科研費
KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成　２６　年　　６　月　　１　日現在

機関番号：２２６０４
研究種目：基盤研究(C)
研究期間：2011～2013
課題番号：２３５６０１３０

研究課題名（和文）多層膜断面におけるナノ材料のセルフパターニングと樹脂表面への転写

研究課題名（英文）Self-patterning and transfer printing of nanoma-terials using specific templates of layered thin-films

研究代表者
金子　新（Kaneko, Arata）

首都大学東京・システムデザイン研究科・准教授

研究者番号：３０３４７２７３

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　4,200,000円、（間接経費）　　1,260,000円

研究成果の概要（和文）：化学センサーなどに利用可能なナノ材料のパターニング方法について研究している．本研究では，マイクロ・ナノ粒子および金属膜の多層化構造の作製を試み，その構造の断面（側面）テンプレート（型）としてタンパク質やカーボンナノチューブなどのナノ材料の吸着と別基板に転写させている．表面の濡れ性などの条件を適切にすることで，ナノ材料は構造断面に自律的に吸着する．テンプレートとしてシリコーン樹脂を採用した場合，それらのカーボンナノチューブを基板に転写できることを確認した．

研究成果の概要（英文）：This present study intends to fabricate a specific template of multi-layered micro/nano-particles and/or metal thin-films, to investigate adhesion properties of nano-materials such as carbon nanotubes and protein molecules for some conditions (surface wettability, temperature, geometry), and to demonstrations of micro-patterned nano-materials for their patterning based on transfer-print process. It is found that carbon nanotubes (CNT) and specific protein molecules could be attached on the side-walls of micro-structured surface of micro/nano-particles as a template, because they are preferable to adsorb on micro/nano-scale roughness on the side wall of layered structures. Some nano-materials also could be transferred to another substrate to allow their geometry to be maintained. The adhesion characteristic and transferring accuracy are strongly affected by surface wettability.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学　生産工学・加工学

キーワード：パターニング　吸着　自己組織化　転写

１．研究開始当初の背景

ナノ材料は化学センサーなどの作製に有効であるが，そのハンドリングの難しさから，自律的な吸着や転写によるパターニング技術の確立が望まれている．

２．研究の目的

本研究では粒子や金属などで構成される多層構造の断面を利用し，カーボンナノチューブやタンパク質などのナノ材料が同断面に自律吸着することを実証するとともに，樹脂基板への転写を試みる．ただし，はじめに各種材料の濡れ性や粗さ，あるいは液中の pH などが，カーボンナノチューブやタンパク質などのナノ材料の自律吸着に及ぼす影響を調査する．次いで，多層化構造の作製を行い，静電吸着法やトランスファプリント法によるナノ材料を同側面への吸着を行うとともに適切な条件の明確化を行う．

３．研究の方法

粒子膜あるいは金属膜の多層構造断面へのナノ材料の特異吸着とその後の樹脂基板への転写を実証するため，以下の方法で研究を実施した

(1) 自己組織化プロセスを用いた多層化粒子膜の作製：研究代表者らが確立した分散液からの粒子の自己整列法を採用し，マイクロパターンを維持したまま多層化する条件を調査する．

(2) 多層化粒子膜側面へのタンパク質と細胞の吸着の実験的検証：粒子膜を培養液中に静置し，血清中のタンパク質の自律吸着にともなって現れる細胞接着を調査する．

(3) 培養液中のタンパク質の自律吸着が，多層粒子膜断面の幾何形状に依存することを，タンパク質修飾粒子を使って検証する．

(4) カーボンナノチューブの選択配置：粒子・金属膜の多層構造を作製し，カーボンナノチューブの選択配置を実証する．粒子膜断面へのカーボンナノチューブの選択吸着を実証する．そして，カーボンナノチューブの PET 樹脂基板への転写を実証する．

(5) 金属多層膜へのナノ分子膜の吸着と PET 樹脂基板への転写：スタンプへの金属多層膜の形成と転写を試み，かつ Au 薄膜へのナノ分子膜の吸着を行う．さらに PET への多層膜の一括転写と適切な条件の明確化を試みる．

