

令和元年6月24日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K17492

研究課題名(和文)耐薬品性に優れたフッ素系高分子からなるイオン穿孔膜作製法の研究

研究課題名(英文)Fabrication of ion track-etched membrane of fluoropolymer

研究代表者

喜多村 茜 (Kitamura, Akane)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究職

研究者番号：50611183

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、イオン飛跡を飛跡の形成と同時に酸化させるというアイデアを基に、酸素中でイオンビーム照射を行う技術を開発し、産業レベルで現実的な作製手法のないフッ素系高分子のイオン穿孔膜作製手法及び孔径制御手法を開発することである。サイクロトロンを用い、ポリフッ化ビニリデン膜に対して、酸素中及び真空中で高速重イオンビームを照射し、孔径と官能基の変化を比較した。結果として、酸素中で照射した膜中では酸素含有官能基の生成が優位に検出されたことから、イオンが通過した飛跡内部に親水性官能基を積極的に導入できた結果、イオン穿孔の作製時間の短縮及び孔径拡大化が実現し、効率的な制御法を示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

照射を酸素雰囲気中で行うことにより得られる親水性官能基付与という照射効果を、イオン穿孔の形成に利用し、かつ対象材料を、穿孔形成の加工が極めて困難なフッ素系高分子膜とする点に学術的意義がある。本研究を通して、フッ素系高分子のイオン穿孔膜の作製が実現できれば、炭化水素系高分子材料では耐えることのできない電解装置の廃液処理など強塩基性や強酸性水溶液中における原子や分子の輸送制御を要する分野での分離膜やフィルターの開発に道を拓き、産業発展に貢献する。

研究成果の概要(英文)：We have developed a track etching technique for poly(vinylidene fluoride) by irradiation with an ion beam in an oxygen atmosphere. The maximum etching rate resulting from the present method was six times faster than that from the conventional method; furthermore, the maximum diameter of track-etched pores in the present method was more than twice as large as that in the conventional method. It has been found that the irradiation in oxygen atmosphere a useful technique of an oxidant-free track-etching process.

研究分野：イオンビーム工学

キーワード：イオンビーム フッ素系高分子 微細加工 イオン穿孔

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究の着想は、イオンビームを用いたフッ素系高分子材料の微細加工技術の開発[1]及び、イオン穿孔を用いたビーム評価技術の開発[2]の研究過程で得た。

現在、イオン穿孔膜は、食品、製薬、電子工業等において、分離膜やフィルターとして、微粒子の捕捉、無菌化、分析・検査などに利用されている[3]。直径が数十 nm から 1 μm の円筒状の微細孔を有し、その素材は、ポリエチレンテレフタレート (PET) などの炭化水素系高分子がほとんどを占める。化学的安定性が必要とされる工業や科学研究の分野では、フッ素系高分子によるイオン穿孔膜が求められている。すでに市販されているフッ素系高分子によるメンブレンフィルター(濾過膜)は、膜を物理的に引き延ばして作製され、膜全体が多孔質構造となっている。そのため、この膜内を通過する際、物質は無秩序な経路をたどって移動するが、イオン穿孔膜は、微細孔が円筒状であるため、物質は細孔内で直線的に移動し、物質のサイズに基づく選択的分離も可能となる。しかしフッ素系高分子の場合、穿孔作製が実現したとされる報告例が少ない上に、いずれの膜も製品としての耐久性や生産性が著しく低い。産業に適した作製手法が示されていない原因は、フッ素系高分子の特長でもある、高い化学的安定性に起因する。なぜなら、穿孔として貫通孔を得るには、イオン飛跡を化学薬品(エッチング溶液)によって溶解させる必要があるためである。それゆえ、フッ素系高分子では、飛跡の溶解が容易でない。先行研究では、フッ素系高分子の一つであるポリフッ化ビニリデン (PVDF) において、エッチング水溶液に過マンガン酸カリウムを添加すれば 1 時間で穿孔が形成されたと報告されている[4]。しかしこの添加剤は、PVDF を腐食させる数少ない強力な酸化剤であるため、膜全体にも損傷を及ぼす。ゆえに、強酸化剤を用いて作製された膜は、製品として使用できない。強酸化剤を添加しない場合では、エッチングに 2 日間も要する[5]。それ以外のフッ素系高分子においては、信頼性のある報告は全くない。

そこで、エッチング溶液に強酸化剤を添加せず、かつ、作製時間を短縮させるための手がかりとして、炭化水素系高分子膜を対象にした先行研究から、個別に報告されていた 2 つの知見に着目した。一つは“イオン飛跡”に関する「酸素雰囲気下での照射により、飛跡内に親水性官能基(-OH 基など)が生成すること[6]」、もう一つは“イオン穿孔”に関する「親水性官能基が穿孔膜作製におけるエッチング処理の反応を促すこと[7]」である。これらを組み合わせ、フッ素系高分子膜も、酸素雰囲気下でのイオンビーム照射により、積極的に飛跡内へ親水性官能基を導入できれば、エッチング処理時に飛跡内への溶液の浸透が促進され、膜に損傷を与える強酸化剤を添加することなく、効率的に穿孔が形成できるという着想を得た。これにより、飛跡以外の領域には損傷を与えることなく、高い効率でフッ素系高分子の特長を保持したイオン穿孔膜を作製できる。

<参考・引用文献>

- [1] A. Kitamura et al., Nucl. Instrum. Meth. B 306 (2013) 288-291.
- [2] A. Kitamura et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. B 314 (2013) 47-50.
- [3] P. Apel et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. B 208 (2003) 11-20.
- [4] M. Grasselli et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. B 236 (2005) 501-507.
- [5] T. Yamaki et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. B 314 (2013) 77-81.
- [6] T. Steckenreiter et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. B 131 (1997) 159-166.
- [7] P. Apel et al., Radiat. Meas. 25 (1995) 667-674.

2. 研究の目的

本研究の目的は、イオン飛跡を飛跡の形成と同時に酸化させるというアイデアを基に、酸素中でイオンビーム照射を行う技術を開発し、産業レベルで現実的な作製手法のないフッ素系高分子のイオン穿孔膜作製手法及び孔径制御手法を開発することである。

3. 研究の方法

期間内に産前産後の休暇と育児休業による中断があったため、1 年期間の延長を行った。また途中で主要加速器サイクロトロンが故障したことにより、必要なエネルギーの重イオンビームを生成できなくなったことから、項目 2 に示した「フッ素系高分子のイオン穿孔膜作製手法及び孔径制御手法を開発する」目的を達成するため、タンデム加速器によって生成されるフラウレンククラスタービームを用いて研究を行った。対象材料は予備実験で穿孔形成が確認できた PVDF とした。

(1) 酸素雰囲気中における重イオンビーム照射

量研機構高崎研イオンビーム研究照射施設 (TIARA) にて、サイクロトロンに設置された大面積均一重イオンビーム形成装置を用いた。大気中への取り出しが可能な条件である 520 MeV の大面積均一アルゴン (Ar) ビームを使用し、大気中を通過後、本資金で作製した雰囲気制御下で照射できるチェンバー中の試料へ到達する (図 1)。SRIM 計算により、試料表

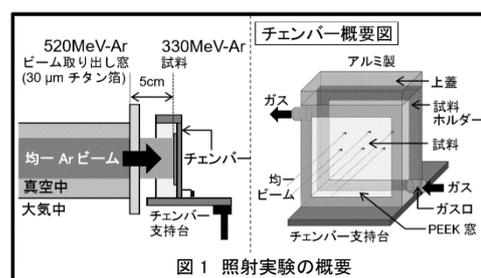


図 1 照射実験の概要

面のエネルギーは 330 MeV である。対照実験として従来手法である真空中での 330 MeV Ar ビーム照射も行い、孔径と官能基の変化を比較した。PVDF 試料の厚さは、イオンの LET が膜内ではほぼ変化しない 25 μm とした。

照射した膜のエッチング処理には、80 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した 9 mol/L の水酸化カリウム水溶液を用い、照射膜の浸漬時間を変化させた時に得られる穿孔径を、走査型電子顕微鏡像の解析によって測定した。

(2) フラーレンクラスタービームによるイオン穿孔の孔径制御

この研究は、フラーレンクラスター (C_{60}^+) のビームは、フラーレンが炭素原子 60 個からなるサッカーボール状構造であるがゆえに、炭素単原子の 60 倍の重さ (質量数 720) のイオンを、フッ素系高分子膜に照射したと同じ影響を与えることができるというアイデアに基づく。

PVDF 膜に対し、TIARA のタンデム加速器を用いて 6 MeV の C_{60}^+ イオン (単原子当たり 100 MeV) 及び、100 MeV の C^+ イオンをそれぞれ照射し、(1) と同じ条件でエッチング処理を行って孔径を測定した。

4. 研究成果

(1) 酸素中での照射及び真空中での照射における膜についてのエッチング時間に対する穿孔径の変化と膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図 2 に示す。酸素中照射の方が、エッチング開始から 32 時間までの初期過程で穿孔拡大速度が加速し、従来の真空照射では得られない直径 500 μm 以上の大きいサイズの孔径を作製できることがわかった。

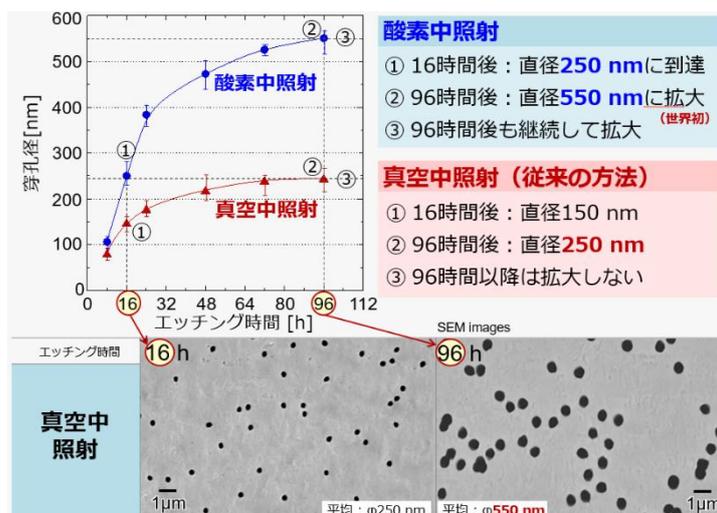


図 2 エッチング時間に対する穿孔径の変化と表面 SEM 像

(2) 酸素中での照射及び真空中での照射における膜についての、官能基の分析結果を図 3 に示す。酸素中照射した膜において、酸素含有官能基の生成が優位に検出された。いずれも、イオントラック内部の酸化が起因し、酸素中で照射したことによって、分子鎖が切れて生成した活性種を消滅前に酸素と反応させることができた結果である。酸素中照射により積極的に飛跡内へ親水性官能基を導入することで、エッチング処理時に飛跡内への溶液の浸透が促進され、強酸化剤を添加することなく、イオン穿孔の作製時間の短縮及び孔径拡大化が実現した。

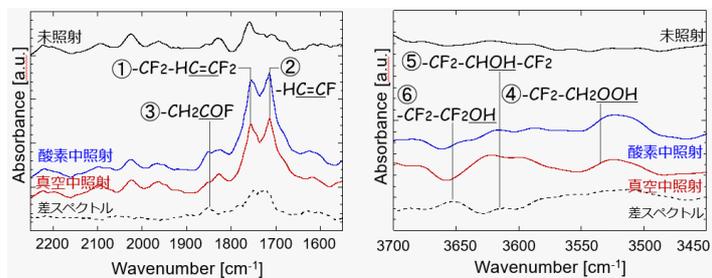


図 3 官能基の分析結果

(3) フラーレンクラスタービームを用いた孔径制御に関して、図 4 に 72 時間エッチング後の表面 SEM 像を、図 5 にエッチング時間に対する孔径の変化を示す。 C_{60}^+ クラスター照射した PVDF 膜には、底面が平らな直径 400 nm で深さ 250 nm のトラックエッチングされた穿孔が一面に形成されていた。一方で、単原子照射した試料には穿孔だと断定できない不定形で小さな凹部しか見られなかった。また C_{60}^+ クラスター照射の場合、穿孔径はエッチング時間に伴って拡大した。PVDF 膜の穿孔径が C_{60}^+ クラスター照射によって拡大することから、複数のイオンが局所的かつ同時に衝突することでイオントラックのエッチング可能な領域が拡大することがわかった。

