

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 25 日現在

機関番号：82406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25420751

研究課題名(和文) バイオテンプレートプロセスによる電磁波応答材料の開発

研究課題名(英文) Fabrication of Electromagnetic Materials by Biotemplating Process

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・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) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：バイオテンプレートプロセスは微生物の形を利用した人工的な微細加工技術では困難な3次元構造材料の作製法である。リソグラフィ技術は、平面上に精度よく造形できる一方、3次元構造作製には不向きであり、自然界の機能的かつ階層的なナノ・マイクロ構造などは既存法では到底作製できない。例えば、珪藻は、シリカからなる被殻にさまざまな胞紋パターンを形成する。本研究では、微細藻類をバイオテンプレートとした微小金属構造体の新しい作製法の開発を検討した。その結果、無電解めっきを介し、微細藻類のもつ階層構造に追従する金属被覆プロセスを確立できた。その全体構造や内部構造を利用した構造特異的な電磁波応答特性を評価できた。

研究成果の概要(英文)：The kinds of materials used for radio wave engineering are limited to metals such as copper and aluminum, ferrite, or carbon, and insulating materials such as resins, and cooperation with material chemistry that can impart a variety of material resources has not been well considered in the material development for high frequency engineering. In this study, the new research area relating to fabrication process using biomaterials for high frequency materials is introduced and summarized with their characteristics of electromagnetic wave response.

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 電磁波応答 無電解めっき 微細藻類 珪藻 金属ホールアレイ 光の異常透過

1. 研究開始当初の背景

電磁波応答材料は、特定の周波数領域に吸収・反射特性を示すよう設計することにより、光触媒や太陽電池、センサーやレーダーシステムの構築など、幅広い分野において工学的に応用されている。特に、ギガヘルツ・テラヘルツの高周波帯域は、新しい通信帯域として注目され、光源、アンテナ、検出器の開発から応答材料の設計と学術的な理論構築まで研究されるようになった (Tonouchi, *Nature photonics* **2007**, 1, 97-105)。これまでに、電気伝導性物質の凹凸構造や積層構造、あるいはワイヤ、螺旋形状やフラクタル構造など多様な周期構造、幾何学構造が提案され、それらの電磁波応答特性が検討されてきた (Hangyo, et al., *Mater. Integr.* **2011**, 24, 13-20)。その中で、構造の微細化あるいは複雑化は、電磁波に対する共鳴特性の制御や高周波応答、さらには電磁波局在、ダブルネガティブ材料における負屈折現象 (Pendry, et al. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 4773) など電磁気学における新機能を生み出す重要なプロセスである。

我々は、高分子の自己組織化構造を鋳型 (テンプレート) とするナノ構造材料の開発に従事してきた (*J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 5482-5491 など)。その過程において、設計した高分子が親・疎水性相互作用をもつ非平衡開放系にありながら、熱力学的なエネルギー安定化の結果、秩序構造を形成する点に注目した。非平衡開放系の秩序化は、生命活動や生物に共通する現象であり、その構造は極めて多様かつ精緻である。しかも現代の技術を駆使した人工材料ですら、それらが作り出す秩序構造に到底及ばない。この秩序構造を電磁波応答材料の視点から眺めると、応用可能な対象を探索することは非常に有意義であると気付く。これまでに左巻きらせん構造をもつ植物の維管束道管壁のセルロースファイバーをバイオテンプレートとした銅マイクロコイルを作製し、電気的磁気的特性評価を検討した (*Adv. Mater.* **2011**, 23, 5508)。上記の経緯から、増殖によるバイオテンプレートの量産と種々マイクロ形状の選択が可能となる藻類などの微生物をバイオテンプレートとして応用することを着想した。

前述の電磁波応答は、構成物質の化学的性質だけではなく、形状とそのばらつきに対して非常に敏感である。従って、設計通りの構造を作製するために、これまでこの分野では、光造形法やリソグラフィ技術が一般的に用いられてきた。これらの手法は、誤差数ナノメートルで目的の周期構造や集積体を作製できる利点がある。しかし、トップダウン法の欠点であるエネルギーロスに伴う環境負荷や低い生産性はここでも改善すべき課題である。そこで、我々は、既存法にかわる新プロセスとして、ボトムアップ法であるバイオテンプレートプロセスによる電磁波応答材料の作製を提案した。これまで、目的の構造パターン

