

機関番号：14301

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008年度～2010年度

課題番号：20550188

研究課題名 (和文) 走査型透過電子顕微鏡による高分子複合材料の無染色観察法の開発

研究課題名 (英文) ADF-STEM observation of polymer composites without staining

研究代表者

磯田 正二 (ISODA SEIJI)

京都大学 物質-細胞統合システム拠点・研究員 (WPI)

研究者番号：00168288

研究成果の概要 (和文)：

高分子系複合材料の無染色電子顕微鏡観察法として、走査型透過電子顕微鏡による円環状検出暗視野法 (ADF-STEM) の有効性を検討しナノスケール構造相の定量的な分析方法として確立した。ADF-STEM法によりマイクロ相間のコントラスト形成に成功し、像シミュレーションによりマイクロ相の微小な密度差がコントラストの主要な成因であることを結論した。更に、ナノスケール構造相の密度測定が可能であることが期待され、例えばマイクロ相でのガラス転移点の同定が可能であることを示した。

研究成果の概要 (英文)：

As an electron microscopic method on polymer composites without staining, annular dark-field scanning transmission electron microscopy (ADF-STEM) was examined on its effectiveness for making contrast and established for a quantitative analysis of nanoscale structures. Relatively low-angle scattering electrons were found to be available for the formation of contrast owing to a density difference, which was confirmed by image simulation. Thus, the density of nanoscale phases was expected to be identified by ADF-STEM such as the case of identification of glass transition temperatures for micro-phases.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：結晶化学

科研費の分科・細目：4804

キーワード：高分子、STEM、ADF、コントラスト、無染色

1. 研究開始当初の背景

電子顕微鏡はナノメータースケールで構造を観察する有用な手法である。しかし、電子顕微鏡の分解能は十分でも、画像としてコントラストを生成しなければ像観察はできない。そこで、高分子を始めとする有機材料や生体

材料はその主な構成要素が軽元素であるため、電子顕微鏡で観察可能とするためにさまざまな人工的なコントラスト付与が行われてきた。例えば、選択的な化学エッチング、ネガティブ染色、重金属染色などであるが、いずれも試料自身に何らかの変形を加えてしまう可能

性があった。そこで、試料になんら加工することなくコントラストを生成する無染色観察も提案されてきた。その一つは、元素マッピング法である。しかし、元素マッピングを測定するには非常に多量の電子線を試料に照射する必要があり、電子線損傷が大きな問題である。また、当然のことであるが、異種元素を含まない分子系の識別は困難である。更に他の方法として、位相差顕微鏡法がある。光学結像系で人工的にコントラストを付与することで、軽元素からなる試料の観察に大きく貢献している。しかしながら、試料を構成する元素に関しての定量的解析には必ずしも適切な方法とは言えない。

高分子系複合材料観察に関するこれらの問題点を乗り越えるためには、新しいコントラスト形成法を提案した。研究代表者らは、有機材料の走査型透過電子顕微鏡による円環状検出暗視野法 (ADF-STEM) を用いた研究から、この方法が高分子材料の新しい無染色観察法となると考え本研究を提案した。

2. 研究の目的

ADF-STEM 法は極微構造の定量解析に多用されるようになってきたが、高分子複合材料の新しい無染色観察への応用性を検討することが本研究の主要目的である。ADF-STEM 法での基本的なコントラスト形成機構には未解決な問題もあり、形成過程の基盤的な研究を進めて高分子系材料への応用を図ることが望ましい。ADF-STEM 法では高角度散乱領域で重要となる熱散漫散乱を検出することで、つまり密度や温度因子の微小な差異を画像化できる可能性がある。この可能性を実験と像シミュレーションの両面から検討し、高分子材料での ADF-STEM コントラスト形成機構を整理し、無染色において多成分系高分子材料の電子顕微鏡定量的解析方法として確立することを目指す。

