

# 粒子配列によるパターン形成とデバイスへの応用

機械システム課 本保栄治 電子技術課 角田龍則

## 1. 緒言

サブミクロンサイズの構造体は、その構造と整合する光機能素子やバイオデバイスへの応用が検討されている。そのパターン形成には、電子線描画が利用されているが、高コストであり、また大きな素子を作製することは困難である。一方、反射防止や太陽電池のテクスチャ構造など周期的パターンによる光散乱を利用して機能する材料もある。そこで、光機能をもつ大面積なデバイスの作製を目的として、微粒子を単層で高い被覆率に配列することにより周期構造の形成を試みた。

本研究では、サブミクロンサイズのコロイダルシリカ溶液を引き上げ法により配列し、これをマスクとして陽極酸化法によりパターン形成を行ったので、その概要を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用材料

粒子配列のための材料として、平均粒径  $0.18\mu\text{m}$  および  $0.44\mu\text{m}$  のコロイダルシリカ（日産化学工業(株)製）を用いた。これを、エタノールで  $\text{SiO}_2$  の重量濃度 5~15% に希釈して、コーティング溶液とした。また、オルトけい酸テトラエチル（以下、TEOS）を TEOS : 純水 = 1 : 4 の容積比で加えた溶液も準備した。

### 2.2 試験および測定方法

コロイダルシリカを配列した薄膜は、ディップコート法によって、スライドガラス基板に形成した。準備したコーティング溶液を湿度 5% 以下のデシケータ中で引き上げ装置（アイデン製）によって、引き上げ速度 10~500  $\mu\text{m}/\text{sec}$  でコートし、90°C で 30 分乾燥して薄膜を形成した。また、陽極酸化を行うために、スライドガラスに RF スパッタリング装置（アネルバ製 SPF-332H）によって、膜厚 0.1  $\mu\text{m}$  の NiCr、さらに膜厚 0.2  $\mu\text{m}$  のアルミニウム (Al) 薄膜を積層したものにコロイダルシリカ薄膜を形成した基板を準備した。陽極酸化は、この基板を陽極、ステンレス板を正極として、0.3M シュウ酸中で DC 電圧 40V の条件で行った。得られた試料の表面を走査電子顕微鏡 (SEM)（日本電子製 JSM-6301F）により、観察することによって評価した。

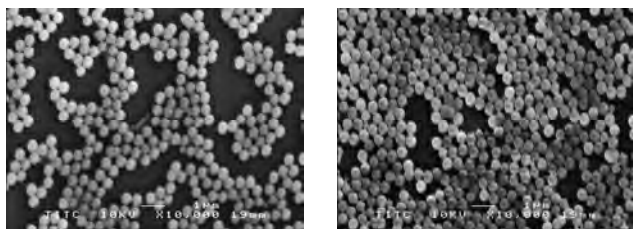
## 3. 実験結果および考察

Fig. 1 は、粒径  $0.44\mu\text{m}$  のコロイダルシリカの  $\text{SiO}_2$  濃度 10wt% の溶液を用いて、500  $\mu\text{m}/\text{sec}$  と 80  $\mu\text{m}/\text{sec}$  でコートした表面の SEM 像である。80  $\mu\text{m}/\text{sec}$  の方が被覆率は高く、粒子配列は引き上げ速度と関連している。引き上げ法では、引き上げ速度と膜厚に相関があるため、粒子の配列に影響を与えると考えられる。Fig. 2 は、粒径  $0.18\mu\text{m}$  のコロイダルシリカ 10wt% の溶液を用いて、引き上げ速度 20  $\mu\text{m}/\text{sec}$  と 10  $\mu\text{m}/\text{sec}$  でコートした表面の SEM 像である。粒径により、被覆させるための最適な引き上げ速度が異なる。Fig. 3 は、粒径  $0.18\mu\text{m}$  のコロイダルシリカ溶液の  $\text{SiO}_2$  濃度 5wt% と 8wt% 溶液を用いて、引き上げ速度 20  $\mu\text{m}/\text{sec}$  でコートした表面の SEM 像である。いずれも、被覆率は低い。自己整列に最適な濃度条件は狭く、粒子は急に凝集することがわかる。粒径  $0.18\mu\text{m}$  のコロイダルシリカ溶液を用いた場合、 $\text{SiO}_2$  濃度 10wt%、引き上げ速度 20  $\mu\text{m}/\text{sec}$  でのコートが最もよい条件であった。Fig. 4 は、粒径  $0.18\mu\text{m}$  のコロイダルシリカ 8wt% に TEOS 4.0% を加えた溶液を用いて、引き上げ速度 20  $\mu\text{m}/\text{sec}$  でコートした表面の SEM 像である。TEOS を加えることにより、より低濃度で高い被覆率が得られる。また、この微粒子は付着強度が高い。