を作製するプロセス開発に膨大な努力が費やされてきたが、本研究では形状モチーフを自然界の微生物に求めることができる。

2. 研究の目的

自然界の周期的マイクロ構造をバイオテンプレートとする高周波帯域電磁波応答材料の作製

1. 高周波帯域における電磁波応答に適した構造をもつ藻類・バクテリア・植物組織の探索
2. 電気伝導体への転写 (バイオテンプレート) プロセスの確立
3. 電気伝導性マイクロ構造体の配向制御
4. 電磁波応答特性の測定とサンプル形態の確立

本研究は、上記 1~4 の項目通じて、生物・植物が自ら作り出す特異なマイクロ構造を電磁波応答材料として活用し、これまでのように人工的構造形成にエネルギーを傾注する研究手法から脱却した材料作製プロセスを確立することを目的としている。

3. 研究の方法

研究・実験は上記 1~4 の各項目について行い、最終目的とするバイオテンプレートプロセスによる電磁波応答材料の開発を検討した。最終年度には、各項目を互いにフィードバックさせ、作製プロセスと物性評価の両面から目的とする電磁波応答材料の開発を実現することとした。

4. 研究成果

珪藻は、シリカからなる被殻にさまざまな胞紋パターンを形成し、そのサイズは数 10 nm から数 100 μm と非常に多様である。中心目であるコアミケイソウ (*Coscinodiscus*) の内部構造を電子顕微鏡で観察すると、皿状の被殻に放射状に配列した直径 1.5 μm の胞紋とその外側のさらに小さい直径 200 nm の孔からなる二重層を確認できる (Fig. 1)。規則的な開孔配列をもつ基板は、リソグラフィやプリント技術、さらにはバイオミメティック

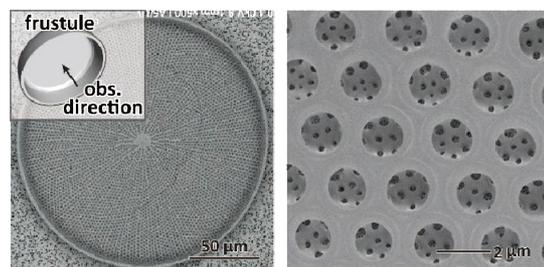


Figure 1. SEM images of *Coscinodiscus* with the entire shape of a disk (left) and magnified image (right).

スにおいても作製できるが、珪藻のもつこの階層的なナノ・マイクロ構造をみるとどのように模倣し、作製するかも思いつかない。ここでは、コアミケイソウをバイオテンプレートとした階層的金属ホールアレイチップの作製を検討することとした。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. 2) を確立し、その内部構造を利用した構造特異的な光学・電気・力学特性発現を目指した。

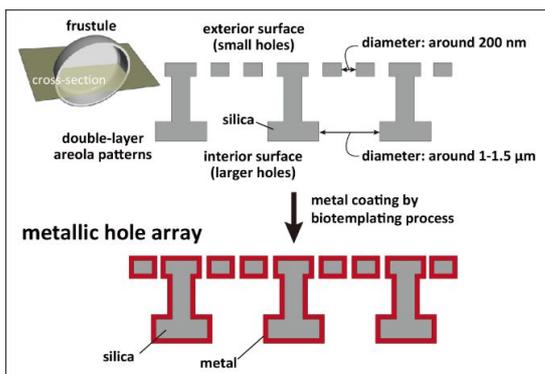


Figure 2. Biotemplating process using *Coscinodiscus* via electroless plating.

コアミケイソウを用いたバイオテンプレートプロセス

バイオテンプレートプロセスの確立を目指し、実績のある藍藻類スピルリナを標準試料として、前処理を含む、電気伝導体への転写プロセスの開発を検討した (Fig. 3)。スピルリナ表面は、ゼラチン質の外膜で覆われている。この外膜はアルコール処理により簡単に除去できるが、折角の螺旋形状はすぐに消失してしまう。そこで、生体試料の固定化に一般的に用いられるグルタルアルデヒド固定法を用いた。グルタルアルデヒドは、外膜に存在するタンパク質のアミノ基との縮合反応や付加反応を介して、効率よく架橋構造を形成する特徴がある。3%グルタルアルデヒドのリン酸緩衝液を固定液とし、スピルリナをおよそ1日間浸漬すると、外膜だけではなく、内部まで架橋され、酸やアルカリ耐性を示す。

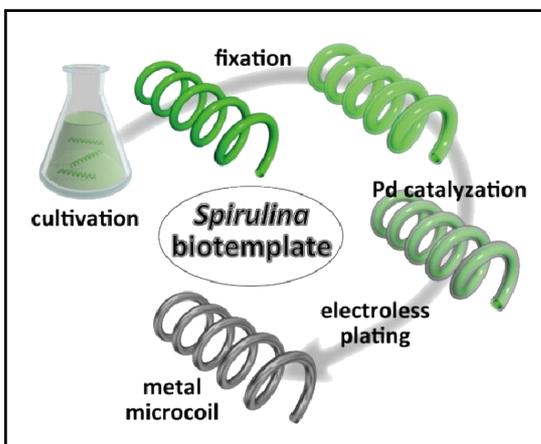


Figure 3. Schematic illustration of *Spirulina*-based biotemplating process.

