

平成22年6月10日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19350115  
 研究課題名（和文） イオンビームによる自己高機能化型有機-無機転換ナノファイバーに関する研究  
 研究課題名（英文） Self-Functional Nanofiber Prepared via Organic-to-Inorganic Conversion Process by Ion Beam Irradiation.  
 研究代表者  
 杉本 雅樹（SUGIMOTO MASAKI）  
 独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹  
 研究者番号：90354943

## 研究成果の概要（和文）：

セラミックスの原料である高分子材料の薄膜にイオンビームを照射することで、個々のイオン粒子の飛跡に沿って薄膜中に円筒形の架橋部分を形成し、それ以外の未架橋部を溶媒で除去することで直径数十ナノメートルの高分子ナノファイバーが作製できた。この原料高分子材料に、触媒能等を有する機能性金属をあらかじめ混合しておくことで、金属を含有した高分子ナノファイバーが作製可能であり、これを不活性ガス中で焼成することで、触媒金属を含有したセラミックナノファイバーが作製可能であることを明らかにした。このナノファイバーの長さ・太さ・形成数は、それぞれ高分子薄膜の厚さ、イオンビームの線エネルギー付与（単位飛跡あたり高分子材料に与えるエネルギー量）、射量（イオンビームの個数）で独立して制御可能である。また薄膜に対し、斜め45°で異なる4方向からイオンを照射することで、薄膜中でイオンの飛跡を3次的に交錯させ、ナノファイバーを立体的に接続した3Dナノメッシュ構造が形成可能であることを明らかにした。

## 研究成果の概要（英文）：

We have succeeded in synthesizing self-functional ceramic nano fibers from precursor polymers using Single Particle Nanofabrication Technique (SPNT). A thin film of the precursor polymer was cross-linked by MeV-order heavy-ion beam irradiation along ion tracks of nano-size in radius through the whole thickness of the thin film. Nano fibers were developed on the surface of the substrate by dissolution and washing away of un-crosslinked polymer. Subsequent pyrolysis converted polymeric into ceramic nano fibers. The radius, length and number density of nano fibers are controlled by liner energy transfer (LET) of ion beam, thickness of polymeric target and number of projected ions, respectively.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2008年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：ナノファイバー、セラミックス、イオン照射、単一粒子ナノ加工、有機-無機転換、前駆体高分子、金属内包、ナノメッシュ

### 1. 研究開始当初の背景

21世紀における産業を支える基盤技術としてナノテクノロジーが注目されている。その中でナノファイバーは、カーボンナノチューブのようにナノ構造由来の特徴的な性質を有する、薄膜等に比べ表面積が数百倍となるためセンサーチップや触媒等の大幅な性能向上が期待できる、従来のマイクロフィルターでは除去不可能な100nm~1μmの粒子の除去ができる、などの特長を有しており、微細電極、電子ペーパーのようなIT分野、DDS、細菌防御フィルター等のバイオ分野、有害物質除去フィルター等の環境分野への幅広い応用があり、第3次産業革命をもたらす素材として注目されている。このナノファイバーを高分子薄膜へのイオンビーム照射による形成法を申請者らは見出している。これは、高エネルギーのイオンが高分子材料に入射すると、個々のイオンの飛跡に沿った非常に限定された空間内だけにエネルギーを与え、半径数nm~数10nm程度の円柱状の架橋部分を形成する効果を応用したものである。

一方、ケイ素系高分子からセラミックスを合成する有機-無機転換法は、高分子材料のフレキシビリティを活かし、従来の焼結体セラミックスでは成形不能であったセラミック繊維等の作製を可能としてきた。この有機-無機転換法においては、セラミックスへ転換の際の形状保持及びセラミック転換率向上のため、熱や溶媒に対して不融・不溶化することが必須となっている。申請者らはこの工程に放射線架橋技術を応用し、焼成後のセラミックス中の不純物である酸素を極限まで低減して耐熱性を向上させた超耐熱性SiC繊維を実用化するとともに、SiCマイクロチューブやSiC水素分離膜等の機能性材料の開発研究を行ってきた。