４．研究成果

(1)　濡れ性によるナノ材料（粒子）吸着

基板に親水性と撥水性という濡れ性の異なる表面を形成し，親水性部分にマイクロおよびナノ粒子を選択吸着させる手法を用いて，その条件を適切にすることで多層化かつパターン化したマイクロ・ナノ粒子膜を作製した（図 1）．これは粒子を分散させた溶液の選択的濡れを用いた自己組織化プロセスであり，ハンドリングが難しいナノ材料の構造化に適していることを明らかにした．

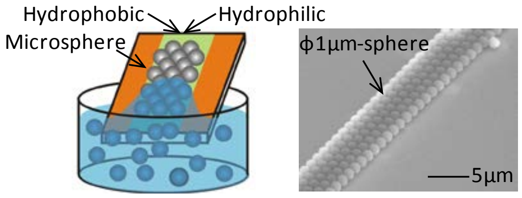

図１　マイクロ・ナノ粒子膜の作製

(2) 粒子膜側面へのタンパク質と細胞の吸着

タンパク質分子は微細な幾何形状に吸着しやすいと考えられる．また，培養液中の結成には細胞接着を介在するタンパク質が含まれる．自己組織化により形成した多層構造のマイクロ・ナノ粒子膜では，その断面（側面）粒子形状に応じたラフネス（凹凸）が存在する．そこで多層化させた粒子膜を並べた基板上で細胞の培養を行った．その結果，接着性細胞は多層化粒子膜の側面に選択吸着した（図 2）．このことは，多層化粒子に側面のラフネスにより，培養液（血清）中のタンパク質が選択吸着したためと考えられる．

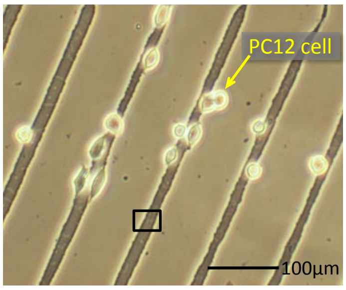

図 2　粒子膜側面へのタンパク質と細胞の選択吸着

タンパク質および細胞の選択吸着の程度は，多層化させる粒子の材料や直径に依存することを調査した．シリカとポリスチレンのマイクロ・ナノ粒子を用意し，これらの多層化粒子膜のパターンを作製して細胞を培養した．その結果，タンパク質が有機材料を好むため，実験ではポリスチレンの方が全般的に高い吸着特性を示した (図 3)．また，直径は 400nm から数μｍの範囲では，1μｍ 程度が比較的高い吸着性を示すことがわかった．

(3) タンパク質修飾粒子と細胞接着

多層化粒子膜の側面にタンパク質が選択吸着し，それにともなって細胞が選択接着する過程を実証するため，粒子へのタンパク質修飾と同粒子上の細胞培養を行った．タンパク質（フィブロネクチン）分子の分散液の pH を調整し，シリカ粒子を浸漬させたところ，シリカ表面全体へのタンパク質吸着が確認できた（図 4，図 5）．そのまた，同粒子の多層構造およびマイクロスケールでのパターン化にも成功した．

