

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月12日現在

機関番号：14401
研究種目：若手研究（A）
研究期間：2009～2011
課題番号：21686087
研究課題名（和文）量子ビームを用いた高アスペクトマルチナノアレイエレクトロッドの作製
研究課題名（英文）Fabrication of Multi Nano-array Electrodes with High Aspect Ratio Using Quantum Beam Irradiation
研究代表者
大島 明博（OSHIMA AKIHIRO）
大阪大学・産業科学研究所・特任研究員
研究者番号：80398924

研究成果の概要（和文）：架橋体を含むパーフルオロ系高分子に対して、各種イオンビームにより、マイクロ～ナノサイズで制御された精密微細加工を行った。その後、グラフト重合により機能化し銀イオンを担持した試料を調製した。量子ビームにより固相中直接還元を行い、SEM-EDX や XPS で構造解析を行った結果、純銀ナノ粒子を確認できた。また、加工体を観察した結果、60 μ m角のアレイ状の電極を作製ができた。また、直接パターニングにより幅800nmの金属還元微細加工体の作製に成功した。

研究成果の概要（英文）：The precision nano/micro-fabrication of perfluorinated polymers including crosslinked one was carried out using various ion beams. Then, the sample which functionalized by graft polymerization and supported the silver ion was prepared. The direct reduction in the solid phase was performed by the quantum beam irradiation, and the obtained materials were analyzed with SEM-EDX and XPS. As results, the pure silver nanoparticle has been detected. Moreover, the array electrode with 60 μ m square can produce. It is succeeded that 800nm-width structures would be fabricated by direct patterning.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,200,000	3,060,000	13,260,000
2010年度	8,700,000	2,610,000	11,310,000
2011年度	1,800,000	540,000	2,340,000
総計	20,700,000	6,210,000	26,910,000

研究代表者の専門分野：ナノテクノロジー・量子ビーム科学

科研費の分科・細目：原子力学

キーワード：量子ビーム、ナノ粒子、金属還元、アレイ電極、プラズマ、ナノ加工

1. 研究開始当初の背景

パーフルオロ系高分子は、放射線照射により分子鎖切断が起き材料特性が劣化することと化学的に極めて安定なことから、架橋による改質や機能性付与が困難であった。しかしながら、これまでに特殊条件下での電子線照射により架橋反応が起き、耐放射線性が3

桁向上することなどを世界で初めて明らかにするとともに、電子線グラフトによるスルホン酸基の付与による高性能燃料電池用電解質膜(イオン伝導度 0.28S/cm@60 $^{\circ}$ C)の開発にも成功してきた。

また、企業（住友重機械工業）と共同で、このパーフルオロ系架橋体をF原子のK殻吸

収端を含むシンクロトロン光照射により、従来の LIGA プロセスとは異なる、ダイレクトエッチングプロセスによってマイクロオーダーの高アスペクト比微細加工体の作成が可能であることを明らかにしてきた。加えて、H19~H20 年度の科研費研究により、パーフルオロ系架橋体に対して、集束イオンビームを用いることで、ダイレクトエッチングプロセスによってナノスケールで制御された高アスペクト比の精密微細加工体の作製が可能であり、さらに電子線グラフト法を組み合わせることで、機能性を付与することも可能であることを明らかにしてきた。

2. 研究の目的

架橋体を含むパーフルオロ系高分子に対して、イオンビームによるダイレクトエッチングプロセスによってナノスケールの制御された高アスペクト比の精密微細加工体を作製し、量子ビームによってナノ加工体の表面をグラフト処理を施すことで、ナノ加工体表面にイオン交換基をもつ精密加工体を作製できる。この時、表面のイオン交換基を金属イオンで塩化することで、容易に金属イオンをナノ構造体にドーピングできると考えられ、ドーピング後、金属イオンの固相中直接還元反応を誘起することで金属粒子を析出させることで高アスペクトのマルチナノアレイエレクトロッドの作製を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 試料の調製

