

# 収束光顕微鏡 - 装置の開発と応用展開 -

住友化学工業(株) 石油化学品研究所  
内海 晋也  
藤井 丈志\*  
技術・経営企画室  
美濃部 正夫

## Convergent Beam Optical Microscope - Development and Application of a New Microscope -

Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
Petrochemicals Research Laboratory  
Shinya UTSUMI  
Takeshi FUJII  
Corporate Planning & Coordination Office  
Masao MINOBE

For analyzing structures of various materials with certain regularity, we developed quite a new microscope, which we call a convergent beam optical microscope (CBOM). CBOM makes it possible to obtain both a diffraction (or scattering) pattern and a corresponding real space image of a sample using a convergent beam as illuminating light. By setting a suitable spatial filter on the diffraction pattern, we can obtain the corresponding real space image formed by the light passed through it.

In this report, we summarized principles, features, and applications of CBOM.

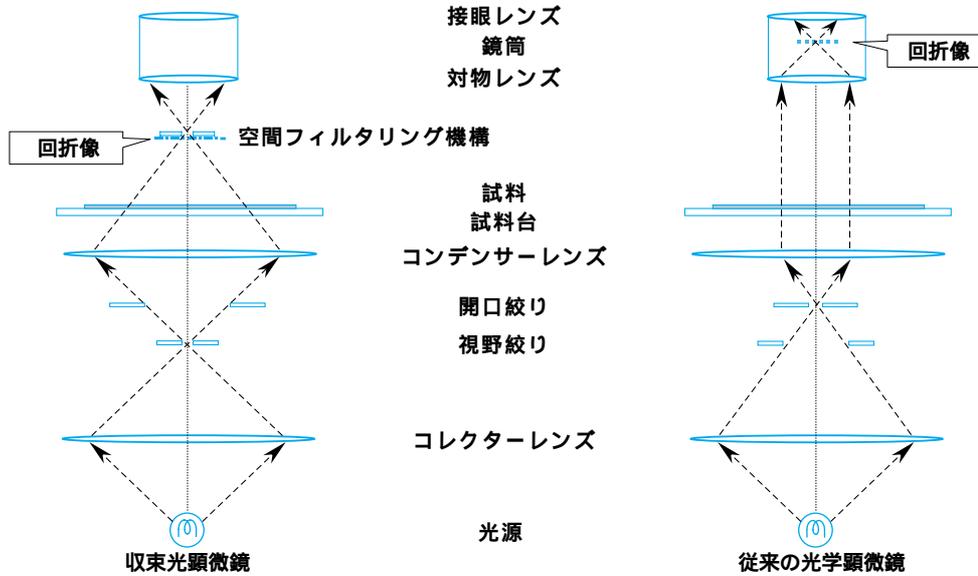
### はじめに

独自の光学顕微鏡である収束光顕微鏡(Convergent Beam Optical Microscope ; CBOM)を開発している<sup>1-6)</sup>。材料解析における顕微鏡観察の重要性は今更言うまでも無く、光学顕微鏡、電子顕微鏡ともに日常的に多用されている。これら顕微鏡では、その結像過程において光学像に加えて必ず回折像が形成され、とくに透過型電子顕微鏡の分野では、結晶などの試料について回折像と光学像の両像を同一視野内で観察することが容易にできるようになっている。さらに回折像の中から任意の回折スポットを選択することにより、特定の結晶方位を持つ領域の分布を観察することができ、材料の構造解析のための強力な手法となっている。しかし電子顕微鏡では構造のサイズが $\mu\text{m}$  オーダー以上に大きくなると光学像の観察に困難が生じるようになり、通常このような構造の光学像の観察は光学顕微鏡を用いて行なわれる。このような大きな構造はたとえば樹脂成形品の外観の良否などと密接な関係を持っており、大きな構造の解析も重要である(木を見る

のと同時に森全体を眺めなければならない)。そのため光学顕微鏡で上記のような回折像と光学像の両像を用いた解析が可能となれば材料の構造解析のために有用な新たな手法となると期待される。しかしこれまで光学顕微鏡では回折像はあまり利用されてこなかった。これは、従来の光学顕微鏡では試料に平行光を入射するいわゆるケーラー照明法が用いられているが、平行光束を試料に照射して観察した場合、対物レンズの後側(即ち顕微鏡の鏡筒内部)に回折像が形成されるため、同じ対物レンズで回折像を観察するのが不可能であることによると考えられる。電子顕微鏡の場合は電磁レンズの特性を電氣的に変化させることができるため、結像に關与する光学系を回折像が観察できるように変化させることができたが、光学顕微鏡の場合はそのようなことは困難である。そこで我々は試料を照明する照明光学系に着目し、平行光ではなく収束光を照明光として用いることにより、結像光学系を全く変更することなしに回折像および光学像の両像を同一視野内で観察することが可能な収束光顕微鏡を開発した。本顕微鏡の原理、特徴について述べ、収束光顕微鏡で初めて解明された新規構造を中心に収束光顕微鏡について紹介する。

