

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06669

研究課題名(和文) イオンビーム照射を利用した電解質の高分子フィルムへの閉じ込めに関する研究

研究課題名(英文) A study of electrolyte confinement to a polymer film with the ion beams

研究代表者

谷池 晃 (Taniike, Akira)

神戸大学・海事科学研究科・准教授

研究者番号：50283916

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：イオンビームグラフト重合法を用いると、イオンの特徴である飛程が短いこと及び収束性が高いことから、ポリマーシート中の任意の領域に官能基を導入することができる。本テーマでは、複数の領域を電気的に接続するための導電性領域の作成と、真空中にモノマーを導入して行うその場イオンビームグラフト重合法についての研究開発を行った。

導電性領域はポリカーボネートを重イオンで照射することで作成した。様々な照射パラメータに対して実験を行った結果、導電性はポリカーボネート結合の減少によることが示唆された。その場グラフト重合は、照射後重合および同時重合を行い、いずれもグラフト重合は可能であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Since an ion has characteristics of the short range and good focusing, a functional base can be introduced in any position of a polymer sheet with an ion-beam-graft-polymerization (IBGP) method. In this research theme a conduction part was produced in a polymer sheet and in-situ IBGP method was conducted by introducing monomer into a vacuum chamber.

A conduction part was produced by irradiating a polycarbonate with heavy ions. The experiments in several condition of irradiation was conducted, then the conduction is caused by the loss of carbonate part. In-situ IBGP was conducted with introducing monomer into vacuum (after / simultaneous irradiation), and the graft polymerization could do in both.

研究分野：イオンビーム工学

キーワード：放射線グラフト重合法 イオンビーム 高分子フィルム

## 1. 研究開始当初の背景

### (1)イオンビームグラフト重合法

放射線グラフト重合法を用いると、基盤高分子(ポリマー)材料に機能を持った別のポリマーを導入することができる。我々は、放射線としてイオンビームを用いることで、基盤ポリマーシート中の任意の場所に官能基を導入する方法の研究開発を行ってきた。特に深さ方向位置制御は入射イオンのエネルギーを変化させることで可能であり、電子線、ガンマ線では困難な事項である。我々はこのイオンビームグラフト重合法に関して、グラフト鎖の位置制御、導入することのできる官能基の種類、および、形成した領域間の橋渡し等に関する研究を行っている。

### (2)導電性領域の基盤ポリマーへの導入

一般的なポリマーは絶縁材料であり、イオンビームグラフト重合法において作製する領域を電気的に接続するために、導電性領域の導入を考えた。導電性領域は特定のポリマーを重イオン照射することによって絶縁状態から導電状態へと変化することが報告されている。我々はイオンビームを絞ることによって、細い領域に導電性を導入できるかどうかを試みた。

### (3)その場イオンビームグラフト重合法

我々はこれまで前照射グラフト重合法を用いて実験を行ってきた。それは、ポリマー試料を真空チェンバー内に設置し、イオンビームで照射する。その後、チェンバーをアルゴンでリークして試料を取り出し、モノマー溶液に浸潤することでグラフト重合を行う。これらの一連の工程を簡略化するために、真空中にモノマーを導入することで、イオンビーム照射後もしくは照射中に真空チェンバー中でグラフト重合反応を行う。この、その場イオンビームグラフト重合法は、3,4-エチレンジオキシチオフエン(EDOT)のように少量で高価なモノマーの重合実験も行うことを可能にする。さらに、真空中で重合することで、重合の生長速度定数の増大も期待される。

## 2. 研究の目的

### (1)導電性領域の形成

ポリマーを重イオンビームで照射することにより、内部に導電性領域が形成されることを確かめる。そして、照射パラメータに対する依存性を測定する。さらに、加速器分析(ラザフォード後方散乱分析法;RBS)により、内部の原子分布を分析し、導電性が付与される機構を考察する。

### (3)その場イオンビームグラフト重合法

真空中にモノマーを導入し、その場イオンビームグラフト重合を開発する。また、前照射液相重合では導入することが困難であったモノマーを導入する。

## 3. 研究の方法

### (1)イオンビーム照射

イオンビーム照射実験は、本学のタンデム加速器を用いて行った。使用するビームラインはP15ビームラインあるいはM15ビームラインで、それぞれに設置した真空チェンバーを用いた。前者では直径1 mm以下のイオンビームでポリマーを照射し、後者では、直径5 mmのイオンビームでポリマーを照射した。ポリマー材料としては、ポリエチレン(高密度、低密度)、ポリカーボネートを用いた。ポリマーに入射するイオン種は陽子、金、銀、銅を用いた。実験に応じて、数百 keV から数 MeV のエネルギーのイオンを使用した。また、P15ビームラインチェンバーのターゲットホルダーは、マイクロメートル刻みで移動させることができる。イオンビーム照射の際には上下に移動することで、線状の照射が可能である。RBS分析の際は、上下左右に移動させることで、元素マッピングが可能となる。

### (2)導電性領域形成および導電率測定

厚さ1 mmのポリカーボネートを重イオンで照射し、導電性領域の形成実験を行う。直径5 mmのイオンビーム照射および幅1 mmで長さ20 mmの線状の照射を行う。ポリカーボネート試料が導電性を示すにはイオンビームグラフト重合法で行う照射における入射イオンフルエンスよりもかなり大きくなることが予想される。

ポリマー表面の導電率(抵抗値)は四探針法で測定した。本研究で作成した導電性領域は小さいので、市販の四端子プローブが存在しなかった。このため、作成した試料に対応できるプローブをJIS規格に沿って作製し、測定に用いた。

### (3)加速器分析(RBS分析)

P15ビームラインで、照射後の試料のRBS分析を行い、ポリマー内部に注入された重元素及び基盤試料の構成要素(水素以外)の密度分布を測定した。測定には照射面積より小さい直径が0.5 mm程度のヘリウムイオンを用いた。また、それらの分布の試料フィルムの面方向のマッピング測定を行った。

### (4)その場イオンビームグラフト重合法

その場イオンビームグラフト重合チェンバーをP15ビームライン末端に設置した。容積が10 cm<sup>3</sup>のモノマー容器から遠隔操作できる電磁バルブで真空チェンバー内にモノマーを導入できるようにした。途中には流量調整用のバルブを取り付けた。モノマー容器をウォーターバスに浸潤することで、モノマーの温度を60度に制御することで、真空中に導入されるモノマー量を調整した。基盤ポリマーは主に30 mm×60 mm×0.05 mmの高密度ポリエチレンを用いた。試料はチェンバー内に3枚まで設置することができ、真空外部

から照射する試料を選択することができるようにした。

イオンビーム照射後、真空用のゲートバルブを閉めてその場でモノマーを導入する場合照射後重合法、及び、モノマーを導入しながらイオンビーム照射を行う場合同時重合法を用いて実験を行った。前者のモノマー圧力は  $10^3$  Pa、後者の圧力は  $10^{-2}$  Pa 程度である。

以上の実験において、グラフト率（導入されたグラフト鎖重量と基盤ポリマー重量との比）を大きくするために、モノマー分子の電離に着目した。真空中に導入されたモノマー分子はイオンと衝突し、一部は正イオンになる。このモノマー分子イオンはターゲットバイアスによる斥力を超えるエネルギーは持っていないので、ターゲットには接近しない。そこで、ターゲットを負にバイアスすることにより、モノマー正イオンを引き寄せられる体系とした。さらに、ポリエチレン試料は絶縁体であるので、試料表面に負の電圧を確実に印可するために銅メッシュを取り付けた。この時、金属メッシュで発生した二次電子がモノマー分子をイオン化することで、グラフト重合に対して有利に働くと考えた。さらに、より多くのモノマーを真空中に導入する方法についての実験も行った。

#### 4. 研究成果

##### (1)導電性領域形成とその特性

ポリカーボネートに重イオンで照射し、四端子プローブを用いて表面の抵抗値を測定した。その結果から、計算により導電率を求めた。フルエンスが  $10^{16}$  cm<sup>-2</sup> を超えた場合に 1000 S/m を超える導電性を持った領域を作成することができた。また、導電性のある領域における試料中の酸素密度減少が観測され、導電性形成の原因と成り得ることがわかった。

##### (1-1)導電率の入射イオンエネルギー依存性

図1に銅イオン、銀イオン、金イオンをポリカーボネートに入射した時の、入射イオンエネルギーに対する導電率変化を示す。フルエンス様々で、凡例部に示した。この結果より、低エネルギーで照射した場合に導電率が大きくなる傾向があることが分かった。また、重いイオンほど導電率が大きくなることがわかった。表面近傍の阻止能は、エネルギーが小さいほど、または、イオンの原子番号が大きいほど大きくなる。このことが、結果に表れていると思われる。

また、導電性はポリカーボネートのイオン入射側においてのみ観測され、裏面では照射前の絶縁状態を維持していた。これは、本実験の照射に用いたエネルギーのイオンは、飛程が数マイクロメートルなので、厚さ 1 mm のポリカーボネート板の裏面への影響はないためである。

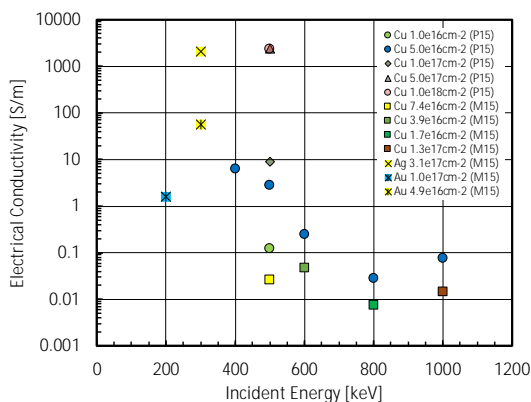


図1 入射エネルギーに対する導電率変化

##### (1-2) 導電率のイオンフルエンス依存性

図2に銅イオン、銀イオン、金イオンをポリカーボネートに入射した時の、入射イオンフルエンスに対するポリカーボネート表面の導電率変化を示す。フルエンスが  $10^{17}$  cm<sup>-2</sup> 付近で導電率は上昇し、 $3 \times 10^{17}$  cm<sup>-2</sup> 以上で比較的大きな導電率が得られた。フルエンスが  $10^{17}$  cm<sup>-2</sup> を超える場合のデータ数が少ないのは、 $10^{17}$  cm<sup>-2</sup> の場合でも複数日の照射時間が必要で、加速器装置の使用時間の制約があるためである。

重イオンは表面から数μm 内側に注入されていることが RBS 分析及びシミュレーション計算から得られている。また、フルエンスが  $10^{18}$  cm<sup>-2</sup> の時、飛程付近の重原子の量は固体密度の 10 分の 1 程度である。抵抗測定はポリカーボネート表面で行っているため、重金属が直接導電性領域を形成しているのではないことが示唆された。

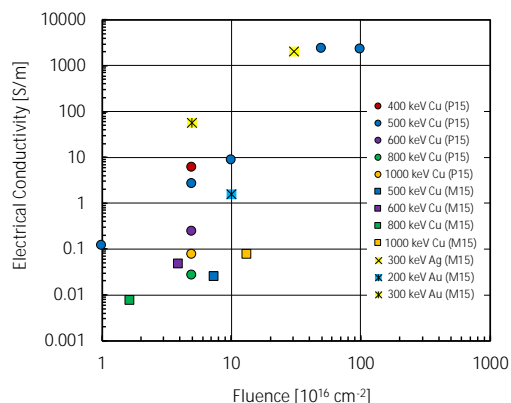


図2 入射フルエンスに対する導電率変化

##### (1-3) 導電率と酸素密度との関係

重イオン照射により、ポリマー内部の水素の減少や、元素構成が変化する。図3にポリカーボネート表面近傍の酸素密度減少に対する導電率の変化を示した。酸素密度減少数は入射イオンエネルギーに対して変化した。導電率は、600 keV 入射を除けば、酸素密度減少の増大とともに大きくなった。このこと

から、ポリカーボネート中のカーボネート結合部の酸素が減少することで、高分子鎖中のベンゼン環の $\pi$ 電子の存在領域が二次元から三次元的にネットワークのように広がり、導電率が増加したものと考えられる。これについては、分子軌道シミュレーション計算でも検討し、このことを示唆する結果が得られた。注入された銅イオンは電子を供給するドーパントとして存在することも考えられる。

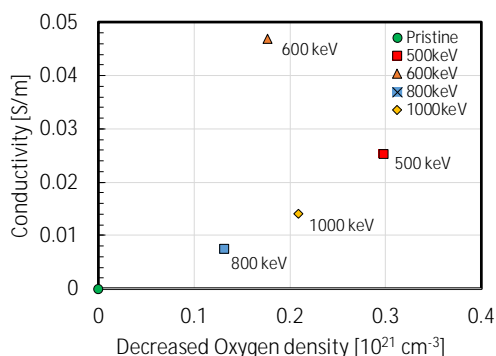


図 3 酸素密度減少に対するポリカーボネートの導電率変化

#### (2) その場イオンビームグラフト重合法

イオンビーム照射チェンバーにおいて、真空を保持しながらアクリル酸モノマーを導入し、グラフト重合を行った。照射後のモノマーを導入した場合、数十パーセントのグラフト率が得られた。イオンビーム照射と同時にアクリル酸モノマーを導入した場合、グラフト率は数パーセントであったが、試料に負バイアスを印加することによって、数十パーセントのグラフト率が得られた。また、真空中でグラフト重合反応を行う場合、ポリマー試料の内側までグラフト重合しないことが示唆された。

#### (2-1) その場照射後グラフト重合

イオンビームを照射後、真空ポンプにつながるゲートバルブを閉じ、真空チェンバーにモノマーを導入する。モノマー圧力は  $10^{-3}$  Pa 程度、重合時間は 30 分とした。一回の実験で導入されるモノマー重量は数 mg である。入射イオンは陽子と銅を用いた。入射イオンのエネルギーおよびフルエンス等をパラメータとして実験を行った結果、グラフト率は数十パーセントで、ポリエチレンシートの厚みの増加も確認することができた。銅イオン照射実験において、イオンのエネルギーを変化させた結果、グラフト率の変化はほとんどなかったため、ポリエチレン中にはグラフト鎖が生成されていないことが示唆された。

また、イオンビーム照射後真空チェンバーから取り出して行う液相重合法ではグラフト重合することができなかった、EDOT のグラフト重合実験も行った。グラフト率は数%であり、少量のモノマー溶液で重合することができた。

#### (2-2) その場同時グラフト重合

真空チェンバーにモノマーを導入しながら、ポリエチレン試料を陽子で照射する。イオンビーム照射下であるので、モノマー圧力は  $10^{-1}$  Pa 程度となり、液相重合法の密度と比べると、10 億分の 1 程度となっている。陽子のエネルギーおよびフルエンス、さらに照射時間等をパラメータとして実験を行ったが、グラフト率は大きくても数%であった。

#### (2-3) 負バイアスとメッシュの効果

その場同時グラフト重合におけるグラフト率を増加させるために、モノマー分子の電離に着目した。真空中に導入されたモノマー分子はイオンと衝突し、一部は正イオンになる。このモノマー分子イオンはターゲットバイアスによる斥力を超えるエネルギーは持っていないので、ターゲットには接近しない。そこで、ターゲットを負にバイアスすることにより、モノマー正イオンを引き寄せられる体系とした。さらに、ポリエチレン試料は絶縁体であるので、試料表面に負の電圧を確実に印可するために銅メッシュを取り付けた。この時、金属メッシュで発生した二次電子がモノマー分子をイオン化することで、グラフト重合に対して有利に働くと考えた。さらに、より多くのモノマーを真空中に導入する方法についても検討した。

以上の改良により、グラフト率が数%であったものが数十%になり、ターゲット電圧、メッシュ粗さ、ビームパラメータのグラフト率依存性に関する実験を行うことができた。

#### < 引用文献 >

V. Resta, L. Calcagnile, G. Quarta, L. Maruccio, A. Cola, I. Farella, G. Giancane, L. Valli, Nucl. Instrum. Methods B, 312 (2013), 42-47, DOI: 10.1016/j.nimb.2013.07.004.

#### 5. 主な発表論文等

[学会発表](計4件)

Akira Taniike, Kyohei Iwaoka, Naoki Fujita, Syugo Kusaka, Yuichi Furuyama, Introduction of conductivity to the polymer with a heavy ion beam irradiation for production of a functional polymer substrate, 12th European Conference on Accelerators in Applied Research and Technology, July 2016.

岩岡 恭平, 藤田 尚希, 谷池 晃, 古山 雄一, 重金属イオンビームで照射したポリカーボネートの導電率のフルエンス依存性, 日本原子力学会秋の大会, 2016年9月.

谷池 晃, 岩岡 恭平, 藤田 尚希, 山下 裕之, 古山 雄一, ポリカーボネートのイオンビームその場グラフト重合と重イオン照射, 日本原子力学会春の年会, 2017年3月.

藤田 尚希, 谷池 晃, 古山 雄一, その  
場イオンビームグラフト重合法における基盤  
高分子材料へのモノマー導入量の向上, 日本  
原子力学会春の年会, 2018年3月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷池 晃 (TANIKE Akira)

神戸大学大学院・海事科学研究科・准教授

研究者番号: 50283916