

令和 2 年 5 月 27 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05023

研究課題名(和文) ナノ・マイクロスケールのフジツボ状多孔質膜の形成に関する基礎研究及び高機能化

研究課題名(英文) Fundamental and functionalization studies on fabrication of barnacle-like porous structures

研究代表者

江本 顕雄 (EMOTO, Akira)

徳島大学・ポストLEDフォトリソグラフィ研究所・特任講師

研究者番号：80509662

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フジツボ状多孔質膜の形成に関する基礎研究および高機能化の検討を行った。まず、当該孔構造について系統的な調査が実施できるよう、作製プロセスを改良した。これにより再現性が確保され、孔構造形成の支配要因を特定し、形成メカニズムを明らかにすることができた。更に、ハイドロキシアパタイト(HAp)を利用した孔構造の機械的特性の強化の検討を実施した。結果として、HApの最適な導入条件を見積もることができた。また、金属膜を積層したセンシングチップをマイクロ流路チップに導入し、期待されたセンシング特性を得ることができた。これにより、センシング応用の可能性を実証することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の主題である「フジツボ状多孔質膜の形成」は、既存の微細構造形成プロセスとは大きく異なるメカニズムに基づいている。具体的には、微細な疎水性高分子のテンプレートを親水性高分子でコーティングした後に、特定溶媒の浸透性を利用して内部の疎水性高分子のみを膨潤させ、その圧力で外側の親水性高分子の層を破壊して、孔構造を形成する。このような特殊なプロセスを利用することで、従来の微細構造加工技術では再現できない曲面で覆われた構造を作製することができる。即ち、新たな機能性表面を実現できる可能性を有しており、機能性デバイスの発展に貢献できるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：We performed fundamental and functionalization studies on the fabrication of barnacle-like porous structures. Firstly, the fabrication process was improved to obtain the high repeatability. Based on this improvement, the formation mechanism was revealed in more detail. In addition, employment of hydroxyapatite was considered to obtain the reinforcement of the porous structure. As a result, the optimal condition could be estimated. Furthermore, a sensing chip based on the porous structure was evaluated in a fluidic device. The effectivity could be also estimated.

研究分野：応用物理

キーワード：コロイド微粒子 フジツボ状孔構造 多孔性膜 ポリスチレン ポリビニルアルコール

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

自己組織的配列による「コロイド結晶」の形成は、1990年代から盛んに研究されており、その周期的な配列によるフォトニックバンドギャップの発現などで注目を集めた。このようなコロイド微粒子の配列の応用として、ナノ・マイクロスケールのテンプレートがある。これを利用することで、微細な周期構造を簡便に得ることができる。近年ではレーザーキャビティからセンサーチップ、分子フィルター、更には耐熱コーティングなど様々な分野への応用が研究されている。我々の研究グループでは、コロイド微粒子の配列制御を利用した構造形成として、微粒子配列の積層構造、ガラスセル中のバイナリコロイド結晶、結晶相・アモルファス相の交替形成、異方的半球構造配列の形成などに取り組んできた。特に異方的半球構造配列の形成については、その特殊な構造に基づく異方的な反射光学特性を利用したセンシング技術の開発に取り組んでいる(科研費 若手(B)「サブミクロン半球レプリカを利用した異方的反射二色性媒体の基礎研究及び高機能化」H26-H28)。これらを含めた一連の研究の中で、前述の半球構造だけでなくフジツボのように口のすばんだ孔構造(以下フジツボ構造)も高い機能性を発現することが示唆された。そこで我々は、このようなフジツボ状の孔構造を有する機能性表面を作製するプロセスの開発を開始した。ポリスチレン(PS)微粒子のものをレイヤーをポリビニルアルコール(PVA)の水溶液でコートすることで、PS微粒子がPVAの薄い膜にコートされた状態が得られ、これをトルエンに浸漬するとPSが急速に膨潤してPVA層を突き破り、結果としてフジツボ構造を形成可能であることを見出した。そこで、本研究では、この特殊な孔構造形成メカニズムの基本的な調査と高機能化の検討を行うこととした。

水溶性高分子の層に閉じ込められた疎水性高分子を浸透溶媒を用いて膨潤させて、内部からの圧力で開口部を形成するという一見すると再現性の確保が難しいプロセスであるが、実際には高い再現性が得られている。複雑で3次元的な構造が、優れた機能性を発現することは自然界の多様な例からも明らかであり、近年注目されているバイオメティクス分野の研究にも関連している。本研究のフジツボ構造のように、曲面で覆われた特殊な微細構造を作製プロセスも含めて積極的に開発して応用するアプローチは今後発展していくことが期待され、本研究が新たなコンセプトの提案となる可能性を有している。

