

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2016

課題番号：24686076

研究課題名(和文)ポテンシャルエネルギー駆動バイオミメティック液体操作

研究課題名(英文)Biomimetic Water Manipulation Driven by Interfacial Free Energies

研究代表者

石井 大佑(Daisuke, Ishii)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60435625

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,600,000円

研究成果の概要(和文)：本申請課題は、MEMSや燃料電池などの液体の制御・操作が必要不可欠なマイクロfluidicデバイスの革新を目指し、感応性階層構造表面上でのポテンシャルエネルギーを駆動力とした省エネルギーな液体操作の実現を試みるものである。植物や昆虫などの生物は、生命活動に必要な水分を獲得するために、最低限の運動エネルギーに加え、表面構造由来のポテンシャルエネルギーで液体を操作している。この生物のもつ特異的な表面構造や液体操作機構に倣った機能表面上でのポテンシャルエネルギー駆動の液体操作に、表面組成や構造制御による刺激応答性を付与し、高度で精密な液体操作の実現を目指す。

研究成果の概要(英文)：Some small animals only use passive water transport mechanisms. However, little is known about passive water transport mechanisms because it is difficult to measure the wettability of microstructures in small areas and determine the chemistry of biological surfaces. So I attempted to make clear water manipulation systems of complicated biological microstructures by physical-chemical approaches, and I tried to develop novel biomimetic water manipulation devices driven by interfacial free energies. I achieved that micro-droplets on the superhydrophobic surfaces were manipulated by surface microstructure patterning and thermo-responsibilities, liquid transport and separation technologies were produced by surface structures and surface chemistries on the hierarchic open channels, and water vapor permeability was controlled by inner higher-order structure of hydrophilic thin films.

研究分野：生物模倣工学

キーワード：表面・界面物性 複合材料・物性 自己組織化 超撥水 液体操作 生物模倣

1. 研究開始当初の背景

本申請課題は、MEMS や燃料電池などの液体の制御・操作が必要不可欠なマイクロフレイディスクデバイスの革新を目指し、感応性階層構造表面上でのポテンシャルエネルギーを駆動力とした省エネルギーな液体操作の実現を試みるものである。植物や昆虫などの生物は、生命活動に必要な水分を獲得するために、最低限の運動エネルギーに加え、表面構造由来のポテンシャルエネルギーで液体を操作している。この生物のもつ特異的な表面構造や液体操作機構に倣った機能表面上でのポテンシャルエネルギー駆動の液体操作に、表面組成や構造制御による刺激応答性を付与し、高度で精密な液体操作の実現を目指す。

2. 研究の目的

本研究では、生物の微細階層構造のもつポテンシャルエネルギー由来の表面ぬれ特性と、機能性有機物や無機物のもつポテンシャルエネルギーの外部刺激応答性とを複合し、基になる表面ぬれ特性を損なうことなく界面のポテンシャルエネルギーを外場応答させ、ポテンシャルエネルギー駆動の液体操作に基づく新規省エネルギーマイクロデバイスの構築を目的とする。

3. 研究の方法

具体的な方法として、バイオミメティック表面の機能解析の工学的応用を目指し、特異な表面ぬれ特性をもつバイオミメティック表面への金属析出や表面改質による刺激応答ドメインの付与を行う。研究期間内に、下記3種類の生体表面のもつ機能を解明し、物理化学的な刺激応答を複合した新規液体操作デバイスの創成を図った。

