

銀ナノ微粒子多層膜における周期多層化とその評価

桑島修一郎，吉田郵司，安部浩司，谷垣宣孝，
八瀬清志，長澤 浩，桜井健次

X-Ray Reflectometry Analysis of Periodic Silver Nanoparticles Multilayer

Shuichiro KUWAJIMA, Yuji YOSHIDA, Koji ABE, Nobutaka TANIGAKI,
Kiyoshi YASE, Hiroshi NAGASAWA and Kenji SAKURAI

X線分析の進歩 第33集(2002) 抜刷

Copyright ©
The Discussion Group of X-Ray Analysis,
The Japan Society for Analytical Chemistry

銀ナノ微粒子多層膜における周期多層化とその評価

桑島修一郎, 吉田郵司, 安部浩司, 谷垣宣孝,
八瀬清志, 長澤 浩*, 桜井健次**

(2001年10月29日受理)

X-Ray Reflectometry Analysis of Periodic Silver Nanoparticles Multilayer

(Received 29 October, 2001)

Shuichiro KUWAJIMA, Yuji YOSHIDA, Koji ABE, Nobutaka TANIGAKI,
Kiyoshi YASE, Hiroshi NAGASAWA* and Kenji SAKURAI**

Photonics Research Institute,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
1-1, Higashi 1, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

*Osaka City University

3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585, Japan

**National Institute for Materials Science, Materials Engineering Laboratory
1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

Multilayer structures of silver nanoparticles passivated by alkyl chains are investigated by using X-ray specular reflectometry. In this research, measurements of multilayers with two types of long alkyl chains (C14-Ag and C18-Ag) are carried out. In the profiles, a distinct Bragg reflection peak appears at $\theta = 10.5$ (C14-Ag) and 9.8 (C18-Ag) mrad ($\text{CuK}\alpha$), respectively. We estimate the periods of multilayers at 7.8 nm (C14-Ag) and 8.4 nm (C18-Ag) by a simple layer model. The results show that an alternative hydrocarbon and silver multilayers are formed and therefore the nanoparticles maintain their shapes passivated with long alkyls. Furthermore, the interlayer distances are reflected by the length of long alkyl chains.

[Key words] Silver nanoparticle, Alkyl, Nanoparticles array, Level transfer, Periodic multilayer, X-ray specular reflectivity

産業技術総合研究所光技術研究部門 茨城県つくば市東1-1-1中央第5 〒305-8565

*大阪市立大学 大阪市住吉区杉本3-3-138 〒558-8585

**物質・材料研究機構 材料研究所 茨城県つくば市千現1-2-1 〒305-0047

(Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan **33**, P. 135 ~ 143)

本研究において 銀ナノ微粒子の多層膜を独自に開発した成膜方法により作製し、その膜構造の X線鏡面反射率測定による評価を試みた。アルキル鎖長の異なる2種類の銀ナノ微粒子(C14-Ag, C18-Ag)を用い、それぞれ多層膜を作製して測定した結果、反射率プロファイル中に入射角10.5 mrad (C14-Ag)および9.8 mrad (C18-Ag)に Bragg reflection ピークが観測された。即ち、膜厚方向に周期的な密度分布が存在しており、銀微粒子はその形状を保ったまま多層構造を形成していることが示された。また炭化水素と銀の交互積層を仮定した均一な周期多層膜モデルを用いて層間隔を見積もったところ、鎖長の短いC14-Agでは7.8 nm, C18-Agでは8.4 nmと鎖長を反映した周期構造となっていた。更に、積層数を変えていった場合の層間隔はC14-Agで粒子サイズと同程度であったのに対し、C18-Agでは5層以上で粒子サイズの10%程度短くなっていた。この結果、アルキル鎖長が多層膜の構造形成に大きく影響することが明らかとなった。

