

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02456

研究課題名（和文）光応答分子導入潤滑液表面における物質移動現象解明と小物体操作技術の確立

研究課題名（英文）Elucidation of material transfer phenomena on the surface of lubricant with photo-responsive molecules and establishment of small object manipulation technology

研究代表者

真部 研吾（Manabe, Kengo）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：80848656

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、分子モーターである光応答分子（アゾベンゼン誘導体）を導入した潤滑液表面における物質移動現象を解明し、形態に依存しない高効率小物体操作技術を確立した。光照射による潤滑流体層の流動、温度変化、表面エネルギーの変動等を評価し、光駆動分子モーターによる物質の移動メカニズムを詳細に解析した。その結果、ナノ～センチメートルオーダーの液体や固体等の幅広い物質を効率的に操作できる可能性を有した新たな機能性表面であるLiquid-Conveyorの開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義として、本研究は光応答分子を利用した新しい物質移動メカニズムを解明し、従来の技術では操作が難しかった多様な物質の移動・操作を可能にした。社会的意義としては、医療分野でのドラッグデリバリーシステムやIndustry 4.0の進展に対応するための精密機器の製造プロセスにおいて重要な微小物体の高精度な操作を可能とする基盤技術を提案でき、将来的に産業界への応用が期待される技術開発を実施した。近未来としては、マイクロ流路のような液体の運動やマイクロファクトリーのような固体の運動に関する実用的な応用につながると思われる。

研究成果の概要（英文）：In this study, material transfer phenomena on the surface of lubricating fluid in which a photo-responsive molecule (azobenzene derivative), a molecular motor, was introduced, and a highly efficient small object manipulation technique that is independent of morphology was established. The mechanism of material transfer by light-driven molecular motors was analyzed in detail by evaluating the flow, temperature change, and surface energy fluctuation of the lubricating fluid layer due to light irradiation. As a result, we succeeded in developing Liquid-Conveyor, a new functional surface with the potential to efficiently manipulate a wide range of materials such as liquids and solids in the nano- to centimeter-order.

研究分野：複合材料および界面関連

キーワード：バイオミメティクス 表面濡れ性 界面 光応答性分子 物質輸送 ソフト・インターフェース ウツボカズラ Liquid-Infused Surface

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

Industry 4.0の進展により、多品種少量生産のための装置小型化やマイクロ工場の導入が進み、微小な物体を精密に制御する技術の重要性が増している。具体的には、医療用マイクロロボットやドラッグデリバリーシステム、微細製造プロセスなどでの応用が期待されている。しかし、現在の小物体運動制御技術にはいくつかの制約が存在し、その解決が求められている。

従来の小物体運動制御技術には、光ピンセット技術や化学的駆動力を利用した技術が含まれる。例えば、1986年にアーサー・アシュキンによって発明された光ピンセット技術は、誘電体微粒子等をナノメートルからマイクロメートルの範囲で操作することができる。この技術は2018年にノーベル物理学賞を受賞し生命科学分野での応用が広がっている。しかし、光ピンセット技術には、操作対象のサイズや形態に制限があり、ミリメートル以上のサイズの物体や非誘電性の物質を操作することが難しいという課題がある。また、化学的駆動力を利用した技術では、分解反応等により物体を移動させることができるが、一方向に進む化学反応が消失してしまうことで移動現象が引き起こせなくなったり、対象物質に特定の化学的特性が必要となったりと、適用範囲に限られる。一方で、表面で物質を移動させるという観点から、表面における低付着性や低摩擦性は、輸送対象物質の付着損失低減や駆動力の低エネルギー化にとって重要である。

これらの背景から、本研究ではウツボカズラを模倣した液体注入表面 (Liquid-Infused Surface; LIS) と高速で光異性化するアゾベンゼンに注目した。LISは、撥水性の下地層上に潤滑油等の流体がエネルギー的に安定保持された超滑性表面と呼ばれるものである。幅広い物質の付着制御が可能であり、従来の撥水技術を超える滑り性能を示すことが可能である。また、アゾベンゼンは、分子の動きからマクロな動きを生み出す光応答性分子であり、これまでもメカノクリスタルの研究を中心にその結晶自体が表面を這う様に動く研究が報告されている。