微細加工体作製のため、スピコート法を用いて Si ウェハ上にパーフルオロ系のフッ素系高分子薄膜を作製した。PTFE 乳化分散液(XAD912、 ϕ 0.25 μ m、60wt%、旭硝子フロロポリマーズ)、FEP 分散液(ネオフロンTMFEP、ND-1、ダイキン工業)、PFA 分散液(FR503)、Nafion[®]分散液(DE521、DuPont)を回転数 3000rpm で 60 秒間スピコートし、各試料に対して各温度にて熱処理 (PTFE:360°C で 30 分間、FEP:330°C で 30 分間、PFA:280°C で 30 分間、Nafion[®]:110°C で 2 時間) を施し、各種フッ素系高分子の薄膜試料を得るとともに、一部の試料については、電子線照射 (早稲田大学理工研設置) により架橋処理を行った。

(2) イオンビームによる微細加工体の作製

集束イオンビーム(FIB)装置 (大阪大学産研設置) ならびに重イオン照射施設 (NIRS, HIMAC) を用いて、試料にナノマイクロスケールの微細加工を行った。

(3) 金属イオン担持試料の調製

量子ビーム照射により誘起されたラジカルを反応開始点として、スチレンモノマーをグラフト重合させ、その後、スルホン化することで、微細加工体にスルホン酸基を付与し

機能化を行った。機能化後、硝酸銀溶液を用いて、スルホン酸基に銀イオンを担持した。

(4) 直接金属還元

銀イオン担持試料に対して、大阪大学産研設置のプラズマ照射装置、FIB、超低エネルギー電子線照射装置等の各種量子ビームを室温で照射することで、固相中直接金属還元反応を行った。

(5)SEM、AFM を用いて加工体の形態観察ならびに SEM-EDX や XRD を用いて構造解析を行った。

4. 研究成果

Si 基板上にスピコートした各種パーフルオロ系高分子に対する 30keV の Ga⁺集束イオンによるナノスケールの微細加工は、再付着物もなくエッジも綺麗な加工体が得られた。図 1 は、アスペクト 17、 ϕ 90nm の架橋 PTFE ナノファイバーであり、規則正しく配列したアレイ状の加工体の作製に成功した。