次に、Fig. 5 は Al 薄膜上に粒径  $0.18\mu\text{m}$  のコロイダルシリカ 5wt% 溶液、さらに TEOS 4.0% を加えた溶液を用いて、引き上げ速度 20  $\mu\text{m}/\text{sec}$  でコートした表面の SEM 像である。Al 薄膜上では、ガラス基板上と比較して最適な濃度、引き上げ速度の条件が異なる。Fig. 6 は、コロイダルシリカ被覆された Al 薄膜を DC 電圧 40V で陽極酸化した表面の SEM 像である。Fig. 6(a) は、周期的なピットが形成され、規則性の高い陽極酸化が行われたことを示す。しかしながら、そのピッチは単層粒子の空隙間隔よりも狭く、これは粒子が積層して空隙の間隔が狭くなったためと考えられる。Fig. 6(b) は、TEOS を加えることによって、単層粒子の空隙間隔に近い規則的なピットが形成されている。また、TEOS を加えることにより陽極酸化が開始する電圧も高くなる。これは単層粒子に薄い絶縁膜が形成されたためであると考えられる。

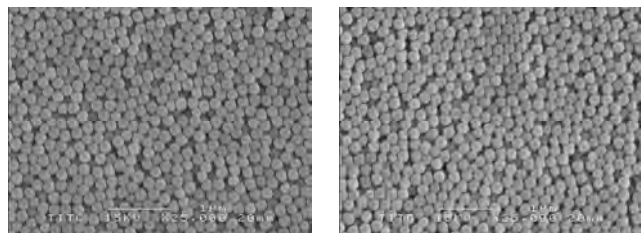
## 4. 結言

コロイダルシリカで被覆した Al 薄膜を陽極酸化することにより、周期構造を形成することができた。これを光の散乱を利用した機能材料への応用を目指す。



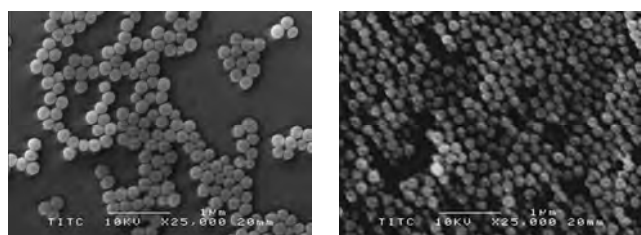
(a) 500μm/sec (b) 80μm/sec

Fig.1 SEM Image of silica thin films dipped at the speed of 500μm/s and 80μm/s from a solution in the concentration of 10wt% colloidal-silica with a diameter of 0.44μm



(a)20μm/sec (b)10μm/sec

Fig.2 SEM Image of silica thin films dipped at the speed of 20μm/s and 10μm/s from a solution in the concentration of 10wt% colloidal-silica with a diameter of 0.18μm



(a)5wt% (b)8wt%

Fig.3 SEM Image of silica thin films dipped at the speed of 20μm/s from a solution in the concentration of 5wt% and 8wt% colloidal-silica with a diameter of 0.18μm

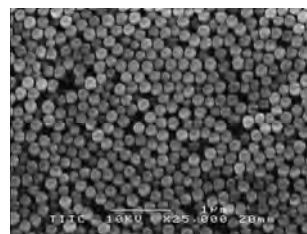
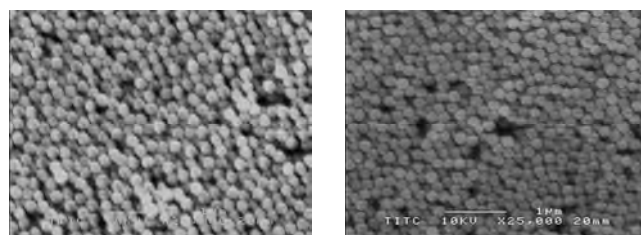
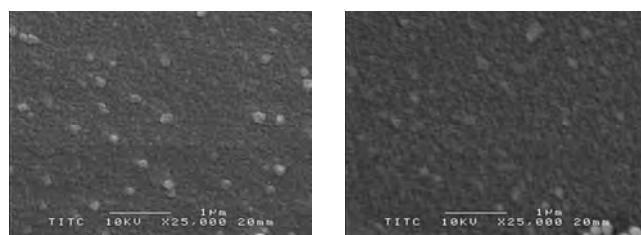


Fig.4 SEM Image of silica thin films dipped at the speed of 20μm/s from a solution in the concentration of 8wt% colloidal-silica with a diameter of 0.18μm, added TEOS



(a)no TEOS (b)added TEOS

Fig.5 SEM Image of silica thin films dipped at the speed of 20μm/s on Aluminum thin films from a solution in the concentration of 5wt% colloidal-silica with a diameter of 0.18μm, added no TEOS and added TEOS



(a)no TEOS (b)added TEOS

Fig.6 SEM Image of anodic Aluminum oxide films coated silica thin films dipped from a solution in the concentration of 5wt% colloidal-silica, added no TEOS and added TEOS

キーワード：周期構造、コロイダルシリカ、引き上げ法、陽極酸化、光機能

## Formation of Periodic Pattern by Ordered Particles and Applications for Optical devices

Mechanical System Section; Eiji HONBO and Electronic Engineering Section; Tatsunori KAKUDA

Silica thin films were dip-coated on glass substrates at the speed of from 10 to 500μm/sec for the arrangement. The coating solution was prepared by colloidal-silica with a diameter of 0.18μm and 0.44μm, in the concentration of from 5 to 15wt%, and moreover added tetraethyl orthosilicate (TEOS). The structure of the films was observed by Scanning Electron Microscope (SEM). Further, aluminum thin films coated colloidal-silica film was anodized at 40V, in oxalic acid concentration of 0.3M. As a result, the periodic pattern was formed by anodizing an aluminum thin film coated colloidal-silica film added TEOS.