

イオントラック内反応による高温・高強度放射線環境下で用いる 自己強化型・ナノ材料の開発

Self-reinforced Nano Materials with Ultra-high Heat and Radiation Resistance
Produced by Single Particle Nanofabrication Technique

関 修平、佃 諭志、田川精一¹⁾

杉本雅樹²⁾

Shu SEKI, Satoshi TSUKUDA, Seiichi TAGAWA

Masaki SUGIMOTO

¹⁾大阪大学 ²⁾原子力機構

高分子材料に対する「単一粒子ナノ加工法」の適用により、架橋高分子ナノ組織体を形成すると同時に、その高温環境下における無機転換反応、あるいは高分子自己凝集特性を生かした雰囲気応答型ナノ粒子の形成に成功した。

キーワード：ナノワイヤー、ナノ粒子、単一粒子ナノ加工、高分子架橋、セラミック

1. 目的

本研究では、提案者らが開発した1個1個の高エネルギーイオンが材料中で起こす1次元超微細空間中での反応を利用した、全く新しいナノ構造材料形成法をベースとして、太さ・長さがサブナノメートルレベルで完全にコントロールされたポリカルボシランの1次元構造体を形成し、高温下で焼成し無機転換にすることにより高強度耐熱性有機材料の開発を行うことを目的とする。同時に原子炉などの特殊環境化の被覆材として用いること提案し、使用することにより「自己強化」する新しいタイプの材料の開発を狙う。一方、高度に制御されたマイクロビーム技術を駆使して、形成されるナノ構造体の高い位置制御性を確保する。

2. 方法

ターゲットとなる高分子材料の薄膜を作成し、これに対し原子力機構・高崎量子応用研究所・TIARA加速器群からの高エネルギーイオンビーム・マイクロビームの照射を行った。基板上に形成されたナノワイヤーの原子間力顕微鏡・走査型電子顕微鏡による直接観察の後、高温場におけるセラミック転換反応、溶媒雰囲気のコントロールによる自己凝集性コントロール、を行い、形成されたナノワイヤー及びその集合体の形態変化観察・組成分析・特性解析を行った。

3. 研究成果

3-1. セラミックナノワイヤー

ポリシラン・ポリカルボシラン等の無機骨格を有する高分子は高い効率でSiCへの転換反応を引き起こす事が知られている。本項では、PCSナノワイヤーを雰囲気制御熱転換反応によって、Si-C 或いはSi-O 構造を有する構造体へ転換反応を行った。Si 基板上のPCS 薄膜に対し、真空中で各種イオンビームの均一照射を行ってPCSナノワイヤーを形成した。照射後、benzene による現像に続いて、高温炉を用いて焼成することにより無機転換反応を行った。

焼成前後に観測されたナノワイヤーのAFM像をFig.3-1に示す。ナノワイヤーは1000℃を超える温度条件において安定に焼成され、セラミクスナノワイヤーへ転化すると同時に、極めて高い耐熱性を有する。また、焼成反応にともない、顕著な動径方向の収縮が観測され、この体積変化から算出された元素組成比の変化は、通常のPCS-β-SiC転化反応における変化と良い一致を示した。動径方向の顕著な収縮に対して、ナノワイヤーの長軸方向の収縮はほとんど認められず、基板との強い相互作用によって動径方向の収縮が優先されたためであると考えられる。これは架橋PCSナノワイヤーの長さが、最終的なSiCナノワイヤー長によく反映できることを示唆しており、さまざまに長さをコントロールした架橋PCSナノワイヤーをベースに焼成されたSiCナノワイヤーの形成結果をFig.3-2に示す。このように、単一粒子ナノ加工法におけるナノワイヤーの長さ・太さ・数密度の制御性は、SiCナノワイヤーの形成においても十分に有効であり、「任意」の長さ・太さのセラミックナノワイヤーを必要な数だけ創ることが可能となった。

3-2. 高分子多層膜を用いた多段式ナノワイヤーの形成

単一粒子ナノ加工法で用いる粒子のうち、最もエネルギーの高い粒子では、その飛程が数 100 μm に及ぶため、異種の高分子から構成される高分子多層膜をターゲットとして用いた場合、それぞれの層を構成する高分子をベースとしたナノワイヤーの“連結体”を形成できる可能性がある。本項では溶媒に対する親媒性の大きく異なる高分子を多層化し、その界面を明確に維持した上で、単一粒子ナノ加工法の適用によって「多段型」ナノワイヤーの形成を試みた結果について紹介する。高分子多層膜は極性・非極性溶媒に溶解する高分子を交互に積層するため、PMPS、polyhydroxystyrene (PHS)、PCS の 3 種を用いて 2 層又は 3 層膜とした。この多層膜に対し、十分な飛程が確保され、かつ透過における LET 変化が無視できる 320 MeV Ru 及び 454 MeV Xe イオンビーム照射によりナノワイヤー形成を試みた。