[キーワード] 銀ナノ微粒子, アルキル基, ナノ粒子配列, 水平付着法, 周期多層膜, X線鏡面反射率

1. はじめに

近年、ナノ微粒子はパルクでは見られない特異な電氣的・磁氣的特性をあらわすことから、科学的な興味だけでなく工業的な応用の面からも多大な可能性を秘めており、ナノテクノロジーを担う中心的な材料に成りつつあるといえる。このような中、我々は長澤ら¹⁾により独自に開発された銀ナノ微粒子に注目し、その配列制御および構造評価を行ってきた。この金属微粒子は脂肪酸銀塩の単純な熱分解という簡便で安価な方法で得られ、表面を長鎖アルキルで被覆された粒子径5 nm程度の安定な銀微粒子である。これまでに、気水界面上に展開して作製した単粒子膜において2次元の自己組織的な最密パッキング構造を形成すること^{2,3)}、またそれに伴う光学特性をあらわすことを明らかにしている⁴⁾。この微粒子の大きな特徴である表面被覆したアルキル鎖は、粒子間凝集の抑制および粒子間距離の制御が可能である。このアルキル鎖長を制御することで金属・非金属転移を利用したセンサーへの応用を始め(量子効果デバイスなど)、これまで多くの研究例が報告されている^{5,6)}。また、2次元配列から3次元配列へ展開することにより、高度化および集積化を指向した新たな電子デバイス等への応用も考えられ、金属ナノ微粒子の多層化はさらなる高機能性の発現を期待させるものである。本研究では、銀ナノ微粒子薄膜の多層化による3次元的な規則構造制御を目的とし、その界面構造をX線鏡面反射率測定により評価することを試みた。

薄膜表面・界面の構造評価法として、現在のところ電子顕微鏡に代表されるマイクロスコープが一般的であり、これらは実空間観測という点で大変多くの重要な情報を与えてくれる。しかしながら、同時に観測領域の制限や試料へのダメージ、また埋もれた界面構造評価の困難などの問題点を抱えていることも事実である。一方で、非破壊な界面構造評価法として有力なX線鏡面反射率や散漫散乱測定が積極的に用いられてきている^{7,8)}。X線反射率による薄膜構造解析の理論的考察は1950年代すでに構築されており⁹⁾、反射率からは膜厚、密度、表面・界面の粗さ、散漫散乱からは界面粗さの相関等の情報が得られることが知られている。近年の薄膜材料開発の広範な研究展開に伴い、その機能性の発現・向上を大きく支配する界面構造評価の重要性から本手法があらためて注目されてきている。

2. 実験

2.1 試料作製

本研究では鎖長の異なるアルキル基をもつ2種類の脂肪酸 (*n*-tetradecanoic acid: C14, *n*-octadecanoic acid: C18) 銀塩を用いている。それぞれ250 の窒素雰囲気下で熱分解することにより、まず約5nm程度の銀のクラスターが形成され、まだ分解せずに残っていた脂肪酸銀がクラスターを覆うように吸着し結果的に周りをアルキル鎖に覆われた銀ナノ微粒子を得ることができる。この手法の大きな特徴は比較的均一なサイズをもつ粒子を作ることができる点、また通常金属微粒子の作製において粒子同士の凝集が大きな問題となるが、被覆したアルキル鎖によりその影響を受けにくい点などが挙げられる。成膜手順としてはまず気水界面上に単粒子膜を作る必要があるため、それぞれの銀ナノ微粒子をトルエン溶液 (0.2 mg/g) 中に分散させる。その溶液を慎重に Langmuir-Blodgett (LB) トラフ (NL-LB240S-MWC; Nippon Laser & Electronics Lab.) の水面上に展開した後、微粒子の平衡拡散圧がほとんど無くなるまでトルエンを蒸発させることにより銀ナノ微粒子の自己凝集を容易に得ることができる。しかしこの時点ではまだLBトラフ一面にわたる均一な単粒子膜はできておらず、ゆっくりと拡散圧が 15 mNm^{-1} になるまで圧縮することにより均一な単粒子膜を得ている。Langmuir-Schaefer¹⁰⁾ 法を改良した水平付着法により、この単粒子膜を疎水化されたシリコン基板 (100面, 20 mm × 20 mm) 上に単粒子膜のまま壊さずに付着転写した。多層膜はこの水平付着を繰り返すことにより得られた。通常シリコン基板表面は親水的であり、疎水的な単粒子膜は本手法では完全に付着転写され難いため、2種類の疎水化処理が施された。表面から親水性酸化膜を取り除くフッ化水素 (HF) 酸による表面エッチングは、シリコン基板を20秒間フッ化水

