

革新的力学機能材料の創出に向けたナノスケール動的挙動と力学特性機構の解明

2019年度採択研究代表者

2020年度 年次報告書

陣内浩司

東北大学 多元物質科学研究所
教授

原子分解能観察によるソフト/ハード界面の接着・破壊機構の解明

§ 1. 研究成果の概要

本研究では、最先端電子顕微鏡法を理論計算と組み合わせ、高分子/無機接着界面(以下、異種界面)における接着・剥離の基本原理を解明することを目的としている。2020年度は、エポキシ樹脂とシリコン(Si)基板の異種界面を対象とし、下記研究に取り組んだ。

1. 走査透過型電子顕微鏡法(STEM)による高空間・エネルギー分解能計測には、極めて薄い異種界面断面試料の作製が不可欠である。陣内 G と吉田 G の連携の下、厚み約 50 nm の異種界面断面試料を作製できる条件を決定した。
2. Si 基板/エポキシ界面の原子分解能観察および化学状態測定を行った(陣内 G と吉田 G)。接着界面から約 0.5nm 毎に電子エネルギー損失分光法(EELS)の吸収端近傍微細構造(ELNES)測定を行い、接着界面でエポキシ分子が化学反応している可能性、主剤・硬化剤の比率が界面からの距離に応じて変化している可能性を示した。
3. STEM による EELS では数 10nm の空間領域で分子振動スペクトルを得ることができる。末永 G はモデル高分子試料に本手法を適用し、最適な測定条件やビームダメージの検討を行った。さらに、EELSで測定した分子振動スペクトル形状が赤外分光(IR)スペクトルと良く一致し、本手法で異なる高分子種を区別できる可能性を示した。
4. 溝口 G はエポキシ主剤分子の C-K, O-K 吸収端 ELNES について理論計算を実施した。この計算の結果、実験で取得されたスペクトル形状の起源となる化学結合状態を明らかにした。
5. 溝口 G は反応分子動力学計算により Si 基板の自然酸化膜のモデル構造を作成した。さらに、この Si 基板に対してエポキシ樹脂を接着させた構造について分子動力学計算を行い、界面におけるエポキシ樹脂の主剤・硬化剤分布を提案した。今後は、実験および計算から得られた界面構造を比較し、異種界面の詳細な構造の検討を行う。

§ 2. 研究実施体制

(1)「陣内」グループ

- ① 研究代表者:陣内 浩司 (東北大学多元物質科学研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・異種界面の超薄試料作製手法の確立
 - ・異種界面の延伸・せん断 in-situ TEM 観察法の確立
 - ・異種界面の延伸・せん断 in-situ TEM 観察
 - ・超強力異種接着界面の試作

(2)「吉田」グループ

- ① 主たる共同研究者:吉田 要 ((一財)ファインセラミックスセンターナノ構造研究所、上級研究員)
- ② 研究項目

- ・複合材料の超薄切片作製技術の構築とその評価
- ・高分子材料の電子線照射損傷解析と観察条件最適化
- ・異種界面の主として無機固体側の原子分解能観察・状態解析、および、試作した超強力異種接着界面の原子分解能観察・状態解析

(3)「末永」グループ

- ① 主たる共同研究者:末永 和知 (大阪大学産業科学研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・ナノ分解能分子振動状態測定法の開発と高分子への応用
 - ・異種界面の主としてソフトマテリアル側の高分解能分子振動状態解析、および試作した超強力異種接着界面の高分解能分子振動状態解析

(4)「溝口」グループ

- ① 主たる共同研究者:溝口 照康 (東京大学生産技術研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・DFT 計算および ReaxFF 計算による異種界面構造の検討
 - ・粗視化 MD 計算によるマクロ物性の評価

【代表的な原著論文情報】

- 1) “High-precision thickness control of ice layer on CVD grown bilayer graphene for cryo-TEM”, Kato, R.; Hatano, Y.; Kasahata, N.; Sato, C.; Suenaga, K.; Hasegawa M., Carbon, 160, 107-112 (2020).
- 2) “Networks with controlled chirality via self-assembly of chiral triblock terpolymers”, Wang, H. F.; Chiu, P. T.; Yang, C. Y.; Xie, Z. H.; Hung, Y. C.; Lee, J. Y.; Tsai, J. C.; Prasad, I.; Jinnai, H.; Thomas E. J., Science Advances, 6, eabc3644 (2020).
- 3) “Visualization of Chemical Bonding in a Silica-Filled Rubber Nanocomposite Using STEM-EELS”, Sato, Y. K.; Kuwauchi, Y.; Miyoshi, W.; Jinnai, H., Scientific Reports, 10, Article number: 21558 (2020)
- 4) “Formation of Highly Doped Nanostripes in 2D Transition Metal Dichalcogenides via a Dislocation Climb Mechanism”, Lin, Y.-C.; Karthikeyan, J.; Chang, Y.-P.; Li, S.; Kretschmer, S.; Komsa, H.-P.; Chiu, P.-W.; Krasheninnikov, A. V.; Suenaga, K., Advanced Materials, 33, 2007819-2007819 (2021).
- 5) “Nanoscale Stress Distribution in Silica-Nanoparticle-Filled Rubber as Observed by Transmission Electron Microscopy: Implications for Tire Application”, Miyata, T.; Nagao, T.; Watanabe, D.; Kumagai, A.; Akutagawa, K.; Morita, H.; Jinnai, H., ACS Appl. Nano Mater, 4, 4452-4461 (2021).