



# 平成 28 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」 調査研究報告書(公開版)

【研究題目】材料およびその処理表面の吸着・脱離・透過測定装置開発に関する調査研究

【整理番号】TK16-27

【代表機関】物質・材料研究機構

【調査研究代表者(氏名、連絡先 TEL & Mail)】

板倉明子 029 - 859-2841 itakura.akiko@nims.go.jp

【TIA 内連携機関：連携機関代表者】

産総研：吉田肇

高工ネ研：間瀬一彦

筑波大：久保敦

東京大：福谷克之

【TIA 外連携機関】

東邦大学：宮内直弥

成蹊大学：中野武雄

【報告書作成者】 板倉明子

【報告書作成年月日】2017 年 3 月 22 日

【連携推進(具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等)】

NIMS と東邦大学は共同で、気体分子・原子の追加供給という動的環境下(Dynamical Condition)での電子衝撃脱離法(Desorption Induced by Electronic Transitions)を利用し、電子顕微鏡画像レベルの位置情報を含んだ気体分子の透過特性を評価する手法(D-DIET 法)を開発した。D-DIET 法は、材料表面の平均的な値としてしか測定されてこなかった気体分子の吸着、脱離(アウトガス)、透過という物理現象を、実時間、かつ動的な環境で測定するオペランド計測である。本研究はD-DIET法により表面の微細構造(結晶、組成(偏析)、粒界、欠陥など)ごとの値として再評価することを目的として、連携機関と協力して以下の調査研究を行った。

NIMS・東邦大学では汎用性を高めるため技術調査と試作を行った。検出効率を上げるための計測プログラム、試料ホルダーデザイン、D-DIET 装置の性能向上の可能性について調査し、一部を試作した。

金属の水素バリアである酸化クロムとデバイス・ディスプレイ等製造用真空装置内の残存水分子を低減できる NEG コーティングなど具体的な材料・試料は NIMS、KEK、成蹊大学がそれぞれ調査・試作した。

有機材料や封止材の水蒸気バリア性能評価については、シール方法を含めて NIMS と産総研が隔月程度の頻度で数回打ち合わせを行った。共同で調査・デザインし試作した。

微視的な位置情報を含んだ気体分子の吸着・脱離・透過特性を評価するため、材料の微視的な構造を解析・比較することが重要なため、KEK はマイクロビーム放射光を用いた X 線回折、NIMS は電子線を用いた EBSD (Electron Back Scatter Diffraction)により、構造解析を D-DIET 装置に組み込む可能性も含めて研究・調査した。

学術的な視点では、本研究手法により、これまでの気体分子の表面での振る舞いをモデル化(想像)しマクロな測定値と比較して妥当性を検証するのみだった真空表面科学が、モデルの正当性を検証し、局所構造とともに評価できるようになる。9 月に研究打ち合わせを兼ねた合同セミナーを行い、東京大学・筑波大学と検討した結果、表面状態の測定が必要であることを再認識し、その方向性で表面分析を行った。

### 【調査研究内容（実験等中心に背景・課題と実行された課題解決の内容と結果）】

NIMS と東邦大は電子衝撃脱離法による水素の検出効率を上げるため、計測プログラムを改造し(東邦大)、新たな試料ホルダーをデザインした(NIMS)。その結果、明瞭な水素透過画像が撮影できたので、国際会議 [PacSurf2016・2016.12.4-9, Hawaii] にて発表した。

金属の水素バリアである酸化クロム (NIMS) とデバイス・ディスプレイ等製造用真空装置内の残存水分子を低減できる NEG コーティング(KEK)など表面改質実験についても、点欠陥からの水素放出を確認した。セミクロードの研究会 [学振 190 委員会研究会・2017.1.13, つくば] で発表した後、企業連携に発展しつつある。

有機材料や封止材の水蒸気バリア性能評価について、シール方法を含めて NIMS/産総研/東邦大の三者で隔月程度の頻度で数回打ち合わせを行い、共同で調査・デザインし、3 月にバリア膜透過測定用サンプルホルダーを試作した。、を組み合わせることによって、真空封止デバイスのガス漏れ検知に有用であることが示唆され、テストサンプルの測定ができたため、特許出願準備中(2017 年 5 月出願予定)である。

微視的な位置情報を含んだ気体分子の吸着・脱離・透過特性を評価するため、微視的な構造解析をおこなった。EBSD (Electron Back Scatter Diffraction) の測定により、SEM 像で単一に見えていた粒内に方位の異なる二つ以上の結晶の存在が確認され、単一粒内の水素透過の偏りに説明をつけることが可能であるとの結論に至った。しかし、現在 DIET に用いている SEM の鏡頭がタングステンフィラメントを用いているため、EBSD 測定に見合う十分な分解能の DIET 像を得ていない。については今後、水素放出の高分解能化のための措置など追加調査が必要である。マイクロビーム放射光を用いた X 線回折(KEK)についても、透過測定と同一の試料を調整し 4 月に測定予定である。

KEK/東京大学との議論により、表面構成原子が水素脱離に及ぼす影響が少なくない、との助言があり、表面分析を行った。その結果、点欠陥からの放出水素は不純物起因やそれによる表面反応起因ではないことが示唆された。

本研究手法により、これまでのマクロな透過量測定のみだった、水素の拡散透過が位置情報とともに計測できることがわかった。隣接した方位の異なる結晶粒界からの拡散、隣接した結晶構造の異なる結晶粒界からの拡散など、EBSD の実験とつき合わせて水素透過測定 MAP を解釈すれば、粒界性格による拡散速度の違いをモデル化・予測し、次世代の材料開発に役立てることが可能であることがわかった。

### 【今後の予定】

今後の研究計画として、金属以外の材料、溶接・シール面など接合面の調査にこの DIET 手法を発展すると、大きく産業展開できることがわかった。当時に、定量評価を行うためには、脱離量校正のための参照実験 (AIST の研究) と、脱離の吸着媒依存性 (金属か高分子かなど) の素過程(東大・筑波大)を考慮する必要があるため、今後も DIET 測定を行う大学との共同研究が必要である。

今後の研究資金獲得について：現行の溶接以外の手法で試料固定を行うことで、金属以外の試料についての透過測定に展開する。高分解能の透過実験と定量化を行うことに関しては、詳細を調査する段階なので来年度の TIA かけはし研究に応募し、SEM-DIET の水素透過装置の開発に関しては、先端計測の要素技術に応募しようと計画している。現在申請中の大型予算の応募結果がまだ出ていないが、結果如何によって今後 CREST への応募を検討する。

以上。