\* 現職：(株)住化分析センター 千葉事業所

第1図 収束光顕微鏡および従来の光学顕微鏡の光学系



収束光顕微鏡とは

1. 原理

第1図に従来の光学顕微鏡と収束光顕微鏡の光学系の模式図を比較して示す。従来の光学顕微鏡では試料の照明光としてコンデンサーレンズで平行光とした光で照明しており(ケーラー照明)、回折像は対物レンズによって形成され、その位置は対物レンズの後側焦点面の位置である。しかしこの位置は対物レンズの後側であることから同じ対物レンズで回折像を観察することは不可能であった。一方、収束光顕微鏡では試料の照明光としてコンデンサーレンズで収束した収束光で照明しており、回折像はこの収束光によって形成され、その位置は収束点を含み光軸に垂直な面(以下、回折像面と称す)の位置である。収束点を試料と対物レンズの間に置かれるよう照明光を入射するので、回折像面も試料と対物レンズの間に形成される。従って、対物レンズの照準を回折像面に合わせることで回折像を観察することができるし、また対物レンズの照準を試料面に合わせることで従来の光学顕微鏡と同様に光学像を観察することができる。以上のように、収束光顕微鏡では対物レンズの照準の位置を変化させるという簡便な操作だけで同一視野内の回折像と光学像の両像を観察することができる。

2. 収束光顕微鏡から得られる情報

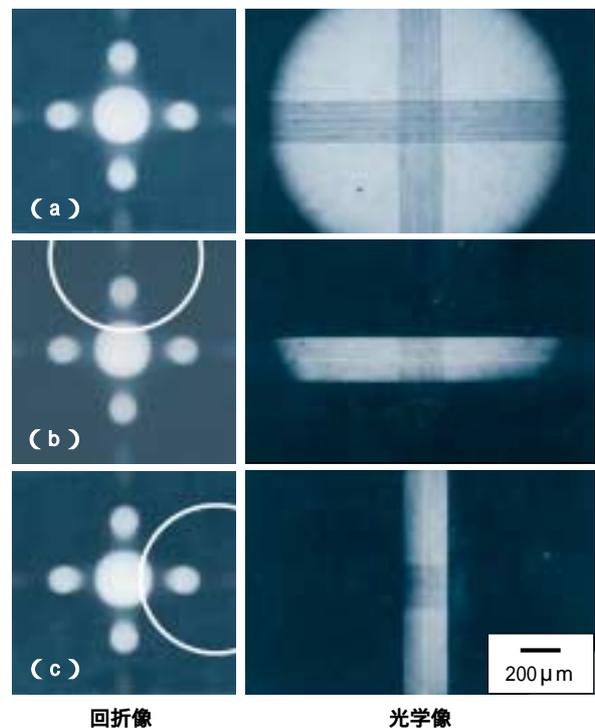
収束光顕微鏡の特徴を、以下に実例をあげながら説明する。

(1) 回折像の観察

収束光顕微鏡の最も大きな特徴のひとつは、上記のように光学像と回折像の両像を試料の同一視野内

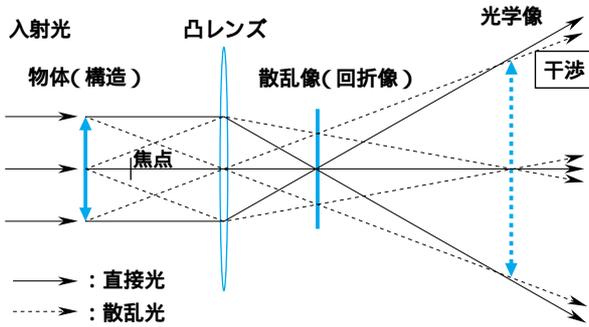
第2図 選択した回折光による構造の抽出

- (a)空間フィルターを使用しなかった。
- (b)円形の開口を持つ空間フィルターにより上方の回折光を選択した。
- (c)円形の開口を持つ空間フィルターにより右方の回折光を選択した。



で観察できることである。回折像と光学像は互いに等価であり、試料中の構造のサイズおよび形状によりさまざまな回折像を形成する。しかし、従来は光学像と回折像はそれぞれ光学顕微鏡と光散乱装置といった異なる装置で別々に測定されていた。同一視野内の回折像をその光学像と対応させて測定することは収束光顕微鏡によって初めて可能になったといえる。第2図(a)に収束光顕微鏡により回折像が観察されて

第3図 凸レンズによる結像



いることを示す例をあげる。これは間隔 $10\mu\text{m}$ で上下および左右の方向を持った規則構造を収束光顕微鏡で観察したものである。規則構造の方向に対応した4つのスポットが観察された。第2図(b)(c)については(3)で説明する。

