

16 プローブ顕微鏡による微粒子観察技術 (平成17年度地域研究者養成事業)

大橋俊彦, 小島洋治, 花ヶ崎裕洋, 田原 隆志*, 富岡信彦**

Observation of super fine particles by scanning probe microscope

OHASHI Toshihiko, KOJIMA Hiroharu, HANAGASAKI Hiromi, TAHARA Takashi* and TOMIOKA Nobuhiko**

In the nano-technology, the shape, the size and the distribution of component of materials must be evaluated. Transmission Electron Microscope (TEM) is a useful instrument for such evaluation, for example, observation nano materials. But, TEM is expensive and is necessary skilled operator. The scanning probe microscope (SPM) enable us easily to observe the fine structure of nano materials. In addition, SPM enable us to evaluate the surface ruggedness of the samples. In the paper, it is reported that some nano materials were able to be observed by SPM.

キーワード: ナノ粒子, 走査型プローブ顕微鏡, 1次粒子, ビーズミル

1 緒 言

近年, 著しい小型化・高速化が進むIT機器, 環境保全, 省資源, ライフサイエンスなどの分野において, ナノテクノロジーに対する関心が急速に高まっている。ナノテクノロジーは大きさが1nmから100nm程度の物質の合成プロセスと合成された物質の構造, 機能を扱うテクノロジーのことで, 今後, ますますその重要性が増すものと思われる。

ナノテクノロジーで必要となるナノ粒子は, 金属, セラミックス, 半導体, 有機, 炭素, ポリマーなどあらゆる材料系における分子集合体のナノサイズ粒子の総称であり, 気相法, 液相法などにより合成される。しかし, 通常は凝集状態となっており, ナノ粒子としての機能を発揮するためには分散操作が必要となる。凝集したナノ粒子をうまく分散することにより, 光学特性, 電気特性, 触媒特性, 機械特性など, ナノ粒子が本来持っている特性が発現されるようになる。ナノ粒子分散技術は, ナノテクノロジーにとって要の技術といっても過言ではない。

ナノテクノロジーの分野において, 材料および製品の性能に直接影響するナノ粒子の形状・大きさ・分散状態等を評価する微細構造解析技術の要求が高まってきている。これらの評価を行うための代表的な手法として, 透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: 以下TEMと略す)が挙げられる。しかし, TEM観察等の試料調製方法としては, 分散や薄片化する必要がある, ある程度の熟練を要することと, 絶縁物に対しては蒸着処理を行う等の必要があり観察に至るまでの時間を要する。

これに対して, 走査型プローブ顕微鏡(Scanning-Probe Microscope: 以下SPMと略す)は大気中で比較的簡単にナノレベルの観察が可能で, しかも絶縁物の試料もそのまま観察できる。更には試料の高さ方向の測定も正確に行える等の機能を有している^{1) 2) 3) 4) 5)}。なお, SPMは走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: 以下STMと略す)や原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: 以下AFMと略す)のように探針を試料に接近させて機械的に走査する顕微鏡で, 走査プローブ顕微鏡として総称されている。

ここでは, このSPMを用いた種々のナノ粒子観察について検討を行った結果を紹介する。

2 実験方法

2.1 観察試料

本事業は研修事業であるため, SPMの走査実習を兼ね, 表1のように標準試料と各企業において観察の要望の高い試料数点を提供してもらい, 観察を行った。

表1 SPMによる観察を行った試料

試料	備考
標準試料	10μmおよび1μmグレーチング
ナノ分散TiO ₂	ビーズミル分散による1次粒子化
シリカゾル	性能の違いの検討
ガラスウエハー	曇り部分の原因調査
脱硫触媒	変色の原因調査
ITO膜	グレーン~サブグレーン構造の観察

