

凍結乾燥法による、シリコン基板上へのナノ粒子の分散 Depositing Nanoparticles on Silicon Substrate Using a Freeze Drying Technique

○ 重藤 知夫 (産総研 分析計測標準)

○ Tomoo SIGEHUZI (AIST)

E-mail: sigehuzi.tomoo@aist.go.jp

ナノ粒子の有害(用)性はサイズに強く依存するので、粒径分布の精密計測が重要となる。電子顕微鏡や原子間力顕微鏡 (AFM) 等による粒径計測は、散乱法等とくらべ、粒子形状等の情報も得られる利点がある一方、(1) 粒子が積み重なるとうまく観察できないし、水平方向に相互接触するだけで水平形状の測定誤差が増す反面、統計的な扱いには視野内に多数の粒子が必要 (2) 狭い視野内での統計量が試料全体を代表していること (試料の均一性) が求められる といった課題がある。

これを試料側から解決するには、基板上にナノ粒子を分散する際、高密度ながら、なるべく相互接触せず孤立させる必要がある。化学的な工夫してもよいが、粒子種によらない物理的手法として、ナノ粒子分散液を凍結して真空中で分散媒を昇華させる凍結乾燥法がある。細胞等の電子顕微鏡観察の前処理では、氷晶による組織破壊を防ぐために水のガラス転移点以下に試料を急冷して凍結乾燥するが、ナノ粒子計測ではそこまでの低温は不要だ。利用性の高い -80°C の冷凍機を用い、熱伝導率は低い顕微鏡観察に便利なシリコン基板上に分散することを目指す。

過冷却水中ではサブミリ秒のタイムスケールで微小氷晶が生成消滅しており、凍結途中での分散質濃度の不均一化自体は避け難いが、凍結速度を速めて凝集を防止する。本研究では、(1) シリコン基板 2 枚に微量の分散液を挟み (2) 摂氏 0°C 程度に予冷 (3) -80°C の銅ブロックで挟んで凍結 (4) 上下基板を剥がして氷点下を維持した容器に入れ真空乾燥、という手法を開発した (図 1)。

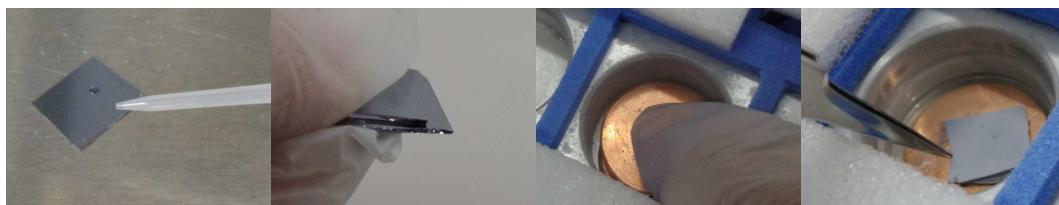


図 1: 「サンドイッチ法」による凍結乾燥の手順 (特願 2016-083528)

粒子が小さいほど、凍結膜が粒径比で厚くなり、よい分散の達成が困難となる。粒径 50nm 程度までの粒子で「孤立主体」の分散試料が得られた (図 2)。

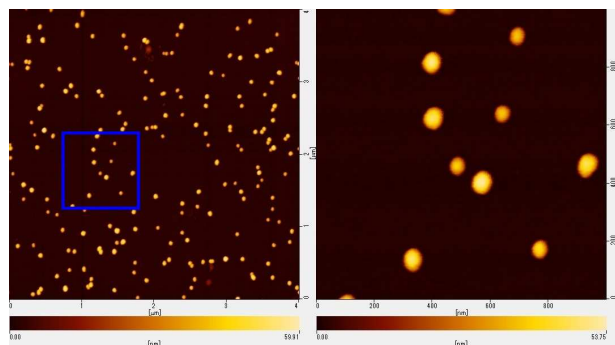


図 2: 50nm 径シリカを Si 基板上に分散した試料の AFM 像。右 (1 μm 角) は左 (4 μm 角) の一部。