1) バラの花の機能を超越した水滴吸着の刺激応答性をもつ超撥水表面を作製し、超撥水表面上での微小液滴の接着・脱着操作を試みた。

2) フナムシの機能を超越した界面自由エネルギー駆動の流路構造を作製し、その配列パターン最適化による抗重力液体輸送を試みた。

微細凹凸構造の作製と表面ぬれ特性評価については、バラの花や蓮の葉の微細突起、フナムシの脚のマイクロ毛アレイ、モロクトカゲの皮膚の凹凸表面などの表面ぬれ特性をもつ微細凹凸構造を、シリコンウエハや高分子のフォトリソグラフィや転写法、自己組織化析出法により作製し、微細構造表面の接触角や転落角などの表面ぬれ特性を、接触角計にて測定した結果を用いて測定した。また、疎水性または親水性官能基を末端にもつシランカップリング剤やチオール化合物による微細構造の表面化学修飾により、表面ぬれ

特性の組成依存性を検討した。さらに、作製した表面ぬれ特性をもつ微細凹凸構造に、感応性高分子等の刺激応答性ドメインを、表面の静電的相互作用や表面ぬれ特性の違いを利用し、金属の酸化還元析出(無電解めっき)や感光性分子・温度応答性分子などの感応性有機分子の自己組織化(SAM法)、表面化学反応、蒸着、スパッタリング等により、物理化学的に意図した部位へ導入し、表面ぬれ特性の光、熱、電気等の外場刺激応答性を評価した。

4. 研究成果

1) 吸着応答性を有する超撥水表面の創成と微小液滴操作

自己組織化により形成されるハニカム状多孔質膜の二次加工により形成される超撥水突起アレイ中に、温度およびpHに応答して親-疎水性が変化するマイクロドーム状ドメインを点在させることで、図1に示すような微小液滴の吸着-脱離を刺激により制御可能な超撥水表面を作製した。この吸着-脱離の温度およびpHは、点在させた刺激応答ドメインの数的割合により、容易に調整できることも示した。

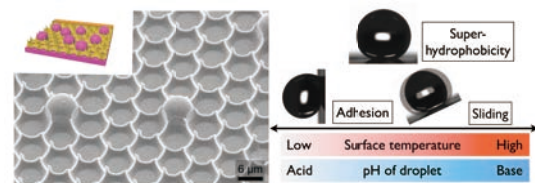


図1. 温度およびpH応答可能な水滴吸着性をもつ超撥水表面の電子顕微鏡像と水滴の吸着-脱着の刺激応答性制御

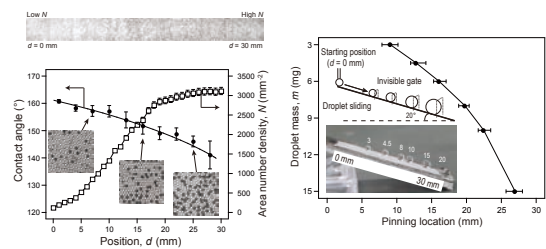


図2. 水滴吸着ドメインの数的分布に勾配のある水滴吸着性超撥水表面とそれを用いた吸着位置の違いによる液量センシング

また、図2に示すような水滴吸着ドメインの数的分布に勾配を、超撥水突起アレイ中に作製することで、吸着性の勾配が基板内で連続的に変化する超撥水表面を作製した。この吸着性の勾配をもつ超撥水表面を用い、吸着ドメインが生み出す滑落水滴への摩擦力を巧みに利用した超撥水表面上での液量センサーを開発した。この現象は、超撥水表面での「見えない門 (Invisible gate)」として高く評価され、多数の対外メディアから注目された。

さらに、水滴吸着性ドメインに分子吸着選

択性を付与し、液滴中から選択的に物質吸着可能な表面を作製した。超撥水突起アレイ中に、分子吸着性をもつシリカ微粒子を内包させた液滴吸着性超撥水表面を、図3に示す。有機色素分子であるローダミン 6G を含む水滴を作製した吸着性超撥水表面上にのせた前後の水滴の色素濃度を測定した結果、着液したドメインでの分子吸着を明らかにすることができた。今後は、タンパク質の標識などのバイオセンサーへの応用展開を検討している。