*寿工業株式会社, **バブ日立工業株式会社

2.2 装置

走査型プローブ顕微鏡としては、Nanoscope (Veeco(株)製)およびSPM-9600(島津製作所(株)製)を用いた。

また、ナノ粒子の1次粒子への分散は、図1のウルトラアペックスミル UAM015 型(寿工業(株)製)を用いて行った。ウルトラアペックスミルは、ビーズとスラリーの分離に遠心力を利用することで最小 15 μm までの微小ビーズを使用できるビーズミルである。微小ビーズを使用することで凝集ナノ粒子の分散において、1次粒子にダメージを与えることなく、1次粒子まで分散することが可能となった。

2.3 試料調製

(1) ナノ分散 TiO_2 (分散スラリーの作成)



図1 ウルトラアペックスミル UAM015 型

ミル容積 150cc を有するウルトラアペックスミルを使用して、図2のようなシステムでスラリー循環運転(原料タンクにミルから出たスラリーを戻し、一定時間運転する方法)を行い、経時的にサンプリングを行った。試料は、酸化チタン(一次粒子: 15nm, ルチル 50g)を固形分濃度:10%, 溶媒: 水に調製し、分散試験を行った。

ローター周速を 10m/s とし、ビーズ径: 30 μm により分散テストを実施した。経時的に分散が進み、最終的に分散したスラリーの粒子径は 15nm 程度まで分散できた。粒度分布計(株日機装製 UPA150)で測定した粒子径は 15分後:81.6nm, 60分後:59nm, 120分後:44.4nm, 180分後:17.8nm, 240分後:15.1nm, 300分後:14.7nm であった。

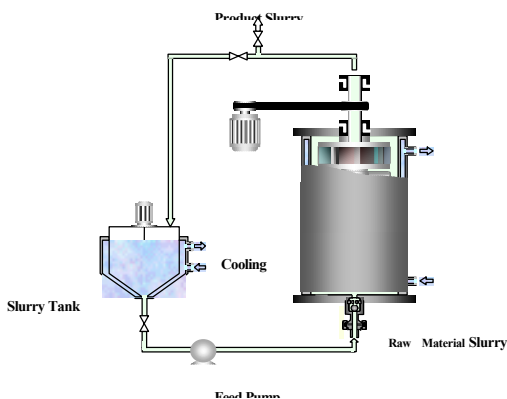


図2 スラリー循環運転システム

分散によって得られたスラリーを水により百倍から一万倍程度に希釈し、その液をシリコンウエハー上に滴下し、常温で自然乾燥を行い、ナノ粒子をシリコンウエハー上に固定した。

(2) その他の試料

シリカゾルは水中に 100 倍希釈して分散しその液をシリコンウエハー上に滴下し、常温で自然乾燥して固定した。その他の試料は、製造現場および実験室で作成された試料を観察部位を中心に取りだし両面テープで試料台に固定した。

3 実験結果

3.1 標準試料

プローブ交換等の際にレーザー位置調製、カンチレバーチューニング等の装置較正を行うが、これがうまく行っていないと正常な観察像が得られない。そこで、装置の操作研修に当たって較正用標準試料の測定を行った。

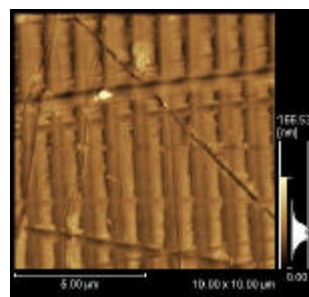
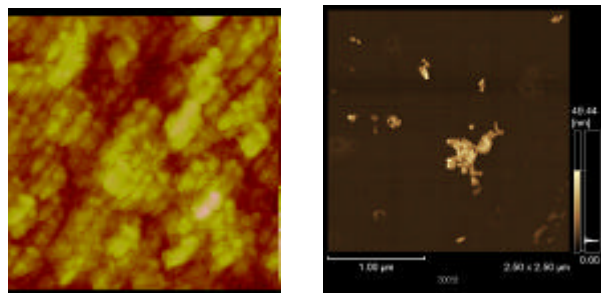


