向性、高輝度および高いビーム強度を有する光源が必要となる。カメラ長が長くなるに従い試料と検出器間での散乱 X 線の減衰が起こり、また指向性が低いと X 線自体が発散するため高分解能での測定が困難となる。そのため、サブミクロンオーダーの構造体の評価に当たり、放射光を用いた超小角 X 線散乱測定 (SR-USAXS) が有用である。研究室レベルの回転対陰極型 X 線発生装置に比べて、大型放射光施設 SPring-8 ではその輝度が 9 桁明るい光が得られる。また、放射光 X 線は指向性に優れその発散角は約 0.00086° と非常に小さく 100 m 離れたところでも約 1.5 mm しか広がらないため高分解能での測定が可能である。そのため、SAXS の光源として放射光を用いると、短い露光時間で良好なシグナルノイズ (S/N) 比、より長いカメラ長での測定が可能となる。また、放射光 X 線は高い透過能を有しており、可視光が透過できない試料や、Si 基板上での構造体の評価が可能である。さらに、放射光は単色性に優れ、高分解能での測定が可能である。²⁵⁻²⁸ 透過 SAXS にあわせ、微小角入射小角 X 線散乱測定 (GI-SAXS) は基板表面における構造評価に有用な解析手法である。GI-SAXS では試料に対しすれすれの角度で X 線を入射するため光路長が長くなり、散乱の弱い薄膜状態における試料の分子鎖凝集構造の評価が可能である。

第2章では、ナノインプリントに用いる材料として植物由来の持続可能な材料であるポリ乳酸 (PLA) に着目し、表面微細構造の賦与を行った。PLA フィルムの表面および内部に賦与した微細構造の精密評価を顕微鏡観察および放射光を用いた散乱手法に基づき行った。^{29,30}

2.2 実験

2.2.1 ナノインプリント法による微細構造賦与

2.2.1.1 ポリ乳酸フィルムの調製

本研究では、poly(lactic acid) (PLA) として LACEA H280 (Mitsui Chemicals, Inc., D 体含有率 12 %) を用いた。PLA ペレットを小型真空加熱プレス (Imoto machinery Co., Ltd.) にて、押付圧力 10 MPa、押付温度 453 K、余熱時間 2 min、加圧時間 2 min の条件で溶融プレスを行った。溶融プレスには鏡面研磨した SUS 板を用い、スペーサーとして $3 \times 3 \text{ cm}^2$ を切り抜いた厚さ 200 μm のアルミ板を用いた。溶融プレス後、SUS 板ごと蒸留水に浸漬し、PLA フィルムの剥離を行った (flat_PLA)。

2.2.1.2 ナノインプリント

PLA フィルム表面に微細構造を賦与するためナノインプリントを行った。ナノインプリント装置として、NANOIMPRINTER NM-0401 (Meisyo Kiko Co., Ltd.) を用いた。Figure 2-1. にナノインプリント装置及び概念図を示す。押付温度 353 K、押付圧力 20 MPa、押付時間 180 s、剥離温度 298 K とした。なお、押付圧力はナノインプリント前の PLA フィルム面積および押付圧力から定義した (フィルム 1 cm^2 に対し押付力 2000 N)。モールドとして、線

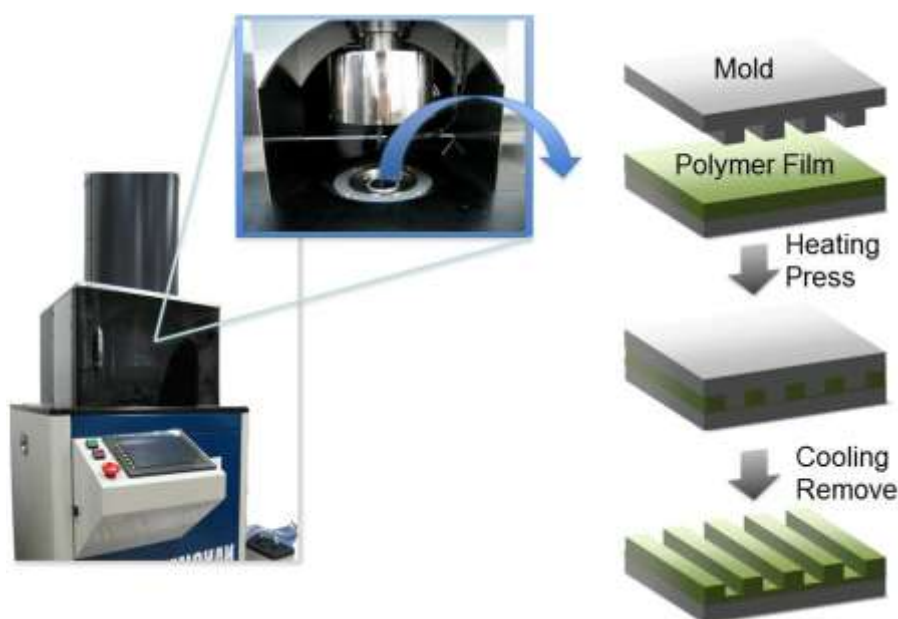


Figure 2-1. Photographs showing nano-imprint machine and schematic diagram of nano-imprinting process

幅 100 nm、150 nm、200 nm (NTT Advanced Technology)、500 nm (SCIVAXS Co., Ltd.) の line/space (LS) パターンを有する Si 基板を用いた。

2.2.1.3 モールドへの離型剤処理

ナノインプリントに用いられるモールドの材質として Si、Ni、石英等が用いられている。これらのモールドを直接ナノインプリントに用いると、樹脂と接着し離型が困難となる。そこで、モールドの表面エネルギーを減少させ離型性を向上するため表面処理が行われている。パターンの微細化に伴い、数 nm オーダーでの表面処理が求められており、主にシランカップリング剤³¹ が用いられている。シランカップリング剤は SiO_2 といったモールド表面の酸化物と化学的に結合し単分子層から数分子層での表面処理が可能であり、浸漬法や気相蒸着法によりモールド表面に固定化される。

本研究では、離型剤に OptoolTMDSX (Daikin Industries Ltd.,) を用いて浸漬法によるモールドの表面処理を行った。^{32,33} モールドを、アセトンおよび電子工業用アセトンでそれぞれ 15 分間超音波洗浄後、真空紫外光 (VUV、 $\lambda = 172 \text{ nm}$) を 30 分間照射し表面の洗浄を行った。洗浄したモールドを OptoolTMDSX の 0.1 wt% HFE-7100 (Daikin Industries Ltd.,) 溶液に 1 分間浸漬したのち HFE-7100 でリンスし、333 K 多湿雰囲気下にて 12 時間放置することで離型剤を基板表面に結合させ、その後 HFE-7100 およびアセトンを用い未反応の離型剤を洗浄した。

2.2.1.4 ‘埋もれた’ 微細構造の調製

‘埋もれた’ 微細構造を調製するためナノインプリントした PLA フィルム上にフロート法を用いて polystyrene (PS) 薄膜を積層した。 $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 角に切り出したスライドガラスを電子工業用アセトンで超音波洗浄した後、VUV 光を 10 分間照射し表面の洗浄および親水化を行った。PS の 10 wt% トルエン溶液を調製し、洗浄したガラス基板上に 3000 rpm で 10 s スピンコートし膜厚約 600 nm の薄膜を製膜した。カッターナイフを用いて PS 薄膜に $2 \times 2 \text{ cm}^2$ の傷を入れ、シャーレに張った蒸留水上に静かに展開した。その後、蒸留水を除去し水面を下げることで表面微細構造を賦与した PLA フィルム表面に PS 薄膜を積層し、‘埋もれた’ 微細構造を調製した。

2.2.2 顕微手法による表面微細周期構造の評価

2.2.2.1 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

ナノインプリント後の PLA フィルムの表面形状を走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscopy; SEM) を用いて観察した。SEM 観察は、リアルサーフェスビュー VE7800 (KEYENCE Co., Ltd.) を用いて行った。加速電圧 1.3 - 15 kV、スポットサイズ 1 - 8 とし、測定試料および倍率に応じて変化させた。PLA フィルムは非導電性であり、観察時に表面のチャージアップが懸念されたため、試料表面に四酸化オスミウム (OsO_4) を用いてオスミウムコートを行った。オスミウムコートには HPC-1SW Hollow Cathode Plasma CVD オスミウムコーター (Shinkuu Device Co., Ltd.) を用い、条件は蒸着時間 8 s、照射電流 12 mA (コーティング厚約 3 nm) とした。

2.2.2.2 原子間力電子顕微鏡 (AFM) 観察

調製した薄膜の表面形状を原子間力電子顕微鏡 (atomic force microscopy; AFM) を用いて観察した。AFM 観察は、SPA400 (SII NanoTechnology Inc.) を用いて行った。カンチレバーとして AR10-NCHR High Aspect Ratio probe (Nano World、 Si_3N_4 製、バネ定数 42 Nm^{-1} 、共振周波数 250 - 390 kHz、アスペクト比 10:1) を用いた。20 μm スキャナーを用い、大気中、室温にて観察を行った。

2.2.3 散乱手法による表面微細周期構造の評価

2.2.3.1 放射光を用いた超小角 X 線散乱 (SR-USAXS) 測定

PLA フィルムの表面および内部に賦与した微細構造を評価するため、放射光を用いた超小角 X 線散乱測定 (synchrotron radiation ultra-small angle X-ray scattering; SR-USAXS) を行った (Figure 2-2.)。SR-USAXS は大型放射光施設 SPring-8 BL03XU 第2ハッチ³⁴にて行った。入射 X 線として、波長 $\lambda = 0.1$ nm、エネルギー $E = 12.4$ keV、検出器としてピクセルサイズ $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 、ピクセル数 3000×3000 のイメージングプレート (R-Axis VII、Rigaku Co., Ltd.) をそれぞれ用い、カメラ長 6256 mm もしくは 7994 mm、露光時間 1、30、40 sec、室温の条件で測定を行った。標準試料としてドライコラーゲンを用い、ビーム中心およびカメラ長を算出した。

2.2.3.2 微小角入射小角 X 線散乱 (GI-SAXS) 測定

表面微細構造の深さ方向の評価を行うため、微小角入射小角 X 線散乱測定 (grazing incidence small angle X-ray scattering; GI-SAXS) を行った (Figure 2-3.)。GI-SAXS は SPring-8 BL03XU 第1ハッチ³⁵にて行った。入射 X 線として、波長 $\lambda = 0.1$ nm、エネルギー $E = 12.4$ keV、イメージインテシファイア CCD カメラ (V7739PtORCA R2、Hamamatsu Photonics) を用い、カメラ長 2664 mm、室温の条件で測定を行った。X 線の入射角は 0.16° で固定し、試料を $-3^\circ - 3^\circ$ の範囲で 0.01° 刻みで面内回転させて測定を行った。標準試料としてベヘン酸銀を用い、ビーム中心およびカメラ長を算出した。

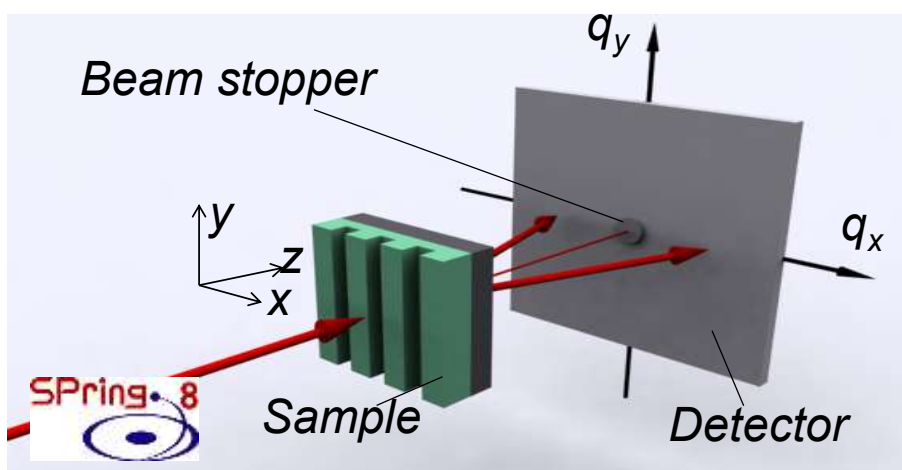


Figure 2-2. Schematic illustration of SR-USAXS geometry.

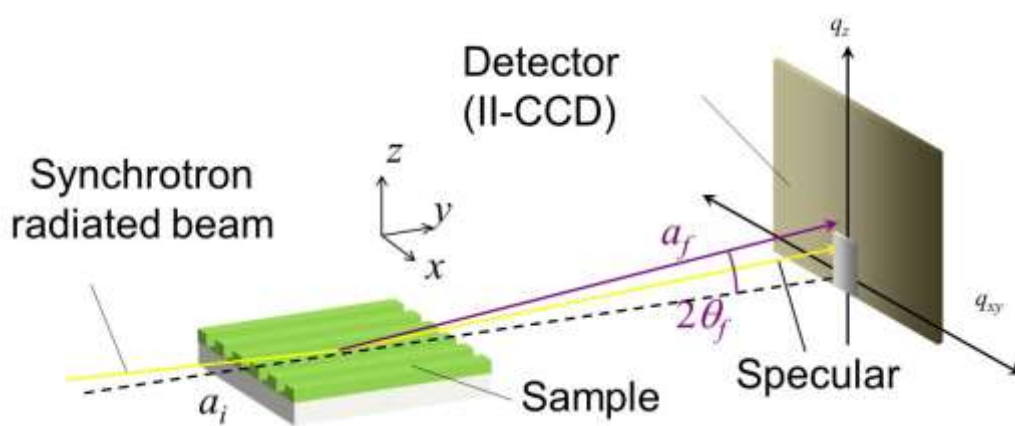


Figure 2-3. Schematic representation of the GI-SAXS geometry.

2.3 結果および考察

2.3.1 顕微手法による表面微細周期構造の評価

本研究に用いたモールドおよびナノインプリント法により表面微細構造を賦与した PLA フィルムの SEM 像を Figure 2-4. および Figure 2-5. にそれぞれ示す。ここで、線幅 100 nm、150 nm、200 nm および 500 nm の LS パターンを賦与した PLA フィルムをそれぞれ LS100_PLA、LS150_PLA、LS200_PLA および LS500_PLA とした。押付温度 353 K、押付圧力 20 MPa、押付時間 180 s、剥離温度 298 K の条件において、PLA フィルムへのモールドの形状を反映した表面微細構造の形成を達成した。ここで、高倍率での SEM 観察には高い加速電圧が必要であるが、高加速電圧では表面微細構造を有する高分子材料の損傷が起こるため (Figure 2-6.), 20,000 倍以下の倍率で観察した。

賦与した LS パターンに関して SEM 像より算出した構造体のサイズを Table 2-1. に示している。なお構造体のサイズは画像解析ソフト Image J を用いて SEM 像を 2 値化した後、パターンに対して垂直方向のライン強度プロファイルをプロットして算出した。ここで、ナノインプリント法により賦与される表面構造はモールド形状が反転したものであり、モールドのスペース幅はナノインプリントフィルムのライン幅に対応する。しかし、いずれのパターンにおいてもナノインプリントフィルムのライン幅はモールドのスペース幅より大きく観察された。この要因として、高倍率での観察が困難であること、電子ビームによる試料の損傷、チャージアップ等が考えられる。また、SEM は電子ビームを試料表面に照射し放出される 2 次電子を検出することで像を得る。しかし、2 次電子信号はある程度の広がりを持っており実際の線幅形状と 2 次電子像とは 1 対 1 に対応しないため、SEM による線幅の絶対値測定は困難である。そこで、SR-USAXS に基づく微細構造の精密構造評価を行った。

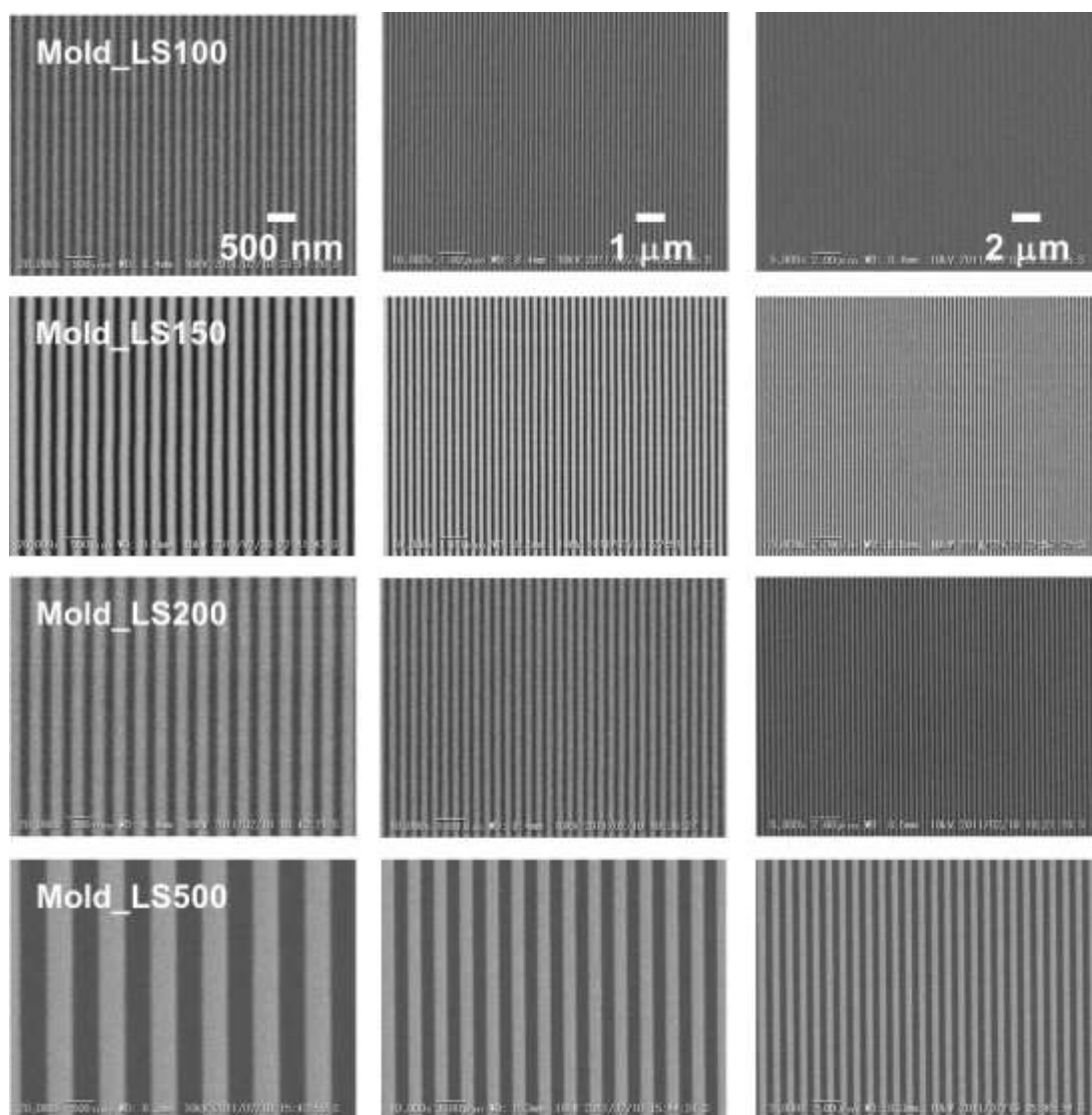


Figure 2-4. SEM images of nano-imprinting molds patterned with line/space pattern. The line widths are 100 nm (top column), 150 nm (2nd column), 200 nm (3rd column) and 500 nm (4th column). The magnification are 20,000 (1st line), 10,000 (2nd line) and 5,000 (3rd line).

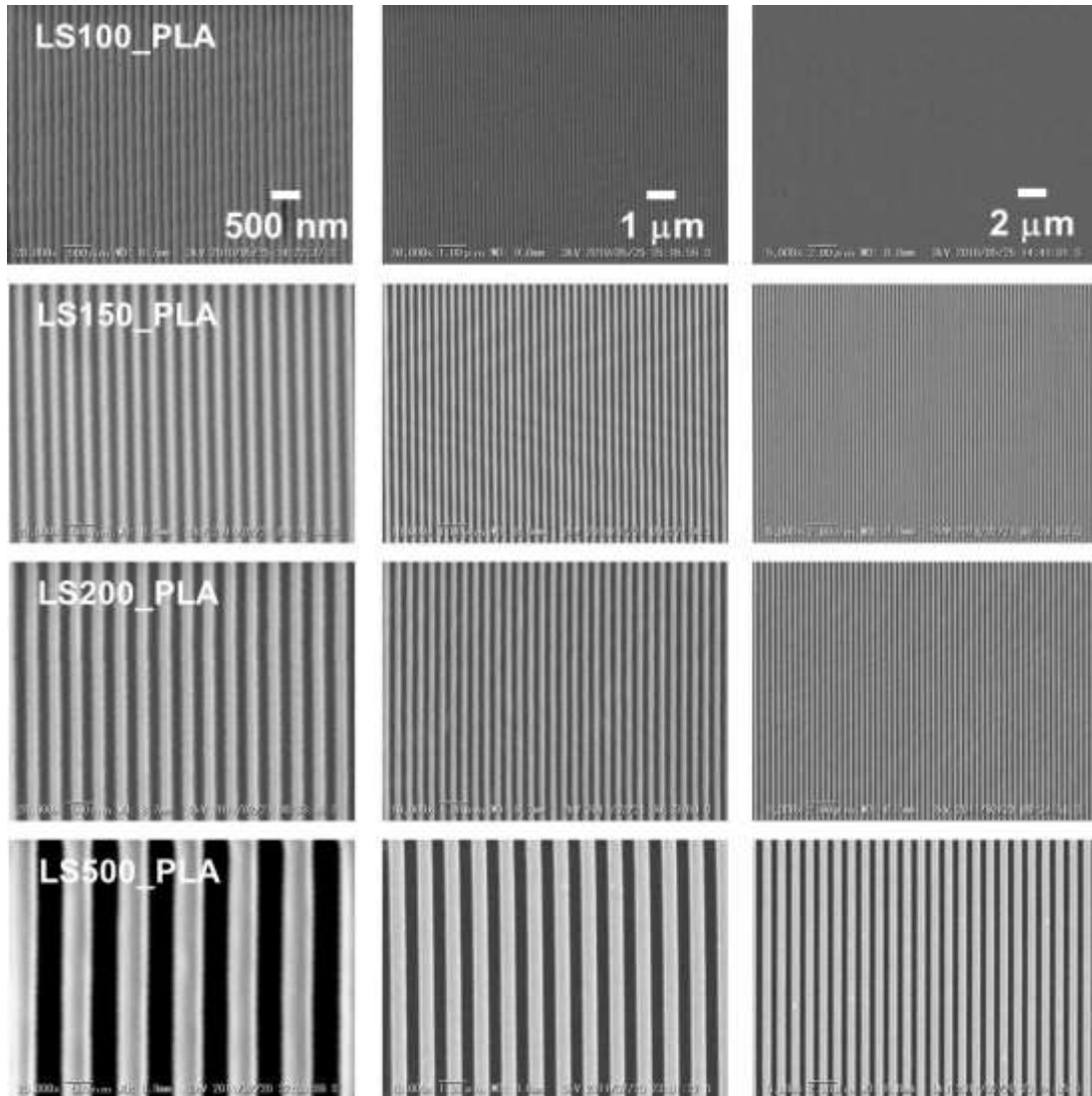


Figure 2-5. SEM images of nano-imprinted PLA films with line/space pattern. The line widths are 100 nm (top column), 150 nm (2nd column), 200 nm (3rd column) and 500 nm (4th column). The magnification are 20,000 (1st line), 10,000 (2nd line) and 5,000 (3rd line).

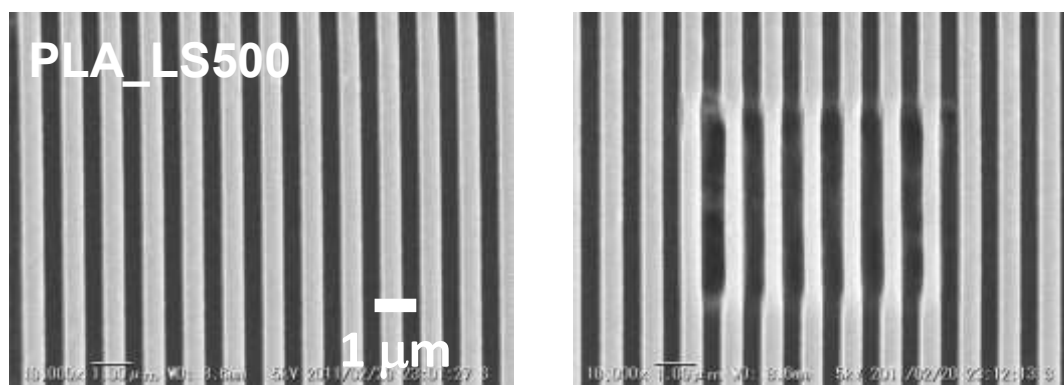


Figure 2-6. SEM images of nano-imprinted PLA film at the same area (partially damaged by high accelerate voltage).

Table 2-1. Priodic structure size of nano-imprinting mold and nano-imprinted PLA film estimated by SEM images.

sample name	Line nm	Space nm	Pitch nm
mold_LS100	96	101	197
LS100_PLA	107	93	200
mold_LS150	144	148	292
LS150_PLA	154	144	298
mold_LS200	209	185	394
LS200_PLA	224	175	399
mold_LS500	452	555	1007
LS500_PLA	645	347	993

2.3.2 散乱手法による表面微細周期構造の評価

2.3.2.1 標準試料の測定

本研究では散乱ベクトル q を式 (2-1) で定義した。ここで、 θ は散乱角、 λ は X 線の波長 (0.1 nm) である。2 次元検出器を用いる際、pixel を q に変換する必要がある。そのため、あらかじめ面間隔が既知の標準試料を測定し得られた回折ピークの位置を基準にしてカメラ長を求め、各 pixel に対応する q を算出した。

標準試料 (ドライコラーゲン) の 2 次元散乱像および散乱強度プロファイルを Figure 2-7. に示す。画像解析ソフト Fit2D を用いてビーム中心を算出し、円環積分することで pixel 数に対する散乱強度プロファイルを得た。得られた散乱プロファイルから各 pixel に対応する q を求めた。

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad \dots \quad eq. 2-1$$

a)

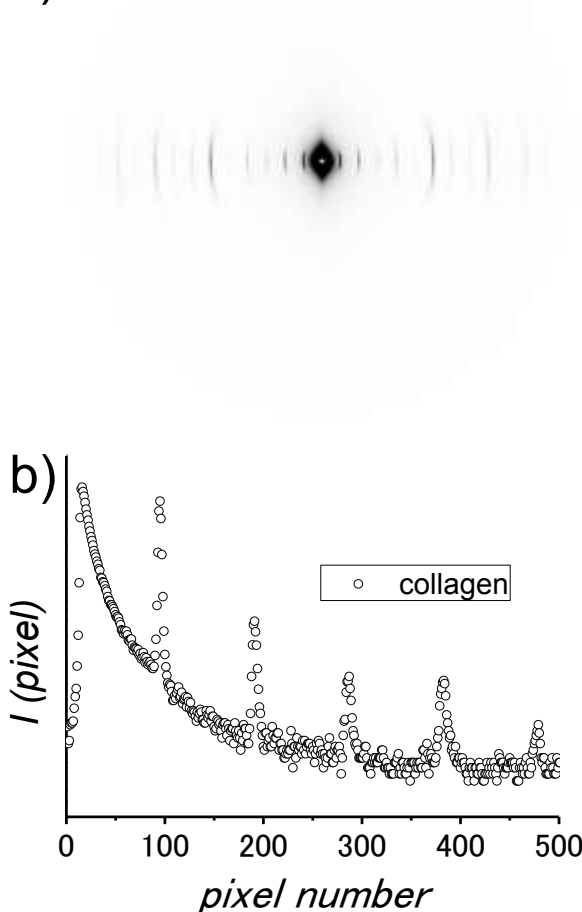


Figure 2-7. a) Two dimensional SR-USAXS pattern of dry collagen and b) intensity profile as a function of pixel number.

2.3.2.2 SR-USAXS 像の解析

カメラ長 6256 mm の SR-USAXS により得られた 2 次元散乱像を Figure 2-8. に示す。微細構造を賦与した PLA フィルムにおいて異方的な散乱が明瞭に観察された。ここで、平滑な PLA フィルムでは異方的な散乱が観察されておらず、この異方的な散乱は表面微細構造に由来する。いずれのナノインプリントフィルムにおいても高次のピークが明瞭に観察されており、ナノインプリント法により賦与した微細構造は高い規則性を有していることを確認した。

得られた散乱像において水平方向のライン強度プロファイルを用いて表面微細構造の評価を行った。得られた 2 次元散乱像を Fit2D により 16 bit の tiff ファイルへと変換し、Image J を用いて水平 (q_x) 方向の各 pixel 強度を算出した。その後、pixel を q へと変換し解析に用いた。得られた q_x 方向ライン強度プロファイルより、PLA フィルムに賦与した表面微細構造のサイズ評価を行った。ここで、式 (2-1) および Bragg の式 (2-2) より構造体の大きさ (d) は式 (2-3) で示される。ここで、 n は回折の次数を示す。なお、式 (2-4) に示すように隣り合うピークの間隔 (Δq) から構造体の算出が可能である。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \dots \text{eq. 2-2}$$

$$d = \frac{2\pi n}{q_n} \quad \dots \text{eq. 2-3}$$

$$\Delta d = \frac{2\pi}{\Delta q} \quad \dots \text{eq. 2-4}$$

ナノインプリント法により賦与した表面微細構造は、ラインとスペースが一つの繰り返し単位となっており構造体の周期はこれらを足し合わせたピッチに対応する。ライン強度プロファイルのピーク位置および間隔から構造体の周期を算出した。

カメラ長 6256 mm の 2 次元 SR-USAXS 像より求めた構造体のサイズを Table 2-2. にまとめた。LS100_PLA、LS150_PLA および LS200_PLA の構造体のサイズはそれぞれ 208 nm、313 nm および 418 nm であり、SEM 像より算出した値とよく一致した。一方で、LS500_PLA の構造体のサイズは 1043 nm と見積もられ、SEM 像より算出したサイズと大きな差異が見られた。こ

れは、LS500_PLA の構造周期と比較してカメラ長が短く角度分解能が不十分であることに起因する。このように、最適な装置セットアップでの SR-USAXS において、ナノインプリント法により微細構造を賦与した高分子薄膜はその微細構造に応じた明確な回折斑点が観測される。すなわち、ナノインプリント法により賦与した微細構造は USAXS において、ビーム中心およびカメラ長を算出するための標準試料として有用である。

Table 2-2. Periodic structural size of nano-imprinted PLA film estimated by SR-USAXS.

Sample name	$n \cdot d^{(a)}$	$\Delta d^{(b)}$
	nm	nm
LS100_PLA	208 ± 1	207 ± 5
LS150_PLA	313 ± 4	311 ± 28
LS200_PLA	418 ± 5	411 ± 11
LS500_PLA	1043 ± 0	968 ± 182

a) structure size estimated by eq. (2-3), b) structure size estimated by eq. (2-4)

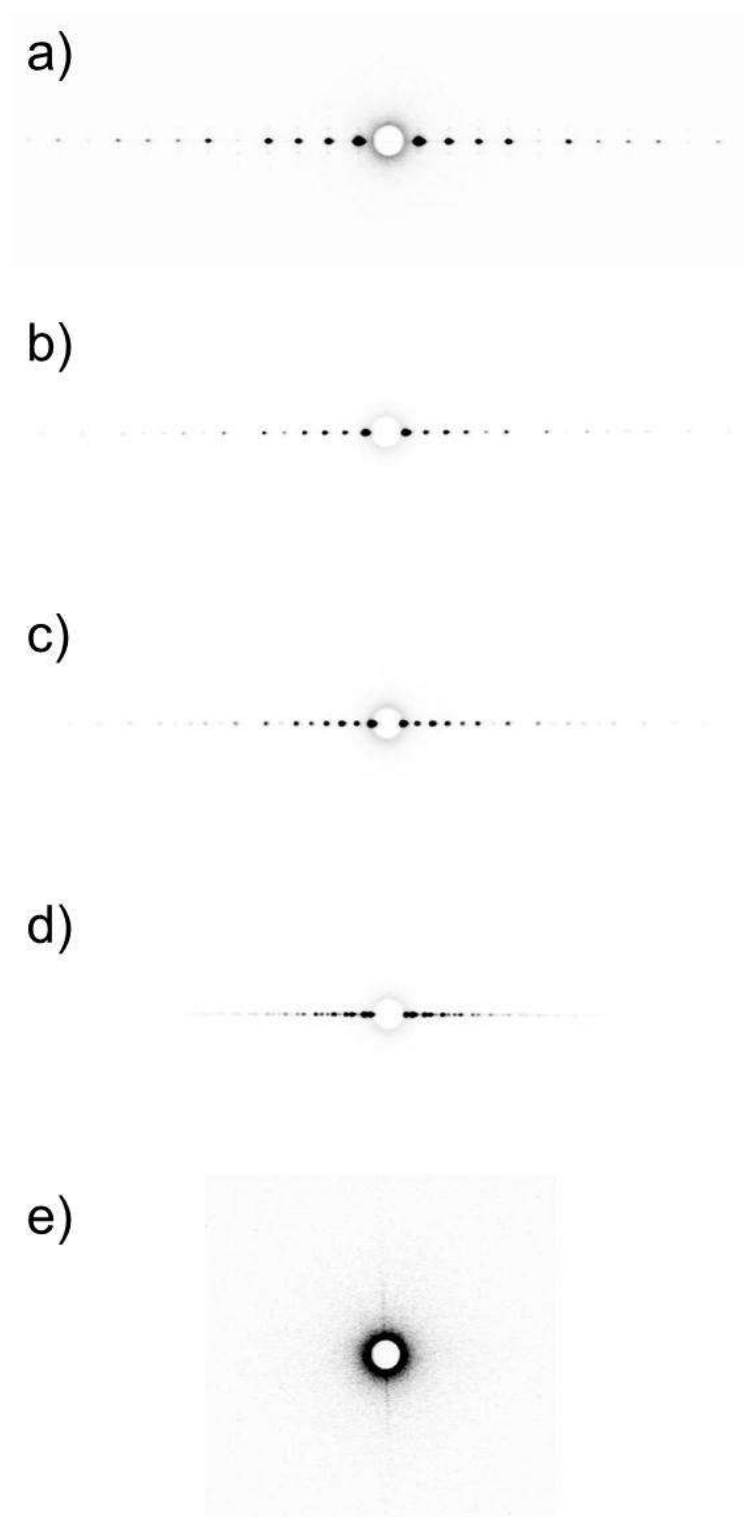


Figure 2-8. Two dimensional SR-USAXS patterns obtained from nano-imprinted PLA films. a) LS100_PLA, b) LS150_PLA, c) LS200_PLA, d) LS500_PLA and e) flat_PLA.

