

狩野見 秀輔 Kanomi Shusuke

東北大学 多元物質科学研究所 計測部門
高分子物理化学研究分野 助教

陣内 浩司 Jinnai Hiroshi

東北大学 多元物質科学研究所 計測部門
高分子物理化学研究分野 教授／
ソフトマテリアル研究センター センター長
2019年よりCREST研究代表者

宮田 智衆 Miyata Tomohiro

東北大学 多元物質科学研究所 計測部門
高分子物理化学研究分野 講師

基礎がわかれば、応用が利く。物質の構造を原子・分子レベルで見極めることができれば、その結果を科学の裏付けを持つ工学技術として展開し、新材料の開発につながることも可能だ。そうした観点から、身近な「接着」という現象の原理を、電子顕微鏡を用いた計測と計算で解き明かそうとするのが、東北大学多元物質科学研究所計測部門高分子物理化学研究分野／ソフトマテリアル研究センターの陣内浩司教授を代表とする研究チームだ。接着の原理解明に向けた取り組みについて話を聞いた。

特集
OVERVIEW 2

「接着」という現象の原理解明に挑む 電子顕微鏡を用いた計測と計算で

相互作用の本質に切り込む 産業界の悩みを手掛かりに

モビリティ産業では今、ボディの軽量化が課題に上がる。2050年のカーボンニュートラル実現を目指そうという時代。移動のエネルギーを抑えられる軽いボディで二酸化炭素(CO₂)の排出量削減が求められている。自動車ならアルミニウム、飛行機なら炭素繊維といった軽くて硬い材料と、比較的柔軟な樹脂材料を組み合わせ、軽さと強^{きょうじん}さを追求していく。その組み合わせの際に「接着」という技術の出番がある。

接着は紀元前4000～3000年頃から使われてきた古い技術であり、古代中国の古墳や古代エジプトのピラミッドから出土した棺・家具・美術工芸品などにその例を見ることができる。この技術は現代に至るまで利用されており、産業界だけではなく私たちの生活にとっても身近なものといえる。ところが、その原理は解明されているわけではないという。

接着は二つの要素からなることが知られている。一つは、接着面を紙やすりなどで削って微細な凹凸を作り、引っ掛かりの効果を高める「機械的接着」だ。「接着剤が凹部に入りこ

んで固まることで、フックの返しが食いこむような効果を発揮するからと説明されることが多いですが、その原理は明らかになっていません」と東北大学多元物質科学研究所計測部門高分子物理化学研究分野の陣内浩司教授は語る。原理がわかっていないため、産業界から「どの程度表面を削れば接着力を最大にできるのか」などの相談がよくあるという。

もう一つは、接着剤が被着物と化学的な相互作用で引き合う「化学的接着」だが、こちらも原理を解明しきれていない。「原子レベルで平滑な接着面を用いることで化学的な相互作用

用だけを利かせた試料を作製し、これを測定したいと考えました」と陣内さんは語る。実は、このような平滑面での接着技術は、次世代高速通信用の多層プリント配線板の製造で欠かせない。高周波信号の伝送の損失を防ぐには、基板上的銅配線の表面に凹凸をつけるわけにはいかないからだ。つまり、ここでは、機械的接着による接着力強化という常套手段は無効であり、化学的接着に頼るほかない。

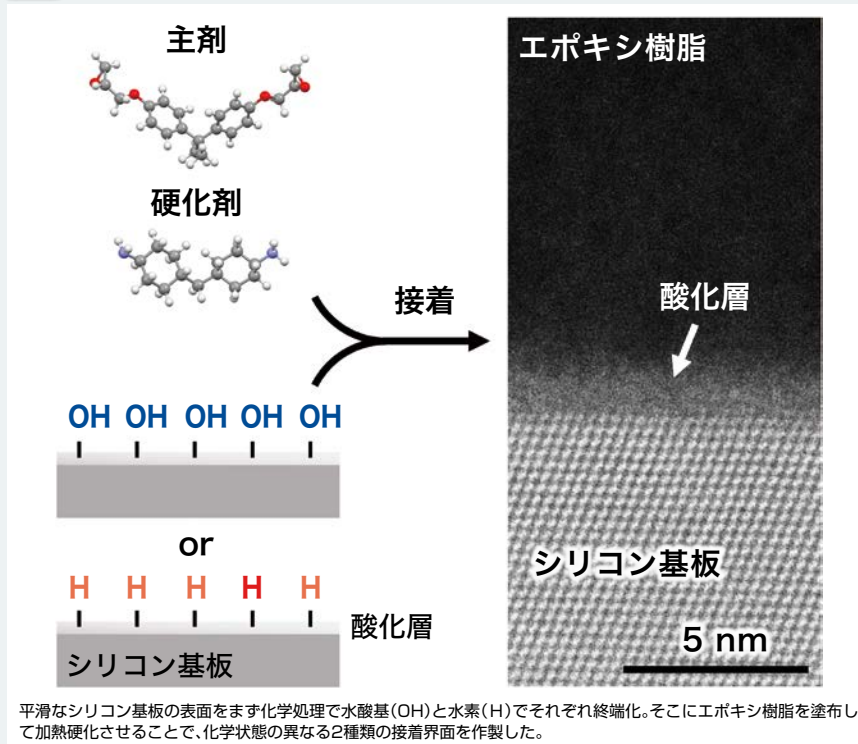
機械的接着・化学的接着のいずれを用いるとしても、接着面で働く相互作用がなぜ、どのように生じるのかについては謎に包まれている。陣内さんらは産業界からもたらされた悩みを手掛かりに、接着という現象の本質的な解明に切り込んでいった。解明に向けた最大の武器は電子顕微鏡だ。これを用いて接着界面の構造をナノ(ナノは10億分の1)スケールよりも高い分解能で原子・分子レベルで「見る」ことを念頭に置いていた。

受賞を機に多くの相談受け 本質的な解明を目指す研究へ

陣内さんの専門領域は高分子物理。材料開発の基礎を学ぶ中で、物質の性質を決める構造を「見る」ことに興味を抱いた。学生時代に中性子を使った散乱法による構造解析を研究し、博士号を取得した。その後、構造そのものを「見る」ことをさらに究めようと、電子顕微鏡の世界に足を踏み入れた。1990年代当時、電子顕微鏡は大きな課題に直面していた。「試料に電子線を当て、その構造を透過像として観察する仕組みだったため、2次元(2D)の透過像から3次元(3D)の姿を想像するしかありませんでした」と陣内さんは振り返る。

電子顕微鏡を通して物質の構造を3Dで観察するための研究が進む中、陣内さんは医療界で利用され始めていたコンピューター断層撮影法(CT)に目を向けた。病院で目にする

図1 シリコン基板とエポキシ樹脂の接着界面の模式図



CTスキャナーと同様、異なる角度から投影した2D透過像をコンピューターで再構成し、3Dの姿を導き出すという方法である。2000年代初めには、高分子構造を正確に評価するための装置開発プロジェクトに参加。産官学連携のもと、CT法を用いた3D電子顕微鏡法の開発に携わり、コンピューターの高性能化という時流の後押しも受け、3D観察への道を切り開いた。

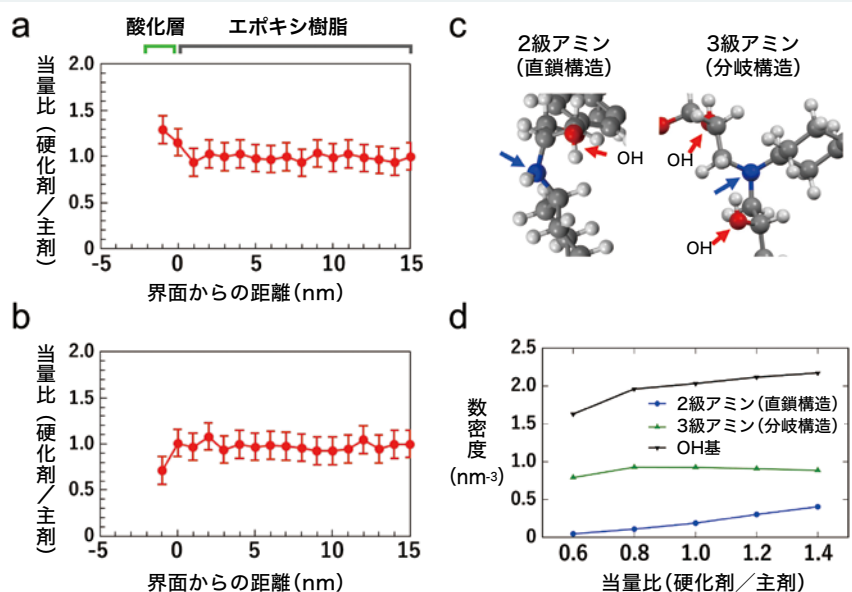
この業績で2007年にエルンスト・ルスカ賞を日本人で初めて受賞し、陣内さんは電子顕微鏡の世界で名をはせた。この賞は、電子顕微鏡分野で顕著な業績を上げた若手研究者に与えられるもので、1981年以降07年までの受賞者は20人しかいない。「世の中からは電子顕微鏡の専門家と誤解されていました。ただ、この得意技のおかげで産業界から多くの相談が持ち込まれるようになったのです」。そうした相談の一つが、接着技術の原理を本質的に解明しようとする研究のきっかけとなった。

接着技術の原理を本質的に解明するには、機械的・化学的相互作用を切

り分け、それぞれ別個に扱う必要がある。そこで、化学的相互作用の原理解明から取り掛かった。シリコン基板とエポキシ樹脂の接着界面を観察対象に据えた理由を陣内さんはこう明かす。「シリコン基板は平滑性を確保しやすいため、機械的相互作用の影響を排除できます。一方で、リソグラフィの技術で表面に凹凸の加工を施せます。表面を加工した場合とそうでない場合を比べれば、機械的相互作用の原理解明も可能です」。

化学的相互作用は、接着面の化学的な性質に大きく左右される。そこで、シリコン基板表面の化学状態と化学的相互作用の関係を調べるため、シリコン基板の表面には化学処理によって2種類の化学構造を用意した。一つは水酸基で、もう一つは水素でそれぞれ終端化したものだ(図1)。「被着体表面の化学状態を変えると、接着力に違いが生じることが現象としてわかっています。そこで、親水性・疎水性という両極端な化学状態を用意し、それぞれの接着界面の構造にどのような違いが生じているのか、見極める狙いです」と陣内さんは説明する。

図2 表面化学状態がエポキシ樹脂の架橋構造に与える影響



主剤であるエポキシ樹脂に対する硬化剤の比率は、接着界面の近くで変化する。aは水酸基での、bは水素での終端界面近くでの変化。cは直鎖構造の2級アミンと分岐構造の3級アミンの模式図。dのように硬化剤の比率が上がると、主剤と硬化剤の反応で生じる直鎖構造と水酸基(OH基)の数密度が高まる。

接着力を測るため試行錯誤 2年がかりで独自手法を考案

構造の違いを見極める方法には、電子エネルギー損失分光法(EELS)を用いた。走査型透過電子顕微鏡法(STEM)と組み合わせることで、シリコン基板とエポキシ樹脂の接着界面からエネルギー損失スペクトルを得る。ただ、エポキシ樹脂は電子線を強く当てると分子構造が壊れてしまう。陣内さんは「構造が壊れる前に測定結果を得るしかありません。測定のノウハウを蓄積し、正確な結果を得るように努めました」と苦労を語る。

エネルギー損失スペクトルの解釈には、計算科学の力も借りた。接着界面の構造は1ナノメートルの分解能で超微細観察していたが、エポキシ樹脂は細かく見れば主剤と硬化剤に分かれ、その混ざり具合

にはムラがある。接着界面の構造は決して均一ではない。「主剤と硬化剤が未反応な部分もあります。それぞれのスペクトルを計算で推定することで、複雑なスペクトルから微妙な変化を捉えられるように工夫しました」と陣内さんは振り返る。

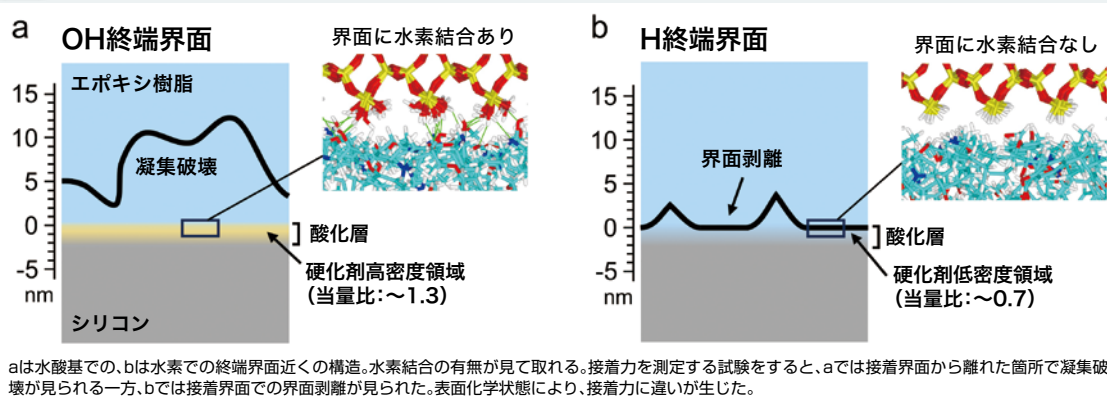
一方で、接着された材料同士をずらしてせん断力をかけ、破壊する際の接着強度も測った。しかし、せん断力をかけると界面が剥離する前にシリコン基板が割れてしまう。そこで、陣内研究室の宮田智衆講師らは約2年がかりで独自の接着強度測定手法を考案し、この問題を解決した。「シリコン基板が割れるのは、せん断力

をかけると曲げの力が生じるからです。少しでも曲がると割れてしまう材料で接着力を正確に測る研究は過去になかったので、手掛かりがないまま試行錯誤を重ねました」。

曲げの力が生じないように、まずシリコン基板側を金属で補強し、接着面を小さくした。ただ、接着面を小さくしすぎると今度は測定前に界面が剥がれてしまう。「失敗の要因を一つ一つ検討しながら、正確な測定法のノウハウを築いていきました」と宮田さんは実直に語る。さまざまな苦労を乗り越え、化学的相互作用についてわかったことは、シリコン基板の表面化学状態と接着界面付近でのエポキシ樹脂の構造、さらには接着力の関係である。水酸基で覆われた親水性表面の場合、エポキシ樹脂との水素結合に加え、主剤と硬化剤が柔軟な架橋構造を築き、接着力が強くなる(図2)。

陣内さんは「水素結合の有無はスペクトル解析の結果から明らかです。架橋構造の違いはシミュレーション結果に基づくものですが、実験事実の裏付けを持つので結果の妥当性は確認できています」と解説する。剥離した後の接着界面を電子顕微鏡で観察すると、親水性を持つ場合は接着界面から離れた箇所でも、疎水性を持つ場合は接着界面で剥離していた(図3)。陣内さんは今回用いた結晶化しないエポキシ樹脂とは異なり、結晶化する高分子と異種材料の接着界面の構造を解析する方法にも道を開いている。

図3 表面化学状態により違いが生じる接着力



aは水酸基での、bは水素での終端界面近くの構造。水素結合の有無が見て取れる。接着力を測定する試験をすると、aでは接着界面から離れた箇所でも凝集破壊が見られる一方、bでは接着界面での界面剥離が見られた。表面化学状態により、接着力に違いが生じた。

分解能と回折図形の質を両立 バランス勘案し、電子線を絞る

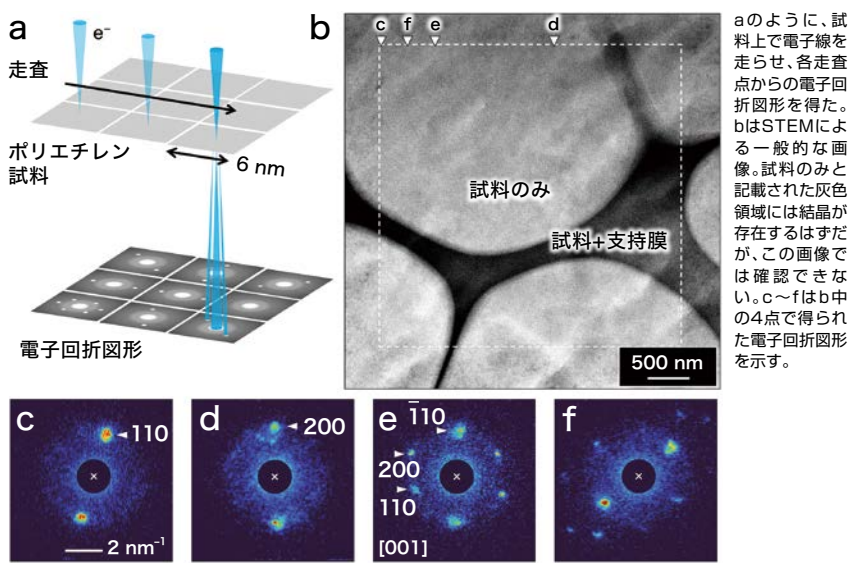
ポリエチレンなどの結晶性高分子は、分子鎖が折りたたまれることで結晶を形成する。結晶の間には無秩序な分子鎖で構成された非晶領域が存在し、結晶性高分子で構成された材料は、結晶の硬さと非晶の柔軟さを兼ね備えた強靱なものとなる。結晶性高分子にガラス繊維などのフィラーを添加し、衝撃強度や弾性率をさらに向上させた複合材料は自動車部材などに利用されている。このような複合材料の力学強度を決定づけるのは、高分子とフィラーの間の接着であり、接着界面における高分子結晶の密度・形態や結晶を構成する分子鎖の向きを解析することが求められる。