図3 標準試料(1 μm グレーチング)のSPM像

3.2 ナノ分散 TiO_2

180 分分散品を 100 倍程度に希釈した試料のプローブ顕微鏡像を図4に示した。この図より、最小 20nm 程度のナノ粒子の存在が確認できたが、粒子間が密になりすぎており、一つ一つの粒子をもっと詳しく観察するために 10,000 倍程度に希釈し観察を行うこととした。

そこで 300 分分散品を 10,000 倍程度に希釈した試料の観察を行った。その結果、1 次粒子がシリコンウエハー上に単独あるいは数個程度集合した状態のプローブ顕微鏡像が観測出来た。



180 分分散品, 100 倍希釈 300 分分散品, 10000 倍希釈
図4 ビーズミルで分散した TiO_2 ナノ粒子のSPM像

3.3 シリカゾル

2種類のシリカゾル（国産品と中国産品）の性能が異なる原因について調査するためにSPM観察を行った。その結果を図5に示す。

国産品の粒子径は、規格値どおりの8～14nm程度でほとんど均一な粒子径であるのに対して、中国産の粒子径は規格値外のものも含まれ、しかもバラツキが大きいことが判明した。

比較のためにTEMによるシリカゾルの観察結果を図6に示すが、SPMと同様に国産に比べ中国産の粒子径にバラツキが大きいことが確認された。

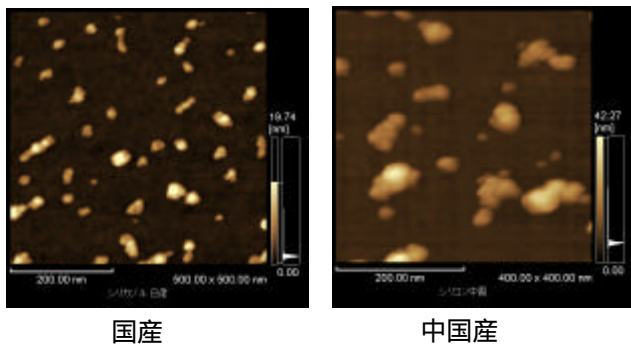


図5 2種類のシリカゾルのSPM観察による粒径の比較

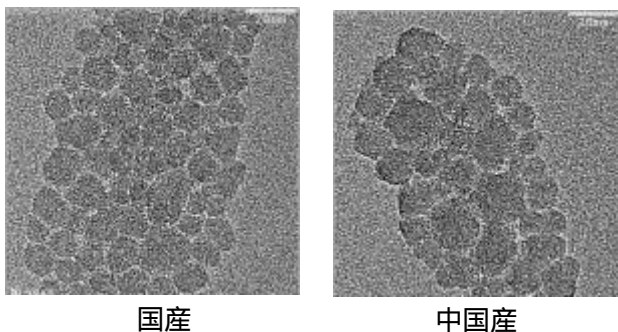


図6 2種類のシリカゾルのTEM観察像

3.4 ガラスウェハー

ガラスウェハーが部分的に白化している原因を調べる為に、SPMによる観察を試みた。その結果を図7に示す。研磨によるものと思われる加工傷と通常のガラスに比べ表面の凹凸が激しいことが確認されるものの、特に白濁の原因となるような有意差は認められなかった。

これに対して、比較のために行った高分解能低真空SEMによる観察結果を図8に示す。白濁のある異常部ではマイクロクラックが存在していることが確認された。このマイクロクラックにより光が乱反射して白濁しているように見受けられるものと判断される。マイクロクラックがSPMにて観察されず、SEMにて観察されたのは吸収電子の信号を用いていることから、最表面よりやや内部にクラックが存在しているためと考えられる。