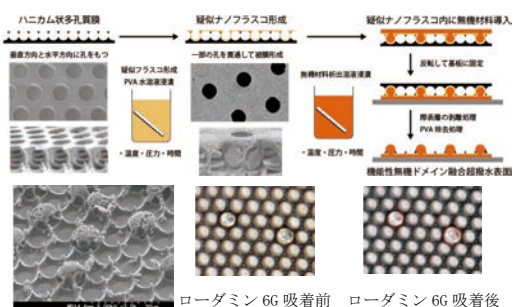


図3. 分子選択吸着性ドメインを有する水滴吸着性超撥水表面の作製法とそれを用いた分子選択吸着能評価

2) 界面自由エネルギー駆動の液体輸送デバイスの創成

水とオイルは相溶性が無く混じり合わないため、その分離技術が切望されている。本課題では、この問題を解決するための糸口となる水とオイルの省エネルギー輸送・分離プロセスの構築を目指した。

フナムシの脚の液体輸送現象に着目し、生物の凍結乾燥サンプルの実測定により、微細流路構造の高効率液体輸送を解明した。その結果、図4に示すようにフナムシの脚の流路構造には、針状毛が高密度に配列した流路を形成するドメインと、平板状構造が低密度に配列した液量を貯めるドメインとが複合し、それが節毎に連結していることを明らかにした。さらに、吸水現象の物理解析を行った結果、水の上昇高さは時間の1/2乗に比例するという一般論を大幅に超え、時間の1乗に比例した関係が得られ、より効率よく水を上昇可能な流路であることが示唆された。

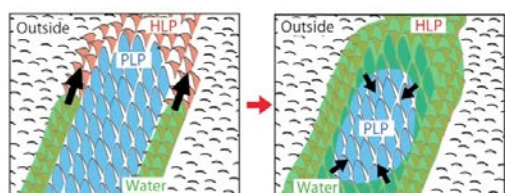


図4 フナムシ流路のモデル図とその役割

上記の結果を鑑み、フナムシの脚の流路は、通常のキャピラリー現象とは異なる水輸送機構であり、微小流路を設計上で、非常に重要なモデルであると予想され、この流路シ

テムを模倣したポンプ不要な液体輸送流路を構築した。フォトリソグラフィによりフナムシの構造に類似したサイズの突起をもつ開放型流路（オープン流路）をシリコン基板上に作製し、水やオイル等の微量液体輸送を評価した。突起構造の幅や高さを最適化し、表面光改質や表面修飾により表面組成を制御することで、図5に示すようにオープン流路全体での輸送のみならず、選択的に液体を輸送できる事を明らかにした。この結果を発展させ、表面微細構造と表面化学組成の精密制御により、省エネルギーな水-オイル分離技術の構築を目指す。

