

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19760613

研究課題名（和文）選択的な分子捕捉機能を有するナノ～マイクロ分子ふるいの開発研究

研究課題名（英文） Study on selective molecular captured nano-micro scale filter

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：

微細加工に当たっては、PTFE 分散液 (XAD-911、旭硝子フッ素ポリマー社製) を Si ウェハ上にスピンコートした PTFE を用いた。早大理工研設置の EB 装置等を用い、各試料に対して窒素中 $335\pm 3^\circ\text{C}$ で 600kGy の電子線照射を行い、架橋処理を施した。得られた試料を放射光や FIB 装置を用いて直接加工することで、マイクロ・ナノサイズのフィルター加工を行った。加工後、EB グラフト法によりスルホン酸基を付与し機能化した。FE-SEM で試料を観察し、グラフト後の加工形状を評価した。その結果、 $10\mu\text{m}$ 程度の孔径であれば問題ないが、 600nm 程度の孔径では表面が膨潤し平滑性が失われることが明らかになった。そこで、予め機能化した試料について微細加工を試みた結果、エッチング速度は遅くなるものの、面平滑性のある $1\mu\text{m}$ 以下のナノスケール加工が可能であることがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,800,000	0	1,800,000
2008 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	420,000	3,620,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：原子力・量子ビーム

キーワード：ナノ加工・量子ビーム・フッ素樹脂・放射光・イオンビーム・電子線グラフト

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¹、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°C)の開発にも成功している。また、住友重機械工業(株)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、直接加工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するとともに、大阪大学産業科学研究所との共同研究において、集束イオンビームを用いた

ナノスケールの精密加工に関する研究により、パーフルオロ系架橋体の微細構造体が得られることを明らかにしてきた。

2. 研究の目的

パーフルオロ系架橋体に対して、集束イオンビームやシンクロトロン光により多段的に精密微細加工を施すことで、孔制御された耐環境性、耐放射線性に優れるパーフルオロ系架橋体のナノマイクロ微粒子多段フィルターを作製することを検討し、さらには、パーフルオロ系架橋体やパーフルオロ系ポリマーアロイを基材とする高分子電解質膜の開発研究で培った電子線グラフト技術と組み合わせることで、孔側面に化学修飾を行い、選択的分子捕捉機能を有するナノマイクロ分子ふるいを開発することを目的とする。特に、選択的分子捕捉機能を有する分子ふるいは、基材にパーフルオロ系架橋体を用い、強酸、強塩基、各種溶剤中のみならず、放射性同位元素を含む溶液中においても使用可能となることが考えられる。

3. 研究の方法

本実験に用いる試料として各種フッ素系高分子フィルムを用いた。各種フッ素系高分子フィルムには、PTFE フィルム(TOMBO-9001、膜厚50 μm、ニチアス株式会社製 Nafion® Tape)、架橋PTFE フィルム(RX-600、架橋線量: 600 kGy)、FEP フィルム(膜厚50 μm、フロン工業株式会社製)、PFA フィルム(膜厚50 μm、フロン工業株式会社製)、ETFE フィルム(膜厚50 μm、フロン工業株式会社製)、PVdF フィルム(膜厚500 μm、クレハ株式会社製)、Nafion® フィルム(Nafion®112、膜厚52 μm、DuPont 株式会社製)を用いた。

また、ナノスケール加工のため、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(XAD911、φ0.25 μm、60 wt%、旭硝子フロロポリマーズ株式会社製)、FEP 分散液(ネオフロンTMFEP、ND-1、ダイキン工業株式会社)、PFA 分散液(FR503)、Nafion®分散液(DE521、DuPont 株式会社)をマイクロピペットで約100 μl、回転数3000 rpm で30 秒間スピコーター (SPINCOATER 1H-DX2、ミカサ株式会社製) でスピコート処理を行い、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: 280°Cで2 時間) を施し、各種フッ素系高分子の薄膜試料を得た。

各々の試料は、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。その後、シンクロトロン光源 (住友重機械工業や立命

