

量子ビームが可能にする高分子ナノ構造体の創製

研究代表者 鷲尾 方一
(理工学研究所・教授)

1. 研究課題

高分子材料はその軽量性、耐化学薬品性、低誘電率、絶縁性、生体分子適合性等多くの特性を備えている。本研究ではこれらの特性を持つ種々の高分子材料に対し、イオンビームや電子線、X線等のいわゆる量子ビームを利用し、マイクロメートルスケールからナノメートルスケールの3次元構造体の創製技術を開発するとともに、その応用開発を行い、本研究によりもたらされる新しい機能性材料の実用化も目指す。高分子のマイクロおよびナノ構造体は種々のフィルター、反射防止膜、フィールドエミッションタイプのディスプレイ装置、MEMS（マイクロマシン）、高性能半導体回路等への応用が期待されているが、現在ナノ構造体を効率良く作製する実用的な技術は非常に限られており。本技術開発では、汎用性の高い種々の量子ビームを縦横に駆使し、望まれる構造体を安価にしかも大量に創製する技術の開発を目指すものである。今回はこの中で、燃料電池膜の深さ方向に機能性の傾斜をイオンビームにより付与し、新しい機能性材料の創製を試みた結果について述べる。

2. 主な研究成果

2-1 重イオンビーム照射によるナノ空間制御傾斜機能電解質膜の創製

イオンビームによって誘起されるラジカルの挙動とそれらを利用したナノ空間制御傾斜機能電解質膜の合成を試みた。フッ素系高分子(FEP)に対して、He, C, N, Ne, Si, Ar, Fe, Kr, Xeの各種イオン(6MeV/u)を中エネルギー照射室にて室温真空中(2×10^{-4} Pa以下)照射した。ビームサイズは典型的な場合で $\phi 25$ mm程度であった。照射試料は、厚さ25 μ mのFEPフィルムをSRIMコードによる各種イオンの飛程分の膜厚になるように重ねあわせて、スタック構造とし照射した。照射後、ESR(Electron Spin Resonance)法により、25 μ m毎のラジカル収量を大気中で測定すると共に、イオンの飛跡方向での空間的なエネルギー付与を利用して生成した過酸化ラジカルを用いてグラフト反応を行い、傾斜機能性電解質膜を合成した。各種イオン照射によって生じたラジカル収量と深さ方向の関係をFig.1に示す。

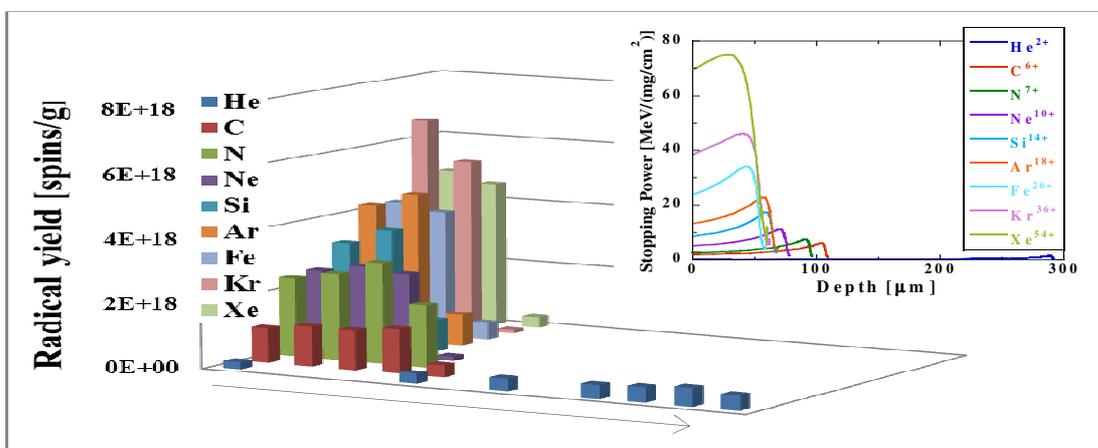


Fig.1 Depth profiles of radical yields (Left) and those of simulated stopping power (Right).

