

# SiO<sub>2</sub> ナノ粒子分散樹脂等の SEM・TEM 及び SAXS による粒子径の観察

○日影達夫、林 育生、山本悠太、鳥居実恵、永田陽子、高田昇治、高井章治

工学系技術支援室 分析・物質技術系

## 概要

これまで分析・物質技術系の系研修や講習会等で透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM)・走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) の操作方法や TEM 用薄膜切片試料の作製方法等を習得してきた。本研修は、これらの一連の技術を用いて、Au ナノ粒子、コロイダル SiO<sub>2</sub> や SiO<sub>2</sub> ナノ粒子分散樹脂等を観察する事により個々の技術向上を図る事を目的とした。また、同一の SiO<sub>2</sub> ナノ粒子分散樹脂等を X 線小角散乱 (small angle X-ray scattering; SAXS) で測定し、解析方法等について習得するとともに、電子顕微鏡の測定結果と比較したのでこの事を報告する。

## 1 目的・背景

工学系技術支援室の技報 Vol. 14 の IV. 学外研修・交流において、「5. シンクロトロン光利用者研究会小角散乱グループ SPring-8 での実地研修」で報告した通り、SiO<sub>2</sub> ナノ粒子分散樹脂の SiO<sub>2</sub> 粒径を X 線小角散乱で測定・解析した結果が予想値とあわなかった。これは、X 線小角散乱による粒径・空孔解析は、ナノオーダー (1~100nm 程度) の微細な粒子・空孔やこれに相当する大きさで周囲と密度の異なる領域に X 線を照射すると、その大きさや形状を反映した散乱 (散漫散乱) が生ずる。その小角領域 ( $2\theta < 10^\circ$ ) の散乱を測定し得られたプロファイルに対するフィッティングを行う事により、その粒子・空孔などの大きさや分布を解析する方法である。このため、測定して得られたプロファイルは SiO<sub>2</sub> 粒子の散乱だけではなく、樹脂内にある気泡等による空孔の散乱も解析している可能性が考えられた。そのため、同一試料の SiO<sub>2</sub> ナノ粒子分散樹脂の薄膜切片試料を作製し TEM 観察を行う事により、予想値と SAXS 解析値のずれの原因を究明する。

## 2 研修概要等

はじめに、既知粒子径試料の SAXS 解析値と SEM 測定値の比較を行った。測定装置の都合や測定試料の入手時期の関係等で、株式会社フジミインコーポレーテッドの研磨剤 (コロイダル SiO<sub>2</sub>) 「compol 20 : 以降サンプル名 SiO<sub>2</sub> 15nm」、「compol 50 : サンプル名 SiO<sub>2</sub> 40nm」の SAXS 測定を NANO-Viewer (リガク) で測定し、解析ソフト NANO-Solver を使用し解析した。次に日産化学工業株式会社のコロイダル SiO<sub>2</sub> 「スノーテックス 30 : 以降サンプル名 SiO<sub>2</sub> 12nm」、「スノーテックス S T-Y L : 以降サンプル名 SiO<sub>2</sub> 57nm」、「スノーテックス MP 1040 : 以降サンプル名 SiO<sub>2</sub> 110nm」の SAXS 測定・解析を行った。これらの試料は  $\phi 0.5\text{mm}$  のリンデマンキャピラリに封管した状態で行った。同様に Cytodiagnosics, Inc の gold nanoparticles 20nm : 以降サンプル名 Au 20nm、50nm : 以降サンプル名 Au 50nm、80nm : 以降サンプル名 Au 80nm の 3 種類を測定したが、散乱強度が弱く解析できなかった。これは金の濃度が 0.01% と薄い事が原因である。いろいろ試した結果、コロイド溶液中で濃さそうな部分 (凝集し沈殿しているように見えた) を抽出し、厚さ 20  $\mu\text{m}$  のポリイミドフィルムに滴下乾燥させたことにより、50nm、80nm は解析することが出来た。その後、これらの溶液を Si 基盤に滴下乾燥しコーティングなしで SEM 観察を JSM-7500FA (日本電子) で行った。その観察像の例を図 1、2 に示す。図 1 のようにコロイダルシリカは濃度が 40% のため凝集し SiO<sub>2</sub> 粒子が重なっている部

