

は装置開発も一段落し、分析解析手法中心のテーマ構成へと見直した。

事業開始から平成18年度までは、上記の構成を基本に研究テーマが推移したが、平成19年度からは、企業の増加及び中間評価の意見に対応して、ナノ粒子コンポジット材料特有の特徴や現象に着目した研究テーマへと大きく変更した。

また、当該材料の理解が深まるに従い材料の局部の評価も重要となってきた。また、高輝度放射光の利点であるマイクロビームの高度化のためにも、分析対象試料上の特定の位置を高精度で容易に選べる技術が重要である。そこで、平成19年度から新たに「高精度位置決め状態分析技術の開発」を研究テーマに設けた。

事業開始から最終年度までの研究テーマの推移については図Ⅱ-1のとおりである。

(3) 研究成果

1) ナノ粒子の分散・凝集構造の解析

「研究の概要、新規性及び目標」

①研究の概要

全参画機関の個別の課題(表Ⅱ-6)を、ナノ粒子コンポジット材料に共通する特徴や現象から、ナノ粒子の合成、コンポジット化及びコンポジット化による機能発現に包括し、材料物性や現象等、本質的、科学的解明を目指した。その有力なツールとして、高輝度放射光による最先端分析解析技術を位置付けた。ナノ粒子の合成では、ナノ粒子の粒径、分布などの特性評価とナノ粒子生成過程の解明が主要課題であり、小角・超小角 X 線散乱を主力ツールとして評価を進めた。特に、合成過程の解明では、非破壊、高速(<msec)の時分割小角X線散乱技術を開発し、ナノ粒子生成のその場観察に成功した。コンポジット化及びコンポジット化による機能発現では、ゴム特性を支配するフィラーの高次階層構造の解析を進め、さらに動的歪下での構造変化を捉えることに成功し、長年推測の域を出なかったフィラー補強効果など機能発現機構の解明が大きく前進した。

②研究の独自性・新規性

複雑系材料で科学的理解が困難なナノ粒子コンポジット材料の研究開発に、異分野にまたがる企業が多く参加し、ナノ粒子合成、コンポジット化、機能発現機構の根本的な解明に取り組み、多くの成果を挙げ、かつ、事業化へも貢献した。高輝度放射光 X 線の優れた特性を、実環境下での非破壊、in-situ、SAXS/WAXS 同時測定などに有効に活かした。

③研究の目標

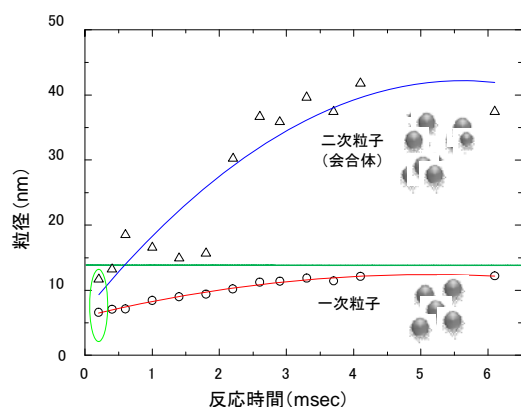
フェーズⅠ：課題解決に向けた手法の探索、実験を進める。

フェーズⅡ：共通現象の解明、参画機関に最適化しての研究開発を促進する。

「研究の進め方及び進捗状況(目標と対比して)」

a) ナノ粒子の合成

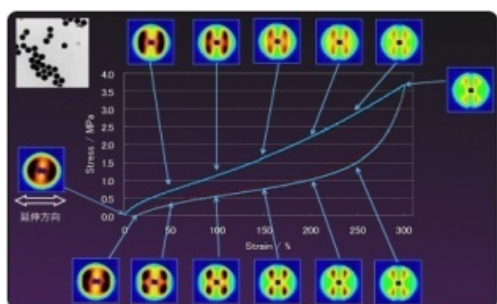
機能性ナノ粒子の合成制御には、ナノ粒子生成過程の解明が不可欠である。水溶液や酸溶液中での Ag、炭酸カルシウム、シリカ粒子などの課題に対し、反応過程のその場観察技術(各種反応セルと時分割小角 X 線散乱)を開発し、溶液中のナノ粒子生成過程のその場観察に成功し、目標を達成した。典型的な解析結果を図Ⅱ-4に示す。フレキシブル回路基板など直接描画配線用 Ag ナノ粒子の生成過程(イオン反応)の解析結果である。Ag イオンの溶液中での反応による粒子形成は非常に早く、一次粒子は 0.2 ミリ秒以下で核形成が始まり、4 ミリ秒で成長が終わる。また、二次凝集粒子もほぼ同じように成長する。この結果から、高効率の量産プロセスの構築、商品化を達成した。また、炭酸カルシウムやシリカでも反応過程の解明が進んだ。



