

L304

移流集積法を用いたナノ粒子のドット状集積構造形成メカニズム

(京大工)〇(学)三野 泰志・(正)渡邊 哲・(正)宮原 稔*

1. 緒言

ナノ粒子を利用した様々なナノ構造材料やナノデバイスの実現には、粒子の規則構造配列手法の確立が必要である。我々は、蒸発に誘起されて生じる溶媒の対流を利用した、移流集積法に注目しており、これまでにストライプ状粒子膜の形成メカニズムの解明に成功している^[1]。さらに、金ナノ粒子を用いて、ある特定の条件下において、Fig. 2のようなライン状に並んだドット状集積構造が形成されることを発見した^[2]。我々がライン状ドット構造と呼ぶ、この周期構造は、基板の加工なしに形成された高次の階層構造であり、その形成過程の理解が構造制御に向けて非常に重要であると考えている。そこで、本研究では、粒子の種類や粒径、体積分率、蒸発速度がドット状集積構造へ与える影響について詳細に検討を行った。

2. 実験

ナノ粒子の配列は以下のようにして行った。実験の概略図をFig. 1に示す。表面をプラズマ洗浄によって親水化処理した基板を、ナノ粒子サスペンションに垂直に浸して固定した。これを、一定温度に保ったインキュベータ内で静置すると、蒸発に誘起されて生じた溶媒の対流により、粒子がメニスカス先端へ運ばれ、様々な構造を形成する。本実験では、金粒子(60, 100 nm)、シリカ粒子(120 nm)、ポリスチレンラテックス(PSL)粒子(200 nm)を用いた。また、溶媒には水、基板にはカバーガラスを用いた。各粒子について、体積分率 ϕ 、蒸発速度 v_e (インキュベータ内温度 T)を変化させて、配列させた後、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、構造の観察を行った。

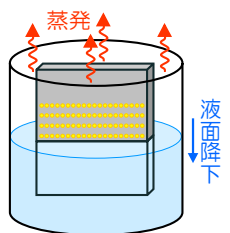
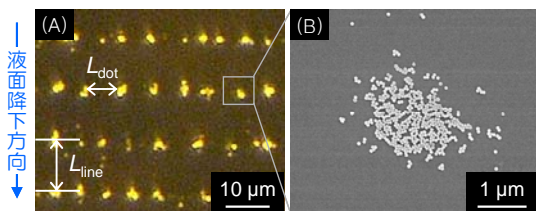


Fig. 1 実験の概略図

3. 結果と考察

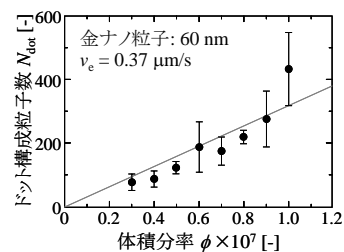
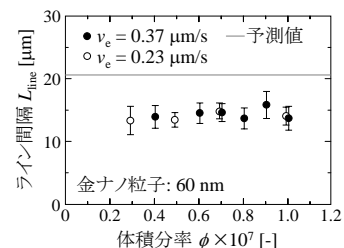
粒径 60 nm の金ナノ粒子が形成したライン状ドット構造の一例をFig. 2に示す。図のように、ライン状ドット構造は、ナノ粒子のドット状集積体(Fig. 2B)が、液面と平行にほぼ一定の間隔 L_{dot} でライン状に配列して、そのラインが液面降下方向に一定の間隔 L_{line} でストライプ状に並んだ 3 次

Fig. 2 ライン状ドット構造 ($\phi = 1.0 \times 10^{-7}$, $v_e = 0.37 \mu\text{m/s}$)

の階層構造になっている(Fig. 2A)。同様の構造は、シリカ粒子とPSL粒子でも形成された。このことから、本構造は、ストライプ状粒子膜が形成されるよりも、さらに低い粒子濃度条件下で、粒子種に依らず、形成される構造であると考えられる。

金ナノ粒子のドット状集積体 1 個の構成粒子数 N_{dot} 、ライン間隔 L_{line} と ϕ の関係を、それぞれFig. 3, Fig. 4に示す。

Fig. 3より、 N_{dot} は ϕ に比例して増加することが分かる。これは、メニスカス先端に運ばれる粒子数は ϕ に比例して増加するが、ドットが形成されるとき L_{dot} は ϕ に依らず、ほぼ一定であるためである。一方で、 L_{line} は、 ϕ に依らず一定であることが分かる(Fig. 4)。これは、ストライプ状粒子膜の結果と同様の傾向であるが、その間隔は、ストライプ状粒子膜の形成モデル^[1]による予測値よりも 5 μm ほど小さくなっている。この原因を明らかにするため、形成過程の直接観察を行ったところ、ストライプ状粒子膜の形成時とは異なる、stick-slipに類似したメニスカス挙動を確認した。このメニスカスの挙動の変化は、堆積部の構造の差異によるものである。すなわち、粒子膜全体でメニスカスを保持するストライプ状粒子膜に対し、ライン状ドット構造は、複数の離散的な点で保持する結果、切断が早まり、また、その切断は協同的に生じるためstick-slip型に変化したと考えられる。

Fig. 3 N_{dot} と ϕ の関係Fig. 4 L_{line} と ϕ の関係

4. 結言

移流集積法を用いて、ナノ粒子のドット状集積構造の作製を行い、種々の因子が構造へ与える影響について検討を行った。その結果、ライン状ドット構造は、粒子種に依らず、非常に低い体積分率条件下において形成されることを明らかにした。また、ストライプ状粒子膜と同様に、構成粒子数は物質収支に従い、ラインの間隔は一定になるが、その形成過程はストライプ状粒子膜とは異なることを示した。

引用文献

[1] S. Watanabe et al., *Langmuir* **2009**, 25, 7287-7295[2] 三野ら, 化学工学会第 41 回秋季大会要旨 **2009**

E-mail: miyahara@cheme.kyoto-u.ac.jp