

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 6 月 11 日現在

機関番号：82110

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23860069

研究課題名（和文）イオンビーム照射によるフッ素系高分子材料表面の特異的突起状化現象の研究

研究課題名（英文）Study of formation of micro-protrusions on fluoropolymer surface using ion beam irradiation

研究代表者

小川 茜（喜多村茜）(OGAWA AKANE)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・放射線高度利用施設部・博士研究員

研究者番号：50611183

研究成果の概要（和文）：イオンビーム照射によりフッ素系高分子材料表面に形成される特異的な突起状の凹凸構造面（ツィンギー構造）の形成には、形状変化の第一段階で高密度に細孔が形成される必要があることを示した。また、マイクロビーム照射との組み合わせによりツィンギー構造と同一平面上に平滑な面をパターン化させる方法を見出した。本手法は、ツィンギー構造を利用した新しい機能性材料創製に向けた新しいアプローチである。

研究成果の概要（英文）：An unique structure is formed on a fluoropolymer surface fluoropolymer by ion beam irradiation. The surface, “Tsingy structure”, is covered with dense micro-protrusions. This study has showed that appearance of micro-pores on the irradiated areas needed before formation of a Tsingy structure. A micropatterning with smooth surface between a Tsingy structure was also achieved by a combination of micro beam writing and subsequent nitrogen ion beam irradiation. The patterning is a new approach for creating a new high-performance material.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：原子力学

キーワード：イオンビーム照射、高分子材料表面改質

1. 研究開始当初の背景

イオンビーム照射法は、材料のバルク特性を維持したまま表層のみを物理的に改質することができる特長を持つ。特に、化学的修飾が困難な材料の表層改質に高い有効性が示されており、極めて優れた耐薬品性を持つポリテトラフルオロエチレン (polytetrafluoroethylene, 以下 PTFE) 表面

にも親水化や細胞接着性が発現することがすでに報告されている。本研究の代表者らは 80 keV の N_2^+ ビームを PTFE に照射すると、照射面が突起状の凹凸構造面（ツィンギー構造）となる現象を見出した。このような現象は、他の高分子材料やシリコン等の無機材料表面には見られず、非常に特異的である。研究代表者はこの現象に着目し、ツィンギー構造

の形成メカニズムの解明、及び形状制御の観点から研究を行ってきた。さらにこの研究の過程で、ツィンギー構造上では細胞が一枚のシート状に伸展することを示すことによって、細胞培養基材として有用であることも見出した。

ツィンギー構造を利用した新しい機能性材料の作製を目指すためには、制御されたツィンギー構造の形成手法を確立する必要がある。そのためには、ツィンギー構造形成に必須なビーム条件等を示し、ツィンギー構造を空間制御する必要がある。

2. 研究の目的

(1) ツィンギー構造形成に必須な条件の明示

照射による形状変化過程を観察し、照射エネルギー及び照射量と形状変化の依存性を明らかにすることで、ツィンギー構造形成に必須の条件を示す。

(2) 空間制御されたツィンギー構造の形成

細胞培養基材を始めとする突起状表面の利用に向けて、パターン化された表面構造形成の要求に基づき、ツィンギー構造の中に滑らかな表面を形成する手法を確立する。

3. 研究の方法

(1) ツィンギー構造形成に必須な条件の探索

試料には厚さ 100-500 μm の PTFE 及び FEP を用いた。これらの試料に対し、日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所 イオンビーム照射研究施設(TIARA)に設置された 400 kV イオン注入装置を用い、80-380 keV の N_2^+ イオンを電流密度 $1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で、照射量を 1×10^{15} - 1×10^{17} ions/cm² で照射した。各試料の表面形状を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、官能基の変化をフーリエ変換赤外線分光法(FT-IR)により分析した。

