

大学の研究・動向

イノベティブ材料・プロセスの開発 —— クラスターイオンの基礎から応用 ——

イオン工学実験施設 高機能材料工学講座 クラスターイオン工学部門

教授 高岡 義寛

gtakaoka@kuee.kyoto-u.ac.jp

講師 川下 将一

kawashita@kuee.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

将来世代の人々にとって幸せで便利な社会を構築するために、人間生活を支える材料・デバイスの分野において、ナノテクノロジーを駆使した物作り技術の革新（イノベーション）が掲げられている。原子・分子レベルでの材料プロセス技術や分析・評価技術の進展は、これまでの科学技術の限界を突破し、革新的なナノプロセス技術の開発を促進させると考えられている。また、近未来の資源枯渇を回避し、持続可能な社会を構築するために、再生・再利用可能な材料の創製が注目されている。（例えば、イオン液体は、蒸気圧は極めて低く、透明で電気伝導性を有しており、水やアルコールなどの液体とは混ざらない、しかも何度でも再利用できる新しい溶媒材料として注目されている。）また、現在の半導体デバイスの製造工程では、洗浄過程は全工程の3分の1を占める重要な工程であるが、次世代デバイスの製作には洗浄機能以外の機能を持った液体材料の開発が注目されている。さらに、21世紀に入って、高齢化社会の到来や自然環境との共生が叫ばれる中で、革新的なバイオ材料や環境関連材料の開発への関心は高く、それらの材料を創製するプロセス技術への要求も益々厳しくなっている。

イオン工学実験施設は工学研究科の附属施設であり、クラスターイオン工学部門ではナノサイズの塊状原子集団であるクラスターイオンの基礎から応用に関する研究を行っている。クラスターは固体、液体、気体、プラズマでもない第5の状態として物理的・化学的に特異な性質を持っている。また、我々の周囲の巨視的な世界と原子・分子が活動する微視的な世界を繋ぐ役割を果たしており、材料科学的に解明すべき重要な研究対象になっている。このような特徴を持つクラスターの生成方法には、図1に示すように、断熱膨張現象を用いたノズルビーム法など種々の方法がある。また、クラスターをイオン化・加速して材料表面に照射するクラスターイオンビームプロセスは、クラスターイオン特有の照射効果（例えば、高密度照射効果、多体衝突効果、超低エネルギー照射効果など）を活用することができるの

各種クラスターの生成と応用

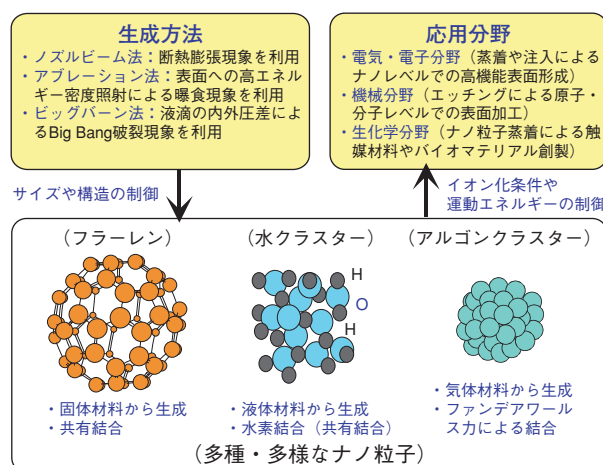


図1. 各種クラスターの生成方法と応用分野

で、様々な応用分野が拓けてくる。したがって、クラスターイオンビーム技術は、従来のイオンビーム技術の限界を打破するナノ材料プロセス技術として注目されている。このような研究背景の中で、当研究室では、革新的な材料・プロセスの探索として液体材料に着目し、液体クラスターイオンの生成と工学応用の研究を展開している。また、社会的・技術的要請に応えるために、種々のクラスターイオンを援用した高機能材料創製の研究を行っている。本稿では、これらの研究内容の概要を紹介する。

