

令和 5 年 5 月 10 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18816

研究課題名（和文）ポリマーブレンド構成成分の無染色三次元イメージング技術の開発

研究課題名（英文）Stain-free 3D mapping of polymer-blend morphologies

研究代表者

武藤 俊介（Muto, Shunsuke）

名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

研究者番号：20209985

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は走査透過電子顕微鏡（STEM）付随の電子エネルギー損失分光（EELS）によるスペクトラムイメージデータに次元削減を適用してポリマー特有の化学種を分離・可視化する新規手法の開発を行った。加速電圧、試料温度効果により、低加速電圧、室温条件が最も損傷が激しく、主として温度上昇による熱ダメージであることがわかった。加速電圧が1000kVでは室温・低温ともある程度の損傷が見られるが、主としてC=C二重結合とベンゼン環の損傷であり、ポリマー種分布の可視化には影響が無いことが明らかになり、ポリマー合金の成分を無染色でイメージングする技術を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

特に厚い試料を透過観察及び分光測定のできる超高压走査透過電子顕微鏡によるスペクトラムイメージ法と先端的画像処理法を組み合わせることによって、厚い試料のポリマーブレンドを構成する混合成分の無染色でのナノメートル分解能イメージングが可能であることを示すことができた。またLow-loss領域の強く重なり合うスペクトルを正しく分解することは、従来の手法の持つ欠点であったが、次元削減によるスペクトル分解法の中でも対数尤度最大化というテクニックを利用することで克服できることがわかった。

研究成果の概要（英文）：This study developed a novel method for separating and visualizing polymer-specific chemical species by applying dimensionality reduction to spectrum image data obtained by electron energy loss spectroscopy (EELS) with scanning transmission electron microscopy (STEM). It was found that low acceleration voltage and room temperature conditions were the most damaging, primarily due to thermal damage caused by temperature increase. At an acceleration voltage of 1000 kV, some damage was observed at both room and low temperatures, primarily to C=C double bonds and benzene rings, but it was shown to have no effect on the visualization of the polymer species distribution. As a result, a technique for imaging polymer alloys without staining their components has been established.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：ポリマーブレンド 走査透過電子顕微鏡 超高压電子顕微鏡 電子エネルギー損失分光 次元削減

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

軽量で可塑性のあるソフトマテリアルの応用分野において、数種類の異なる性質を持つポリマーを混合したポリマーブレンド/アロイは、様々なニーズに対応する機械/熱/電気特性を持つ新しい素材を無限に生む可能性を持つきわめて興味深い対象である。図 1 に示すように、一般的に混合したポリマーは二相分離するので、混合(混練)方法や相溶剤の添加などによって均一に混ぜ合わせ、例えば海島構造、ミルフィューク構造、ブリッジングなどの微細構造を制御し、更に特性の異なる材料を生み出すことができる。そのためにアロイ化された材料の中で成分ポリマーがどのような形態・構造で混練しているか確認することは、機能性の予測・確認によるフィードバックなどその後の材料開発の重要な情報を与える。

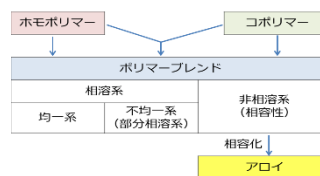


図 1 ポリマーを混合して作る様々な様態。これらは様々な組織を生み、それに伴う多様な機能を実現する。

一般に C,H,N,O などの軽元素から成る高分子材料は、互いに密度や組成が似通っており、混練状態確認は難しい。特に微細組織がミクロンオーダー以下の場合、薄い切片を作って透過電子顕微鏡(TEM)で観察する必要があるが、十分なコントラストを生じないために、重元素で染色するのが一般的である。しかし重元素染色は必ずしもすべてのポリマーに対して有効ではなく、本来の構造を変質させることもあり、無染色で、かつ電子照射で容易に変質するポリマーアロイの各成分相をその化学状態とともにナノメートル分解能でイメージングする一般的な手法開発が望まれていた。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、厚い試料を透過観察及び分光測定のできる名古屋大学反応科学超高压走査透過電子顕微鏡(RS-HVSTEM)によるスペクトラムイメージ法と先端的画像処理法を組み合わせることによって、厚い試料のポリマーブレンドを構成する混合成分の無染色でのナノメートル分解能三次元イメージングの技術を確立することである。

