京都工芸繊維大学

氏　　名	かとう　みつろう **加　藤　光　郎**
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博甲第　５１１　号
学位授与の日付	平成 20 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 3 条第 3 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科　機能科学専攻
学位論文題目	Development of Three-Dimensional Electron Microscopy for Quantitative Structural Analysis of Polymeric Materials （高分子材料における定量構造解析のための三次元電子顕微鏡法の開発）
審査委員	(主査)教授　髙橋雅興 教授　伊藤　孝 教授　堀田　収 准教授　陣内浩司

論文内容の要旨

本研究は、高分子材料の定量的な構造解析のために、2 種類の新規な三次元電子顕微鏡法を確立したものである。

本論文は 5 章から構成されており、以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、研究の背景、目的、論文の構成について述べている。

第 2 章では、高分子材料における nm レベルでの定量構造解析に適した、等方的な分解能を有する高精度三次元電子顕微鏡法(全方位投影 TEMT)の開発について議論している。TEMT において、高精度を必要とする場合には“ missing wedge ”によるアーティファクト(不完全なサンプリングによる再構成精度の低下)が大きな問題となっていたが、TEM 試料ホルダーに独自の改良を施し、集束イオンビーム(FIB)によるナノ微細加工技術を駆使してロッド状試料を作製することにより、全方位投影 TEMT を実現した。ジルコニア分散高分子ナノコンポジットについて得られた再構成像からジルコニアの体積分率を算出することにより、“ missing wedge ”によるアーティファクトが TEMT の定量精度に及ぼす影響を考察した。

第 3 章では、開発された全方位投影 TEMT を様々な高分子材料の三次元形態定量解析に応用するために、解析できる最大体積(ロッド状試料の最大径)について議論している。第 2 章で用いられたものと同一のジルコニア分散高分子ナノコンポジットのロッド状試料(直径 150～530nm)を全方位投影 TEMT 観察し、定量的に解析できるロッド状試料の最大径を調べた。その結果、加速電圧 200kV および 300kV の TEMT における観察可能な最大ロッド径は、それぞれ 460～470nm および 600～670nm であることを見出した。また、導出された最大ロッド径を透過電子の平均自由行程で割ることにより相対最大ロッド径を算出して規格化を試みた結果、200kV-および 300kV-TEMT における相対最大ロッド径はそれぞれ約 2.2 および 2.7～3.0 であることがわかった。

第 4 章では、FIB 加工と SEM 観察を繰り返すことにより、サブμm～μm レベルの三次元像を取得する FIB-SEM という観察法を高分子材料へ適用することを提案している。これまで FIB-SEM は、イオンビームや電子線によるダメージを受けやすい高分子材料には利用されてこな

かった。しかし本研究では、ラメラ構造を有する poly(styrene-*block*-isoprene)ブロック共重合体について、オスミウム酸染色処理後の試料表面に Pt 保護膜を施すとともに適切な条件(加速電圧:FIB 30kV, SEM1.6kV)で FIB-SEM 観察を行うことにより、約 0.1μm のラメラ構造を三次元で明瞭に捉えることに成功した。また、その観察体積は 6×6×4μm^3（汎用的な TEMT により観察される体積の約 40 倍)であり、高分子材料において FIB-SEM によるサブμm～μm レベルでの三次元構造観察が極めて有効であることを示した。

第 5 章では、4 章までの概要と主要な結論をまとめている。

論文審査の結果の要旨

本研究は、高分子材料における nm～μm レベルでの定量的な三次元構造解析を実現することを目的として、全方位投影 TEMT および FIB-SEM という 2 種類の三次元電子顕微鏡法の確立を試みたものである。

世界初の重要な結果は次のようにまとめられる。

（1）試料ホルダーの改良および FIB ナノ微細加工技術を利用したロッド状試料成形により、汎用の TEM（加速電圧 300kV 以下）による全方位投影 TEMT を実現し、nm レベルでの高精度な三次元定量解析技術を確立した。

（2）全方位投影 TEMT を高分子材料の三次元形態定量解析に広く応用するために、定量的に構造解析可能な最大体積(ロッド状試料の最大径)を明らかにした。

（3）無機材料の三次元観察に利用され始めている FIB-SEM を新たに高分子材料へ適用することにより、サブ μm～μm レベルでの三次元構造観察法を確立した。

本研究は、これまで誰も成し得なかった nm レベルでの高精度定量解析を可能にする、完全に等方的な分解能を有する全方位投影 TEMT を実現した点、および様々な高分子材料の三次元形態定量解析への適用性を示した点で大いに評価できる。また、FIB-SEM という手法を世界に先駆けて高分子材料へ適用することにより、これまで有効な手段のなかったサブ μm～μm レベルでの高分子材料の三次元構造解析に活路を見出した点は特筆に価する。これら 2 種類の三次元電子顕微鏡法の開発によって、nm～μm レベルでのシームレスな三次元イメージングが達成され、高分子の形態学的研究がさらに大きく発展することが期待される。

本論文の基礎となっている学術論文は、レフェリー制度の確立した雑誌に 5 篇が掲載されている。そのうちの 3 編は申請者が筆頭著者である。

1) Noboru Kawase, Mitsuro Kato, Hideo Nishioka,Hiroshi Jinnai,
"Transmission Electron Microtomography without the"Missing Wedge"for Quantitative Structural Analysis", *Ultramicroscopy* ,**107**,8-15,(2007).

2) Noboru Kawase, Mitsuro Kato, Hiroshi Jinnai,
"Complete Electron Tomography by 180-Degree Projection for Nanocomposite Material", *Materia Japan*,**45**(12),859,(2006).

3) Mitsuro Kato, Noboru Kawase,Takeshi Kaneko,Shoichi Toh,Syo Matsumura,Hiroshi Jinnai,
"Maximum Diameter of the Rod-Shaped Specimen for Transmission Electron

Microtomography without the “Missing Wedge”,*Ultramicroscopy*,**108**,221-229,(2008).

4) Mitsuro Kato,Toshihiko Ito,Yoshitaka Aoyama,Koji Sawa,Takeshi Kaneko,Noboru Kawase, Hiroshi Jinnai,”Three-Dimensional Structural Analysis of a Block Copolymer by Scanning Electron Microscopy Combined with a Focused Ion Beam”, *Journal of polymer Science :part B:Polymer Physics*,**45**,677-683,(2007).

5) Mitsuro Kato ,Noboru Kawase,Hiroshi Jinnai,
“Three-Dimensional Structural Analysis of Block Copolymer Morphology by Scanning Electron Microscopy Combined with Focused Ion Beam”,
Materia Japan,**46**(12),806,(2007).