

電子顕微鏡観察用「高コントラスト包埋剤」の開発

(地独)神奈川県立産業技術総合研究所
川崎技術支援部 微細構造解析グループ
主任研究員 矢矧 東穂

2025年1月21日

はじめに(講演概要)

◆電子顕微鏡観察において微構造の可視化が困難な軽元素を主成分とする材料向けに「高コントラスト包埋剤」を開発

◆開発の視点

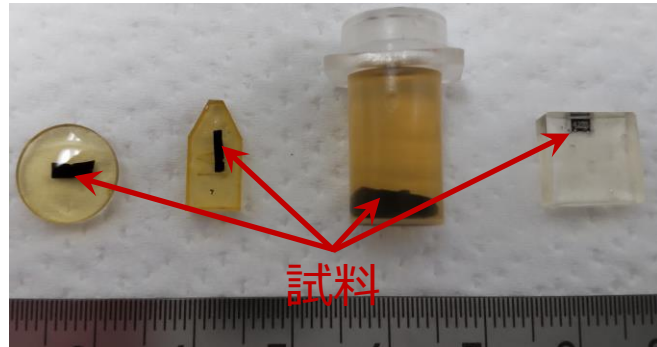
→ **グラフィット、窒化ホウ素、エンジニアリングプラスチックの微構造評価**

従来同様、「包埋 → 断面加工 → 検鏡」という手順で $\mu\text{m} \sim \text{nm}$ レベルにわたる詳細な評価を実現

背景、従来技術との比較、高コントラスト包埋剤の効果、技術提供状況などをご紹介します

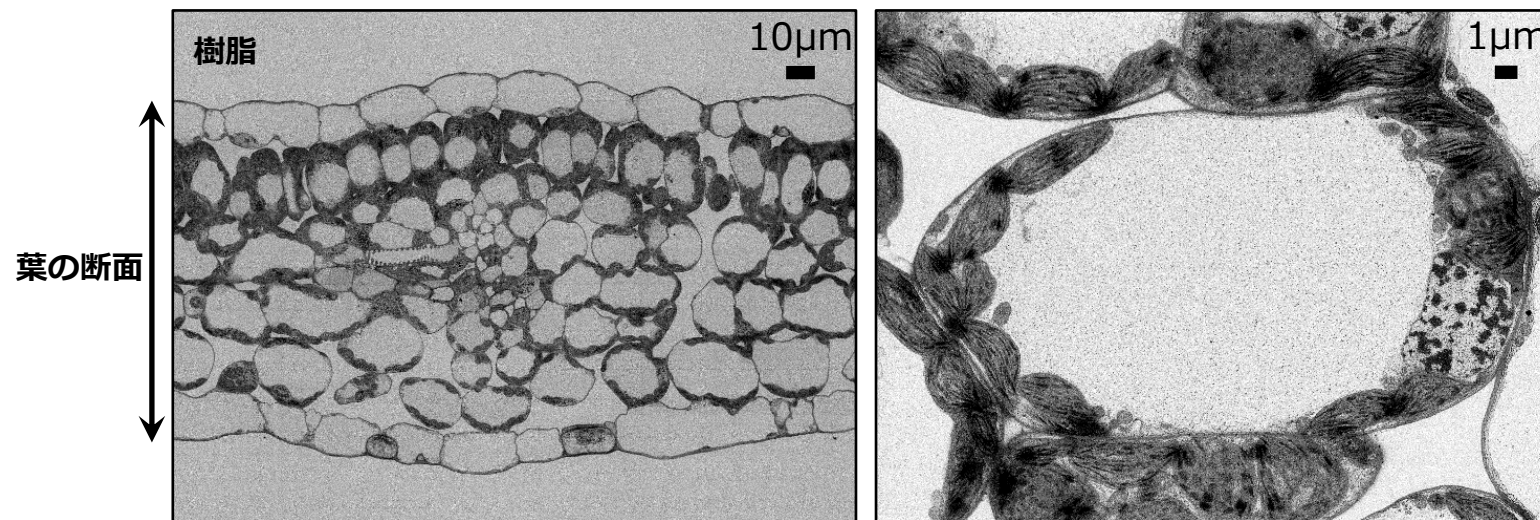
現在、技術提供中です。

- ◆電子顕微鏡による固体材料の内部観察において、
試料が**軟質材料**、**脆性材料**、**多孔体**、**粉体**、**繊維**などの場合、**樹脂包埋**が行われている。



- ◆樹脂包埋後に研磨や切断により内部構造を露出させることで、内部観察が可能

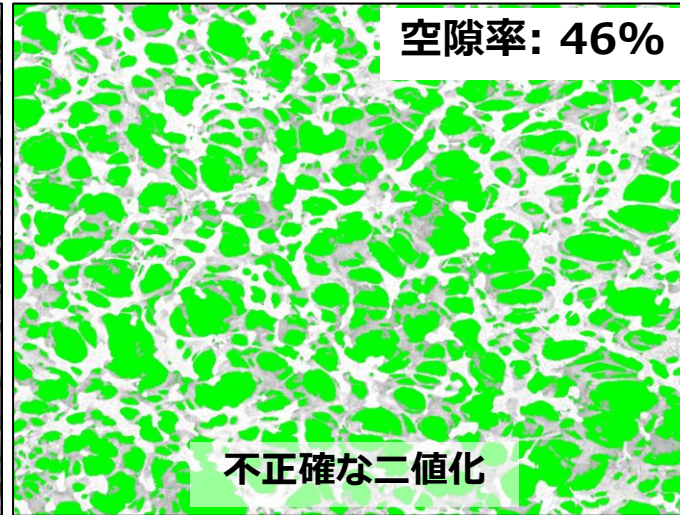
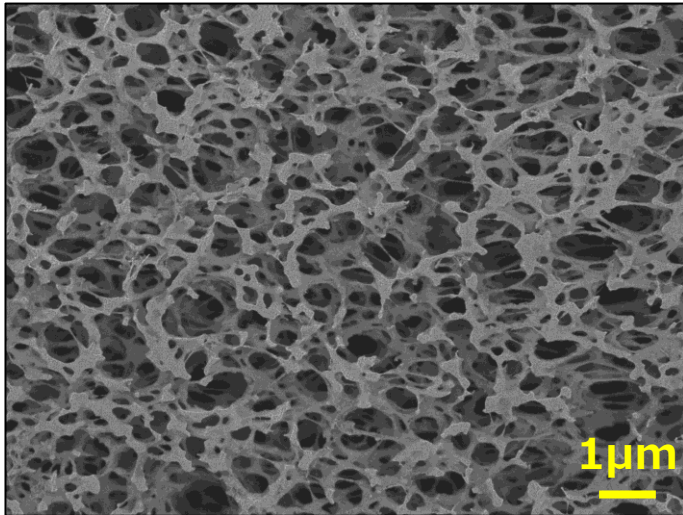
試料：植物の葉



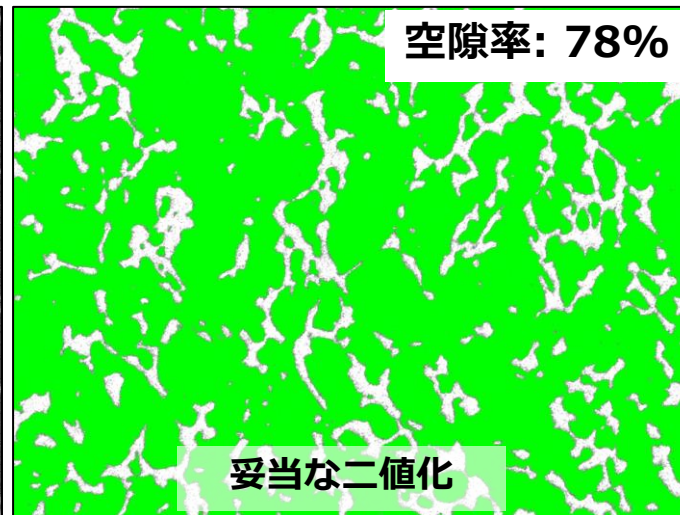
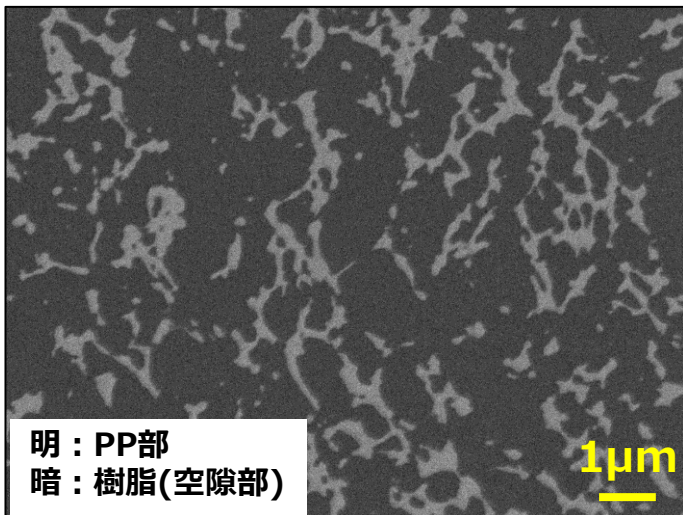
試料を樹脂へ包埋 → 断面加工
軟質試料においても変形を抑えて観察可能