Fig.1 内右上のグラフは SRIM2011-code によって計算したエネルギー付与分布曲線(ブラッグカーブ)である。深さ方向に対してラジカル濃度はブラッグ曲線におおむね従いながら増加し、エネルギーが一番高くなるブラッグピーク付近では計算値よりも減少する傾向になることがわかった。これはラジカルの高濃度化による対消滅が原因だと考えられる。また、他のイオンに比べて低 LET の He^{2+} を照射した場合は、フルエンスの増加($\sim 1.0 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2$)と共にラジカル濃度は比例的に増加するのに対し、 Ne^{10+} よりも高 LET のイオンを照射した場合はあるフルエンスまでは比例的に、それ以上のフルエンスではラジカル濃度が飽和傾向を示しながら増加することがわかった。

Ne^{10+} 照射後のグラフト重合により作製した電解質膜の 1 層目(Ne1 と表記する)の平均のグラフト率は 9%、3 層目(Ne3 と表記する)は 14%であり、これらの値をもとに計算した平均のイオン交換容量(IEC)は各々 1.0、1.1 となった。平均含水率は 10、18%であり、いずれも Nafion[®]212 とほぼ同等の物性値を持つことがわかった。XPS により測定した親水性のスルホン酸基(SO_3^- , 168eV)の量は、Ne1 では照射面よりも透過面のほうがやや多く、また、Ne3 は照射面に比べ透過面のスルホン酸基が相当少なくなっていた。この傾斜の効果を評価するため、より傾斜度の大きい Ne3 を用いて発電試験を行った。Ne3 を挟んだ MEA(図中 ■□)と Nafion[®]212(●○)の 4 時間発電前後の発電特性を Fig.2 に示す。Ne3 はアノードからカソードにかけてスルホン酸基の密度傾斜が高まる向き(Ne3_Up)にセットした。

Ne3_Up では、4 時間の発電試験前後での発電特性に大きな違いは見られなかったが、Nafion[®]212 では試験後は高電流密度領域において著しい電圧降下が確認された。これは Ne3_Up のカソード側での高含水率が、加湿水・生成水で溜まりがちなカソード付近の水を吸水し、安定出力に寄与したのではないかと考えられる。このように膜中での水制御にイオンビーム照射による膜創製技術が大きく寄与できることを示すことができた。

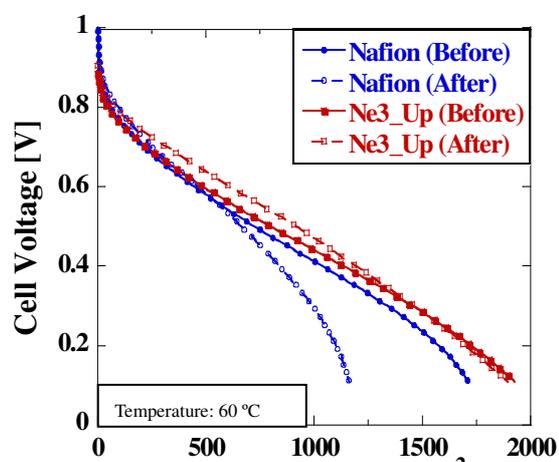


Fig. 2 I-V curves of Nafion[®]212 and Ne3_Up before and after 4h operation under 400 mA/cm^2 .

2-2 生分解性ポリマーの微細加工技術開発

(本研究は JAEA 殿との共同研究の一環で行われた。ここに関係各位に厚くお礼申し上げる)