素酸に浸した後，純水で洗浄し真空乾燥した．もう一方のシラン化処理は，シリコン基板を一晩 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane に浸した後，ジクロロメタンで洗浄し 70 で乾燥した．

2.2 測定

X 線鏡面反射率測定は物質・材料研究機構で独自に開発された高分解能 X 線反射率計を用いて行った．回転対陰極式 X 線発生装置から得られた X 線は Si (111) チャネルカットダブルモノクロメータにより $\text{CuK}\alpha$ に単色化されており，ビームサイズはスリットで膜厚方向に 40 μm に絞られている．X 線反射率測定では微小角領域における高精度の回転機構が要求されるため，本装置では試料のある θ ステージとディテクターの 2θ ステージを独立に設置しており，これにより動作精度は 9 万分の 1 度 (1.9×10^{-4} mrad) に達する．また，反射率測定では全反射領域から高角領域まで広ダイナミックレンジの強度測定が必要である．通常，臨界角付近の強度測定ではアッテネータを用いて角度領域を細かく分割して行われているが，本測定に用いた YAP-Ce シンチレーションカウンター¹¹⁾ は，ダイナミックレンジが 6 桁に達するため，一度の測定で広い角度領域をカバーできる．密度，膜厚，粗さ等のパラメータは “MUREX”¹²⁾ および Parratt⁹⁾ モデルに基づき独自に開発したソフトウェアにより見積もられた．

3. 結果および考察

3.1 基板処理の効果

表面に異なる疎水化処理を施したシリコン基板の X 線鏡面反射率プロファイルを図 1 に示す．どちらのプロファイルとも臨界角 3.89 mrad (HF エッチング), 3.91 mrad (シラン化処理) に大きな違いが見られないことから表面密度に大きな差がないことを意味している．しかしながら，HF エッチング処理を施したものは入射角の増加に伴い反射強度の減衰が大きいことからシラン化処理と比べて表面が粗いことが予想される．パラメータフィッティングにより表面の粗さを見積もった結果，HF エッチング処理およびシラン化処理はそれぞれ 0.75 ± 0.03 , 0.50 ± 0.02 nm であった．HF エッチング処理はシリコン基板表面の酸化膜を除去し疎水化することを目的として行われたが，本研究における HF エッチング処理条件ではシリコン酸化膜除去に不均一を生じており，結果的に表面の粗さを増すことになったと考えられる．しかしながら，これまでの研究でこれらの疎水化処理を施した基板上に転写した単粒子膜の鏡面反射率を測定した結果，どちらも本質的には等しいプロファイルを示し単粒

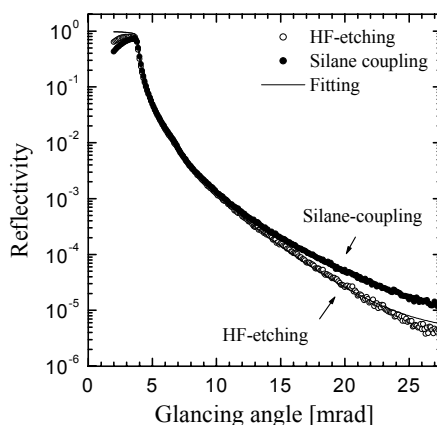


Fig. 1 X-ray specular reflectivity of silicon wafer with hydrophobic surface. Surface treatments are Hydrofluoric acid (HF) etching (white circle) and silane coupling (black circle).