2.3.2.3 一次元結晶モデルによるフィッティング

散乱測定において得られる散乱像は実空間での構造をフーリエ変換した像に対応し、その強度はフーリエ変換の絶対値の2乗である。ここで、関数 $f(x)$ のフーリエ変換は式 (2-5) で示される。

今回、散乱体の断面形状として Figure 2-9. に示す方形波モデルを用いた。ここで、 L はライン幅、 S はスペース幅、 D は構造体周期、 H は構造体の高さを示す。このモデルを数式化すると式 (2-6) となる。ここで、 N は回折に寄与するラインの数である。これを式 (2-5) に代入し実際に計算を行った。

$$F(q) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-iqt} dt \quad \dots \text{eq. 2-5}$$

$$f(x) = \begin{cases} H, & 0 < x < L, \dots, ND < x < ND + L \\ 0, & \text{others} \end{cases} \quad \dots \text{eq. 2-6}$$

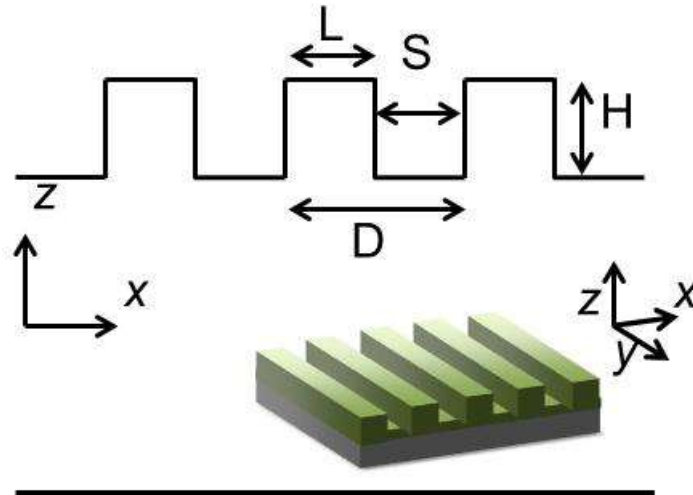


Figure 2-9. The scattering model for the nano-imprinted structure by the one-dimensional rectangular LS model. The structural parameters are line (L) width, space (S) width, pitch (D), height (H) and number of lattice (N) .

N=0 ($0 < x < L$) とすると求めるフーリエ変換は式 (2-7) のようになる。

$$\begin{aligned} F(q) &= \int_0^L H e^{-iqt} dt = H \times \left[-\frac{1}{iq} e^{-iqt} \right]_0^L = -\frac{H}{iq} e^{-iq\frac{L}{2}} \left(e^{-iq\frac{L}{2}} - e^{iq\frac{L}{2}} \right) \\ &= \frac{2H}{q} e^{-iq\frac{L}{2}} \sin(q\frac{L}{2}) \quad \dots \text{eq. 2-7} \end{aligned}$$

N=1 ($0 < x < L+D$) とすると求めるフーリエ変換は式 (2-8) のようになる。

$$\begin{aligned} F(q) &= \int_0^L H e^{-iqt} dt + \int_D^{L+D} H e^{-iqt} dt = H \times \left[-\frac{1}{iq} e^{-iqt} \right]_0^L + H \times \left[-\frac{1}{iq} e^{-iqt} \right]_D^{L+D} \\ &= -\frac{H}{iq} e^{-iq\frac{L}{2}} \left(e^{-iq\frac{L}{2}} - e^{iq\frac{L}{2}} \right) - \frac{H}{iq} e^{-iq\frac{L}{2}} \left(e^{-iq\frac{L}{2}} - e^{iq\frac{L}{2}} \right) e^{-iqD} \\ &= \frac{2H}{q} e^{-iq\frac{L}{2}} \sin(q\frac{L}{2}) (1 + e^{-iqD}) \quad \dots \text{eq. 2-8} \end{aligned}$$

N=3 ($0 < x < L+3D$) とすると求めるフーリエ変換は式 (2-9) のようになる。

$$\begin{aligned} F(q) &= \int_0^L H e^{-iqt} dt + \int_D^{L+D} H e^{-iqt} dt + \int_D^{L+2D} H e^{-iqt} dt + \int_D^{L+3D} H e^{-iqt} dt \\ &= H \times \left[-\frac{1}{iq} e^{-iqt} \right]_0^L + H \times \left[-\frac{1}{iq} e^{-iqt} \right]_D^{L+D} + H \times \left[-\frac{1}{iq} e^{-iqt} \right]_{2D}^{L+2D} + H \times \left[-\frac{1}{iq} e^{-iqt} \right]_{3D}^{L+3D} \\ &= \frac{2H}{q} e^{-iq\frac{L}{2}} \sin(q\frac{L}{2}) (1 + e^{-iqD} + e^{-iq2D} + e^{-iq3D}) \quad \dots \text{eq. 2-9} \end{aligned}$$

ここで[ND, ND+L]の範囲で考えると求めるフーリエ変換は式 (2-10) のようになる。

$$\begin{aligned} F_n(q) &= \int_{nD}^{L+nD} H e^{-iqt} dt = H \times \left[-\frac{1}{iq} e^{-iqt} \right]_{nD}^{L+nD} = -\frac{H}{iq} e^{-iq\frac{L}{2}} \left(e^{-iq\frac{L}{2}} - e^{iq\frac{L}{2}} \right) e^{-iqnD} \\ &= \frac{2H}{q} e^{-iq\frac{L}{2}} \sin(q\frac{L}{2}) e^{-iqnD} \quad \dots \text{eq. 2-10} \end{aligned}$$

以上より、式 (2-6) のフーリエ変換は式 (2-11) で表される。

$$\begin{aligned} F(q) &= \sum_{n=0}^N F_n(q) \\ &= \frac{2H}{q} e^{-iq\frac{L}{2}} \sin(q\frac{L}{2}) (1 + e^{-iqD} + e^{-iq2D} + e^{-iq3D} + \dots + e^{-iqND}) \quad \dots \text{eq. 2-11} \end{aligned}$$

ここで、多項式の和に関する公式 (式 (2-12)) を適用すると式 (2-11) は式 (2-13) となる。

$$1+x+x^2+x^3+\dots+x^{n-1}=\frac{1-x^n}{1-x} \quad \dots \quad eq. 2-12$$

$$F(q)=\frac{2H}{q}e^{-iq\frac{L}{2}}\sin\left(q\frac{L}{2}\right)\frac{1-e^{-iqND}}{1-e^{-iqD}} \quad \dots \quad eq. 2-13$$

次に、得られたフーリエ変換の絶対値を求める。複素数 z の絶対値は式 (2-14) で示される。

$$|z|^2 = z \times \bar{z} \quad \dots \quad eq. 2-14$$

ここで、 $\bar{z}$ は z と共役な複素数である。すなわち式 (2-13) の絶対値は式 (2-15) のようになる。

$$\begin{aligned} |F(q)|^2 &= F(q) \times \overline{F(q)} \\ &= \left(\frac{2H}{q} e^{-iq\frac{L}{2}} \sin\left(q\frac{L}{2}\right) \frac{1-e^{-iqND}}{1-e^{-iqD}} \right) \times \left(\frac{2H}{q} e^{iq\frac{L}{2}} \sin\left(q\frac{L}{2}\right) \frac{1-e^{iqND}}{1-e^{iqD}} \right) \\ &= 4H^2 \frac{\sin^2\left(q\frac{L}{2}\right)}{q^2} \frac{2-(e^{iqND}+e^{-iqND})}{2-(e^{iqD}+e^{-iqD})} = 4H^2 \frac{\sin^2\left(q\frac{L}{2}\right)}{q^2} \frac{1-\cos(qND)}{1-\cos(qD)} \quad \dots \quad eq. 2-15 \end{aligned}$$

今、三角関数の倍角の公式 (式 (2-16)) を適用すると、式 (2-15) は式 (2-17) となる。

$$\cos \alpha = 1 - 2 \sin^2 \frac{\alpha}{2} \quad \dots \quad eq. 2-16$$

$$I(q_x) = |F(q_x)|^2 = 4H^2 \frac{\sin^2\left(q_x \frac{L}{2}\right)}{q_x^2} \frac{\sin^2\left(q_x \frac{ND}{2}\right)}{\sin^2\left(q_x \frac{D}{2}\right)} \quad \dots \quad eq. 2-17$$

SAXS により得られる散乱像は、散乱体の繰り返し単位の形状に対応する形状因子、および散乱体の配置に対応する構造因子により定まる。ここで、式 (2-17) は、直方体の形状を表す形状因子、散乱体が等間隔で配列していることを表すラウエ関数の積の 2 乗となっている。ここで、今回測定した強度は絶対的な値ではないので H を求めることはできない。そこで、 $4H^2$ をスケールリングファクターとして扱った。 H を算出するためには、2.3.2.4 に示す GI-SAXS 測定や、試料への入射角度を変化させた SAXS 測定により q_z 方向の散乱を測定する必要がある。

Figure 2-8. に示した 2 次元散乱像の q_x 方向のライン強度プロファイルを式 (2-17) に基づき解析し、表面微細構造の評価を行った。フィッティング

は Excel 2010 ソルバー機能を用いて行った。各 q_x における強度と、式 (2-16) により算出した強度の残差 2 乗をとり、その総和である残差 2 乗和を求めた。ライン幅、構造体の周期、格子の数、スケーリングファクターをパラメータとし、残差 2 乗和が最少となるよう、ソルバー機能を用いて値の最適化を行った。ソルバーによる値の最適化において、初期値のライン幅および構造体の周期をそれぞれ SEM で算出した値とし、計算にはエボリューショナリーエンジンを用いた。ソルバーによる最適化を行い残差 2 乗和が最少となるようにした。ここで SR-USAXS 測定において高次の回折を観測するため、強度の高い X 線を入射しており 1 次のピーク強度が高くイメージングプレート上の飽和により線形性から逸脱している。よって 2 次以降のプロファイルをフィッティングに用いた。ここで、回折に寄与する散乱体の数である N は、得られる散乱像のピーク幅に影響を及ぼす。しかし、LS200_PLA で強く観測された 6 次の散乱ピークの半値全幅 (FWHM) は、カメラ長約 4 m で 0.004 nm^{-1} ($32 \text{ } \mu\text{rad}$)、カメラ長約 8 m で 0.003 nm^{-1} ($24 \text{ } \mu\text{rad}$) とより長いカメラ長において小さい FWHM を示し、測定のセットアップにより変化した。ここで、FWHM には試料由来である結晶子のサイズや格子の乱れに加え、X 線の発散や検出器の分解能といった装置由来の広がりも含む。ここで、カメラ長が長くなるに従い角度分解能が向上するため、カメラ長による FWHM の変化は装置由来の広がり由来すると考えられる。よって N に関しては今回の系ではその評価は困難であるが、ナノインプリント構造に由来する FWHM の広がり 0.003 nm^{-1} 以下と狭く、規則性は非常に高い。

Figures 2-10 - 2-13. および Table 2-3. に、SR-USAXS 像より得られたライン強度プロファイルの式 (2-17) に基づくフィッティング曲線およびパラメータをそれぞれ示す。フィッティング曲線は実測値とほぼ一致した。また 2 次元 SR-USAXS 像より得られた構造体のサイズは、mold_LS100 においてライン幅 (L) = 117 nm、スペース幅 (S) = 91 nm、LS100_PLA において L = 93 nm、 S = 117 nm であった (Figure 2-10.)。モールドのスペース幅とナノインプリントフィルムのライン幅はよく対応しており、ナノインプリント法によりモールドの表面形状が高精度で転写されていることを確認した。同様に、mold_LS200 において L = 242 nm、 S = 174 nm、LS200_PLA において L = 173 nm、 S = 246 nm であり、モールドと表面形状がよく対応している (Figure

2-11.)。一方、mold_LS500 において $L = 530 \text{ nm}$ 、 $S = 517 \text{ nm}$ 、LS500_PLA において $L = 516 \text{ nm}$ 、 $S = 553 \text{ nm}$ であった (Figure 2-13.)。ここで、モールドのライン幅とナノインプリントフィルムのスペース幅に差異が見られた。LS500_PLA は構造体の周期が約 $1 \mu\text{m}$ と大きいため、より高分解能かつ低 q 側の測定を行う必要がある。

以上の結果より、適切な測定条件での SR-USAXS によりナノインプリント法により賦与した表面微細構造の評価が可能であることを示した。また、材料表面に賦与した LS パターンは直方体が等間隔で並列した 1 次元結晶モデルでその散乱像を記述できることを示した。

Table 2-3. Structural parameters of the mold and nano-imprinted PLA films.

sample name	Line nm	Space nm	Pitch nm	N -
mold_LS100	117	91	208	141
LS100_PLA	93	117	209	100
mold_LS200	242	174	416	106
LS200_PLA	173	246	420	83
mold_LS500	530	517	1046	119
LS500_PLA	516	553	1069	118

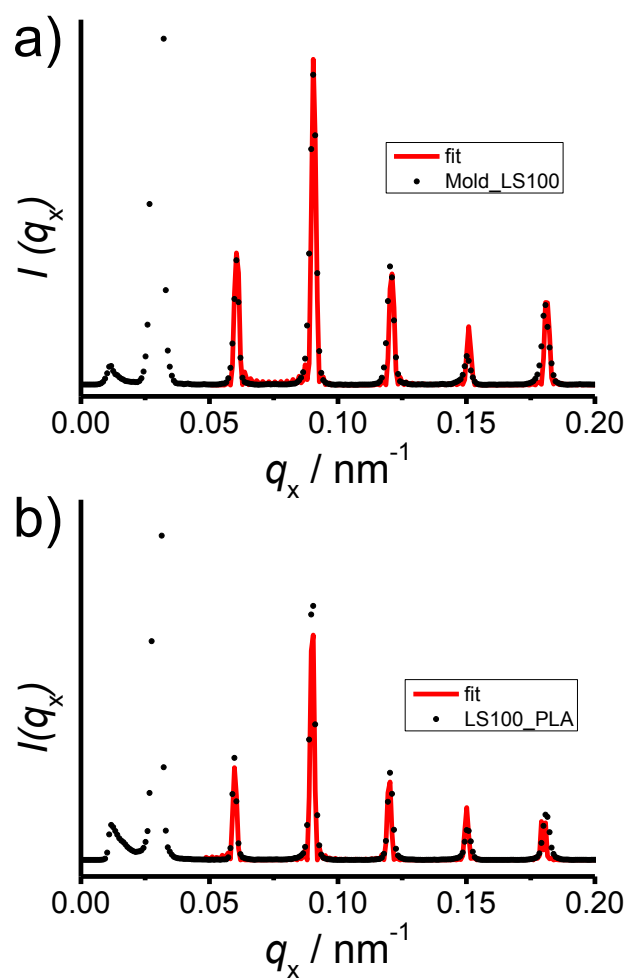


Figure 2-10. Line intensity profiles and fitted curves of two dimensional SR-USAXS patterns obtained by a) mold_LS100 and b) LS100_PLA for q_x direction.

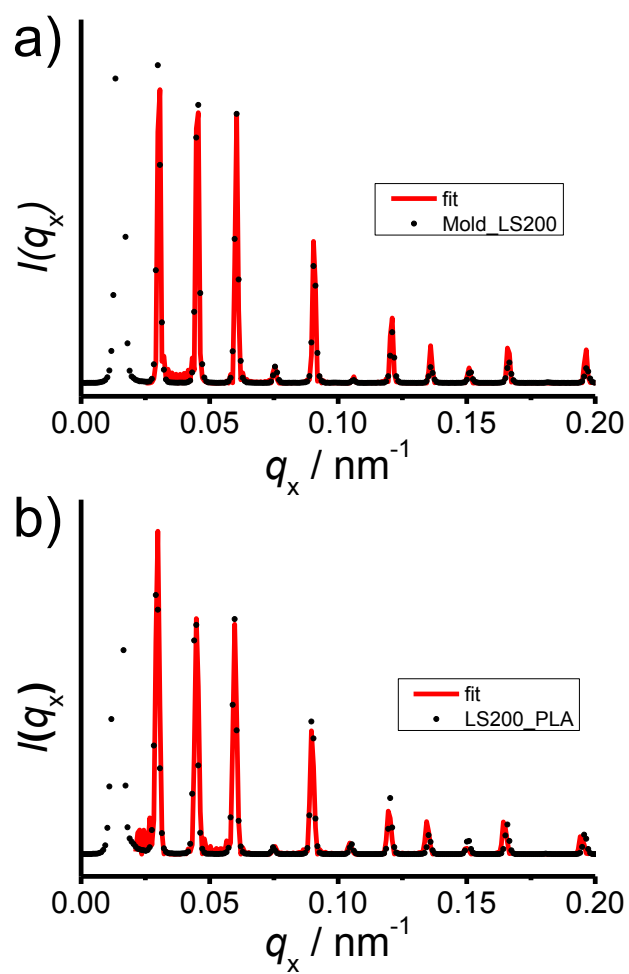


Figure 2-11. Line intensity profiles and fitted curves of two dimensional SR-USAXS patterns obtained by a) mold_LS200 and b) LS200_PLA for q_x direction.

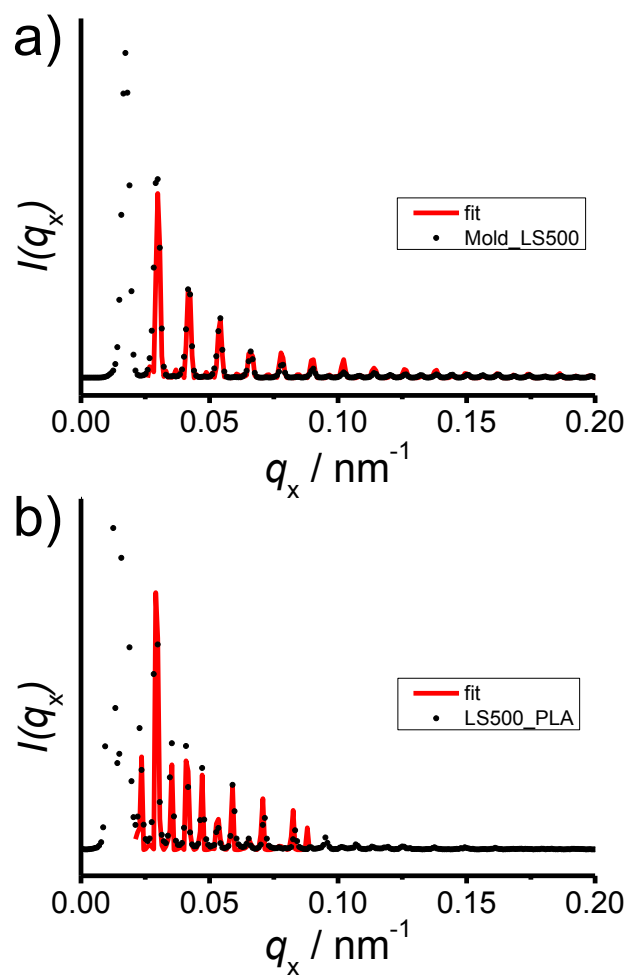


Figure 2-12. Line intensity profiles and fitted curves of two dimensional SR-USAXS patterns obtained by a) mold_LS500 and b) LS500_PLA for q_x direction.

2.3.2.4 GI-SAXS 像の解析

回折実験において散乱ベクトルが逆格子ベクトルと一致する、すなわち逆格子点が Ewald 球上にのる場合、強い回折が観測される。ラインパターンに対して角度 ω で X 線を照射した配置に対応する Ewald 球と逆格子点がなす平面の模式図を Figure 2-13. に示す。ラインパターンに対して平行に X 線を入射すると逆格子点がなす平面は Ewald 球の接線方向で交わるため左右対称の回折が観測されるが、ラインパターンに対して斜めに X 線を入射すると逆格子点がなす平面は Ewald 球と左右非対称に接する。ここで、 ω が大きくなると平面が Ewald 球と接する半径が大きくなり、また時計回りおよび反時計回り方向で左右反転した像が観測される。モールド表面に形成された微細構造は無限に長い直方体が等間隔で配列した単結晶と同様の構造である。そのため、すべての回折条件を満たす回折像を観測するためには、逆格子点が Ewald 球にのるように試料を回転させる必要がある。なお、高分子のミクロ相分離構造や結晶は無数の結晶子からなり、入射 X 線に対して結晶面があらゆる方向に向いているため、さまざまな ω で X 線を入射した際の情報を含んでいる。

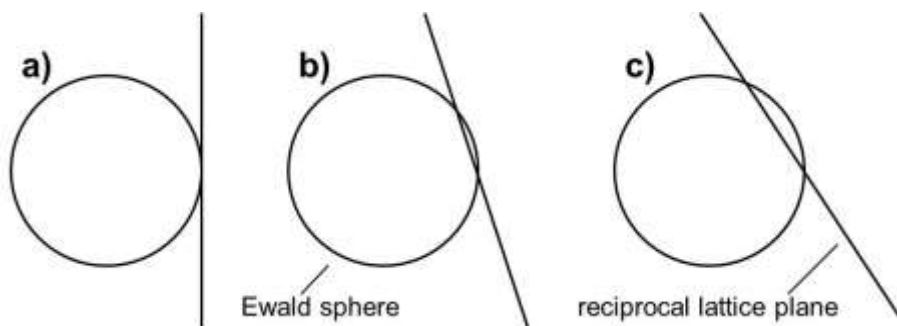


Figure 2-13. Schematic illustration of the geometry of the reciprocal plane and Ewald sphere with $\omega =$ a) 0° , b) small and c) large.

GI-SAXS より得られた mold_LS100 の 2 次元散乱像を Figure 2-14. に示す。入射 X 線とラインパターン方向がなす角度 (ω) により異なる散乱像が観測された。パターン方向に対して X 線を平行に入射 ($\omega = 0^\circ$) すると、左右対称な散乱が観測された (Figure 2-14a.)。一方で、パターンに対し斜め方向から X 線を入射すると、特定の円弧上で強い散乱斑点が観測され左右非対称の散乱像が得られた。ここで、 ω が大きくなるに従い円弧の半径は大きくなり、また $\omega = \pm 1^\circ$ (Figure 2-14b,c.)、 $\pm 2^\circ$ (Figure 2-14d,e.)、 $\pm 3^\circ$ (Figure 2-14f,g.) でそれぞれ左右対称の挙動を示した。

Figure 2-15. に、 ω を -3° - 3° の範囲で 0.01° 刻みで測定した GI-SAXS 像を足し合わせた 2 次元散乱像を示す。左右対称の明瞭な回折斑点が観測され、また q_{xy} 方向に回折線が等間隔に観測された。Figure 2-16. に異なる ω で測定した散乱像を足し合わせた 2 次元散乱像における強度プロファイルを示す。Figure 2-16c. 内の長方形の領域における q_{xy} 方向のライン強度プロファイルを示す。Figure 2-16a. に示す。構造体の大きさに対してカメラ長が 2264 m と短く 1 次の回折は観測されていないが、2 次以降の回折が $q_{xy} = 0.063, 0.094, 0.124, 0.156, 0.187 \text{ nm}^{-1}$ 付近に観測された。得られた強度プロファイルより算出した構造体の周期は 201 nm であり、SR-USAXS より算出した 208 nm とほぼ一致した。

一方、得られた回折線はそれぞれ q_z 方向に特有のフリンジが観測された。Figure 2-16b. に各回折線の q_z 方向のライン強度プロファイルを示す。得られたプロファイルは、表面微細構造の深さ方向の構造を反映しており、歪波ボルン近似 (DWBA) を用いた解析により断面形状の評価が可能である。^{36,37} しかし、今回得られた GI-SAXS 像において yoneda wing³⁸ が観測されていない。より詳細な解析にはさらに高い精度でのアライメントを行い、検出器として IP を用いた広いダイナミックレンジでの再測定が必要である。

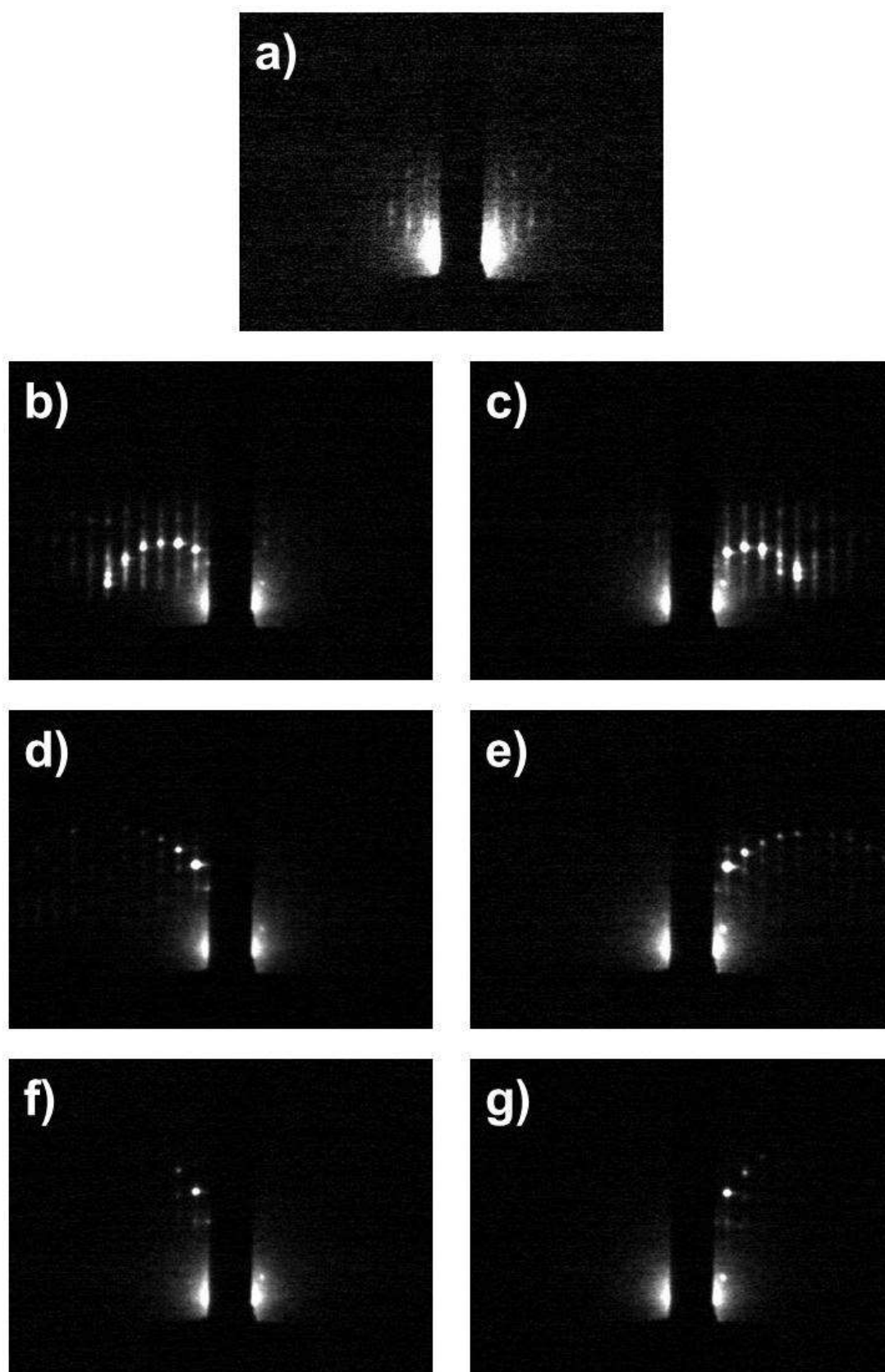


Figure 2-14. Two dimensional GI-SAXS patterns of mold_LS100 with the various ω .

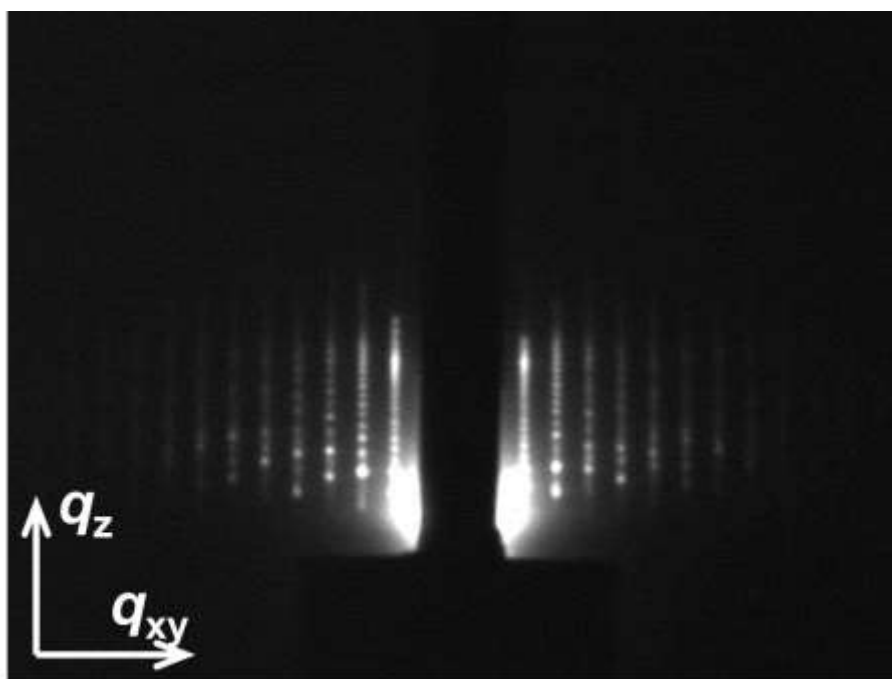


Figure 2-15. GI-SAXS pattern of the mold_LS100.

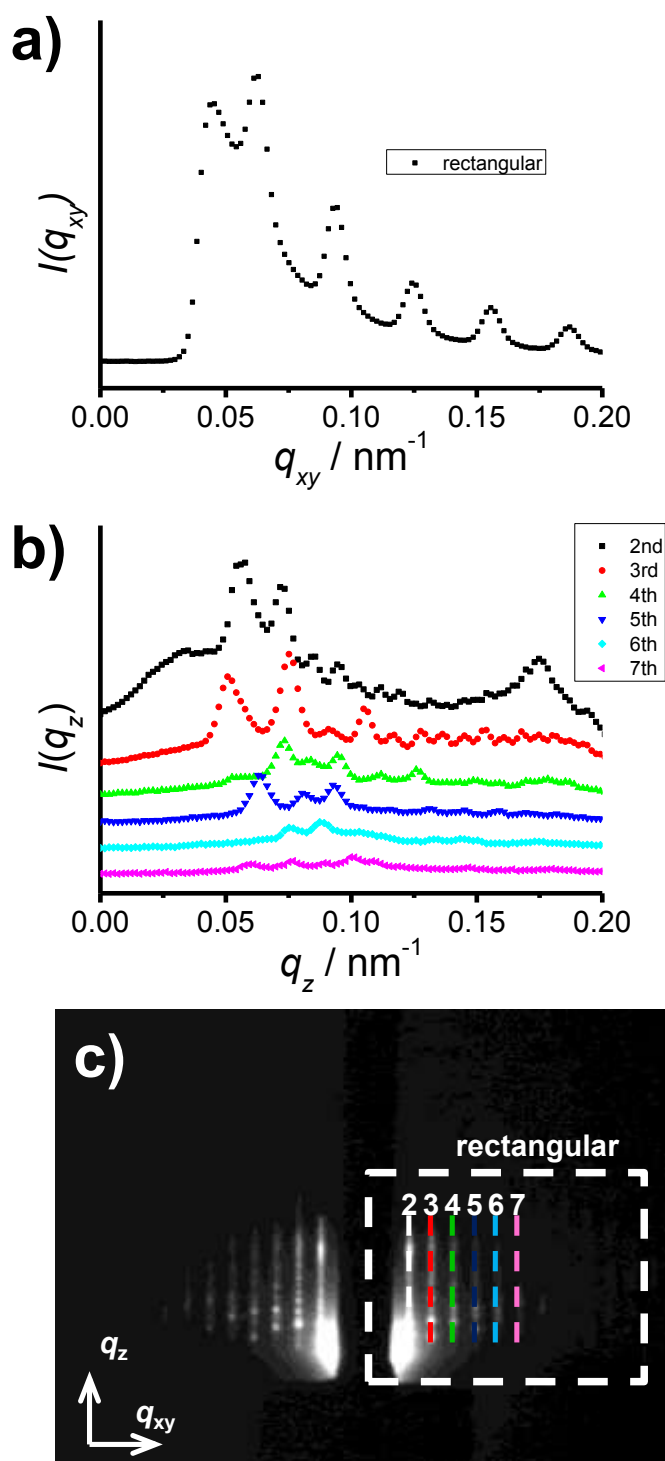


Figure 2-16. The intensity profiles of GI-SAXS pattern. a) rectangular region for q_{xy} direction and b) line profiles for q_z direction.