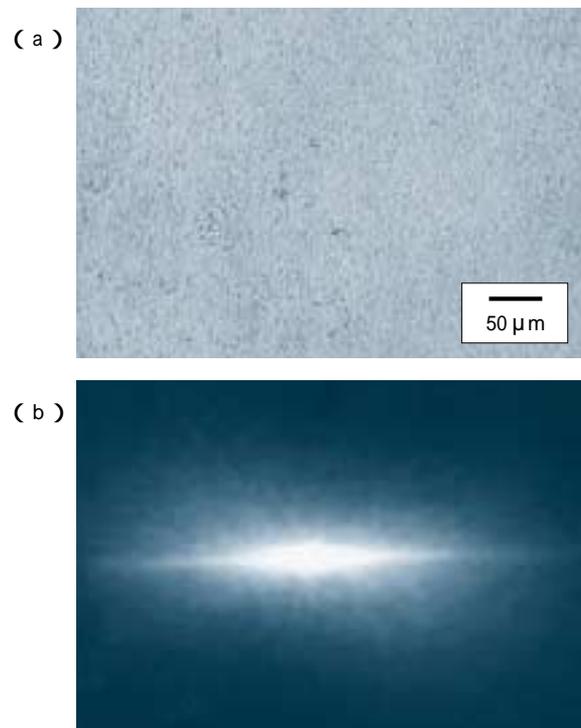
### (2) 全体構造の観察

回折像を観察できることの大きなメリットは試料の構造全体の平均的な特徴を把握できることである。光学像と回折像の関係を、よく知られた凸レンズを用いた結像スキームで表したものが第3図である(この図では凸レンズに平行光が入射した場合を示しているが、試料と光学像・回折像との関係は収束光法の場合も同じである)。試料の一点から出た光はレンズによって再度集められ、干渉によって光学像を形成する。また試料の各点からある一方向に回折された平行光は、レンズによって後焦点面で一点に集束し、回折像を形成する。従って、光学像の一点は試料の一点と対応するのに対し、回折像の一点は試料全体の構造と対応する。つまり光学像は微小な部分構造の知見を与えるのに対し、回折像は視野全体の平均構造の知見を与えることになる。従って回折像と光学像とは相補的な関係にあり、両像から初めて構造についての総合的な情報が得られるといえる。第4図に液晶ポリマーフィルムの観察例を示す。回折像から、光学像における上下方向に異方性を持った構造が存在することが分かるが、このことは光学像からは見出すことは困難である。

### (3) 構造の抽出

収束光顕微鏡では回折像と光学像の両像を観察できることを利用し、透過型電子顕微鏡と同様に特定構造の分布を抽出して観察することができるようにした。すなわち、回折像の一部をピンホール等の開口で制限したのち光学像を観察すれば、透過した回折光の原因構造が明るいコントラストとして可視化される。さらに透過する回折光を選ぶことにより、目的に応じた構造を選択的に可視化することができる。この

第4図 液晶ポリマーフィルムの収束光顕微鏡による光学像(a)および回折像(b)



方法を空間フィルタリングという。空間フィルターとしてはピンホール等の開口のほか、NDフィルターや、透明な板の一部に光を透過しない膜をコートしたものをを用いることができる。

第2図(b)(c)に観察例を示す。第2図(b)の光学像は、第2図(a)に示した回折像の4つのスポットの中から上方のスポットのみをピンホールで選択し、試料に照準を合わせることにより観察された光学像である。上方の回折スポットにより左右方向の規則構造のみ抽出されて観察される。同様に右方のスポットのみを選択することにより、上下方向の規則構造のみ抽出されて観察される(第2図(c))。

### (4) 回折像の拡大・縮小

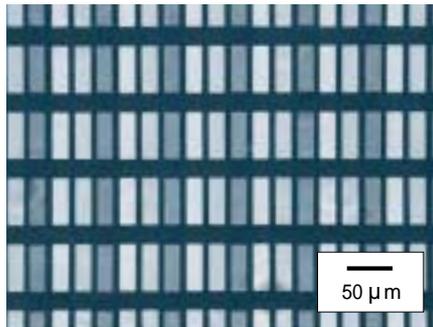
収束光顕微鏡の特徴のひとつとして、回折像の大きさを任意に変えることができることが挙げられる。収束光顕微鏡においては(一次の)回折像の大きさ $s$ は、簡単な計算により

$$s = d / b$$

と求められる。ここで $b$ は散乱体のサイズ、 $d$ は試料面と収束点との距離、 $\lambda$ は波長である。従って試料面と収束点との距離を変えるだけで任意の大きさの回折像を得ることができる。通常試料面と収束点との距離はコンデンサーレンズの位置を変化させることにより連続的に変えられるので、回折像の大きさも連続的に変化させることができる。回折像の大きさを変化させることは、X線回折等の回折像の測定におけ

るカメラ長を変化させることに相当する。X線回折等においては、測定しようとする構造のサイズが大きいときはカメラ長を長くして回折像の大きさを大きくすることにより回折角の小さな範囲を測定し、逆に構造のサイズが小さい時はその逆の操作を行う。このように回折像の観察において構造のサイズに応じた

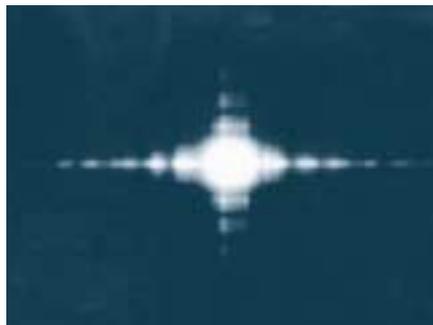
**第5図** 試料面と収束点との距離による回折像の大きさの変化(試料: カラーフィルター)



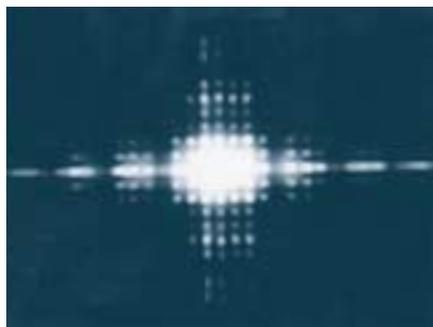
光学像



1.8mm



12.3mm



33.7mm

適切な大きさの回折像を得ることは重要である。収束光顕微鏡では試料面と収束点との距離がカメラ長に相当し、これを変えることによって観察する構造のサイズに応じた最適な大きさの回折像が得られる。一方、従来の光学顕微鏡においては対物レンズの焦点距離がカメラ長に相当し、カメラ長は焦点距離に固定されるため得られる回折像の大きさを変化させることができない。つまり所望の大きさの回折像を得ようとすればそれに応じた焦点距離のレンズを多数準備しなければならない。

