

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

2021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と理論計算を組み合わせ、高分子/無機接着界面(以下、異種界面)における接着・剥離の基本原則を解明することを目的としている。2021 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. 陣内 G と吉田 G は、走査透過型電子顕微鏡法を基盤とした電子エネルギー損失分光法(STEM-EELS)を用いて、OH および H 終端化した Si 基板とエポキシ樹脂の接着界面から 1 nm おきに吸収端近傍微細構造(ELNES)測定を行い、Si 基板の表面化学状態がエポキシ樹脂接着後も維持されていること、OH 終端表面にはエポキシ樹脂の硬化剤が偏析すること、異種界面近傍でエポキシ樹脂の架橋反応率が低下していること、などを実験的に明らかにした。

2. 引張せん断接着強度試験によりエポキシ樹脂-Si 基板間の接着強度を測定したところ、OH 終端界面は H 終端界面に対して有意に大きな接着強度を示すことがわかった。また、有限要素法を用いて、得られた接着強度が定量的に正しいことを確認した。

3. 末永 G は高い空間分解能で分子振動スペクトルを測定できる単色化 STEM-EELS をモデル高分子試料に適用し、20 nm 以下の空間分解能で軽水素化および重水素化高分子の空間分布をマッピングすることに成功した。

4. 溝口 G はエポキシ樹脂構成分子の C-K, N-K, O-K 吸収端 ELNES について理論計算を実施した。その結果、実験で取得された ELNES スペクトルの起源となる化学結合状態を明らかにした。

5. 溝口 G はエポキシ樹脂と Si 基板表面との相互作用を明らかにするため、反応分子動力学法(ReaxFF)によるシミュレーションを行った。その結果、OH 終端 Si 基板表面は主剤分子・硬化剤分子いずれとも化学反応しないのに対して、H 終端表面は主剤分子と化学反応し共有結合を形成するという結果が得られた。

§ 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 (一般財団法人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】

- 1) “Nanoscale Stress Distribution in Silica Nanoparticle-filled Rubber as Observed by Transmission Electron Microscopy”: Implications for Tire Application, T. Miyata, T. Nagao, D. Watanabe, A. Kumagai, K. Akutagawa, H. Morita, H. Jinnai, ACS Applied Nano Materials, 4, 4452-4461 (2021). (Supplementary Cover に採用)
- 2) “Crack Propagation Behaviors in a Nanoparticle-filled Rubber studied by in situ Tensile

- Electron Microscopy”, Daisuke Watanabe, Tomohiro Miyata, Tomohiko Ngao, Akemi Kumagai, Hiroshi Jinnai, *Journal of Polymer Science*, **60**, 1277–1284 (2021)
- 3) “Quantification of the Properties of Organic Molecules Using Core–Loss Spectra as Neural Network Descriptors”, K. Kikumasa, S. Kiyohara, K. Shibata, and T. Mizoguchi, *Advanced Intelligent Systems*, **3**, 2100103 (2021)