

## PVDF(ポリフッ化ビニリデン)電界紡糸繊維の SEM イメージングに及ぼすコーティング品質の影響

Dr Anna E Walkiewicz

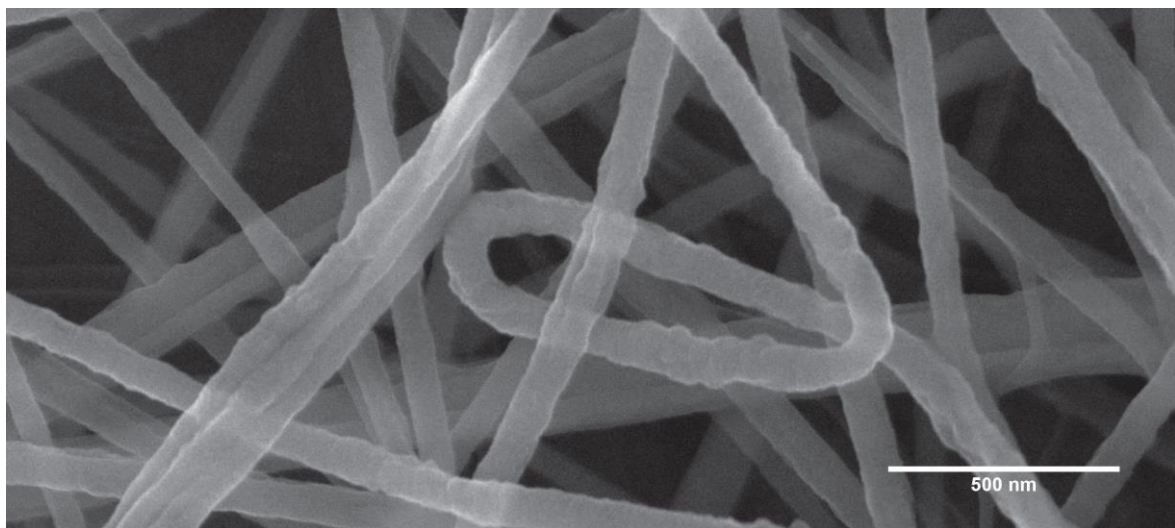
ナノファイバー、特に電界紡糸(エレクトロスピンニング)法で作製されるものの用途が増えていることから、ユーザーがそれらの配置および直径だけでなく、個々の形態も調べることができるようイメージングする必要性が生じる。

電界紡糸繊維は、エネルギー貯蔵(太陽電池、燃料電池)、環境工学(生体膜およびフィルター)からヘルスケア(組織工学およびドラッグデリバリー)までの多くの分野で使用されている。通常、電界紡糸繊維は表面に活性分子を備えており、化学修飾を通してさらに処理される。望ましい方法で前処理プロセスを管理するためには、この処理が行われる前に電界紡糸繊維の未処理な表面を調べることが不可欠である。

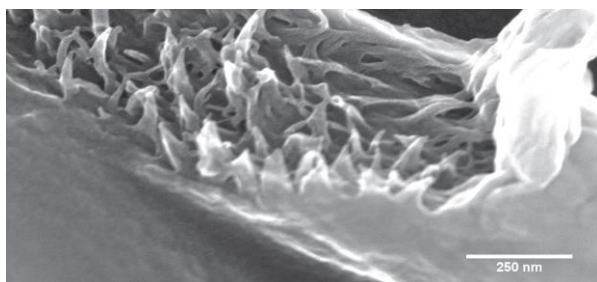
これらの繊維は、数百から数ナノメートルまでの様々な直径を有しており、滑らかであるかもしくは多孔性を示す。

PVDF(ポリフッ化ビニリデン)は、その高い誘電率、および強い化学的・電気化学的耐性のために、リチウムイオン電池では電解質の一部として使用される材料の1つである。

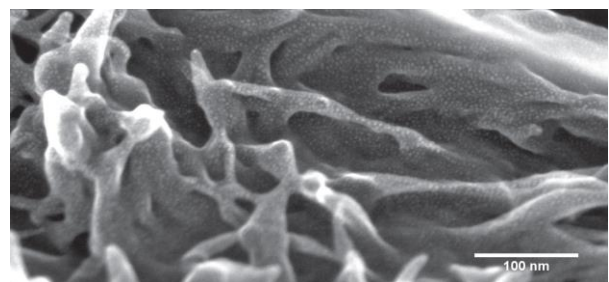
Q150V Plus コーターを使用して高真空中で 1nm の金をコーティングされた PVDF 電界紡糸繊維