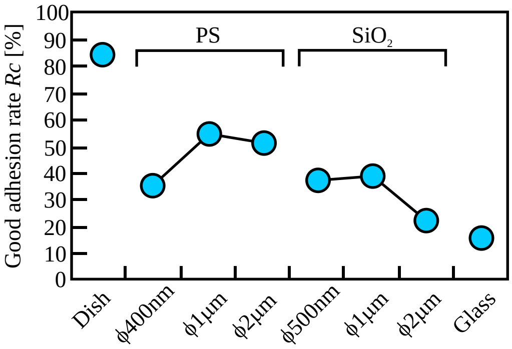

図 3　細胞吸着の材料と粒子直径依存性

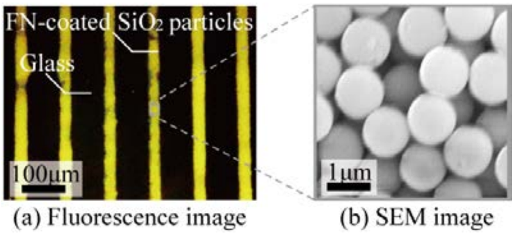

図 4　粒子へのタンパク質修飾と多層構造化

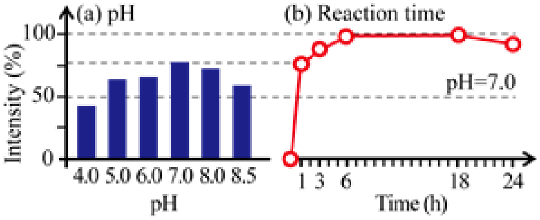

図 5　pH によるタンパク質吸着制御

この多層化粒子膜上で細胞培養すると，細胞は粒子膜側面だけではなく，その上面にも接着する（図 6）．あらかじめ粒子表面に吸着させたタンパク質が細胞接着に寄与したために，細胞の接着位置が粒子膜全体になったと考えられる．したがって，血清中のタンパク質が自律吸着は，粒子膜側面の凹凸に依存していたことが間接的に証明できたと言える．

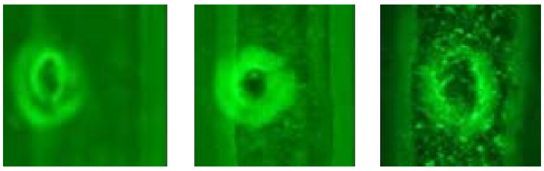

図 6　タンパク質修飾粒子への細胞接着

(3) カーボンナノチューブの選択吸着

分散液と親水/疎水パターンを用いて，自己組織化プロセスにより多層化かつパターン化させたシリカ粒子膜を作製した．その粒子膜の表面に Fe および Al などの金属薄膜を蒸着し，アルコール蒸気を用いた直接合成によるカーボンナノチューブの選択的配置を試みた．カーボンナノチューブはシリカ粒子膜の表面層に形成されており（図 7），金属膜を介して化学吸着状態にあることがわかった．粒子上の金属薄膜の膜厚，層構造，および位置によって，カーボンナノチューブの収率や長さが異なることがわかった．

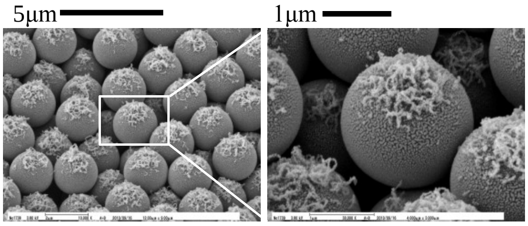

図 7　粒子/金属膜多層構造への CNT 配置

多層化させたシリカ粒子膜に対して，シリコーン樹脂のスタンプを用いたトランスファプリントにより，スタンプに自律吸着したカーボンナノチューブの吸着を試みた．表面処理したスタンプにカーボンナノチューブを接触させると，カーボンナノチューブがスタンプに自律的に物理吸着する．そのスタンプをシリカ粒子膜の断面（側面）の幾何形状に対して，再度，自律的に吸着および転写する（図 8）．接触圧の高い粒子上面では吸着した CNT 量が少ないことから，層状の粒子膜側面の凹凸が得意吸着するテンプレートとして働いたことを示している．

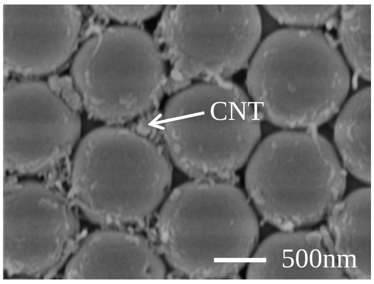

図 8　粒子膜側面へのカーボンナノチューブ選択吸着

マイクロスケールの凹凸構造を作製したシリコーン樹脂への CNT を物理吸着させ，同樹脂から Si またはガラス基板への転写を実施した．Si 基板またはガラス基板への転写を対象とし，基板を官能基や SAM で表面修飾して実験を行ったところ，カーボンナノチューブの転写性は自身の濡れ性によって異なることが明らかとなった．カーボンナノチューブが撥水性の場合には，転写（基板への吸着）は疎水性相互作用に近いため，基板が撥水性ほど高い転写性（CNT 被覆率）を示す（図 9）．一方で，カーボンナノチューブが親水性の場合には逆の傾向を示す．

