

文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ 令和5年度秀でた利用成果 ポリマー材料の無染色解析技術構築

¹ 旭化成株式会社, ² 名古屋大学大学院 工学研究科, ³ 名古屋大学未来材料・システム研究所
梅本 大樹^{1,2}, 乙部 博英¹, 武藤 俊介^{2,3}
名古屋大学大学院 工学研究科 荒井 重勇



左から 梅本 大樹, 乙部 博英, 武藤 俊介, 荒井 重勇

1. はじめに

ポリマー材料は、軽量で多様な化学的・機械的特性を併せ持つことから、多岐に渡る分野や用途で利用されている。単一のポリマーで得られない特性を実現する手段として、異なるポリマー同士を混合するアロイ化、モノマーを複数種用いて共重合ポリマーとする方法が用いられる。このような複数の異種ポリマーの組み合わせからなる材料の特性は、混合したポリマー種の組み合わせに加えて、それらポリマーの微視的な混合状態が大きく影響することが知られており、材料開発においては、モルフォロジー制御技術とともに、その解析技術が非常に重要な技術の一つである [1]。

モルフォロジー観察技術として、一般的には電子染色した試料をTEM観察する方法が用いられる。この方法は、OsO₄ や RuO₄ といった強酸化剤により、ポリマー中の特定官能基あるいは結晶構造(非晶部)と重金属を反応させ、異種ポリマー間でTEMコントラストを得る方法であるが、適切な電子染色剤が見いだせない場合があり、解析困難な事例が生じることがあったため、新たな技術の開発が望まれていた。近年では、位相差TEM, DPC-STEM[2], ADF-STEM[3] など、含有成分を画像コントラストとして結像する手法が提案されているが、やはり汎用性や相定性に課題がある。そこで、単なるイメージング技術と

してだけでなく、相同定も含めた成分分布の可視化技術になり得る手法として、STEM-EELS ハイパースペクトルイメージング(HIS)に着目した。STEM-EELS-HSI 技術を活用し、特に無機材料やエネルギー材料領域で多数の成果を挙げられている名古屋大学 武藤 俊介教授にご相談したところ、名古屋大が保有する超高压電顕が有効なツールになり得るのではないかとご提案をいただき、ARIM 事業を活用して検討を実施するに至った。

本稿では、Low-loss 帯のスペクトルデータを活用したSTEM-EELS-ハイパースペクトルイメージング(HIS)法をポリマーアロイに適用した結果と、電子線照射損傷へ与える加速電圧の影響について考察を述べる。なお、本稿で示した成果は参考文献 [4] にて発表済みのものである。

2. STEM-EELS-HSI 法の概要

図1に、STEM-EELS-HSI法の概要を図示した。STEM-EELSは、試料中の元素分布やその化学状態を高空間分解能で解析する技術である。試料に電子線照射した際、試料中電子との相互作用によって弾性散乱して電子線のエネルギー損失を生じる。このエネルギー損失には、試料中の元素や化学状態(構造)に関する情報が含まれる。従って、損失エネルギーの強度分布(電子損失分光スペクトル)

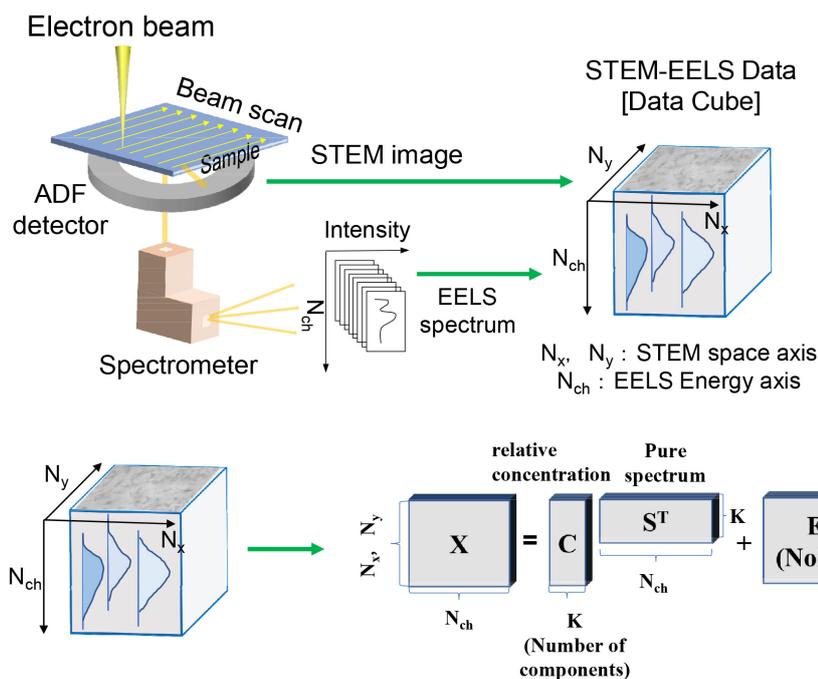


図1 STEM-EELS-HSI およびスペクトル分解の概念図

から、試料の元素組成や化学結合状態を解析することができる。このスペクトルを二次元空間上でマッピング測定する方法が STEM-EELS-HSI 法である [5]。

ところで、STEM-EELS は、無機材料の解析に適用されることが多く、例えば電子材料や金属材料の解析に用いられる [6][7]。有機材料への適用報告が多くないのは、電子線照射による試料損傷が主要因と考えられる。有機材料のように電子線照射に弱い試料の場合、測定中のスペクトル変化や、穴が開くといった化学的・物理的な変化を生じるため、照射損傷対策が重要となる。そこで我々は、一般的に用いられることの多い内殻励起スペクトル (Core-loss スペクトル) ではなく、照射電子線量を 2 – 3 桁抑制して測定可能な、価電子励起スペクトル (Low-loss スペクトル) に着目した。

ノイズを加えたものとして扱う。適当な初期スペクトル S に対して成分濃度 C を計算するという過程を繰り返し、ノイズ E を収束させることで適切な S, C を得る最適化計算を行う。MCR-LLM 法の特徴として、EELS 測定におけるショットノイズをポアソンノイズとして計算上で考慮する点、最適化計算過程において、そのデータが観測される確率を最大化する最尤推定を組み込んでいる点が挙げられ [9]、EELS スペクトルのような低 S/N データや低カウントデータあるいは Low-loss スペクトルのような明確なピークが得られにくいデータでも、主成分分析 (PCA) や MCR-ALS などの従来法よりも正確にスペクトル分解が可能と言われている [10]。以後、MC-R-LLM 解析で得られる各成分の純スペクトル S を Endmember と記述する。

3. データ解析法の概要

データの解析には、MCR-LLM (Multivariate Curve Resolution by log-likelihood, 対数尤度最大化スペクトル分解) 法を適用した。STEM-EELS-HIS では、二次元空間 × スペクトル (数百 ~ 二千程度のエネルギーチャンネル × 強度) の三次元データが得られる [8]。また、測定空間範囲や空間分解能によるが、一測定で数千 ~ 十万点程度のスペクトルを取得するため、その情報量は膨大になり、解釈には統計的なデータ解析が必要不可欠である。図 1 に示したように、スペクトル分解では、HSI で得られるデータキューブを純成分濃度と純成分スペクトルの行列積に

4. 実験方法

検討用モデル試料には、ポリエチレン (PE) / 熱可塑性エラストマー (SEBS) / ポリウレタン (TPU) からなる合成ゴムアロイを用いた。当試料を、ウルトラマイクロトーム法で厚さ 100nm の切片化、支持膜なしのメッシュ上に積載して測定に供した。なお、本試料は RuO₄ による電子染色が可能である。電子染色した試料を TEM して観測されたモルフォロジーと、STEM-EELS-HSI 法で得られたモルフォロジーを比較することで、妥当性を解釈した。

測定には名古屋大学の超高压電子顕微鏡 (JEM1000KRS, 加速電圧 1000kV) および汎用 TEM (JEM-2100,

加速電圧 200kV) を用いた。測定ピッチを 10nm として、照射時間 1msec ~ 5msec で各測定点の Low-loss スペクトル帯について HSI データを取得した。また、加速電圧以外に、液体窒素による冷却有り、無しでデータ取得を行った。

データ解析は、オープンソースの Python ライブラリである MCRLM を Gatan Microscopy Suite® (GMS) 上に導入し実施した。なお、解析時に成分数を指定する必要があり、ここでは試料構成成分の 3 を指定した。

5. STEM-EELS-HSI 法による成分分布の可視化

加速電圧 1000kV, 液体窒素冷却下で測定したデータの解析結果と、別途測定した電子染色-TEM 像を図 2 に示した。電子染色-TEM 画像では、明コントラストのマトリックスとドメインに分かれており、ドメインは主に暗いコントラストと中間のコントラストからなる。各成分の配合量比や、既知の電子染色性の知見から、TPU がマトリックス、SEBS と PE がドメインの主成分となっていると考えられた。ドメインのうち、TPU 界面近傍には、主に SEBS が分布しており、ドメイン内部に PE が多く分

布していることが分かる。また、ドメイン中には、一部の TPU が内包されている。無染色試料の ADF-STEM 像では、明確な相同定が困難であった。一方で、STEM-EELS-HSI の MCR-LLM 解析を行ったところ、マトリックスドメイン構造のモルフォロジーが得られた。マトリックスとドメインの界面には、ドメインを構成する二種の成分のうち、一方が偏って分布している点や、ドメイン中に TPU が一部内包されているという特徴が TEM 観察結果と一致している。加えて、Endmembers を基準スペクトルとし、多重線形最小二乗フィッティングしたところ、その残差が統計的ノイズの水準よりも小さかった。この結果は、実験データ(元の HSI データ)が、指定された数の基底スペクトル(成分)の線形結合で表現されるということの意味し、MCR-LLM によるスペクトル分解の妥当性を示している。以上の結果から、Low-loss の HSI データから、ポリマーの成分分布を解析することが可能と結論付けた。また、異なる測定条件の解析結果を図 3 にまとめた。200kV, 冷却無の測定条件ではダメージが著しく解析が困難であったものの、その他の条件においては、1000kV, 冷却測定時と類似の解析結果が得られたことから、多少ダメージを受ける条件であっても、成分分布の解析は可能であると考えられた。

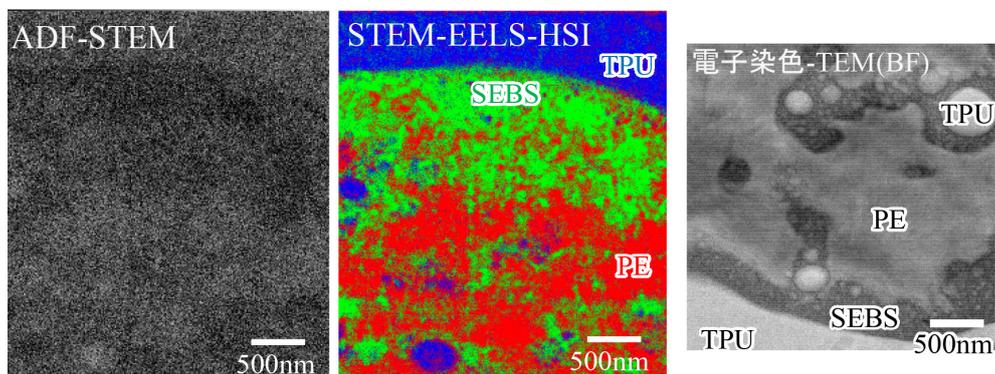


図 2 合成ゴムアロイの解析結果 (中央の画像では青: TPU, 緑: SEBS, 赤: PE の分布を示す)

