EELS 機能付き透過電子顕微鏡による ポリエチレンの分析

正員 岡本 達希 (電力中研)

正員 金 神 雅 樹 (電力中研)

正員 穂 積 直 裕 (電力中研)

TEM Analysis of Polyethylene with EELS

Tatsuki Okamoto, Member, Masaki Kanegami, Member, Naohiro Hozumi, Member (Central Research Institute of Electric Power Industry)

This paper describes transmission electron microscope (TEM) analysis of polyethylene in terms of electron energy loss spectroscopy (EELS) in order to evaluate the mean free path of high energy electrons. The mean free path is one of the basic properties due to polyethylene-electron interactions and is useful to characterize the material. The mean free path was correlated with polyethylene specimens with various mean density. For the first step, the mass thickness (the relative thickness to the mean free path) was evaluated through EELS data and then the real thickness of the specimens was measured by the side view of the specimen through TEM observation. Finally, the mean free path in polyethylene was evaluated to be about 500 nm at electron energy of 200 keV with an electron beam radius of 10 nm. The mean free path slightly depends on the specimen density.

キーワード：電子顕微鏡，平均自由行程，絶縁材料，ポリエチレン，EELS

1. ま え が き

電力用 CV ケーブルは都市部への電力供給システムの重要な要素として，コンパクト化の要求が高まっている。コンパクト化には CV ケーブルの絶縁性能向上が不可欠であるが，著者らは，CV ケーブル中の絶縁層と半導電層の界面に注目し，半導電層界面を起点とする絶縁破壊機構の検討⁽¹⁾を進め，添加剤を用いて絶縁性能を向上させる界面拡散法を提案している⁽²⁾。

この方法では半導電層界面のポリエチレン絶縁体の高次構造の改良，すなわち結晶成長を促進させ，半導電層界面の架橋ポリエチレン絶縁体の結晶性を高めて絶縁性能を向上できると考えている。界面拡散法により半導電層界面近傍の架橋ポリエチレンの高次構造，添加剤の拡散濃度分布が変化し絶縁性能が向上することなどを示した^{(3)~(5)}。

しかし，半導電層界面の架橋ポリエチレン絶縁体の密度などの物性値と絶縁破壊強度の関係を絶縁破壊理論に基づいて説明しておらず，現象論にとどまっている。界面拡散法に限らず，今後の CV ケーブルの性能向上方法を検討したり，コンパクト化された CV ケーブルの絶縁体の長期劣化機構を理論的に解明するためには，測定可能な材料物性

値を用いた絶縁破壊強度の理論的検討が必要である。そのため，著者らは理論に使用される物性値パラメータが少ない自由体積に基づく絶縁破壊理論^{(6)~(8)}に注目した。

この理論は，主に高分子絶縁材料の絶縁破壊強度の温度依存性を説明するために構築された。基本的には絶縁体中の自由体積と，その中で高エネルギーまで加速される電子の存在確率に基づいている。温度上昇により自由体積が増加し，結果として電界方向の自由体積の平均長さ l_e が大きくなると，その中で加速される電子が臨界エネルギー W_{th} を得る確率が増加し，絶縁破壊強度が低下すると考え，温度依存性を説明している。この理論では，絶縁破壊強度 E_b は， $E_b = W_{th}/l_e$ で表される。この l_e は架橋ポリエチレン中の自由体積の分布により決められる。したがって，この重要な物性パラメータである l_e を実験的に評価できれば，絶縁破壊値と物性値を理論的に結び付けることが可能となる。

一方，自由体積の分布は材料の局所密度揺らぎと密接に関連することから，局所密度揺らぎを測定できればこの理論を適用できる可能性が高い。著者らは，ポリエチレン材料中の自由体積の大きさ(数 nm~数十 nm)と同程度の空間分解能で密度揺らぎを測定する方法として，電子顕微鏡

を用いた密度分布測定手法の可能性を検討している^{(9)~(12)}。この方法により電子顕微鏡で使用される電子線を直径 10 nm 程度に絞り込み、その電子線が通過する微小部分の材料の電子平均自由行程 λ などの物性値を推定することができる⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

自由体積分布に関連する局所密度分布を測定するためには、10 nm 程度の分解能で二次元的に試料透過電子のエネルギー分析を行うとともに、同様の分解能で試料の無染色観察を行う必要がある。そこで、二次元的な試料透過電子のエネルギー分析を実施する予備検討として、直径 10 nm の電子ビームを用いて平均密度の異なる数種類のポリエチレン材料で、試料透過電子のエネルギー損失スペクトル (EELS) を測定し、無次元量である質量厚さ t 、すなわち試料厚と平均自由行程との比を測定した⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。更に EELS の測定に使用した試料を、電子顕微鏡を用いて横方向から観察し、実際の試料厚さ d を測定した。