2. クラスターイオン生成

新しい材料探索の中で注目されている液体材料については、液体有機化合物のように、多種・多様な構造や化学的性質を有した物質が存在する。これらの液体有機化合物の質量分析に関する研究は古くから行われているが、原子、分子あるいはクラスター状のイオンを用いるイオンビームプロセスでは、液体材料はあまり検討されていなかった。むしろ、邪魔物扱いされていたために、また、得られるイオン電流量が極めて少ないために、液体材料のイオンを材料プロセスへ応用する研究は少なかった。当研究室では、ソフトマターとしての液体材料の多種・多様性に着目し、材料プロセス用の液体イオン源として、電界放型や電子衝撃型のイオン源を開発している。イオン化が容易な電子衝撃型液体イオン源の場合、電子衝撃による液体分子の崩壊が生じ、分子そのものの性質が失われる。我々は、この問題を解決するキーテクノロジーとして、等価的に低エネルギーで大容量のイオンビームの輸送ができる液体クラスターイオンビーム技術の開発を行ってきた。一方、クラスターはバルク状態とは異なる特異な物理的・化学的性質をもっている。我々が目にする水であって水でない、アルコールであってアルコールでない、新しい機能を有した水やアルコールの生成がクラスター状にすることによって実現できると期待されている。これまで、水を始め、アルコール類（エタノール、メタノール）やパラフィン類（オクタン）の液体クラスターイオンの生成に成功し、その生成機構の解明や材料プロセスへの応用に関する研究を行ってきた。

図2は液体クラスターイオンビーム照射装置の概略図である。細管を通して液体物質を液体ソースに導入し、ガラス製の覗き窓を通して目視にて所定の導入量を確認した後、バルブを閉じる。さらに、液体ソースの温度は周囲に巻かれたヒーターに電流を流すことによって制御でき、200℃まで加熱できる。加熱された液体物質の蒸気は、液体ソースの一端に接続されているノズル喉部の小孔を通して真空中に噴射される。このとき、断熱膨張によって塊状分子集団すなわちクラスターが生成される。さらに、生成されたクラスターは、形状がコーン状のスキマーを通過してイオン化部に導入され、電子衝撃によってイオン化される。イオン化されたクラスターイオンは、イオン化部から引き出された後、質量分離器に導入され、減速電界法によってサイズ分離される。サイズ分離されたクラスターイオンは加速され、ファラデーカップ内に装填された基板に照射される。

1個のクラスターを構成する分子数（クラスターサイズ）について、減速電界法や飛行時間型質量分析法によってサイズ測定を行った。ここでは、クラスターイオンは1価イオンと仮定しており、殆どの構成分子は中性状態と考えている。その結果、クラスターサイズは数百～数万分子に分布し、ピークサイズとしては、水クラスターイオンでは約2500分子、エタノールクラスターイオンでは約1000分子であることが分かっている。

エタノールは水に比べて表面エネルギーは小さく、安定に存在できる最小の核（臨界核）ができやすいため、比較的小さなサイズのクラスターが生成される。なお、比熱比が小さなオクタンの場合、オクタン蒸気のみではクラスター

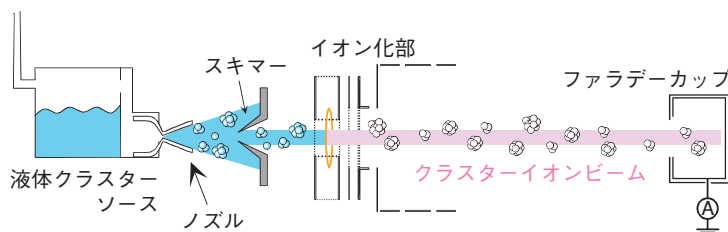


図2. 液体クラスターイオンビーム装置の概略図

を生成することが難しく、ヘリウムガスと混合してノズルから噴射させる必要がある。これまで、種々の液体クラスターイオン以外にアルゴン、酸素などの気体クラスターイオンの生成も行っている。

