

# 先端ナノ計測評価技術開発

TL 時崎高志

(産総研 分析計測標準研究部門)

(現所属: 機能材料コンピューテーショナルデザイン研究センター)

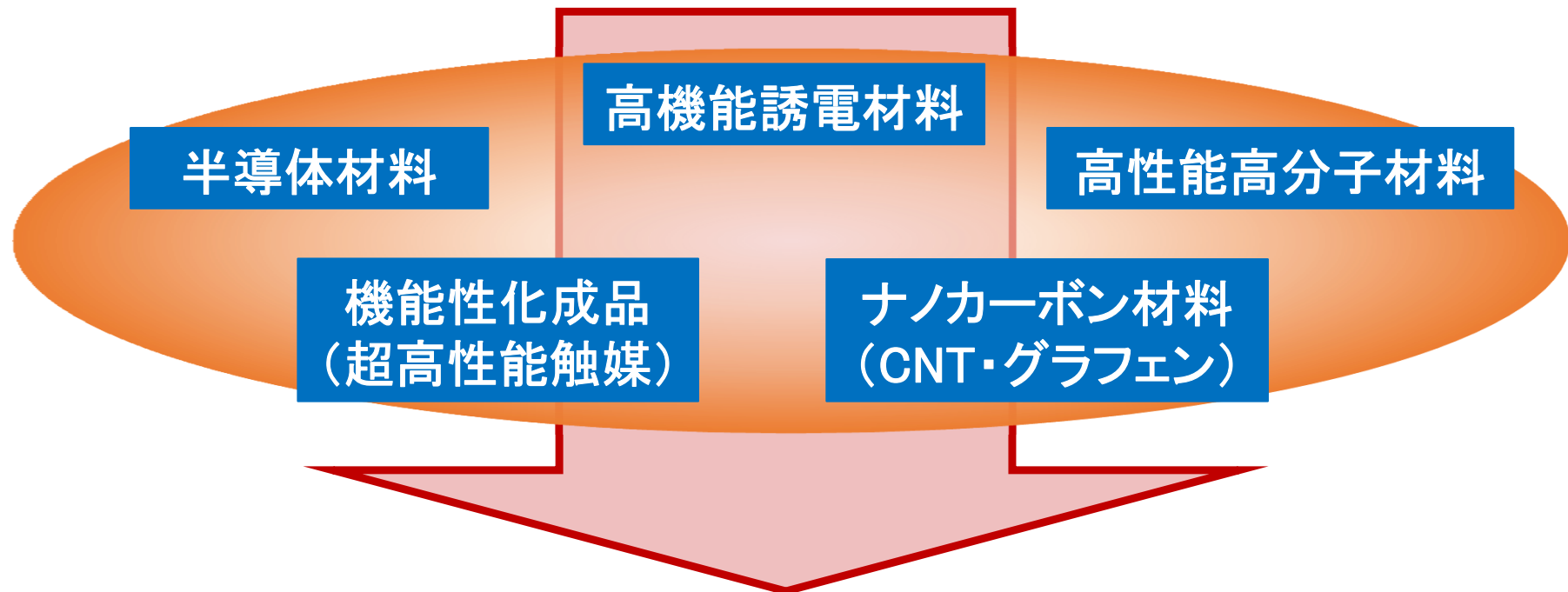
## 発表内容:

1. 先端ナノ計測基盤技術の方針と本PJにおける位置づけ
2. 各研究項目における成果の紹介  
事業内容⑩～⑬

# 「先端ナノ計測テーマ」の方針

計算-試作-評価のサイクルの高速化のために、試作したサンプルの構造や機能を短時間に十分な精度で、可能な限り“非破壊”、または“In situ(実環境や動作中)”で評価することが重要である。

また、新規計測手法で従来手法では獲得しえなかった未開拓データが獲得可能となるため、新発見による材料開発の更なる高度化や開発期間の高速化を促す可能性があり、重要な開発要素である。

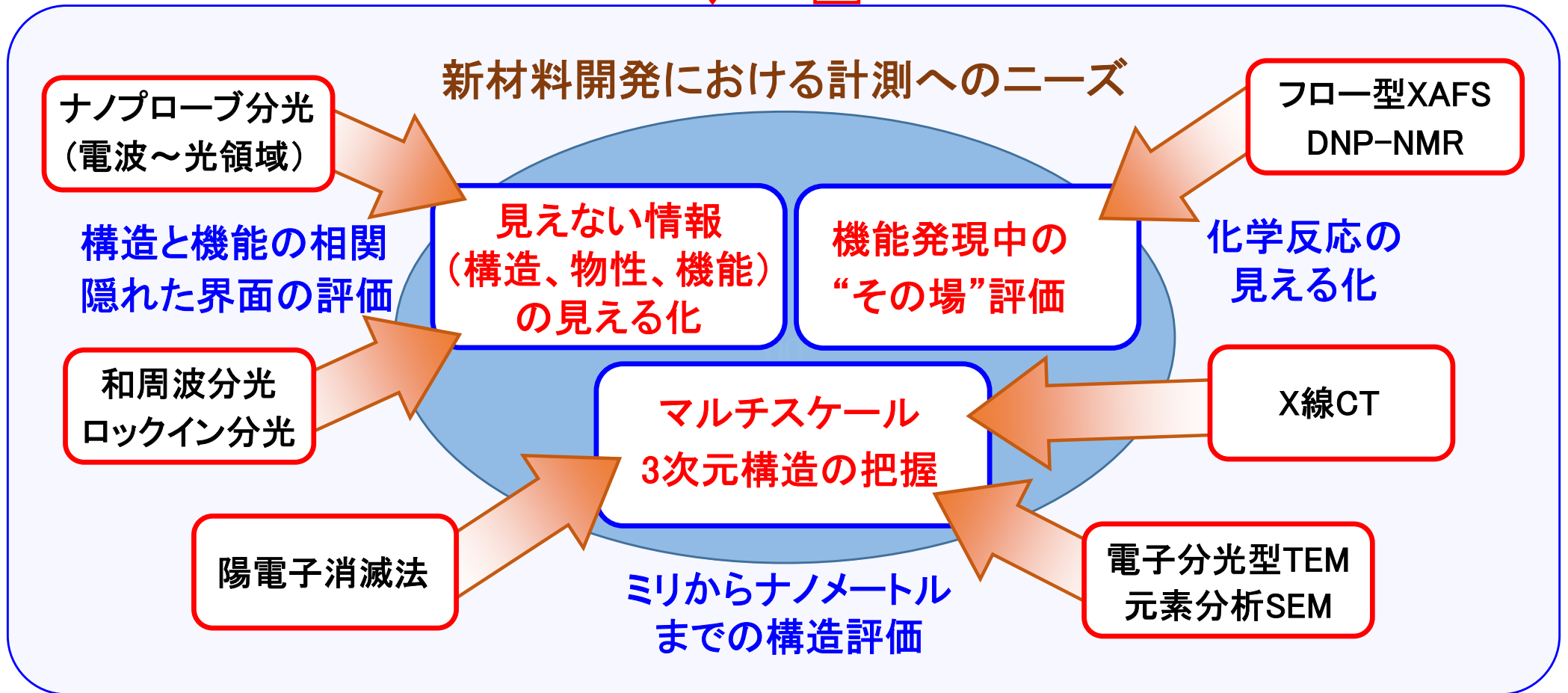


- ・開発する材料(モデル素材)に合わせた計測方法の新規開発・改良、最適化
- ・設計(計算)、プロセスの高速化に合わせた計測の高速化・効率化

# 新材料開発における先端ナノ計測の役割

計算 ・ プロセス

## 先端ナノ計測テーマ



# 超超PJの開発テーマ： 高速開発に向けた連携

## 計算科学

- ① キャリア輸送マルチスケール計算シミュレータ
- ② 外場応答材料と複雑組織材料の大規模計算シミュレータ
- ③ 機能性ナノ高分子材料のマルチスケール計算プロセスシミュレータ
- ④ マルチスケール反応流体シミュレータ
- ⑤ 深層学習・機械学習(AI)、離散幾何解析

## プロセス

- ⑥ 自在なヘテロ接合素材の開発(ナノ粒子合成)
- ⑦ ポリマー系コンポジット材料プロセス(ブレンド・発泡)
- ⑧ 自在合成を可能にするフローリアクター(ハイスループット)
- ⑨ ナノカーボン材料プロセス

## 先端計測

- ⑩ 表面・界面構造計測/ナノ領域多物性評価  
(和周波分光、ナノプローブ分光)
- ⑪ 有機(無機)コンポジット材料3次元構造解析  
(電子分光型TEM、陽電子消滅、X線CT)
- ⑫ フロープロセスの高感度 In-situ 計測  
(DNP-NMR、フロー型XAFS)
- ⑬ ナノカーボン材料の構造・特性評価  
(元素分析SEM、高周波プローブ顕微鏡)

# 基盤技術の活用による機能性材料の開発

## 機能性材料

本PJの  
ターゲット  
材料群

ナノカーボン  
材料

半導体  
材料

高機能  
誘電材料

高性能  
高分子材料

機能性化成品  
(超高性能触媒)

