

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年2月17日現在

機関番号：32660
研究種目：研究活動スタート支援
研究期間：2010～2011
課題番号：22850017
研究課題名（和文）自己組織化ナノパターンニングによる量子ドット配列のナノ光学物性の解明
研究課題名（英文）Self-assembled lithography of semiconductor quantum dots on templates fabricated from mixed Langmuir – Blodgett films
研究代表者
渡邊 智 (Watanabe Satoshi)
研究者番号：80579839

研究成果の概要（和文）：

これまでに困難であった混合LB膜の相分離構造を利用した半導体量子ドットの2次元パターンニングに成功した。半導体量子ドットのパターンから可視領域の発光が観察でき、発光素子として機能することがわかった。以上の結果より、自己組織化過程のみを用いて半導体量子ドットパターンを作製することができた。この手法は、半導体量子ドットパターンを低コスト、低エネルギー、少ないプロセスで作製でき、エレクトロニクスやフォトニクスの分野で新たな作製技術としての応用されることが期待できる。

研究成果の概要（英文）：

We discuss two-dimensional patterning of semiconductor quantum dots on templates fabricated from mixed LB films using self-assembled process only. The patterned films consisting of quantum dots serve as emitting devices. The results indicate that the patterned phosphor films can be fabricated using self-assembled processes only, and this technique has a large potential for fabrication of patterned phosphor films in electronics and photonics fields with low-cost and energy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,250,000	375,000	1,625,000
2011 年度	1,150,000	345,000	1,495,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：物理化学、界面化学

科研費の分科・細目：機能物質化学

キーワード：混合LB膜、自己組織化、相分離構造、半導体量子ドット、蛍光

1. 研究開始当初の背景

ナノ構造体を低コスト、低エネルギー、小さな設備で作製することができる可能性を有するボトムアップテクノロジーが近年注目されている。特に混合Langmuir-Blodgett (LB) 膜中に形成する相分離構造は、有機超薄膜中に自発的にパターンを作製できる技術として期待されてきた。我々はこれまでに2種類ないしは3種類の両親媒性分子の分子間相互作用を系統的に調節することで、ナノメートルスケールの相分離構造を形成する手法を見出した。さらに、実験条件を調整することで、従来の円盤ドメイン構造だけでなく、周期的なナノワイヤー構造、螺旋構造といった特異的な相分離構造を形成することも明らかにした。(図1)

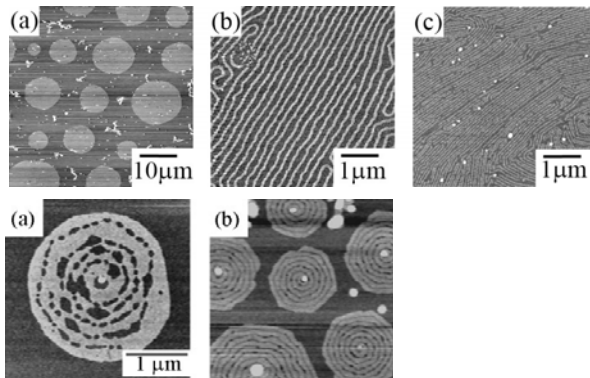


図1 混合LB膜の原子間力顕微鏡像 M. Matsumoto et al., 2007, 19, 3668.

シランカップリング剤を用いて混合LB膜を作製することで、相分離構造を基板上へ固定することができる。このテンプレートを用いて銅、金ナノ粒子、J会合体を形成する色素、シリカナノ粒子、チタン薄膜のパターニングができたことを報告している。

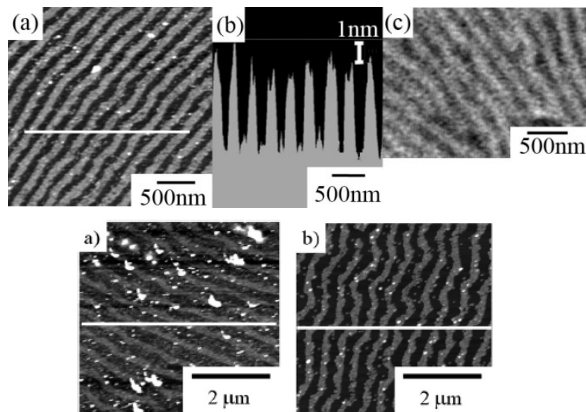


図2 銅と金ナノ粒子パターン (S. Watanabe et al., Langmuir 2008, 24, 8735 及び J. Mater. Chem, 2009, 19,

本研究の手法は機能性物性を直接テンプレート上へ固定することができるために、プロセス数が少なく、物質消費も抑えることができる。このメリットを生かすために、光電変換素子や発光素子材料として注目されている半導体ナノ粒子に注目した。

2. 研究の目的

そこで本研究ではこの混合LB膜の相分離構造をテンプレートとして利用することで、半導体量子ドットの2次元パターンニングを行った。液相還元法を用いて半導体量子ドットを合成し、パターン作製も液相吸着法を用いた。自己組織化過程のみで2次元発光パターンを作製することで、低コストかつ低エネルギーな作成技術の確立を行った。

