低温プラズマプロセスによるイオン導電性薄膜の作製

小久見 善八・内本 喜晴・竹原 善一郎

京都大学 工学部 工業化学科 ☎ 606 京都市左京区吉田本町

Preparation of Ionically Conductive Thin Polymer Films by Low Temperature Plasma Process

Zempachi Ogumi, Yoshiharu Uchimoto, Zen-ichiro Takehara

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Kyoto University, Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan

Ultra-thin, uniform, pinhole-free ionically conductive polymer films having fixed ion-exchange groups were prepared by plasma polymerization. Monovalent cation perm-selective membranes were prepared by depositing an ultra-thin anionic exchange layer containing fixed pyridine rings on cation exchange membrane surface. The thin solid polymer electrolyte films with single mobile species having fixed sulfonic acid groups or carboxylic acid groups were also prepared.

key words : plasma polymerization, solid polymer electrolyte, thin film, ion-exchange membrane, ionic conductivity, perm-selectivity

1. はじめに

最近、低温プラズマプロセスを用いた新機能材料の合成、特に新規薄膜材料の作製に関する研究が盛んに行なわれている。その中でもプラズマ重合法は、有機分子を低温プラズマにさらして基板上に重合物薄膜を作製する方法であり、これまでに表面保護膜、光学材料、酸素富化膜などへの応用が活発になされている¹⁻⁶⁾。しかしながら、プラズマ重合法ではのちに述べるように、重合条件が過酷であり、いかにして反応を制御するかが問題となり、所望の膜を得ることは難しい。

イオン導電性膜は、さまざまな電気化学プロセスに適用されており、薄膜化によってさらなる高機能化が期待されている。ここでは、筆者らの行なっているプラズマ重合膜中にイオン導電種を固定し、さらに高い機能をもった薄膜の作製にプラズマ重合法を適用した例に焦点を絞って述べる。

2. プラズマ重合とは

2.1 プラズマ重合装置

プラズマ重合法では気体を電離させて、プラズマ状態を作ることが必要となるが、グロー放電が多く採用されている。グロー放電の発生方法としては主に、1) 直流グロー放電、2) 誘導結合型高周波放電、3) 容量結合型高周波放電、4) マイクロ波放電があげられる。誘導結合型高周波放電は、放電管の外部にコイルを巻いて高周波電力を印加し、誘導起電力によって放電させるものであり、容量結合型高周波放電は2枚ないしは複数の電極間に高周波電力を印加して放電させるものであり、電極を放電管内部に置く内部電極方式と、外部に置く外部電極方式に分けられる。マイクロ波放電はマグネトロンによってマイクロ波をつくり、導波管で放電部に導いて放電させるものである。

以下に述べる研究で用いられているのは、内部電極方式の容量結合型高周波放電であり、周波数は13.56 MHz

図1. プラズマ重合装置

1: Ar 2: モノマー 3: 流量計 4: 平行平板電極 5: 基板ホルダー 6: ピラニ真空計 7: 排気系 8: マッチングボックス 9: 高周波電源

である。図1に筆者らの用いている装置の模式図を示す⁷⁾。装置は、1) グロー放電を誘起し、基板が置かれる反応器、2) モノマーなどのガス導入系、3) 高周波電源、4) 真空排気系によって構成されている。

2.2 プラズマ重合の機構

高周波を用いるプラズマ重合法では、一般に $10^{-1} \sim 10^0$ Torr の圧力で発生させた低温プラズマを用いている。圧力 0.1 Torr で電子温度は 10^4 K 程度、ガス温度は数百 K 程度である。これは低圧下で平均自由行程が長い、電子が加速されて高エネルギー状態になり、一方ガスは電子との衝突回数が少ないために低温のまま保たれる。このように低温プラズマ状態は、電子温度とガス温度が異なる非平衡状態にある。一般に電離度は 1% 以下の弱电離状態である。電子温度が高いために化学的に高活性で、しかもガス温度が低いので、モノマーが比較的熱破壊を受けにくい。したがって、この低温プラズマは有機分子をモノマーとしたプラズマ重合に適している。

プラズマ重合の反応機構は複雑であり、詳細には解明されていない。しかしながら、有機物のプラズマ中には通常イオン種、励起種以外に多量のラジカルが含まれており、ラジカルがメインの活性種であるという説が有力である。Yasuda らはプラズマ重合過程に一般の化学的重合過程と同じく、2重結合の開裂などによって連鎖的に進行するプラズマ開始重合過程の他に、いったんモノマーが原子オーダーに分解し、それが再構築されるとい

図2. CAP 機構

う過程を提案している⁸⁾。

開始過程：

再結合過程：

プラズマ開始重合過程：

ここで、 i と k は繰り返し単位の数であり、 $i = k = 1$ の場合はモノマーとなる。

プラズマ重合においては、重合したポリマーがプラズマにさらされているため、重合過程だけでなくポリマーが活性種によって攻撃をうけてガス状生成物になる過程（アブレーション・Ablation）も存在する⁸⁾。Yasuda が提案した CAP (Competitive Ablation and Polymerization) 機構を図2に示す。重合過程はプラズマ開始重合とプラズマ重合、そしてアブレーションのバランスによって決まる。このようにプラズマ重合では、モノマーがいったん原子オーダーに分解する過程や、アブレーション過程が存在するために、モノマーの構造と生成したポリマーの構造が異なっている場合が多い。

図3. エチレンのプラズマ重合特性およびポリマーの形態の重合パラメーター依存性

2.3 プラズマ重合の特徴

プラズマ重合膜の特徴には、1) 均一である (数 nm $\sim$ 1 μ m), 2) ピンホールがない, 3) 比較的大面積のコーティングが可能である, 4) 気体中での活性種のランダム運動が盛んであるので, 立体物でも比較的回り込みよくコーティングが可能である, などが挙げられる。モノマー, プラズマパラメーターを連続的, 断続的に変えて異なった性質の膜を nm オーダーで積層化して作製することも原理的に可能である。

さきに述べた特徴は一般的なものであり, プラズマパラメーターを変えることによって, さまざまな形態の膜を作製することが可能となる。図3は, Kobayashi らによって報告された, エチレンをモノマーとして用いた場合のポリマーの形態の圧力, モノマー流量, 放電電力依存性を示している⁹⁾。これらを変化させることによって, 油状の生成物から薄膜, さらに粉末へとさまざまに形態を変えることができることが示されている。硬い薄膜は流量が大きく圧力が低い領域で生成している。プラズマ重合のパラメーターとしては, その他に反応容器形状, 基板位置 (放電電極下部に基板を置くアフターグロー法など), 放電周波数などがあり, できる重合物の性質はこれらによって左右されるために制御が難しい。これは逆に, これらのパラメーターを制御することによって, さまざまな性質のポリマーを作製できることを意味している。

3. イオン性基の固定とその電気化学的応用

3.1 アニオン交換性薄膜の作製とそれを用いた一価イオン選択透過性膜の作製

上に述べたように, 一般にプラズマ重合法においては, 出発モノマーと生成するプラズマ重合ポリマーの構造が大きく異なる場合が多い。そこで, いかにして分子設計を行ない, 官能基を導入するかが問題となる。

イオン性官能基をもったプラズマ重合膜を作製する場合, 導入する官能基としてはアニオン交換基, カチオン交換基が考えられる。最初にアニオン交換基を膜中に導入した例について述べる。アニオン交換基としてはそのイオン解離能が大きいために, 通常第4級アンモニウム基が用いられる場合が多い。これを導入するためにまず, アミノ基の膜中への固定が試みられている。Inagaki らはアミノ基のプラズマ中での分解を抑えるために, プラズマ中でより分解・重合しやすいビニル基や Si-C 結合をもつアミン化合物をモノマーとして用いた^{10, 11)}。この膜は湿度センサとしての応用が試みられている。また Sakata らは, 類似のモノマーを用いて酸性水溶液中でアニオン交換能を持つ薄膜の作製を行なっている¹²⁾。

ビリジン類も4級化してアニオン交換基とすることができ, 4-ビニルビリジンをモノマーとして用いてアニオン交換性薄膜を作製し, さらにその薄膜をカチオン交換膜ナフィオン表面に積層して, カチオン交換膜の一価多価イオン間の一価イオン選択透過性の向上が図られた^{13, 14)}。イオン交換膜は, 異符号イオン (アニオン-カチオン) 間の選択性は高いが, 同符号イオン間の選択性は高いとはいえない。そのために, イオン交換膜を実際の電気化学プロセスに応用した場合, さまざまな問題が生じる。たとえば電力貯蔵用の電池として注目されているレドックスフロー電池の隔膜として用いた場合, HCl 溶液中に溶けた $\text{Fe}^{2+}/^{3+}$, $\text{Cr}^{2+}/^{3+}$ が膜中を相互拡散し, 電池性能の低下をもたらす。プロトンのみが膜中を透過することができ一価イオン選択透過膜を隔膜として用いれば, 多価イオンである $\text{Fe}^{2+}/^{3+}$, $\text{Cr}^{2+}/^{3+}$ が膜中を透過せず, この低下を防ぐことができる¹⁵⁾。また, 食塩電解においても Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} などの多価イオンが膜中に侵入すると, イオン交換膜の固定イオンとの静電的なインターアクションが Na^+ よりも強いために強く結合し, 膜の実効イオン交換容量を低下させて効率の低下を招く。