(2) 空間制御されたツィンギー構造の形成

最も低い照射量で、かつ形状均一性の高いツィンギー構造の形成が可能であることが研究代表者のこれまでの研究成果から分かっている四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体(fluorinated ethylene-propylene, 以下 FEP)に本研究の対象材料を限定した。

微細加工技術で一般的に利用されているステンシルプレート (パターン化させる形状に合わせて切り抜かれた薄い金属板) をビームのマスクとして使用した場合、プレートの貫通部分が突起状となるが、この領域では突起頂点が平滑面 (マスクされた領域) よりも数十 μm 下に形成される。しかし、細胞培養基材として有用な形状は、培養液が均一に浸透するように平滑な領域と突起状領域とを

同一平面に形成することが求められる。研究代表者は本研究の以前に、照射前の試料上に突起の境界となる深さ数 nm の溝をイオンビーム加工で作った「試料表面の初期形状」により、突起の位置及び形状が制御できることを明らかにした。本研究では、前処理として材料透過性の高い MeV 級の H^+ マイクロビームを照射することで、試料の初期表面に「分子構造が変化した領域」を作り、その後の N_2^+ イオン照射時における突起形状への変化過程に違いを与えることによって、突起頂点が沈まずにエッチングが進行する空間制御を行った。

実験の流れを図 1 に示す。試料には厚さ 100 及び 250 μm の FEP を用いた。始めに TIARA の 3 MV シングルエンド加速器で加速した 3 MeV の H^+ ビームを、FEP 試料上で直径 1 μm に集束させ、ビーム電流値 250 pA で、一辺 50 μm の正方形をチェス盤状に描画した(ステップ 1, 前処理)。照射量は、 2.5×10^{11} 、 2.5×10^{12} 、 2.5×10^{13} ions/cm² の 3 種類を選択した。これらの試料に対して、イオン注入装置を用いて、80-380 keV の N_2^+ イオンを電流密度 $1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、照射量 1×10^{15} - 1×10^{17} ions/cm² で、試料全体をスキャン照射し、ツィンギー構造を形成させた(ステップ 2, ツィンギー構造化)。各試料の表面形状は SEM で観察し、官能基の変化は FT-IR により分析した。

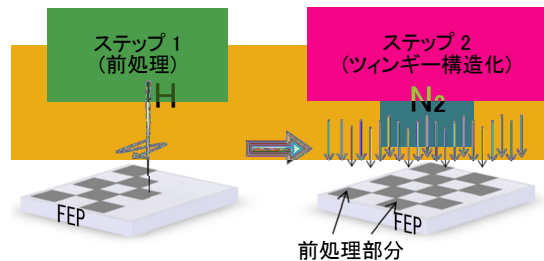


図 1 目的(2)の実験方法

4. 研究成果

(1) ツィンギー構造の形成メカニズムの解明

照射量を 5×10^{15} ions/cm² で固定し、 N_2^+ イオンビームのエネルギーを 80-380 keV で変化させたときの FEP の表面形状変化を図 2 に、各表面でのツィンギーの密度を図 3 に示す。エネルギーが 300 keV 以下では高密度で形成されているツィンギーが、エネルギーが 350 keV 以上になると極度に減少している。この表面形状変化の観察を通して、得られたツィンギー構造形成の機構を次に示す。

ツィンギー構造が形成されているのは、エネルギーが 300 keV 以下の時であった(図 1(a-d))。この条件において、照射とともにツィンギー構造が形成される過程を表面形状

(断面)で図 4 に示す。表面の形状変化は、材料の作製工程で形成され FEP 試料の表面に散在している低密度な部分が、イオンビームによってエッチングされ、数 μm の直径を持った細孔が形成されることに始まる。照射を継続すると細孔は徐々に大きくなり、次々に新しい細孔も形成される。ツインギー構造は、この細孔の孔径拡大と細孔密度の増加によって、表面の凹凸が顕著になるために形成される。この観察より、ツインギー構造の形成には、表面形状変化の第一段階において「細孔の形成」が欠かせないといえる。