PMPS (第 1 層) - PHS (第 2 層) により構成される 2 層膜の PMPS 層のみを、benzene を用いて現像した後、観測されたナノワイヤーの AFM 像を Fig. 3-3 (a) に示す。Benzene にはほとんど溶解しない PHS 層上に、孤立した PMPS ナノワイヤーが確かに観察され、その長さは PMPS 層の厚みをよく反映している。続いて PHS 層の現像を行った結果が Fig. 3-3 (b) である。PMPS - PHS 両層の厚みの総和を反映したナノワイヤーの長さが観測され、2 段構造ナノワイヤーの形成が確認された。

次に 3 層膜を用いての 3 段構造を持つナノワイヤー形成を試みた。PMPS (第 1 層) - PHS (第 2 層) - PCS (第 3 層) の順で成膜した 3 層膜にイオンビームを照射し、照射後トルエンとイソプロピルアルコール(IPA)の 2:1 の混合溶液中で 3 層膜すべてを一括で現像を行った後、観測された AFM 像を Fig. 3-4 に示した。低フルーエンス照射の場合 ($1.1 \times 10^9 \text{ ions/cm}^2$) それぞれのナノワイヤーは基板上で完全に単離されている (Fig. 3-4(a))。現像段階において、溶媒中で PMPS, PCS で形成されたワイヤーセグメントは伸びた状態になると予測されるのに対し、PHS 部は選択的に自己凝集をおこすため、凝集した PHS 部分から 2 本のワイヤーが“生えて”いる構造体が観察された。ナノワイヤーの数密度を増加させると、PHS 部の凝集は、ワイヤー 1 本中での凝集からワイヤー数本の凝集へと広がり、Fig. 3-4 (b) に見られるような PHS 凝集部分から放射状に PHS, PMPS ナノワイヤーが“生えた”構造体へと形態を変化させた。このとき“3 段”構造を反映して、中央の凝集部分から“生えた”ナノワイヤーの数は必ず偶数として観測されることを付記しておく。さらにフルーエンスを上げていくと、溶媒中での PHS 部の選択凝集に参加するナノワイヤーの物理的本数が増加するため、Fig. 3-4 (c) に見られるようにスターバースト型ナノ粒子が形成される。

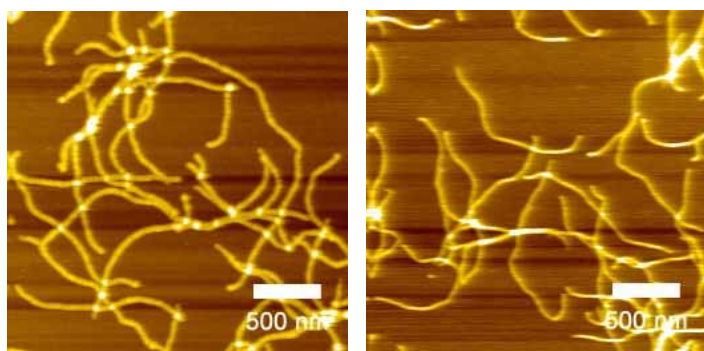


Figure 3-1. AFM micrographs of PCS (a) and SiC nanowires. The PCS nanowires were formed using a 450 MeV Xe beam by irradiating PCS thin films. SiC nanowires were prepared by heating the SiC nanowires at 1000 °C.

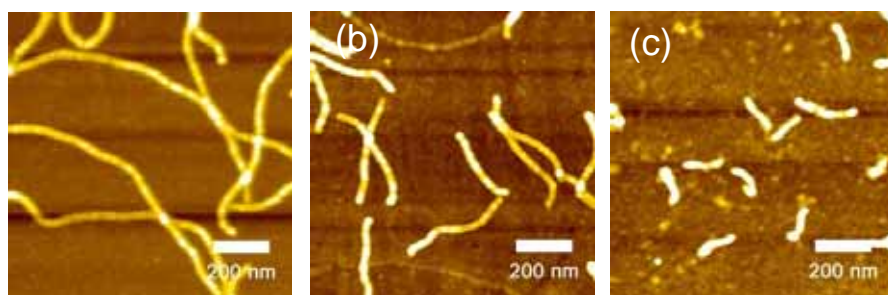


Figure 3-2. AFM micrographs of SiC nano-wires with different length. The PCS nanowires were formed using a 500 MeV Au beam by irradiating PMPS thin films (thickness (a) 190 (b) 580 and (c) 1200 nm) at 1.0×10^9

ions/cm².

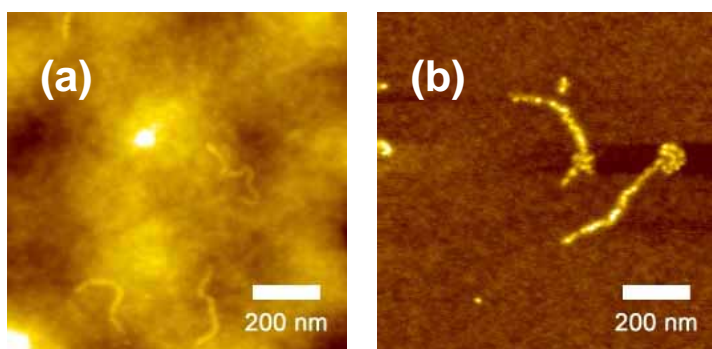


Figure 3-3. AFM micrographs of two-segment PHS/PMPS nanowires prepared by exposing a PHS/PMPS two-layer film to a 322 MeV $^{102}\text{Ru}^{18+}$ ion beam at an ion fluence of 1.0×10^9 ions/cm². Images show nanowires after development with (a) benzene followed by (b) IPA. Micrographs c-d are observed for the nanowires after one-step development using toluene/IPA solvents at ratios of (c)1:2, (d) 1:1, and (e) 2:1

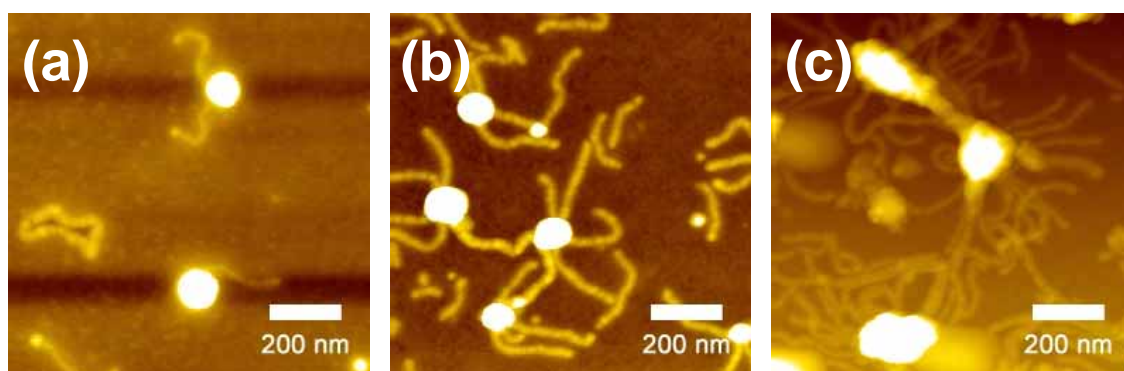


Figure 3-4. AFM micrographs of three-segment PMPS/PHS/PCS nanowires prepared by exposing the corresponding three-layer films to a 454 MeV $^{129}\text{Xe}^{25+}$ ion beam at ion fluences of (a) 1.1×10^9 , (b) 5.3×10^9 and (c) 1.0×10^{10} ions/cm² followed by development in toluene/IPA solution (2:1)

4. 結論・考察

前項にまとめて記載

5. 引用(参照)文献等

- 1) Tsukuda, S.; Seki, S.; Sugimoto, M.; Tagawa, S. *J. Phys. Chem.* **2006**, *B110*, 19319.
- 2) Seki, S.; Tsukuda, S.; Tagawa, S.; Sugimoto, M. *Macromolecules*, **2006**, *39*, 7446.
- 3) 杉本雅樹, 吉川 正人, 関 修平, 佃 諭志, 田川 精一, “イオンビーム照射によるセラミックナノワイヤーの製造法”, 特願2005-269602.