樹脂包埋の多孔体への効果

試料：ポリプロピレン(PP)製フィルター



PPを電子染色(※)→断面加工



PPを電子染色(※)→樹脂包埋→断面加工

※後述

奥行方向の情報が二値化を阻む…。
→定量評価困難

樹脂包埋により、
妥当な定量評価が実現

**空隙率評価視点では、
樹脂包埋は必要な前処理**

樹脂包埋の技術的課題

課題

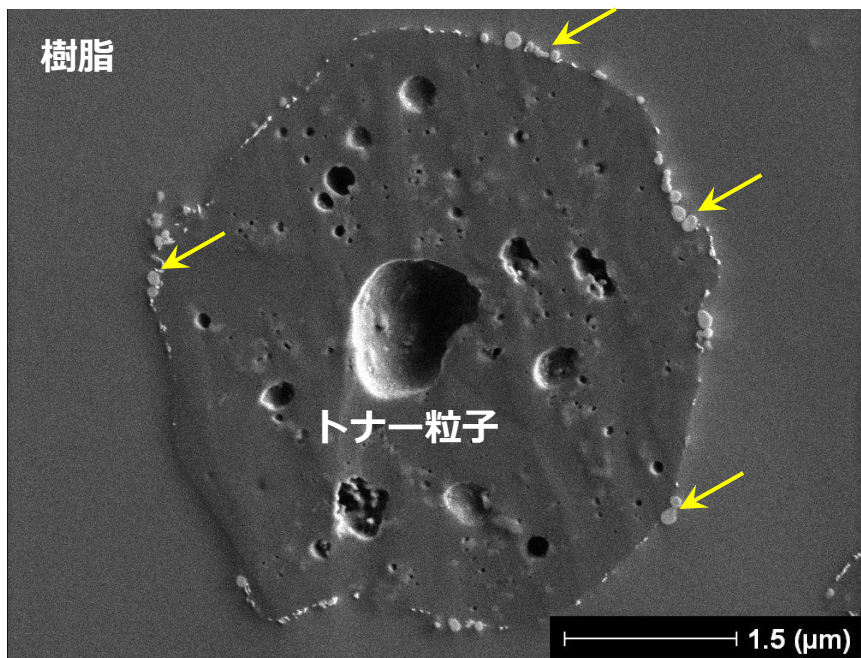
軽元素を主成分とする試料では、包埋樹脂と試料の区別が付きにくい。

→有機化合物、炭素材料、ホウ化物には不向き。

要因 1 : 樹脂の主成分は炭素(C)、水素(H)、酸素(O)といった軽元素

要因 2 : 電子顕微鏡で得られるコントラストは試料の平均原子番号に強く依存

トナー粒子の断面



矢印 : 添加剤(シリカ、酸化チタン)

・包埋樹脂とトナー粒子の主成分は高分子
→コントラスト差は小さい。

・添加剤はシリカ、酸化チタン
→包埋樹脂とトナー粒子に対してコントラストが付きやすい。

**包埋に用いる樹脂と試料の平均原子番号が近い場合、
明瞭なコントラストを得ることは原理的に困難**

そこで、試料によってはいくつかの方法で対処

従来法 1 : 電子染色法

従来法 2 : ネガティブ染色法

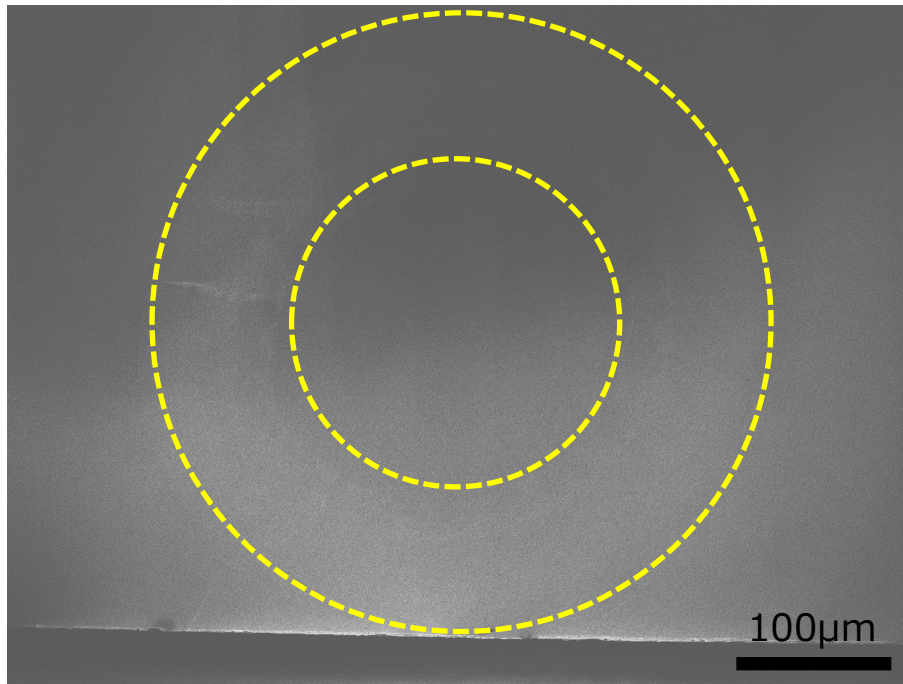
従来法 3 : 金属コーティングの併用→金属コーティング法

電子染色法 → 高分子、生物試料で一般的な処理

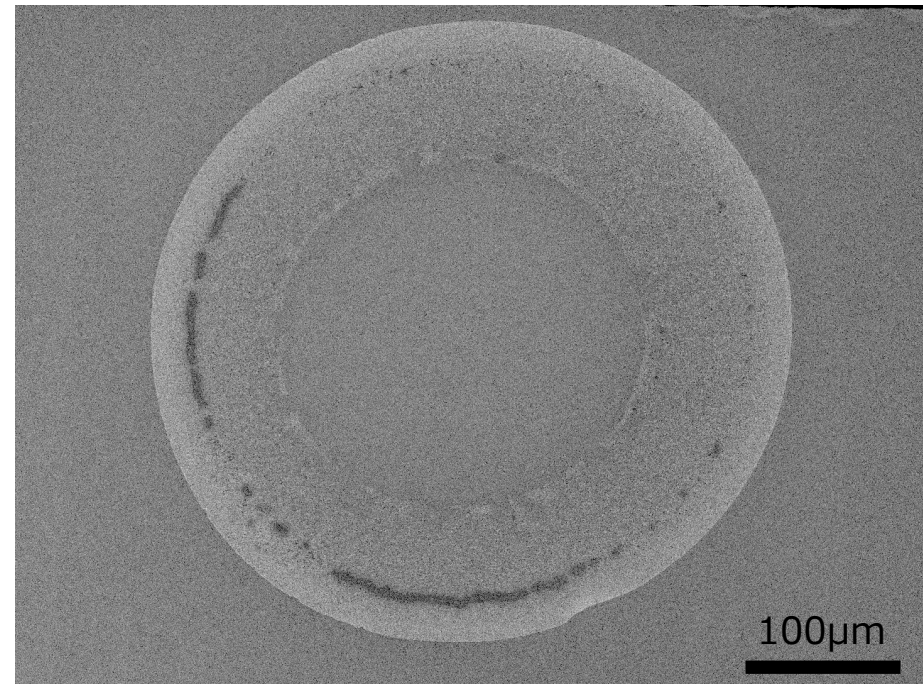
試料の分子構造の特定部位に四酸化ルテニウム、四酸化オスミウム、リンタングステン酸、酢酸ウラニル、鉛等の重金属を付加 → 試料自体のコントラストが向上