以上の通り、物体の移動技術に関しては、特定の一つの微小物質や液体の付着の制御、特定の目的の場所のみへの移動に制限されており、あらゆる形態の小物体を自在に単一表面のみで操作できる技術は未だ実現していない未踏の領域である。

そこで本研究は、分子駆動力による単一LIS上の物体操作を提案し、光応答性分子を導入した潤滑液表面を用いた物質移動現象の解明と、高効率な小物体操作・移動・輸送技術の確立を目指した。具体的には、光照射による潤滑層の温度変化が表面エネルギーや流体力学に与える影響を解析し、光による物質移動のメカニズムを解明した。本技術により、液体、固体、気体を問わず、様々な形態の物質を効率的に操作できる可能性が広がった。さらに、本研究で開発する技術は、非破壊・非接触で継続的な物質移動を可能とし、従来技術が抱える多くの課題を克服した。例えば、ナノメートルからセンチメートルオーダーの物質を対象とし、その形態に依存しない高効率な操作が可能である。この新しいアプローチは、微小物体の制御技術に革新をもたらし、多様な産業分野での応用が期待される。本研究の成果は、医療分野でのドラッグデリバリーシステムや精密機器の製造プロセスにおいて、微小物体の高精度な操作技術を提供し、産業応用が期待されるとともに Industry 4.0の進展に対応するための基盤技術としても貢献できると考えられる。

2. 研究の目的

光応答分子導入潤滑液表面における光による物質移動現象のメカニズムを解明し、その機構を応用して、液体/固体/気体を問わず高効率な小物体操作・移動・輸送技術を確立することを目的とする。これにより、従来の物質運動制御技術の限界を超える新しいアプローチを提供する。

3. 研究の方法

物質移動表面の基本的な構成として疎水性下地層表面の上に潤滑流体層を形成する。本研究で最も使用した疎水性表面を作製するために、デシルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、エタノール、塩酸、水を混合して長鎖アルキルシランのコーティング溶液を調製した。洗浄した基板をアルキルシラン溶液にディップコートして疎水性表面を得た。疎水性表面を得る方法として、ディップコート以外にも交互積層法 (Layer-by-Layer self-assembly)、疎水性ナノ粒子を用いた手法も検討した。疎水性表面上に、3,3'-dimethylazobenzene (DMAB)を分散したシリコンオイルを流体層としてドロップキャストすることによって基本構成を得た。

特性の評価方法について、接触角、滑り角、進行/後退接触角などの湿潤性特性は、接触角計を使用して測定した。輸送現象はモノクロ高速カメラ及びデジタルカメラ、サーモグラフィーにより画像観察された。各流体層の吸光度は分光計を用いて測定し、DMABの異性化を評価した。輸送現象の発現方法としての光照射には365 nmのUV-LEDを使用した。輸送中の流体の流動は蛍光ナノ粒子をトレーサーとし、レーザーと高速カメラにより粒子画像流速測定 (PIV) を実施した。下地層の評価としてはAFM/SPM、SEM、レーザー顕微鏡、XPS等を用いた。

4. 研究成果

本研究では、光応答分子を導入した潤滑液表面における物質移動現象を詳細に評価・解明し、以下の成果を得た。1. 光照射により駆動可能な物質輸送表面 (Liquid-Conveyor) を実現した。

2. 光応答分子の異性化による分子運動や表面の温度変化を伴う物質移動のメカニズムを明らかにした。3. 従来技術では困難であったナノ～センチメートルオーダーで物質の形態を問わず操作が可能な新技術を確立した。本研究により開発した技術は、ドラッグデリバリーや精密製造プロセスなど、多岐にわたる応用が可能であると考えられる。以下に研究成果の詳細を説明する。