要請される  
機能

電導性

スイッチング特性

損失・耐圧

強度・熱特性

効率・選択性

先端計測

⑩表面・界面構造計測  
ナノ領域多物性評価

⑪マルチスケール  
3次元構造解析

⑫フロー型XAFS  
DNP-NMR

⑬ナノカーボン評価

プロセス

⑨ CNT紡糸  
グラフェン合成  
ナノ分散プロセス

⑥ヘテロ接合  
プロセス

⑦ブレンド・  
発泡プロセス

⑧フロー  
プロセス

必要な  
基盤技術

計算科学

マルチスケールシミュレーション

①キャリア輸送計算

②外場応答  
計算

③機能性高分子  
プロセス計算

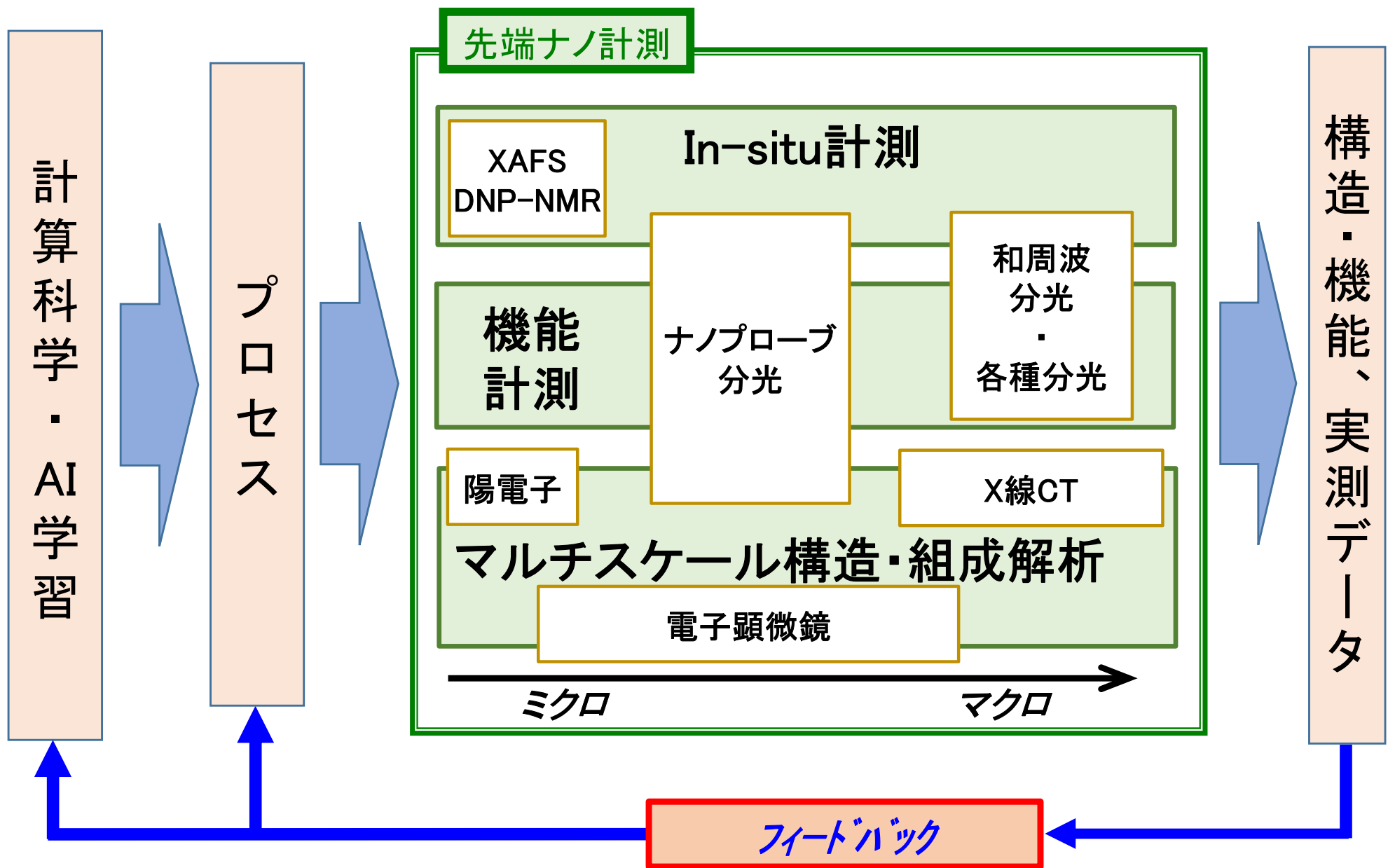
④化学反応・  
流体計算

⑤深層学習・機械学習(AI)、離散幾何解析

第一原理計算・分子動力学計算

フィード  
バック

# 先端ナノ計測技術と機能性材料の開発



# 各研究項目ごとの成果

# ⑩ 表面・界面の構造計測とナノ領域の多物性同時評価

## 基本計画

プロセステーマにて作製されたモデル素材を評価するために、**非破壊で特定の界面の分子の化学構造、電子状態等の情報を得る計測技術等を構築する。**

見えない情報の見える化

機能発現中の“その場”評価

和周波分光

ナノプローブ分光

目標	成果
<ul style="list-style-type: none"><li>・ 和周波分光では高感度化と外場応答評価に対応する。</li><li>・ ナノプローブ分光では光学・電気計測可能な“その場”計測系を構築する。</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>・ 和周波分光を用いて、<b>有機半導体デバイス中のキャリア空間分布とその残存</b>を評価することに成功した。また、<b>高面圧せん断場下</b>での固体表面上の分子配向解析に成功した。</li><li>・ ナノプローブ分光を用いて、<b>VO<sub>2</sub>ナノ微粒子の個々の温度相変化</b>を観測することに成功した。また、コンポジット材料に対する<b>局所的な弾性計測</b>に成功した。さらに有機半導体デバイス中の<b>“その場”電位分布測定</b>に成功した。</li></ul>

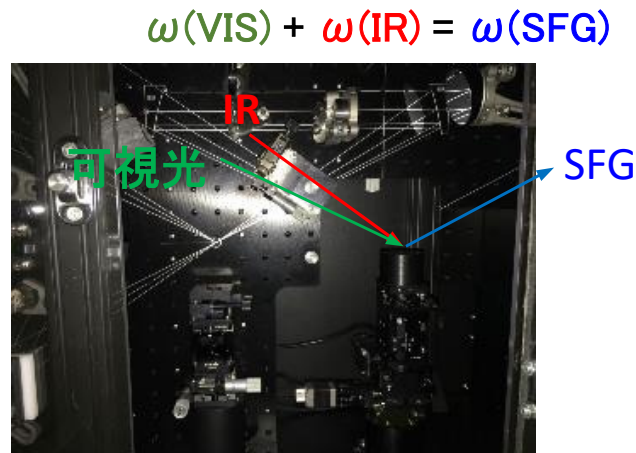


## 概要

- 赤外光と可視光を試料に照射し、表面・界面で発生する和周波(SFG)発生を検出
- 界面の情報を、非破壊・非接触で得る
- 入射光、SFG光の偏光選択で、分子の官能基の振動モードから分子配向を決定
- 材料の界面偏析、界面における化学反応・凝集構造変化、配向の面内マッピング

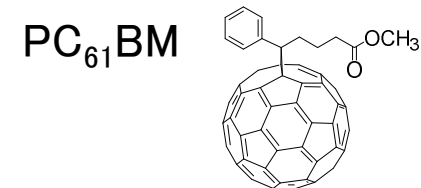
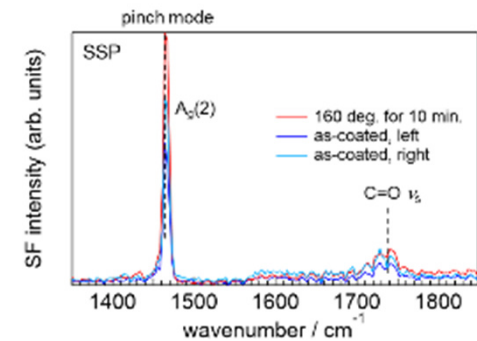


SFG装置



測定室

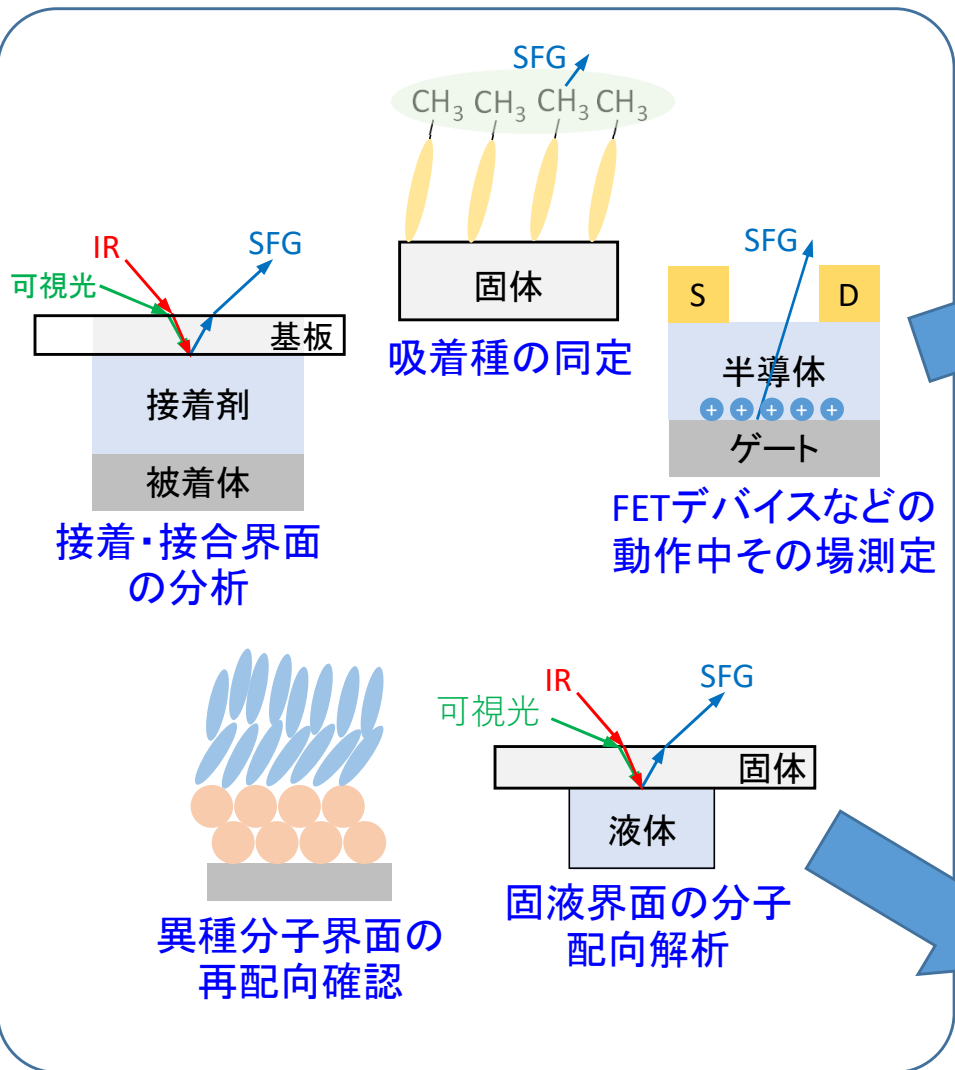
## PC<sub>61</sub>BM薄膜のSFGスペクトル



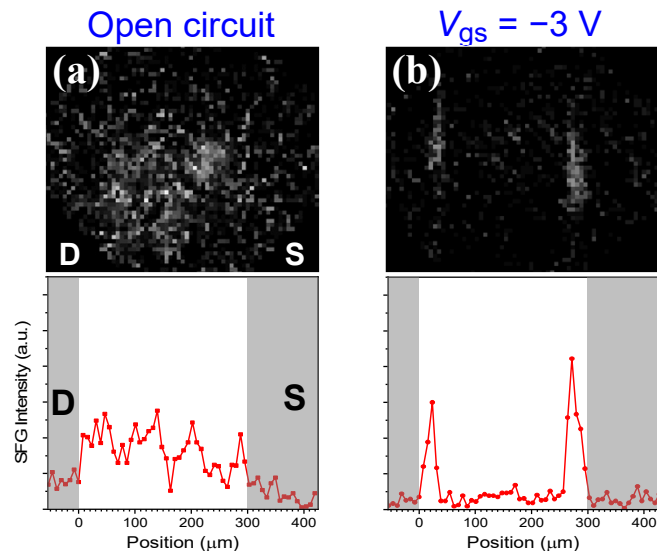
## 特徴

- 可視光(532 nm)と赤外光(1000~4000 cm<sup>-1</sup>)でスキャン
- 面内マッピング
- SFG光の位相測定(分子の向きへの推定)
- 高面圧せん断場下での測定

