顕微鏡による高分子材料の三次元観察技術

陣内浩司*・川瀬 昇**・加藤光郎**

1. はじめに

高分子材料は、金属・ガラス・セラミックス材料に比べれば歴史は浅い反面、近年になって高分子そのものの改良、高分子と無機物などのハイブリッド化の技術も進み大発展を続けている。自動車は言うに及ばず、宇宙・航空機、家電、コンピュータ、携帯電話、衣料、医療、土木建築材料、塗料、包装材料などハイテク製品から日用品に至るまで、高分子関連材料のない生活は考えられない。高分子関連材料にかかる期待はますます大きくなっている。

高分子材料の開発における最大の問題点は、その分子構造と巨視的物性・機能が簡単に結びつかないことである。つまり、高分子鎖の化学構造、立体構造、分子量と分布、末端基、ブロック・グラフト、シーケンスなどの一次構造を精密に制御しても、材料の巨視的物性は一意的には決まらない。これは高分子材料内に相分離構造、結晶・球晶構造、非晶構造などの高次構造が存在し、これらの不均一構造が材料の巨視的物性に大きな影響を与えるからである。したがって、不均一構造と材料物性との間の相関関係を知ることが非常に重要であるが、現段階でこの関係が明らかになっているとは言い難い。これは、材料のマクロな物性を測定することが比較的容易であるのに対し、材料内部の不均一構造を正確に評価・解析することが困難であるからである。

最近、不均一構造を三次元的に観察するためのさまざまな顕微鏡法（“三次元イメージング法”）が急速に発達してきた¹⁾。三次元イメージング法によると、従来の評価・解析法では決して得られない構造情報の測定が可能となることもわかっている^{1,2)}。本来、三次元イメージング法という言葉にはハードウェア面だけでなく解析法も含めるべきであるが、本稿では、誌面の関係上、ハードウェア面の最近の進歩について述べる。解析法の最近の進歩に興味のある読者は論文³⁻⁷⁾あるいは総説^{1,2)}を参照されたい。

2. 三次元イメージング法の現状と問題点

2.1 三次元イメージング法の種類

高分子材料の三次元観察に有効な手法として、共焦点レーザーキャン顕微鏡法（Laser Scanning Confocal Microscopy, LSCM）⁸⁾、X線CT法（X-ray Computerized Tomography, X線CT）⁹⁾、三次元NMR顕微鏡法（3D NMR）¹⁰⁾、透過型電子線トモグラフィー法（Transmission Electron Microtomography, TEMT）¹¹⁾などが知られている^{1,2)}。図-1にそれぞれの顕微鏡法の守備範囲を模式的に示した。ナノメートルサイズの構造の観察にはTEMT、ミクロンサイズの構造観察にはLSCM、3D NMRやX線CTが適していることがわかる¹²⁾。

2.2 ミクロンサイズの構造を対象とする三次元イメージング法

LSCMはレーザを光源とするため、比較的透明な試料の三次元観察に適しており、高分子材料のみならず生体・医学関連の研究でも盛んに用いられている¹³⁾。高分子に関係した研究例と

〔氏名〕 じんない ひろし
〔現職〕 京都工芸繊維大学工芸科学研究科生命物質科学域高分子機能工学専攻准教授
〔趣味〕 読書、ドライブ
〔経歴〕 1988年京都大学工学部高分子学科卒業。1993年京都大学大学院工学研究科博士課程終了。1993～1998年科学技術振興事業団 研究員。1998～2002年京都工芸繊維大学 講師。2002～2007年京都工芸繊維大学 助教授。2007年～現職。2006年度(社)高分子学会Wiley賞受賞。2007年ドイツ顕微鏡学会Ernst-Ruska-Award受賞。

〔氏名〕 かわせ のぼる
〔現職〕 (株)日東分析センター ナノ構造解析研究部 部長
〔趣味〕 水泳、ギター、カメラ
〔経歴〕 1990年京都大学理学研究科（化学専攻）修士課程修了。1990年～(株)東レリサーチセンター 勤務。1997年～(株)関西新技術研究所（KRI）勤務。2001年～現在(株)日東分析センター 勤務。2002年博士号（理学）取得（京都大学理学研究科）。

〔氏名〕 かとう みつろう
〔現職〕 (株)日東分析センター ナノ構造解析研究部 第4研究室 室長
〔趣味〕 野球、バイクツーリング
〔経歴〕 1996年同志社大学大学院工業科学研究科博士前期課程修了。1996年～石川島播磨重工業(株)勤務。1998年～大阪大学大学院医学系研究科博士後期課程中退。2000年～現在(株)日東分析センター勤務。2005年～現在京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科博士後期課程在学中。

受付日：2007年5月8日 受理日：2007年8月7日

Three-Dimensional Visualization of Polymeric Materials

Hiroshi JINNAI*, Noboru KAWASE** and Mitsuro KATO**

*京都工芸繊維大学工芸科学研究科生命物質科学域高分子機能工学部門

京都市左京区松ヶ崎御所海道町（〒606-8585）

**株式会社日東分析センターナノ構造解析研究部
大阪府茨木市下穂積1-1-2（〒567-8680）

図-1 各種三次元イメージング法の測定可能範囲。LSCM：共焦点レーザスキャン顕微鏡，X-ray CT：X線CT，3D NMR：三次元核磁気共鳴イメージング法，TEMT：透過型電子線トモグラフィー法

しては、高分子混合系のスピノーダル分解過程においてあらわれる共連続相分離構造^{14,15)} やせん断流動下での非相溶ブレンドの三次元観察¹⁶⁾ などがある。

高分子に関連した工業材料の多くは不透明であり、レーザを光源とし反射光（蛍光）により結像するLSCMでは三次元観察が難しいことが多い。このような不透明試料には透過力に勝るX線を線源とするX線CTのほうが適している。しかしながら、一般的なX線CTでは、物質のX線に対する吸収の差を使ってコントラストを得るため、軽元素からなる高分子のみで構成される材料では（コントラスト不足のために）構造観察が困難であることが多い。これが高分子分野でX線CTがあまり普及していない一番の理由と思われる。解決策としては、観察対象部位への重元素のドーピングなどの工夫が行われている。たとえば、ポリスチレン（PS）／ポリメチルメタクリレート（PMMA）高分子混合系の相分離構造は、PSとPMMAのX線吸収の差が非常に小さいために（相分離していても）構造が見えない。PSに少量の臭素を付加することでX線CTによる三次元観察が初めて可能となる^{9,17)}。これに対して、高分子と無機成分（たとえばガラスファイバーなど）の複合材などの三次元観察は、構成要素間の吸収係数の差が大きくコントラストが強いため、比較的容易である。

最後になるが、NMRによる三次元イメージングも行われている^{10,18)}。ほかの実験手法が高分子の濃度によりコントラストを得ているのに対して、NMRでは“高分子の動き”を観察することが可能である点で特徴がある。しかし、以上の三種類の顕微鏡法の分解能は最大でも1μm程度に留まっており、サブミクロンの三次元構造の評価には役不足であることに注意されたい。

2.3 ナノメートルスケールの構造を対象とする三次元イメージング法

TEMTは透過型電子顕微鏡（TEM）に計算機トモグラフィー法（Computerized Tomography, CT）を応用してナノメートルスケールの不均一構造の三次元観察を可能とする方法である。昨今のナノテクノロジーブーム¹⁹⁾もあり、材料科学一般でTEMTが非常に注目を集めている。高分子科学分野では、1988年のR. J. Spontakのブロック共重合体シリンダー状マイクロ相分離構造に始まり²⁰⁾、その後、Spontakら²¹⁾、Radzilowskiら²²⁾、筆

者ら^{2-5,7,23)} によるブロック共重合体のマイクロ相分離構造の三次元観察・解析へと広がった。また、材料科学に範囲を広げると、金属合金などの分野で少数の研究例が存在する^{24,25)}。

高分子ブロック共重合体のマイクロ相分離構造²⁶⁾ はTEMTによる構造研究の格好の例である。マイクロ相分離構造は高分子統計力学の観点から盛んに研究されてきたが、最近では、ナノ多孔体^{3,27,28)}・燃料電池のセパレータ（プロトン伝導膜）・高密度磁気記憶媒体²⁹⁾ など実用材料への展開が盛んである。これらの先端材料における空隙率・強度・拡散などの諸特性は、球状・シリンダー状・ラメラ状・共連続状などのマイクロ相分離構造のうちどの三次元形態を選択するかによって大きく左右される。用途に適したマイクロ相分離構造を作製するには、ブロック共重合体の一次構造と出現する三次元ナノ構造の相関関係の深い理解が必要となる。また、この相関関係は「ナノ構造の中で高分子鎖がどのようにパッキングされているか」という高分子鎖の統計力学の重要な問題³⁰⁾ でもあるから学術的にも重要であることは言うまでもない。

このほか、粘土などの無機物質を高分子中に分散させることによる耐火性・高弾性率・気体遮へい性などの機能の付与³¹⁾、ゴムマトリックスにカーボンブラック（CB）やシリカナノ粒子などを混合し機械強度や電気伝導性を付与した材料³²⁾ など、「ナノコンポジット材料」とか「ナノフィラー材料」と呼ばれる材料も実用的な観点からTEMTによる研究の対象となっている。後者は、タイヤのトレッドゴムのモデル系そのものであり、タイヤのグリップ性能、耐摩耗性などの観点からも面白い。これらの材料では、無機分子やCBなどのフィラーの三次元分散状態が材料の物性と密接に関連しているはずであるから、これらの分散を制御することが非常に重要となる。「制御された三次元構造物を作作できるかどうか」は材料開発の鍵であるが、そのためには意図した三次元構造が本当に実現されているのか確認・評価する必要がある。TEMTはそのような評価のための強力なツールであり、「ナノテクノロジーのキーテクノロジー」と言っても過言ではない。

しかしながら、現状のTEMTは次の二つの点で未だ不完全である。問題点の一点目は再構成される三次元像の分解能に異方性が存在することであり、二点目は高分子材料開発に必要な“厚い”試料の三次元観察が難しいことである。

まず、前者について述べる。試料高傾斜時におけるホルダ先端のボールピースとの干渉、平板状試料の傾斜にともなう画質の劣化、などの理由により傾斜角度が±60°程度に制限される。このため現在のTEMTでは透過像を観察できない試料投影角度があり、この部分を“missing data-range”（情報欠落領域）と呼ぶ。従来、このmissing data-rangeにより生じる分解能の異方性・本来存在しないゴースト像の出現などが大きな問題となってきた。定量性を求められる材料分野において、こうしたゴースト像は重大な欠陥となり得るが、最新の信号復元技術によってもこれを完全に補正することは困難である³³⁾。このmissing data-range問題の解決には、CTの原理に忠実になるべく全方位に近い広い傾斜角度範囲からの透過像撮影が本質である。これを実現するために（装置の改良とともに）試料側の改良も試みられている^{34,35)}。詳細は3.1項で述べる。

次に、試料厚みの問題についてであるが、加速電圧 200 kV の線源を用いる場合、高分子試料で観察できる試料の厚みは数十～300 nm 程度にすぎない。この試料厚みは、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造の観察などには最適と言えるが、試料内部の不均一構造の大きさが数百 nm の場合、苦勞して三次元観察を行っても実質上は TEM で得られる二次元透過像と何ら変わらないということになる (図-6 を参照のこと)。しかも、高分子材料の機能の多くは、実はこのスケールの不均一構造により発現するらしい。つまり、高分子ナノテクノロジーは、実は、“サブミクロンテクノロジー” と言うべきかもしれない。現状の TEM はサブミクロンスケールの立体観察には適していない。前項で述べたように、LSCM などの分解能も 1 μm 程度であり、サブミクロンスケールは三次元イメージング法にとっては “missing spatial zone” とでも言うべき状態にある。この問題に対する解決法の一例は 3.2 項に述べる。

3. 三次元イメージング法の最近の進歩と今後

3.1 TEM の最近の進歩と今後の展望

完全な CT 再構成を実行するには全方位からの投影像が必要である。最近、筆者らは上述の missing data-range 問題を解決する方法を世界で初めて提案した³⁴⁾。まず、直径 3 mm の TEM 用のグリッドを実体顕微鏡下で図-2 (a) に示すように加工した。TEM 用の試料ホルダの先端部分にも図-2 (b) に示すような加工を施し、グリッドの先端部分 (図-2 (a) の矢印部分) が試料

図-2 理想的 TEM の実現のために装置面に行った工夫: (a) Mo グリッドと (b) 試料ホルダに対する加工。図-3 に作製法を示したロッド状高分子ナノコンポジット試料は (a) の矢印部分に存在する。グリッドおよび試料ホルダの中心線が一致するように注意深くグリッドをマウントした。(b) のようにロッド状試料を試料ホルダ先端に突き出させることで $\pm 90^\circ$ 回転を可能とした。

ホルダの中心に一致するように、加工済みグリッドをマウントした。次に、 ZrO_2 /熱硬化性高分子ナノコンポジットをグリッド先端部分に接着し、図-3 (a) に示すように収束イオンビーム (Focused-Ion Beam, FIB) 装置でロッド状に整形・加工した。FIB 加工により得られたナノコンポジットの TEM 像を図-3 (b) に示す。このようなロッド状の試料では、(通常の TEM 観察に用いられる) 平板状の切片とは異なり、試料の回転にともなう厚みの変化が起こらない。したがって、傾斜角度の増大にともなう透過率の減少、すなわち、画質の劣化は問題ではなくなる。

筆者らは、図-3 (c) のような TEM 像を傾斜角度 1° ごとに $\pm 90^\circ$ 回転しながら撮影し完全な CT を実現した。181 枚の傾斜 TEM 像を三次元再構成したものが図-4 (a) である。同じデー

図-3 (a) FIB によるナノコンポジット材料のロッド状試料への整形過程の模式図。(b) & (c) ロッド状ナノコンポジット材料の TEM 像。黒い粒子は ZrO_2 。

図-4 ZrO_2 /高分子ナノコンポジットの三次元再構成結果。(a) $\pm 90^\circ$, (b) $\pm 60^\circ$ の傾斜像を用いて三次元再構成を行った。白い粒子が ZrO_2 である。電子線は Z 軸方向から入射する。スケールバーは 100 nm。

図-5 高分子ナノコンポジット中ZrO₂フィラーの分散性評価。(a) 三次元再構成像を2値化し、(b) 独立したフィラーの重心間距離(第1, 2, 3近接。挿入図参照)をヒストグラム化した。

タから最大傾斜角度 $\pm 60^\circ$ の条件のもと再構成した三次元像(図-4 (b))と比較すると、全方位傾斜による画質の向上は明らかであろう。図-4 (a)において、どの方向の断面像も画質が等価であることに注目されたい。 $\pm 60^\circ$ 傾斜の場合には図-4 (b)に示すように、CTの再構成演算を行ったXZ断面で上下部分が“ボケる”し、YZ断面像ではロッドの輪郭さえ曖昧になってしまう。 $\pm 60^\circ$ 傾斜測定での分解能が1 nmであったが³⁾、われわれの実践した全方位投影TEMでは分解能は0.5 nm程度であった。また、図-4 (a)よりZrO₂粒子の体積分率を計測すると5.5 vol %であり、これは仕込み値と正確に一致した。きわめて定量的な三次元画像が得られている証拠である。このような三次元画像を用いると、ナノコンポジット材料の物性を左右するフィラーの分散性も正確に三次元的に評価できる。図-5にその一例を示すが、再構成像にアーティファクトが含まれていないため、正確にZrO₂フィラーの表面位置を決定して2値化をすることが可能であり、さらにこのデータをもとに各フィラーの重心位置を導出し、重心間距離(図では第1～第3近接)のヒストグラム化も容易にできる。この試料の場合、重心間距離約30 nmの位置(フィラーの体積分率とフィラー平均粒径から判断して妥当な距離)を中心に明瞭なピーク形状が認められ、本試料のフィラー分散性は良好であることが確認された。

なお、熱硬化性高分子だけでなく熱可塑性高分子やゴム材料からも図-3に示すようなロッド状試料の作製が可能であり、今後は、このような全方位投影TEMが主流になっていくことと期待している。ただし、この全方位投影TEMの問題点は、ロッド状試料から得られる観察体積が平板状試料を使った場合のそれに比べるとはるかに小さいことである(加速電圧200 kVのTEMで観察できるロッドの直径は最大300 nm程度である)。つまり、現状では再構成画像の定量的性と観測体積は両立しない。これは、現状のTEMが、分子・原子を観察するための超高分解能に最適化された光学系をもつTEM上で半ば“むりやり”

CTを実現するための暫定機にすぎず、電子線トモグラフィーに必要な長焦点で透過力に優れた光学系を備えていないことに原因がある。将来的には、500 nm程度の直径のロッド状試料の三次元観察を可能とするTEM専用機の開発が必要である*。

3.2 サブミクロンスケールの三次元イメージング法

多くの高分子材料において物性発現に寄与する不均一構造はサブミクロンサイズであることから、この大きさの構造を三次元的に可視化することが今後ますます重要になると予想される。最近、新しい要素技術の開発とそれらの高分子への適用ノウハウの発展にともなって、これまで困難であったサブミクロンスケールの三次元可視化を可能とする評価手法が提案され始めている。これらの装置は未だ開発途上であり、高分子材料への応用についてはいくつか越えなくてはならないハードルがあるものの将来性を感じさせる手法である。以下に二種類の評価法について、その概要と問題点・将来性について述べる。

現在汎用的に使われているX線CTは、コーンビーム型の光学系³⁶⁾を用いており、その分解能はX線の出射径によるところが大きい。しかし、この出射径は最新のものでも1 μm より少し小さい程度であり、これが現在のX線CTの高分解能化を阻む一因となっている。この問題に対して、走査型電子顕微鏡の光学系を利用してX線の出射径を数十nmにすることで高分解能を達成しようとする試みもある³⁷⁾。

そもそも、X線は可視光に比べて波長が短く回折限界に制限されないため、本来ナノメートルスケールの微小な構造を観察することができるはずである。しかし、X線は普通の物質ではほとんど屈折しないため集光するのに特別な素子が必要とするが、これまでは適当な素子が存在しなかったこともX線CTの分解能が上がらない原因であった。最近、電子線リソグラフィーの進歩によりフレネルゾーンプレート(Fresnel Zone Plate, FZP)の製作が可能となったことで、X線結像系を実現することが可能となりX線CTの分解能は100～200 nm程度まで飛躍的に上昇した³⁸⁾。

このようなX線を線源として用いたCTに対して、FIBと走査型電子顕微鏡法(Scanning Electron Microscopy, SEM)を組み合わせて、FIBにより試料の表面を削りながらSEMで切断面を観察することでサブミクロンオーダーの三次元構造を観察することのできる装置(本稿では“FIB-SEM”と呼ぶ)も出現している。FIBは高密度のGaイオンレーザを試料に照射して加工を行うため、レーザ照射位置で局所的な発熱を生じ、また、同時に試料も帯電する。前者は高分子にダメージを与え、後者は試料にドリフトが生じさせ精密加工を阻害することから、これまで高分子材料へのFIBの適用はほとんどなく、FIB-SEMは専ら半導体などの加工、観察に用いられてきた。最近、新原らにより熱可塑性高分子をFIBで自由自在に加工できることが示され、FIB-SEMの高分子材料への道が拓かれた³⁹⁾。

このような背景のもと、FIB-SEMを用いてあるブロック共重合体のラメラ構造を三次元観察した結果を図-6に示す⁴⁰⁾。左側がFIB-SEM観察例、右側が同じ試料をTEMで観察した結果である。このブロック共重合体のラメラ構造のドメイン周期は約110 nmであり、TEMでは厚み約240 nmの試料を観察しているにもかかわらず、実質的に二次元的な構造情報しか得られて

* 加速電圧1000 kVの超高压電子顕微鏡を用いれば、厚み1 μm の高分子試料のトモグラフィーを行うことも可能であるが、超高压電子顕微鏡は高価(10億円以上)でありきわめて特殊である。本稿では加速電圧200 kV程度の一般的な電子顕微鏡を前提としている。

図-6 Poly (styrene-block-isoprene) ブロック共重合体のラメラ状マイクロ相分離構造の (a) FIB-SEM および (b) TEM による観察例。ラメラの構造周期は約 110 nm である。三面図形式で表現した。図中、白い部分は OsO_4 により染色されたイソプレン相である。それぞれの断面図中の線はほかの断面の位置を示す。(c) に示すのは (a) に相当する三次元像である。図の上側がキャスト膜表面であり、 OsO_4 による染色は膜表面だけでなく内部数 μm まで及んでいることがわかる。FIB-SEM では TEM よりも大きな体積を観察できることがわかる。詳細については文献 40) に詳しい。

いない。それに対して、FIB-SEM では一辺が数 μm に及ぶ大きな体積での三次元像が得られており試料中のラメラが見事に捉えられている。FIB-SEM が破壊的な観察法であることはこの評価手法の原理上避けられない問題点であるが、それでも、広範囲の高分子関連材料への応用に対するノウハウが蓄積されてくれば、簡便にサブミクロンサイズの構造を観察する手法として発展することは間違いない。

以上、サブミクロンスケールで三次元構造評価を可能とする評価法について概要を説明した。このような新規法が出現しつつあることは、高分子の不均一構造の評価に次の新展開をもたらすものとして歓迎すべきことである。しかし、これらの評価法がすぐに高分子材料に適用できるかというところでもない。たとえば、X 線 CT では X 線の (物質による) 吸収の違いによるコントラストを用いていることはすでに述べた。少なくとも現状では、(軽元素からなる) 高分子試料に対するコントラストの弱さが X 線 CT の高分子分野への浸透を妨げている大きな原因と言える。対応策としては、重元素による高分子の修飾あるいは選択エッチングなどのコントラスト増強手段がある。しかし、これらの手段は観察に制限を加え、構造自体に変化を及ぼす可能性もある。言うまでもなく、何ら処理を施さなくてもコ

ントラストを生成できる手段があれば、それに越したことはない。X 線の位相検出を行えば、吸収に頼る方法より約 1000 倍の感度向上が見込めることがわかっており⁴¹⁾、その高い感度は、生体組織の無造影観察⁴²⁾、重元素ラベルされていない PS/PMMA 高分子ブレンドの共連続構造の観察などにより実証されている^{43,44)}。実は位相による結像は電子顕微鏡でも試行されており、現状の OsO_4 や RuO_4 などの重金属による“染色”によるコントラスト増強が不要になる可能性がある⁴⁵⁾。さらに、放射光施設の大強度 X 線源を利用するなどして、超高分解能 X 線 CT に“時間”軸を加えた“四次元イメージング法”も実現可能と思われる。これが実現すれば、加熱中や延伸などの外場の印加における試料中の構造変化を三次元的に捉えることが可能となり、高分子の自己秩序化の物理の解明や高分子新規材料の開発に大きく資することは確実である。

謝 辞

本稿で紹介した研究は、西 敏夫教授 (東工大)、中濱精一 名誉教授 (東工大)、西岡秀夫氏 (日本電子株) に多大なるご指導・ご協力をいただいた成果である。また、研究資金面では「精密高分子技術プロジェクト」を通じて NEDO (独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構) から援助をいただいた。ここに心から謝意を表するものである。

文 献

- 1) 陣内浩司, 西川幸宏, 西 敏夫: 高分子論文集, **62** [10], 488 (2005).
- 2) H. Jinnai, Y. Nishikawa, T. Ikehara, T. Nishi: *Advances in Polymer Science*, **170**, 115 (2004).
- 3) H. Nishioka, K. Niihara, T. Kaneko, J. Yamanaka, Y. Nishikawa, T. Inoue, T. Nishi, H. Jinnai: *Compos. Interfac.*, **13** [7], 589 (2006).
- 4) H. Jinnai, T. Kaneko, H. Nishioka, H. Hasegawa, T. Nishi: *The Chem. Rec.*, **6**, 267 (2006).
- 5) H. Jinnai, H. Watashiba, T. Kajihara, M. Takahashi: *J. Chem. Phys.*, **119** [14], 7554 (2003).
- 6) 西川幸宏, 陣内浩司, 長谷川博一: 高分子論文集, **58** [1], 13 (2001).
- 7) H. Jinnai, Y. Nishikawa, R. J. Spontak, S. D. Smith, D. A. Agard, T. Hashimoto: *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 518 (2000).
- 8) T. Wilson: in *Confocal Microscopy*, edited by T. Wilson (Academic Press, London), p.1, (1990).
- 9) 西川幸宏, 楠本竜也, 新原健一, 西 敏夫, 陣内浩司: 機能材料, **25** [8], 18 (2005).
- 10) 黒木重樹: 機能材料, **25** [7], 24 (2005).
- 11) J. Frank: “Electron Tomography- Three-Dimensional Imaging with the Transmission Electron Microscope”, Plenum, New York (1992).
- 12) 西 敏夫: 機能材料, **22** [10], 7 (2002).
- 13) “Handbook of Biological Confocal Microscopy,” 2nd ed., James B. Pawley Ed., Plenum Press, New York and London 1995.
- 14) H. Jinnai, T. Koga, Y. Nishikawa, T. Hashimoto, S. T. Hyde: *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2248 (1997).
- 15) H. Jinnai, Y. Nishikawa, H. Morimoto, T. Koga, T. Hashimoto: *Langmuir*, **16** [9], 4380 (2000).
- 16) H. Orihara, Y. Ikeyama, S. Ujiie, A. Inoue: *J. Rheol.*, **47**, 1299 (2003).
- 17) 真下成彦, 南川直史, 上杉健太郎, 陣内浩司: 高分子論文集, **60**, 373 (2003).

- 18) S. Koizumi, Y. Yamane, S. Kuroki, I. Ando, Y. Nishikawa, H. Jinnai : *J. Appl. Polymer Sci.*, **103**, 470 (2007).
- 19) 小島 弦 : 工業材料, **51**, 18 (2003).
- 20) R. J. Spontak, M. C. Williams, D. A. Agard : *Polymer*, **29**, 387 (1988).
- 21) J. H. Laurer, D. A. Hajduk, J. C. Fung, J. W. Sedat, S. D. Smith, S. M. Gruner, D. A. Agard, R. J. Spontak : *Macromolecules*, **30**, 3938 (1997).
- 22) L. H. Radzilowski, B. O. Carragher, S. I. Stupp : *Macromolecules*, **30**, 2110 (1997).
- 23) K. Yamauchi, K. Takahashi, H. Hasegawa, H. Iatrou, N. Hdjichristidis, T. Kaneko, Y. Nishikawa, H. Jinnai, T. Matsui, H. Nishioka, M. Shimizu, H. Furukawa : *Macromolecules*, **36**, 6962 (2003).
- 24) P. A. Midgley, M. Weyland : *Ultramicroscopy*, **96**, 413 (2003).
- 25) A. J. Koster, U. Ziese, A. J. Verkleij, A. H. Janssen, K. P. de Jong : *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9368 (2003).
- 26) I. W. Hamley : "Block Copolymer", John Wiley & Sons, New York (2004).
- 27) 竹内 雍 : "多孔質体の性質とその応用技術", フジテクノシステム, 東京 (1999).
- 28) S. Ndoni, M. E. Viglid, R. H. Berg : *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13366 (2003).
- 29) 平岡俊朗 : 工業材料, **51**, 31 (2003).
- 30) M. W. Matsen, F. S. Bates : *J. Chem. Phys.*, **106**, 2436 (1997).
- 31) 岡本正巳 : 機能材料, **22**, 27 (2002).
- 32) 駒井泰美 : "ゴム材料の配合技術とナノコンポジット", 糊谷信三, 西 敏夫, 山口幸一, 秋葉光雄編, シーエムシー出版, 東京, 8章 (2003).
- 33) 斉藤恒雄 : "画像アルゴリズム", 近代科学社, 東京都 (1993).
- 34) N. Kawase, M. Kato, H. Nishioka, H. Jinnai : *Ultramicroscopy*, **107**, 8 (2007).
- 35) D. P. Barnard, J. N. Turner, J. Frank, B. F. McEwen : *J. Microscopy*, **167**, 39 (1992).
- 36) Y. Liu, P. A. Penczek, B. F. McEwen, J. Frank : *Ultramicroscopy*, **58**, 393 (1994).
- 37) L. Brownlow, S. Mayo, P. Miller, J. Sheffield-Parker : *Microscopy and Microanalysis*, **20** [2], 13 (2006).
- 38) K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki, T. Inoue, Y. Iwamoto, K. Takehara, T. Murata : *IMC16 Conf. Proc.*, 1044 (2006).
- 39) K. Niihara, T. Kaneko, T. Suzuki, Y. Sato, H. Nishioka, Y. Nishikawa, T. Nishi, H. Jinnai : *Macromolecules*, **38** [8], 3048 (2005).
- 40) M. Kato, T. Ito, Y. Aoyama, K. Sawa, T. Kaneko, N. Kawase, H. Jinnai : *J. Polymer Sci. B Polymer Phys.*, **45**, 677 (2007).
- 41) A. Momose, J. Fukuda : *Med. Phys.*, **22**, 375 (1995).
- 42) A. Momose, T. Takeda, Y. Itai, K. Hirano : *Nature Med.*, **2**, 473 (1996).
- 43) 百生 敦, 藤井明子 : 機能材料, **25** [8], 12 (2005).
- 44) A. Momose, A. Fujii, H. Jinnai, H. Kadowaki : *Macromolecules*, **38** [16], 7197 (2005).
- 45) M. Tosaka, R. Danev, K. Nagayama : *Macromolecules*, **38** [19], 7884 (2005).