固定化処理前後の形状観察から、螺旋構造が維持されていることも確認できた。

さらに、固定化されたスピルリナ表面に無電解めっきを施すことによる微小な電磁コイルの作製 (バイオテンプレートプロセス) を検討した。無電解めっきは、パラジウムなど酸化力のある金属のクラスタや微粒子を触媒核として被めっき物表面に予め吸着することにより、触媒核近傍でのみ、めっき液中の還元剤の酸化が進行し、金属イオンの還元反応が起こる仕組みである。固定化されたスピルリナ表面には、アミノ酸残基やエステル基など触媒核の化学吸着を促進する配位子となる官能基が多く存在する。そのため、溶液中に分散しているスピルリナであっても、触媒核がスピルリナ表面にのみ吸着すれば、液中では金属イオンの還元が起こることなく、表面にのみ金属析出させることができると考えた。実際に市販のパラジウム触媒核吸着用のめっき前処理液 (奥野製薬工業社製 OPC プロセス AC) にて表面活性化されたスピルリナへの無電解銅めっき (同社製 OIC カッパー) を行った。得られたサンプルを光学顕微鏡で観察したところ、金属銅に由来した光沢がみられ、銅の析出がスピルリナの螺旋構造に完全に追従して起こることがわかった。また、系中には、スピルリナ表面以外で析出した金属粒子は全く観察されなかった。形成する銅被覆層の厚さは、めっき時間およびめっき浴温度により、20 nm ~ 1 μm の範囲において制御可能であることがわかった。また、銅だけではなく、金、銀やニッケルなど目的とする金属のイオンが含まれる無電解めっき液により、各種金属マイクロコイルを作製できることを確認した。

海水から採取したコアミケイソウを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のみを回収した。めっき浴負荷 100 cm²/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、 3×10^5 cm²/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 cm²/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 x 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 (Fig. 4)。めっき後には、被殻形状が破壊される部分が見られたものの、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。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必要がある。

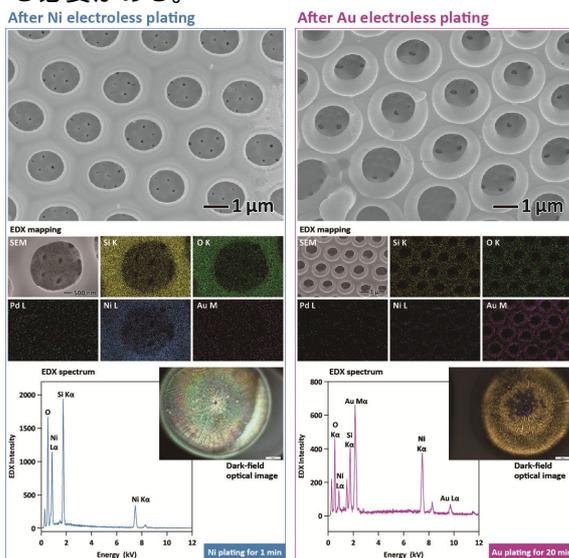


Figure 4 SEM images of *Coscinodiscus* after nickel plating (left column) and successive substitution type gold plating (right column). The EDX analyses revealed that the corresponding metals were deposited onto the surface of *Coscinodiscus*.

金属ホールアレイの光学的機能発現

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・反射率を予備的に計算した。胞紋パターンには、大小 2 つの異なる直径の空気開口が見られたことから、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。Fig. 5 に示す 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。一方、Fig. 6 に示す 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。

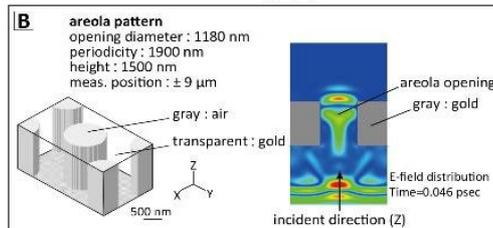
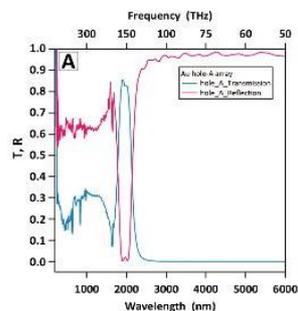


Figure 5. (A) FDTD simulation for transmittance and reflectance of hole-A made of gold and (B) simulation setup.

