

2006年5月22日
独立行政法人 理化学研究所

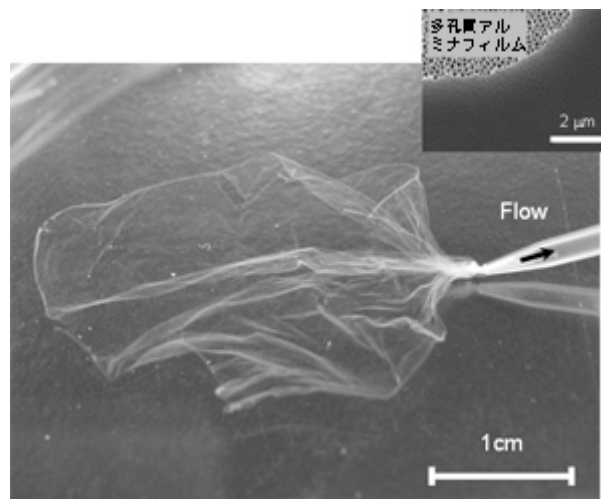
ナノの厚みとマクロな面積を持つ「巨大ナノ膜」の作製に成功

- シルコニアと架橋アクリルポリマーを原料に光重合で -

「表面を覆う薄い物質は？」という問いの答えは「膜」。薄皮饅頭といえはもう少しイメージが膨らむでしょうか？この膜は、液晶テレビ、家庭用の浄水器フィルターなどいまや日常生活には欠かせないものになっています。海水から真水を生み出すための救世主として、「膜」が研究・開発のターゲットとなり、新たな産業を生み出すなど、膜はさまざまな産業の発展のキーテクノロジーとなっています。

膜開発の目標は、薄くて、丈夫で、どのような形にもすることができる柔軟性を持つ膜をつくることです。フロンティア研究システムトポケミカルデザイン研究チームらは、厚さ30ナノメートル、大きさが数センチ角という「巨大ナノ膜」の製造に成功しました。この膜は、ナノの厚みとマクロな面積を持つ初めての膜の誕生となります。

膜の薄さは細胞をつくっている細胞膜並みで、丈夫で、柔らかさも十分という世界チャンピオンといえる機能を持ちます。海水の淡水化、高性能の燃料電池開発に革新をもたらすばかりか、人工細胞への用途も十分で、エネルギー、環境、バイオなど広い分野に大きな影響を与えます。



(写真) スポイトに吸い込まれても破れない「巨大ナノ膜」(下)とその表面の電子顕微鏡写真(上)

2006年5月22日
独立行政法人 理化学研究所

ナノの厚みとマクロな面積を持つ「巨大ナノ膜」の作製に成功

- ジルコニアと架橋アクリルポリマーを原料に光重合で -

◇ポイント◇

- ・有機ポリマーとセラミックの複合ネットワーク構造で高強度も達成
- ・30 ナノメートル以下の極限的な薄さ、無欠陥、フレキシブル、変形も自在
- ・バイオ、エネルギー、環境への応用展開の可能性

独立行政法人理化学研究所（野依良治理事長）は、30 ナノメートルという極限的な薄さでありながら、数センチ角以上のサイズを持つ巨大なナノ薄膜の開発に成功しました。この膜の大きさは厚さの100万倍にも達し、丈夫で柔軟性に富み、ナノレベルの薄さとそれに比べて広大な面積を両立させた世界で初めての丈夫な膜です。理研フロンティア研究システム（玉尾皓平システム長）時空間機能材料研究グループ トポケミカルデザイン研究チーム（国武豊喜グループディレクター兼チームリーダー）のRichard Vendamme（リシャール・バンダーン）研究員（日本学術振興会 外国人特別研究員）、国武豊喜チームリーダー（北九州市立大学副学長）、尾上慎弥客員研究員（協立化学産業㈱）と中尾愛子中央研究所ビームアプリケーションチーム副チームリーダーらの研究成果です。

この新たな「膜」は、原料にジルコニアと橋架アクリルポリマーを使ったもので、2種の重合反応を同時に進めることにより、セラミックスの網目と有機ポリマーの網目が互いに絡み合っている「IPN（入れ子型ネットワーク）」*1と呼ぶユニークな構造が超薄膜の中に存在します。そのため、30 ナノメートルという極限的な薄さにも関わらず数センチメートル角というマクロなサイズで安定となり、102メガパスカルという十分な強度を持ち、かつきわめて柔軟な特徴を示します。膜厚は、10 ナノメートル程度まで薄くすることに成功しており、細胞膜やそこに含まれるたんぱく分子のサイズに近い値となっています。このため、細胞膜機能を人工的に大面積で展開する研究が今後可能となります。つまり、これまで微粒子やリポソームなどの生物の分子機能はミクロな個々の分散体として利用されるにとどまっていたが、これをマクロな形で直接利用することが可能になるのです。

