

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ミメティック・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(「バイオミメティック・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「バイオミメティック・エンジニアリング」の体系化をめざす。

今年度は、後ろ脚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った。フナムシの後ろ脚の側面にはオープンキャピラリーのような“微小水路”がある。脚先の節では針状の微毛が水路に沿って配列しており、上部の節ではペダル状の微毛が針状毛の配列に取り囲まれた構造が観察された。針状毛、ペダル状毛、キャピラリー内部ならびにその周辺の外皮の化学組成の差違にもとづく表面自由エネルギーの効果を排除するために、フナムシの脚の表面を金コートしさらに2種類のチオール化合物で修飾することで、表面の化学組成が均一になるように調整した。この表面処理によって、濡れ性に及ぼす微細構造の効果のみを抽出することに成功し、針状毛、ペダル状毛、外皮の濡れ性が著しく異なる場合にオープンキャピラリーが選択的に吸水することを明らかにした。

バイオミメティック・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、引きつづき生物学・博物学と材料科学の連携のもとに、水棲昆虫、植物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、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や金属、半導体、さらには複合材料の作製を行った。すでに、ハニカムフィルムが金属や半導体表面エッチングのマスクとして有効であることを明らかにしてきた。今年度は、シリコン基板のドライエッチングのマスクとしてハニカムフィルムを適用する手法を確立し、無反射性でかつ高い撥水性を示す表面を得ることができた。シリコン表面には階層的な剣山様の微細構造が形成されており、これは、モスアイ構造様のバイオミメティクスである。

§ 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 (東北大学原子分子材料科学高等研究機構、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 (浜松医科大学医学部、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

・生物表面の自己組織化現象解析にもとづくマテリアル構造設計

(3)「表面構造解析」グループ

① 研究分担グループ長: 松尾 保孝 (北海道大学電子科学研究所、准教授)

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 (北海道大学電子科学研究所、教授)

② 研究項目

・金属・半導体の表面加工とバイオミメティック・エンジニアリング

§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

動物や植物など、生物の発色に関してそれぞれの研究分野で報告がなされているが、発色の原理を物理化学的現象としてとらえ工学的応用を目指したものはない。我々は、生物の表面構造と光の相関を共通の原理として捕えるために網羅的な解析を行っている。ここでは、種々の材料を扱っている中の例として、以下にウマノアシガタの花の発色、セミの翅の透過性について述べる。

①ウマノアシガタ *Ranunculus japonicus* の花の色の起源と構造

日当たりのよい山野に生息するウマノアシガタの花は、直径 2cm 程度で、独特の強い光沢がある

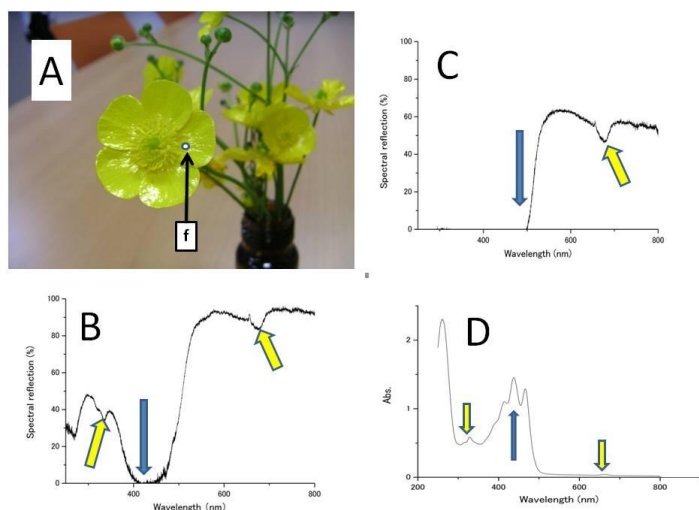


図1. ウマノアシガタの花弁の反射スペクトル(B,C)と、エタノール抽出溶液の吸収スペクトル(D)

5枚の花弁をもつ(図1左上)。花弁の中央表側(f)の反射スペクトルを測定すると、図1Bで示した曲線が得られた。上向きの二つの矢印で示した部位は、クロロフィル(葉緑素)の吸収帯域に一致し、下向きの矢印で示した部分はおそらく花に特徴的なカロチノイドの吸収によるものではないかと考えられた。図1Aのfで示した部分の花弁の裏側の反射スペクトルを測定すると、図1Cの曲線が得られ、図1Bに似ているが紫外外部域の反射が欠如していた。花弁の色素を抽出した溶液の吸収スペクトルを測定すると、450nm付近に3峰のピークをもつものと、340nmと670nm付近にピークが確認された(図1D)。450nm付近の帯域の強い吸収を示すものは、その波形から、カロチノイド、また両側の吸収はクロロフィルであるといえる。花弁の反射スペクトル波形は、ウマノアシガタがもつ構造による反射に色素の吸収が重なったものであると考えられた。

構造がもつ発色の起源を調べるために、走査型と透過型電子顕微鏡を用いて形態観察した。図2に示すように表面側に層状構造が観察され(図2BとC)、その下にデンプン様の構造が見られる(図2AとB)。図2Bの白両矢印で示した0.1mm程度の厚みのある柵状組織は、図2Aでは走査型電子顕微鏡観察に用いる通常の乾燥処理によって縮退しているが、矢印で示した部分のように数 μm 程度の顆粒状デンプン様構造が高密度に集合していることが観察された。この部分は図2Bの黒破線矢印で示した白い点に見える部分に対応する。花弁の表側だけが紫外外部域の

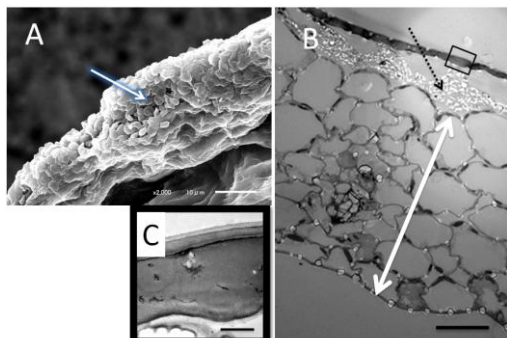


図2. ウマノアシガタ花卉の中央付近の走査型電子顕微鏡像(A)と、透過型電子顕微鏡像(B)およびBで示した口部分の拡大像(C)。縮尺は、それぞれA 10 μ m B 20 μ m C 1 μ m。

反射を示すことから、このデンプン様構造物が紫外部域の反射の起源であることが示唆された。そこで、片栗粉や小麦粉などの市販のデンプンの反射スペクトルを測定したところ、図3Bの★印の曲線で示したように紫外部域の反射をもつことがわかった。そのデンプンに図2で示したウマノアシガタの花弁から抽出した溶液を図3A★印のように加えたものの反射スペクトルを測定すると図3B★印の曲線のようになり、そのスペクトルは図1Bで示した曲線と同じようになった。

これらの結果から、ウマノアシガタの花弁表面の紫外部まで含む強い反射スペクトルの起源は、表面直下に存在するデンプン顆粒の集積が主たる要因で、その顆粒の周辺に存在するカロチノイドと葉緑素の吸収により、花卉の表側の反射スペクトルが決定されていることがわかった。

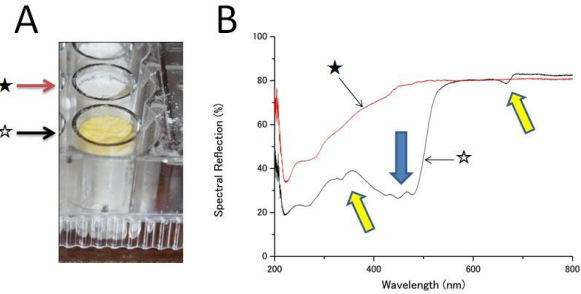


図3. 片栗粉(★)と片栗粉にエタノール抽出液を加えた(☆)もの(A)と、それぞれの反射スペクトル。★のようにデンプンは紫外部域も反射し、抽出液を加えると、曲線は図1Bに似る。

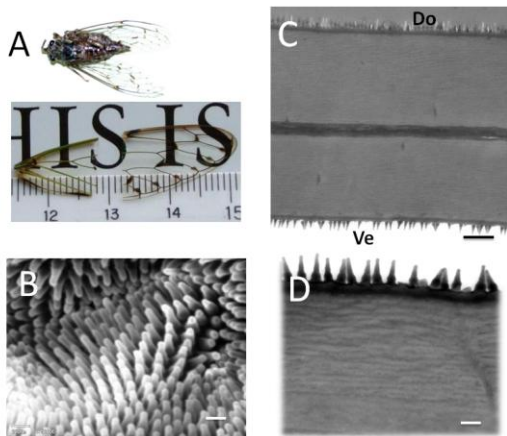


図4. エゾハルゼミと前翅(A)とその翅膜の走査型電子顕微鏡像(B)と透過型電子顕微鏡像(C, D)。CのDoとVeは、それぞれ背側と腹側を示す。スケールはCが1 μ m、BとDが200nm。

②透過性の高いエゾハルゼミ *Terpnosia nigricosta* 翅の構造解析

昆虫の翅は、昆虫外皮のクチクラ構造を形成する物質と基本的に同じもので形成されており、構造の違いによって色を出したり、透過性を高めたりしている。エゾハルゼミの頭部・胸部はやや緑色を帯びた全体的に黄褐色の体色をもつが、翅は光の透過性が高く、少し離れると体部だけが確認できる(図4A)。エゾハルゼミの翅は、色のついたパイプのような翅脈と、翅脈に囲まれた透明な膜の翅膜からなっている。

走査型電子顕微鏡で透過性のある翅膜の部分を観察すると、高密度なナノパイル構造があることがわかる(図4B)。この翅膜を透過型電子顕

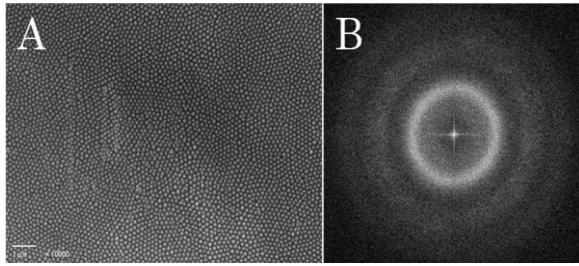


図 5. エゾハルゼミと前翅翅膜の走査型電子顕微鏡像(A)とその空間周波数領域像(B)。スケールは $1\mu\text{m}$

FFT (NIH ImageJ) にかけて、図 5B のような空間周波数領域像が得られた。これは、パイルとパイルの間隔はほぼ一定で、パイル同士はパイルの太さと同程度の間隔で並んでいることを示す。これらの結果から、表面のナノパイル構造は、クチクラを分泌する上皮細胞が分泌したクチクラの構造を直接指定して出来たのではなく、上皮細胞が分泌した物質が自己組織化される条件へ追い込まれてできたものと考えなくてはならない。

翅のナノパイル構造は、蛾の複眼表面に存在するモスアイと呼ばれる構造に酷似し、無反射構造として役立っている可能性が示された。そこで、翅膜の各所の透過性を測定したところ、高い透過性が観察された。300 nm 付近で 60%、500 nm 以上では 95% 以上の高い透過性があることが確認され、この透明性は、太陽光(青空)の翅面からの反射を抑えて、背面を樹木面の模様に埋没させる対捕食者戦略として機能していることが示唆された。ナノパイル構造の生物学的合目的性を考える場合、この透過性に加えて結露防止のための撥水性も考えられる。セミの繁殖期は夏で、天気の良い明け方には結露する。成虫脱皮の間、草木の葉などは結露に見舞われるが、セミに結露すれば、窒息と翅の伸展不良がおこる。翅の撥水性を調べるために、微小液滴をエゾハルゼミの翅に滴下し、翅の接触角を測定した。まず前翅の表側の翅脈と翅膜を測定すると、翅膜では約 162° 、翅脈では約 150° の接触角が得られ、翅膜の方が翅脈よりも撥水性が高いものの、表側はすべて高い撥水性があるといえる。そこで、翅の表裏の翅膜の接触角を測定したところ、表側で 162° 、裏側で 130° という結果が得られ、図 4C で観察したナノパイル構造の密度の違いを反映していることが強く示唆された。

これらの結果から、翅の表裏に存在しているナノパイル構造は、自己組織化によるものであること、

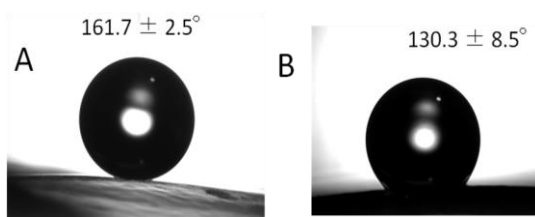


図 6. 翅膜の表裏の接触角の違い。
A は表側、B は裏側。

高い光透過性に関与しているが、表裏でナノパイル構造の密度の違いがあり接触角との相関があることから、透過性に必要な密度と、撥水性に必要な密度に違いがあることも示唆された。表裏に存在するナノパイル構造ともに、細胞の分泌物であることは疑いの余地がないが、その構造形成過程を利用して、自己組織

