

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21710114

研究課題名（和文） 巨大ナノメンブレンの分離・輸送機能ナノ材料としての展開

研究課題名（英文） Giant Nanomembrane as a Transportation Material

研究代表者

渡邊 宏臣（WATANABE HIROHMI）

九州大学・先導物質科学研究所・特任准教授

研究者番号：30373385

研究成果の概要（和文）：

ナノの厚みの自己支持性ナノ薄膜（巨大ナノ薄膜）について、分離・輸送材料としての検討を行った。初めに、機械的強度の優れたエポキシ-シリカの複合材料から巨大ナノ薄膜を作製し、そのガス透過性の検討を行った。しかしながら膜の緻密さ不足の問題により、各種の気体透過性に大きな違いが見られず、同様な透過係数の値を示した。さらに、緻密性に優れたシリコン系高分子やポリ塩化ビニリデンの薄膜化も検討したが、機械強度不足などにより大面積での自己支持性の発現には至らなかった。次に、巨大ナノ薄膜を多孔質基板などへの貼り付けを試みた。その結果、それらの表面特性を巨大ナノ薄膜のそれへと変化できることが確認された。加えて、その他の特性、例えば機械的強度は基板が支配的であったことから、本手法により分離・透過に大きく寄与する表面状態のみを変化させることが可能であることが実証され、スキン層としての利用が期待される。

研究成果の概要（英文）：

The use of a giant nanomembrane as a nanometer-thick permselective membrane is described. First, an epoxy/silica composite nanomembrane was used for a gas permeable membrane. Although the permeability rate was fast, the permeation was performed without any selectivity due to the low density of the material. The fabrication of high density nanomembrane was unsuccessful due to the lack of the mechanical strength of the chosen polymers. Subsequently, the nanomembrane was used as a skin layer of the permselective membrane. A surface-functionalized nanomembrane was transferred on various substrates without any adhesives. The surface property of the processed material was identical to that of the surface-functionalized nanomembrane. In contrast, other physical properties such as the mechanical properties remain unchanged. The decal-like transfer of nanomembrane will become a powerful means for the fabrication of a skin layer of the permselective membrane.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

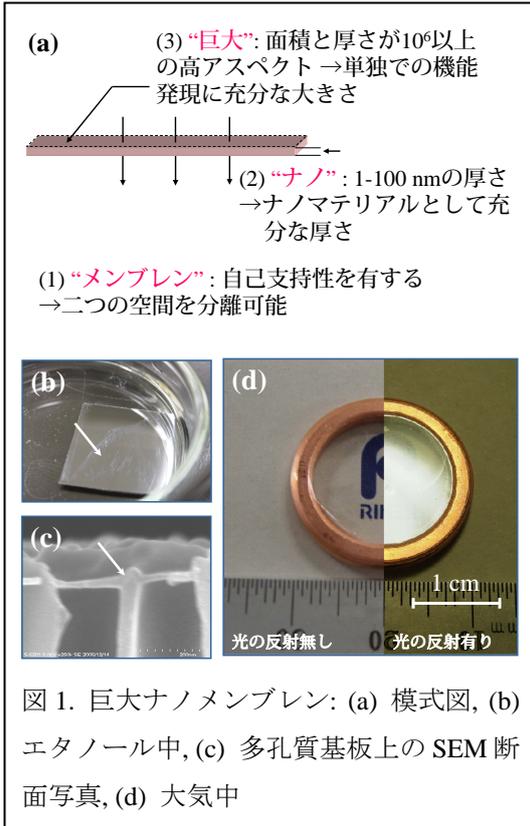
研究分野：表面・界面化学、薄膜、光化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料、ナノ薄膜、ナノステッカー、機能性薄膜、分離・輸送

1. 研究開始当初の背景

巨大ナノメンブレンとは、自己支持性(基板を取り除いてもその形態を保つことができる)を有し、膜厚が数 nm~数十 nm と超薄膜でありながら数センチ角以上のマクロな面積を有する材料である(図1)。この材料は、他のナノ微粒子やナノチューブなどとは異なり、1次元のみがナノサイズであることから、ナノ材料でありながらマクロな材料として取り扱えるというユニークな特性を有する。これにより、次世代のグリーンプロセスを支える分離プロセスなどに重要な役割を果たすと期待されている。



これまでの研究では、“どのようにして巨大ナノメンブレンを創製するか”について、主眼を置いて研究を行ってきた。その中で、機械的強度の優れた材料の使用が必要不可欠であるという、基本的な材料設計の指針を示した。極限的な薄さに加え、実用的な強度とサイズを持つ自己支持性の薄膜は、数多くのポリマー素材や無機素材、有機-無機ハイブリッド素材から作製可能となり、その作製技術はほぼ確立したと言える。そこで次に、“機能性ナノマテリアルとしての発展”へと着手し、巨大ナノメンブレンのナノマテリアルとしての有用性を示す必要が生じていた。

2. 研究の目的

巨大ナノメンブレンを用いた実現可能な機能性マテリアルは無数にある。そのため、機能化に際し、ナノメートル厚で大面積であ

る本材料の持つ意義を明確にし、それに準じたマテリアルの構築を優先的に行う必要がある。本材料の最大の特徴は、“ナノの領域で初めて発現しうる新機能や複合的な高次機能が、マクロなサイズとして取り扱える”点にある。そこで本研究では、“ナノの厚さ方向にイベントが起こり、かつ面積がその機能に関わるような機能を有したナノマテリアルの設計”を目的とした。具体的には、工業的に価値の高い酸素富化膜や水素分離膜などの**分離機能膜**や、生体膜を模した**輸送機能膜**を創製することにより、ナノの厚みでありながらマクロな面積を持つ本ナノ薄膜の特色が最大に発揮された機能性ナノマテリアルとする。資源やエネルギーの分野では、海水の淡水化の例に限らず選択的な物質透過や濃縮が極めて大きな技術的課題である。そしてその主題は、特定の物質だけを選択的かつ高効率に透過させる膜の設計、すなわち“高い透過速度と分離能の達成”にある。それらの観点から、超薄膜であるナノ薄膜は極めて有用な材料であり、低いエネルギーコストで物質透過や濃縮を行えるものと期待される。

3. 研究の方法

本研究の基本となる巨大ナノ薄膜の創製法について、その簡単な作製手順を図2に示す。ナノメンブレンは、(1) 基板への犠牲層の形成、(2) 続くスピコート法によるポリ

