

SPM によるナノ粒子へのアプローチ 観察と大小混在するナノ粒子の粒度分布解析

■はじめに

ナノ粒子は、磁気データ記憶、光触媒、バイオセンシング、ドラッグデリバリーシステム（DDS）など、様々な分野で使用されています。ナノ粒子の形状や大きさなどは、それらの製品性能を左右するため、厳密な品質管理が必要とされます。例えば、シリコンウエハーやその他のマイクロチップ用半導体基板を製造する際の研磨剤として使用される場合は、粒子径の均一性が重要となります。また、バイオセンシングなど、ナノ粒子の光学特性を利用した用途では、サイズだけでなく、形状も重要となります。

走査型プローブ顕微鏡（SPM）は、試料表面を微小なプローブで走査し、試料の三次元形状や局所的な物性を観察できる顕微鏡です。ナノメートルオーダーの分解能を誇り、ナノ粒子の形状を詳細に観察したり、粒子径を計測することができます。また、観察・測定の際の雰囲気を選ばず、試料の導電性も必要としないため、シリカ、金属、ポリマー、生体材料など様々な素材のナノ粒子に対して分析を行うことが可能です。ここでは、SPM によるナノ粒子の形状観察と粒度分布解析の事例をご紹介します。

K. Kuroda, S. Moriguchi

■走査型プローブ顕微鏡 SPM-9700HT™

走査型プローブ顕微鏡 SPM-9700HT の装置外観を図 1 に示します。ナノ粒子の解析には「粒子解析ソフトウェア」を使用しました。粒子解析ソフトウェアは、SPM-9700HT で観察した画像データから複数の粒子を抽出し、個々の粒子に対して高さや表面積などの特徴量を計算し解析することが可能です。



図 1 走査型プローブ顕微鏡 SPM-9700HT™

■形状の異なるナノ粒子の観察

形状の異なる 2 種類の金ナノ粒子（球状粒子、スパイク状粒子）を SPM で観察しました。球状粒子の三次元形状像を図 2 に、スパイク状粒子の形状像を図 3 に示します。粒子形状の違いがはっきりと見てとれます。図 2 の球状粒子の粒子径は 100 nm、図 3 のスパイク状粒子の粒子径は 120 nm でした。このように SPM では、直径わずか 100 nm のナノ粒子に対して、表面形状の違いを鮮明にとらえることができるほど、分解能良く観察することが可能です。

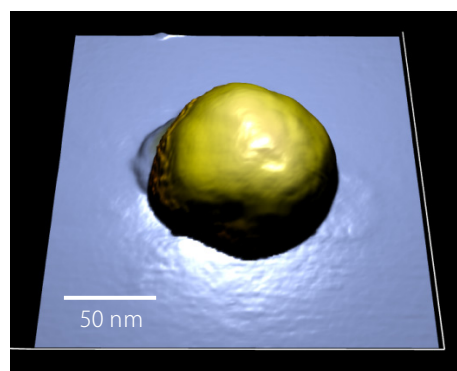


図 2 球状粒子の形状像
(視野範囲：200 nm×200 nm、粒子径：100 nm)

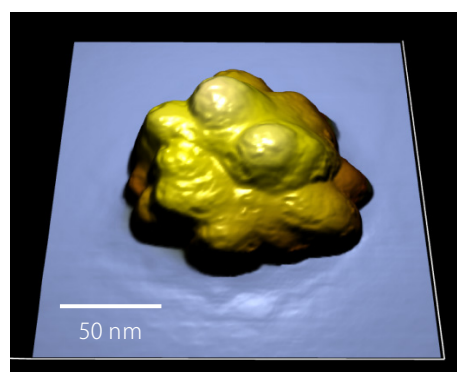


図 3 スパイク状粒子の形状像
(視野範囲：200 nm×200 nm、粒子径：120 nm)

■ 大小混在するナノ粒子の粒度分布解析

大小混在するナノ粒子を観察し、粒度分布解析を行いました。SPM 以外にも、ナノ粒子のサイズを評価する分析装置は、レーザ回折式粒子径分布測定装置 (SALD™) やシングルナノ粒子径測定装置 (IG)、動的光散乱 (DLS)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) など様々あり、粒子のサイズや素材によって適切な分析装置を選択することになります。SPM は、観察・測定雰囲気を選ばず、試料の導電性も必要としないため、様々な素材のナノ粒子に対して分析を行えることは前述の通りです。更に、粒度分布解析において SPM の最も有利な点は、大小のナノ粒子が混在する場合にも、それぞれの粒子径を明瞭に識別できる点です。粒子径の均一性が求められる用途では、目的のサイズと異なる粒子が混在していないかを確認することが重要になります。

ここでは、SPM を用いて異なる 6 つの場所を観察しました。代表的な形状観察の結果を図 4 (a) に、その一部を拡大した像を図 4 (b) に示します。視野範囲は、(a) が $8\mu\text{m}\times 8\mu\text{m}$ で、(b) が $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ です。(b) ではサイズの違うナノ粒子がそれぞれ明瞭に観察でき、 20nm 程度の小さな粒子も逃すことなく捉えていることが分かります。