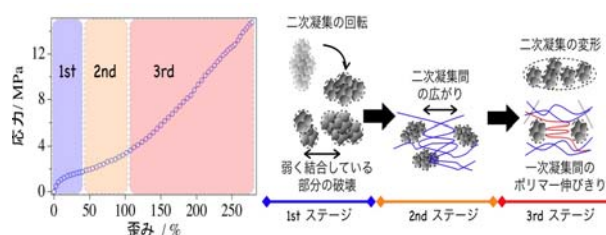
図Ⅱ-4 溶液反応による Ag 粒子の成長

b) コンポジット化による機能発現機構解明

フィラー充填により強度等が増大する「補強効果」を発現するが、その詳細な機構はいまだ解明されていない。補強効果の機構解明には、フィラーとゴムとの相互作用、さらに、動的歪下でのフィラーの凝集構造変化の解明が不可欠である。タイヤでは転がり抵抗低減とグリップ性向上という相反する特性をいかに両立させるかが環境対応型(低燃費)タイヤの開発ポイントである。ゴムの補強効果、エネルギーロス機構解明に向け、時分割2次元超小角X線散乱法により(図Ⅱ-5)様々なフィラー充填ゴムの動的歪下におけるフィラーの凝集構造、階層構造変化の観測に成功した。挿入図は2次元小角X線散乱パターンで、応力変形に伴うフィラー凝集構造の変化(図Ⅱ-6)が現れている。さらに、地球シミュレータを利用し、逆モンテカルロ法でこの構造解析に整合するフィラー分布モデルを構築し、有限要素法で動的歪下のフィラー凝集体/フィラー階層構造変化と歪分布(フィラー/ゴム界面間相互作用)の解析に成功した。さらに、材料開発を進める強力なツールを構築した意義も大きく、充分目標を達成した。他に靴底、CNT分散導電性シートなどの解析も進められ、評価技術及び材料特性の情報を集積した。



図Ⅱ-5 ゴムの応力歪曲線と小角X線散



図Ⅱ-6 延伸過程における凝集体構造変化

「主な成果」

- ・溶液反応にともなうナノ粒子の生成反応過程を解明した。
- ・フィラー分散構造の精密解析、動的歪下でのフィラー凝集体/フィラー階層構造変化を解明した。
- ・実環境下でのその場観察(in-situ)技術は産業上も意義が高い。

「研究成果に関する評価」

①国内外における水準との比較

ナノ粒子の生成過程、動的歪下でのフィラー階層構造変化の in-situ 評価・シミュレーションによる解明は、国際的にも優れた成果で、論文賞や国際会議の招待などを受けている。

②実用化に向けた波及効果

Ag ナノ粒子では実用化を達成し、タイヤでは材料開発を科学的に推進する強力なツールを得た。他の課題においても開発を科学的に進める強力なツールを得た。

「残された課題と対応方針について」

成果事例を有効に活用し、他の課題についても研究開発を加速させる。

2) ナノ粒子の表面・界面分子配列構造の解析

「研究の概要、新規性及び目標」

①研究の概要

ナノ粒子コンポジットから有機膜に対し、表面・界面構造解析を共通課題として取組んだが、内容が多様で個々の取組にならざるを得なかった。斜入射X線回折法とX線反射率測定法、硬X線励起光電子分光が強力なツールであった。ハードディスク用潤滑剤および透明高機能プラスチック基板では、評価手法も含め研究開発が進み、目標を達成した。また、液晶配向膜ではすでに評価実績があり、プロセス依存性の広範な解析を進め、機能発現の最重要支配要因を明確にした。

②研究の独自性・新規性

破壊しやすい有機薄膜の高分子薄膜の表面・界面の構造の非破壊評価を実現した。機能性プラスチック基板で、高充填粒子の規則性配列が透明化に導く新現象を、超小角 X 線散乱で解明した。