2.3.3 ‘埋もれた’微細周期構造の非破壊精密構造評価

2.3.3.1 顕微手法による微細周期構造の評価

Figure 2-17. および Figure 2-18. に、線幅約 200 nm の LS パターンを賦与した PLA フィルム表面への PS 薄膜積層前後における SEM 観察像および AFM 観察像を示す。

LS200_PLA において、モールドの形状を反映した LS パターンの形成を確認した。一方、LS200_PLA に膜厚 600 nm の PS 薄膜を積層した PS/LS200_PLA では、その表面形状が内部に埋もれ平滑な表面が観察された。AFM 観察像より算出した 2 乗平均平方根 (RMS) 粗さは、LS200_PLA において 79 nm、PS/LS200_PLA において 0.4 nm であり、PS 層はたわまずに積層されている。顕微鏡観察像よりナノインプリント法による PLA フィルム表面および内部に‘埋もれた’微細構造の形成を確認した。

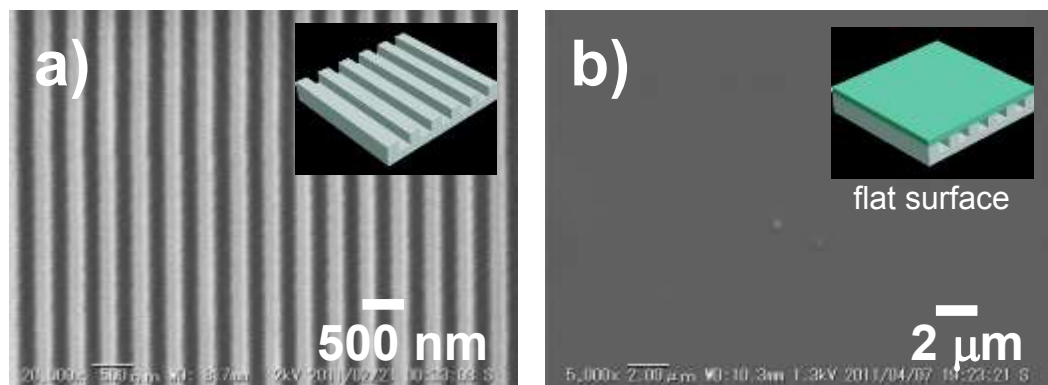


Figure 2-17. SEM images of nano-imprinted PLA films a) before and b) after the deposition of PS thin film.

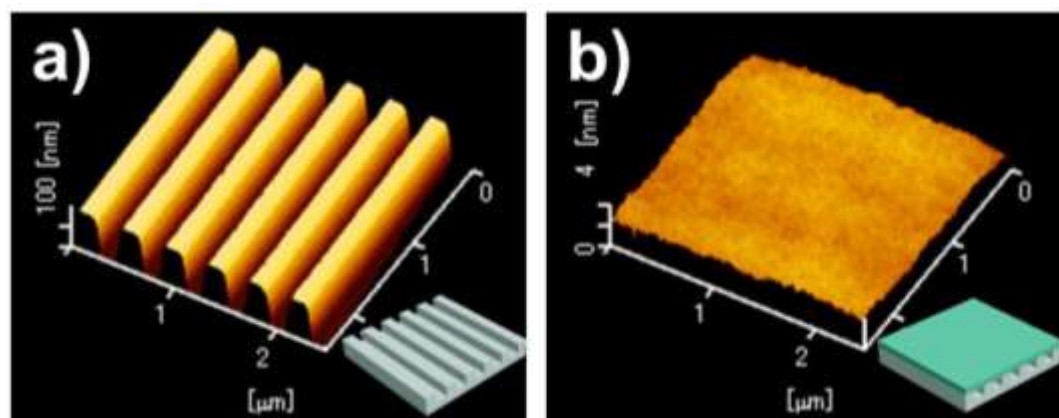


Figure 2-18. AFM images of nano-imprinted PLA films a) before and b) after the deposition of PS thin film.

2.3.3.2 散乱手法による微細周期構造の評価

カメラ長 7994 mm の SR-USAXS により得られた LS200_PLA および PS/LS200_PLA の 2 次元散乱像を Figure 2-19. に示す。PS 薄膜を積層した PS/LS200_PLA において積層前の LS200_PLA と同様に異方的な散乱が明瞭に観察された。 q_x 方向のライン強度プロファイルおよび式 (2-3) より LS200_PLA および PS/LS200_PLA の構造体周期を算出したところ、 $d_{\text{LS200_PLA}} = 410 \text{ nm}$ および $d_{\text{PS/LS200_PLA}} = 411 \text{ nm}$ と同様の値を示した。

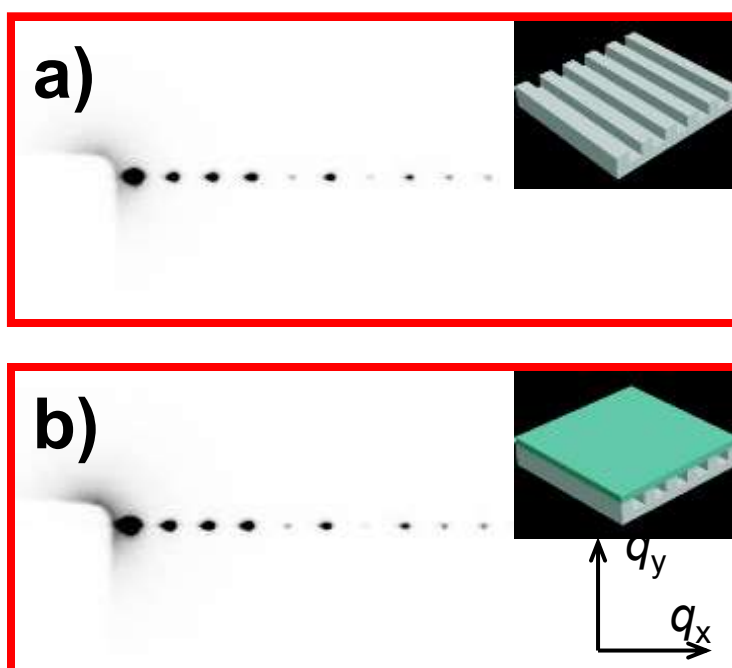


Figure 2-19. Two dimensional SAXS patterns of a) LS200_PLA and b) PS/LS200_PLA with the camera length of 7994 m.

Figure 2-20. に LS200_PLA および PS/LS200_PLA の q_x 方向のライン強度プロファイルおよび式 (2-17) を用いたフィッティング曲線、Table 2-4. に SR-USAXS より算出した構造体のライン幅、スペース幅および周期を示す。ここで、1 次および 2 次の散乱が強くイメージングプレートの線形性から逸脱したため、3 次以降のプロファイルを用いた。PS 層積層前後いずれにおいても式 (2-17) で良好なフィッティングがなされた。ここで SR-USAXS より算出した構造体のサイズは、LS200_PLA において $L = 175 \text{ nm}$ 、 $S = 240 \text{ nm}$ 、PS/NI_PLA において $L = 176 \text{ nm}$ 、 $S = 239 \text{ nm}$ であり、それぞれの構造体のサイズはほぼ一致した。

これらの結果より、SR-USAXS により薄膜表面のみならず材料内部に形成した‘埋もれた’微細構造の非破壊の精密評価が可能であることを明らかにした。

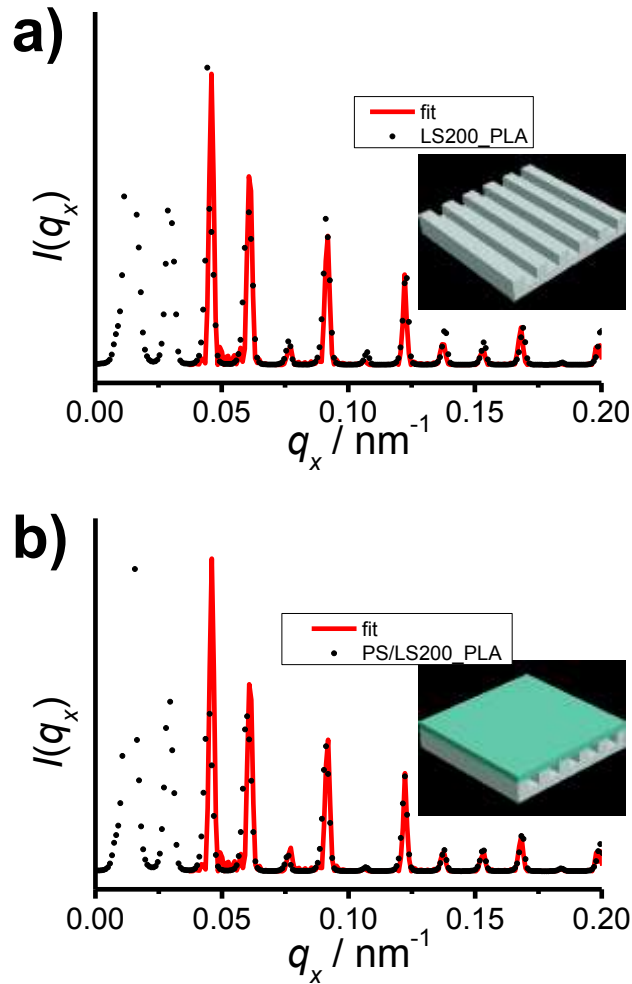


Figure 2-20. Line intensity profiles and fitted curves of surface and ‘buried’ nano-structure on PLA films. a) LS200_PLA and b) PS/LS200_PLA.

Table 2-4. Structural parameters of the surface and ‘buried’ nano-structure.

Sample name	Line	Space	Pitch
	nm	nm	nm
LS200_PLA	173	238	411
PS/LS200_PLA	174	237	411

2.4 結言

第2章では、ナノインプリント法により賦与した数 100 nm オーダーの周期を有する微細構造の非破壊精密評価法を確立した。

従来、表面微細構造の評価法として SEM や AFM といった顕微手法が用いられてきた。しかし、ナノインプリント法により賦与されるアスペクト比が高い微細構造は SEM 観察や AFM 観察において精密な評価が困難であった。また、材料内部に‘埋もれた’構造の非破壊精密評価はその原理上不可能であった。

そこで、SR-USAXS に基づく微細構造の非破壊精密評価法の確立を行った。SAXS の光源として、輝度および指向性がきわめて高い放射光 X 線を用いることで長いカメラ長での測定が可能となり、数 100 nm オーダーの微細構造に由来する散乱が明瞭に観測された。散乱体の形状を仮定して 2 次元 SAXS 散乱像を解析することで、高分子薄膜の表面および内部に賦与した微細構造の非破壊精密評価が可能であることを示した。

SR-USAXS は X 線の透過能が高いため、研究室レベルでの X 線源では測定が困難な Si 基板上の構造体の評価が可能である。また短い露光時間で高い S/N 比の散乱像が得られるため熱処理過程や延伸過程における *in-situ* 測定が可能である。また、ナノインプリント法により微細構造を賦与した高分子薄膜はその微細構造に応じた明確な散乱が観測される。ナノインプリント法では周期構造が既知の微細構造の形成が可能であることから、超小角 X 線散乱のビーム中心およびカメラ長の算出に用いる標準試料として有用である。

2.5 参考文献

- 1 M. Kobayashi, H. Yshuda & K. Kubodera, *JPpatent*, 1979_022389 (1979).
- 2 S. Y. Chou, P. R. Krauss & P. J. Renstrom, Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3114 (1995).
- 3 S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo & L. Zhuang, Sub-10 nm imprint lithography and applications, *J. Vac. Sci. Technol., B*, **15**, 2897 (1997).
- 4 S. Fujimori, Fine pattern fabrication by the molded mask method (nanoimprint lithography) in the 1970s, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 06FH01 (2009).
- 5 C. J. Bettinger, R. Langer & J. T. Borenstein, Engineering substrate topography at the micro- and nanoscale to control cell function, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 5406 (2009).
- 6 S. A. Fraser, Y.-H. Ting, K. S. Mallon, A. E. Wendt, C. J. Murphy & P. F. Nealey, Sub-micron and nanoscale feature depth modulates alignment of stromal fibroblasts and corneal epithelial cells in serum-rich and serum-free media, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **86**, 725 (2008).
- 7 篠原貴道、九州大学大学院 工学府 物質創造工学専攻 修士論文 (2011).
- 8 K.-S. Han, H. Lee, D. Kim & H. Lee, Fabrication of anti-reflection structure on protective layer of solar cells by hot-embossing method, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 1214 (2009).
- 9 Y. F. Li, S. You, M. W. Zhu, L. Zhao, W. T. Hou, T. Detchprohm, Y. Taniguchi, N. Tamura, S. Tanaka & C. Wetzel, Defect-reduced green GaInN/GaN light-emitting diode on nanopatterned sapphire, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 151102 (2011).
- 10 J. Y. Park, N. R. Hendricks & K. R. Carter, Solvent-assisted soft nanoimprint lithography for structured bilayer heterojunction organic solar cells, *Langmuir*, **27**, 11251 (2011).
- 11 Y. Yang, K. Mielczarek, M. Aryal, A. Zakhidov & W. Hu, Nanoimprinted polymer solar cell, *ACS Nano*, **6**, 2877 (2012).

- 12 G. Binnig, C. F. Quate & C. Gerber, Atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
- 13 J. Kumaki, Y. Nishikawa & T. Hashimoto, Visualization of single-chain conformations of a synthetic polymer with atomic force microscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3321 (1996).
- 14 Y. Amamoto, T. Maeda, M. Kikuchi, H. Otsuka & A. Takahara, Rational approach to star-like nanogels with different arm lengths: Formation by dynamic covalent exchange and their imaging, *Chem. Commun.*, **6**, 689 (2009).
- 15 A. Guinier, "X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies", *DOVER PUBLICATIONS, INC.* (1963).
- 16 角戸正夫、笠井暢民、『高分子 X 線回折』、丸善 (1968).
- 17 L. E. Alexander 著、桜田一郎監訳、『高分子の X 線回折 (上)、(下)』、化学同人 (1973).
- 18 今野豊彦、『物質からの回折と結像 —透過電子顕微鏡法の基礎』、共立出版 (2003).
- 19 D. Sayre, Some implications of a theorem due to Shannon, *Acta Cryst.*, **5**, 843 (1952).
- 20 J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz & D. Sayre, Extending the methodology of X-ray crystallography to allow imaging of micrometre-sized non-crystalline specimens, *Nature*, **400**, 342 (1999).
- 21 R. Neutze, R. Wouts, D. van der Spoel, E. Weckert & J. Hajdu, Potential for biomolecular imaging with femtosecond X-ray pulses, *Nature*, **406**, 752 (2000).
- 22 T. Kimura, Y. Joti, A. Shibuya, C. Song, S. Kim, K. Tono, M. Yabashi, M. Tamakoshi, T. Moriya, T. Oshima, T. Ishikawa, Y. Bessho & Y. Nishino, Imaging live cell in micro-liquid enclosure by X-ray laser diffraction, *Nat. Commun.*, **5** (2014).
- 23 M. Kikuchi, Y. Terayama, T. Ishikawa, T. Hoshino, M. Kobayashi, H. Ogawa, H. Masunaga, J. Koike, M. Horigome, K. Ishihara & A. Takahara, Chain dimension of polyampholytes in solution and immobilized brush

- states, *Polym. J.*, **44**, 121 (2012).
- 24 T. Ishikawa, M. Kikuchi, M. Kobayashi, N. Ohta & A. Takahara, Chain conformation of poly[2-(methacryloyloxy)ethyltrimethylammonium chloride] in aqueous sodium chloride solutions, *Macromolecules*, **46**, 4081 (2013).
 - 25 大橋治彦、平野馨一、『増補版・放射光ビームライン光学技術入門』、日本放射光学会 (2013).
 - 26 高分子学会編集、『高分子分析技術最前線』、共立出版 (2007).
 - 27 W. L. Wu, T. J. Hu, R. L. Jones, E. K. Lin, Q. H. Lin, D. Keane, S. Weigand & J. Quintana, Small angle X-ray scattering metrology for sidewall angle and cross section of nanometer scale line gratings, *J. Appl. Phys.*, **96**, 1983 (2004).
 - 28 W. L. Wu, C. Q. Wang, R. L. Jones, E. K. Lin, B. J. Rice, K. W. Choi, G. Thompson, S. J. Weigand & D. T. Keane, Characterization of correlated line edge roughness of nanoscale line gratings using small angle X-ray scattering, *J. Appl. Phys.*, **102**, 024901 (2007).
 - 29 T. Shinohara, T. Shirahase, D. Murakami, T. Hoshino, M. Kikuchi, J. Koike, M. Horigome, H. Masunaga, H. Ogawa & A. Takahara, Characterization of surface microstructures on bio-based polymer film fabricated with nano-imprint lithography by synchrotron radiation small angle X-ray scattering, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **24**, 012004 (2011).
 - 30 T. Shinohara, T. Shirahase, D. Murakami, T. Hoshino, M. Kikuchi, J. Koike, M. Horigome, H. Masunaga, H. Ogawa & A. Takahara, Precise and nondestructive characterization of a 'buried' nanostructure in a polymer thin film using synchrotron radiation ultra-small angle X-ray scattering, *Polym. J.*, **45**, 307 (2013).
 - 31 J. Sagiv, Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 92 (1980).
 - 32 K. Honda, M. Morita & A. Takahara, Room-temperature fabrication of nanotexture in crystalline poly(fluoroalkyl acrylate) thin film, *Soft Matter*,

- 4, 1400 (2008).
- 33 本田幸司、九州大学大学院 工学府 物質創造工学専攻 博士論文 (2008).
- 34 K. Sakurai, H. Masunaga, H. Ogawa, T. Takano, S. Sasaki, S. Goto, T. Tanaka, T. Seike, S. Takahashi, K. Takeshita, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, Y. Furukawa, T. Matsushita, Y. Ishizawa, N. Yagi, M. Takata, H. Kitamura, K. Tashiro, A. Takahara, Y. Amamiya, K. Horie, M. Takenaka, T. Kanaya, H. Jinnai, H. Okuda, I. Akiba, I. Takahashi, K. Yamamoto, M. Hikosaka, S. Sakurai, Y. Shinohara, A. Okada & Y. Sugihara, Multipurpose soft-material SAXS/WAXS/GISAXS beamline at SPring-8, *Polym. J.*, **43**, 471 (2011).
- 35 H. Ogawa, H. Masunaga, S. Sasaki, S. Goto, T. Tanaka, T. Seike, S. Takahashi, K. Takeshita, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, Y. Furukawa, T. Matsushita, Y. Ishizawa, N. Yagi, M. Takata, H. Kitamura, A. Takahara, K. Sakurai, K. Tashiro, T. Kanaya, Y. Amemiya, K. Horie, M. Takenaka, H. Jinnai, H. Okuda, I. Akiba, I. Takahashi, K. Yamamoto, M. Hikosaka, S. Sakurai, Y. Shinohara, Y. Sugihara & A. Okada, Experimental station for multiscale surface structural analyses of soft-material films at SPring-8 via a GISWAX/GIXD/XR-integrated system, *Polym. J.*, **45**, 109 (2013).
- 36 Y. Ishibashi, T. Koike, Y. Yamazaki, Y. Ito, Y. Okazaki & K. Omote, Characterization of cross sectional profile of nanostructure line grating using small angle X-ray scattering, *Proceedings of SPIE*, **7638** (2010).
- 37 K. Omote, Y. Ito & Y. Okazaki, A new X-ray metrology for determining cross-sectional profile of semiconductor device pattern, *Proceedings of SPIE*, **7638** (2010).
- 38 Y. Yoneda, Anomalous surface reflection of X-rays, *Physical Review*, **131**, 2010 (1963).

第 3 章

微細構造を賦与した有機薄膜太陽電池の 分子鎖凝集構造解析

3.1 緒言

近年、地球温暖化や化石資源の枯渇といった問題が顕在化しており、クリーンなエネルギー源として有機薄膜太陽電池 (organic photovoltaics; OPVs)^{1,2}が注目されている。OPVs は、現在用いられているシリコン系太陽電池と比較して、軽量かつ柔軟性であり、さらに OPVs 調製には塗布法が適用できるため低コストかつ大面積のデバイス作成が可能である。しかし、OPV の光変換効率 (power conversion efficiency; PCE) は無機系太陽電池と比較して低いため実用化に向けデバイス特性の向上が求められている。

Figure 3-1. に OPV の動作原理を示す。³⁻⁵OPV に光を照射すると主に電子供与体分子が光を吸収して励起され、電子とホールがクーロン力により結びついた励起状態の偽粒子である励起子を生成する (1)。生成した励起子は電氣的に中性であり拡散により電子供与体 (ドナー) と電子受容体 (アクセプター) の界面であるヘテロ接合界面と到達し (2)、その界面において電荷分離され電子とホールが生成する (3)。電荷分離により生成した電子とホールはそれぞれ電子受容体および電子供与体を通じて電極へと移動し、外部回路へと取り出され起電力が生じる (4)。

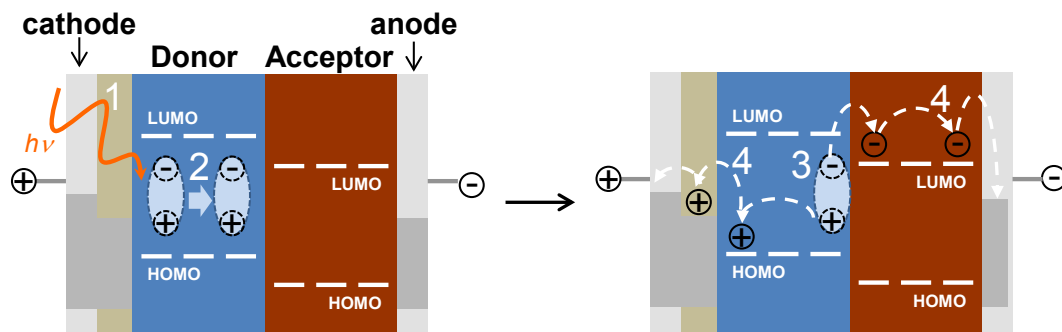


Figure 3-1. Schematic diagram of the photoelectron conversion mechanism of organic photovoltaic devices.

OPVs の構成材料として電子供与体に poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT)、電子受容体に [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) を用いた系が広く研究されている。P3HT は高い正孔移動度を有し、また自己組織化により配向し、その結晶化度や分子配向といった分子鎖凝集構造が移動度に影響を及ぼす。^{6,7} 一方、PCBM は C₆₀ フラーレンの誘導体でありながら有機溶媒に可溶なため塗布法での製膜が可能である。ここで、太陽光は約 300 - 3000 nm の波長の光を含むが有機材料で構成される OPVs は 800 nm 以上の高波長の光に対する吸収係数が小さく、太陽光の一部のみを光変換している。また、

生成した励起子は寿命が短く再結合による失活が容易に起き拡散距離が短いため PCE が低下する。^{8,9} よって、高波長域の光を吸収可能な材料の調製および励起子の拡散距離以下でのドナー/アクセプター界面の制御の 2 つのアプローチによる OPVs の PCE 向上を指向した研究が行われている。

電子供与体もしくは電子受容体が吸収できる光の波長は、それぞれの材料の最高被占有軌道 (highest occupied molecular orbital; HOMO) および最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) に依存する。深い HOMO を有した HOMO-LUMO のバンドギャップが小さい材料は低いエネルギーである高波長側の光を吸収することができる。¹⁰⁻¹² また、HOMO および LUMO の準位は開放電圧 (V_{oc}) に大きな影響を及ぼす。高波長領域の光吸収を達成するため、共役長の広い高分子材料の調製やドナー分子およびアクセプター分子を交互に結合したダイアド分子が調製されている。³

ドナー/アクセプター界面の制御による高効率化には、界面積の拡大、励起子の拡散長オーダーでの相分離構造の形成および各電極まで連続した構造の調製が求められている。このような構造を形成するため、バルクヘテロ接合 (bulk heterojunction; BHJ) 型と呼ばれる OPVs が広く研究されている。^{13,14} BHJ-OPVs はドナー/アクセプター混合溶液の塗布により調製できるため、低コストかつ大面積でのデバイス調製が可能である。BHJ-OPVs 内においてドナーおよびアクセプターは相互に入り組んだ構造を持ち、電荷分離を行うヘテロ接合が光吸収層のバルク全体にわたって分布している。そのため、光吸収により生成した励起子が失活する前にヘテロ接合へと拡散し効率的な電荷分離が起きる。しかし、これらの相分離構造は無秩序であり電子もしくはホールは電極まで連続していない輸送経路において失活し、また導電性高分子は無配向状態となり電荷移動度が低い。そこで、ドナー/アクセプター界面を制御する手法として高分子ナノワイヤー¹⁵、ドナー/アクセプター共重合体¹⁶、電界紡糸法¹⁷やナノインプリント法^{18,19}といった手法が提案されている。これらの手法の中でも、ナノインプリント法²⁰⁻²²は低コスト、広面積、高解像かつ高生産性な表面微細加工法²³⁻²⁶であり、OPVs の高機能化に有用である。ナノインプリント法によるドナー/アクセプター界面の制御法として、表面微細構造を賦与した電子供与体薄膜の表面に電子受容体であるフラーレン化合物をスピンコート法や蒸着法により積層し、ドナー/アクセプタ

一界面に秩序構造を形成した秩序ヘテロ接合型有機薄膜太陽電池 (ordered heterojunction OPV; OHJ-OPVs) が挙げられる (Figure 3-2.)。ここで、OHJ-OPVs はドナーおよびアクセプターが相互貫入しその界面積が増大し、さらに各電極まで連続した輸送経路を形成するため、PCE の向上が期待できる。Kenneth R. Carter らは、P3HT/PCBM 界面にライン幅 148 nm、周期 420 nm、高さ 44 nm のラインパターンを賦与した OPVs の PCE は 2.77% であり微細構造を持たない 2 層系 OPV の 1.16% と比較して、2 倍以上に PCE が増加することを報告している。¹⁸ さらに、Thomas P. Russell らは、陽極酸化アルミニウムをナノインプリントのモールドとして用い、直径 30 nm 程度のナノピラーを賦与した OPVs の PCE は 2 層系 OPVs と比較して 3 倍程度向上することを報告している。²⁷

このように、ナノインプリント法によりドナー/アクセプター界面に賦与した秩序構造は OPVs の光変換効率を向上させるが、その界面の形態に関してはいまだ明らかにされていない。材料内部に‘埋もれた’構造の精密構造評価法として第2章で示した放射光を用いた小角 X 線散乱測定 (SR-SAXS) が挙げられる。また、P3HT の正孔移動度に大きな影響を及ぼす分子鎖凝集構造を明らかにすることは、OPVs の高効率化につながる重要な知見となる。

第3章では、ナノインプリント法により P3HT/PCBM 界面に秩序構造を導入した OHJ-OPV 薄膜の‘埋もれた’微細構造および分子鎖凝集構造の解析を、放射光を用いた小角 X 線散乱測定および微小角入射広角 X 線回折測定に基づき行った。

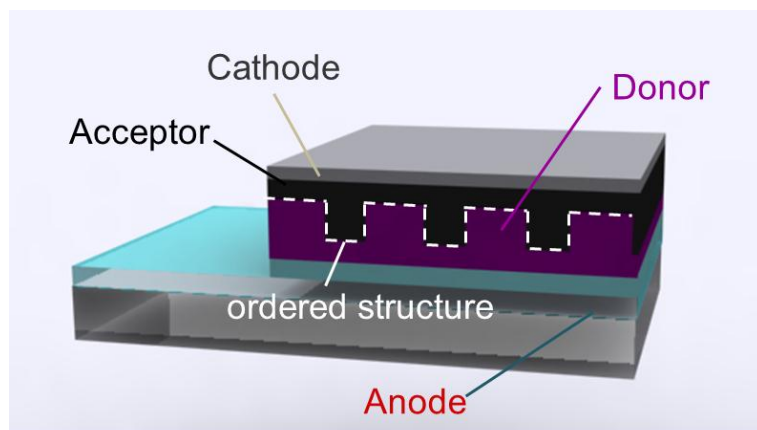


Figure 3-2. Schematic illustration of ordered heterojunction OPVs.

3.2 実験

3.2.1 秩序ヘテロ接合有機薄膜太陽電池 (OHJ-OPV) の調製

Figure 3-3. に P3HT および PCBM の化学構造式及び試料調製の模式図を示す。P3HT (Sigma-Aldrich Co., LLC., regioregular > 95%, $M_n = 15,000 - 45,000$) の 2 wt% ジクロロベンゼン溶液を調製し、0.20 μm の PTFE フィルターを用いてろ過を行った。純水、アセトンおよびイソプロパノールでそれぞれ 15 分間超音波洗浄した Si 基板上に、調製した P3HT のジクロロベンゼン溶液を 3000 rpm、30 s の条件で回転塗布し、室温・真空下で乾燥させ、膜厚約 200 nm の P3HT 薄膜 (flat_P3HT) を製膜した。

調製した flat_P3HT 薄膜に対し、ナノインプリント法により line/space (LS) パターンを賦与した。モールドとして線幅約 200 nm の LS パターンが形成された Si 基板 (NTT Advanced Technology) を用いた。モールド表面は 2.2.1.3 と同様の手法で離型剤処理を行った。NANOIMPRINTER NM-0401 (Meisyo Kiko. Co., Ltd.) を用いて、押付温度 443 K、押付圧力 20 MPa、押付時間 600 s、剥離温度 298 K の条件でナノインプリントを行い、表面微細構造の賦与を行った。

表面微細構造を賦与した P3HT 薄膜 (LS200_P3HT) 表面に、回転塗布法により PCBM を積層した。PCBM (Sigma-Aldrich Co., LLC.) の 1 wt% ジクロロメタン溶液を調製し、0.20 μm の PTFE フィルターを用いてろ過した後、700 rpm、30 s の条件で LS200_P3HT 上に回転塗布した。製膜した薄膜を 423 K で 30 分間熱処理し内部に秩序構造を有する OHJ-OPVs (PCBM/LS200_P3HT) を調製した。

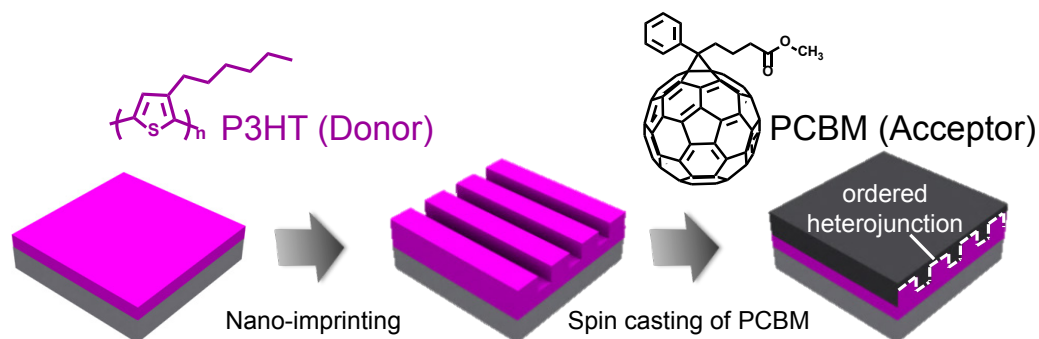


Figure 3-3. Chemical structure and preparation process for the ordered heterojunction organic photovoltaics consists of P3HT and PCBM.

3.2.2 原子間力顕微鏡 (AFM) 観察

調製した薄膜の表面形状を原子間力電子顕微鏡 (atomic force microscopy; AFM) を用いて観察した。AFM 観察は 2.2.2.2 と同様の条件で行った。

3.2.3 放射光を用いた小角 X 線散乱 (SR-SAXS) 測定

P3HT 薄膜の表面および OHJ-OPV 内部の微細構造を放射光を用いた小角 X 線散乱測定 (synchrotron radiation small angle X-ray scattering; SR-SAXS) により評価した。SR-SAXS はカメラ長を 4185 mm とし 2.2.3.1 と同様に、大型放射光施設 SPring-8 BL03XU 第 2 ハッチにて測定した。²⁸

3.2.4 微小角入射広角 X 線回折 (GIXD) 測定

3.2.4.1 測定原理

調製した薄膜の分子鎖凝集構造を評価するため微小角入射広角 X 線回折 (grazing incidence X-ray diffraction; GIXD) 測定を行った。GIXD は X 線の全反射現象を利用して薄膜表面の分子鎖凝集構造を評価する手法である。X 線領域の電磁波に対して、物質の屈折率は 1 に近く式 (3-1) で表される。

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad \dots \quad eq. 3-1$$

$$\delta = \frac{N\lambda^2 r_e}{2\pi} \quad \dots \quad eq. 3-2$$

$$\beta = \frac{\lambda\mu}{4\pi} \quad \dots \quad eq. 3-3$$

δ および β は真空の屈折率からのずれであり、それぞれ散乱体の電子密度および吸収に起因する。また、 N は電子数密度、 λ は X 線の波長、 r_e は古典電子半径 (2.82×10^{-15} m)、 μ は吸収係数をそれぞれ表す。なお試料が多元素から構成されている場合 δ は式 (3-4) で示される。

$$\delta = \frac{N_A \lambda^2 r_e}{2\pi} \rho_M \frac{\sum_i w_i f_{1,i}}{\sum_i w_i A_i} \quad \dots \quad eq. 3-4$$

N_A はアボガドロ数 ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)、 w_i は全体の原子数に対する各原子の割合、 $f_{1,i}$ は原子散乱因子、 A_i は原子量である。ここで、 δ および β は一般に $10^{-5} - 10^{-6}$ の値をとるため、X 線の屈折率は 1 よりわずかに小さくなる。X

線は光としての性質を有しており Snell の法則を適用すると、屈折率 n_1 の媒体から屈折 n_2 の媒体に対して角度 α_1 の視斜角で入射した場合、その屈折角 α_2 との間に式 (3-5) の関係が成立する。

$$n_1 \cos \alpha_1 = n_2 \cos \alpha_2 \quad \dots \quad eq. 3-5$$

X 線が物質表面に臨界角よりも小さな視斜角で入射するとき、その表面で全反射が起こる。この全反射臨界角を α_c とすると全反射時の反射角は 0° であり、媒体 1 が真空であるとする $n_1 = 1$ であるため、式 (3-6) のようになる。

$$\cos \alpha_c = n_2 \cos 0 = n_2 \quad \dots \quad eq. 3-6$$

α_c は非常に小さい ($\alpha_c \ll 1$) ため、式 (3-7) で近似できる。

$$\cos \alpha_c = 1 - \frac{\alpha_c^2}{2} \quad \dots \quad eq. 3-7$$

吸収を無視すると ($\beta = 0$)、式 (3-1)、式 (3-6) および式 (3-7) より全反射臨界角 α_c は式 (3-8) で表される。

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta} \quad \dots \quad eq. 3-8$$

全反射臨界角以下の角度で入射された X 線は試料表面で全反射すると同時にエバネッセント波として表面近傍に局在する。エバネッセント波の強度は深さ方向に指数関数的に減衰し、その強度が $1/e$ となる距離をエバネッセント波のしみこみ深さ (l) と定義すると、X 線の入射角 α_1 を用いて l は式 (3-9) で示される。

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}k \left\{ \sqrt{(\alpha_c^2 - \alpha_1^2)^2 + 4\beta^2} + (\alpha_c^2 - \alpha_1^2) \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad \dots \quad eq. 3-9$$

ここで、 k は波数ベクトルであり $k = 2\pi/\lambda$ で表される。式 (3-9) より、 $\alpha_1 < \alpha_c$ の条件では、試料表面からの X 線のしみこみ深さは数 nm に制限され、薄膜最表面での分子鎖凝集構造の評価が可能である。一方、 $\alpha_1 > \alpha_c$ の条件では、X 線のしみこみ深さは数 100 nm から数 μm となり薄膜内部いわゆるバルクの構造評価が可能である。

GIXD 測定では、SAXS 測定で用いられるイメージングプレート (imaging plate; IP) やイメージインテンシファイア CCD カメラ (image intensified charge coupled device; II-CCD) 等の検出器を用いた 2 次元測定もしくは、シンチレーションカウンタ等の 0 次元検出器を走査した 1 次元での測定が行

われる。1次元測定では、X線を基板に対して一定の視斜角 α_i で入射し、検出器を試料表面に平行（面内）方向に走査する in-plane 測定、および試料表面に対して垂直（面外）方向に走査する out-of-plane 測定が行われる。In-plane 方向では、散乱ベクトル q が試料表面に対してほぼ平行となるため膜面内の周期性、すなわち試料表面に対して垂直な構造に関する情報が得られる。一方 out-of-plane 方向では、その散乱ベクトル q は試料表面に対してほぼ垂直となり膜厚方向の周期性すなわち試料表面に対して平行な構造に関する情報が得られる。

また、X線の入射方向を変化させることで薄膜表面における分子鎖凝集構造の異方性を評価可能である。ラインパターンに対して平行および垂直方向からX線を入射した GIXD 測定に関して、X線の入射方向およびそれぞれに対応する回折面を Figure 3-4. に示す。In-plane 方向において、その回折面は基板に対して垂直な方向となり、ラインパターンに対して平行に X線を入射するとその回折面はパターン方向に一致し (Figure 3-4a.)、ラインパターンに対して垂直に X線を入射するとその回折面はライン方向に直行する (Figure 3-4b.)。一方 out-of-plane 方向では、その入射方向によらずいずれも基板に対して平行な面からの回折が観測される (Figure 3-4c,d.)。

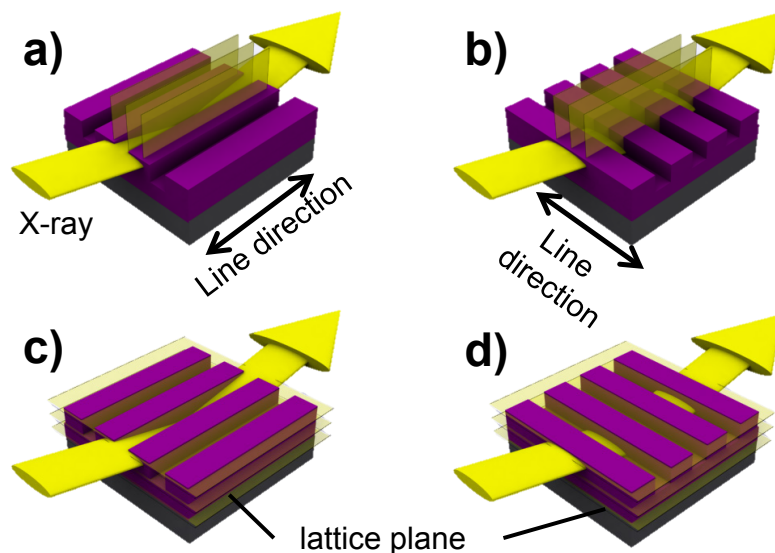


Figure 3-4. Schematic illustration of the geometry of the GIXD measurements. The X-ray beam was aligned a) parallel and b) perpendicular to the line direction for in-plane, c) parallel and d) perpendicular to the line direction for out-of-plane.

