

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：82502

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14138

研究課題名(和文) 超強塩基性領域において機能する新規元素認識型繊維状吸着材の開発

研究課題名(英文) Development of grafted fibrous adsorbent having high metal ion recognition ability under super strong alkaline condition

研究代表者

植木 悠二 (Ueki, Yuji)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・主幹研究員(非常)

研究者番号：50446415

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)：半導体製造に用いる高濃度アルカリ溶液では、主成分であるナトリウムイオンに対して8桁以上低い濃度で溶存する微量金属イオンでさえ汚染源となる。本研究では、放射線グラフト重合技術を駆使し、pH15の超塩基性領域下においても微量金属イオンの除去を可能とする吸着材の創製に成功した。作製した金属吸着材は、金属吸着性官能基としてピペラジニル-ジチオカルバミン酸基を有しており、高濃度アルカリ条件下(10M NaOH水溶液, pH 15)における金属イオン除去性能は、既存のアミン型吸着材の2.4倍を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提案する汎用高分子素材への新たな金属吸着性官能基の導入方法は、高選択性金属吸着材の創製に資する新たな知見を示した。また、本法は、新規の有価金属回収用吸着材や有害物質除去用吸着材の創製などへの応用展開に繋がることから、その学術的意義は大きい。さらに、本研究で用いる放射線グラフト重合技術は、汎用高分子素材の簡便かつクリーンな機能化手法であり、産業応用が容易であるといった点からも社会的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：In the high-concentration alkaline solution used for semiconductor manufacturing, even trace heavy metal ions, which are dissolved at a concentration that are 8 orders of magnitude lower than the main component (sodium ion), become pollution sources. In this research, we succeeded in developing a novel metal adsorbent that can remove heavy metal ions even under a highly alkaline condition such as pH 15. The metal adsorbent was synthesized by radiation-induced graft polymerization and subsequent chemical modifications. The synthesized metal adsorbent had a piperazinyldithiocarbamate group as a metal adsorbing functional group. Under a highly alkaline condition (10 M NaOH aqueous solution, pH 15), the metal ion removal capacity of the synthesized metal adsorbent was 2.4 times higher than that of the existing adsorbent with an amine-type functional group.

研究分野：量子ビーム科学関連

キーワード：量子ビーム 放射線グラフト重合 金属吸着材 官能基 重金属 産業応用

## 1. 研究開始当初の背景

現代社会に必要な不可欠な半導体デバイスの高性能化(高集積化)は、微細加工技術の革新により達成されてきた。1970年代初頭、10 μmであった回路線幅も、現在では7 nmの半導体チップが開発されるまでになった。このような極微細な回路用のシリコンウェハーでは、ナノメートルオーダーの非常に高い表面平坦度が必要となり、シリコンウェハー製造工程で用いられる薬液は高純度薬液が利用されている。シリコンウェハーの表面エッチング処理には、40~50wt%の高濃度アルカリ水溶液が使用されているが、一般的に ppm (mg/L) ~ ppb (μg/L) レベルの金属不純物を含有している。これら金属不純物(金属イオン)は、エッチング処理中にシリコンウェハー表面に付着または浸透して電気特性を変化させるなどウエハー表面の平坦化を阻害する。そのため、高濃度アルカリ水溶液の主成分であるナトリウムイオンよりも8桁低い ppb オーダーの金属不純物でさえ污染源となるため、その不純物濃度を 1/1000 の ppt (ng/L) オーダーまで低減する必要がある。

研究代表者は、高分子加工技術の一つである放射線グラフト重合技術を駆使し、これまでにポリエチレン製不織布に金属イオン吸着性官能基(スルホン酸基、イミノジエタノール基)を固定化した金属吸着材の開発に成功してきた。しかし、これら官能基は、窒素原子や酸素原子を配位子とする官能基であり、金属不純物である重金属イオンに対して十分な親和性を有していなかった。そのため、その金属吸着容量は比較的低いものとなった。そこで研究代表者は、金属不純物である重金属イオンに対して親和性のある硫黄原子を配位子とする官能基を固定化することができれば、金属吸着容量の向上を図ることができるものと考え、新規金属吸着材の開発を目指した。

## 2. 研究の目的

本研究では、高濃度アルカリ水溶液から極微量溶存する重金属イオンを選択的に吸着可能な硫黄系官能基を有する金属吸着材の創製手法の確立、並びに、作製した金属吸着材の吸着特性を明らかにすることを目的としている。硫黄系官能基としては、低分子化合物の重金属処理剤として利用実績のあるジカリウム=ピペラジン-1,4-ビス(カルボジチオアート)の誘導体であるピペラジニル-ジチオカルバミン酸基(PZ-DTC)を選定し、その固定化を試みた。

## 3. 研究の方法

### (1) 硫黄系官能基を有する金属吸着材の創製

金属吸着材の基材には、比表面積が大きく溶液との接触効率の良いポリエチレン製不織布(PENF)を用いた。このポリエチレン製不織布上に放射線エマルジョングラフト重合技術、及び、化学修飾処理を施すことにより、ピペラジニル-ジチオカルバミン酸基(PZ-DTC)を固定化し、目的とするPZ-DTC型金属吸着材を作製した。図1に金属吸着材作製経路を示す。まず、ポリエチレン製不織布に電子線を照射線量20 kGy照射し、不織布上にラジカルを生成させた。次に、この照射した不織布を、エポキシ基を有するビニルモノマーであるメタクリル酸グリシジル(GMA)、界面活性剤であるTween20、及び、水の三成分から成る反応溶液(5% GMA/0.5% Tween20/94.5% H<sub>2</sub>O)に40℃で1時間浸漬し、GMAグラフト鎖を不織布上にグラフト重合(接ぎ木)した。その後、GMAグラフト鎖中のエポキシを化学修飾することにより目的とするPZ-DTC型吸着材を作製した。本研究では、PZ-DTC基の導入経路として、2種類の化学修飾経路を検討した。

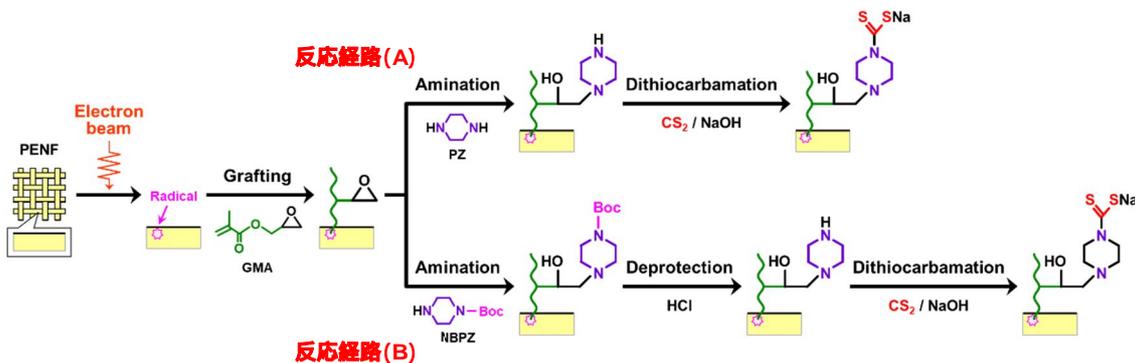


図1 PZ-DTC型吸着材の作製経路

### (2) PZ-DTC型吸着材の金属吸着特性評価

作製したPZ-DTC型吸着材の金属吸着性能評価試験は、バッチ式金属イオン吸着試験により実施した。各種金属イオン濃度が100 ppmとなるように調製した金属イオン水溶液100 mLにPZ-DTC型吸着材25 mgを24時間浸漬した後、水溶液中に残存する各種金属イオン濃度を誘

導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) により測定した。PZ-DTC 型吸着材の金属イオン吸着容量は、吸着材浸漬前後の水溶液中の金属イオン濃度変化量から算出した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 硫黄系官能基を有する金属吸着材の創製

金属吸着材として実用的に十分な PZ-DTC 基密度  $1 \text{ mmol/g}$  を達成するためには、前駆体である PENF-GMA グラフト重合体に多量のエポキシ基を導入しなければならず、その値はグラフト率 (グラフト重合後の重量増加を基材の重量を基準として百分率で表した値) に換算すると **100%** 以上である。そこで本研究では、モノマーの分散溶媒としてメタノール等の有機溶媒を利用する一般的な手法と異なり、界面活性剤によりモノマーを局所的に濃縮したミセルを活用するエマルジョングラフト重合法を採用した。その結果、高効率なグラフト重合反応が進行し、目標値の **2** 倍のグラフト率 **200%** を達成した。

化学修飾に関して検討したところ、エポキシ基のアミン化処理においてピペラジン (PZ) を用いた反応経路 (A) の場合には、転化率 (GMA グラフト鎖中のエポキシ基を PZ 基へ転化した割合) は **50%** となり、ある程度の PZ 基の導入に成功した。しかし、その後の二硫化炭素 ( $\text{CS}_2$ ) 処理では、ジチオカルバミン酸基 (DTC) 導入量は、グラフト鎖に導入された PZ 基量から推算される理論値の **12%** と極めて低い値であった。これは、アミン化処理の際に、図 2 に示すよう

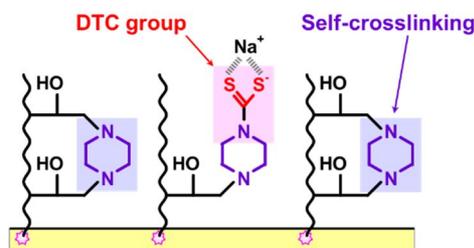


図 2 PZ によるグラフト鎖間の自己架橋

な PZ の自己架橋が起こったことが原因であることを解明した。つまり、PZ の 2 個の NH がアミン化処理の際にエポキシ基と直ちに反応するため、その後の  $\text{CS}_2$  処理において反応可能な NH が存在しなくなるためである。反応経路 (A) で作製した金属吸着材の PZ-DTC 基密度は、**0.1 mmol-PZ-DTC/g** となり、実用的に十分な官能基密度には至らなかった (目標値の  $1/10$ )。

そこで、アミン化処理の際の PZ の自己架橋を抑制するために、反応経路 (B) に示すような PZ の片方の NH を tert-ブトキシカルボニル基 (Boc) で保護した N-Boc-ピペラジン (NBPZ) の利用を試みた。その結果、N-Boc-ピペラジンの自己架橋を完全に抑制することに成功し、その際の転化率は **95%** 以上となった。また、脱保護化処理について検討したところ、**1 M** 塩酸に反応温度 **80** にて **1** 時間以上浸漬することにより、脱保護が完了することを見出した。更に、 $\text{CS}_2$  処理条件の最適化を検討したところ、脱保護化したグラフト重合体を **20%  $\text{CS}_2$ /35%  $10 \text{ M NaOH}$**  水溶液/**45%** メタノールの三成分から成る反応溶液に反応温度 **40** で **12** 時間浸漬すると  $\text{CS}_2$  処理が完了することを見出した。反応経路 (B) で作製した金属吸着材の PZ-DTC 基密度は、目標値の **2** 倍以上の **2.1 mmol-PZ-DTC/g** となり、実用的に十分な官能基密度を有する PZ-DTC 型吸着材の作製に成功した。

##### (2) PZ-DTC 型吸着材の金属吸着特性評価

作製した PZ-DTC 型吸着材を用いて、各種金属イオンに対する吸着性能について評価した。表 1 に中性領域 (**pH 6**) における単一成分系吸着試験結果を示す。PZ-DTC 型吸着材は、金属イオン吸着基として負電荷の DTC 基を有しているため、負電荷を有するホウ素イオン ( $\text{B(OH)}_4^-$ ) は吸着できないものの、その一方で、正電荷を

表 1 PZ-DTC 型吸着材の単一成分系における吸着容量

Metal ion	Metal adsorption capacity [mmol/g-adsorbent]	Metal ion	Metal adsorption capacity [mmol/g-adsorbent]
$\text{B(OH)}_4^-$	0.000	$\text{Cu}^{2+}$	1.903
$\text{Mg}^{2+}$	0.669	$\text{Zn}^{2+}$	0.867
$\text{Ca}^{2+}$	0.872	$\text{Sr}^{2+}$	0.705
$\text{Mn}^{2+}$	0.878	$\text{Cd}^{2+}$	0.988
$\text{Co}^{2+}$	0.851	$\text{Ba}^{2+}$	0.711
$\text{Ni}^{2+}$	0.829	$\text{Pb}^{2+}$	1.061