3. 表面反応プロセス

クラスターイオンと固体表面との相互作用はピコ秒からナノ秒の瞬時の多体衝突過程である。液体クラスターイオンの場合、その化学的特性を併用することによって、瞬時の反応速度にも対応できる化学反応の活性化や選択性の制御、あるいは固体表面の親・疎水性や潤滑性などの制御、付加・置換反応による表面改質などを行うことができる。また、固体表面への1個のクラスターイオンの照射領域は、ナノメートルオーダーの極微細領域である。しかもイオンの運動エネルギーを利用することができるので、固体表面の特定の原子結合を切断したり、表面を局所加熱したりすることが可能となる。したがって、従来のイオンビーム技術では得られないクラスターイオン特有の表面反応や表面照射効果が得られる。

図3は、種々の金属や半導体表面に水やエタノールクラスターイオンを照射したときのスパッタリング率を示す。イオンの入射エネルギーは9 keVで、比較のためにアルゴン (Ar) のモノマーイオンを照射した場合も示してある。図に示すように、クラスターイオン照射では、Arモノマーイオン照射に比べて10倍から数百倍のスパッタリング率となっている。特に、エタノールクラスターイオンをシリコン (Si) やアルミニウム (Al) に照射した場合、極めて高いスパッタリング率が得られており、固体表面で化学的スパッタリングが生じていると考えている。半導体分野で用いられているウエットプロセスでは、水やエタノールは固体表面の洗浄に用いられているが、表面をエッチングすることはできない。液体クラスターイオン照射では、照射領域が等価的に極めて高い温度になるため、化学反応が促進されて表面エッチングが生じやすくなると考えている。

さらに、水やエタノールクラスターイオンをSi表面に照射した場合、図4に示すように、水の接触角が大きく変わる。水クラスターイオン照射では、接触角が5°以下の超親水性となり、エタノールクラスターイオン照射では90°以上の撥水性になる。液体クラスターイオン照射では、材料表面の親・疎水性などを照射条件によって制御することができ、液体材料自身の化学的性質を活用した表面改質を実現できる。また、エッチングされた表面は、平均の表面粗さが1 nm以下の超平坦な表面が形成されている。このように、液体クラスターイオンビームプロセスは、従来のウエットプロセスでは実現できない表面処理を可能にする表面反応プロセスとして注目されている。

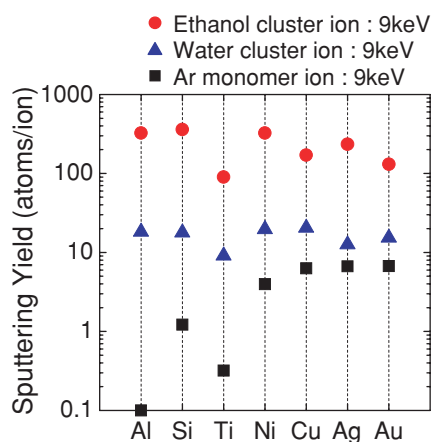


図3. クラスターイオンおよびArモノマーイオン照射によるスパッタリング率

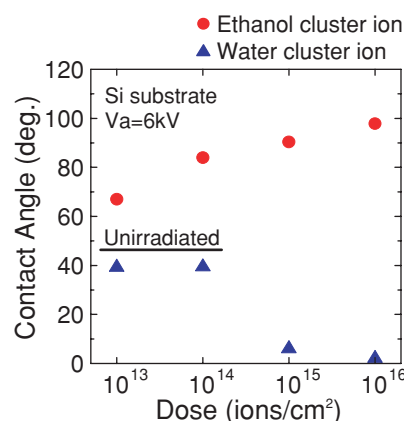


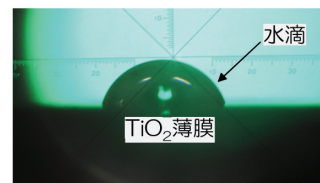
図4. クラスターイオン照射したSi基板表面上の水の接触角のドーズ依存性

4. 高機能材料創製

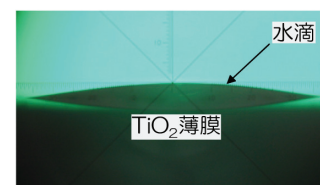
高度情報化時代におけるデバイスは、益々高密度化、高集積化が要求されている。また、材料については材料自身の性質のみならず、その表面・界面をも原子レベルで制御された高機能材料の創製が要求されている。その中で、超微細領域の表面・界面を原子・分子レベルで制御できる材料プロセス技術として、クラスターイオンビーム技術は注目されており、様々な工学分野や生化学分野で応用されている。ここでは、環境・バイオ時代への対応として、クラスターイオンビームを援用した光触媒材料や医用材料の創製について紹介する。

4.1 光触媒材料創製

チタン酸化物 (TiO_2) は、ルチル型、アナターゼ型、ブルックサイト型の結晶構造をもつ半導体材料であり、特に光分解反応や光親水性など、優れた光触媒特性を示す材料として注目されている。例えば、 TiO_2 薄膜表面にバンドギャップに対応する波長より短い紫外線を照射すると、紫外線は吸収され、表面に水酸基ラジカルが生成される。この水酸基ラジカルは極めて強い酸化力をもつため、 TiO_2 薄膜の表面に付着した有害な有機物などを CO_2 や H_2O に分解する。そのため、抗菌・殺菌作用もあり、環境に優しい材料として注目されている。さらに、光親水性の触媒機能を活用した防曇カガミや防露ガラス、防カビタイル用薄膜材料として、光学、環境分野などに幅広く応用されている。当研究室では、このような特徴をもつ透明な TiO_2 薄膜を酸素クラスターイオンビーム援用蒸着法によって作製し、高活性な光触媒材料の開発を行っている。図5に示すように、結晶構造や結晶性を制御して作製した TiO_2 薄膜上に滴下した水滴は、紫外線照射によって薄膜表面に広がっており、超親水性の表面形成が行われているのが分かる。すなわち、紫外線照射によって、水滴付着による TiO_2 薄膜表面の曇りを防止できることが分かる。また、 TiO_2 薄膜の光分解反応を明らかにするために、メチレンブルー水溶液を用いてその透過特性を調べ、アナターゼ型とルチル型の混在した多結晶状態の TiO_2 薄膜では、紫外線照射によってバルク状態と同程度の有機分子の光分解反応を示すことが分かっている。



照射開始時 接触角約80°



照射30分後 接触角約15°

図5. 紫外線照射した TiO_2 薄膜上に滴下した水滴の形状変化

4.2 骨類似アパタイト創製

一般に、人工材料を骨の欠損部に埋入すると、生体はこれを線維性被膜で取り囲み、周囲の骨から隔離しようとする。これは、我々の身体の正常な防御反応であるが、このために人工骨などの人工材料を骨欠損部に安定に固定することが難しい。しかし、ある種のガラスやセラミックスは、骨欠損部に埋入されると、線維性被膜で取り囲まれることなく、骨と直接接し、強固に結合する。これらは生体活性セラミックスと呼ばれ、既に重要な骨修復材料として実用化されている。生体活性セラミックスと生体骨との界面を詳細に観察してみると、セラミックスと骨とが直接結合しているのではなく、両者の界面には、骨の無機成分であるアパタイトに似た構造と組成を有するセラミック層（骨類似アパタイト層）が存在することが分かる。このことから、人工材料が骨と結合する（生体活性を示す）ための条件は、体液環境下でその表面に骨類似アパタイト層を形成する（アパタイト形成能を示す）ことであるといえる。

一方、現在、人工靱帯には、ポリエチレンテレフタレート（PET）の2次元織物が主に用いられている。しかし、PETは、そのままでは生体活性を示さないので、移植後、PET織物表面を覆う線維