高分子材料は、炭素や水素等の軽元素で構成されており、金属等の無機材料と比較して X 線の散乱強度が低いため、シグナル/ノイズ (S/N) 比が低く、良好な散乱像を得ることが困難である。近年では、研究室レベルの X 線源でも比較的短時間で高精度の GIXD 測定が可能な X 線回折装置が開発されている。しかし、輝度が高くまた指向性の高い放射光 X 線が GIXD 測定の入射光源として利用されている。²⁹⁻³³

3.2.4.2 GIXD 測定

調製した薄膜の分子鎖凝集構造を評価するため GIXD 測定を行った。GIXD は大型放射光施設 SPring-8 BL03XU 第 1 ハッチ³³にて行った。入射光源として波長 0.1 nm のアンジュレータ X 線を用い、入射角度を 0.16° とし真空下、室温にて測定を行った。検出器としてシンチレーション検出器 KX-101B (Ohyo Koken Kogyo) を用い、0.1° 刻みで 1 s 積算した。アテネータとして試料前に金もしくはモリブデンの薄膜を設置し入射 X 線強度を最適化しているため、得られた回折プロファイルは $q = 10 \text{ nm}^{-1}$ 付近の強度で規格化した。検出器前に奥行 116 mm、間隔 200 μm のソーラースリットを設置し角度分解能を向上させた ($\Delta\theta = 0.099^\circ$)。また、放射 X 線の発散角は $1.2 \times 15 \mu\text{m}^2$ (horizontal $\times$ vertical) であり高い指向性を示す。表面に賦与したラインパターンに対し平行および垂直の 2 方向からの GIXD 測定を行うことで、分子鎖凝集構造の異方性の評価を行った。³⁴⁻³⁶

3.3 結果および考察

3.3.1 表面形状

Figure 3-5. にナノインプリントに用いたモールド (mold_LS200)、ナノインプリント法により微細構造を賦与した P3HT 薄膜 (LS200_P3HT) および PCBM を積層した薄膜 (PCBM/LS200_P3HT) の AFM 観察像を示す。LS200_P3HT において、モールドの形状を反映した LS パターンの形成を確認した (Figure 3-3b.)。AFM 観察像の断面プロファイルより表面微細構造の線幅 (L)、スペース幅 (S) および構造体の周期 (D) を算出したところ、モールドにおいて、 $L = 232 \text{ nm}$ 、 $S = 176 \text{ nm}$ 、 $D = 408 \text{ nm}$ であり、LS200_P3HT において、 $L = 199 \text{ nm}$ 、 $S = 214 \text{ nm}$ 、 $D = 413 \text{ nm}$ であった。また、LS200_P3HT の高さ (H) は 206 nm 、初期膜厚は 200 nm であり、ナノインプリント前後でその体積が変わらないと仮定すると残膜の厚さは約 200 nm と見積もられる。ここで、表面に賦与した形状はサイズが小さくまたアスペクト比が高いため、表面形状とカンチレバーの形状とのコンボリューションが起こり、mold_LS200 のスペース幅 (176 nm) と比較して LS200_P3HT の線幅 (199 nm) が広く観察された。

一方で、LS200_P3HT 表面に PCBM を回転塗布した PCBM/LS200_P3HT では表面構造が埋もれた (Figure 3-3c.)。表面にわずかに観察された構造体のサイズは $D = 413 \text{ nm}$ 、 $H = \text{約 } 8 \text{ nm}$ であり、LS200_P3HT の高さである 206 nm と比較して減少した。すなわち、LS200_P3HT の凹部に PCBM が充填され P3HT 薄膜表面の微細構造が埋もれており、OHJ-OPV の調製を確認した。

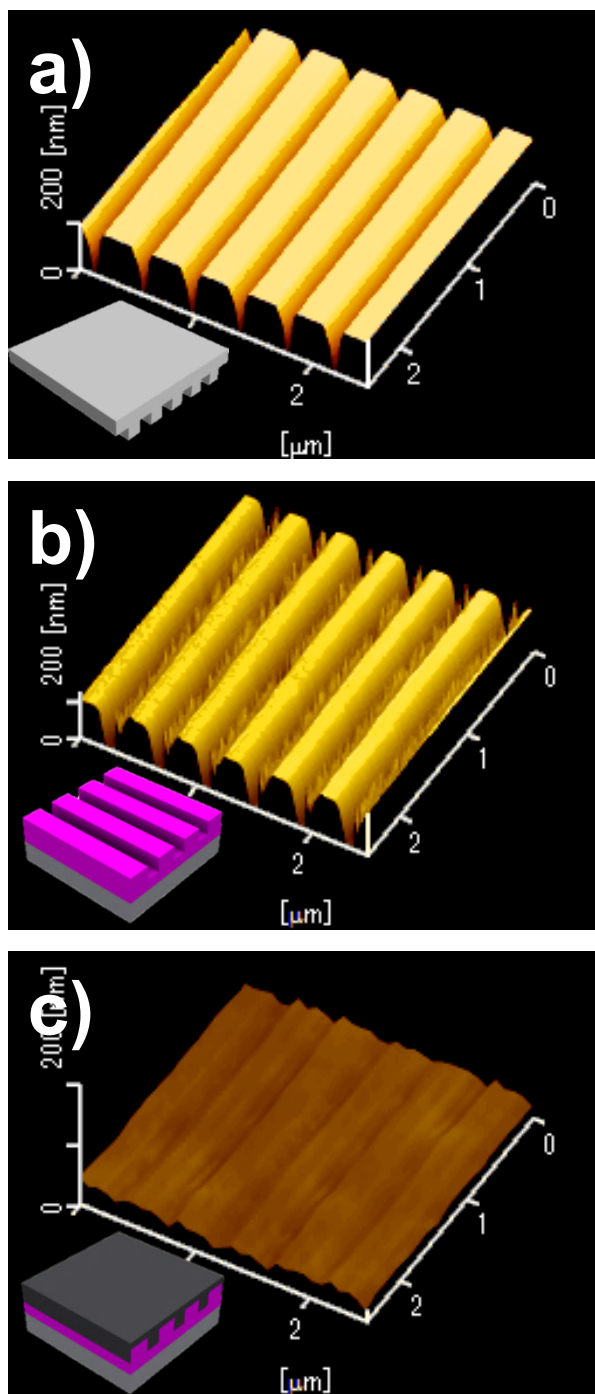


Figure 3-5. AFM images of a) nano-imprinting mold with line and space pattern (mold_LS200), b) nano-imprinted P3HT (LS200_P3HT) thin film and c) PCBM deposited LS200_P3HT (PCBM/LS200_P3HT) thin film.

3.3.2 SR-SAXS 像の解析

SR-SAXS により得られた 2 次元散乱像を Figure 3-6. に示す。mold_LS200 および LS200_P3HT において異方的なスポットが 10 次以上の高次まで明瞭に観測された。³⁷ 一方、PCBM/LS200_P3HT において異方的な散乱にあわせ等方的な散乱が観測された。ここで、今回測定に用いた薄膜は膜厚 0.55 μm の Si 基板上に調製している。研究室レベルの X 線は Si 基板により吸収され透過することはできないが、本研究では輝度の高い放射光 X 線を用いているため基板を透過しこのような明瞭な散乱像が観測された。

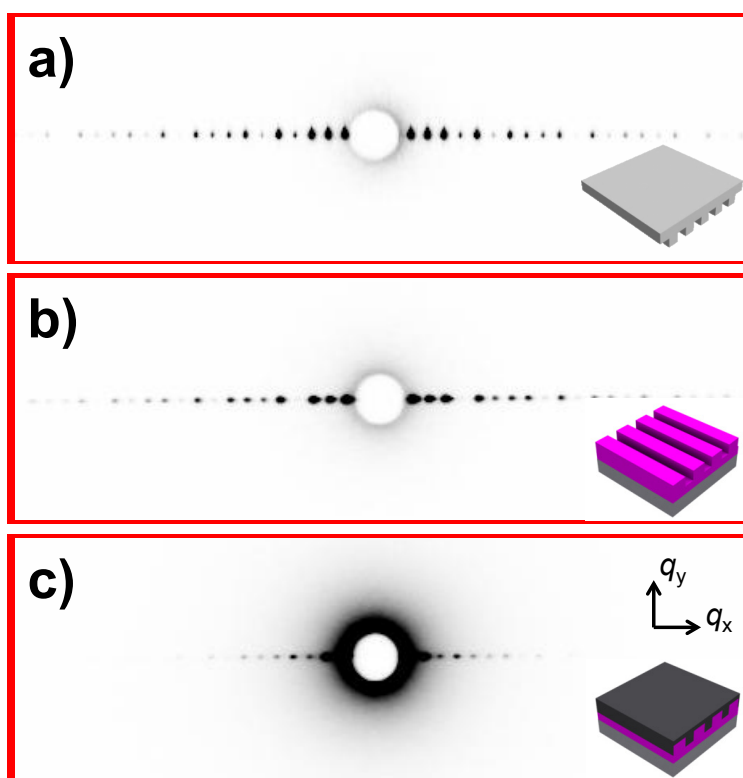


Figure 3-6. Two dimensional scattering patterns originated from a) line and space pattern on the Si wafer (mold_LS200), b) nano-imprinted structure on the LS200_P3HT thin film and c) ‘buried’ nano-structure corresponding to the P3HT/PCBM interface of PCBM/LS200_P3HT.

Figure 3-7. に q_x 方向のライン強度プロファイルを示す。ここで、カメラ長が約 4 m と構造体に対して短く、低角側の散乱がビームストッパーで遮られているため 1 次の回折は観測されていない。2.3.2.2 と同様に式 (3-10) を用いて構造体の周期を算出した。

$$d = \frac{2\pi n}{q_n} \quad \dots \quad eq. 3-10$$

ここで、 d は構造体の周期、 n は回折の次数、 q_n は n 次の回折位置を示す。
 式 (3-10) より算出した構造体の周期は、mold_LS200、LS200_P3HT および
 PCBM/LS200_P3HT に関して、それぞれ $d_{\text{mold_LS200}} = 418 \text{ nm}$ 、 $d_{\text{LS200_P3HT}} = 418 \text{ nm}$ 、 $d_{\text{PCBM/LS200_P3HT}} = 418 \text{ nm}$ であり、いずれも一致した。PCBM/LS200_P3HT
 において異方的な散乱が観測され、また PCBM 層の積層前後においてその
 回折位置が変化していないことから、PCBM 積層後も周期構造を保持してい
 ることが明らかとなった。一方で、散乱プロファイルの強度は PCBM 積層
 に伴い変化した。これは、PCBM の積層に伴い P3HT 表面に賦与した微細構
 造の形状が変化したことを示している。

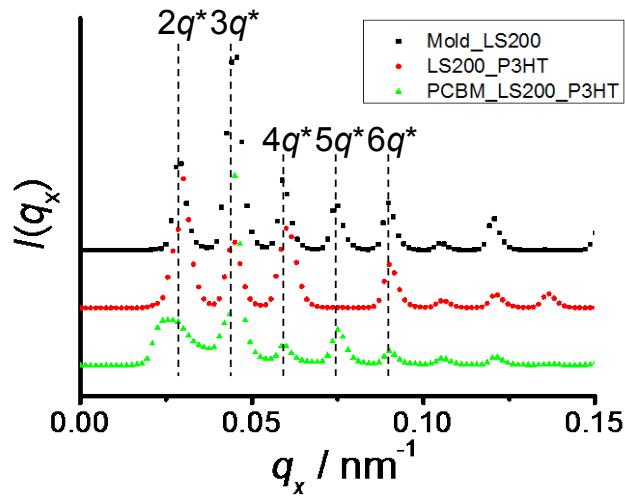


Figure 3-7. Line intensity profiles of nano-imprinting mold and nano-structured devices. a) mold_LS200, b) LS200_P3HT and c) PCBM/LS200_P3HT.

そこで散乱体の断面形状として P3HT/PCBM 界面に Gauss 分布で示される
 界面厚を導入した構造を仮定した (Figure 3-8.)。このモデルは、Figure 2-10.
 に示した方形波モデルに Gauss 分布を畳み込みした形状、すなわち合成積で
 ある。畳み込みの定理より合成積のフーリエ変換は、おのこののフーリエ変
 換の積に等しい。ここで、式 (3-11) で示される Gauss 関数のフーリエ変換
 は式 (3-12) で示される。

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad \dots \quad \text{eq. 3-11}$$

$$F(q) = \exp\left(-\frac{\sigma^2 q^2}{2}\right) \quad \dots \quad \text{eq. 3-12}$$

ここで、 σ は Gauss 関数の分散である。よって、Figure 3-8. に示される散乱体由来する散乱強度プロファイルは、式 (3-12) の絶対値の 2 乗を式 (2-17) に掛け合わせた、式 (3-13) で表される。

$$I(q_x) = |F(q_x)|^2 = 4H^2 \frac{\sin^2(q_x \frac{L}{2})}{q_x^2} \exp(-\sigma^2 q_x^2) \frac{\sin^2(q_x \frac{ND}{2})}{\sin^2(q_x \frac{D}{2})} \dots \text{eq. 3-13}$$

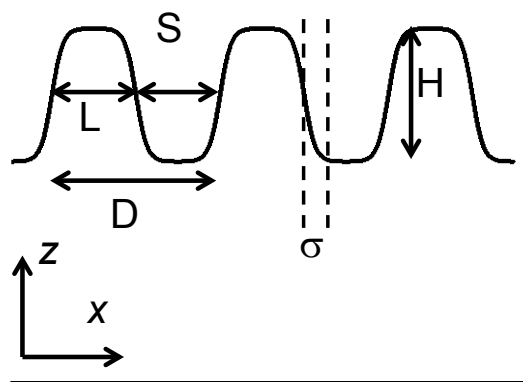


Figure 3-8. The scattering model for the interface morphology of P3HT/PCBM described by the convolution of one-dimensional rectangular LS model and Gaussian distribution. The structural parameters are line (L) width, space (S) width, pitch (D), height (H) and dispersion of Gaussian distribution (σ).

2.3.2.3 と同様に散乱像の q_x 方向のライン強度プロファイルを式 (3-13) に基づき解析し、表面および内部の微細構造の評価を行った。パラメータとしてライン幅、構造体の周期、格子の数、スケールリングファクターおよび分散を用いてフィッティングを行った。

式 (3-13) に基づき算出した構造体のサイズおよび、SR-SAXS の q_x 方向のライン強度プロファイルのフィッティング曲線を Table 3-1. および Figure 3-9. にそれぞれ示す。また、Table 3-1. に σ より求めた Gauss 分布の半値全幅 (full width at half maximum; FWHM) を併せて示している。ここで、散乱体の構造と比較してカメラ長が短いため 1 次のピークはビームストッパーで遮られている。また、2 次および 3 次の散乱はその強度が高く検出器の線形性から逸脱しているため、4 次以降のプロファイルをフィッティングに用いた。Gauss 分布を考慮しない式 (2-17) を用いてフィッティングを行った。

が、その散乱プロファイルは記述できなかった。一方で、式 (3-13) を用いることで q_x 方向のライン強度プロファイルを記述できた。ここで SR-SAXS より算出した構造体の線幅 (L)、スペース幅 (S)、構造体の周期 (D)、界面の広がりを示す分散 (σ) は、mold_LS200 において $L = 240$ nm、 $S = 173$ nm、 $D = 413$ nm、 $\sigma = 2.2$ nm、LS200_P3HT において $L = 170$ nm、 $S = 246$ nm、 $D = 416$ nm、 $\sigma = 2.6$ nm であり、モールドおよびナノインプリントフィルムの構造体の大きさはよく対応した。すなわち、ナノインプリント法によりモールドの表面形状を P3HT 薄膜へ高精度で転写できることを確認した。また、LS200_P3HT は Si 基板表面に製膜した P3HT 薄膜表面に高さ約 200 nm の微細構造を賦与したものである。放射光を用いることで Si 基板上に製膜した薄膜の評価を透過配置での測定が可能であった。LS200_P3HT の表面に PCBM を積層した PCBM/LS200_P3HT において、同様の解析を行った。 q_x 方向のライン強度プロファイルより算出した PCBM/LS200_P3HT の構造体のサイズは、 $L = 194$ nm、 $S = 221$ nm、 $D = 415$ nm、 $\sigma = 12.5$ nm であった。PCBM 積層前後の LS200_P3HT において、同様の構造体の周期が観察されたが、ライン幅は 24 nm 増加しスペース幅は 25 nm 減少した。ここで、PCBM 積層に伴う、ライン幅およびスペース幅の増減は、Gauss 分布の FWHM の増加 (23.3 nm) とよく対応した。これらの結果は、P3HT/PCBM 界面は鋭敏でなく Gauss 分布に従う界面厚を有していることを示している。

ここで、PCBM は非晶性の P3HT との相溶性が高い。³⁸ そのため、P3HT/PCBM 界面において P3HT の非晶部位に PCBM が貫入し一部相混合し、P3HT のライン幅が増加したと考えられる。

Figure 3-1. Line intensity profiles of nano-imprinting mold and nano-structured devices. a) mold_LS200, b) LS200_P3HT and c) PCBM/LS200_P3HT.

Sample name	Line nm	Space nm	Pitch nm	σ nm	FWHM nm
mold_LS200	240	173	413	2.2	5.2
LS200_P3HT	170	246	416	2.6	6.1
PCBM/LS200_P3HT	194	221	415	12.5	29.4

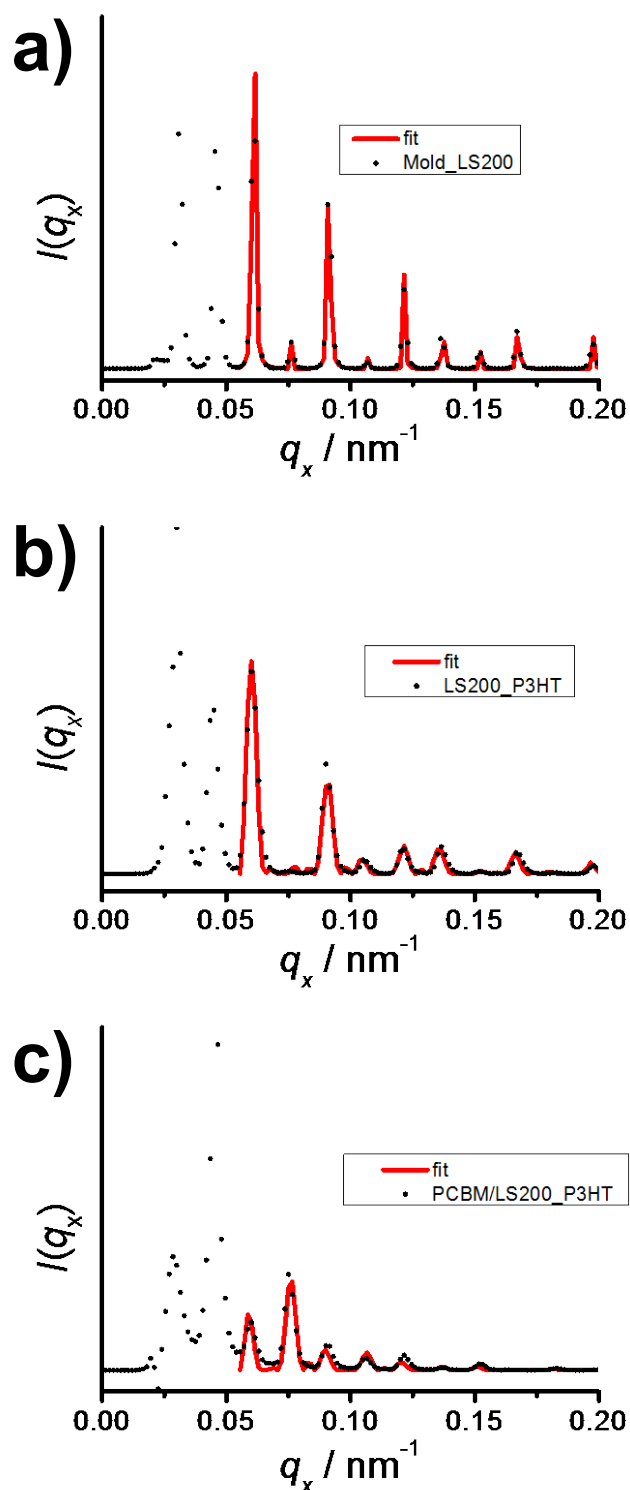


Figure 3-9. Line intensity profiles of nano-imprinting mold and nano-structured devices. a) mold_LS200, b) LS200_P3HT and c) PCBM/LS200_P3HT.

3.3.3 GIXD の分析深さ

Figure 3-10. に式 (3-9) より求めた P3HT および PCBM における X 線しみこみ深さの入射角依存性、Table 3-2. に波長 0.1 nm における原子散乱因子をそれぞれ示す。ここで、P3HT の密度は 1.1 g cm^{-3} 、波長 0.1 nm での線級数係数は 6.4 cm^{-1} であり、式 (3-8) より算出した全反射臨界角 α_c は 0.10° であった。同様に、PCBM の密度は 2.5 g cm^{-3} 、波長 0.1 nm での線級数係数は 3.11 cm^{-1} であり、式 (3-8) より算出した全反射臨界角 α_c は 0.15° であった。入射角 0.16° は P3HT および PCBM の全反射臨界角以下であり、X 線しみこみ深さは数 μm と薄膜全体の構造体を評価している。

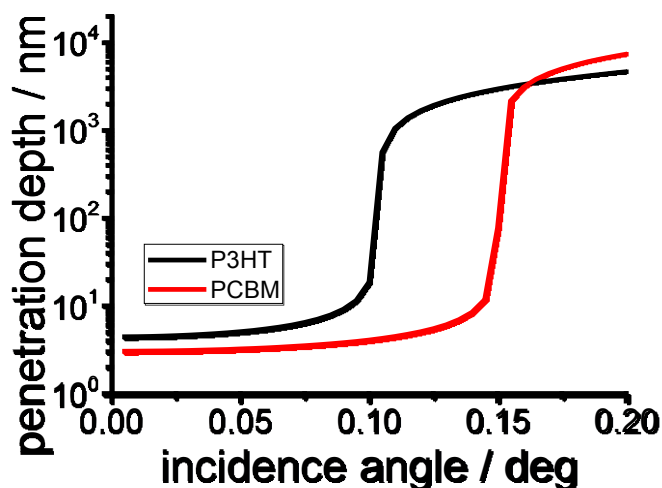


Figure 3-10. The incidence angle dependence of X-ray penetration depth for P3HT and PCBM flat thin film.

Figure 3-2. Atomic scattering factor (f_1) at 12.4 keV and molecular weight (A) of typical atoms.

atom	f_1	A
	-	g mol^{-1}
hydrogen	1	1.0079
carbon	6.01	12.01
nitorogen	7.02	14.01
oxygen	8.03	16
fluorine	9.04	19
sulfur	16.2	32.06

3.3.4 平滑な P3HT 薄膜の分子鎖凝集構造

Figure 3-11. に P3HT の単位格子および配向状態を示す。P3HT はチオフェン環が基板に対して垂直に配向し基板側に側鎖アルキル基が存在する edge-on 構造 (Figure 3-11b.)、チオフェン環が基板に対して平行に配向した face-on 構造 (Figure 3-11c.)、もしくは主鎖が基板に対して垂直に配向した vertical 構造 (Figure 3-11d.) を形成することが報告されている。

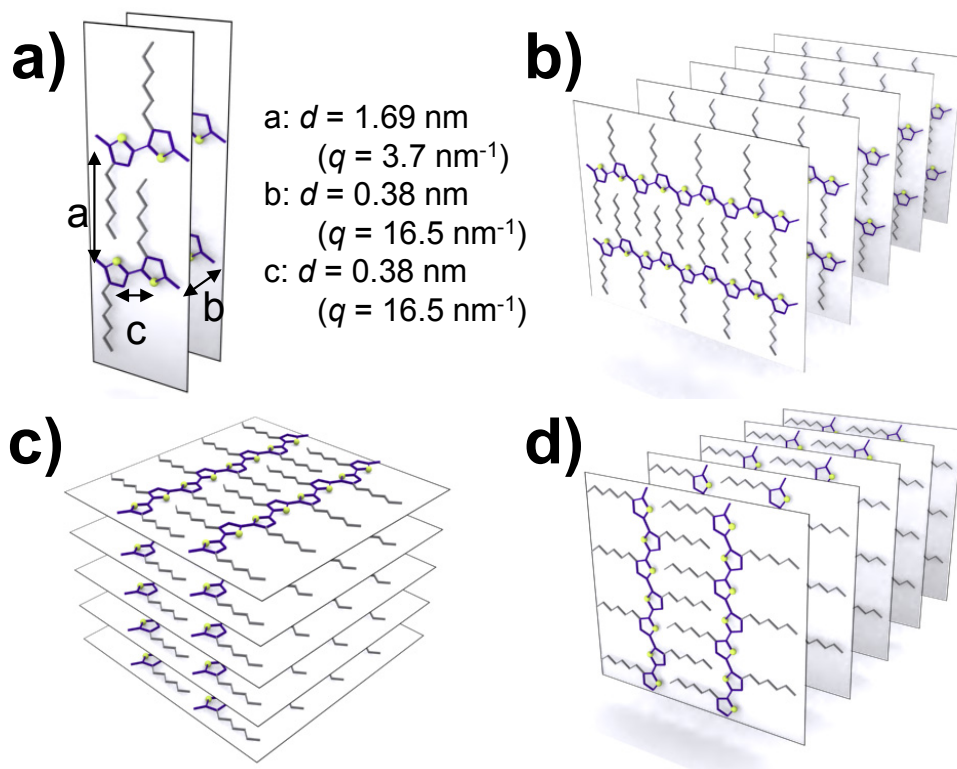


Figure 3-11. Schematic illustrations of a) crystalline lattice, b) edge-on, c) face-on and d) vertical orientation of P3HT thin films.

Figure 3-12. に、flat_P3HT の GIXD プロファイルを示す。flat_P3HT において、in-plane 方向に $q_{xy} = 3.7, 16.5 \text{ nm}^{-1}$ に回折が観測された (Figure 3-12a.)。ここで、 $q_{xy} = 3.7 \text{ nm}^{-1}$ に観測された回折は P3HT 主鎖間の距離に対応する (100) 面、 $q_{xy} = 16.5 \text{ nm}^{-1}$ の回折はチオフェン環の π - π スタックに対応する (010) 面にそれぞれ由来する。一方、out-of-plane 方向において $q_z = 3.9, 7.6, 11.4 \text{ nm}^{-1}$ に回折が観測された (Figure 3-11b.)。これらの回折はそれぞれ P3HT 主鎖間の距離に対応する (100) 面、およびその高次の (200)、(300) 面にそれぞれ由来する。In-plane 方向にチオフェン環の π - π スタックに由来する回折、out-of-plane 方向に主鎖間の距離に由来する回折がそれぞれ強く観測されていることから、flat_P3HT において P3HT 鎖は、チオフェン環が基板

に対して垂直に配向し、側鎖アルキル基が基板側に配列した **edge-on** 構造 (Figure 3-8b.) を形成している。しかし、in-plane 方向において主鎖間の距離に由来する (100) の回折が観測されており、一部乱れた構造を形成している。

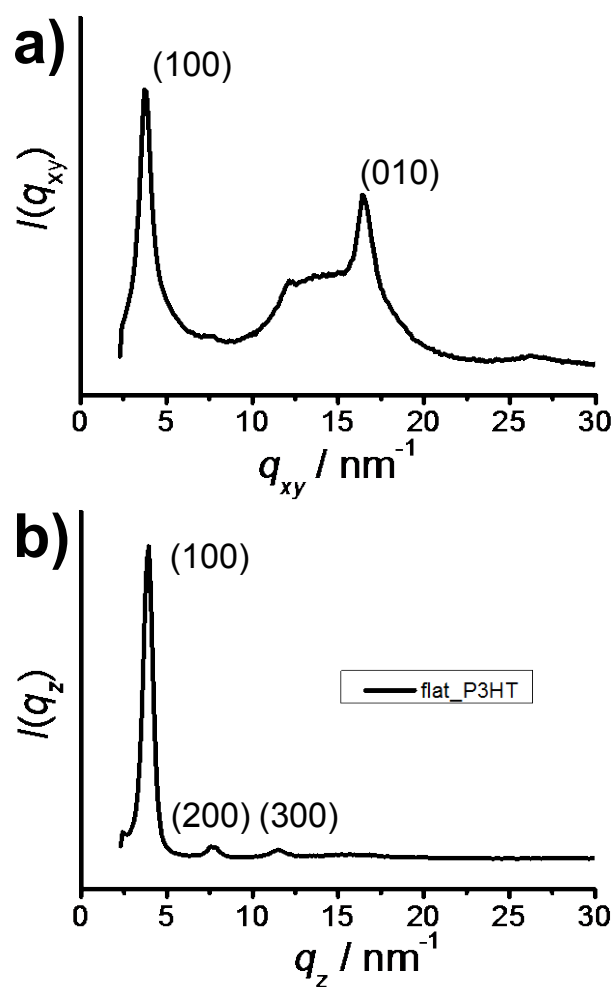


Figure 3-12. a) In-plane and b) out-of-plane direction GIXD profiles of flat P3HT thin film.

3.3.5 ラインパターンを賦与した P3HT 薄膜の分子鎖凝集構造

Figure 3-13. に、LS200_P3HT に対してラインパターンに対して平行 (LS200_P3HT_parallel) および垂直 (LS200_P3HT_perpendicular) 方向から X 線を入射した際の GIXD プロファイルを示す。なお比較のため、flat_P3HT の GIXD プロファイルを併せて示している。LS200_P3HT において flat_P3HT と同様に、in-plane 方向において $q_{xy} = 3.7$ 、 16.5 nm^{-1} (Figure 3-13a.)、out-of-plane 方向において $q_z = 3.9$ 、 7.6 、 11.4 nm^{-1} (Figure 3-13b.) にそれぞれ回折が観測された。また、LS200_P3HT_parallel の in-plane 方向において $q_{xy} = 7.4 \text{ nm}^{-1}$ に (200) 面に由来する回折が併せて観測された。ここで、in-plane 方向において、X 線の入射方向により回折ピークの強度が変化した。ラインパターンに対して平行に X 線を入射すると (Figure 3-4a.)、flat_P3HT および

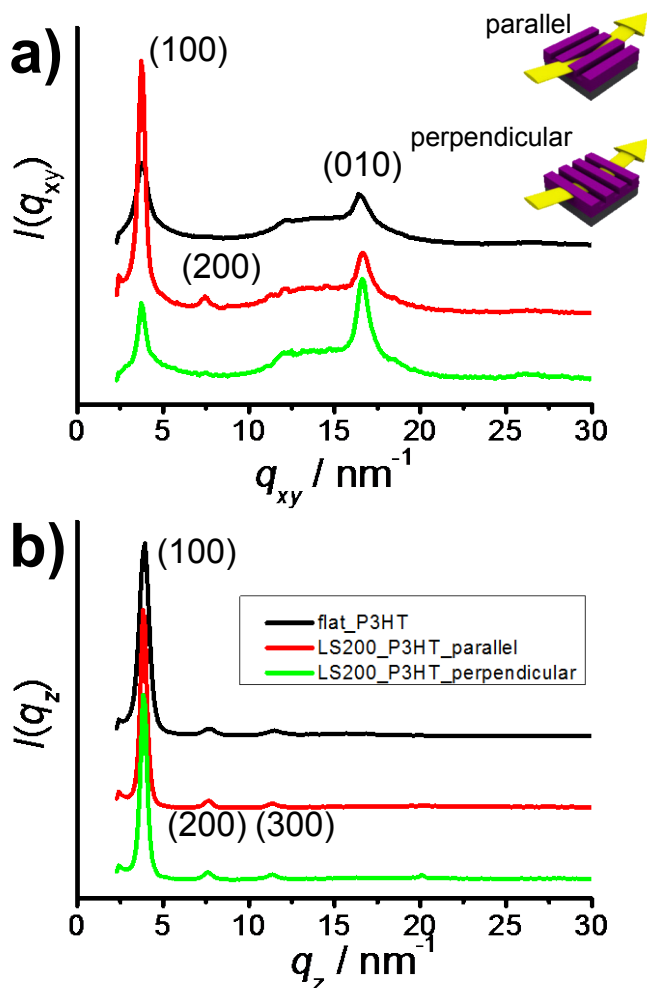


Figure 3-13. a) In-plane and b) out-of-plane direction GIXD profiles of flat P3HT and LS200_P3HT. The X-ray was irradiated the parallel or perpendicular to the line pattern direction.

