

サンドイッチ凍結乾燥法により基板上成長した NaCl ナノ結晶の AFM 観察

AFM Observations of NaCl Nano-crystals

Deposited Using the Sandwich Freeze Drying Method

○ 重藤 知夫 (産総研 分析計測標準)

○ Tomoo SIGEHUZI (AIST)

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

走査プローブ顕微鏡によるナノ粒子計測で懸濁液中ナノ粒子の形状等の統計情報を得るには、高密度かつ非接触な基板展開が必要になる。過去の報告で、2枚のシリコン基板でナノ粒子分散液を挟んで薄膜とすることで -80°C の冷凍機でも瞬凍を可能にし、分散液中での非接触状態を保持した基板展開試料を作成する凍結乾燥法「サンドイッチ法」(図1左)を提案し、かなり理想的な基板上分散が得られることを示した^{1,2,3}。前回報告では、シリカ2峰懸濁液サンドイッチ法展開試料をAFM計測し、一定面積を取れば、粒径分布について均一な展開がなされていることを検証した⁴。これまでの報告で展開したナノ粒子はいずれも球状であった。

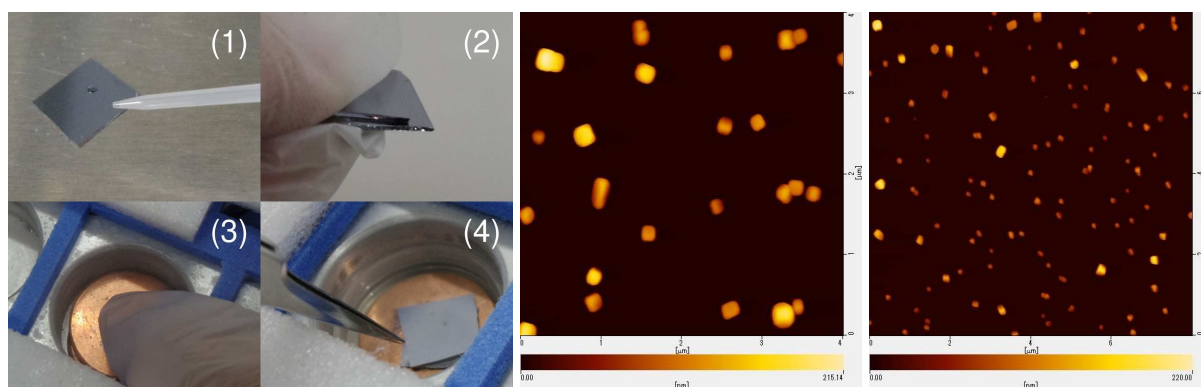


図 1: (左) サンドイッチ法 (中) NaCl 展開試料の $4\mu\text{m}$ 角 AFM 形状像 (右) 同 $8\mu\text{m}$ 角形状像

今回は、非球粒子の計測を目指し、塩化ナトリウムナノ結晶の基板上成長を試みた。 $182\text{g}/\ell$ のNaCl水溶液 $100\text{n}\ell$ をナノ粒子懸濁液代わりに、サンドイッチ法で基板展開を行う。すると、凍結時の氷晶成長で残存溶液濃度が増大して過飽和となり結晶成長が始まるが、瞬時に凍結が完了するためにナノ結晶にとどまる。結晶は立方晶に近く(図1中)、およそ孤立かつ均一に、AFM測定に十分な密度で分布した(図1右)。氷晶は溶質を排除して凍結するので、基板表面は清浄であった。

非球粒子のAFM計測が有意義であるためには3次元形状の取得が必要で、AFMが不得意な水平サイズ計測が課題となる。まず blind reconstruction 法によって探針形状評価を行い表面形状を再構成した。他方、サンドイッチ凍結乾燥法により3つの名目粒径の球形PSL粒子を多数孤立展開した基板を同じ探針で計測し、PSLが平均的には真球であることを利用した補正も試みた。両者の補正結果を比較し、後者の簡易手法に粒径を算出するのに十分な精度があることを示した。

今回のAFM計測では、blind reconstruction 法利用のため、SISモードを用いるなど、探針形状以外の誤差要因を排除する努力をしているが、簡易補正法ではその必要は小さく、実用的になる。

謝辞: 安武正敏(日立ハイテク)、橋詰富博(日立中研)、時崎高志(産総研)の諸氏からの示唆に感謝します。

¹ 特開 2017-194307 ² 重藤知夫, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (2017) ³ Tomoo Sigehuzi, J. Chem. Phys **147**, 041201 (2017) ⁴ 重藤知夫, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (2018)