疎水性のデシルトリメトキシシランの存在により、コーティング後の水の接触角は 108.6° 、水のすべり角は 40° となり、表面が容易に濡れないことが示された。ヘキサデカン、オレイン酸、ジヨードメタン、ホルムアミドで得られた接触角はすべて 90° 未満であり、液体の表面張力が増加するにつれて増加した。これは、水に対する有機溶媒や油の濡れ広がりや表面エネルギーを安定化させることを示している。Liquid-Conveyor システムは、疎水性コーティングに光応答性流体層を塗布することで製造された。この層は DMAB を含むベース潤滑液としてシリコンオイルから構成された。この流体層は、下層のコーティング基材よりもはるかに撥水性が高く、すべり角は 2° 未満であった。前進、後退接触角から算出した接触角ヒステリシスは、流体層を塗布する前後で $1/10$ 以下であった。これらのデータから、下層の疎水性表面に流体層を塗布することで、液体移送中の液滴形状の変形が抑制されることが確認された。

Liquid-Conveyor 上に水滴を置き、紫外線 (365nm) を照射する部位を調整すると、水滴を水平方向に任意の方向に移動させることができる。また、 $10\sim 100\ \mu\text{L}$ と幅広いサイズの水滴を搬送することができた。このプロセスは、比較的波長の長い UVA 発光ダイオード (LED) を用いたシンプルで安全な技術で実現された。このシステムには、液滴に感光性化学物質を添加する必要も、特別に設計された光学装置も、高出力の赤外/近赤外光も必要なかった。LED からの光はどの方向からでも簡単に照射できるため、液滴の輸送に関する空間的な制約はなかった。そのため、長距離直線輸送とジグザグ軌道に沿った輸送等が容易に達成された (図 1)。Liquid-Conveyor 上での光駆動液滴輸送は再現性が高く、ミリメートル・スケールで高精度に制御できた。

Zigzag transportation of a 10- μL water droplet

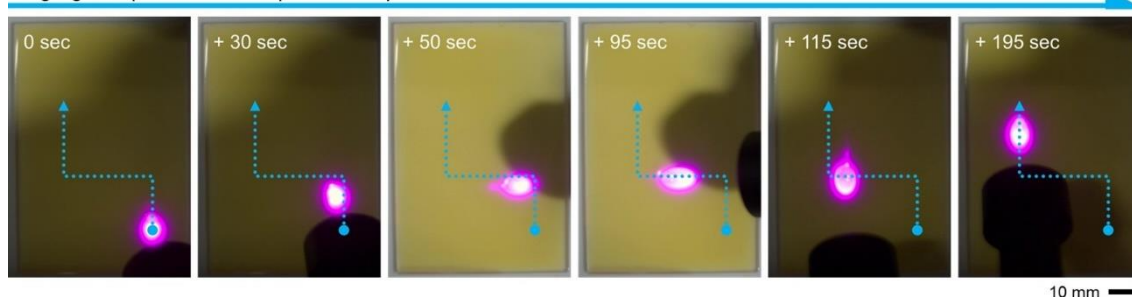


図 1: DMAB 10 mM、粘度 $20\ \text{mm}^2/\text{s}$ のシリコンオイル層を有する Liquid-Conveyor 上での照射に応じた $10\ \mu\text{L}$ の水滴のジグザグ輸送。(K. Manabe et al., ACS Nano 2022, 16, 10, 16353)

