

オスmiumコーティングを用いたメソポーラスシリカ - 金属ナノ粒子

複合体の走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

林 育生

名古屋大学 工学部技術部分析物質技術系

1. 概要

走査型電子顕微鏡(SEM)は、試料に電子線を照射し、試料から放出される2次電子や反射電子を検出することで試料の構造を観察する装置で、ナノテクノロジーの分野での材料評価において非常に重要な装置である。SEMでセラミックスや高分子の観察を行う際、導電性のコーティングを行なうことが必要である。現在、このコーティングには主にPtやパラジウム合金が2次電子の放出量が多いことから選択されている。しかしながら、これらの金属コーティングは10万倍以上の高倍率では、金属の粒状性がはっきりと確認でき、また電子線の透過性が低いため、試料本来の情報と若干異なる観察結果をもたらすことがあるため、近年、新たなコーティング手法としてオスmiumコーティングが注目されるようになった。オスmiumコーティングは、他のコーティング手法と比較して、試料への回り込みがよく、またアモルファスな金属膜として試料をコーティングするため表面の詳細な構造をきれいに観察できる。今回の発表では、オスmiumコーティングを行なったメソポーラスシリカ - 金ナノ粒子複合体のSEM観察で得られた非常に興味深い結果を、Ptコートを行なったものと比較しながら紹介する。

2. 実験

2-1. 走査型電子顕微鏡

今回使用したSEM(JEOL: JSM-7500F)を図.1に示す。この装置は、低加速電圧でも10万倍での観察が可能なジェントルビーム(GB)モードを装備している。また、オプションとして半導体型反射電子検出器も装備している。この反射電子検出器は、光軸を中心にして対称に置いた二つの検出器で反射電子を検出する仕組みとなっている。この2つの検出器の出力の和を信号として像を作ると、凹凸情報を打ち消して反射



図.1 FE-SEM(JSM-7500F)



図.2 オスmiumコーター(OPC 60A)



図.3 イオンスパッタ(E-1045)

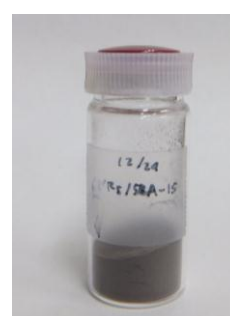


図.4 メソポーラスシリカ - 金ナノ粒子複合体

電子組成像(COMPO 像)を得ることができる。今回は通常モード、COMPO モード、GB モードで試料の観察を行った。

2-2. コーティング装置

今回使用したオスミウムコーター(Filgen : OPC-60A)を図.2 に示す。この装置は最少膜厚が 3nm のオスミウムコーティング膜が作製できる。また、今回は他の各種コーティング膜との比較を行うために Pt コートおよびカーボン蒸着を行った。今回使用したイオンコーター(日立:E-1045)を図.3 に示す。

2-3. 試料

メソポーラスシリカ - 金属ナノ粒子複合体は、はゾル-ゲル法で作製したメソポーラスシリカ(SBA-15)の細孔内に均一な形状の金ナノロッドを析出させたもので、図.4 に試料の写真を示す。

2-4. 観察条件

今回、コーティング膜の影響を調査するためにそれぞれのコーティング装置で 10nm の膜厚となるような条件でコーティングを行なった。また、SEM 観察は、加速電圧を 15kV にして、通常モードの観察と COMPO モードでの観察を行った。また、JSM-7500F の特徴である 1kV の低加速電圧条件である GB モード観察も行った。

3. 結果と考察

3-1. 加速電圧 15kV-通常モード

図.5 に Pt コート、オスミウムコートを行ったメソポーラスシリカ - 金ナノ粒子複合体を加速電圧 15kV で通常モード観察した SEM 像を示す。Pt コートの場合、Pt コートの粒状性による表面のつぶつぶがはっきり確認できる。一方、オスミウムコートの場合、Pt コートのようなつぶつぶはほとんど確認できなかつた。これはオスミウムコートがアモルファスな膜として試料にコーティングされ、Pt に比べ電子の透過性が高いためであると考えられる。

3-2. 加速電圧 15kV-COMPO モード

図.6 に加速電圧 15kV で反射電子検出器を用いて観察した COMPO 像を示す。Pt コートの場合、通常モードで観察した場合と同様に試料表面に粒状性が観察された。これは、試料表面の Pt がほとんどの電子を反射し、試料内部への電子の侵入を妨げているためであると考えられる。一方、オスミウムコートを用いた場合には、メソポーラスシ

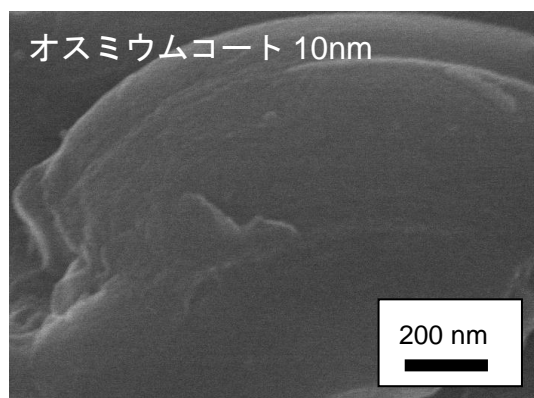
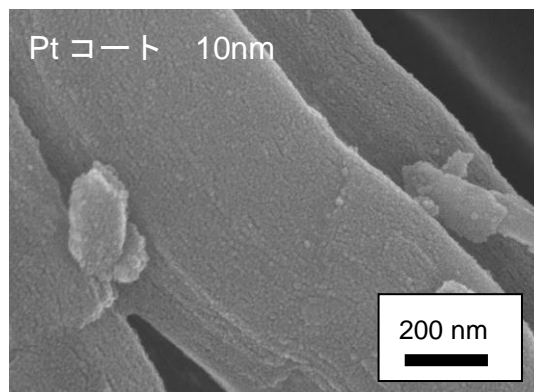