目的とされた一価イオン選択透過性膜の選択透過性発

図4. 一価イオン選択透過性発現の原理

図5. プロトン輸率と膜抵抗の印加電力依存性

平均膜厚: 0.22 μm プラズマ重合条件: 圧力 67 Pa
Ar 流量: 10 cm^3 (STP)/min モノマー流量: 5 cm^3 (STP)/min

現の原理を図4に示す。作製された複合膜は、カチオン交換膜の表面を均一なアニオン交換性薄膜 (0.3 μm 以下) で覆っている。この複合膜では多価カチオンはアニオン交換層に固定されたカチオンからの静電的反発のために、アニオン交換性薄膜層を透過できない。一方、一価カチオンはその反発が小さいため、比較的容易にこの

層を透過できる。結果として一価イオンのみが膜を透過することになる。アニオンは、カチオン交換膜によって透過が抑制される。この膜では、アニオン交換性薄膜の交換基の種類、濃度、層の厚さが膜の性能に大きな影響を与える。一価イオン選択性は $\text{Fe}^{2+}-\text{H}^{+}-\text{Cl}^{-}$ 系での Fe^{2+} イオンの輸率を測定することによって評価された。

図6. カルボン酸基を固定した高分子固体電解質薄膜の作製手順

モノマーとして4-ビニルピリジンを用い、カチオン交換膜ナフィオン表面に $0.22 \mu\text{m}$ のプラズマ重合膜を作製した。IR 測定より、モノマー中のビニル基が完全に消失し、新たにニトリル基、アミノ基の吸収が現われた。これはさきに述べたモノマー中のビニル基が、ラジカル的に重合するいわゆるプラズマ開始重合の寄与が大きいことを示すとともに、モノマーの分解も同時に起こっていることを示している。モノマーの分解は、印加電力が増すことより顕著になった。

図5に示すように、膜抵抗は増大するが、 Fe^{2+} イオンの輸率が減少し、一価イオンが選択的に複合膜を透過していることがわかる。高印加電力での膜抵抗の増大は、モノマーの分解によるものと考えられる。

3.2 膜中にカルボン酸基を固定したリチウムイオン導電性高分子固体電解質薄膜の作製

つぎに、カチオン交換性薄膜の作製について述べる。カチオン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基が考えられる。プラズマ中では含酸素官能基は分解しやすいため、カチオン交換基の導入は、アニオン交換基の

場合と比較して困難である。

最近、エーテル酸素とアルカリ金属塩からなる高分子固体電解質が、室温で比較的高い導電率を示すことが報告され^{16, 17)}、これらの高分子固体電解質をリチウム電池などの電気化学デバイス用の電解質とする可能性が追求されてきている。しかし、この系ではアニオン、カチオンのいずれもイオン導電に関与していることが報告されている¹⁸⁾。アニオン、カチオンのいずれもが動きうると、電気化学デバイスの電解質として用いた場合、高分子固体電解質内部の電荷分布の不均一にもとづく分極が起こってデバイスの内部抵抗が増大する。そこでアニオン種を高分子主鎖に固定することが望まれる。

また、高分子固体電解質のイオン導電率は室温で一般に、 10^{-5} – $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 程度であり、液体電解質と比較してかなり低いのが現状であり、実効抵抗を下げるためには薄膜化が望まれる。そこでカルボン酸基を膜中に固定し、リチウムイオンのみが伝導する非水系リチウムイオン導電性高分子固体電解質薄膜の作製が目指された¹⁹⁾。

カルボン酸を膜中に固定した薄膜の作製手順を図6に

図 7. カルボン酸基を固定した高分子固体電解質薄膜のイオン導電率の温度依存性
(a) 0.4%, (b) 0.2%, (c) 0.1% Li⁺含有

図 9. スルホン酸系カチオン交換薄膜のカリウムイオン輸率と膜抵抗の膜厚依存性

図 8. スルホン酸基を固定した高分子固体電解質薄膜のイオン導電率の温度依存性
(a) 0.3% Li⁺+10% PEO, (b) 0.1% Li⁺+10% PEO 含有

離を促進させる。またシロキサン基は重合膜のガラス転移温度を低下させ、プラズマ重合ポリマーのセグメント運動を活性化させ、イオンの移動度を増大させる。高いイオン導電性を得るためにはこのセグメント運動が重要である。したがって、プラズマ重合でもこの運動を阻害しない膜を作製することが望まれる。

まず基板上に厚さ 0.5 μm のプラズマ重合膜を堆積させる。その上にスプレー法によってヨウ化リチウム層を積層し、さらにその上に厚さ 0.5 μm のプラズマ重合膜を堆積させた後、80°C、 10^{-3} Torr で処理して膜中にヨウ化リチウムを拡散させた。

プラズマ重合膜の IR 測定から得られた重合膜中にカルボン酸エステル基が固定されていることが確認された。この際のプラズマ重合条件は、0.3 Torr、5 W の温和な条件下で行なったので、モノマーの分解は顕著でなく、架橋もあまり進んでいない。このプラズマ重合膜とヨウ化リチウムを反応させることによってカルボン酸エステル基をカルボン酸リチウム塩に変換している。未反応のヨウ化リチウムが残存することを避けるために、膜中のカルボン酸エステルの 30~40% のみをリチウム塩

示す。重合モノマーとしてアクリル酸メチルとトリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシランを用い、両者の混合蒸気中でプラズマを誘起した。トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシランは、ドナー性の極性基であるエーテル基とシロキサン基を持つ。エーテル基はリチウムイオンに対して配位子として働き、リチウム塩のイオン解

図 10. ジュラガード (a) およびジュラガード上に析出させたプラズマ重合膜 (b) の表面 SEM 写真

に変換している。膜中に未反応のヨウ化リチウムが残留していないことが EPMA 測定、ヨウ素-デンプン法によって確かめられた。作製した高分子固体電解質の導電率を図 7 に示す。

3.3 膜中にスルホン酸基を固定したリチウムイオン導電性高分子固体電解質薄膜の作製

さきに述べたカルボン酸は弱酸であり、その塩の解離度が低く、高い導電率は期待できないと考えられる。そこでより解離しやすいスルホン酸基を膜中に固定することが試みられている^{20, 21)}。ホストポリマー鎖用のモノマーとしてオクタメチルシクロテトラシロキサン、スルホン酸基の供給源としてベンゼンスルホン酸メチルを用い、両者の混合蒸気中で重合を行った。重合膜の IR 測定の結果より、 $1,360$ および $1,180\text{ cm}^{-1}$ にスルホン酸エステルの逆対称伸縮振動、対称伸縮振動に基づく吸収が観察された。また ESCA S_{2p} スペクトルからも、膜中にスルホン酸エステル基が導入されていることが示された。これをヨウ化リチウムの炭酸プロピレン溶液中に浸漬して加水分解を行ない、スルホン酸リチウム塩に変換した。このスルホン酸固定膜はさきほど述べたカルボン酸基固定膜とは異なって、高分子鎖中にドナー性の極性基を含んでいない。そこでエチレンオキシドオリゴマー

(平均分子量 300) を複合化することにより、リチウムイオン導電性高分子固体電解質が作製された。図 8 にその導電率の温度依存性を示す。カルボン酸基固定膜よりも導電率が高いことがわかる。

3.4 スルホン酸系カチオン交換薄膜の作製

イオン交換膜はそのイオンの分離、識別の機能を利用して水電解、食塩電解、電気透析、燃料電池などの幅広い分野で応用されている。イオン交換膜の機能はドナン平衡が成り立っているイオン交換膜-溶液界面領域で発現されており²²⁾、薄膜化することはその機能を低下させることなく膜の抵抗を軽減することが可能となる。

モノマーとして 1,3-ブタジエンとベンゼンスルホン酸メチルとの混合蒸気中でプラズマ重合を行ない、カチオン交換薄膜の作製が行なわれている²³⁾。作製したプラズマ重合ポリマー鎖中に固定されたスルホン酸エステル基をヨウ化リチウムで処理することにより加水分解をおこなった。

図 9 に、作製したカチオン交換薄膜の膜抵抗とカチオン輸率を示している。プラズマ重合膜は多孔質ポリプロピレン膜ジュラガード上に堆積させられた。また、カチオン輸率は KCl 水溶液を用いた濃淡電池によって、カリウムイオンの静的輸率として評価した。抵抗は 0.5

M HCl 中で測定を行い、図には全体の抵抗から基板であるジュラガードの抵抗を差し引いた分をプラズマ重合膜の抵抗として示されている。カリウムイオンの輸率は 0.99 程度であり、良好なカチオン選択透過性を示している。この膜の導電率は、 $9.4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ と低いが、膜厚が $1 \mu\text{m}$ 以下と薄いために、実効抵抗としては低い値となっている。膜厚が $0.2 \mu\text{m}$ 以下ではカチオン輸率は基板である多孔質ポリプロピレン板と同じであるが、基板のポアサイズが約 $0.1 \mu\text{m}$ であるために、ポアを完全に塞ぐには $0.2 \mu\text{m}$ 程度の膜厚が必要と考えられる。

図 10 にプラズマ重合前後の基板の表面の SEM 写真を示している。基板のポアが完全に塞がっていることがわかる。

4. おわりに

これまでプラズマ重合法によってイオン導電種（アニオン交換基，カチオン交換基等）を膜中に固定したイオン導電性薄膜の作製について述べてきた。これらのイオン導電性薄膜は、リチウム電池，レドックスフロー電池，センサ，食塩電解などの電解プロセスなど幅広い分野での応用が期待される。

プラズマ重合法においては、電子が高エネルギーを持っているために、モノマーの分解が進行し、生成する重合物はモノマーの構造を反映しにくいという特徴を持っている。しかし、出発物質，プラズマパラメーターを制御して分子設計を行なうことによって、低抵抗で高選択性をもつ高機能性イオン導電性薄膜材料を作製することができ、さまざまな電気化学プロセスにおいて技術革新を起こす可能性が期待される。

参考文献

- 1) 長田義仁編著，「プラズマ重合」，東京化学同人 (1987)。
- 2) 電子材料編集部編，「超 LSI 時代のプラズマ化学」

工業調査会 (1983)。

- 3) 穂積啓一郎，高分子，**30**，114 (1981)。
- 4) 稲垣訓宏，高分子，**35**，764 (1986)。
- 5) 長田義仁，金属表面技術，**36**，434 (1985)。
- 6) H. Yasuda, J. Polym. Sci., Macromol. Rev., **16**, 199 (1981)。
- 7) Z. Ogumi, Y. Uchimoto, and Z. Takehara, J. Electrochem. Soc., **136**, 625 (1989)。
- 8) H. Yasuda and T. Hse, Surf. Sci., **76**, 232 (1978)。
- 9) H. Kobayashi, A. T. Bell, and M. Shen, J. Macromol. Sci. Chem., **A8**, 373 (1974)。
- 10) N. Inagaki and K. Oh-ishi, J Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **23**, 1445 (1985)。
- 11) N. Inagaki, Thin Solid Films, **118**, 225 (1984)。
- 12) J. Sakata and M. Wada, J. Appl. Polym. Sci., **35**, 875 (1988)。
- 13) Z. Ogumi, Y. Uchimoto, M. Tsujikawa, and Z. Takehara, J. Electrochem. Soc., **136**, 1247 (1989)。
- 14) Z. Ogumi, Y. Uchimoto, M. Tsujikawa, Z. Takehara, and F. R. Foulkes, J. Electrochem. Soc., **137**, 1430 (1990)。
- 15) H. Ohya, K. Emori, T. Ohto, Y. Negishi, and K. Matsumoto, Denki Kagaku, **53**, 462 (1985)。
- 16) D. E. Fenton, J. M. Parker, and P. V. Wright, Polymer, **14**, 589 (1973)。
- 17) M. B. Armand, J. M. Chabagno, and M. J. Duclot, "Fast Ion Transport in Solids," P. Vashista, J. N. Mundy, and G. K. Shenoy, Editors, p. 131, Elsevier Pub. Co., New York (1979)。
- 18) A. Bouridah, F. Dalard, D. Reroo, and M. B. Armand, J. Appl. Electrochem., **17**, 625 (1987)。
- 19) Y. Uchimoto, Z. Ogumi, and Z. Takehara, Solid State Ionics, **40/41**, 624 (1990)。
- 20) Z. Ogumi, Y. Uchimoto, and Z. Takehara, Chem. Lett., **1988**, 1811 (1988)。
- 21) Z. Ogumi, Y. Uchimoto, Z. Takehara, and F. R. Foulkes, J. Electrochem. Soc., **137**, 29 (1990)。
- 22) F. Helfferich, "Ion Exchange," McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1962)。
- 23) Z. Ogumi, Y. Uchimoto, K. Yasuda, and Z. Takehara, Chem. Lett., **1990**, 953 (1990)。

(受付 1990 年 8 月 3 日)