電子顕微鏡で高分子結晶の空間分布や分子鎖の向きを捉えることができれば、高分子とフィラーの接着を明らかにできる。エポキシ樹脂の場合は、STEM-EELSを用いたスペクトル計測により接着界面の組成分布を割り出した。しかし、高分子結晶に対してはこの手法は有効ではない。別の方法を探していた時に、無機材料の結晶構造を可視化できる最先端の電子顕微鏡法に思い至った。この手法では、試料に電子線を当てて結晶構造に由来する図形を得る「電子回折法」を用いる。

陣内さんらは、内部に多数の結晶を含むポリエチレン試料の上で電子線を走らせ、6ナノメートル間隔で電子回折図形を得た(図4)。当初3ナノメートル程度だった電子線の直径を約1ナノメートルにまで絞り込んだ。この条件検討を行った陣内研究室の狩野見秀輔助教は「電子線の径を小さくすると空間分解能が上がる一方で、電子回折図形の質は落ち、試料への電子線によるダメージは大きくなります。これらのバランスを勘案し、慎重に小さくしていきました」と明かす。

成果を上げることができた背景には、電子回折図形を記録するカメラの劇的な感度向上があるという。「技

図4 STEMで得た電子回折図形



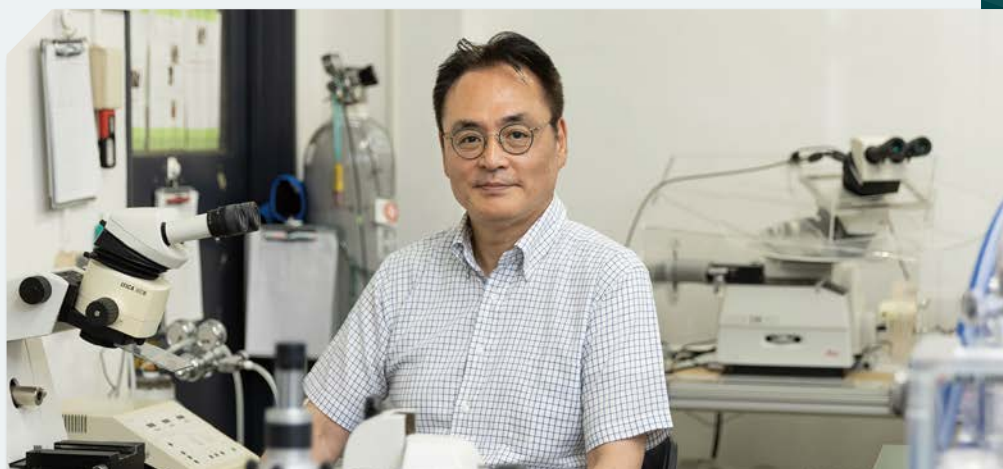
aのように、試料上で電子線を走らせ、各走査点からの電子回折図形を得た。bはSTEMによる一般的な画像。試料のみと記載された灰色領域には結晶が存在するはずだが、この画像では確認できない。c～fはb中の4点で得られた電子回折図形を示す。

術の向上があったからこそ、高分子結晶にダメージを与えない程度の電子線量でも明確な電子回折図形を得られたのです」と陣内さんは語る。接着技術の化学的相互作用の原理解明が一段落し、陣内さんらは目下、機械的相互作用の原理の理論的・実験的な解明に挑む。この原理がわかれば、ものづくり産業に貢献できる。陣内さんは「必要な接着力を発揮させるため、どの程度の溝をどの方向に刻めばいいか。材料設計に対する指標を提供できます」と話す。

2024年4月、東北大学に計算と計測の融合を掲げた「ソフトマテリ

アル研究センター」が設置された。ここで放射光と電子顕微鏡の実験を進める予定だ。「散乱実験は放射光が得意で、イメージングは電子顕微鏡が得意です。これらは相補的なものなので、両方の研究をするべきだと考えています」と陣内さんは説明する。「このセンターを一大拠点として、これからも研究開発にまい進していきます」と今後の抱負を熱く語る。次世代放射光施設「^{ナノ}NanoTerasu」も24年度から運用を開始した。先を見据えた陣内さんの歩みはとどまることがない。

(TEXT: 茂木俊輔、PHOTO: 石原秀樹)



今回の研究では、若手の2人が粘り強く取り組んでくれたことで成果を出すことができました。今後も彼らのような若手研究者がもっと国内から出てくることを期待しています。