

イオンビーム照射によるフッ素系高分子材料の微細加工

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 喜多村 茜*

国立研究開発法人 理化学研究所 小林 知洋

Fluoropolymers have several desirable properties, such as high chemical resistance and biological inertness, but they are susceptible to degradation by radiation. To make microstructures on fluoropolymers, we focused on ion beam irradiation. In this study, we present 3 types of microfabrication technique by using ion implantation and/or proton beam writing. By using ion implantation, PTFE surface was covered with dense micro-protrusions without any templates. A cone structure was produced by proton beam writing. The cone was formed by swelling from the internal PTFE sample with the gas generated by decomposition reactions of PTFE molecules along the ion trajectories. When proton beam writing was performed before ion implantation, patterns with flat surface among dense micro-protrusions were formed.

Keywords: ion beam irradiation, fluoropolymer, micro-fabrication

1 はじめに

フッ素系高分子材料は、酸、アルカリなど各種薬品に対する耐久性や電気絶縁性が高く、あらゆる物質の中でも最も低い表面摩擦係数など、幅広い分野において高い価値のある優れた特性を示す¹⁾。テフロン（デュポン社の商標）として商品化されているポリテトラフルオロエチレン（polytetrafluoroethylene, PTFE）は、主鎖を構成する炭素原子が、強固に結合した側鎖のフッ素原子によって緻密に取り囲まれている構造¹⁾であり、フッ素系高分子材料の最も典型的な特長を示

す材料として知られている。一方で、このように高い化学的安定性を有するがゆえに、フッ素系高分子材料は、一般的な微細加工技術であるリソグラフィ法やインプリント法が使えない材料でもある²⁾。しかし放射線によって容易に分解される特性を持つことから、シンクロトン放射光や集束イオンビームなどの放射線を用いた微細加工技術²⁾の研究開発が行われてきた。

我々は、放射線の中でもイオンビームに着目し、イオンビームがもたらす多様な照射効果を駆使した新しい微細加工技術の開発に取り組んできた。本稿では、イオン注入法およびプロトンビーム描画法を用いた3種類の微細加工法について述べる。

2 イオン注入法によるフッ素系高分子材料の微細加工

本節では、所要の形状がくり抜かれた金型、いわゆるテンプレートを用いることなく、イオン注入法のみで芝生状の微小な突起が密集した構造面を作製する技術について述べる。

イオン注入法は、数百 keV のイオンビームを数センチメートル四方に均一にスキャン照射する手法である。理化学研究所の 100 keV イオン注入器を用い、80 keV の N_2^+ イオンビームを PTFE に照射した時の照射量増加に伴う表面形状変化を Fig. 1 に示す³⁻⁵⁾。本研究では照射時間を短縮するため、分子イオンを選択した。Figure 1 の上段はいずれも走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope, SEM）像であり、下段は各試料の断面形状の模式図である。照射量が 1×10^{15} ions/cm² の時、表面には直径 1 μ m 程度の細孔が形成される（Fig. 1(b)）。これは、もともと PTFE 試料の全体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ることで形成されたものであり³⁻⁵⁾、これが最初の形状変化である。細孔が形成された後も引き続き照射を行うと、細孔は孔径方向および深さ方向ともに拡大し、さらに次々と新しい細孔が形成される（Fig. 1(c)）。この細孔の拡大と密度

Microfabrication of fluoropolymers using ion beam irradiation
Akane KITAMURA* (Japan Atomic Energy Agency), Tomohiro
KOBAYASHI (RIKEN),
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地 4
TEL: 029-282-5395, FAX: 029-282-6716,
E-mail: kitamura.akane@jaea.go.jp