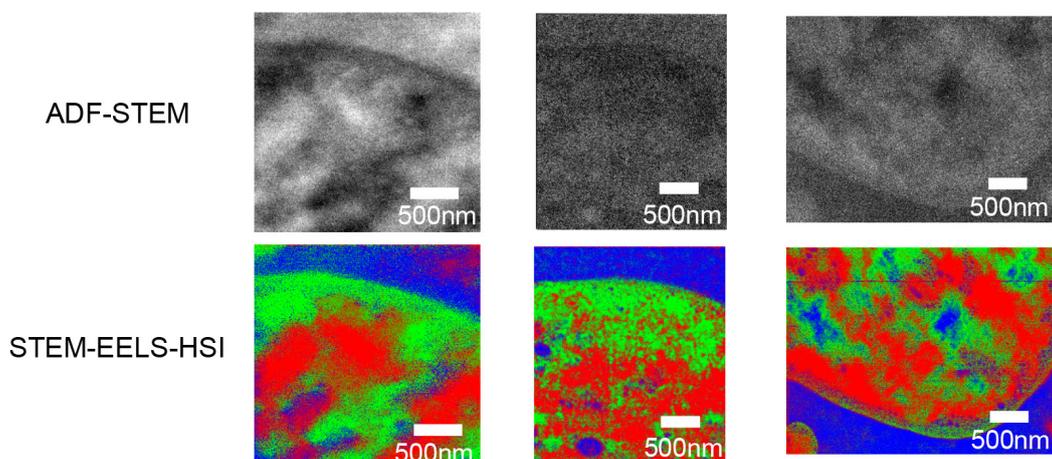


図 3 測定条件ごとの解析結果 (カラー画像は青: TPU, 緑: SEBS, 赤: PE の分布を示す)



6. 電子線照射損傷に関する考察

ポリマーの Low-loss スペクトルは、プラズモンピークから密度情報、損失エネルギー 15eV 以下では分子構造に関する情報が得られる。測定条件の異なるスペクトルを比較することで、損傷に関する考察が可能と考えられる。ここではまず、スペクトル分解して得た Endmember のスペクトル特徴に対し、その由来構造をアサインし、図 4 に示した。エネルギー分解能の制限で区別できない構造があるが、プラズモンピークを含めてスペクトル特徴を 5 群に分けられた。図 4 (b) で G2 として示した 5eV 前後の構造は C=C π - π^* 遷移で、共役二重結合や分子間架橋といった主にノックオン損傷由来の構造と推定された [11]。

また、G3 と示した 6-7eV は、同じ C=C π - π^* 遷移でもベンゼン環や非共役な二重結合由来と考えられた [12]。一方、8-9eV は C-C σ^* 由来 [11]、13eV 前後を C-C σ^* もしくは C-H σ^* 由来と推定した [11]。

次いで、測定条件による差異の定量解析を試みた。ここでは各 Endmember について、ガウス関数による非線形最小二乗フィッティングを行い、各基底関数のピーク位置や面積比を測定条件間で比較することで、照射損傷について考察した。今回のフィッティングでは、基底関数の本数を観測されたスペクトル特徴群数に合わせて 5 本とし、ピーク位置と半値幅を自由パラメーターとして取り扱った。図 5 に非線形最小二乗フィッティングの結果例を示した。

図 6 に、フィッティングにより得られた各成分、測定

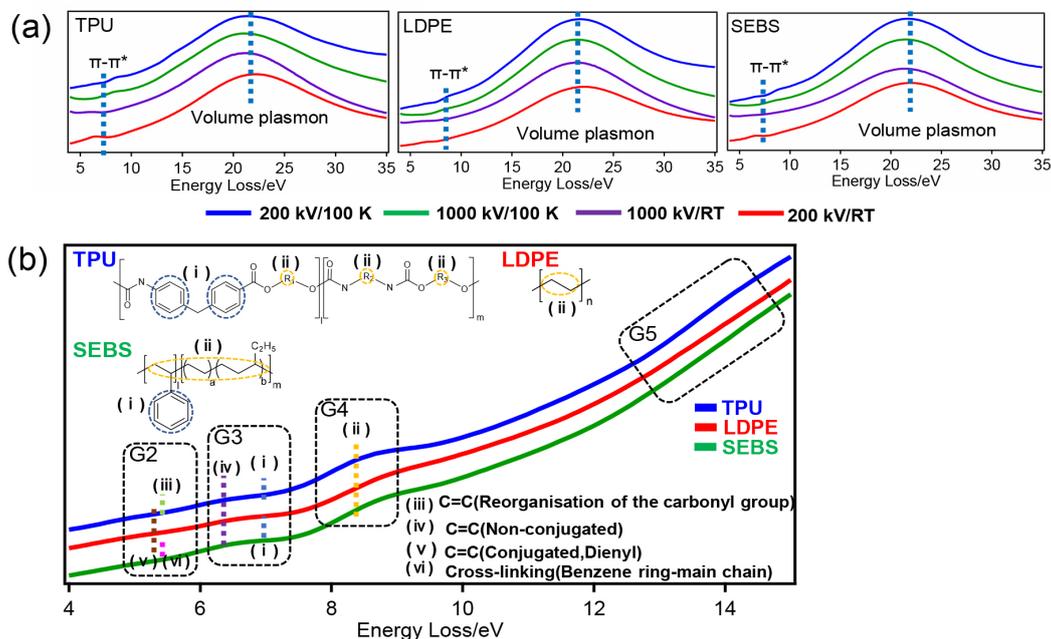


図 4 (a) 各測定条件・各成分の Endmember (b) スペクトルへの構造アサイン (1000kV-100K)

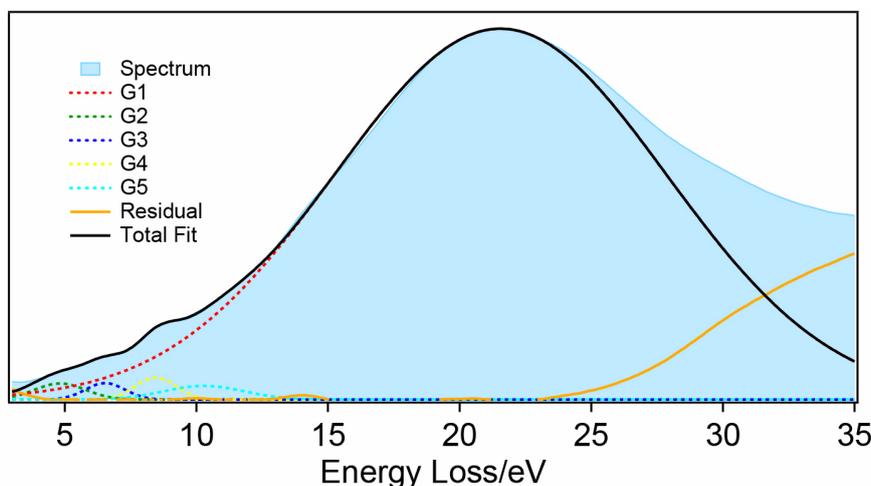


図 5 非線形最小二乗フィッティングの結果例 (TPU, 200kV/100K)

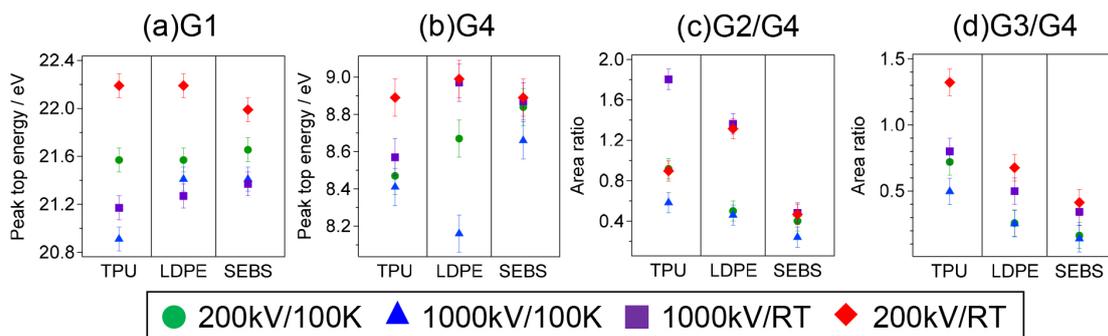


図6 各測定条件・Endmemberにおけるフィッティング基底関数のピーク位置と面積比率
 (a) G1 ピークトップ, (b) G4 ピークトップ, (c) G2とG4の面積比率および (d) G3とG4の面積比率

条件および各基底関数のピーク位置および面積比率の比較を示した。以下に、観測された4点の傾向を記す。1つ目として、図6(a)に示したプラズモンピークのシフトが挙げられる。当該ピークは200kVの測定条件で高エネルギーシフトする傾向がある。プラズモンのエネルギーは価電子密度に比例[5]するため、ピークシフトは炭素化／黒鉛化による熱収縮（熱損傷）に起因すると考えられた[13]。2つ目として、図6(b)のG4のピーク位置変化が挙げられ、常温の測定条件において高エネルギーシフトしている。本誌面では詳細を割愛するが、第一原理に基づいて理論計算して得たポリエチレンのスペクトルでは、分子内二重結合の増加に伴い、G4ピークの高エネルギーシフトが観測されており、このスペクトル変化は二重結合生成（熱損傷）に起因すると推測された。3, 4点目として、図6(c)および(d)に示したG2/G4およびG3/G4の変化が挙げられる。G2のピークはノックオン損傷[14][15][16]、G3のピークは熱損傷に起因して増加する構造と推定されることから、G2/G4はノックオン損傷程度、G3/G4は熱損傷程度の指標になると考えられる。今回の解析においては、G2/G4は1000kVー常温条件で高く、高加速電圧測定においてはノックオンダメージが生じやすいことを示唆している。一方、G3/G4は200kVや常温条件でそれぞれ数値が高くなっていた。

以上の結果をまとめると、加速電圧によって生じやすいダメージモードが異なり、1000kVの超高压条件下ではノックオンダメージ、汎用加速電圧帯では熱ダメージを生じやすいと考えられる。また、冷却を行うことで、欠陥二次拡散や発熱によるイオン化が抑制され、損傷の進行を防ぐものと考察される。一般に、電子線照射による試料の損傷に影響を与える要因として、(a)フォノン励起による温度上昇、(b)非弾性電子散乱によるイオン化、(c)電子と原子核との直接のノックオン、および(d)欠陥の二次拡散であり、ポリマーにおける照射損傷の主要因は(b)と言われている[17]。従って、超高压電圧を用いることにより、汎用電圧と比べて熱損傷低減が期待され、より低損傷に観察・測定が可能と考えられる。

7. 結び

以上、超高压電圧によるポリマー材料解析のため新規手法について記した。本手法を、材料特性向上メカニズムの解析や、これまで解析できなかった系でのモルフォロジー解析に活用している。

今後の展開として、様々なポリマーについてLow-lossスペクトルの取得・蓄積することによる、“ポリマー分類データベース”の構築が挙げられる。データベース活用により、モルフォロジー解析に加え、例えば材料作製時に化学反応を含む系での微小部における化学状態変化の情報が見られ、それも含めた材料設計への応用が期待される。また、材料の劣化が局所的にどのように進行しているかを調べることで、材料の物性変化と化学状態の関連を調査するような用途も想定される。

8. 謝辞

本研究は、科研費・挑戦的研究の一部助成を得て実施いたしました。また、文科省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業の支援を受けました。また、超高压電圧の測定において、名古屋大学超高压電子顕微鏡施設 荒井重勇特任准教授に多大な貢献をいただきましたことを、この場を借りて厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] Ougizawa T, Inoue T. Morphology of polymer blends. In: Utracki LA, Wilkie AC, editors. Polymer blends handbook 2nd edition. Dordrecht, The Netherlands: Springer; 2014. p.875-918.
- [2] Inamoto S, Shimomura S, Otsuka Y. Electrostatic potential imaging of phase-separated structures in organic materials via differential phase contrast

- scanning transmission electron microscopy. *Microsc* (Oxford). 2020; 69: 304-11.
- [3] Loos J, Sourty E, Lu K, de With G, Bavel Sv. Imaging polymer systems with high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM). *Macromolecules* 2009; 42: 2581-6.
- [4] Umemoto H, Arai S, Otobe H, Muto S. Stain-free mapping of polymer-blend morphologies via application of high-voltage STEM-EELS hyperspectral imaging to low-loss spectra. *Polym J*. 2023; 55: 997-10.
- [5] Egerton FR. *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. 3rd ed. New York: Springer; 2011.
- [6] Mata M, Molina S. *STEM Tools for Semiconductor Characterization: Beyond High-Resolution Imaging. Nanomaterials*. 2022; 12: 337-20.
- [7] Gazquez J, Santolino G, Biskup N, Raldan M, Caber M, Pennycook S, Varela M. Applications of STEM-EELS to complex oxides. *Material Science in Semiconductor Processing*. 2017; 65: 49-14
- [8] de Juan A, Tauler R. Multivariate curve resolution: 50 years addressing the mixture analysis problem-a review. *Analytica Chimica Acta*. 2021; 1145: 59-78.
- [9] Braidly N, Gosselin R. Unmixing noisy co-registered spectrum images of multicomponent nanostructures. *Scientific Reports*. 2019; 9: 18797.
- [10] Muto S, Yamamoto Y, Sakakura M, Tian H, Tateyama Y, Iriyama Y. STEM-EELS spectrum imaging of an aerosol-deposited NASICON-type LATP solid electrolyte and LCO cathode interface. *ACS Appl Energy Mater*. 2022; 5: 98-107.
- [11] Varlot K, Martin JM, Quet C, Kihn Y. Towards sub-nanometer scale EELS analysis of polymers in the TEM. *Ultramicroscopy* 1997; 68: 123-33.
- [12] Hosoda S, Nozue Y. Molecular structural parameters affecting the lamellar crystal thickness distribution in polyethylene. *Jpn J Polym Sci Technol*. 2014; 71: 483-9.
- [13] Oberlin A. Carbonization and graphitization. *Carbon* 1984; 22: 521-41.
- [14] Singh P, Venugopal BR, Nandini DR. Effect of electron beam irradiation on polymers. *J Mod Mater*. 2018; 5: 24-33.
- [15] Ritsko JJ. Electron energy loss spectroscopy of pristine and radiation damaged polyethylene. *J Chem Phys*. 1979; 70: 5343-9.
- [16] Egerton FR. Mechanisms of radiation damage in beam-sensitive specimens, for TEM accelerating voltages between 10 and 300 kV. *Microsc Res Tech*. 2012; 22099: 1550-6.
- [17] Suenaga K, Koshino M, Liu Z, Sato Y, Jin C. Single molecular imaging by HR-TEM. *KENBIKYO*. 2010; 45: 31-5.

(旭化成株式会社, 名古屋大学大学院 工学研究科
梅本 大樹)



【お問い合わせ】
 名古屋大学 次世代バイオマテリアル拠点
 ☎ 052-789-4664
 E-mail arim-support@nanobio.nagoya-u.ac.jp

ホームページ
<https://nls.mirai.nagoya-u.ac.jp/nextgenbiomater/>