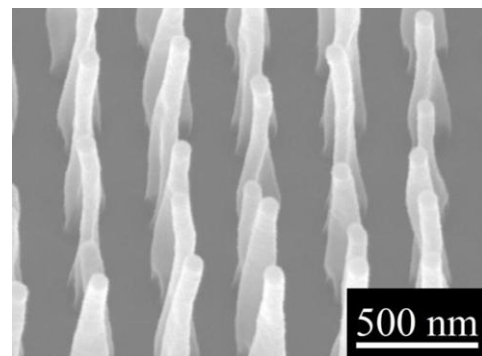


図 1 直径 90nm のナノファイバー

一方、1核子当たり 6MeV のエネルギーを持つ各種イオンビームについて、微細加工性を評価した。

図 2 に 6MeV/u の HIMAC 中エネルギー

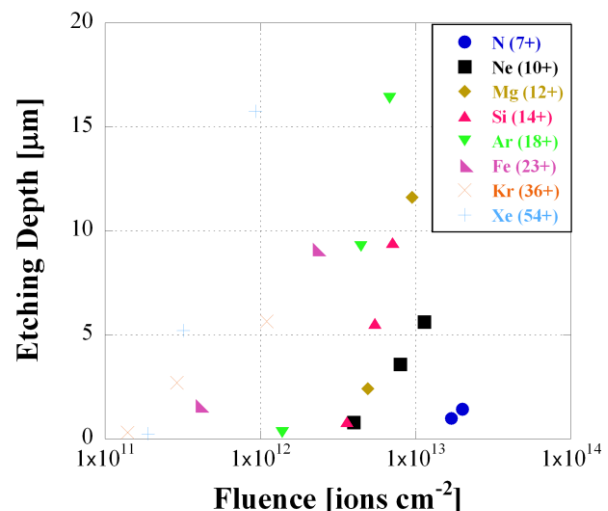


図 2 PTFE に対して各種イオンビームを照射した際のエッチング深さとフルエンスの関係

ポートからの重イオンビームを PTFE に照射した時のフルエンスとエッチング深さの関係を示す。N⁷⁺よりも軽いイオンでは、このフルエンスの範囲ではエッチングはほとんど進行しなかったが、Ne¹⁰⁺以上の重いイオンではエッチングが確認できた。フルエンスの増加に従ってエッチングは進行し、また、重いイオンほどエッチングレートが高いことがわかった。また、各種イオン照射によるエッチングレートは $0.46 \times 10^{-12} \sim 5.36 \times 10^{-12} \mu\text{m}/(\text{ion}/\text{cm}^2)$ であった。加えて分解物の再付着などは観察されなかった。

一方、同一試料に対する Ga⁺による FIB 照射では、そのエッチングレートは、 $5.0 \times 10^{-16} \mu\text{m}/(\text{ion}/\text{cm}^2)$ であり、エッチングに必要とするフルエンスは、HIAMC からのイオンビームに比べ約 4 桁高く必要とした。この原因として、HIMAC からのイオンビームは、エネルギーが高いため、イオンによる物理スパッタよりも 2 次電子による PTFE の主鎖切断が強く作用し、F 原子の解離的電子付加反応を経由した β 切断反応によって高効率で低分子量化することで、エッチングが早く進行したためであると考えられた。

グラフト反応により機能化に当たって、40kV の超低エネルギー EB 照射により表層 3 ~ 5 μm 程度の領域にイオン交換基の付与ができることをモンテカルロ計算ならびにイオン交換基付与後の分光分析より明らかにした。また、微細加工時のイオン照射により、ラジカルが試料照射部に残存していることを ESR により定量的に観察した。その残存ラジカルを利用して過酸化ラジカル法による後グラフト反応が可能であることを IR や SEM-EDX 観察より明らかにした。

グラフト反応により機能化し、銀イオンを担持した試料に対して、量子ビームによる固相中直接還元反応の条件を検討した。スルホン化後の銀イオン担持率は、初期のグラフト率や基材と無関係に、50~60% で飽和することがわかった。

試料全面に銀イオンを担持した FEP に対して Ar⁺プラズマを照射して還元を行った後、AFM で観察した結果を図 3 に示す。

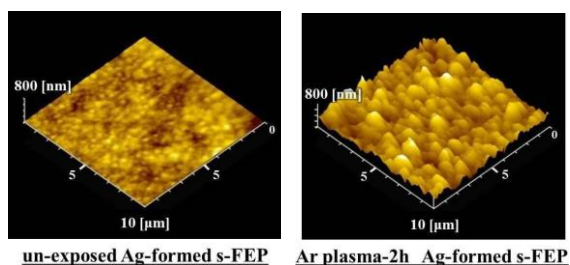


図 3 プラズマ照射前後の試料表面状態

図から、プラズマ照射によって、試料表面が粗になってくることがわかる。そこで、SEM-EDX ならびに XRD を用いて、プラズマ照射前後の試料の構造分析を行った。照射前に比べ、C, O, F, S の元素からの C-K α , O-K α , F-K α のシグナルが消滅し、Ag 由来の Ag-L α , -L β の信号が 5 倍に増加したことから、還元反応が起きていることがわかった。また、XRD から、銀の Ag(1,1,1), 2,0,1) の立方晶構造が観察されたことから、銀イオンのプラズマ還元を明確に裏付けている。

さらに、プラズマ照射の時間の経過と共に、析出するナノ粒子は、巨大化し、15 分では 700nm 程度の粒子径であったものが、2 時間の照射では、4~5 μm 程度まで成長することがわかった。