紫外線を照射された DMAB はトランス→シスの光異性化を起こすことにより、潤滑流体中に化学的異性化勾配が生じ、表面張力勾配が形成される。光の吸収も局所的な加熱をもたらす。これらの効果が相まり DMAB の拡散に伴う流れが生じ水滴の移動につながる。潤滑流体内部での DMAB の光異性化を UV 光を照射しながら吸収スペクトルを取得することで調べた。照射により、 $260\sim 370\ \text{nm}$ の吸光度が減少し、 $400\sim 500\ \text{nm}$ のピークが増加したことから、DMAB が潤滑流体中に分散していてもトランス→シス異性化が起こることが確認された。 $25\ \text{mW}/\text{cm}^2$ の光強度では、 $10\ \text{mM}$ の DMAB を用いた Liquid-Conveyor 表面の最高温度は 33.2°C であった。いくつかの試験では、DMAB の異性化の影響を排除し、温度変化の影響のみを評価するために、DMAB の代わりに 2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン (BP-6) を流体層に導入した。BP-6 は DMAB と同様の波長の紫外線を吸収するが、光異性化は起こさない。BP-6 を含む流体層で観察された最高温度は 34.5°C であった。光照射の前後で液滴の接触角を測定したところ、表面張力が 1.8% 低下していた。これは、温度上昇による表面張力の変化と推定される値と同じであった。 $10\ \text{mM}$ の DMAB サンプルの表面張力値に基づいて、DMAB の異性化単独の効果を評価すると、表面張力低下の 40.1% は DMAB の異性化に起因すると推定された。光強度と DMAB 濃度の両方を変化させた試験では、温度の上昇は必ずしも輸送速度にプラスに働かないことが示された。従って、従来の光熱輸送や光熱マランゴニ対流に基づく輸送とは明らかにメカニズムが異なる。また、低粘度のシリコンオイルからなる流体層を照射した場合、DMAB のみが照射点から遠ざかる様子が観察された。これらのことから、潤滑液中に分散している DMAB が光照射によって異性化し、化学的な勾配が生じて潤滑流体の表面張力が変化し、潤滑流体全体が流動したものと考えられる。

光は液滴の運動方向に対して背面側に照射しているが前後の接触角の差はほとんどない。熱や光熱効果に基づく輸送は、液滴の表面張力を変化させ、液滴がエネルギーを受けた位置で表面張力が低下する傾向があり、その位置での接触角が小さくなる。しかし、本技術では照射後の温度は 5°C 程度しか上昇しないため、水滴の表面張力への影響はほとんどない。照射による DMAB の異性化によって表面張力は変化した。輸送中の流れを可視化すると、照射点 (すなわち進行

方向に対して水滴の後方の部分)の DMAB を含む流体層内で局所的に強い流れが見られた。一方、非異性化 BP-6 を含む流体層では、光照射点から流体層全体に緩やかな流れが生じた。この結果、DMAB の異性化によって流体層で約 2 倍の流速が生じ、水滴の輸送が可能になったことが示された。蛍光粒子の濃度を高めた流体層を観察することで、液滴の背後で垂直回転流が発生し駆動力として作用したことが示された。光は Liquid-Conveyor の最表面付近で DMAB の異性化を優先的に促進し、シスになった DMAB が光から離れて拡散する原因となった。逆に、基板側に比較的多く存在するトランスは、最表面付近に移動した。したがって、この異性化によるトランスとシスの濃度勾配と拡散が、垂直方向の流動性の原因であると推測される。以上より、各液滴を変形させることなく水平方向に移動させることができ、従来よりも大きな液滴の輸送が可能になった。

本システムの優れた輸送性能と、液滴を変形させることなく水平に輸送する能力を利用し、疎水性メッシュを液滴の上に置いて、Liquid-Conveyor を微小固形物の移動に使用した (図 2)。この試験では、水滴は疎水性メッシュと Liquid-Conveyor の流体層の間に閉じ込められた。これらの材料の間に水滴が存在することで、荷重と反対方向の力が生じた。この力は、水滴を取り囲む空気層と流体層との表面張力の差によって生じるラプラス圧のため、表面に置かれた材料を上方に持ち上げた。微小固体の輸送を実証するため、メッシュ上にポリスチレン片を置いた。この帯は疎水性メッシュによって遮蔽されているため、水滴と直接接触していない。Liquid-Conveyor に光を照射すると、微小固形物が液滴上にある状態で液滴輸送が進行した。液滴の上にメッシュと微小固体を置いても、輸送速度にはほとんど影響がなく安定した運動が得られた。この微小固体輸送の実証は、Liquid-Conveyor の可能性を示している。このシステムは、光応答性流体や液滴輸送の研究、さらにはマイクロマニピュレータやマイクロ流路など、幅広い応用が期待できる。