一方、図 5 に、極端にツインギーが少ない表面(図 1(e, f))が形成されるエネルギーでの照射による断面の変化を示す。ツインギー構造が形成される時の形状変化と異なり、細孔を形成するような局所的なエッチングが生じるよりも早く照射全面が均一にエッチングされ、ツインギー構造が殆ど形成されないことが分かった。

FT-IR 分析の結果では、ツインギー構造の表面に $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 COO 、 COOH 結合が新たに生成されていることが確認された。これらの官能基は、イオンビームによって高分子鎖が切断され、照射終了後に大気暴露した際に、大気中の -OH 等と再結合したことで生成されたと推察される。いずれの官能基も、細胞の接着に寄与するため、ツインギー構造は細胞培養基材への利用が期待できる。

本研究を通して、照射全面で形状・長さ・密度の均一性が高いツインギーを形成できる条件は、 $100\mu\text{m}$ の FEP に対し、 250 keV の N_2^+ を電流密度 $1.0\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、照射量 $2 \times 10^{15}\ \text{ions}/\text{cm}^2$ で照射することであることが分かった。したがって、この条件を次の目的(2)空間制御されたツインギー構造の形成に用いた。

(2) 空間制御されたツインギー構造の形成

ツインギー構造の領域と平滑な表面の領域が同一平面に形成された、目的(2)を達成させた形状を図 6 に示す。この時の条件は、前処理として、 3 MeV H^+ マイクロビームを、各正方形内の照射量が $1.3 \times 10^{12}\ \text{ions}/\text{cm}^2$ となるようにラスタ走査させ、正方形をチェス盤状にパターン化させた。その後パターン化させた領域全面を、 250 keV の N_2^+ で、照射量が $2 \times 10^{15}\ \text{ions}/\text{cm}^2$ となるようにスキャン照射した。

図に示すように、 H^+ マイクロビームによる前処理を行った領域が平滑な面に、一方 H^+ マイクロビームを走査させていない領域がツインギー構造になっている。 H^+ マイクロビームによる前処理を行った部分が平滑な面となる変化の過程は、 H^+ マイクロビームによって材料表面から内部にかけて FEP の分子鎖を切断して低分子量化をさせた後、 N_2^+ イオンのスキャン照射によってエッチングが均