粒子やガラス基板などテンプレートに選択吸着させたカーボンナノチューブをさらに樹脂へ転写することを試みた．転写させる基板を PET として実験を行ったところ，テンプレートの形状に応じて CNT を転写できることを実証した（図 7）．CNT 転写率は PET 温度に依存し，PET のガラス転移点付近で高くな

る．しかし，ガラス転移点以上では，テンプレートによる不要なインプリントが生じる．

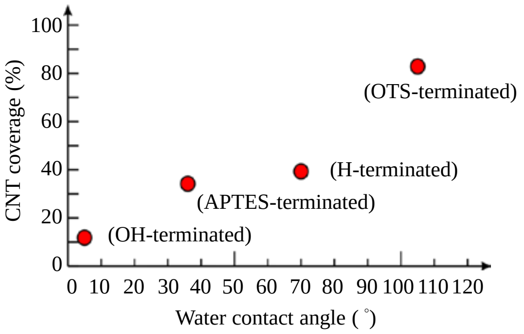

図 9　表面濡れ性と CNT 転写性の関係

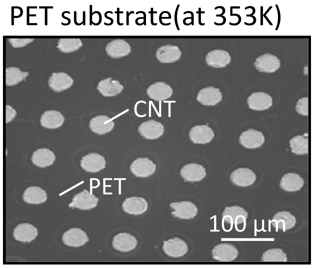

図 10　PET(樹脂)への CNT 転写構造

(4)金属多層膜へのナノ分子膜吸着と転写

シリコーン樹脂で作製したマイクロスケールの凹凸を有するスタンプに，Au，Ni，Cu を構成材料とする多層膜を形成した．多層膜を構成する Au 薄膜表面にはナノ単分子膜（SAM）による親水化が確認できた．多層膜側面に Au が露出していることも確認できた．

トランスファプリント法を用いて多層膜を PET 樹脂への転写を行った．多層膜は相関剥離することなく，樹脂に転写することが可能であった（図 11）．また，多層膜表面の濡れ性や表面粗さによって，転写後の多層膜表面性状が異なることも明らかとなった．多層膜のスタンプ接触面にはマイクロラフネスがあった方が転写性は良い．

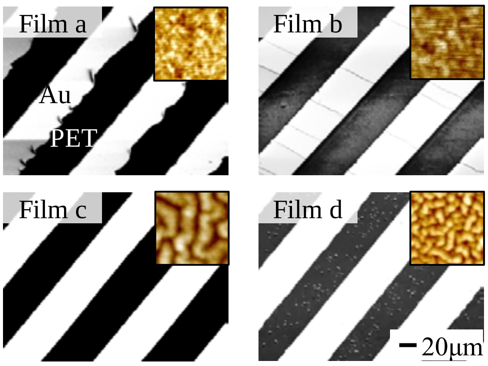

図 11　スタンプを用いた多層膜の転写

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 7 件）

① 金子新，諸貫信行，微細構造化による安全安心な表面設計，精密工学会誌，77，2011，pp.1044-1049
② T. Sugihara and A. Kaneko, Self-patterning of PC12 Cells on Micro-Structures of Protein-Modified Particles, Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 7, 2013, pp.142-154.
③ A. Kaneko, et al, Fabrication of spatially-patterned cells using selective adhesion on pre-structured fine particles, Key Engineering Materials, 523-524, 2012, pp.615-620.
④ M. Nishio, N. Moronuki, Y. Tanaka, A. Kaneko, Self-assembly of functional particles on optical element for sensitvity improvement of biochemical sensor, Key Engineering Materials, 516, 2012, pp.60-65.
⑤ I. Takeda, A. Kaneko, et al, Selective Cell-adhesion on Micro-structured Fine Particles, Key Engineering Materials, 516, 2012, pp.130-135.
⑥ Y. Tanaka, N. Keyaki, N. Moronuki, A. Kaneko, Increase in the Area of Structured Surface and its Effect on Sensitivity Improvement of Biochemical Sensing, Key Engineering Materials, 516, 2012, pp.160-165.
⑦ 西尾学，諸貫信行，金子新，親水・疎水パターンを設けた溝構造への選択的微粒子整列と微粒子整列開始条件のモデル化，精密工学会誌，80，2014，pp.172-176.