一方、100keV の電子ビーム照射前後の SEM 写真と EDX スペクトルを図 4, 5 にそれぞれ示す。EB 照射により、表面にナノ粒子が析出していることがわかる。また、この析出粒子の EDX スペクトルから、プラズマ照射同様、Ag 由来の Ag-L α , -L β の信号が検出され、20mC/cm² の照射で 70nm~400nm 程度の幅広い分布を持つ銀ナノ粒子が析出した。還元の際の EB の照射線量が少ない場合は、より微細な銀のナノ粒子(ϕ 100-200nm) が得られ、線量の増加と共に構造体へと成長していくことがわかった。

イオンビームによるマイクロスケールの

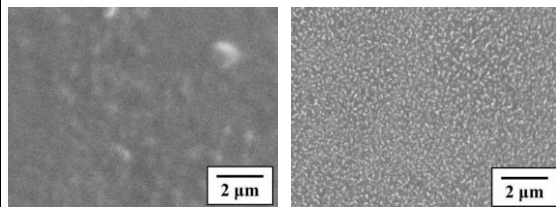


図 4 100keV-EB を 20 mC/cm² (160 MGy) 照射前後の SEM 像 : (左)照射前、(右)照射後

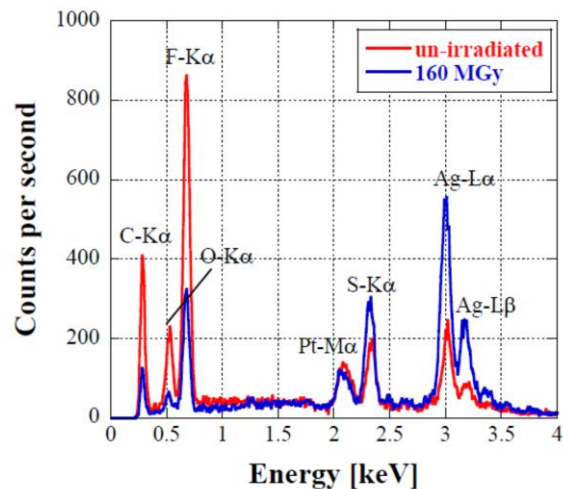


図 5 100keV-EB を 20 mC/cm² (160 MGy) 照射前後の EDX スペクトル

微細加工を行った後、機能化し、銀イオンを担持した試料に対して 100keV-EB 照射を行い、マイクロアレイ状の電極体(60 μm 角)を作製した結果を図 6 に示す。図中の凸の部分が銀ナノ粒子の集積により形成された電極領域であり、マイクロアレイ電極構造体が作製できていることがわかる。

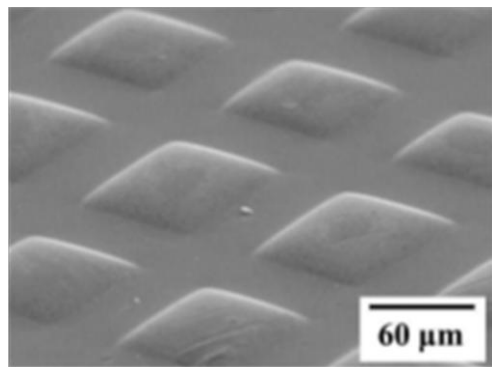


図 6 マイクロアレイ銀電極構造体

さらに微細なサブマイクロ～ナノスケールのアレイ電極の形成を試みたが、本方法では、電子ビームを用いても析出する銀ナノ粒子の粒径が最小でも 100nm であり、また、高分子中の銀イオンの担持領域が粗となるため、本方法によるナノアレイ電極の作製には限界があることがわかった。

そこで、FEP の試料表面を機能化した後、銀イオンを担持した試料に対して、ビーム径 100nm の 30keV の Ga⁺集束イオンビームを用いて、パターンニング照射を行い、任意形状の金属還元法を検討した。幅 1.3 μm のライン状に 1×10^{18} ions/cm² のイオン照射を行った結果、ナノ粒子がライン状に析出していることが図 7 よりわかる。このときの、銀粒子によるラインの幅は、約 800nm であり、集束イオンビームによってエッチングされている領域が 2 μm 程度であった。