有する金属イオンには高い吸着特性を示し、特に銅に対しては特異的に高い吸着容量を示した。

表 2 に中性領域 (**pH 6**) における二成分混合系吸着試験結果を示す。テスト A に示すように、 $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$  の場合では、 $\text{Na}^+$  のような軽金属イオンは全く吸着せず、重金属イオンである  $\text{Pb}^{2+}$  のみを選択的に吸着した。また、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  を含む場合では、ある程度軽金属イオンも吸着するものの、より重い元素である  $\text{Pb}^{2+}$  を選択的に吸着した。一方、 $\text{Cu}^{2+}$  を含む場合では、 $\text{Cu}^{2+}$  を選択的に吸着した。テスト A の結果から、PZ-DTC 型吸着材の金属イオン選択性は、 $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+} \ll \text{Cu}^{2+}$  の順であることが分かった。また、テスト B に示すように、金属特性の類似する第 4 周期の 4 種類の金属イオン ( $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ ) の選択性評価を試みたところ、PZ-DTC 型吸着材の金属イオン選択性は  $\text{Co}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} \ll \text{Cu}^{2+}$  の順であることが分かった。以上の結果より、本吸着材は、複数の金属イオンが共存する対象水溶液中から  $\text{Cu}^{2+}$  や  $\text{Pb}^{2+}$  などの重金属イオンを効率的、かつ、選択的に回収可能であることが分かった。

**表 2 PZ-DTC 型吸着材の二成分混合系における金属イオン吸着容量と金属イオン選択性**

Test A			Test B			
Metal ions	Metal adsorption capacity [mmol/g-adsorbent]		Metal ions	Metal adsorption capacity [mmol/g-adsorbent]		
					Selectivity	
Na <sup>+</sup> / Pb <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	0.000	Co <sup>2+</sup> / Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	0.377	Co <sup>2+</sup> ≈ Ni <sup>2+</sup>
	Pb <sup>2+</sup>	1.002		Ni <sup>2+</sup>	0.400	
Mg <sup>2+</sup> / Pb <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	0.279	Co <sup>2+</sup> / Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	0.184	Co <sup>2+</sup> < Cu <sup>2+</sup>
	Pb <sup>2+</sup>	0.958		Cu <sup>2+</sup>	1.454	
Ca <sup>2+</sup> / Pb <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	0.240	Co <sup>2+</sup> / Zn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	0.337	Co <sup>2+</sup> < Zn <sup>2+</sup>
	Pb <sup>2+</sup>	0.818		Zn <sup>2+</sup>	0.606	
Co <sup>2+</sup> / Pb <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	0.208	Ni <sup>2+</sup> / Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	0.235	Ni <sup>2+</sup> < Cu <sup>2+</sup>
	Pb <sup>2+</sup>	1.021		Cu <sup>2+</sup>	1.291	
Cd <sup>2+</sup> / Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	0.076	Ni <sup>2+</sup> / Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	0.351	Ni <sup>2+</sup> < Zn <sup>2+</sup>
	Pb <sup>2+</sup>	0.820		Zn <sup>2+</sup>	0.559	
Cu <sup>2+</sup> / Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	0.828	Cu <sup>2+</sup> / Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	1.435	Zn <sup>2+</sup> < Cu <sup>2+</sup>
	Pb <sup>2+</sup>	0.127		Zn <sup>2+</sup>	0.084	