ラインパターンに対して垂直に入射した際 (Figure 3-4b.) と比較して P3HT の主鎖間の距離である (100) 面に由来する回折が強く観測され、 $q_{xy} = 7.4 \text{ nm}^{-1}$ に 2 次の回折が観測された。また、ラインパターンに対して垂直に入射するとチオフェン環の π - π スタックである (010) 面に由来する回折が強く観測された。なお、LS200_P3HT_perpendicular の (100) 面に由来する回折強度および、LS200_P3HT_parallel の (010) 面に由来する回折強度はそれぞれ対応する flat_P3HT の回折強度と同じであった。一方で、out-of-plane 方向においては、X 線の入射方向による回折強度の違いは観測されず同様のプロファイルが得られた。

ここで、GIXD 測定時の X 線の入射角は 0.16° であり、P3HT ($\alpha_c = 0.10^\circ$) および PCBM ($\alpha_c = 0.15^\circ$) の全反射臨界角よりも大きいため得られた GIXD プロファイルはパターンニングされた部分および残膜を含む薄膜全体に由来する (Figure 3-10.)。すなわち、in-plane 方向で flat_P3HT と比較して高い強度で観測されたラインパターンに対して平行な方向での P3HT の主鎖間の距離である (100) 面に由来する回折、および垂直な方向でのチオフェン環の π - π スタックである (010) 面に由来する回折は、それぞれパターンニングされた部分に由来する。パターンに対して平行な方向において P3HT の主鎖間の距離、垂直な方向においてチオフェン環の π - π スタックに由来する回折がそれぞれ観測されており、P3HT 鎖は face-on 構造もしくは vertical 構造を形成している。一方、out-of-plane 方向においてチオフェン環の π - π スタックに由来する (010) 面の回折が観測されておらず、edge-on 構造もしくは vertical 構造を形成している。これらの結果は、パターンニングした領域において P3HT 鎖は vertical 構造を形成し、チオフェン環の π - π スタックにより P3HT 平面がラインパターン方向に配列した異方的な凝集構造を形成していることを示している。なお、残膜内で P3HT は、flat_P3HT と同様に一部乱れた edge-on 構造を形成している。これらの GIXD プロファイルより LS200_P3HT は、Figure 3-14. に示す分子鎖凝集状態を形成していると結論付けた。

ここで、LS200_P3HT の特異的な分子鎖凝集構造は、ナノインプリント時の P3HT 主鎖の再配向に由来する。ナノインプリント時において、P3HT 薄膜を P3HT ordered phase の融点 (373 K)³⁹ 以上である 443 K まで加熱しているため、分子鎖の再配向が可能である。ナノインプリントプロセスにおいて

加熱した薄膜内において、P3HT 鎖がモールド内へと充填される際にせん断応力が印加され流動方向に伸長し vertical 構造が誘起される。さらに、モールドの表面は離型性を向上させるためフッ素系の単分子膜を形成している。ここで、表面をフッ化アルキル基で修飾した基板では P3HT 鎖とフッ化アルキル基が相互作用するため P3HT の側鎖アルキル基が基板側に配列し、edge-on 構造を形成することが報告されている。^{40,41} 同様にモールド内において P3HT 鎖がモールドの壁面と相互作用することで vertical 構造を形成する。さらに、チオフェン環同士の強い π - π スタックにより P3HT 平面がランパターン方向に配列する。ナノインプリント時に起こるこれらの作用により、LS200_P3HT は Figure 3-14. に示す分子鎖凝集構造を形成している。

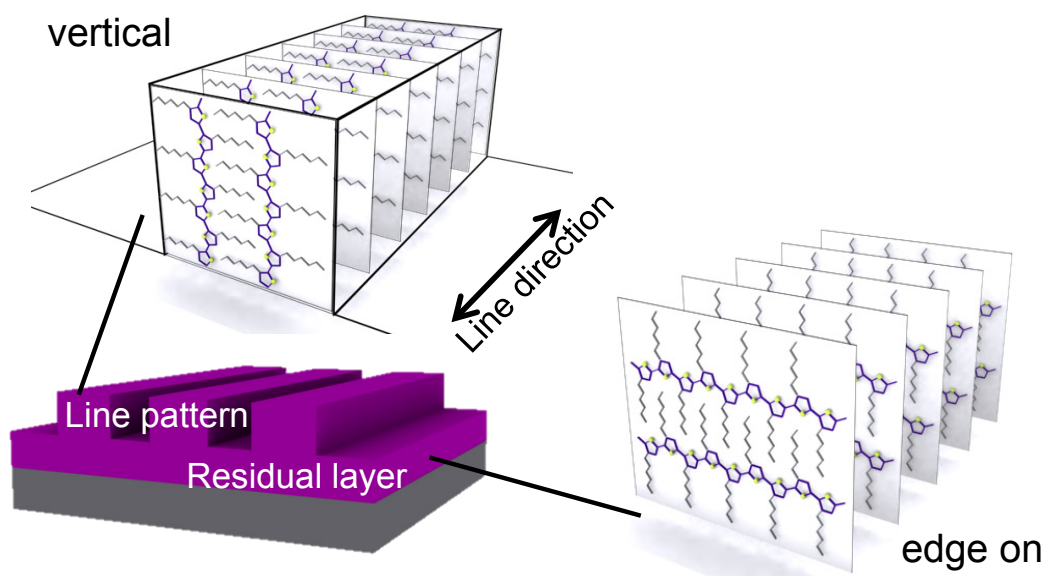


Figure 3-14. The schematic model of molecular aggregation state of nano-imprinted P3HT thin film. P3HT backbone oriented vertical in the LS200_P3HT and the thiophene rings aligned along the line pattern in the line patterned area and edge-on orientation in the residual layer.

3.3.6 OHJ-OPVs の分子鎖凝集構造

Figure 3-15. に、Si 基板上に製膜した PCBM 薄膜および、PCBM/LS200_P3HT に対してラインパターンに平行 (PCBM/LS200_P3HT_parallel) および垂直 (PCBM/LS200_P3HT_perpendicular) 方向から X 線を入射した際の GIXD プロファイルを示す。なお、比較のため、flat_P3HT の GIXD プロファイルを併せて示した。PCBM 薄膜において in-plane 方向に $q_{xy} = 7.5$ 、 12.5 nm^{-1} および、out-of-plane 方向に $q_z = 4.5$ 、 7.8 nm^{-1} にそれぞれ PCBM に由来する回折が観測された。LS200_P3HT 表面に PCBM を積層した PCBM/LS200_P3HT において in-plane 方向に $q_{xy} = 3.7$ 、 7.5 、 12.5 、 16.5 nm^{-1} 、out-of-plane 方向に $q_z = 3.9$ 、 7.6 、 11.4 nm^{-1} に PCBM および P3HT に由来する回折がそれぞれ観測された。ここで、P3HT 由来の回折強度に着目すると、PCBM 積層前の LS200_P3HT と同様に X 線の入射方向による変化が観測された。ラインパターンに対して平行に X 線を入射すると P3HT の主鎖間の距離である (100) 面に由来する回折が強く観測され、パターンに対して垂直に入射するとチオフェン環の π - π スタックである (010) 面に由来する回折が強く観測された。すなわち、PCBM 積層後も P3HT 鎖は Figure 3-14. に示す分子鎖凝集構造を形成している。

一方、PCBM 積層に伴い in-plane 方向および out-of-plane 方向に、flat_P3HT および PCBM 薄膜単体では見られなかった回折が $q = 13.7 \text{ nm}^{-1}$ に観測された。 $q = 13.7 \text{ nm}^{-1}$ に対応する周期構造の面間隔は 0.46 nm であり、P3HT 相内で密にスタックした PCBM 微結晶の間隔に等しい。^{42,43} これは、PCBM/LS200_P3HT において PCBM 微結晶は薄膜内部に分散していることを示しており、SR-SAXS において観測された P3HT のライン幅の増加とよく対応している。

ここで、P3HT のホール移動度はチオフェン環の主鎖方向および π - π スタック方向において $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と高いのに対し、ヘキシル基でパッキングしている方向では $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と低いことが報告されている。⁶ よって、ナノインプリント後の P3HT の分子鎖配向は電荷分離したホールの移動において理想的な配向である。また、ナノインプリント法による微細構造の賦与により P3HT および PCBM が電極までつながった相互貫入構造を形成する。さらに、P3HT/PCBM 界面において P3HT 非晶相に PCBM 微結晶が拡散するこ

とでヘテロ接合部位が増大し電荷分離が起こりやすくなると考えられる。既報^{18,27}におけるナノインプリント法により秩序構造を賦与した OHJ-OPVs の PCE 向上には、電子供与体/電子受容体界面積の増加に併せ分子鎖凝集構造の変化が寄与していると考えられる。

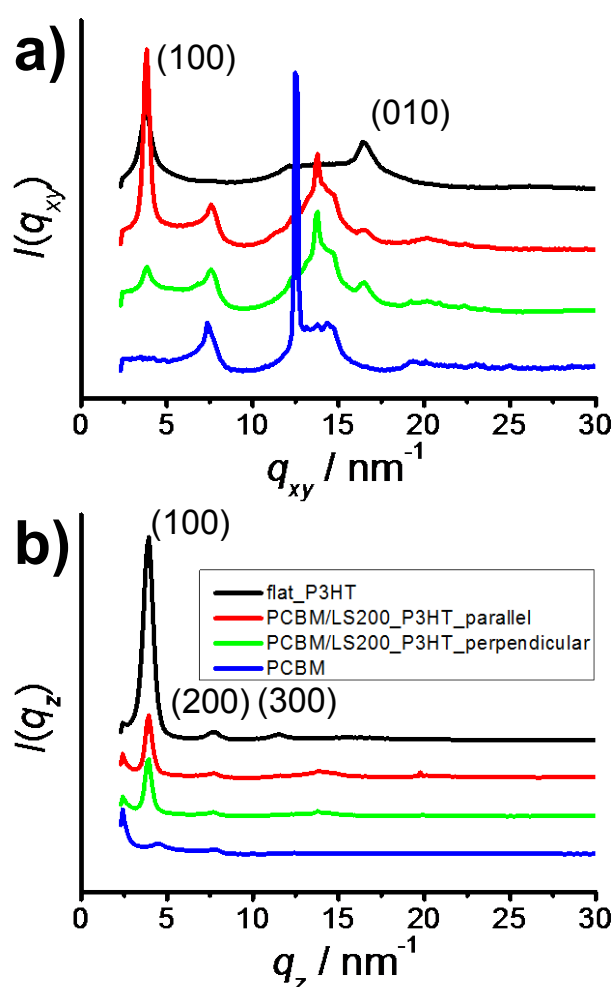


Figure 3-15. a) In-plane and b) out-of-plane direction GIXD profiles of flat P3HT and PCBM/LS200_P3HT. The X-ray was irradiated the parallel or perpendicular to the line pattern direction.

3.4 結言

第3章では、ナノインプリント法により電子供与体/電子受容体界面に秩序構造を導入した OHJ-OPVs の‘埋もれた’微細構造および分子鎖凝集構造を放射光を用いた X 線構造解析手法に基づき明らかにした。

OPVs デバイス特性の向上を指向し、電子供与体の分子鎖凝集構造および電子供与体/電子受容体界面の制御が行われている。ナノインプリント法により電子供与体/電子受容体界面に秩序構造を導入した OHJ-OPVs は、その光変換効率が向上することが報告されているが、デバイス内部における界面形態に関しては明らかにされていない。

そこで、微細構造を有する P3HT 表面に PCBM を積層した OHJ-OPVs の内部構造を放射光を用いた X 線構造解析手法に基づき評価した。PCBM 積層後の薄膜において、P3HT 非晶相への PCBM の拡散により P3HT のライン幅が増加し、その界面の広がりにはガウス分布に従うことを明らかにした。また表面微細構造を賦与した薄膜内において P3HT 鎖はチオフェン環が基板に対して垂直に配向した vertical 構造を取りチオフェン環がパターン方向に配列した特異的な分子鎖凝集構造を形成していることを明らかにした。ここで、電子供与体/電子受容体界面への微細な秩序構造の賦与により励起子の電荷効率が向上し、電極まで連続した構造により効率的な電荷移動が起こる。また、P3HT は π - π スタック方向および主鎖方向の正孔移動性が高いことが報告されている。すなわちナノインプリント法により誘起された分子鎖凝集構造および界面構造が OHJ-OPVs の光変換効率の向上に寄与している。

SR-SAXS は、短い露光時間で高い S/N 比の散乱像が得られるため *in-situ* 測定が可能である。今後、種々の熱処理条件 (温度、時間) での構造解析を行いデバイス特性の相関を明らかにすることで、有機薄膜太陽電池のデバイス調製の最適化につながる知見が得られると期待される。

3.5 参考文献

- 1 C. W. Tang, Two layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1986).
- 2 C. J. Brabec, N. S. Sariciftci & J. C. Hummelen, Plastic solar cells, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 15 (2001).
- 3 S. Günes, H. Neugebauer & N. S. Sariciftci, Conjugated polymer-based organic solar cells, *Chem. Rev.*, **107**, 1324 (2007).
- 4 J. E. Slot, X. M. He & W. T. S. Huck, Controlling nanoscale morphology in polymer photovoltaic devices, *Nano Today*, **5**, 231 (2010).
- 5 上原 赫、吉川 暹監修、『有機薄膜太陽電池の開発動向』、シーエムシー出版 (2005).
- 6 H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig & D. M. de Leeuw, Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers, *Nature*, **401**, 685 (1999).
- 7 H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. Grell & D. D. C. Bradley, Mobility enhancement in conjugated polymer field-effect transistors through chain alignment in a liquid-crystalline phase, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 406 (2000).
- 8 J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti & A. B. Holmes, Exciton diffusion and dissociation in a poly(*p*-phenylenevinylene)/C₆₀ heterojunction photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3120 (1996).
- 9 P. E. Shaw, A. Ruseckas & I. D. W. Samuel, Exciton diffusion measurements in poly(3-hexylthiophene), *Adv. Mater.*, **20**, 3516 (2008).
- 10 Y. Kubo, K. Watanabe, R. Nishiyabu, R. Hata, A. Murakami, T. Shoda & H. Ota, Near-infrared absorbing boron-dibenzopyrromethenes that serve as light-harvesting sensitizers for polymeric solar cells, *Org. Lett.*, **13**, 4574 (2011).
- 11 E. Zhou, M. Nakamura, T. Nishizawa, Y. Zhang, Q. Wei, K. Tajima, C. Yang & K. Hashimoto, Synthesis and photovoltaic properties of a novel low

- band gap polymer based on N-substituted dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole, *Macromolecules*, **41**, 8302 (2008).
- 12 M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger & C. J. Brabec, Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—Towards 10 % energy-conversion efficiency, *Adv. Mater.*, **18**, 789 (2006).
- 13 J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti & A. B. Holmes, Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks, *Nature*, **376**, 498 (1995).
- 14 G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl & A. J. Heeger, Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions, *Science*, **270**, 1789 (1995).
- 15 A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, S. A. Jenekhe, Z. Bao & Y. Xia, Introducing organic nanowire transistors, *Mater. Today*, **11**, 38 (2008).
- 16 W.-N. He & J.-T. Xu, Crystallization assisted self-assembly of semicrystalline block copolymers, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 1350 (2012).
- 17 D. Li & Y. Xia, Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel?, *Adv. Mater.*, **16**, 1151 (2004).
- 18 J. Y. Park, N. R. Hendricks & K. R. Carter, Solvent-assisted soft nanoimprint lithography for structured bilayer heterojunction organic solar cells, *Langmuir*, **27**, 11251 (2011).
- 19 Y. Yang, K. Mielczarek, M. Aryal, A. Zakhidov & W. Hu, Nanoimprinted polymer solar cell, *ACS Nano*, **6**, 2877 (2012).
- 20 M. Kobayashi, H. Yshuda & K. Kubodera, *JPpatent*, 022389 (1979).
- 21 S. Y. Chou, P. R. Krauss & P. J. Renstrom, Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3114 (1995).
- 22 S. Fujimori, Fine pattern fabrication by the molded mask method (nanoimprint lithography) in the 1970s, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 06FH01 (2009).
- 23 S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo & L. Zhuang, Sub-10 nm imprint lithography and applications, *J. Vac. Sci. Technol., B*, **15**, 2897

- (1997).
- 24 F. Hua, Y. Sun, A. Gaur, M. A. Meitl, L. Bilhaut, L. Rotkina, J. Wang, P. Geil, M. Shim, J. A. Rogers & A. Shim, Polymer imprint lithography with molecular-scale resolution, *Nano Lett.*, **4**, 2467 (2004).
 - 25 S. H. Ahn & L. J. Guo, High-speed roll-to-roll nanoimprint lithography on flexible plastic substrates, *Adv. Mater.*, **20**, 2044 (2008).
 - 26 S. H. Ahn & L. J. Guo, Large-area roll-to-roll and roll-to-plate nanoimprint lithography: A step toward high-throughput application of continuous nanoimprinting, *ACS Nano*, **3**, 2304 (2009).
 - 27 D. Chen, W. Zhao & T. P. Russell, P3HT nanopillars for organic photovoltaic devices nanoimprinted by AAO templates, *ACS Nano*, **6**, 1479 (2012).
 - 28 K. Sakurai, H. Masunaga, H. Ogawa, T. Takano, S. Sasaki, S. Goto, T. Tanaka, T. Seike, S. Takahashi, K. Takeshita, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, Y. Furukawa, T. Matsushita, Y. Ishizawa, N. Yagi, M. Takata, H. Kitamura, K. Tashiro, A. Takahara, Y. Amamiya, K. Horie, M. Takenaka, T. Kanaya, H. Jinnai, H. Okuda, I. Akiba, I. Takahashi, K. Yamamoto, M. Hikosaka, S. Sakurai, Y. Shinohara, A. Okada & Y. Sugihara, Multipurpose soft-material SAXS/WAXS/GISAXS beamline at SPring-8, *Polym. J.*, **43**, 471 (2011).
 - 29 B. J. Factor, T. P. Russell & M. F. Toney, Grazing incidence x-ray scattering studies of thin films of an aromatic polyimide, *Macromolecules*, **26**, 2847 (1993).
 - 30 T. Koga, M. Morita, H. Ishida, H. Yakabe, S. Sasaki, O. Sakata, H. Otsuka & A. Takahara, Dependence of the molecular segregation state of octadecylsiloxane monolayers on preparation methods, *Langmuir*, **21**, 905 (2004).
 - 31 K. Honda, M. Morita, H. Otsuka & A. Takahara, Molecular aggregation structure and surface properties of poly(fluoroalkyl acrylate) thin films, *Macromolecules*, **38**, 5699 (2005).
 - 32 H. Yamaguchi, K. Honda, M. Kobayashi, M. Morita, H. Masunaga, O.

- Sakata, S. Sasaki & A. Takahara, Molecular aggregation state of surface-grafted poly{2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate} thin film analyzed by grazing incidence X-ray diffraction, *Polym. J.*, **40**, 854 (2008).
- 33 H. Ogawa, H. Masunaga, S. Sasaki, S. Goto, T. Tanaka, T. Seike, S. Takahashi, K. Takeshita, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, Y. Furukawa, T. Matsushita, Y. Ishizawa, N. Yagi, M. Takata, H. Kitamura, A. Takahara, K. Sakurai, K. Tashiro, T. Kanaya, Y. Amemiya, K. Horie, M. Takenaka, H. Jinnai, H. Okuda, I. Akiba, I. Takahashi, K. Yamamoto, M. Hikosaka, S. Sakurai, Y. Shinohara, Y. Sugihara & A. Okada, Experimental station for multiscale surface structural analyses of soft-material films at SPring-8 via a GISWAX/GIXD/XR-integrated system, *Polym. J.*, **45**, 109 (2013).
- 34 M. F. Toney, T. P. Russell, J. A. Logan, H. Kikuchi, J. M. Sands & S. K. Kumar, Near-surface alignment of polymers in rubbed films, *Nature*, **374**, 709 (1995).
- 35 M. Aryal, K. Trivedi & W. C. Hu, Nano-confinement Induced chain alignment in ordered P3HT nanostructures defined by nanoimprint lithography, *ACS Nano*, **3**, 3085 (2009).
- 36 S. Siqing, H. Wu, H. Yamaguchi, T. Shinohara, O. Sakata & A. Takahara, Grazing-incidence wide-angle X-ray diffraction study on molecular aggregation state of imprinted polyimide film before and after hard baking, *Polym. Bull.*, **70**, 105 (2013).
- 37 T. Shinohara, T. Shirahase, D. Murakami, T. Hoshino, M. Kikuchi, J. Koike, M. Horigome, H. Masunaga, H. Ogawa & A. Takahara, Characterization of surface microstructures on bio-based polymer film fabricated with nano-imprint lithography by synchrotron radiation small angle X-ray scattering, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **24**, 012004 (2011).
- 38 D. Chen, A. Nakahara, D. Wei, D. Nordlund & T. P. Russell, P3HT/PCBM bulk heterojunction organic photovoltaics: Correlating efficiency and morphology, *Nano Lett.*, **11**, 561 (2010).
- 39 S. A. Chen & C. S. Liao, Conductivity relaxation and chain motions in conjugated conducting polymers: Neutral poly(3-alkylthiophenes),

- Macromolecules*, **26**, 2810 (1993).
- 40 T. C. Anglin, J. C. Speros & A. M. Massari, Interfacial ring orientation in polythiophene field-effect transistors on functionalized dielectrics, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 16027 (2011).
- 41 Y. Guo, X. Ma & Z. Su, Interfacial interactions between poly(3-hexylthiophene) and substrates, *Macromolecules*, **46**, 2733 (2013).
- 42 X. Yang, J. K. J. van Duren, M. T. Rispens, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, M. A. J. Michels & J. Loos, Crystalline organization of a methanofullerene as used for plastic solar-cell applications, *Adv. Mater.*, **16**, 802 (2004).
- 43 X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels & R. A. J. Janssen, Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells, *Nano Lett.*, **5**, 579 (2005).

第 4 章

表面微細構造賦与および表面開始重合に基づく

表面特性制御および分子鎖凝集構造解析

4.1 緒言

材料表面の物理的・化学的性質は濡れ性¹、接着性²、耐摩耗性^{3,4}といった表面特性に大きな影響を及ぼす。例えば、蓮の葉の表面はワックス成分を含有する表面に形成された階層構造より超撥水性を示すため自己洗浄性を有する。^{5,6} またカタツムリは殻の表面に形成されたマイクロメートルオーダーの微細構造に水膜を取り込み超親水性を示すため防汚性を有する。⁷ さらに、蛾の目の表面にはモスアイ構造と呼ばれる可視光領域の波長以下 (~200 nm) のマイクロレンズ構造が形成されており、空気から基板に向かった緩やかな屈折率変化が起こるため光の反射率が低下し無反射特性を示す。⁸ このような自然界における機能を模倣した身近な例として、光の映り込みや指紋等の付着を防止するスマートフォンやタブレット端末等のタッチパネルの保護フィルム、水を流すだけで洗浄可能なトイレやタイル等があげられる。⁹ このような機能に寄与する表面の構造や化学的性質を明らかにし、これらを模倣して材料の表面修飾を行うことで、新規高機能材料の調製が可能である。これまで、材料表面の化学的もしくは物理的性質をそれぞれ単独で精密制御した報告例はあるが、これらを同時かつ系統的に制御した例は少ない。

材料表面の物理的改質法として、ブロック共重合体リソグラフィ¹⁰、フォトリソグラフィ^{11,12}、ナノインプリント法¹³⁻¹⁶等が挙げられる。これらの表面微細加工法の中でも、ナノインプリント法は安価かつ高解像度での大面積へのパターンニングが可能であり、また用いるモールドによりその表面形状を精密に制御できる有用な物理的改質手法である。

一方で、材料表面の化学的改質法としてその表面に高分子鎖を固定化する手法が挙げられる。ここで、材料表面と共有結合を介して高密度で固定された高分子鎖はポリマーブラシ^{17,18}と呼ばれ、溶媒やポリマーのガラス転移点以上でも安定でありさらに優れた耐摩耗性を示す。また、高密度で基板に固定した高分子鎖は伸長した特異的な構造を形成するため、そのグラフト層膜厚は分子量に依存して増加する。ポリマーブラシは、開始剤が固定化された表面から高分子鎖を重合する“Grafting from”法により調製される。“Grafting from”法には、ニトロキシドを介したラジカル重合 (NMP)¹⁹、可逆的付加-開裂連鎖移動 (RAFT)²⁰、原子移動ラジカル重合 (ATRP)^{21,22}といったリビングラジカル重合法が用いられる。その中でも、基板表面に固定化された開始

剤からの表面開始原子移動ラジカル重合法 (SI-ATRP) 法は、比較的容易に表面化学組成を制御できる化学的改質手法である。また SI-ATRP は、表面にグラフトする高分子の選択により濡れ性の制御、耐摩耗性の向上や低摩擦化といった表面特性の制御が可能である。^{1,3,4,23,24}

近年、ハロゲン含有の開始剤部位を導入した高分子薄膜表面から ATRP を行うことで、高分子薄膜表面に異種の高分子をグラフトした例が報告されている。²⁵⁻²⁸ 例えば、poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (PVDF) の表面に存在するフッ素原子を開始剤とした SI-ATRP による PVDF の親水化²⁵、polypropylene と ATRP 開始剤含有ポリマーとの共重合体表面からの ATRP による抗菌性²⁶ や耐摩擦性²⁸ の向上が報告されている。

これらの知見に基づき、開始剤を導入した高分子薄膜表面にナノインプリント法により微細構造を賦与した後 SI-ATRP を行うことで、高分子表面の物理的性質および化学的性質の系統的かつ精密な制御が可能であると考えた。

本研究では表面改質に用いる材料として poly(methyl methacrylate) (PMMA) と poly(2-(2-bromoisobutyryloxy) ethyl methacrylate) (PBIEM) の共重合体である P(MMA-co-BIEM) に着目した。PMMA はナノインプリント法により容易に表面微細構造の賦与が可能であり、1995 年に Chou らによりナノインプリントの被成形材料として用いられている。¹⁴ 一方、PBIEM は PMMA と同じメタクリレート骨格を有し、2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) と ATRP 開始剤部位を有する酸ブロミドとの反応により比較的容易に合成でき、これまで PBIEM からのグラフト反応による櫛状高分子の調製²⁹ や P(MMA-co-BIEM) 表面からの ATRP²⁷ が報告されている。

一方、表面にグラフトする材料として側鎖にフッ化アルキル (R_f) 基を有する 2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate (FA- C_8) に着目した。側鎖に R_f 基を有するフッ素含有高分子は撥水・撥油性、高い溶媒耐性、低摩擦性を示す。これらの特異的な性質は C-F 結合の高い結合エネルギー、 CF_3 基の極めて低い表面自由エネルギー (6 mN m^{-1})³⁰ および低い分子間相互作用に由来する。フッ素含有高分子のうち、PFA- C_8 は撥水・撥油剤として多くの分野で多用されており産業的価値が高く、さらに低摩擦特性を示す。また、側鎖の R_f 基が結晶化することが知られており、その分子鎖凝集状態が表面特性に大きな影

響を及ぼすことが報告されている。^{23,24,31-39}

これまで、スピんキャスト薄膜および平滑な基板上に固定した PFA-C₈ に関して、その表面分子鎖凝集構造の評価がなされてきた。スピんキャスト薄膜内では、PFA-C₈ 鎖は表面自由エネルギーが低い側鎖の R_f 基が表面に偏析し、また表面に垂直配向したラメラ構造を形成することが明らかにされている。さらに、R_f 基は結晶性が高く、薄膜表面で秩序構造を形成するため、表面の分子運動性が束縛され、表面構造の再編成が起こり難いことが報告されている。^{37,38} また、平滑な Si 基板上にグラフトした PFA-C₈ において、その分子量分布により異なった分子鎖凝集構造を形成することが報告されている。^{23,24,39} 分子量分布の広い系では、基板近傍では主鎖が基板に固定されているため高い結晶性を維持できないが、表面近傍において側鎖が Si 基板に対して垂直方向に配向した結晶構造を形成する。一方で、分子量分布の狭い系に関しては、側鎖 R_f 基が基板に対し平行に配向した結晶構造を形成する。このように、平滑な基板上表面での分子鎖凝集構造の評価がなされているが、表面に微細構造を有する基板上に固定化した系に関しては、その評価はなされていない。

第4章ではナノインプリント法および SI-ATRP 法による材料表面の物理的・化学的性質の制御、およびその分子鎖凝集構造の評価を行うことを目的とした。表面改質に用いる材料として P(MMA-co-BIEM) を調製し、ナノインプリント法による微細構造の賦与および SI-ATRP 法による PFA-C₈ の表面グラフトを行い、表面の物理的・化学的性質の精密制御を行った。表面修飾した薄膜の表面特性の評価を行い、さらに放射光を用いた X 線構造解析手法によりその分子鎖凝集構造の評価を行った。

4.2 実験

4.2.1 使用試薬

1. azobisisobutyronitrile (AIBN、Wako Pure Chemical Industries, Ltd.、98 %)、calcium hydride (CaH_2 、Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) および 4,4'-dinonyl-2,2'-dipyridyl (dNbpy、Aldrich、99.5%) はそれぞれ市販品をそのまま使用した。

2. methyl methacrylate (MMA、Wako Pure Chemical Industries, Ltd.、98 %) は、水酸化ナトリウム水溶液および蒸留水を用いて安定剤である hydroquinone を除去したのち、有機相を硫酸マグネシウムを用いて脱水し、 CaH_2 存在下、343 K で減圧蒸留したものを使用した。

3. 2- (2-bromoisobutyryloxy) ethyl methacrylate (BIEM、Aldrich、95%) は、393 K で減圧蒸留したものを使用した。

4. anisole (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.、99%) は、金属ナトリウム存在下で6時間還流し、減圧蒸留したものを使用した。

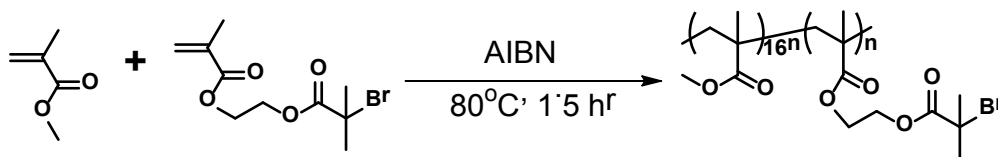
5. copper (I) bromide (CuBr 、99.9%) は、酢酸で洗浄したのち、エタノール置換し、減圧乾燥したものを使用した。

6. 2-(perfluorooctyl) ethyl acrylate (FA- C_8) は、Daikin Industries Ltd. より提供された FA- C_8 /2-(perfluorodecyl) ethyl acrylate (FA- C_{10}) 混合溶液 (FA- C_8 /FA- C_{10} = 4/1) を CaH_2 存在下で減圧蒸留を2回行い、ガスクロマトグラフィーにより純度99%以上であることを確認したものを使用した。

7. 表面開始剤である (2-bromo-2-methyl)-propionyloxyhexyltriethoxysilane (BHE) は、既報^{40,41}に従い合成し、化学気相蒸着法により Si 基板表面に固定化した。

4.2.2 P(MMA-co-BIEM) の調製

Scheme 4-1. に P(MMA-co-BIEM) の重合スキームを示す。



Scheme 4-1. Synthesis of P(MMA-co-BIEM).

