

# ウルトラマイクロトームによる TEM 薄片試料の調製について

佐藤 徹哉

機器分析・化学 WG

## 1 はじめに

透過電子顕微鏡(TEM)で得られる像は、試料を透過した電子もしくは試料内で回折した電子の情報である。そのため、一般的な加速電圧 200 kV の TEM に用いられる試料は、電子線が透過できるような数 100 nm 以下の薄片に調製する必要がある。試料を薄片化する方法としては、FIB やイオンミリングなど加速させたイオンビームによる加工、金属など導電性のある試料では酸溶液中で電気化学的に試料を溶解させて薄片化する電解研磨、軟質な試料では樹脂に包埋してダイヤモンドナイフやガラスナイフなど鋭利な刃物で薄片を切り出すウルトラマイクロトーム、粉末試料では水やエタノールなどの溶媒中に超音波洗浄機で分散させて TEM グリッド上に滴下する破砕法がある。試料の状態や加工法の特徴に合わせて各手法が用いられているが、化学系の分野では実験試料の形態が粉末であることが多いことから、破砕法や高分子など軟質な試料の場合ではウルトラマイクロトームを用いて薄片を調製することがある。

平成 25 年 11 月に、工学部物質生命化学科に 120 kV TEM が導入され、装置の維持管理および学生への操作指導を担当することになった。そこで、試料調製ならびに観察技術の向上を目的として、ウルトラマイクロトームによる薄片試料の調製および TEM 観察を行ったので報告する。

## 2 内容

### 2.1 ウルトラマイクロトームによる薄片試料の調製

今回の観察試料は、TEM 用の写真フィルムを用いることとした。現像処理により析出したフィルム内の Ag 粒子を観察することを目的としている。フィ

ルムは軟質な高分子材料などから形成されているため、比較的安価なガラスナイフを用いたウルトラマイクロトームによる薄片加工が可能である。そこで、まず樹脂に包埋するため、現像処理したフィルムを幅 1 mm 長さ 5 mm 程度に切断し、フィルム試料を入れた BEEM カプセルにアラルダイト樹脂を充填して、60°C で 48 時間以上静置して硬化させた。硬化後、BEEM カプセルから樹脂を取り出し、先端の切断面の面積が 1 mm<sup>2</sup> になるようカミソリでトリミングし、切断面が平坦な面になるよう面だしを行った。次に、ウルトラマイクロトーム本体にガラスナイフをセットし、試料厚さが 0.5 μm になるよう切り出しを行った。純水を張ったクイックボートの水面に浮いている薄片を白金ループですくいだし、TEM 用グリッドに移した。水分を取り除き、減圧乾燥させた後に、日本電子製 JEM 1400 plus にて TEM 観察を行った。

### 2.2 TEM 観察結果

実体顕微鏡による TEM グリッド上の薄片試料の観察結果を図 1 に示す。干渉色を呈している薄片が TEM グリッド上に固定されていることがわかる。薄片中央部分にフィルム、その外周部分が包埋樹脂に

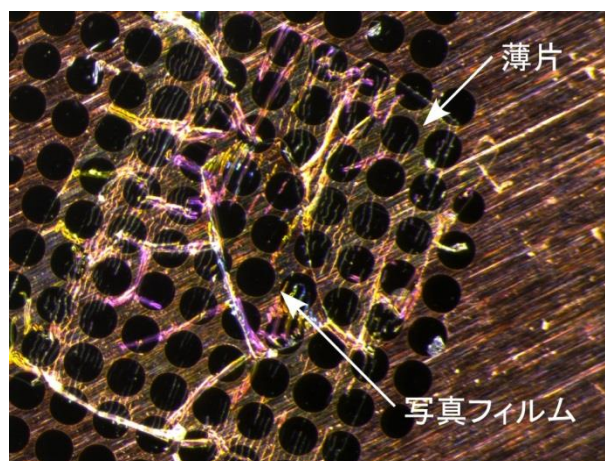


図 1 切り出した TEM グリッド上の薄片試料

なる。フィルム内の Ag 粒子を観察するためには、フィルムの断面方向から観察する必要がある。しかし、樹脂に包埋する際にフィルムは傾斜した状態で硬化したことから、切り出した薄片中のフィルムも垂直方向からではなく斜め方向から切り出されおり、フィルム厚さ以上の厚さで切り出された。また、今回の切り出した薄片は波打っていることがわかる。より切削能力の高いダイヤモンドナイフを用いることで、より平滑で薄い薄片が得られると期待される。