PVDF 電界紡糸繊維の引き裂き



損傷した繊維構造の拡大



Q150V コーターを使用すると、ユーザーは非常に小さい繊維であってもその形態を画像化して調べることができるように、電界紡糸繊維をコーティングすることができる。金属スパッタコーティングにとって最も重要なパラメータは、真空度、スパッタリング電流およびスパッタリングガス圧である。

これは、使用されるすべてのターゲット材料に適用される。金属スパッタリングプロセスにおいて最も重要な役割を果たす要因は真空である。真空度が高ければ高いほど、粒子サイズは小さくなり、また汚染の少ないコーティング膜が作られる。これにより、ユーザーは最小限の厚さの金属で電界紡糸繊維サンプルを覆い、それらの表面形態をはっきりと示す良好なコントラストの SEM イメージを得ることができる。

### 金を用いた場合のコーティングパラメータが膜質に及ぼす影響

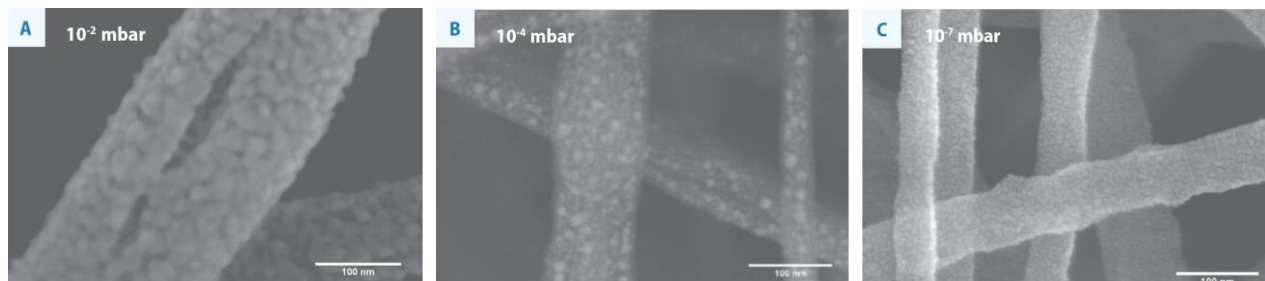
SEM イメージング用の導電性コーティングを施す場合、そのコーティング層は二つの重要な特徴を持たなければならない。第一に、試料の形態を損なわないように十分に薄い必要がある。第二に、試料表面から蓄積電荷を除去できる導電性を提供するのに十分な密度でなければならない。異なる金属は固有の SE 収率を有し、異なる粒径を有する。ここでは、金をコーティングすることを選択し、粒径および最終的なコーティングの厚さに対するスパッタリングパラメータの影響を示した。

#### 1. ベース真空度

ベース真空度は、コーティング品質に直接影響を与えるパラメータである。真空度が高いほど、コーティングされた材料の粒子は細くなる。これは、スパッタされた金属が基板表面に到達するまでに衝突する可能性がある粒子が少ないためである。同じ金属であっても、異なるベース真空を使用してスパッタされた場合には異なる粒径サイズとなる。この真空度の違いによる変化を以下に示す。

全てのコーティングは、ベース真空度以外すべて同じ条件：厚さ(2nm)、スパッタリング電流(20mA)、スパッタリングガス(Ar)圧力( $10^{-2}$  mbar)を用いて行った。

さまざまなベース真空レベルを使用して 2nm Au でコーティングされた PVDF 電界紡糸繊維の SEM 画像



A:  $10^{-2}$  mbar (Q150R Plus)

B:  $10^{-4}$  mbar (Q150T Plus)

C:  $10^{-7}$  mbar (Q150V)

## 2.スパッタ電流

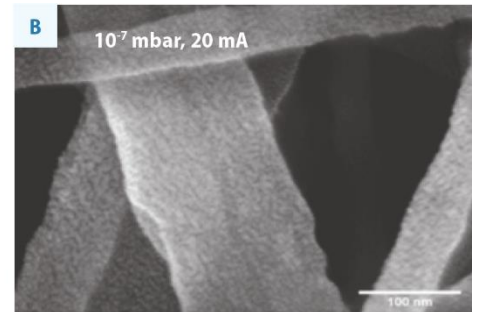
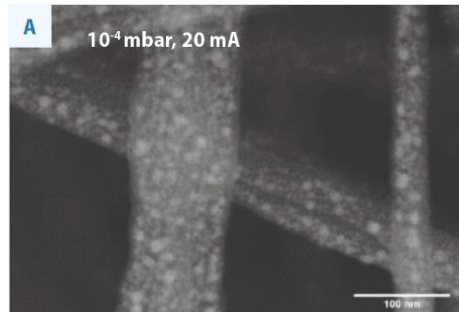
Q Plus シリーズコーターのロードマグネトロンを使用すると、スパッタリング時に低電流を印加できる。これにより、製膜されるコーティングの被覆密度および粒度が改善する。