試料：高分子製の中空糸

無染色のまま樹脂包埋→断面SEM観察



電子染色→樹脂包埋→断面SEM観察



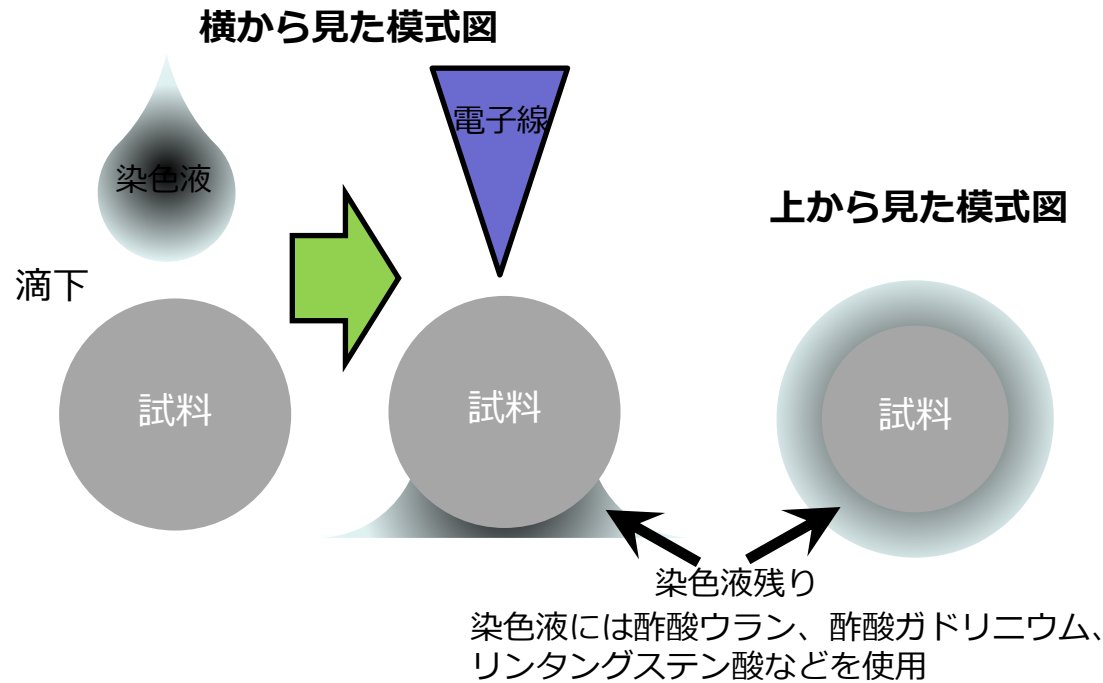
～電子染色法の課題～

電子染色ができない(効果が低い)材料も存在 → 無機化合物、エンジニアリングプラスチック

従来法②

ネガティブ染色法 → ウイルス、細菌、微粒子の一般的な観察方法

試料の隙間や周辺部に重金属が残り、その部分は電子線を散乱するため、試料の形態が浮き彫りになる。

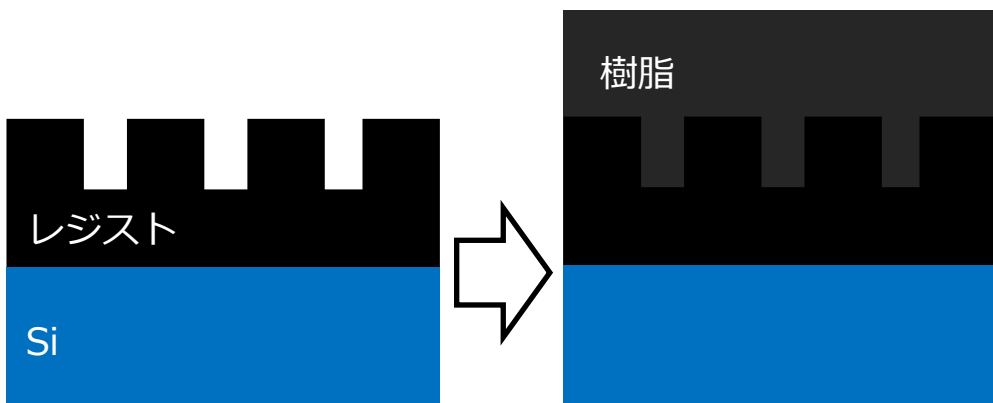


～ネガティブ染色法の課題～

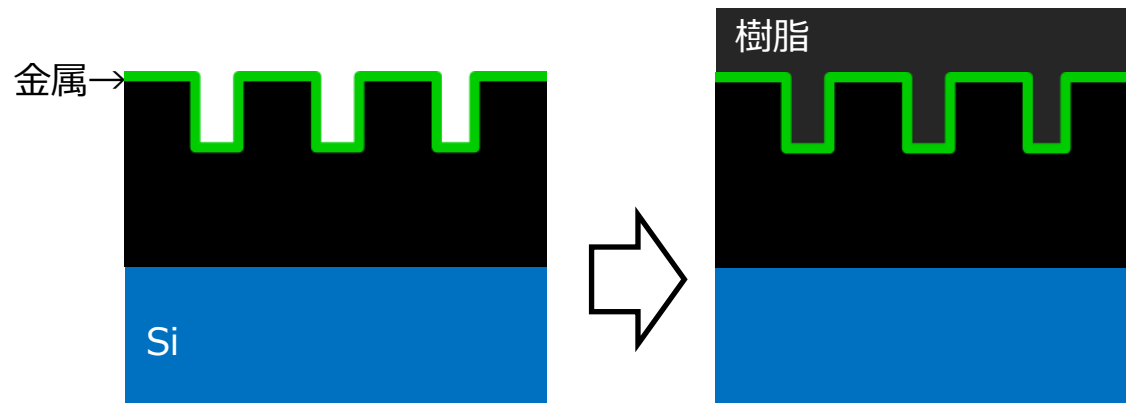
- ・ 対象がナノ粒子 → 100nm以下の粒子が適用対象
- ・ 評価方法は透過電子を用いた方法 → TEM、STEM用
- ・ 試料包埋不可 → 断面観察には不向き

金属コーティング法

例えば、Si上のレジスト(高分子)の断面



そのまま樹脂へ包埋した場合、レジストと包埋樹脂でコントラストが付きにくい。

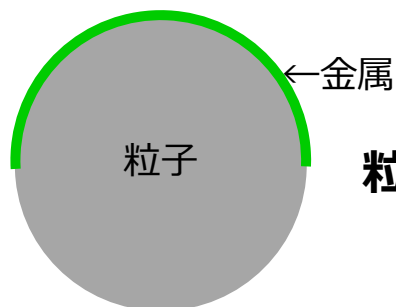


レジストへ金属(Au,Pt,Pd,Osなど)をコーティングしておくことで樹脂包埋後も視認性が向上する。

～金属コーティング法の課題～

- ・多孔体や微細な凹凸の場合、コーティングが不均一になりやすい。粒子、繊維には不向き。

粒子を横から見た模式図



粒子の上側にしかコーティングできない。

材料によっては従来法でも対応可能だが、万能ではない。

試料材質に由来する課題

- ・ 無機化合物、エンジニアリングプラスチック → **電子染色法**×

試料サイズ、形状に由来する課題

- ・ 100nm以上の粒子 → **ネガティブ染色法**×
- ・ 微細な凹凸や多孔質粒子 → **金属コーティング法**×

具体的には…

微細な構造を持つ、有機化合物、カーボン材料、ホウ化物の内部構造評価
→ **樹脂包埋 + 従来技術では対応できない。**

カーボン材料 → ダイヤモンド、グラファイト、カーボンナノチューブ、カーボンブラック、GnPsなど

ホウ化物 → 窒化ホウ素、炭化ホウ素など

エンジニアリングプラスチック → ポリカードネート、ポリイミド、エポキシなど

エネルギー分野、環境分野などで重要な材料 → 研究も活発

微構造が機能性を支配 → 微構造評価が重要

従来技術では対応できない。特に正確な内部形態評価は難しい…。

そこで…

- ◆ 包埋剤自体の平均原子番号が高い
- ◆ 低粘性で試料の含浸が可能 ※ある程度、粘性コントロールも可能
- ◆ 物理的または化学的な方法により固体化させることが可能
- ◆ 従来のエポキシ樹脂、アクリル樹脂と同感覚で使用可能



開発した包埋剤の外観

といった特徴を持つ新規包埋剤を開発(特許取得済み)