表 3 に高濃度アルカリ水溶液条件下における **PZ-DTC** 型吸着材の **Cu<sup>2+</sup>** 吸着容量を示す。**Cu<sup>2+</sup>** 含有高濃度アルカリ水溶液には、**Cu<sup>2+</sup>** 濃度が **100 ppm** となるように **10 M NaOH** 水溶液 (**pH 15**) で希釈した **Cu<sup>2+</sup>** 水溶液を使用した。本試験における **Na<sup>+</sup>** と **Cu<sup>2+</sup>** のモル濃度比は、**1 : 6400** となり (**Na<sup>+</sup>** 濃度: **10 M**, **Cu<sup>2+</sup>** 濃度: **1.573 mM**) とした。比較のため金属イオン吸着性官能基としてジオール基 (**Diol**)、スルホン酸基 (**SA**)、イミノ二酢酸基 (**IDA**)、エチレンジアミン基 (**EDA**)、及び、イミノジエタノール基 (**IDE**) を **GMA** グラフト鎖に固定化した各種金属吸着材の結果も併せて示す。親水性官能基を有する **Diol** 型吸着材、及び、イオン交換基を有する **SA** 型吸着材では、高濃度アルカリ水溶液から選択的に **Cu<sup>2+</sup>** を吸着することはできなかった。また、軽金属イオンに対して親和性を有する酸素原子、及び、窒素原子を配位子とするキレート基が固定化された **IDA** 型吸着材、**EDA** 型吸着材、及び、**IDE** 型吸着材では、**Cu<sup>2+</sup>** 吸着と同時に夾雑物質である **Na<sup>+</sup>** も吸着するため、**Cu<sup>2+</sup>** 吸着容量は比較的低い値となった。一方、重金属イオンに対して高親和性を有する硫黄原子を配位子とする **PZ-DTC** 型吸着材では、硫黄原子の効果により、**10 M NaOH** 水溶液の主成分である **Na<sup>+</sup>** に対して、**4** 桁低いオーダーで溶存する **Cu<sup>2+</sup>** を効率的かつ選択的に吸着することができた。**PZ-DTC** 型吸着材の **pH 15** における **Cu<sup>2+</sup>** 吸着容量は **0.754 mmol/g** に達し、この吸着容量は、これまでの最高性能を示した **IDE** 型吸着材の約 **2.4** 倍であった。以上の結果より、**PZ-DTC** 型吸着材は、超強塩基性領域においても効率的かつ選択的な重金属イオンの吸着を可能とすることから、新たな清浄化用濾材として利用できる見通しが得られた。

**表 3 高濃度アルカリ水溶液条件下における各種金属吸着材の Cu<sup>2+</sup> 吸着容量 (10 M NaOH 水溶液, pH 15)**

Adsorbent type	Functional group density [mmol/g-adsorbent]	Cu <sup>2+</sup> adsorption capacity [mmol-Cu <sup>2+</sup> /g-adsorbent]
PZ-DTC-type	2.112	0.754
Diol-type	4.496	0.000
SA-type	2.768	0.005
IDA-type	2.172	0.082
EDA-type	3.005	0.128
IDE-type	3.015	0.314

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Ueki Yuji, Seko Noriaki	4. 巻 5
2. 論文標題 Synthesis of Fibrous Metal Adsorbent with a Piperazinyl-Dithiocarbamate Group by Radiation-Induced Grafting and Its Performance	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 2947 ~ 2956
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03799">https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03799</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 植木悠二	4. 巻 65
2. 論文標題 汎用素材を機能性材料へ改良	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ケミカルエンジニアリング	6. 最初と最後の頁 329-335
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 植木悠二	4. 巻 70 (11)
2. 論文標題 放射線グラフト重合技術による汎用プラスチックへの機能付与	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 プラスチック	6. 最初と最後の頁 54-58
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Y. Ueki, N. Seko	4. 巻 QST-M-23
2. 論文標題 Synthesis of Fibrous Grafted Metal Adsorbent Having Piperazinyl-Dithiocarbamate Group	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 QST-Takasaki annual report 2018	6. 最初と最後の頁 46-46
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Y. Ueki, N. Seko	4. 巻 QST-M-16
2. 論文標題 Synthesis of Fibrous Grafted Adsorbent Having Sulfur-based Functional Group	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 QST-Takasaki annual report 2017	6. 最初と最後の頁 56-56
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 植木悠二
2. 発表標題 汎用素材を機能性材料に変化する ~ 実用規模の放射線グラフト技術 ~
3. 学会等名 量子科学技術研究開発機構 新技術説明会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 植木悠二, 瀬古典明
2. 発表標題 ピペラジニル-ジチオカルバミン酸基を有する繊維状金属吸着材の合成
3. 学会等名 QST高崎サイエンスフェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuji UEKI, Noriaki SEKO
2. 発表標題 Synthesis of grafted fibrous metal adsorbent having dithiocarbamate ligand
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ジチオカルバミン酸基を有する金属吸着材とその製造方法及び金属抽出方法	発明者 植木悠二、瀬古典明	権利者 量子科学技術研究開発機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-223025	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----