

分離膜のナノ貫通孔径を選択的に測定する水銀透過法

吉本 茂

材料物性研究部

要 旨 サステナブルな社会の実現において、優れた透過性能を持つ膜による省エネで低コストな分離・精製技術の開発がエネルギー、半導体、医療など様々な分野で期待されている。膜の透過性能は細孔構造に支配されるため、高度化した細孔構造を評価するための技術が重要となる。ここでは、東レリサーチセンターが独自に開発した水銀透過法の概要、及び既存手法との比較事例を通じて、水銀透過法が機能層のナノ貫通孔径を選択的に評価可能な手法であることを紹介する。

1. はじめに

半導体分野におけるフォトリソグロブ精製や水の浄化、医療分野における人工透析やウィルス除去等では、目的物質の選択的な透過(分離)が重要である。現在、分離対象である液体や気体を選択的に透過させる分離膜として、対象物質のサイズに合わせてサブナノメートルからマイクロメートルの細孔を内部に多く備えた多孔質膜が実用化されている。

分離膜の性能は、膜のもつ細孔の形状や直径などの細孔構造に左右される。IUPAC による細孔形状の分類¹⁾では、孔同士が互いにつながることで材料を貫通した「貫通孔 (through pore)」、孔の一端が表面で他端が固体で囲まれた「閉塞孔 (blind pore)」、孔全体が固体に囲まれて材料表面に露出していない「閉孔 (closed pore)」に大別され、これらの内、「貫通孔」が膜の透過性能を支配する (図 1)。さらに、細孔の直径を透過させたい目的物質より大きく、除去したい不純物より小さくするなど、目的に合わせて精密に調整することで、優れた膜性能が付与される。

また、膜を薄く(透過経路となる貫通孔を短く)することは高透過性発現に有効となる一方で、膜強度低下により破れやすくなるなどの問題が生じる。そのため、目的物質を選択的かつ、高効率で透過可能な膜では、

可能な限り薄くした分離機能層と、強度を得るための支持層からなる積層構造や非対称構造が採用されている。このような高度な細孔構造を備えた膜では、膜全体ではなく性能発現に関わる分離機能層の貫通孔のみを選択的に調べる技術が必要となる。

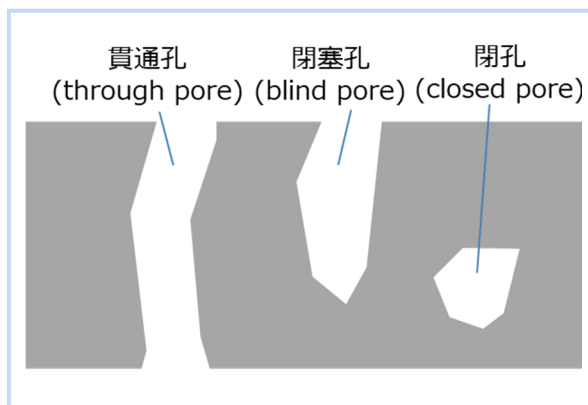


図 1 IUPAC による細孔形状の分類¹⁾

膜全体の細孔構造を調べる国際標準規格として、水銀圧入法²⁾や窒素ガス吸着法^{3,4)}があるが、これら従来法では、貫通孔、及び閉塞孔を区別なく捉えてしまう⁵⁾。加えて、分離機能層が非常に薄く表層に設計された膜では、調べたい表層の構造情報が内部の構造情報に埋もれてしまって抽出できない場合もある。

貫通孔、かつ緻密な分離機能層を選択的に捉える測定方法として、バブルポイント法がある⁶⁾。バブルポイント法は、液体に濡れた多孔質膜において、与えた空