子膜の形成が確認された¹³⁾。銀ナノ微粒子膜の多層化において、基板表面の粗さはその多層構造に大きく影響するため、本研究では表面粗さが小さいシラン化処理を施したシリコン基板を用いてC14-Ag, C18-Ag 両銀ナノ微粒子の周期多層化を行うこととした。

3.2 銀ナノ微粒子多層膜のX線鏡面反射率

C14-Ag, C18-Ag 両単粒子膜および多層膜のX線鏡面反射率プロファイルを示す(Figs. 2, 3)。多層膜については2, 3, 5, 10層膜の測定結果を示している。それぞれ臨界角は単粒子膜から順に3.96, 3.94, 3.90, 3.99, 3.99 mrad (C14-Ag) 3.86, 3.84, 3.75, 3.74, 3.59 mrad (C18-Ag)であった。両銀ナノ微粒子単粒子膜の反射率を比較してみると、どちらも臨界角以上に薄膜による干渉効果が見られているが、その臨界角は均一な銀単体のもの(7.65mrad)よりもはるかに小さくシリコン(3.89mrad)と同程度である。このことは平均電子密度の小さな薄膜もしくは軽元素を含んだ最表面の存在を示唆したものであるといえる。これまで得られたTEM像^{2, 3)}からもわかるように、単粒子膜では被覆したアルキル鎖のために薄膜面内の平均電子密度は通常のバルクの銀に比べて小さくなり、また最表面は炭化水素層に覆われていることが予想される。

一方、2層以上の多層膜においては単粒子膜同様、臨界角以上に干渉による縞(Kiessig fringe)が現れており、層数の増加に伴いfringeの間隔が狭くなっていた。これは層数とともに膜厚が増加していることを示している。本研究で開発された水平付着法は、気水界面上に展開した単粒子膜を気層側から基板を接近させ転写し、

多層膜ではそれを繰り返すという手法であるため、多層膜形成には微粒子と基板または微粒子同士の相互作用に大きく依存することになる。実験結果から、積層にもなう膜厚の増加が見られたことはこの手法による積層の确实さを保証していると言える。さらに興味深いことに、層数の増加とともにピークの成長が観測され、10層膜では入射角 10.5 mrad (C14-Ag), 9.8 mrad (C18-Ag) にピークが確認された。これは多層膜中の電子密度のコントラストによる周期性を反映した“Bragg reflection”であり、このことから両多層膜とも2次元配列した単粒子膜の積層による、銀と炭化水素の交互積層構造を有していることが考えられる。

この銀ナノ微粒子多層膜について、通常の高層膜モデルをもちいて解析を試みた。

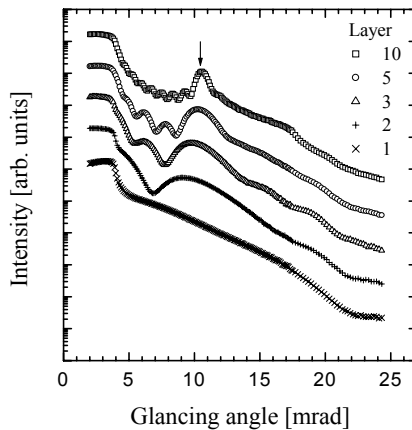


Fig. 2 X-ray specular reflectivity of silver nanoparticles (C14-Ag) mono and 2, 3, 5, 10 multilayers.

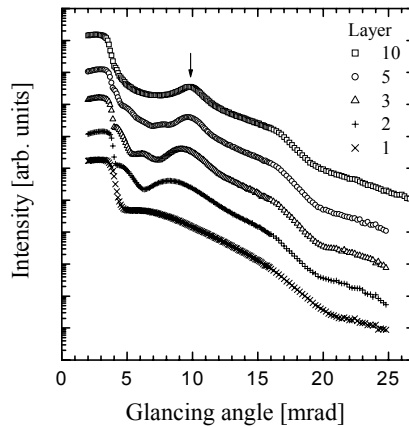


Fig. 3 X-ray specular reflectivity of silver nanoparticles (C18-Ag) mono and 2, 3, 5, 10 multilayers.