### 2. 研究の目的

「イオンビームによるナノ材料加工」と「有機-無機転換法によるセラミック創成」いう2つの背景技術を基に、セラミックス前駆体高分子材料からイオン照射を用いてセラミックナノファイバーが作製できることを実証する。また、あらかじめ機能性金属等をセラミック前駆体高分子材料に混合することで、成膜-照射-洗浄の単純な工程で機能性金属を内包したセラミックナノファイ

バーを作製するプロセスの確立を目指す。さらに、イオン照射法により形成したナノファイバーが基板上に倒れ重なることを抑制し、ナノファイバーの大きな比表面積効果を最大限に活かすことができるよう、ナノファイバーが3次的に相互に結合されたナノメッシュの作製技術を開発する。

### 3. 研究の方法

イオンビームを用いたセラミックナノファイバーの基本的な作製法を図1に示す。SiCセラミックスの前駆体高分子材料であるポリカルボシラン(PCS)をシリコン等の耐熱性基板にスピコート等の方法で薄膜化し、これにサイクロトロンにより、室温・真空中でイオンビームを照射する。PCS中のイオンビームの飛程はいずれも50μm以上で膜厚より十分大きいため、イオンの飛跡に沿って形成される架橋部分は、薄膜表面から基盤面までの連続した円柱形状となる。この架橋された部分は、高分子鎖が相互に接続されるため、加熱しても熔融することが無くなるとともに、溶媒に不溶となるため、シクロヘキサン、トルエン等の溶媒で洗浄し未架橋部分を除去することで、架橋部分をナノファイバー化出来、さらにアルゴン中、1000℃以上で焼成することでセラミックナノファイバーに転換可能である。

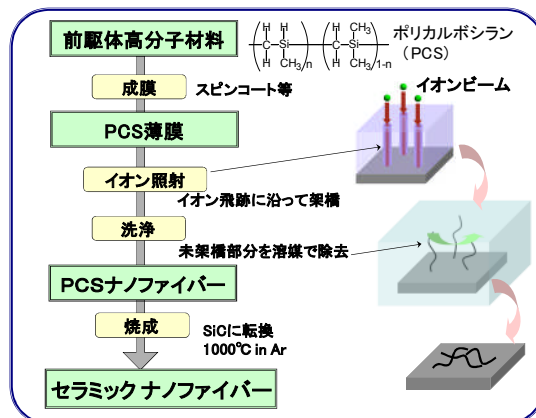


図1 セラミックナノファイバーの作製方法

本研究では、分子量の異なる数種類のPCSを原料として用い、Ni 355MeV, Xe 450MeV, Au 500MeV等の異なる質量数・エネルギーを有するイオンビームを照射し、セラミックナノファイバーの作成条件の探索及び太さや長さ

等の形状制御を試みた。さらに PCS に酢酸パラジウム等を所定の比率で混合し、機能性金属であるパラジウム等を含有させた高分子薄膜をナノファイバー化することで、機能性金属を内包したセラミックナノファイバーの形成を試みた。

また、ナノファイバーを自立させる方法として、図2に示すように、イオンビームの入射方向に対して高分子薄膜を傾けて設置し(図2中のS)、これを回転させることで(図2中のD)、任意の傾角度で多方向から照射が可能な多角度照射装置を新たに開発し、高分子薄膜中でイオンの飛跡を交錯させてナノファイバーを3次的に相互する照射技術の開発を行った。

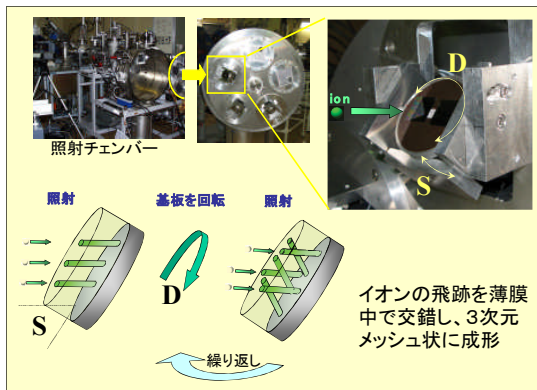


図2 多角度照射装置

#### 4. 研究成果

##### (1) セラミックナノファイバーの形成

イオン照射した PCS 薄膜を溶媒洗浄後に走査プローブ顕微鏡(SPM)で観察した結果、イオン飛跡に対応して PCS ナノファイバーの形成が確認できた。その長さは高分子膜厚と一致しており、PCS 中のイオンの飛程以下であれば、膜厚を変化させることで任意の長さに制御してナノファイバーが作製可能である。また単位面積あたりの形成数は照射量に一致しており、個々のイオンがナノファイバーを形成し、それらは洗浄においても流出することなく基板表面に固定されて残存すること、焼成により分解消滅せずセラミック化できることが確認できた。この焼成されたナノファイバーは Ar 中、1300℃及び空气中、1000℃での再熱処理後も基板に残存し、優れた耐熱性・耐酸化性を示した。

##### (2) ナノファイバーへの機能性金属付与

PCS とパラジウム源である酢酸パラジウム II (Pd(OAc)<sub>2</sub>) を所定の比率で混合したポリマーブレンド(PCS-Pd(OAc)<sub>2</sub>) をナノファイバーの原料としてナノファイバーを形成した。PCS 単体場合と同様に、PCS-Pd(OAc)<sub>2</sub> の場合もナノファイバーが観察され、膜厚、照射量

により長さ、形成数密度が制御可能であることが明らかになった。

また、種々の混合比の PCS-Pd(OAc)<sub>2</sub> を用いて Pd(OAc)<sub>2</sub> の含有量が異なるナノファイバー、種々の膜厚の PCS-Pd(OAc)<sub>2</sub> から異なる長さのナノファイバーを作製し、セラミックスに焼成転換後、ラザフォード後方散乱法(RBS)によりナノファイバー中のパラジウム量及び分布を測定した。その結果、Pd(OAc)<sub>2</sub> の混合比が大きいほど、膜厚すなわちナノファイバーの長さが大きいほどパラジウム検出量が增大した。よって、パラジウムは焼成に伴って析出する等によりナノファイバーから脱離せず、セラミック化後のナノファイバー中に均一に含有されていることが確認出来た。

##### (3) ナノファイバー系の制御

図3に PCS 及び PCS-Pd(OAc)<sub>2</sub> ナノファイバーとそれらを焼成して得られたセラミックナノファイバーの半径:r と照射したイオンの LET との関係を示す。ナノファイバー径は、イオンビームが単位飛跡長さあたり高分子材料に付与するエネルギー(線エネルギー付与:LET)に対応して増大している。また、PCS から SiC へほぼ一定の比率で収縮を伴ってセラミック化するため、イオンの種類とエネルギーにより焼成後のナノファイバー径を任意に制御可能である。このナノファイバーの半径:r は、次式で表される。

$$r = \alpha (LET \cdot m \cdot N \cdot G)^{1/2}$$

ここで  $\alpha$  は比例定数、 $m$  及び  $N$  は高分子の分子量及び重合度、 $G$  は放射線に対して架橋のしやすさの指標である架橋  $G$  値である。PCS-Pd(OAc)<sub>2</sub> のナノファイバー径が PCS に比べて大きいのは、酢酸パラジウム II が PCS の架橋助剤として作用し、イオン照射に対する  $G$  値が増大したためであり、高分子材料の混合によっても、ナノファイバー径の制御が可能であることが示された。