十分にベーキングを行い、Ar 置換した重合管に AIBN 0.0070 g (0.042 mmol) 加え、真空脱気、Ar 充填を 5 回繰り返した。重合管に MMA 25 mL (233.7 mmol)、BIEM 2.3 mL (18.96 mmol)、anisole 15 mL を加え、凍結脱気を 5 回行った。重合溶液を、Ar 雰囲気下、353 K のオイルバスで 1.5 時間反応させた後、重合管を液体窒素で冷却し反応を停止した。多量のメタノールへの再沈殿を 2 回行い精製したのち、濾過によりポリマーを回収し、大気中で数時間乾燥後、真空乾燥を行った。

4.2.3 P(MMA-co-BIEM) の評価

4.2.3.1 プロトン核磁気共鳴 ($^1\text{H-NMR}$)

P(MMA-co-BIEM) の化学構造および PMMA/PBIEM の組成比をプロトン核磁気共鳴 ($^1\text{H-nuclear magnetic resonance}$; $^1\text{H-NMR}$) 測定に基づき評価した。 $^1\text{H-NMR}$ 測定は JNM-EX-400 (JEOL Co., Ltd.) を用い、重クロロホルム中で NON モードでの測定を行った。ケミカルシフトは内部標準テトラメチルシラン (0 ppm) を基準にした。

4.2.3.2 ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)

P(MMA-co-BIEM) の分子量および分子量分布をゲル浸透クロマトグラフィー (gel permeation chromatography; GPC) 測定に基づき算出した。GPC 測定は HLC-8220GPC (TOSOH Co., Ltd.) を用い、送液速度 0.6 mL/min でカラムオーブンを 313 K に設定して行った。溶離液として THF を用い、分析カラムに TSK gel super AW 4000 $\times$ 2、カラムオーブンに CO-2065 plus、RI 検出器に RI-2031 plus、ポンプに PU-2087 plus を用いた。標準サンプルとして PMMA ($M_n = 625,500, 106,100, 52,550, 4900$) を用いた。

4.2.3.3 示差走査熱量分析 (DSC)

P(MMA-*co*-BIEM) の熱的特性を評価するため、示差走査熱量分析 (differential scanning calorimetry; DSC) 測定を行った。DSC 測定は、DSC6220 (SII Nanotechnology Inc. 製) を用い、アルミパンに試料約 5 mg を封入し、窒素雰囲気下にて昇温速度 10 K/min の条件で行った。熱履歴を除去するため、昇温および降温を 3 回繰り返し、解析には 3 回目の昇温過程の曲線を用いた。

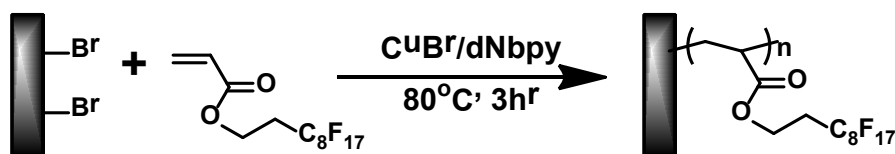
4.2.4 微細構造を有する P(MMA-*co*-BIEM) 薄膜の調製

P(MMA-*co*-BIEM) の 5 wt%トルエン溶液を調製し、0.45 μm の PTFE フィルターを用いてろ過を行った。調製した P(MMA-*co*-BIEM) トルエン溶液を、電子工業用アセトンで 15 分間超音波洗浄した Si 基板上に、2000 rpm、10 s の条件で回転塗布し、室温・真空下で乾燥させ、膜厚約 200 nm の P(MMA-*co*-BIEM) 薄膜 (flat_P(MMA-*co*-BIEM)) を製膜した。

調製した flat_P(MMA-*co*-BIEM) 薄膜に対し、ナノインプリント法により line/space (LS) パターンおよびピラー (Pillar) パターンを賦与した。モールドとして線幅約 200 nm の LS パターン (NTT Advanced Technology) もしくは直径 230 nm のホールパターン (SCIVAX Corp.) が形成された Si 基板を用いた。モールド表面は 2.2.1.3 と同様の手法で離型剤処理を行った。³⁴NANOIMPRINTER NM-0401 (Meisyo Kiko. Co., Ltd.) を用いて、押付温度 413 K、押付圧力 40 MPa、押付時間 300 s、剥離温度 298 K の条件でナノインプリントを行い、表面微細構造の賦与を行った。

4.2.5 SI-ATRP 法による FA-C₈ のグラフト層の形成

Scheme 4-2. に ATRP 開始剤部位を有する基板表面からの SI-ATRP 法による PFA-C₈ グラフト層形成の調製スキームを示す。



Scheme 4-2. Surface-initiated ATRP of FA-C₈ from BHE-immobilized Si wafer and P(MMA-*co*-BIEM).

十分にベーキングを行い、Ar 置換した試験管に CuBr 9.14 mg (0.064 mmol)、dNbpy 49.24 mg (0.12 mmol) を加え、真空脱気、Ar 充填を 5 回行った。バブリングした FA-C₈ を試験管に 8 mL 加え凍結脱気を 3 回行い重合溶液を調製した。十分にベーキングを行い Ar 置換した重合管にナノインプリント前後の P(MMA-co-BIEM) 薄膜および BHE を固定化した Si 基板を加え真空脱気、Ar 充填を 5 回行った。重合管に重合溶液を滴下し、Ar 雰囲気下、353 K のバイオシェーカ内で 3 時間もしくは 6 時間重合し、膜厚の異なるポリマーブラシを調製した。重合後、基板を取り出し、メタノールによる洗浄、真空乾燥を行い、さらに 373 K で 1 時間熱処理した。^{23,24,27}Figure 4-1. に P(MMA-co-BIEM) 薄膜の表面改質の概念図を示す。

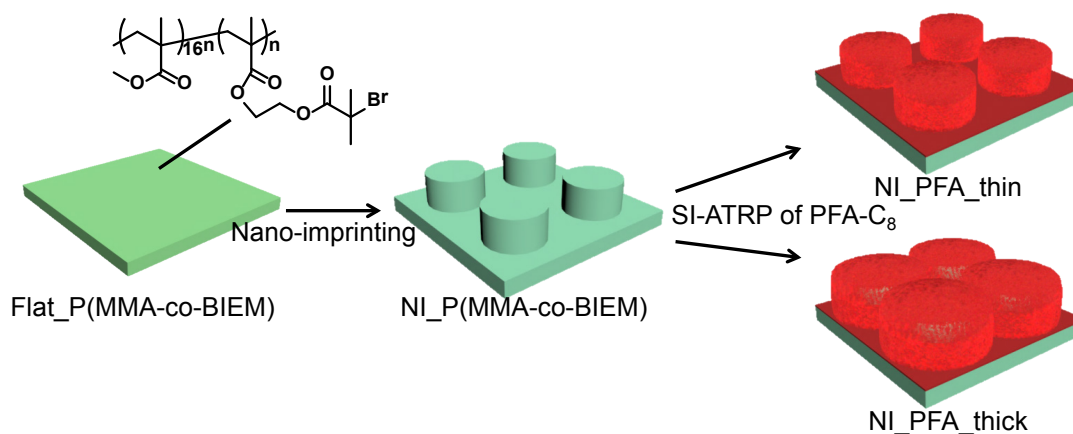


Figure 4-1. Schematic illustration of the surface modification procedure by the combination of physical (nano-imprinting) and chemical (surface-initiated ATRP) methods.

4.2.6 エリプソメトリー測定

Si 基板上にグラフトした PFA-C₈ 薄膜の膜厚をエリプソメトリーより求めた。エリプソメトリーは Imaging Elipsometer (Moritex Corp.) を用い、波長 533 nm の YAG レーザーを入射角 50° で試料に照射し測定を行った。PFA-C₈ 薄膜および Si 基板の屈折率をそれぞれ $n_{\text{PFA-C}_8} = 1.36 + 0i$ および $n_{\text{Si}} = 4.14 - 0.045i$ として膜厚を算出した。

4.2.7 原子間力顕微鏡 (AFM) 観察

調製した薄膜の表面形状を原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy; AFM) を用いて観察した。AFM 観察は 2.2.2.2 と同様の条件で行った。

4.2.8 X線光電子分光 (XPS) 測定

4.2.8.1 測定原理

X線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 測定は、固体表面に X 線、紫外線や電子線といった単色光を照射し光電効果により励起・放出された光電子のエネルギー及び強度分布を測定する手法である。光電効果により励起・放出される光電子は各元素により異なるため容易に元素の同定が可能である。さらに、原子まわりの状態・環境により、放出される光電子のエネルギーがシフトするため、結合状態を評価することができる。⁴²

光電効果により発生した光電子は、非弾性散乱や弾性散乱によりその大部分は試料に吸収されるため、表面近傍で発生した光電子のみが試料から真空中へと脱出する。すなわち、XPS 測定では試料表面のみの化学状態の評価が可能である。ここで、光電子の脱出深さは非弾性平均自由行程 (inelastic mean free path; IMFP) に等しく、IMFP は入射 X 線のエネルギーに依存することが知られている。Tanuma、Powell、Penn は 50 - 2,000 eV において式 (4-1) で示される入射 X 線エネルギーと IMFP (nm) の関係を示す TPP-2M 式を提唱した。⁴³

$$IMFP = \frac{E}{E_p^2 (\beta \ln(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2})} \quad \dots \text{eq. 4-1}$$

$$\beta = -0.10 + \frac{0.944}{\sqrt{E_p^2 + E_g^2}} + 0.069\rho^{0.1} \quad \dots \text{eq. 4-2}$$

$$\gamma = 0.191\rho^{-0.50} \quad \dots \text{eq. 4-3}$$

$$C = 1.97 - 0.91U \quad \dots \text{eq. 4-4}$$

$$D = 53.4 - 20.8U \quad \dots \text{eq. 4-5}$$

$$U = \frac{N_v \rho}{M} \quad \dots \text{eq. 4-6}$$

$$E_p = 28.8 \sqrt{\frac{N_v \rho}{M}} \quad \dots \text{eq. 4-7}$$

N_v は一分子あたりの価電子数、 M は分子量 (g mol^{-1})、 E_g はバンドギャップエネルギー (eV)、 E_p はプラズモンエネルギー (eV)、 ρ (g cm^{-3}) は密度である。また、分析深さ λ は X 線の入射角度 θ によって異なり式 (4-8) にて示さ

れる。

$$\lambda = IMFP \cos \theta \quad \dots \quad eq. 4-8$$

TPP-2M 式より算出される IMFP は、400 eV で 3 nm 程度、Mg K_{α} 線 ($h\nu = 1253.6$ eV) で 11 nm 程度である。^{43,44}

XPS を用いて深さ方向の情報を得る手法として光取り出し角を変化させる角度分解法およびイオンスパッタ法が挙げられる。角度分解法は非破壊での評価が可能であるが分析深さが数 nm の表面に限られるため、より深い領域の評価にはイオンスパッタ法が用いられる。XPS でのスパッタ測定において Ar^{+} や C_{60}^{+} が用いられてきたが、これらのイオンを用いたスパッタでは有機材料の損傷が起こればスパッタ後にその化学組成が変化する。そこで近年、Ar ガスクラスタイオンビーム (gas cluster ion beam; GCIB) を用いたスパッタ手法が研究・開発されている。Si 上に 100 nm の膜厚で成膜したポリイミドのスパッタ XPS において ArGCIB を用いることで、その化学組成を変化させることなく評価可能であることが報告されている。^{45,46}

4.2.8.2 表面元素組成の評価

調製した薄膜表面の元素組成比を評価するため XPS 測定を行った。XPS 測定は、APEX (Physical Electronics Co., Ltd.) を用いて行った。測定光源に単色化した Al K_{α} 線 ($h\nu = 1486.6$ eV) を用い、出力を 14 kV/200 mW とした。測定室の圧力は 1×10^{-9} Pa 以下、放出角 45° で測定を行った。領域 0 - 1000 eV、間隔 1.0 eV のスペクトル (survey scan) より構成元素を算出し、 C_{1s} 、 O_{1s} 、 F_{1s} および Br_{3d} の領域を 0.1 eV 間隔で測定 (narrow scan) したスペクトルより元素組成比を算出した。

4.2.8.3 スパッタ XPS (ArGCIB-XPS) 測定

調製した薄膜の深さ方向における元素組成比を求めるため、ArGCIB を用いたスパッタ XPS 測定 (ArGCIB-XPS) を行った。^{45,46} ArGCIB-XPS 測定は ULVAC-PHI に測定を依頼した。測定には PHI 5000 VersaProbe (ULVAC-PHI, Inc.) を用いた。イオン源を Ar_{2500}^{+} 、加速電圧 5 kV、ビーム電流 20 nA、スパッタ領域 2×2 mm² とし、スパッタレートはポリイミド換算で 0.66 mm/min であった。測定光源に単色化 Al K_{α} 線、ビーム径 100 μ m の条件で行った。

測定室の圧力は 7×10^{-8} Pa、放出角 45° で測定を行った。 C_{1s} 、 O_{1s} 、 F_{1s} および Br_{3d} の領域の narrow scan を行い、元素組成比を算出した。

4.2.8.4 放射光を用いたエネルギー可変 XPS (ER-XPS) 測定

薄膜最表面の元素組成比を求めるため、X 線源として低エネルギー放射 X 線を用いた XPS 測定 (excitation-energy resolved XPS; ER-XPS) を行った。ER-XPS は佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター SAGA Light Source BL12 にて行った。測定光源に 400 eV の放射光および単色化 Mg K_{α} 線を用いた。測定室の圧力は 1×10^{-6} Pa、放出角 55° で測定を行った。 C_{1s} の領域の narrow scan を行い、結合状態の評価を行った。

4.2.9 微小角入射広角 X 線回折 (GIXD) 測定

調製した薄膜の分子鎖凝集構造を評価するため微小角入射広角 X 線回折 (grazing incidence X-ray diffraction; GIXD) 測定を行った。GIXD は大型放射光施設 SPring-8 BL03XU 第 1 ハッチ⁴⁷ および BL13XU にて、3.2.4 と同様の条件にて行った。

4.2.10 接触角測定

調製した薄膜の濡れ性を評価するため、静的および動的対水接触角測定を行った。静的接触角測定には Theta T-200 (Attention, Inc.) を用い、水の滴下量は 2 μ L とした。動的接触角測定は DSA-10 (Krüss Co., Ltd.) を用いて行った。基板上に 20 μ L の水滴を滴下し測定台を傾けながら測定する転落法を用い、前進方向の接触角である前進接触角 (θ_a)、後退方向の接触角である後退接触角 (θ_r)、転落する寸前の基板の角度である転落角 (α_s) をそれぞれ測定した。⁴⁸ LS パターンを賦与した薄膜は濡れの異方性を評価するため水平 (parallel) 方向および垂直 (orthogonal) 方向に関して接触角測定を行った。

4.3 結果および考察

4.3.1 P(MMA-*co*-BIEM) の評価

Figure 4-2. に調製した P(MMA-*co*-BIEM) の ^1H -NMR スペクトルを示す。 ^1H -NMR より目的とする P(MMA-*co*-BIEM) の生成を確認した。また、3.6 ppm 付近に観測された PMMA の末端メチル基に由来するシグナルと 4 - 4.5 ppm 付近に観測された PBIEM に由来するシグナルの強度比より、PMMA/PBIEM の組成比を算出したところ、PMMA/PBIEM = 16/1 (mol/mol) であった。GPC 測定より求めた分子量および分子量分布はそれぞれ、 $M_n = 171,00$ および $M_w/M_n = 2.28$ であり、DSC 測定より求めたガラス転移点は $T_g = 391\text{ K}$ であった。

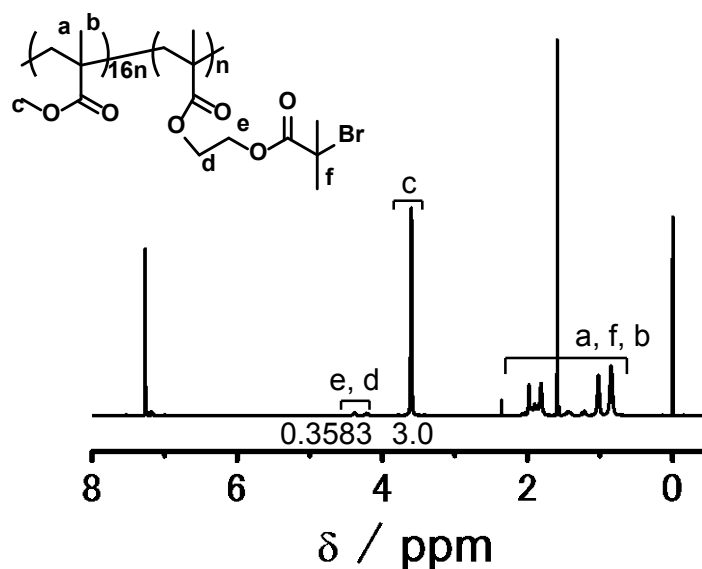


Figure 4-2. ^1H -NMR spectra of P(MMA-*co*-BIEM)

4.3.2 平滑な基板への PFA-C₈ グラフト層形成

4.3.2.1 表面元素組成

Figure 4-3. に、flat_P(MMA-co-BIEM) 薄膜およびその表面から PFA-C₈ を 3 時間重合した薄膜 (flat_PFA_thin) および 6 時間重合した薄膜 (flat_PFA_thick) の XPS スペクトルを示す。また、narrow scan より求めた元素組成比、および化学構造式より算出したそれぞれの元素組成理論値を Table 4-1. にまとめた。

P(MMA-co-BIEM) の survey scan において、C_{1s}、O_{1s}、Br_{3d} に由来するピークが 292、534 および 69 eV 付近にそれぞれ観測された。narrow scan より算出した P(MMA-co-BIEM) の元素組成比は C/O/F/Br = 0.725/0.268/0/0.008 であり、理論値である C/O/F/Br = 0.709/0.283/0/0.008 とよく対応した。

一方、P(MMA-co-BIEM) 表面に PFA-C₈ をグラフトした薄膜の survey scan では 690 eV に F_{1s} に由来するピークが併せて観測された。narrow scan により算出した元素組成比は flat_PFA_thin において C/O/F/Br = 0.398/0.061/0.542/0、flat_PFA_thick において C/O/F/Br = 0.393/0.072/0.529/0 であった。重合時間によらず、PFA-C₈ の理論値である C/O/F/Br = 0.406/0.063/0.531/0 とよく対応しており、SI-ATRP による表面グラフトにより P(MMA-co-BIEM) 表面が PFA-C₈ で完全に被覆されていることを確認した。

4.3.2.2 表面形状

Figure 4-4. に調製した薄膜の AFM 観察像を示す。表面修飾前の flat_P(MMA-co-BIEM)、PFA-C₈ をグラフトした flat_PFA_thin および flat_PFA_thick いずれにおいても平滑な表面が観察された。ここで、2.5 × 2.5 μm² 四方の AFM 観察像より算出した二乗平均平方根 (RMS) 粗さは、flat_P(MMA-co-BIEM) において 0.3 nm、flat_PFA_thin において 0.7 nm、flat_PFA_thick において 1.6 nm であった。PFA-C₈ の重合に伴う RMS 粗さの向上は、結晶化した PFA-C₈ に由来する。これらは、スピンキャスト薄膜の RMS 粗さと同等の値であることから、P(MMA-co-BIEM) 薄膜上においても比較的平滑な PFA-C₈ 層の形成が可能であることを確認した。

4.3.2.3 PFA-C₈ グラフト層膜厚

P(MMA-*co*-BIEM) 表面における PFA-C₈ グラフト層の膜厚を概算するため、開始剤を固定化した Si 基板表面から同様の重合条件でグラフトした PFA-C₈ の膜厚をエリプソメトリーにより求めた。3 時間重合した PFA-C₈ 薄膜 (Si_PFA_thin) の膜厚は 63 nm、6 時間重合した薄膜 (Si_PFA_thick) の膜厚は 126 nm であった。ここで、基板表面に高密度で固定化されたグラフト鎖は伸長した特異的な構造を有しており、そのグラフト層の膜厚は分子量に依存して増加する。PFA-C₈ グラフト層の膜厚は重合時間に比例して増加していることから、重合反応の制御を確認した。

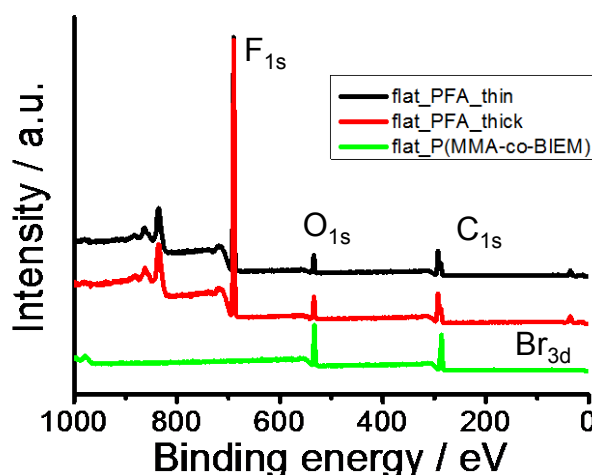


Figure 4-3. XPS survey scan spectra of P(MMA-*co*-BIEM).

Table 4-1. Atomic ratios of before and after surface modified P(MMA-*co*-BIEM) thin films estimated from XPS spectra using high-resolution mode.

sample name	Atomic ratio / %			
	C	O	F	Br
Theo. P(MMA- <i>co</i> -BIEM)	70.9	28.3	0	0.8
Theo. PFA	40.6	6.3	53.1	0
flat_P(MMA- <i>co</i> -BIEM)	72.5	26.8	0.0	0.8
flat_PFA_thin	39.8	6.1	54.2	0
flat_PFA_thick	39.3	7.2	52.9	0

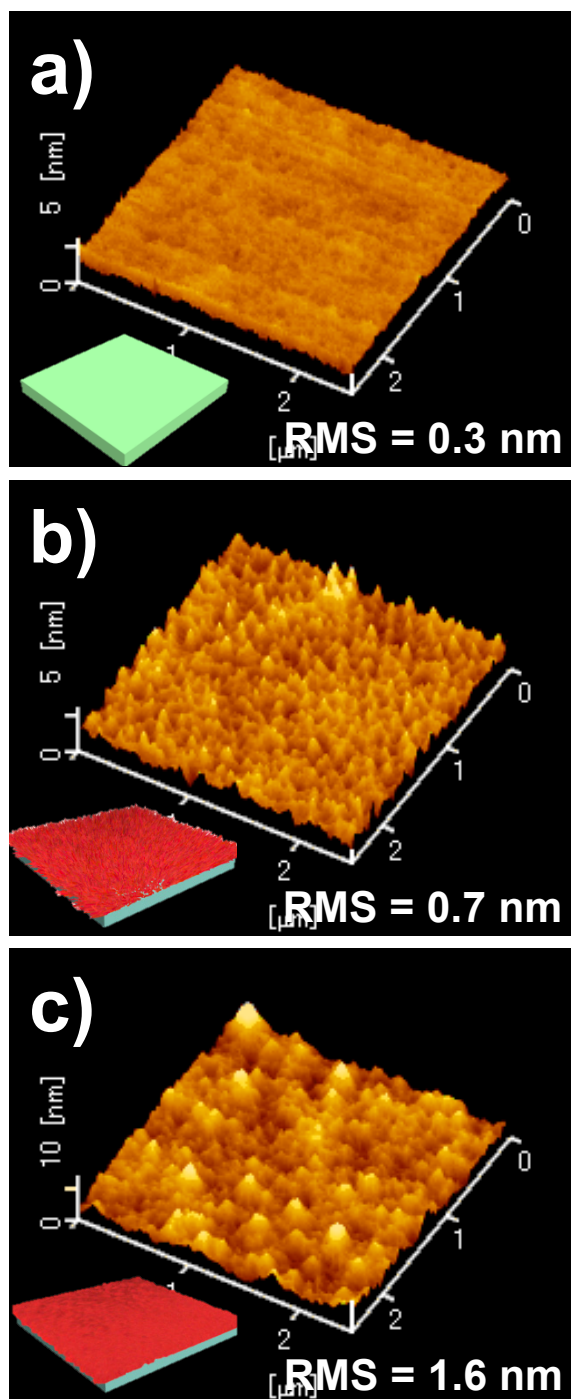


Figure 4-4. AFM images of a) spin casted P(MMA-co-BIEM) thin film, PFA-C₈ brush layer grafted from the flat_P(MMA-co-BIEM) thin film polymerized for b) 3 hr (flat_PFA_thin) and c) 6 hr (flat_PFA_thick).

4.3.3 深さ方向の元素組成

Figure 4-5. に ArGCIB-XPS 測定より得られた元素組成比のスputタ時間依存性を示す。なお、Br に関しては含有量が低いため 100 倍した割合を示している。flat_P(MMA-co-BIEM) および Si-PFA において C の割合がスputタ前の 1/2 になる時間は、それぞれ約 7.0 分、3.5 分であった。ここで、AFM より求めた P(MMA-co-BIEM) 薄膜の膜厚は 209 nm、エリプソメトリーにより求めた Si-PFA の膜厚は 63 nm であり、スputタ速度を概算すると P(MMA-co-BIEM) において 30 nm/min、Si-PFA において 18 nm/min であった。材料によってそのスputタ速度が異なるため Figure 4-5. ではスputタ時間に対する元素組成比を示している。

表面修飾前の flat_P(MMA-co-BIEM) において C および O の割合はスputタ初期において時間によらず 0.70 および 0.28 とほぼ一定の値を示した。一方で、Br は表面において割合が高くスputタに伴いその割合が減少する傾向がみられた (Figure 4-5a.)。Br の含有量は非常に低く誤差を含むが、表面自由エネルギーの低い Br 基が表面付近により多く存在していると考えられる。

開始剤を固定化した Si 基板上に PFA-C₈ をグラフトした Si_PFA_thin において C の割合はスputタ時間によらず 0.40 程度の一定の値を示したのに対し、スputタに伴い F の割合が減少し O の割合が増加した (Figure 4-5b.)。これは、表面にフッ素が偏析し親水性のカルボキシル基がバルクに存在していることを示唆している。ここで、Si_PFA_thin の C の割合が減少し始める時間、すなわち Si 基板上にグラフトされた PFA-C₈ 層のスputタが完了した時間は 3 分であった。

一方、flat_P(MMA-co-BIEM) の表面に PFA-C₈ をグラフトした flat_PFA_thin は、スputタ初期において F の割合の減少および C の割合の増加がみられ、3 分後に P(MMA-co-BIEM) と同様の元素組成比を示した (Figure 4-5c.)。また、PFA および P(MMA-co-BIEM) 界面付近で Br は高い割合を示した。

ここで、Si 基板上 (Figure 4-5b.) および P(MMA-co-BIEM) 上 (Figure 4-5b.) に形成した PFA-C₈ 層をスputタするのに必要な時間はいずれも 3 min であった。これは、開始剤を固定化した Si 基板および

flat_P(MMA-*co*-BIEM) 薄膜からの SI-ATRP において、その PFA-C₈ グラフト層の膜厚が等しいことを示している。

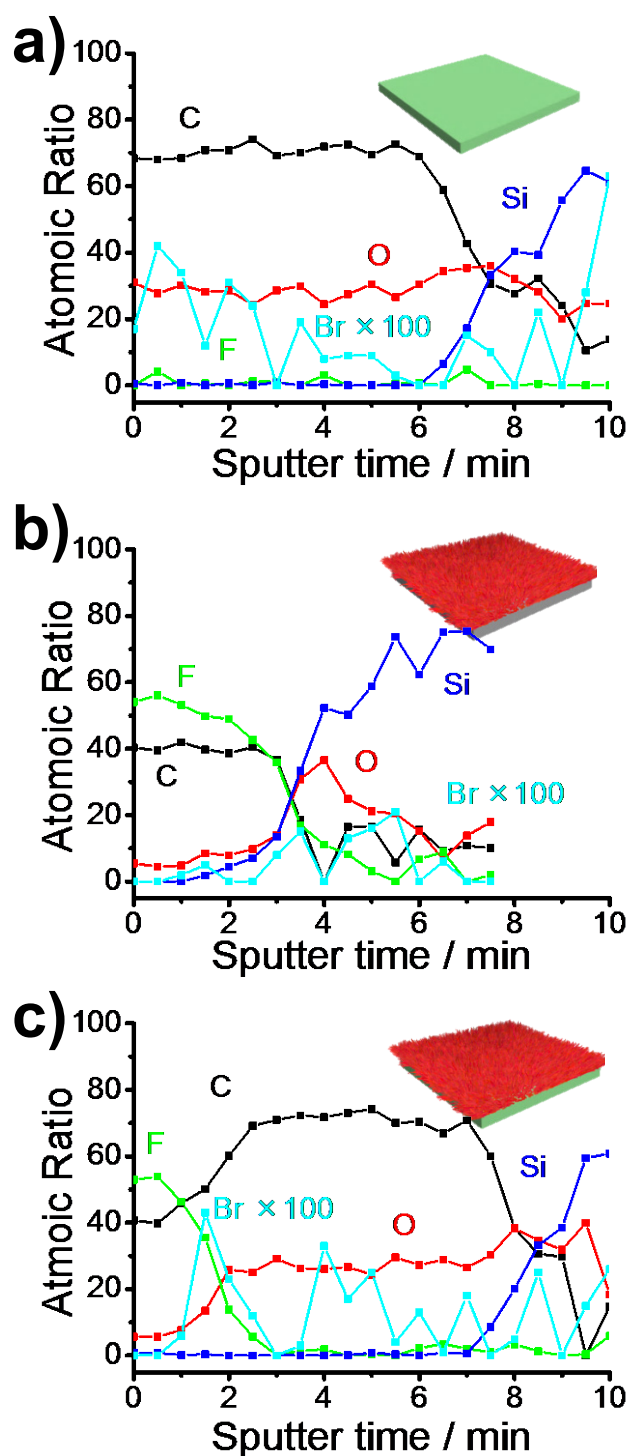


Figure 4-5. Sputter time dependence of atomic ratios of a) flat_P(MMA-*co*-BIEM), b) Si_PFA_thin and c) flat_PFA_thin estimated by the ArGCIB-XPS depth profiles.

4.3.4 薄膜最表面の元素組成

Figure 4-6. に測定光源として 400 eV の低エネルギー放射 X 線および 1253.6 eV の単色化 Mg K_{α} 線を用いて測定した ER-XPS スペクトルを示す。flat_PFA_thin は膜厚が 209 nm と厚いため、400 eV の放射光を用いて測定した際にチャージアップが起こり、スペクトルにノイズが紛れている。Si_PFA_thin および flat_PFA_thin いずれにおいても C-C、C-O、C=O、CF₂ および CF₃ 結合に由来するピークが 286、287、290、292 および 294 eV にそれぞれ観測された。Table 4-2. に CF₃ 結合および CF₂ 結合に由来するピーク強度の C-C 結合に対する強度比をそれぞれ示す。Si_PFA_thin において 400 eV および 1253.6 eV で測定した CF₂/C-C の値は 4.8 および 2.6、CF₃/C-C の値は 1.4 および 0.6 であった。また flat_PFA_thin において 400 eV および 1253.6 eV で測定した CF₂/C-C の値は 4.0 および 2.6、CF₃/C-C の値は 1.1 および 0.7 であった。flat_PFA_thin および Si_PFA_thin いずれにおいても、1253.6 eV の単色化 Mg K_{α} 線と比較して 400 eV の放射 X 線を測定光源として用いた際に、CF₃/C-C および CF₂/C-C の強度比が向上しフッ化アルキル基由来のシグナルが強く観測された。ここで、X 線源のエネルギーが低い程、より表面に敏感な測定が可能であり、分析深さは 400 eV で 3 nm 程度、1253.6 eV で 11 nm 程度である。以上の ER-XPS 測定より、基板表面に形成した PFA-C₈ グラフト層においてその最表面に側鎖 R_f 基が偏析していることを明らかにした。

Table 4-2. The CF₂/C-C and CF₃/C-C values of PFA-C₈ brushes grafted from BHE-immobilized Si wafer and flat_P(MMA-co-BIEM) estimated by the energy-resolved high-resolution XPS at 400 eV and 1253.6 eV.

sample name	CF ₂ /C-C		CF ₃ /C-C	
	400 eV	Mg K_{α}	400 eV	Mg K_{α}
Si_PFA_thin	4.8	2.6	1.4	0.6
flat_PFA_thin	4.0	2.6	1.1	0.7

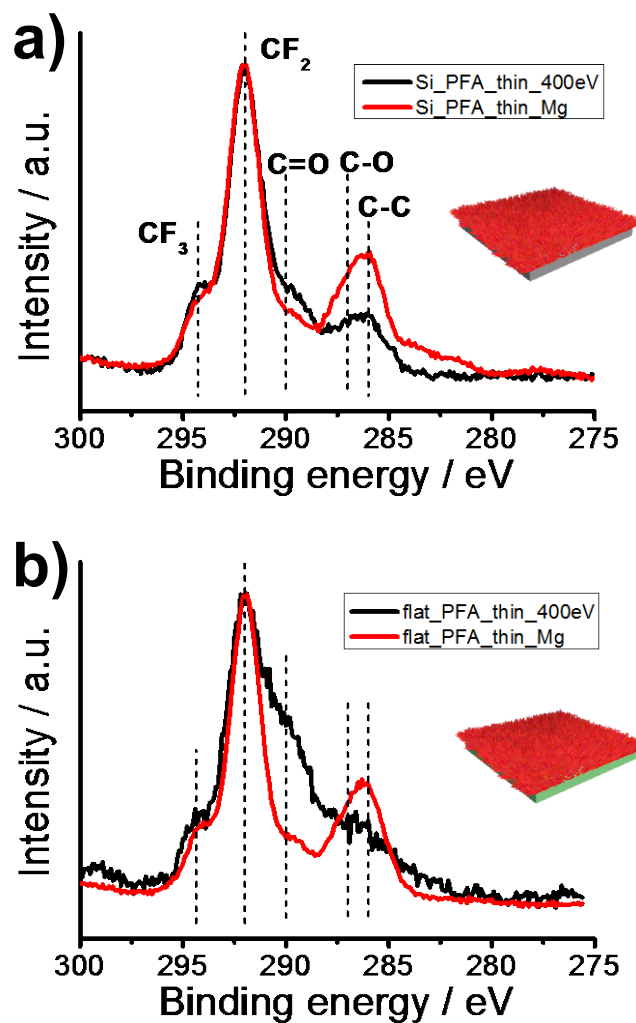


Figure 4-6. Energy-resolved XPS spectra of a) Si_PFA_thin and b) flat_PFA_thin at the excitation energy of 400 eV (synchrotron radiation X-ray) and 1253.6 eV (Mg K_{α}).