昨年度までに、フッ素系の高分子微細加工耐の創製を FIB (収束イオンビーム) 照射により実施してきたが、今年度はこれに加え、環境対応型のポリマーとして知られている、ポリ L 乳酸 (Poly L-lactic acid ; PLLA と表記する) の微細加工体の創製について検討した。この中で従来検討し、その微細加工に成功しているフッ素系高分子と比べ、PLLA はガラス転移温度 (T_g) が 57°C と低く、FIB の照射カレントを非常に小さくしないと、ビームによる加熱硬化によりきれいな微細構造体を創製できないことが分かった。そこで、我々は FIB のビームカレントを 1.3 nA から 48 pA と約 1/30 にまで低減し、加工を非常にマイルドな条件で行うことを試みた。その結果、Fig.3 に示すような非常にきれいな微細構造体の創製に成功した。なおこの際のエッチング速度は $1.8 \times 10^{-18} \mu\text{m}/(\text{ion}/\text{cm}^2)$ であった。過去に報告したフッ素系高分子におけるエッチング速度 $5 \sim 6 \times 10^{-16} \mu\text{m}/(\text{ion}/\text{cm}^2)$ の約 1/40 の速度となっており、ポリスチレンなどと同様、非常にエッチングがしにくい材料であることが分かる。このようなことから、PLLA に対してはさらに電子線を用いたナノインプリント技術の開発

にもチャレンジした。その結果文献 1 に示すような新しい技術を開発することができた。

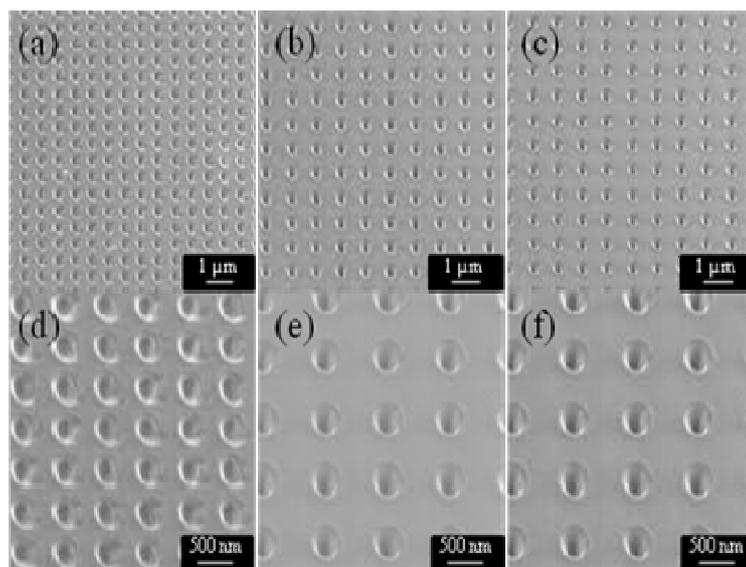


Fig. 3 FIB-SEM image of fabricated filter of spin coated PLLA by using FIB irradiation
Beam current:48 pA , beam size:23 nm Fluence: 5.0×10^{17} ions/cm² Observation tilt at 30°
((a) pitch distance 500 nm, (b) pitch distance 750 nm, (c) pitch distance 1μm)

3. 共同研究者

篠原 邦夫 (理工学研究所・客員教授)	坂上 和之 (応用物理学科・助教)
伊藤 政幸 (理工学研究所・招聘研究員)	三浦 喬晴 (理工学研究所・招聘研究員)
佐々木 隆 (理工学研究所・招聘研究員)	
大島 明博 (理工学研究所・招聘研究員、大阪大学・特任准教授)	
有光 晃二 (理工学研究所・客員准教授、東京理科大・准教授)	
田川 精一 (研究院・招聘研究教授、大阪大学・特任教授)	

4. 研究業績

4.1 学術論文

1. "Micro-/Nanofabrication of Cross-linked Poly(L-lactic acid) Using Electron Beam Nanoimprint Lithography" S. Okubo, N. Nagasawa, A. Kobayashi, T. G. Oyama, M. Taguchi, A. Oshima, S. Tagawa, and M. Washio, Applied Physics Express **5** (2012) 027303 1 -3
2. " Evaluation of resist sensitivity in extreme ultraviolet/soft x-ray region for next-generation lithography", Tomoko Gowa Oyama, Akihiro Oshima, Masakazu Washio, and Seiichi Tagawa, AIP ADVANCES **1**, (2011), 042153 1-4

5. 研究活動の課題と展望

本研究での基幹であるナノ構造体創製技術の進展をさらに促進する。特に現在までナノインプリントやレジスト材料でのP-N反転を利用したナノシート創製を可能とできる技術開発に目処をつけており、次年度以降大きな成果につながるものと期待している。