開発した包埋剤は、重元素を含有。エポキシやアクリル樹脂と比較すると**平均原子番号が大きい**。



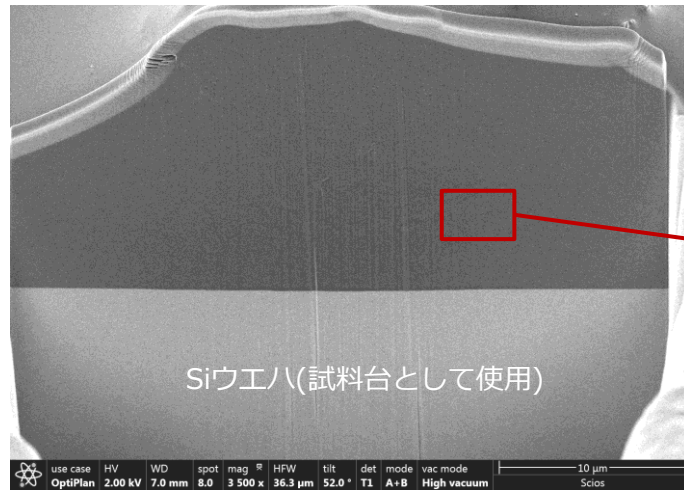
カーボン材料、ホウ化物、エンジニアリングプラスチックなどの微構造評価に最適

高コントラスト包埋剤の効果

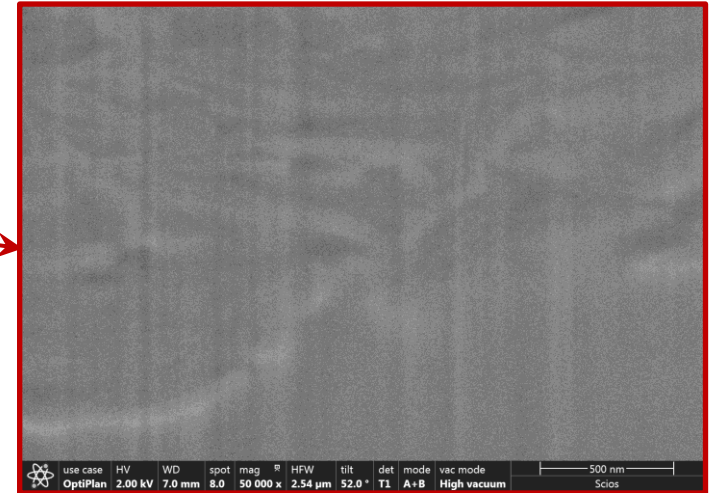
試料：グラファイト(C)粉末 平均原子番号：6

測定手順：包埋(物理的硬化)→導電処理→FIB加工→SEM観察(反射電子像)

従来法
(エポキシ樹脂包埋)



グラファイトと樹脂のコントラストが付かず不明瞭



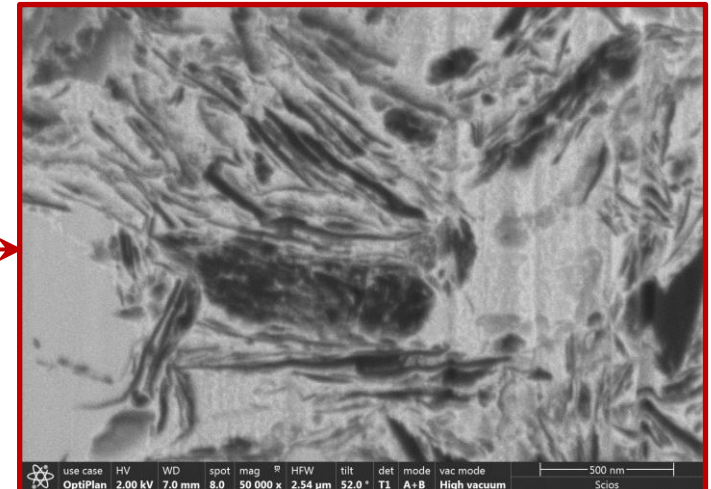
VS

開発した包埋剤

平均原子番号
エポキシ樹脂:6.00
高コントラスト包埋剤:32.45



明瞭なコントラストが得られる

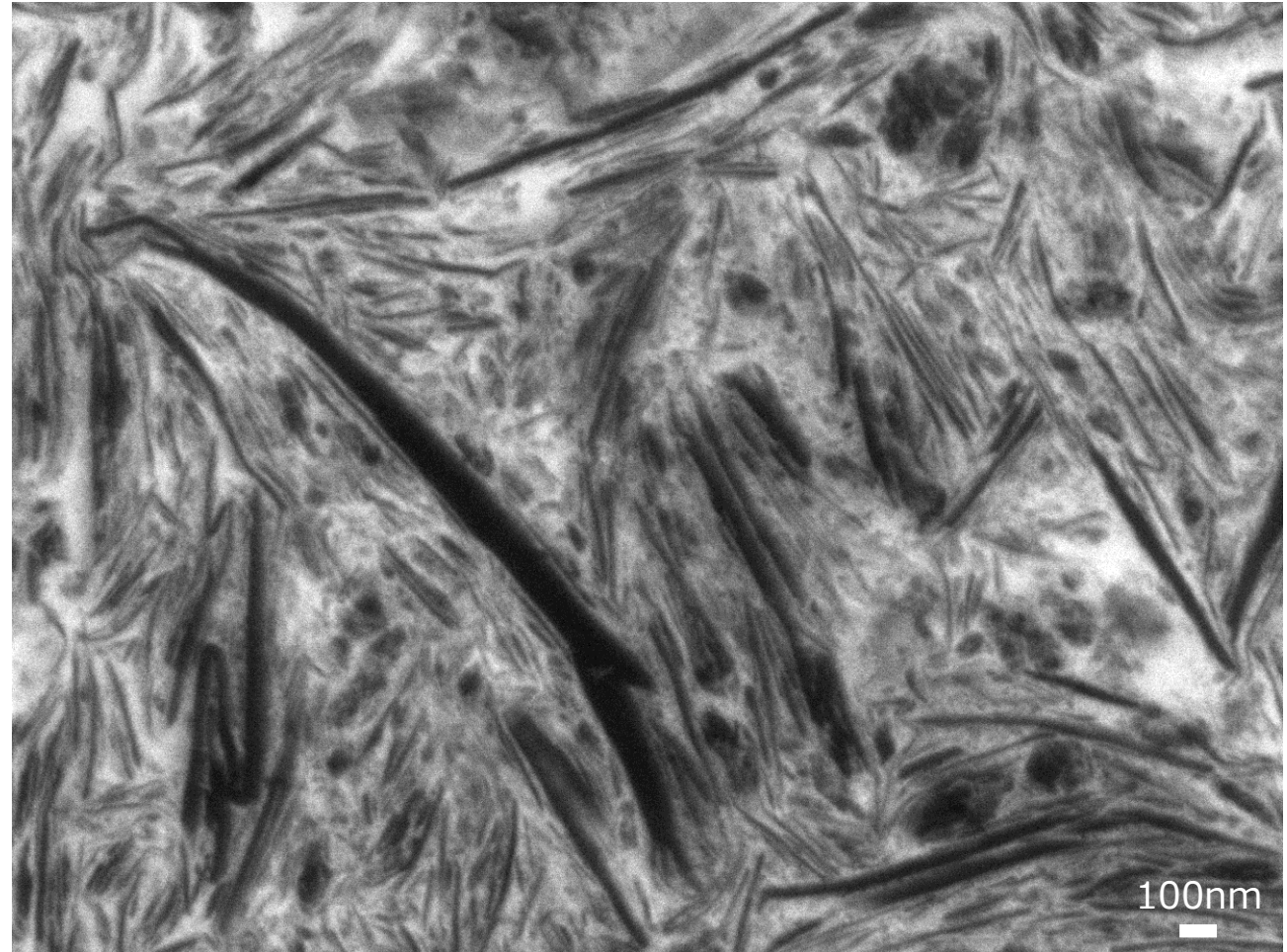
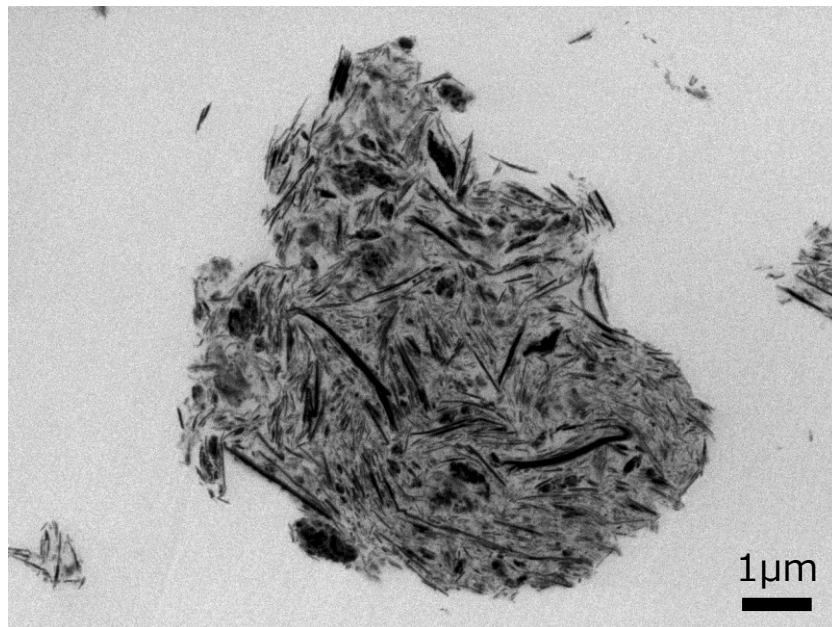
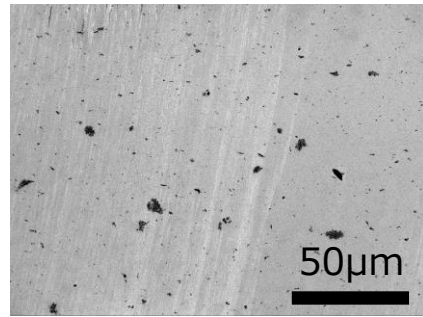


