

## 研究 成 果

<p>サブテーマ名：2-3 高分子表面、薄膜のキャラクタリゼーション (各種プローブを用いたナノ構造材料の評価技術の開発)</p>
<p>サブテームリーダー(所属、職名、氏名) 放射光ナノテク研究所 (コア研究室) 松井 純爾</p> <p>研究従事者(所属、職名、氏名) 放射光ナノテク研究所 (コア研究室) 漆原 良昌、李 雷、横山 和司 神戸大学 小寺 賢、西野 孝</p>
<p>研究の概要、新規性及び目標</p> <p>①研究の概要 各種プローブ(電子線、レーザー、サーマルプローブ、X線)を用いて、ナノ粒子コンポジットに代表されるナノ構造材料の局所領域における構造・物性を評価する技術を開発する。本テーマでは、下記の2つの評価技術の開発を行った。</p> <p>i) 電界放出型走査電子顕微鏡によるナノ粒子コンポジット材料の変形過程の<i>in situ</i>観察技術の開発 ii) 各種マイクロプローブによる局所構造評価</p> <p>②研究の独自性・新規性 i) 電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用い、非導電性のナノ粒子コンポジット材料に外部応力を印加した際の充てんナノ粒子の挙動を<i>in situ</i>観察する。本手法では、透過電子顕微鏡のように試料を薄片化する必要はないため、観察と同時に物性評価(応力-ひずみ曲線)が可能である。FE-SEMの利点を生かし、非導電性試料に対してナノ粒子が観察可能なほどの高分解能で変形挙動を<i>in situ</i>観察した研究例はなく、研究価値は高い。 ii) 局所領域(例えば材料界面など)を評価できる手法は限られており、これまでの研究例では、主に単一手法による構造・物性評価しか行われておらず、局所領域で生じている複雑な現象を解明するには限界があった。本研究の目的は、複数のマイクロプローブによる複合的な局所分析、特に兵庫県ビームラインBL24XU@SPRing-8が保有するX線マイクロビーム技術とのコラボレーションも目的の一つであることから、独自性が高く、新規な取り組みである。</p> <p>③研究の目標(フェーズ毎に数値目標等をあげ、具体的に) i) フェーズI: FE-SEMを用いた<i>in situ</i>観察手法の確立 フェーズII: 参画企業の試料への本手法の適応 ii) フェーズI: マイクロプローブ分析手法の確立と課題抽出 フェーズII: 複数のマイクロプローブによる局所分析の比較検討</p>
<p>研究の進め方及び進捗状況(目標と対比して)</p> <p>i) フェーズI: FE-SEMを用いた<i>in situ</i>観察手法の確立(目標達成) (1) FE-SEM内で動作可能な応力印加装置の開発 (2) 非導電性試料(ナノ粒子充てんゴム材料)の観察法の確立 (3) 変形中のナノ粒子の挙動観察 フェーズII: 参画企業の試料への本手法の適応(目標達成) (株)アシックスの試料(ナノシリカ充てんイソブレンゴム)への本手法の適応</p> <p>ii) フェーズI: マイクロプローブ分析手法の確立と課題抽出(目標達成) (1) 走査型サーマル顕微鏡(SThM)による高分子ラミネートフィルム界面評価法の確立 (2) 顕微マイクロラマン分光法(<math>\mu</math>-Raman)の空間分解能、シグナル波数分解能の評価 フェーズII: 複数のマイクロプローブによる局所分析(目標達成率: 80%) (1) 各種マイクロプローブによる高分子ラミネートフィルム界面厚みの評価(進行中) (2) <math>\mu</math>-Ramanと高平行マイクロビームX線回折(高平行<math>\mu</math>-X線回折)によるstrained-Si/SiGe結晶の評価(進行中)</p>
<p>主な成果 具体的な成果内容: i) FE-SEMによるナノ粒子コンポジット材料の変形過程の<i>in situ</i>観察技術の開発 FE-SEMの電磁光学系に影響を与えることなく動作する応力印加装置を開発することにより、材料に印加された応力を検出しつつ、一軸引張された材料の表面モルフォロジーを高空間分解能で観察することが可能となった。本装置と無蒸着観察法、電子線照射損傷低減観察法を組み合わせることにより、電子線により非常にダメージを受けやすい非導電性のゴム材料においても変形中の表面モルフォロジー変化を観察することができた。開発した<i>in situ</i>観察技術では、ゴム中に分散したナノシリカ粒子、少なくとも直径100nm以下の粒子が識別できたことから、ナノ粒子コンポジット材料</p>

の変形過程を直接観察できる強力な分析技術の一つであることが明らかになった。

ii) 各種マイクロプローブによる局所構造評価

(1) SThMを用いて、材料の熱物性という観点から高分子ラミネートフィルム界面の評価を行った結果、熱伝導率マップ測定により界面の厚みを評価できることを見出した。本手法では素材間で異なる熱伝導率を利用し、界面で観察される中間領域を界面相（分子が相互拡散した相）と定義した。他のマイクロプローブ分析、 $\mu$ -Raman（プローブ径：400nm以下）および $\mu$ -X線回折（プローブ径：1 $\mu$ m以下）と比較検討することで評価の妥当性を確保することができた。本手法の空間分解能は1.5 $\mu$ m以下であり、化学構造が同種である高密度ポリエチレン/低密度ポリエチレンラミネートフィルムでさえ評価可能な分析能力があることが明らかになった。

(2)次世代トランジスタとして期待されている strained-Si/SiGe 結晶は、 $\mu$ -Ramanにより strained-Si 層が面内にクロスハッチ状のひずみ分布を持つこと、高平行 $\mu$ -X 線回折の等傾斜マップ測定により SiGe 層の格子面傾斜が同様にクロスハッチ状に分布していることが明らかとなっている。本研究では、試料劈開面を基準にすることで、初めて両手法による同一試料の同一位置の分析を可能にし、strained-Si 層のひずみ分布生成機構を SiGe 層の格子面傾斜の観点から検討した結果、結晶転位発生により格子面が傾斜し（等傾斜マップで傾斜が最大）、同時に圧縮ひずみの部分的な開放が行われていることが実証することができた。以上のことから、strained-Si 層のひずみ分布は、下記の3つのステージに経て形成されたことが推定された。第1ステージ：結晶転位の発生する前 → 圧縮ひずみ；大、第2ステージ：部分的に結晶転位が発生（転位付近で格子面傾斜；大） → 圧縮ひずみ；中、第3ステージ：結晶転位が十分に進行 → 圧縮ひずみ；小。

特許件数：0 論文数：3（1；受理、1；査読中、1；査読なし） 学会発表件数：30

研究成果に関する評価

1 国内外における水準との対比

i) 材料の変形過程を走査電子顕微鏡で *in situ* 観察した研究例は少なくないが、本テーマで検討したように非導電性のゴム材料をターゲットとし、かつナノ粒子を観察できるほどの高分解能で行った例はなく、当該研究分野をリードしていると考えられる。

ii) 「研究の独自性・新規性」で言及したように、SThM、 $\mu$ -Ramanというマイクロプローブ分析法に加えて、兵庫県ビームラインBL24XU@SPRING-8が保有するX線マイクロビーム分析法（X線回折法）を用い、局所領域を総合的に評価している点において、国内外ともに研究例はなく、当該研究分野をリードしていると考えられる。

2 実用化に向けた波及効果

本テーマでは分析技術の開発を行っており、直接的に製品開発、利益につながるものではないが、本手法を用いることで材料開発上の重要な知見を得ることができ、結果として産業界に貢献できるものと考えられる。

残された課題と対応方針について

i) 本テーマで開発した一軸引張変形過程の *in situ* 観察技術により、ナノ粒子凝集体の構造変化に関する重要な知見を得ることができた。今後は一軸引張だけでなく、様々な変形（曲げ、せん断など）に対応できるように応力印加装置の改造および基礎データの蓄積を行っていきたい。

ii) 本テーマの検討において、複数のマイクロプローブ分析を同一試料の同一位置で行う必要があること再認識した。現在、高精度でしかも任意の位置で分析箇所を合わせることでできる技術の開発を検討しており、今後も早期実現ができるように引き続き開発を進めていきたい。

	J S T 負担分 (千円)							地域負担分 (千円)							合 計
	15 年度	16 年度	17 年度	18 年度	19 年度	20 年度	小計	15 年度	16 年度	17 年度	18 年度	19 年度	20 年度	小計	
人件費	0	7,232	16,764	1,970	13,460	7,959	47,385	0	1,778	0	0	0	0	1,778	49,163
設備費	0	0	40,194	62,940	0	0	103,134	0	0	0	0	0	0	0	103,134
その他研究費 (消耗品費、材料費等)	1,948	11,972	14,195	21,219	9,671	4,787	63,792	0	0	0	0	0	0	0	63,792
旅費	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
その他	0	0	0	0	0	0	0	0	222	0	0	0	0	222	222
小 計	1,948	19,204	71,153	86,129	23,131	12,746	214,311	0	2,000	0	0	0	0	2,000	216,311

代表的な設備名と仕様 [既存（事業開始前）の設備含む]

J S T 負担による設備：高分解能走査電子顕微鏡、アルゴンイオンビーム断面試料製作装置、SEM応力印加装置、近接場レーザーラマン分光顕微鏡

地域負担による設備：