

「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」
平成 20 年度採択研究代表者

下村 政嗣

東北大学 原子分子材料科学高等研究機構・教授

階層的に構造化されたバイオメティック・ナノ表面創製技術の開発

§ 1. 研究実施の概要

生物はナノからマイクロにいたる階層的な構造を特徴とする表面を有しており、構造化された表面に基づく特異な機能発現(超撥水や超親水などの特異な濡れ性、構造色や無反射などの光学特性、吸着や摩擦特性など)を実現している。本研究のねらいは、生物学と材料科学の共同研究体制のもとで、生物表面の構造・機能相関を体系化し、生物のマイクロ・ナノ構造に基づく機能発現を模倣した新たな機能材料・デバイス設計(「バイオメティック・マテリアル&デバイス・デザイン」)を行うことにある。さらに、生物のマイクロ・ナノ構造形成機構から学ぶ製造プロセスとして、自己集合・自己組織化による階層構造化技術を確立し、ボトムアップ型生産技術としての「バイオメティック・エンジニアリング」の体系化をめざす。

今年度は、バイオメティック・マテリアルデザインのシーズとして重要な「生物の表面構造・機能相関ライブラリー」作成の指針を得るために、生物学・博物学と材料科学の連携のもと、北海道立開拓記念館の生物インベントリーとりわけ水棲昆虫に着目して走査型電子顕微鏡による構造観察をおこなった。また、後ろ足を巧妙に使って腹部の鰓に適切な水を補給している「フナムシ」に着目し、その吸水機構の解明をおこなうために、後ろ足の表面微細構造と濡れ性・撥水性の関係を物理化学的な手法で明らかにした。

また、自己組織化技術を用いることで、多様な表面性状、表面構造を有する高分子材料や金属との複合材料の作製を行った。ハニカム状フィルムを二次加工したピラー構造フィルムは、温度応答性高分子で作製した場合には表面濡性が温度で制御できることを、銀との複合体では表面増強ラマン散乱の媒体となることを見いだした。また、ポリスチレンハニカムフィルムの選択的な無電解メッキと物理的二次加工で形成される「高分子ピラー・金属ドーム複合構造体」が、超撥水でかつ強吸着性を示すユニークな表面特性を有することを見いだした。この構造体は、バラの花びらやナミブ砂漠に生息する甲虫の体表面のミメティクスである。一方、ハニカム構造フィルムをマスクとしてシリコン表面のドライエッチングを行うことで、無反射性のモスアイ構造をシリコン基板の表面

に簡便に作製できることを見いだした。次年次以降は、「生物の表面構造・機能相関ライブラリー」に基づくバイオメテック・マテリアルデザインを自己組織化技術やハイブリッド化技術によって具現化する、新規な材料やデバイスを検討する。

§ 2. 研究実施体制

(1)「物理・化学プロセス」グループ

① 研究分担グループ長: 下村 政嗣(東北大学 教授)

② 研究項目

物理・化学プロセスによるハイブリッド化と構造形成

(2)「生物表面構造」グループ

① 研究分担グループ長: 針山 孝彦(浜松医科大学 准教授)

② 研究項目

生物表面のマイクロ・ナノ構造と機能の相関解明とマテリアル・システム設計

(3)「表面構造解析」グループ

① 研究分担グループ長: 山本 貞明(北海道大学 特任教授)

② 研究項目

表面解析ならびに細胞培養基材設計

(4)「転写プロセス」グループ

① 研究分担グループ長: 居城 邦治(北海道大学 教授)

② 研究項目

金属・半導体の表面加工とバイオメテック・エンジニアリング

(5)「物理プロセス」グループ

① 研究分担グループ長: 田中 賢(東北大学 准教授)

