

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23560856

研究課題名(和文) 機能集積ハイドロゲル素子作製のためのナノ・マイクロ加工プロセス

研究課題名(英文) Nano- and Micro- fabrication process for novel hydro-gel devices

研究代表者

島本 直伸 (Shimamoto, Naonobu)

独立行政法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・客員研究員

研究者番号：50386629

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ハイドロゲル上にナノ・マイクロスケールの金属パターン作製する方法を開発した。リソグラフィや蒸着といったトップダウン作製した精密な微細パターンをハイドロゲルの重合と同時に貼付・転写させるといった新しい手法である。実際に金薄膜のドットアレイやライン&スペースの構造をポリアクリル酸ゲル上に作製した。これらの周期構造を持つ金のパターンはゲルの膨潤・収縮でその周期構造を変化させることが可能であり、レーザー光回折を利用したゲルの体積変化の高精度測定や膨潤・収縮による変調可能なナノ光学特性の発現ができた。

研究成果の概要(英文)：We have developed the fabrication method of nano- or micro-meter-scale metal thin film patterns on hydro-gels. In this method, patterned metal films, which were prepared by top-down method, e.g. lithography and vapor deposition, were immobilized on gels by the polymerization of gel monomers on the pattern films. In this work, we prepared Au dot array or line-and-space patterns on poly-acrylic acid hydrogels. These metallic periodic patterns on hydrogels make available for various applications. We succeeded in high-accuracy measurements of gel swelling and shrinking by using the laser diffraction with Au patterns on gels. Au nano-dot array on gels can produce iridescent color, and its spectral response can be finely modulated by changing the nano-dot spacing with hydrogel swelling and shrinking.

研究分野：ナノテクノロジー

キーワード：微細加工 ナノ・マイクロ加工 ハイドロゲル フォトニック結晶 構造色

1. 研究開始当初の背景

有機高分子材料は有機分子の三次元ネットワーク構造を持つ材料であり、構成する有機分子の調整や修飾することにより様々な機能の付与や集積が可能である。その中でもソフト&ウェットマターとして知られるハイドロゲル材料は、三次元高分子ネットワーク中に多量に水分を内包した材料であるため生体親和性の高い材料として注目されている。また、ハイドロゲルの膨潤・収縮の過程による柔軟でしなやかな変形が生体に近い運動機能を有することから、素子やデバイスなどへの応用が期待されている。

しかし、この柔軟性といった特徴は形状の不安定性と言い換えることができ、現在の一般的な精密加工や異種物質とのヘテロ接合などのデバイスや素子を作製するための加工法をそのまま適用するのを困難にしている。特に、半導体工学分野を中心に発展してきたマイクロデバイス作製プロセスであるリソグラフィや真空蒸着法などのトップダウン方式でのナノ・マイクロ加工技術を適用できないことが、ハイドロゲルを用いたマイクロデバイス等の機能素子の実現への障壁となっている。

2. 研究の目的

(1)本研究では、機能性材料として様々な応用が期待されているハイドロゲルを機能素子化するための微細加工法を開発することを、最初の目的とした。特に、有機高分子材料とは全く対照をなす異種物質である金属を、ナノ・マイクロメートルスケールの構造で精密に接合することを目指した。

(2)異種物質を接合することは、その界面で新たな物性や機能を発現させることもできる。ナノ・マイクロメートルスケールでの構造は1つの機能だけでなく、デバイスや素子としての機能の複合化や集積化に欠かせない。精密な微細加工による構造とハイドロゲルの体積変化機能を組み合わせた新規な物性計測方法や機能を示し、本研究により開発した方法がハイドロゲルを利用したマイクロデバイスや素子の実現の可能性を示すことも目的とした。

3. 研究の方法

(1)本研究では、金属薄膜をハイドロゲルに接合する方法を開発した。これは、真空蒸着などにより固体のシリコンやガラス基板上に作製した金属薄膜上で、ハイドロゲルの原料であるモノマーを重合反応させると同時に金属蒸着膜と接合させるものである。さらに、ナノ・マイクロ微細構造の金属薄膜パターンをあらかじめ形成した基板上でハイドロゲルの重合をおこなうことにより、ハイドロゲルとナノ・マイクロ金属構造を接合する新規のパターン転写接合法を開発した。

