

プログラム名：超薄膜化・強靱化「しなやかなタフポリマー」の実現

PM名：伊藤 耕三

プロジェクト名：破壊機構の分子的解明プロジェクト

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平成28年度

研究開発課題名：

極紫外顕微鏡によるタフポリマーの高速可視化法の開発

研究開発機関名：

国立大学法人東北大学

研究開発責任者

豊田 光紀

I 当該年度における計画と成果

1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

本研究では、横断的共通課題プロジェクトの一部として、研究開発責任者が独自に開発した、多層膜ミラー光学系で構成した極紫外(extream ultraviolet: EUV)顕微鏡による、タフポリマー材料の観察法の開発を行う。提案する EUV 顕微鏡には、以下の原理的な利点がある。

- ✓ 波長 2nm から 20nm 程度の EUV は可視光より波長が短く、数 10nm の高い空間分解能を得ることができる。
- ✓ EUV 領域に存在する、ケイ素、炭素、窒素、酸素等の内殻吸収端を観察に用いれば、軽元素の二次元分布像を、染色・脱水処理なしに良好なコントラストで観察できる。
- ✓ 多層膜ミラー光学系は、大きな開口数(NA~0.3)で軸外収差を補正でき、直径 100μm を超える広視野で、従来ゾーンプレート方式の 100 倍明るい像が得られる。

これらの利点により、EUV 顕微鏡はポリマー材料のナノスケール構造の動的変化をビデオ観察する、新しい顕微法として期待できる。

一方、これまで EUV 領域では、光学素子などの要素技術が開発途上であったことから、顕微鏡の開発研究は原理検証・デモンストレーションの段階に留まっており、ポリマー材料の高速・リアルタイム観察へ適用された例は無い。そこで、本研究では二次電池用セパレーターフィルム等、伊藤プログラムの研究対象であるタフポリマー材料に適用し、まず EUV 顕微鏡をポリマー材料に適用する際の利点と課題を洗い出し、定量化することを目的とする。

この目的の達成のため、以下のような研究開発をおこなう。

- ① タフポリマー試料観察に好適な EUV 顕微鏡システムの構築
- ② EUV 透過像観察のための試料準備法の開発
- ③ EUV 顕微鏡によるタフポリマー材料の高速一括観察

これらの研究を通して、実験室レーザープラズマ光源と多層膜ミラー光学系による顕微鏡システムを構築し、ポリマー試料の 1-shot(10 ナノ秒)露光により、直径 100 μ m の広視野の高速一括観察を実現する。また、得られた EUV 像を、分担者(東北大学・陣内教授)の協力の下、電子顕微鏡・電子線トモグラフィー像と比較することで、EUV 像のコントラスト生成メカニズムについての知見を得る。さらに、上記研究を複数種のタフポリマー試料で行うことで観察像のデータベース化を図り、EUV 顕微鏡を学会・産業界で活用する際に必要となる、基本データの集積・充実を図る。

2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

2-1 進捗状況

各研究項目の進捗状況を右図に示す。研究は開始時の予定に従い、順調に進展した。年度前半(1-2Q)に、EUV 顕微鏡の構築と試料準備法開発のための予備

開発項目	1Q	2Q	3Q	4Q
タフポリマー観察用EUV顕微鏡の構築	立ち上げ	光源最適化		
試料準備法の開発	(陣内G)			
タフポリマーのEUV観察とデータベース構築	(上記2項目進捗次第で前倒し)			

実験を行い、また、年度後半(3-4Q)には、学会・産業界から提供を受けたタフポリマーの EUV 観察を行い、EUV 像のコントラスト生成メカニズムについての知見を深めた。

2-2 成果

① タフポリマー試料観察に最適な EUV 顕微鏡

システムの構築：実験室レーザープラズマ光源と多層膜ミラー対物光学系を組み合わせ、タフポリマー試料観察用の EUV 顕微鏡システムを構築した(右図)。試料表面を均一な EUV 強度で照明し広視野観察するには、レーザープラズマ光源の温度を維持したまま直径を 100 μm 程度にまで拡大する必要がある。光源ターゲット材料(Cu, W)と Nd:YAG レーザーの集光強度をパラメータとして励起条件を実験的に最適化した。

② EUV 透過像観察のための試料準備法の開発

EUV 顕微鏡の試料厚みは最大約 1 μm である。タフポリマー試料を観察に最適な厚みになるように、ウルトラマイクロトムや収束イオンビーム装置(FIB)を用いて数百 nm の均一膜厚の試料を作製した。分担者(東北大学・陣内教授)の持つ知見を活用し、手始めに PS/PMMA ブレンド試料の作製および EUV 観察を行った(右下図)。その結果、試料厚 300nm 程度で酸素・炭素間に生じる元素コントラストにより相分離構造を明瞭に観察できることを明らかにした。

③ EUV 顕微鏡によるタフポリマー材料の高速一括観察

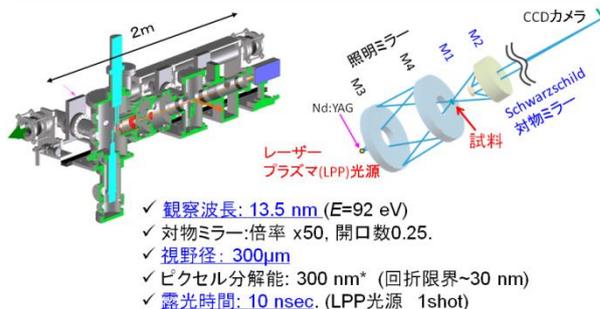
産業界からの要望に基づき、以下の 3 試料に関してタフポリマーの構造・組成解析を行った。
 ポリアミド 6/ポリロタキサノアロイ、
 ポリアミド 6/ポリロタキサン/グラスファイバアロイ
 ポリフェニレンスルフィド/ポリエーテルイミドアロイ
 何れの試料も、EUV 顕微鏡に固有な元素コントラストにより、無染色でも良好なコントラストが得られることを明らかにした。また、EUV 透過率を記述する簡易モデルを考案し、2 成分系に対する組成解析を行い、有用な結果を得た。

2-3 新たな課題など

H28 年度は、企業 PJ から提供を受けたタフポリマー試料を EUV 観察し、無染色試料に生じる元素コントラストによりポリロタキサンの分散状態を可視化し、組成を定量化できることを実証した。一方で、企業 PJ が目標とするタフポリマーの破壊や接着状態の可視化には、サブ 100nm の空間分解能が必要であることも明らかとなった。H29 年度には、研究開発責任者が独自に考案した 2 段拡大による高倍率対物鏡の開発を行い、空間分解能の更なる向上を図る予定である。

3. アウトリーチ活動報告：初年度につき、該当なし。

多層膜ミラーによるラボスケールEUV顕微鏡



LPP光源の1shot露光で、広視野の高速EUV観察が可能

PS/PMMAブレンド試料(70:30)のEUV像