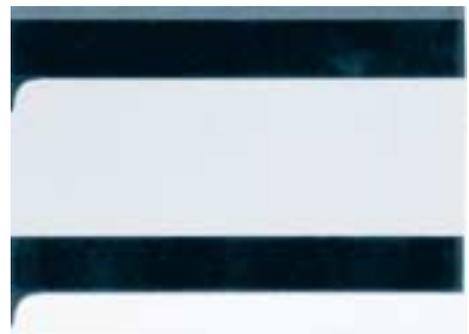
第5図にカラーフィルターの観察例を示す。試料面と収束点との距離1.8mmの場合は、回折スポットは不明瞭であり構造周期を求めることは困難であるが回折像の全体像を把握することができる。一方、試料面と収束点との距離33.7mmでは回折像の全体を把握することは困難であるがスポットが明瞭に観察され、スポット間距離から構造周期を求めることができる。

(5) 焦点深度・コントラスト

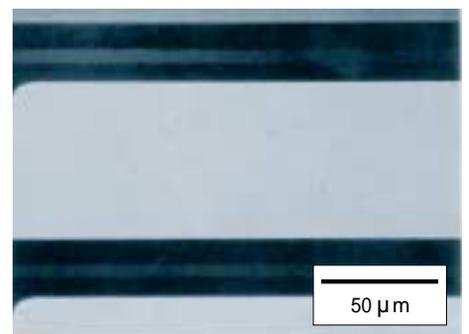
収束光顕微鏡法では焦点深度が深くコントラストの高い光学像が得られる。これは照明光として収束光を用いているので、従来のケーラー照明の場合の開口絞りを経極まで絞った場合に対応するためと推定される。第6図はカラーフィルターの表面をケーラー法と収束光法で観察した例である。収束光法では画素表面の顔料の分散状態が明瞭に認められる。また、ブラック上にはオーバーコート層の凹みによるストリークが観察されるがこれはケーラー法では困難である。