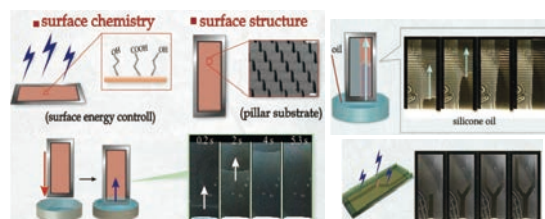


図5 フナムシ模倣流路の構造と水-オイル分離システムの構築

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17件) 全て査読有り

- 1) Daisuke Ishii, Hiroshi Yamasaki, Ryosuke Uozumi, Euichi Hirose “Does the kinorhynch have a hydrophobic body surface? Measurement of the wettability of a meiobenthic metazoan” *R. Soc. open sci.* **2016**, *3*, 160512.
- 2) 石井大佐 「はっ水性/吸着性制御による微小水滴移動」 表面技術、**2016**, *67(9)*, 477-481.
- 3) Shuto Ito, Daisuke Ishii “Overwritable Liquid Selective Open Channel” *Surf. Interf. Anal.*, **2016**, *48*, 1199-1202.
- 4) 石井大佐 「自己組織化プロセスによる生物に見られる超撥水性表面の作製」 マテリアルステージ、**2016**, *16(5)*, 46-53.
- 5) 香坂玲、藤平祥孝、古川柳蔵、山内健、小林秀敏、石井大佐、内山愉太 「生物模倣技術の最新動向と関連特許・イノベーションの分析 ～サステナビリティのための生物規範工学の構築と環境経営学との対話に向けて～」 *サステナブルマネジメント*、**2016**, *15*, 98-112.
- 6) 石井大佐 「生体模倣による液体の移送・制御技術開発」 *工業材料*、**2015**, *63(8)*, 69-74.
- 7) 石井大佐 「フナムシの微小流路構造を模倣した液体輸送デバイスの設計」 *化学工業*、**2015**, *66(4)*, 286-292.

- 8) Marie Tani, Daisuke Ishii, Shuto Ito, Takahiko Hariyama, Masatsugu Sshimomura, Ko Okumura* “Capillary rise on legs of a small animal and on artificially textured surfaces mimicking them” *PLoS ONE*, **2014**, *9*(5), e94341.
- 9) Daisuke Ishii, Masatsugu Shimomura “Preparation of Biomimetic High Adhesive Superhydrophobic Polymer Pillar Surfaces with Crown-Like Metal Microstructures”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2014**, *14*, 7611-7613.
- 10) Daisuke Ishii, Hiroko Horiguchi, Yuji Hirai, Hiroshi Yabu, Yasutaka Matsuo, Kuniharu Ijiro, Kaoru Tsujii, Tateo Shimozawa, Takahiko Hariyama, Masatsugu Shimomura “Water transport mechanism through open capillaries analyzed by direct surface modifications on biological surfaces”, *Sci. Rep.*, **2013**, *3*, 3024.
- 11) 石井大佑、高橋章仁、下村政嗣 「バイオミメティックアプローチによる水滴 pH により吸着制御可能な超撥水表面」 *高分子論文集*, **2013**, *70*(5), 209-213.
- 12) Daisuke Ishii, Masatsugu Shimomura “Invisible Gates for Moving Water Droplets: Adhesive Force Gradients on a Superhydrophobic Surface” *Chem. Mater.*, **2013**, *25*(3), 509-513.
- 13) Daisuke Ishii, Masatsugu Shimomura “Facile preparation of ordered convex and concave metallic layers molded from air pocket arrays” *Mater. Lett.*, **2013**, *96*, 218-220.
- 14) Daisuke Ishii, Masatsugu Shimomura “Wettability of Biomimetic Metal-Dome and Polymer-Pillar Hybrid Structured Surfaces Regulated by the Metal-Dome Density” *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **2012**, *37*(4), 537-539.
- 15) Pradip Ghosh, Shunsaku Satou, Hiroaki Nakamori, Takuto Noda, Yasuhiko Hayashi, Ishii Daisuke, Masaki Tanemura “Facile One-Step Fabrication of Highly Transparent and Flexible Superhydrophobic Substrate by Room Temperature Ion Irradiation Method” *Phys. Status Solidi RRL*, **2012**, *6*(11), 430-432.
- 16) Daisuke Ishii, Akihiko Takahashi, Masatsugu Shimomura “Biomimetic Hydrophilic-Hydrophobic Hybrid Polymer Structured Surfaces Having Both Superhydrophobicity and Strong Water Microdroplet Adhesion” *Chem. Lett.*, **2012**, *41*(10), 1276-1278.
- 17) 石井大佑* 「自己組織化によるバイオミメティック金属-高分子複合吸着性超撥水表面の創成」 *高分子論文集*, **2012**, *69*(10), 588-597.
- [学会発表] (16件)
- 1) 石井大佑 「表面構造を利用したバイオミメティック液体操作 - 撥水性・吸着性・ガスバリア性-」 色材講演会 2016 (大阪市ドーンセンター、2016年11月9日)
- 2) 石井大佑 「高分子科学の技術動向と生物の表面の多機能性を応用した材料開発」 第11回 幸田町サイエンスコミュニティ事業 (愛知工科大学、2016年10月25日)
- 3) 石井大佑 「フナムシの微小流路構造を模倣した液体輸送デバイスの設計」 *材料表面改質トライアルコア講演会* (あいち産業科学技術総合センター尾張繊維技術センター、2015年11月11日)
- 4) 石井大佑 「フナムシに学ぶ液体輸送デバイス」 *分子ナノテクノロジー第174委員会セミナー* (京都大学東京品川オフィス、2015年9月8日)
- 5) 石井大佑 「フナムシから着想を得た流路の設計と応用」 *バイオミメティクス市民セミナー* (北海道大学学術交流会館、2015年7月5日)
- 6) 石井大佑 「フナムシの微小流路構造を模倣した液体輸送デバイスの設計」 *日本化学会第95春季年会* (日本大学船橋キャンパス、2015年3月26日)
- 7) 石井大佑 「表面構造を利用したバイオミメティック液体操作 - 撥水性・吸着性・ガスバリア性-」 *塗装工学研究発表会* (東京大学、2015年3月5日)
- 8) 石井大佑 「高分子微細構造の超撥水性について」 *数学協働プログラムワークショップ 表面微細構造の学理の探求* (北海道大学、2014年2月23日)
- 9) 石井大佑 「表面構造を利用した液体操作技術の構築 - 撥水性・吸着性・ガスバリア性-」 *次世代接着材料研究会 PART IV*

