

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24561042

研究課題名(和文)イオンビームを用いた三次元構造を持つ機能性高分子シート作製に関する研究

研究課題名(英文)Study on functional polymeric sheet production with three-dimensional structure using the ion beam

研究代表者

谷池 晃(Taniike, Akira)

神戸大学・海事科学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50283916

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：イオンビームグラフト重合法において、基板フィルムを高フルエンスで照射することで、グラフト重合されない領域が形成されることがわかった。本学加速器のマイクロイオンビームラインに照射チェンバーを設置し、百マイクロメートルの太さの線領域にグラフト鎖を導入することができた。グラフト鎖部分に水を添加してゲル状態とした試料、およびポリカーボネートを銅イオンビームで照射した試料共に導電性を確認した。さらに導電性高分子材料のグラフト重合を試みた。以上のことから、機能を持ったグラフト鎖を基板高分子シート内部の任意の場所に3次元的に導入することが可能なことがわかった。

研究成果の概要(英文)：On the ion beam graft polymerization method, a part where it could not be graft-polymerized was formed by irradiating a base polymer film in high fluence. An irradiation chamber was installed at the end of micro ion beam line of the accelerator at Kobe University. A graft chain was introduced into the part of the width of 100 micrometers. Water was added in a graft chain part and a gel state was formed. A sample was irradiated polycarbonate by a copper ion beam. The conductivity was confirmed in the both part. Furthermore, I tried the graft polymerization of conductive polymer materials. Based upon the foregoing, It is considered that the graft chain with the functional base can be introduced three-dimensionally into any place in the polymeric sheet.

研究分野：粒子ビーム工学

キーワード：イオンビーム 放射線グラフト重合 導電性高分子

1. 研究開始当初の背景

(1) 放射線グラフト重合と応用

今日、我々の身の回りにはモノマーを重合することで製造された様々な高分子(ポリマー)製品が存在する。そのポリマーを製造する重合反応は生長鎖末端の状態によりイオン重合、ラジカル重合に分類され、共に良く使用されている方法である。基盤であるポリマー中にラジカルを生成し、それを起点として行うラジカル重合はグラフト重合と呼ばれ、ラジカル生成に放射線を利用するものを放射線グラフト重合法という。放射線グラフト重合を用いて作製されたポリマーは様々な分野へ適用されている。環境水に溶け込んでいる希少金属/有害金属を採取するための吸着剤、消臭剤、コーティング等様々な応用例がある。

(2) イオンビームグラフト重合

上記の応用例では主として電子線を用いたグラフト重合が用いられる。電子線は物質を透過する能力が大きいので、照射時は試料の取り扱いも簡便であり、グラフト率(グラフト鎖重量/基板ポリマー重量)も大きくできて、吸着等の応用に対しては有利な点がある。一方、イオンビームは物質透過性が小さいので、表面近傍のみにラジカルを生成することができる。例えば、200 keV の陽子ビームならば、表面から飛程である $2.3 \mu\text{m}$ までの部分にラジカルができて、そこを基点にしてグラフト鎖が生長する。このとき、照射されていない裏側では元のままの状態である。基板ポリマー部分にのみグラフト鎖を導入できるということがイオンビームを用いた場合の有利な点である。

我々はイオンビームグラフト重合法を複数回行うことによって、複数の機能を持った官能基を持つグラフト鎖を基板高分子中に3次元的に配置することができる多重イオンビームグラフト重合法を開発した。

2. 研究の目的

本研究課題では、導入するグラフト鎖によって導電性を持つ領域を絶縁体である基盤高分子中に生成する。その様な機能を持った高分子材料の作製方法は導電性ポリマーを導入する方法としてグラフト鎖領域をゲル化する方法を考えていた。また、重イオンビーム照射等によって非グラフト重合領域を生成することができる。これらの方法を統合して3次元的にグラフト鎖を配置し、電気的な素子を作成することが可能かどうかを判定することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

グラフト重合は図1に示したような前照射法を採用した。真空中に設置した高分子試料

をイオンビームで照射する。このとき、カメラでビーム形状を観測しながら照射を行う。照射終了後、チェンバーをアルゴンでリークして、試料を大気中に取り出す。その後、モノマー溶液に浸潤し、グラフト重合を行った。モノマー溶液は主としてアクリル酸と蒸留水を1対1で混合した溶液を用いた。典型的なグラフト重合条件は、摂氏40度、15分とした。照射部分の基板高分子の重量に対するグラフト鎖の導入量をグラフト率 D_g とした。

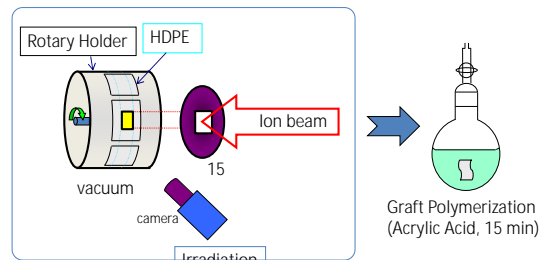


図1 イオンビームグラフト重合法

(1) 高分子フィルム中への導電領域の導入

高分子中に導電領域が導入できるかどうかを調べるために、高密度ポリエチレンを陽子ビームで照射し、グラフト重合を行った。

ポリアクリル酸領域のゲル化

エネルギーが2 MeV, 1 MeV, 0.6 MeV の陽子ビームで高密度ポリエチレンを照射した。その時のフルエンスは $2.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ とした。アクリル酸を用いてグラフト重合を行った。グラフト重合した部分に蒸留水を含ませ、四端子法で抵抗を測定し、導電率を求める。

導電性ポリマーのグラフト重合

エネルギーが2 MeV の陽子ビームで高密度ポリエチレンをフルエンス $2.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ で照射した後、3,4 エチレンジオキシチオフェン(EDOT)モノマーを用いてグラフト重合を行った。その後グラフト重合した部分を観測した。

(2) 高分子の高フルエンス照射実験

グラフト率のフルエンス依存性

グラフト率とフルエンスの関係を調べた。これまでの研究から、グラフト率が最大となるフルエンスが存在し、その値は $2.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ であることがわかっている。ここでは、高フルエンスで照射した場合のグラフト鎖導入量(グラフト率)を求めるための実験を行った。HDPE を入射エネルギー2.0 MeV, フルエンス率 $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, フルエンス 0.25×10^{12} から $50 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の陽子で照射し、その後アクリル酸を用いてグラフト重合さ

せて、グラフト率を測定した。

電子スピン共鳴を用いたラジカル測定

上述の の原因を考察するために、イオンビーム照射後に高密度ポリエチレン内部に生成したラジカルを電子スピン共鳴装置 (ESR) で測定した。入射イオンのフルエンスを様々に変化させ、ESR スペクトルの形状を考慮してラジカル種の同定及びその量を測定した。

(3) マイクロイオンビームを用いたグラフト重合

本学タンデム加速器のマイクロビームライン末端に、照射チェンバーを設置した。内部には、1 μm 程度の刻みでターゲットを移動することができる x - y - z ステージを設置した。陽子ビームを生成して HDPE を照射後、グラフト重合を行った。この時、グラフト率が大きくなるように、フルエンス、フルエンス率、ビーム形状を調整して照射を行った。グラフト率を重量から求めるには照射面積が必要であるので、ターゲットを動かして、何本かの線分の領域を照射した。

(4) 銅イオン照射による導電性付与実験

ポリカーボネートを銅イオンでフルエンスが 10^{18} cm^{-2} 程度になるまで照射すると、導電性領域が生成することが知られている。そこで、マイクロイオンビームラインで、1 mm \times 2 mm 程度のビームを生成し、ポリカーボネートを照射した。その後大気中に取り出して、ポリカーボネート表面の抵抗を測定した。

4. 研究成果

(1) 高分子フィルム中への導電領域の導入

ポリアクリル酸領域のゲル化

グラフト重合したポリアクリル酸部分に蒸留水を含ませてゲル領域を作製した後、抵抗値を測定した。照射に用いた陽子のエネルギーは 2, 1, 0.6 MeV とした。HDPE の厚さは 50 μm であるので、2 MeV のイオンは HDPE を貫通している。この場合 HDPE の厚み方向全体にグラフト鎖が導入される。他のエネルギーの場合は陽子入射表面から飛程までの部分にグラフト鎖が導入される。表 1 に入射陽子イオンのエネルギー、HDPE 中での飛程、グラフト率 D_g 、抵抗値 R を示した。また、グラフト鎖が存在する照射部分の体積から求めた導電率 σ も表 1 に示した。

この結果から得られた導電率は、蒸留水よりも大きかった。電路として使用するには小さいが、蓄電領域として利用することができるかもしれない。また、蒸留水は数十分程度保持されることが分かった。長時間閉じ込めておくには、別のグラフト鎖を用いて蓋等を

する必要がある。

表 1 ポリアクリル酸ゲル領域の抵抗値と導電率

Ion Energy [MeV]	Range [mm]	D_g [%]	R [M Ω]	σ [$\mu\text{S/cm}$]
2	71.8	52	2	50
1	23.4	33	0.2	1200
0.6	10.5	29	0.2	2600

導電性ポリマーのグラフト重合

EDOT モノマーは重合禁止剤除去カラムを通した後、グラフト重合反応に使用した。グラフト率は数%であり誤差の範囲内であり、さらに導電性は見られなかった。しかし、イオンビーム照射部分が若干ではあるが、茶色く変色していたので、EDOT が若干ではあるがグラフト重合されたことを示唆している。EDOT をグラフト重合するときの重合条件の改善が必要である。

(2) 高分子の高フルエンス照射実験

グラフト率のフルエンス依存性

陽子フルエンスの増加に伴い、グラフト率は増加していき、フルエンス $2.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ でグラフト率は最も大きくなった。そして、フルエンス $2.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ を超えると、フルエンスの増加に伴いグラフト率が低下した。

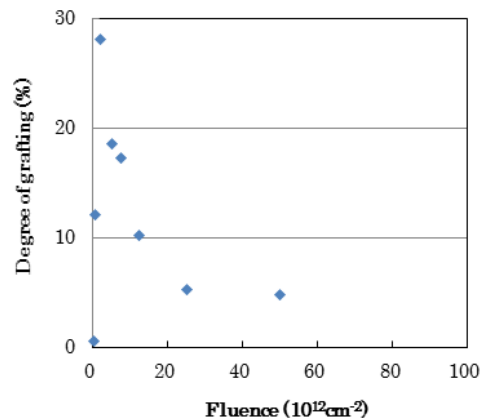


図 2 グラフト率の入射フルエンス依存性

以上のことから、高フルエンス照射を行うことによって、グラフト重合されない領域を生成することができるのではないかと考えた。実際に高フルエンス照射を行った後に $2.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ のフルエンスで照射を行ったところ、高フルエンスで照射された部分はグラフト重合されなかった。ポリマーシート中に着目するラジカルを 3 次元的に配置する場合には、高フルエンス照射を利用し、導入部分、特に深さ方向分布を制限することができ

ることがわかった。

電子スピン共鳴を用いたラジカル測定

2 MeV の陽子で HDPE を照射し、HDPE 内部に生成したラジカルを ESR 装置で測定した。照射後の HDPE 内部には何種類かのラジカルが存在する。図 3 に合算したラジカル密度と、スペクトルから分離したアルキルラジカル成分のフルエンス依存性を示した。グラフト重合の起点となるのはアルキルラジカルのみである。ESR 測定より求めた合算したラジカル密度はフルエンスの増加と共に大きくなった。スペクトル形状から、フルエンスが大きくなるとペルオキシラジカルが支配的となっていることがわかった。アルキルラジカル成分はフルエンスの増加と共に減少した。これは高フルエンス照射において、グラフト率が減少することに一致している。そして、フルエンスが大きい場合は照射時間が長いため、その間に真空中に存在する微量の酸素がアルキルラジカルに結合しているということがわかった。

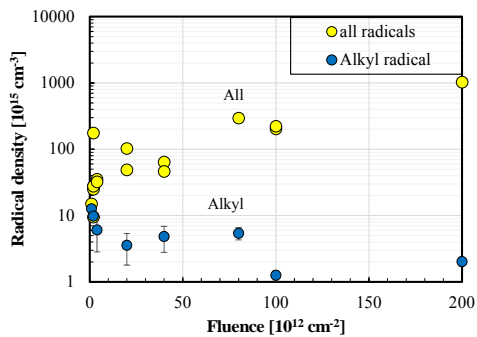


図 3 ラジカル密度のフルエンス依存性

(3) マイクロイオンビームを用いたグラフト重合

直径が 100 μm 程度のマイクロビームを生成し、ターゲットを移動させながら照射を行った。HDPE 上に照射部分は線状になる。

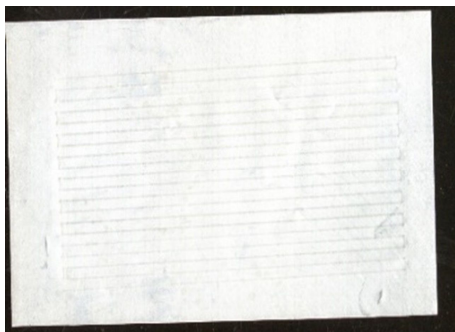


図 4 マイクロイオンビームを用いたグラフト重合後の HDPE の写真

グラフト率は数十パーセントと小さいものの、重合された部分を目視で観測することができた。結果の一例を図 4 に示した。図中で横方向に 4 cm の線が縦方向に 20 本並んでいることがわかる。この部分がグラフト鎖領域である。細かいビームを用いても従来通りグラフト重合ができることがわかった。このことから、イオンビームの照射位置を制御することによって、基板となる高分子シート内部の表面近傍に機能を持ったグラフト鎖をマイクロメートルオーダーで導入することが可能となった。

(4) 銅イオン照射による導電性付与実験

銅マイクロイオンビームでポリカーボネートを照射した後、表面の抵抗値を測定した。フルエンスが 10^{17} cm^{-2} 以上で数 M Ω の抵抗値を測定することができた。フルエンスが 10^{18} cm^{-2} の場合は数百 k Ω 程度の抵抗値が測定され、導電性を持つ領域が形成されたことがわかった。この現象を応用すると、ポリマーシート中の電気路または、電気デバイスを形成するための抵抗器として利用することができる。また、同様な導電性が生じる現象は $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 程度の銅イオンビーム照射でも確認できた。

以上のことから、機能を持ったグラフト鎖を基板高分子シート内部の任意の場所にマイクロメートルオーダーで 3 次元的に導入することができることが分かった。また、絶縁体である高分子材料に導電性を付加することができるので、イオンビームグラフト重合法を電気的な素子を作成するために応用することが可能であることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

A. Taniike, Y. Hirooka, N. Nakanishi, R. Nakamura, Y. Furuyama, High fluence irradiation effect on the ion beam graft polymerization, Nucl. Inst. Meth. B, 査読有, 331, 2014, pp 191-195

〔学会発表〕(計 8 件)

日下 柊吾, 中西 孝彰, 谷池 晃, 古山 雄一, その場イオンビームグラフト重合のための高真空中へのモノマー導入実験, 日本原子力学会, 2015.3.22, 茨城大学 (茨城県)

A. Taniike, R. Nakamura, S. Kusaka, Y. Hirooka, N. Nakanishi, Y. Furuyama,

Application of the ion beam graft polymerization method to the thin film diagnosis, 26th International conference on Nuclear Tracks in Solid, 2014.9.18, Kobe(Japan)

中西 孝彰, 谷池 晃, 日下 柊吾, 古山 雄一, グラフト鎖領域幅のイオンビーム径依存性に関する研究, 日本原子力学会, 2014.9.8, 京都大学(京都府)

A. Taniike, Y. Hirooka, N. Nakanishi, R. Nakamura, Y. Furuyama, High fluence irradiation effect on the ion beam graft polymerization method, 11th European Conference on Accelerators in Applied Res. and Tech., 2013.9.9, Namur(Belgium)

谷池 晃, 中西 孝彰, 古山 雄一, ポリエチレン中のイオンビーム誘起ラジカル種とグラフト率の関係, 日本原子力学会, 2014.3.27, 東京都市大学(東京都)

谷池 晃, 廣岡 優也, 中村 来人, 古山 雄一, イオンビームグラフト重合法で作製したポリマーの導電率測定, 日本原子力学会, 2012.9.19, 広島大学(広島県)

廣岡 優也, 谷池 晃, 中村 来人, 古山 雄一, イオンビームグラフト重合法を用いたポリマーシート内部のグラフト鎖層の作製, 日本原子力学会, 2012.9.19, 広島大学(広島県)

中村 来人, 谷池 晃, 廣岡 優也, 古山 雄一, 薄膜内部診断のためのイオンビームグラフト重合法の性能評価~厚さ方向の空孔径とグラフト鎖領域の大きさの関係~, 日本原子力学会, 2012.9.19, 広島大学(広島県)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.research.kobe-u.ac.jp/fmsc-pbe/rokou.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷池 晃 (TANIIKE, Akira)
神戸大学・大学院海事科学研究科・准教授
研究者番号: 50283916