

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 15日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21241030

研究課題名（和文）メゾスケール3次元観察のための次世代電子線トモグラフィ法の開発

研究課題名（英文）Development of next-generation electron tomography for 3D meso-scale structural analysis

研究代表者

陣内 浩司（JINNAI HIROSHI）

九州大学・先導物質化学研究所・特任教授

研究者番号：20303935

研究成果の概要（和文）：

高分子関連材料の多くはナノメートルからマイクロメートルに渡る広い空間スケールに階層を持つ複雑な3次元不均一構造を持つことが多い。新規高性能材料の開発のためには、この3次元階層構造を正確にキャラクターゼーションする必要があり、そのための有力な方法として電子線トモグラフィ法がある。本研究では、これまで観察不可能であったメゾスケールの不均一構造を3次元的に可視化・解析することを可能とする新規の電子顕微鏡（加速電圧200kV）を完成させ、高分子材料において1～2 μm の厚みの試料を数～数十nmの分解能で3次元観察できることを示した。本成果は、高分子だけでなく生物・物理など他分野にも大きな波及効果を持つと思われる。

研究成果の概要（英文）：

In this project, we have developed next-generation transmission electron microtomography that enables us to observe very thick (on the order of micron) polymeric (or biological) specimens with 200 kV transmission electron microscope (TEM). The developments include newly-designed high contrast pole piece with scanning optics with wider gap, and corresponding energy filtering system. Lowering the focusing angle of the scanning electron beam, and thus larger depth of focus, it is now possible to observe 1 to 2 μm thick polymeric specimen with resolution varying from a few nm to a few tens of nm in three dimension.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	21,500,000	6,450,000	27,950,000
2010年度	13,800,000	4,140,000	17,940,000
2011年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	37,000,000	11,100,000	48,100,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料解析・評価

1. 研究開始当初の背景

これまでの“try & error”に象徴される材料開発は、近年、その限界に達しつつある。本来、高機能新規(ナノ)材料の創成のために

は「材料の内部不均一構造を正確に評価し、その知見を材料の諸特性・機能を相関づける」ことが必須である。このような基本原理の解明を行うには、3次元構造評価・解析

技術といった基盤技術の充実が必要であり、申請者は(高分子)ナノ構造の3次元的可視化を可能とする電子線トモグラフィ法 (Transmission Electron Microtomography, TEMT) の開発に取り組んできた。その成果は、分解能 0.5 nm(世界最高峰)の定量的な3次元画像の取得となって実を結んでいる。TEMT は、高分子材料などの“ソフトマテリアル”だけでなく、金属合金・無機材料などの“ハードマテリアル”にも及んでおり、生物・医学分野など他分野においても欠かすことのできない次世代評価装置と認識されつつある。

申請者が専門とする高分子材料は、一般に階層的な内部構造を持ち、これらの諸物性・機能は、nm スケールの微細構造だけでは無く“メゾスケール”(nm と μm の間のスケール)の上位構造にも強く依存している。しかし、TEMT により観察できる試料の厚みは通常 300 nm 程度であり、メゾスケールの構造を3次元的に捕らえることはできない。メゾスケールの構造の評価のためには最低でも 1 μm (可能であれば数 μm)の厚みの試料を 1~2 nm 程度の分解能で3次元観察できることが必要である。

本研究の開始時において、このメゾスケール領域の3次元観察に適した構造評価装置は存在しなかった。そこで、試料作成・コントラスト増強技術に一日の長がある電子顕微鏡をベースに開発を行うことが得策と判断し、代表者のこれまでの研究成果により、加速電圧 200 kV の汎用電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) をベースに光学系に変更を加え、従来不可能と考えられてきた厚み 500~600nm 程度(試料によっては稀に 1 μm)の試料を3次元可視化することが可能となってきた。この結果はそれまでの電子顕微鏡の常識に全く反する結果であり、代表者にとっても非常な驚きであった。

しかし、この先行観察例は、弾性・非弾性散乱の別なく全ての電子を結像に使った結果である(弾性・非弾性散乱電子とは、試料への透過に伴って、それぞれ、エネルギーを保持または失った電子である)。本来は、透過像のボケの原因となる(色収差の原因となる)非弾性散乱電子を取り除き、透過電子および弾性散乱電子のみで結像することが望ましい。試料の傾斜に伴って、透過電子と弾性散乱電子の強度は急激に減少し、同時に非弾性散乱電子の強度は急激に増加する。それまでの予備検討結果より、色収差を排除し真の定量性を求めた場合、TEM ベースの3次元観察で観察可能な最大の試料厚みは 650 nm 程度に制限されることも分かった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、TEM と計算機トモグラフィ(CT)を組み合わせ、材料の内部構造をナノメートル(nm)スケールで3次元可視化できる TEMT において、メゾスケールの3次元観察が可能な“被写界深度が深い”光学系を備えた次世代の TEMT を開発することである。具体的には、加速電圧 200~300kV の透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、厚み数 μm の板状高分子試料を3次元“定量”観察するための“被写界深度の深い”新規光学系の基礎の確立を目標とする。

3. 研究の方法

通常、TEMT では試料(板状試料)を 70° 程度まで傾斜させ多数の透過像を撮影する。試料の傾斜に伴い、入射電子線に対する“実効的な”試料厚みは増加し(傾斜角度 60° では実効的な試料厚みはオリジナルの2倍になる)、従って、本申請のように数 μm の試料の3次元観察を可能とするためには、被写界深度の深い長焦点光学系を実現することが必須となる。本研究では、以下に述べる手順に従って、既存の電子顕微鏡装置の光学系の改良を行い、さらに標準的な高分子試料を用いて厚い試料の3次元構造観察を実現することとした。「研究開始当初の背景」に述べた問題点を解決するためには、試料高傾斜時の微弱な透過および弾性散乱電子の強度を検出する必要があり、このためには、TEM で一般的に用いられている CCD タイプのカメラでなく、さらに感度の高いフォトマルチプライヤー(PM)などの高感度光検出器を用いる必要がある。PM は点検出器である(CCD は面検出器)から、PM を検出器として用いるためには、照射系も点照射とする必要があり、すなわち、TEM ではなく走査型透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM)を用いることが必然となる。CCD カメラによる TEM 像と STEM 像ではイメージング原理が全く異なることから単純な数値比較はできないが、一般的な PM のゲインが 100 万~1000 万倍であることから、STEM では TEMT に比べて更に厚い試料への対応が十分に期待できる。これ以降、この STEM ベースの次世代電子線トモグラフィ法を、走査型電子線トモグラフィ法(Scanning Transmission Electron Microtomography, STEMT)と呼ぶこととする。

本研究を開始した当時の STEM に用いられているポールピース(対物レンズ)は、高分解能を目指しているために電子ビームの集束角が大きく被写界深度が浅かった。また、試料ホルダーが挿入される隙間が狭いことから、試料を高角度まで傾斜することができないばかりか、絞りを後焦点面に正確に入ることができない。そこで、隙間が広い走査型ポールピースを新規に作製することとし

た。この新規開発により、分解能は多少犠牲になるが、収束角を小さくでき（被写界深度を深くでき）、トモグラフィに必須の試料高傾斜にも対応することができる。その上、絞りを後焦点面に正確に入れることができるので、コントラストを高くすることができる。

本研究の全ての検討・開発項目は、いかにして被写界深度の深い明るい光学系を実現するか、という一点に集約されていると言っても過言ではない。

4. 研究成果

初年度（2009年）は、長焦点光学系を実現するための重要要素である高コントラスト（HC）走査型ポールピースと高感度検出器などの開発を集中的に行った。当初の研究計画に従い、日本電子㈱の技術者（大蔵善博、元木創平、金子武司、西岡秀夫諸氏）との緊密な協力関係の下、日本電子昭島工場に設置されている開発用の電子顕微鏡を用いて予備実験を行いながら開発を進めた。この予備実験において、試料内での電子の多重散乱による電子ビームの拡散（ブロードニング）のために画像に“ボケ”が生じることが予想され、また、実験的にも確認された。この成果は、2010年の *Journal of Electron Microscopy* 誌に掲載された。

第2年度（2010年）は、前年度に開発を行った HC 走査型ポールピースを研究代表者の研究室に現有する電子顕微鏡に実装し（改造 JEM-2200FS）た。また、新たに開発した「磁場制御型 Ω フィルター」を組み込んだ。このフィルターは STEM の光学系の中に組み込むことで、（前出の）画像のボケの原因と考えられる多重散乱電子を排除するためのものである。これらの2つの要素技術を組み込むことによって装置のアップデートを完了した。

第3年度（2011年）は、長焦点レンズ系を実現する（すなわち μm 厚の高分子試料の観察を可能とする）要素技術を組み込んだ新規の電子顕微鏡に対して、被写界深度の実測（実測で数 μm を実現）、長焦点光学系による走査電子ビームの収束角度の実測、走査系の動作プログラムの開発、明るい光学系の実現のためのレンズパラメーターの最適化、検出器の高感度化など、更なる装置開発・改良を行った。その結果、可能な限り「被写界深度の深い明るい光学系」を実現した。さらに、この新型顕微鏡を用いて厚み数百 nm ～数 μm の複数の高分子試料の3次元観察を行ったところ、3次元画像の分解能は試料の厚みとともに劣化するものの、2 μm 程度の厚みの高分子試料の観察は可能であること、数 nm 程度の分解能を保った状態での3次元観察は 0.5 μm 程度が限界であること、などの重要な

知見を得ることができた。

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 11 件)

① Tilt-angle measurement of a sample stage using a capacitive liquid-based inclinometer, K. Matoba, J. Takagi, T. Yasunaga, H. Jinnai, K. Iwasaki, *J. Electron. Microsc.* 未定 (2012).

② Creating Suprapolymer Assemblies: Nanowires, Nanorings, and Nanospheres Prepared from Symmetric Block-Copolymers Confined in Spherical Particles, H. Yabu, S. Sato, T. Higuchi, H. Jinnai, M. Shimomura, *J. Mater. Chem.*, 22, 7672-7675 (2012).

③ Three-dimensional observation of confined phase-separated structures in block copolymer nanoparticles, T. Higuchi, K. Motoyoshi, H. Sugimori, H. Jinnai, H. Yabu*, M. Shimomura, *Soft Matter*, 8, 3791-3797 (2012).

④ Morphological Transition of Triblock Copolymer Cylindrical Micelles Responding to Solvent Change, D. Han, X. Li, S. Hong, H. Jinnai, G. Liu*, *Soft Matter*, 8, 2144-2151 (2012).

⑤ Structural characterization of the Fddd phase in a diblock copolymer thin film by electron microtomography, J. Jung, H.-W. Park, J. Lee, H. Huang, T. Chang*, Y. Rho, M. Ree, H. Sugimori, H. Jinnai, *Soft Matter*, 7, 10424-10428 (2011).

⑥ Single chain distribution analysis near a substrate using a combined method of three-dimensional imaging and SCF simulation, H. Morita, H. Sugimori, M. Doi, H. Jinnai, *Eur. Polymer J.*, 47, 685-691 (2011).

⑦ Solvent-Driven Evolution of Block Copolymer Morphology under 3D Confinement, L. Li, K. Matsunaga, J. Zhu, T. Higuchi, H. Yabu, M. Shimomura, H. Jinnai, R. C. Hayward*, T. P. Russell, *Macromolecules*, 43(18), 7807-7812 (2010).

⑧ Dependence of beam broadening on detection angle in scanning transmission electron microtomography, S. Motoki, T. Kaneko, Y. Aoyama, H. Nishioka, Y. Okura, Y. Kondo, H. Jinnai, *J. Electron. Microsc.*, 59, S45-S53 (2010).

⑨ Transmission Electron Microtomography and

Polymer Nanostructures, H. Jinnai*, R. J. Spontak, T. Nishi, *Macromolecules*, **43**(4), 1675-1688 (2010).

⑩ Self-Assembled ABC Triblock Copolymer Double and Triple Helices, J. Dupont, G. Liu*, K. Niihara, R. Kimoto, H. Jinnai, *Angew. Chem.*, **48**(33) 6144-6147 (2009).

⑪ Small-Molecule-Directed Nanoparticle Assembly Toward Stimuli-responsive Nanocomposites, Y. Zhao, K. Thorkelsson, A. J. Mastroianni, T. Schilling, J. M. Luther, B. J. Rancatore, K. Matsunaga, H. Jinnai, Y. We, D. Poulsen, J. M. J. Frechet, A. P. Alivisatos, T. Xu*, *Nat. Mater.*, **8**(12), 979-985 (2009).

[学会発表] (計 17 件)

① Recent Development of Electron Tomography for Polymeric Nano- and Meso-Structures, H. Jinnai, International Microscopy Congress 17 (IMC17) (招待講演), September 24, 2010, Windsor Barra Convention Center, Rio de Janeiro, Brazil

② Electron Tomography of Soft Polymeric Materials, H. Jinnai, SofTEAM Workshop (招待講演), March 8, 2010, Berkeley, CA, USA

③ Electron tomography for thick polymeric samples of the order of micrometer, H. Jinnai, 10-th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-10) (招待講演), January 28, 2010, Nagoya, Japan

④ 3D Elemental Mapping of Soft Materials using Transmission Electron Microtomography, H. Jinnai, 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09 (ALC'09) (招待講演), December 10, 2009, The Westin Maui Resort & Spa, Maui, Hawaii, USA

⑤ Self-assembled polymer nano-structures, H. Jinnai, *International Conference on Supercritical Fluids (Supergreen2009)* (招待講演), October 17, 2009, Sendai, Japan

⑥ Helical structures formed from an amorphous, achiral ABC triblock terpolymer, H. Jinnai et al., *International Symposium on Nano Structured Polymeric Materials: Synthesis, Characterization and Application* (招待講演), October 7, 2009, Gwangju, Korea

⑦ ACA (American Crystallographic Association) Meeting (招待講演), H. Jinnai, July 29, 2009, Toronto, Canada

⑧ Microphase-separated structure in a cylinder-forming block copolymer thin film studied by neutron reflectivity aided by transmission electron microtomography, H. Jinnai et al., *Structure of Nanophase Materials (SAS) in 2009*

⑨ 高分子材料の3次元構造解析-最新の技術と可能性-, 陣内浩司, 日本接着学会粘着研究会1月度例会(招待講演), 2010年1月2日, 大阪市立工業研究所

⑩ ポリマー材料の定量的3D解析, 陣内浩司, 階層的3D4Dフォーラム(招待講演), 2010年1月12日, 九州大学伊都キャンパス鉄鋼リサーチセンター

⑪ ソフトマテリアル機能材料の3次元構造観察と解析, 陣内浩司, 第29回水素エネルギー協会大会, 2009年12月3日, タワーホール船堀5階小ホール

⑫ トモグラフィから何が測れるか?(3次元測定の種類と阻害要因), 陣内浩司, 日本顕微鏡学会 3次元電子線トモグラフィ法のマテリアルへの展開研究部会 講演会(招待講演), 2009年11月28日, 工学院大学

⑬ 電子線トモグラフィ法による観察・評価の現状と今後, 陣内浩司, 「半導体計測・評価技術ネットワーク」ワークショップ, 2009年11月24日, 茨城県つくば市国際会議場

⑭ 電子線トモグラフィ法のソフトマテリアルへの応用, 陣内浩司, 日本顕微鏡学会第53回シンポジウム(招待講演), 2009年10月31日, 東京工業大学 大岡山キャンパス

⑮ 高分子ブロック共重合体の自己秩序化するメソスケール構造, 陣内浩司, 日本化学会第3回関東支部大会(招待講演), 2009年9月5日, 早稲田大学理工キャンパス

⑯ 電子線トモグラフィ法とエックス線CTによる高分子材料の三次元観察・解析, 陣内浩司, 15, 2009年5月15日, 東京大学先端科学技術センター

⑰ ブロック共重合体の自己秩序化に関する最近の進展, 陣内浩司, Kyushu University

Global COE “Science for Future Molecular Systems” Global COE Seminar No. 77 (招待講演), 2009年4月30日
九州大学伊都キャンパス

[その他]
ホームページ等

http://muse.ifoc.kyushu-u.ac.jp/JLAB/JINNAI_LABORATORY/Welcome.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

陣内 浩司 (JINNAI HIROSHI)
九州大学・先導物質化学研究所・特任教授
研究者番号：20303935

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：