

(様式第4号)

PEEMによる有機微粒子切片の表面組成マッピング(III)
Surface compositional mapping of organic particle slices by PEEM (III)

著者氏名：安福 秀幸^a、瀬戸山 寛之^b、吉村大介^b、馬込栄輔^b
English：^aHideyuki Yasufuku, ^bHiroyuki Setoyama, ^bDaisuke Yoshimura,
^bEisuke Magome

著者所属：^a株式会社リコー、^b九州シンクロトロン光研究センター
English：^aRICOH Co., Ltd., ^bSAGA Light Source

1. 概要

有機微粒子内部での高分子材料の分散状態を調べるため、微粒子の切片をSR-PEEMにより観測した。C K-edge近傍のエネルギーで一連のPEEM像を観察しスペクトルの抽出を行って、成分マップ取得に必要な条件を決定した。

(English)

To investigate the dispersion state of constituent polymers in the organic fine particles, the slice of particles was observed by PEEM with synchrotron radiation source. C K-edge NEXAFS of the slice sample was obtained from the PEEM images, and the measurement condition necessary for the observation of the dispersion map of the polymers was decided.

2. 背景と研究目的：

機能性有機微粒子において、より高い機能性を持たせるためには、微粒子内部および表面での添加高分子部材の分散状態を設計・制御することが必要である。一般的に、内部の分散状態を観察する際にTEMやSEMを用いるが、有機物では基本的にコントラスト情報しか得られず、構成成分の識別は、染色法などを用いても特定の材料に限られている。また特に、粒子表面における添加成分の分散状態が機能発現に大きな鍵を握っていると考えられるため、今後、表面の分散状態をダイレクトに評価する新たな手法/技術も重要になってくると考えられる。

これまでに、当社では走査型X線透過顕微鏡(STXM)を用いて、有機微粒子内部における各添加成分の炭素K吸収端における構造(NEXAFS)の違いを利用して成分マップを取得し、それぞれの識別に成功している¹⁾。しかし、STXMは透過法であるため、切片の厚さ方向の情報が重なり合うため境界があいまいである、有機微粒子表面の観測が出来ない、といった2つの問題点があった。そこで、表面(最表面から深さ十数nm)の観測に適している光電子顕微鏡(PEEM)を、軟X線放射光源と組み合わせて画像を取得することで、STXMよりも詳細に各添加成分の粒子表面における分散状態が観測できると期待される。昨年度のパイロットユース実験では、(i)有機微粒子切片の基板への固定法の決定と(ii)有機微粒子切片の二次電子像を高空間分解での観測が可能なることを確認した²⁾。

本研究において、有機微粒子切片をPEEMによる成分マップ観測により微粒子内部での主添加成分の分散状態をより詳細に観察する技術を確立し、有機微粒子材料開発のための指針を得ることを目的とする。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

成分マップ観察用試料は、複数の高分子材料を混合した有機微粒子をマイクロームを用いて切片化しSi基板上に貼り付けて作成した。また、添加材料のリファレンス試料は、各母材を溶剤に溶かした後、スピコート法によりSiウエハ上に薄膜状に製膜したものを用意した。それら試料は絶縁性が高いため測定時のチャージアップが起こらないように膜厚等条件を詰めて製膜した。

実験には、BL10のPEEMを用いた。まず、UV光源を用いて試料位置やFocus等のレンズ条件の調整した後、SR光を用いてスペクトル抽出のためのPEEM像をC K-edge近傍のエネルギー (エネルギー範囲: 283 eV - 310 eV、エネルギーステップ: 0.2 eV ~ 0.5 eV) で取得した。また、リファレンススペクトルは、PEEM装置を用いて試料電流(Is)法によりC K-edgeのNEXAFSを測定した。

4. 実験結果と考察

C 吸収端近傍のエネルギーで観察した一連の有機微粒子切片の PEEM 像の中の 4 枚を Fig.1(a)-(d)に示す。視野径は 10 μ m である。エネルギーはコントラストが初めに強く得られた(b)を 285.0eV と補正した。一連の PEEM 像の下部に観察される明るい領域は、ビーム強度モニター用の Au パターンであり、Au パターンとその左上一部を除く全視野領域に有機微粒子が観察される。Fig.1(a)では Au パターンのみ観察されるのに対して、Fig1(b)では有機微粒子と包埋樹脂が観察されるほか、有機微粒子内部にコントラストが観察される。Fig.1(c),(d)に示すように、さらにエネルギーを変えていくと有機微粒子内部のコントラスト変化をとらえることができた。(なお、これらの像は、BL 調整後にスペクトル (コントラスト変化) が得られることを確認するための実験データであるため、空間分解能は高くはない。)

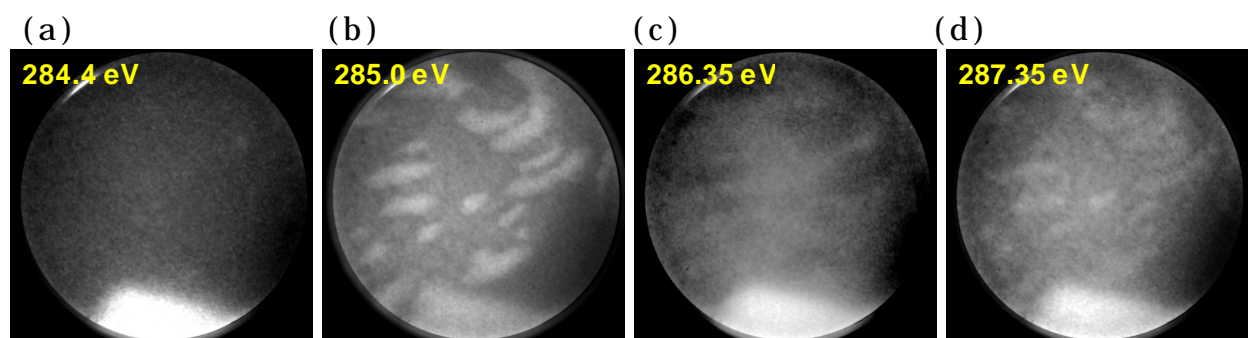


Fig.1 : C 吸収端近傍で観察した有機微粒子切片の PEEM 像 (視野径 10 μ m)
(a)284.4eV、(b)285.0eV、(c)286.35eV、(d)287.35eV

次に、これら一連の PEEM 像から C K-edge の NEXAFS スペクトルを抽出した結果を Fig.2 に示す(抽出には A.P.Hichcock 教授(McMaster Univ.)の処理ソフト Axis2000 を利用させて頂いた)。Fig.2(a)には Fig.1(b)を切抜き拡大した像を示す。Fig.2(a)の像から領域を 2 点 (region 1,2) 選択し、そこから抽出したスペクトルを Fig.2(b)に示す。図中の region 1 はポリスチレン(PS)、region 2 はポリエステル(PES)の領域である。抽出スペクトルにおいて、PEEM 像のコントラストに対応したスペクトル強度が得られている。しかし、284eV から 289eV 間で PS や PES の本来のスペクトル形状とは異なっており、290.4eV でもスペクトル強度の極端な落ち込みが観られる結果となった。

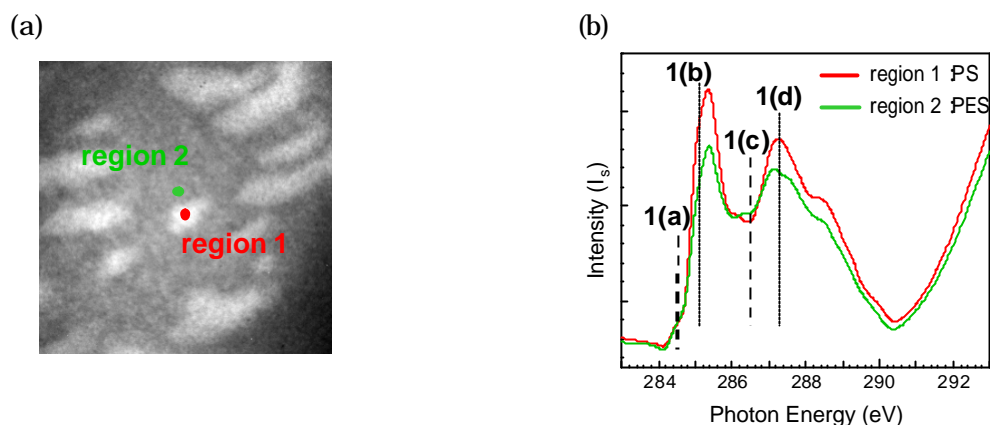


Fig.2 : C K-edge 近傍で取得した一連の PEEM 像からスペクトルを抽出した結果
 (a)285.0eV で観察された PEEM 像とスペクトル抽出領域を示す。
 (b) (a)で選択した 2 つの領域から抽出したスペクトル。図中 1(a) ~ 1(d)は Fig.1 の PEEM 像との対応を示す