4.3.5 微細構造を賦与した P(MMA-co-BIEM) 薄膜の表面形状

Figure 4-7. にナノインプリントに用いたモールドおよび表面微細構造を賦与した P(MMA-co-BIEM) 薄膜の AFM 観察像を示す。線幅約 200 nm の LS パターンのモールド (Figure 4-7a.) を用いてナノインプリントした薄膜 (LS200_P(MMA-co-BIEM) ; Figure 4-7b.) において、ライン幅 205 nm、スペース幅 211 nm、周期 416 nm、高さ 183 nm、RMS 粗さ 84 nm の微細構造が観察された。また、Hole パターンのモールド (Figure 4-7c.) を用いてナノインプリントした薄膜 (Pillar_P(MMA-co-BIEM); Figure 4-7d.) において、直径 254 nm、周期 415 nm、高さ 206 nm、RMS 粗さ 71 nm の Pillar パターンの形成を確認した。

以上の AFM 観察像より、P(MMA-co-BIEM) 薄膜はモールドの形状を反映したパターンニングが可能であり、物理的形状を精密に制御できることを確認した。

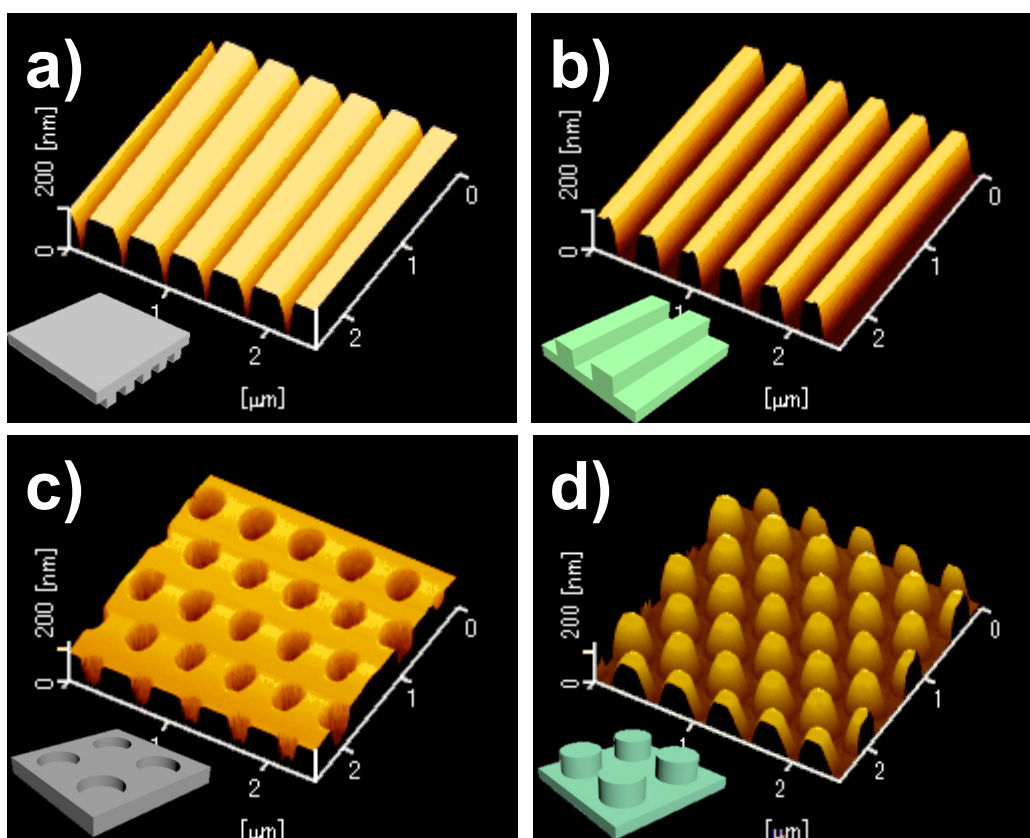


Figure 4-7. AFM images of a) line/space patterned nano-imprinting mold, b) line/space patterned P(MMA-co-BIEM) thin film (LS200_P(MMA-co-BIEM)), c) hole patterned nano-imprinting mold and d) pillar patterned P(MMA-co-BIEM) thin film (Pillar_P(MMA-co-BIEM)).

4.3.6 微細構造を有する薄膜への PFA-C₈ グラフト層形成

4.3.6.1 表面元素組成

Table 4-3. に、ナノインプリント法により表面微細構造を賦与した P(MMA-*co*-BIEM) 薄膜から PFA-C₈ をグラフトした薄膜の XPS 測定より算出した元素組成比および、化学構造式より算出した PFA-C₈ の理論組成値をまとめた。

線幅 200 nm の LS パターンを賦与した LS200_P(MMA-*co*-BIEM) 表面から PFA-C₈ を 3 時間グラフトした LS200_PFA_thin の元素組成比は C/O/F/Br = 0.340/0.089/0.567/0、PFA-C₈ を 6 時間グラフトした LS200_PFA_thick の元素組成比は C/O/F/Br = 0.349/0.078/0.567/0 であった。同様に、Pillar パターンを賦与した Pillar_P(MMA-*co*-BIEM) 表面から PFA-C₈ を 3 時間グラフトした Pillar_PFA_thin の元素組成比は C/O/F/Br = 0.370/0.073/0.557/0、PFA-C₈ を 6 時間グラフトした Pillar_PFA_thick の元素組成比は C/O/F/Br = 0.378/0.081/0.541/0 であった。パターン形状および重合時間によらず、その表面元素組成比は PFA-C₈ の理論値である C/O/F/Br = 0.406/0.063/0.531/0 とよく対応した。XPS 測定に基づき、平滑な薄膜と同様に微細構造を賦与した薄膜においても、SI-ATRP により P(MMA-*co*-BIEM) 表面が PFA-C₈ で完全に被覆されていることを確認した。

Table 4-3. Atomic ratios of PFA-C₈ brush thin layers immobilized on the nano-imprinted P(MMA-*co*-BIEM) thin film estimated from XPS spectra using high-resolution mode.

sample name	Atomic ratio / %			
	C	O	F	Br
Theo. PFA	40.6	6.3	53	0.0
LS200_PFA_thin	34.0	8.9	56.7	0.0
LS200_PFA_thick	34.9	7.8	56.7	0.0
Pillar_PFA_thin	37.0	7.3	55.7	0.0
Pillar_PFA_thick	37.8	8.1	54.1	0.0

4.3.6.2 表面形状

Figure 4-8. に、表面に微細構造を賦与した薄膜表面に PFA-C₈ をグラフトした薄膜の AFM 観察像を示す。表面に形成したグラフト層の膜厚によりその表面形状が大きく変化した。

線幅約 200 nm の LS パターンを賦与した LS200_P(MMA-*co*-BIEM) から、重合時間を 3 時間とし膜厚約 60 nm の PFA-C₈ グラフト層を形成した LS200_PFA_thin では表面グラフト後も周期 415 nm、高さ 46 nm、RMS 粗さ 17 nm の表面形状を保持していた (Figure 4-8a.)。一方で、重合時間を 6 時間とし膜厚約 120 nm のグラフト層を形成した LS200_PFA_thick では、その微細形状が表面グラフト層により埋もれその RMS 粗さは 1.9 nm と低くほぼ平滑な表面となった (Figure 4-8b.)。

同様に、周期 415 nm、高さ 206 nm の Pillar パターンを賦与した薄膜から重合時間を 3 時間とし膜厚約 60 nm のグラフト層を形成した Pillar_PFA_thin は、周期約 430 nm、高さ 168 nm、RMS 粗さ 70 nm の表面形状を保持していたのに対し (Figure 4-8c.)、約 120 nm のグラフト層を形成した Pillar_PFA_thick の RMS 粗さは 2.4 nm であり、その表面形状が消失した (Figure 4-8d.)。

ここで、パターンの凹部から高分子がグラフトされる際、その膜厚がスペース幅の半分以下であれば表面形状を維持し、それ以上の時に表面形状が埋もれる。ここで、LS200_P(MMA-*co*-BIEM) のスペース幅は 211 nm、Pillar_P(MMA-*co*-BIEM) のピラー間隔は 209 nm である。LS200_PFA および Pillar_PFA いずれにおいても、膜厚 60 nm のグラフト層形成後も表面形状を保持し、膜厚 120 nm のグラフト層形成後に表面形状が埋もれておりパターン凹部から PFA-C₈ 鎖がグラフトされている。またこれらの結果は、ナノインプリント法と SI-ATRP 法を組み合わせた表面改質において、そのグラフト層を精密に制御する必要があることを示している。

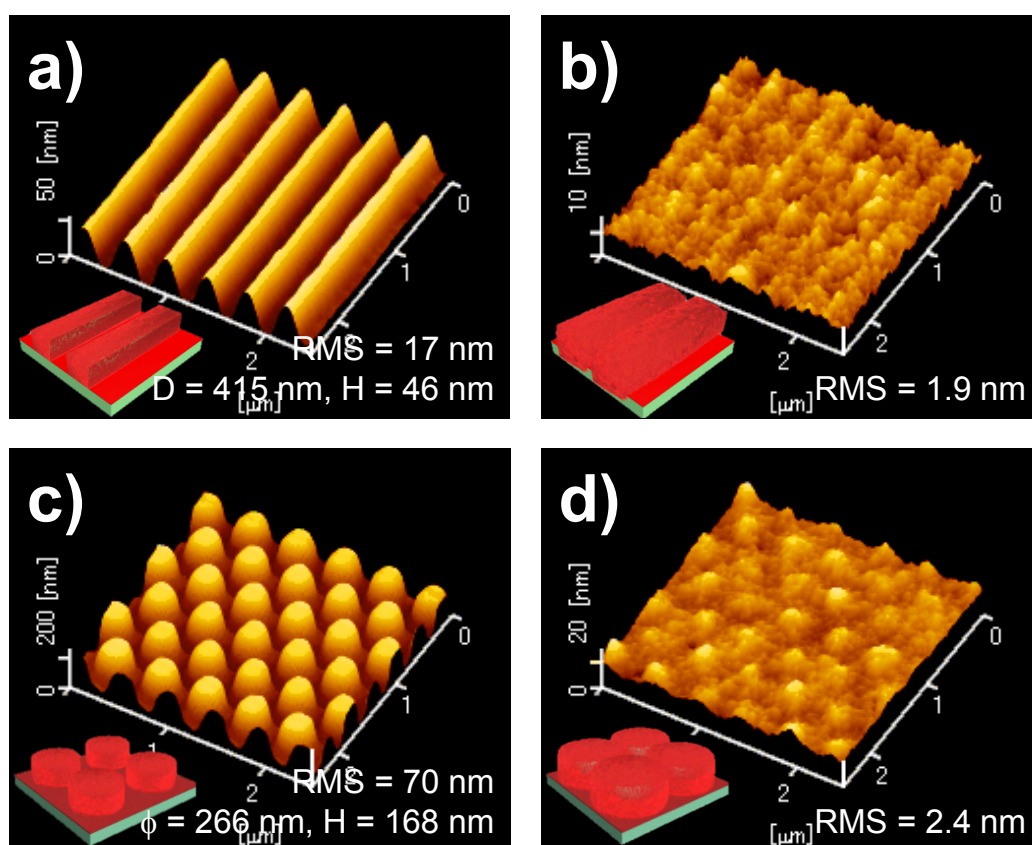


Figure 4-8. AFM images of surface modified P(MMA-*co*-BIEM) thin film by the combination of nano-imprinting and SI-ATRP methods. a) LS200_PFA_thin, b) LS200_PFA_thick, c) Pillar_PFA_thin and d) Pillar_PFA_thick.

4.3.7 PFA-C₈の分子鎖凝集構造

GIXD測定においてX線の入射角を全反射臨界角前後で変化させることで、薄膜表面のみもしくは薄膜全体に起因する構造を評価できる。Figure 4-9. に波長 0.1 nm における PFA-C₈ および P(MMA-co-BIEM) の X 線しみこみ深さの入射角依存性を示す。ここで、PFA-C₈ の密度は 1.63 g cm⁻³、波長 0.1 nm での線吸収係数は 5.419 cm⁻¹ であり、式 (3-8) より算出した全反射臨界角 α_c は 0.12° である。一方で、P(MMA-co-BIEM) の密度は 1.18 g cm⁻³、波長 0.1 nm での線吸収係数は 3.068 cm⁻¹ であり、式 (3-8) より算出した全反射臨界角 α_c は 0.11° である。PFA-C₈ および P(MMA-co-BIEM) の全反射臨界角以下の 0.08° で X 線を入射すると X 線のしみこみ深さは数 nm となり薄膜表面の分子鎖凝集構造に由来する情報が得られる。一方、入射角を 0.16° とすると X 線のしみこみ深さは数 μ m であり薄膜全体に由来する情報が得られる。

Figure 4-10. に flat_P(MMA-co-BIEM) の GIXD プロファイルを示す。In-plane 方向および out-of-plane 方向いずれにおいても明瞭な回折は観測されず、散漫なハローのみが観測され、P(MMA-co-BIEM) は非晶性であることを確認した。

Figure 4-11. に LS200_PFA_thin および LS200_PFA_thick と同じ反応系中で調製した flat_PFA_thin および flat_PFA_thick の GIXD プロファイルを示す。また、Figure 4-12. および Figure 4-13. に LS200_PFA_thin および LS200_PFA_thick のラインパターンに対して平行および垂直方向から X 線を入射して測定した GIXD プロファイルをそれぞれ示す。In-plane 方向および out-of-plane 方向いずれにおいても、LS パターンの有無および入射方向による回折プロファイルの違いは観測されなかった。In-plane 方向において、表面およびバルクいずれも $q_{xy} = 2, 4, 6 \text{ nm}^{-1}$ 付近に強い回折が観測され、併せて表面においてのみ $q_{xy} = 12.6 \text{ nm}^{-1}$ 付近に回折が観測された (Figures 4-11a,c., 12a,c., 13a,c.)。ここで、 $q_{xy} = 2, 4, 6 \text{ nm}^{-1}$ 付近に観測された回折は側鎖 R_f 基のラメラ構造に起因する (001)、(002)、(003) 面、 $q_{xy} = 12.6 \text{ nm}^{-1}$ 付近に観測された回折は側鎖 R_f 基の六方パッキングに対応する (100) 面にそれぞれ由来する。一方、out-of-plane 方向では表面およびバルクにおいて $q_z = 2, 4, 6 \text{ nm}^{-1}$ 付近にラメラ構造に起因する回折のみが強く観測された (Figure 4-11b,d., 12b,d., 13b,d.)。In-plane 方向における側鎖 R_f 基のパッキン

グおよび out-of-plane 方向におけるラメラ構造にそれぞれ由来する回折は、基板に対して垂直にパッキングした側鎖 R_f 基がラメラ構造を形成し、そのラメラ構造が基板に対して平行に積層していることを示唆している。また、in-plane 方向においてラメラ構造に由来する回折が観測されており、一部基板に対して垂直に配向したラメラ構造を有している。ここで、Si 基板表面にグラフトした PFA- C_8 ブラシの分子鎖凝集構造は、片末端が基板に固定化されているため、スピコート薄膜と異なり、側鎖 R_f 基が基板に対して平行および垂直に存在するものが混在することが報告されている。²⁴ 微細構造を有する薄膜においても平滑 Si 基板上と同様の分子鎖凝集構造を形成していることが明らかとなった。

Figure 4-14. に Pillar_PFA_thin および Pillar_PFA_thick と同じ反応系中で調製した flat_PFA_thin および flat_PFA_thick の GIXD プロファイルを示す。また、Figure 4-15. に Pillar_PFA_thin および Pillar_PFA_thick の GIXD プロファイルを示す。ここで、Figure 4-14. に示した flat_PFA_thin および flat_PFA_thick の回折プロファイルは、Figure 4-11. に示すプロファイルと比較してその回折強度が非常に弱い。膜厚に違いは見られないことから、グラフト層の密度の相違や熱処理条件に起因すると考えられる。Pillar パターンを賦与した薄膜上において、表面微細構造の有無による回折プロファイルの違いは観測されなかった。In-plane 方向において薄膜表面にのみ $q_{xy} = 12.6 \text{ nm}^{-1}$ 付近に側鎖 R_f 基の六方パッキング (Figure 4-15a,c.)、out-of-plane 方向において $q_z = 2, 4, 6 \text{ nm}^{-1}$ 付近に R_f 基のラメラ構造 (Figure 4-15b,d.) に由来する回折がそれぞれ観測された。

LS パターンおよび Pillar パターンいずれにおいても、表面微細構造の有無およびその方向によらず、同様のプロファイルが得られた。この結果は、表面の微細構造は分子鎖凝集構造に大きな影響を及ぼさないことを示唆している。ここで、表面グラフト層の膜厚が約 60 nm では空間的な余裕があり、また膜厚約 120 nm においては表面形状が埋もれている。いずれにおいても表面自由エネルギーの低い R_f 基が表面に偏析し結晶化するため、表面微細構造は PFA- C_8 グラフト層の分子鎖凝集構造に影響を及ぼさないと考えられる。

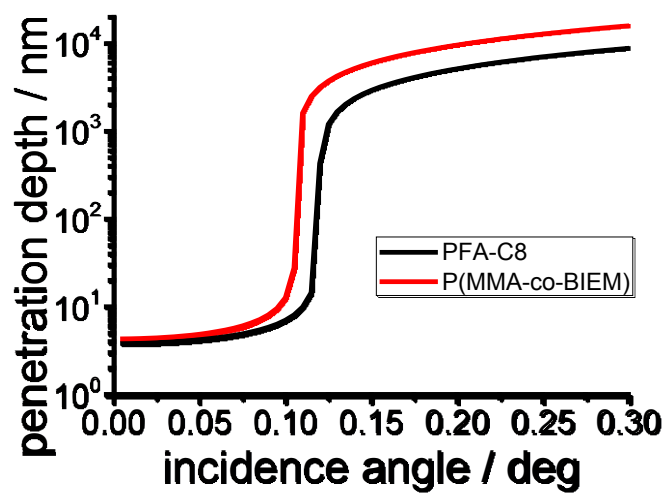


Figure 4-9. The incidence angle dependence of X-ray penetration depth for PFA-C₈ and P(MMA-*co*-BIEM) flat thin films.

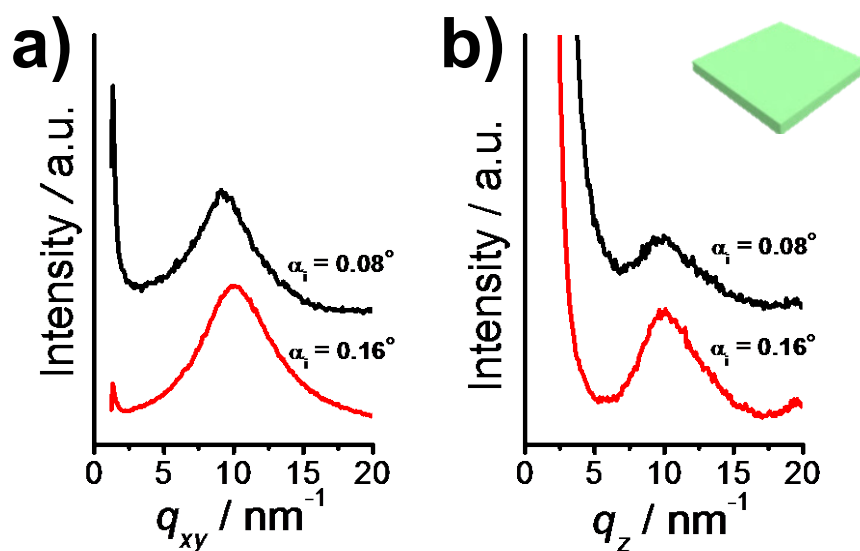


Figure 4-10. a) In-plane and b) out-of-plane GIXD profiles of flat_P(MMA-*co*-BIEM) thin film.

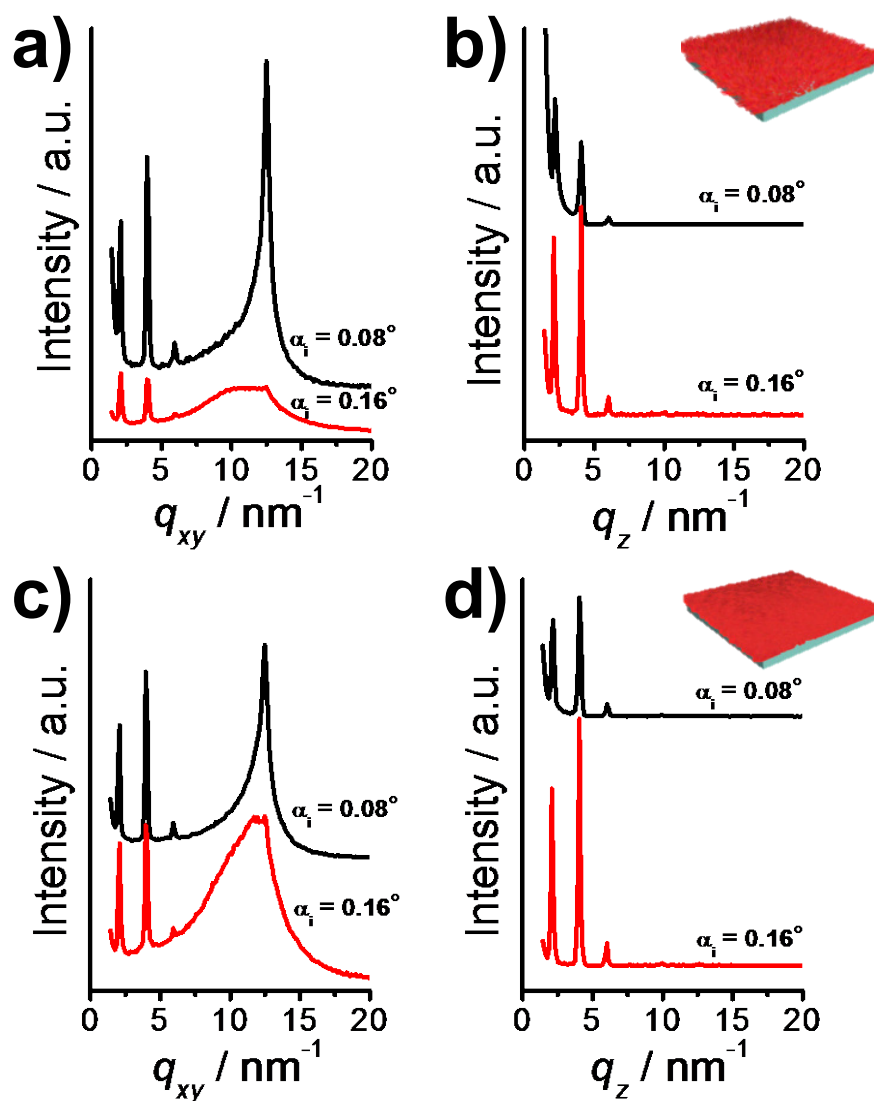


Figure 4-11. GIXD profiles of PFA-C₈ brush thin layer grafted from the flat_P(MMA-co-BIEM) thin films at the same vessel of LS200_P(MMA-co-BIEM). a) In-plane and b) out-of-plane direction of flat_PFA_thin as well as c) in-plane and d) out-of-plane direction of flat_PFA_thick.

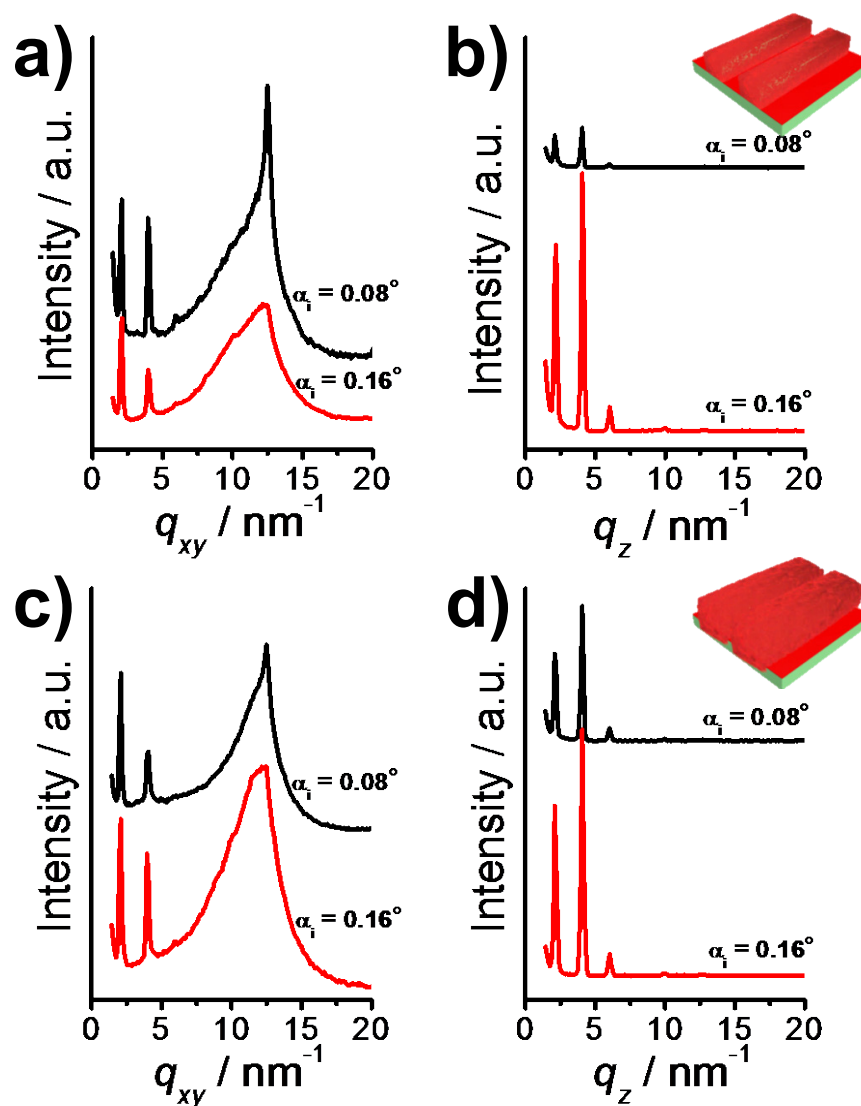


Figure 4-12. GIXD profiles of PFA-C₈ brush thin layer grafted from the LS200_P(MMA-*co*-BIEM) thin films. The X-ray beam was aligned parallel to the line pattern. a) In-plane and b) out-of-plane direction of LS200_PFA_thin as well as c) in-plane and d) out-of-plane direction of LS200_PFA_thick.

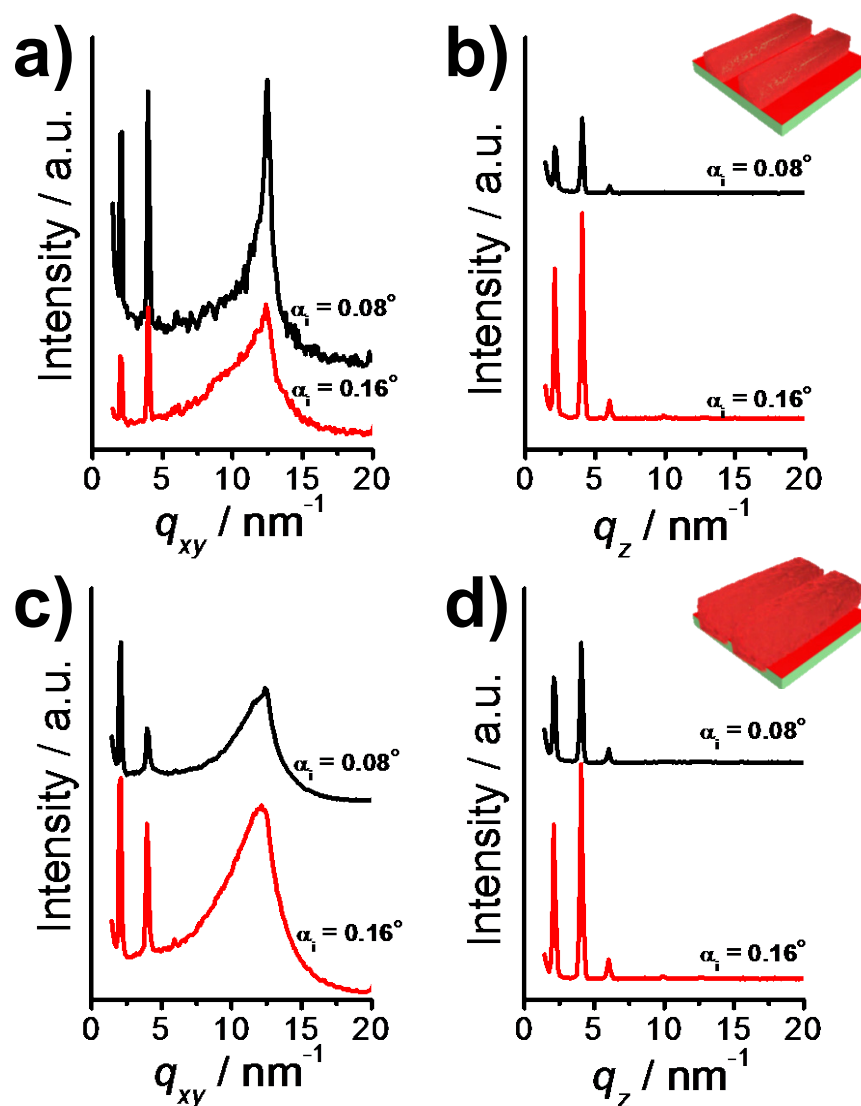


Figure 4-13. GIXD profiles of PFA-C₈ brush thin layer grafted from the LS200_P(MMA-co-BIEM) thin films. The X-ray beam was aligned perpendicular to the line pattern. a) In-plane and b) out-of-plane direction of LS200_PFA_thin as well as c) in-plane and d) out-of-plane direction of LS200_PFA_thick.

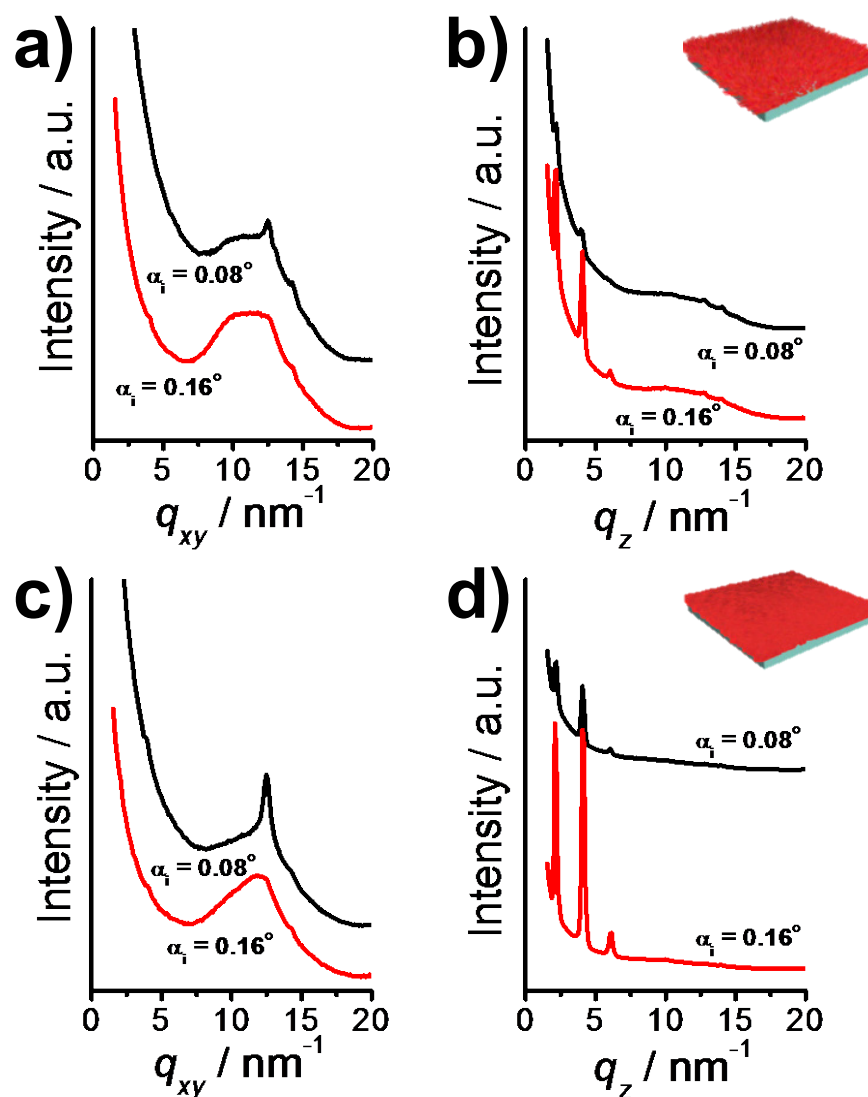


Figure 4-14. GIXD profiles of PFA-C₈ brush thin layer grafted from the flat_P(MMA-co-BIEM) thin films at the same vessel of Pillar_P(MMA-co-BIEM). a) In-plane and b) out-of-plane direction of flat_PFA_thin as well as c) in-plane and d) out-of-plane direction of flat_PFA_thick.

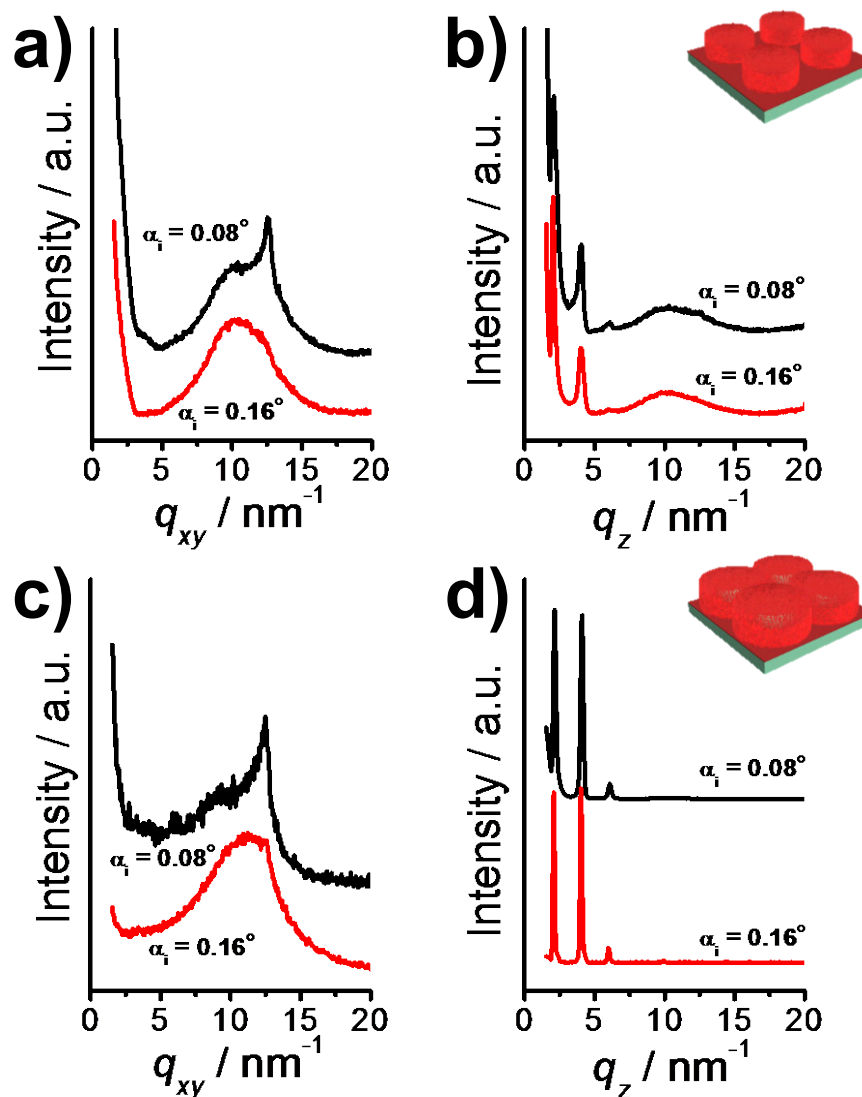


Figure 4-15. GIXD profiles of PFA-C₈ brush thin layer grafted from the Pillar_P(MMA-co-BIEM) thin films. a) In-plane and b) out-of-plane direction of LS200_PFA_thin as well as c) in-plane and d) out-of-plane direction of LS200_PFA_thick.