以上より、銀イオン担持試料に対するイオンビーム照射による任意形状の直接的な金属還元では、任意形状の銀のナノ加工体が得られることがわかったが、イオン照射により直接エッチングが進行するため、加工体のアスペクトが設計よりも低くなってしまふ欠

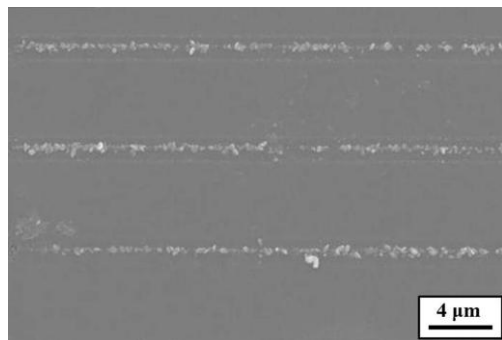


図 7 ライン状銀加工体

点がある。

したがって、集束イオンビームリソグラフィによる金属還元法に変えて、電子ビームリソグラフィによる EB 還元法を用いることで、試料のエッチングを回避し、金属還元を行うことで、より微細な電極構造体ができると考えられる。

今後、量子ビームによる固相中の直接金属還元法を利用して、有機/無機のハイブリッドデバイスへの応用や、燃料電池用電極触媒の直接形成等への応用をはかっている予定である。

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 5 件)

- ① H. Tsubokura, A. Oshima, T. G. Oyama, H. Yamamoto, T. Murakami, S. Tagawa, M. Washio, Nanofabrication of Sulfonated Polystyrene-g-FEP with Silver Ion (Ag⁺) using Ion Beam Direct Etching and Reduction, J. Photopolym. Sci. Technol., 査読有, 24, 2011, pp513-516
http://www.jstage.jst.go.jp/article/photopolymer/24/5/513/_pdf
- ② F. Shiraki, T. Yoshikawa, A. Oshima, Y. Oshima, Y. Takasawa, N. Fukutake, T. G. Oyama, T. Urakawa, H. Fujita, T. Takahashi, T. Oka, H. Kudo, T. Murakami, Y. Hama, M. Washio, Development of function-graded proton exchange membrane for PEFC using heavy ion beam irradiation, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 査読有, 269, 2011, pp1777-1781
 DOI:10.1016/j.nimb.2011.04.117
- ③ N. Miyoshi, A. Oshima, T. Urakawa, N. Fukutake, H. Nagai, T. Gowa, Y. Takasawa, T. Takahashi, Y. Numata, T. Katoh, E. Katoh, S. Tagawa, M. Washio, Nano- and micro-fabrication of perfluorinated polymers using quantum beam technology, Radiat. Phys. Chem. 査読有, 80, 2011, pp230-235
 DOI:10.1016/j.radphyschem.2010.07.037
- ④ A. Oshima, F. Shiraki, H. Fujita, M. Washio, Surface modification of polymeric materials using ultra low energy electron beam irradiation, Radiat. Phys. Chem. 査読有, 80, 2011, pp196-200
 DOI:10.1016/j.radphyschem.2010.07.0

- ⑤ 大島明博、量子ビームによるフッ素系高分子の超微細加工研究、放射線と産業、査読無、124、2009、pp9-14

〔学会発表〕(計11件)