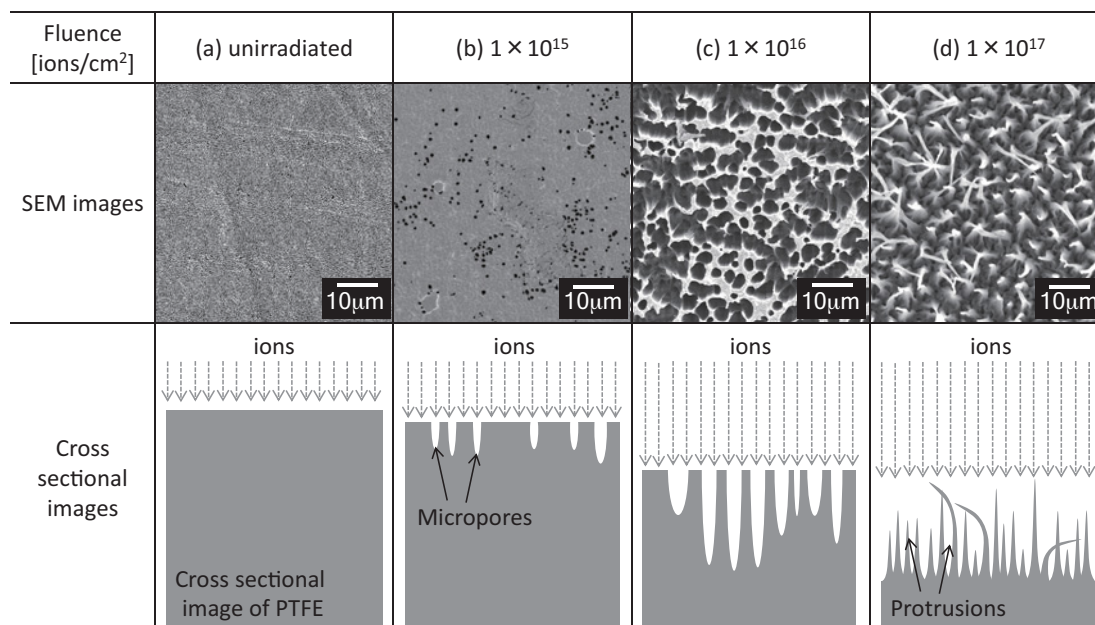


Figure 1. SEM images and cross-sectional images of the unirradiated and irradiated PTFE surfaces. Reprinted with permission from Ref. 3) and Ref. 5). Copyright Elsevier and Radiation Application Development Association.

の増加によって、隣り合う細孔同士が次々と結合していき、残された部分が突起となって残留することで照射面全体が芝生のような突起構造となる (Fig. 1(d)). Figure 2 は, Fig. 1(d) に示した突起構造を斜めから観察した SEM 像である⁶⁾. さらに照射が続くと、突起はそれぞれ入射イオンが持つ電荷のために正に帯電し、帯電した突起が互いに反発することでそれぞれの先端が個別に伸長する³⁾. またこれらの照射面において、フーリエ変換赤外 (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) 分光法の全反射測定法 (attenuated total reflection, ATR) 測定を行った結果を Fig. 3 に示す. Figure 3(a) と Fig. 3(f) を比較すると、両者のスペクトルには顕著に異なる官能基のピークが見られない. したがって、突起構造面は未照射表面とほぼ類似の結合状態である⁹⁾. なお、いずれの照射も室温で実施しているものの、試料表面はイオンビーム特有の局所的なエネルギー付与により高温状態になっていると考えられる. 試料温度は形状変化に関わる重要なパラメータであるが、イオンビームのエネルギー付与が空間的に不均一であることに加え、試料表面が時々刻々と変化していくこともあり、試料の温度を一意に決めることは不可能である.

PTFE 以外の代表的なフッ素系高分子材料に対して、

同様に 80 keV の N_2^+ イオンを、照射量 1×10^{16} ions/cm² あるいは 1×10^{17} ions/cm² で照射した後の表面 SEM 像を Fig. 4 に示す⁷⁾. フッ素系高分子材料の中でも、PTFE とヘキサフルオロプロピレンの共重合体 (fluorinated-ethylene-propylene, FEP) に芝生状の突起構造が形成されていることがわかる. ペルフルオロアルコシキフッ素樹脂 (ethylene-tetrafluoroethylene copolymer, PFA), ポリクロロトリフルオロエチレン (polychlorotri-fluoroethylen, CTFE) およびポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride, PVDF) については、照射量 1×10^{17} ions/cm² の段階でもまだ突起構造形成には至っていない. Figure 1 に示した PTFE の突起構造に至る形状変化過程から、照射量が 1×10^{17} ions/cm² より高い値であれば突起が形成されたと推測できる. しかし照射時間が数十から数百時間も要することから、PFA や CTFE, PVDF の表面に突起構造を作製することは現実的ではない. したがって、突起構造面を作製するためには PTFE や FEP が望ましい試料であることがわかる. これは、PTFE や FEP が炭素原子とフッ素原子のみで構成されており、試料内部における分子間双方の極性も、PTFE は無く¹⁾, FEP も比較的小さいことから¹⁾, 一度入射イオンによって結合が切断されて分子量が低下したもの

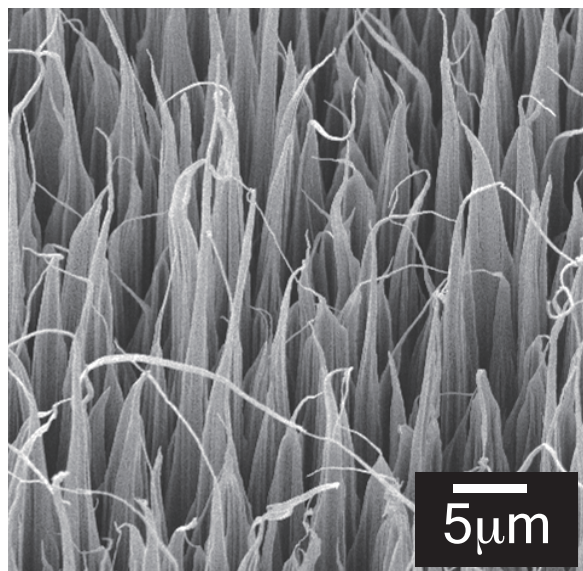


Figure 2. A SEM image of a tilted view of the irradiated PTFE surface with a fluence of 1×10^{17} ions/cm² shown in Fig. 1(d). Reprinted with permission from Ref. 6). Copyright Elsevier.

は、近隣の原子と再結合することなく容易にスパッタやエッチングされるためといえる。

突起構造が形成された FEP は、PTFE と同様に炭素原子とフッ素原子のみで構成されているテフロン（デュポン社の商標）である。融点は 260 °C であり、PTFE の融点（327 °C）より若干低い温度で溶融する¹⁾。

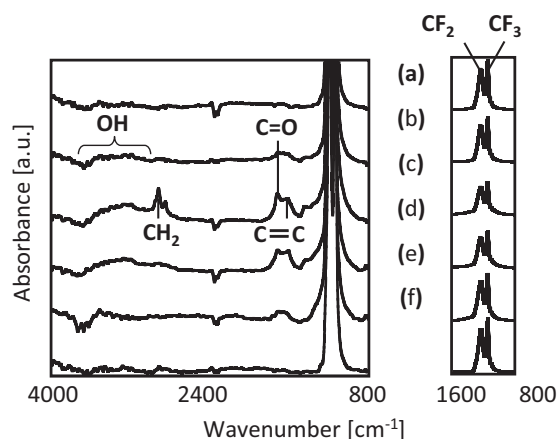


Figure 3. FT-IR spectra of PTFE surfaces N₂⁺ irradiated with: (a) none, (b) 1×10^{15} ions/cm², (c) 5×10^{15} ions/cm², (d) 1×10^{16} ions/cm², (e) 5×10^{16} ions/cm², and (f) 1×10^{17} ions/cm². Reprinted with permission from Ref. 9). Copyright the Material Research Society of Japan.

また、白濁した PTFE とは異なり、FEP は光透過性の非常に高い透明な材料である。それ以外の化学的・電氣的・機械的な特性は PTFE とほとんど差がない¹⁾。厚さ 100 μm の FEP に対し、量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所のイオン照射研究施設（TIARA）に設置された 400 kV イオン注入器を用い、80 keV–380 keV で加速させた N₂⁺ イオンを、照射量 5×10^{15} ions/cm²

Fluoro-polymer	PTFE	FEP	PFA	CTFE	PVDF
Molecular structure	$\left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$	$\left[\left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_m \left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{CF}_3 \end{array} \right]_n \right]$	$\left[\left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_m \left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{OR}_f \end{array} \right]_n \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array} \right]_n$	$\left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$
SEM images of irradiated surfaces					
Fluence [ions/cm ²]	1×10^{17}	1×10^{16}	1×10^{17}	1×10^{17}	1×10^{17}

Figure 4. Molecular structures of PTFE, FEP, PFA, CTFE and PVDF and SEM images of these surfaces irradiated with 80 keV nitrogen ions (Ref. 7)).

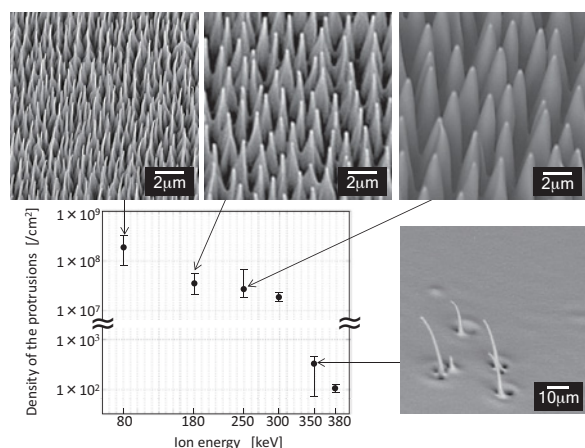


Figure 5. SEM images and density of protrusions on the FEP surfaces irradiated with nitrogen ion beams of various energies. Reprinted with permission from Ref. 8). Copyright Elsevier.