### 3. 研究の方法

各成分ポリマーのモノマーのわずかな化学構造の違いに着目し、主に透過電子顕微鏡(TEM)に付随する電子エネルギー損失分光スペクトル(EELS)に現れるプラズモン領域の特徴で高分子の種別を認識する。図 2 に示すようにプラズモンスペクトルは常に強く重なり合って分離が困難であるため、提案者が長年培ってきた機械学習の一分野である次元削減によるスペクトル分解法(DR-MCR)の新たな手法を開発する(図 3)。ポリマー切片試料作製には、試料冷却ウルトラマイクロトームを用いるが、極薄切片を作製することは容易ではなく、一般には 100 nm 程度の厚さを持つ。このような厚い試料の内部構造を明瞭に観察するためには加速電圧の高い超高压 TEM が有利である。実はポリマーの TEM 観察では高加速電圧の方が試料損傷が小さい。そこで 1nm まで細く絞った電子プローブを試料上で走査し、各点から EELS を収集するスペクトラムイメージ(SI)データをいくつかの異なる角度から取得する。従来の DR-MCR の手法では、図 2 のようなスペクトルに対し分離精度が問題となる。この欠点を克服するために、信号の Poisson 分布を仮定してデータ全体の確率分布を最適化する Log 最尤度法の適用を企図しており、すでに S/N の良いプラズモン領域データに対して良い成績を示している。

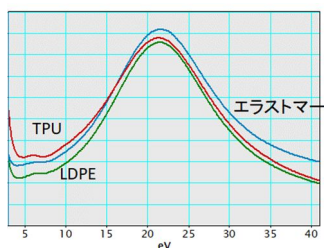


図 2 典型的なポリマーブレンドの成分ポリマーのプラズモンスペクトル

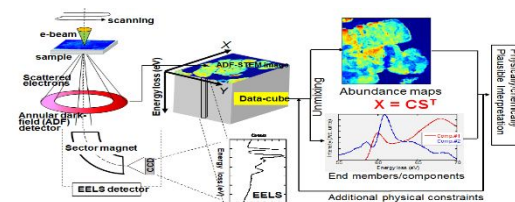


図 3 STEM-EELS によるスペクトラムイメージ法とそのデータから化学状態の異なる成分分離とその可視化の概念図。

### 4. 研究成果

ゴム関連材料として典型的な三種類のポリマー、低濃度ポリエチレン(LDPE)、熱可塑性ポリウレタン(TPU)及びエチレン系エラストマー(SEBS)を混練した試料をマイクロトームで 100 nm 厚さで薄片化し、STEM-EELS スペクトラムイメージデータを取得してスペクトル分離した。使用装置は反応科学超高压走査透過電子顕微鏡 JEM1000k RS 及び試料冷却ホルダーである。比較のために JEM2100 分光 STEM (200 kV)も併用した。

STEM-EELS スペクトラムイメージデータを取得してスペクトル分離した例を図 4 に示す。ここでは電子照射損傷を低減するために試料を-170 Kまで冷却し、一点当たりの EELS 取得時間は1.5msとした。また測定中の電子照射損傷を比較するために、ポリマーを構成する化学結合種とそれに対応するスペクトルピーク帰属を図 5 に示す。