③研究の目標

フェーズ I : 課題解決に向けた手法の探索、実験を進める。

フェーズ II : 共通現象の解明、参画機関に最適化しての研究開発を促進する。

「研究の進め方及び進捗状況(目標と対比して)」

a) ハードディスク用潤滑剤の下地ダイヤモンドライクカーボン(DLC)への分子配列構造解析

テラビット級 HDD 記録媒体では 1~2nm の極薄の潤滑剤が要求される。フッ素系ポリエーテルを主骨格とする分子に、DLC との結合を担う環状官能基(フォスファゼン)を分子末端につけた新規潤滑剤が開発され、

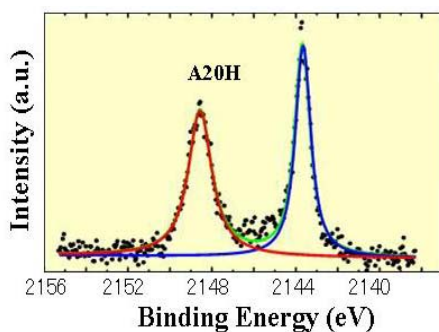


図 II-7 P1s 光電子分光スペクトル

吸着形態の解析に、新たに硬 X 線励起光電子分光装置を開発した。その分光スペクトルの一例を図 II-7 に示す。右のピークは基板の NiP によるが、左のピークがフォスファゼン環中の三箇所に結合した P による。単一ピークであり、化学状態は同一である。また、光電子出射角依存性から P は内部にあり、フォスファゼンが DLC に平行に吸着していることを意味する。また、X 線反射率解析により 1nm オーダの潤滑剤の絶対膜厚を高精度に評価し、エリプソメトリを校正し、現場での検査を可能とした。目標を達成した。

b) シリカ粒子高充填高機能プラスチックの透明化機構の解明

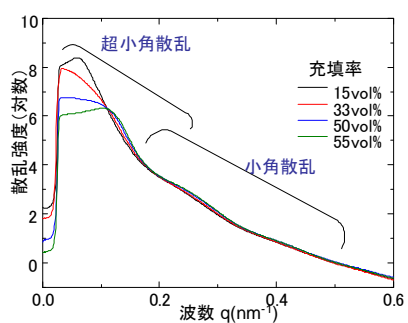


図 II-8 小角 X 線散乱スペクトル

低線膨張係数や高耐熱性開発に、コロイダルシリカを充填したとき、20~30% で白濁するが、さらに 50% に充填すると逆に透明になる特異な現象を見いだした。図 II-8 は小角 X 線散乱スペクトルのシリカ充填率依存性である。粒子構造に起因する小角散乱領域は変化しないが、粒子相関に起因する超小角散乱領域は大きく変化する。この解析から、高充填領域において単分散コロイダルシリカ粒子が擬結晶的構造を形成する事で光散乱が減少し、透明になることが明らかとなり、ナノ粒子コンポジット材料の構造と物性の相関性を解明できた。

c) ポリイミド表面分子構造解明による液晶配向性支配因子の解明

液晶配向膜はポリイミド膜表面を布で一方方向に擦るラビングにより製造されている。最近、ラビング膜表面の結晶化が液晶配向特性とよい相関をもつことが解明されつつあった。そこで、熱処理、ラビング、洗浄という液晶塗布前の全工程にわたり相関を調べた。その結果、ラビングが膜表面の結晶化とラビング方向異方性を発現すること、ラビングが強いほど膜表面の分子鎖が延伸し、結晶化度と結晶性が向上すること、再加熱(乾燥)は結晶化を大幅促進すること、ラビングが強いほど促進度合いが大きいことが明らかとなり、全工程の制御因子が明確になった。

「主な成果」

- ・ハードディスク用潤滑剤の分子配列構造を解明、膜厚・平坦性の解析技術を確立した。
- ・シリカ粒子高充填プラスチックの透明化はシリカの擬結晶配列によることを明らかにした。
- ・液晶配向膜の全工程における液晶配向性の制御因子を明確にした。

「研究成果に関する評価」

①国内外における水準との比較

主な成果で挙げた三つの事例のいずれも国内外で先行する優れた研究成果である。

②実用化に向けた波及効果

ハードディスク用潤滑剤のX線反射解析でエリプソメトリーを校正し、現場での検査技術を確立した。プラスチック、液晶配向膜の解析結果は、材料設計・開発の明確な指針となる。

3) 高輝度放射光による局所評価技術の開発

「研究の概要、新規性及び目標」

①研究の概要

本事業の要である、ナノ粒子の評価に最適(有効)なビームラインおよび評価装置を開発、設置した。ビームライン BL08B2 は、高角度分解粉末X線回折装置(X-Ray Diffractometer, XRD)、X線吸収微細構造解析装置(X-Ray Absorption Fine Structure, XAFS)、X線イメージング装置を兵庫県予算で設置した。これに加えて小角X線散乱装置(Small-Angle X-ray Scattering, SAXS)を本事業遂行の上にて不可欠として本事業予算により実現した。

また、共用ビームラインの一つである BL46XU には、高エネルギーX線で励起可能な光電子分光装置(HE-PES)を設置し、本事業の対象材料に対する光電子分光を実施するために、光学系の一部を本事業の予算により充実させるとともに JASRI の研究者が共同研究者となってこれを実施した。

②研究の独自性・新規性

複雑系材料で科学的理解が困難なナノ粒子コンポジットの研究開発上必要な、高輝度放射光利用による世界最先端評価技術を開発した。またこれを実際のナノ粒子コンポジット材料評価に適用した。

③研究の目標

フェーズ I : SAXS 装置および HE-PES 装置の開発

フェーズ II : これらを駆使したナノ粒子コンポジット材料評価およびそれに基づく研究開発促進

「研究の進め方及び進捗状況(目標と対比して)」

産業界の実用化を見据えて、優れた利便性の世界最高水準の装置を開発する。

a) SAXS によるナノコンポジット材料評価への応用(サブテーマ 1-1, 1-3, 1-4 関連)

SPring-8 放射光リングから所定のエネルギーのX線のみを抽出する分光器、ビームを整形する4象限スリット、X線を実験装置まで導く真空パイプ等の付帯装置を組み合わせるナノ粒子の評価の中核技術である SAXS に最適の光学系を設計した。図 II-9 に、BL08B2 に設置した SAXS 装置の光学系のレイアウトを、また図 II-10 に、それをビーム上流側から俯瞰した様子を示す。

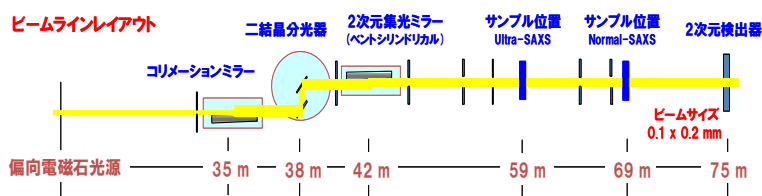


図 II-9 SAXS 装置のためのX線光学系

図 II-10 SAXS 装置



(i) 高小角分解能達成とカメラ長可変機構の完備

通常の SAXS 用に約 6,200mm のカメラ長変更可能な真空パイプを整備し、二本の真空パイプの平行配置・退避機構を備えることにより迅速なカメラ長変更に対応した。これにより $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$ において $q = 0.018 \sim 0.96 \text{ (nm}^{-1}\text{)}$ の領域が測定可能となった。

(ii) 超小角X線散乱測定による超長周期構造の評価

二つの実験ハッチを利用した 16,000 mm カメラ長配置における小角分解能は $q_{\text{min}} = 0.007 \text{ (nm}^{-1}\text{)}$ にも及び、超小角領域に生じる長周期構造の評価が可能である。これにより、材料特性に大きく関与している凝集体のサイズ評価や構造因子 $S(q)$ の評価が可能となり、ナノ粒子コロイド中に生じるコロイドクラスターの構造評価に応用可能となった(図 II-11)。

(iii) SAXS/WAXS 同時測定によるナノ粒子サイズと結晶性評価

広角 X 線散乱 (WAXS) 測定が可能なステージ・検出器を整備し、SAXS ステージとの併用により同時測定を実現した。半導体検出器を利用することにより SAXS/WAXS の高速時分割測定も可能である。図 II-12 は、高分子薄膜の SAXS/WAXS 同時測定二次元像である。また本装置を利用して、金属ナノ粒子成長過程におけるナノ粒子サイズ評価と結晶性評価を *in-situ* に観察することにも成功し、世界最高水準性能の確証を得た。

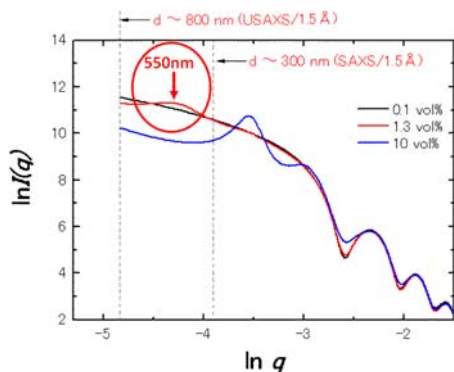


図 II-11 コロイダルシリカ粒子の Ultra-SAXS プロファイル

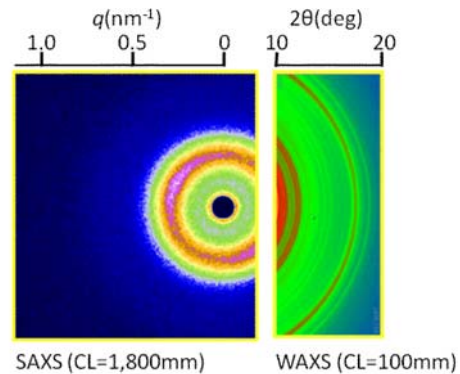


図 II-12 イソタクチックポリプロピレンフィルムの SAXS/WAXS 同時測定の例(2・値の違いに注意)

b) 高精度位置決め状態分析技術の開発(サブテーマ 3-1 関連)

フェーズ III においては、ナノコンポジット材料の実用化に即して、より局所的な情報の確保が不可欠である。そこで X 線マイクロプローブを所望位置に高精度(サブミクロン)照射させ、回折、散乱、蛍光等の局所情報を得る、高精度位置決め装置及びこれの制御システムを研究開発した。また、プローブサイズの約 1/10 の精度で所位置に照射するための方法を考案した。これと集光光学系、精密駆動ステージで構成する分析システムの基本設計を行い、試作した。

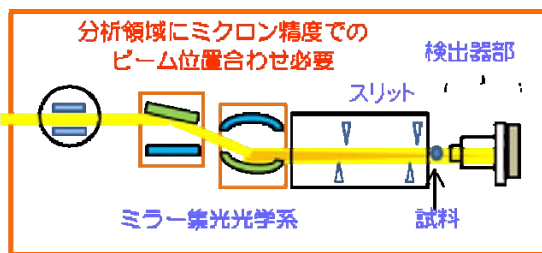


図 II-13 高精度位置決め X 線照射装置のシステム概念図



図 II-14 高精度位置決め X 線照射装置

c) マイクロビーム光電子分光技術の開発(サブテーマ 3-2 関連)

有機物と無機物で構成されるナノコンポジット材料では、異種間物質の接合の界面や物質表面の状態制御が重要であり、材料開発に占める役割が大きい。HE-PES は、軟 X 線を光源とする従来の光電子分光と比較して、1) 試料深部からの光電子が観測できる、2) 有機物等では X 線照射による試料劣化の発生が少ないの特長を有する。測定の効率化に向けた技術開発項目は ① HE-PES 装置の導入と立ち上げ、② 測定効率向上に向けた入射 X 線の水平方向集光技術の検討である。入射光を水平方向に集光して試料に照射する X 線の輝度を高めるために 300 mm × 25 mm の X 線ミラーを機械的に凹面鏡状に湾曲させる(弾性変型させる)方法を採用した。ミラー表面の劣化と空気散乱ロスを低減するためにミラーを真空容器に納め、集光位置及び集光サイズを制御のための水平、垂直、ミラー入射角微調整機構を設けた。図 II-15 に硬 X 線光電子分光装置を、また図 II-16 に実験ハッチ内に設置された集光ミラーを示す。

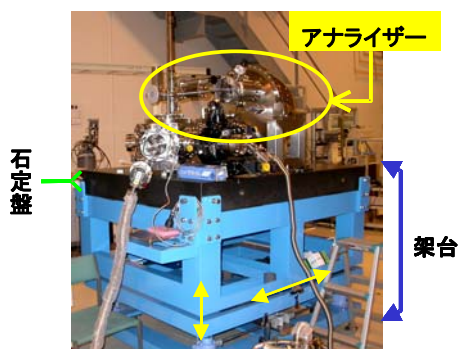


図 II-15 硬 X 線光電子分光装置

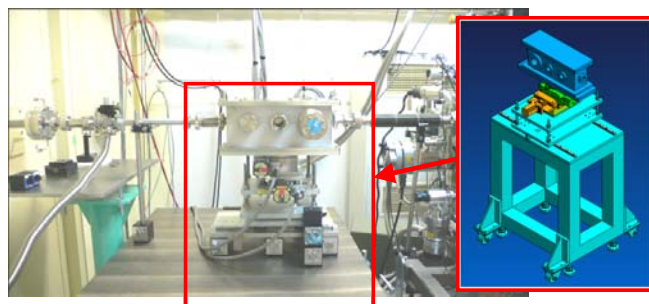


図 II-16 ハッチ内に設置した水平集光ミラー

d) 各種プローブを用いたナノコンポジット材料の評価技術の開発(サブテーマ 2-3 関連)

非放射光評価装置としてコア研究室内に各種プローブ(電子線、レーザー、サーマルプローブ、X線)を設置して、ナノ構造材料の構造・物性を評価した。

(i) FE-SEM によるナノ粒子コンポジット材料の変形過程の *in situ* 観察技術の開発

FE-SEM内で材料の変形過程を高空間分解能で*in situ*観察するために、試料ホルダ型応力印加装置を開発した(図 II-17)。電子線ダメージを受けやすいナノ粒子充填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に成功した(図 II-18)。ゴム中に分散した直径約100 nmのシリカ粒子が十分に識別できたことから、本観察法はナノ粒子コンポジット材料の変形過程を直接観察できる分析技術であることを実証した。

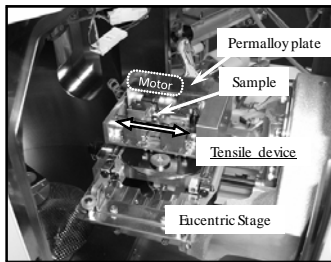


図 II-17 FE-SEM に組み込まれた応力印加装置

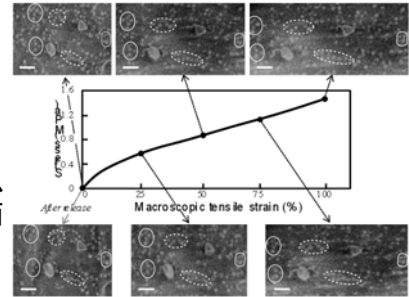


図 II-18 ナノ粒子充填ゴム材料における変形中の表面モルフォロジー変化の観察

(ii) 各種マイクロプローブによるナノ粒子コンポジット材料の局所構造評価技術の開発

走査型サーマル顕微鏡 (SThM)を用いて、低密度ポリエチレン(LDPE)/重水素化ポリエチレンラミネートフィルム界面の評価を行った結果、材料の熱物性の観点から界面相(分子が相互拡散した相)を評価できるツールであることを明らかにした。またマイクロ Raman(プローブ径:0.4 μm 以下)を用いて評価される界面相厚さはほぼ同程度であり SThM による界面相厚さの評価の妥当性を確保することができた。

e) 溶液中ナノ粒子の微細構造解析及び SPM を用いた評価技術の開発(サブテーマ 1-3 関連)

せん断流動場における溶液の粒子凝集体構造の SAXS による動的構造解析、超臨界流体によるナノ粒子分散、SPM による評価方法の開発を行った。前者は、SAXS に加熱せん断ステージ(図 II-19)を導入し、せん断応力下において散乱曲線の小角領域に粒子間干渉効果によるピークを観測した(図 II-20)。SAXS データに対してパラクリスタル理論による構造因子のフィッティングを行い、せん断速度の増加によりクラスターサイズおよび粒子間距離の縮小が起きていることが判明した。また、シランカップリング剤と分散剤の超臨界溶解実験を行うことで分散プロセスを検討した結果、超臨界二酸化炭素でシリカ粒子処理することの有効性が確認された。



図 II-19 せん断装置付き SAXS

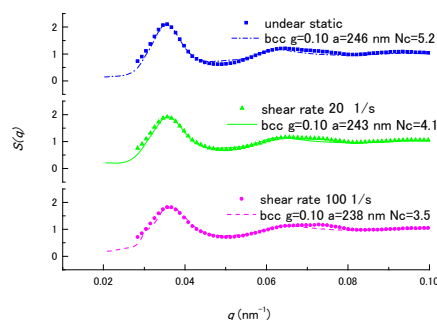


図 II-20 せん断速度の増加によるナノ粒子クラスタの構造変化

「主な成果」

- ・ナノ粒子コンポジット材料研究に最適な世界最高性能の装置を開発した。
- ・材料・プロセスの研究開発を促進した(世界的にもまったく新しい SAXS データの取得)。

「研究成果に関する評価」

- ・ナノ粒子コンポジット材料分野で、国内外最高水準の評価装置を開発、材料プロセス研究に適用した。

「残された課題と対応方針について」

- ・マイクロ SAXS に最適な X 線マイクロビーム形成光学系の完成させる。
- ・マイクロ SAXS 化に向けたユーザーインターフェイスの充実させる。

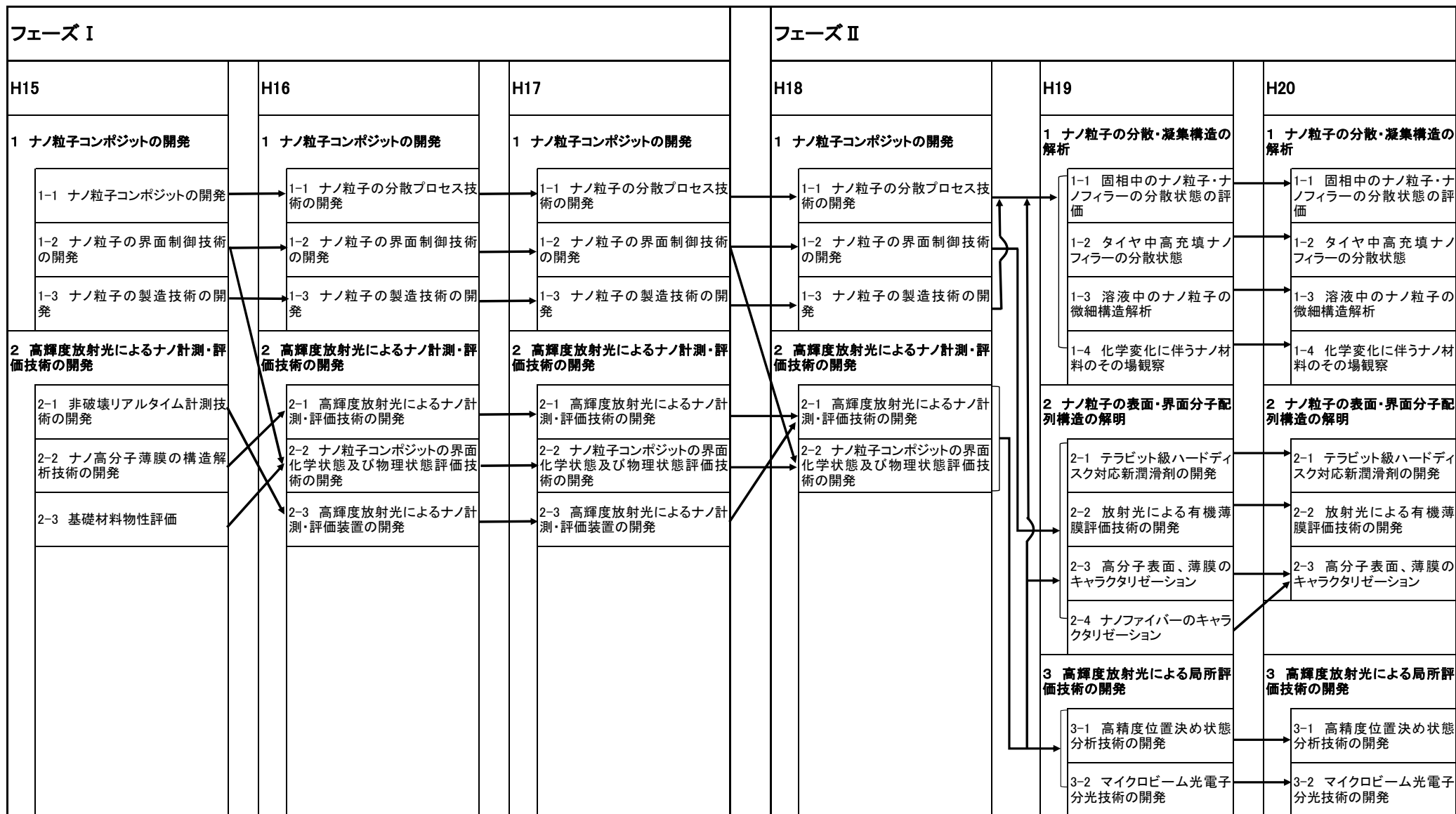


図 II-1 研究テーマの推移

機関	機関の課題	成果(科学技術)
1. ナノ粒子の分散・凝集構造の解析		
(株)アシックス	くり返し変形ゴムの中のフィラー分散状態の評価	靴底ゴム中フィラーの繰返し延伸過程での分散状態の解析技術(SAXS、FE-SEM)を開発
(株)ゾーラー	透明機能性コーティング剤用材料の開発	
(株)白石中央研究所	炭酸カルシウムナノ粒子プロセッシングの評価手法の開発	水溶液中の炭酸カルシウム粒子生成過程のSAXSその場観察技術を開発
(株)豊田中央研究所 (株)デンソー	ポリフェニレンサルファイド(PPS)のナノ構造解析	SAXS、WAXS同時測定によりPPSのナノ構造及び膨潤特性を解明
住友ゴム工業(株)	放射光を用いたフィラー充填ゴムの構造物性相関に関する研究	ゴム延伸下でのフィラー階層構造変化の解析手法(SAXS、シミュレーション)を開発、ゴム物性との相関を解明(受賞3、招待講演10)
富士シリア化学(株)	シリカ粒子生成と成長のメカニズムの研究	酸水溶液中のシリカ粒子生成過程のSAXSその場観察技術を開発
富士色素(株)	新規分散剤の開発	
住友精化(株)	機能性安定化色素の開発	
バンドー化学(株)	金属ナノ粒子の反応液中での形成過程の観察	水溶液中のAgナノ粒子生成過程のSAXSその場観察技術を開発、反応を解明(受賞1)
(株)大関化学研究所	地球環境対応型内装材の開発	結晶構造が未知のヘテロポリ酸錯体の構造を粉末X線回折により解析
2. ナノ粒子の表面・界面分子配列構造の解明		
(株)松村石油研究所	HD用高性能表面潤滑剤の開発	潤滑剤分子の下地への吸着構造をHAX-PESで解明
日産化学工業(株)	放射光による液晶配向膜評価技術の開発	配向膜表面の結晶化が最重要因子であること、及びそのプロセス依存性を解明(受賞1、招待論文1)
旭化成ケミカルズ(株) 旭化成(株)	ナノコンポジット高分子基礎材料の開発	エポキシ/シリコンハイブリッド材料の反応による相分離構造の評価技術を開発
住友ベークライト(株)	透明複合体の構造解析	ナノ粒子高充填樹脂の透明化はナノ粒子の規則配列構造に起因することを解明
三ツ星ベルト(株)	ナノ粒子を用いた金属薄膜の形成	
アンビック(株)	機能性フィルターの開発	
3. 高輝度放射光による局所評価技術の開発		
コア研究室	小角X線散乱装置の開発とナノ粒子コンポジット材料への応用	数10nmから数ミクロンの広領域、msec時間分解、高い利便性の装置を開発 水溶液中のAgナノ粒子生成反応を解明、ゴム延伸下でのフィラー階層構造変化を解明
コア研究室	せん断流動場下の溶液中粒子凝集体構造の動的観察	SAXSによる動的観察技術を開発、せん断応力の粒子及び高次構造への効果を解明
コア研究室	超臨界流体によるナノ粒子分散及びSPM評価方法の開発応用	超臨界二酸化炭素によるシリカ粒子の処理と高粘度樹脂への分散の相関を解明
コア研究室	X線マイクロビームによる局所領域ナノ構造評価技術の開発	ミクロンオーダーの位置決め精度を有する信頼性、利便性に優れた局所分析技術を開発
コア研究室	各種プローブを用いたナノ構造材料の評価技術の開発	ナノ粒子充填ゴムの変形下での粒子の直接観察に成功、粒子の分散、凝集構造による
JASRI	集光光学系を用いた硬X線光電子分光法(HAX-PES)の開発	最高水準の装置を開発、潤滑剤分子の下地への吸着構造を解明
途中終了機関		
タキロン(株)	電気特性を有するナノ粒子コンポジットの開発	
中西金属工業(株)	高性能・高機能ゴムシールの開発	
積水化学工業(株)	高分子フィルム表面の高次構造解析	
広野化学工業(株)	機能性コーティング剤の開発	
昭和高分子(株)	生分解性粘着剤軟質タイプ ^o の開発 異種ポリマー複合エマルジョンを用いた機能性コーティング剤の開発	
三菱電線工業(株)	高純度導体および高性能エラストマーの開発	
カナエ化学工業(株) ナノ耐火物研究会	ナノ耐火物およびナノ粒子コンポジット材料の開発	

SAXS(Small Angle X-ray Scattering)、WAXS(Wide Angle X-ray Scattering)、HAX-PES(Hard X-ray PhotoElectron Spectroscopy)
FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)

表Ⅱ-6 科学的成果