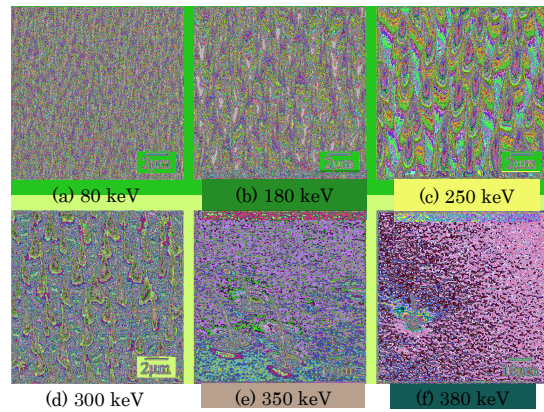


図 2 各エネルギーで照射後の表面 SEM 像

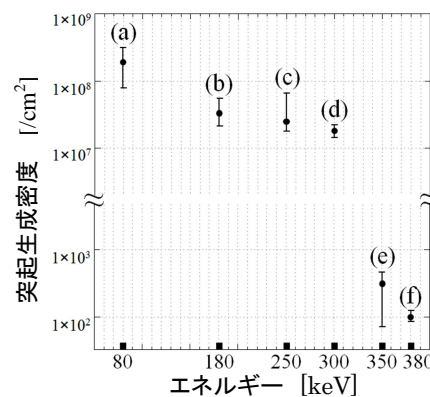


図 3 各エネルギーで照射後の表面におけるツインギーの密度

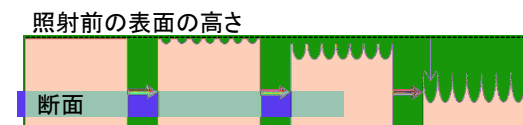


図 4 ツインギー構造に至る形状変化過程

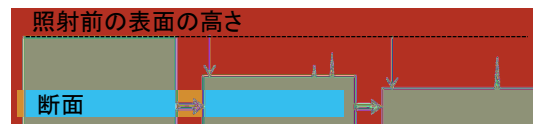


図 5 ツインギー構造が殆ど形成されない条件での形状変化過程

一に進行したためと推察できる。 H^+ マイクロビームによる前処理を行うことで、細胞培養基材に求められる空間制御されたツインギー構造の形成を実現できた。

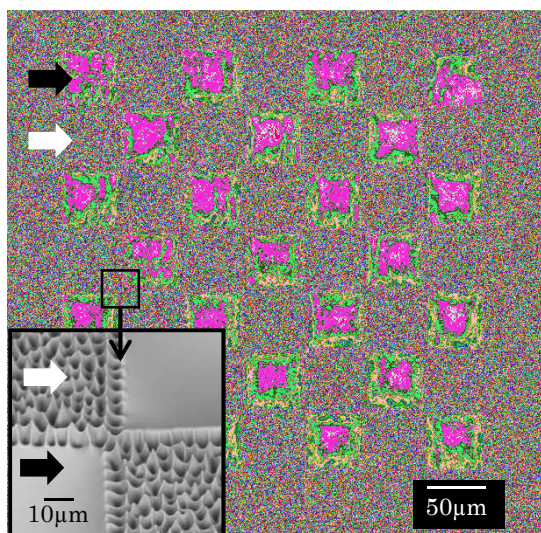


図6 ツインギー構造と同一平面に平滑面が形成された表面 SEM 像 (黒矢印: H^+ マイクロビームによる前処理を行った領域, 白矢印: N_2^+ イオンのスキャン照射のみの領域)

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 7 件)

- ① A. Kitamura (Ogawa), T. Kobayashi, T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, "Modification of Teflon Surface by Proton Microbeam and Nitrogen Ion Beam", Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B (in press), 査読有.
- ② A. Kitamura (Ogawa), T. Kobayashi, T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, "Morphological change of self-organized protrusions of fluoropolymer surface by ion beam irradiation", Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B (in press), 査読有.
- ③ A. Kitamura (Ogawa), T. Satoh, M. Koka, T. Kobayashi, T. Kamiya, "Microfabrication on Teflon surface by MeV-proton-microbeam and keV-nitrogen-ion-beam irradiation", Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B (in press), 査読有.
- ④ A. Kitamura (Ogawa), T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, T. Kobayashi, "Fabrication of micro-prominences on PTFE surface using proton beam writing", Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 306, 288-291 (2013), 査読有.
- ⑤ 喜多村(小川)茜, 佐藤隆博, 江夏昌志,

小林知洋, 神谷富裕, "イオンビーム照射によるフッ素系高分子材料の表面形状制御", 放射線と産業, 134, 37-40 (2013), 査読無.

- ⑥ A. Kitamura (Ogawa), T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, T. Kobayashi, "Fabrication of Micropatterns on Teflon Surface by Proton Beam Writing and Nitrogen Ion Beam Irradiation", Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 38, 101-104 (2013), 査読有.
- ⑦ A. Kitamura (Ogawa), T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, T. Kobayashi, "Morphological change of PTFE by ion micro beam irradiation", Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 37, 219-222 (2012), 査読有.