本論文では、EELS から得られる t と顕微鏡撮影写真から得られる d から λ を推定した結果、および将来二次元分析を行う際に必要となる無染色ポリエチレンのラメラ構造をエネルギーフィルタ機能付き透過電子顕微鏡により内外で初めて観察した結果などについて述べる。

2. 実験方法と実験結果

〈2・1〉 電子顕微鏡試料 EELS 測定だけから直接 λ を求めることはできないが、EELS から試料の質量厚さ t ($=d/\lambda$) を求めることができる⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。ここで、 d は試料の厚さである。そのため d が既知の試料であれば、この t から λ を知ることができ、最終的に 10 nm 程度の分解能で局所密度の推定が可能となる。ポリエチレン中を高速電子が通過する際にはプラズモン散乱、すなわち材料中の電子の集団励起による透過電子の散乱や内殻電子散乱など各種の散乱を受けてエネルギー損失が生じる。ここでは散乱電子のほとんどを占めるプラズモン散乱に基づく EELS について検討した。

試料は密度勾配管により測定された密度が 0.9032, 0.9114, 0.9450 g/cm³ の 3 種類のポリエチレンとした。このポリエチレンブロックからクライオミクロトームを用いて電子顕微鏡用切片試料 (大きさ 0.2×0.1 mm 程度、厚さ 0.2 μ m 程度) を作成した。通常の切片試料はルテニウムなどの重金属で染色するが、今回の分析ではポリエチレン中の電子エネルギー損失の測定が目的なので無染色とした。

図 1 に電子顕微鏡観察をするため、後述するコロジオン薄膜付き金属メッシュ上の分析用切片試料の光学顕微鏡写真を示す。EELS 分析にはできるだけ薄い試料のほうが精度良く測定できるので、図中の試料片の端部の非常に薄い部分を分析した。分析には Gatan 社 Model 666 平行型 EELS 分析装置を搭載した日立製 FE-STEM 電子顕微鏡 HF-2000 を用いた。分析条件は加速電圧 200 kV、直径 10 nm、入射角を 6 mrad とし、試料透過電子線のうち

図 1 EELS 分析部分の顕微鏡写真
Fig. 1. Photograph of an EELS analyzing part of a specimen.

図 2 EELS 分析点近傍の TEM 写真
Fig. 2. TEM image of the vicinity of EELS analysis.

0~20 mrad の範囲の電子により EELS 分析した。分析は通常の TEM 観察と同様に後述するコロジオン薄膜付き金属メッシュに厚さ約 50 nm の無染色試料をのせ、TEM 像観察用の電子線検出器の代わりに、平行型 EELS 分析装置により EELS 測定を実施した。

STEM 像観察時には電子線の入射角を 6 mrad、測定角を 200 mrad とした。図 2 に試料の STEM 像 (暗視野像) と EELS 分析点を示す。同図では明るい部分が電子散乱が多く比較的密度の高い部分に、暗い部分が比較的密度の低い部分に対応している。各密度の試料とも電子顕微鏡の観察視野中の比較的明るい部分と暗い部分をそれぞれ適当に選択して分析した。

〈2・2〉 試料厚測定 EELS 分析した近傍の試料の厚さを測定するために、EELS 分析に用いた試料を、試料メ

(a) 光学顕微鏡写真 I—I: 0.1 mm

(b) TEM 写真 I—I: 1000 nm

図 3 EELS 分析点近傍の横方向の光学顕微鏡と TEM 写真

Fig. 3. Side image of the specimen vicinity of EELS analysis by an optical microscope and a TEM.

