

## 金微粒子の自己組織化によるストライプ構造形成

(東北大・多元研<sup>\*</sup>, 東北大院・理<sup>\*\*</sup>) 掛札洋平<sup>\*</sup>, 成田慧子<sup>\*\*</sup>, 米田忠弘<sup>\*</sup>

【序】ナノ微粒子とそれらの集合体の作製法およびその物性が近年注目を集めている。それらはエレクトロニクスや触媒、医療など様々な分野で有用である。微粒子を集積化する技術として、自己組織化による配列を用いることで、一般に安価かつ高速に、大面積に規則的なパターンを形成することが可能である。特に、散逸構造と呼ばれる非平衡・非線形現象に基づくダイナミックな規則的パターン形成プロセスを用いた自己組織化構造は、リソグラフィ法を用いずに複雑なパターンを形成できるため、将来のデバイス量産化のために重要である。

本研究では、金コロイドを分散させたメタノール溶媒を半導体基板表面で自然乾燥させると、線幅約 5  $\mu\text{m}$ 、長さ数 mm の金微粒子集合体が規則的に配列した構造が作製されることを見出した。固液気界面近傍を光学顕微鏡によってリアルタイム観察することで、このストライプ構造が stick-slip motion と呼ばれる固液界面の断続的な移動現象によって生成していることが明らかになった。

【実験】実験には CRL 社製、直径 20 nm の金コロイド水溶液を以下のように調製して使用した。金微粒子のみを遠心分離によって沈殿させ、上澄みを除去した後、メタノールなどの溶媒にそれぞれ再分散させた。再分散後の溶液中の金コロイド濃度はすべて  $3.5 \times 10^{11} \text{ ml}^{-1}$  に調製した。

上記の手順によって作製した金コロイド溶液を、GaAs 基板の入ったバイアル瓶中に静かに滴下した。このとき、基板表面と液面のなす角が約  $120^\circ$  になるようにした。その後、室温で自然乾燥させることで溶媒を全て除去した。乾燥後の GaAs 基板表面を、光学顕微鏡 (KH-1300、Hirox 製) および大気中原子間力顕微鏡 (AFM) (XE-100、PSIA 社製)、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。さらに、光学顕微鏡を用いて金微粒子が凝集し、ワイヤ構造を周期的に形成する過程をリアルタイム観察した。

【結果と考察】メタノールを溶媒として用いて作製した試料表面の光学顕微鏡像を図 1 に示す。溶媒の後退方向に対して垂直方向に、線幅約 5  $\mu\text{m}$  のワイヤ構造が多数生成していることが分かった。ワイヤ長は基板のサイズと同等であった。これらのワイヤは約 20  $\mu\text{m}$  の周期で規則的に配列していることが分かった。これらのワイヤはわずかに曲がっているが、これは基板表面に形成される気液界面の形状を反映していると考えられる。すなわち、金微粒子は固液

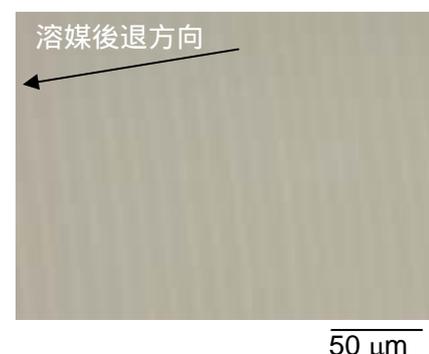


図 1 GaAs 基板表面に生成した金ストライプ構造の光学顕微鏡

気界面近傍で堆積するということを示唆している。

図1に示したストライプ構造表面のAFM観察を行った。その結果を図2に示す。ワイヤの幅及び周期は光学像およびSEM観察像と同等であった。ワイヤの高さは約15nmであり、これは金微粒子1層に相当する。すなわち、生成されたワイヤ構造は金微粒子の単粒子膜であることが分かった。

ストライプ構造の生成メカニズムを明らかにするために、固液気界面近傍のリアルタイム観察を行った。エタノールを溶媒として用いた試料表面におけるワイヤ生成過程の光学顕微鏡像を図3に示す。その結果、以下の3つの段階を経て周期構造が生成しているということが分かった。固液界面近傍において、溶媒はその表面張力と基板-溶媒間の相互作用によって薄く広がる(図3(a))。この溶媒薄膜の厚さが微粒子の粒径以下に減少したとき、微粒子はその場に堆積する(図3(b))。図中黒色のワイヤ部分が金微粒子堆積領域である。これは微粒子近傍で薄膜化した溶媒によって光が散乱されているためであると考えられる。このとき沈殿した粒子は横毛管力とよばれる表面張力由来の引力的相互作用によってよく充填された薄膜を形成する。ここまでは、一般的な微粒子の自己集合過程でよく見られる現象である。ワイヤ形成後、固液界面が突然後退するという現象が観察された(図3(c))。これは、stick-slip motionと呼ばれる界面の断続的な後退現象であり、溶媒の蒸発が進行するにつれて、沈殿した微粒子周辺の溶媒部分に弾性エネルギーが蓄積されることによってもたらされていると考えられる。

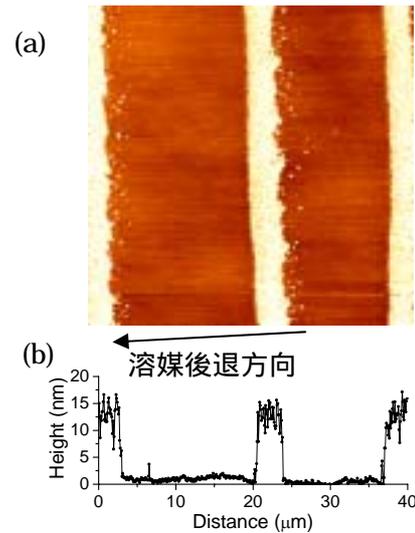


図2(a)金微粒子ストライプ構造のAFM観察像(40 μm × 40 μm)、(b)line profile。

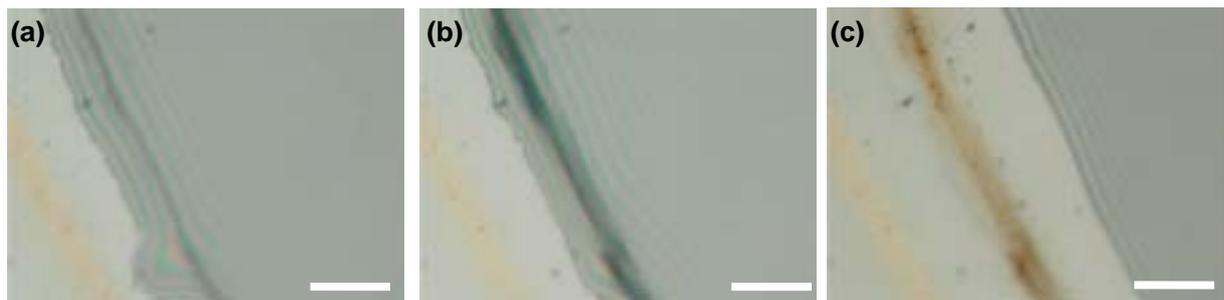


図3 固液気界面近傍のCCD観察像。(a)基板表面に形成された液面、(b)黒色の沈殿物が堆積、(c)固液界面が後退。(Scale bar=35μm)