② 研究項目

ハニカム構造体の作製と物理的二次加工ならびにデバイス化

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

(1) 生物表面のマイクロ・ナノ構造と機能の相関解明とマテリアル・システム設計

① 生物の表面構造・機能相関ライブラリーの作成

全ての生物体は、自然界が長い年月にわたる進化(変異と淘汰)を通して作り出した構造体であ

る。生物は多様な表面構造を有しており、それらの構造に特異的な機能を有しているものと考えられる。しかし、構造がもたらす機能発現とその機構はほとんど判っていない。そこで水棲昆虫の体表構造のライブラリー化を開始した。水棲昆虫の体表は水と空気の両方に対して機能的なはずであり、特殊な機能を持つ構造を持っている可能性が高い。ゴマフガムシは、**Water scavenger beetle** と呼ばれ、水草などにつかまって水中を歩き、その生活のほとんどを水面下で過ごす。図 1 に示すように、水中のゴマフガムシはその腹面が腹部の後端を除いて銀色に光って見え、腹面に空気層があることが分かる。

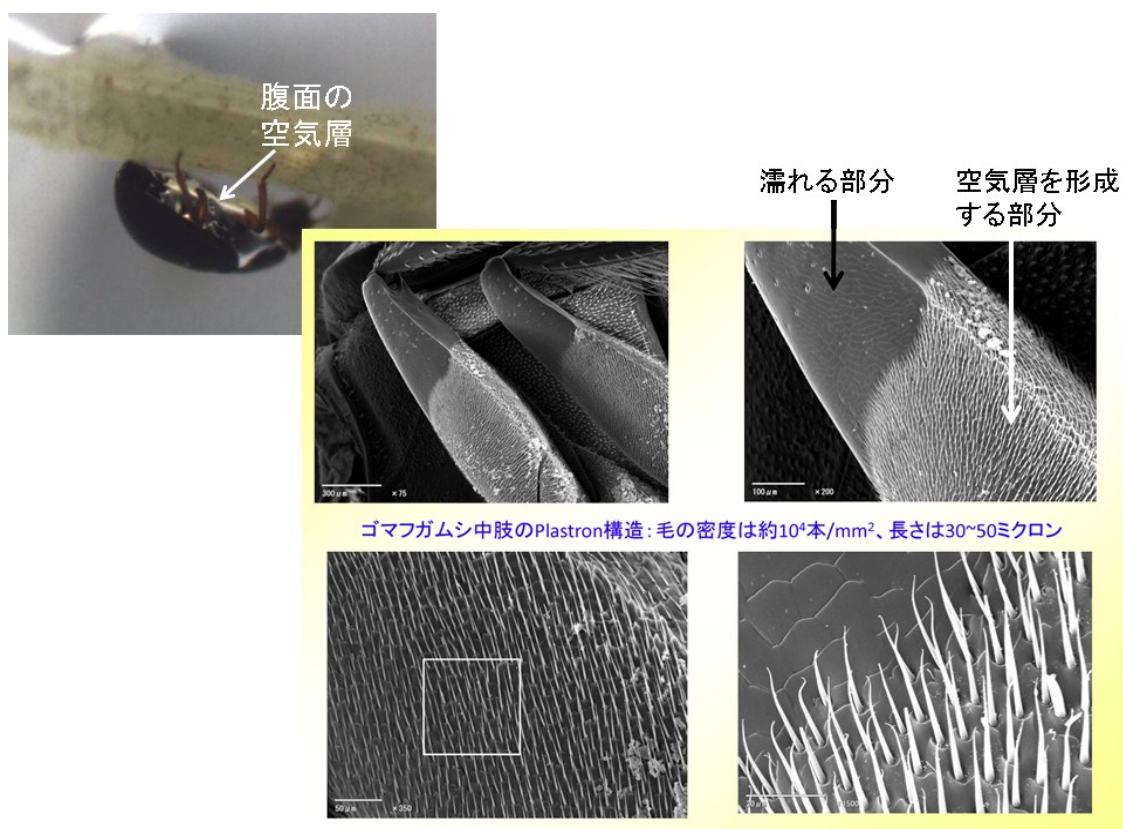


図 1 ゴマフガムシ腹面に形成される空気層と肢表面の走査型電子顕微鏡像

肢表面の走査型電子顕微鏡像から、空気層を形成する部分には、1平方ミリ当たり 10^4 本の密度で毛が密生していることがわかる。密生毛の部分は撥水性だと考えられ、その結果、水が腹面部に浸入できないことが示唆される。撥水性の密生毛が水面を機械的に支えて「つぶれない泡」を作り、水中の溶存酸素を空気層に拡散させて呼吸に利用する **Plastron** (物理鰓) 構造として機能している。さらに、詳細な観察により、腹面の空気層と気門が存在する腹部後部との境界である第2腹節腹板 (**Sternite**) の側縁に、規則的なストライプ状の板列構造が形成されていることが新たに見いだされた。板列構造を境にして上部は外部、下部は気門のある空気貯め (鞘翅と腹部背板との間に畳込まれた後翅) であることから、これらの板列は、空気層から空気貯めへ、外部から

の水の侵入を防ぎながら空気を気門へと移動する機能を担っていることが推測される。

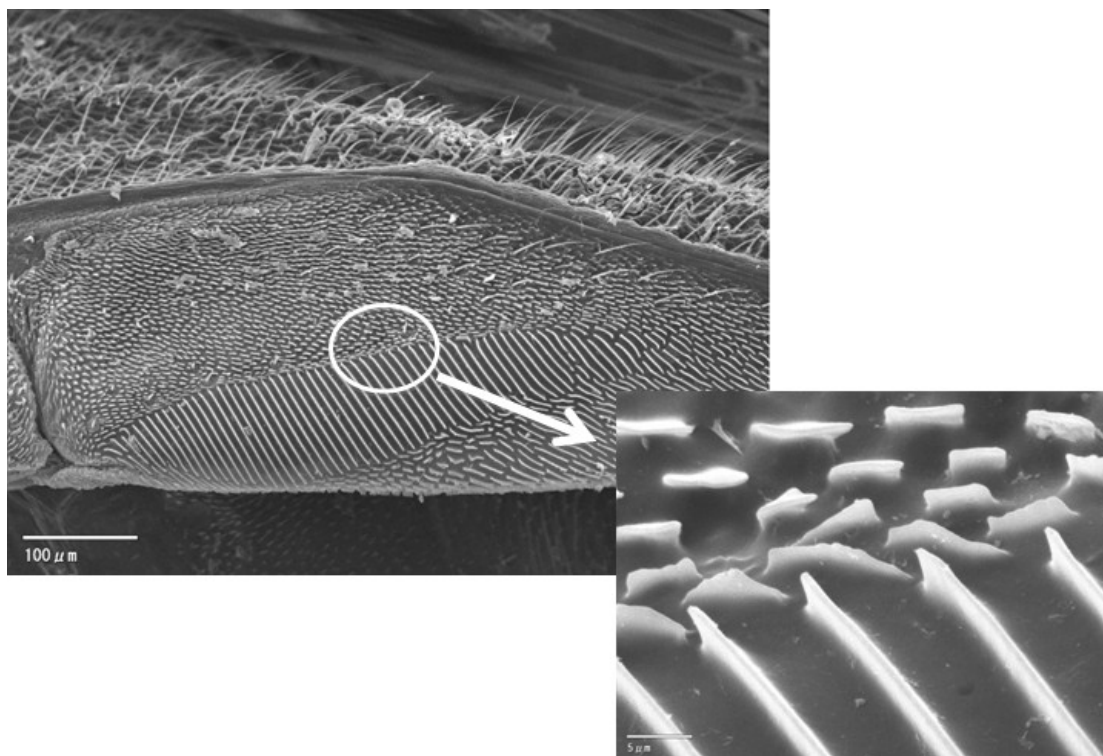


図2 腹面空気層と腹部背面の空気貯めの境界に見いだされた規則的な板列構造

②「フナムシ」の吸水機構解明にむけて

「フナムシ」は足を巧妙に使って鰓に適切な量の水を補給している。図3に示すように、6番目と7番目の足には上下に溝が走っており内部は微少な板が配列している。板列部分と溝の外側、節と節の境界部分(関節)など、種々の部位の濡れ性を微小水滴の接触角測定によって評価した。これらの結果は、吸水と水の移動の機構を解明するためには重要な基礎的知見となる。