館大学設置) からのシンクロトロン光や集束イオンビーム(FIB)装置 (大阪大学産研設置) を用い、試料にナノマイクロスケールの加工を行った。次に得られた加工体に超低エネルギーの電子線照射を行い、表面層のみにラジカルを生成し、グラフト反応させ、スルホン酸基を付与し機能化を行った。

4. 研究成果

これまでに、架橋 PTFE に対するシンクロトロン光によるマイクロ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ができることが明らかであったが、他のパーフルオロ系高分子についても同様に加工することができた。しかしながら、F 原子の K 殻吸収端を含む波長帯においては、ETFE は、共役二重結合形成し、直接加工できなかった。また、シンクロトロン光でのナノスケール加工は、マスク精度、試料の面平滑性ならびに、マスクによる X 線の遮蔽能力の不足から綺麗なパターン転写は行えなかった。

各種パーフルオロ系高分子に対する FIB によるエッチング特性を評価するため、フルエンスを変えて照射を行った。照射後、FE-SEM にて深さを測定し、エッチングレートを算出した結果を表1に示す。

表1 FIB による各種パーフルオロ系高分子のエッチングレート (電流 1.3nA (φ100nm))

	Etching rate	
	(μm/(ion/cm ²))	(g/ion)
Blank PTFE	5.23×10^{-16}	1.12×10^{-19}
Crosslinked PTFE	5.89×10^{-16}	1.26×10^{-19}
FEP	5.05×10^{-16}	1.07×10^{-19}
PFA	4.99×10^{-16}	1.06×10^{-19}
Nafion®	5.89×10^{-16}	9.42×10^{-19}

また、FE-SEM 像よりPTFE 等のパーフルオロ系高分子は分解物の再付着のないシャープな加工ができることがわかったが、ETFE などの部分フッ素型の高分子はフルエンス $10^{15} - 10^{17}$ ions/cm² の範囲のFIB 照射ではエッチングが確認できず、 10^{19} ions/cm² 以上でエッチングが確認できることがわかった。これは約 10^{16} ions/cm²以上でエッチングが確認できたPTFE などのパーフルオロ系高分子と比較して、約1000 倍のフルエンスが必要であることがわかった。表1に示した値を比較すると、他の値に比べ、Nafion®と架橋PTFEのエッチングレートが少し高いが、ほぼ同じ主鎖骨

格であり主鎖骨格がC とF で構成されたパーフルオロ系高分子である未架橋PTFE、架橋PTFE、FEP、PFAはFIB照射により、ほぼ同程度のエッチングレートでの加工が可能であることがわかった。また、エッチングレートは約 $5.0 \times 10^{-16} \mu\text{m}/(\text{ion}/\text{cm}^2)$ 前後であった。一般的なプラスチックであるポリスチレンはフルエンス $10^{18} \text{ ions}/\text{cm}^2$ 以上のFIB照射によりエッチングができることがわかっており、約100分の1のフルエンス ($10^{16} \text{ ions}/\text{cm}^2$) のFIB照射でエッチングが確認できるパーフルオロ系高分子のエッチングは特異的であることがわかる。PTFEは放射線照射によりラジカルができ、そのラジカルの消滅過程において主鎖切断が起こることがわかっており、一般的にパーフルオロ系高分子は放射線照射により主鎖切断が起きる放射線主鎖切断型の高分子であることが知られている。また、部分フッ素型の高分子は放射線照射により、架橋反応が起きる放射線架橋型の高分子であることが知られている。そのため、PTFEなどのパーフルオロ系のフッ素系高分子にFIB照射を行うことで、イオンビームによる物理スパッタの他に電子反応による主鎖切断が起き、非常に効率の良いエッチングが進行したと考えられる。一方、ETFEなどの部分フッ素型のフッ素系高分子はFIBを照射することで電子反応により架橋反応が起き、物理スパッタによるエッチングが抑制されたと考えられる。しかしさらにFIB照射を行うことで、架橋反応よりも物理スパッタが支配的に起き、エッチングが進行したと考えられる。そのため、フッ素系高分子のFIB照射による直接エッチングは、高分子の主鎖骨格によって大きく決定されることがわかった。