低電流スパッタリングはより小さな粒径を提供し、そして高真空ベース圧力と組み合わせられる場合、ユーザーは最小限の厚みで整った非常に緻密な層を製造することを可能にする。

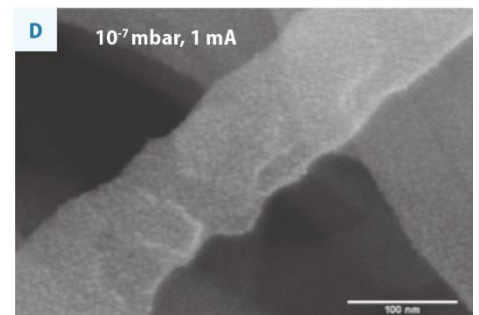
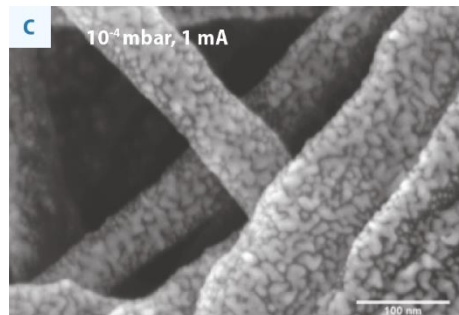
電界紡糸繊維に見られるくぼみや重なりのような領域にアクセスする必要がある場合には、低いスパッタリング電流が特に推奨される。

右の画像は、作成した金コーティングに対するスパッタリング電流とベース真空の影響を表す。全てのコーティングは同じ 2nm 厚で作られた。

2nm Au で被覆した PVDF 電界紡糸繊維の SEM 像



A および C: それぞれ  $10^{-4}$  mbar、20 および 1 mA (Q150T Plus を使用)



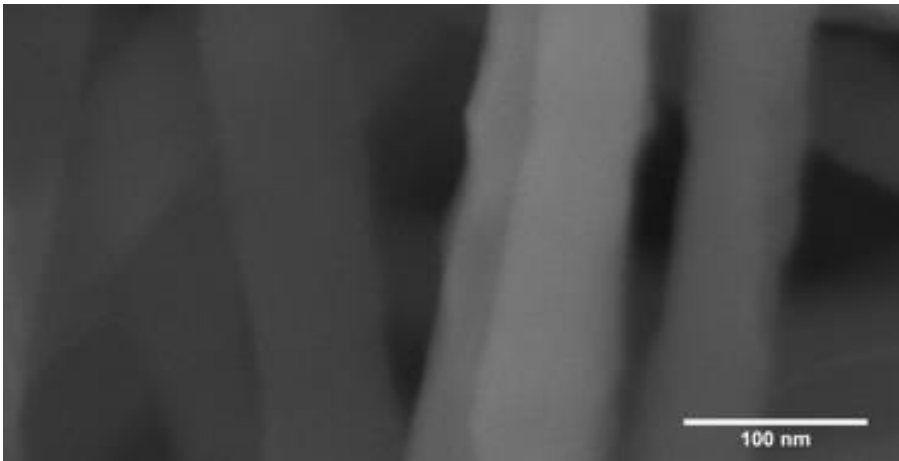
B および D: それぞれ  $10^{-7}$  mbar、20 および 1 mA (Q150V Plus を使用)