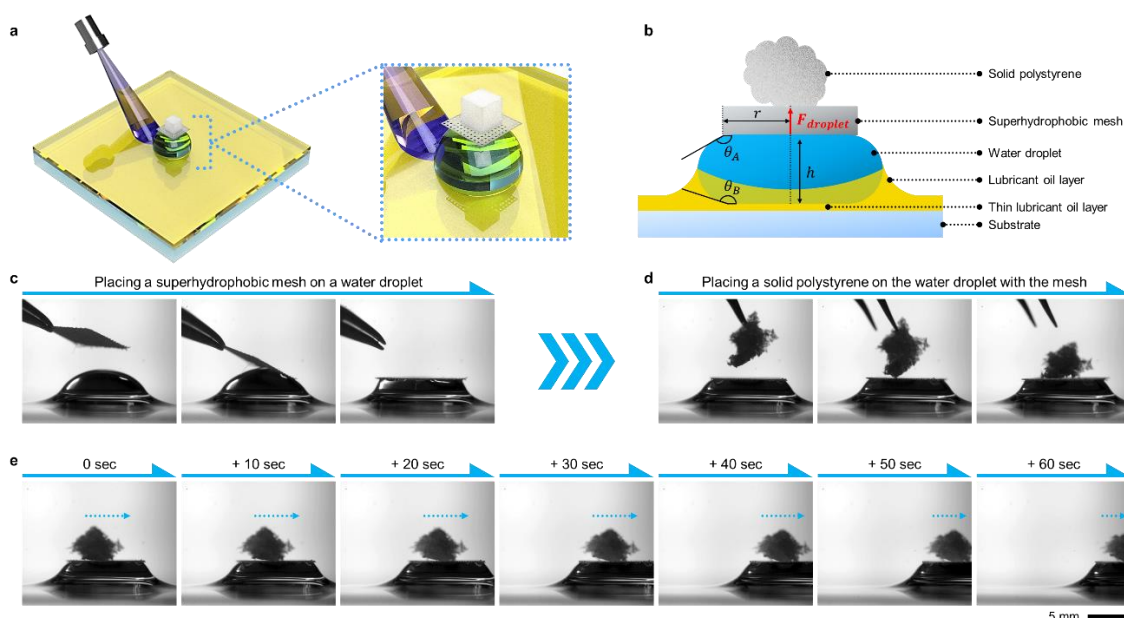


図 2 : Liquid-Conveyor による微小固体輸送。(a) 輸送コンセプト。Liquid-Conveyor は、水滴の上に置かれた疎水性メッシュ上に配置された微小固体を輸送可能である。(b)微小固体輸送のセットアップ。(c)水滴の上に超疎水性メッシュを置き、(d)メッシュ上に固体ポリスチレン片を置き、(e) 微小固体を輸送できる。(K. Manabe et al., ACS Nano 2022, 16, 10, 16353)

以上より、分子モーターDMAB の光異性化によって潤滑流体上で水滴や微小固形物、気泡の輸送を誘導できる Liquid-Conveyor を実証した。このシステムでは、低強度の LED 光を照射するだけで、水滴をあらゆる方向に水平移動させることができる。流体層に組み込まれた DMAB の光異性化により化学勾配が生じ流体層の流れが誘導された。DMAB 濃度、光強度、液層粘度、液滴体積の影響を評価した結果、特定の輸送速度が得られた。従来の光駆動液滴輸送プロセスと比較して Liquid-Conveyor は、熱影響が小さく、輸送中の液体接触角ヒステリシスを極めて低く維持できることが特徴である。水滴の上に置かれた疎水性メッシュ上での微小固体の効果的な輸送も示された。ここでは、液体層の下に平滑な疎水性コーティングを使用しているが、これは将来のマイクロリアクターやバイオ分析装置の構成要素として水平に配置され等方的に使用されることを想定しているためである。これに対し、異方性凹凸表面を用いることで、液体コンベアの搬送速度を変化させたり、上向き傾斜方向への搬送性能を示すなど、様々な応用につながる可能性がある。Liquid-Conveyor のコンセプトは、液体や小さな物体の輸送を制御することを目的としたスマートな摺動面の設計に従来にない知見を与えるものであり、マイクロ流路のような液体の運動やマイクロファクトリーのような固体の運動に関する実用的な応用につながると思う。

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 0件）

1. 著者名 Kengo Manabe, Koichiro Saito, Miki Nakano, Takuya Ohzono, and Yasuo Norikane	4. 巻 16
2. 論文標題 Light-Driven Liquid Conveyors: Manipulating Liquid Mobility and Transporting Solids on Demand	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 16353 ~ 16362
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.2c05524	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 Manabe Kengo, Koyama Emiko, Norikane Yasuo	4. 巻 13
2. 論文標題 Cephalopods-Inspired Rapid Self-Healing Nanoclay Composite Coatings with Oxygen Barrier and Super-Bubble-Phobic Properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 36341 ~ 36349
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssami.1c09588	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 Manabe Kengo, Nakano Miki, Miyake Koji, Norikane Yasuo	4. 巻 424
2. 論文標題 Bioinspired extremely rapid self-repairing coatings for long-life repeated features	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 130568 ~ 130568
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2021.130568	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12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 真部研吾
2. 発表標題 濡れ性を基盤とした機能性表面の創出
3. 学会等名 WaTUS第8回イブニングセミナー（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 真部研吾
2. 発表標題 植物油保持表面上の一滴の水滴を用いた超低摩擦表面
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 真部研吾
2. 発表標題 フィルム・コーティングにおける自己修復とその応用可能性
3. 学会等名 第31回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 真部研吾
2. 発表標題 潤滑流体表面上における水滴の濡れ挙動
3. 学会等名 第73回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 則包恭央, 真部研吾, 他
2. 発表標題 アゾベンゼン誘導体の微小液滴の基板上での移動現象
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 齊川誠, 真部研吾, 則包恭央, 他
2. 発表標題 低接触角ヒステリシス表面におけるアゾベンゼン結晶の光誘起移動
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 真部研吾
2. 発表標題 光異性化による潤滑油表面の流体制御
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 真部研吾
2. 発表標題 植物油を用いた超滑性表面における摩擦特性
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 真部 研吾、中野 美紀、三宅 晃司、則包 恭央
2. 発表標題 繰り返し摩擦低減を示す短時間自己修復表面の構築
3. 学会等名 トライボロジー会議2021春 東京
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 真部 研吾、小山 恵美子、則包 恭央
2. 発表標題 自己修復高分子膜上におけるガスバブル透過・付着防止
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 真部 研吾、小山 恵美子、則包 恭央
2. 発表標題 頭足類模倣自己修復フィルムの構築と応用展開
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 真部研吾
2. 発表標題 ウツボカズラ表面模倣による表面濡れ性機能化
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 輸送体、微小物体の輸送デバイス、微小物体の輸送システム、微小物体の輸送方法	発明者 真部研吾、齋藤滉一郎、中野美紀、大園拓哉、則包恭央	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-125534	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 摺動面間の低摩擦構造及びその付与方法	発明者 真部研吾、中野美紀	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、2021-099869	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

研究者HP https://sites.google.com/view/kengo-manabe-research
--

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
研究分担者	中野 美紀 (Nakano Miki) (20415722)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員 (82626)	
研究分担者	穂苅 遼平 (Hokari Ryohei) (20759998)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員 (82626)	
研究分担者	則包 恭央 (Norikane Yasuo) (50425740)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究グループ長 (82626)	

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