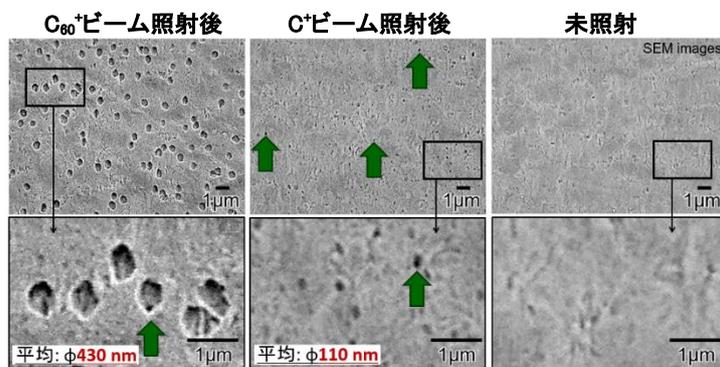


図 4 表面 SEM 像

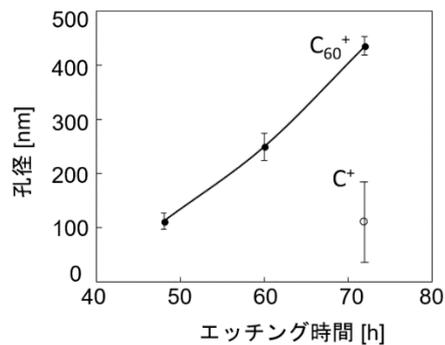


図5 エッチング時間に対する孔径の変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

- ① 八巻徹也、喜多村茜、澤田真一、越川博、エネルギーイオンビームによるナノ構造制御機能膜の研究; フッ素系高分子多孔膜とイオン交換膜を中心に、日本海水学会誌、査読有、72巻、2018、pp. 62-74
- ② Akane Kitamura, Tetsuya Yamaki, Atsuya Chiba, Aya Usui, Ion track etching of PVDF films irradiated with fast C₆₀⁺ cluster ions, 査読無, QST-M-8; QST Takasaki Annual Report 2016, 2018, p. 37.

〔学会発表〕(計5件)

- ① Akane Kitamura, Tetsuya Yamaki, Yosuke Yuri, Hiroshi Koshikawa, Shin-ichi Sawada, Takahiro Yuyama, Atsuya Chiba, Aya Usui, CONTROL OF THE SIZE OF ETCHABLE ION TRACKS IN PVDF - IRRADIATION IN AN OXYGEN ATMOSPHERE AND WITH FULLERENE CLUSTERS -, 10TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SWIFT HEAVY IONS IN MATTER and 28TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ATOMIC COLLISIONS IN SOLIDS (SHIM-ICACS 2018), 2018.
- ② 喜多村茜、八巻徹也、百合庸介、越川博、澤田真一、湯山貴裕、酸素中での重イオンビーム照射技術を用いたフッ素系高分子イオン穿孔膜の作製、平成30年度日本原子力学会北関東支部若手研究者発表会、2018年.
- ③ Akane Kitamura, Tetsuya Yamaki, Yosuke Yuri, Hiroshi Koshikawa, Shin-ichi Sawada, Takahiro Yuyama, Atsuya Chiba, Aya Usui, Fabrication of track-etched poly(vinylidene fluoride) membranes by uniform beam irradiation in an oxygen atmosphere, Materials Research Society of Japan 2018, 2018.
- ④ 喜多村茜、イオンビームを用いたフッ素系高分子材料の微細加工技術、日本金属学会 2018年春期(第162回)講演大会(招待講演)、2018年.
- ⑤ Akane Kitamura, Tetsuya Yamaki, Yosuke Yuri, Hiroshi Koshikawa, Shin-ichi Sawada, Takahiro Yuyama, Ion track etching in PVDF irradiated with a uniform ion beam in an oxygen atmosphere, 9th International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter (SHIM 2015), 2015.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。