

1. 緒言

ワイヤやロッドといった幾何学的に特徴的な構造を持つ金属微小物質は、今後の微細導線などへの応用が大いに期待されている。特に、溶液中において金属塩を還元することによってこうした特異的な金属構造体を得る方法は、さまざまな角度から研究されている。しかし、十字型構造など二次元的な金属構造体を得る方法についてはこれまでほとんど研究がなされてこなかった。そこで、本研究では、銀イオンを含む溶液を還元することによって得られる微小物質について、その構造および化学組成の分析を行った。構造観察には走査型顕微鏡(SEM)を、組成分析にはエネルギー分散型 X 線分光法(EDX)および X 線光電子分光(XPS)を用いた。

2. 実験

AgNO₃水溶液とNH₃水溶液を混合してトレンス試薬を調整した。この試薬を脱気処理を施したエタノールと混合した。この溶液に、HCHO水溶液とNaOH水溶液をあらかじめ混合した溶液を加えた。こうして得た溶液を 12 時間静置したところ黒色の沈殿物が生成された。この沈殿物を含む溶液をSi基板上に滴下し乾燥させた試料について、SEM / EDX、XPS分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 SEM 観察による構造分析

得られた試料の SEM 観察を行ったところ、不定形の凝集体粒子の他に、多数の 10 μm 程度の粒径をもつ十字型粒子の生成が確認された。図 1 には、典型的な十字型粒子について拡大観察した SEM 像を示す。この粒子は、中心部(a)に突起状の構造を含んだ十字型の構造をしていることが見て取れる。十字部分の腕の長さを調べたところ、 $5.6 \pm 0.1 \mu\text{m}$ であり、また十字はほぼ直角に交差していることがわかった。さらに、この粒子の十字部分の (b)部の表面はほぼ平坦であるが、その外周部にあたる(c)部近傍からは急な斜面の様相を呈しており、十字型粒子の縁部はエッジ状になっていることが見て取れる。一方、(a)部～(c)部それぞれについて EDX 分析を行ったところ、これらの部位ではほぼ組成は同一であり主として Ag で構成されていることがわかった。

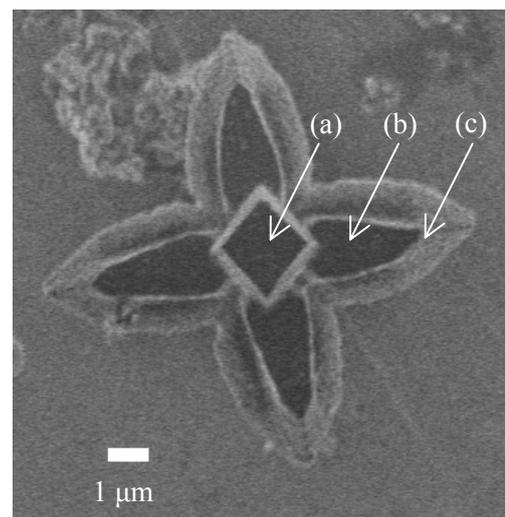


図 1. 得られた試料の SEM 像

なお、別の角度から SEM 観察を行ったところ、中心部の突起と十字型部の先端をつないだ構造は、八面体に近い形状であることがわかった。

3.2 XPS による組成分析

得られた試料の XPS 分析を行ったところ、広域スペクトルからは、Ag, C, O, Si 元素に由来するピークが観測された。

図 2(a)には、Ag 3d スペクトルを示す。ここでは、368.2 eV および 374.2 eV にピークが観測されている。2本のピークのエネルギー差が 6.0 eV であることからこれらのピークは角運動量の異なる Ag 3d_{5/2} と Ag 3d_{3/2} に帰属されると考えられる。また観測された結合エネルギーから、Ag 元素は、金属 Ag (368.2 eV) もしくは Ag 酸化物 (368.2 eV) の化学結合状態で存在し、Ag 炭化物 (368.9 eV) の形態では存在しないものと考えられる。

図 2(b)には、O 1s スペクトルを示す。ここでは、533.1 eV にのみピークが観測されている。この結合エネルギーは SiO₂ に帰属できるものであり、Ag 酸化物 (529.8 eV) とは大きく異なっていた。

以上の分析結果を踏まえると、本方法で得られた十字型粒子は金属 Ag で構成されていると考えられる。

4. まとめ

エタノール中に混合した AgNO₃ 溶液を還元することによって、対称性の高い十字型粒子が生成されることがわかった。EDX および XPS 分析から、こうして得られた十字型粒子は金属 Ag で構成されていると考えられる。

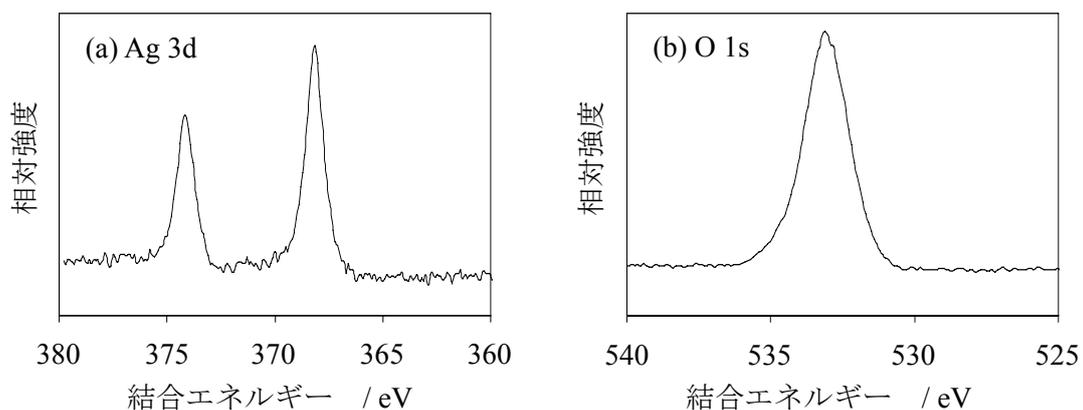


図 2. 得られた試料の XPS スペクトル。(a) Ag 3d スペクトル、(b) O 1s スペクトル