

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600055

研究課題名(和文) 刺激応答性マイクロハイドロゲルによるバイオミメティック光学スマートスキン

研究課題名(英文) Biomimetic smart optical skins using stimuli-responsive hydrogel microstructures

研究代表者

尾上 弘晃 (Onoe, Hiroaki)

慶應義塾大学・理工学部・講師

研究者番号：30548681

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、自然界の生物の持つ皮膚の色や模様の変化機構を模した、柔軟で伸縮可能な表示装置を構築する手法を提案することである。その目標のために、まず電場応答性のPAMPSゲルを利用した色素型ディスプレイを開発した。3 x 3のドットマトリクスアレイをPAMPSゲルと電極配線を用いて構築し、ゲルの屈曲を利用することで表示の切り替えに成功した。また、構造色による表示装置の開発のために、複数種類のフォトリソグラフィを用いたPDMSシート内にマイクロパターンニングする「Channel-Cut Method」を開発を行った。2種類の発色を示すシートの構築に成功し理論式通りの反射波長ピークを確認した。

研究成果の概要(英文)：The aim of this project is to develop an artificial optical smart skin mimicking the principle of display systems of biological skins observed in nature. Firstly, we developed a pigment-based display sheet device using electroactive PAMPS hydrogel. We fabricated 3 x 3 dot matrix display by combining PAMPS sheets and a wiring substrate, and succeeded in switching the display by using deformation of the PAMPS sheets. Secondly, to fabricate a display device based on structural color, we developed a "Channel-Cut Method" to pattern multiple types of photonic colloidal crystals into a PDMS sheet. We succeeded in fabricating a optical filter with patterned two different color dots and confirmed that the specific wavelength reflected by the patterned photonic crystals matches well to theoretical prediction.

研究分野：マイクロナノシステム

キーワード：ハイドロゲル ディスプレイ PAMPSゲル 構造色 反射型ディスプレイ マイクロ流体デバイス

### 1. 研究開始当初の背景

自然界の生物には、イカ(頭足類)やカメレオン(爬虫類)などに代表される皮膚の色や模様を周囲に合わせ変化させる「擬態」と呼ばれる能力により、外敵から身を守る他、コミュニケーションの手段として活用している。皮膚の色や模様を変化させる原理の1つとして、色素胞と呼ばれる色素細胞の大きさを変えることで、皮膚表面の光学的な特性を変化させている事が知られている。驚くべき事に、この色や模様の変化は高速(一秒以下)で切り替わる上に、皮膚の材質として柔らかく伸縮性に富み生物の動きに合わせて形状変化が可能である。

この優れた生物の皮膚の機能を工学的に再現することは、学術的にも技術的にも非常に興味深く挑戦的な課題である。しかし、現行のフレキシブルディスプレイや電子ペーパーは、解像度や応答速度では優れているものの、色彩の多彩性やデバイスの柔軟性・伸縮性の面で生物の持つ擬態皮膚には、遠く及ばないのが現状である。

このような生物の持つ高い柔軟性と発色の制御を行うには、既存のエレクトロニクスを基盤とする技術では限界がある。一方、申請者はマイクロ加工の技術を再生医療に応用するプロジェクトに関わる中、ハイドロゲルという素材の魅力的な特性(柔軟性、刺激応答性、加工性)に気づき、これを光学デバイスに応用展開することで、従来技術では実現できない伸縮性を持つ光学表示装置が可能ではないか、と考えた。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、自然界の生物の持つ皮膚の色や模様の変化機構を模した、柔軟で伸縮可能な光学表示装置を構築する手法を提案することである。生物の色の変化の原理の1つである「色素胞の伸縮と収縮」を模擬した、外部刺激に応答して膨潤・収縮するマイクロハイドロゲル構造を構築し、それを超伸縮可能なハイドロゲルシート内に内包することで、pH・温度・電場などによって光学特性が制御可能なバイオミメティック光学表示装置(光学スマートスキン)を実現する。また、生物の皮膚や体表面の発色機構の一つである構造色を利用した表示装置を構築するため、フォトニックコロイド結晶のPDMSゲル内へのマイクロパターニング法を開発し、構造色による光学シートの作製と評価を行う。

### 3. 研究の方法

(1) 電場応答性ハイドロゲルの屈曲変形を利用した柔軟発色素子の作製

ハイドロゲルの形状変形を光学デバイスに応用するための画素素子として、PAMPSゲルを利用した短冊状の素子をアレイ化した表示装置を開発した(図1)。PAMPSゲルによる画素素子の作製方法について述

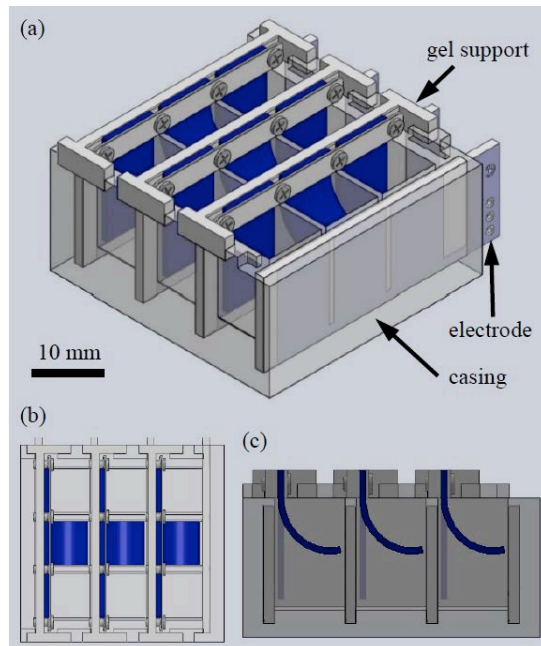


図1 PAMPSゲルを利用した光学表示デバイス

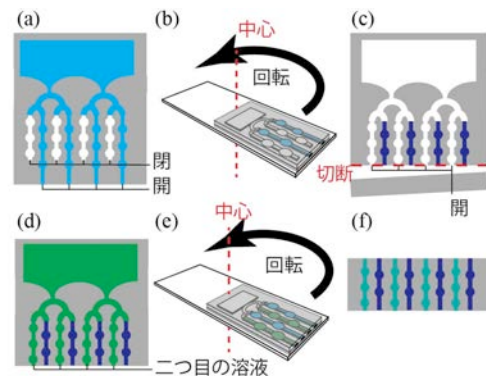


図2 フォトニックコロイド結晶のマイクロパターニングのための Channel-Cut Method

べる。ゲルの作製は主に、型での重合、膨潤、着色の3つの項目からなる。まず重合については、従来研究において、モノマー(2-acrylamide-2-ethylpropanesulfonic acid: AMPS) 100 mM, 架橋剤(N,N'-ethylenebisacrylamide: MBAA) 50 mM, 重合開始剤(potassium persulfate: KPS) 1 mMの混合水溶液を調製し、0°Cの恒温器で24時間重合させている。基本的にはこれと同じ条件を用いたが、型が小さくなると型のサイズによって最適な重合開始剤濃度が異なる。そのため、重合開始剤濃度を0.5 mMから125 mMまで変化させ、最適な濃度を求めた。その結果、型の寸法が幅3 mm×長さ12 mm×厚さ0.5 mmのとき、30 mMで型の形通りに重合されることが明らかになった。次に膨潤については、着色しない場合には硫酸ナトリウム30 mMの水溶液で膨潤させる。最後に着色についてであるが、着色溶液の種類、着色溶液を重合時に混ぜるか膨潤時に混ぜるかおよび濃度の検討を行った結果、膨潤溶液(30 mM硫酸ナトリウム水溶液)にメチレンブルーを0.2%混合し、膨潤と同時に着色するの

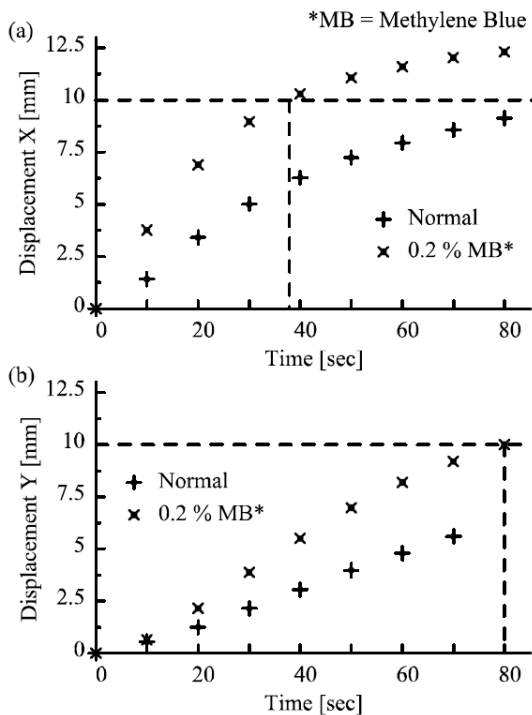


図3 PAMPS ゲルの屈曲度計測

が良いことが分かった。膨潤後のゲルのサイズは幅約 4.5 mm×長さ約 22 mm×厚さ約 1.2 mm となった。

#### (2) フォトニックコロイド結晶カラーフィルタの作製法

構造色を利用したディスプレイのカラーフィルタとしてコロイド結晶を用いる場合、例えば RGB のように複数種のコロイド結晶を一つの基板にパターンニングすることが必要になる。そこで本研究では「Channel-Cut Method」という、流路に選択的に液を注入する方法を提案する(図2)。この方法では一つの基板に複数種のコロイド結晶を素早く、また簡単に作成することが可能である。まず端の閉じた長さの異なるストライプ状の流路を用意し、一番長い流路の端を切り、流路端を開放する。そこへコロイド溶液を選択的に注入し(図2(a))、遠心により結晶化させる(図2(b))。続いて、二番目に長い流路の端を切り開放させ(図2(c))、異なるコロイド溶液を選択的に注入し(図2(d))、遠心により結晶化させる(図2(e))。これを繰り返すことで複数種のコロイド結晶を一つの基板上に作製が可能になる(図2(f))。

#### 4. 研究成果

##### (1) 電場応答性ハイドロゲルの屈曲変形を利用した柔軟発色素子の評価

図3は、上記の条件で作製した無着色のPAMPS ゲルとメチレンブルー着色したPAMPS ゲルの屈曲度計測を行った結果である。計測は、硫酸ナトリウム 30 mM と界面活性剤としてドデシルピリジニウムクロリド 10mM の混合水溶液中で、ゲルの自由長さが 15 mm となるように保持して行った。ま

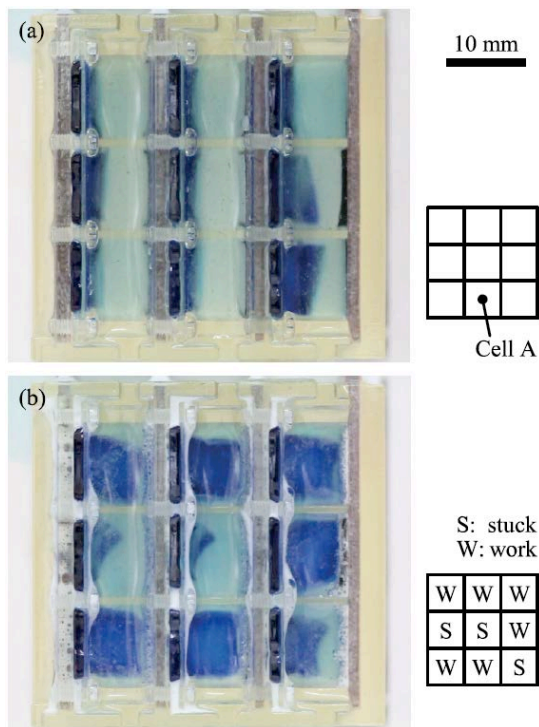


図4 作製したドットマトリックスディスプレイ

た、電極板間距離を 30 mm とし、電極間に 5 V を 80 秒間印加したときの、X 方向および Y 方向の変位の時間変化を計測した(図3(a), (b))。メチレンブルー着色したゲルは無着色のゲルに比べて大きく変形している、これは剛性が低くなったためだと考えられる。

基礎実験の結果に基づき、ドットマトリックスディスプレイの試作および評価を行った。作製したドットマトリックスディスプレイの駆動の様子を図4に示す。このデバイスは、容器、ゲル支持部、電極板からなり、容器内の 9 つのセルに短冊形状のゲルを 1 枚ずつ吊り下げた構造となっている。このデバイスを上から見たとき、真直状態のゲルはオフ(白)、屈曲状態のゲルはオン(青)と視認することができる。容器、ゲル支持部は 3D プリンタ (Stratasys 社製 ObjetEden260V) を、電極板は基板加工機を用いて製作した。電圧印加前の状態が図4(a)、全てのセルに 5 V の電圧を印加し定常状態となった時の様子が図4(b)である。図4(b)からも分かるように、9 つのセル中すべての素子の動作に成功した。

##### (2) フォトニックコロイド結晶カラーフィルタの光学特性評価

製作したカラーフィルタはリザーバと長さの異なる平行な流路からなり、流路は円形(直径 800  $\mu\text{m}$ )の画素パターンと直線(直径 400  $\mu\text{m}$ )を組み合わせた形状になっている。製作過程を図5に示す。シリカの単分散コロイド溶液(平均粒径 180 nm, 40 wt%)を片方の流路に選択的に注入し(図5(a))、15分常温で乾燥させ流路の端を結晶化させた後、スピコータを用いて 1500 rpm で 40 分間回転させ遠心力により結晶化させた(図5(b))。次

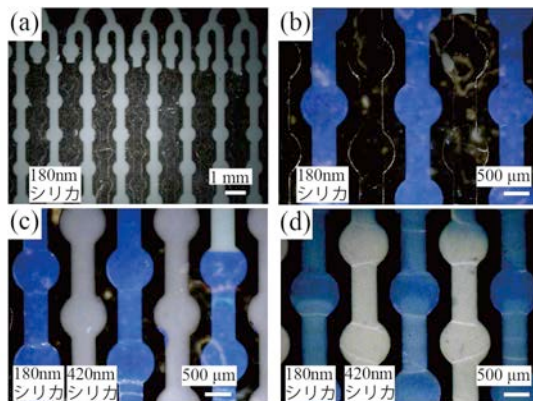


図5 フォトニックコロイド結晶パターンの製作過程

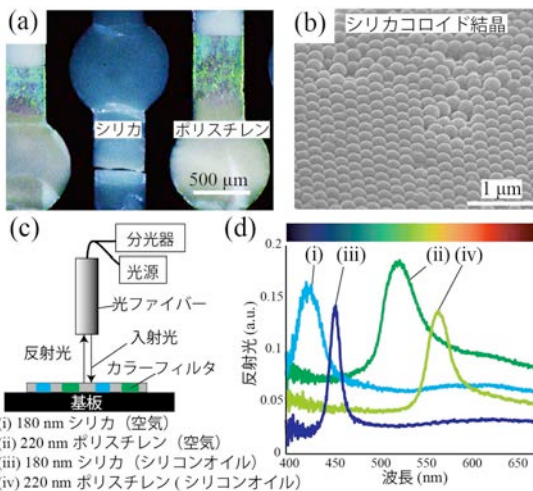


図6 ポリスチレン粒子とシリカ粒子を用いて作製した光学フィルタの評価

に流路の端を切り、シリカの単分散コロイド溶液 (平均粒径 420 nm, 40 wt%) を注入し (図 5 (c)), 同様の手順で結晶化させた (図 5 (d)). これにより, 2 種類のフォトニックコロイド結晶の同一基板上へのマイクロパターニングに成功した.

上記のパターニング手法を用い, シリカの単分散コロイド溶液 (平均粒径 180 nm, 40 wt%) とポリスチレンの単分散コロイド溶液 (平均粒径 220 nm, 2.6 wt%) を用いて同様の手順でカラーフィルタを作製した (図 6 (a)). SEM によるシリカコロイド結晶表面の観察像を図 6 (b) に示す. 一部結晶欠陥があるものの, 最密充填型の面立方格子構造 (fcc) が観測された. 分光器 (USB2000+, Ocean optics) と光学反射プローブ (R200-7-UV-VIS, Ocean optics) を用いて垂直反射光のスペクトルの計測を行った (図 6 (c)). 図 6 (d)(i, ii) にコロイド結晶の反射光スペクトルを示す. 反射波長のピークはそれぞれ 424 nm (シリカ) と 523 nm (ポリスチレン) であり, Bragg 回折による理論式から導出される反射波長ピークとほぼ一致した. 図 6 (d)(iii, iv) に結晶の空隙にシリコンオイル (0.65cSt) を浸透させたときの反射光スペクトルを示す. 反射波長のピークはそれぞれ 456 nm (シリカ) と 568 nm (ポリスチレン) であり, どちらも波長のピーク

が赤方向にシフトした. このことから, 結晶の空隙を埋める物質を変えることで反射波長の調整が可能であることが示された.

## 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) Kodai Usuki, Hiroaki Onoe, Eiji Iwase, “Deformable coloring element using an electroactive hydrogel with the bottom arrangement of electrodes,” Japanese Journal of Applied Physics, in press. (査読あり)

[学会発表] (計 6 件)

(1) Noriyuki Suzuki, Eiji Iwase, Hiroaki Onoe, “Micropatterning of multiple photonic colloidal crystals in single-layered microchannels for structural-color optical filter,” The 18th International Conference on Solid-State Sensors Actuators and Microsystems (Transducers), Anchorage (USA), accepted.

(2) Kodai Usuki, Hiroaki Onoe, Eiji Iwase, “Bottom Arranged Electrodes in an Electroactive Hydrogel Flexible Coloring Element for a High Fill-Factor,” 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC), Hilton Hotel Sea Hawk (Fukuoka-ken, Fukuoka-shi), Nov. 4-7, 2014.

(3) 鈴木規之, 岩瀬英治, 尾上弘晃, “反射型ディスプレイに向けたカラーフィルタの作製,” 日本機械学会関東学生会第 54 回学生員卒業研究発表講演会, 横浜国立大学 (神奈川県横浜市), Mar. 20, 2015.

(4) 薄功大, 尾上弘晃, 岩瀬英治, “電場応答性ハイドロゲルの屈曲変形を利用した柔軟発色素子,” 電気学会第 31 回センサ・マイクロマシンと応用システム, くにびきメッセ (島根県・松江市), Oct. 20-22, 2014.

(5) 鈴木規之, 岩瀬英治, 尾上弘晃, “反射型ディスプレイのための構造色素子の光学特性,” 日本機械学会第 6 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, くにびきメッセ (島根県・松江市), Oct. 20-22, 2014.

(6) 薄功大, 尾上弘晃, 岩瀬英治, “電場応答性ハイドロゲルを用いたフレキシブルディスプレイ用発色素子,” 日本機械学会関東学生会第 53 回学生員卒業研究発表講演会, 東京農工大学 (東京都・小金井市), Mar. 15, 2014.

[その他]

尾上研究室ホームページ

<http://www.onoe.mech.keio.ac.jp>

岩瀬研究室ホームページ

<http://www.iwaselab.amech.waseda.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

尾上 弘晃 (Onoe, Hiroaki)

慶應義塾大学・理工学部・講師

研究者番号： 30548681

(2)研究分担者

岩瀬 英治 (Iwase, Eiji)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号： 70436559