視野範囲 $8\mu\text{m}\times 8\mu\text{m}$ の 6 視野の形状像に対して、粒子解析ソフトを適用し粒子を抽出しました。粒度分布を図 5 に示します。正確に測定するため、視野範囲に収まっていない粒子は解析から除いています。抽出されたナノ粒子の数は、416 個でした。この粒子解析ソフトでは、抽出した複数の粒子に対して、特徴量でクラス分けすることができます。今回は、粒子径 60nm をしきい値として、粒子径が 60nm 以下の小粒子と、粒子径が 60nm 以上の大粒子に分類しました。その結果、小粒子の平均径が 18.7nm (119 個) となり、大粒子の平均径が 95.6nm (297 個) となりました。

■ まとめ

SPM を用いて、ナノ粒子の高分解能な形状観察と、大小混在するナノ粒子の粒度分布解析を行いました。本手法は、ナノ粒子だけでなく、ナノファイバーの繊維径や繊維長の評価など、様々なナノマテリアルに対して広く活用できます。

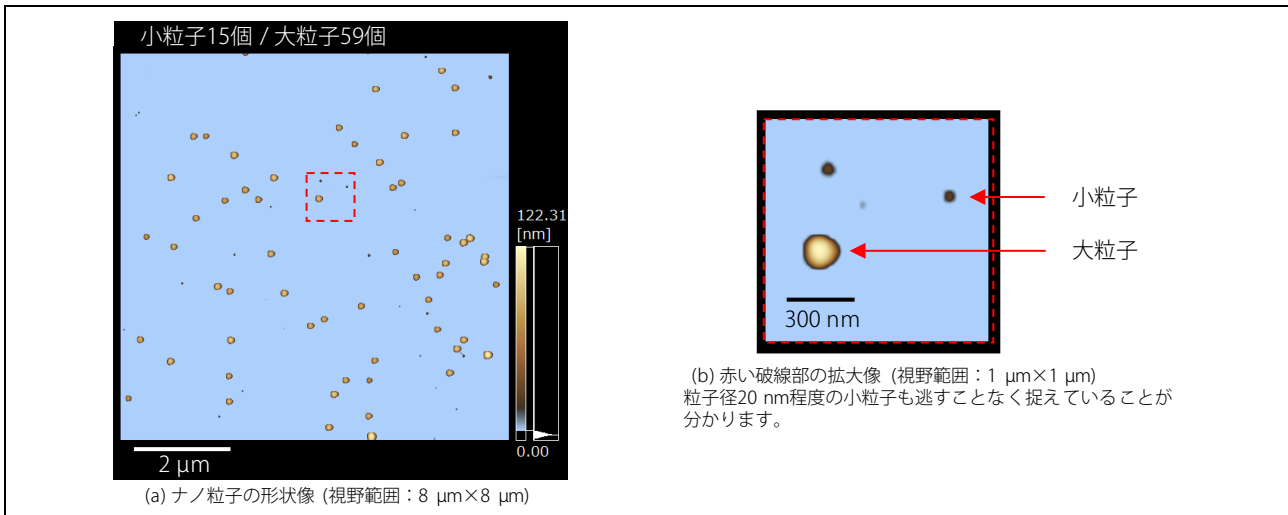


図 4 ナノ粒子の形状像

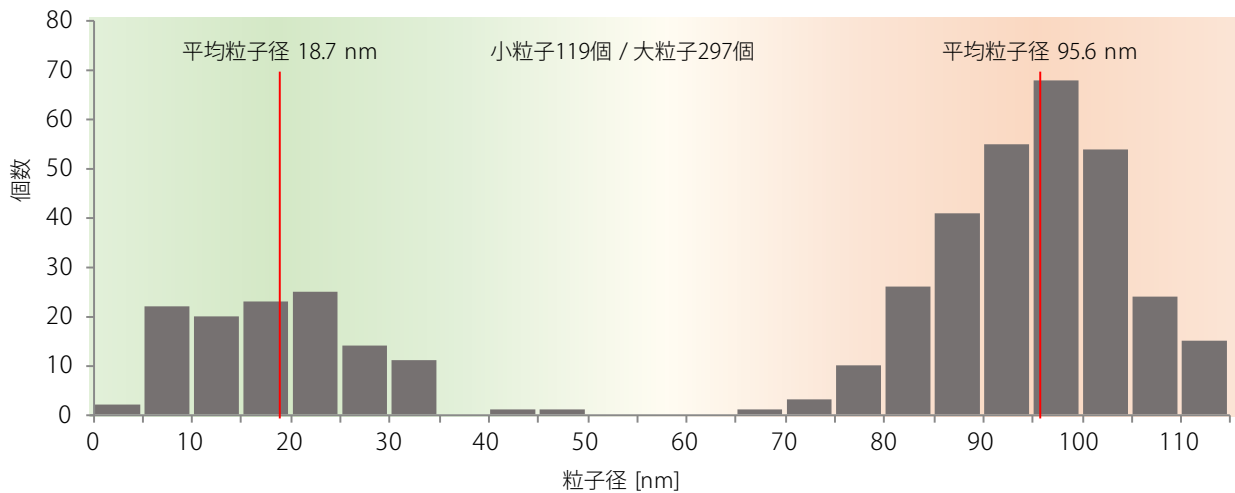


図 5 粒度分布

SPM-9700HT および SALD は、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行: 2020年7月

島津コールセンター ☎ 0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。