3. 研究の方法

研究の対象試料として、ブロック共重合体を選定し、そのコントラスト形成を精査した。各セグメントは、特別な識別異種原子は含まない共重合体で、従来の電子顕微鏡法の無染色観察ではコントラスト形成が困難な試料を対象とした。

マイクロ相分離構造をとることが既知であるブロック共重合体について、ADF-STEM でのコントラスト形成がどのような条件で可能となるかを実験的に検討した。更にその知見を用いて、マイクロ相分離構造が未知の共重合体の構造観察を試みた。観察されるマイクロ相分離構造が真の構造を反映しているかどうかを AFM により検証した。

更に、実際に観察された ADF-STEM コントラストの解釈をマルチスライ法により検討

した。当該計算機研究では、結晶性材料での像コントラスト計算方法を参考にし、計算方法を最適化して、不規則構造からなる高分子モデル構造系を構築しその中に含まれる多数原子クラスターに対してコントラスト形成過程のシミュレーションをマルチスライ法で行い、実験結果との対応を検討した。

ADF-STEM 像の定量性を検討するために、ブロック共重合体のそれぞれのマイクロ相での像強度の温度変化を測定し、それぞれのガラス転移温度を同定した。ガラス状態とゴム状態における密度の温度変化の違いを利用した。熱分析との対応を調べた。そのことで、マイクロ相の密度変化を定量的に測定するための指針を与えることを目指した。

4. 研究成果

ADF-STEM による無染色観察を試みた。マイクロ相分離構造をとることが既知であるポリスチレン-ポリイソピレン系やポリビニール-ポリスチレン系のブロック共重合体について、ADF-STEM でのコントラスト形成がどのような条件で可能となるかを実験的に検討した。図 1 に見られるように明瞭なコントラストを生成した。

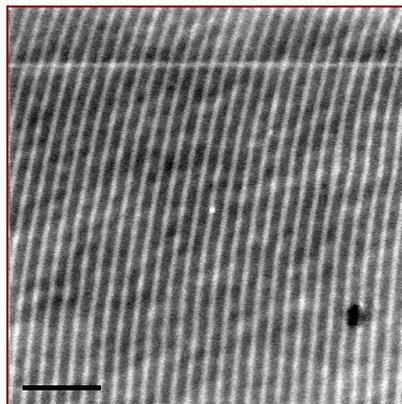


図 1 ポリビニール-ポリスチレン系のブロック共重合体の無染色 ADF-STEM 像

更にその知見を用いて、マイクロ相分離構造が未知の環状アルキル基を持つポリビニルエーテル系の共重合体の相分離構造観察を試みた。これらのブロック共重合体は炭素・酸素・水素などの低コントラスト元素のみからなるもので、従来の観察法ではコントラスト形成が困難なものであったが、ADF-STEM 法により異種セグメントのコントラスト形成に成功した (図 2)。特に、高角度散乱電子のうち、比較的到低角散乱を利用した LAADF-STEM 法が S/N 比の観点から有効であることを明らかにした。図 2 の下図に示されるように、AFM の位相像に類似性の高い像が得られソフトセグメントとハードセグメントの相分離が観察された。ただ、AFM では表

面構造を画像化しているの、セグメント領域の長さに若干の相違が見られる。この点からも、ADF-STEMによるバルク構造観察が物性理解には重要であると言える。

観察された ADF-STEM コントラストを多数原子モデルから像シミュレーションにより検討した結果、主要なコントラストの成因は密度差であり、付加的に熱振動の効果が加わることを明らかにした。その結果、ブロック共重合体系については、主要なコントラストの成因は密度差であり、二義的に熱振動の効果が加わると考えられる。つまり、ADF-STEM法は微小な密度差さえあれば画像形成に有効な方法であると結論できた。