**第6図** 収束光顕微鏡によるカラーフィルターの観察例

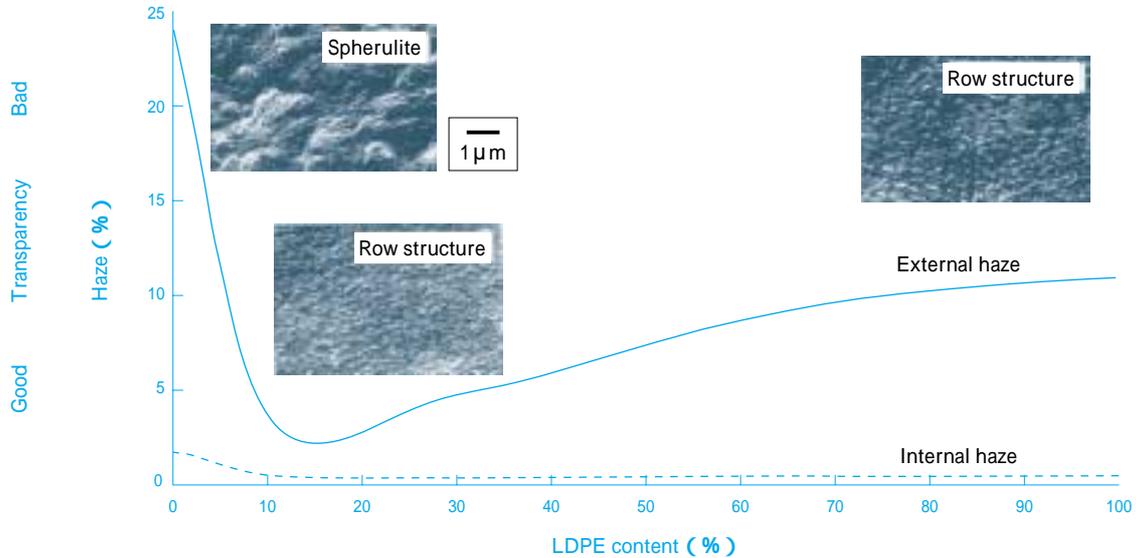
ケーラー法



収束光法



第7図 LLDPE / LDPEブレンド系インフレーションフィルムのヘイズとLDPE含量との関係



### 3. 応用例

#### (1) ポリエチレンフィルムの新規に観察された表面構造と透明性

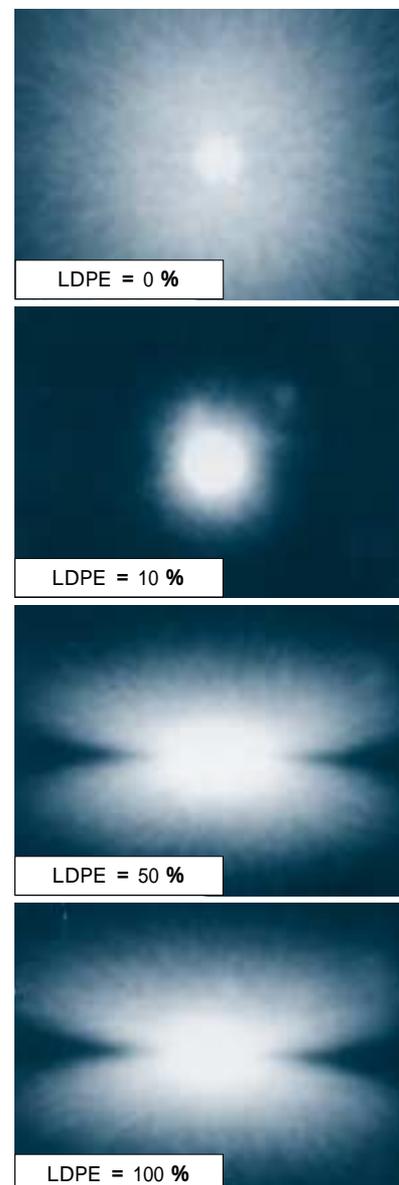
収束光顕微鏡の特徴を利用することにより、光散乱パターンとそれを与える規則構造をそれぞれ回折像と光学像として直接関連づけて観察し、フィルムの透明性を悪化させる原因となる形態について検討した。

第7図に直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)/高圧法低密度ポリエチレン(LDPE)ブレンド系インフレーションフィルムのヘイズとLDPE含量との関係を示す。ヘイズはフィルムの透明性を表す物性値で、表面構造に由来する外部ヘイズと内部構造に由来する内部ヘイズからなり、小さな値ほど透明性が良いことを示す。LLDPE/LDPEブレンド系インフレーションフィルムのヘイズは外部ヘイズが大部分を占めるとともに、LDPE含量に依存し、ある含量(10~20wt%)で極小値を示す。LDPE含量がこの量より低含量であっても高含量であってもヘイズが大きくなり透明性は悪化する。LDPE低含量領域におけるヘイズ増大は球晶の形成が主原因であることを走査型電子顕微鏡(SEM)観察により明確にしたが、高含量領域におけるヘイズ増大については、SEMによる形態解析からはヘイズが極小値を示す含量における形態と同様の口ウ構造を形成しておりその原因を明らかにできなかった。LDPE高含量領域におけるヘイズ増大の原因を明確にすることを目的に、収束光顕微鏡を用いてLLDPE/LDPEブレンド系インフレーションフィルムの形態解析を行った。

LDPE含量の異なるLLDPE/LDPEブレンド系インフレーションフィルムを従来の光学顕微鏡で観察した結果、とくにヘイズと関連した構造は観察されなかった。

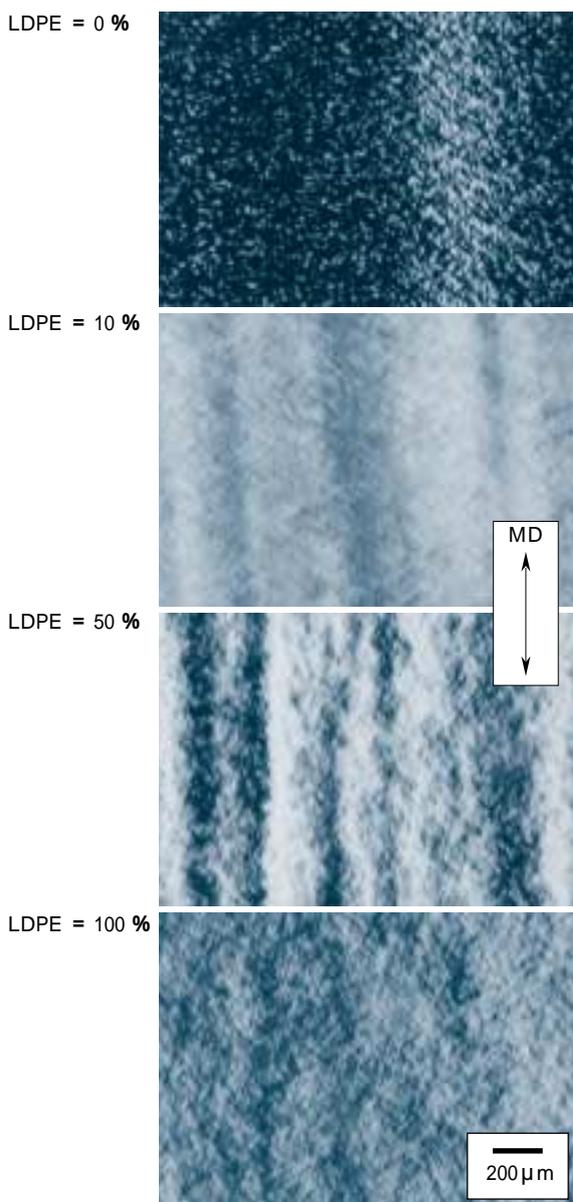
第8~11図にLDPE含量の異なるLLDPE/LDPEブレンド系インフレーションフィルムを収束光顕微鏡で観察した結果を示す。第8図よりLDPE含量50wt%

第8図 LLDPE / LDPEブレンド系インフレーションフィルムの収束光顕微鏡による回折像



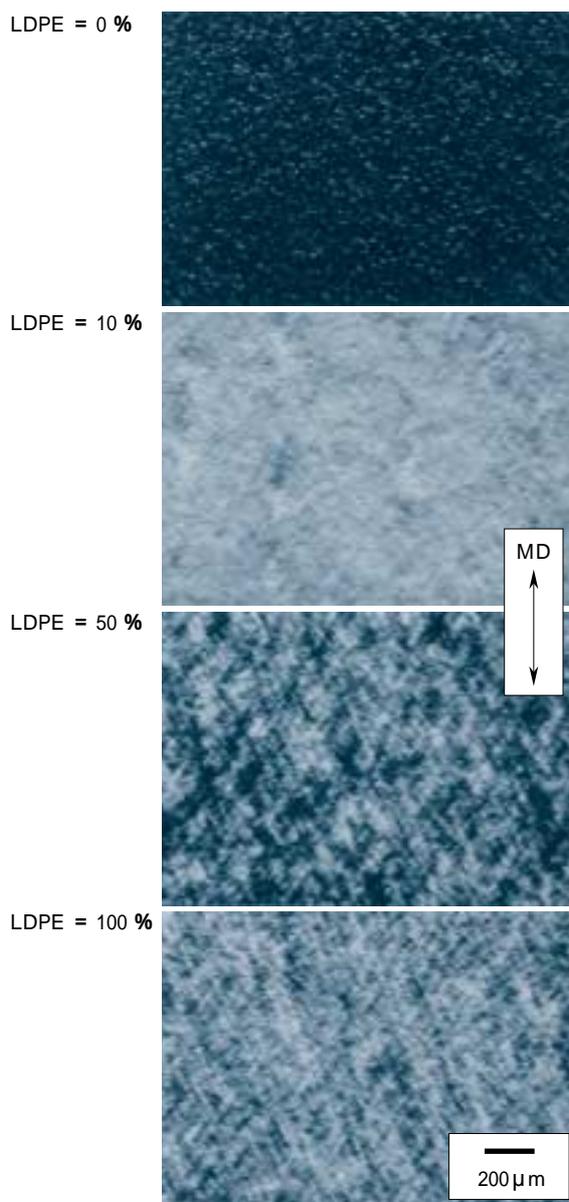
**第 9 図** LLDPE / LDPE ブレンド系インフレーションフィルム  
の収束光顕微鏡による光学像

円形開口を持つ空間フィルターにより、右方の回折光を選択し、それにより光学像を形成した。



**第 10 図** LLDPE / LDPE ブレンド系インフレーションフィルム  
の収束光顕微鏡による光学像

円形開口を持つ空間フィルターにより、上方の回折光を選択し、それにより光学像を形成した。



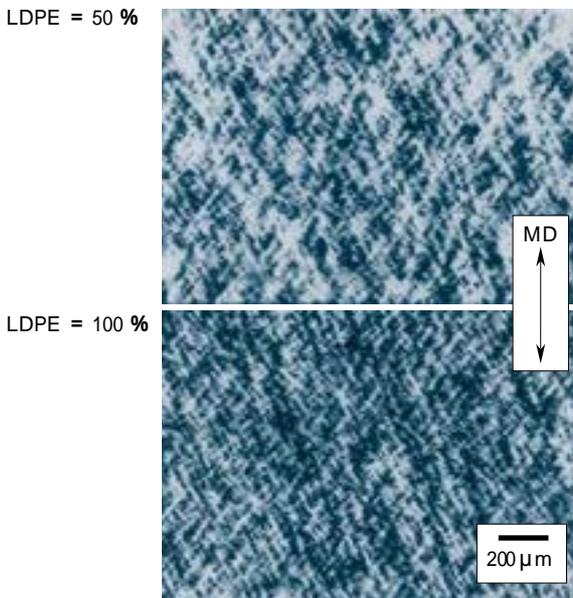
以上において特異的な回折像を示すことが分かった。ここでフィルムの引き取り方向を MD と表わす。

第 8 図において回折像を形成した回折光のうち、右方の回折光による光学像を収束光顕微鏡により観察した結果を第 9 図に示す。ほぼすべての含量においてフィルムの MD に平行な縞状の構造を見出した。本構造を本報では縦縞構造と呼ぶこととする。フィルムを屈折率の近い液体であるフタル酸ジメチル中に封入して表面からの回折が生じないようにして観察することにより回折光が観察されなくなったことから、本構造はフィルムの内部にあるのではなく表面に生じた凹凸であると考えられる。

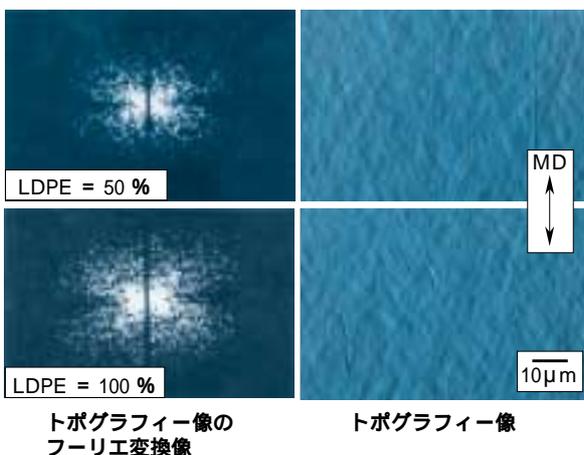
縦縞構造は LDPE 含量 50wt % においてもっとも明瞭であり、LDPE 含量がそれより低含量でも高含量でも不明瞭であった。これはヘイズ増大の傾向とは異なる。また、本構造の方向に対応する回折光は回折像にほとんど現れておらず、本構造はフィルムのヘイズ増大に大きな寄与はしていないものと考えられる。