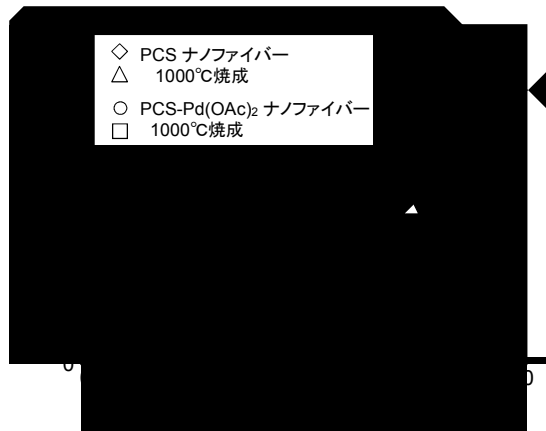


図3 ナノファイバーの直径とイオンの LET との関係

#### (4) 多角度照射によるナノメッシュの形成

図2に示した多角度照射装置を用いてPCS薄膜に対して $1 \times 10^9 \sim 5 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>のフルエンスでXe 450MeVを照射し、垂直な単一方向から照射した場合と、合計線量が同一となるよう45°の仰角で4方向から多角度照射した場合を比較し、焼成後のセラミックナノファイバーの形態観察を行った。その結果、厚さ約220nmのPCS薄膜に $1 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup>以下の線量で照射した場合、SPMで観察されたPCSナノファイバーは、ほぼ全てがSi基板上に倒れていた。一方、図4に示すように、 $1 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>の照射では、高低差は50nm程度まで増大し、さらに、同一線量で多角度照射を行った場合、高低差は110nmに達した。これは、ナノファイバーが立体的に接続され基板への倒れこみが低減されていることを示唆する結果が得られた。

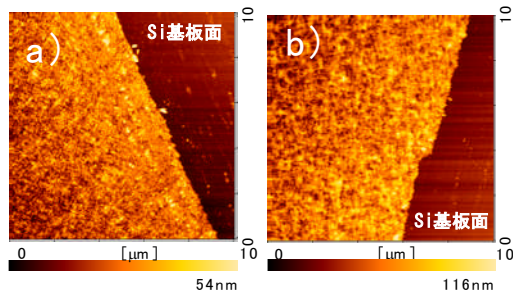


図4 単一方向照射により形成したナノファイバー-a)及び多角度照射により形成した3Dナノメッシュb)

本研究で開発したイオン照射による有機-無機転換セラミックナノファイバーの作成方法は、セラミックス前駆体高分子材料であるPCSに限定されたものではなく、放射線で架橋するあらゆる高分子材料へ応用可能である。たとえば、ポリシラザンやポリシロキサンを出発物質としてそれぞれ窒化ケイ素や石英のナノファイバーを作製し、PCSの場合と同様に触媒性の金属付与やナノメッシュ状への整形を同時に可能である。本研究成果は、機能性金属を含有し、ナノサイズの空隙を任意に制御した多孔質セラミック等へ応用することで高効率触媒材料や、ガス・液体等を分離・吸着する膜材料等の開発研究への寄与が期待できる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計10件)

- ① M. Sugimoto, A. Idesaki, M. Yoshikawa, S. Watanabe, S. Seki, Synthesis of Ceramic Nano Fiber from Precursor Polymer by Single Particle

Nano-fabrication Technique, Ceramic Transactions, 査読有, Vol. 213, 2010, 掲載確定

- ② A. Idesaki, M. Sugimoto, M. Yoshikawa, Synthesis Of A Catalyst-Loaded SiC Material from Si-Based Polymer, Ceramic Transactions, 査読有, Vol. 213, 2010, 掲載確定
- ③ S. Watanabe, S. Seki, M. Sugimoto, M. Yoshikawa, S. Tagawa, S. Tsukuda, S. Tanaka, Sugar Nanowires Based on Cyclodextrin Prepared by Single Particle Nano-fabrication Technique, Radiat. Phys. Chem., 査読有, 78, 2009, 1071-1075.
- ④ M. Sugimoto, M. Yoshikawa, S. Tsukuda, S. Seki, Synthesis of Ceramic Nano fiber from Precursor Polymers by Ion Beam Irradiation, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 査読有, Vol. 33[4], 2008, 1027-1030
- ⑤ S. Seki, S. Watanabe, M. Sugimoto, S. Tagawa, S. Tsukuda, Multi-Functional Polymer Nanowires with Ultra-high Aspect Ratio Produced by Single Particle Nano-fabrication Technique, J. Photopolym. Sci. Technol., 査読有, Vol. 21[4], 2008, 541-543
- ⑥ S. Seki, S. Tsukuda, S. Tagawa, M. Sugimoto, A. Watanabe, M. Tokuji, Formation of Isolated Ultrafine Optical Nanofibers by Single Particle Nanofabrication Technique, J of Photopolym. Sci. and Tech, 査読有, Vol. 20, 2007, 125-128
- ⑦ S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto, S. Tagawa, Nanowires with controlled sizes formed by single ion track reactions in polymers, Surface & Coatings Technology, 査読有, Vol. 201, 2007, 8526-8530
- ⑧ S. Seki, S. Tsukuda, S. Tagawa, M. Sugimoto, Cross-linked silicon based polymer nano-wire formation by high energy charged particles, Surface & Coatings Technology, 査読有, Vol. 201, 2007, 8486-8489