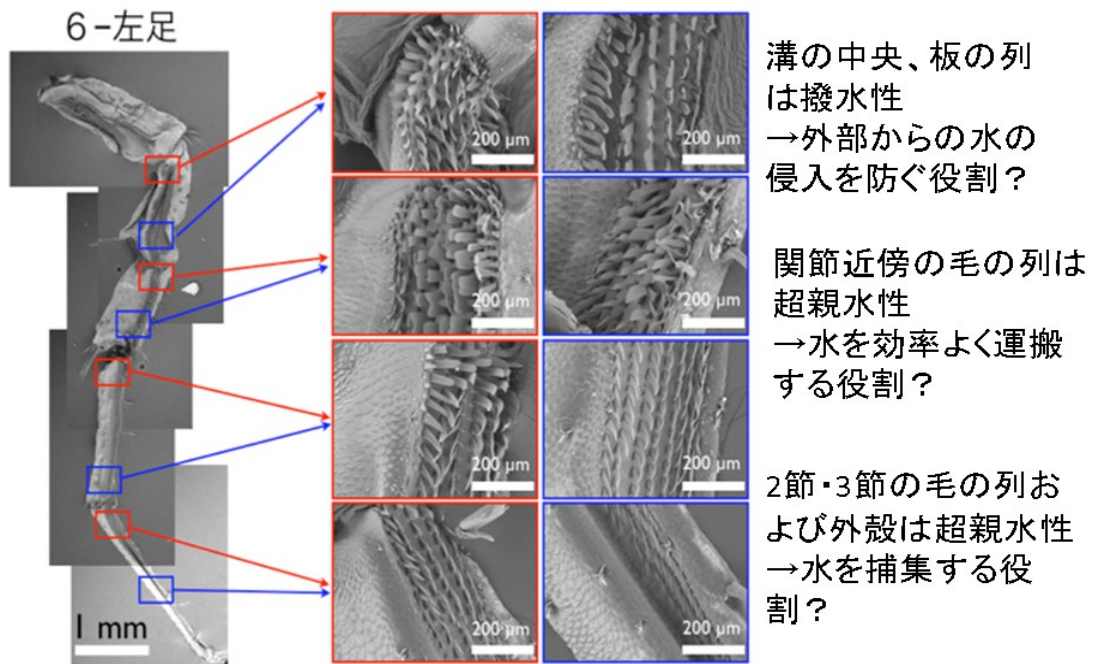


図3 「フナムシ」の足の微細構造と濡れ性

(2) 階層的な三次元構造を有する有機・無機ハイブリッド材料としての多様な構造体の作製

「物理的プロセスとしての自己組織化」と、無電解メッキなどの「化学プロセスによる構造形成」や簡便な物理的・機械的加工を組み合わせることにより、ナノからミクロンにいたるスケールにおいて多様な階層的構造を有する材料をボトムアップ的に作製する技術を確立している。ポリスチレンからなるハニカム状多孔質フィルムの上下面を剥離すると規則的にピラー構造が配列した構造が形成される。これに無電解メッキなどで表面に金属層を形成した高分子・金属ハイブリッドにはラマン散乱の増強効果が見られた⁸⁾。高分子ピラーの表面を覆う金属層間には狭いギャップがあり局所プラズモンが形成されたためと考えられる。また、温度応答性高分子で作製したハニカム状フィルムを二次加工して形成したピラー構造体では、その表面濡れ性を温度によって大きく変化させることができた¹⁾。

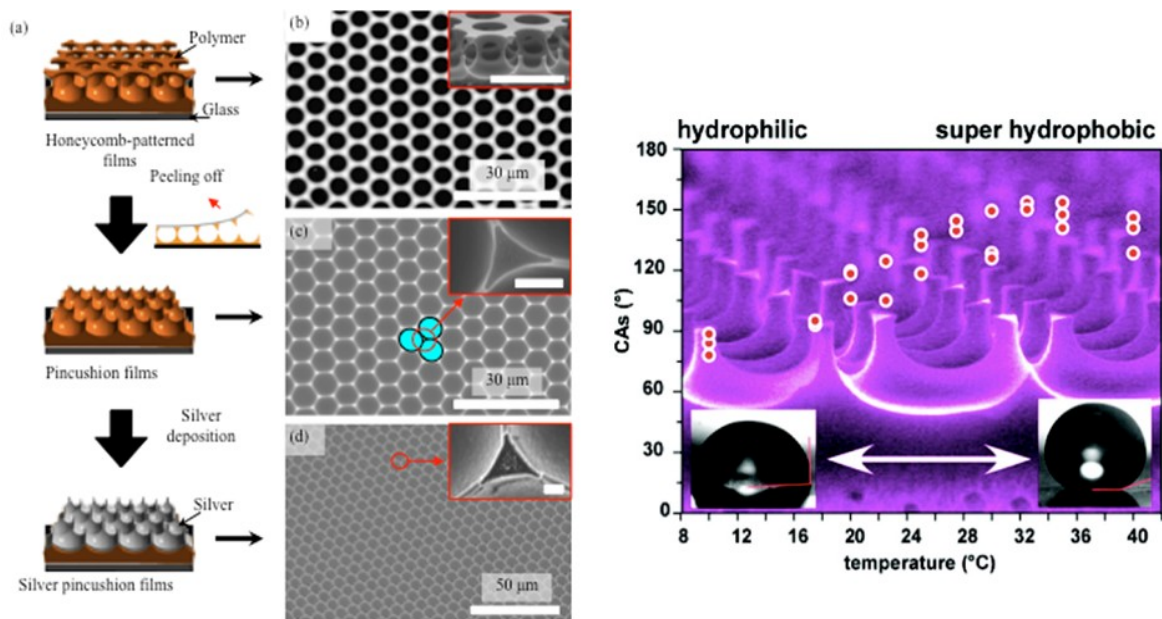


図4 高分子・金属ハイブリッドピラー構造の作製法と温度応答性ピラー構造の接触角制御

また、ポリスチレンハニカムフィルムの選択的な無電解メッキと物理的二次加工で形成される「高分子ピラー・金属ドーム複合構造体」が、超撥水でかつ強吸着性を示すユニークな表面特性を有することを見いだした。この構造体は、バラの花びらやナミブ砂漠に生息する甲虫の体表面のミメティクスである²⁾。

(3) 多様な構造体をマスクとする半導体・金属表面のパターン化

自己組織化ハニカムフィルムを用いた表面ナノ・マイクロ構造の作製法の確立をめざし、とりわけ金属・半導体の表面加工への展開を図った。ハニカム状フィルムからピラー構造体を作製する技術を用いて、シリコン基板上に多孔質マスクとして固定化し、引き続きドライエッチングによってシリコン基板表面を加工した。エッチングの条件を選ぶことで、シリコン基板表面は干渉に伴う構造色を呈したり、無反射性を示したりすることを見いだした。また、無反射表面は超撥水性をも示すことから、ハニカム状フィルムをマスクとする簡単な手法でシリコン表面にモスアイ構造を導入することに成功した¹¹⁾。

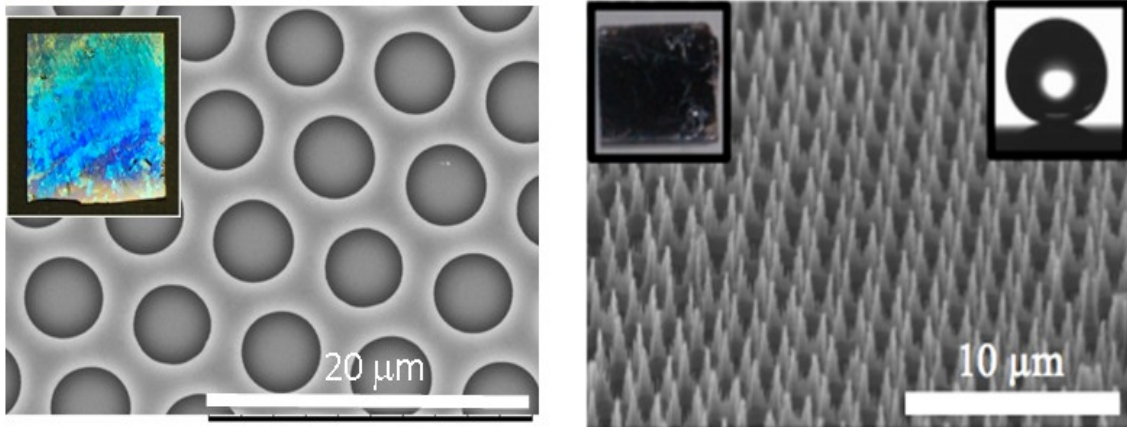


図5 ハニカムマスクを用いてドライエッチングしたシリコン表面の構造
(左:構造色を呈する構造、 右:無反射性モスアイ構造)

(4) バイオミメティック・エンジニアリングの確立

生物学的な視点からのマテリアル・デザインならびに生産技術の革新的なパラダイムシフトをもたらすと期待される「バイオミメティック・エンジニアリング」の確立を図るために、生物学者と材料科学者の異分野交流を目的とする国際シンポジウムを開催した。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. H. Yabu, M. Kojima, Y. Hirai, M. Shimomura “Simple Fabrication of Honeycomb- and Pincushion-structured Films Containing Thermo-responsive Polymers and Their Surface Wettability”, *Chemistry of Materials*, 21(9), 1787-1789 (2009)
2. D. Ishii, H. Yabu, M. Shimomura “Novel Biomimetic Surface Based on a Self-Organized Metal-Polymer Hybrid Structure”, *Chemistry of Materials*, 21(9), 1799-1801 (2009)
3. Y. Yamahama, Y. Muranaka, Y. Kumakiri, S. Tamotsu and T. Hariyama “Ultrastructural analysis of lipid incorporation in the embryonic silkworm”, *Bombyx mori. Zool.Sci.* 26: 321-324 (2009)
4. Y. Nagata, S. Iwasaki, T. Hariyama, T. Fujioka, T. Obara, T. Wakatake and M. Abe “Binaural localization based on weighted Wiener gain improved by incremental source attenuation.”, *IEEE*. 17: 52-65 (2009)
5. 永田仁史、岩崎聡、針山孝彦、堀口弘子、藤岡豊太、安部正人「2 チャンネル MUSIC 法における複数音源方向の逐次的推定」、電子情報通信学会 A. J92-A(11). 864-873

(2009)

6. 弘中満太郎, 針山孝彦「昆虫の視覚定位行動とその人工光による変化」、日本応用動物昆虫学会誌、53、135-145 (2009)
7. H. Yabu, Y. Matsuo, K. Ijro, F. Nishino, T. Takaki, M. Kuwahara and M. Shimomura “Spontaneous Formation of Microwrinkles on Metal Microdot Arrays by Shrinkage of Thermal Shrinkable Substrate”, ACS Applied Materials & Interfaces, 2(1), 23-27 (2010)
8. Y. Hirai, H. Yabu, Y. Matsuo, K. Ijro, M. Shimomura “Arrays of Triangular Shaped Pincushions for SERS Substrates Prepared by Using Self-Organization and Vapor Deposition”, Chemical Communications, 46, 2298-2300 (2010)
9. 針山孝彦、堀口弘子「節足動物の脚による吸水機構」、表面科学、in press
10. 針山孝彦「動物の視覚コミュニケーションと構造色」、生物工程学、in press
11. Y. Hirai, H. Yabu, Y. Matsuo, K. Ijro, M. Shimomura, “Preparation of Self-Organization Porous Polymer Masks for Si Dry Etching”, Macromolecular Symposia, in press.

(4-2) 知財出願

① 平成21年度特許出願件数(国内 5件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 5件)