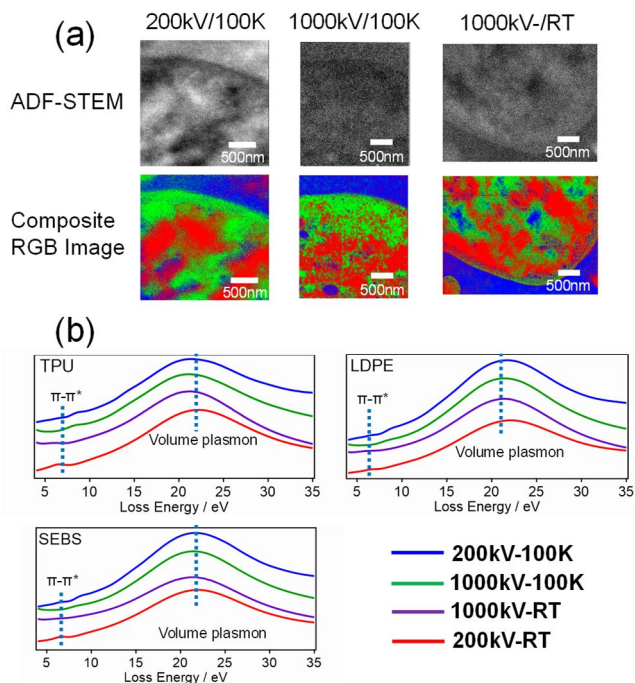


図 4 (a)STEM-EELS スペクトラムイメージデータの MCR-LLM 分解によるポリマーブレンドの ADF-STEM 像 (上段)と構成ポリマー種の分布マッピング像 (下段)。(b)各成分ごとの Low-loss スペクトル。それぞれ入射電子の加速電圧及び測定温度の違いによる比較を示した。

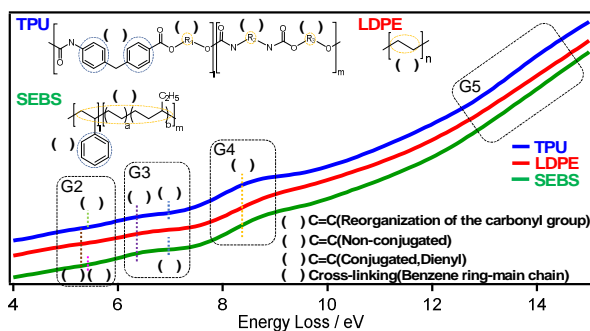


図 5 Low-loss 領域の各ピークの起源である化学結合種の分類。

以上を基にして、本ポリマーブレンドの無染色イメージングには、主としてイオン化による熱損傷が最も影響が大きく、ノックオン損傷は組織を壊すほどの影響を及ぼさないことが明らかになった。このためイオン化による損傷を低減できる高い加速電圧利用を可能とする超高压電子顕微鏡による STEM-EELS スペクトラムイメージ法でスペクトル強度の強い Low-loss 領域利用が有効であることが示された。

尚、本研究の一部は、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業 (課題番号 22NU0072) および「顕微イメージングソリューションプラットフォーム」事業 (課題番号 C22P0008-H) の支援を受けた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 武藤俊介, 志賀元紀	4. 巻 26
2. 論文標題 次元削減法とそのスペクトル解析への応用	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ふえらむ	6. 最初と最後の頁 32-40
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 志賀 元紀、武藤 俊介	4. 巻 57
2. 論文標題 低カウントのスペクトラムイメージ解析のための機械学習法	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 顕微鏡	6. 最初と最後の頁 65 ~ 69
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11410/kenbikyo.57.2_65	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Umemoto, S. Arai, H. Otobe, S. Muto	4. 巻 55
2. 論文標題 Stain-free mapping of polymer-blend morphology via application of high-voltage STEM-EELS hyperspectral imaging to low-loss spectra	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-023-00786-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 M. Shiga, S. Muto
2. 発表標題 Statistical Machine Learning approaches for Noisy Spectral Imaging Data
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武藤俊介, 梅本大樹, 荒井重勇, 菊間淳, 乙部博英
2. 発表標題 ポリマーブレンドのナノスケール化学イメージング
3. 学会等名 第70回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武藤俊介, 梅本大樹, 荒井重勇, 宮本正悟, 菊間淳, 乙部博英
2. 発表標題 超高压STEM-EELS HSI法によるポリマーブレンドの無染色化学イメージング
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第77回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武藤俊介
2. 発表標題 計測インフォマティクスの誘惑とその功罪・私的展望
3. 学会等名 CREST-さがけ複合領域「情報計測」令和3年度 材料分野における情報計測クラスタ会議 (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	梅本 大樹  (Umemoto Hiroki)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------