2. 研究の目的

本研究の目的は「ナノ・マイクロスケールのフジツボ状多孔質膜の形成に関する基礎研究および高機能化」である。前述のように、当該孔構造は特殊なプロセスに基づいて形成され、その形成メカニズムの詳細は完全には明らかになっていない。従って、形成メカニズムの詳細な調査を実施し、高機能化や応用の為の知見を得ることを目的とする。同時に、表面の物理的特性の調査、機械的特性の強化、および多様な構造形成の検討も合わせて実施する。

3. 研究の方法

当該研究を実施するにあたって、系統的な調査を実現するために、孔構造の作製プロセスの改良を行う。具体的には、これまでに用いていたPSの球状コロイド微粒子を鋳型とする手順を、ソフトモールドから転写されたPSの円柱ピラー構造を鋳型とすることとした(図1(a))。これにより、開口形状が安定し、系統的な調査が可能となると期待される。

また、作製された孔構造のセンシングチップへの応用を検討するため、表面に薄い銀層を積層し反射配置での消失スペクトルを測定する(図1(b))。消失スペクトルのピークは、近傍屈折率の変化に伴ってシフトするため、物質吸着を想定して屈折率の異なる溶媒を展開し、ピークシフト特性を測定し、センシング特性を評価する。

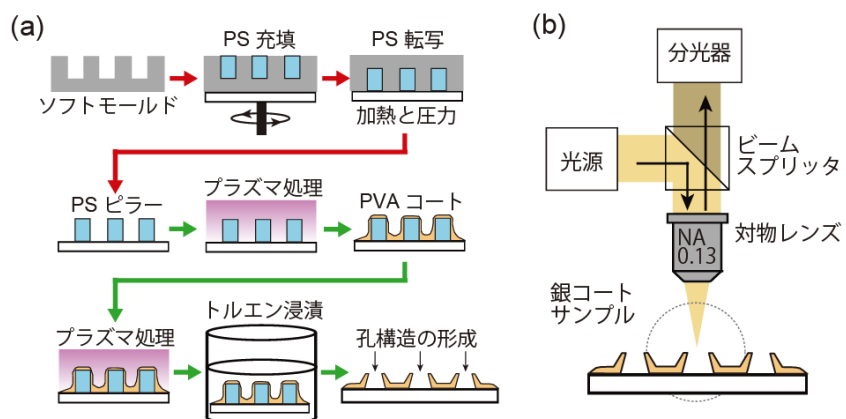


図1 (a)改良された孔構造作製プロセス (b)センシング特性評価用光学系

4. 研究成果

図1に示した構造形成プロセスに基づいて、PSのピラーアレイ(図2(a))から孔構造を作製した結果を図2(b)に示す。PSの鋳型がピラー状になったことで、最終的な孔構造はフジツボ状構造から、中空の切り株状に変化した。同時に、開口部が均一になり、孔毎の個体差が大幅に低減されたことが分かる。

このように孔構造の均一性が得られるようになったことから、孔構造の形成メカニズムにつ

いて、系統的に調査が可能になった。そこで、図1におけるPVA水溶液の濃度と、トルエン浸漬前のプラズマ処理時間に注目し、種々の条件で孔構造の形成を調べたところ、図3に示したように、正常の形成される条件(B相)と、形成不良となる条件(A, C相)に基づく、相図を描くことが可能となった。

これにより、孔構造の形成メカニズムが鮮明に理解された。PVA水溶液の濃度が低い場合には、開口は形成できる一方で、つぶれて低い孔構造となる(A相)。反対にPVA水溶液の濃度が高いとPVA層が厚くなり開口を形成することができない(C相)。PVA水溶液の濃度が適正な範囲にある場合に、正常な開口形成が確認された(B相)。また、図中のB層が右上方向に分布していることから明らかに、PVA水溶液の濃度が高い場合でも、プラズマ処理時間を延ばすと正常に孔構造を形成できることが明らかとなった。これにより、この孔構造形成は、切り立った孔構造を保持するための適切なPVA層厚さと、これを内側のPSの膨潤で破壊して開口部を形成するために必要な適度なプラズマ処理によるダメージのバランスから、成り立っていることが解明された。

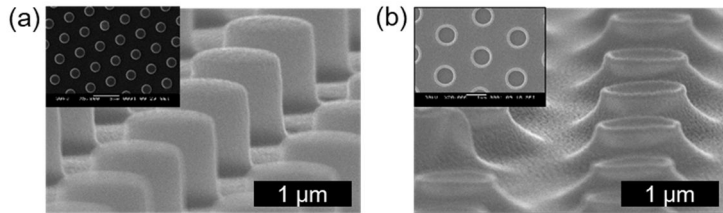


図2 (a)ピラー状のポリスチレン鋳型と (b)中空の切り株状孔構

上記のようなプロセスに基づいて、直径500nmのPSピラーを鋳型として、孔構造を作製し、表面に銀を積層した。図1(b)に示すような光学配置において、銀層表面の近傍屈折率の変化した場合、消失スペクトルにおけるピークがシフトするため、ターゲット物質の吸着を検出できる。これを系統的に評価するため、屈折率の異なる溶媒を展開して、ピークシフトを測定したところ、最もシャープなピークを発現するサンプルにおいて、単位屈折率変化当たりのピークは長シフトが、530nm/RIUとなり、比較的高いセンシング感度を実現することができた。これにより、構造形成過程の見直しによる、センシング特性自体の改善も見られ、応用に向けた大きな成果を得ることができた。これらの一連の研究成果は、本報告書の主な論文発表欄に記載の(4)の論文にて、報告を行った。

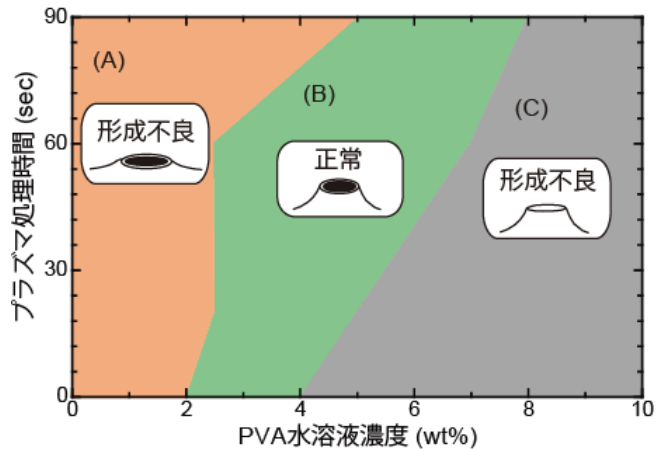


図3 中空の切り株状孔構造の形成における相図

また、当該研究のもう一つの大きな課題である、水溶性高分子層の機械的強度の強化について、セルロースナノファイバー(CNF)およびハイドロキシアパタイト(HAp)の添加を検討した。残念ながらCNFを中空の切り株状孔構造を形成する厚さ100nm前後のPVA層(図2(b))に分散させることは難しいことが明らかとなった。一方で、PVA水溶液にスラリー状のHAp(前駆体)を分散させて、厚さ100nm程度のPVA薄膜を形成したところ、図4に示すように、HApの添加量に対する薄膜表面の粗大化の傾向を明らかにすることができた。これにより、孔構造形成に表面を均質に保つための適切なHAp添加量を見積もりことができたと考えられる。HAp導入時において、フィルム表面の濡れ性に大きな変化は無いことも明らかとなった。

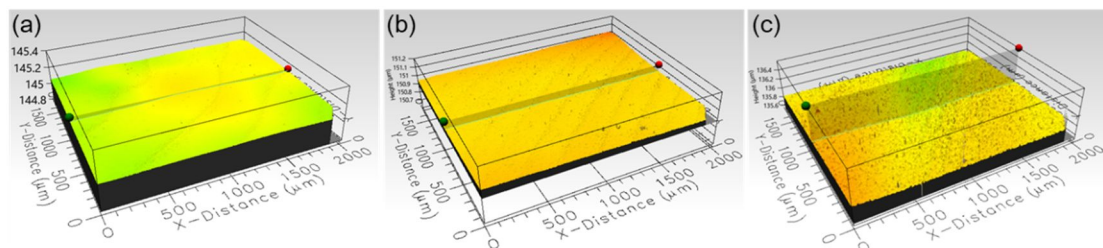


図4 HApを添加したPVA層表面の観察結果。(a)0wt%, (b)3.8wt%, (c)8.3wt%.

