

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01191

研究課題名(和文) 生物が持つ表面微細構造の不規則性と多機能性

研究課題名(英文) Irregularities and multifunctionality of microstructure of biological surfaces

研究代表者

吉岡 伸也 (Yoshioka, Shinya)

東京理科大学・理工学部物理学科・教授

研究者番号：90324863

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：透明なセミの翅には高さの間隔が250nm程度の突起が無数に存在している。その突起配列は人工的に作成された構造とは異なり乱れを多く含む。本研究の目的は配列や高さに乱れがある突起配列が複数の機能を持つことを確認し、その原因を明らかにすることである。本研究ではセミの翅を対象に構造を定量的に評価し、機能面では撥水性、滑着性を評価した。解析の結果、適度に乱れた突起の高さのばらつきがそれらの機能を生み出していることが示唆された。また、自己組織化過程で作製された規則性と不規則性を併せもつコロイド粒子凝集体に関する研究を並行して行い、いくつかの構造体において構造の乱れと光学特性の関係性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生物が持つ機能や工夫に学び自然に優しい技術を生み出す分野として、生物模倣技術(バイオメティクス、あるいはバイオミクリー)が近年注目を集めている。本研究はその分野の研究例の一つであり、セミの翅が持つ表面微細構造と機能の関係を調べたものである。セミの翅が持つ表面突起構造は人間が微細加工技術を用いて製作するような整然とした構造とは大きく異なり、乱れや不完全性が含まれている。本研究では構造の乱れと複数の機能を定量的に評価することで、乱れがあるにもかかわらず多機能性を持つことを確認した。

研究成果の概要(英文)：Surface of some animals have microstructures. Cicada is an example of whose wings have an array of piles that are approximately 250 nm in height. Although their heights are not uniform but distributed, the surface is known to show several functions such as anti-reflection, water repellency, and slipping effect. The purpose of the present study is to quantitatively confirm the multifunctionality of the biological irregular surface. We observed the transparent wing of a cicada with an atomic force microscopy to characterize the structural irregularity. We also performed various experiments to characterize the water-repellency and slipping effect. The analysis indicated that the distributed height of the piles causes these effects. We also performed an investigation of colloidal aggregation that are formed from a self-organizing process. The effects of structural irregularities on the optical properties are clarified for some types of the aggregation of the colloidal particles.

研究分野：バイオメティクス

キーワード：ナノパイル構造 撥水性 滑着性

1. 研究開始当初の背景

昆虫の表面には規則正しい構造が存在する。例えば、チョウの翅には同じ大きさの鱗粉が同一の方向を向いて整然と配列しており、顕微鏡で観察するとマイクロな屋根瓦のようである。また、昆虫の複眼を観察すると、計算機で描いたかのような正六角形の形を持つ個眼が配列し、ドーム状の複眼曲面を形作っている。これらの構造は数十 μm 程度の大きさであるが、二桁小さいサブミクロンサイズになると規則性だけでなく不規則な様相が目立ち始める。光の波長と同程度であるこのサイズの構造は、光の干渉により構造色を生み出すことが知られている。例えばタマムシにおいては100nm程度の厚さを持つ薄膜が積層した多層膜構造をもっており、波長選択的な反射を起こして玉虫色が生み出される。しかし、電子顕微鏡を用いてタマムシの薄膜構造を詳しく観察すると、薄膜は平坦ではなく凹凸があり厚さは一定ではない。また、膜が途中で途切れて無くなる、あるいは二つに分離するような欠陥も目立ち、真空蒸着によって作製された人工的な光学薄膜素子とは大きく様相が異なっている。規則性と不規則性を併せ持つのが昆虫のサブミクロン構造の特徴である。

本研究では、ガの複眼やセミの翅の表面にある、モスアイ構造(あるいはナノパイル構造)と呼ばれる表面構造に関する研究を行った(図1)。ナノパイル構造は、無数の突起が配列した構造である。突起の間隔と高さはそれぞれ200-300 nm程度で、光の反射を抑制する効果(モスアイ効果)、高い撥水性、さらには他の昆虫が脚を滑らせてしまう効果(滑落効果)を持つことが知られている。

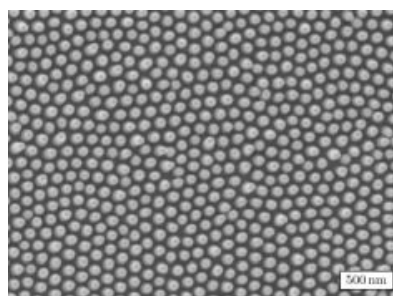


図1 ナノパイル構造の電子顕微鏡写真

ナノパイル構造が光の反射を防止する仕組みは次のように説明される場合が多い。突起構造を周期的な配列(例えば、突起が六方格子状に並んだ回折格子)にモデル化すると、突起の間隔が波長よりも短いため、可視光では実質的に回折光が発生しない。そのため、鏡面反射光(0次回折光)のみを考慮すればよいことになり、突起構造を面内方向で平均化して鏡のようにとらえる近似が可能となる。この近似の下では、境界は屈折率が深さ方向に少しずつ変化する厚みを持つことになる。そのため、異なる深さで反射された光が異なる位相を持つために打ち消しあう干渉を起こし、反射が抑制されると説明される。

