

高分子ナノ構造の電子顕微鏡による三次元計測 Three-dimensional Structural Analysis on Multi-component Polymer Materials by Transmission Electron Microtomography

陣内 浩司

Hiroshi JINNAI, Dr.

京都工芸繊維大学 工芸科学研究科 准教授
Associate Professor, Graduate School of Science & Engineering,
Kyoto Institute of Technology

<緒言>

近年、高分子の不均一構造を三次元的に直接観察することのできる顕微鏡が開発され、材料の評価・解析に新展開をもたらしつつある（三次元イメージング法）。これまで共焦点レーザースキャン顕微鏡（Laser Scanning Confocal Microscopy, LSCM）による高分子混合系の相分離過程の三次元観察など限られた実験例はあったが、高分子ナノ構造を三次元観察できる透過型電子線トモグラフィ法（Transmission Electron Microtomography, TEMT）・不透明な高分子材料の μm スケールでの三次元観察を可能とするX線CT（X-ray Computerized Tomography, X-ray CT）の登場により、nmから μm に渡る広い空間スケールでの三次元イメージングが現実のものとなった^{1,2)}。

<最先端の電子線トモグラフィ法（全方位投影TEMT）とその高分子ナノ構造への応用>

TEMTは透過型電子顕微鏡（TEM）に計算機トモグラフィ法（Computerized Tomography, CT）を応用してnmスケールの不均一構造の三次元可視化を可能とする方法である。完全な計算機トモグラフィ（CT）を実行するには全方位からの投影像が必要であるが、現実には、試料高傾斜時におけるホルダ先端のポールピースとの干渉、試料の傾斜に伴う画質の劣化、などにより試料の傾斜角度が制限される。透過像を観察できない試料投影角度の部分を“missing data-range”（情報欠落領域）と呼び、これによる再

構成の分解能の異方性・本来存在しないゴースト像の出現、などが従来から大きな問題となってきた。TEMTの材料分野への応用において、こうしたゴースト像は致命的な欠陥となりうるが、最新の信号復元技術によってもこれを完全に補正することは困難である。このmissing data-rangeの問題の解決には、CTの原理に従ってなるべく全方位に近い広い傾斜角度範囲での透過像撮影が本質的である。

最近、Kawaseらはmissing data-range問題を解決する方法を世界で初めて提案した³⁾。以下にこの“理想的なTEMT”について概説する。まず、直径3mmのTEM用のグリッドを図1(a)に示すように実体顕微鏡下で加工した。TEM用の試料ホルダの先端部分にも図1(b)に示すような加工を施し、グリッドの先端部分（図1(a)の矢印部分）が試料ホルダの中心に一致するように、加工済みグリッドをマウントした。次に、高分子/ZrO₂ナノコンポジットをグリッド先端部分に接着し、図2(a)に示すように収束イオンビーム（Focused Ion Beam, FIB）装置でロッド状に整形・加工した。このようなロッド状の試料では、通常の板状の切片とは異なり、試料の回転に伴う透過率の変化が起こらない。従って、傾斜角度の増大に伴う透過率の現象、すなわち、画質の劣化は問題ではなくなる。

Kawaseらは、試料を1°間隔で $\pm 90^\circ$ 回転させることで全方位からの傾斜透過像の撮影に成功した（図2(c)）。このようにして得た181枚の傾斜TEM像をCTにより再構成したものが図3(a)である。三面図においてどの断面像も等価な画質を示している。同じ

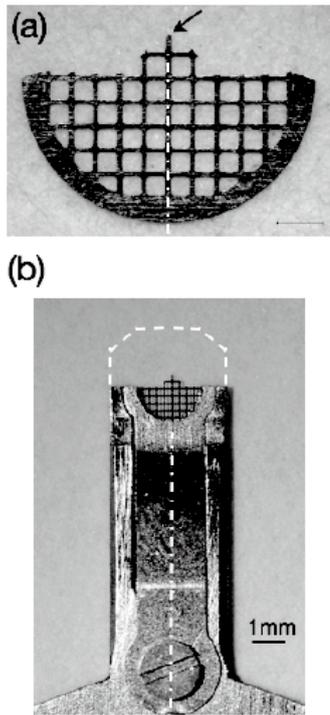


図1 (a) ロッド状のサンプルの固定位置を矢印で示した改造型モリブデンサンプル
(b) ±90度傾斜可能な改造型サンプルホルダ

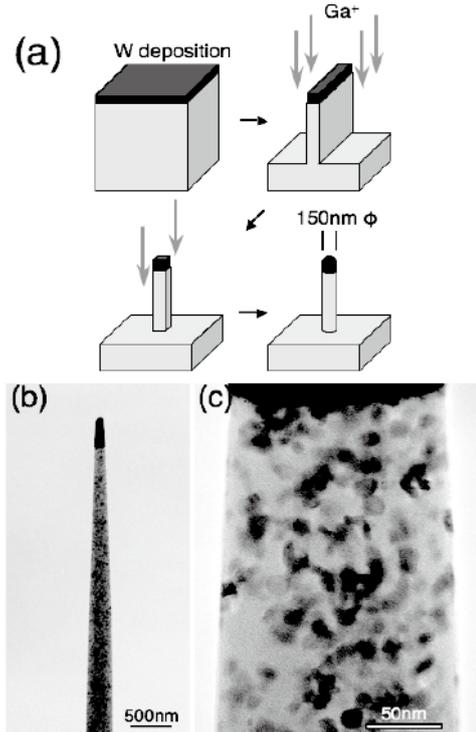


図2 (a) ロッド状サンプルの製作手順の模式図
(b) ジルコニアフィラーを含有したロッド状の高分子ナノコンポジット
(c) ロッド状サンプルの最も薄い領域の電子顕微鏡拡大写真

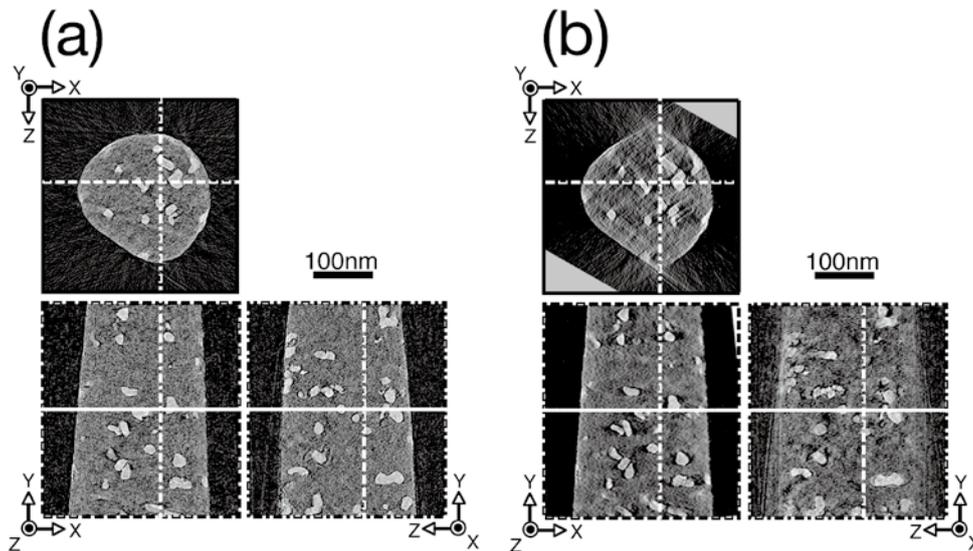


図3 (a) ±90度と(b) ±60度回転したジルコニア/高分子ナノコンポジットの3次元再構成像

データを用いて最大傾斜角度±60°に制限して作った三次元再構成像(図3(b))と比較すると、画質の向上は一目瞭然であろう。

参考文献

- 1) H. Jinnai *et al.*, *Adv. Polym. Sci.*, 170, 115 (2004).
- 2) 陣内浩司, 西川幸宏, 西敏夫, 高分子論文集,

62(10), 488 (2005).

3) N. Kawase *et al.*, *Ultramicroscopy*, 107, 8 (2007).

Captions

Fig. 1 (a) A modified molybdenum specimen grid with the fixing position of the rod-shaped specimen indicated by an arrow. (b) A modified specimen holder allowing $\pm 90^\circ$ tilt. The original profile is marked by the dashed line

Fig. 2 (a) Schematic illustrations of procedures to form the rod-shaped specimen. (b) An electron micrograph of a rod-shaped polymer nanocomposite containing zirconia fillers. (c) An enlarged electron micrograph of the thinnest region of the rod-shaped specimen

Fig. 3 Orthogonal Views of 3D reconstructions of ZrO_2 /polymer nanocomposite (a) using $\pm 90^\circ$ and (b) $\pm 60^\circ$ rotation, respectively