

**Nanotechnologien –
Methoden zur Präparation und Auswertung für Partikelmessungen mit
Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Rasterelektronenmikroskopie im
Transmissionsmodus (TSEM)**

Nanotechnologies –

Methods for preparation and assessment for particle measurements with atomic force microscopy (AFM) and transmission scanning electron microscopy (TSEM)

Nanotechnologies –

Méthodes de préparation et évaluation pour mesurages des particules avec AFM et TSEM

Zur Erstellung einer DIN SPEC können verschiedene Verfahrensweisen herangezogen werden:
Das vorliegende Dokument wurde nach den Verfahrensregeln eines Fachberichts erstellt.

Gesamtumfang 23 Seiten

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Präparationsmethoden zur Abscheidung von Partikeln.....	7
4.1 Probenteilung, Dispergierung und Präparation suspendierter Partikel	7
4.1.1 Prüfmittel	7
4.1.2 Membranfiltration.....	7
4.1.3 Chemische Fixierung	8
4.1.4 Trocknungsmethoden	8
4.1.5 Spin-Coating.....	9
4.1.6 Tauchbeschichtung	10
4.1.7 Planarisierung	10
4.2 Abscheidung von Aerosolpartikeln	10
4.2.1 Allgemeines	10
4.2.2 Aerosolgenerierung.....	10
4.2.3 Elektrostatische Präzipitation	11
4.2.4 Thermalpräzipitation	11
5 Bestimmung des Präparations- bzw. Abscheidegrades	12
6 Auswertemethoden für AFM.....	12
6.1 Allgemeine Hinweise zu AFM-Messungen an Nanopartikeln.....	12
6.2 2D-Gittermethode.....	16
6.3 Polygonzug-Methode	16
6.4 Höhenmethode.....	17
7 Auswertemethodik für TSEM.....	18
7.1 Allgemeines	18
7.2 Anforderungen an die Partikelabscheidung für TSEM-Untersuchungen	18
7.3 Automatische Partikelauswertung von TSEM-Aufnahmen	19
8 Zusammenfassung	20
Anhang A (informativ) Präparationsbeispiele	21
Literaturhinweise	23

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Unterausschuss NA 062-08-17-02 UA „Prüfverfahren“ des Arbeitsausschusses „Nanotechnologien“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP) erarbeitet.

Zur Erstellung einer DIN SPEC können verschiedene Verfahrensweisen herangezogen werden:

Das vorliegende Dokument wurde nach den Verfahrensregeln eines Fachberichtes erstellt.

Erfahrungen mit dieser DIN SPEC sind erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an nmp@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter <http://www.din.de/stellungnahme> abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. Das DIN [und/oder die DKE] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Einleitung

In dieser DIN SPEC werden Ergebnisse einer systematischen Untersuchung verschiedener Präparations-, Mess- und Auswertemethoden zur zuverlässigen Bestimmung der Partikelgröße von **eng verteilten Referenz-Nanopartikeln in Suspensionen und Aerosolen** mittels Rasterkraftmikroskopie (en: Atomic Force Microscopy, AFM) sowie Rasterelektronenmikroskopie im Transmissionsmodus (en: Transmission Scanning Electron Microscopy, TSEM) zusammenfassend dargestellt.

Es sind Präparationsmethoden für eine **Deposition einzelner** Partikel sowie von **Partikellagen** (teilweise hexagonale Gitter oder Ketten aneinander haftender kugelförmiger Partikel) auf verschiedenen Untergründen validiert. Diese Präparationsmethoden ermöglichen einerseits Bildauswertungen zur Durchmesserbestimmung mittels automatischer Auswerteroutine bei TSEM-Messungen sowie mittels AFM-Höhenmessung, andererseits Auswertungen mittels AFM-Gittermethode bzw. Polygonzug durch benachbarte Partikel (siehe Bild 1). Die hier geschilderten Präparationsmethoden wurden auch hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit untersucht.

Die aufgabenspezifischen Qualitätsanforderungen werden durch geeignete Parameter der Präparationsgüte wie Abscheideeffizienz, Depositionsgeschwindigkeit, Flächenhomogenität, auswertbare Partikelzahl pro Bild u.a. quantifiziert.

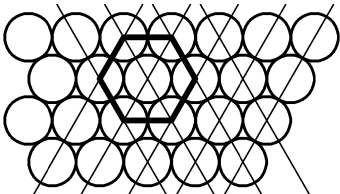
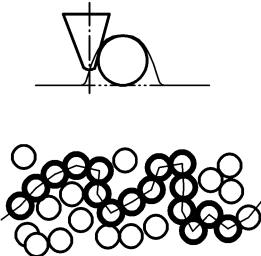
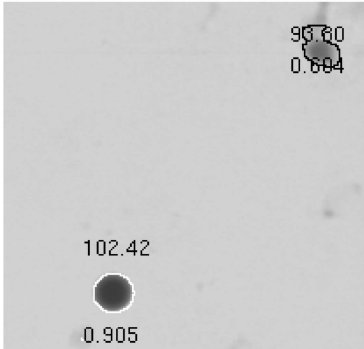
Monodisperse Partikel	Partikelgrößenverteilungen	
		
Monolagen/hexagonale Gitter (geeignet für Gitterauswertungen)	einzelne Partikel oder Ketten aneinander liegender Partikel (geeignet für Höhen- bzw. Polygonzug-Auswertungen)	einzelne Partikel für automatische Auswerteroutinen (geeignet für Intensitäts- bzw. Breitenauswertungen)
Größenmessung mittels AFM		Größenmessung mittels TSEM

Bild 1 — Überblick

1 Anwendungsbereich

Diese DIN SPEC beinhaltet eine Methodensammlung zur sicheren und reproduzierbaren Präparation von eng verteilten Referenz-Nanopartikeln auf ebenen Flächen sowie deren Größenmessung und Auswertung.

Die beschriebenen Verfahren sind anwendbar auf die Präparation und Untersuchung einzelner oder an Ketten aneinander liegender Partikel sowie Monolagenschichten im Größenbereich unter 1 µm.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 53206-1, *Prüfung von Pigmenten — Teilchengrößenanalyse, Grundbegriffe*

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen*

ISO 11952, *Surface chemical analysis — Scanning-probe microscopy — Determination of geometric quantities using SPM: Calibration of measuring systems*

VDI/VDE 2656 Blatt 1, *Bestimmung geometrischer Messgrößen mit Rastersondenmikroskopen — Kalibrierung von Messsystemen*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe:

3.1

Abscheidegrad

Präparationseffizienz

Anzahlanteil der auf dem Präparat abgeschiedenen Partikel in Bezug auf die im abgeschiedenen Aerosol- oder Suspensionsvolumen ursprünglich vorhandene Partikelanzahl

3.2

Rasterkraftmikroskopie

SFM

Atomkraftmikroskopie

AFM

Methode zur Abbildung von Oberflächen durch das mechanische Abrastern ihrer Konturen, bei der die Verbiegung einer scharfen Sonde, die die Oberflächenkräfte erfährt und an einem entsprechenden Federbalken befestigt ist, beobachtet wird

[QUELLE: ISO 18115-2:2013, 3.2, modifiziert — Rasterkraftmikroskopie als Vorzugsbegriff mit AFM als bevorzugter Abkürzung, Anmerkungen nicht übernommen]

3.3

Dispergieren

Zerteilen der im Pigment- oder Füllstoffpulver in einem Medium vorliegenden Agglomerate in kleinere Teilchen (Agglomerate, Aggregate und Primärteilchen; Begriffe siehe DIN 53206-1) und deren gleichzeitige Benetzung durch das Medium. Gelegentlich kommt es zu einem Aufteilen von Aggregaten und Zerschneiden von beispielsweise nadelförmigen Primärteilchen. Zum Dispergieren gehört ferner ein statisch gleichmäßiges Verteilen der auf diese Weise entstandenen Teilchen auf alle Volumenelemente des Mediums

[QUELLE: DIN 55943:2001-10, 3.42]

3.4

Nanoobjekt

Material mit einem, zwei oder drei Außenmaß(en) im Nanomaßstab

Anmerkung 1 zum Begriff: Dies ist ein generischer Begriff für alle einzelnen nanoskaligen Objekte.

[QUELLE: DIN ISO/TS 27687 (DIN SPEC 1121):2010-02, 2.2]

3.5

Nanopartikel

Nanoobjekt mit allen drei Außenmaßen im Nanomaßstab

Anmerkung 1 zum Begriff: Wenn sich die Längen der längsten und der kürzesten Achsen des Nanoobjekts wesentlich unterscheiden (typischerweise um mehr als das Dreifache), sollten die Begriffe Nanofaser oder Nanoplättchen statt des Begriffs Nanopartikel verwendet werden.

[QUELLE: DIN ISO/TS 27687 (DIN SPEC 1121):2010-02, 4.1]

3.6

Partikelgrößenverteilung

Korngrößenverteilung

Verteilung der Anzahl-, Volumen- oder Massenanteile der Partikelfractionen des von der Messmethode abhängigen Äquivalentdurchmessers der Partikel

3.7

Peptisator

Elektrolyt, der an der Partikeloberfläche adsorbiert und zur Umkehrung des Partikel-Oberflächenpotenzials führt

3.8

polydispers

breite Verteilung von Partikeln (disperse Phase) in einem Trägermedium

3.9

Rasterelektronenmikroskop im Transmissionsmodus

TSEM

Elektronenmikroskop mit einem unterhalb der Probe montierten Transmissionsdetektor, der die durch die Probe hindurchtretenden Elektronen registriert

