

SAXS を用いたセラミックス粒子集積膜の粒子配列評価

神谷和孝¹⁾、杉山武晴¹⁾、西堀麻衣子²⁾、寺岡靖剛²⁾

1) 九州大学シンクロトロン光利用研究センター、2) 九州大学大学院総合理工学研究院

【緒言】セラミックス粒子集積膜を用いるガスセンサでは、ガスの拡散性が検知性能を決定するため、粒子により形成される空隙が重要となる。セラミックス粒子評価には、SEM による表面形態観察などが用いられるが、集積膜の粒子配列の定量的な解析には適していない。そこで、本研究では、SAXS 測定によりセラミックス粒子集積膜の粒子配列の解析手法を確立することを目的として、規則性が異なる SiO₂ 粒子集積膜の SAXS 測定を行った。

【実験方法】SiO₂ 単分散粒子 (粒径 100 nm)、水および非イオン性界面活性剤を超音波処理により混合し、スラリーを調製した。石英基板 (膜厚 80 μm) 上にスラリーを滴下後、室温で乾燥させ SiO₂ 集積膜を作製した。集積膜表面の粒子配列は SEM で確認した。SAXS 測定は、九州大学ビームライン (SAGA-LS / BLO6、カメラ長 2687 mm、波長 1.3806 Å) で行った。

【結果と考察】SiO₂ 単分散粒子の SAXS プロファイルから、粒子径 117 nm と見積もることができた。SiO₂ 集積膜では単分散粒子のプロファイルに加え、異なる振動が確認できた。この振動は SiO₂ 粒子が最密充填することで粒子間に形成される空隙 (Air) の配列の規則性が向上したことに起因すると考え、解析により中心径 28 nm と見積もることができた。解析より得られた値は粒子間に形成される 4 配位空隙に内接できる球の直径に近く、集積膜中の SiO₂ 粒子が 4 配位で規則的に配列していることを示唆する。SEM で確認した表面の粒子配列の規則性が高い集積膜では、空隙による振動強度が強くなる結果が得られており、この振動強度が粒子配列の規則性と相関があることが分かった。これらの結果は、SAXS 測定がセラミックス粒子集積膜のマクロ構造を定量的に評価する有益な手法であることを示唆する。

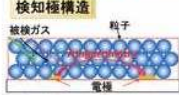
SAXSを用いたセラミックス粒子集積膜の粒子配列評価

神谷 和孝¹、杉山 武晴¹、西堀麻衣子^{1,2}、寺岡 靖剛^{1,2}
 1九州大学シンクロトン光利用研究センター、²九州大学総合理工学研究院
 E-mail : kamitani@rcsla.kyushu-u.ac.jp

研究背景

半導体式ガスセンサ

検知極材料の構造 発達した多孔質構造 → 高性能ガスセンサ



☆ ガス拡散性: 粒子の配列による形成される空隙の配列が重要

セラミックス粒子集積膜を検知極として用いる化学センサでは、粒子間に形成される空隙中のガスの拡散性が、感度、応答性、選択性などの化学センサの性能を決定するため、粒子径や粒子の配列により形成される空隙が重要である。しかし、セラミックス粒子集積膜内部の粒子配列の解析に適した手法がない。

目的

小角X線散乱 (SAXS) によるセラミックス粒子集積膜中の粒子配列の解析手法を確立することを目的とし、様々な配列状態の粒子集積膜のSAXS測定を行った。

実験方法

★ 粒子集積膜の調製

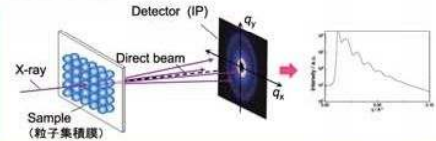
サンプル名	溶媒	分散剤	粒子
SiO ₂ 粒子	なし	なし	SiO ₂ 粒子 (粒径: 110 nm)
SiO ₂ 粒子集積膜	水	F-127	SiO ₂ 粒子 (粒径: 110 nm)
SiO ₂ 粒子集積膜LO	水	F-127	SiO ₂ 粒子 (粒径: 110 nm)
PS粒子	なし	なし	PS粒子 (粒径: 100 nm)
PS粒子集積膜	水	P-123	PS粒子 (粒径: 100 nm)

★ セラミックス粒子集積膜のSAXS測定

SAXS実験: 九州大学ビームライン(SAGA-LS/BL06)

SAXS実験条件

露光時間: 10 min
 カメラ長: 2667 mm
 測定法: 逆法
 波長: 1.3806 Å
 ビームサイズ: 1.0 × 1.0 mm
 フラックス: 1.2 × 10¹³ photons / sec
 (Ring current: 290 mA)
 検出器: イメージプレート
 (300 × 300 mm)



粒子集積膜の調製

粒子、溶媒、分散剤を混合後、超音波処理により、粒子分散スラリーを調製

石英基板上に滴下後、室温で乾燥

粒子集積膜



用いたSiO₂、PS粒子の粒度分布

実験結果と考察

単分散粒子および粒子集積膜のSAXSプロファイルのフィッティング

単分散球状粒子

SiO₂
Air

Air中にランダムに存在

1成分フィッティングモデル
 "散乱体: SiO₂, 母材: Air"