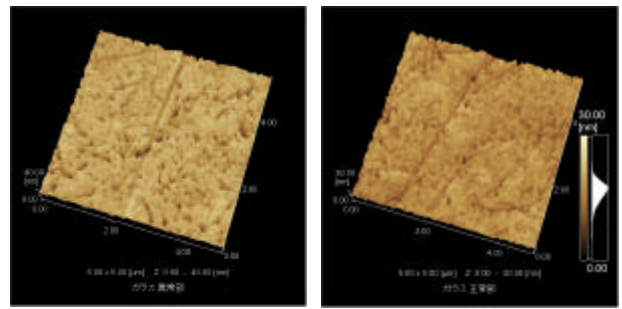


図7 SPMによるガラスウエハの観察

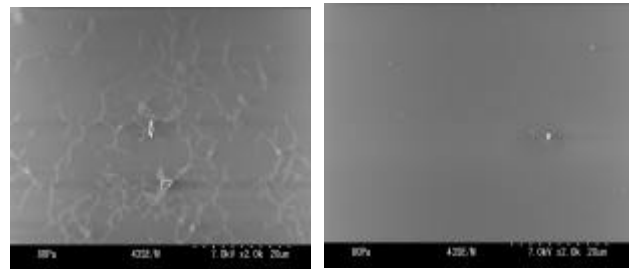


図8 低真空SEMによるガラスウエハの観察

3.5 脱硫触媒

観察した脱硫触媒は、図9に示すようなものである。変色部と健全部をEPMAで面分析したところ、健全部は触媒成分のTi-V-Wベースであるのに対して、変色部はSi, Al, S, Ca, Fe等の排ガス中に含まれるダスト成分の検出が認められた。

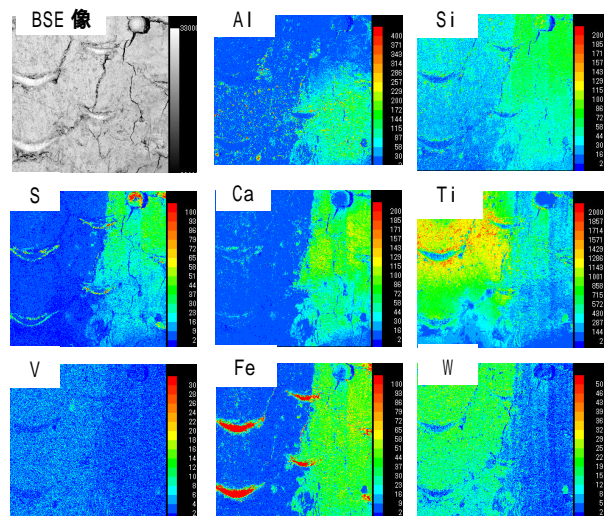
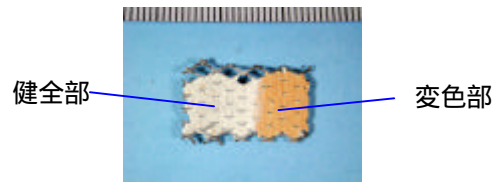


図9 EPMAによる脱硫触媒の面分析

この試料についてSPMによる観察で、変色部と健全部の差異が確認できるかどうか調べた。その結果を図10に示す。変色部と健全部では表面状態が異なり、健全部に比べ変色部の方が粒子径の小さい粒子が多く存在しており、組成が異なるものと推測される。

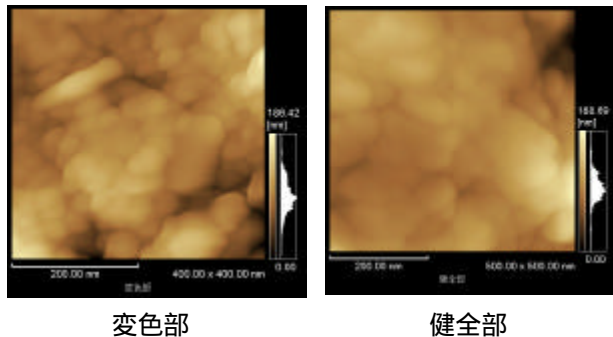


図 10 脱硝触媒の SPM 像

3.6 ITO 膜

ITO膜表面をSPMとSEMで観察し、得られる情報の違いについて調べた。SPMによるITO膜表面の観察結果を図11に示す。マクロ的な観察ではグレーン-サブグレーン構造が観察され、高分解能観察においては粒子の配向の様子が観察されている。また、粒子の断面形状(大きさ)に関する情報も得ることができる。