FIBによるパーフルオロ系高分子の微細加工において求めたエッチングレートをもとに、架橋PTFEが最も加工性が良いと判断し、架橋PTFEに対してナノスケールの加工を行った。AFMによる表面形態観察において、フィルム状の架橋PTFEでは、RMS値が $199.9\text{nm} \pm 42.9\text{nm}$ と粗いため、ナノ加工には不向きであると考え、より平滑な架橋PTFEを得ることを目的として、粒径 $0.25\mu\text{m}$ のPTFEの分散液を用いてスピコート法を用いて作成した。得られた試料の表面のRMS値は、 $43.5\text{nm} \pm 1.7\text{nm}$ と粗さ約1/4の試料が得られた。

本試料について、加工した結果を図1に示す。孔径 670nm の規則正しいナノスケールのフィルター加工ができていることがわかる。

次に、微細加工した試料に対して電子線グラフト法を利用した表面の機能化を行った。機能化後の試料をFE-SEMで観察し、グラフ

ト後の加工形状を評価した。その結果を図2に示す。

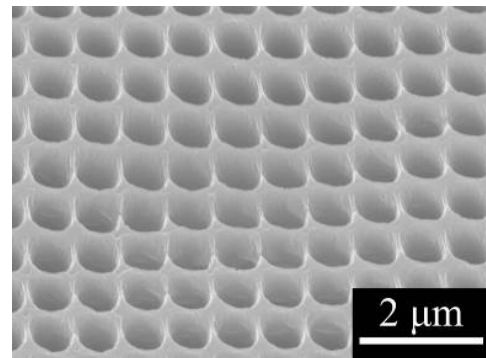


図1 架橋PTFEに対して加工したナノスケールフィルターのFE-SEM像 (FIB照射条件: 48 pA, フルエンス: $5.0 \times 10^{15} \text{ ions}/\text{cm}^2$, 孔径: 670 nm)

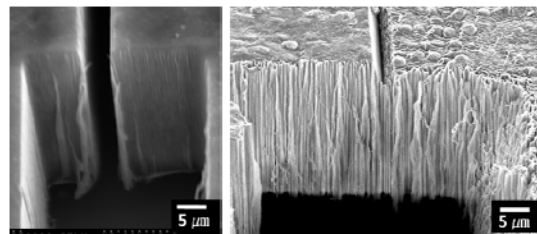


図2 微細加工した架橋PTFEにおける断面のSEM像 (左)とスチレングラフト微細加工架橋PTFE反応時間[50°C , 1.0 h]における断面のSEM像

図2 (右) の試料は、グラフト反応によって、開口部が小さくなっていることがわかる。これはグラフト反応により、試料表面にスチレン鎖が凝集し開口部を狭めていったものと考えられる。その結果、マイクロオーダーの $10\mu\text{m}$ 程度の孔径であれば問題にならないと考えられるが、今回加工しているナノスケールの 600nm 程度の孔径では試料表面が膨潤し平滑性が失われることが明らかになった。これに関しては、グラフト反応量の制御を行うことで、微細加工後のサイズより小さな加工体を得ることができる可能性が示唆された。

また、予めスチレンでグラフト反応した試料についてFIBによる微細加工も試みた。

フルエンス $1 \times 10^{17} \text{ ions}/\text{cm}^2$ では、架橋PTFEフィルムは貫通が確認できるが、スチレングラフト架橋PTFEフィルム[温度 50°C , 時間1.0 h]では貫通が確認できなかった。一方、 $5 \times 10^{17} \text{ ions}/\text{cm}^2$ 以上のフルエンスでは、全てのビーム種 (カレント $3.5 \sim 14 \text{ nA}$) で、スチレングラフト架橋PTFEフィルム試料の貫通加工が確認できた。この結果、エッチング速度は遅くなるものの、面平滑性のあるマイク

ロスケールの微細加工体が得られることがわかった。しかしながら、グラフト試料の加工には、 5×10^{17} ions/cm² 以上のフルエンスが必要であるため、ナノスケールの加工では、結果的に 1 μ m 程度のマイクロスケールの加工が限界であると考えられた。

そこで、予めパーフルオロ系高分子のイオン交換樹脂 Nafion[®] に対して、ナノスケール加工を行った。試料調製は、Nafion[®] 分散液を Si ウェハ状にスピコートし、140°C で熱処理して行った。試料の厚みが約 180 nm 程度であり、ナノ構造体の高さが低く、FE-SEM でのコントラストがつきにくく観察が困難であった。そのため、AFM で観察を行った。加工結果の AFM 像を図 3 に示す。

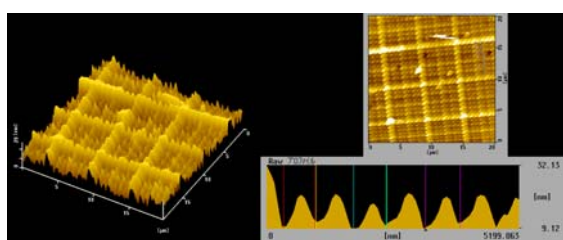


図 3 ナノファイバー状に加工した Nafion[®] の AFM 像、フルエンス: 1.0×10^{15} ions/cm², ϕ 600 nm

図 3 から分かるように FIB 直接エッチングによるナノ加工体が得られていることがわかるが、構造物のアスペクト比が約 1/4 以下となり、低アスペクト比のナノ加工であるが、ファイバー加工、フィルター加工それぞれに成功した。今後、膜厚を増やすことでアスペクト比の向上がはかれると考えられる。

また、FIB でのナノスケール加工後に FIB 誘起のラジカルを用いてグラフト反応を SEM に附属する EDX によって、得られた機能性を付与することも試みた。その際、ナノスケールフィルターの元素比を観察し、グラフトしたスルホン基およびスルホン基に捕捉されたカリウムイオンのシグナルを観察することができた。以上から、ナノマイクロスケールの分子を捕捉するフィルターを作ることに成功した。

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)

[学会発表] (計 6 件)

- ① A. Oshima, N. Miyoshi, N. Fukutake, Y. Takasawa, Y. Matsui, K. Okamoto, S. Seki, M. Washio, S. Tagawa, “Fabrication of Micro- and Nano-Structures of Crosslinked Polytetrafluoroethylene by

Means of Focused Ion Beam”, The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008), Nagoya, Japan, December 12, 2008

- ② N. Fukutake, T. Urakawa, Y. Takasawa, T. Gowa, T. Takahashi, Y. Hirano, M. Washio, A. Oshima, K. Okamoto, S. Tagawa, “Nano-fabrication of Fluoropolymers using Focused Ion Beam”, FLUOROPOLYMER-2008, South Carolina, USA, October 21, 2008

- ③ A. Oshima, M. Washio, S. Tagawa, “Nano- and Micro- Fabrication of Polymeric Materials Using Beam Technology”, 8th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers (IRaP 2008), Angra dos Reis, Rio de Janeiro, Brazil, October 14, 2008 (Invited)

- ④ N. Fukutake, T. Urakawa, Y. Takasawa, A. Oshima, M. Washio, K. Okamoto, S. Tagawa, “Microfabrication of nano - scale pattern on crosslinked PTFE using focused ion beam”, 2nd Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry, Shinjuku, Tokyo, Japan, August 31, 2008

- ⑤ A. Oshima, Y. Takasawa, N. Fukutake, T. Urakawa, F. Shiraki M. Washio, “Surface Modification of Polymeric Materials Using Ultra Low Energy Electron Beam Irradiation”, 2nd Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry, Shinjuku, Tokyo, Japan, August 30, 2008

- ⑥ A. Oshima, T. Urakawa, N. Fukutake, Y. Takasawa, K. Okamoto, S. Seki, T. Katoh, M. Washio, S. Tagawa, “Micro- and Nano-Fabrication of Fluorinated- Polymers by means of SR and FIB”, The 9th RadTech China, Hangzhou, China, April 9, 2008 (Invited)

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

なし

(3) 連携研究者

なし