(2)金属薄膜からなるナノドットアレイやマイクロ・グレーティング・パターンを転写接合法でハイドロゲル表面に形成し、ハイドロゲルの膨潤・収縮の体積変化に伴い光学特性を変化させることができる素子の作製を行った。このグレーティング構造の素子ではレーザー光の回折パターンを観察することにより、ハイドロゲルの膨潤・収縮過程の高時間分解能・空間分解能計測が可能になった。ナノドットアレイでは、可視光波長に近い周期構造をハイドロゲル上に作製することにより、鮮やかな構造発色特性や特定波長の吸光特性が見られた。これらの特性は、ハイドロゲルの膨潤・収縮により変調可能であった。

4. 研究成果

(1)本研究で開発したハイドロゲル材料への金属薄膜の転写接合法の概略を図1に示す。フォトリソグラフィまたは電子線(EB)リソグラフィで作製したシリコン(Si)基板上レジストパターンに、電子ビーム蒸着によりAu等の金属薄膜を蒸着し、リフトオフを行うことにより金属薄膜の微細構造パターン付き基板を作製した。この基板、スライドガラスをシリコンゴムスペーサーで挟みハイドロゲルの重合を行う型として用いた。アクリル酸(AA)、架橋剤のメチレンビスアクリルアミド(MBAAm)、重合開始剤のオキソグルタル酸からなるモノマー液を型に注入し紫外光(UV)を照射することによりポリアクリル酸(PAA)ハイドロゲルの重合をおこなった。型の中のモノマー液の重合反応が完了した後、合成したゲルを型から剥離する過程でAu微細構造パターンがSi基板上からPAAに転写される。これにより、ナノ・マイクロスケールのAu微細構造付きPAAハイドロゲルを得た。

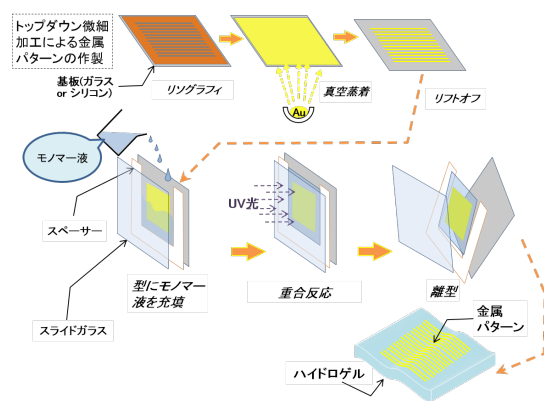


図1 ハイドロゲルへの金属微細パターンの転写接合法の概要

この方法では、ナノ・マイクロパターン形成に必要な微細加工プロセスをハイドロゲル上で直接行う必要が無く、ハイドロゲル重合に用いるモールド用の固体基板(シリコンやガラス等)上で行う。そのため、従来の半導

体微細加工技術で実績のあるトップダウン法で微細加工したパターンを用いることができるので、実際に、ナノスケールの微細構造金属パターンをハイドロゲル上に作製することが可能である。

金属薄膜との接合特性について異なる有機分子のハイドロゲルについて検討したところ、PAA 等のカルボキシル基を有するハイドロゲルで金属薄膜との良好な接着性を示すことが分かった。また金属については、Au, Pt, Al など多種の金属で接合が確認された。

(2)本研究における光学の実験には、溶液中での化学的安定性と微細加工プロセスでの容易さを考慮して Au からなる薄膜を用いた。作製した線幅 $4\ \mu\text{m}$ の Au グレーティングパターンを転写接合した PAA の顕微鏡像を図 2 に示す。これより、シリコン基板上に作製した Au パターンが PAA ゲル上に正確に転写されていることが分かる。