3. 研究の方法

(1) 半導体量子ドットの粒子の合成

液相還元法によってCdSナノ粒子とCdSe/ZnSナノ粒子を合成した。各々の粒子径、光学特性に関する同定を行い、半導体量子ドットとして機能することがわかった。

(2) 両親媒性分子の合成

フッ化炭素鎖と炭化水素鎖を併せ持つハイブリッドカルボン酸を合成した。フッ化炭素鎖長と炭化水素鎖長の異なる10種類のハイブリッドカルボン酸を合成した。H-NMR、GC-MS、IR等で目的物の合成を確認した。

(3) 混合LB膜の作製

長鎖脂肪酸、ハイブリッドカルボン酸、シランカップリング剤を用いた3成分混合LB膜を作製した。実験条件を調整することで、マイクロメートルからナノメートルの範囲で形状やサイズを制御することがわかった。

(4) 半導体量子ドットの固定

3成分混合LB膜をテンプレート化し、末端に官能基を有するシランカップリング剤で表面修飾を行った。このテンプレートを半導体量子ドット分散溶液に浸漬し、半導体量子ドットをテンプレート上へ固定した。

(5) 形状および光学物性評価

原子間力顕微鏡と走査型電子顕微鏡の観察を行ったところ、半導体量子ドットはテンプレート上で粒子1層分の単粒子膜を形成していた。実験条件を調整することで、この半導体量子ドット膜中の粒子密度を制御することが可能であった。蛍光顕微鏡観察をしたところ、半導体量子ドット膜からのみ蛍光発光が観察できたので、発光素子として機能することがわかった。

4. 研究成果

①下相水温度を調節し、相分離構造を精密に制御

脂肪酸とハイブリッドカルボン酸の2成分混合LB膜を作製する条件を検討した。今回は下相水温度に着目して、水面上のLangmuir膜中の相分離構造を直接観察できるブリュースター角顕微鏡を用いて相分離構造の観察を行った。

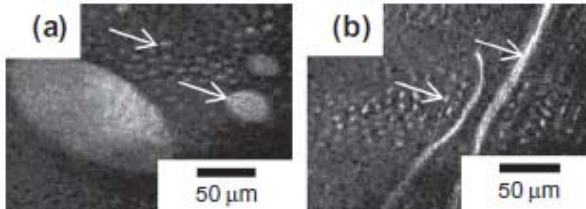


図3 混合Langmuir膜の相分離構造 (研究成果①より)

図3より、水面上の相分離構造を観察でき、(a)下相水温度30°Cから(b)10°Cへ減少させると、相分離構造が水面上で円盤からワイヤーへと可逆的に変化することがわかった。一方、低温で混合Langmuir膜を作製し、下相水温度を上昇させると、相分離構造は円盤が得られたが、サイズは(a)と比べて小さかった。相分離構造の形状は可逆的に変化するが、サイズには熱履歴が見られることがわかる。このことから、混合Langmuir膜に加熱もしくは冷却処理を行うことで、相分離構造のサイズを精密に制御できることが示唆された。

②半導体量子ドットパターンの形成

混合LB膜からテンプレートを作製し、半導体量子ドットのパターン作製を行った。半導体量子ドットパターン作製条件を検討するために、テンプレートは典型的なマイクロメートルスケールの相分離構造を有するものを用いた。

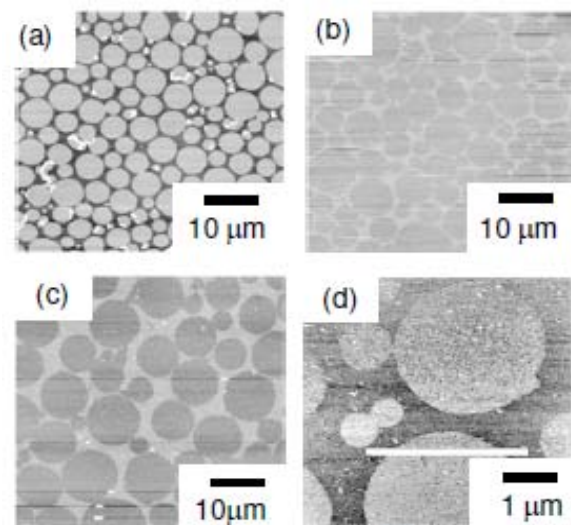


図4 半導体量子ドットパターンの作製手順 (研究成果③より)

図3の(a)混合LB膜、(b)テンプレート、(c)表面修飾テンプレートの原子間力顕微鏡像からテンプレートが形成したことがわかった。この表面修飾テンプレートを半導体量子ドット分散水溶液へ浸漬することで、半導体量子ドットをテンプレート上へ固定した。(b)の原子間力顕微鏡像から、半導体量子ドットが円盤ドメイン領域へ固定できたことがわかった。

③半導体量子ドットパターンの評価

半導体量子ドットパターンの評価を行うために、走査型電子顕微鏡と蛍光顕微鏡を用いて評価を行った。

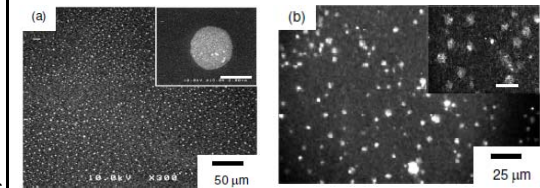


図4 半導体量子ドットパターンの光学物性評価 (研究成果③より)