Fig. 4 に示すように、まず単粒子膜を3層の均一な多層膜を仮定する。銀微粒子を被覆しているアルキル鎖で構成される上下層は炭化水素（HC）単体の層、真中の層は銀と炭化水素（Ag+HC）の混合層としている。Fig. 5 に C14-Ag, C18-Ag それぞれ10層膜について、この多層膜モデルに基づいた計算値および実測値を示す。これによると、完全な一致は見られないものの、臨界角付近および低角領域の振る舞いは定性的に等しいといえる。このモデルによる銀と炭化水素の混合層の膜厚および密度は、C14-Ag で 5.0 nm, 3.92 g/cm³, C18-Ag で 5.7 nm, 2.56 g/cm³ であった。またこのときの層間隔はそれぞれ 7.8 nm, 8.4 nm と被覆したアルキル鎖長を反映した周期であった。TEM 像から得られた2次元面内の自己凝集の結果⁴⁾とあわせて考える

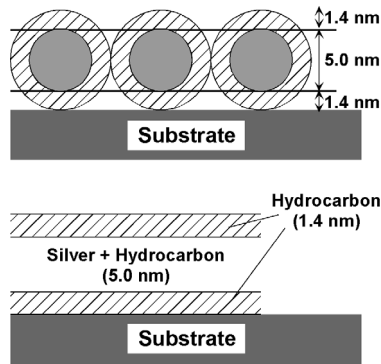


Fig. 4 Schematic sketch of simple layer model. For example, silver nanoparticles monolayer is composed of three layers (hydrocarbon layer, combined layer of hydrocarbon and silver).

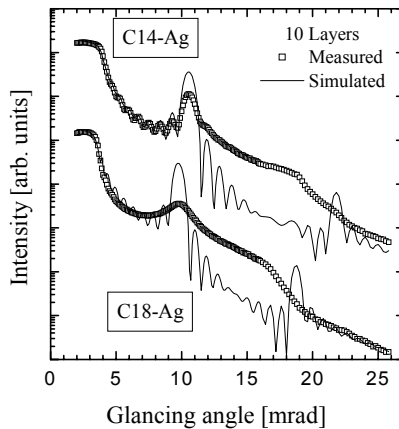


Fig. 5 Measured and Simulated specular reflectivity of 10 layers. The period is estimated at 78 nm (C14-Ag) and 84 nm (C18-Ag), respectively. RMS roughnesses at all interfaces are 1.4 nm.

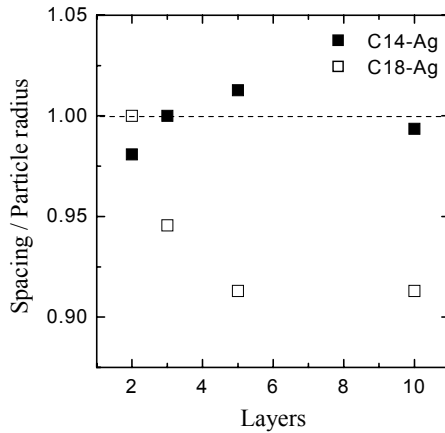


Fig. 6 Varying of interlayer distance normalized by the radius of particle with total layer number.

と、アルキル鎖に被覆された銀ナノ微粒子はその状態を保ったまま単粒子層を形成しており、積層により周期多層構造を形成していることが示された。

次にそれぞれの粒子サイズに対する周期（層間隔）の積層数依存性を Fig. 6 に示す。ただし、この場合の粒子サイズは、アルキル鎖を全てトランス型（C14-Ag では 1.4nm, C18-Ag では 1.7nm）であるとして見積もっている。FT-IR 測定の結果からわずかにゴーシュの存在が認められたが大部分はトランス型であることがわかっている。興味深いことに、C14-Ag では積層数によらず層間隔がほぼ一定であるのに対し、C18-Ag では積層数の増加にともない層間隔は減少し、5 層膜以上で一定値となっている。前述の鏡面反射率プロファイル (Figs. 2, 3) において、C14-Ag では周期構造を反映したピークは積層数の増加とともに強度の増大および sharpening が見られたのに対し、C18-Ag において 5 層以上で明瞭なピークの成長が見られず、さらに fringe も消失していったことから、積層数の増加による層間隔の減少が結果的に周期構造だけでなく膜構造全体を乱していると考えられる。このことは同じアルキル鎖に被覆された銀微粒子であっても鎖長の効果が多層膜形成に大きく影響することを示した結果であると言える。

