

# 実験概要

## 直接検出型センサーを備えたGIF Continuum

### タイトル

マルチパスその場スペクトラムイメージング法を用いた電子線照射に敏感なポリマー材料の相マッピング

### Gatan社製使用装置

GIF Continuum® K3® およびモデル626一軸傾斜液体窒素クライオトランスファーホルダー

### 研究の背景

ブレンドポリマーの機能的な特性を理解し向上するために、ナノスケールで化学的な情報と相の情報を得ることは重要です。しかしながら、ポリカーボネートのブレンドポリマーのような有機材料は電子線照射による分解のダメージに非常に敏感であり、EELSのスペクトラムイメージング法を用いた研究が困難です[1]。直接検出型センサーの高い感度によって、炭素CのKエッジの吸収端の微細構造(ELNES)を検出するために必要な総照射電子線量が抑えられ、高い分解能で有機材料から情報を得ることが可能となりました。DigitalMicrograph®ソフトウェアを用いたマルチパスその場スペクトラムイメージング法は、個々の保存されたフレームに総照射電子線を分割し、ダメージによって損なわれたフレームを除くことが可能となります。本概要では、直接検出型センサーとマルチパスその場スペクトラムイメージング法を組み合わせることにより、電子線照射に敏感なブレンドポリマーの相の情報を高い空間分解能で抽出可能となることを紹介します。

### 材料と測定手法

ポリカーボネート(PC)とポリ(スチレン-アクリロニトリル)(SAN) の75:25ブレンドポリマーをモデル系として用い、直接検出型センサーによる感度向上の評価を行いました。炭素CのKエッジのELNESの形状は、局所的な非占有状態密度が反映されています。そのため炭素の結合状態の局所的な変化を研究するために用いられます。照射電子線量の増加に伴うELNESの変化を検討するため、マルチパスその場スペクトラムイメージング法を使用しました。この手法は総照射電子線量に対する炭素CのKエッジのELNESの形状変化を観察することが可能です。総照射電子線量に対するSAN相とPC相から得られた炭素CのKエッジのELNESの変化を図1aとbに示します。SAN相から得られたCのKエッジのELNESの変化は、電子線照射量の増加に対して僅かです。最も大きな変化はピークaに観られ、照射電子線量の増加と共にピーク強度が減少しています(図1a)。一方、PC相から得られたCのKエッジのELNESにはいくつかの明瞭な変化が観察されています。aとcのELNESのピークは照射電子線量の増加と共に小さくなっていることが判りますが、一方ピークbは強度が大きくなっています(図1b)。CのKエッジの微細構造に変化が観察されたため、初めの2回のパスのみ保存しました。PC相とSAN相から抽出したCのKエッジのELNESをリファレンスとして用いて、DigitalMicrographソフトウェアの定量のためのツールパレットを使用し選択した領域内のPCとSAN相の空間分布をマッピングしました(図1c)。1000 e<sup>-</sup>/nm<sup>2</sup>以上でCのKエッジのELNESに変化が観察されていることから、広視野のマップを828 e<sup>-</sup>/nm<sup>2</sup>で取得しました(図2b)。SAN母相中にいくつかの小さなPC相の介在物が観察され、同時に大きな介在物も見られます。

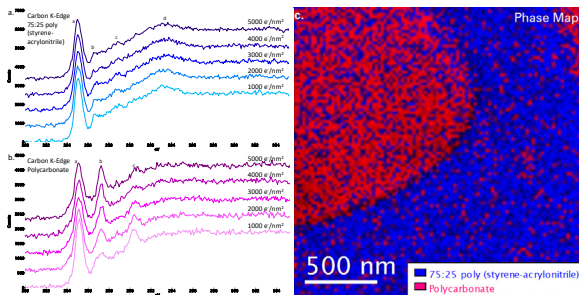


図1.ブレンドポリマー中の(a)SANと(b)ポリカーボネートから得られた、異なる照射電子線量で取得した炭素CのKエッジ。(c)データ内から得られたELNES標準を用いて生成した総照射電子線量が1000 e<sup>-</sup>/nm<sup>2</sup>時における相マップ

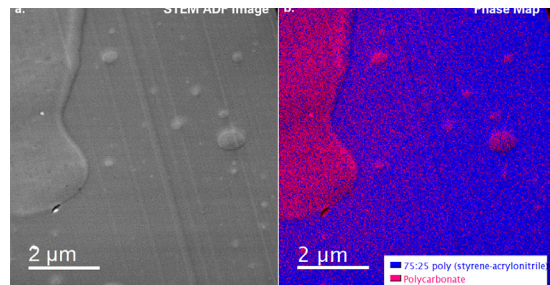


図2. (a)ブレンドポリマーのADF STEM像 (b) C Kエッジから得られたELNESの標準を用いて生成した相マップ

### まとめ

図1cと図2bに示すように、PC相とSAN相の分布の観察を行いました。25 nm/pixから20 nm/pixへと相マップの空間分解能は大幅に改善し、光学カップリング構造を有するCCDカメラを用いて観察を行った先の研究[1]と比較して必要な照射電子線量は約1/10になりました。Continuumの高性能の光学系とK3カメラの高いDQEを組み合わせることで、炭素CのKエッジのELNESのスペクトル構造を維持するのに十分に低い照射電子線量で元素マップを得る能力が得られました。Gatan社のクライオ試料ホルダーと組み合わせることで、これまで分析が不可能と考えられてきた電子線照射に敏感な他の材料に対してもEELSデータの取得が可能となります。

### 謝辞

Thanks to Robert Colby at ExxonMobil Technology and Engineering Company for sharing the samples, data, and feedback.

[1] Colby R. et al., Ultramicroscopy 246 (2023) 113688