次にSEMによるITO膜表面の観察結果を図12に示す。SPM同様にグレーン-サブグレーン構造及び粒子の配向の様子が観察されているが、二次元的な画像であり高さ方向の情報は得ることはできなかった。

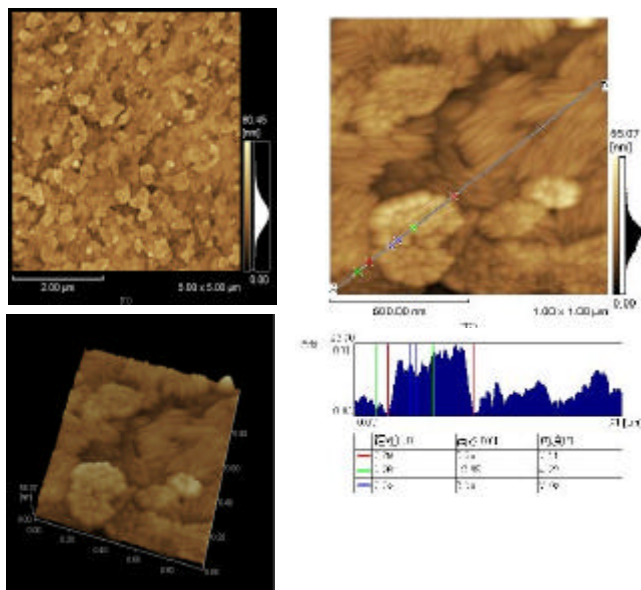


図 11 SPM による ITO 膜表面の観察

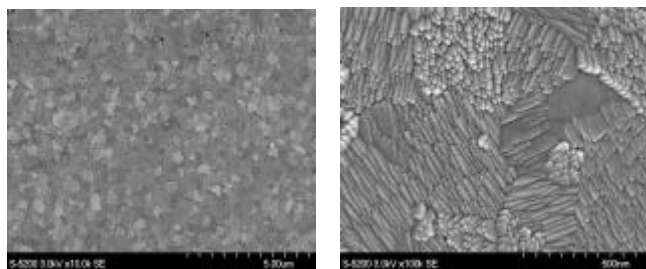


図 12 SEM による ITO 膜表面の観察

4 結 言

SPM を用いることで、数十 nm 以下のナノ粒子を、比較的簡易的な操作により観察できた。本事業では、SPM を用いて以下のような材料評価に役だつことが確認された。

(1) ビーズミルにより無機粒子が時間とともに解繊されていく過程を観察でき、また、その1次粒子を観察することも可能である。

(2) 粒子分布とその平均粒径がナノ粒子の性能の差異に影響していることを明らかにできる。

(3) SPM で形状観察できるのは、SEM で観察されるよりも極浅い最表面だけである。

(4) 触媒粒子を変色させる物質が粒子表面に吸着又は化学反応して付着するとき、それに伴う表面状態の変化を観察できる。

(5) 蒸着薄膜のグレーン-サブグレーン構造及び粒子配向は、SPM と SEM の両装置で観察できたが、SPM では表面の凹凸の定量的な情報も得ることができる。

5 謝 辞

本研修を進めるにあたり、島津総合分析試験センター江戸氏ならびに近畿大学工学部白石教授の御指導深く感謝いたします。

文 献

- 1) 西川編著：「走査型プローブ顕微鏡 STMからSPMへ」、丸善
- 2) 堀内ら編著：「電子顕微鏡Q&A」、アグネ
- 3) 染野ら編著：「表面分析」、講談社
- 4) 木下編著：「表面・微粒子」、共立出版
- 5) 田丸編著：「表面の科学」、学会出版センター