このスペクトル形状異常の原因を調べるために、PS と PES のリファレンス試料を用いて C K-edge NEXAFS 測定を行った。PS と PES のベタ膜試料から得られたスペクトルをそれぞれ Fig.3-(a),(b)に示す。284eV から 288eV 間では、それぞれ PS と PES の構造を示したスペクトルが得られたことが確認できた。なお、290.4eV のスペクトル強度の極端な落ち込みは依然として観測されており、この点は今後の課題として残ると考える。さらに、これらの試料に UV 光を照射した後に測定したスペクトルを Fig.4 に示す。(a)は PS、(b)は PES のスペクトルである。両者ともに UV 照射前後でスペクトルの形状が変化しており、UV の照射ダメージを受けたことがわかる。Fig.2 に示した抽出スペクトルの形状は、この Fig.4 の UV 照射後のスペクトル形状とよく一致しており、PEEM 電子光学条件調整時に使用した UV 光によって試料がダメージを受けたものであることが明らかとなった。

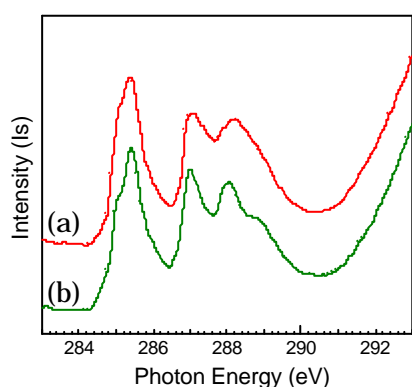


Fig.3 : 試料電流法により取得した(a)PS および(b)PES リファレンス試料の C K-edge NEXAFS スペクトル

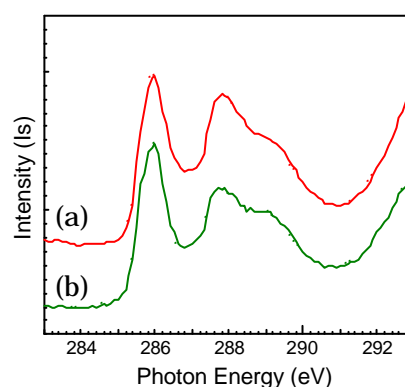


Fig.4 : 紫外線照射後に試料電流法により取得した(a)PS および(b)PES リファレンス試料の C K-edge NEXAFS スペクトル

今回の利用課題中において目的とする成分マップ取得には至らなかったが、スペクトル抽出時の I_0 の取扱いや PEEM 像観察時の留意点など成分マップ取得に必要な諸条件はほぼ決定できたと思われる。

5. 今後の課題：

C K-edge の 288eV 近傍までのスペクトル形状の問題の原因が明らかとなり、成分マップ取得への道筋を立てられたと考える。今後、PEEM のマシントラブルが解消した後は、UV 損傷の対策を講じた上で空間分解能の向上に注力して成分マップの取得を行いたい。また、290.4eV のスペクトル強度の極端な落ち込みについては、今後の課題としてなお残ると考えている。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

- 1) N.Iwata, K.Tani, A.Watada, H.Ikeura-Sekiguchi, T.Araki and A.P.Hitchcock, Micron, 37 (2006) 290.
- 2) 安福秀幸, 瀬戸山寛之、平成 21 年度 九州シンクロトロン光研究センター利用報告書 (パノット1-ス)

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2 ~ 3)

- ・ PEEM (Photo-emission electron microscope) : 光電子顕微鏡
励起光 (紫外線や X 線など) を試料に照射し、試料表面から放出された光電子を結像することで、表面状態を観察する電子顕微鏡法。
- ・ 成分マップ
放射光を用いた顕微鏡法と X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定法を組み合わせることで、局所領域の構造を観測できる。例えば、複数の高分子成分が混ざり合った材料において、各成分の C K-edge の NEXAFS スペクトルと観察像から抽出した NEXAFS スペクトルを対応させることで得られる各高分子成分の分散状態を示したマップ。