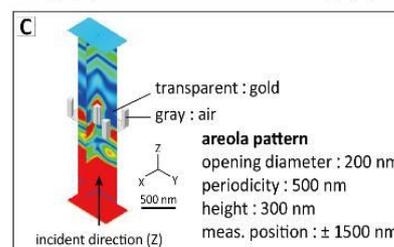
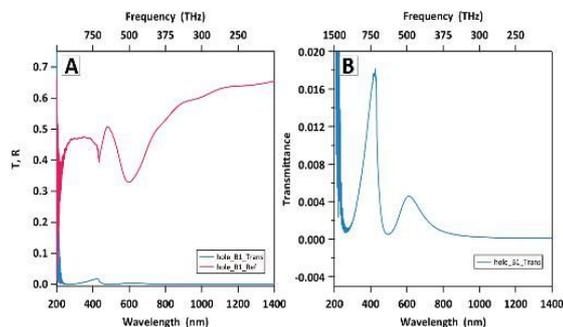


Figure 6. (A) FDTD simulation for transmittance and reflectance of hole-B1 made of gold, (B) the magnified transmission, and (C) the simulation setup.

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 (Ebbesen et al., *Nat. Phys.* **2006**, 2, 120-123) を液中の分散系で実現できる可能性を見出した。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、構造特異的な光学機能の発現や光の異常透過現象の原理実証を次の目標として設定した。

リソグラフィー加工により金属板に規則的なホールアレイ構造 (直径 270 nm, ホール間距離 600 nm, 金属板厚 225 nm) を作製すると本来金属板を透過しないホール直径よりも大きい波長の可視光が透過する前述の異常透過が報告され、新しい物理光学現象として学術

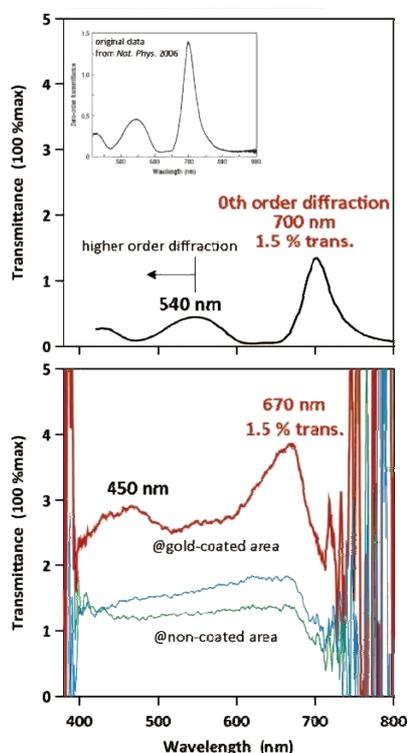


Figure 7. The transmission spectrum of lithographic metallic hole array reported by Ebbesen group (top) and microspectroscopies of diatom-templated metallic hole-array disk (bottom).

的にも産業的にも注目されている。ここで作製した珪藻由来の金属ホールアレイディスクの特に hole-B₁ の構造(平均直径 225 nm, ホール間距離 550 nm, 厚さ 300 nm)と比較すると、非常によい一致がみられることからホールアレイに特異的な光学特性が期待できる。光学特性は顕微 UV スペクトル測定により検討した(Fig. 7)。スポット径 2 μm の対物レンズにより、1 つの hole-A に相当する視野に焦点を合わせ測定したところ、670 nm および 450 nm にわずかな透過率上昇がみられた。ホールアレイ構造のない金属被覆層や金属被覆のない珪藻のシリカ表面においては、顕著な透過ピークは検出されなかった。既報のリソグラフィック金属ホールアレイの透過スペクトルとの類似性も確認できる。ただし、予備的に行った電子顕微鏡カソードルミネッセンス測定結果から多重干渉や回折の可能性も示唆され、光の異常透過と断定するにはいたっていない。光物性のさらなる評価を方法論も含めて検討する必要がある。

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 5 件)

Kaori Kamata,* Zhenzi Piao, Soichiro Suzuki, Takahiro Fujimori, Wataru Tajiri, Keiji Nagai, Tomokazu Iyoda,* Atsushi

Yamada, Toshiaki Hayakawa, Mitsuteru Ishiwara, Satoshi Horaguchi, Amha Belay, Takuo Tanaka, Keisuke Takano, Masanori Hangyo*, “Spirulina-Templated Metal Microcoils with Controlled Helical Structures for THz