図.5 15kV、通常モードで観察した SEM 像

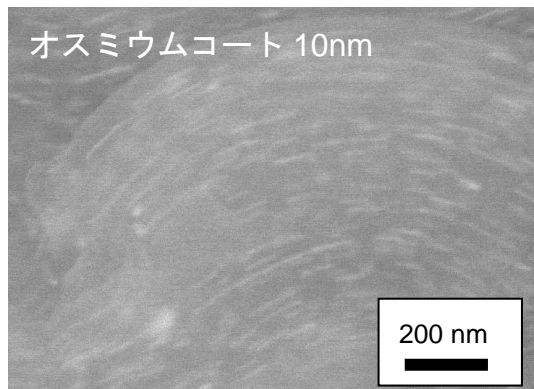
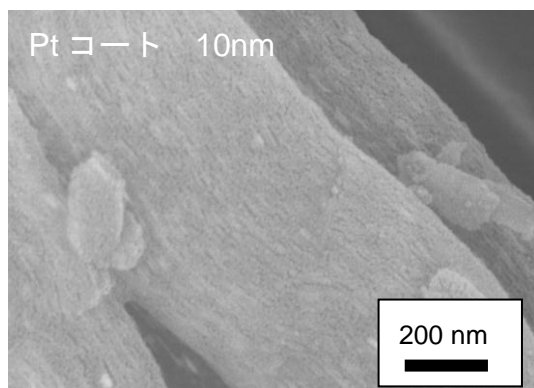


図.6 15kV、反射電子検出器で観察した COMPO 像

リカ内部に析出している金ナノロッドを観察することができた。これは、オスmiumコートが電子透過性に優れており、また均一な膜であるため、金ナノロッドからの反射電子を大きく散乱することなく透過しているためであることが考えられる。

3-3. 加速電圧 1kV-GB モード

図.7 に加速電圧 1kV の GB モードで観察した SEM 像を示す。Pt コートの場合、15kV で観察した場合とほとんど同じで、試料表面につぶつぶが観察された。これらの結果から、Pt コートの場合、加速電圧を変えても試料の見え方に変化がないことがわかった。一方、オスmiumコートの場合、15kV の場合と異なり、試料の表面に凹凸が確認できる。一見すると、これまで示した Pt コートと同様な粒状性の膜のように思えるが、よく見ると粒上の粒子が堆積しているのではなく、試料表面の凹凸をそのまま再現しているように見える。これは、オスmiumコートの均一性を表している結果である。

4. まとめ

オスmiumコーティングを行ったメソポーラスシリカ - 金ナノ粒子複合体をさまざまな条件で SEM 観察を行った結果、反射電子検出器による COMPO 像の観察では、試料内部の金ナノロッドを明確に観察することができた。また、GB モードによる低加速電圧による観察では試料表面の凹凸をきれいに観察することができた。これらの結果から、セラミックス-金属複合体の SEM 観察では、金属の分散状態並びに形状を観察する上で、オスmiumコーティングを用いることが非常に有効であることがわかった。

5. 謝辞

今回、メソポーラスシリカ - 金ナノ粒子複合体を提供していただいた豊橋技術科学大学大学院工学研究科電気・電子情報工学系の松田厚範教授、河村剛助教に深く感謝いたします。

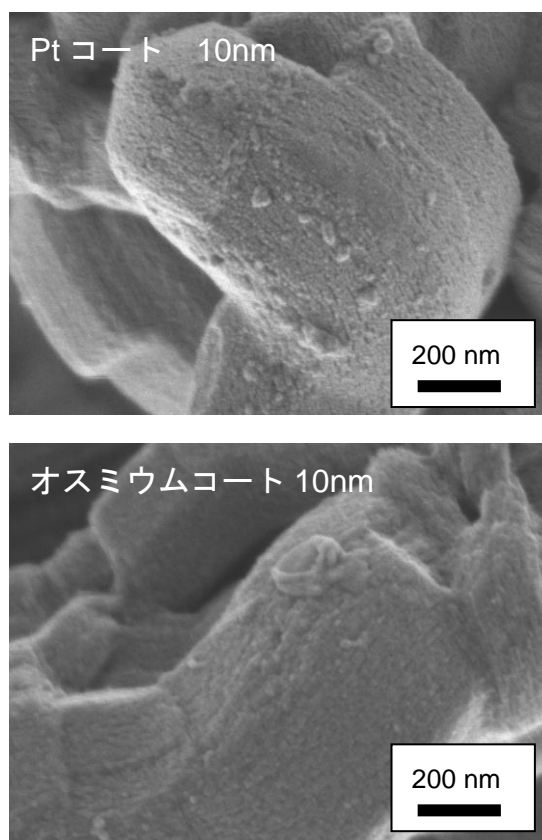


図.7 1kV、GB モードで観察した SEM 像