一方、第 8 図において回折像を形成した回折光のうち、上方の回折光による光学像を収束光顕微鏡により観察した結果を第 10 図および第 11 図に示す。特異的な回折像を示した LDPE 含量 50wt % 以上のフィルムにおいて、MD に対して左右対称に傾いた網目状の構造を見出した。本構造を本報では網目状構造

第 11 図 第10図の網目状構造を画像処理により強調したもの



第 12 図 LLDPE / LDPE ブレンド系インフレーションフィルムのAFMによるトポグラフィー像(右)およびそのフーリエ変換像(左)



と呼ぶこととする。第 11 図は網目状構造を明瞭に表すため、第 10 図のうち、LDPE 含量が 50wt % 以上のものについて画像処理によって反転処理および強調処理を行なったものである。回折像と網目状構造の方向が対応することから、LDPE 含量 50wt % 以上における上記の特異的な回折像は網目状構造により生じたものと考えられる。また、回折像に見られるように可視光が大きな回折角でも強く回折されていることから、網目状構造の形成が LDPE 含量 50wt % 以上におけるヘイズの増大をもたらし、透明性を悪化させたものと考えられる。本構造についても、フィルムをフタル酸ジメチル中に封入した条件では回折光が観察されず、フィルム表面に生じた凹凸であると考えられる。

第 11 図に対応させて、第 12 図に原子間力顕微鏡

(AFM)によるトポグラフィー像およびそのフーリエ変換像を示す。フーリエ変換像は収束光顕微鏡による回折像と類似したパターンを示した。収束光顕微鏡とは全く原理を異にする AFM から、表面凹凸として網目状構造が存在することを確認した。

以上の網目状構造および縦縞構造は通常の光学顕微鏡では観察されず、新規収束光顕微鏡を用いて初めて観察されたものである。

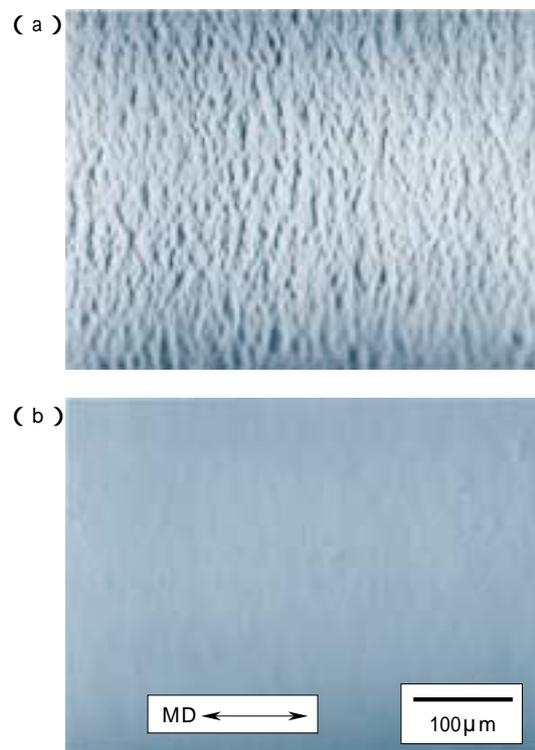
## (2) ポリエチレンのキャピラリー溶融押し出しストランド表面構造の観察

溶融樹脂を直径 1mm 前後の細い管から押し出したとき、押し出されたストランド表面には微細な凹凸による構造が形成される。ストランド表面微細構造の押し出し条件による変化を観察することは、フィルムなどの押し出し成形品の外観を制御する因子を知るうえで有用である。しかし、得られたキャピラリーストランドの表面微細構造をストランド表面の広範囲にわたって観察することは、通常の光学顕微鏡やレーザー顕微鏡、原子間力顕微鏡では困難であった。また、収束光顕微鏡を用いて空間フィルタリングによる観察を試みたが、ストランドの円筒形状による回折光が大部分であり、その中に埋もれた表面微細構造による回折光を選択することは困難であった。

