

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 2 9 年 度

研究開発課題名：

電子顕微鏡によるタフポリマーの破壊プロセスの直接可視化

研究開発機関名：

国立大学法人東北大学

研究開発責任者：

陣内 浩司

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

「しなやかなタフポリマー」の実現を目指すためには、高分子部材の「破壊」プロセスの基礎的理解が欠かせない。本研究では、これまで独自に開発してきた（3次元）電子顕微鏡技術を発展させ、タフポリマー材料の破壊プロセスを「その場（in-situ）かつ3次元でナノスケール観察する」ことのできる先端電子顕微鏡法を開発し、伊藤プログラム内で開発されている材料の破壊プロセスの解明に資することを目的とする。今年度は次の事項について検討を行った。

1. 高分子材料の電子線に対するコントラスト増強のための新規光学系の開発と観察条件の最適化

ポリマー材料はC,H,N,O等の軽元素から構成されており、透過型電子顕微鏡（TEM）においてコントラストが弱く、構造の観察に困難が伴うことが多い。そこで、OsO₄やRuO₄といった重金属で特定の高分子鎖を染色しコントラストの増強を行うのが一般的である。しかし、この染色操作により高分子鎖の架橋が起これ、タフポリマー材料の力学物性を変化させてしまうことが懸念される。破壊のその場観察を正確に行うためには、染色を必要としない新たなコントラスト増強法の開発が必要となる。今年度は、伊藤プログラムで取り扱うタフポリマーの無染色観察における最適観察条件を探索することを目標とした。

2. 同一視野を追跡可能かつ試料傾斜を実現する新規試料延伸 3D TEMホルダーの開発

従来の透過型電子顕微鏡（TEM）用試料延伸ホルダーは、試料の片端を固定し、他端を引っ張る構造であった。しかし、この方式では、試料の延伸に伴って観察視野が移動し、材料の同一視野を追跡することが困難である。また、ホルダーをTEM内で傾斜させることができないため、3次元観察への適用も不可能であった。そこで本研究では、試料の両端を均等に延伸することで同一視野を追跡可能にしながら、同時に、定量的な3D構造解析を可能とする、最大試料傾斜角度が70度以上の新規試料延伸3D TEMホルダーの開発を目標とした。平成29年度は、試料を延伸3D TEMホルダーにしっかりと固定する方法の検討から開始し、まずは2次元の延伸下でのナノ観察を行う。また、ホルダー開発および試料作製手法を確立する。

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

1. 高分子材料の電子線に対するコントラスト増強のための新規光学系の開発と観察条件の最適化

研究開発責任者は、最新の走査型透過電子顕微鏡（STEM）を用い、光学系に工夫を加えることで、一部のポリマー材料において無染色観察に成功した。走査型透過電子顕微鏡（STEM）を用い、光学系に工夫を加えることでPoly(styrene-*block*-isoprene) (SI) ブロック共重合体を用いたコントラスト増強の検討を行ってきた。その結果、ポリマー材料の密度差、超薄切片膜厚などの試料作製側の条件、また、電子線の照射角度（収束角）および検出角度（取込角）などの電子顕微鏡側の条件に大きく依存することが分かっている。今年度は、引き続きSIブロック共重合体を用いて、上記の実験条件を系統的に変更し、最適条件を求めた。また、最適条件をABS樹脂に適用することで、工業材料への適用も行った。進捗は順調と言える。

2. 同一視野を追跡可能かつ試料傾斜を実現する新規試料延伸 3D TEMホルダーの開発

今年度は、試料延伸 3D TEMホルダーの設計と製作を行い、その基本性能の評価・試料の固定法の検討・モデル試料を用いた延伸実験(2次元)を行った。実験を進める過程で生じる様々な問題に対応し、改良を重ねた結果、次項で述べるように、フィラー含有ゴム試料やABS樹脂の延伸状態、および破壊プロセスの直接観察に成功した。進捗は順調と言える。

2-2 成果

1. 高分子材料の電子線に対するコントラスト増強のための新規光学系の開発と観察条件の最適化

STEMによる無染色観察の検討の結果、超薄切片膜厚はSIブロック共重合体の周期長と同程度が最適であり、電子線の収束角は小さく(検討した中では0.5 mradが最良のコントラスト)、取込角は、収束角の少し内側の角度(bright fieldイメージングの場合)あるいは収束角の少し外側(dark fieldイメージングの場合)が良いことが分かった。次項の延伸実験に用いるABS樹脂に、このような最適条件に関する知見を適用したところ、図1に示すように無染色状態でも不均一構造を観察できることが分かった。

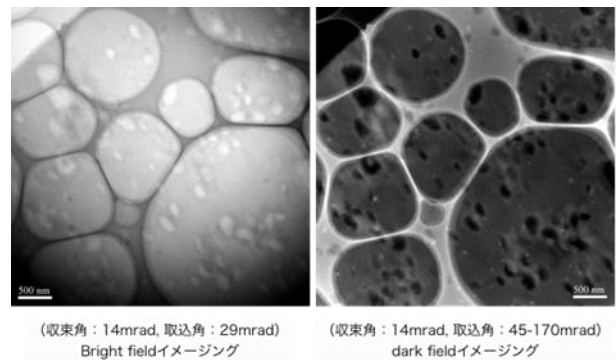
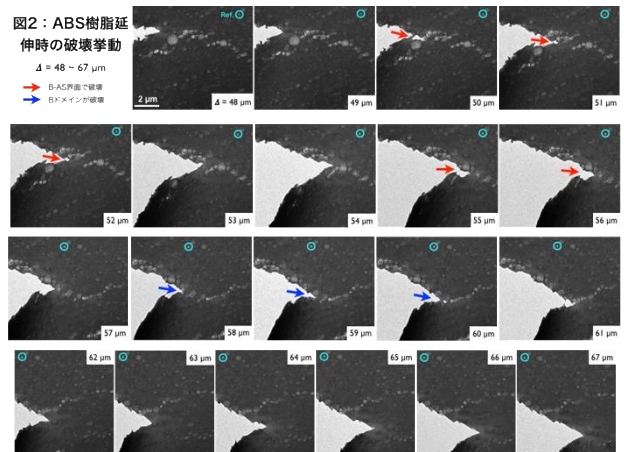


図1. 無染色観察のための新規光学系の開発

2. 同一視野を追跡可能かつ試料傾斜を実現する新規試料延伸 3D TEMホルダーの開発

まず、製作した試料延伸 3D TEMホルダーのメカニカルな動作状況の確認、およびTEM内での最大傾斜角度のチェックを行い、TEMの対物レンズと干渉せずに、最大傾斜角度が70度に達することを確認した。初期には、試料の両端を均等に引っ張れないなどのメカニカルな問題が生じたが、ホルダーの形状・駆動系に改良を施すことで対応し、現在は解消している。試料の固定方法についても、超薄切片のゴム試料であればホルダーに載せるだけでも延伸の際にズレが起こらないことを確認した。



ABS樹脂の場合は、エポキシ系の接着剤で試料両端を固定すれば問題が生じない。図2には、ABS樹脂を延伸しながら破壊が起こる様子を観察した例を示す。このように、亀裂の進展をナノスケールで観察することができた。今後は、本ホルダーを伊藤プログラムで取り扱っている試料に適用する予定である。

2-3 新たな課題など

現在のところ進捗は順調であり、新たな課題は特に生じていない。

3. アウトリーチ活動報告

該当なし。