次に、加速電圧 80 kV で観察した TEM 像を図 2 に示す。試料フィルムと包埋樹脂の密着性が低く剥離しており、(a)の像から試料の一部ではフィルムが破れている様子がわかった。試料フィルムの層構造は確認できないが、フィルムと樹脂の界面近くに粒子が確認でき、これらが現像により析出した Ag 粒子であると考えられる。この部分を拡大した(b)の像では、サブミクロンオーダーの粒子であることがわかった。これをさらに拡大した像が(c)であるが、100 nm 程度の粒子の集合体であることがわかった。フィルムの乳剤層には、ハロゲン化銀 AgX (X:ハロゲン) が含まれている。電子や光、X 線が照射されるとハロゲン化銀が還元されて、潜像核と呼ばれる Ag 粒子が生成される。さらに現像処理により、潜像核を中心に Ag イオンの還元が促進されて Ag 粒子が成長するが、これらは現像核と呼ばれる。今回観察されたサブミクロンの粒子は 100 nm サイズの Ag 粒子の集合体であることから、観察されたサブミクロンサイズの粒子は Ag の現像核であることがわかる。

### 3 まとめ

ウルトラマイクロトームによる薄片調製技術の習得と TEM 観察技術の向上を目的として、フィルムを樹脂包埋してウルトラマイクロトームで薄片加工し、フィルム内の現像核である Ag 粒子を観察することができた。今後の課題として、試料のフィルムと樹脂が剥離した部分やフィルムの破れなど試料構造の崩壊が確認されたことから、ウルトラマイクロトームによる切り出し条件などを再検討する必要がある。

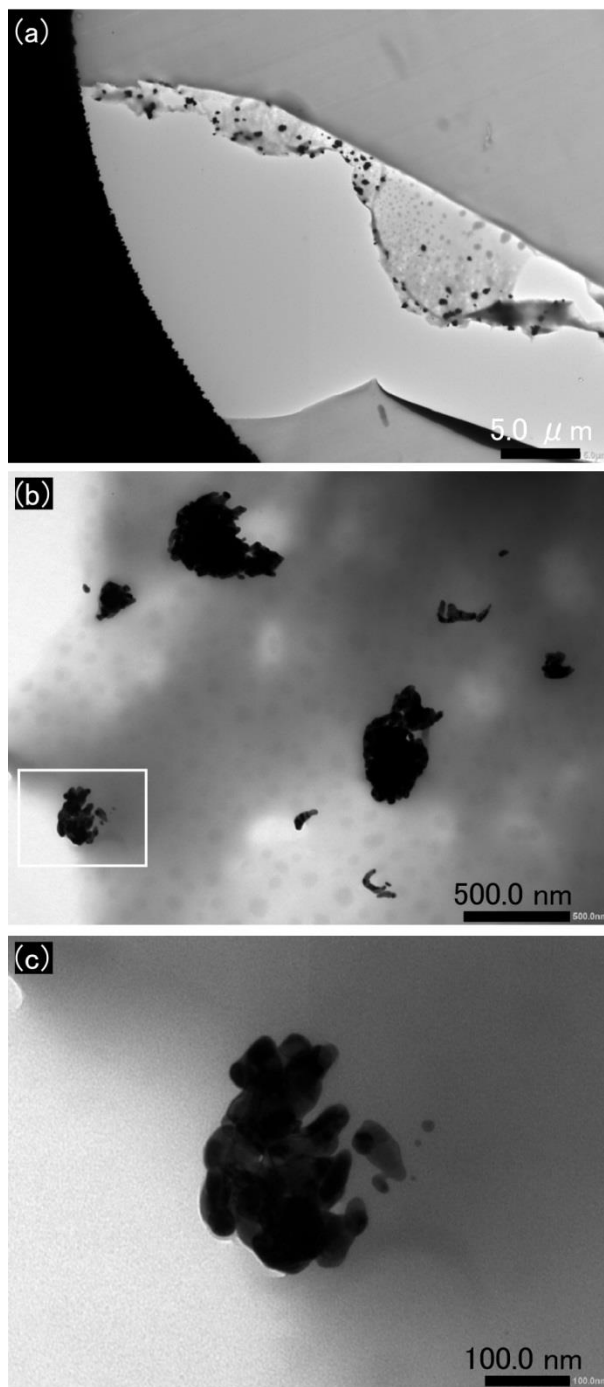


図 2 加速電圧 80 kV による TEM 像

### 謝辞

ウルトラマイクロトームによる薄片加工を行うにあたり、ご指導頂きましたイノベーション推進機構の緒方智成先生に深く感謝いたします。