そこで種々検討したところ、収束光顕微鏡におい

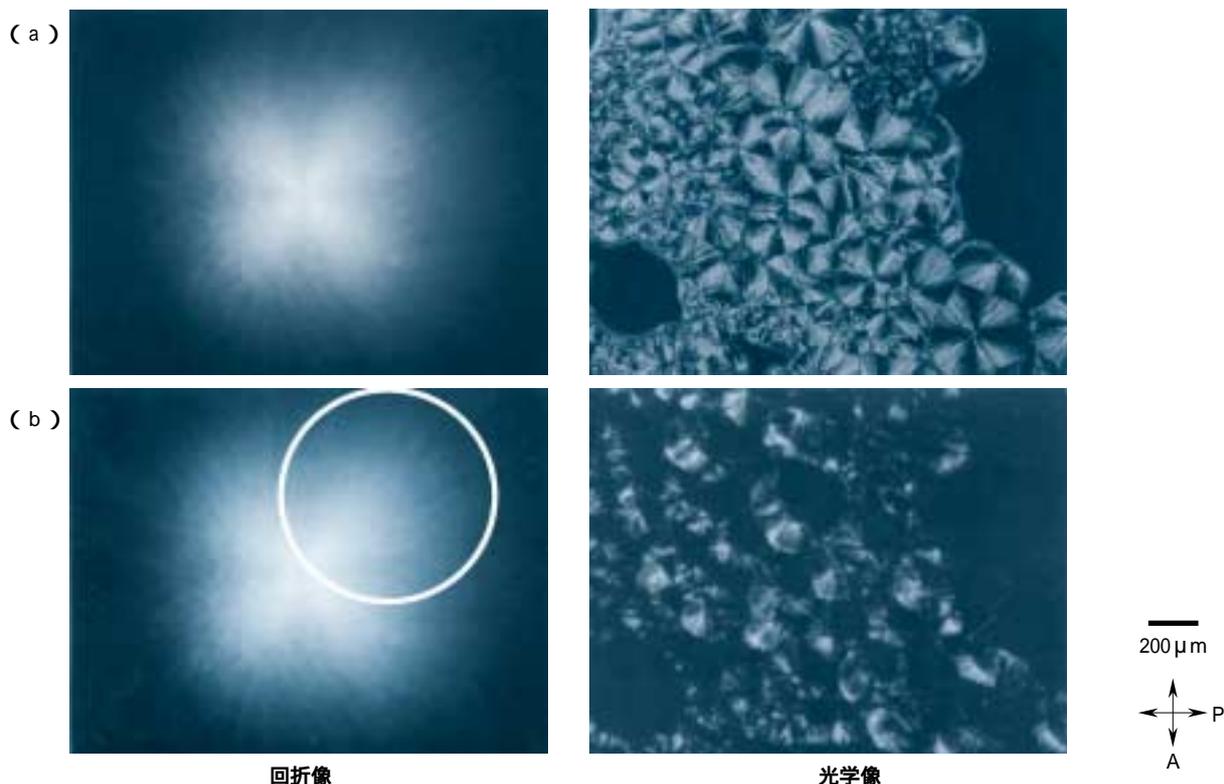
第 13 図 LDPE キャピラリー押し出しストランド表面の収束光非対称照明法による観察

(a) 凹凸の大きいもの、(b) 凹凸の小さいもの



**第 14 図** PP 等温結晶化フィルムの収束光偏光顕微鏡法による回折像(左)および光学像(右)

- (a) 空間フィルターを使用しなかった。  
 (b) 円形の開口を持つ空間フィルターにより、右上方向の回折光を選択して、光学像を形成した。



て遮蔽板で一部を遮蔽した照明光を照射し、さらに試料面と収束点との距離を調整することにより、ストランドの円筒形状の影響をあまり受けることなく表面微細構造と思われる像が観察されることが分かった(第13図)。第13図において、表面微細構造はMDに垂直な方向性を持つことが観察される。また熔融特性の異なるLDPEについて、同じ条件で押し出したストランドを観察したところ、ストランドの表面微細構造が異なることが観察された。本観察法をここでは収束光非対称照明法と称する。本観察法により、ストランド表面微細構造に与える押し出し条件やポリエチレンの分子構造の影響を詳細に検討することができると考えられる。

**(3) ポリプロピレンの小角光散乱と球晶構造**

収束光顕微鏡は偏光顕微鏡、位相差顕微鏡など他の測定手法への展開も可能である。第14図に収束光顕微鏡を偏光顕微鏡に適用した例を示す。光路中に偏光子(P)と検光子(A)を互いに直交するように挿入し、等温結晶化によって形成されたポリプロピレンの球晶を観察した。なお、偏光子は光源と試料の間に、検光子は試料と接眼レンズの間に挿入した。その結果、回折像には球晶の小角光散乱(SALS)パターンとして観察される四葉のクローバー型のパターンが観察

された。さらに光学像は回折像で選択した回折光に対応して変化することが観察された。球晶構造とSALSパターンとの関連を究明するための有効な方法となるものと期待される。

**おわりに**

以上述べたように、収束光顕微鏡は従来の光学顕微鏡にない多くの特徴を有している。とくに、「光学オーダーの構造と顕微鏡観察とを結びつける」という意味で有力な構造解析法に発展するものと考えている。

今後も製品開発のスピードアップに貢献すべく、製品開発のために真に必要な構造解析技術の開発・向上を行なっていきたいと考えている。

**引用文献**

- 1)美濃部 正夫, 内海 晋也, 白神 昇: 日本電子顕微鏡学会第57回学術講演会発表要旨集, p.40 (2001)
- 2)内海 晋也, 美濃部 正夫, 藤井 丈志: 日本電子顕微鏡学会第57回学術講演会発表要旨集, p.41 (2001)
- 3)S. Utsumi, M. Minobe, T. Fujii: 14<sup>th</sup>. Interna-

tional Symposium on Polymer Analysis and Characterization, June 6 - 8, 2001, Nagoya, p.91

4)内海 晋也, 藤井 丈志, 美濃部 正夫: プラスチック成型加工学会第9回秋季大会 成型加工シンポ

ジア 01, p.135(2001)

5)美濃部 正夫, 内海 晋也: 第6回高分子分析討論会要旨集, p.65(2001)

6)美濃部 正夫, 内海 晋也: 日本電子顕微鏡学会第58回学術講演会発表要旨集, p.198(2002)

PROFILE



内海 晋也  
*Shinya UTSUMI*  
住友化学工業株式会社  
石油化学品研究所



美濃部 正夫  
*Masao MINOBE*  
住友化学工業株式会社  
技術・経営企画室  
研究主幹



藤井 丈志  
*Takeshi FUJII*  
株式会社住化分析センター  
千葉事業所  
副技師長