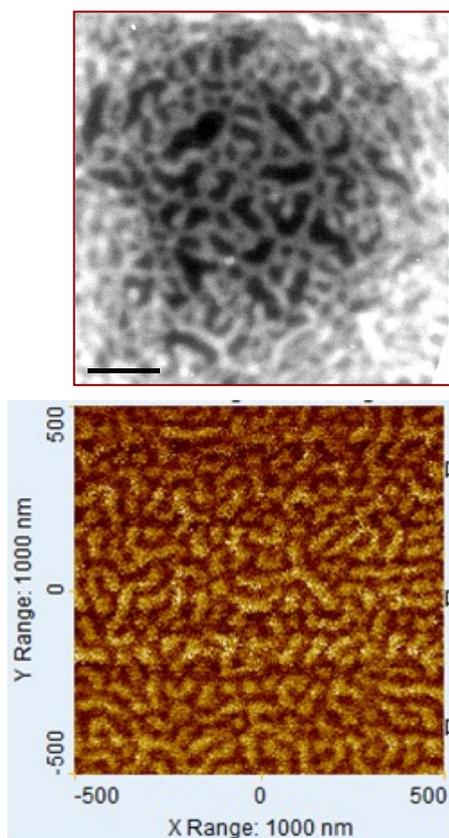


図2 上図；ポリビニルエーテル系の共重合体の相分離構造の無染色 ADF-STEM 像。下図；対応する AFM の位相像。

ADF-STEM 法は密度差に敏感な解析方法であり、このことを利用すれば、ナノスケール構造相の密度測定が可能であることが期待され、マイクロ相でのガラス転移点の解析が可能となるとの予測ができた。このことを実証するために、マイクロ相分離したブロック共重合体の ADF-STEM コントラストの温度変化を精査した。構成するセグメントのガラス転移点を含む -180°C から 200°C の間で強度を測定し、コントラスト変化を定量化した。低コントラスト元素のみから構成されたポリビニルフェノールとポリスチレンの共重合

体や環状アルキル基を持つポリビニルエーテル系の共重合体について、観察された像から密度データを抽出する方法の開発を進めた。その結果、像コントラストは入射電子線強度変動で補正する必要があることと、昇温降温過程での試料厚さの変動を補正する必要があることが判明した。これらの補正を行えば、ADF-STEM 法は試料中のナノスケールの構造相の密度変化を定量化できる方法であることを示し、マイクロ相でのガラス転移点の同定方法として提案できた。図3に示すように、適切な補正を行えばガラス転移点前後のソフトセグメントとハードセグメントの ADF-STEM 強度差の温度依存性の変化が見て取れる。この場合の屈曲点は、熱分析から得られた 230K のガラス転移点であることと、良い一致を示している。

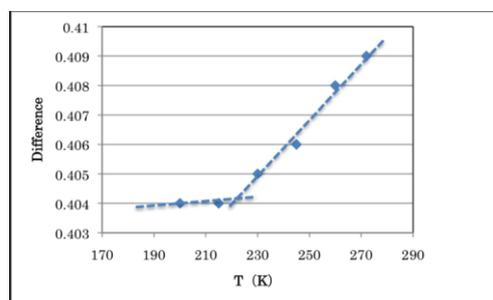


図3 ポリビニルエーテル系共重合体の相分離構造の無染色 ADF-STEM 観察から得られた、ソフトセグメントとハードセグメント部の像強度差の温度変化。

電子顕微鏡で観察するには低コントラストのナノスケール構造体についても、ADF-STEM を用いることで、密度情報を抽出することが可能となり、生体分子や有機デバイスなどのソフトマテリアルのナノスケール解析に貢献できると期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件)

- ① N. Kawasaki, N. Sugiyama, Y. Otsuka, H. Hashimoto, H. Kurata and S. Isoda; Analytical electron microscopy investigation of elemental composition and bonding structure at the Sb-doped Ni-fully-silicide/ SiO_2 interface, Journal of Applied Physics, 査読有、109, 063716 (6 pages) (2011).
- ② M. Koshino, H. Kurata, and S. Isoda; Study of Structures at the Boundary and Defects in Organic Thin Films of Perchlorocoronene by High-resolution

and Analytical Transmission Electron Microscopy, Ultramicroscopy, 査読有、110, 1465-1474 (2010).