## SFG分光の用途



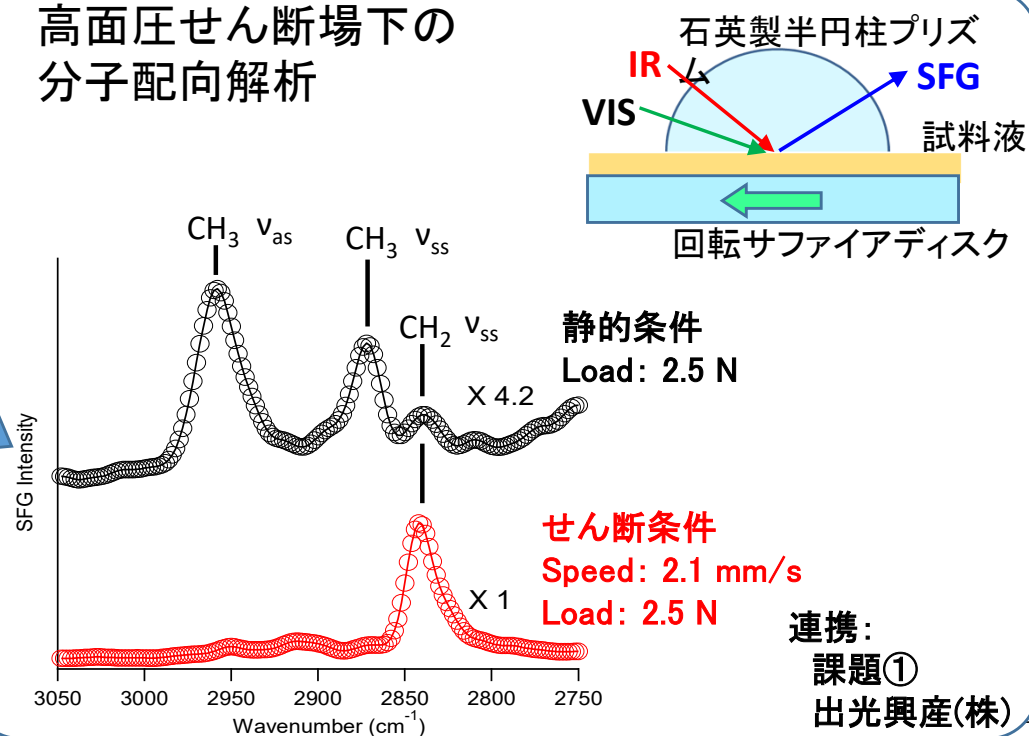
## 有機FET(c8-BTBT)におけるその場測定



電極付近に生じる強い電場によるSFG光を観測

連携:  
課題①  
東ソー(株)

## 高圧せん断場下の分子配向解析

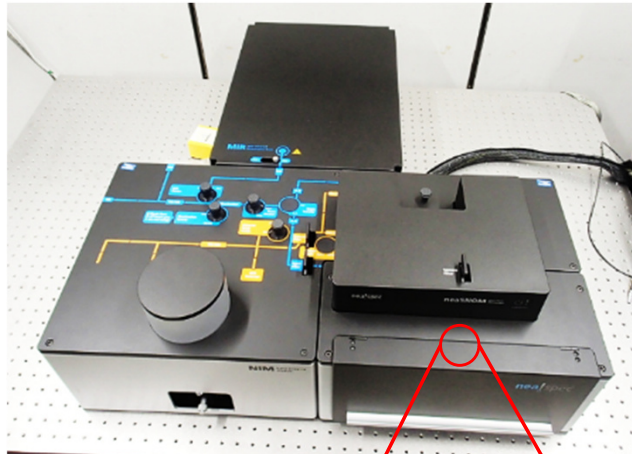


連携:  
課題①  
出光興産(株)

# 課題 ⑩-(2) ナノプローブ分光法

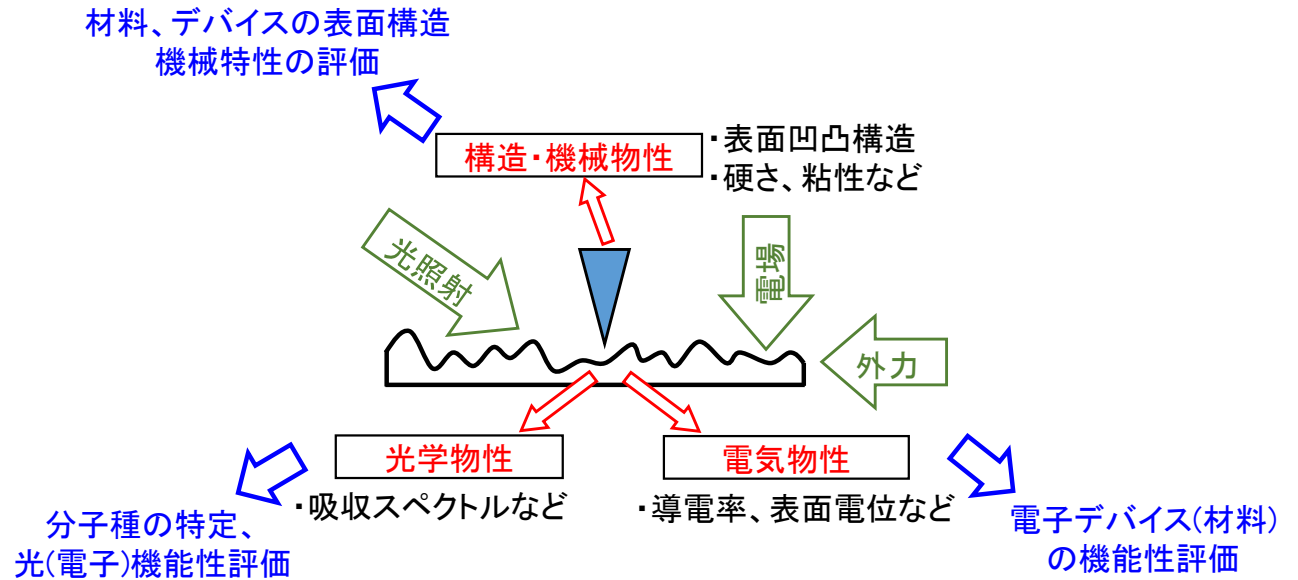
## 概要

- 材料・デバイスの表面構造と複数の物性情報(光学、電気、機械)を同時計測
- 材料・デバイスのその場測定(電場印加、試料温度可変)



ナノプローブ分光  
装置本体

ナノプローブ

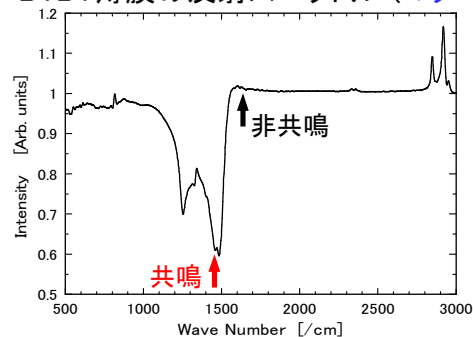


## 特徴

- 走査型原子間力顕微鏡(AFM)として空間分解能10nm程度で凹凸構造測定
- 近接場光学顕微鏡(SNOM)として中赤外線領域の散乱光強度像を測定
- AFMの位相像から材料の粘弾性分布についての情報を取得
- 電気力顕微鏡(EFM, KPFM)として表面電荷(電位)像を観測
- 加熱状態の”その場”測定用に室温から80°Cまでの範囲で調温可能

## 有機半導体薄膜の中赤外域SNOM測定

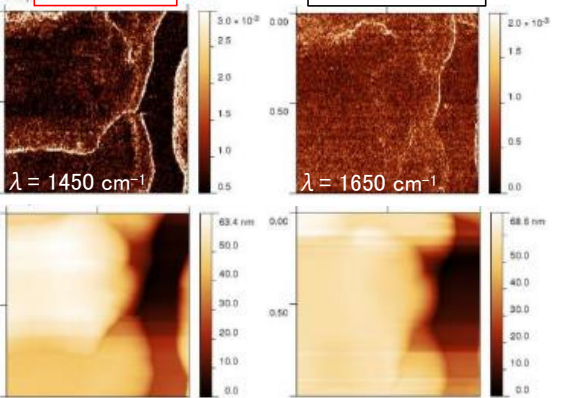
c8-BTBT薄膜の反射スペクトル (マクロ測定)



マイクロ測定

SNOM像

共鳴領域      非共鳴領域



AFM像

(試料提供: 東ソー(株))

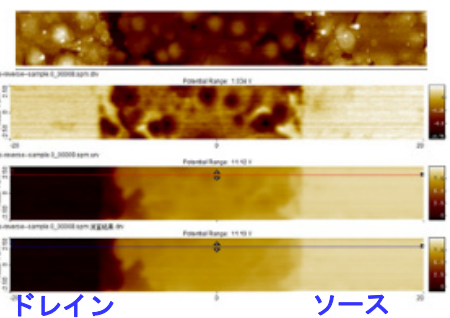
分子振動に共鳴した励起光により有機半導体薄膜のグレイン構造を明瞭に観測

連携:  
課題①  
東ソー(株)

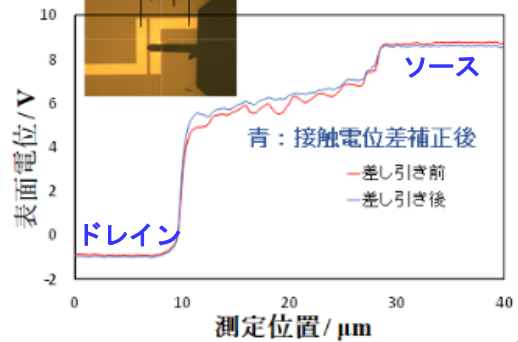
## 有機半導体デバイスのおペランド KPFM 測定 (電位測定)



AFM 形状  
 $V_G, V_D = 0 V$   
 $V_G = -10 V$   
 $V_D = -9 V$   
 補正電位像



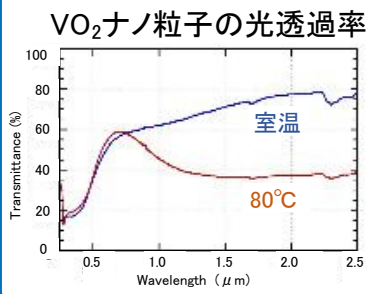
電位プロファイル



有機半導体デバイスにおけるドレイン電極近傍における急激な電圧降下を観測

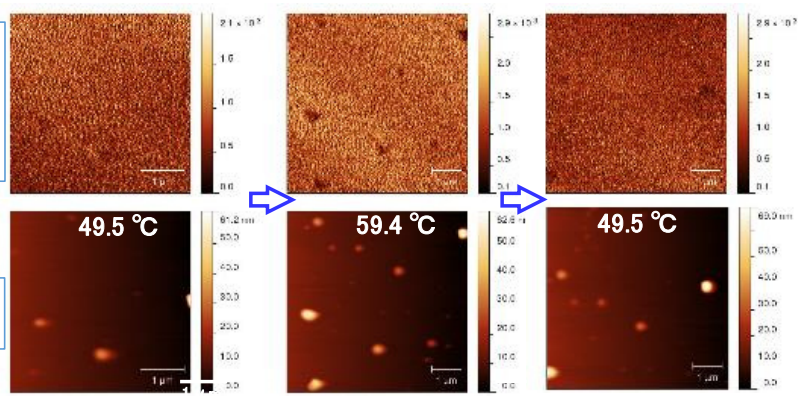
連携:  
課題①  
東ソー(株)