また、薄膜開発の大きなターゲットになっている、特定の物質だけを選択的にしかも高効率で透過させる機能を持った膜の製造を可能とするもので、海水の淡水化や高性能燃料電池の開発に革新をもたらすことが期待できます。

同研究グループは、有機・無機超薄膜の研究で世界をリードしてきましたが、今回の成果は、これまでの基礎的な研究が実用的なポテンシャルを持つまでに発展したことを示します。

本研究成果は、英国の科学雑誌『*Nature Materials*』6月号に掲載され、同号の表紙を飾る予定です。また、それに先立ち5月21日付けオンライン版に掲載されます。

1. 背景

液晶テレビ、センサー、浄水器をはじめ、化学工場でのさまざまな物質の分離、さらには海水の淡水化など、「膜」は多くの場面で使われ続け、いまや日常生活だけでなく多くの産業にとって欠くことのできない材料の一つとなっています。このような「膜」に求められる性能は、大面積であっても穴などの欠陥がないこと、出来るだけ薄いこと、強度が十分で簡単に破れないこと、さまざまな利用に耐えること、必要に応じた機能を組み込むことが容易であることなどです。特に、膜の厚みを薄くしてもその機能を十分に発揮することが重要ですが、長年の多くの研究開発の結果、膜の変形を防ぐ支持体がない場合には、1 ミクロン前後の厚みが実用的な限界とされていました。この厚みのため、例えば逆浸透法と呼ばれる海水淡水化のプラントでは、真水を製造するために「膜」に高い圧力を加えることが必要となり、高い圧力を加えるためのエネルギーコストを下げる事が出来ません。今後、世界的に最も不足する資源は「真水」と言われており、低いエネルギーコストで製造する手法の開発が望まれてもいます。このコスト問題を解決するということは、出来るだけ少ないエネルギーで海水から不純物を取り除き、真水を製造することができる「膜」を開発することといっても過言ではありません。

このように現在の実用膜が抱えている課題を解決するために、研究グループでは、無欠陥で高い強度を持ち、大面積の超薄膜の作製を研究の目標としてきました。これまで知られている中で最も薄い膜は、全ての生物が保有している細胞膜です。この細胞膜は、非常に巧妙な多くの機能を持っていながら、その厚みは、わずか2個分の分子のサイズ（5～10 ナノメートル）しかありません。しかし、細胞膜をこの厚さのまま大面積化することは不可能です。このため、大面積で10 ナノメートル程度の厚みを持ち、さまざまな機能を組み込みながらも丈夫で無欠陥というのが人工膜開発の極限の目標と考えてもよいでしょう。

2. 研究手法及び研究成果

開発した膜は、原料にセラミックの一種であるジルコニアと橋架けアクリルポリマーを使ったもので、この二つの材料が作り出す2種の分子ネットワークが互いに絡み合う「IPN (interpenetrating polymer network: 入れ子型ポリマーネットワーク)」を特徴とします。具体的には、それぞれの前駆体であるアクリルモノマーとジルコニウムアルコキシドを適切な量混合し、数十秒間、紫外光照射しながら薄膜製造で一般に使われる、スピコート^{*2}することで作製しました (図1)。

この一連の作業で、シリコンまたはガラス基板上に作成した犠牲層^{*3}は溶解性が高いので、基板をエタノールに浸すと犠牲層は容易に溶けて目的とするIPN超薄膜が基板から剥がれてエタノール中に浮かんでいきます (図2)。

この膜を多孔質アルミナフィルムに移しとり、走査型電子顕微鏡で観察すると、断面の観察から膜厚は35 ナノメートルであることがわかり (図3)、また表面の観察からは、一様で欠陥がないことが明らかとなりました (図4)。エタノール中に浮かんでいるこの膜 (4センチ×4センチ) を内径320 ミクロンのマイクロピペットで吸い込むと、膜全体が自然に折りたたまれて吸い込まれ、排出すると元のサイズを失うことなく出てくる柔軟性があります (図5)。すなわち、30,000分の1のサイズになって吸い込まれているという驚くべき柔軟性を示しました。また102メガパス

カルという十分な引張り強度も備えています。このような極度の柔軟性はこれまで知られていません。

3. 今後の期待

今回の手法で、膜厚数十ナノメートルという極限的な薄さに加え実用的な強度とサイズを持つ膜を作製出来ることが明らかになりました。この新しい方法を用いて、目的に応じたさまざまな機能をもつ超薄膜の開発が、新しい素材を使って加速することが期待できます。海水の淡水化や高性能燃料電池の開発は、特定の物質だけを選択的にかつ高効率で透過させる膜をいかに設計するかに懸かっています。本研究で確立された膜作成法は、このような機能膜を含む多くの高分子材料に応用できます。資源やエネルギーの分野での応用研究が急速に進むと期待しています。一方で、膜厚は10ナノメートル程度まで達しています。これは細胞膜やそこに含まれるたんぱく分子のサイズに近い値です。従って、生物が持っている細胞膜機能を人工的に大面積で展開する研究も進めることができます。つまり、これまで微粒子やリポソームなどマイクロな分散体として利用されてきた生物の分子機能を、マクロな形で直接に利用できるようになると期待できます。

ナノとマクロの両方の構造を併せ持った膜の応用は、バイオ、エネルギー、環境の広い分野で幅広く展開されることになるでしょう。

(問い合わせ先)

独立行政法人理化学研究所
フロンティア研究システム
時空間機能材料研究グループ
トポケミカルデザイン研究チーム
グループディレクター
チームリーダー

国武 豊喜

Tel : 048-467-9601 / Fax : 048-464-6391

フロンティア研究推進課

松下 知未

Tel : 048-467-9641 / Fax : 048-465-8048

(報道担当)

独立行政法人理化学研究所 広報室

Tel : 048-467-9272 / Fax : 048-462-4715

Mail : koho@riken.jp

<補足説明>

※1 IPN(interpenetrating polymer network:入れ子型ネットワーク)

2個以上の網目が分子スケールで少なくとも部分的に織り混ざっており、互いに共

有結合でつながっているわけではないが化学結合を切ることなしに分けることのできないポリマーをいう。

※2 スピンコーティング(スピコート)

高分子固体フィルムを作製する方法の一つ。半導体素子製造のためのリソグラフィで、レジストの塗布に使われる。高分子単独、あるいは高分子と分散させる機能性物質を溶媒に溶かし、この溶液を回転している基板の中心に滴下すると周辺部へひろがると同時に溶媒が蒸発し、基板上にフィルムが形成される。数十ナノメートル～数マイクロメートル程度の均質な薄膜を容易に作製することができる。

※3 犠牲層

後工程で除去することを前提に形成した層。部分的に膜を形成したり、あるいは二つの膜を分離する場合によく用いられる。

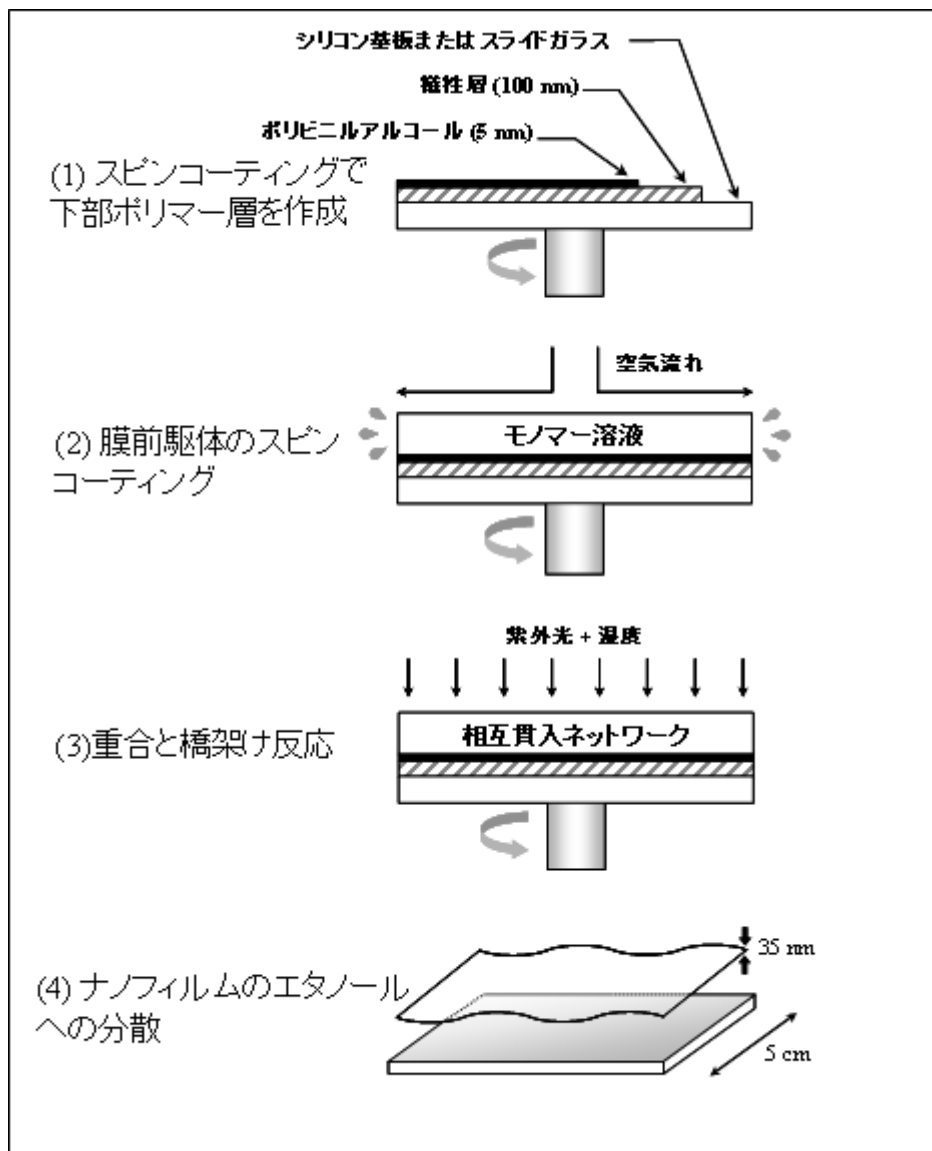


図1 超薄膜の作製方法

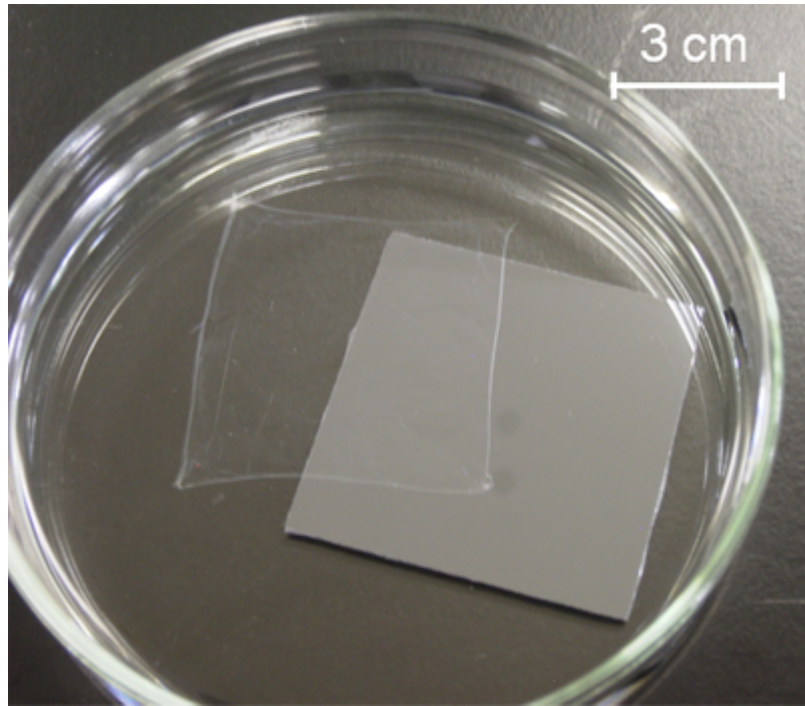


図2 超薄膜の生成

エタノール中で超薄膜が基板から分離した様子。

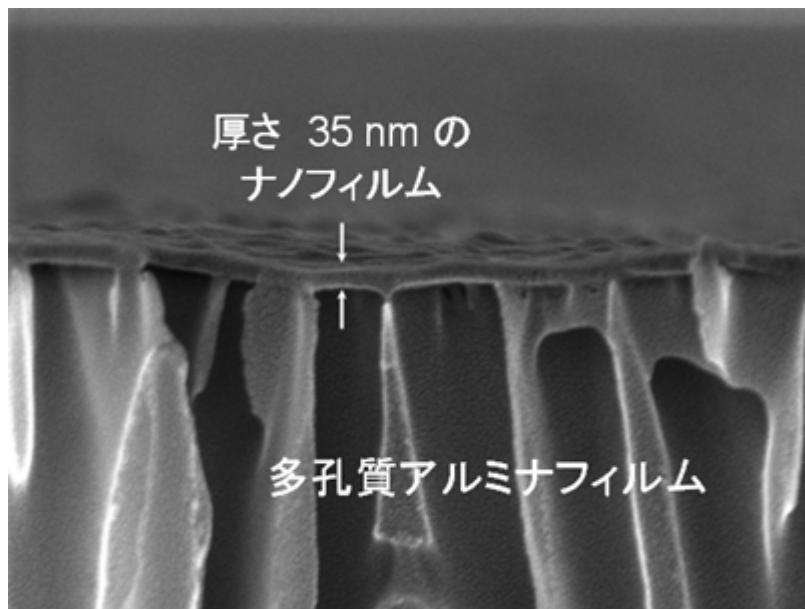


図3 生成した超薄膜の電子顕微鏡写真

35 ナノメートルの薄さの大薄膜が形成された。

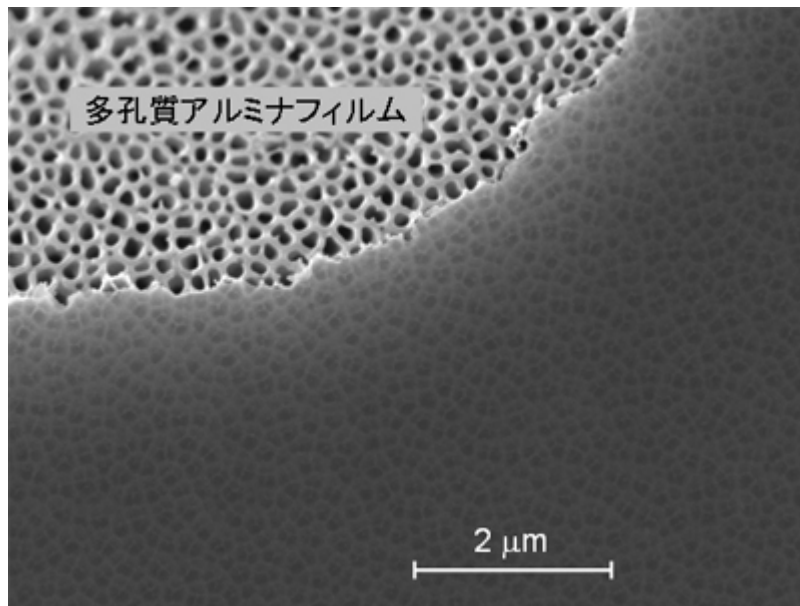


図4 生成した超薄膜の表面の電子顕微鏡写真
表面に欠陥が存在しない一様な膜が形成された。

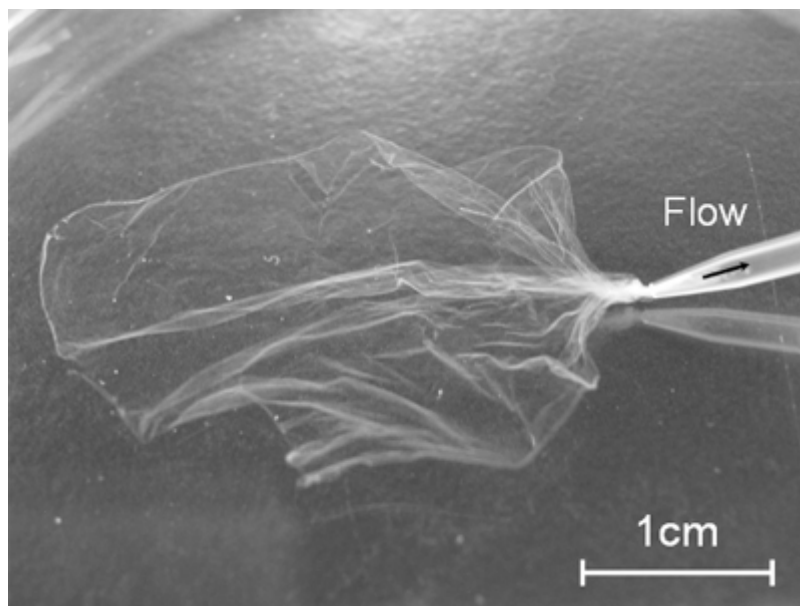


図5 膜強度の確認

作製した膜は、ピペットで吸い込んでから排出しても元のサイズを失うことなくでてくるほどの強度を持つ。

サイズ 4cm×4cm、膜厚 35nm