ッシュごとエポキシ樹脂で包埋し、横方向から観察できるように超薄片を製作した。図 3(a)のフィルム状の試料が包埋試料から切削した切片の光学顕微鏡写真、(b)図に EELS 分析した試料端部を横方向から見た電子顕微鏡写真の例を示す。この試料観察には通常の四酸化ルテニウム染色法を用いて、日本電子製透過型電子顕微鏡 JEM 1200 EX を使用した。試料の厚さは、試料の電子顕微鏡写真上で 10 点を測定し、その平均値を平均試料厚とした。平均密度 0.9032, 0.9114, 0.9450 の各試料で、EELS 分析した試料部分の近傍の平均試料厚さ d と標準偏差 σ は単位は nm として、それぞれ $(d, \sigma) = (776, 30), (698, 26), (765, 58)$ であった。同図には EELS 分析時の電子線透過方向も示した。

〈2・3〉 EELS 測定例 図 4 に各試料における EELS 測定例を示す。同図中に試料の平均密度 ρ と前述した方法で測定した平均試料厚さ d も記してある。ここではピークの絶対値よりもピーク形状が重要であるので、損失エ

図 4 平均密度の異なるポリエチレン試料の EELS

Fig. 4. EELS of specimens with various density.

ネルギーが 0 eV のピーク (通常ゼロロスピークと呼ぶ) の大きさが同一になるようにプロットした。

同図のスペクトルのうち、損失エネルギー $\Delta E = 25$ eV 付近の半値幅 12 eV 程度のピークが試料内でプラズモン機構により 1 度だけ散乱された電子に対応し、50 eV 付近に見られるピークの肩は 2 度の散乱を受けた電子に対応している。更に高次の散乱を受けた電子のピークはあまり明確ではない。

さて、ポリエチレン中での高エネルギー電子の散乱のほとんどがプラズモン散乱であるため、全スペクトル成分の積分強度 I_t はゼロロス成分の積分強度 I_0 とプラズモン散乱電子成分の積分強度の和となる。したがって、試料透過電子の中で散乱されずに透過した電子の割合 f は I_0/I_t となる。また電子のプラズモン散乱に対する平均自由行程を λ とし試料厚を d とすれば、

$$f = I_0/I_t = \exp(-d/\lambda) \quad \dots\dots\dots (1)$$

となる⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。ここで、質量厚さを t とすれば

$$t = d/\lambda \quad \dots\dots\dots (2)$$

であるので、(1)式と(2)式から t は次の(3)式のように求められる。

$$t = \ln(\text{全スペクトル成分の積分強度} / \text{ゼロロス成分の積分強度}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

本論文では、全スペクトル成分の積分強度およびゼロロス成分の積分強度は、それぞれ損失エネルギー 0~300 eV の範囲のスペクトル積分強度および損失エネルギー 0 eV の近傍 (0~4 eV 程度) の範囲のスペクトル成分の積分強度として t を計算した。0~300 eV の範囲で全透過電子の 99% 以上を占めている。

さて(3)式を用いて、測定データから密度 0.9032, 0.9114, 0.9450 の各試料の明るい部分と暗い部分の t が、それぞれ 1.149 と 1.083, 1.343 と 1.301, 1.813 と 2.197 となった。そこで、それぞれの平均値 1.12, 1.32, 2.01 を各試料の t とした。

3. 検 討

〈3・1〉 推定平均自由行程 実験値から得られた d と t から、図 5 に示すように密度 0.9032, 0.9114, 0.9450 の各試料の λ がそれぞれ 695, 528, 513 nm となった。透過電子顕微鏡観察の試料支持膜として普通に用いられるコロジオン薄膜、すなわちコロジオン(低硝化度ニトロセル

図 5 試料密度と電子の推定平均自由行程
Fig. 5. Derived mean free path of an electron in polyethylene as a function of specimen density.

ローズ)の酢酸イソアミル溶液を水面上に滴下し、溶媒を揮発させ水面上に形成させた 20 nm 程度の薄膜に、カーボンコーティングした場合の λ が 620 nm との測定結果の報告⁽¹⁵⁾があり、本実験と近い値となっている。同図のプロット点には厚さ測定時のデータのばらつきの範囲を標準偏差の大ききで表示してある。

多くのデータがあるわけではないので精度の高い検討を行うには十分ではないが、同図から、密度が大きいと λ が減少する傾向が見られることと、通常の CV ケーブルに使用されている架橋ポリエチレンの平均密度 0.93 程度では λ が 500 nm 程度であることが示唆された。

〈3・2〉 局所密度分布の測定方法の検討 電子顕微鏡

で観察する試料は通常は大きさ 100~200 μm 四方で厚さ 1 μm 以下の超薄片であるので、試料面上に仮想的に直交座標系 (x, y) を定義すれば、試料の各点での特性量はこの (x, y) 座標の関数、すなわち二次元分布量となる。さて電子顕微鏡視野内で、EELS 分析により得られる局所質量厚さの二次元分布を $t(x, y)$ 、実際の局所厚さの二次元分布を $d(x, y)$ とし、局所平均自由行程の二次元分布を $\lambda(x, y)$ とすれば、 $t(x, y)$ と $d(x, y)$ と $\lambda(x, y)$ には次式の関係がある。

$$t(x, y) = d(x, y) / \lambda(x, y) \quad \dots\dots\dots (3)$$

更に、物質中の電子の平均自由行程 λ と密度 ρ の関係は散乱機構が同一である密度範囲では

$$\rho \propto 1/\lambda$$

の関係が成立するので、 C を比例定数として、局所密度の二次元分布 $\rho(x, y)$ と $\lambda(x, y)$ の間には次式の関係が成立すると考えられる。

$$\rho(x, y) = C / \lambda(x, y) \quad \dots\dots\dots (4)$$

この(4)式と(3)式を組み合わせれば、

$$\rho(x, y) = C \cdot t(x, y) / d(x, y)$$

となる。二次元的な EELS 分析から $t(x, y)$ は求まるが $d(x, y)$ を同時に求めることは事実上困難であるので、特別な場合を除いて電子顕微鏡分析だけから $\rho(x, y)$ を求めることは難しい。何らかの方法で $\lambda(x, y)$ か $t(x, y)$ か $d(x, y)$ のうち二つの分布を同時に求めなければ局所密度の二次元分布 $\rho(x, y)$ を求めることはできない。

幸い、ポリエチレン絶縁体の場合には密度 ρ_c が既知であるラメラ結晶が試料中に分散して存在しているので、無染色試料にてこのラメラが観察できれば ρ_c を用いて、ラメラの座標を (x_c, y_c) とすれば、EELS の二次元分析から得られる $t(x_c, y_c)$ を用いてラメラ部分の $d(x_c, y_c) [= C \cdot t(x_c, y_c) / \rho_c]$ を求めることができる。つまり、ラメラ近傍ではラメラ部分の d を推定できるので、視野内で多数のラメラの位置での d を推定し、ラメラ間は適当な補間方法を用いて $d(x, y)$ を近似すれば任意の点で $d(x, y)$ が推定できる。この推定された $d(x, y)$ と $t(x, y)$ の測定点から $\rho(x, y)$ を原理的に推定できる。

現在、図 6 に示すように無染色でポリエチレンのラメラの観察が可能になっている。図中の細長い黒い線がラメラ

I—I: 500 nm

図 6 無染色ポリエチレン試料中のラメラ観察例
Fig. 6. Lamellae in unstained polyethylene specimen.

である。本論分で述べた EELS 分析技術を二次元的に拡張した測定方法とこの無染色観察技術を組み合わせれば $\rho(x, y)$ を求めることが可能になる⁽¹⁶⁾。この方法で得られる二次元的な密度分布から、更にシミュレーションなどの技法を用いて、実際の三次元密度分布を推定し、本来の目的である自由体積分布を推定する必要がある。

4. む す び

本論分では平均密度の異なる数種類のポリエチレン材料を用いて、試料透過電子のエネルギー損失スペクトル (EELS) を測定して質量厚さ (= 試料厚さ/電子の平均自由行程) を測定するとともに、被測定試料の厚さを電子顕微鏡を用いて測定し、平均自由行程 λ を求めた。電子線径を 10 nm にして測定した結果、ポリエチレンの平均密度が大きくなると λ は減少する傾向があるが、おおむね 500 nm 程度であることが判明した。 λ が求められたことにより密度揺らぎの測定の手掛りを得た。また、内外で初めて無染色ポリエチレン試料のラメラ構造の観察に成功した。今後、データの蓄積を行い、無染色試料を用いたラメラ観察技術と組み合わせ密度分布の測定、そして自由体積分布の推定を実施していく予定である。

最後に研究課題の遂行にあたり多大な便宜を図るとともに適切な指導をしていただいた電力中央研究所 吉田幸雄理事 (横須賀研究所長)、田中祀捷理事、横須賀研究所今城尚久電力部長に深謝いたします。有益な討論をしていたいただいた筑波大学 石田政義助教授、実験に使用した試料などを提供していただいた矢崎電線 (株) 谷 恒夫氏をはじめとする関係者の方々、また PEELS スペクトルの解釈について御教授いただいた日立計測エンジニアリング (株) の関係者の方々、また無染色試料のラメラ観察に御協力いただいた (株) 日立製作所の関係者の方々に深謝いたします。本研究を遂行するにあたり、物心両面において著者らを援