3.10

Rasterelektronenmikroskop

REM

SEM

Messgerät, welches die physikalische Information (wie Sekundärelektron, rückgestreutes Elektron, absorbiertes Elektron und Röntgenstrahlung) untersucht und analysiert, die dadurch erhalten wird, dass Elektronenstrahlen erzeugt werden und die Probenoberfläche rastern, um die Struktur, Zusammensetzung und Topografie der Probe zu bestimmen

3.11

Transmissionselektronenmikroskop

TEM

Messgerät, welches mit einem Elektronenstrahl, der durch die Probe tritt und mit ihr wechselwirkt, vergrößerte Bilder oder Beugungsmuster der Probe erzeugt

3.12

Kondensationspartikelzähler

CPC

das allgemeine Prinzip von Kondensationskernzählern nutzt die Kondensation von übersättigten Dämpfen, um ultrafeine oder Nanopartikel zu optisch detektierbaren Tropfengrößen wachsen zu lassen

[QUELLE: ISO/FDIS 27891:2014, 3.10]

3.13

Differentielles Mobilitätsanalysesystem

DMAS

System zur Messung der Größenverteilung von Aerosolpartikeln im Submikrometer, das aus einem differentiellen elektrischen Mobilitätsklassierer (DEMC), Gasmassenstrommessgeräten und einem Kondensationspartikelzähler als Partikeldetektor besteht

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Aerosolpartikel werden klassiert durch das Gleichgewicht von elektrischer Feldkraft auf jedes Partikel und seiner aerodynamischen Widerstandskraft. Durch unterschiedliche Ladungszahl auf einem Partikel kann dieses in unterschiedliche Mobilitätsklassen klassiert werden.

3.14

Immersion

Verfahren des Eintauchens eines Substrates in Lösung, um dieses vollständig und gleichmäßig zu benetzen bzw. Anlagerungsprozesse an dessen Oberfläche zu ermöglichen

4 Präparationsmethoden zur Abscheidung von Partikeln

4.1 Probenenteilung, Dispergierung und Präparation suspendierter Partikel

4.1.1 Prüfmittel

- 4.1.1.1 **Wasser**, das membranfiltriert ist und keine Trocknungsreste hinterlässt, nach DIN ISO 3696.
- 4.1.1.2 **Leit-Tab**, beidseitig klebende und elektrisch gut leitende ausgestanzte Folienscheiben.
- 4.1.1.3 **TEM-Netz bzw. TEM-Grid**, Trägernetze für die Elektronenmikroskopie.
- 4.1.1.4 **Kernspurmembran**, Membranfilter mit der Porengröße unterhalb der minimalen Partikelgröße.

4.1.2 Membranfiltration

Die stabilisierte Suspension wird mit polarem (vorzugsweise entionisiertem Wasser) oder unpolarem Suspensionsmittel (z. B. Ethanol) verdünnt, homogenisiert und mit Ultraschall dispergiert. In eine Nutsche, welche als Filterelement dient, wird ein Membranfilter (Kernspurmembran, z. B. aus hydrophilem Polycarbonat oder Polyester) eingespannt und abgedichtet (Beispiel siehe Bild 2). Die Suspension wird mit Hilfe einer Pipette (0,1 ml bis 2,0 ml) auf den Membranfilter gegeben.

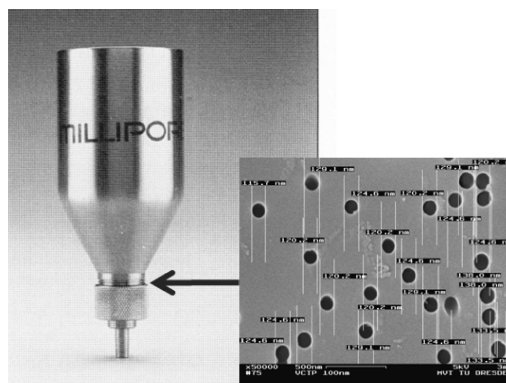


Bild 2 — Beispiel für ein Filterelement aus Edelstahl und Kernspurmembran 100 nm

Die Filtration erfolgt mit einer Vakuumpumpe bei einem Filtrationsdruck von 40 kPa bis 75 kPa. Nach dem Trockensaugen liegt die disperse Phase fein verteilt auf der Membranoberfläche vor, die Permeatseite wird belüftet, der Membranfilter mit einer Pinzette aus der Nutsche entfernt und auf einem Leit-Tab (4.1.1.2) fixiert. Zur elektronenmikroskopischen Analyse können die Proben nach kurzer Trocknungszeit elektrisch leitfähig beschichtet werden. Hierfür hat sich abhängig von der später angewandten Analyseverfahren Besputtern oder Bedampfen bewährt. Bei kleinen Partikeln kann jedoch durch diese Beschichtung die Untersuchung im AFM beeinträchtigt werden.