Electromagnetic Responses”, Scientific Reports 2014, 4, 4919. 査読有

DOI: 10.1038/srep04919

鎌田香織, 朴貞子、彌田智一、「バイオテンプレート技術による 3 次元構造の作製」、日本ゴム協会誌、2014、87、140–145
朴貞子、彌田智一、鎌田香織、「藻類スピルリナを使った微小コイルの作製」、コンバーテック 2014、10、33–37

彌田智一、鎌田香織、「バイオテンプレート技術：らせん藻類の無電解めっきによる金属マイクロコイルの作製と電磁波応答特性」、電気化学会誌、2016、9月号、715–720

鎌田香織、朴貞子、彌田智一、「有価成分回収技術 バイオテンプレート技術：藻類から次世代情報通信材料へ」、化学工学、2016、80(5)、278–281

[学会発表](計 12 件)

鎌田香織、朴貞子、彌田智一、「珪藻を用いたバイオテンプレートプロセスによる金属ホールアレイチップの作製」、第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 25 日、長崎大学

Kaori Kamata, “Electromagnetic Chiral Response of One-Handed Metallic Microcoil Fabricated by Biotemplating Process”, The 1st Korea - Japan Bilateral Workshop on Functional Materials Science, Thermoelectrics, Spinronics, Low-dimensional Materials, and Soft Matter by RIES, Aug. 1, 2014, Hokkaido Univ.

鎌田香織、「バイオテンプレート法による 3 次元構造材料の作製と電波作用」、電子情報通信学会テラヘルツ応用、時限研究専門委員会、014 年 8 月 7 日、沖縄県市町村自治会館

鎌田香織、「バイオテンプレート法による 3 次元構造材料の作製と応用」、日本学術振興会事業、日米先端科学シンポジウム(JAFoS)、2014 年 12 月 16 日、ホテルニューオータニ(東京)

鎌田香織、「バイオテンプレートプロセスによるマイクロコイルの創成およびその物理特性」、光反応・電子用材料研究会講座、2015 年 1 月 29 日、東京工業大学

鎌田香織、「藻類を鋳型に 3 次元マイクロ構造をつくる」、電子情報技術部会、2015 年 4 月 20 日、新化学技術推進協会(JACI)

鎌田香織、「簡単に 3 次元微細構造材料を沢山つくる：バイオテンプレートプロ

セス」, 2015年7月3日、日本学術振興会「先端ナノデバイス・材料テクノロジー第151委員会」第1回研究会
Kaori Kamata, “Biotemplated 3D Microstructures for Unique Electromagnetic Responses”, 4th Nagoya Biomimetics International Symposium (NaBIS), Oct. 30, 2015
鎌田香織、「らせん藻類とバイオテンプレートプロセス: 金属マイクロコイルと電磁波の相互作用」, 高分子学会東北支部講演会、2015年12月3日、山形大学
鎌田香織、「バイオテンプレートへの微小めっき」、ナノプレーティング研究会第56回例会、2015年12月10日、東京都大田区
鎌田香織、「藻類を鋳型とするバイオテンプレートプロセスと3次元機能材料」, CMC リサーチセミナー: インストゥルメンテーションの視点からみたバイオミメティクス~第3回“作る/造る/創る”各種事例とその製造手法の紹介、2016年3月16日、東京都千代田区
鎌田香織、「バイオテンプレートへの無電解めっき」, 金属学会第160回講演会、2017年3月16日、首都大学東京

〔図書〕(計2件)

鎌田香織、朴貞子、彌田智一、荻野哲、「バイオテンプレートプロセスによる微小金属構造吸収体の開発」、電波吸収材およびシールド材の開発とその応用、シーエムシー出版、2016、第6章、69-78
鎌田香織、「藻類を鋳型とするバイオテンプレートプロセスと3次元機能材料」, インストゥルメンテーションの視点からみたバイオミメティクス~バイオミメティクス研究及び製品開発の動向と今後の動向~, シーエムシー・リサーチ、2016、第6章、172-181

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計1件)

名称: 微小金属構造体
発明者: 鎌田香織、朴貞子、彌田智一
権利者: 東京工業大学
種類: 特許、PCT
番号: JP2015/061796
出願年月日: 2015年4月17日
国内外の別: 外

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

- (1) 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・講師
研究者番号: 00361791
- (2) 研究分担者
()
研究者番号:
- (3) 連携研究者
()
研究者番号:
- (4) 研究協力者
()