性組織を介して周囲の骨と結合する。従って、骨との結合は弱く、生体との一体性に乏しい。その結果、回復までの治癒期間が長期化するという問題点がある。そこで、PETに生体活性（アパタイト形成能）を付与できれば、PET織物は、移植後、アパタイト層を介して骨と直接結合するので、回復までの治癒期間が著しく短縮できると期待される。これまでに、PETなどの高分子材料にアパタイト形成能を付与する方法としては、生体活性を示す無機層をゾル・ゲル法により高分子上にコーティングする方法が提案されてきたが、アパタイトがゲル層を介して形成するため、アパタイトと高分子との接着強度があまり高くないという問題点がある。

クラスターイオンビーム技術は、ダメージを与えることなく、高分子表面を効果的に改質できるので、高分子材料にアパタイト形成能を付与する方法として有効である。例えば、ポリエチレン（PE）基板に酸素モノマー・クラスターイオンビームを混合照射（ O_2mc イオンビーム照射）し、これをヒトの体液の約1.5倍の無機イオン濃度を有する擬似体液（1.5SBF）に36.5℃で7日間浸漬すると、図6に示すように、未照射のPE基板はアパタイトを形成しないが、 O_2mc イオンビーム照射したPE基板は骨類似アパタイト層を形成する。これは、 O_2mc イオンビーム照射により、アパタイトの核形成を誘起するCOOH基などの官能基がPE基板表面に生成するためと考えられる。

また、基板のアパタイト形成能は、イオンビーム照射後の $CaCl_2$ 処理により向上する。これは $CaCl_2$ 処理によりアパタイトの核形成を促進する Ca^{2+} イオンが基板表面に導入されるためと考えられる。以上より、疎水性のPE基板に O_2mc イオンビームを照射し、これを $CaCl_2$ 処理することにより、同基板に高いアパタイト形成能を付与できることが分かる。現在、アパタイト形成に最適なイオンビーム照射条件を見出す研究が進められつつある。本手法は、高分子材料に生体活性を付与する新規な手法として国内外から注目されている。また、本研究の成果が実用化されれば、これまで主に半導体分野で用いられてきたイオン工学的手法を生体材料に応用する道を切り拓くものとして、新たな医療産業のシーズとなると期待される。

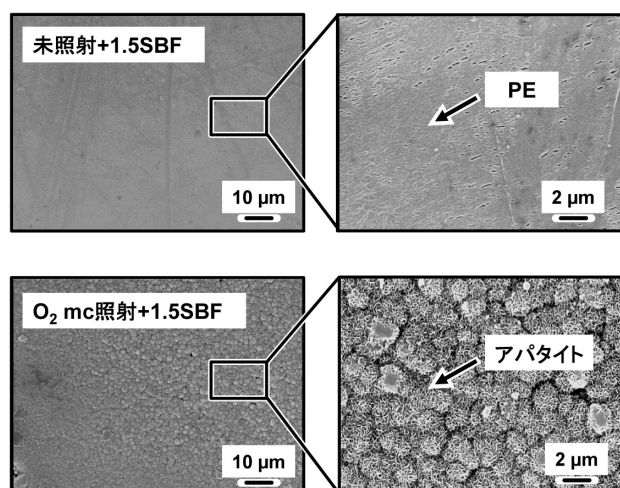


図6. O_2mc イオンビーム照射後、1.5SBFに7日間浸漬したPE基板の走査型電子顕微鏡写真

5. おわりに

革新的な材料・プロセスの探索として、クラスターイオンの基礎から応用に関する研究を行っている。ここでは、次世代の材料表面プロセスとして注目されている液体クラスターイオンビームプロセスの特徴の一端を紹介した。また、クラスターイオンビームを用いた光触媒材料やアパタイトの高機能薄膜創製では、従来のゾル・ゲル法による薄膜とは異なり、表面が平坦で、固体表面との接着力も良く、均一で高機能な薄膜が形成されることを紹介した。イノベティブ（革新的）材料創製には、従来の熱的、化学的手法では自由度が少なく、クラスターイオンビームプロセスのように、クラスターイオンの種類やサイズ、運動エネルギーなどを自由に制御できる革新的なプロセス技術の開発が重要となっている。