- ① H. Tsubokura, R. Tsuchida, T. Tatsumi, T. G. Oyama, T. Murakami, A. Oshima, Tagawa, M. Washio, Study on Fabrication of Functionalized Polymer with Patterned Nano-scale Silver Metal using Radiation Reduction Technique, 33 the Australian Polymer Symposium (33-APS), 2012年2月13日、West Point Convention Centre (Hobart・Australia)
- ② 坪倉英裕、吉川妙子、大山(五輪)智子、大島明博、田川精一、鷺尾方一、Arプラズマを用いたFEPの表面改質～ラジカル生成とグラフト重合～、第54回放射線化学討論会、2011年9月29日、大阪大学(大阪府)
- ③ A. Oshima, H. Tsubokura, T. G. Oyama, H. Yamamoto, M. Washio, Seichi Tagawa, Nanofabrication of Sulfonated Styrene-g-FEP Silver Ion using Focused Ion Beam Direct Etching and Reduction, 28th International Conference of Photopolymer Science and Technology, 2011年6月23日、千葉大学(千葉県)
(招待講演)
- ④ 坪倉英裕、高橋朋宏、藤田創、大山(五輪)智子、山本洋揮、大島明博、田川精一、鷺尾方一、機能性フッ素樹脂を用いた各種プラズマ暴露による金属還元に関する研究、日本化学会 第91春季年会、2011年3月27日、神奈川大学(神奈川県)
- ⑤ H. Tsubokura, T. Takahashi, H. Fujita, T. G. Oyama, H. Yamamoto, A. Oshima, S. Tagawa, M. Washio, Study on Reduction of Metal Ions in Functionalized Fluorinated Polymers by Means of Plasma Exposure, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010)、2010年12月17日、Hawaii Convention Center (Hawaii・USA)
- ⑥ A. Oshima, T. Takahashi, S. Okubo, N. Fukutake, Y. Takasawa, T. Gowa, M. Washio, S. Tagawa, Nano-Scale fabrication of Perfluorinated Polymers using Focused Ion Beams, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem

2010)、2010年12月16日、Hawaii Convention Center (Hawaii・USA)

- ⑦ 大島明博、白木文也、高澤侑也、藤田創、吉川妙子、巽貴浩、坪倉英裕、高橋朋宏、大山(五輪)智子、坂上和之、岡壽崇、工藤久明、村上健、鷺尾方一、濱義昌、重イオン照射による傾斜機能材料の創製、第53回放射線化学討論会、2010年9月22,23日、名古屋大学(愛知県)
- ⑧ 坪倉英裕、高澤侑也、高橋朋宏、白木文也、藤田創、五輪智子、佐々木隆、山本洋揮、大島明博、田川精一、鷺尾方一、Ag⁺含有高分子の量子ビーム照射による直接還元に関する研究、第47回アイソトープ学会、2010年7月7日、科学未来館(東京都)
- ⑨ Y. Takasawa, N. Fukutake, T. Takahashi, T. Urakawa, Y. Oshima, T. Gowa, F. Shiraki, H. Fujita, T. Oka, T. Murakami, A. Oshima, Y. Hama, M. Washio, Study on Direct Etching of Fluoropolymers by Heavy Ion Beam Irradiation, 11th Pacific Polymer Conference, 2009年12月7日、Cairns Convention Centre (Cairns, Australia)
- ⑩ A. Oshima, F. Shiraki, M. Washio, Surface Modification of Polymeric Materials Using Ultra Low Energy Electron Beam Irradiation, 11th Pacific Polymer Conference, 2009年12月7日、Cairns Convention Centre (Cairns, Australia)
- ⑪ 大島明博、福武直之、高澤侑也、五輪智子、裏川達也、白木文也、岡壽崇、工藤久明、村上健、濱義昌、鷺尾方一、田川精一、量子ビームによるフッ素系高分子の微細加工、第52回放射線化学討論会、2009年9月24日、福井工業大学(福井県)

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称：微細構造体及びその製造方法

発明者：大島明博、田川精一、鷺尾方一、大山智子、高橋朋宏、大久保聡、小林亜暢、長澤尚胤、田口光正

権利者：大阪大学、早稲田大学、日本原子力研究開発機構

種類：特許

番号：特願 2011-52359

出願年月日：2011年3月10日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

大島 明博 (OSHIMA AKIHIRO)
大阪大学・産業科学研究所・特任研究員
研究者番号：80398924

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし

(4)研究協力者

田川精一(TAGAWA SEIICHI)
大阪大学・産業科学研究所・特任教授
研究者番号：80011203

鷺尾方一(WASHIO MASAKAZU)

早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号：70158608