

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H00390

研究課題名(和文) 構造の破壊過程の制御による材料機能化への新機軸

研究課題名(英文) New approach to functionalization of materials by controlling the fracture process of structures

研究代表者

Sivaniah Easan (Sivaniah, Easan)

京都大学・高等研究院・教授

研究者番号：10711658

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,000,000円

研究成果の概要(和文)：光干渉を利用して周期的多孔構造を作る新手法Organized stress Micro-fibrilization(OM)をコントロールするための因子を解析して、孔のサイズを精密にコントロールすることに成功した。高分子フィルム内に長距離連結した多孔構造が作製できることを利用して、マイクロ流路を印刷することに成功した。この周期的多孔構造は構造色を備える。その構造色とマイクロ流路を組み合わせ、流路を流れる溶液の屈折率を計測するシステムを確立した。孔の異なる流路を連結して、その連結部で大きさの異なる生体分子の分離に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Organized stress Micro-fibrilization(OM)は新規な構造色印刷として注目されている。本研究課題において、そのより精密なコントロールに成功した上に、マイクロ流体デバイス印刷への応用を示した。試作したマイクロ流体デバイスは世界で最薄であり、従来のマイクロ流体デバイスの適用が困難であった狭小空間に使用可能なインプラント型デバイス実現へ道を拓いた。

研究成果の概要(英文)：Factors controlling Organized stress Micro-fibrilization (OM), a new method to create periodic porous structures using light interference, were analyzed to precisely control the pore size. We have succeeded in printing microfluidic channels by using the ability to fabricate long-range connected porous structures in polymer films. This periodic porous structure has a structural color. By combining the structural color with microfluidic channels, we established a system to measure the refractive index of the solution flowing through the channels. The microfluidic channels with different pore sizes were connected and biomolecules of different sizes were separated at the connection.

研究分野：高分子科学

キーワード：ナノテクノロジー マイクロ流体デバイス 構造色

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

欠陥やそれを起点とする破壊現象は材料創成において、好ましくないと考えられている。機能の低下や、欠陥成長後に直接的な材料の崩壊につながるからである。ただし、これを完全に防ぐことは困難である。研究代表者らは、積極的に破壊現象を利用したパターンニングを構想している。その実践として研究代表者らは、光干渉を利用して周期的架橋をしたポリマーに、弱い相互作用をもつ溶媒を作用させ構造を破壊する手法 ν プロセスを発見した。これは高分子内に不均一な層状架橋構造(欠陥)を作り出し、そこに溶媒が浸透することで、クレイジングに似た多孔構造が周期的に発生して、異方性を持った層状のマイクロフィブリル構造ができる手法である。

OM プロセスは周期的な多孔フィブリル構造を形成することが最大の特徴で、その構造は現像溶媒から取り出して乾燥させると、室温大気中で安定的な中空多孔構造となる。周期的に誘電体媒質が分布する構造であるために、構造色を呈する。これまでに、UV 露光の精密化によって、可視色の超微細カラー印刷に成功している。ところが、多孔フィブリル構造形成に対して、照射の条件がどのように影響を及ぼすのか明らかではなかった。

2. 研究の目的

本研究では、照射諸条件を検証することによって多孔フィブリル構造制御の制御因子を明らかにして、破壊現象を利用した材料創成の学理構築を目的とした。また、できたクラック状多孔構造に機能性分子を注入して、新規材料を創造することを目指した。

3. 研究の方法

架橋剤を添加したポリスチレンなどの非結晶性ポリマーフィルムに照射条件の異なる UV を照射した。その後ポリマーフィルムを現像溶媒と反応させてクラック状の多孔構造を発生させた。照射する UV の波長や、ドーズ量、照射角度、基板材などの諸条件が多孔構造形成に及ぼす影響を考察した。周期的多孔構造の分光学的解析は、フィルムの反射率から解析した。液体窒素中でフィルム断面を露出させ、フィールドエミッション型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で多孔構造の様子を観察した。

長距離に貫通した多孔構造を OM 法によって印刷して、マイクロ流路を作製した。マイクロ流路中の流動を、蛍光マーカーを注入して、それを蛍光顕微鏡で観察することで解析した。高さの異なるマイクロ流路を接続して、分子の分離機能を備えるマイクロ流体デバイスを作製した。そこに、大きさの異なる分子を混合した溶液を流し、分離の様子を蛍光顕微鏡で観察した。

4. 研究成果

(1) UV 照射条件によるクラック状多孔体の構造制御

架橋強度の強さによって、クラック状多孔構造の発生速度と、最大多孔化率に差がでることを発見した。図 1 は UV のドーズ量を変えた OM プロセスで作る多孔構造の断面 SEM を示す。フィルムの厚さ、UV の波長、露光時間、現像条件はすべて同じであるが、ドーズ量の違いによって、架橋の強さと、フィルムの溶媒に対する応答が変化して、クラックの成長に差が出たことを示している。

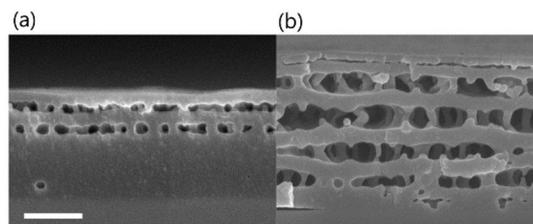


図 1 OM 多層多孔構造の形成速度の架橋エネルギー依存性を示す SEM 断面像。ドーズ量(a)300 mJ/cm²(b) 300 mJ/cm²。スケールバーは 500nm

次に、照射時の干渉のデザインを変えることで、多孔構造の層構造を変化させることを試みた。フィルムをフラットなものではなく凹凸のある基板にスピンコートして、クラック状多孔構造の形成を検証した。凹凸のある基板として、未研磨のシリコンウエハの上にポリスチレンを成膜して、OM プロセスを適用後に、その多孔構造の断面を SEM で観察した(図 2)。未研磨のシリコンウエハの凹凸に沿って光干渉が形成されるため、多孔構造の層もそれに沿った多面的なものを実現した。この多面性による効果として、構造色の弱点である色の角度依存性が低減するという成果を得た。

(2) クラック状多孔構造を利用したマイクロ流路の作製

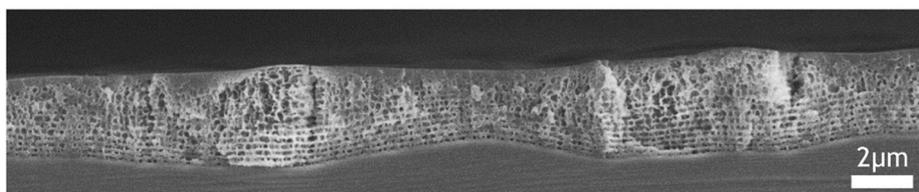


図 2 未研磨シリコン基板上的フィルムに印刷された OM 構造の断面

OM プロセスは構造色を生み出す印刷技術であるが、クラック状多孔構造を形成するという本質を持つので、多孔構造の印刷として転用できる。フィブリルに支えられた層状構造は、最大数十 nm の材料の注入も可能な内部空間を作る。これを利用すれば機能性材料の注入で、機能性の周期的構造が期待できる。本研究期間中では、材料が狙った箇所に注入できるか確かめるために、流路状の構造を印刷してそこに蛍光マーカを導入した。図 3 は、傾向マーカが溶解したヘキサデカン溶液が、OM プロセスでポリスチレンに印刷したマイクロ流路中を流動する様子である。OM プロセスが適用できるポリマーは疎水性のものに限定されるが、アクリルアミドを界面活性剤として使用すると、水溶液も注入と流動が可能になることを発見した。アクリルアミドは、電気泳動中のゲルに使用されるなど生体分子との適合性が高く、バイオ材料の注入ができるようになった。

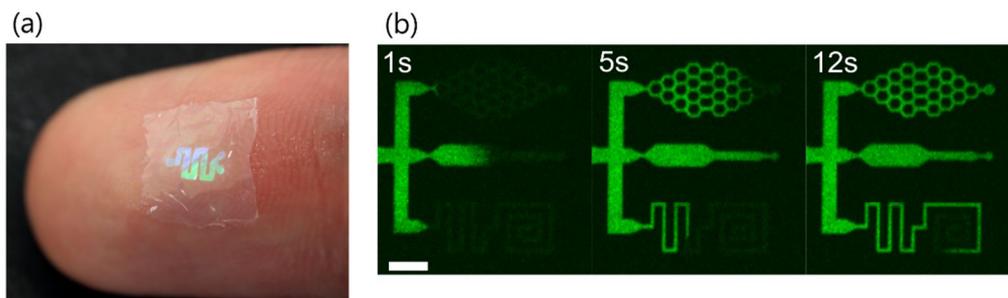


図3 構造色印刷を利用したマイクロ流体デバイス (a)フィルムに印刷した厚さ1 μ mのデバイス (b)デバイスを流れる蛍光マーカ

材料注入の検証の過程で、OM プロセスで印刷される多孔構造が、長距離にわたって連結している構造であることが明らかになった。これを利用すると、新素材のマイクロ流体デバイスが実現する。現在一般的なマイクロ流体デバイスは、PDMS 樹脂に溝を形成した後に、ガラスなどのカバーを貼り合わせる 2 段階工程を経て作製されている。一方 OM プロセスは、1 段階で直接、内部に空間を印刷できる手法である。これにより単にプロセスが簡略化されるだけでなく、デバイスの大幅な薄型化に成功した。一般的なプロセスでは、貼り合わせパーツのシワの発生による破断や閉塞を避けるために、流体デバイスの薄型化は数百ミクロンが限界であった。研究代表者らは、OM プロセスを利用して、1 μ m のフィルム型デバイスの開発に成功した(図 3a)。

OM プロセスのつくる多孔構造の最大の特徴である構造色と流路作製を組み合わせることに成功した。内部空間に媒質が注入されると色が変化する構造色の特徴を利用して、溶液が流れると流路が変色する流体デバイスを開発した。これによって、マイクロ流路を流れる材料の成分分析が可能になった。図 4 には、アルコール類を流したときの屈折率の変化を分光計で解析した結果を示す。グラフの主ピークは、多孔構造の周期を示すブラッグピークであり、構造色の色成分を表す。アルコールが流路内部に導入されると、構造色のシフトが起こって、ブラッグピークも高波長側に移動する。その移動量がアルコール類のわずかな屈折率の違いに敏感であることが示されている。この機能を利用すれば、屈折率の違いから溶液の種類や濃度を解析可能なマイクロ流体デバイスが実現する。既存のマイクロ流体デバイスでは試薬を使って、成分分析をしているが、OM プロセスは将来の試薬レス検出デバイス創出に応用できることが分かった。

研究成果(1)で示した、ドーズ量で多孔構造の高さをコントロールできる現象をマイクロ流体デバイスに応用することを試みた。図 5 の流路は、2 色の構造色で構成されていることから分るとおり、2 つの大きさの異なる孔が連結したものである。この流路を使って、様々な分子を分子量によって分離することに成功している。図 5 はその一例で、新型コロナウイルスのヌクレオカプシドタンパク質とインスリンの混合水溶液を流して、その分離に成功したことを示す。ヌクレオカプシ

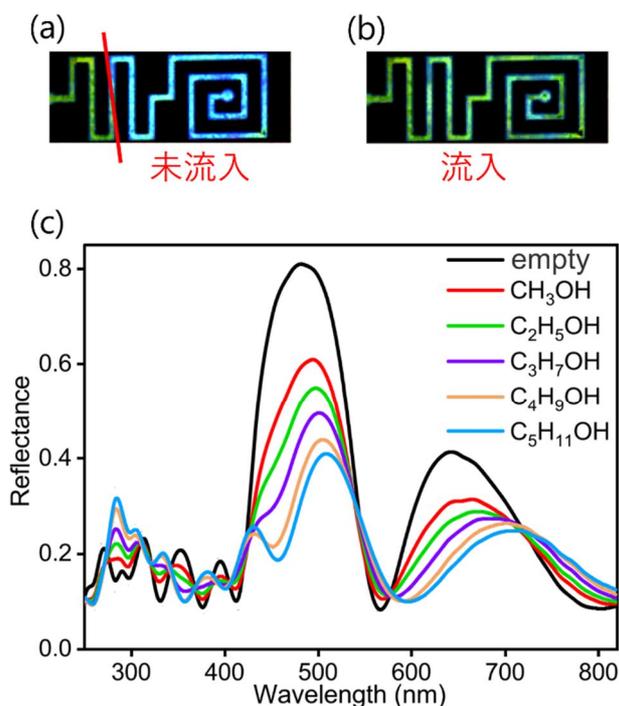


図4 アルコールで色が変わるマイクロ流路

ドタンパク質とインスリンはともに蛍光マーカーがタグされており、蛍光顕微鏡でその流動が確認できる。ヌクレオカプシドタンパク質とインスリンの大きさはそれぞれ 16nm と 2.7nm で、2つの大きさの異なる孔の連結部で分離されていることが確認できる。

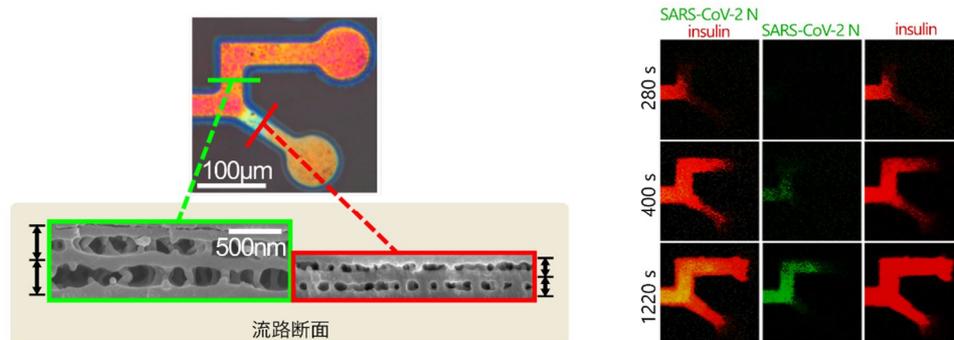


図5 生体分子を分離できるマイクロ流体デバイス(a)大きさの異なる孔が接合された様子(b)赤:インスリンと緑:Covid19のヌクレオカプシドタンパク質の分離

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Qin Detao, Gibbons Andrew H., Ito Masateru M., Parimalam Sangamithirai Subramanian, Jiang Handong, Enis Karahan H., Ghalei Behnam, Yamaguchi Daisuke, Pandian Ganesh N., Sivaniah Easan	4. 巻 13
2. 論文標題 Structural colour enhanced microfluidics	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 2281-2289
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-022-29956-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Detao Qin
2. 発表標題 Microfluidics Equipped with Biomimetic Structural Color
3. 学会等名 International Congress on Advanced Materials Sciences and Engineering 2023 (AMSE-2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	G H A L E I B E H N A M (Ghalei Behnam) (30725411)	京都大学・高等研究院・特定准教授 (14301)	
研究分担者	山口 大輔 (Yamaguchi Daisuke) (60370483)	京都大学・高等研究院・特定講師 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------