この Au マイクロライン構造を有するハイドロゲルにレーザー光を照射すると、透過光と共に回折スポットを得ることができた。これより、Au マイクロインパターン付きのハイドロゲルは回折格子として機能していることが解った。さらに、ハイドロゲルの膨潤・収縮により回折スポット間隔は変化した。つまり、回折スポット間の距離を計測することにより、ハイドロゲルの膨潤・収縮の変形をリアルタイムに計測できることを示している。実際に計測を行った結果の一例を図 3 に示す。

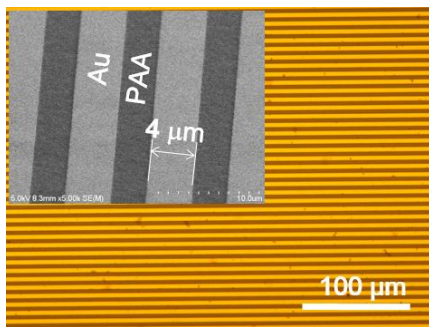


図 2 ハイドロゲル上に作製した $4\ \mu\text{m} / 4\ \mu\text{m}$ のライン&スペースパターン

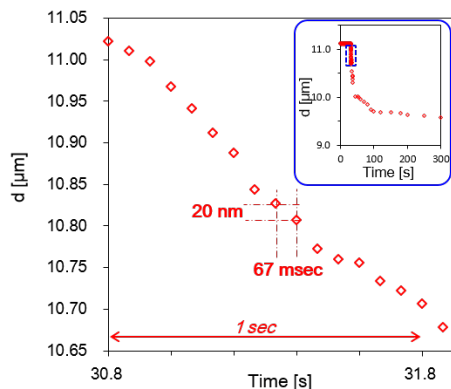


図 3 マイクロパターンでのレーザー回折を利用したハイドロゲルの収縮過程の計測例

この図は、ハイドロゲルの収縮課程の初期の非常に収縮速度が速い領域の計測を試み例である。縦軸は回折格子の周期でハイドロゲルの大きさに相当し、横軸は時間である。ハイドロゲルの膨潤・収縮過程をミリ秒、ナノメートルの分解能での高精度計測ができることを示すことができた。これにより、ハイドロゲルの体積変化過程をより詳細に観察することが可能となり、ソフトマテリアルの物性研究の新たな手法として提示できたといえる。

さらに、Au ナノドットアレイの PAA ゲル上への転写では、 $250 \times 250\ \text{nm}$ の Au ドットを正方格子状の周期配列させたパターン構造の転写を行った。その結果の一例を図 4 に示す。これは、転写接合を行った直後の PAA 上の Au パターンの状態を観察した SEM 像である。これより、本研究で開発した方法で nm から μm のスケールで自在に設計通りのパターンをハイドロゲル上に再現できることを示すことができた。

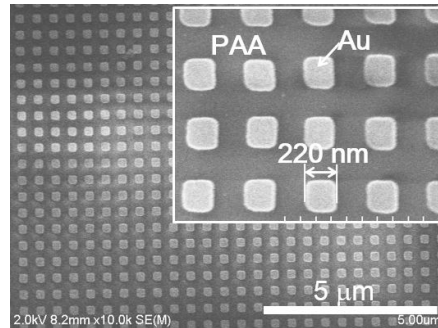


図 4 ハイドロゲル上に作製した Au 名のドットアレイの SEM 像

図 5 は、Au ドットの正方格子の周期パターンの設計寸法を視光波長と同程度の 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800 nm とした 9 つのパターンの光学顕微鏡像である。このハイドロゲルでは、鮮やかな構造発色が得られた。しかも、ゲルの膨潤・収縮によりその構造色が変化する様子が観察できた。