## 相変化ナノ粒子の ”その場 (温度可変)” SNOM測定



赤外SNOMを用いて透過率(誘電率)変化を評価

SNOM 強度像 (波長=6.9 μm)



AFM 像

個々のナノ粒子の絶縁相(低温相)から金属相(高温相)への相変化を光学的に確認

連携:  
課題①、②、⑥  
コニカミノルタ(株)

# ⑪ 有機(無機)コンポジット材料の3次元マルチスケール構造評価

## 基本計画

プロセステーマにて作製されたモデル素材を評価するために、非破壊でシングルサブnmクラスの細孔構造の計測技術やサブ $\mu\text{m}$ レベルで三次元の構造や組成分析を同時に可能とする計測技術等を構築する。

マルチスケール  
3次元構造の  
把握

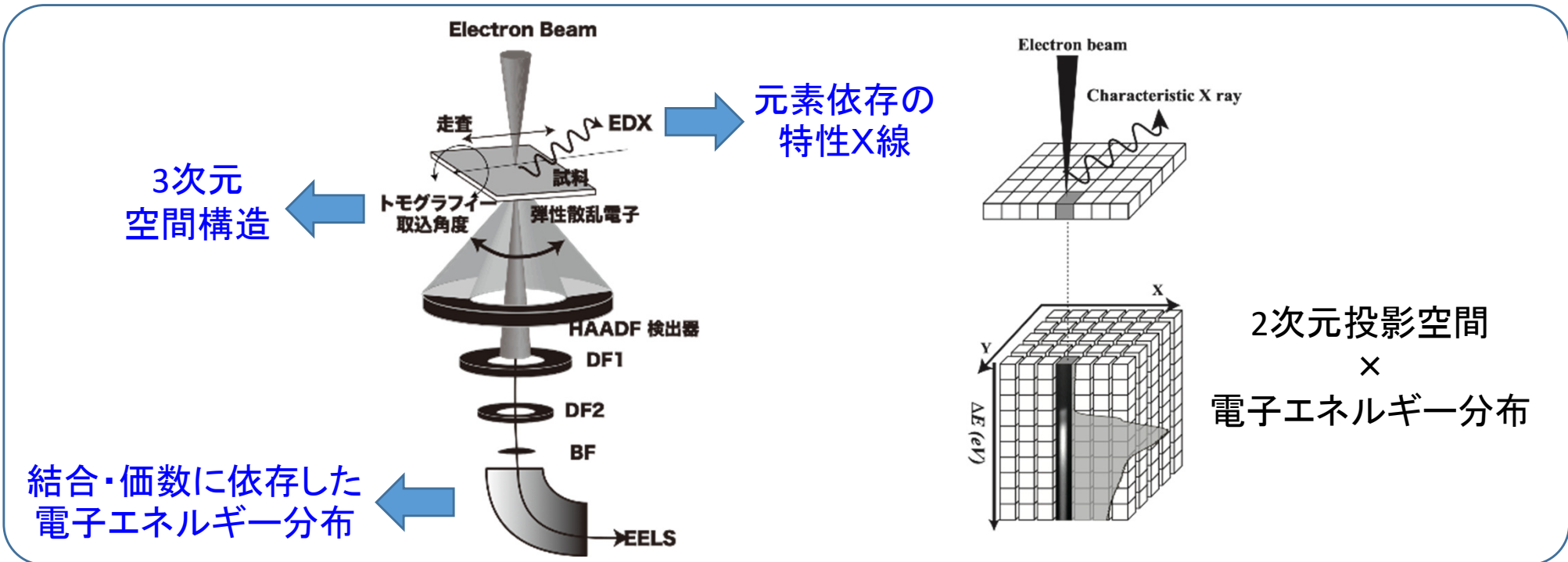
### 電子分光型TEM、X線CT、陽電子消滅法

サブ項目	目標	成果
1. 電子分光型電子顕微鏡	電子線損傷によりこれまで困難であった高分子系材料の界面や3次元構造をSTEM-EELS、EDXにより解析する方法論を確立する。	STEM-EELSによる高分子不均一系の相構造、界面の高感度分析、構成元素の化学状態識別が可能となった。また、STEM-EDXトモグラフィーにより、ポリマー系コンポジット材料の3次元ネットワーク構造の解析を可能とした。
2. 陽電子消滅法とX線CT	X線CTではサブミクロンオーダーの3次元構造を、陽電子消滅法では原子サイズレベルの空孔(nm)を評価できる技術を開発する。	<ul style="list-style-type: none"><li>・X線CTでは発泡コンポジット材料等の3次元構造解析を実施し、0.8ミクロン分解能までの3次元構造ならびに組成分析を同時可能とするオンサイト計測技術を確立した。</li><li>・陽電子消滅法では陽電子源の改良と測定条件の最適化により、難観測材料として知られるポリイミド材料の解析技術を開発した。</li></ul>

# 課題 ⑪-1 電子分光型電子顕微鏡

## 概要

- 2次元投影像には3次元空間構造や非弾性散乱(元素組成、化学構造)が含まれており、これらを解析することにより多次元構造情報を取得
- ポリマーブレンド等のモルホロジー(相分離構造、フィラー分散構造、界面)を解析

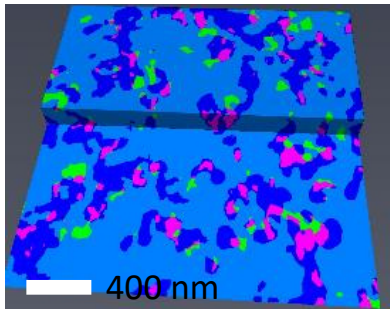


## 特徴

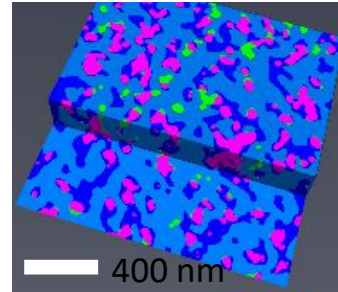
- 高分子系試料の内部構造を高コントラスト、高分解能で観察(分解能 $\sim 1\text{nm}$ )
- EDX分析により試料に含まれる元素組成の定量分析と元素マッピング(分解能 $1\text{nm}\sim$ )
- EELS分析により、元素の化学結合状態、価数など化学構造分析(空間分解能 $\sim 1\text{nm}$ )
- トモグラフィーとEDXを組み合わせて、3次元構造・元素マッピング

## STEM-EDXトモグラフィーによるゴムブレンドコンポジットの3次元構造解析

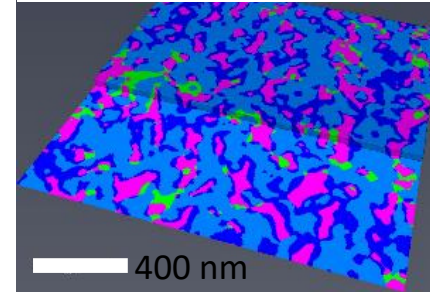
SBR/IR/silica : 30/70/25



SBR/IR/silica : 30/70/50



SBR/IR/silica : 30/70/70



■ SBR ■ IR ■ Silica in SBR ■ Silica in IR

連携:  
課題③  
JSR (株)

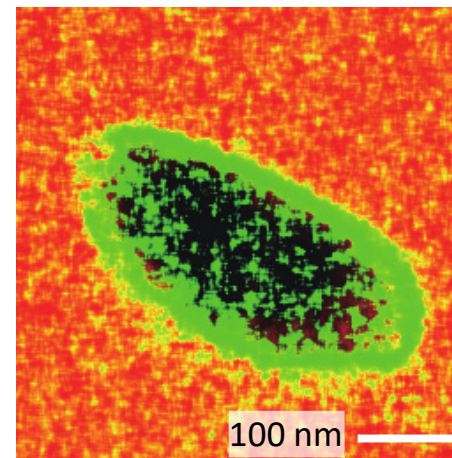


## STEM-EELSによるPPS/エラストマー(EGMA)リアクティブブレンドの界面解析

PPS(ポリフェニレンサルファイド)とエラストマー(EGMA)の溶融混練材料  
(耐衝撃性の向上)

EELSによる酸素の結合状態の識別  
(ポリマー界面反応層)

PPSとEGMAの界面反応相の可視化  
理想的なドメイン樹脂分散状態と  
材料破壊のメカニズムを推定



PPS/EGMA相分離構造  
STEM-EELSマップ

赤: S  
黄色: O,  
緑: 界面反応相

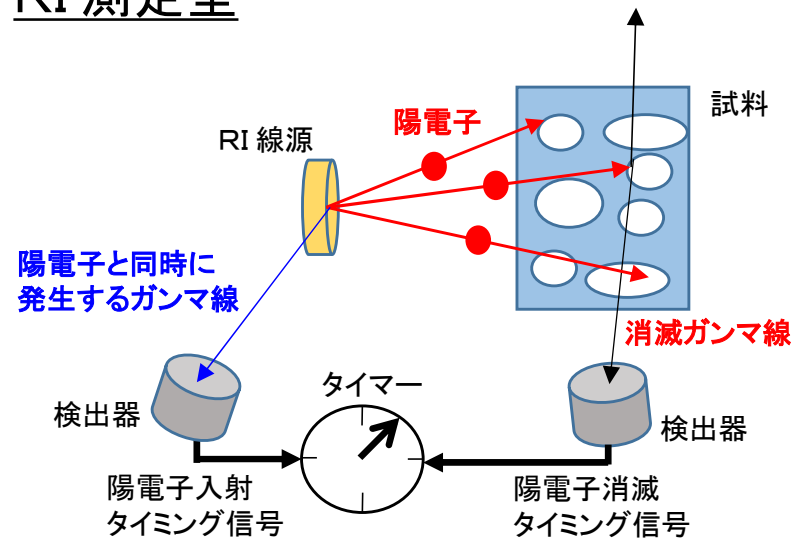
連携:  
課題③、⑦  
DIC (株)

# 課題 ⑪-2-(1) 陽電子寿命測定法

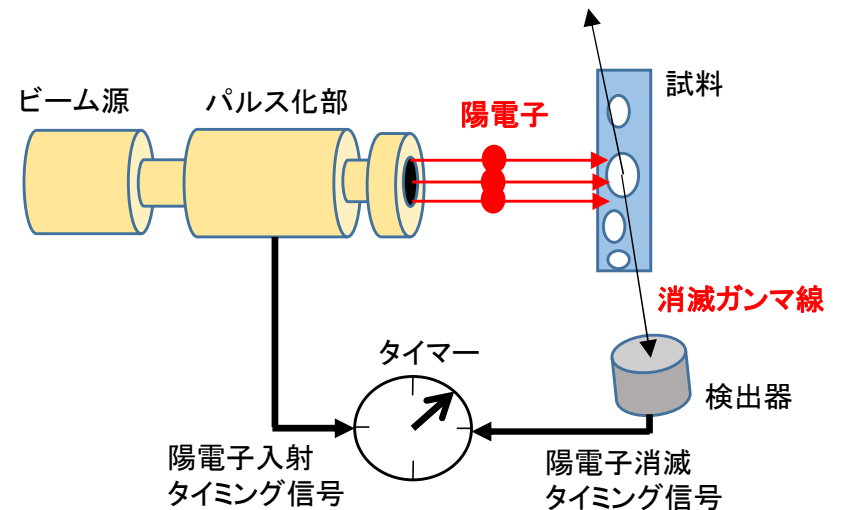
## 概要

- 電子の反粒子である陽電子を加速器や放射性同位体 (RI) を用いて生成し、試料に入射
- 材料中の陽電子の対消滅寿命はサブナノメートルの隙間のサイズに依存することを利用して、材料中の空隙のサイズを評価
- バルク評価に適した RI 測定型と、薄膜測定に適したビーム測定型の2種類を準備

### RI 測定型



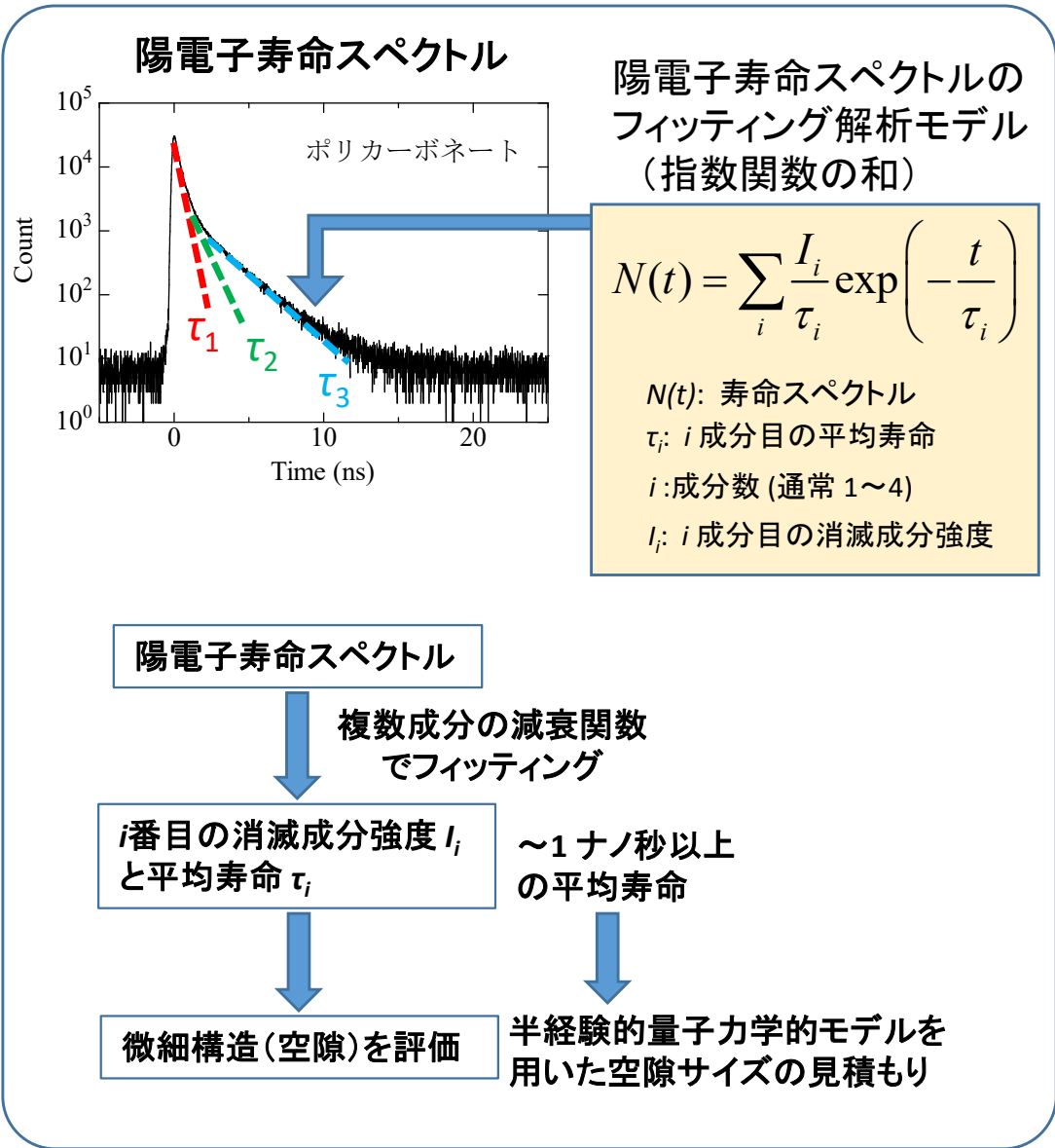
### ビーム測定型



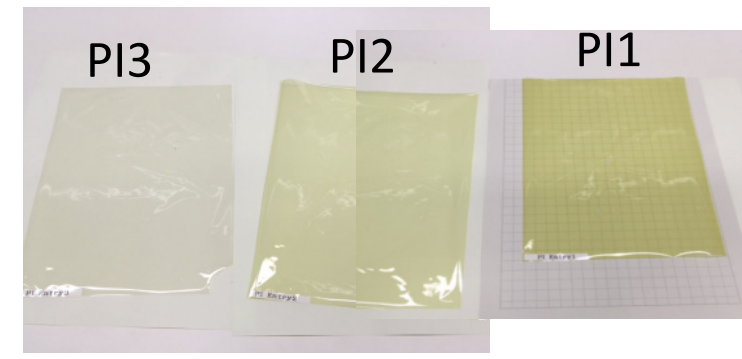
## 特徴

- RI測定型： 分析深さ：表面から数百マイクロメートルの平均  
測定環境：大気中
- ビーム測定型： 分析深さ：表面から数マイクロメートルで任意設定  
測定環境：真空中

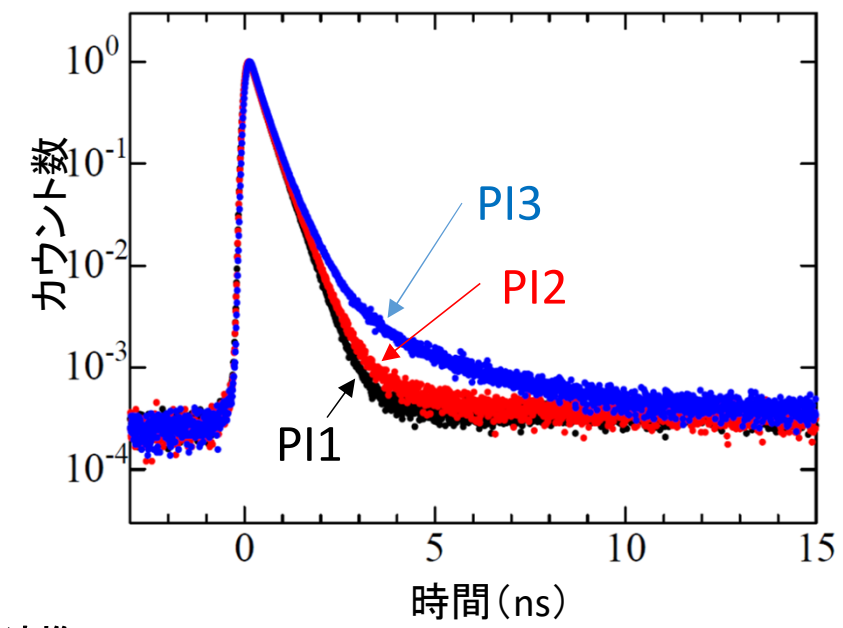




### 難測定材料(ポリイミド)の評価に成功



### 陽電子消滅スペクトルの試料依存性

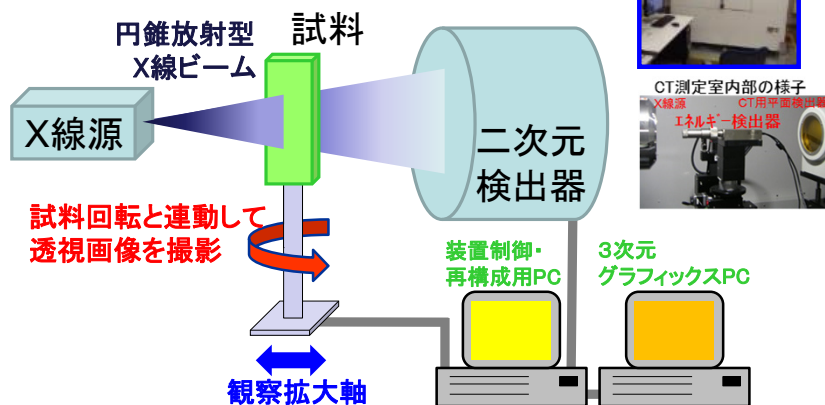


連携:  
 課題②  
 日鉄ケミカル&マテリアル(株)

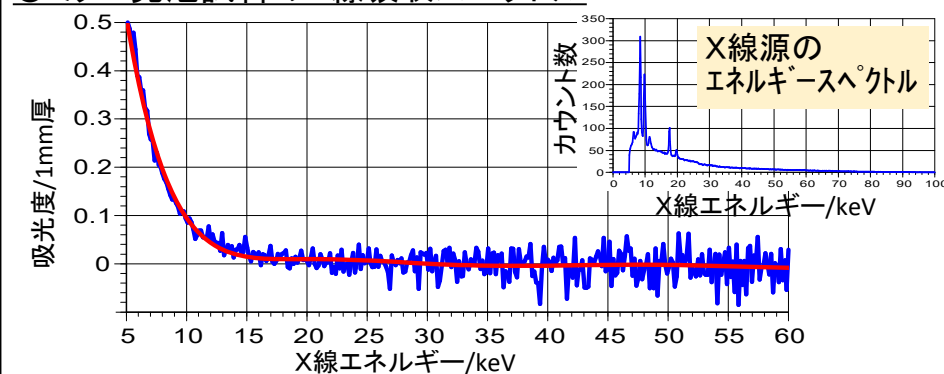
## 概要

- CT技術によって部材の内部構造を三次元グラフィックスとして一括観察
- 1マイクロ<sup>μ</sup>m分解能前後までの微細構造や欠陥部位の非破壊型観察が可能
- マルチマテリアル材料内部の材質分布や配向特性をCT画像解析に基づき評価
- 製造工程における品質管理や歩留まり向上、材料開発や生産プロセス効率化等への応用

### ◎X線CT装置の構成



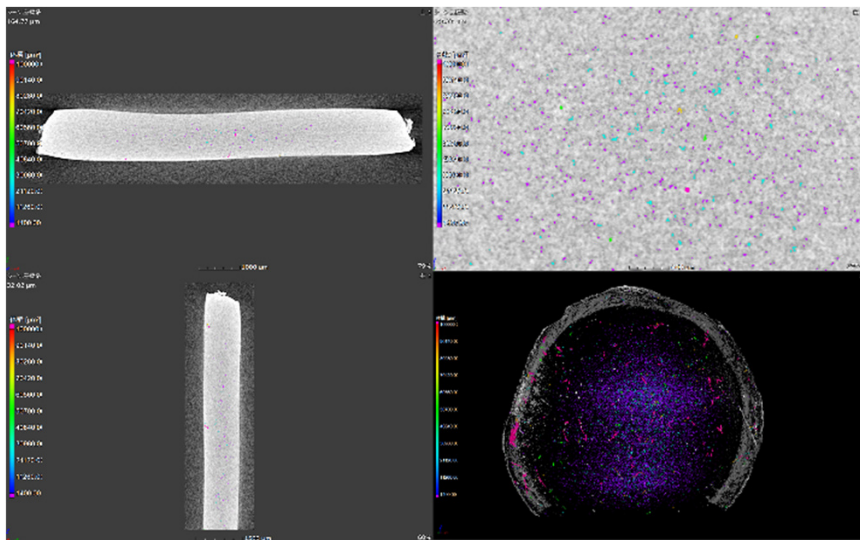
### ◎マイクロ発泡試料のX線吸収スペクトル



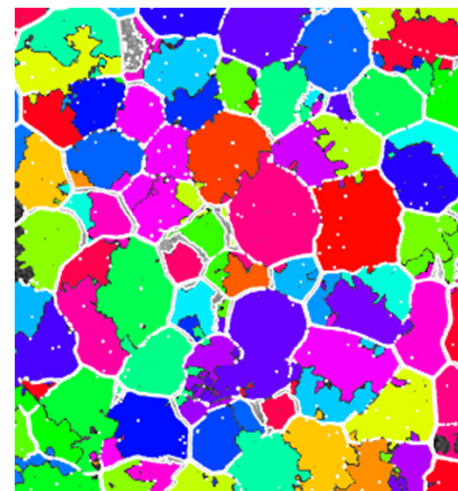
## 特徴

- ◆ 小型高性能X線エネルギー検出器導入によるX線源照射波長帯域幅の最適化
  - ・ 試料のX線吸収スペクトルを測定し、X線波長帯域を最適化して画像取得時間を短縮
- ◆ 透視像の再構成処理高速化ならびに断層像データの解析技術高度化
  - ・ 幾何誤差自動的抽出型フォーカシング技術およびリングアーチファクト軽減機構を採用。断層像のマイクロ領域低ノイズ化、最新型GPU導入による処理時間短縮化を実証

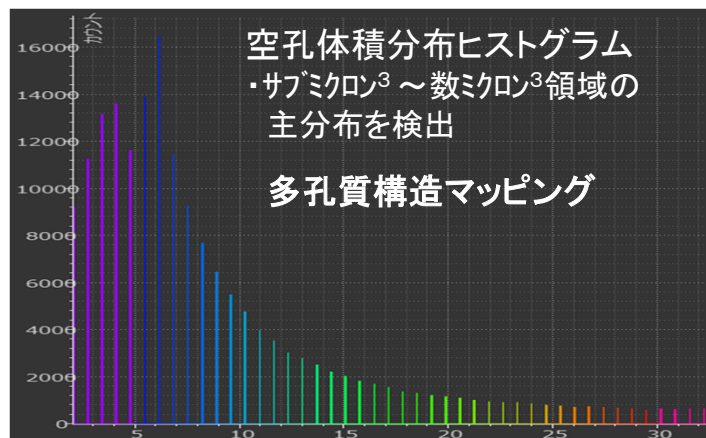
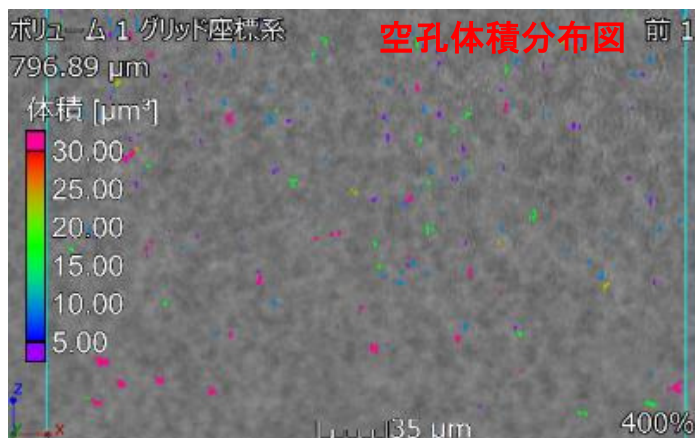
◎ミクロ発泡試料の空孔分布可視化の例



◎多孔質体試料のセル分布可視化の例



◎発泡試料の空孔分布状態評価 (CT断層像分解能: 0.8ミクロン)



連携:  
課題③、⑦  
積水化成品工業(株)

## ⑫ フロープロセスの高感度・in-situ計測

### 基本計画

プロセステーマにて作製されたモデル素材を評価するために、**反応器内の触媒の固体表面状態を連続、高感度、高速で計測する技術等を構築する。**

機能発現中の  
“その場”評価

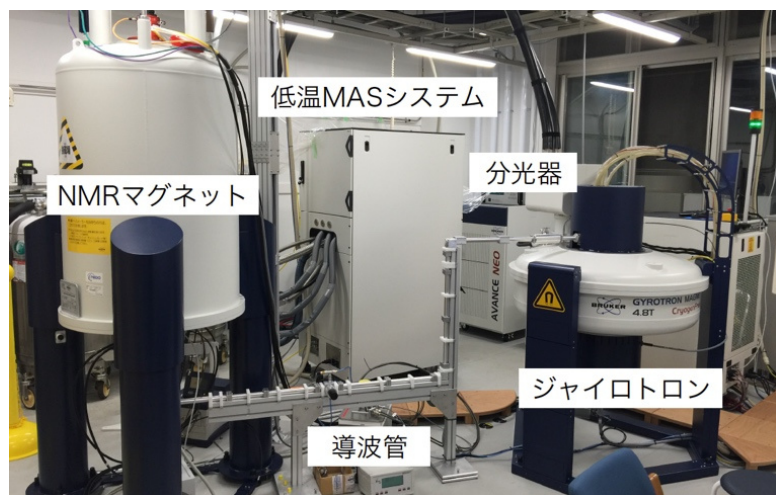


DNP-NMR、フロー型XAFS

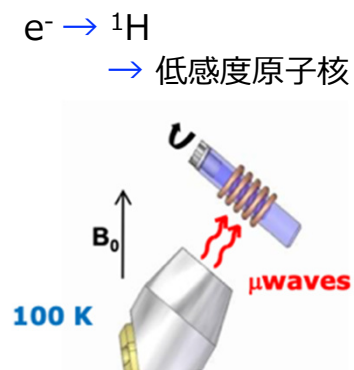
目標	成果
実環境下におけるDNP-NMRの高感度測定手法の開発とIn-situ XAFSによる表面解析技術の開発	不溶性有機ポリマーの超高速解析を進め、 <b>従来の100倍以上の感度でNMR測定</b> を可能にした。新規のパルスシーケンスを開発し、 <b>高分解能二次元NMRスペクトル</b> を得ることに成功した。また、XAFS測定では、 <b>反応雰囲気化におけるコアシェル触媒の表面構造に関する情報を取得</b> するするとともに、 <b>液相反応のin-situ分析</b> に成功した。

## 概要

- 電子スピン由来の超偏極を活用することで、原子核のNMRシグナル感度を大幅に増強  
従来は分析が難しかったポリマーの局所構造や、触媒表面の化学種を高速分析
- スーパー・エンブラなど、種々のポリマー材料に適用可能な独自の測定プロトコル
- 独自のパルスプログラムにより、通常は測定困難な四極子核 ( $^{17}\text{O}$ ,  $^{29}\text{Al}$ など) を高速測定

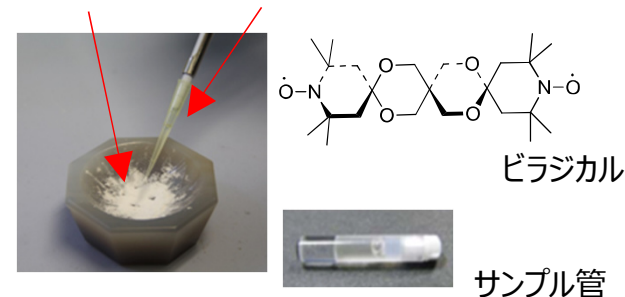


強力なマイクロ波をサンプルに当てることで  
今まで見えなかったものが見えるようになる。



表面を选择的に、  
高感度に検出可能

・ 測定試料にラジカル溶媒を添加

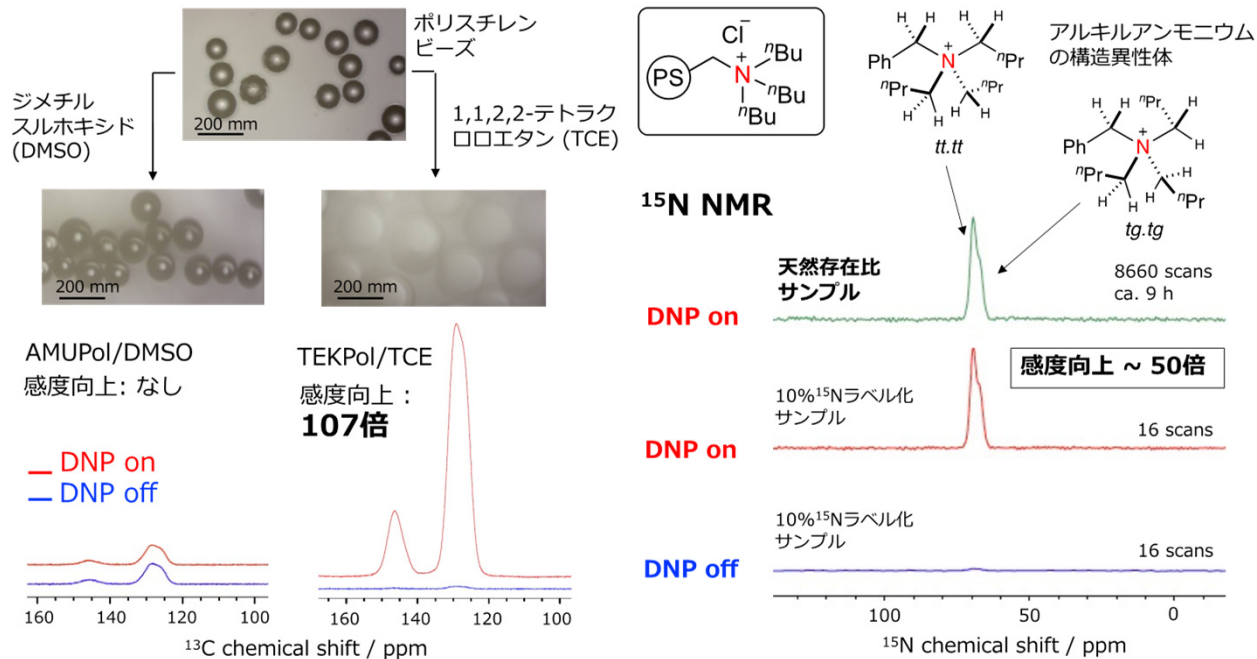


DNP ... Dynamic Nuclear Polarization (動的核偏極)  
NMR ... Nuclear Magnetic Resonance (核磁気共鳴)

## 特徴

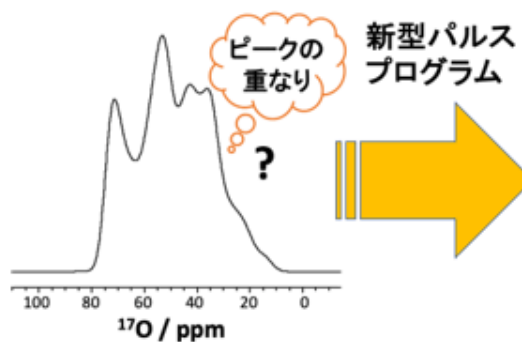
- 保有プローブ: 3.2 mm 2ch DNPプローブ、1.9 mm 3 ch DNPプローブ
- 100K程度までの低温マジック角測定
- DNP偏極剤 (親水性ビラジカル、疎水性ビラジカル)

# ・アンモニウム修飾架橋型ポリスチレンの天然存在比 $^{15}\text{N}$ NMR測定



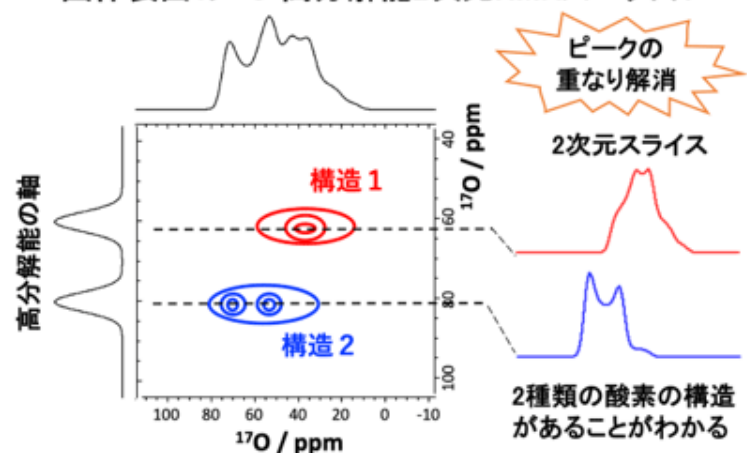
# ・新規パルスプログラムを活用した $^{17}\text{O}$ 高分解能二次元NMR測定

固体表面の $^{17}\text{O}$  NMRスペクトル



分解能が低く、構造の特定が困難

固体表面の $^{17}\text{O}$  高分解能二次元NMRスペクトル



# ⑬ ナノカーボン材料の構造・特性評価技術開発

## 実施計画

プロセステーマにて作製されたモデル素材を評価するために、**ナノ領域の電気特性測定技術、バンドル構造解析技術を開発する。また、表面状態評価法を確立する。**

マルチスケール  
3次元構造  
の把握

見えない情報  
の見える化



高周波プローブ顕微鏡、EDS・XPS-SEM、光ビーム加熱抵抗変動法

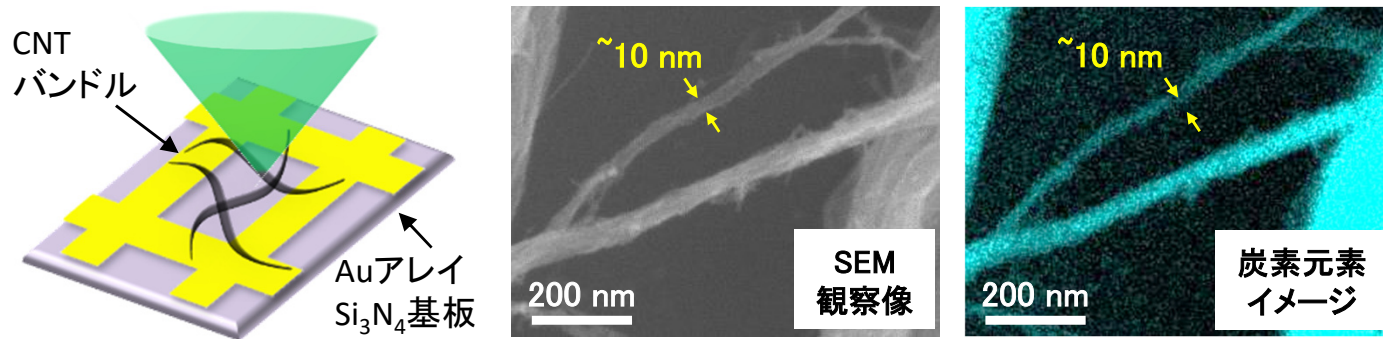
サブ項目	目標	成果
1. CNT電線の導電阻害部を可視化する計測技術基盤開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>構造と電気伝導性との関係の明確化。</li> <li>ドーパント位置観察技術の開発。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>バンドルの配向度と電気伝導性の相関を解明した。</li> <li>CNT電線中のCNTバンドルに対するドーパントの付着状況観察に成功した。</li> </ul>
2. 積層グラフェンの局所電気特性計測に関する基盤開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>高周波化、測定精度及び電気特性解析技術の向上。</li> <li>測定条件ライブラリの構築。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>走査型マイクロ波顕微鏡を開発し、高周波化、測定精度(高感度化)に成功した。</li> <li>電気インピーダンスとしての定量計測に成功した。</li> <li>共振器法を用いて100GHzを超える領域での材料評価に成功した。</li> </ul>
3. CNT複合材料評価に関する基盤技術開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>CNT官能基の定量的/空間的な評価技術開発。</li> <li>CNT複合材の空間分散に関する技術開発。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>XPSおよびEDSによるCNT官能基の高空間分解能イメージング技術を確立した。</li> <li>ATR-FTIRによるフッ素ゴム /CNT複合材のイメージング技術を確立をした。</li> </ul>

# 課題 ⑬-1 ナノ炭素材料の高空間分解元素イメージング技術

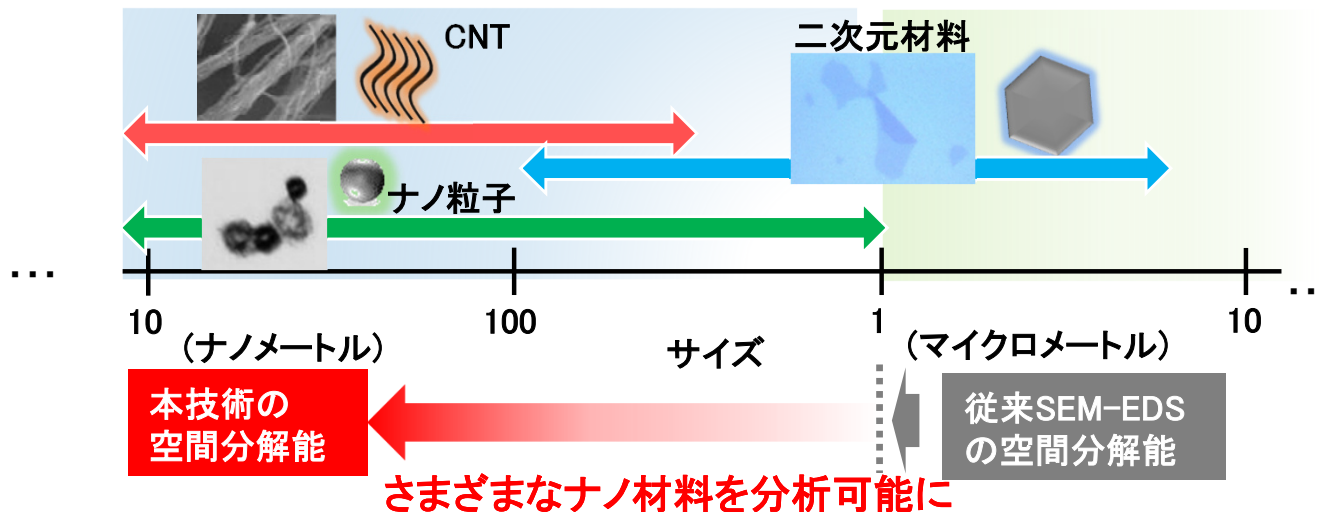
## 概要

- 走査型電子顕微鏡(SEM)中での元素分析(エネルギー分散型X線分光法:EDS)において、軽元素のイメージング空間分解能(<10nm)を従来技術よりも2桁向上
- カーボンナノチューブ(CNT)バンドル構造の表面状態(官能基、ドーパント、不純物など)に由来する元素の空間分布を高精度に分析することが可能

### ★SEM-EDSでの軽元素イメージングを10ナノメートルの空間分解能で実現



### ★これまで分析が困難であったさまざまなナノ材料を分析可能に



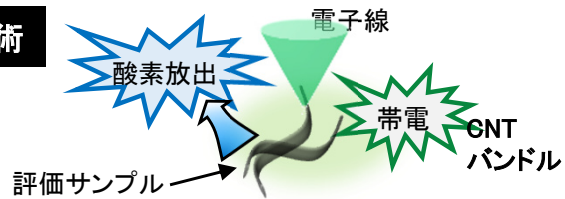


# 特徴

- 高感度SEM-EDSシステム：高空間分解SEM、高立体角・高感度(アニュアル型)EDS検出器
- 高安定性EDSイメージング計測機能：金マイクロアレイSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>評価基板

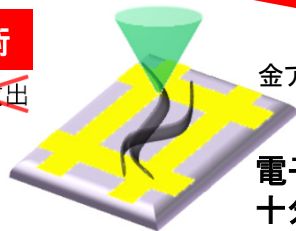
## 技術詳細

### 従来技術



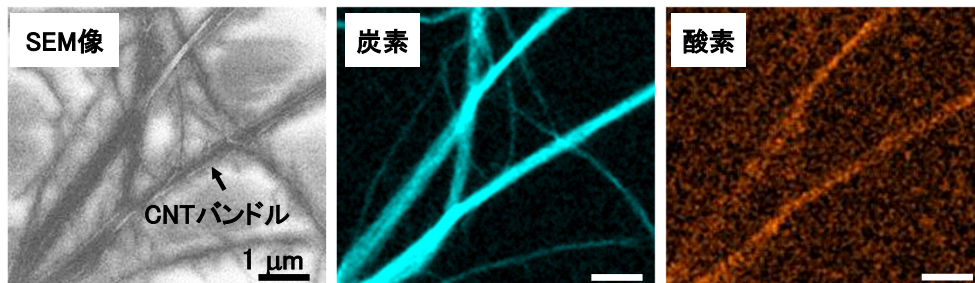
### 本技術

~~酸素放出~~  
~~帯電~~



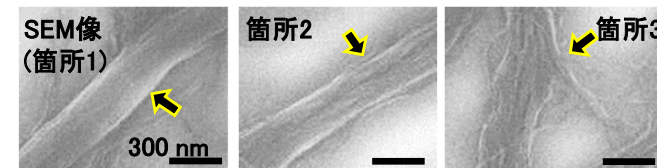
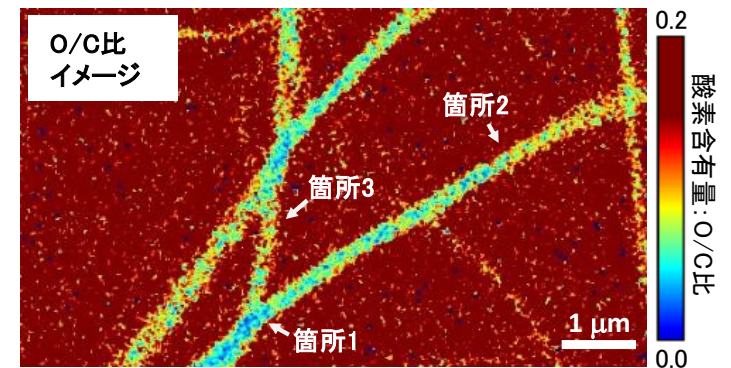
金アレイSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>基板での計測

電子線照射時に起こる帯電や環境元素の放出を十分抑え込むことで長時間安定なEDS計測を実現



## 分析事例

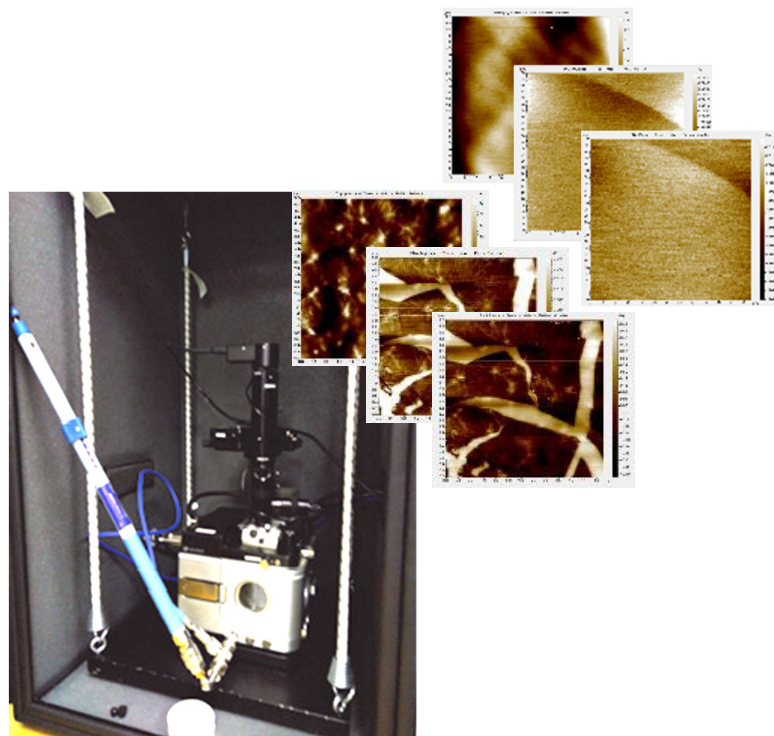
CNT表面官能基の空間的な均一性をバンドル構造レベルで可視化



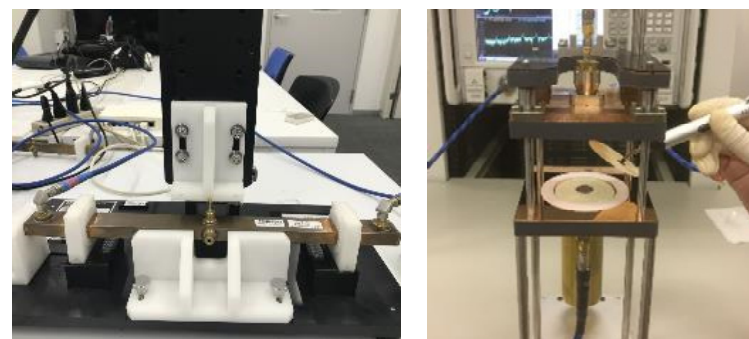
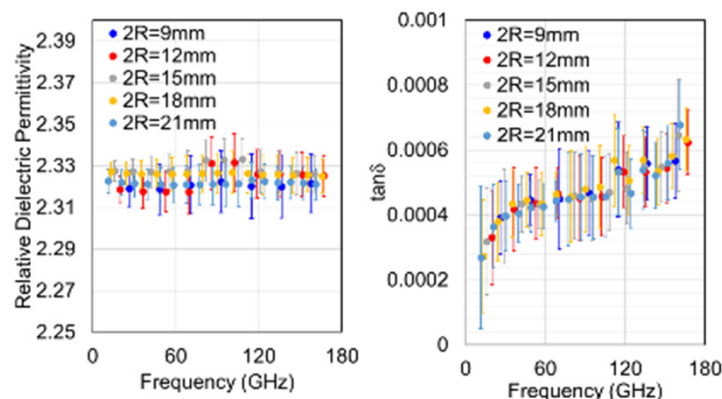
CNT表面の化学状態(O/C)と形態的構造(SEM)との相関を直接可視化

## 概要

- 原子間力顕微鏡を基本とし、マイクロ波の応答特性も同時に評価できる走査型マイクロ波顕微鏡(SMM)について、これまでの「観察装置」としての利用方法から「定量測定」へと技術を進化
- SMMによる評価は数  $\mu\text{m}$ の領域におけるサブミクロンスケールの電磁波特性評価技術
- 数 mm～数 cmスケールのデバイス応用や量産を想定した共振器を用いた技術の提案



走査型マイクロ波顕微鏡  
(導電率・誘電率の分布)

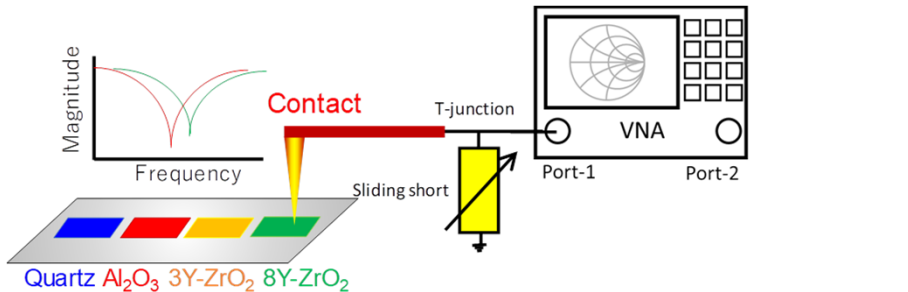


共振器法  
(試料全体の導電率・誘電率)

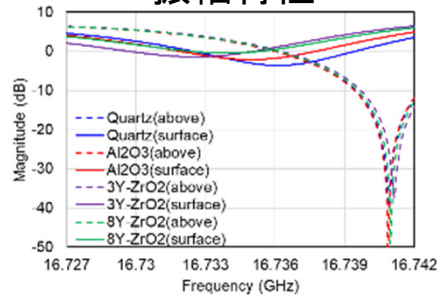
# 特徴

- 共振器法の測定値を基準としたナノ領域の誘電率・導電率評価
- 5G/5G-evolution向けの誘電率・導電率計測技術

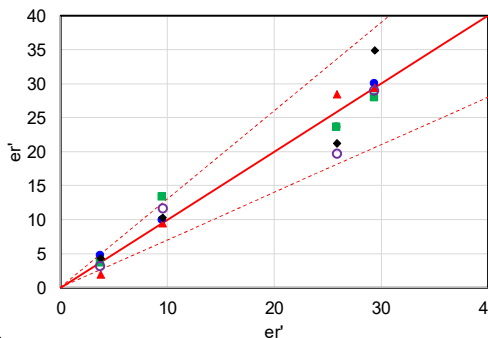
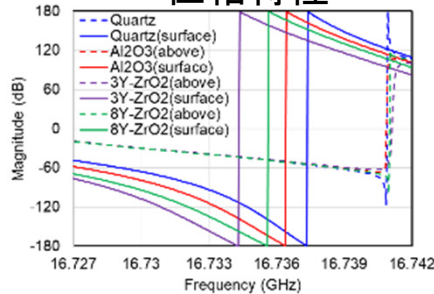
## 走査型マイクロ波顕微鏡による定量評価



### 振幅特性



### 位相特性

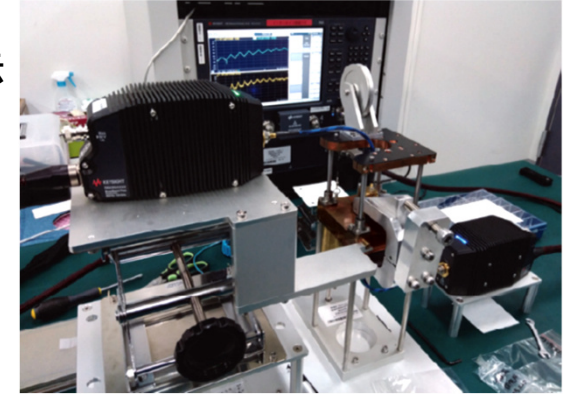


### 局所領域の誘電率計測結果

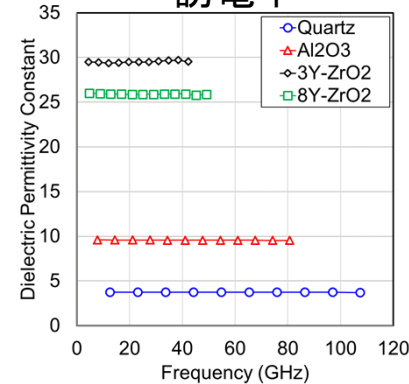
- 低誘電率(~2)から高誘電率 (~3800)まで対応可能
- 周波数: 8 GHz ~ 16 GHz

## 共振器法による誘電率評価

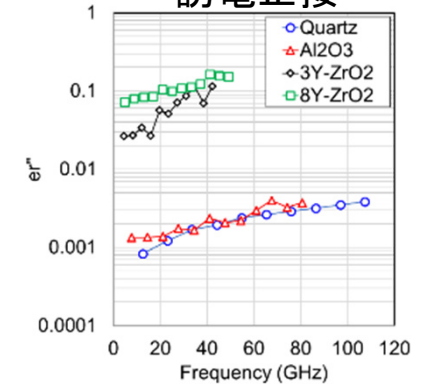
### 平衡型円盤共振器法



### 誘電率



### 誘電正接



この他にも、導電率の評価技術について提供可能

- 共振法による薄膜導電率の計測(ハーモニック共振器)
- 金属箔(10 μm以上)の導電率計測(平衡型円盤共振器)

# PJ終了後：材料設計プラットフォームでの利用

## データプラットフォーム

### 局所構造・物性

- ・サンプル内のマイクロ情報
- ・汎用計測では”見えない”情報
- ・組成・構造と物性(機能)の相関  
→ 機能発現メカニズム

作製指針

プロセス情報

ハイスループットプロセス装置群

構造・物性  
(おもに  
平均的情報)

試作サンプル

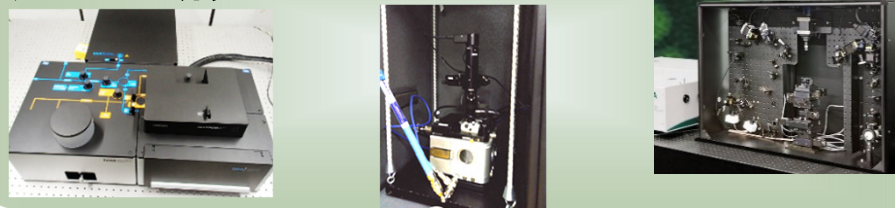
### 先端ナノ計測機器群

#### マルチスケール構造・組成解析



#### In-situ計測

ナノプローブ分光    走査型マイクロ波顕微鏡    和周波分光



#### 構造・機能相関計測

ハイスループット  
(汎用)計測機器群

連携  
役割分担