

## 有機材料・触媒材料に対する TEM 技術の活用

## Application of TEM to Soft Materials and Catalysts in the Advanced Industrial Materials

大塚 祐二, 原田 貴弘, 伊藤 俊彦, 松脇 右京, 増田 昭博, 安田 光伸

Yuji Otsuka, Takahiro Harada, Toshihiko Ito, Ukyo Matsuwaki, Akihiro Masuda and Mitsunobu Yasuda

<sup>a</sup>株式会社東レリサーチセンター

**要 旨** 最近の透過型電子顕微鏡装置の進歩に伴い、多様化・複雑化・極小化が進む先端工業材料に対する日常の TEM 評価も、単なる観察に留まらず、EELS 法などを用いた組成や状態分析を駆使できるようになってきた。しかしながら、特に高分子や生体材料などの、いわゆるソフトマテリアル、及びそれらの複合材料に対しては、試料作製や染色などの前処理技術、電子線損傷対策など、TEM 装置の進歩に伴う周辺技術への課題も多い。本稿では、企業の評価室や分析センターにおける、高分子材料や有機系複合材料や触媒材料などの評価の現状について、TEM 前処理法や電子線トモグラフィ法を用いた定量解析事例などを紹介し、課題や今後の期待について述べる。

**キーワード**：ソフトマテリアル、電子染色、EELS、燃料電池触媒、電子線トモグラフィ

## 1. はじめに

最近の、収差補正機能を具備した透過型電子顕微鏡の普及に代表されるように、材料の多様化・極小化に対する電子顕微鏡技術の貢献は枚挙に暇が無い。試料作製から観察・分析、さらには画像や分光測定に至るまで、産業界における TEM 解析は、基礎研究開発の部署のみならず、工場の評価室においてさえ日常的に実施されるようになってきた。特に、半導体デバイスに代表されるナノレベルの構造に対しては、限られた期限内に微小な欠陥構造などを評価して劣化原因を特定するため、導入可能な最高性能の前処理技術、顕微鏡技術を保有し、かつ対象材料に関する深い知識を組み合わせた解析力が求められている。すなわち、産業界においても、単に「断面の TEM 観察」だけで目的を達成することができないケースが激増してきているのである。電子顕微鏡評価を生業とする分析評価センターにおいても、薄膜作製技術ノウハウやハードウェアとしての電子顕微鏡装置を並べているだけでは、多様な問題解決のニーズに対応することはできず、新素材や先端デバイスに対する知識を入手しながら、しばしば電子顕微鏡以外の分析技術も総動員して問題解決に取り組まねばならないようになってきた。このような状況の中、特に高分子材料をベースにした、所謂ソフトマテリアルに対しては、TEM 解析が適用されるケースが多い割には、実用レベルで三次元解析<sup>1)</sup>や化学構造解析<sup>2)</sup>などの技術が普及し切れてい

ない印象が拭えない。これらの原因には、特殊な試料作製法の獲得や電子線ダメージ対策などのいくつかの問題が考えられるが、ソフトマテリアルに対する産業界の TEM 技術の現状やニーズはどのようなものであろうか。本稿では、企業の評価室や分析センターにおける、高分子材料や、これらをベースにした有機系複合材料や触媒材料などの評価の現状や取り組みについて、課題を交えながら紹介したい。

## 2. 産業界におけるソフトマテリアルの TEM 観察技術の現状と課題

## 2.1 ソフトマテリアルの試料前処理技術

高分子材料の TEM 観察のアプローチは、通常試料片の切り出しから染色固定、樹脂包埋、マイクロームによる超薄切片作製という流れになる(図 1-a)。ところが、最近のソフト

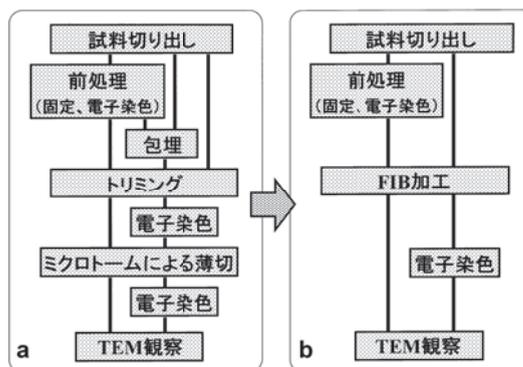


図 1 ソフトマテリアルの TEM 薄膜試料作製手順。a：従来の超薄切片法，b：FIB を用いたアプローチ。

<sup>a</sup> 〒 520-8567 滋賀県大津市園山 3-3-7  
TEL: 077-533-8619; FAX: 077-533-8628  
E-mail: yuji\_otsuka@trc.toray.co.jp  
2008 年 11 月 17 日受付

マテリアルベースの工業材料には、無機粒子が混合されたり、炭素繊維などと複合材料を形成しているものも多く、そのようなケースでは従来の超薄切片法で良好な切片が得ることが困難となる。そこで、最近では高分子材料にも収束イオンビーム (FIB) 装置を適用することが多くなっている (図 1-b)。

図 2 には、酸化チタン粒子が混合された ABS (アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合) 樹脂の断面写真を示すが、左が従来の超薄切片法、右が FIB を適用して得た切片からの観察結果である。通常の超薄切片法では、硬質の酸化チタン粒子が樹脂を引き裂く形で均一な薄膜を得ることが困難であるが、FIB による加工ではこのようなアーティファクトが生じないことが明らかである。FIB による加工では高エネルギーによるイオンビームによる熱やイオン照射ダメージが懸念されるが、多くのポリマー材料においては適用可能であり、有機/無機複合材料の系では今後更に FIB 利用が進むと予想される。また、高分子フィルム上のアルミナ蒸着膜などの観察において、従来の湿式の超薄切片法では観察時の損傷が生じやすいが FIB での乾式加工では水分起因の変質が抑制されるなど、別の効果も得られることが判っている。但し、FIB 加工に先立つ染色・固定処理、FIB 加工条件 (加速電圧など) の最適化には、材料ごとのアプローチ検討が必要となる。

## 2.2 ソフトマテリアルへのコントラスト付与

次に、観察については、従来からコントラスト付与が難しいソフトマテリアルについて、四酸化オスmiumや四酸化ルテニウムによる染色<sup>3)</sup> 以外に、最近ではエネルギーフィルタリング (EFTEM) 法を用いた相分離構造観察や界面の評価などが実施されている<sup>4)</sup>。電子染色については従来から用いられている手法であるが、形態観察に留まるといふこと、また染色剤の適用できない材料に対しては無効となってしまうことなどから、EFTEM のような分析手法を併用して観察に取り組む企業内研究室も多い。染色法については上記 2 手法を中心に、Cs や Pb イオン交換法による燃料電池電解質ポリマー内部のクラスター構造の観察事例 (図 3) など、様々なアプローチが検討・活用されているが、後者では単原子置換であるはずの Cs が数 nm レベルの粒子状に凝集して観察されるなど、染色機構には課題も残っている。また、EFTEM

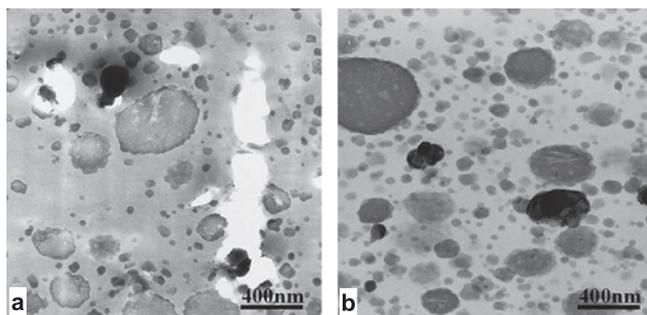


図 2 酸化チタン粒子混合 ABS 樹脂の TEM 写真. a: 超薄切片法による薄膜試料, b: FIB 法による薄膜使用.