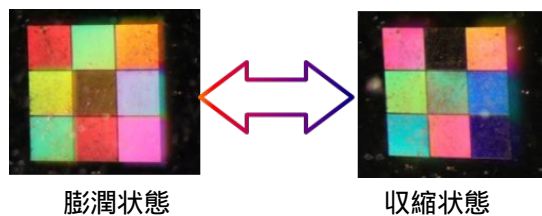


図 5 ハイドロゲル上に作製した Au ナノドットアレイによる構造発色とその変化

実際に、塩濃度を変化させてゲルの膨潤状態を変えながら可視光領域の吸収スペクトルを測定した結果を図 6 に示す。ハイドロゲルの膨潤により吸収ピークが長波長側にシフトしていく様子が測定された。これは、

ハイドロゲル表面に固定された Au ドット間の距離(構造周期)が膨潤により延伸した結果である。これより、Au ナノドットアレイとハイドロゲルの融合による変調可能なフォトニック結晶の特性を示すことができた。

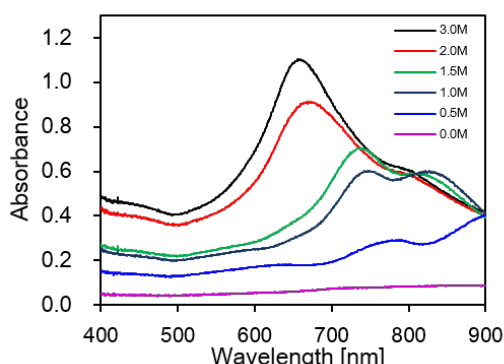


図 6 500 Au ドットアレイを作製したハイドロゲルの膨潤・収縮による吸収スペクトルの変化

本研究で開発したハイドロゲルへの微細加工方法により、ハイドロゲルを利用した素子やデバイスの作製から新規物性の物性研究の可能性が広がった。特にハイドロゲルは含有する水成分に様々なイオン取込むことが可能であり、そこでの電気化学的なセンシング等を行うためには本研究で示したような金属パターンが機能するものと考えられる。特に、溶液やイオンを介して情報のやり取りを行う生体と親和性の良いハイドロゲルを利用していることから、今後は生体機能の検出のためのセンサーなどへ応用が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

N. Shimamoto, Y. Tanaka, H. Mitomo, R. Kawamura, K. Ijiri, K. Sasaki, Y. Osada, "Nano-Pattern Fabrication of Gold on Hydrogels and Application to Tunable Photonic Crystal", *Advanced Materials*, 査読有, 24(2012)5242-5248
DOI:10.1002/adma.201201522

〔学会発表〕(計 9 件)

H. Mitomo, N. Shimamoto, et al., "Metal array structures on the stimuli responsive gel", *The International Society for Optics and Photonics*, 2014 年 8 月 18 日, サンディエゴ市 (アメリカ合衆国)

N. Shimamoto, et al., "Preparation of Au Nano or Micro Pattern on Hydrogels for Optical Applications", 222nd Meeting of Electrochemistry Society and 2012 Fall Meeting of Electrochemistry

Society of Japan, 2012 年 10 月 10 日, ホノルル市 (アメリカ合衆国)

N. Shimamoto, et al., "Fabrication of nano- or micro-meter scale pattern on hydrogels", 61st SPSJ Annual Meeting, 2012 年 5 月 29 日, Pacifico Yokohama (神奈川県横浜市)

N. Shimamoto, et al., "Fabrication of metal thin film patterns on hydrogel", 24th International Microprocess and Nanotechnology Conference, 2011 年 10 月 26 日, ANA Hotel Kyoto (京都府京都市)
島本直伸 他、「ゲル表面への金属マイクロパターンの作製」、2011 年 9 月 30 日、第 60 回高分子討論会、岡山大学津島キャンパス(岡山県岡山市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 異種材料が接合した重合体、及びその製造方法

発明者: 島本直伸 他

権利者: 理研、北海道大学、トヨタ自動車

種類: 特許

番号: 特許願 2011-198897 号

出願年月日: 平成 23 年 9 月 12 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:

出願年月日:

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

島本 直伸 (SHIMAMOTO, Naonobu)

理化学研究所・創発物性科学研究センター・客員研究員

研究者番号:

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし