

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：82406

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22071

研究課題名（和文）微生物マイクロ構造を鋳型とする微小めっき技術と応用

研究課題名（英文）Micro-Fine Plating And Application of Biotemplating Structures

研究代表者

鎌田 香織（Kamata, Kaori）

防衛医科大学校（医学教育部医学科進学課程及び専門課程、動物実験施設、共同利用研究施設、病院並びに防衛・進学課程・講師

研究者番号：00361791

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、自然界のナノ・マイクロメートル領域の造形物に着目し、光学的機能の発現を指向した3次元微細金属構造体の作製プロセスを開発することを目的としている。特に、作製プロセスにおけるテンプレートとして、重点的に珪藻を構造機能化する手法を確立し、その特徴的な規則空孔配列構造に起因した光物性の評価を行う。本研究の特徴は、珪藻を材料作製にそのまま利用する独創性と表面・界面の化学反応を確立する学術的意義とを両輪とした作製プロセスの設計が挙げられる。珪藻が本来もつ構造を機能材料に転写することにより、従来作製困難である3次元微細構造材料の量産法を確立し、新しい光学機能の発現を目指す。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属ホールアレイは、表面プラズモン共鳴により、ホール直径より長い波長の光が透過する異常透過現象を示すことから、様々な応用が期待されている。通常はリソグラフィ工程による基板上に限定された範囲の2次元的な構造が多く、3次元構造による原理実証が望まれてきた。本研究では、自然界が作り出す3次元構造を利用するため、光合成による増殖に「生産」を委ねることができ、培養環境によるホールアレイ構造の制御を通じ、構造と光機能の相関を系統的に評価できる。また、無電解めっきを含むバイオテンプレートプロセスは、現在でもなお困難なナノメートル領域における金属被覆構造の作製へも波及する重要な技術として位置付けされる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research is to develop a process for fabricating three-dimensional fine metal structures oriented toward the expression of optical functions, focusing on unique shape and structures in the nano and micrometer regions of nature. In particular, as a template in the fabrication process, we will establish a method for structurally functionalizing diatoms intensively, and evaluate the optical properties due to its characteristic regular vacancy sequence structure. By templating the original structure of diatoms to functional materials, we aim to establish a mass production method for three-dimensional microstructured materials, which are difficult to produce in the past, and to express new optical functions.

研究分野：ナノ・マイクロ材料科学

キーワード：バイオテンプレート 微小めっき 金属ホールアレイ

## 1. 研究開始当初の背景

申請者らは、植物を電子顕微鏡観察した際、偶然撮像した直径 50-100  $\mu\text{m}$  程度の道管壁である螺旋紋から、無電解めっきにより表面を銅被覆すると非常に小さい電磁コイルを作製できることを見出した (*Adv. Mater.* 2011)。さらに、直径 30-50  $\mu\text{m}$  程度のサイズのより小さい螺旋構造を有する藍藻類スピルリナを鋳型として着目し、その螺旋構造を維持したまま金属被覆するバイオテンプレートプロセスの開発に展開した (*Sci. Rep.* 2014)。スピルリナを鋳型とした金属マイクロコイルの作製は、螺旋紋における問題点であった量産性を達成でき、分散体として得られる利点がある。電磁コイルとしての特性は、この金属マイクロコイルをマトリクス中に分散したシートを作製し、高周波帯域の電磁波透過測定および円偏波応答測定により評価した。その結果、コイル直径、ピッチ、および長さに応じた自己共振と巻き方向に起因した光学活性を示すことを見出した。これらは、自然界の造形物の構造に起因した電磁波応答であることから、より微細で階層的な構造を対象にした場合、光領域においてもスケールアップが成り立つ可能性に注目した。この着想から、階層的な空孔配列構造をもつ珪藻を用いた新しい金属構造体を対象とする本提案に至った。

## 2. 研究の目的

本研究は、自然界のナノ・マイクロメートル領域の造形物に着目し、光学的機能の発現を指向した 3 次元微細金属構造体の作製プロセスを開発することを目的とする。特に、作製プロセスにおけるテンプレートとして、重点的に珪藻 (Fig. 1) を構造機能化する手法を確立し、その特徴的な規則空孔配列構造に起因した光物性の評価を行う。本研究の特徴は、珪藻を材料作製にそのまま利用する独創性と表面・界面の化学反応を確立する学術的意義とを両輪とした作製プロセスの設計が挙げられる。珪藻が本来もつ構造を機能材料に転写することにより、従来作製困難である 3 次元微細構造材料の量産法を確立し、新しい光学機能の発現を目指す。

### 研究の方法

#### (1) 珪藻の培養とバイオテンプレートへの応用

珪藻は、一般的に中性付近の pH の培地を用いて培養を行う。そのため、本来の遅い増殖速度に加え、他の微生物の混入が問題となる。培養環境の整備と効果的な培養条件の検討を行う。珪藻はシリカからなる被殻の内部に細胞を有し、細胞分裂に伴い、外側より小さい被

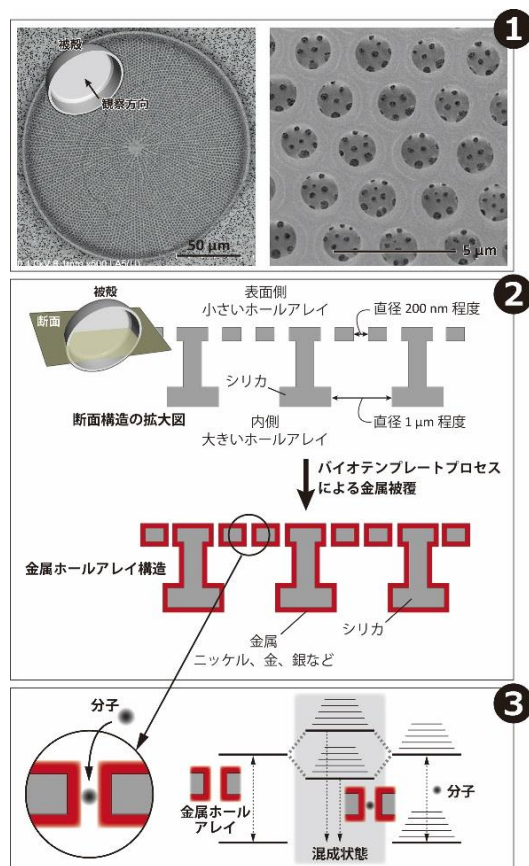


Fig. 1 本研究の流れ 右の 1~3 は抽出課題および研究の方法の番号に対応している。1. 珪藻類コアミケイツウの SEM 像 (左: 全体像, 右: 拡大像)。被殻はシリカで形成されており、異なる開口サイズの孔 (胞紋) が規則配列した階層構造を有している。2. 被殻の断面構造とバイオテンプレートプロセスによる金属被覆構造。3. 金属ホールアレイとして期待する光機能として、ここでは分子がホールを通過した際の光電場との相互作用による新物性の発現を提案する。

殻ペアを内部に形成する (Fig. 2)。さらに、内部の細胞や被殻表面は、タンパク質および多糖からなる被膜に覆われている。バイオテンプレートとして利用することを目的として、それらを分離して清浄なシリカからなる被殻のみを単離し、形状を維持したまま保存する方法を確立する。以上の検討からテンプレートの量産体制を確立する。有機物が除去された清浄なシリカ被殻を得ることができて初めて、表面微小構造及び階層的な内部構造が電子顕微鏡により確認できる。得られた被殻の形態観察を行い、その結果をフィードバックし、光物性に適した構造をもつ珪藻を選定する。

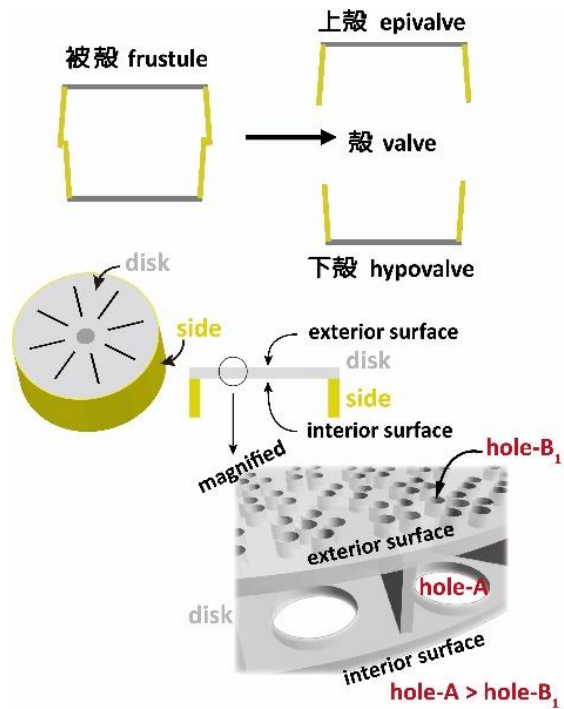


Fig. 2 珪藻は皿状の殻が弁当箱の様にペアとなり内部に細胞を保有している。洗浄過程に被殻を各殻に分離し、同時に有機物除去を行う。殻の一部を拡大すると殻の内側と外側とで胞紋の開口サイズが異なる。

## (2) 珪藻バイオテンプレートプロセスによる金属ホールアレイディスクの作製

清浄なシリカからのみからなる被殻を単離することができた後、無電解めっきにより、胞紋パターンに追従する金属被覆構造を作製する (Fig. 1)。ここでは、金、銀、銅めっきを重点的に検討する。無電解めっきの諸条件、温度、pH、金属イオン濃度を詳細に検討することにより、目的とする金属ホールアレイ構造を作製する。被殻表面の胞紋開口は、200 nm 程度であるため、金属被覆厚は 100 nm 未満が目標値となる。また、胞紋の貫通構造を維持したホールアレイを作製するために、均質な金属被覆を施す条件を探索する。

## (3) 金属ホールアレイディスクの光物性

得られた珪藻めっき物を金属ホールアレイディスクとして、透過率・反射率測定を行い、表面プラズモン共鳴に由来する光の異常透過現象を観察する。さらに、金属ホールアレイディスクを溶液に分散し、異常透過の発現を検証する。この異常透過がみられる波長に吸収を示す有機半導体や色素などの機能分子を選択し、光一分子強結合状態を実現する。

## 4. 研究成果

### (1) 珪藻の培養とバイオテンプレートへの応用

研究期間中計 6 回のフィールドワークを実施し、コアミケイソウ、タラシオシラ、カザグルマケイソウの 3 種類の中心目に属する珪藻の培養を行った。これらの珪藻から被殻の単離を行った。例えば、海水から採取したコアミケイソウについては、次亜塩素酸ナトリウム水溶液中に浸漬することにより、内部や表面の有機物を除去し、清浄なシリカからなる被殻

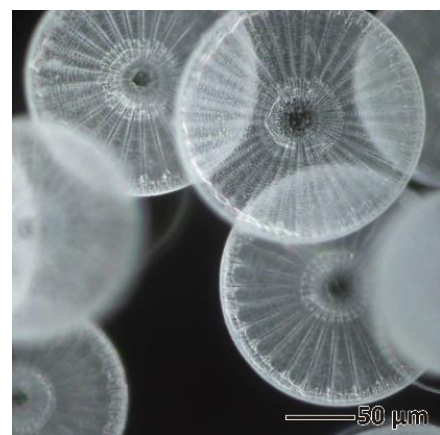


Fig. 3 主成分に次亜塩素酸塩を含むパイプユニッシュ®で洗浄したコアミケイソウの光学顕微鏡暗視野像。

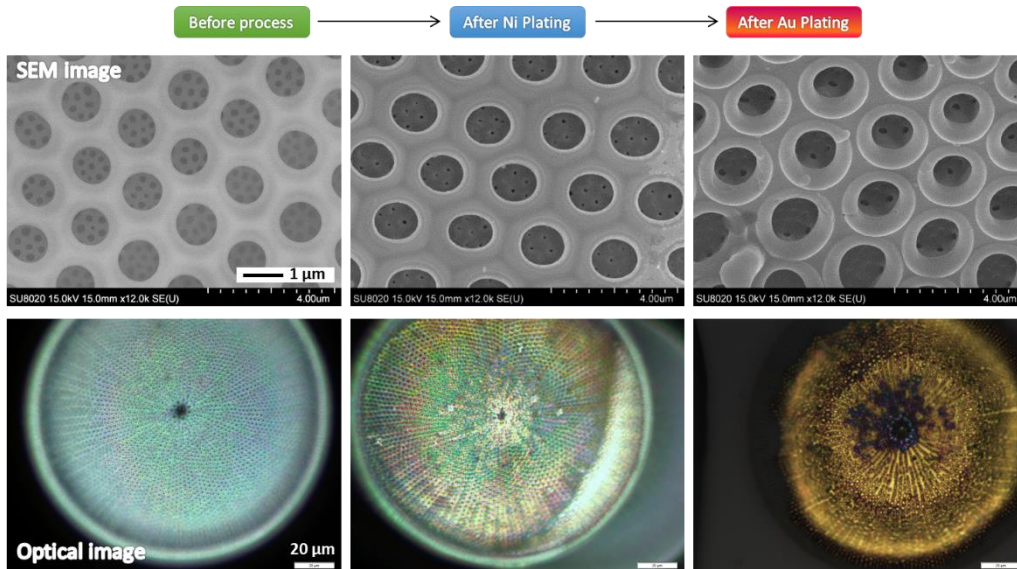


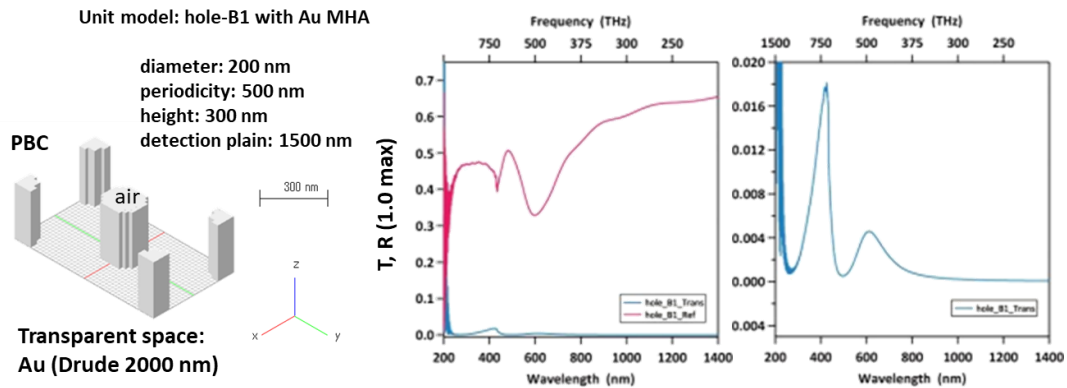
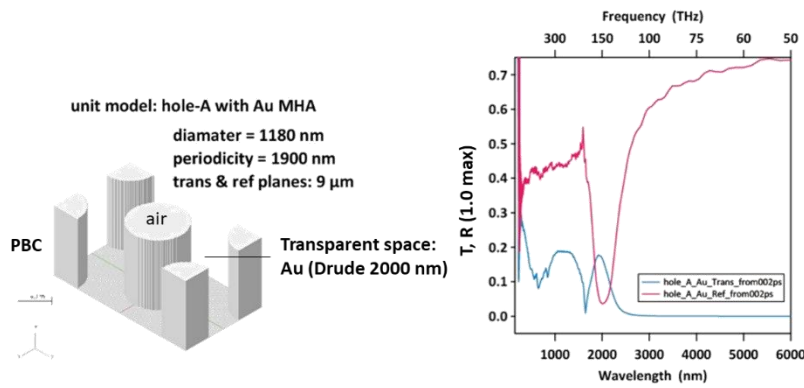
Fig. 4 コアミケイソウ表面のSEM像（上段）と光学顕微鏡暗視野像（下段）：  
（左）無電解めっき前、（中）ニッケル下地めっき後、（右）金置換めっき後

のみを回収することができた（Fig. 3）。

## (2) 珪藻バイオテンプレートプロセスによる金属ホールアレイディスクの作製

一般的にシリカ表面へのめっきは、自己還元型よりも下地にニッケル層を設けることにより、より緻密な被覆膜を形成できる。しかし、無電解ニッケルめっきは、通常、金属析出速度が速く、500 nm を下限とする被膜厚のバルク状態にて被膜が形成される。コアミケイソウを用いた実験から、下地ニッケルめっきにより、胞紋の空孔がすべて充填される問題があることがわかった。そこで、無電解めっきの諸条件と得られるニッケル被覆構造の関係を明らかにした上で、以下の条件におけるバイオテンプレートプロセスを実施した。

めっき浴負荷 100 cm<sup>2</sup>/L となるよう、0.3 mg のコアミケイソウの被殻への無電解ニッケルめっき（奥野製薬工業社製トップケミアロイシリーズ）および置換型金めっき（同社製 NC ゴールド）を行った。SEM 観察から、コアミケイソウの表面積は、 $3 \times 10^5$  cm<sup>2</sup>/g と見積もられた。無電解めっき浴体積に対する被めっき物の表面積（浴負荷）を 100 cm<sup>2</sup>/L とするため、1 L 建浴の条件において、乾燥重量 0.3 mg のコアミケイソウ被殻へのめっき実験を行った。金属は、ナノホールアレイの表面プラズモン共鳴に一般的に用いられる金を対象とした。そこで、下地ニッケルの被覆とニッケルを置換する金めっきの 2 段階めっきを試みた。ニッケルのめっき析出速度は、めっき温度 50 °C において 60 nm/min 程度と見積もられたため、被殻表面の小さい胞紋開口 200 nm を充填しきらないよう、1 分間をめっき時間とした。ニッケルめっき後の胞紋開口は、 $60 \times 2 = 120$  nm のニッケル析出により、直径 60 nm 程度まで減少すると予想した。ニッケルめっきおよび置換型金めっきステップ毎に SEM 観察を行った。めっき後には、被殻形状が破壊される部分がみられたものの、胞紋開口は、平均 60 nm 程度であったことから、析出厚はおおむね見積通りであることがわかった。さらに、このニッケル表面への置換金めっき後の胞紋開口は、平均 100 nm であった。これは、ニッケル層が初期段階に溶解し、金めっきの析出が極めて遅いことに起因している。EDX 分析により、析出金属がそれぞれニッケルおよび金であることを確認した。Fig. 4 には得ら



れたコアミケイソウへの金めっきサンプルの SEM 像を示した。今後は、被殻のダメージを少なく形状を維持したまま、金属被覆厚を制御する条件を検討する。本項目においては、胞紋パターンの階層構造に追従する金属被覆プロセス (Fig. 1) を概ね確立することができた。次項において、その内部構造を利用した構造特異的な光学・電気・力学特性についての検討を実施した。

### (3) 金属ホールアレイディスクの光物性

有限差分時間領域法 (FDTD 法) を用いて、珪藻の胞紋パターンと同じ構造をもつ金ホールアレイに電磁波が殻面に対して垂直に入射した際の透過率・反射率を計算した。胞紋パターンには、大小 2 つの異なる直径の空気開口がみられたことから、個別にモデルを作成した。それぞれ、大 (hole-A)、小 (hole-B1) の空気開口をもつモデル (Fig. 2) は、SEM 観察から得られた胞紋パターンのサイズおよび周期からその構造因子を決定した。hole-A モデルの結果からは、1700 nm 付近に共鳴に由来する透過・反射損失がみられ、高波長側の 2000 nm 付近を最大値とする透過率の上昇が確認された (Fig. 5)。一方、hole-B1 モデルは、空気開口直径の減少に起因した共鳴の低波長シフト (共鳴波長はおおよそ 500 nm、透過率の上昇は 600 nm) と透過損失の著しい増大を与えた (Fig. 6)。以上の結果から、珪藻テンプレートから得られるこの微小金属構造体が、これまでリソグラフィーにより作製されてきた金属ホールアレイの光の異常透過現象を液中の分散系で実現できる可能性を見出した。さらに、電磁波の入射方向やサイズの変化に伴う挙動の探索と実測を行い、光の異常透過現象の原理実証を継続している。また、理論計算における研究協力者の Alexay Nikitin (スペイン・nanoGUNE) との複数回の打ち合わせを実施し、実測に向けた装置セットアップと近接場光の理論解析の検討を開始している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Kaori Kamata	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Jenny Stanford Publishing	5. 総ページ数 20
3. 書名 Industrial Biomimetics Edited By Akihiro Miyauchi, Masatsugu Shimomura	

〔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
---------	---------