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、耐薬品性、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メンブレンフィルター、反射防止膜、MEMS (マイクロマシン)、創エネデバイス作製技術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、本研究開発では、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かつ大量に創製する技術の開を目指すものである。 本年度は、イオンビームと電子ビームのエネルギー付与性の違いを利用し、空間内でナノ〜マイク ロ領域のイオン交換基の濃度を制御した新規ナノ構造体の創製を中心に研究を進め、固体高分子形 燃料電池(PEFC/DMFC)への応用を検討したので、それらの結果について報告する。

2. 主な研究成果

2-1 量子ビームによるナノ空間制御機能性材料の創製

フッ素系高分子に対して、C, N, Ne, Si, Ar, Fe, Kr, Xe の各種イオン(6MeV/u)を放射線医学総合研 究所重粒子医科学センターの HIMAC 施設内の中エネルギー照射室(MEXP)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 ϕ 25 mm 程度である。照射試料は、厚さ 25 μ m のヘキサフルオロプロピレン・テトラフルオロエチレン共重合体(FEP, Flon Industry)フィルムであり、

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 造として照射した。照射後、ESR により、25 μm 毎のラジカル収量を大気中で測定し、ビームの進 行方向(膜厚方向)に対するエネルギー付与特性 を評価した。また、試料内部に立体的な微細形状 を有する空間機能制御材料の創製を行うため、イ オンビームの空間的なエネルギー付与性ならび その直進性を利用して、ステンシルマスク(72 μm □)を通してイオン照射を行った。

空間的に誘起したラジカルは、大気中に取り出 すことで、安定な過酸化ラジカルに転換し、後グ ラフト反応を利用して、スチレンモノマーをグラ



Fig.1 EDX-imaging of MF-PEM. Yellow point: S element.

フトさせ、スルホン化処理を行うことで、空間的 に機能制御された燃料電池用の電解質膜を合成 した。

微細構造電解質膜(MF-PEM)に関するレーザー 顕微鏡像による観察から、ステンシルマスクの形 状に合わせて、親水部の膨潤が原因と考えられる 格子状の凹凸があることが確認された。この凹凸 は、イオンのフルエンスが大きくなると、大きく なった。MF-PEM の表面について、SEM-EDX を 用いて、元素マッピングを行った結果を Fig.1 に 示す。膨潤した部分にイオン交換基であるスルホ ン基を示す S 元素の輝点があることから、マスク



Fig.2 Cross section EDX-imaging of SM²F-PEM. Yellow point: S element.

を通してイオン照射された部分のみが機能化されていることがわかる。

これらの実験結果を踏まえ、凹凸構造を低減するため、格子状の親水/疎水の構造だけでなく、 膜表面も機能化する必要があると考え、表面の機能化についても検討した。膜表面の機能化には、 イオン照射前に、阪大産研設置の超低エネルギー電子線加速器を用いて加速電圧 70kV で真空中室 温照射し、表面から 7µm の領域のみにラジカルを誘起した試料に対して、HIMAC でイオン照射を 行って、機能化を行った。空間機能制御を行った、MF-PEM 同様に、表面改質微細構造電解質膜 (SM²F-PEM)について、塩ビシートではさみ、ミクロトームで切り出すことで試料調製を行い、断面 の SEM-EDX 観察を行った。S 元素でマッピングを行った結果を Fig.2 に示す。ME-PEM では、疎 水部であった領域の表層にもスルホン基を示す S 元素の輝点が観察され、空間的に機能化された電 解質膜が、イオンビーム・超低エネルギー電子ビーム複合照射法により得られることがわかる。

2-2 燃料電池用高分子電解質膜への応用

得られた MF-PEM ならびに SM²F-PEM について、水素ガスバリア性やメタノールバリア性をガ スクロマトグラフにより評価した。比較に為に、電子ビームで均一にエネルギー付与した従来型の

PEM についても測定した。その結果、ガス/メ タノールバリア性は従来型 PEM の 2/3 から 1/3 程度に改善することができていることがわかっ た。

フルエンスを小さくして表面の凹凸が少な いMF-PEMを合成し、燃料電池による発電試験 を行った結果、水素/酸素を燃料とする PEFC ならびにメタノール/酸素を燃料とする DMFC とも、発電性能が、マスク無しの場合の PEM に 比べ低下した。この原因として、フルエンスを 小さくしたことによって、誘起されるラジカル 量が減少し、グラフト反応が不十分であったこ とによるイオン交換基濃度の低下が挙げられる ほか、三相界面においてイオン化した水素また はメタノール等の燃料の膜内部への伝達にロス



Fig.3 DMFC performance test. 5wt% methanol (flow3 ml/min), O₂ 50 ml/min (0.2 MPa) 30°C operation.

が生じていることが考えられた。

イオン交換容量をほぼ等価な 1.6~1.7 meq/g となるように Si¹⁴⁺イオンのフルエンスを制御した N-PEM (メタノールバリア性 1) と SM²F-PEM (メタノールバリア性 2/3) に関して、5wt%のメタ ノールを燃料として発電試験を行った結果、Fig.3 に示したように、SM²F-PEM は、通常型の 1.5 倍 の出力を示した。

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・客員准教授)

4. 研究業績

4.1 学術論文

- Fabrication of function-graded proton exchange membranes by electron beam irradiation for polymer electrolyte fuel cells under nonhumidified condition, Ryota Tsuchida, Atsushi Tsukamoto, Satoshi Hiraiwa, Akihiro Oshima, Masakazu Washio, J. Power Sources, Volume 240, (2013) 351-358.
- 2 Method of predicting resist sensitivity for 6.x nm extreme ultraviolet lithography Tomoko Gowa Oyama, Akihiro Oshima, Masakazu Washio, Seiichi Tagawa, Journal of Vacuum Science and Technology B31, (2013) 041604
- 3 Study on direct etching of poly(tetrafluoroethylene) by high energy heavy ion beams, Hidehiro Tsubokura, Akihiro Oshima, Tomoko Gowa Oyama, Yuya Takasawa, Naoyuki Fukutake, Satoshi Okubo, Taeko Yoshikawa, Toshitaka Oka, Takeshi Murakami, Yoshimasa Hama, Masakazu Washio, Radiat. Phys. Chem. 92 (2013) 37-42
- 4 Micro/nanofabrication of poly(L-lactic acid) using focused ion beam direct etching, Tomoko G. Oyama, Toru Hinata, Naotsugu Nagasawa, Akihiro Oshima, Masakazu Washio, Seiichi Tagawa, Mitsumasa Taguchi, Appl. Phys. Lett . 103 (2013) 163105
- 5 Positive-negative dual-tone sensitivities of ZEP resist, Tomoko Gowa Oyama, Hirotaka Nakamura, Akihiro Oshima, Masakazu Washio, Seiichi Tagawa, Applied Physics Express 7 (2014), 036501
- 6 Development of Function-Graded PEMs for DMFCs Fabricated by EB-Grafting, Ryota Tsuchida, Satoshi Hiraiwa, Atsushi Tsukamoto, Masakazu Washio, Akihiro Oshima, FUEL CELLS 14, (2014) 284–290

5. 研究活動の課題と展望

今後、ステンシルマスクの格子間隔のマイクロオーダーからナノオーダーへの縮小やイオンな らびに電子の照射方法を SRIM ならびに egs5 でシミュレーションを行い、ナノ空間機能制御材料 の創製を検討するとともに、本新規材料の産業利用を行うために、簡易化したプロセス設計を検 討する予定である。