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　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、昨年の報告書において期待を示しておいた、将来のナノ構造体大量生産に大きな意味を持つナノインプリント技術及び PN 反転を用いた高分子ナノ構造体創製について進展があったのでそれらについて報告する。

2. 主な研究成果

２－１　量子ビームによるナノインプリント技術開発

高分子のナノ構造体を創製する方法として、我々が過去からいくつかの方法を試み、大きな正解を挙げてきた。例えばシンクロトロンからの放射光（SR）を用いた PTFE の直接加工（TEIGA 技術）ではμm オーダーの 3 次元構造体を高速で製作できることを示してきた。また収束イオンビーム（FIB）装置を使った直接加工においては数 10nm レベルの 3 次元構造体を作成できることを示してきた。しかしながら、SR による加工ではナノメートルオーダーの加工体を作ることは技術上及びコスト上かなり難しい。また一方 FIB 加工では一つ一つの加工体を得るために非常に長い時間を要することが問題であった。そこで我々は、電子ビーム描画装置を用いたナノ加工を通じ、その加工体をモールドとするナノインプリント技術に注目しその技術開発を行ってきた。

この開発では具体的には以下の 2 点について技術開発を実施した。

- **簡易的な架橋 PTFE 微細加工体作製プロセス考案**
- **条件(吸収線量)を変化させて、架橋 PTFE（RX-PTFE）製作条件を検討**

結果として、我々は微細構造体の作製を熱と放射線の 2 つのエネルギーを与えることで、PTFE の架橋体を転写体として得ることに成功した。そこで我々はこの方法を次のように命名した。

Thermal and Radiation process s for fabrication of RX-PTFE　TRaf process).

この方法の利点として、次のようなことを挙げることができる。

・架橋処理 と架橋 PTFE の微細加工 を同時に行う.
・短時間加工（例 ： 30 min 15×15 ㎝四方を処理)で処理を行う
・離型剤処理不要（PTFE の 低粘着性に着目）

具体的には図 1 に示すような方法を試みた。

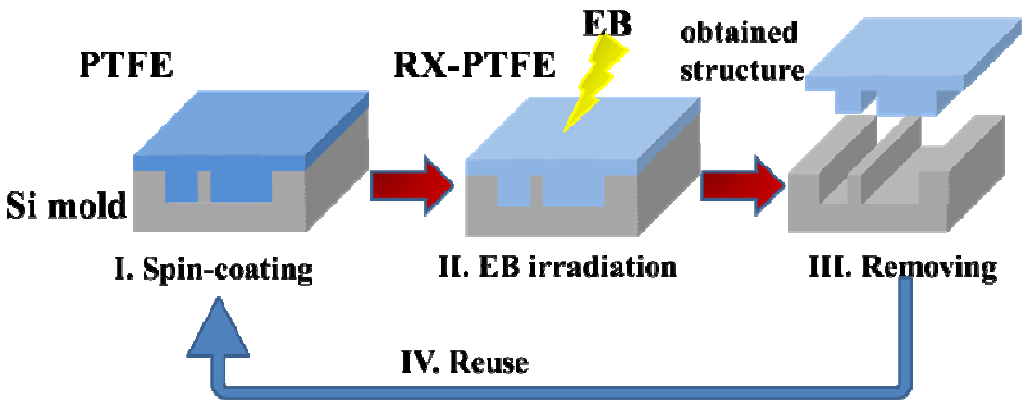
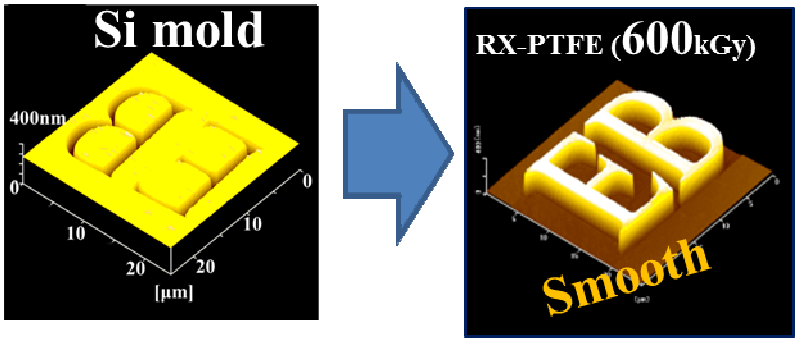