分が多く、凝集していない箇所を探し粒径を計測した。金コロイドは図 2 のように分散しているため低倍率で測定対象を選び、倍率をあげ計測する事を繰り返した。今回の研修は操作方法向上等を目的としているため、10 個程度矩形方向で測定しその平均を測定値とした。SAXS 解析値と SEM の測定結果を表 1 に示す。

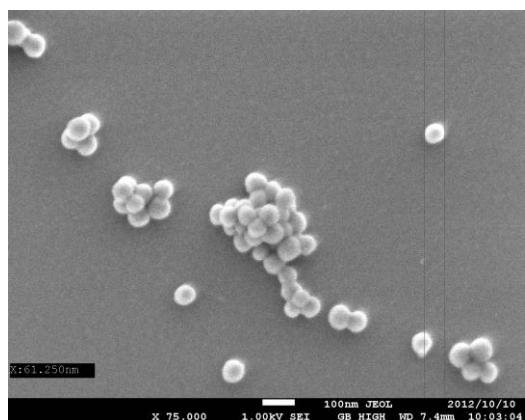


図 1. SiO<sub>2</sub> 40nm (倍率 75, 000)

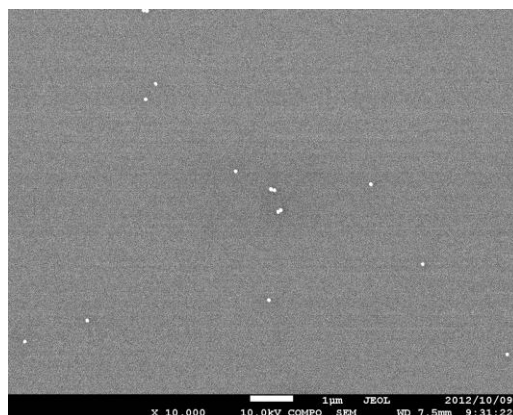


図 2. Au 80nm (倍率 10, 000)

表 1. SAXS,SEM の結果

サンプル名	カタログ値等	SAXS 解析値 (分布)	SEM 測定値 (分布)
SiO <sub>2</sub> 15nm	15nm (平均粒子径)	23nm (13nm~33nm)	22nm(19nm~27nm)
SiO <sub>2</sub> 40nm	40nm (平均粒子径)	56nm (42nm~70nm)	61nm(51nm~71nm)
SiO <sub>2</sub> 12nm	12nm (10~20nm)	14nm (12nm~17nm)	16nm(9nm~21nm)
SiO <sub>2</sub> 57nm	57nm (50~80nm)	85nm (62nm~105nm)	81nm(65nm~99nm)
SiO <sub>2</sub> 110nm	110nm (100~130nm)	110nm (95nm~125nm)	105nm(85nm~125nm)
Au 20nm	20nm±12% (17~23nm)	-	17nm(12nm~24nm)
Au 50nm	50nm±12% (44~56nm)	51nm (41~62nm)	57nm(44nm~63nm)
Au 80nm	80nm±12% (71~89nm)	77nm (62~92nm)	79nm (75nm~85nm)

SiO<sub>2</sub> 40nm と SiO<sub>2</sub> 57nm は SAXS 解析値や SEM 測定値とカタログ値等を比較すると 16nm~28nm と大きくずれているが、SAXS 解析値と SEM 測定値の差は 6nm であった。

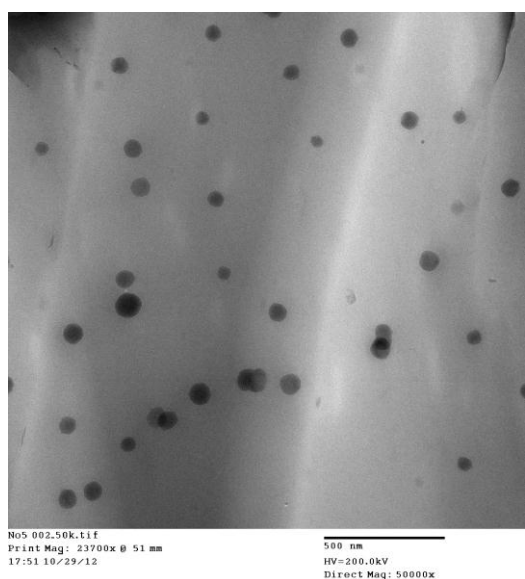


図 3. 未知粒子径 SiO<sub>2</sub>分散樹脂 TEM 像 1

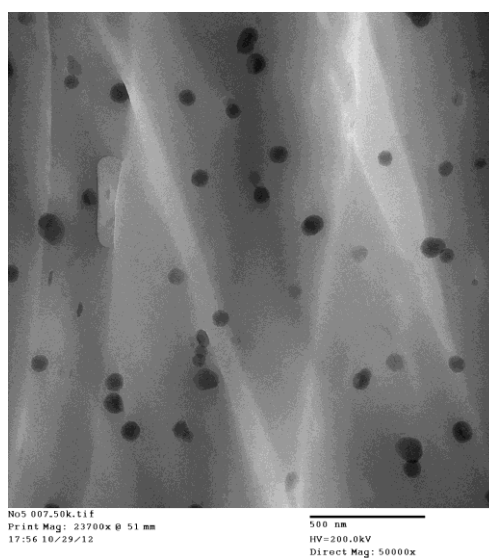


図 4. 未知粒子径 SiO<sub>2</sub>分散樹脂 TEM 像 2

次に、未知粒子径 SiO<sub>2</sub> ナノ粒子分散樹脂バルク試料と既知粒子径の 2 種類を SAXS 測定・解析を行った。

その後、ウルトラマイクロトーム ULTRACUT omU4 (ライヘルト) を使用し、ガラスナイフで粗調整後、ダイヤモンドナイフで TEM 観察用薄片試料を作製した。作製した試料は、H-800 (日立) で TEM 観察し、その TEM 像の例を図 3、4 に示す。SEM と同様に 20 個程度矩形方向で測定し、その平均を測定値とした (表 2 参照)。未知粒子径  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子分散樹脂バルク試料の粒子径は SAXS 解析値 81nm と TEM 測定値 77nm で 4nm 程度差があった。既知粒子径 (57nm)  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子分散樹脂バルク試料の粒子径は、SAXS 解析値と TEM 測定値は同じ 86nm となったが参考値より 29nm 大きい結果となった。

表 2. バルク試料の SAXS,TEM 結果

サンプル名等	参考値	SAXS 解析値 (分布)	TEM 測定値 (分布)
SiO <sub>2</sub> (未知) 分散樹脂	?	81nm (63nm~100nm)	77nm (62nm~103nm)
SiO <sub>2</sub> 57nm 分散樹脂	57nm	86nm (65nm~106nm)	86nm (72nm~100nm)

### 3 まとめ

今回の研修において、同一試料の  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子分散樹脂等を SEM・TEM と SAXS による測定を行い、SEM・TEM は測定個数が少ない等の問題点はあるが、ほぼ同レベルの測定・解析値を得た。

また、装置の空き時間等を利用しての研修のため、個々のレベル差はあるが

- ・ SAXS (NANO-Viewer) 及び解析ソフト (NANO-Solver) の使用方法を習得した。
- ・ SEM (JSM-7500FA) の使用方法を習得した。
- ・ ULTRACUT omU4 を使用し、TEM 観察用薄片試料を作製した。

などの成果が得られたとともに、SAXS 測定において試料はある程度濃度が濃くなければ解析ができない、逆に SEM・TEM は濃度が薄い方が測定しやすい (粒子が重なり正しい外形が判断できない等) の測定ノウハウを得た。

### 4 謝辞

試料 (コロイダル  $\text{SiO}_2$ ) を提供していただいた物質制御工学専攻 棚橋研究室の皆様、全学技術センタ装置開発系技術課第一技術班第一装置開発室の皆様、測定の指導等及び測定装置等を貸していただいた分析・物質技術の皆様にご心より感謝致します。