4.3.8 PFA-C₈をグラフトした薄膜の濡れ性

表面修飾した P(MMA-co-BIEM) 薄膜の濡れ性の評価を行うため、静的および動的対水接触角測定を行った。LS パターンを賦与した薄膜は異方性を評価するためラインパターンに対して平行 (parallel; P) および垂直 (orthogonal; O) 方向から測定した。Figure 4-16. に薄膜表面における水滴の写真および Table 4-4. に得られた接触角の値を示す。Table 4-4. において、静的接触角の “>150” は試料表面に 2 μ L の水滴が付着せず 150° 以上の超撥水性を示し、転落角の “>90” は試料台を 90° 傾けても 20 μ L の水滴が転落しなかったことを示す。

表面修飾前の flat_P(MMA-co-BIEM) の静的接触角 θ_s は 74° であり (Figure 4-16a.)、前進接触角 $\theta_a = 83^\circ$ 、後退接触角 $\theta_r = 65^\circ$ および転落角 $\alpha_s = 40^\circ$ であった。

SI-ATRP 法を用いた PFA-C₈ の表面グラフトに基づく化学的改質を行った flat_PFA_thin および flat_PFA_thick の静的接触角は 122° および 123° であり、PFA-C₈ の膜厚によらずそれぞれ高い値を示した (Figure 4-16b,c.)。これは、XPS および GIXD により明らかにしたように、表面自由エネルギーの低い PFA-C₈ が表面を被覆していることに対応する。また動的接触角は、flat_PFA_thin において $\theta_a = 124^\circ$ 、 $\theta_r = 113^\circ$ 、 $\alpha_s = 11^\circ$ 、flat_PFA_thick において $\theta_a = 123^\circ$ 、 $\theta_r = 105^\circ$ 、 $\alpha_s = 20^\circ$ であった。これらの値はスピンコート法³⁷ および Si 基板上にグラフト^{23,24} した PFA-C₈ 薄膜の接触角とよく対応しており、高い撥水性は側鎖 R_f 基の結晶化に伴う構造再編成の抑制に由来する。³⁷

ナノインプリント法により表面微細構造を賦与し物理的改質を行った LS200_P(MMA-co-BIEM) 上では、水滴がラインパターン方向に歪み、その静的接触角はパターンに対し平行方向で 71°、垂直方向で 132° と著しく異なる濡れの異方性が見られた (Figure 4-16d,e.)。動的接触角測定において parallel 方向では $\theta_a = 71^\circ$ 、 $\theta_r = 36^\circ$ 、 $\alpha_s = 43^\circ$ であり flat_P(MMA-co-BIEM) と同等の結果が得られたのに対し、orthogonal 方向では試料台を 90° 傾斜しても水滴は転落しなかった。ここで、表面に粗さを有する基板上での接触角は、パターンの凹部に完全に水が浸透した Wenzel 状態もしくはパターンの凹部に空気層を取り込む Cassie-Baxter 状態で説明できる。Wenzel 状態は表面の粗化率を r として、式 (4-9) で記述される。

$$\cos \theta_{Wenzel} = r \cos \theta_{flat} \quad \dots \quad eq. 4-9$$

ここで粗化率は $r > 1$ であるため、 $\theta_{flat} < 90^\circ$ の表面において $\theta_{Wenzel} < \theta_{flat}$ となり濡れやすい表面はより濡れやすく、 $\theta_{flat} > 90^\circ$ の表面において $\theta_{Wenzel} > \theta_{flat}$ となり濡れにくい表面はさらに濡れにくくなる。ここで、LS200_P(MMA-co-BIEM)_O の対水接触角は 132° であり、平滑な flat_P(MMA-co-BIEM) の対水接触角 $74^\circ (< 90^\circ)$ と比較して増加した。すなわち、微細構造を賦与した P(MMA-co-BIEM) 表面上に滴下した水滴は、パターン凹部に空気層を取り込む Cassie-Baxter 状態を示す。この現象は、式 (4-10) に示される関係式に基づいて説明することができる。⁴⁹

$$\cos \theta_{CB} = f \cos \theta_{flat} + f - 1 \quad \dots \quad eq. 4-10$$

θ_{CB} は見かけの接触角、 θ_{flat} は平滑な薄膜上での接触角および f は水滴と接する基板の割合をそれぞれ示す。Figure 4-7b. に示す AFM 観察像から求めた LS200_P(MMA-co-BIEM) の凸部の割合は $f = 0.42$ であり、 $\theta_{CB} = 118^\circ$ と算出された。LS200_P(MMA-co-BIEM) の実測値は 132° であり、式 (4-10) から求めた θ_{CB} より高い値を示した。ここで濡れの進行方向に対して直行する方向に空気層が存在すると、エネルギー障壁となり液滴の移動が阻害されることが報告されている。^{34,50,51} これらの結果より、LS200_P(MMA-co-BIEM) において観察された接触角の異方性は取り込まれた空気層に由来する濡れのエネルギー障壁に起因する。

同様に、Pillar パターンを賦与した Pillar_P(MMA-co-BIEM) においてその静的接触角は 98° と微細構造の賦与に伴い増加した (Figure 4-16f.)。Figure 4-7d. に示す AFM 観察像から求めた Pillar_P(MMA-co-BIEM) の凸部の割合は $f = 0.24$ であり、 $\theta_{CB} = 134^\circ$ と算出された。Pillar_P(MMA-co-BIEM) の実測値は 98° であり、式 (4-10) から求めた θ_{CB} より低い値を示した。ここで、flat_P(MMA-co-BIEM) および Pillar_P(MMA-co-BIEM) の接触角より算出した f は 0.67 である。これらの結果は、水滴がパターンの凹部に浸透し P(MMA-co-BIEM) と水との接触面積が増加していることを示している。また、動的接触角測定において Pillar_P(MMA-co-BIEM) は試料台を 90° 傾斜しても水滴は転落しなかった。これは、パターン凹部への水滴の浸透による摩擦の増大、および表面に賦与された微細構造によるピン止め効果により転落性が低下することと対応している。

さらに、物理的および化学的手法を併用し表面改質した薄膜の濡れ性の評価を行った。表面改質後の薄膜においてグラフト層の膜厚により濡れ性に大きな差異が観測された。LS200_PFA_thin の接触角は、パターンに対して平行方向で 123° 、垂直方向で 141° と LS200_P(MMA-co-BIEM) と同様に濡れの異方性が観測された (Figure 4-16g,h.)。一方で、LS200_PFA_thick では濡れの異方性が消失し、その接触角は parallel 方向で 121° 、orthogonal 方向で 118° と flat_PFA_thick と同等の値を示した (Figure 4-16i,j.)。これは、PFA- C_8 グラフト層により表面微細構造が埋もれ (Figure 4-8b.)、濡れのエネルギー障壁である空気層が消失したことに対応する。また、動的接触角測定において、LS200_PFA_thin では parallel 方向において $\theta_a = 132^\circ$ 、 $\theta_r = 115^\circ$ 、 $\alpha_s = 12^\circ$ 、orthogonal 方向において $\theta_a = 153^\circ$ 、 $\theta_r = 115^\circ$ 、 $\alpha_s = 23^\circ$ と異方性が観測されたのに対し、LS200_PFA_thick では濡れの異方性が消失した。

Pillar パターンを賦与した P(MMA-co-BIEM) 薄膜表面に PFA- C_8 をグラフトした薄膜においてもグラフト層の膜厚によりその濡れ性に大きな差異がみられた。PFA- C_8 グラフト層形成後も表面形状を保持していた Pillar_PFA_thin は静的接触角が 150° 以上である超撥水性を示した (Figure 4-16k.)。ここで、この超撥水性は SI-ATRP 法による化学的改質およびナノインプリント法による物理的改質それぞれ単独ではなし得なかった新規機能である。Figure 4-7c. に示す AFM 像より求めた f は 0.34 であり、式 (4-10) より算出した見かけの接触角は 147° と実測値 ($>150^\circ$) より低い値となった。これは、空気層による濡れのエネルギー障壁および Pillar パターンによるピン止め効果の相乗効果に由来すると考えられる。また、Pillar_PFA_thin の動的接触角は $\theta_a = 155^\circ$ 、 $\theta_r = 132^\circ$ 、 $\alpha_s = 8^\circ$ であった。ここで、Pillar_PFA_thin の前進接触角と後退接触角の差であるヒステリシスは 23° であり flat_PFA_thin と比較して増加したものの、より高い静的接触角および低い転落角を示した。これらの結果は、微細構造を有する薄膜上に膜厚を制御した PFA- C_8 グラフト層を形成することで撥水性および自己洗浄性が向上することを示している。一方で、PFA- C_8 グラフト後に表面形状が消失した Pillar_PFA_thick では flat_PFA_thick と同様の接触角を示した (Figure 4-16l.)。

これらの結果は、物理的および化学的手法を組み合わせた表面改質において、その表面微細構造サイズおよび化学修飾層の膜厚を精密に制御する必要

があることを示している。また、ナノインプリント法による物理的改質および SI-ATRP 法による化学的表面改質を組み合わせることで、それぞれ単独ではなし得ない機能の発現を達成した。

Table 4-4. Static water (2 μ L) contact angles and dynamic water (20 μ L) contact angles of before and after surface modified P(MMA-*co*-BIEM) thin films. (θ_s : static contact angle, θ_a : advancing contact angle, θ_r : receding contact angle, α_s : sliding angle).

sample name	θ_s /deg	Dynamic contact angle		
		θ_a / deg	θ_r / deg	α_s / deg
flat_P(MMA- <i>co</i> -BIEM)	74 $\pm$ 1	83 $\pm$ 1	65 $\pm$ 5	40 $\pm$ 1
flat_PFA_thin	122 $\pm$ 1	124 $\pm$ 0.1	113 $\pm$ 2	11 $\pm$ 1
flat_PFA_thick	123 $\pm$ 1	123 $\pm$ 1	105 $\pm$ 2	20 $\pm$ 2
LS200_P(MMA- <i>co</i> -BIEM)_P	71 $\pm$ 1	85 $\pm$ 3	36 $\pm$ 6	43 $\pm$ 2
LS200_P(MMA- <i>co</i> -BIEM)_O	132 $\pm$ 3	(124 $\pm$ 11)	(78 $\pm$ 11)	>90
Pillar_P(MMA- <i>co</i> -BIEM)	98 $\pm$ 5	(105 $\pm$ 2)	(63 $\pm$ 6)	> 90
LS200_PFA_thin_P	123 $\pm$ 1	132 $\pm$ 3	115 $\pm$ 2	12 $\pm$ 1
LS200_PFA_thin_O	141 $\pm$ 2	153 $\pm$ 5	115 $\pm$ 3	23 $\pm$ 1
LS200_PFA_thick_P	121 $\pm$ 2	127 $\pm$ 1	106 $\pm$ 1	18 $\pm$ 1
LS200_PFA_thick_O	118 $\pm$ 2	125 $\pm$ 1	109 $\pm$ 2	19 $\pm$ 2
Pillar_PFA_thin	> 150	155 $\pm$ 1	132 $\pm$ 6	8 $\pm$ 1
Pillar_PFA_thick	121 $\pm$ 3	126 $\pm$ 1	106 $\pm$ 1	21 $\pm$ 1

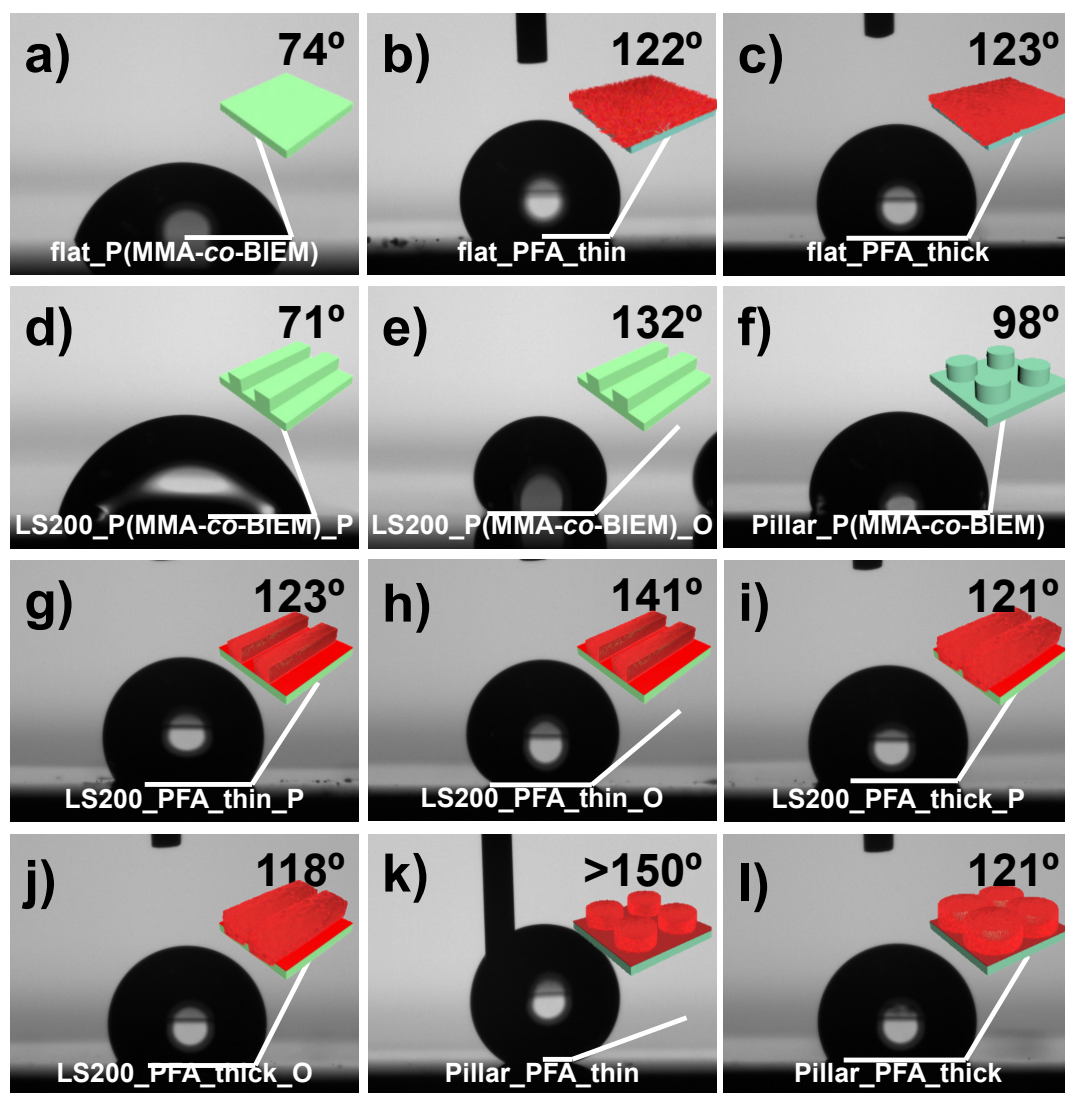


Figure 4-16 Static water contact angles and pictures of water droplets on the surface modified P(MMA-co-BIEM) thin films.

4.4 結言

第4章では、高分子材料表面の物理的・化学的性質の精密制御を行い、その表面特性および分子鎖凝集構造解析を行った。

材料表面の物理的・化学的性質および分子鎖凝集構造は濡れ性、接着性、耐摩耗性といった表面特性に大きな影響を及ぼす。これまで、材料表面の化学的もしくは物理的性質をそれぞれ単独で精密制御した例はあるが、これらを同時かつ系統的に制御した例は少ない。

そこで、ナノインプリント法および SI-ATRP 法を併用した表面特性の精密制御を行い、放射光を用いた X 線構造解析手法に基づく分子鎖凝集構造解析および表面特性の評価を行った。微細構造を賦与した P(MMA-*co*-BIEM) 薄膜から SI-ATRP 法により側鎖に R_f 基を有する FA- C_8 をグラフトすることで、表面の物理的・化学的性質を精密制御した。ここで、微細構造のサイズと比較して表面グラフト層の膜厚が厚いとその形状が消失するため、ナノインプリント法と SI-ATRP 法を組み合わせた表面改質において、そのグラフト層を精密に制御する必要があることを見出した。放射光を用いた X 線構造解析手法に基づき P(MMA-*co*-BIEM) 表面にグラフトした PFA- C_8 鎖はパターンの有無によらず側鎖 R_f 基が表面に偏析しラメラ構造を形成することを明らかにした。また、表面の物理的・化学的性質を同時に精密制御することで、それぞれ単独での表面改質ではなし得なかった超撥水性を発現した。

これらの結果は、ナノインプリント法による表面微細構造賦与および SI-ATRP 法による表面グラフト層の形成を併用した表面改質により、それぞれ単独では達成できない新規機能が発現することを示している。本表面改質手法は身近な材料への応用が期待され、例えば無反射特性を有するモスアイ構造の表面に撥水・撥油性を示す PFA- C_8 をグラフトすることで、指紋付着および光の映り込みを同時に軽減する保護フィルムへの展開が可能である。このように本表面改質手法は学術的のみならず工業的にも有用であると期待できる。

4.5 参考文献

- 1 M. Kobayashi, Y. Terayama, H. Yamaguchi, M. Terada, D. Murakami, K. Ishihara & A. Takahara, Wettability and antifouling behavior on the surfaces of superhydrophilic polymer brushes, *Langmuir*, **28**, 7212 (2012).
- 2 M. Kobayashi, M. Terada & A. Takahara, Reversible adhesive-free nanoscale adhesion utilizing oppositely charged polyelectrolyte brushes, *Soft Matter*, **7**, 5717 (2011).
- 3 T. Ishikawa, M. Kobayashi & A. Takahara, Macroscopic frictional properties of poly(1-(2-methacryloyloxy)ethyl-3-butyl Imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide) brush surfaces in an ionic liquid, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 1120 (2010).
- 4 M. Kobayashi & A. Takahara, Tribological properties of hydrophilic polymer brushes under wet conditions, *The Chemical Record*, **10**, 208 (2010).
- 5 W. Barthlott & C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, **202**, 1 (1997).
- 6 K. Koch, B. Bhushan & W. Barthlott, Multifunctional surface structures of plants: An inspiration for biomimetics, *Prog. Mater. Sci.*, **54**, 137 (2009).
- 7 バイオミメティクス研究会編、『次世代バイオミメティクス研究の最前線』、シーエムシー出版 (2011).
- 8 D. G. Stavenga, S. Foletti, G. Palasantzas & K. Arikawa, Light on the moth-eye corneal nipple array of butterflies, *Proc. R. Soc. B*, **273**, 661 (2006).
- 9 藤本登企画編集、『濡れと(超)撥水、(超)親水技術、そのコントロール』、技術情報協会 (2007).
- 10 M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register & D. H. Adamson, Block copolymer lithography: Periodic arrays of $\sim 10^{11}$ holes in 1 square centimeter, *Science*, **276**, 1401 (1997).
- 11 A. N. Broers, J. M. E. Harper & W. W. Molzen, 250 Å linewidths with PMMA electron resist, *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 392 (1978).
- 12 P. B. Fischer & S. Y. Chou, 10 nm electron beam lithography and sub 50

- nm overlay using a modified scanning electron microscope, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2989 (1993).
- 13 M. Kobayashi, H. Yshuda & K. Kubodera, *JPpatent*, 1979_022389 (1979).
 - 14 S. Y. Chou, P. R. Krauss & P. J. Renstrom, Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3114 (1995).
 - 15 S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo & L. Zhuang, Sub-10 nm imprint lithography and applications, *J. Vac. Sci. Technol., B*, **15**, 2897 (1997).
 - 16 S. Fujimori, Fine pattern fabrication by the molded mask method (nanoimprint lithography) in the 1970s, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 06FH01 (2009).
 - 17 S. Yamamoto, M. Ejaz, Y. Tsujii, M. Matsumoto & T. Fukuda, Surface interaction forces of well-defined, high-density polymer brushes studied by atomic force microscopy. 1. Effect of chain length, *Macromolecules*, **33**, 5602 (2000).
 - 18 M. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohno, Y. Tsujii & T. Fukuda, Controlled graft polymerization of methyl methacrylate on silicon substrate by the combined use of the Langmuir–Blodgett and atom transfer radical polymerization techniques, *Macromolecules*, **31**, 5934 (1998).
 - 19 M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier & G. K. Hamer, Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process, *Macromolecules*, **26**, 2987 (1993).
 - 20 J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo & S. H. Thang, Living free-radical polymerization by reversible addition–fragmentation chain transfer: The RAFT process, *Macromolecules*, **31**, 5559 (1998).
 - 21 M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto & T. Higashimura, Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: Possibility of living radical

- polymerization, *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995).
- 22 J.-S. Wang & K. Matyjaszewski, Controlled "living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995).
- 23 H. Yamaguchi, K. Honda, M. Kobayashi, M. Morita, H. Masunaga, O. Sakata, S. Sasaki & A. Takahara, Molecular aggregation state of surface-grafted poly{2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate} thin film analyzed by grazing incidence X-ray diffraction, *Polym. J.*, **40**, 854 (2008).
- 24 H. Yamaguchi, M. Kikuchi, M. Kobayashi, H. Ogawa, H. Masunaga, O. Sakata & A. Takahara, Influence of molecular weight dispersity of poly{2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate} brushes on their molecular aggregation states and wetting behavior, *Macromolecules*, **45**, 1509 (2012).
- 25 T. Kimura, M. Kobayashi, M. Morita & A. Takahara, Preparation of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) film with a hydrophilic surface by direct surface-initiated atom transfer radical polymerization without pretreatment, *Chem. Lett.*, **38**, 446 (2009).
- 26 T. Matsugi, J. Saito, N. Kawahara, S. Matsuo, H. Kaneko, N. Kashiwa, M. Kobayashi & A. Takahara, Surface modification of polypropylene molded sheets by means of surface-initiated ATRP of methacrylates, *Polym. J.*, **41**, 547 (2009).
- 27 T. Yano, W. O. Yah, H. Yamaguchi, Y. Terayama, M. Nishihara, M. Kobayashi & A. Takahara, Precise control of surface physicochemical properties for electrospun fiber mats by surface-initiated radical polymerization, *Polym. J.*, **43**, 838 (2011).
- 28 M. Kobayashi, T. Matsugi, J. Saito, J. Imuta, N. Kashiwa & A. Takahara, Direct modification of polyolefin films by surface-initiated polymerization of a phosphobetaine monomer, *Polymer Chemistry*, **4**, 731 (2013).
- 29 K. L. Beers, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, S. S. Sheiko & M. Möller, The synthesis of densely grafted copolymers by atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, **31**, 9413 (1998).
- 30 E. G. Shafrin & W. A. Zisman, Constitutive relations in the wetting of low

- energy surfaces and the theory of the retraction method of preparing monolayers, *J. Phys. Chem.*, **64**, 519 (1960).
- 31 A. G. Pittman & B. A. Ludwig, Effect of polymer crystallinity on the wetting properties of certain fluoroalkyl acrylates, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **7**, 3053 (1969).
- 32 B. Ameduri, R. Bongiovanni, V. Lombardi, A. Pollicino, A. Priola & A. Recca, Effect of the structural parameters of a series of fluoromonoacrylates on the surface properties of cured films, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 4227 (2001).
- 33 M. Hikita, K. Tanaka, T. Nakamura, T. Kajiyama & A. Takahara, Aggregation states and surface wettability in films of poly(styrene-block-2-perfluorooctyl ethyl acrylate) diblock copolymers synthesized by atom transfer radical polymerization, *Langmuir*, **20**, 5304 (2004).
- 34 K. Honda, M. Morita & A. Takahara, Room-temperature fabrication of nanotexture in crystalline poly(fluoroalkyl acrylate) thin film, *Soft Matter*, **4**, 1400 (2008).
- 35 K. Honda, M. Morita, O. Sakata, S. Sasaki & A. Takahara, Effect of surface molecular aggregation state and surface molecular motion on wetting behavior of water on poly(fluoroalkyl methacrylate) thin films, *Macromolecules*, **43**, 454 (2009).
- 36 K. Honda, H. Yamaguchi, T. Kimura, Y. Terayama, M. Kobayashi, M. Morita, S. Sasaki, O. Sakata, N. Torikai, K. Ishihara & A. Takahara, Precise design of surface nano-texture and surface chemistry of polymeric solids, *Compos. Interfaces*, **16**, 519 (2009).
- 37 K. Honda, M. Morita, H. Otsuka & A. Takahara, Molecular aggregation structure and surface properties of poly(fluoroalkyl acrylate) thin films, *Macromolecules*, **38**, 5699 (2005).
- 38 本田幸司、九州大学大学院 工学府 物質創造工学専攻 博士論文 (2008).
- 39 山口央基、九州大学大学院 工学府 物質創造工学専攻 博士論文

- (2011).
- 40 M. Kobayashi & A. Takahara, Synthesis and frictional properties of poly(2,3-dihydroxypropyl methacrylate) brush prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization, *Chem. Lett.*, **34**, 1582 (2005).
 - 41 K. Ohno, T. Morinaga, K. Koh, Y. Tsujii & T. Fukuda, Synthesis of monodisperse silica particles coated with well-defined, high-density polymer brushes by surface-initiated atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, **38**, 2137 (2005).
 - 42 日本表面科学会編、『X線光電子分光法』、丸善出版 (1998).
 - 43 S. Tanuma, C. J. Powell & D. R. Penn, Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range, *Surf. Interface Anal.*, **21**, 165 (1994).
 - 44 P.-L. Girard-Lauriault, I. Retzko, S. Swaraj, N. Matsubayashi, T. Gross, R. Mix & W. E. S. Unger, Non-destructive sub-surface chemical characterization of air-exposed plasma polymers by energy-resolved XPS, *Plasma Processes Polym.*, **7**, 474 (2010).
 - 45 T. Miyayama, N. Sanada, S. R. Bryan, J. S. Hammond & M. Suzuki, Removal of Ar⁺ beam-induced damaged layers from polyimide surfaces with argon gas cluster ion beams, *Surf. Interface Anal.*, **42**, 1453 (2010).
 - 46 T. Miyayama, N. Sanada, M. Suzuki, J. S. Hammond, S. Q. D. Si & A. Takahara, X-ray photoelectron spectroscopy study of polyimide thin films with Ar cluster ion depth profiling, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **28**, L1 (2010).
 - 47 H. Ogawa, H. Masunaga, S. Sasaki, S. Goto, T. Tanaka, T. Seike, S. Takahashi, K. Takeshita, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, Y. Furukawa, T. Matsushita, Y. Ishizawa, N. Yagi, M. Takata, H. Kitamura, A. Takahara, K. Sakurai, K. Tashiro, T. Kanaya, Y. Amemiya, K. Horie, M. Takenaka, H. Jinnai, H. Okuda, I. Akiba, I. Takahashi, K. Yamamoto, M. Hikosaka, S. Sakurai, Y. Shinohara, Y. Sugihara & A. Okada, Experimental station for multiscale surface structural analyses of soft-material films at SPring-8 via a GISWAX/GIXD/XR-integrated system, *Polym. J.*, **45**, 109 (2013).
 - 48 C. W. Extrand & Y. Kumagai, An experimental study of contact angle

- hysteresis, *J. Colloid Interface Sci.*, **191**, 378 (1997).
- 49 A. B. D. Cassie & S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, **40**, 546 (1944).
- 50 J. P. Youngblood & T. J. McCarthy, Ultrahydrophobic polymer surfaces prepared by simultaneous ablation of polypropylene and sputtering of poly(tetrafluoroethylene) using radio frequency plasma, *Macromolecules*, **32**, 6800 (1999).
- 51 Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe & K. Hashimoto, Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets, *Langmuir*, **18**, 5818 (2002).

第 5 章

結論

総括

本論文は、ナノインプリント法により高分子薄膜表面に賦与した微細構造の非破壊精密評価法の確立、有機薄膜太陽電池および新規表面改質手法への応用に関する研究結果をまとめたものである。以下に、その成果を総括する。

第 1 章では、表面微細加工法であるナノインプリント法の概要および他の微細加工法に対する優位性、ナノインプリント法により形成される微細構造の応用・展開を示し、本研究の目的を述べた。

第 2 章では、ナノインプリント法により高分子材料の表面および内部に賦与した微細構造を放射光を用いた超小角 X 線散乱測定に基づき非破壊かつ精密に評価した。小角 X 線散乱の X 線源として、輝度および指向性がきわめて高い放射光を用いることで、サブミクロンスケールの構造体の評価が可能であることを確認した。微細構造を賦与した高分子薄膜の放射光を用いた超小角 X 線散乱測定において材料表面および‘埋もれた’微細構造に由来する回折斑点が明瞭に観測され、得られた散乱像を解析することでその構造の非破壊精密評価が可能であることを示した。

第 3 章では、ナノインプリント法により電子供与体/電子受容体界面に秩序構造を導入した秩序ヘテロ接合型有機薄膜太陽電池 (OHJ-OPV) の‘埋もれた’微細構造および分子鎖凝集構造解析を行った。OPVs に広く用いられている poly(3-hexylthiophene-2,5-yl) (P3HT) と [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) の界面にナノインプリント法により秩序構造を賦与し OHJ-OPV の調製を行った。放射光を用いた小角 X 線散乱測定に基づく構造解析より、P3HT 薄膜への PCBM の積層に伴い P3HT 非晶相への PCBM の拡散により P3HT のライン幅が増加し、P3HT/PCBM 界面の広がりにはガウス分布に従うことを明らかにした。また、微小角入射広角 X 線回折測定より、表面に微細構造を賦与した P3HT 鎖は主鎖が基板に対して垂直に配向した vertical 構造を形成し、またチオフェン環がラインパターン方向に配列した特異的な分子鎖凝集構造を形成していることを明らかにした。

第4章では、ナノインプリント法と表面開始原子移動ラジカル重合 (SI-ATRP) 法との併用に基づく、材料表面の物理的・化学的性質の精密制御および表面特性の評価を行った。表面改質に用いる材料として、ATRP 開始剤部位を導入した poly(methyl methacrylate) 誘導体 (P(MMA-co-BIEM)) 薄膜を用いた。ナノインプリント法により表面微細構造を賦与した P(MMA-co-BIEM) 薄膜表面から SI-ATRP 法により側鎖にフッ化アルキル (R_f) 基を有する 2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate (FA-C₈) をグラフトし、表面特性の制御を行った。X 線光電子分光測定および微小角入射広角 X 線回折測定より、基板の表面形状によらず PFA-C₈ の側鎖 R_f 基は薄膜最表面に偏析し結晶化していることを明らかにした。また、表面の物理的および化学的性質を同時に精密制御することでそれぞれ単独ではなし得ない、新規機能を発現することを見出し、ナノインプリント法及び SI-ATRP を併用した表面改質手法が新規高機能性材料の調製に有用であることを示した。

第5章では、本論文を総括した。

ナノインプリント法は、1970 年代に日本電信電話公社 (現 NTT) の近藤らによりその概念が提唱され、1990 年代に Stephen Y. Chou 教授らにより飛躍的に進展を遂げた。本手法は、広面積かつ高解像でのパターンニングが可能であり、さらに低コストかつ生産性に優れるため、工業的にも有用な表面微細加工法である。デバイスへの応用に当たり形成した微細構造や分子鎖凝集構造を明らかにすることは非常に重要である。本研究では放射光を用いた X 線構造評価手法を用いることでこれらの構造を明らかにした。また、ナノインプリント法による材料表面の物理的改質に合わせ、化学手改質手法を組み合わせることで、それぞれ単独ではなし得ない、新規機能の発現が可能であることを見出した。これらの成果は、ナノインプリント法の化学と工業における、さらなる発展と応用を開拓するものである。

最後に本研究が、ナノインプリント技術および放射光を用いた X 線構造解析手法の更なる発展の布石となることを切に願う。

謝辞

本論文は、九州大学 先導物質化学研究所 分子集積部門 高原 淳 教授の懇切丁寧なるご指導のもとに作成したものであり、常日頃より多くのご意見、ご鞭撻を賜りました事に心より感謝申し上げる次第であります。

本論文の執筆にあたり、有益なご指示、ご助言を頂きました、九州大学大学院 工学府 田中 敬二 教授、深井 潤 教授に心より感謝申し上げます。

本研究に関して終始手厚いご指導を賜りました、九州大学 先導物質化学研究所 分子集積部門 大塚 英幸 准教授（現 東京工業大学 大学院理工学研究科 教授）に心より感謝いたします。

本研究を進めるに当たり、常日頃より励まして頂き、有意義な討論をして頂きました、九州大学 先導物質化学研究所 分子集積部門、檜垣 勇次 助教および平井 智康 助教に心より厚く御礼申し上げます。

放射光を用いた X 線構造解析を進めるに当たりご指導頂きました、(独)高輝度光科学研究センター 増永 啓康 博士、小川 紘樹 博士、JST, ERATO 高原ソフト界面プロジェクト星野 大樹 博士、村上 大樹 博士をはじめとする関係各位の皆様に深く感謝申し上げます。

研究遂行にあたり御協力頂きました、宮本 愛子 テクニカルスタッフに深く感謝致します。研究活動に際し便宜を図って下さいました、九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 事務職員、九州大学大学院 工学府 応用化学部門機能コース 事務職員、九州大学先導物質化学研究所 事務職員の皆様に深く感謝致します。

研究を進めるに当たり、数々の御助言、御協力を頂きました高原研究室の職員、卒業生、在学生の皆様に深く感謝いたします。

最後に、有意義な学生生活を送るに際し、様々な面でご支援を頂きました父 篠原 道廣、母 篠原 みち子、兄、篠原 大作、弟 篠原 大志に心から感謝いたします。

平成 26 年 1 月