機能人工膜の展開

清水 剛 夫*

Development of Synthetic Functional Membrane

Takeo SHIMIDZU*

Key Words : Synthetic Functional Membrane, Carrier Membrane, Ultra-Thin Membrane, Functionalized Conducting Membrane, Molecular Device

膜の本質的機能は、被輸送体の選択的輸送による分離にある。機能人工膜の機能展開への希求は、生体膜の精緻な機能との比較や人工膜の可能性の模索とともに、ますます広がってきている。機能膜の機能とは何かを考え、その具体的展開について、被輸送体の対象拡大と、その具体的方法ならびに、応用を中心に、将来像を展望した。

1. はじめに

現在、機能性材料として表現されている機能とは、エネルギーや情報の質的ないしは量的変換という能動的な機能、あるいは、材料の属性であっても導電性高分子のように、従来見い出せなかったまったく新規な性質あるいは界面現象のように特異な組織化によって従来見られなかった特異な機能の発現などを示しており、今までの機械的性質や熱的性質のような受動的性質についてのものではない。

機能をこのように定義すると、その機能の多くは、材料の表面で発現する、いわば表面機能であろう。こうした点で、巨視的にも微視的にも表面材料といえる膜やフィルムは、機能材料として好適な形態をもっている。すなわち、エネルギーや情報の変換機能はもとより、従来の膜に対する機能概念の中心をなす透過あるいは輸送機能もまた、端的にいえば、透過物質と膜材料構成分子表面との相互作用に基づくものとして考えることができるのである。

膜の本質的機能は、被輸送体の選択的輸送による分離にある。単なる分離から、より高度な機能を発現する膜への希求は、生体膜の精緻な機能との比較において、ますます大きくなりつつあるが、一方において、電子の透過や輸送の制御も重要な問題であり、超薄膜や超格子構造構築の研究もエレクトロニクス材料として、大きく展

開してきている。この特集でとりあげられる膜には、フィルムも含めて膜として一括し、また、高分子、有機、無機を問わず分子集合体まで包括するものとして、とくに、高分子機能膜の機能とは何かを考え、現在展開されつつある機能膜の研究をふまえ、その将来像を探る。

2. 膜の機能展開

膜の研究は近年、その領域を大きく広げつつある。膜は、二つの相を隔て、スカラー量として考えられる物質の量的（濃度）ないしは質的変化系に空間方向性を与える機能層材料と定義することができる。すなわち、膜透過現象においては、膜は相を構成する分子やイオンとの相互作用を介して、それぞれの熱力学的ポテンシャルを物質透過あるいは輸送に結びつける機能をもつものである¹⁾。

従来、膜が対象としていたものは、表1に示すように、物質にあっては分子やイオン、また、相にあっては気相や液相が中心であった。バリアー膜、選択透過膜、選択分離膜など、いずれも、この範疇に入るものである。しかし、当然のことながら、透過物質としては、電子（正孔）、光子、エネルギーへ、また相としては、固相への拡大を、膜機能の新たな展開に対して考えるべきであるといえよう。現在、研究が行われつつあるエネルギーや情報変換を目的とした機能性修飾電極や酸化－還元触媒膜などは、電子や正孔を対象として選択的輸送機能をそ

表1 膜機能の展開

	現 在	将 来
透過対象物	分子、イオン	+ 電子(正孔), 光子、エネルギー
相	気相、液相	+ 固相
機能制御	外的制御	内的独立制御
機 能	分離 受動的透過	能動的輸送 エネルギー変換 情報変換

* 京都大学工学部 (〒606 京都府京都市左京区吉田本町)
Fac. of Eng., Kyoto Univ. (Yoshida-cho, Sakyo-ku,
Kyoto-shi, Kyoto 606)

の基本においたものであり、したがって、電子や正孔を取り扱うことにおいて膜の対象相にも固相が加わってくるといえよう。また、ミクロな材料構造から、当然のことながら、特異な界面の現象やトンネル現象をはじめとする量子効果が生ずるようになり、超薄膜や超格子が新しい機能の展開に必至となる。半導体電子素子におけるMIS (Metal-Insulator-Semiconductor)構造をはじめとするショットキー接合素子や、ジョセフソン素子における三層構造なども、電子や正孔を対象とし、また、固相-固相間に膜を挿入することによって、特異的な機能を発揮させようとするものである。一方、圧電性機能膜や焦電性機能膜も、膜構成分子がもっている電子的極性を材料の機械的あるいは熱的歪みに結びつけている点において、電子や正孔を対象にしているものといえる。