助していただいた電力部固体絶縁担当の皆様には心からお礼申し上げます。

(平成 9 年 10 月 30 日受付, 同 10 年 2 月 10 日再受付)

文 献

- (1) N. Hozumi, M. Ishida, T. Okamoto & H. Fukagawa: "The Influence of Morphology on Electrical Tree Initiation in Polyethylene under ac and Impulse Voltage", *IEEE Trans. Elect. Insulation*, **25**, No. 4, 707~714 (1989)
- (2) 岡本・石田・田中: 「超高压 CV ケーブルの半導電層界面の改良」, 電中研研報, W86013 (昭 61)
- (3) T. Okamoto, M. Ishida & N. Hozumi: "Dielectric Breakdown Strength Affected by the Lamellar Configuration in XLPE Insulation at a Semiconducting Interface", *IEEE Trans. Elect. Insulation*, **24**, No. 4, 599~607 (1989)
- (4) 石田・岡本: 「界面活性剤がポリエチレン絶縁体の高次構造形成と絶縁破壊強度に及ぼす影響」, 電学論 A, **111**, 1013~1022 (平 3-11)
- (5) T. Tanaka, T. Okamoto, N. Hozumi & H. Suzuki: "Interfacial Improvement of XLPE Cable Insulation at Reduced Thickness", *IEEE DEI Trans.*, **3**, No. 3, 345~350 (1996)
- (6) J. Artbauer: "Elektrische Festigkeit von Polymeren", *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift f. Polymere*, **202**, 15~25 (1965)
- (7) J. Artbauer: "The intrinsic electric strength of polymers and its relation to the structure. Part II", *ACTA Technica CSAV*, No. 3, 429~439 (1966)
- (8) S. Pelissou, H. St-Onge & M. R. Wertheimer: "Temperature dependence of electrical strength of polyethylene", *I Proc. 2nd ICSD*, Germany, pp. 116~125 (1986)
- (9) 石田・岡本: 「CV ケーブル半導電層界面の微小構造観察手法の開発」, 電中研研報, W93036 (平 8)
- (10) 石田・中川: 「架橋ポリエチレン絶縁体の微小構造の直接観察」, 電学論 A, **112**, 880~881 (平 4-10)
- (11) 石田・岡本: 「透過形電子顕微鏡を利用した絶縁材料研究の動向」, 平 8 電気学会全大, S5-5
- (12) 岡本・金神・穂積: 「ポリエチレン材料の透過電子顕微鏡分析」, 電気学会誘電・絶縁材料研究, DEI-97-66 (平 9)
- (13) 第 5 回電顕サマースクール, 電子顕微鏡 基礎技術と応用 1994, 学際企画, pp. 123-132
- (14) H. Raether: "Excitation of plasmons and interband transitions by electrons", pp. 35~44 (1980) Springer Verlag, New York
- (15) J. Hosoi, T. Oikawa, M. Inoue, Y. Kokubo & K. Hama: "Measurement of partial specimen thickness of critical-point-dried cultured fibroblast by energy analysis", *Ultramicroscopy* **7**, pp. 147~254 (1981)
- (16) T. Okamoto, M. Kanegami & N. Hozumi: "Micro-density distribution analysis of polyethylene insulation by an analytical TEM", *International Conference on Dielectrics and Insulation '97*, pp. 31~34

岡 本 達 希 (正員) 1951 年 9 月 21 日生。1976 年 3 月名古屋大学大学院工学研究科修士課程修了。同年 4 月 (財) 電力中央研究所入所。現在、横須賀研究所電力部固体絶縁担当。主として、コンピュータ計測、高分子絶縁材料に関する研究に従事。工学博士。1983, 94 年電気学会論文賞受賞。IEEE 会員。

金 神 雅 樹 (正員) 1968年11月17日生。1993年3月名古屋大学大学院工学研究科電気工学専攻博士課程前期課程修了。同年4月(財)電力中央研究所入所。現在、横須賀研究所電力部固体絶縁担当。主として、高分子絶縁材料、低温絶縁材料、部分放電測定に関する研究に従事。

穂 積 直 裕 (正員) 1957年4月2日生。1983年3月早稲田大学大学院工学研究科電気工学専攻博士課程前期課程修了。同年4月(財)電力中央研究所入所。1996年6月中央電力協議会へ出向。技術開発部副部長。主として、コンピュータ計測、高分子絶縁材料に関する研究に従事。工学博士。1989年電気学会論文賞受賞。IEEE 会員。