[学会発表] (計 14 件)

- ① A. Kitamura (Ogawa), T. Satoh, T. Kobayashi, M. Koka, T. Kamiya, "Modification of Teflon Surface by Proton Microbeam and Nitrogen Ion Beam", 8th International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter (SHIM 2012), 2012.10.24, Kyoto Univ.
- ② A. Kitamura (Ogawa), T. Kobayashi, T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, "Surface Modification of Teflon by Nitrogen Ion Beam Irradiation", 25th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS), 2012.10.23, Kyoto Univ.
- ③ A. Kitamura (Ogawa), T. Satoh, T. Kobayashi, M. Koka, T. Kamiya, "Fabrication of Micropatterns on Teflon surface by Proton beam Writing and Nitrogen ion implantation", International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012) 2012.9.26, Yokohama Media & Communications Center.
- ④ 喜多村(小川)茜, 佐藤隆博, 小林知洋, 江夏昌志, 神谷富裕, "MeV級及びkeV級のイオンビームを用いたテフロン of の三次元微細加工", 第 73 回応用物理学会, 講演奨励賞受賞記念講演, 2012.9.13, 愛媛大学.
- ⑤ 喜多村(小川)茜, 佐藤隆博, 小林知洋, 江夏昌志, 神谷富裕, "イオンマイクロビームによるテフロン表面の三次元微細加工", 第 73 回応用物理学会, 2012.9.13, 愛媛大学.
- ⑥ A. Kitamura (Ogawa), T. Kobayashi, T.

Satoh, M. Koka, T. Kamiya, "Morphological change of self-organized protrusions of fluoropolymer surface by ion beam irradiation", 18th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM2012), 2012.9.5, Qingdao/China.

- ⑦ A. Kitamura (Ogawa), T. Kobayashi, T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, "Microfabrication on Teflon surface by MeV-proton-microbeam and keV-nitrogen-ion-beam irradiation", IBMM2012, 2012.9.5, Qingdao/China.
- ⑧ A. Kitamura (Ogawa), T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, T. Kobayashi, "Fabrication of Micro-prominences on PTFE Surface using Proton Beam Writing", 13th International Conference on Nuclear Microprobe Technology & Applications (ICNMTA), 2012.7.25, Lisbon/Portugal.
- ⑨ 喜多村(小川)茜, 佐藤隆博, 江夏昌志, 神谷富裕, 小林知洋, "イオンマイクロビームがもたらす局所的な表面隆起を用いたテフロン of の三次元微細加工", 第 14 回放射線プロセスシンポジウム, 2012.6.28, 東京大学.
- ⑩ 喜多村(小川)茜, 佐藤隆博, 江夏昌志, 神谷富裕, 小林知洋, "イオンマイクロビームがもたらす PTFE 表面の三次元構造変化", 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012.3.17, 早稲田大学.
- ⑪ 喜多村(小川)茜, 佐藤隆博, 江夏昌志, 神谷富裕, 小林知洋, "PBW によるフッ素系高分子材料表面への三次元構造体創製", 第 6 回 PBW 研究会, 口頭発表, 2012.1.23, 芝浦工業大学.
- ⑫ A. Kitamura (Ogawa), T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, T. Kobayashi, "Morphological change of PTFE by ion micro beam irradiation", The 21st MRS-Japan Academic Symposium, 2011.12.20, Yokohama Media & Communications Center.
- ⑬ 喜多村(小川)茜, 佐藤隆博, 江夏昌志, 神谷富裕, 小林知洋, "イオンマイクロビームによる PTFE 表面の三次元構造変化", 第 12 回「イオンビームによる表面・界面解析」特別研究会, 2011.12.9, 東京大学.
- ⑭ 喜多村(小川)茜, 佐藤隆博, 江夏昌志, 神谷富裕, 小林知洋, "イオンマイクロビームによるフッ素系高分子材料の三次元的構造変化", 日本原子力学会関東甲越支部 第 10 回若手研究者研究発表討論会, 2011.11.13, 東京都市大学.

6. 研究組織

(1)研究代表者

小川 茜 (喜多村茜) (OGAWA AKANE)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・放

射線高度利用施設部・博士研究員

研究者番号 : 50611183