これら膜機能発揮の範囲の拡大のほかに、膜機能の自己制御の問題がある。人工膜と生体膜の一つの大きい相異点は、後者はその機能制御を結果的に自ら行いうることにある。いまもし、人工膜において、外力によらず、膜に接触している相に無関係にその機能を変化させることができれば、人工膜の機能は認識し行動する膜として、飛躍的に展開することは必至である。

いま、エネルギーあるいは情報の形態を、光、電気(磁気)、化学、熱、機械の5つのエネルギー形態に大別し、これを巨視的な現象論としてみると、膜は、表2に示すような、生体系、人工系、それぞれに、種々のエネルギーや情報の変換が挙げられる。生体膜は、人工系では及びもつかない精緻で魅力に富んだ膜現象をもつ。これに対して、人工膜は、生体膜ほど精緻ではないにしても、生体膜にはない人工膜ならではの膜機能があることは、注目しておかねばならないことで、人工膜の機能の今後の展開がここにおいてもみられることになるう。

3. 物質的透過膜とキャリアー膜

いわゆる物質分離膜は、物質の選択的透過を機能する膜で、もっとも一般的ですでに工業的にも広く利用され

ている。対象とする物質は時代の要請にしたがって変わってゆくであろうが、将来とも人工膜の中心を占める機能膜である。

膜による物質分離の実行において、もっとも単純な考えは、物質を大きさに選択する物理的空隙をもつ膜を利用する方法である。高分子膜は、膜構成素材である高分子が統計的分布をもつ混合物であるので、その集合体である膜は当然不均一性が大きく、分離を決定する空隙は、ごく一部である。この点において、バリエーションに乏しいが構造に周期性をもたせることのできる無機膜の方が優れている。一方、高分子材料にはバリエーションがある。しかし高分子材料では、空隙分布の不均一性を克服する成膜法には限度があり、これには材料がらみの研究が必要となることはいうまでもない。

膜の構造安定性や経時的安定性を考えるとき、こうした物理的空隙をもつ膜が理想的ではあるが、空隙に大小の分布のない均一膜の構築が困難なかぎりにおいて、透過する物質と選択的な相互作用(親和性または溶解性)をもつ膜材料あるいはキャリアー(輸送媒体)を適用して、膜の選択的透過機能を発現させることが重要となる。

キャリアー膜の大きい特徴は、キャリアーの物質認識に基づく選択性の飛躍的向上、透過の促進、能動的輸送の三つが主なものである。これらのうち、能動的輸送は目的物質の化学ポテンシャル勾配に逆らった輸送を意味するもので、キャリアー膜の大きい特徴といえる。図1は分子、イオン、電子の膜輸送におけるキャリアーの性質をまとめたものである。物質の輸送に対して、その輸送の完結性から、随伴して移動する物質の挙動は輸送の効率を左右する。また、この不完結性は動的な膜電位の変位を生起させ、これを駆動力とする副次的輸送が行われることは生体膜において周知のとおりである。また、電子や正孔の輸送の関与する電極界面において、正孔キャリアー膜は防食効果をもつ。さらに、目的物質の輸送とそれに随伴して移動する物質の流れを効率よくカップルさせれば、いわゆる能動輸送が可能となる。

キャリアー膜には、固定キャリアー膜と流動キャリアー膜がある。固定キャリアー膜は、キャリアーの膜外流出がないのであらゆる化学種がキャリアーとして用いられるが、合成が必ずしも容易でない面がある。これに対して、流動キャリアー膜は、キャリアーの膜外への溶出が少ないかぎり、研究の実行が容易であるため、数多くの研究が行われている。これは液膜ともいわれている。

キャリアー膜の場合、キャリアー分布の異方性は輸送効率に大きい影響を与える。キャリアー密度の高い方から低い方への輸送が効率となる。さらに、輸送におけるいずれかの相に不可逆過程が含まれれば、輸送の方向性は決定的となる。これは、生体膜においてもしばしば見られるところである。また、キャリアーの性質は、キャ

表2 膜によるエネルギーならびに情報の変換

変換方向	生 体 系		人 工 系	
	→	←	→	←
光 化学	光 合 成	生 物 発 光	光 触 媒	化学 発 光
光 電気	光 受 容	発 光 クラゲ	光 電 池	発 光 体
光 熱			光 熱 変 換	
光 機械	走 行 性		光 応 答 材 料	
光 光			波 長 変 換, 光 増 幅	
化学 電気	嗅 覚, 味 覚	シ ナ プ ス	セ ン サ ー	電 解
化学 熱	イ オン 能 動 輸 送	記 憶	燃 料 電 池	
化学 化学	代 謝			
機械 電気	生 化 学 反 応		分 離 膜・変 換 膜・触 媒 膜・燃 料 電 池 隔 膜	
熱 電気			圧 電 性 材 料	発 振 材 料
電気 電気	神 経		焦 電 性 材 料

図1 分子、イオン、電子の膜輸送とキャリアー

S: 中性分子, M⁺: 陽イオン, X⁻: 陰イオン, H⁺: プロトン, OH⁻: 水酸化イオン, e⁻: 電子, C: キャリヤー。
添字の+, -, ox, redはそれぞれ正電荷, 負電荷, 酸化状態, 還元状態を示す。

リヤーの置かれている膜環境に支配される。疏水場, 親水場, 極性場, イオン場, また, 電子輸送にあっては, 電場や磁場などが支配因子となる。

キャリアー膜の大きい特徴は, 濃縮を可能にする能動輸送である。クラウンエーテルをはじめとする大環状化合物ないしは擬大環状化合物は, 金属塩, アミノ酸などの塩を塩として選択的に輸送濃縮させ, また, それに立体選択構造因子を付与したものは, 光学異性体の分離を可能にするキャリアーとなる。各種イオノホアも同様であるが, この場合, 金属イオンだけの輸送をプロトンなどのカチオンの移動を駆動力として実行させる。最近, 長鎖カルキルクベロンをキャリアーとした膜を用いて, ガリウムの選択的濃縮 ($\text{Ga}/\text{Al} > 10^3$) が行われた²⁾。また, 光異性化反応をするキャリアー, とくにホトクロミズムを示す機能分子を用いて, 光を駆動力とした金属イオンやアミノ酸などの濃縮も行われている³⁾。

最近, 研究のとくに進んだ膜センサーも, 基本原理は, 物質, イオンなど外部刺激を選択的に膜輸送して, それを何らかの形で電気的活物質として電極に伝達し, 電気信号としてとり出そうとするものである。すなわちセンサー膜は, 物質や刺激を識別する機能膜 (レセプター機能) を, 電気化学的デバイスに接続することによって構成される。したがって, 物質認識のバラエティを考えると, 当然, キャリヤー膜が重要となる。それらは, 単なる無機分子, 有機分子から, 抗原 (あるいは抗体), 酵素, オルガネラ, はては微生物にいたるまで, あらゆるものがキャリアーの対象として挙げることができる。しかも, そこにはマトリックスとしての膜材料も, 電気的活物質の選択的透過に役割を果たすことに留意しな

ければならない。

また, エネルギーや情報変換膜も, キャリヤー膜の例外ではない。膜は, 光エネルギーの変換において, 光励起した状態の分子あるいは物質を失活させることなく, エネルギー変換に有意義な移行系に接続させる役割を果たすものであり, その根本的役割の一つが電荷分離過程の制御である。ここにも, 膜が変化系におけるスカラー量をベクトル量に変えることが重要となる。このほか, 光エネルギーから電気エネルギーへの変換は, 光励起現象を閉サイクルで電子の流れにするもので, 光ボルトイック効果の利用といえる。ここでは光励起による電子と正孔 (ホール) の分離が基本過程となる。光合成に代表される生体系における光エネルギーから化学エネルギーの変換も, 人工膜機能の一つの重要課題である。本多-藤嶋効果型変換である湿式のそれにおいても, 膜は電極反応において, 重要な役割を果たすことが考えられる。すなわち, 半導体電極上の酸化-還元過程と光電子移動過程とを効率よくカップリングさせるために役割を果たす。

4. 薄膜と超薄膜

膜の透過効率を考えると, 膜厚は薄い方がよいことはいままでもない。しかし, 膜厚が薄くなることによって, 単に透過だけでなくそこに量子効果が現れてくる。たとえば, 図2は, 超格子あるいは超薄膜における量子井戸の大きさとその機能を示したものである。障壁層ならびに量子井戸層の微小化によって, ミニバンド (超格子バンド) が出現し, 電子のトンネル効果が出現する。さらに, 原子層超格子レベルになると, ゾーンの折り曲げも可能となってくる。これらを利用するとバンド構造

図2 量子効果

の制御、また積層構造を通しての三次元ネットワークによる超微細素子の構築は、FETの積み上げ構造を可能にし、並列演算も可能にする。一方、人工合金による超ヘテロ材料も可能にする。

また、ヘテロ接合である界面現象も重要である。界面は物質的に不連続な面であり、物性もカタストロフィ的に変化する。すなわち、表面、界面では原子、あるいは分子が内部とは異なる特殊な配向、電子状態をとり、特異な場を形成しており、特徴的な機能を示すのである。

一方、生体膜に代表される分子の集合体である分子膜はそのダイナミックな構造変化により、種々の機能を発現する。人工的にも、多くの分子膜の研究が行われている。この分子膜を固定した状態で利用しようとして、人工系で大きい展開を示したのが、図3に模式的に示したLangmuir-Blodgett膜、いわゆるLB膜である。LB膜は両親媒性の分子を水面上に単分子積層として展開させ、それを基板に固定したものである。分子レベルで、膜厚間隔が制御できる点と、何といても分子のレベルの均一な膜厚が得られるので、超薄膜研究の分野で大きい位置

図3 Langmuir-Blodgett法による累積膜の形成過程

を占めている。しかし、一方、このLB膜は、分子が縦に並んでいるため、薄さに制限があるのと、構築が必ずしも容易でない。

現在研究されている薄膜製造技術を、表3に示した。

5. 機能化導電性膜

われわれはキャリアーをはじめ、エネルギーや情報変換機能をもつ分子を、数えることができないくらい多くもっている。はじめに述べたように、膜が対象とする物質は、分子、イオンにはじまり、電子、正孔、光子へと拡大されつつある。分子やイオンというまでもないが、ことに電子は広範囲な機能を内在させている。それは、今日、電子が伝達媒体の中心にあるためでもあり、一方、機能分子の機能の多くは、その電子状態あるいは電子構造の変化によって発現している。

従来、膜材料のほとんどは絶縁性の大きい高分子であった。機能分子あるいは機能基は、この絶縁性の高いマトリックス中に保持されて機能を発揮してきた。これに対して、最近、導電性有機高分子が出現し、バラエティのある導電機構をもつために超電導体への期待を含めて、その研究は加速度的に展開しつつあるところである。

この導電性有機高分子を、数多い機能分子の材料化のためのマトリックスに用いることは、電子状態あるいは電子構造の変化をもって機能とする機能分子の機能を的確に伝達、反映する材料の構築と、それによる従来の機能膜とはまったく異なった分野の新しい機能材料の出現を期待させるものである。筆者らが体系的に行った結果⁴⁾を述べてみたい。

表3 膜厚方向組成制御をめざした薄膜形成法

方法	-log(制御分解能/m)										堆積過程	積層化	連続的組成制御	生産性
	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1				
キャスト											液相→乾固(溶媒留去)	単位操作繰り返し	×	◎
スピンコーティング											液相→乾固(溶媒留去)	単位操作繰り返し	×	◎
蒸着											気相→析出	単位操作繰り返し	×	○
CVD											気相→反応析出	ガス組成制御	○	○
プラズマ重合											気相→反応析出	ガス組成制御	○	○
MBE											気相→結晶化	ガス組成制御	○	△
MOCVD											気相→反応→結晶化	ガス組成制御	○	△
LB											単分子膜→吸着	単位操作繰り返し	×	△
電位走査下電解析出											液相→不溶化	析出電位制御	◎	◎
	nm			μm			mm

図4 電解酸化重合とアノードドーピング

表4 アニオン性機能分子捕捉した電解重合導電膜

	アニオン性機能分子(例)	機 能
電 解 質	ClO_4^- , BF_4^- , ハロゲン化物イオン	A
有 機 分 子	AQBS, ローズ・ベンガル, $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{Na}$	A B C
金 属 錯 体	ZnTPPS_4 , CoTPPS_4^* , FePTS^{**} , Lu(PTS)_2 , Fe(BPS)_3 Ru(BPS)_3 , $(\text{BP})_{3-n}$	A B C D
無機金属イオン	PtCl_4^{2-} , AuCl_4^- , PdCl_4^{2-} , Fe(CN)_6^{3-***} , RuO_4^{***} , MnO_4^-	A E F
高分子電解質	PVSK, PSSNa NAFION	A G H
核酸・酵素	DNA, RNAオリゴマー, ウレアーゼ	J

AQBS: アントラキノ-2-硫酸塩, TPPS₄: テトラ(スルホフェニル)ポルフィリン, PTS: テトラスルホフタルシアン, BPS: パソフェナンスロリン二硫酸塩, BP: パソフェナンスロリン, PVSK: ポリビニル硫酸カリウム.

A: 導電性, B: エレクトロクロミズム, C: 光電変換, D: 化学発光, E: 超微細粉金属, F: レドックス触媒, G: 機械的靱性, H: 荷電変換膜, J: センサー.

*A.J.Bardによる, **H. Tamuraによる, ***R. Noufiによる.

機能分子を導電性高分子のドーパントとして分子論的に導入する方法の一つに、電解重合がある。

ピロール、チオフェン、アニリンなどは、適当な溶媒中、電解酸化重合において、モノマーの酸化電位よりも生成ポリマーの酸化電位が低いために、重合過程においてポリマーの主鎖が部分酸化して、このポリマーに支持電解質のアニオン種が静電的に捕捉される。いわゆるアノードドーピングが重合と同時に進行する。このドーピング、脱ドーピングは電極電位で可逆的である。図4に、それを模式的に示す。このとき、支持電解質として種々のアニオン性の機能分子を用いると、これらのアニオン性機能分子は、導電性高分子に分子論的に容易に捕捉されることになる。このアノードドーピングを利用して、表4に示すようなA～Jなどの種々の機能をもった機能化導電性膜を得ることができるのである。ここで得られる機能化導電膜の機能は、機能分子本来の機能特性がほとんどそのまま発現し、また、マトリックスである導電性ポリマーの導電性もそれほど損なわれない特徴をもっている。

この他に、化学的重合法が考えられる。化学的重合法は、必ずしも成功していなかったが、高分子をマトリックスとして、それに導電性高分子を生成させ同時に機能分子を複合化させることによって機能分子の入った膜が得られる。高分子の他、無機膜などあらゆるマトリックスが考えられる。

導電性高分子をマトリックスとした機能分子の膜は、極端にいうと機能化された金属膜ともいえる。しかし、金属では不可能な機能分子の導入が、こうした導電性有

機高分子でできることは、機能材料の新しい一つの分野を提供するものと考えられるのである。

導電性高分子マトリックスを、分子のレベルでその構造コントロールをすることは、機能分子の電子情報（機能情報）を的確に反映する導電性高分子マトリックス超素子化に重要な課題であるのみならず、構造体そのものの機能の新しい展開も期待される。二つの興味ある結果を示す。

導電性高分子LB積層膜は、両親媒性の長鎖アルキルピロールをITO蒸着したポリエステル基板上にLB法で数百層累積し、これを電解酸化重合をして得られる。電解液の浸透に伴って積層LB膜中の重合が進行してゆく。LB積層膜はこのような重合によって力学的強度が大幅に向上し、粘着テープで基板からはがすこともできた直流導電度は膜面に並行方向が 10^{-1}S/cm 、垂直方向が 10^{-11}S/cm と100億倍におよぶ異方性を示した。重合LB積層膜の断面の透過電子顕微鏡写真を見ると、導電性ポリピロール層と絶縁性アルキル鎖層が予想どおりの面間隔で黒白の縞模様となって現れている。これらを図5にまとめて示す。

このように、現在、導電性高分子の構造的機能材料化のもつ研究分野はまだ潜在的に広く、将来に期待がかけられる。最近、導電性高分子の電解合成に着目し、ピロールとチオフェンの重合電流-電位曲線の違いを利用して、両者の混合溶液を電位走査制御のもとで重合することにより、膜厚方向の組成を100Å以下のレベルで任意に制御できる導電性高分子薄膜の調製法を図6に示した。

図5 ピロール誘導体LB累積膜の重合、性質とその断面の電子顕微鏡写真

図6 電解重合による導電性高分子薄膜の形成
ポテンシャルプログラムと重合された
導電性薄膜のEM像

6. おわりに

現在、機能膜は、透過機能膜というすでに実用されているおびただしい成果に加えて、さらに生体膜に範をおいた高性能の透過輸送膜へと、期待がますます高まっている。機能膜の歴史をふり返るとき、たしかに生体膜の機能を範としてきたが、その構造は必ずしも生体膜に類するものではなく、いわゆる人工膜と称せられる固体膜であり、また、機能の内容も生体膜にはみることのできないものも多い。とくに機能膜の今後の展開をみると、人工膜の重要性にははかり知れないものがある。

本稿では、この開拓すべき分野の展望を試みた。その分野は広大にみえる。近い将来、その分野において、新しい機能膜が創生されることを期待してやまない。

(1989-5-19 受理)

文 献

- 1) 清水剛夫, 斉藤省吾, 仲川 勤; 新しい機能膜, (講談社サイエンティフィック, 1983)
- 2) T. Shimidzu, H. Okushita; *J. Membrane Sci.*, **27**, 349 (1986)
- 3) T. Shimidzu, M. Yoshikawa; *J. Membrane Sci.*, **13**, 1 (1983)
- 4) たとえば T. Shimidzu; *Reactive Polymers*, **6**, 221 (1987)
T. Shimidzu; 2nd Internal. Symp. Bioel. and Mol. El., Devices, p.151 (1988)