図 1　TRaf プロセスの概要

またこの方法を用いて実際に PTFE 架橋体 Si モールドをベースに作成した例を図 2 に示す。
線量 600kGy の条件でラインエッジラフネスの極めて良好なパターンを生成できることが分かった。



Ref.　A. Kobayashi et al., NIM B295 (2013) 76-80

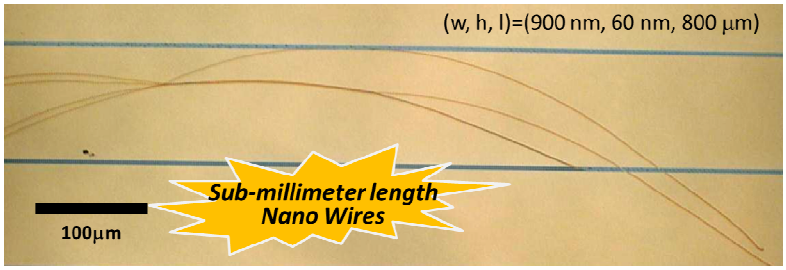
図 2　TRaf プロセスを用いて得られた RX-PTFE 転写体

更にこの方法の発展的応用として、RX-PTFE が UV 領域で透明であることを用いて、微細加工体を透明ポリマーモールドとして応用可能であることも分かり、UV ナノインプリントモールドとして適用可能であることも示すことができた。

２－２　量子ビームによるナノ構造体創製技術開発

我々は半導体リソグラフィー技術開発の一環で、市販のレジスト材料の放射線化学反応について詳細に検討を加えてきた。この中で、特に電子線レジストとしてよく知られている日本ゼオンの ZEP520A 及び ZEP7000 というポジ型（分解型）レジストの放射線反応を多方面から追跡してきた。この中で、通常量子ビームを照射すると分解を引き起こすこのレジスト材料が、きわめて高線量の照射下でポジ型からネガ型（架橋型）へその特性を変える、すなわちポジ-ネガ反転（PN 反転）が起こることを見出した。詳細な検討の結果これは ZEP レジストの主鎖上に存在する Cl 原子が量子

ビームの照射量とともに減少し、ある照射量（10mC）を超えるとほぼ全量の Cl 原子が高分子主鎖から脱離していることが確かめられた。そのためこの照射量を超えると分解反応に重要な役割を果たしていた Cl 原子が傾注に存在しなくなり、高分子主鎖同志で照射による架橋が有機されたものと理解している。この現象は、高分子のナノ構造体を創製するために極めて重要な知見であり、非常に自由度の高いナノ構造体創製技術を手に入れることができた。実際にこの PN 反転技術を利用することで、図３に示すようなナノワイヤーの創製が可能となった。



Ref. T. G. Oyama et al., Nanotechnology 23 (2012) 495307

図３　　PN 反転を利用した高分子ナノワイヤー

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. Fabrication of nanobeads from nanocups by controlling scission/crosslinking in organic polymer materials, Tomoko Gowa Oyama, Akihiro Oshima, Masakazu Washio and Seiichi Tagawa Nanotechnology 23 (2012) 495307

2. Thermal and radiation process for nano-/micro-fabrication of crosslinked PTFE, Akinobu Kobayashi, Akihiro Oshima, Satoshi Okubo, Hidehiro Tsubokura, Tomohiro Takahashi, Tomoko Gowa Oyama, Seiichi Tagawa and Masakazu Washio, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 295 (2013) 76–80

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。特に燃料電池義実において、3 次元の構造を付与することで、これまでになり PEFC 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がなるものと期待している。