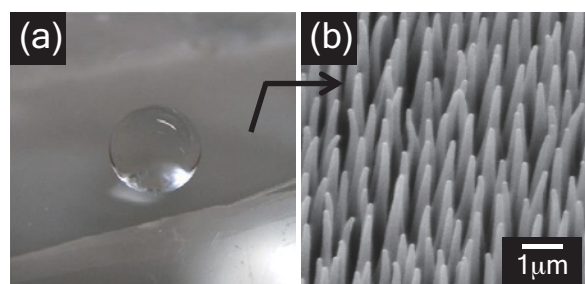


Figure 6. (a) A photograph of a droplet on an irradiated FEP surface with a fluence of 5×10^{15} ions/cm². (b) A SEM image of the irradiated FEP surface shown in Fig. 6(a).

で照射した後の、表面形状および N_2^+ イオンのエネルギーと突起生成密度の関係を Fig. 5 にそれぞれ示す⁸⁾。 N_2^+ イオンのエネルギーが 300 keV を超えると突起生成密度が極端に減少し、表面は芝生状の突起構造ではなく、針状の突起物が点在している形状となっている。照射中の表面に細孔は形成されず、照射領域全面が均一にエッチングされた結果である。点在する針状の突起物は、試料内部に存在していた不純物が、 N_2^+ イオンによってエッチングされずに残留し、その周囲がどんどんエッチングされていったことで相対的に高くなった線状の構造物である⁸⁾。このように、表面全体が均一にエッチングされてしまう条件の N_2^+ イオンビーム

では、PTFE にも FEP にも突起構造面は作製できない。イオン注入法を用いて突起構造面を作製するためには、形状変化の第一段階として「細孔形成」を必要とし、それが生じるビーム条件を選択しなければならない。突起の形状や長さ、生成密度は、イオンビームのエネルギーや電流、照射量、試料の厚さで制御できる⁷⁾。

なお、FEP の突起構造面は、水の接触角が 160° 以上と超撥水性を示す。Figure 6 に示すように、表面上に落下した水滴は球状となって転がり、試料を水中に浸漬させても突起間に水が浸入することはない。

3 プロトンビーム描画法によるフッ素系高分子材料の微細加工

プロトンマイクロビームは、MeV 級の軽イオンビームが試料上で直径 $1 \mu\text{m}$ に集束されているだけでなく、その集束ビームをコンピュータ・プログラムによって任意に走査できる特長がある。この MeV 級の軽イオンマイクロビームを用いる微細加工技術は、プロトンビーム描画 (proton beam writing, PBW) 法と呼ばれる¹⁰⁾。我々は、MeV 級の軽イオンが持つ高い材料透過性と、PBW の自由なビーム走査が可能であるという利点に着目し、PTFE の内部で生じる分解反応を利用した加工技術の研究を行った。本節では PBW によって表面隆起を生じさせる加工法について述べる。

本研究における PBW は、TIARA 施設内の軽イオンマイクロビーム形成装置を用いた 3 MeV のプロトン (H^+) マイクロビームを使用している。SRIM コード¹¹⁾ を用いた計算結果によると、3 MeV の H^+ ビームは PTFE 内部の約 $88 \mu\text{m}$ にまで侵入する。我々は、パラメータとして PTFE 試料の厚さ、ビームの走査経路、電流量および照射量を選出し、各パラメータを変化させた時の PTFE の表面形状変化を光学顕微鏡および SEM を使って検討した。それらの結果から得た最も新規性の高い加工法が、ここで述べる頂点を持つ微小構造物の作製である。この手法を用いて作製できる円錐を Fig. 7 に示す^{12,13)}。Figure 7(a) に示した円錐は、 $500 \mu\text{m}$ 厚さの PTFE 試料に対し、3 MeV の H^+ マイクロビームをある点から螺旋状に広がるように円状 (直径 $50 \mu\text{m}$) に走査するだけで作製できる。その円錐は、Fig. 7(b) に示すように多孔質構造である。さらに円錐が形成された下部、つまり H^+ マイクロビームが侵入した PTFE 試料内部も多孔質構造になっている (Fig. 7(c))。これらの観察から、構造物の形成過程は、PTFE 内部に侵入した H^+ イオンがその侵入過程で

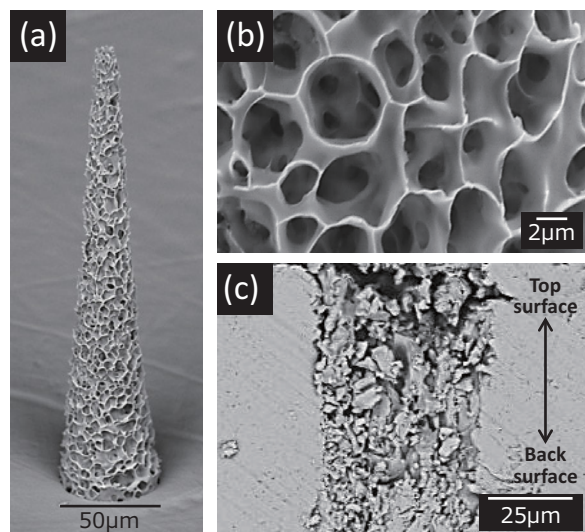


Figure 7. SEM images of PTFE surfaces after spiral scanning from the center with a 3 MeV proton microbeam. (a) Cone structure on the surface. (b) An enlarged image of the surface of the cone in Fig. 4(a). (c) The cross section of its under part, which was the cross-section of the PTFE surface. Reprinted with permission from Ref. 12) and Ref. 13). Copyright the Material Research Society of Japan and Elsevier.

PTFE を分解してガスを発生させ、内部から表面へと向かう方向に PTFE が多孔質状となって体積膨張つまり発泡することで、中心を頂点とした多孔質状の円錐が形成されたと言える^{12,13)}。そのため作製できる構造物は、ビーム走査の起点が頂点となり、走査経路は螺旋状に限る。例としてビームを中心（起点）から正方形となるように螺旋状に描画した場合は、四角錐が作製できる⁵⁾。このように本手法は、表面上に“PTFE 内部から隆起した”微小構造物を作製できるため、シンクロトン放射光や集束イオンビームを用いた“表面を削り取る”手法²⁾を補間する PTFE の新しい微細加工技術である。

4 プロトンビーム描画法とイオン注入法を組み合わせたフッ素系高分子材料の微細加工

第3節で示したように、3 MeV の H^+ マイクロビームは PTFE を分解し、侵入した領域の分子量を低下させる。このことから、PBW を行った後にイオン注入法を行うことで、 H^+ マイクロビームが照射された部分を N_2^+ イオンによって選択的にスパッタできるであろう

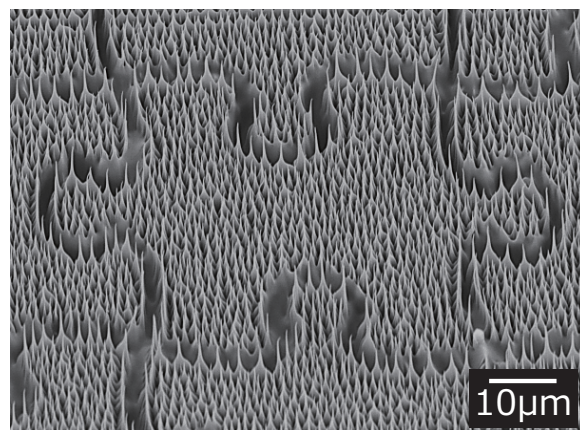


Figure 8. A SEM image of a FEP surface patterned by a 3 MeV proton beam with a fluence of 1.3×10^{12} ions/cm² and subsequent a 300 keV nitrogen ion beam irradiation with a fluence of 2×10^{15} ions/cm². Reprinted with permission from Ref. 14). Copyright the Material Research Society of Japan.

という着想を得た。第3節の研究と同様に、試料の厚さ、ビームの走査経路、電流量および照射量を制御し、得られた結果の中で特徴的な構造の一つを Fig. 8 に示す¹⁴⁾。この構造は、厚さ 100 μm の FEP に対して、始めに 3 MeV の H^+ マイクロビームを用いてパズル形状を描くように PBW を行う。この PBW を行った FEP 試料に対し、全面を 250 keV の N_2^+ イオンを用いて照射量 2×10^{15} ions/cm² でイオン注入を行うと得られる。平滑な線が PBW を行った部分であり、 H^+ マイクロビームによって分子量が低下した部分が、その後の N_2^+ イオン注入によって均一にスパッタされることで平滑になる。それ以外の突起構造の領域は、PBW を行っていない領域であり、第2節で述べたイオン注入のみで生じる突起構造の形状変化過程を経て形成されたものである。

5 おわりに

イオン注入法やプロトンビーム描画法によって、PTFE や FEP といったフッ素系高分子材料に微小な突起構造面や隆起構造物を作製できる。このように PTFE や FEP にイオンビームが照射されると、材料表面では、分子的、熱的、電気的に様々な現象が同時、かつ相互に影響し合う結果として形状が変化していく。そのため、イオンビームが材料に与えるエネルギーの

うち、どれだけの量が分子鎖の切断に消費され、試料の温度上昇に寄与し、表面の形状を変化させていくかという一連のメカニズムを、定量的にシミュレーションすることは現在の技術では困難である。本研究で示した微細加工技術は、特に、物理・化学的变化が複雑に絡み合って時間発展することから、シミュレーションによる再現は極めて難しい。そのことから、イオンビームによる実験は本研究で扱う現象を解き明かすほぼ唯一の方法であり、イオンビームの重要性や特異性を改めて強調する。

〈謝 辞〉

第3節および第4節の研究は、量子科学技術研究開発機構 佐藤隆博上席研究員、江夏昌志技術開発協力員、ならびに群馬大学 神谷富裕教授との共同研究の成果です。この研究は科学研究費補助金（23860036）の助成を受けて行われました。

〈参 考 文 献〉

- 1) 里川孝臣, ふっ素樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社, 東京 (1990) pp. 33, 81, 147, 214.
- 2) 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, Radiat. Phys. Chem., 80 (2011) 230.
- 3) A. Kitamura, T. Kobayashi, T. Meguro, A. Suzuki, T. Terai, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms, 203 (2009) 2406.
- 4) 喜多村茜, 小林知洋, 鈴木晶大, 寺井隆幸, 放射線と産業, 126 (2010) 33.
- 5) 喜多村 (小川) 茜, 佐藤隆博, 江夏昌志, 小林知洋, 神谷富裕, 放射線と産業, 134 (2013) 37.
- 6) A. Kitamura, T. Kobayashi, T. Meguro, A. Suzuki, T. Terai, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms, 267 (2009) 1638.
- 7) 喜多村茜, 試料の分子構造が及ぼす影響: イオンビーム照射による高分子材料表面の形状制御と生化学・医療分野への応用, 博士論文, 東京大学 (2011) 173–187.
- 8) A. Kitamura (Ogawa), T. Kobayashi, T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, A. Suzuki, T. Terai, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms, 307 (2013) 614.
- 9) A. Kitamura, A. Suzuki, T. Terai, T. Kobayashi, T. Meguro, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 33 (2008) 1035.
- 10) N. Uchiya, T. Harada, M. Murai, H. Nishikawa, J. Haga, T. Sato, Y. Ishii, T. Kamiya, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms, 260 (2007) 405.
- 11) J. F. Ziegler, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms, 219–220 (2004) 1027.
- 12) A. Kitamura (Ogawa), T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, T. Kobayashi, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 37 (2012) 219.
- 13) A. Kitamura (Ogawa), T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms, 306 (2013) 288.
- 14) A. Kitamura, T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, T. Kobayashi, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 38 (2013) 101.

〈著 者 略 歴〉

喜多村 茜：2015 年 日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター 燃料・材料工学ディビジョン 照射材料工学研究グループ 研究員, 2014 年 日本原子力研究開発機構 放射線高度利用施設部 ビーム技術開発課 研究員, 2011 年 日本原子力研究開発機構 放射線高度利用施設部 ビーム技術開発課 博士研究員, 2011 年 東京大学大学院 工学系研究科 原子力国際専攻 博士課程修了, 2008 年 独立行政法人理化学研究所 ビームアプリケーションチーム ジュニアリサーチアソシエイト. 専門はイオンビーム照射損傷. 2015 年末から育児休暇を取得し, 2017 年度から復職. 現在研究と育児の両立に奮闘中.

小林 知洋：1999 年 理化学研究所 専任研究員, 1996 年 東京大学工学部 助手, 1993 年 東京大学工学部原子力工学科卒業, 博士 (工学), 専門は表面改質・加速器工学. 趣味は剣道と釣り.