上記の説明は、周期的な突起構造を前提としている。しかし、冒頭で述べたように生物の表面構造は乱れを含む場合が多い。なぜなら、その発生過程は常温常圧で熱揺らぎが多く存在する状況下でソフトに作られており、乱れや欠陥が生じることは当然のことのように思われる。昆虫のナノパイル構造においては、突起の配列は完全な六方格子にはなっておらず、突起の高さも一定ではないはずである。これらの乱れは、反射防止効果をはじめとする複数の機能に影響を与えないのだろうか、そのような疑問がわきあがる。

2. 研究の目的

本研究では上述の背景を踏まえ、昆虫の翅を持つナノパイル構造を、乱れを含めて評価すること、また多機能性を評価し、それらの関連性を調べることを目的として行った。複数ある機能については、滑落性と撥水性に注目とした。また、将来的な材料開発を見据えて、自己組織化過程で作製することのできるコロイド粒子凝集体も研究対象に加えた。この系は構造に規則性と不規則性を併せ持ち、乱れた構造が機能(光学特性)に与える影響を調べる格好の材料である。

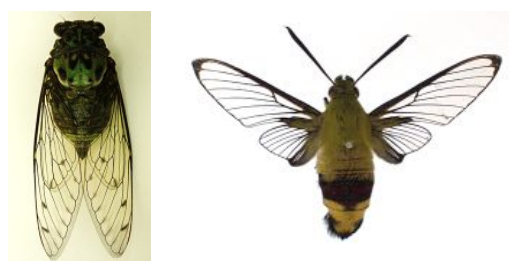


図2 ミンミンゼミ(左)とオオスカシバ(右)

3. 研究の方法

ナノパイル構造を持つ昆虫として、国内に生息するミンミンゼミ(*Hyalessa maculaticollis*)とオオスカシバ(*Cephonodes hylas*)を選択した(図2)。これらの昆虫は透明な翅を持つことが知られている。

表面構造の評価のため走査プローブ顕微鏡の一つである原子間力顕微鏡(AFM、Atomic Force Microscope、AFM5100N、日立ハイテクサイエンス)を用いた。突起構造の形状を正確に観察するために、カンチレバーにはアスペクト比が大きい鋭いタイプを選んだ。走査モードにはタッピングモードを用いた。また、先端が鋭くないカンチレバー(プラトープローブ)を用いて、ナノパイル構造を対象としてフォースカーブ測定を行った。すなわち、試料とカンチレバーの距離を変化させながら、レバーのたわみ量を測定することで吸着力を測定した。この測定では、セミの翅に接着する昆虫の剛毛をカンチレバーのフラットな表面でモデル化していることになる。また、

セミの翅を多数並べた平面試料を作成し、他の昆虫が歩行できるかどうかを調べた。

撥水性を評価するために、試料上の水滴の静的接触角と動的接触角の測定を行った。それぞれ背後からキセノンランプを用いた平行な白色光を照射し、その影として水滴の形状を撮影し、画像解析により試料表面との角度を求めた。動的接触角の測定においては、試料を傾斜させて水滴を滑落させることで測定を行った。試料の傾斜はゴニオステージを用いて行い、傾斜角度はレーザー変位計を用いて水平性を確認した後、画像解析により決定した。

4. 研究成果

4.1 ナノパイル構造の観察と解析

ミンミンゼミの翅の AFM 観察から得られた表面プロファイルを 3 元的に表示した結果を図 3 に示す。先行研究を再現するように無数の突起が観察され、突起の間隔は 200-300 nm であった。また、画像処理により突起位置を抽出し、高さの分布を調べたところ、平均が 220 nm で標準偏差は 50 nm となった。また、類似の突起構造を持つオオスカシバの翅では、突起の高さの分布が 200 ± 20 nm であった。高さで規格化した分布を考えると、ミンミンゼミの方が分布が 2 倍程度大きく、不規則度合いが高いと言える。

4.2 滑落効果の検証

昆虫がセミの翅の上を歩けないことを確認するためにミンミンゼミの翅をプラスチックケースの底に敷き詰め、その中に昆虫の一種であるヨモギハムシを入れて観察を行った。ケースを徐々に傾けるとヨモギハムシは斜面上で一歩も歩くことができず、 70° 以上に傾けると滑落してしまうことが確認された。この昆虫は平らな面であれば垂直な壁のみならず、天井面にも接着して歩行することができるため、ナノパイル構造は滑落効果を持つことが確認できる。