〔学会発表〕(計22件)

- ① 杉本雅樹, 吉村公男, 出崎亮, 吉川正人, 麻野敦資, 関修平, イオン照射による金属内包セラミック・ナノファイバーの合成 II, 日本セラミックス協会 2010 年年会, 2010/3/23, 東京・東京農工大学
- ② M. Sugimoto, A. Idesaki, M. Yoshikawa, S. Watanabe, S. Seki, Synthesis of

Ceramic Nano Fiber from Precursor Polymer by Single Particle Nano-fabrication Technique、8th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM8)、2009/6/4、バンクーバー・カナダ

- ③ A. Idesaki, M. Sugimoto, M. Yoshikawa, Synthesis Of A Catalyst-Loaded SiC Material from Si-Based Polymer、8th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM8)、2009/6/4、バンクーバー・カナダ
- ④ 出崎亮, 杉本雅樹, 吉川正人、プレカサー法による触媒担持SiC系材料の合成、日本セラミックス協会 2009 年年会、2009/3/16-18、野田・千葉大学
- ⑤ 杉本雅樹, 吉川正人, 渡辺省伍, 関修平、イオン照射による機能性セラミック・ナノファイバーの合成、日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム、2008/9/17-19、小倉市・北九州国際会議場
- ⑥ 杉本雅樹, 吉川正人, 渡辺省伍, 関修平、イオン照射による自立セラミック・ナノファイバーの合成、日本セラミックス協会 2008 年年会、2008/3/20-22、新潟・長岡技術科学大学
- ⑦ M. Sugimoto, M. Yoshikawa, S. Tukuda, S. Seki、Synthesis of Ceramic Nano fiber from Precursor Polymers by Ion Beam Irradiation、第 18 回日本 MRS 学術シンポジウム、2007/12/7-9、東京
- ⑧ 関修平, 田川精一, 杉本雅樹、単一の粒子による高分子の 3 次元ナノ構造制御性、高分子学会 第 56 回 高分子討論会、2007/9/19-20、愛知・名古屋大学

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：ケイ素系ポリマーから高収率で炭化ケイ素材料を合成する方法

発明者：出崎亮、杉本雅樹、田中陵二、吉川正人

権利者：日本原子力研究開発機構

種類：特許

番号：特願 2009-046288

出願年月日：2009/02/27

国内外の別：国内

名称：ナノファイバー及びその製造法

発明者：杉本雅樹、出崎亮、吉川正人、関修平、渡辺省伍

権利者：日本原子力研究開発機構

種類：特許

番号：特願 2008-236572

出願年月日：2008/09/16

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

[http://www.taka.jaea.go.jp/eimr\\_div/AdvCeram/index\\_j.html](http://www.taka.jaea.go.jp/eimr_div/AdvCeram/index_j.html)

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~cmcp-lab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

杉本 雅樹 (SUGIMOTO MASAKI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹  
研究者番号：90354943

### (2) 研究分担者

出崎 亮 (IDESAKI AKIRA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究員  
研究者番号：10370355

関 修平 (SEKI SYUHEI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30273709

伊藤 洋 (ITOH HIROSHI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・技術副主幹  
研究者番号：00414574

(H19→H20：連携研究者)

山本 春也 (YAMAMOTO SHYUNYA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹  
研究者番号：70354941

(H19→H20：連携研究者)

吉川 正人 (YOSHIKAWA MASAHITO)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹  
研究者番号：40354948

(H19→H20：連携研究者)

### (3) 連携研究者