(名古屋工業大学、2014年1月29日)

- 10)石井大佑「高分子微細構造を利用したバイオミメティック液体操作」2013年度構造色研究会(大阪市立科学館、2013年10月26日)
- 11)石井大佑「高分子微細構造を利用したバイオミメティック液体操作」H25年度東海高分子研究会(長良川観光ホテル石金、2013年9月27日)
- 12)石井大佑「高分子複合超撥水微細構造によるバイオミメティック液滴操作」第62回高分子討論会(金沢大学、2013年9月11日)
- 13)石井大佑「高分子微細構造を利用したバイオミメティック液体操作」グリーンサイエンス講演会2013(高知大学、2013年6月7日)
- 14)石井大佑「表面微細構造が生み出す特異的な表面濡れ特性;撥水性と吸着性」表面技術協会第127回講演大会(日本工業大学、2013年3月18日)
- 15)石井大佑「自己組織化ハニカム状多孔質膜の表面微細構造による濡れ性制御」第51回プラスチックフィルム研究会講座(東京工業大学、2012年11月26日)
- 16)石井大佑「バイオミメティックアプローチによる吸着性超撥水表面の創成と微小液滴操作」第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(名古屋工業大学、2012年11月10日)

[図書] (計 1件)

1)分担執筆、下村政嗣編著、石井大佑、「第7章・第14節 自己組織化を利用した薄膜パターンニング技術とバラの花びらのもつ吸着超撥水性の発現」、生物模倣技術と新材料・新製品開発への応用、情報技術協会、2014年7月31日、487-492。

[産業財産権]

○出願状況 (計 2件)

名称: ブレード複合型開放流路装置およびそ

の接合体

発明者: 針山孝彦、石井大佑、下村政嗣、奥村剛、谷茉莉

権利者: 科学技術振興機構

種類: 特許

番号: PCT/JP2015/62233

出願年月日: 平成27年4月22日

国内外の別: 国外(米国)

名称: ブレード複合型開放流路装置およびその接合体

発明者: 針山孝彦、石井大佑、下村政嗣、奥村剛、谷茉莉

権利者: 科学技術振興機構

種類: 特許

番号: 特願2014-089650

出願年月日: 平成26年4月23日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井 大佑 (ISHII, Daisuke)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 60435625

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号:

(4) 研究協力者

()