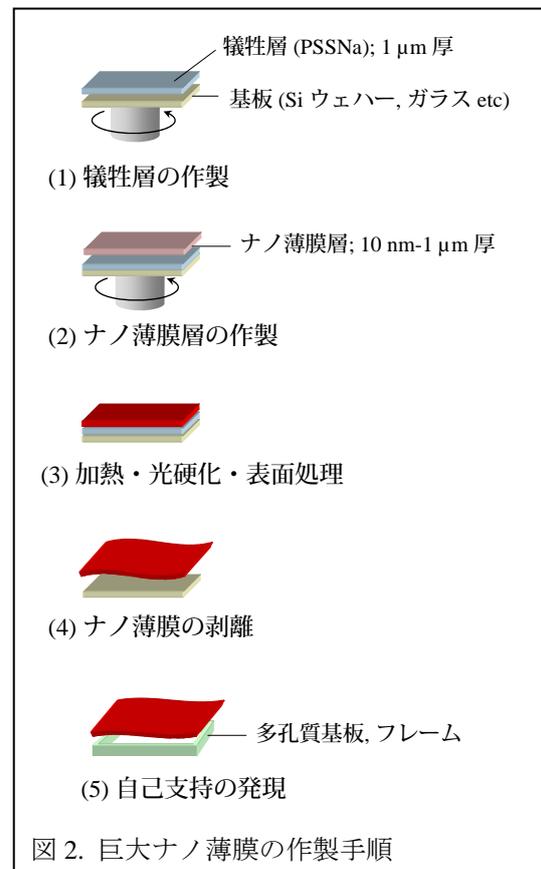


図2. 巨大ナノ薄膜の作製手順

マナーノ薄膜（巨大ナノ薄膜）層の形成、(3) 必要に応じて、加熱処理や光照射、あるいは表面修飾などの処理、(4) 犠牲層の除去による巨大ナノ薄膜の剥離、(5) 自己支持性の発現、という単純な5つのステップを経ることにより得られる。今回、犠牲層には水溶性のポリスチレンスルホン酸ナトリウム [PSSNa] を使用し、巨大ナノ薄膜を水面上に剥離させた。水の高い表面張力により巨大ナノ薄膜は水面上でテンションの張った状態で存在し、自己支持性の発現が容易となる。単離された巨大ナノ薄膜は、多孔質アルミナ基板などの多孔質基板やフレームに貼り付けて空気中に取り出し、その後の評価用サンプルとした。機械的特性については、巨大ナノ薄膜に特化した方法を用いて求めており、バルジテストにより“極限引っ張り強度”および“極限伸び”を、さらには座屈法 (SIEBIMM: strain-induced elastic buckling instability for mechanical measurement) により、ヤング率を求めた。

次に分離・透過能の発現についてであるが、ナノ薄膜の機能化手法は、(1) 膜そのものを機能化する方法に留まらず、(2) 機能性分子を埋め込む、あるいは(3) 機能性分子を表面にのせる、(4) 層構造にすることにより高次の機能を生成する、と極めて多様である。これらの手法を用いることにより、目的に応じた巨大ナノ薄膜の創製を試みた。

はじめに“膜そのものを機能化する方法”として、機能分子を埋め込んでいない単純な非多孔質ナノ薄膜について、その非特異的な自由拡散に基づくキャリヤガスの単純拡散 (simple diffusion) 挙動を調べ、気体分離膜としての可能性を検討した。具体的には、水面上に単離したさまざまな材料からなる巨大ナノ薄膜を、多孔質アルミナ基板上に貼り付けたものをサンプルとし、それをナノ薄膜に特化したガス透過試験機を用いて評価を行った。単独のものから混合ガスを含む各種のガスをキャリヤとして透過実験を行い、膜材料と分離能の基礎的な関係、例えば“膜素材の違いによる分離能の違い”や、“ナノ厚領域における膜厚と必要となる圧力の関係”についての解明を試みた。

次に、別の機能化手法として、特異的な機能層を表面にのせる手法を試みた。機能層をナノ薄膜上に形成することにより、自己支持性を持たないナノ構造体に、自己支持性を付与することができる。そこで、数十 nm 程度のパラジウム層を高周波スパッタにより巨大ナノ薄膜上に作製し、その水素分離能について評価を行った。

さらに、“他の基板の対する高い接着性”を生かした、巨大ナノ薄膜のスキン層としての利用では、表面処理を施した巨大ナノ薄膜を、多孔質アルミナ基板などに貼り付け、その表

面特性の変化や、材料としての力学特性などについて検討を行った。

4. 研究成果

“ナノ厚のガス分離膜”として、約 30 nm 程度のエポキシシリカからなるハイブリッド巨大ナノ薄膜を作製し、その気体透過性の検討を行った。具体的には、クレゾール型の多官能エポキシモノマーとアミノプロピルトリエトキシシランを、予め反応させたものをスピニングし、その後加熱を行い、シランカップリング剤の加水分解反応によりダブルネットワークを形成させたものである。ナノ薄膜のみをフレームなどに貼り付けただけでは、機械的強度は不十分であると考えられる。これは、自己支持を保つのみではなく、分離・透過の際の動的な圧力変化に耐える必要があるためである。そこで、多孔質アルミナ基板を保持基板として、その上に巨大ナノ薄膜を貼り付けたものをサンプルとした。それをガス透過用の上下2つのセルの間に挟み込み、一方を減圧とすることにより、その圧力変動の時間依存性を測定した。各種ガス（窒素、アルゴン、酸素、空気）について実験を行った結果、透過速度が速いものの、気体分子の大きさの違いによる透過性の差異は確認されず、装置の誤差範囲内程度であった。これまでの液体透過の研究結果や、エポキシシリカのハイブリッド膜の機械的強度を考慮すると、巨大ナノ薄膜そのものに由来して、あるいは作製過程や使用過程においてマクロサイズのピンホールが巨大ナノ薄膜中に形成されたとは考えづらい。従って、今回使用した巨大ナノ薄膜は、SEM レベルでは欠陥がないものの、原子や分子レベルでの空隙を多く含んだ比較的粗なポリマー材料であることが推察される。一般にポリマー薄膜の気体透過性は、ペロブスカイト系の無機膜のそれと比較して高いことはよく知られているが、ナノ厚である事により速い透過速度も達成されたが、同時に低い選択性をも生み出してしまったと言える。

ガスが比較的自由に膜内を透過してしまうことが、物質の選択性に問題を生じている。そこで次に、より分子・原子レベルで十分に密なポリマー薄膜として、シリコン系高分子やポリ塩化ビニリデンの薄膜化を検討した。しかしながら得られた薄膜の多くは、機械的強度に乏しく、大面積での自己支持性は発現できなかった。あるいは可撓性が不足しているために、外圧に対して容易に破損するといった結果であった。緻密な膜の作製は、それ単独での膜透過の場合のみならず、機能性分子を埋め込む方法においても、不可欠な事項である。なぜなら物質の透過が自由な系においては、機能性分子による選択性が何の意味を持たないである。これらの結果から、さら

に緻密な膜の設計が望まれる。

分離・透過能と自己支持性を分離した系として、パラジウムが膜表面に付着した巨大ナノ薄膜の創製を行った。パラジウム膜は原理的に水素しか透過しない、究極の水素分離膜として知られている。しかしながらレアメタルであることから、厚膜での利用はコストの面で難しい。一方、薄膜では強度が不足し、また支持体を利用する場合でも、凹凸の激しい多孔質基材上に、均一で薄いパラジウム層を作製するのは困難を極める。そこで、巨大ナノ薄膜を単なる支持体として利用し、分離機能はパラジウム層で、材料強度は巨大ナノ薄膜で発現する機能分離型の膜を設計した。実際には、パラジウム層を高周波スパッタによりナノ薄膜に蒸着し、それを基板から剥がした後に、多孔質アルミナ基板に貼り付けたものをサンプルとした。しかしながらパラジウムが数十 nm の薄膜では、十分な水素分離能が発現されておらず、パラジウム層が無い場合とほぼ同様であった。実際、走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察からは、パラジウム層中に無数のクラックを観察した。これは、スパッタにより作製したパラジウム層とナノ薄膜との柔軟さの違いにより、堅くて脆いパラジウム層が、巨大ナノ薄膜の可撓性に付随できずに、プロセス中にクラックを生じているためと思われる。一方、パラジウムの膜厚を厚くしてしまうと、今度は自己支持性が失われ、脆いものとなっていた。これは、厚くなるにしたがい、パラジウム層の物理物性が逆に支配的となり、結果、機械特性などの巨大ナノ薄膜の持つ優れた物性が損なわれたためと考えられる。

最後に、巨大ナノ薄膜の分離・透過膜のスキン層としての利用について検討を行った。これは巨大ナノ薄膜の持つ、他の基板に対する高い接着性を利用し、分離・透過に大きく寄与する表面特性のみを、巨大ナノ薄膜で発現しようというものである。その一例として、濡れ性を制御した巨大ナノ薄膜を作製した。固体表面の濡れ性は、その化学的な性質および表面粗さに大きく左右される。そこでこれら二つの因子を制御した巨大ナノ薄膜を作製し、これを別の基板へと貼り替えた後に、その表面特性を検討した。ナノ薄膜層の作製には、アクリル系の光硬化性樹脂 (商品名: NIAC23 [ダイセル化学工業株]) を利用した。得られたナノ薄膜試料の膜に、光ナノインプリントによる凹凸の付与やフッ素ナノコーティングによる表面化学修飾、または、それらの組み合わせにより撥水性を付与し、それを別基板に移し取ったものをサンプルとし、その表面形状を透過型電子顕微鏡 (SEM) により観察した (図 3)。ここで、水面上に剥離し、新たな Si 基板上に貼り付けた試料を“転写サンプル”と呼ぶことにする。これとは別に

Si 基板上に直接作製した試料を“直接サンプル”と呼ぶ。図 3 で明らかのように、例えば、ナノインプリントすることで凹凸を実現したのについて、転写サンプルは直接サンプルと同様な表面形状を呈していた。これは、上で説明した“剥がして貼りつける”という工程を経た後でも、その表面形状が失われていないことを示している。撥水性の指標である接触角測定の結果においても、転写サンプル表面は、直接サンプルの表面と同様な撥水性を示しており (図 4)、ナノ薄膜を用いることにより、撥水性が別の基板に付与することができた。

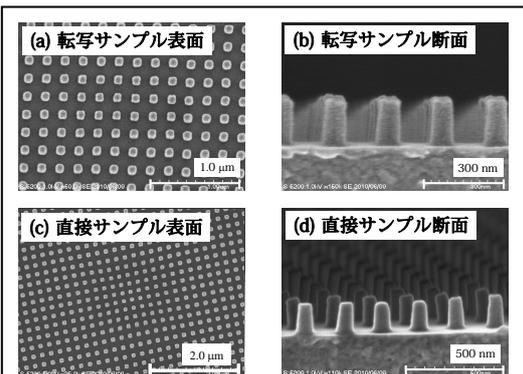


図 3 転写サンプルおよび直接サンプルの SEM 像

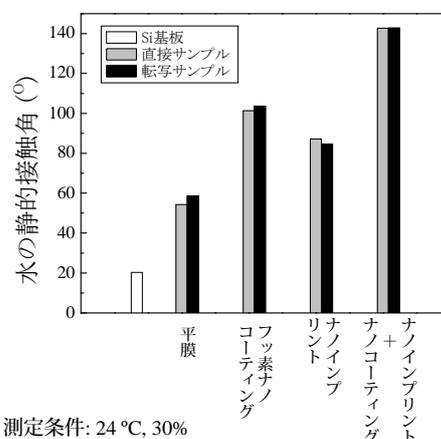


図 4. 巨大ナノ薄膜の静的水接触角

巨大ナノ薄膜の分離・透過膜のスキン層としての利用には、いくつかの優れた特徴がある。その一つは、“表面機能以外の特性は、巨大ナノ薄膜が極めて薄いためにその影響を受けないこと”である。例えば、10 nm の薄膜であれば、たとえ基板が 1 μm と薄いものであっても、巨大ナノ薄膜がしめる厚さの割合は 1% である。実際、厚さ 70 nm のポリマー薄膜を、ポリイミド薄膜 (7.5 μm) に貼り付け

たものについて引っ張り試験を行ったところ、貼り付け有り無しでの差異はほとんど観察されなかった。このことは、例えば緻密なマイクロ厚の薄膜を支持体とし、その上に気体の溶解拡散を起こすような薄膜を形成すれば、巨大ナノ薄膜空隙からの不必要な気体の透過は、機能とは無関係な支持体により阻止することができることを示唆している。二つ目の特徴は、その優れた接着性である。巨大ナノ薄膜は、プラスチックフィルムや Si 基板だけでなく、ガラス・金属基板・紙・テフロン基板にいたるまで、接着剤や表面化学処理を行わなくても強固に貼り付く。さらには基板とナノ薄膜間の接着性は厚さに依存しており、巨大ナノ薄膜の厚みが薄いほど剥がれにくい。この優れた接着性は、巨大ナノ薄膜と基板の間に、ファンデルワールス力などの相互作用が働くためと考えられ、ファンデルワールス力は相互作用としては弱い部類であることを考えると、この事実は分離・透過膜と直接関係は無いものの、大変に興味深い。三つ目の特徴は、“多孔質基板にも作製できる”点にある。これについて、ナノインプリントによりパターンニングされた PMMA フィルム表面に対し、エポキシ/シリカのハイブリッドからなる巨大ナノ薄膜を貼り付けてサンプルとし、その後、AFM による表面観察や SEM による断面形状観察、さらには接触角測定を行い、表面トポロジーの変化を検討した。ピラーパターン上に貼り付けた巨大ナノ薄膜の SEM 断面写真を図 5 に示す。巨大ナノ薄膜が薄い場合には、表面の凹凸にそって巨大ナノ薄膜が貼り付いている一方、厚い巨大ナノ薄膜の場合には、下地の PMMA 基板の凹凸を覆い隠している様子が観察された。いずれの場合も、膜に破損は見られず、その表面特性を巨大ナノ薄膜のそれへと変化できることが確認された。加えて、その他の特性、例えば機械的強度は基板が支配的であったことから、このコンセプトの有用性が実証された。

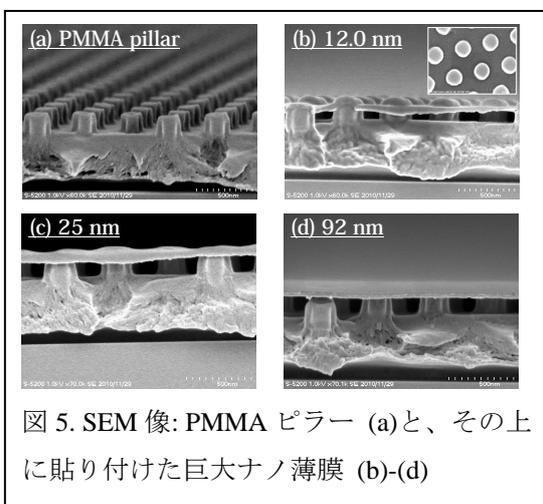


図 5. SEM 像: PMMA ピラー (a)と、その上に貼り付けた巨大ナノ薄膜 (b)-(d)

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)

(1) Watanabe, H.; Fujimoto, A.; Takahara A. Manipulation of surface properties: the use of nanomembrane as a nanometer-thick decal. *Soft Matter* 査読あり, 7, 2011, 1856-1860.

[学会発表] (計 8 件)

(1) Watanabe, H.; Fujimoto, A.; Takahara, A. International Congress of Pacific Basin Societies, Manipulation of surface properties: attachment of nanometer-thick anti-fouling sticker on versatile substrates, Dec. 15-20, 2010, Honolulu, Hawaii

(2) 渡邊宏臣・藤本綾・高原淳、第 19 回ポリマー材料フォーラム、ポリマーナノステッカーを用いた機能性表面の創製、平成 22 年 12 月 2-3 日、名古屋

(3) (招待講演) 渡邊宏臣・藤本綾・高原淳、第 38 回マイクロ加工懇談会、“貼って剥がせるナノステッカーによる機能化表面の創製”、平成 22 年 11 月 30 日、理研板橋分所

(4) 渡邊宏臣・藤本綾・高原淳、ポリマーナノステッカーを用いたソフト界面の新規構築手法、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 15-17 日、北海道

(5) Watanabe, H.; Fujimoto, A.; Takahara A. Manipulation of surface properties: Fabrication of a Nanometer-thick Sticker, 13th International Conference on Organized Molecular Films, Jul. 18-21, 2010, Quebec, Canada.

(6) Watanabe, H.; Fujimoto, A.; Takahara A. Fabrication of Graded Nano-pillar Array and Their Surface Properties, 239th ACS National Meeting & Exposition, March 21-25, 2010, San Francisco, CA, USA.

(7) (招待講演) 渡邊宏臣・藤本綾・高原淳、高分子九州支部フォーラム、“階層構造を有したナノピラーアレイの創製”、平成 22 年 2 月 12 日、九州大学伊都キャンパス

(8) (招待講演) 渡邊宏臣・Richard Vendamme・高原淳・国武豊喜「ソフト界面と X 線集光技術」、日本放射光学会第一回若手研究会、2009 年 8 月 10-11 (大阪)

[図書] (計 1 件)

(1) Watanabe, H.; Kunitake, T. in Sattler, K. Ed. “*Handbook of Nanophysics, Vol 5. Functional Nanomaterials*”, Taylor & Francis, UK, 2010, Chapter 11 (11-1, 11-9).

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

なし

○取得状況（計0件）

なし

〔その他〕

(1) 高分子学会にてプレスリリース

(2) 日刊工業新聞9月08日一面記事として掲載

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 宏臣 (WATANABE HIROHMI)

九州大学・先導物質科学研究所・特任准教授

研究者番号：30373385