グラファイトの凝集構造の詳細な評価が可能

高コントラスト包埋剤の効果

試料：グラファイト(C)粉末 平均原子番号：6

測定手順：包埋(化学的硬化)→断面イオンミリング加工→導電処理→SEM観察(反射電子像)



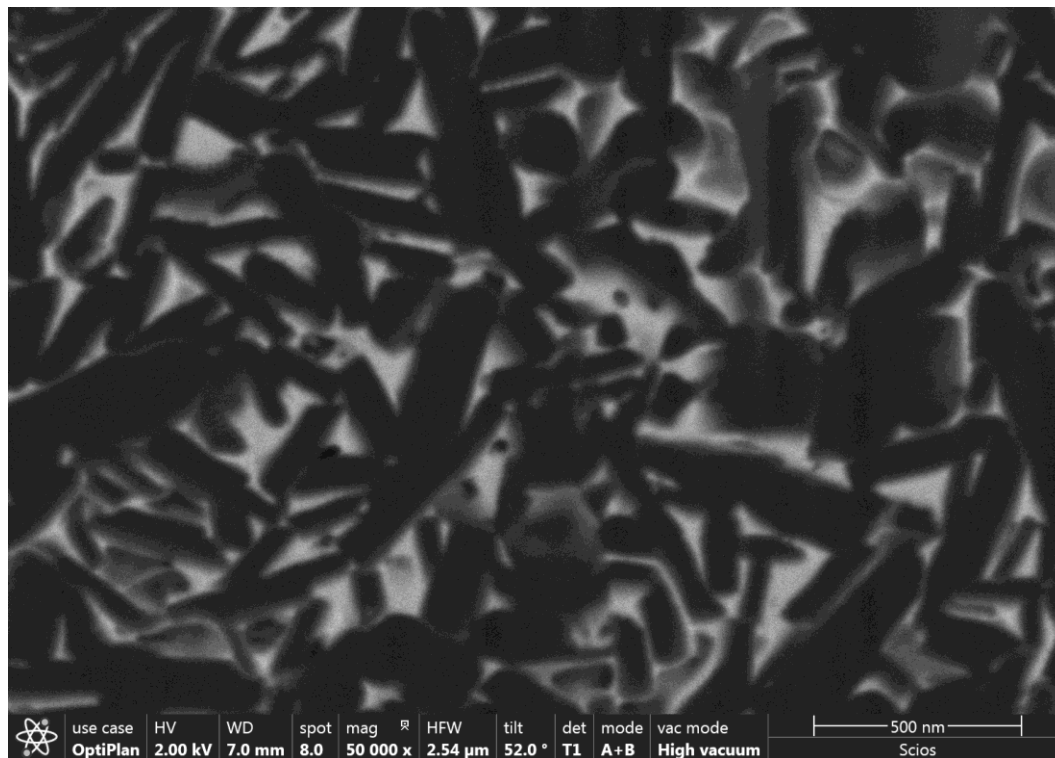
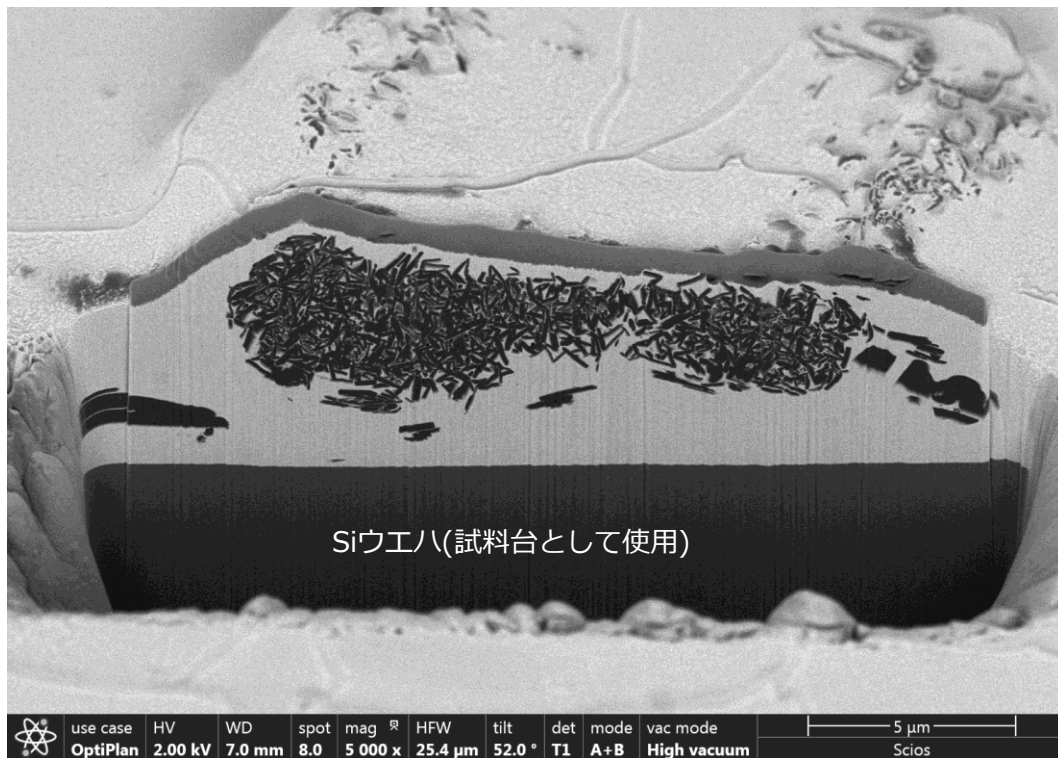
グラファイト内部の凝集構造をミクロン～サブミクロンレベルで評価可能
→軽量化、潤滑剤、リチウムイオン電池負極材、触媒担体、炭素電極などの材料評価&開発に貢献

カーボンブラック、カーボンファイバーでも同様の評価が可能

高コントラスト包埋剤の効果

試料：窒化ホウ素(BN)粉末 平均原子番号: 6.13

測定手順：包埋(物理的硬化)→導電処理→FIB加工→SEM観察(反射電子像)



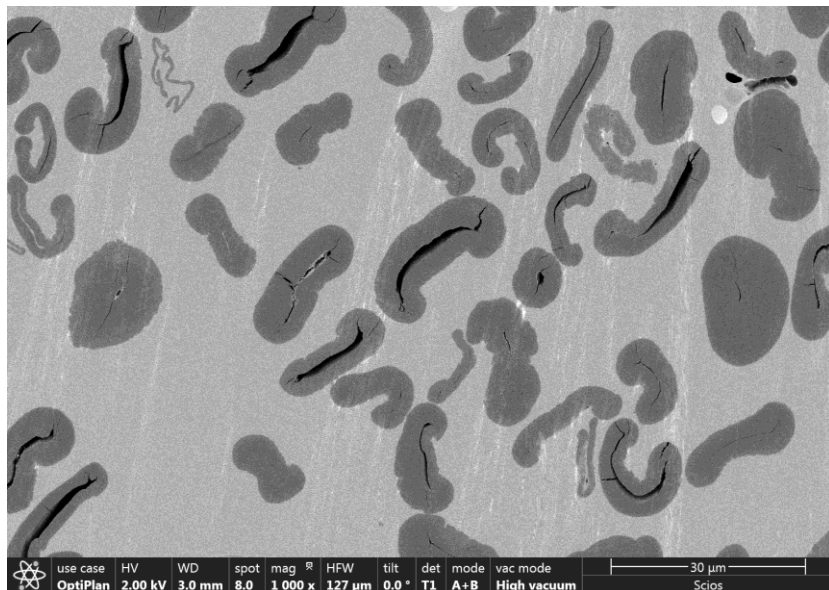
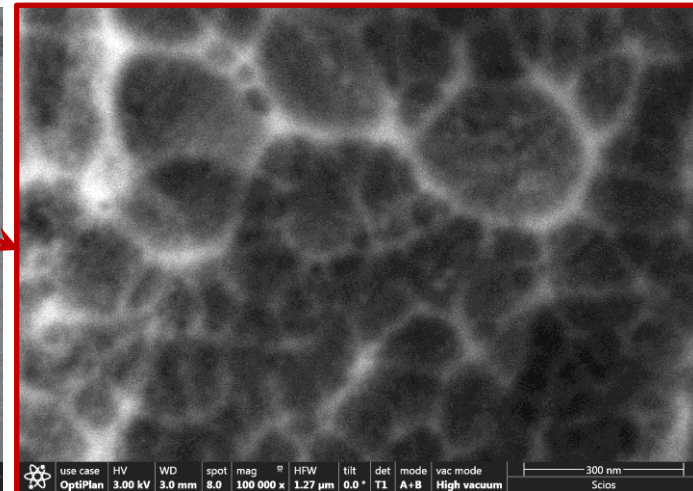
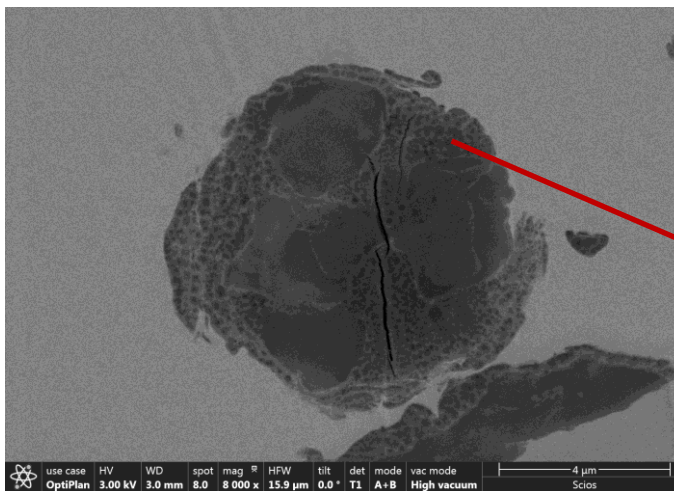
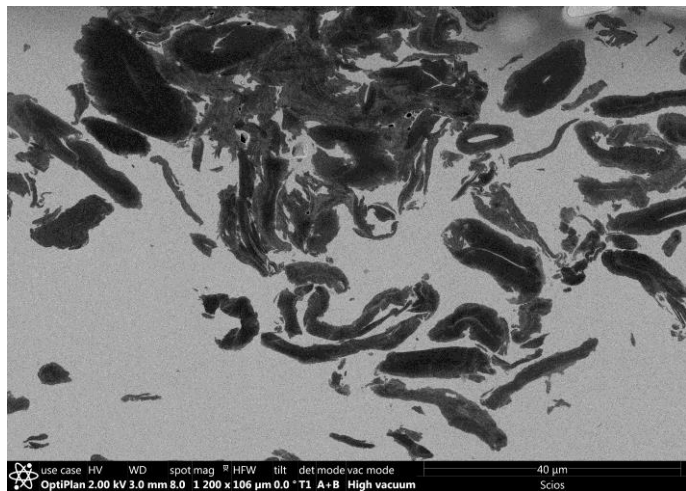
BN粉末 & 凝集粒子の詳細な評価が可能
→熱伝導異方性制御、放熱材の開発などの分野へ貢献

炭化ホウ素(B₄C)でも同様の評価が可能

高コントラスト包埋剤の効果

試料：セルロース($C_6H_{10}O_5$)粉末&繊維 平均原子番号:6.68

測定手順：包埋(物理的硬化)→断面イオンミリング加工→導電処理→ SEM観察(反射電子像)



上段：粉末
下段：繊維

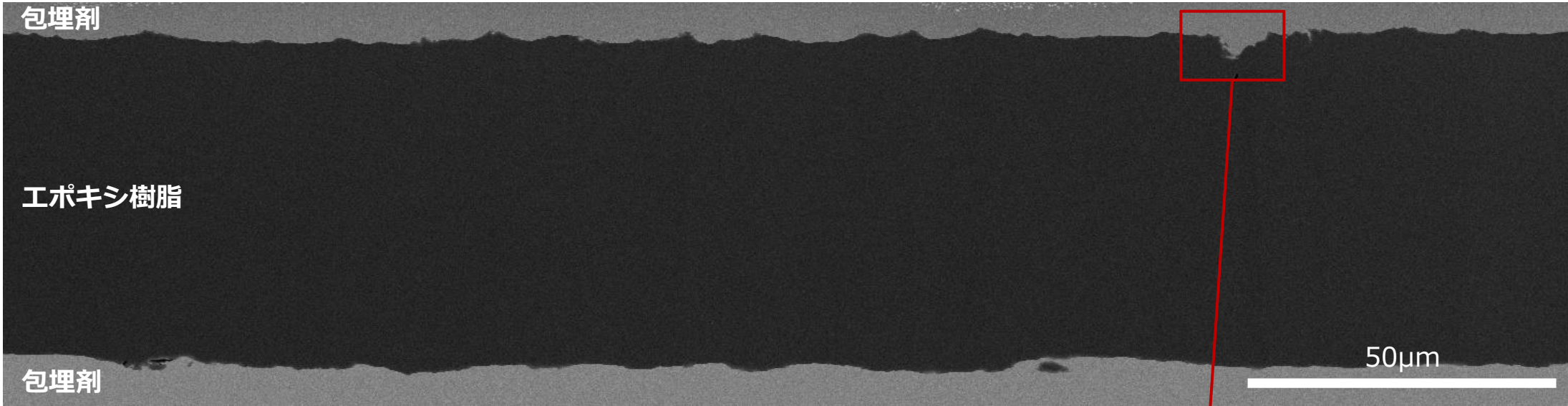
セルロース材料のミクロン～サブミクロンレベルの評価が可能
→繊維分野、セルロースファイバー材料の開発に貢献

繊維径評価、解維条件の評価などに応用可能

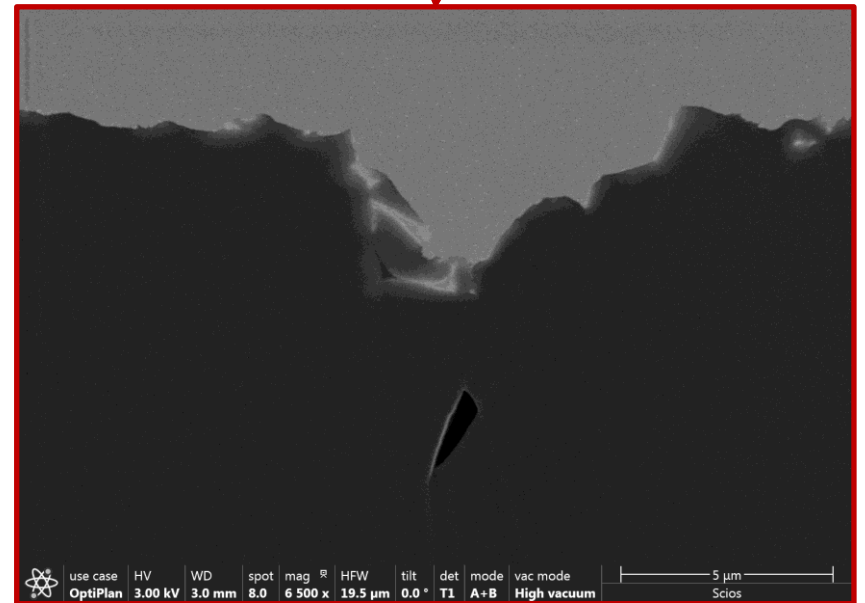
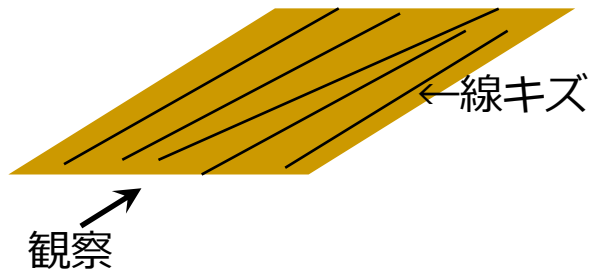
高コントラスト包埋剤の効果

試料：エポキシ樹脂($C_{21+18n}H_{24+20n}O_{4+3n}$)フィルムの傷 平均原子番号: 6.00

測定手順：両面へ包埋剤を塗布(物理的硬化)→断面イオンミリング加工→導電処理→SEM観察(反射電子像)



模式図



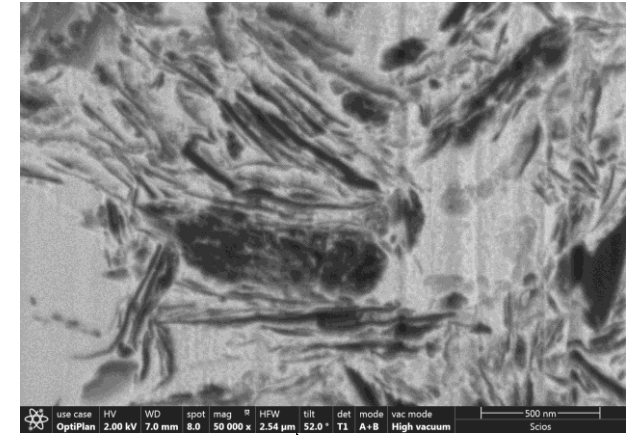
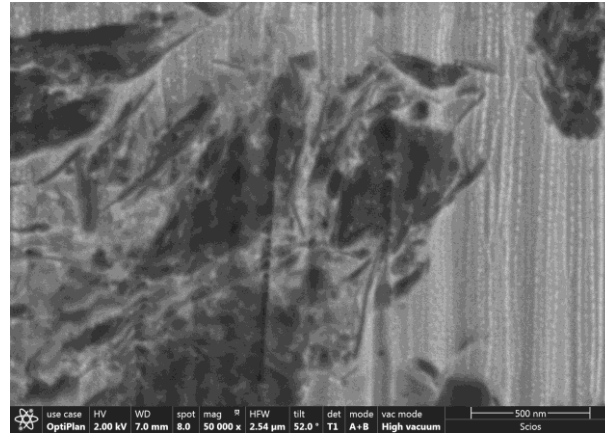
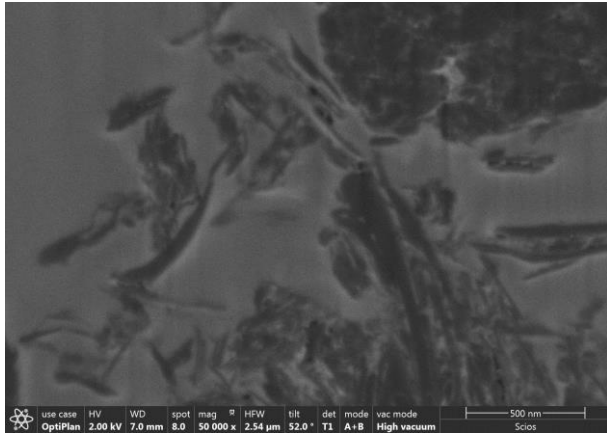
簡便な処理で樹脂表面の微細な凹凸や傷を可視化
→高分子成形品の凹凸評価、成形条件最適化、欠陥評価
へ貢献可能

高コントラスト包埋剤の効果

～その他応用～

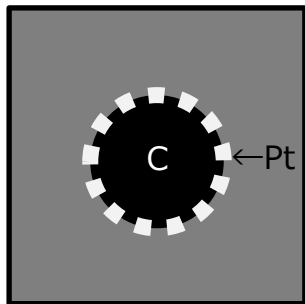
重元素の濃度変化によるマトリクス部(背景)のコントラスト・ブライツネス(CB)調整

※検出器の条件を一定にして画像取得



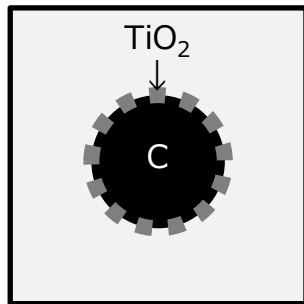
試料に応じて、画像の最適化が図れる

重元素の添加量に応じて背景濃淡が変化



例：Pt/Cに使用するとき
は重元素の量を少なく配合
する。

背景は暗くなる。



例：TiO₂/Cに使用するとき
は重元素の量を多く配合
する。

背景は明るくなる。

～前処理によるCB調整～

電子染色：極めて困難、再現性に難あり。

ネガティブ染色：不可

金属コーティング：不可

本技術：容易に実現、再現性もよい。

高コントラスト包埋剤の効果

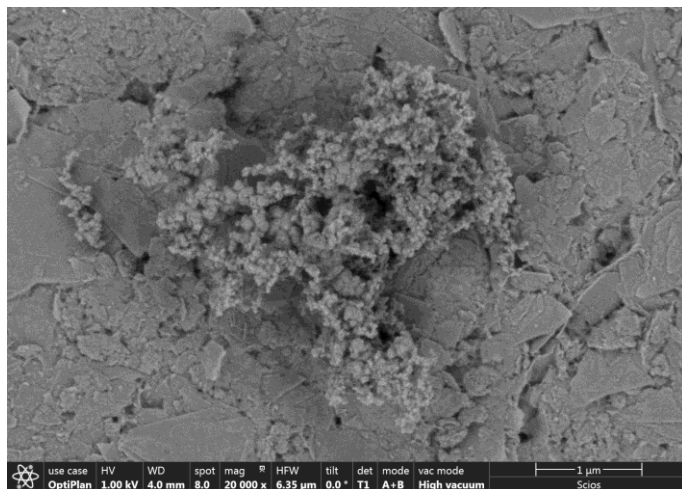
～その他応用～

導電性の付与&カーボンペーストの代用としての利用

高コントラスト包埋剤は絶縁体…。しかし、導電性高分子を応用することにより導電性が発現
→導電ペースト化、表面観察へ応用

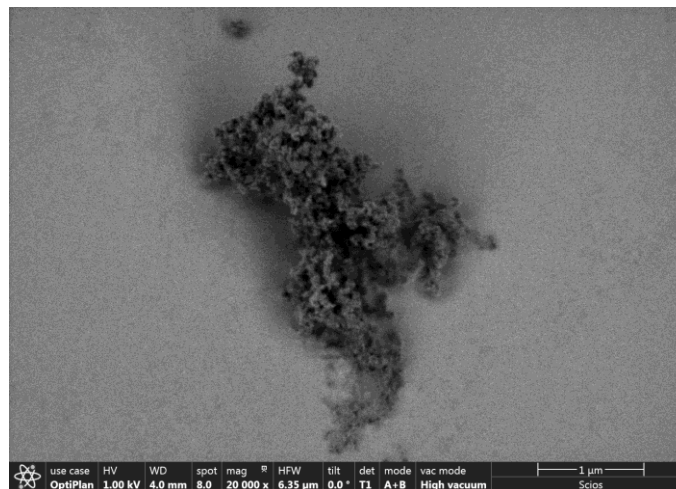
試料：カーボンブラック 平均原子番号：6

カーボンペースト上へふりかけた場合(従来法)

