

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「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」
研究課題「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」

研究終了報告書

研究期間 2019年10月～2025年03月

研究代表者：陣内 浩司
(東北大学 多元物質科学研究所 教
授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究は、最先端電子顕微鏡法による計測と理論計算との融合により、異種界面について、基板の表面化学状態が接着強度に与えるメカニズム(化学的接着機構)および基板凹凸による引っかかり効果(アンカー効果)(物理的接着)を独立に検討し、接着・剥離現象の起源を包括的に理解することを目的としている。当初の研究体制を変更し、陣内 G(東北大)、吉田 G(JFCC)、末永 G(阪大)、溝口 G(東大)が相互に連携しながら下記の研究を行った。本研究で用いられたいづれの研究・計測手法も前例ほとんど無かったことから、新たな計測法を構築するところから取り組んだ。

1. 異種界面の STEM 用 10nm 厚試料作製手法の確立

陣内 G と吉田 G は、クライオイオンスライサー (JEOL) (陣内 G) およびクライオ FIB 加工 (吉田 G) を用いて、OH/H 終端化した Si 基板とエポキシ樹脂の平滑異種界面の STEM 用薄片試料の作製方法を確立し、原子分解能での異種界面観察を実現した。

2. 異種界面の化学的接着の基礎解明

陣内 G と吉田 G によって、OH/H 終端 Si 界面とエポキシ樹脂の異種界面の STEM-EELS 測定を行い、得られたスペクトルを溝口 G による理論計算と比較することで、接着界面で形成されている化学結合状態および組成分布を明らかにした。吉田 G は、電子線照射ダメージによるエポキシ樹脂の化学状態への影響を検証し、ダメージの影響が少ない STEM-EELS 測定の照射条件を決定した。

陣内 G は、OH/H 終端 Si/エポキシ接着界面の真の接着強度を計測可能な引張せん断接着強度試験法を考案し、Si 基板の化学状態が接着強度に大きな影響を与えることを明らかにした。さらに、陣内 G は平滑 Si 基板/エポキシ接着の垂直引張による破断面のその場 TEM 観察を行い、表面化学状態の違いによってエポキシ樹脂側の亀裂進展箇所が異なることを明らかにした。このような表面化学状態による接着強度差を理解するため、硬化反応 MD 計算 (陣内 G 川越)を行い、接着界面近傍の架橋構造を明らかにした。さらに有限要素法(FEM)計算 (陣内 G 白須)により接着界面近傍での応力分布シミュレーションを行い、き裂発生のメカニズム解明を行った。このように、計測と計算を融合することで、平滑接着界面における化学的接着機構の解明に成功した。

末永 G は、超高エネルギー分解能 STEM-EELS 装置を用いてナノスケール分子振動イメージング法を開発し、高分子のブロック共重合体のラメラ構造を化学結合の差異により可視化することに成功した。また、粗視化 MD 計算により高分子のブロック共重合体形成シミュレーションを行い (溝口 G 萩田)、ラメラ構造形成機構を解明した。

3. 異種界面の物理的接着の基礎解明

化学的接着に加え、表面凹凸形状による物理的接着の機構を解明するため、陣内 G は表面凹凸形状 Si 基板とエポキシ樹脂の引張せん断接着強度の測定を行い、平滑接着界面に比べ接着強度が増加することを見いだした。引張せん断接着強度試験後に破断面の SEM 観察、および垂直引張破壊後の破断面 TEM その場観察により、引っ張りのモードによる破断メカニズムの違いが明らかになった。陣内 G 白須は、実験結果に基づく理論計算によって分子レベルの相互作用のパラメーターを決定した。さらに、それらのパラメーターを用いた FEM 計算により、周期やアスペクト比の異なる凹凸界面モデルにおけるき裂進展(破断)シミュレーションを行った。なお、この計算は化学的相互作用を考慮した上での物理的接着の計算であることに注意されたい。これにより、接着における界面形状の効果(物理的接着)を明らかにすることが可能となり、より強力な接着を生み出すための指針を提案することに成功した。

さらに、溝口 G 萩田は、河川の蛇行曲線モデルを使用することで凹凸形状を波状から釣鐘状まで幅広く変えた接着界面を用意し、粗視化 MD 計算による垂直引張・せん断破断シミュレーションを行った。これにより、高分子の温度・化学的相互作用(化学的接着成分)・界面形状(物理的接着成分)の界面破断挙動への影響を系統的に明らかにした。

4. 超強力な異種界面接着法の確立(試作)

本研究で構築した化学的接着および物理的接着の計測・計算連携による分析手法を、実用上重要な様々な接着界面に応用し、それぞれの接着原理の解明を行うため企業との共同研究へ発展させている。さらに本研究で得られた知見から、強力な接着を生み出すための指針を提案した。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1.

概要: STEM-EELS による精密計測と、全原子・粗視化・反応分子動力学計算、および、EELS スペクトル計算を融合することで異種界面の分子スケール化学状態解析法を確立した。さらに、EELS による分子振動スペクトル測定法を高分子材料に応用し、ナノスケールでの化学結合イメージング法を開発した。これらの手法は、異種界面や高分子材料内部における化学状態・結合の空間分布、分解・劣化過程の可視化に道を開き、今後の循環社会構築に資する先導的研究である。

2.

概要: 表面化学状態(化学的接着成分)を制御した上で、完全に形状制御された周期的な凹凸パターンを有する異種界面の接着強度を測定し、さらには界面近傍における破壊の経路や形状をナノレベルで特定することに成功した。また、これらの実験結果を FEM 計算に組み込むことで、基板表面の凹凸構造が接着強度や剥離挙動に及ぼす影響(物理的接着成分)を化学的接着成分から切り分けて、定量的に理解することが初めて可能となった。

3.

概要: 接着における化学的接着成分のみを分子スケールから解析し、その知見の上に物理的接着成分の影響のみを考慮できる凹凸界面を解析することで、これまで未知であった異種界面の接着・剥離を支配する因子を厳密かつ総合的に特定できる方法論を構築した。一連の研究により、化学的接着と物理的接着の両者について、従来考えられていなかった接着強度に寄与する新たな因子(界面近傍樹脂の弾性率や柔軟性、および凹凸パターンに対するせん断方向)を発見した。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1.

概要: 本研究によって、化学的接着についてはナノスケールでの分子論的知見、物理的接着については表面の凹凸形状と接着強度の関係についての知見を得た。これらの知見は、異種材料間の接着強度向上や複合材料の強靱化に寄与し、輸送機器の軽量・低燃費化を通してカーボンニュートラルな社会の構築に貢献する。また、先端電子顕微鏡(分子振動イメージング)による化学結合の可視化は、材料研究において化学結合の切断・生成の場所依存性という新しい情報を与えるもので、マテリアルサーキュラリティの向上のための基礎構築に貢献すると考えられる。

2.

概要: 異種界面を対象に、超薄試料作製法の確立に始まり、EELS や延伸その場ナノ観察法の界面計測への適用、新規化学結合イメージング法の開発、さらには正確な接着強度測定法の開発に至るまで、異種界面の研究に関連する精密計測法をゼロから開拓した。ここに、全原子・粗視化・反応分子動力学計算や第一原理 EELS 計算など多様な計算手法を融合することで、異種界面近傍で起こる様々なナノスケールの現象(樹脂成分の偏析、架橋反応率の低下、不均一な架橋反応)とマクロな接着強度を結びつける新しい方法論を提案した。本方法論は広範な異種界面に適用可能であり、複合材料における精密計測に基づいた新規の接着・剥

離技術の開発を促すものである。

3.

概要: 異種界面の分子間相互作用や凹凸形状などを系統的に変えた際の(架橋)高分子の剥離挙動の変化を実験あるいは数値シミュレーションにより明らかにした。実用に供される異種界面は様々な表面化学状態・樹脂特性・凹凸形状を有するため、本研究で得られた網羅的な知見は実材料の接着・剥離現象の理解を大きく進めるものである。本研究は強靭かつ高機能な接着・剥離技術の開発につながり、材料の軽量化や省材料化、易解体化を通じて低炭素・循環型社会の実現に貢献できるものと期待される。

<代表的な論文>

1. T. Miyata, Y. K. Sato, Y. Kawagoe, K. Shirasu, H-F. Wang, A. Kumagai, S. Kinoshita, M. Mizukami, K. Yoshida, H-H. Huang, T. Okabe, K. Hagita, T. Mizoguchi, H. Jinnai, "Effect of inorganic material surface chemistry on structures and fracture behaviors of epoxy resin", *Nature Communications* **15**, 1898 (2024).

概要: 異なる表面化学状態 (OH/H 終端) を有する Si 基板とエポキシ樹脂の接着界面について STEM-EELS 測定、反応硬化 MD 計算、破壊面の透過型電子顕微鏡法 (TEM) 観察を総合的に用いることで、無機表面化学状態に依存して界面からサブナノメートルの距離にあるエポキシ樹脂の硬化剤/エポキシ主剤当量比、架橋ネットワーク構造、接着エネルギーが異なることを示し、表面化学状態が分子の吸着構造や破壊挙動、接着強度に影響することを明らかにした。

2. K. Hagita, T. Murashima, T. Miyata, H. Jinnai, "Model Based on the River Meander Curve for Simulating the Adhesion of Cross-Linked Polymers to Rough Surfaces", *Macromolecules*, **57**, 3862-3872 (2024).

概要: 無機基板の凹凸形状を 1 パラメーターで平滑面、三角波、矩形波、張り出し形状として表現可能なパラメトリック曲線を利用し、基板形状(機械的接着)、基板表面と高分子鎖間の相互作用の強さ(化学的接着)、架橋ポリマーの温度を系統的に変化させて、一軸伸張およびせん断変形の粗視化 MD シミュレーションを行い、基板と高分子間の相互作用が破壊挙動(凝集性または界面性)を決定すること、さらに、高分子のガラス転移温度以下の張り出し形状の基板では、アンカー効果として顕著な機械的接着挙動を示すことを明らかにした。

3. R. Senga, K. Hagita, H-F. Wang, K. Mayumi, T. Miyata, H. Jinnai, K. Suenaga, "Nanoscale C–H/C–D mapping of organic materials using electron spectroscopy", *Nature Nanotechnology* (2025), published. DOI: 10.1038/s41565-025-01893-5.

概要: STEM-EELS を用いたナノスケール分子振動スペクトル測定法を用いて、重水素化高分子と軽水素高分子のブロック共重合体試料について、C-H/C-D 伸縮振動ピークでナノスケールマッピングを行った。その結果、約 70 nm 周期のラメラ状ミクロ相分離構造を可視化できることを確認した。さらに、完全相溶系である重水素化 polystyrene (dPS) と軽水素 PS のブロック共重合体の試料において、dPS および PS の濃度分布を 3 nm 分解能でイメージングした。粗視化 MD シミュレーションや理論と比較することで、高分子試料内部におけるレプテーションチューブ構造(高分子鎖が擬一次元的に運動する管状領域)の大きさに由来する構造が観察されていることを明らかにした。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 「陣内」グループ

研究代表者: 陣内 浩司(東北大学多元物質科学研究所 教授)

研究項目

・ 異種界面の超薄試料作製手法の確立(吉田 G と共同)

- ・ 異種界面の原子分解能観察・状態解析(吉田 G と共同)
- ・ 破断面の電子顕微鏡観察
- ・ 接着強度測定
- ・ 有限要素法による界面破断現象の定量解析
- ・ 強力異種界面の設計指針の提示
- ・ 様々な異種界面の接着原理解明

② 「吉田」グループ

主たる共同研究者:吉田 要(ファインセラミックセンター 主任研究員)

研究項目

- ・ 高分子材料の電子線照射損傷解析と観察条件の最適化
- ・ 複合材料の超薄試料作製法の確立(陣内 G と共同)
- ・ 様々な異種界面の接着原理解明(アルミニウム/エポキシ樹脂界面)

③ 「末永」グループ

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)

研究項目

- ・ 高空間分解能分子振動測定法の確立
- ・ 高分子試料内部の微細構造解析(溝口 G と連携)

④ 「溝口」グループ

主たる共同研究者:溝口 照康(東京大学生産科学研究所 教授)

研究項目

- ・ EELS スペクトル計算による化学結合状態解析
- ・ 機械学習による EELS スペクトル構造推定
- ・ Si/エポキシ樹脂接着界面に対する分子レベル引張・せん断変形の MD 計算
- ・ 化学的接着成分を含む凹凸界面の粗視化 MD 計算
- ・ 粗視化 MD 計算による凹凸界面でのゴム剥離挙動の解析

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

- ・ 水上雅史准教授([ナノ力学]水上 T、東北大学):栗原アドバイザーからのご紹介により、Si 基板やアルミナ基板の表面処理および表面・接着界面解析について協力いただいている。
- ・ 小椎尾謙准教授(九州大学):高原アドバイザーからのご紹介により、エポキシ樹脂/Si 界面の引張せん断接着強度試験についてアドバイスを頂き、現在も協力関係にある。
- ・ 岡部朋永教授、白須圭一准教授、川越吉晃助教(東北大学):北村アドバイザーのご助言に従い、接着強度試験や有限要素計算、エポキシ樹脂の硬化反応分子動力学シミュレーションなどに深い知見と経験を有している当チームと 2021 年度より連携し、実験および計算を進めている(2022 年度より陣内 G に加入)。
- ・ National Institute of Standards and Technology (NIST):Dean DeLongchamp 博士と国際連携して、共鳴軟 X 線散乱(RSoXS)によるエポキシ樹脂/Si 接着界面の組成分布解析に取り組んでいる。当手法では試料内部の平均的な界面情報を取得可能であり、局所情報のみが得られる本研究での STEM-EELS 測定を補完することができる。
- ・ 産業的に利用される様々な異種界面の分析について、企業 6 社と共同研究および意見交換を行っている。