〔学会発表〕（計 20 件）

① I. Takeda, A. Kaneko, et al, Selective Cell-adhesion on Micro-structured Fine Particles, 4th international conference of asian society for precision engineering and nanotechnology, 2011
② T. Goto, A. Kaneko, et al, CNT Adsorption and Micro-patterning of Spherical Silica Paricles, The 6th international conference on leading edge manufacturing in 21st century, 2011
③ 後藤竜也，金子新ほか，CNT 担持粒子の作製と微細構造化に関する研究，2011 年度精密工学会秋季大会学術講演会，2011
④ 武田伊織，金子新ほか，微細構造化粒子列上での神経細胞の培養に関する研究，

2011 年度精密工学会秋季大会学術講演会, 2011

⑤ T. Sugihara, A. Kaneko, et al, Self-patterning of PC12 cells on protein-modified particles, The 3rd Asian Symposium on Material & Processing, 2012

⑥ A. Kaneko, et al, Fabrication of spatially-patterned cells using selective adhesion on pre-structured fine particles, 14th international conference on precision engineering, 2012.

⑦ 杉原達記, 金子新ほか, タンパク質修飾粒子による PC12 細胞の自律パターニング, 2012 年度精密工学会秋季大会学術講演会, 2012

⑧ 村上大宙, 金子新ほか, トランスファープリンティングによる CNT 微細構造の作製と神経細胞パターニングへの応用, 2012 年度精密工学会秋季大会学術講演会, 2012

⑨ 吉野健作, 金子新ほか, トランスファープリンティングを用いたナノ機械要素の作製, 日本機械学会関東支部第 19 回総会講演会, 2013

⑩ 武田伊織, 金子新ほか, 微細構造化粒子上での細胞培養, 2013 年度精密工学会春季大会学術講演会, 2013

⑪ 後藤竜也, 金子新ほか, マイクロコンタクトプリントによる CNT パターニング, 2013 年度精密工学会春季大会学術講演会, 2013

⑫ 金子新ほか, トランスファープリンティングによる微小機械要素の作製, 日本機械学会 2013 年度年次大会, 2013

⑬ 武田伊織, 金子新ほか, マイクロ粒子列を足場とした細胞の接着及び成長, 日本機械学会 2013 年度年次大会, 2013

⑭ 村上大宙, 金子新ほか, トランスファープリンティングを用いた微小機械要素の作製, 日本機械学会機械材料・材料加工部門第 21 回機械材料・材料加工技術講演会, 2013

⑮ T. Yamashita, A. Kaneko, et al, Fabrication of nano-scale mechanical structure by transfer printing, 5th international conference of Asian Society for Precision Engineering and Nanotechnology, 2013

⑯ Y. Miyazaki, A. Kaneko, et al, Micro-patterning of CNT by Transfer Printing and Its Application to Cell Scaffold, 5th International Conference of Asian Society for Precision Engineering and Nanotechnology, 2013

⑰ 村上大宙, 金子新ほか, 多層膜のトランスファープリンティングと微小機械要素への応用, 日本機械学会関東支部第 20 回総会・講演会, 2014

⑱ 杉原達記, 金子新ほか, 導電性ポリマーを用いたマイクロアクチュエータの作製, 日本機械学会関東支部第 20 回総会・講演会, 2014

⑲ 村上大宙, 金子新ほか, トランスファープリンティングによる両もちはり型マイクロアクチュエータの作製, 2104 年度精密工学会春季大会学術講演会, 2014

⑳ 杉原達記, 金子新ほか, 導電性ポリマーとハイドロゲルを用いた細胞刺激デバイスの作製, 2104 年度精密工学会春季大会学術講演会, 2014

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○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
金子　新 (KANEKO, Arata)
首都大学東京・システムデザイン研究科・准教授
研究者番号:30347273

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし