

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25年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22604015

研究課題名（和文）固体-液体界面へのイオン照射による新規表面加工・改質法に関する研究

研究課題名（英文）Ion beam processing and modification of materials at solid-liquid interface

研究代表者

小林 知洋 (KOBAYASHI TOMOHIRO)

独立行政法人理化学研究所・山崎原子物理研究室・専任研究員

研究者番号：40282496

研究成果の概要（和文）：

先端に蓋を付けたガラスキャピラリーにイオンビームを通過させることにより、マイクロビームを液体中に射出することが可能である。本研究ではこのビームを材料の表面加工・改質へ応用することを検討した。アルカリ溶液中でのPETの常温エッチング、固液界面における有機薄膜の重合コーティング、金属イオンの還元による微粒子の生成と材料表面への担持など、これまでのイオン照射にない応用可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：

Micro ion beam irradiation in liquid was enabled using a tapered glass capillary with a lid. We have shown new applications of irradiation at solid-liquid interface such as etching of PET at room temperature, coating of organic thin films by polymerization and formation of metallic nanoparticles and their supporting at material surface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	0	0	0
2009年度	0	0	0
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：ビーム応用工学

科研費の分科・細目：・量子ビーム科学

 キーワード：イオンビーム マイクロビーム 集束イオンビーム ガラスキャピラリー
 表面改質 表面分析 ナノ粒子 コーティング

1. 研究開始当初の背景

イオンビームを先端を細く絞ったガラスキャピラリーによって集束し、マイクロビームが生成可能な事実が根拠らによって示されている。彼らは2MeVのHeイオンを大気中に取り出し、粒子線誘起X線発光(Particle Induced X-ray Emission:PIXE)の観測に成功している他、集束によるエネルギーロスがほとんど無いことを報告している。また、池

田らはアルゴンの多価イオンをガラスキャピラリーに導入し、集束効果の他にビームガイドとして±100mrad以上の偏向が可能であることを示している。さらに彼らはイオンの集束メカニズムとして、低速(多価)イオン(keVレベル)の場合にはガラスキャピラリー内壁の帯電による反発力が主であること、イオンが高速になると壁面との弾性小角散乱が支配的になるとしている。これまでマイ

ク洛伊オンビームの生成やその大気中取り出しについては主に国外メーカー製の高価な集束マグネットや偏向系を搭載したビームラインを購入する必要があった。ガラスキャピラリーによるマイクロビーム生成は、ガラス管一本が数十円であり、その保持機構の作製費を含めても圧倒的にコストが安いことから、複数のグループが参入の気配を見せている。

2. 研究の目的

これまで固体-液体界面にイオンビームを到達させるためには、数十 MeV 以上のイオンを隔壁を通して大気中に取り出し、さらに液体中を通過させて固体表面まで導く必要があった。この方法では研究可能な施設が限定される他、放射化の問題もあり表面改質研究に利用された例は無い。

本研究では、蓋付ガラスキャピラリー (Capped Glass Capillary, CGC) によってイオンビームを容易に固体-液体界面へ誘導することが出来る点に着目し、これまでに行われていない以下の表面改質に関する研究に着手する。

高分子を固体表面に結合させて機能を発現させる方法として、電子線・ガンマ線によって材料表面にラジカルを発生させ、モノマーを吸着させる放射線グラフト重合が挙げられる。CGC による液中イオン照射は、溶媒中と試料表面に多量のラジカルを生成すると考えられるため、高密度の原子・分子吸着が可能であると考えている。また、電子線・ガンマ線照射には微細なマスクが適用できないため、精細なパターンを描くことは不可能である。

全く同じ装置体系を用いて得られる別の効果として、表面のエッチングが考えられる。CGC を用いると、蓋厚とイオンの加速エネルギーを適切に選択することにより、任意エネルギーのイオンで固体-液体界面を照射することが可能である。真空中ではスパッタリング、蒸発により固体表面は掘削されるが、液体中ではこれに化学反応が加わり非常に高速なエッチングが出来る可能性があることに着目し、実験を行う。

固体-液体界面へ keV~数 MeV レベルのマイクロイオンビーム照射を行い、局所的に起こる現象を解明しようとする研究は、装置的な制約からこれまで世界的に報告例が無かった。イオンビームは電子線・ガンマ線に比べて膨大な量のラジカル発生や直接的に原子を弾き出す効果があり、新しい表面改質技術・加工技術となりうる可能性を持っている。

3. 研究の方法

本研究は、①液体中照射のための装置体系の

製作、②原子・分子の高密度吸着・固定に関する実験、③表面の微細加工効果に関する実験の順に進める計画である。②は軽イオンを用いた高分子に対する有機分子固定から開始し、無機材料へとターゲットを拡張する。評価は表面分光による物理的手法から進める計画である。金属に対しては局所酸化膜形成、局所めっき処理へと発展させる予定である。③に関しては、金属・ガラス・シリコン・高分子に対してそれぞれ適切なエッチング液を選択し、重イオンも含めた加工速度の検証を行う計画である。有望な組み合わせを見出すこと主眼とし、評価については形状測定に加え表面組成、結合状態分析も併用し、表面における現象の総合的理解を進める。

4. 研究成果

2010 度前半においては既存の汎用ビームラインを用いて、ガラスキャピラリーを液体照射容器の側壁から Oリングを介して液中へ挿入する形態の液体中照射システムを構築した。試料は XYZ 微動ステージによって保持し、上方から液体中に浸漬する形態とした。集束ビームを液相中に照射する実験では、200 μ m 径のビーム束で 2nA (3MeV, H⁺) 以上のイオン電流が得られている。本照射システムの完成後、有機モノマー水溶液中で高分子表面を照射する実験を行った。照射中はステージを走査する方法でパターンを描画した。アクリル酸モノマーを用いた照射試験では、疎水性のポリエチレンあるいはポリテトラフルオロエチレン表面へのコーティング描画に成功し、照射部分は親水性へと変化した。表面分光 (顕微 FT-IR) によって照射部分にはポリアクリル酸が生成していることが明らかになり、放射線グラフト重合が微小領域で高速に進んでいることが示された。その後、モノマー濃度、照射電流値、照射時間等のパラメータと、コーティング生成量との関係を詳細に調べた。

2011 年度は前年度に制作したシステムを用いて、本研究の目的である新規表面改質法の開発を念頭に固体-液体界面におけるイオンビーム照射研究を行った。前年度確認したポリアクリル酸の堆積現象を利用して、厚膜形成ならびに立体形状形成を試みた。一点を長時間照射し、乾燥後光学顕微鏡にて観察した。その結果ポリアクリル酸は乾燥時の収縮が大きく、剥離や変形のため厚膜や立体構造の構築に適さないことが判明した。シリコン基板と生成物との密着性が悪いのも一因と考えられる。次に吸湿性のないポリアクリロニトリルを生成するアクリロニトリル水溶液中で照射を行った。ポリアクリロニトリル膜は剥離せず厚膜として残存したが、堆積初期段階において核形成を経るとみられ、平坦性の悪い表面となっている。立体構造構築

を行うためには、基板との良好な密着性、照射領域内で均一な堆積が得られるモノマー・基板の組み合わせを探索する必要がある。上記の試験と並行して、無電解めっき液中に試料を浸漬し、キャピラリー集束ビームにより照射面に金属を析出させることが出来るか、検証を行った。次亜リン酸イオンを含む硝酸ニッケル溶液中で種々の基板に対して3MeVの水素イオン照射を行ったところ、照射部位とその周辺でニッケルが析出し試料加熱を経ることなく金属コーティングが可能であることが示された。精査の結果、金属析出は試料表面で起っているのではなく、水溶液中析出した金属微粒子が拡散により試料表面に付着していると考えられた。当該年度の結果より、本手法はポリマーのみならず金属の析出手段として利用可能であることが示された。

2012年度は計画にある通り、物質のエッチング加工に関する研究を行った。KAPTONやPETのフィルムをアルカリ溶液中でプロトンビーム照射し、エッチングが進行することを明らかにした。本照射は室温にて実施しており、非照射部位への化学的ダメージがほとんどないことが特徴である。また、前年度に引き続き、金属イオン溶液中におけるイオンビーム照射を行った。その結果、カーボン、シリコン、ガラス等の基板に金、銀、白金、ニッケル等の金属微粒子を析出させることに成功した。白金微粒子について詳細に解析を行ったところ、触媒活性が高いと予想される直径数nmのものが大量に生成していた。また、長時間の照射により微粒子が連結し、最終的には膜状に移行することを確認した。微粒子の生成は活性種の拡散によって照射領域外でも進行することが判明し、微細領域へのパターンニングについては課題を残した。前年度までに研究を行ったイオンビームによる高分子コーティング(パターンニング)と併せ、本手法がこれまでにない表面改質手法として有望であることを示した。

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)

[雑誌論文] (計 1 件)

T. Kobayashi, S. Miyamoto, T. Ikeda, T. M. Kojima, K. Ogiwara, Y. Yamazaki “Ion irradiation effects on polymer at solid-liquid interface” Nuclear instruments and methods in physics research section B, 査読有, 272, 405-508, 2012

[学会発表] (計 14 件)

1. 小林 知洋, 池田 時浩, 荻原 清, 山崎 泰

規, 箱田照幸, 八巻徹也 “液相中プロトン照射による金属微粒子生成” 第 60 回応用物理学関係連合講演会 2013.3.27 神奈川工科大学

2. 小林 知洋, 池田 時浩, 荻原 清, 山崎 泰規 “液体中イオン照射によるポリマー表面の改質” 第 8 回励起ナノプロセス研究会 2012.12.17 大阪大学

3. T. Kobayashi, T. Ikeda, K. Ogiwara, Y. Yamazaki “Material Deposition by Ion Irradiation in Liquid” 25th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-25) 2012.10.22 京都大学

4. T. Kobayashi, T. Ikeda, K. Ogiwara, Y. Yamazaki “Formation of metallic nanoparticles by proton irradiation in liquid” UMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012) 2012.9.23 パシフィコ横浜

5. T. Kobayashi, T. Ikeda, K. Ogiwara, Y. Yamazaki “Metal Deposition by Proton Irradiation in Liquid” International conference on ion beam modification of materials (IBMM2012) 2012.9.2 Qingdao, China

6. 小林 知洋, 池田 時浩, 荻原 清, 山崎 泰規 “液体中イオンビーム照射による物質堆積” 第 14 回放射線プロセスシンポジウム 2012.6.28 東京大学

7. T. Kobayashi, T. Ikeda, K. Ogiwara, Y. Yamazaki “Chemical deposition by ion irradiation at solid/liquid interface” 第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム 2011.12.19 横浜情報文化センター

8. T. Kobayashi, S. Miyamoto, T. Ikeda, T. M. Kojima, K. Ogiwara, Y. Yamazaki “Ion irradiation of polymers in liquid by using tapered glass capillary” Surface modification of materials by ion beams 2011 (SMMIB2011) 2011.9.16 Harbin, China

9. 小林 知洋, 池田 時浩, 荻原 清, 山崎 泰規 “液相中イオンビーム照射による物質堆積” 第 72 回応用物理学学会学術講演会 2011.9.11 山形大学

10. 小林 知洋, 池田 時浩, 荻原 清, 山崎 泰規 “液体中イオンビーム照射による物質堆積”

第 73 回応用物理学会学術講演会 2011.9.11
愛媛大学

11. T. Kobayashi, S. Miyamoto, T. Ikeda, T. M. Kojima, K. Ogiwara, Y. Yamazaki “Ion irradiation effects and modification on polymer at solid-liquid interface” 応用物理学会薄膜表面物理分科会 2010.12.3 名城大学

12. 小林 知洋, 宮本 聡, 池田 時浩, 小島 隆夫, 山崎 泰規 “ガラスキャピラリー集束イオンビームによる表面改質” 第 71 回応用物理学会学術講演会 2010.9.15 長崎大学

13. T. Kobayashi, S. Miyamoto, T. Ikeda, T. M. Kojima, W. Meissl, M. Hamagaki, K. Ogiwara, Y. Yamazaki “Ion irradiation effects on polymer at solid-liquid interface” Workshop of Ion-Insulator Interaction (WIII2010) 2010.9.5 マロウドインターナショナルホテル成田

14. T. Kobayashi, S. Miyamoto, T. Ikeda, T. M. Kojima, K. Ogiwara, Y. Yamazaki “Ion irradiation effects on polymer at solid-liquid interface” 17th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM2010) 2010.8.26 Montreal, Canada

[その他]

ホームページ等

<http://www.riken.jp/ap/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 知洋 (KOBAYASHI TOMOHIRO)

独立行政法人理化学研究所・山崎原子物理研究室・専任研究員

研究者番号：40282496

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

池田 時浩 (IKEDA TOKIHIRO)

独立行政法人理化学研究所・応用研究開発室生物照射チーム室・専任研究員

研究者番号：80301745