

スパッタ条件が低蒸気圧液体中への金ナノ粒子調製に与える影響

(千葉大院・融合)

○畠山 義清, 大西 慧, 加藤 淳一, 西川 恵子

【序】イオン液体へのスパッタによる金ナノ粒子調製^[1]が報告されて以来、様々な低蒸気圧液体へのスパッタによる金ナノ粒子調製^[2-4]が行われてきている。我々はこれまで、本手法においてイオン液体のカチオン鎖長^[5]やアニオン種の影響、液体温度が調製される粒子に与える影響^[4, 6]を明らかにしてきた。これらから、スパッタ粒子捕獲媒体側の条件により、調製される粒子の大きさ、形状を制御できることが示されている。今回これとは逆に、スパッタの条件を変化させて実験を行った。その結果から、ターゲットとサンプルの距離、ターゲット冷却の有無、電流・電圧が調製される粒子に与える影響について報告を行う。

【実験】これまでの研究を参考に、用いる低蒸気圧液体をイオン液体、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートとした。試料は十分に乾燥させた後、実験に供した。まず、ターゲット-サンプル間距離の影響を明らかにするために、電圧値、電流値を 1000 V、20 mA に固定し、ターゲット-サンプル間距離を 25、50、75 mm と変化させてスパッタを行った。イオン液体の温度は 20 °C に固定した。次に、ターゲットの温度を変化させるために、冷却機構を取り付け、冷却の有無に分けてスパッタを行った。冷却時のターゲットの温度は 20 °C とした。さらに、電圧値を 700、1000 V とした上で、電流値を 20、30、40 mA と変化させてスパッタを行った。これら二種の実験は、イオン液体の温度を 50 °C、電極間距離を 25 mm に固定して行った。得られた粒子の粒径分布解析は、すべて小角 X 線散乱(SAXS)法により、調製直後に行った。

【結果・考察】Fig. 1 にターゲット-サンプル間距離を変化させて得られた SAXS パターンを示した。距離が離れるにつれて、パターンは大きく変化しないが、散乱強度が減少していることがわかる。散乱強度の比率は 25、50、75 mm で比較した場合、1: 0.47: 0.26 であった。これより、イオン液体中の粒子の濃度のみが変化していることが予測される。これらの散乱パターンに対し、理論散乱曲線を用いて fitting(実線)を行い、得られた粒径分布を Fig. 2 に示した。各分布の面積は散

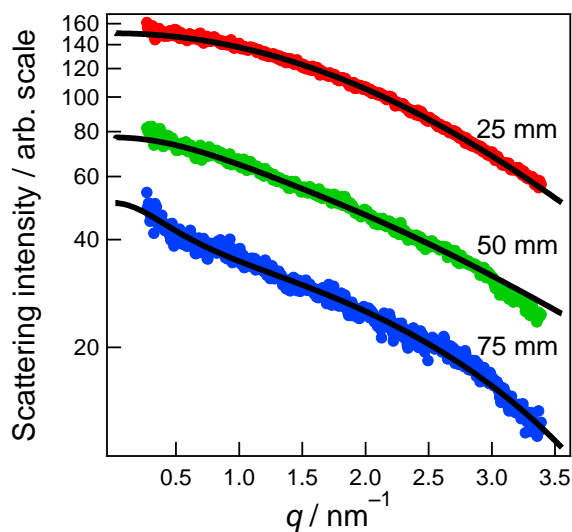


Fig. 1 散乱強度の距離依存

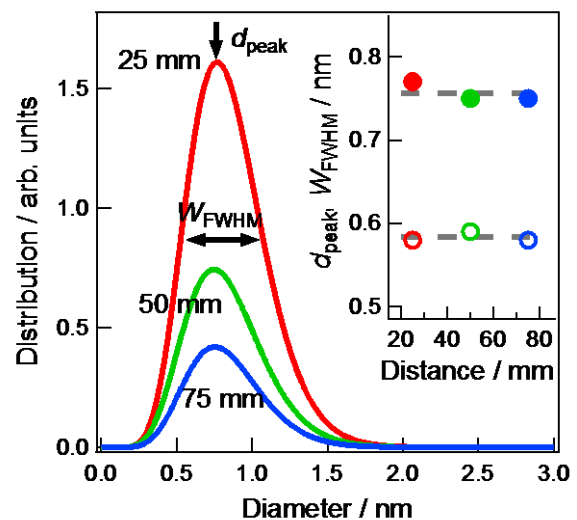


Fig. 2 粒径分布の距離依存

乱強度と同じ比率になっている。挿入図に粒径分布のピーク位置 d_{peak} と半値全幅 W_{FWHM} を示した。これらの値はほぼ変化せず、調製されている粒子の分布傾向はほぼ完全に一致していることがわかる。つまりターゲット-サンプル間距離は生成する粒子の濃度にも影響を与えていることになる。これは液体中に入り込むスパッタ粒子の数が、距離が離れると減ることを示していると同時に、単位時間あたりに液体中に入り込むスパッタ粒子の数が異なっても、生成する粒子の傾向は変わらないということを示している。粒子の形成過程モデルとして表面において成長がはじまるとの予測があるが、本結果より、粒子の形成は主に液体中で起こっていると考えられる。

つぎにターゲット冷却の効果による粒径分布の変化を Fig. 3 に示した。比較のため、冷却機構を取り付ける前のデータも示している。これより、冷却を行った場合には、行わない場合と比べて、0.5 nm 程度小さな粒子が得られていることがわかる。また、冷却機構取り付け前後でも変化しているが、これはターゲット部の熱容量が大きくなり、昇温の程度が小さくなったためであると考えられる。我々は現在、これら冷却による効果は、スパッタ粒子の運動エネルギーの増加、スパッタ粒子のクラスタリングの程度が変化して起きているのではないかと考えている。

Fig. 4 に電圧 700、1000 V において電流値を変化させてスパッタを行い、得られた粒子の粒径分布を示した。この結果より、電流値による影響は分布幅に限定されており、電圧値により粒径を制御できることがわかった。今回行った三つの金ナノ粒子調製実験の結果を総合し、粒子の調製条件の影響や形成過程について講演を行う。

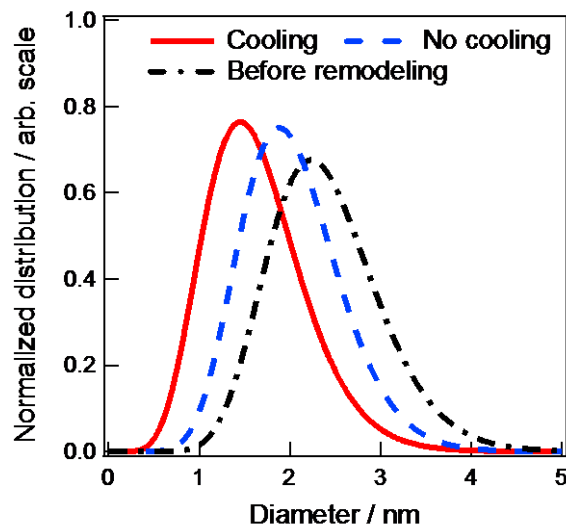


Fig. 3 ターゲット冷却による粒径分布変化

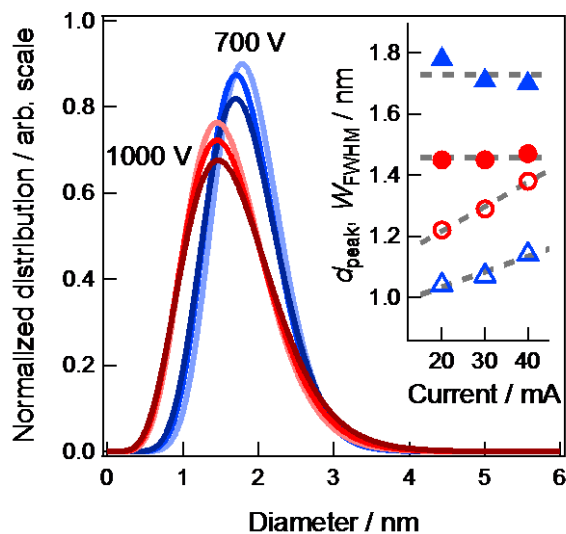


Fig. 4 粒径分布の電圧、電流依存

【参考文献】

- [1] T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*, 243117.
- [2] H. Wender, L. F. Oliveira, A. F. Feil, E. Lissner, P. Migowski, M. R. Meneghetti, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7019.
- [3] Y. Shishino, T. Yonezawa, S. Udagawa, K. Hase, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 703.
- [4] Y. Hatakeyama, T. Morita, S. Takahashi, K. Onishi, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 3279.
- [5] Y. Hatakeyama, M. Okamoto, T. Torimoto, S. Kuwabata, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 3917.
- [6] Y. Hatakeyama, S. Takahashi, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 11098.