図4(a)の走査型電子顕微鏡像から、半導体量子ドットが固定された部分の2次電子の放出が増加したことがわかった。また、図4(b)の蛍光顕微鏡から、円盤ドメイン領域から緑色の蛍光発光が観察された。これらから、半導体量子ドットパターンが混合LB膜のテンプレート上に形成し、発光素子として機能することがわかった。作製条件を調節することで、半導体量子ドット膜中の粒子密度を制御できた。

(2)本研究の位置づけとインパクト

有機超薄膜中の自己組織化構造を利用したものにはリン脂質単分子膜中のナノラス構造、ブロックコポリマーの散逸構造が報告されている。これらは固体基板上に自己組織化構造を固定することが難しいが、本研究の混合LB膜はシランカップリング剤が固体基板に化学結合しているためにその構造を固定できる。このために、大気中、水中、低pH環境下においても素子作製やデバイスの機能発現をすることができる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① S. Watanabe, R. Okuda, R. Azumi, H. Sakai, M. Abe, M. Matsumoto, J. Colloid Interface Sci. 2011, 査読有, 363, 379.

② S. Watanabe, H. Hyodo, H. Taguchi, K. Soga, Y. Takanashi, M. Matsumoto, Adv. Funct. Mater. 2011, 査読有, 21,

③ Satoshi Watanabe, Naoya Tamura, Mutsuyoshi Matsumoto, J. Oleo. Sci. 2012, 査読有, in press.

[学会発表] (計10件)

① Satoshi Watanabe, Hiroshi Hyodo, Hirohisa Taguchi, Kohei Soga, Yoshifumi Takanashi, Mutsuyoshi Matsumoto, “Two-Dimensional Patterning of Er³⁺-Doped Nanoparticles using Photolithography”, UK Colloids 2011 (An International Colloid and Surface Science Symposium), London (U. K.), 2011/7/4-6.

② 田村尚也, 渡邊智, 松本睦良, ”混合LB膜の相分離構造を利用した半導体量子ドットのナノパターンニング”, 20th Academic Symposium of MRS-Japan 2010, 横浜市開港記念会館他(神奈川県), 2010/12/20-22.

③ 渡邊智, 田口博久, 兵藤宏, 曾我公平, 高梨良文, 松本睦良, 光リソグラフィを用いたフレキシブル基板への希土類含有ナノ粒子のパターンニング, 2011年春季 第58回 応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学(神奈川県), 2011/3/24

④ 渡邊智, 田村尚也, 秋吉祐里, 横川和哉, 松本睦良, 自己組織化リソグラフィを用いた機能性ナノ材料のダイレクトナノパターンニング, 2011年春季 第58回 応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学(神奈川県), 2011/3/24

⑤ 渡邊智, 兵藤宏, 田口博久, 曾我公平, 高梨良文, 松本睦良, “エッチングフリーフォトリソグラフィによる希土類含有発光薄膜のフレキシブル基板上への作製”, 2011年秋季 第72回 応用物理学学会 学術講演会, 山形大学(山形県), 2011/8/29-9/2

⑥ 渡邊智, 兵藤宏, 田口博久, 曾我公平, 高梨良文, 松本睦良, “焼成フリーなフォトリソグラフィによる希土類含有発光薄膜のプラスチック基板上への作製”, 第63回コロイドおよび界面化学討論会, 京都大学(京都府), 2011/9/7-9/9

⑦ 渡邊智, 秋吉祐里, 松本睦良, ”メタノール/ヘキサンが形成するエマルションと濡れ性パターンを利用した蛍光性色素膜の作製”, 第63回コロイドおよび界面化学討論会, 京都大学(京都府), 2011/9/7-9/9

⑧ 渡邊智, 兵藤宏, 田口博久, 曾我公平, 高梨良文, 松本睦良, ”リフトオフ光リソグラフィを用いた希土類含有発光薄膜のプラスチック基板上へのマイクロパターンニング”, 第21回日本MRS学術シンポジウム, 横浜開港記念会館ほか(神奈川県), 2011/12/19-12/20

⑨ 渡邊智, 兵藤宏, 田口博久, 曾我公平, 高梨良文, 松本睦良, ”焼成不要な光リソグラフィによるフレキシブル希土類発光薄膜の作製とKPFM 観察”, 2012年春季 第59回 応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学 早稲田キャンパス(東京都), 2012/3/15/-3/18

⑩ 渡邊智, 浅沼 武夫, 兵藤 宏, 曾我 公平, 松本 睦良, ”毛細管力リソグラフィ法を用いた希土類含有発光膜の作製”, 2012年春季 第59回 応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学 早稲田キャンパス(東京都), 2012/3/15/-3/18

6. 研究組織

(1)研究代表者

渡邊 智 (Watanabe Satoshi)
東京理科大学・基礎工学部・材料工
学科・助教

研究者番号: 80579839