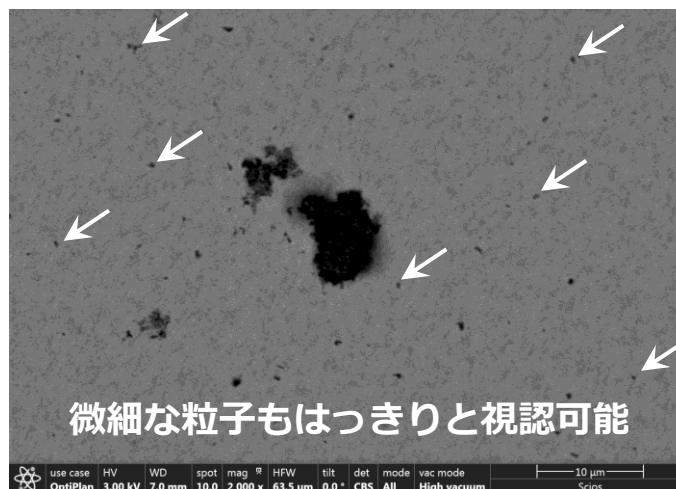


カーボンペーストはグラファイトの分散液のため、
コントラスト差が得られない&背景には凹凸あり

導電性を持たせた高コントラスト包埋剤にふりかけた場合



明瞭なコントラスト&背景は平滑



微細な粒子もはっきりと視認可能

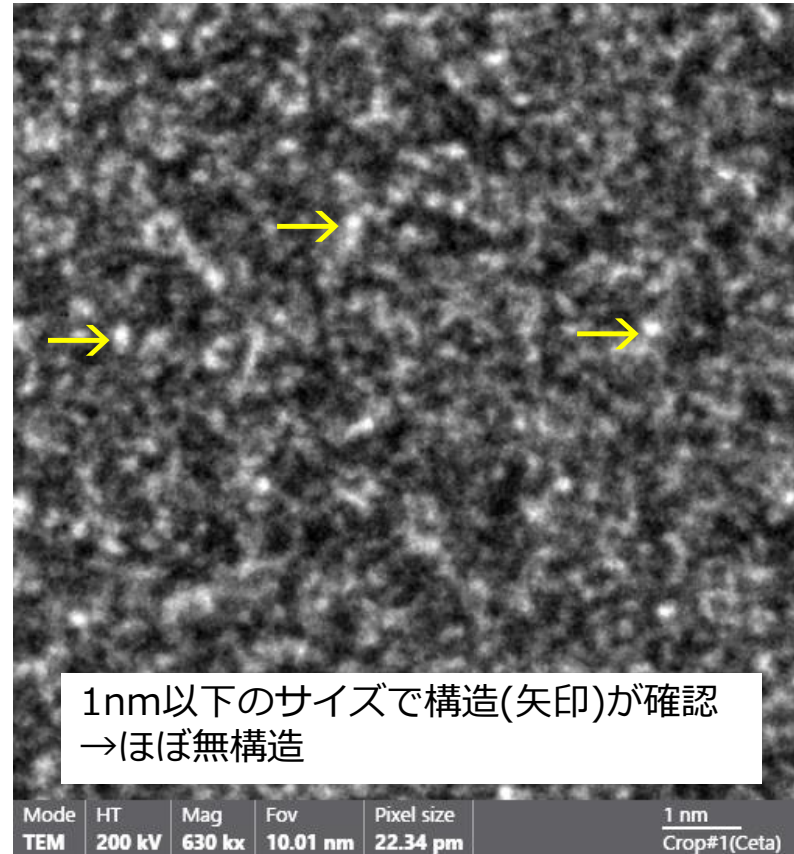
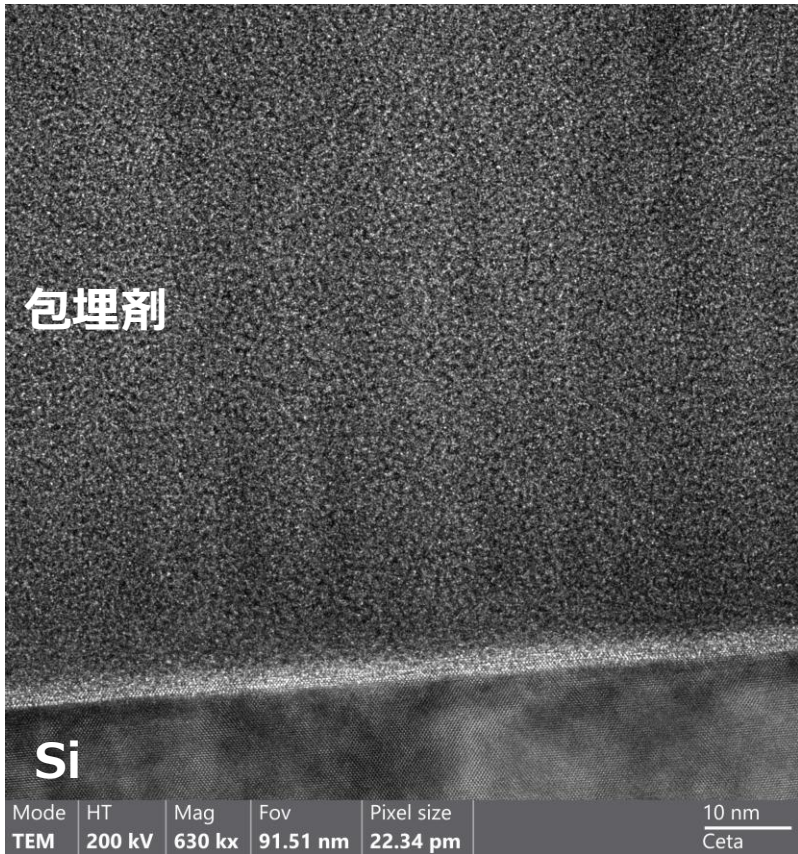
カーボン粒子などのサイズ評価に最適

高コントラスト包埋剤の効果

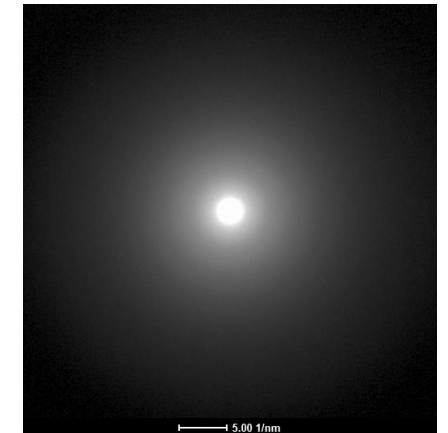
TEMへの応用 → 包埋剤はほぼ無構造なので、TEMを使った評価も可能

～データ取得手順～

包埋剤をSiウエハ上で硬化(物理的 & 化学的) → FIBによるTEM試料作製 → TEM観察



電子線回折



包埋剤はアモルファス

TEM評価にも応用可能

- ・カーボン材料のナノレベルでの凝集構造の評価
- ・ホウ化物粒子の微細な空隙評価
- ・グラフェン被覆材の微構造評価



実績あり

高コントラスト包埋剤の効果

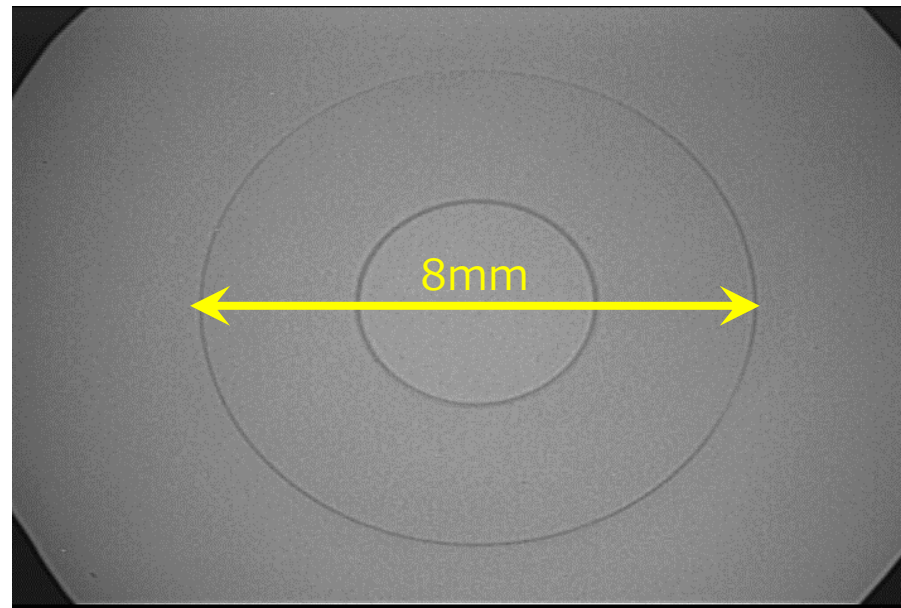
X線顕微鏡への応用 → 現在、データ蓄積中

試料：ポリカーボネート製ワッシャー

エポキシ樹脂へ包埋



高コントラスト包埋剤へ包埋



X線顕微鏡観察にも効果あり

カーボン成形品、高分子製品の形状評価などへの適用を試行中

まとめ

電子顕微鏡観察において、
微構造の可視化が困難な軽元素を主成分とする材料向けに「高コントラスト包埋剤」を開発

- ◆高コントラスト包埋剤を軽元素材料へ適用することにより、従来よりも詳細な観察が実現
- ◆平均原子番号が小さい材料ほど、コントラスト差が大きくなるため、鮮明な観察が可能
→カーボン材料、ホウ化物、エンジニアリングプラスチックに極めて効果的
- ◆応用評価も可能
 - ①硬化方法の選択 → 物理的手法、化学的手法
 - ②重元素添加量の変更 → マトリクス部(包埋剤)を使ったコントラスト濃淡調整
 - ③導電性の付与 → 表面観察用支持材として利用可能
- ◆電子顕微鏡(SEM、TEM)での利用に留まらず、X線顕微鏡への応用可能性あり
→現在、データ蓄積中

**「高コントラスト包埋剤」は現在、技術提供中です。
お気軽にお問合せください。**

- ・分析部門における評価メニュー拡大
- ・カーボン化合物、ホウ化物、エンブラなどの評価
- ・高分子材料の亀裂、欠陥の可視化など



最適な技術

発明の名称：

電子顕微鏡等の観察において視認性を向上させる包埋固定用組成物、
及びそれを用いた観察方法

出願番号：特願2023-547912

特許番号：特許第7445353号

出願人：地方独立行政法人 神奈川県立産業技術総合研究所

発明者：矢矧 東穂

お問い合わせ先

神奈川県立産業技術総合研究所 (KISTEC)
研究開発部 研究推進課

e-mail sm-ipctr@kistec.jp

※技術に関するお問い合わせに関しては、
KISTECホームページのメール技術相談
フォームをご利用ください。