の適用に際して、コントラストを得る対象となる元素は N や O, F などは、ソフトマテリアルの主要元素である C より高いエネルギー側に出現する微小ピークであるため、C のバックグラウンドに埋没して良好な像強度を得ることが困難な場合も少なくない。なお、微弱な散乱コントラストしか与えないソフトマテリアルに対して、位相顕微鏡の適用には期待が持てる<sup>5)</sup>。今後、汎用 TEM 装置に位相板挿入が容易に行えるようになれば、上述した問題を解決した観察技術として普及するのではないだろうか。

## 2.3 EELS 法への期待とダメージ抑制

EFTEM による相分離構造の観察は電子エネルギー損失分光を基礎とした技術であり、本来ならばソフトマテリアルの微視的な構造を正確に得られる EELS 分光が広くポリマー構造解析に用いられるべきである<sup>6)</sup> などが、少なくとも産業界の分析センターで普及していないのが実情と言える。その最大の原因は、電子線による損傷にあると考えられる。勿論、電子線損傷の問題は、有機結晶の高分解能観察<sup>7)</sup> や蛋白の構造解析<sup>8)</sup> に対して長年取り組まれている課題であり、液体ヘリウムを用いた極低温観察や MDS (Minimum Dose System) など特殊な照射システムの開発により成果を上げてきたが、上述の汎用 TEM での使用は容易ではない。損傷抑制のためには、まず第一に試料の冷却が考えられるが、企業や分析センターの汎用 TEM 装置で考えた場合、テンポラリーな液体窒素冷却ホルダーを用いることがせいぜいである。図 4 に

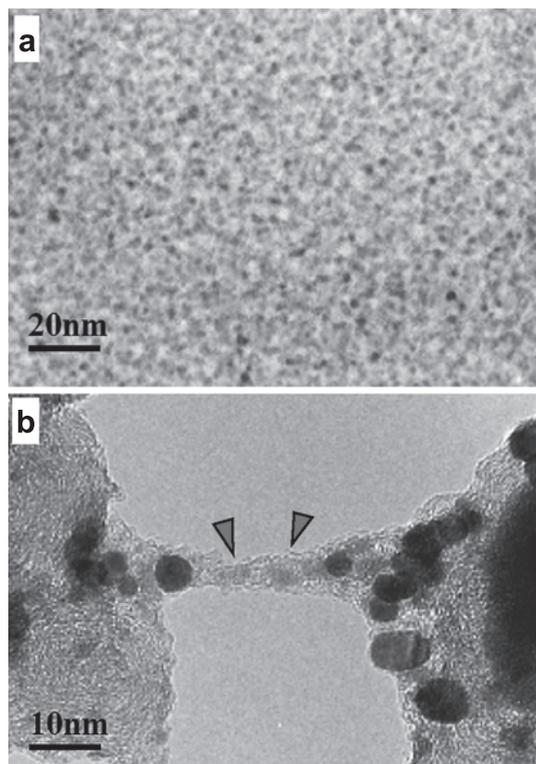


図 3 Cs, Pb イオン交換染色法を用いたスルホン基 (親水クラスター) 部分の可視化. a: 電解質ポリマー単体 (Cs イオン交換), b: 燃料電池電極構造 (Pb イオン交換).

は半導体デバイスの層間絶縁膜として最近利用されはじめている低誘電率 (Low-k) 膜の 1 種, メチルシルセスキオキサン (MSQ) の冷却 EELS 測定結果 (カーボンの K 吸収端)<sup>9)</sup> を示す。MSQ は, 従来絶縁膜として用いられてきた SiO<sub>2</sub> 骨格の O 位置の一部をメチル基 (-CH<sub>3</sub>) に置換した構造を有しているが, FIB 薄膜加工や観察時に損傷・変形 (収縮) を生じやすいことが知られている。常温の EELS 測定では, Si-CH<sub>3</sub> 構造では存在しない C=C 二重結合由来の 1s → π\* 遷移強度が明確に観察されるのに対し, 液体窒素冷却ホルダーを用いた冷却測定 (-170°C) では, 同強度生成が抑制されることが伺える。このことにより, 配線プロセスで生じたダメージと, 試料作製・観察分析時に生じるアーティファクトを分離して評価を行うことが可能となる。最近では C の 1s → π\* を用いた化学状態マッピングも用いられている<sup>10,11)</sup> が, 電子線照射ダメージを受けやすいポリマー材料に対しては, 冷却ホルダーを用いたダメージ抑制も重要なテーマと言える。また, 冷却のみならず, 画像やスペクトル取得のための検出器感度向上も望まれる。EELS については, 企業のラボレベルでは, EELS-ATLAS<sup>12,13)</sup> などを用いたデータベースを用いた指紋照合レベルでポリマー種の特定実施する以上の解析は困難であるが, ELNES シミュレーション技術<sup>14)</sup> との融合によるソフトマテリアルの局所構造解析の普及も望まれる課題と考える。

最近では高分子材料もナノレベルでの共重合アロイ構造が作られるようになり, 衝撃吸収用途など工業材料として注目されている。これらの構造を明確に把握するためには高分子材料といえども, より高い分解能での形態・構造の定量的な解析技術が求められる。上述したコントラスト付与技術, EELS 元素識別技術を電子線トモグラフィ<sup>1)</sup> などに取り入れ, 三次元形態を定量的に解析する技術確立は<sup>15)</sup>, 企業の品質保証室に保有したい取り組みである。また, 収差補正 TEM/STEM は, そのままソフトマテリアルに適用するには輝度が

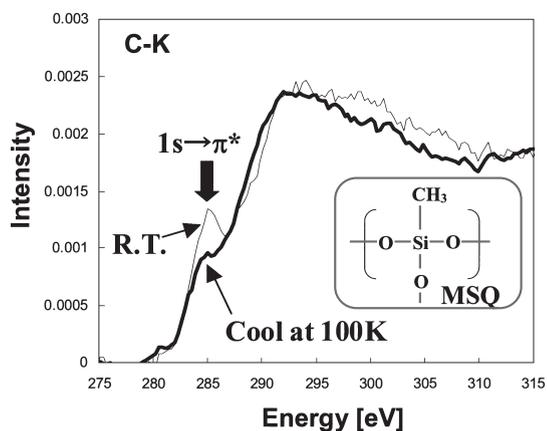


図4 Si-O-C 系低誘電率膜の冷却 EELS 測定による, C-K 吸収端構造の変化。常温測定では, 電子線ダメージにより本来存在しない C=C 二重結合由来のピーク (285 eV 付近) が出現している。

高すぎて高スペック過ぎるように見えるが, モノクロメーターとの併用や厚膜の 3 次元測定などへの応用に対する期待も大きい。

### 3. 触媒材料の TEM 解析事例

触媒材料の TEM 解析においては, 触媒そのものに加えて担持体, また動作環境を意識したアSEMBリーとしての評価 (例えば触媒動作前後の構造解析) が求められる。ここでは, 我々が取り組んでいる, 燃料電池の電極における Pt 系貴金属触媒を例<sup>16)</sup> にした分析のアプローチについて紹介する。

#### 3.1 電子線トモグラフィを用いた触媒微粒子/担持体の分布状態の定量解析

数 nm 程度の触媒貴金属の粒径や担持状態の観察・評価には, ナノメートルレベルでの三次元立体構造観察が可能な電子線トモグラフィ法 (TEMT) が有効であり, この方法により諸パラメータの定量評価が可能となる<sup>1)</sup>。最近, 試料の加工形状を工夫することで全方位 (試料傾斜角度: ±90°) 観察を実践した TEMT も報告されており<sup>17)</sup>, 我々も ±90° の全方位から TEM 観察できる試料を作製することで, 所謂ミッシングコーンによる情報欠落のない高空間分解能解析を試みた。具体的には, 収束イオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) 装置を用いて, TEM 観察用メッシュに ±90° 回転可能な円錐状の台座を作製し, 触媒微粒子 (Pt 担持カーボン) を円錐台座先端付近に付着させて, 傾斜角度範囲 ±90° (1° ステップ) にて, 透過像シリーズを取得した。このような全方位からの画像より再構築された三次元データを用いることで, 初めて触媒金属粒子の粒子形状, 分布状態, 担持形態等に関する定量的な解析が可能となる。まず, 高分解能三次元画像より識別した Pt 粒子のみを抽出→画像解析することにより, 平均粒径 (球相当径) は 2.0 nm 程度であることがわかる (図 5)。三次元画像を用いた解析では, TEM 特有の画像重畳がなく, 微小粒子の読み落としも殆ど無いため, 正確に Pt 粒径を評価することができる。更に, Pt 粒子のカーボン担持体への埋没状態を定量的に評価することも可能になった。今回の試料においては, Pt 粒子の平均埋没度 (Pt 粒子がカーボン担持体へ埋まっている体積比率) を算出した

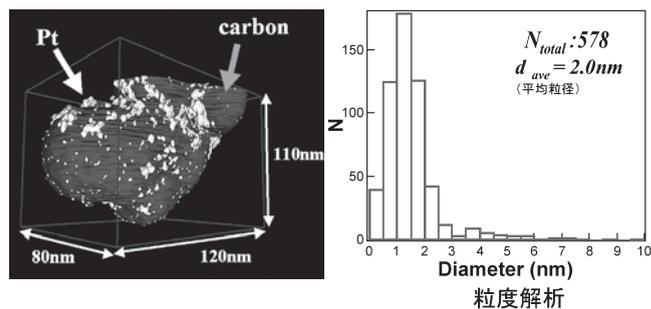


図5 電子線トモグラフィ (TEMT) による燃料電池電極触媒微粒子の粒径分布定量解析<sup>16)</sup>。

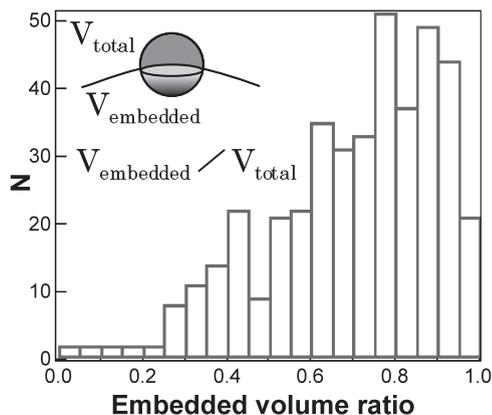


図6 高分解能 TEMT による燃料電池触媒微粒子の「埋没度」の定量解析<sup>16)</sup>.

ところ、0.7 程度であることがわかった (図6)。すなわち、Pt 粒子はカーボン最表面から内部側へ埋没しており、表面附着しているだけではないことが裏づけられた。このような定量的な情報は、触媒活性や耐久性 (耐脱離性) に直接関わる重要なパラメータと認識されるが、従来の二次元観察では得られない情報である。産業界における電子線トモグラフィ技術は、半導体デバイス配線部での欠陥形態解析などで威力を発揮しているが、より定量的な解析を容易に利用できることが求められている。

### 3.2 EELS を用いた解析

固体高分子型燃料電池に用いられている高分子電解質は、プロトン伝導材として電極構造の重要な役割を担っているが、複雑な凝集形態と有する触媒貴金属微粒子/カーボン担持体と組み合わされた MEA 中での微視的な分布状態や、電池動作過程での劣化に伴う構造変化などの知見を得ることは容易ではない。我々は、高分子電解質膜を含めた電極構造の把握のために、TEM-EELS 法の適用を試みた。

まず高分子電解質として燃料電池に広く用いられている DuPont 社の Nafion 膜を対象にして、カーボン担持体と高分子電解質の識別を行うこと、劣化に伴う化学状態変化検出の可能性を調べるため、EELS のスペクトルイメージング法 (Spectrum Imaging: SI) を用いて C の吸収端微細構造 (ELNES) の変化を調べた。図7 (b) (c) には、SI 法で得た、電極構造の C, O マップを示す。図7において、Nafion 構造の SO<sub>3</sub> 基などに由来すると見做される O の分布が示されているが、O が濃縮された異常領域が存在する事が判る。一方、カーボン担持体と高分子電解質骨格となる C について、組成マップからは区別することができない。本 SI マップは元来 EEL スペクトルから構築したものであり、各測定点はそれぞれのスペクトルを保有している (図7 (d))。同図において、285 ~ 300 eV 付近にピークを持つのは C の 1s 軌道から伝導帯空準位への遷移エネルギーを表す ELNES であり、最も低い位置にある鋭いピークは 1s 軌道から反結合 π\* 軌道への励起に相当する。担持体のカーボンは sp<sup>2</sup> 混成性が高く、これらの強

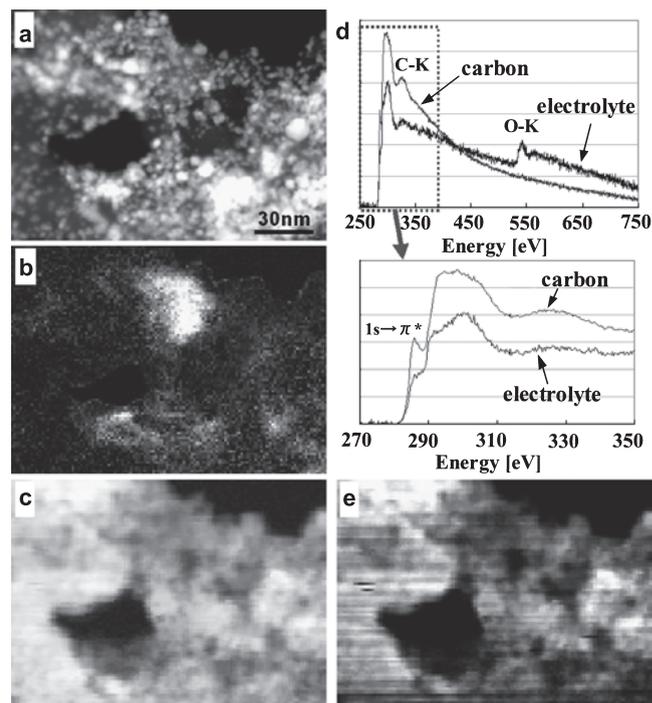


図7 EELS スペクトルイメージングを用いた燃料電池電極の解析例。a: HAADF-STEM 像, b: C-K 分布像, c: O-K 分布像, d: EELS 結果 (担持体と電解質構造には明瞭な差異が存在), e: sp<sup>2</sup> 分布像 (担持体部分)。

度が明瞭であるのに対し、Nafion 膜においてはかなり弱いレベル (π 電子の励起が少ないこと) を示している。すなわち、これら C の 1s → π\* ピークを用いたマッピングを用いて、全カーボン分布と担体カーボンの分布領域を“染め分け”て評価することが可能となる (図7 (e))。このように、C 結合状態の違いを利用した化学状態マッピングにより、同一元素であっても異なる構造を識別することが可能となる。

TEM-EELS の持つ高い空間分解能測定を用いることで、触媒貴金属微粒子の表面やカーボン担持体との界面における構造変化を評価する事も可能となる。図8には、直径約 5 nm の Pt 粒子において、粒子表面、中央部、担体カーボン界面において、約 1 nm 径の電子プローブを用いて得た Pt の 4f → 伝導帯への ELNES を示す。同触媒は未使用のものであり、表面酸化などが生じると、図中に示した PtO<sub>2</sub> (Pt<sup>4+</sup>) のようなプロファイル変化が生じ、局所構造変化を捉える事が可能であることが示唆される。

### 4. おわりに一将来へ向けての課題と期待一

分析センターとして多種多様な TEM 観察ニーズに対応する立場として、ソフトマテリアルを中心とした材料の分析事例と、現状・課題や今後の技術向上の期待について述べた。ここで紹介した事例は、学術レベルでは新技術を駆使したものと呼べないものが殆どであるが、産業界においては、TEM 評価に再現性や定量性、更には迅速性も要求される場面が殆

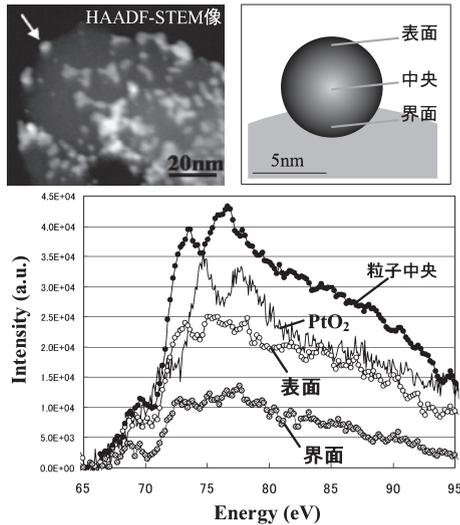


図8 燃料電池電極触媒表面～担持体界面における局所 EELS 測定結果 (Pt-N).

どである。一方で、収差補正 TEM のような高性能化に加えて、汎用性を損なわずに電子線ホログラフィなど多様な測定が行える装置、特殊なニーズに耐えられる装置（加熱冷却、in-situ 観察）を通常のラボ環境に設置したいという要望も大きい。また、ナノ領域の構造解析に加えて、ミクロン領域にまで広げたバルク領域の情報も併せて得たいという要求も存在する。最近では官学の超高压電顕設備が、企業の研究者にとっても比較的容易に利用できるようになり<sup>18)</sup> など嬉しいが、先述した厚膜の三次元解析が、汎用 TEM の加速電圧で実現する取り組みも期待される。最後に、これらハード面だけでなく、解析（シミュレーションやデータ処理）手法の更なる汎用化、DB・標準化の整備も必要であり、TEM 技術者も他の分光手法にも通じる多様性が求められると同時に、異分野の研究者との融合・連携も大切な課題であると考えられる。

- 1) 陣内浩司, 森田裕史, 新原健一: 高分子論文集, 65, 547-561 (2008)
- 2) Zojer, E., Knupfer, M., Shuai, Z., Br' edas, J.L., Fink, J. and Leising, J.: *J. Phys.: Condens. Matter*, 12, 1753-1768 (2000)
- 3) 朝倉健太郎, 広畑泰久 (編): 電子顕微鏡研究者のためのウルトラマイクローム技法 Q&A, アグネ承風社 (1999)
- 4) Horiuchi, S., Yin, D. and Ougizawa, T.: *Macromol. Chem. Phys.*, 206, 725-731 (2005)
- 5) Nagayama, K.: *Eur Biophys J.*, 37, 345-358 (2008)
- 6) Laffont, L., Monthieux, M., Serin, V., Mathur, R.B., Guimon, C. and Guimon, M.F.: *Carbon*, 42, 2485-2494 (2004)
- 7) Uyeda, N., Kobayashi, T., Ishizuka, K. and Fujiyoshi, Y.: *Chemica Scripta*, 14, 47-61 (1978/79)
- 8) Kühlbrandt, W., Wang, D.N. and Fujiyoshi, Y.: *Nature*, 367, 614-621 (1994)
- 9) 大塚祐二, 島田美代子: 電子顕微鏡学会 第 64 回学術講演会 予稿集 (2008)
- 10) Okada, K., Kimoto, K., Komatsu, S. and Matsumoto, S.: *J. Appl. Phys.*, 93, No. 51, 3120-3122 (2003)
- 11) Kimoto, K., Sekiguchi, T. and Aoyama, T.: *J. Electron Microsc.*, 46, 369-374 (1997)
- 12) Ahn, C.C.: *Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science and the EELS Atlas*, Wiley-VCH (2005)
- 13) Ahn, C.C. and Krivanek, O.L.: *EELS Atlas* (1983)
- 14) Mizoguchi, T., Tanaka, I., Yoshioka, S., Kunisu, M., Yamamoto, T. and Ching, W.Y.: *Phys. Rev. B*, 70, 045103-1-045103-10 (2004)
- 15) Bals, S., Batenburg, K.J., Verbeeck, J., Sijbers, J. and Tendeloo, G.V.: *Nano Let.*, 7, No. 12, 3669-3674 (2007)
- 16) 陣内浩司, 大塚祐二, 伊藤俊彦, 松脇右京: NEDO 固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発次世代技術開発研究計画発表会/中間報告会要旨集 (2006)
- 17) Kawase, N., Kato, M., Nishioka H. and Jinnai, H.: *Ultramicrosc.*, 107, 8-15 (2007)
- 18) たとえば <http://www.zaiko.kyushu-u.ac.jp/hvem/>