以上より、一連の研究を通して、当該孔構造の形成における基本的な調査を詳細に実施し、そのメカニズムを明らかにすることができた。さらに、センシング特性の評価や、機械的強度の向上に関する具体的な評価も実施し、具体的な応用の展開に役立つ多くの知見を得ることができた。これより、当該研究課題において、おおむね順調に研究を実施することができ、期待された成果を得ることができたと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takuma Ogawa, Takashi Fukuda, and Akira Emoto	4. 巻 66
2. 論文標題 Technique for detecting flaws in metallic surfaces using an optical system with phase-type blazed gratings	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 JOURNAL OF MODERN OPTICS	6. 最初と最後の頁 390-398
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/09500340.2018.1533045	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 AKITO SHIMOMURA, TAKASHI FUKUDA, AND AKIRA EMOTO	4. 巻 57
2. 論文標題 Analysis of interference fringes based on three circularly polarized beams targeted for birefringence distribution measurements	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Optics	6. 最初と最後の頁 7318-7324
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/AO.57.007318	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Marie Taguchi, Tasuku Ogami, Jun Ando, Takashi Fukuda, Akira Emoto	4. 巻 558
2. 論文標題 Ag-coated submicron particles of polystyrene formed by dewetting process and their application in multi-functional biosensor-chips	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A	6. 最初と最後の頁 171-178
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.colsurfa.2018.07.007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jun Ando, Aki Kato, Takashi Fukuda, and Akira Emoto	4. 巻 5
2. 論文標題 Decimating spatial frequency components in periodically modulated nanoscale surface structures for sensing of ambient refractive index changes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 3513-3521
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.07.007	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 M. Taguchi, T. Ogami, T. Fukuda, A. Emoto
2. 発表標題 Ag-coated submicron particles of polystyrene formed by dewetting process and their application: multi-functional biosensor-chips
3. 学会等名 11th International Conference on Optics-photonics Design & Fabrication, (ODF '18) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 J. Ando, T. Fukuda, A. Emoto
2. 発表標題 Development of barnacle-like porous structure in a submicron scale for a highly-functional biosensor chip
3. 学会等名 11th International Conference on Optics-photonics Design & Fabrication, (ODF '18) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Tanaka, T. Aburatani, T. Fukuda, A. Emoto
2. 発表標題 Design and fabrication of eccentric Fresnel lenses for a compact spectrometer based on a inline optical arrangement
3. 学会等名 11th International Conference on Optics-photonics Design & Fabrication, (ODF '18) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉永 武真志、福田 隆史、江本 顕雄
2. 発表標題 銀コートされたポリスチレン微粒子の反射および散乱特性
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会（東京工業大学）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安藤 潤、福田 隆史、江本 顕雄
2. 発表標題 フジツボ状多孔質膜の作製とセンシング応用の検討
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会（東京工業大学）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安藤潤、福田隆史、江本顕雄
2. 発表標題 ソフトインプリントを用いた残膜の無い孤立した高分子パターンニングの検討
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 江本顕雄、浦野勝平、福田隆史
2. 発表標題 フジツボ状多孔質膜の作製とセンシング応用の検討
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 江本顕雄、鶴島数也、福田隆史
2. 発表標題 基材レスシリコン粘着剤の各種基板に対する接着特性
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田口巴里絵、大上丞、福田隆史、江本顕雄
2. 発表標題 ポリスチレンのspinodal dewetting による微粒子形成を利用したセンサーチップ
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安藤潤、福田隆史、江本顕雄
2. 発表標題 フジツボ状多孔質膜の作製とセンシング応用の検討
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 江本顕雄、安藤潤、福田隆史
2. 発表標題 ポリビニルアルコールでコートされたポリスチレン鋳型から作製する微細な多孔性表面
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akira Emoto, Jun Ando, and Takashi Fukuda
2. 発表標題 Fine porous structures fabricated from poly(vinyl alcohol)-coated polystyrene templates for functional biosensing chip
3. 学会等名 24th Microoptics Conference (MOC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenya Tanaka, Ryo Ohara, Takashi Fukuda, and Akira Emoto
2. 発表標題 Optical Simulation of diffraction characteristics of Eccentric Fresnel Lenses for a Compact Spectrometer
3. 学会等名 24th Microoptics Conference (MOC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 江本顕雄、福田隆史
2. 発表標題 高性能バイオセンサーチップの開発-微細構造形成からチップ作製および検出システムの開発まで-
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会 第40回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 江本顕雄、安藤潤、福田隆史
2. 発表標題 フジツボ状多孔性膜の作製条件における孔構造サイズの影響
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019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
---------	---------------------------	-----------------------	----