4. まとめと展望

本研究において、アルキル基に表面を被覆された銀ナノ微粒子を用いた独自の多層膜作製方法を開発し、その多層構造を X 線鏡面反射率測定により評価した。鎖長の異なる 2 種類の多層膜とも Bragg reflection ピークが観測されたことから、膜厚方向に周期的な密度分布が存在しており銀微粒子は被覆された状態で多層構造を形成していることが示された。炭化水素と銀の交互積層を仮定した均一な周期多層膜モ

デルで比較した結果，鎖長の短いC14-Agでは7.8 nm，C18-Agでは8.4 nmと鎖長を反映した周期構造となっていた．さらに興味深いことに，このときの層間隔に対応する周期はC14-Agでは積層数を変えてもほぼ粒子サイズと同程度であったのに対し，C18-Agでは5層以上で粒子サイズの10%程度短くなっていた．5層以上のX線鏡面反射率プロファイルにおけるKiessig fringeの消失およびBraggピークのbroadeningとあわせて考えると，アルキル鎖長は多層膜形成に大きく影響するものであり，本研究では鎖長の短いC14-Agの方がより理想的な多層膜を形成しているという結果を得た．

しかしながら，X線鏡面反射率プロファイル解析において高角領域で均一な層モデルとの大きな不一致が見られている．これは実際の微粒子膜が2次元面内に銀と炭化水素が交互に存在するという特殊な構造を持つためであると考えられる．通常の高層膜モデルには面内の情報を含んでおらず，したがって，今後の定量解析に向けてこの点を改良した新しい薄膜構造解析法を構築する必要があるといえる．

参考文献

- 1) 長澤 浩，中許昌美，山口智彦，八瀬清志，安部浩司，小松晃雄: 第2回超微粒子とクラスター研究会講演要旨集, pp.45 (1998).
- 2) K. Abe, T. Hanada, Y. Yoshida, N. Tanigaki, H. Takiguchi, H. Nagasawa, M. Nakamoto, T. Yamaguchi, K. Yase: *Thin Solid Films*, **327-329**, 524 (1998).
- 3) K. Abe, T. Hanada, T. Yamaguchi, H. Takiguchi, H. Nagasawa, M. Nakamoto, K. Yase: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **322**, 173 (1998).
- 4) K. Abe, Y. Ichino, N. Takada, T. Hanada, Y. Yoshida, N. Tanigaki, T. Yamaguchi, H. Nagasawa, K. Yase: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **337**, 31 (1999).
- 5) C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Shiang, S. E. Henrichs, J. R. Heath: *Science*, **277**, 1978 (1997).
- 6) R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, R. G. Osifchin: *Science*, **273**, 1690 (1996).
- 7) M. Tolan: "X-ray Scattering from Soft-Matter Thin Films, Springer Tracts in Modern Physics", pp.148, (1998), (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York).
- 8) K. Stoev, K. Sakurai: *Spectrochim. Acta*, **B54**, 41 (1999).
- 9) L. G. Parratt: *Phys. Rev.*, **95**, 359 (1954).
- 10) I. Langmuir, V. J. Schaefer: *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1351 (1938).
- 11) M. Harada, K. Sakurai, K. Saito, S. Kishimoto: *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 4308 (2001).
- 12) K. Sakurai, A. Iida: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L113 (1992).
- 13) S. Kuwajima, Y. Okada, Y. Yoshida, K. Abe, N. Tanigaki, T. Yamaguchi, H. Nagasawa, K. Sakurai, K. Yase: *Colloids and Surfaces A*, **197**, 1 (2002).