粒子集積膜

SiO₂
Air

Air中に規則的にSiO₂粒子が配列

2成分フィッティングモデル
 "散乱体: SiO₂, 母材: Air"
 "散乱体: Air (粒子間空隙), 母材: SiO₂"

フィッティング式(2成分フィッティングモデル)

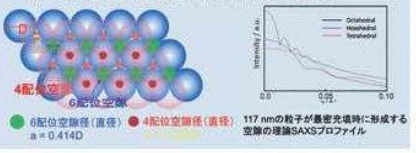
$$I(q) = \int_0^\infty |F(q, R)|^2 S(q) P(R) \Delta\rho^2(r) \frac{1}{R^2} dR + \int_0^\infty |F(q, R_{int})|^2 S(q) P(R_{int}) \frac{1}{R_{int}^2} dR_{int}$$

$$F(q) = \int_V \Delta\rho(r) e^{iq \cdot r} dr$$

$$S(q) = 1 + \int_V (n(r) - n_0) e^{iq \cdot r} dr$$

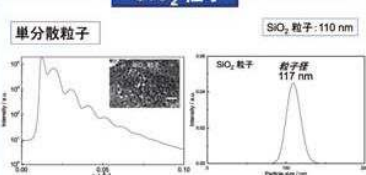
F(q): 形状因子
 S(q): 構造因子
 P(R): Γ 分布関数
 $\Delta\rho(r)$: 電荷密度差
 R: 球の半径
 M: 分布関数
 R_0 : 平均粒子径
 $n(r)$: 粒子充填率

単分散粒子が最密充填時に形成する空隙

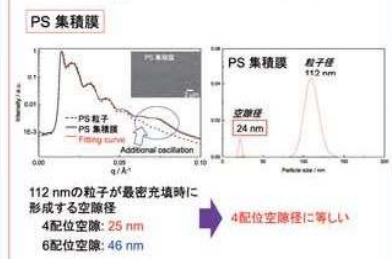
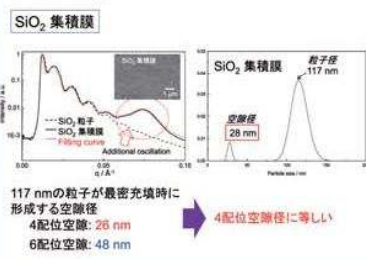
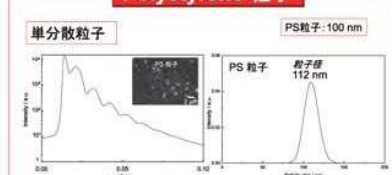


単分散粒子および粒子集積膜のSAXSプロファイル

SiO₂ 粒子

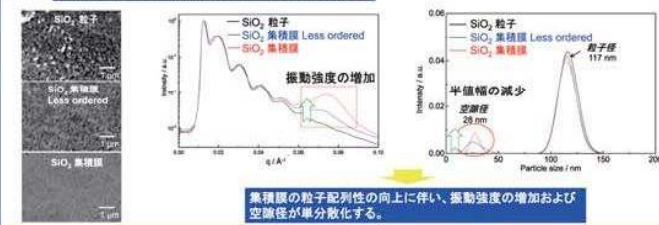


Polystyrene 粒子



粒子 in AirとAir(空隙)in粒子の二つの散乱系の線形結合で解析すると、粒子集積膜のSAXSプロファイルを再現でき、空隙サイズを見積もることが可能となる。

SiO₂粒子配列性によるSAXSプロファイルの変化



SiO₂粒子集積膜の粒子充填率

SAXS
 解析式中の構造因子より導出
 $S(q) = 1 + \int_V (n(r) - n_0) e^{iq \cdot r} dr$
 $n(r)$: 粒子充填率

SEM
 SEM像の単位面積当たりの粒子数を計測

SiO ₂ 集積膜 Less ordered		SiO ₂ 集積膜	
SAXS	SEM	SAXS	SEM
42%	48%	58%	67%

★ SAXSプロファイルより粒子集積膜内部の粒子充填率に関する情報が得られる。また、粒子充填率は粒子配列性の評価指標となることを示唆する。

結論

- ☆ PS粒子、SiO₂粒子集積膜ともに粒子由来(粒子 in Air)と異なる振動が存在し、粒子間に形成される空隙の配列規則性に由来(Air(空隙)in粒子)する振動であることがわかった。
- ☆ 粒子集積膜のSAXSプロファイルは、粒子 in AirとAir(空隙)in粒子の二つの散乱系の線形結合で再現でき、その解析から空隙径、粒子充填率に関する情報が得られることが分かった。
- ☆ SAXS測定により、集積膜内部の粒子充填率および規則配列性を評価できた。
- ★ SAXS測定は、粒子集積膜内部の粒子配列性を定量的に評価する手法となり得る。

謝辞

SAXS測定は、九州大学ビームライン(SAGA-LS / BL06)にて、課題番号2012IK006、2012IK004、2012IIKN001、2013IKN003で実施した。

九州大学シンクロトン光利用研究センター
<http://www.rcsla.kyushu-u.ac.jp/>
 E-mail : riyu@rcsla.kyushu-u.ac.jp