- ③ M. K. Okajima, T. Higashi, R. Asakawa, T. Mitsumata, D. Kaneko, T. Kaneko, T. Ogawa, Hi. Kurata and S. Isoda, Gelation behavior by the lanthanoid adsorption of the cyanobacterial extracellular polysaccharide sacran; Biomacromolecules, 査読有、11(11), 3172-3177 (2010).
- ④ N. Chomsaeng, M. Haruta, T. Chairuangri, H. Kurata, S. Isoda and M. Shiojiri; HRTEM and ADF-STEM of Precipitates at Peak-Ageing in Cast A 563 Aluminium Alloy, Journal of Alloys and Compounds, 査読有、496, 478-487 (2010).
- ⑤ M. Haruta, H. Kurata, H. Komatsu, Y. Shimakawa, S. Isoda; Effects of Electron channeling in HAADF-STEM intensity in $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$, Ultramicroscopy, 査読有、109, 361-367 (2009).
- ⑥ H. Kurata, S. Isojima, M. Kawai, Y. Shimakawa and S. Isoda; Local analysis of the edge-dislocation core in BaTiO_3 thin film by STEM-EELS, J. Microscopy, 査読有、236, 128-131 (2009).
- ⑦ M. Haruta, H. Komatsu, H. Kurata, M. Azuma, Y. Shimakawa and S. Isoda; HAADF-STEM analysis of layered double Perovskite $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ grow epitaxially, J. Microscopy, 査読有、236, 100-103 (2009).
- ⑧ M. Haruta, H. Kurata, H. Komatsu, Y. Shimakawa and S. Isoda; Site-resolved oxygen K-edge ELNES of layered double perovskite $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$, Phys. Rev., B, 査読有、80, 165123:1-6 (2009).
- ⑨ M. Haruta, K. Yoshida, H. Kurata and S. Isoda, High Resolution ADF-STEM Imaging Application for Organic Crystals, Mol. Cryst. & Liq. Cryst, 査読有、492, 200-209 (2008).

[学会発表] (計7件)

- ① R. Aso, M. Haruta, T. Namikoshi, T. Hashimoto, H. Kurata and S. Isoda; Direct Imaging of Microphase-Separated Structure of Poly(Tri cyclodecyl Vinyl Ether)-*block*-Poly(*N*-Butyl Vinyl Ether) by ADF-STEM, International Congress of Microscopy IMC 17, Rio de Janeiro, Brazil, 2010/9/22.
- ② D. Nagamatsu, T. Nemoto, H. Kurata, J. Jiu, M. Adachi, M. Tsujimoto and S.

Isoda; Interface Structure of Gold Particles on TiO_2 Anatase, 8th Japanese-Polish Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, Kyoto, Japan, 2010/9/6.

- ③ D. Takajo, T. Nemoto and S. Isoda; Epitaxial 1D-polymerization on Substrate, The 3rd International Symposium on Polymer Morphology & Microscopy, Changchun, China, 2010/6/14.
- ④ 麻生亮太郎、浪越毅、橋本保、治田充貴、倉田博基、磯田正二; HAADF-STEMによる無染色有機物の観察、日本顕微鏡学会第66回学術講演会、名古屋、2010/5/25.
- ⑤ S. Isoda; Electron Crystallography of Organic Materials by TEM, NSYSU-KU Bilateral Symposium on Materials Chemistry, Kaohsiung, Taiwan, 2009/9/23.
- ⑥ T. Ogawa and S. Isoda; Electron Crystallography of Organic Materials by TEM, The 26th MST Annual Conference, Chiangmai, Thai, 2009/1/29.
- ⑦ S. Isoda and H. Kurata; Electron Microscopy for Organized Molecules, International Conference on Advanced Functional Polymers and Self-Organized Materials, Busan, Korea, 2008/9/24.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

磯田 正二 (ISODA SEIJI)

京都大学 物質-細胞統合システム拠点・研究員 (WPI)

研究者番号：00168288

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし