

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29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

EUV 顕微鏡は、軽元素で構成される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。H28 年度には、タフポリマー試料観察に好適な EUV 顕微鏡システムを構築し、標準試料(PS/PMMA ブレンド)の作製および EUV 観察を行った。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。また、企業 PJ との協働により、複数のタフポリマー試料について構造・組成解析を行い、EUV 固有の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。一方で、EUV 顕微鏡のさらなる実用化には、以下の課題があることも明らかとなった。

- 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となり、現状システム(300nm)では不足する。
- タフポリマーの EUV 像を解釈し組成を定量化するには、構成要素の吸収係数に加え、試料厚を明らかにする必要がある。一方で、しなやかなタフポリマーは精密な切削が難しく、試料面内の厚さの均一性が劣り組成の定量化が困難な場合がある。

上記課題を解決し、EUV 顕微鏡のさらなる実用化を目的として、H29 年度は以下を研究した。

### ①EUV 顕微鏡システムの高分解能化

現有の EUV 顕微鏡の空間分解能は対物鏡の低倍率で制限される。分解能の向上を図るため、研究責任者が独自に考案した 2 段拡大による高倍率対物鏡を開発した。

### ②EUV 透過像観察のための試料準備法の開発

初めに、EUV 顕微鏡の適用が予測される種々のポリマーブレンドやポリマーアロイについて、試料厚と像コントラストの関係を表現する理論モデルを構築した。次に当該モデルを用いて、像コントラストとショットノイズをバランスさせ、試料厚に鈍感な試料準備の条件を考察した。さらに、試料の切削に好適なマイクロトームを導入し、上述の試料厚を得るための最適な切削条件を探索し、EUV 顕微鏡に好適な試料準備法を検討した。

### ③EUV 顕微鏡によるタフポリマー材料の高速一括観察

現有の低倍率対物鏡を用い、企業 PJ 等より引き続き提供されるタフポリマー試料の EUV 顕微観察を行った。

## 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

各研究テーマ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(1Q-2Q)に、EUV 顕微鏡の高分解能化を行い、また、

研究テーマ	1Q	2Q	3Q	4Q
①EUV顕微鏡の高分解能化	対物ミラーの開発		真空槽の設計	
②試料準備法の開発	理論モデル検討		結像実験	
③タフポリマーの高速一括観察	企業PJ試料のEUV観察			

年度後半(3Q-4Q)には、試料準備法の開発を精力的に進めた。併行して、随時、企業PJから提供を受けたタフポリマーの顕微観察を行い、EUV像の蓄積を図った。

## 2-2 成果

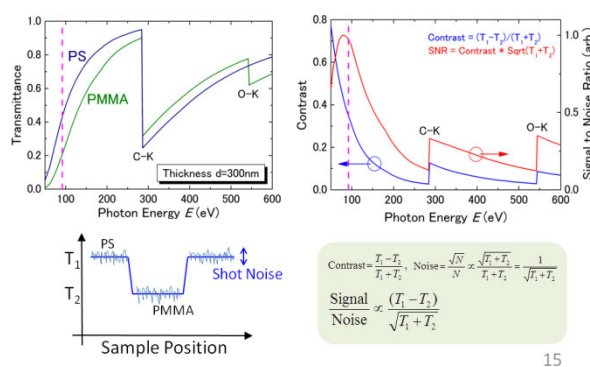
### ① EUV 顕微鏡システムの高分解能化

研究責任者が独自に考案した2段拡大による高倍率対物鏡を開発した。具体的には、高倍率対物鏡の鍵となる、精密ミラー基板の作製、多層膜ミラーの成膜、およびミラーホルダーの組み込みを行った。さらに、現有のEUV顕微鏡に高倍率対物鏡を設置するために必要となる真空槽等の周辺機器を多元研技術室の協力の下、新たに設計・開発した。H30年度に予定する、対物鏡のEUV顕微鏡への組み込み、および、標準試料による結像実験に向けて、順調に準備を進めることができた。

### ② EUV 透過像観察のための試料準備法の開発

EUV顕微鏡の適用が予測される種々のポリマーブレンドやポリマーアロイについて、試料厚と像コントラストの関係を表現する理論モデルを構築した。右上図に、標準試料(PS/PMMAブレンド)に対する計算例を示す。次に当該モデルを用いて、像コントラストとショットノイズをバランスさせ、試料厚に鈍感な試料準備の条件を考察した。最後に、上で予測した最適な試料準備条件を基に作製した試料切片を用いてEUV像の観察を行った。観察例を右下図に示す。以上のことから、理論モデルが実験結果と良く一致することが明らかになった。

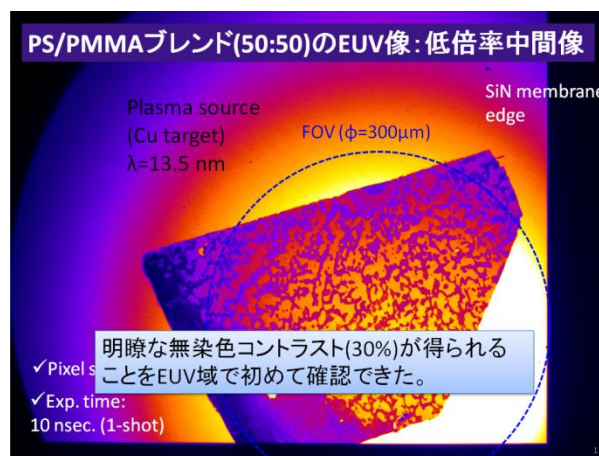
#### 検出感度(S/N比)の光子エネルギー依存性



15

### ③ EUV 顕微鏡によるタフポリマー材料の高速一括観察

アカデミアおよび企業PJより提供を受けた種々のポリマーアロイ、コンポジットにEUV顕微鏡を適用し、無染色でも有用な像コントラストが得られることを明らかにした。特に、タフポリマーの主要構成要素であるポリロタキサンはEUV吸収が大きい酸素を多く含み、ポリマーアロイ・コンポジット内では、明瞭なコントラストが得られること、および、上記の像コントラスト生成モデルを援用すれば、組成を定量的に求められることを初めて明らかにした。



2-3 新たな課題など： 該当する記載事項なし。

## 3. アウトリーチ活動報告

該当する記載事項なし。