セミの翅のナノパイル構造と昆虫の脚先にある剛毛の間に働く接着力の測定に関連させて、先端がフラットな台形の形をもつカンチレバーを用いてフォースカーブの測定を行った。ハムシなどの昆虫の脚先には剛毛と呼ばれる毛が生えており、その先端が円盤状に丸くなっている。昆虫の材料であるクチクラはカンチレバーの材料 (Si) とは異なっているが、クチクラの誘電率は Si よりも小さいため、昆虫の脚の場合の接着力 (分子間力) は測定値よりも小さくなると予測される。フォースカーブの測定と解析の結果、およそナノパイル構造とカンチレバーに働く吸着力の最大値は 15 nN 程度であることが分かった。前述の実験に用いたヨモギハムシの重さはおよそ 50 mg であり、その重さを支えるために必要な力を、剛毛一本あたりで計算すると 170 nN となる。測定された吸着力はこの 10 分の 1 以下の値であり、確かにヨモギハムシはセミの翅に吸着してとどまっていることができないことと矛盾しない。

吸着力の大きさを理論的に考察するため、ドライな状況を仮定して分子間力の見積もりを行った。ハマカー一定数や原子間ポテンシャルが 0 となる距離を Si の値と仮定し、突起の形状を二次曲面と仮定した。曲率の値は AFM で観察された突起の形状を解析することで決定した。これらの値を用いて計算すると、吸着力の最大値は 24 nN となり、測定結果をおよそ再現している。分子間力は距離が遠くなると急激に弱くなるため、突起の形状が鋭いことが力を弱めていることになる。また、突起の高さに分布があるため、対象物に接近できる突起の数が少ないことも力を弱める方向働く。ただし、昆虫の脚が発生させる力の起源には、脚先から出る分泌液による毛細管力が主であるとの研究報告があり、接着力の起源に関しては今後も検討する必要がある。

4.3 撥水効果の検証

ミンミンゼミの翅を用いて撥水性の評価を行った。図 4 に示すように、静的接触角は 156° となり、大きな値となった。構造が平坦な場合の接触角を昆虫の他の部分で測定し、カシーバクスターのモデルに基づいて濡れている面積の割合を計算すると、その値は 0.10 となった。クチクラの面積がこの値となるような高さを、図 3 に示す AFM の構造プロファイルから画像解析により求めると、その高さにおいては濡れている突起の数は全体の半数程度であることが分かった。すなわち、突起の高さのばらつきのために無数にある突起の一部しか濡れないことになる。その結果として空気の割合が増えるため、接触角が大きくなったと解釈できる。一方、オオスカシバの翅の静的接触角は 142° であり、ミンミンゼミの接触角よりも小さな値となった。濡れる部分の割合は 0.25 となりミンミンゼミの値よりも大きい。高さの乱れが接触角を大きくしていると解釈すると、傾向としては一致する。

次に、試料を傾斜させて水滴が転落する角度 (転落角) とそのときの動的接触角 (前進角と後

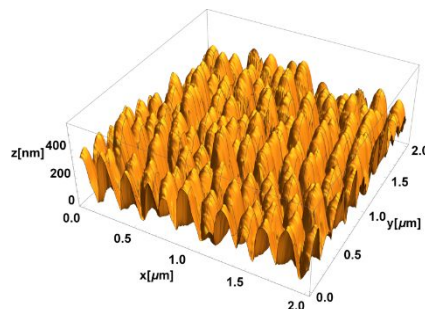


図 3 原子間力顕微鏡によって観察された昆虫の翅のナノパイル構造。

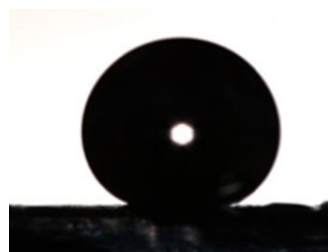


図 4 ミンミンゼミの翅の上の水滴

退角)を測定した。ミンミンゼミの翅では二つの動的接触角の差(接触角ヒステリシス)は 8° であり、水滴の転落角度は 4° となった。接触角ヒステリシスが小さいことは転落角が小さいことに直接対応している。実際、静的接触角に関するヤングの式を用いると、接触角が与えられると液滴に加わる力を計算することができる。接触角ヒステリシスを考慮して水滴の境界面に沿って接触角が連続的に変化すると仮定し、液的に加わる斜面方向の合力を積分した。その値と重力の斜面成分と比較すると、確かに実験で得られた転落角と同程度の値が得られることが確認できた。接触角ヒステリシスが小さいことは、そもそも静的接触角が大きいことと関連していると思われる。水滴が試料とする面積が小さいために、液滴の傾きを許容できないからである。したがって、静的接触角の評価で述べたような、突起の高さの分布が、動的接触角を含めて高い撥水性の起源であると考えられる。

4.4 自己組織化によって作製されたコロイド凝集体の乱れと光学効果

コロイド粒子を水の中に分散させ、それを water-in oil 型エマルジョンとしたのちに水分を蒸発させると、球状のコロイド粒子凝集体を得ることができる。フォトニックボールと呼ばれるその材料は新しい発色材料として近年盛んに研究が行われている。本研究で特に注目したのは、不規則性と規則性の共存による光学効果である。もともとコロイド粒子は結晶化した時に面心立方格子(FCC)の配列を取ることが安定であるといわれている。しかし、フォトニックボールの球表面には(111)面が配列しやすい性質があり、そのことと球全体がFCCであることは不整合である。そのため、必然的に欠陥が生じ、多結晶化することになる。本研究においては直径400nmシリカの微粒子を用いてフォトニックボールを作製したところ、従来までに想定されていた(111)面ではなく、(110)面によるブラッグ反射が主として構造色を生み出すこと、またその面が反射を起こすためにフォトニックボールを上から観察すると周辺部分がリング状に発色することが分かった。一方、フォトニックボールに存在する欠陥があることは、ボール全体としては多結晶である。そのため、配向によっては反射が起きず、リングがとぎれとぎれに見えることも説明することができた。一方、高い開口数を持つ対物レンズを用いると、途切れた領域が減少し、リングはほぼ連続的になることが分かった。これは傾斜した結晶面からの反射光が対物レンズの開口の中に入ることで定量的にも説明することができた。すなわち、この系においては構造の乱れ(結晶配向の分布)が反射方向を分散させ、その結果として拡散照明下における角度依存性を抑制する効果を持つ。

4.4 まとめ

昆虫が持つナノパイル構造についての観察を行い、突起の高さの乱れを定量化した。その高さの乱れは、滑落性と高い撥水性を生み出していると解釈することができる。その解釈は、乱れ度合いの異なるミンミンゼミとオオスカシバの翅における実験結果と定性的には一致している。また、コロイド粒子凝集体に関する研究を並行して行い、フォトニックボールの一つのタイプにおいては多結晶としての乱れが光学効果に与える影響を明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3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 1件）

1. 著者名 Rui Nishiyama and Shinya Yoshioka	4. 巻 28
2. 論文標題 Detailed analysis of photonic structure in the wing scale of Rajah Brooke's birdwing butterfly	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 16782-16794
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/OE.396262	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 -

1. 著者名 Ryosuke Ohnuki, Miki Sakai, Yukikazu Takeoka, and Shinya Yoshioka	4. 巻 36
2. 論文標題 Optical Characterization of the Photonic Ball as a Structurally Colored Pigment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 5579-5587
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.0c00736	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 Ryosuke Ohnuki, Shinji Isoda, Miki Sakai, Yukikazu Takeoka, Shinya Yoshioka	4. 巻 7
2. 論文標題 Grating Diffraction or Bragg Diffraction? Coloration Mechanisms of the Photonic Ball	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Adv. Opt. Mater.	6. 最初と最後の頁 201900227
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adom.201900227	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 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 大貫 良輔, 坂井 美紀, 竹岡 敬和, 吉岡 伸也
2. 発表標題 構造色顔料としての球形コロイド結晶における反射の低角度依存性
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉岡 伸也
2. 発表標題 生物が持つ微細構造と発色機構
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Hatada, Y. Tokunaga, S.Yoshioka
2. 発表標題 Adhesive force measurement of the single seta of insect foot
3. 学会等名 the 8th Asian Conference on Colloid and Interface Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryosuke Ohnuki, Shinya Yoshioka, Yukikazu Takeoka, Miki Sakai
2. 発表標題 Coloration mechanisms of the colloidal crystals with the spherical shape
3. 学会等名 the 8th Asian Conference on Colloid and Interface Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畑田英輝, 徳永雄樹, 吉岡伸也
2. 発表標題 セミの翅の微細構造と昆虫の歩行
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会 (物性)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大貫良輔, 吉岡伸也, 坂井美紀, 竹岡敬和
2. 発表標題 フォトニックボールにおける発色の角度依存性
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会(物性)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大貫良輔, 吉岡伸也, 竹岡敬和, 坂井美紀, 関 隆広, 直井優衣
2. 発表標題 SiO2コロイド粒子からなるフォトニックボールの光学特性II
3. 学会等名 日本物理学会2019年年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大貫良輔, 吉岡伸也, 竹岡敬和, 坂井美紀, 関 隆広, 直井優衣
2. 発表標題 SiO2コロイド粒子からなるフォトニックボールの光学特性
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------