### 3. コーティング膜厚

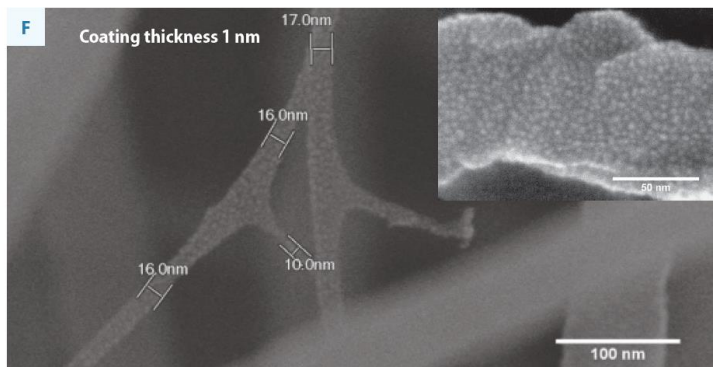
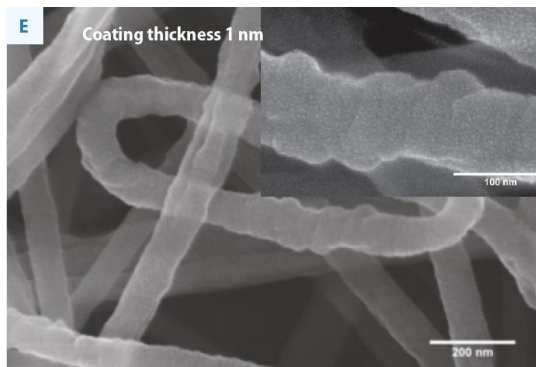
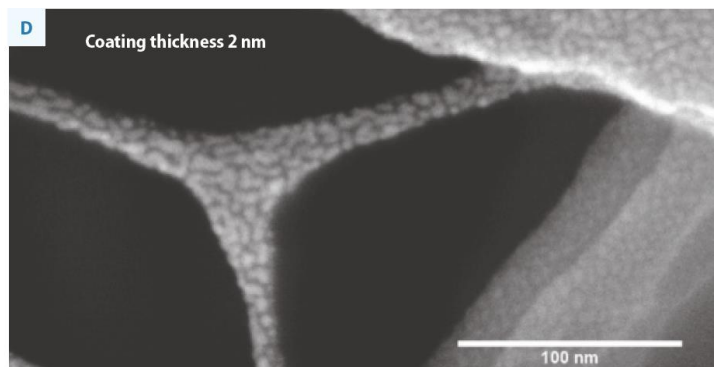
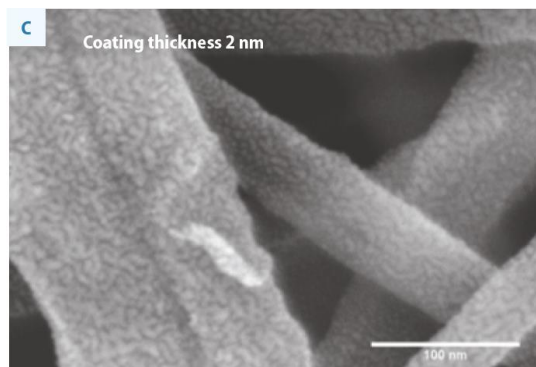
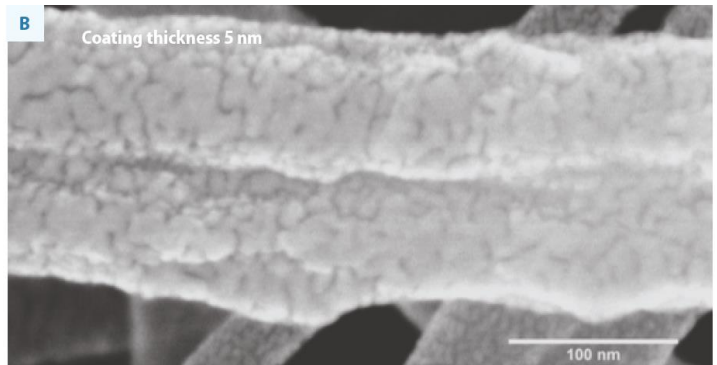
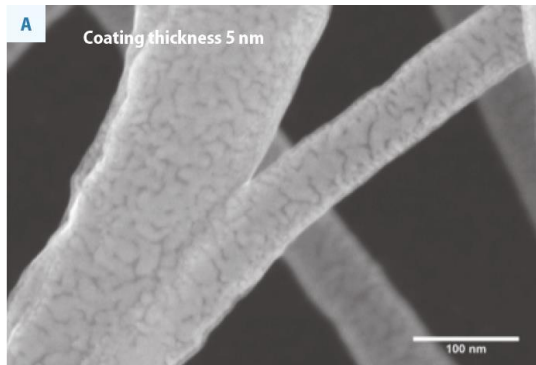
電界紡糸繊維はポリマーでできており、それらは個々の繊維が互いに接触しているが接合してはいない状態で、積層構造を形成する。SEM イメージングでは、電荷を集めて電子ビームを受けると繊維が動く可能性があるため、そのようなサンプルは最も困難である。電界紡糸繊維の SEM 画像取得を成功させるためには、導電性コーティングの層が必要である。コーティングは、小さい粒径で、優れた二次電子(SE)収率を有する金属で作られなければならない。重要な条件が満たされた場合にのみ、繊維ひとつひとつの形態を損なわず、クリアで鮮明な画像取得を可能にするのに十分なほどコーティングを薄くできる。コーティングはまた、繊維にある程度の剛性をもたらし、より容易な画像形成を可能にする。

