

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：23201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620186

研究課題名(和文)力学変調を駆動源とした高感度SERSセンシング能兼備自律型液滴輸送デバイスの開発

研究課題名(英文)Automatic transport of Water Droplet and Development of SERS Sensing Film on Open
Typed Superhydrophobic Wrinkle Chanel

研究代表者

遠藤 洋史(Endo, Hiroshi)

富山県立大学・工学部・講師

研究者番号：90455270

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)： 固体表面の濡れ性制御は物理と化学の境界に位置する技術課題であり、その応用範囲は工学、製造プロセスから分析、医療装置の開発まで多岐に渡る分野の基礎的かつ重要な学術領域である。特に医療診断で使用される分析チップにおいては、被験者の負担軽減や試、;廃液の少量化などのために微量な液滴の状態での高速分析できることが望まれている。

本研究では、2層間の応力ミスマッチに起因する座屈不安定性を利用して自発的リンクルパターンを形成し、超撥水性ストライプ状リンクル構造の波長を連続的に変化させたゴム基板上での液滴自律輸送制御と表面増強ラマン散乱(SERS)センシング能について検討した

研究成果の概要(英文)： Surface wrinkling has aroused great interest as a key biomimetic technology for dynamically controlling surface topography and property. In this study, we succeeded gradient wrinkle film with SERS activity.

研究分野：高分子材料科学

キーワード：リンクル 超撥水 PDMS SERS

1. 研究開始当初の背景

固体表面の濡れ性制御は物理と化学の境界に位置する技術課題であり、その応用範囲は工学・製造プロセスから分析・医療装置の開発まで多岐に渡る分野の基礎的かつ重要な学術領域である。特に医療診断で使用される分析チップにおいては、被験者の負担軽減や試薬・廃液の少量化などのために微量な液滴の状態で高速分析できることが望まれている。その際には微小液滴を所望の分析箇所到的確かつ迅速に輸送する技術開発が重要となる。

これまで電気化学的な濡れ性制御や撥水性ピラー構造の連続的スケール制御を利用した様々な輸送技術が提案されているが、対象としている基板は主にシリコンやITO、ガラス基板などの剛直な基板が多く、軽量性・操作性・携帯性を加味していくためには柔軟性を有する基板の使用が望まれる。またパターン化技術にはトップダウン型の微細加工技術を併用することが多く、煩雑・多工程プロセスを経なければならぬ問題も顕在化している。

2. 研究の目的

上記の背景より、本研究ではエラストマー弾性体に表面座屈現象に基づく周期的微細凹凸構造(しわ・リンクル)を構築し、リンクルフィルムの表面形状・方向を力学的に制御して自在に微小液滴を輸送・高感度分析する『SERSセンシング能兼備自律型液滴輸送デバイス』を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

PDMS(膜厚:約1 mm)を20%一軸伸張させた状態でプラズマ照射時間(30 s~50 min)と照射領域を逐次マスク位置を移動させ、その後伸張を解放することでグラデーション化リンクル構造を構築した(図1(a))。このフィルムに銀蒸着後(膜厚:20 nm)、フッ素系シランカップリング剤(FDTS: 1H, 1H, 2H, 2H Perfluoro-dodecyl trichlorosilane)溶液をスピコーティングしてゾルゲル膜を被覆し撥水処理を行った。各種顕微鏡観察(SEM・AFM)および水滴接触角測定、ハイスピードカメラ撮影から液滴輸送性について表面エネルギー理論モデルと併せて評価した。さらにモデル検液として色素R6Gを含有した液滴を輸送・吸着させ、ラマン散乱測定を行った。

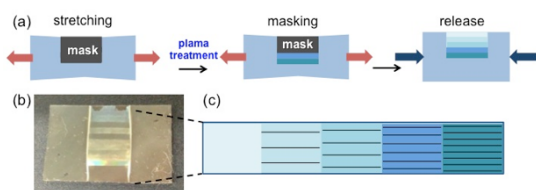


図1: グラデーション化リンクルフィルムの作製過程

4. 研究成果

(1) リンクル構造の構造解析

グラデーション化リンクルフィルムからは波長に依存する干渉色が視認できた(図1(b))。照射時間を変えることで波長を660 nm(照射時間:30 s)から2200 nm(照射時間:50 min)まで制御した。これらリンクルの境界は分断されることなく、連続的であった(図2)。マスクングという単純な操作により逐次波長の異なるリンクル同士をつなぐことができた。

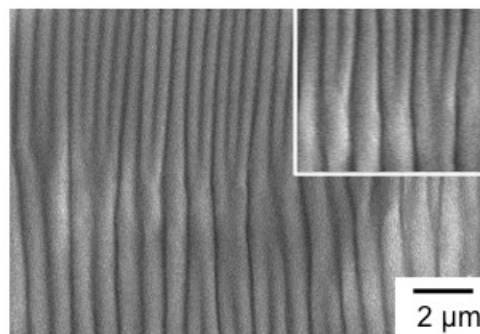


図2: グラデーション化リンクルフィルムのSEM画像

(2) リンクル構造の理論解析と自律輸送制御

液滴駆動はパターン密度勾配に依存するギブス表面自由エネルギーを運動エネルギーに変換すること、即ち液滴の形状変化による準安定状態から安定状態へのエネルギー転移を連続的に誘起することが必要となる。水滴接触面積(f_1)と駆動エネルギーに必要なエネルギーバリアの理論モデルを算出したところ、 f_1 値が0.405以上、すなわち照射時間30 sで形成されるリンクル上で水滴を静止できることが分かった。そこでリンクルパターンを照射時間10 min→20→5→1→40→50→0.5 minと順にマスクングして構築し(図3(a))、水滴を滴下した。その結果、基板を傾斜させず、かつ超撥水の水滴形状を維持して能動輸送させることに成功した(図3(b))。 f_1 値のパターン順を変えることで基板中央部など、所望の位置で水滴を静止できることも分かった。



図3: (a) 逐次マスクングによるプラズマ照射時間と f_1 値. (b) 水滴移動のスピードカメラ写真.

(3) 自律輸送を利用した SERS 活性評価

上記の現象を利用して、R6G 含有液滴を移動・吸着させ、静止位置で乾燥・濃縮した状態でラマン散乱測定を行った。超撥水濃縮効果と SERS 活性効果により、所望の位置で R6G を感度良く検出することに成功した(図 4)。

以上より、新規ケミカルセンシングデバイスとしての応用性を示すことができた。

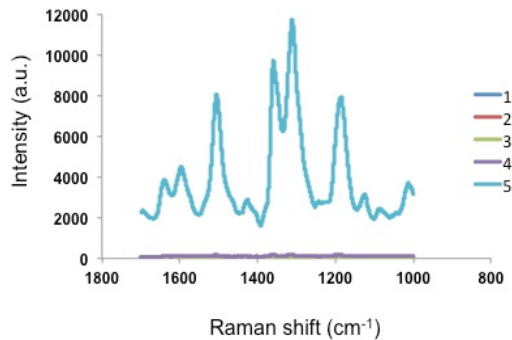


図 1 : グラデーション化リンクルフィルム上での SERS 活性評価

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 5 件)

- (1) 遠藤洋史 “微細リンクル精密加工技術を基盤とした多機能性フィルムの開発” *プラスチック* Vol. 67, 44-51 (2016) 査読無
http://www.nikko-pb.co.jp/products/detail.php?product_id=3721
- (2) 遠藤洋史 “生物に学ぶ微細リンクル加工技術と超はっ水化” *精密工学会誌* Vol. 81, 401-404 (2015) 査読無
DOI: <http://doi.org/10.2493/jjspe.81.401>
- (3) H. Endo, “Biomimetic multifunctional wrinkle surface” *CPMT Symposium Japan, 2015 IEEE* 172-174 (2015) 査読無
DOI: 10.1109/ICSJ.2015.7357389
- (4) H. Endo, Y. Mochizuki, M. Tamura, T. Kawai “Bio-inspired, Topologically Connected Colloidal Arrays via Wrinkle and Plasma Processing” *Coll. Surf. A* 443, 576-582 (2014) 査読有
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.10.050

- (5) 遠藤洋史・辻珠実・河合武司 “ワンプッシュ伸張技術を基盤とした多機能性リンクルフィルムの開発” *コンバーテック* Vol. 42, 36-40 (2014) 査読無

<http://www.ctiweb.co.jp/jp/convertech/con-bk/458>

[学会発表] (計 24 件)

- (1) 遠藤洋史 “微細リンクル精密加工技術が牽引する機能性マテリアル群” 平成 27 年度高分子学会北陸支部富山地区講演会(招待講演), 富山大学(2016 年 1 月 19 日)
- (2) 遠藤洋史 “微細リンクル精密加工技術が牽引する機能性マテリアル群” 第 7 回とやまナノテククラスターセミナー(招待講演), 富山県工業技術センター(2015 年 12 月 10 日)
- (3) H. Endo “Bioinspired Multifunctional Wrinkle Surface Based on One-Push Stretching” *MRS 2015 Fall Meeting, Boston* (2015 年 11 月 29 日-12 月 4 日)
- (4) 遠藤洋史・河合武司 “オープンチャンネル型検液自律輸送 SERS センサーフィルムの開発” 第 16 回高分子表面研究討論会, 島津製作所三条工場(2015 年 11 月 18 日)
- (5) H. Endo・T. Kawai “Biomimetic Multifunctional Wrinkle Film” *CPMT Symposium Japan (ICSJ), 2015 IEEE* (招待講演), 京都リサーチパーク(2015 年 11 月 9-11 日)
- (6) 遠藤洋史・河合武司 “弾性毛管力駆動力に基づく 2D 微細リンクルパターンからの 3D 立体造形化” 第 64 回高分子討論会, 東北大学(2015 年 9 月 15-17 日)
- (7) 遠藤洋史・河合武司 “ソフトグラデーション化リンクル表面が実現する水滴・油滴・気泡の自在輸送” 第 64 回高分子討論会, 東北大学(2015 年 9 月 15-17 日)
- (8) 遠藤洋史・河合武司 “トップダウン/ボトムアップ融合によるコロイド粒子の構造制御と機能化” 第 64 回高分子討論会, 東北大学(2015 年 9 月 15-17 日)
- (9) 木村亨・伊村芳郎・河合武司・遠藤洋史 “階層型リンクル構造の構築と力学的流体輸送への展開” 第 64 回高分子討論会, 東北大学(2015 年 9 月 15-17 日)
- (10) H. Endo・T. Kawai “Bioinspired Multifunctional Wrinkle Film” *APNG*

2015, ブダペスト(2015年8月30日-9月2日)

- (11) H. Endo・T. Kawai 「Bioinspired Multifunctional Wrinkle Surface」 Advanced Materials World Congress 2015, ストックホルム(2015年8月23-26日)
- (12) 遠藤洋史 「微細リンクル加工技術による機能性表面の開発」有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 研究会, 富山大学(2015年5月28-29日)
- (13) 遠藤洋史 「微細リンクル系およびグラフエン系の構造機能化」日本化学会第95春季年会(2015)(招待講演), 日本大学理工学部船橋キャンパス(2015年3月26-29日)
- (14) 遠藤洋史 「微細リンクル加工技術と濡れ性制御」技術情報協会セミナー(招待講演), 技術情報協会(2015年1月26日)
- (15) 遠藤洋史 「微細シワ加工技術による超撥水フィルムの開発と応用」技術情報協会セミナー(招待講演), 技術情報協会(2014年12月18日)
- (16) 遠藤洋史・河合武司 「オープンチャンネル型微小液滴自動輸送 SERS センサーフィルムの開発」第63回高分子討論会, 長崎大学(2014年9月24-26日)
- (17) H. Endo・T. Tsuji・T. Kawai 「Bioinspired Crack-free Sinusoidally Wrinkled Film with Double Superhydrophobic State」E-MRS 2014 Fall Meeting, ワルシャワ(2014年9月15-19日)
- (18) 辻珠実・遠藤洋史・河合武司・土屋好司 「バイオミメティック微細リンクル加工を基盤とした異種超撥水基板の作製」第65回コロイドおよび界面化学討論会, 東京理科大学(2014年9月10-12日)
- (19) 遠藤洋史 「微細リンクル加工技術を基盤とした表面機能化」第32回高分子表面研究会講座(招待講演), 東京理科大学(2014年7月11日)
- (20) T. Tsuji・H. Endo・T. Kawai 「Bioinspired Crack-free Sinusoidally Wrinkled Film with Double Superhydrophobic State」ANM 2014, アベリオ(2014年7月2-4日)
- (21) 遠藤洋史 「微細リンクル加工技術による多機能フィルムの開発と応用」日本塗装

技術協会平成26年度第1回講演会(招待講演), 日本ペイント(2014年6月27日)

- (22) 遠藤洋史・辻珠実・河合武司 「オープンチャンネル型超撥水自律輸送 SERS センシングフィルムの開発」平成26年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀(2014年6月11-13日)
- (23) 遠藤洋史・辻珠実・河合武司 「オープンチャンネル型検液自動輸送 SERS センサーフィルムの開発」第63回高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場(2014年5月28-30日)
- (24) 遠藤洋史・辻珠実・河合武司 「オープンチャンネル型自律輸送 SERS センサーフィルムの開発」日本ゴム協会2014年々次大会, 埼玉会館(2014年5月20-21日)

[図書] (計3件)

- (1) 遠藤洋史 超撥水・超撥油・滑液性表面の技術「微細リンクル加工技術による超撥水性フィルムの作製」サイエンス&テクノロジー, 105-115(2016)
- (2) 遠藤洋史 酸化グラフェンの機能と応用「高分子電解質修飾酸化グラフェンを介したゲル型成形加工およびナノ粒子担持技術」シーエムシー出版, 210-215(2016)
- (3) 遠藤洋史・河合武司 微粒子分散・凝集ハンドブック「グラフェンの樹脂分散技術」シーエムシー出版(2014)

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称: 基板、複合微細凹凸パターンを形成する方法、基板を製造する方法、複合微細凹凸パターンを変化させる方法及び分離手段
発明者: 遠藤洋史・河合武司・木村亨・辻珠実
権利者: 東京理科大学
種類: 特許
番号: 特願2014-222713号
出願年月日: 2014年10月31日
国内外の別: 国内

名称: 微細凹凸構造の製造方法及び基板
発明者: 遠藤洋史・河合武司・辻珠実
権利者: 東京理科大学
種類: 特許
番号: 特願2014-174780号
出願年月日: 2014年8月29日
国内外の別: 国内

○取得状況（計1件）

名称：幾何微細凹凸構造の作製方法
発明者：遠藤洋史・河合武司・田村真弘
権利者：東京理科大学
種類：特許
番号：特許第5822192号
取得年月日：2015年10月16日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.pu->

[toyama.ac.jp/gakubu/engineer/2013/03/13/19/](http://www.pu-toyama.ac.jp/gakubu/engineer/2013/03/13/19/)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

遠藤 洋史 (ENDO, Hiroshi)
富山県立大学・工学部機械システム工学科・講師
研究者番号：90455270

(2) 研究分担者

佐々木 信也 (SASAKI, Shinya)
東京理科大学・工学部機械工学科・教授
研究者番号：40357124

小柳 潤 (KOYANAGI, Jun)
東京理科大学・基礎工学部材料工学科・講師
研究者番号：60386044

松崎 亮介 (MATSUZAKI, Ryosuke)
東京理科大学・理工学部機械工学科・講師
研究者番号：20452013

(3) 連携研究者

河合 武司 (KAWAI, Takeshi)
東京理科大学・工学部工業化学科・教授
研究者番号：10224718

三ツ石 方也 (MITSUISHI, Masaya)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：70333903