EM イメージングでは、一般的な規則では「少ない方が多い(that less is more)」と言われている。より薄いコーティングは、ユーザーがより多くの表面の詳細を見ることを可能にする。

#### コーティングされていない PVDF 電界紡糸繊維のサンプルの SEM 画像



膜厚の違いによる PVDF 電界紡糸繊維の SEM 画像: ベース真空  $1 \times 10^{-7}$  mbar, スパッタリング電流 1mA



A, B: 5 nm C, D: 2 nm E, F: 1 nm

# Q150V PLUS

高真空コーターが電界紡糸繊維のコーティングに理想的なソリューションを提供します



## 推奨アプリケーション

- 超高分解能倍率 SEM
- FIB 用白金保護膜
- 腐食、摩擦、摩耗保護膜の研究開発
- TEM グリッドのカーボンコーティング
- BSE イメージング
- EDX、WDS、EBSD 分析
- レプリカのカーボンコーティング
- ナノ粒子、ゼオライト
- ナノブラシ

Q150V Plus は高真空用途に最適化されており、到達真空度は  $1 \times 10^{-6}$  mbar 以下です。広範囲のペニング / ピラニゲージを搭載し、高解像度イメージングに適した超微細粒度を持つ酸化性金属のスパッタリングを可能にします。より低いバックグラウンド圧力は、より少ないコンタミネーションでの成膜を可能にし、堆積環境においてより微細な粒子構造を可能にします。同様に、より低い散乱が高密度・高純度の非晶質炭素フィルムの作製を可能にします。

## Q150V S / ES Plus を使用した貴金属および酸化する金属のスパッタリング

- 低倍率～高倍率(最大 10 万倍) - Au、Au / Pd
- 超高倍率(10 万倍以上) - Pt、Cr、Ir
- 薄膜用途向け - ITO、タンガステン、アルミニウム、亜鉛
- その他多種ターゲットが利用可能

## Q150V Plus の特徴

### ユーザーインターフェースが新しくなりました

- デュアルコア ARM プロセッサ採用で高速で反応の早いディスプレイ
- 容量性タッチスクリーン
- 使いやすいスマートフォンスタイルのインターフェースを使用し、ユーザーインターフェースソフトウェアを大幅に改定
- 状況に応じてヘルプ画面を表示
- USB インターフェースにより、簡単なソフトウェアアップデートとレシピファイルの USB スティックへのバックアップ/コピーが可能
- プロセスログファイルを Excel などで分析するために USB ポートを介して csv 形式でエクスポートできます。ログファイルには、日付、時刻、プロセスパラメータが含まれています。
- 16GB のフラッシュメモリに 1000 以上のレシピを保存できます

複数のユーザーがコーティングレシピを入力して保存することを可能にします。直近の使用に従ってユーザーごとにレシピをソートする新機能を搭載。どのインサートが取り付けられているかを自動的に検出し、そのプロセスに適した操作設定とコントロールを表示します。

システムがターゲット材料を確認するようにユーザーに促し、その材料に適したパラメータを自動的に選択します。

直感的なソフトウェアにより、経験の浅い、または使用頻度の低いオペレーターでも自分のプロセスデータを迅速に入力して保存することができます。便宜上、多くの典型的なスパッタリングおよびカーボンコーティングのプロファイルがあらかじめ保存されていますが、ユーザーが独自のプロファイルを作成することも可能です。

設定された時間内に真空を達成できなかった場合、ソフトウェアがそれを検出し、真空漏れが発生しているとしてプロセスをシャットダウンします。これにより、ポンプを過熱から保護します。

製造元

Quorum

国内総代理店

ADS 株式会社 アド・サイエンス

〒273-0005 千葉県船橋市本町 2-2-7 船橋本町プラザビル

TEL:047-434-2090 FAX:047-434-2097 <http://www.ads-img.co.jp/>

これらの製品は研究用途に限られます。正確性を保証するために努力を払っていますが、誤記や脱落については責任を負うことはありません。データは変更されることがあるので、最新版の規定、規格、指針を入手することを強く推奨します。この文書は契約の基礎をなすものではありません。Quorum は、継続的に製品を改良しており、仕様は予告なしに変更する権利を有します。© 2018 Quorum Technologies Limited. 著作権所有。Technologies Limited. All rights reserved.