化による規則性の高い表面構造の成長過程を明らかにする必要があると考えている。

③「フナムシ」の吸水機構の解明

「フナムシ」は脚を巧妙に使って鰓に適切な量の水を補給している。図 7 に示すように、フナムシの後ろ脚の側面にはオープンキャピラリーのような“微小水路”がある。脚先の節では針状の微毛が水路に沿って配列しており、上部の節ではペダル状の微毛が針状毛の配列に取り囲まれた構造が観察された。キャピラリー部分による選択的な吸水を説明するために、2つの作業仮説を設けた。第一の仮説は、キャピラリー内部の親水性が外皮に比して著しく高いというものである。EDX 等を用いた表面元素分析の結果は、固体差や生息環境に依存する場合もあり、外皮とキャピラリー内部における際だった違いを見つけることは困難であった。第二の仮説は、微細構造によって濡れ性に差が生じ、その結果キャピラリー部分に選択的な吸水がおこるとい機構である。微細な凹凸を有する表面が、平滑表面に比べて濡れ性や撥水性を際立たせることは、Wenzel や Cassie-Baxter によって説明されている。そこで、針状毛、ペダル状毛、キャピラリー内部ならびにその周辺の外皮の化学組成の差違にもとづく表面自由エネルギーの効果を排除するために、フナムシの脚の表面を金コートし、さらにドデカンチオールと 11-メルカプトウンデカノールの組成比をかえた SAM(自己集合単分子膜)によって金表面を修飾することで、様々な濡れ性を持ちかつ、表面の化学組成が均一になるように調整した。各部分の接触角は、1nL の微小水滴をそれぞれの部分に静置し水滴の形状が安定化するのを待って測定した。その結果、外表面の濡れ性は、SAM が示す濡れ性とほぼ同じであるのに対し、針状とペダル状の部分ではドデカンチオールの組成上昇に対して急激に疎水性が高くなる現象を示した。結果として、表面処理の組成によって、外皮、針状、ペダル状の全てが濡れる状態、外皮のみが撥水する状態、針状のみが濡れる状態、全てが撥水する状態を作ることができた。それぞれの状態において、吸水挙動を観察したところ、針状が濡れる条件においてキャピラリー部分による選択的な吸水現象が観察された。これにより、フナムシの脚においては、オープンキャピラリーにおける微細構造に伴う濡れ性の違いを駆動力として、キャピラリー部分での選択的な吸水が達成されているものと結論することができた。

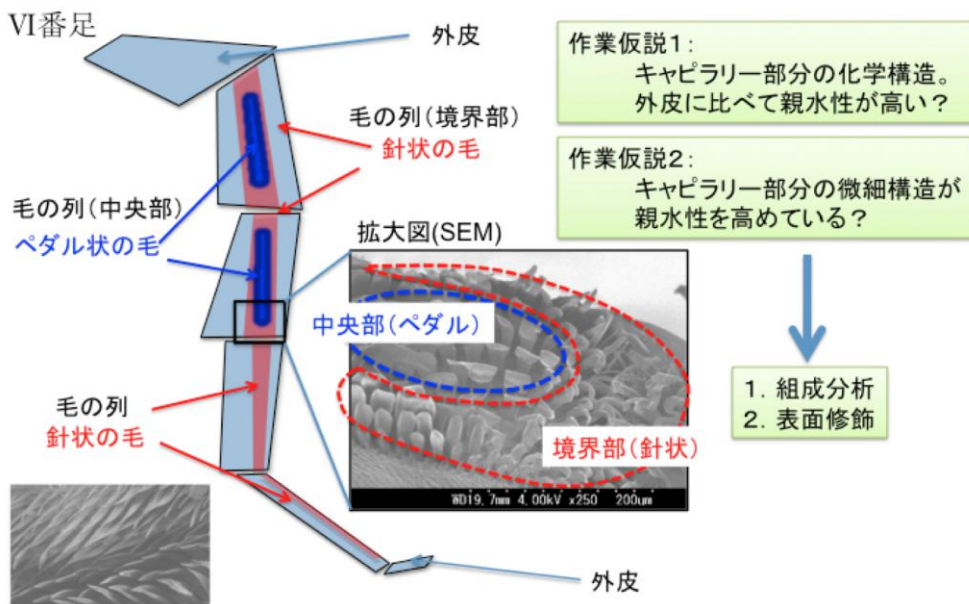


図 7 フナムシの脚の微細構造と吸水機構解明

(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

モルフォチョウやタマムシなどの体表に見られる鮮やかな色は、体表に可視光の波長と同程度の物体が規則的に並んだ回折格子状の構造が存在するために反射光の干渉により色がついて見える構造色であることが既に知られている。色鮮やかな鳥の羽の色も構造色であることが知られており、例えばクジャクは羽根の小羽枝内部にメラニン色素を含む顆粒が三次元に規則正しく配列している。しかし、そのサイズは 100nm と光の波長より小さく、顆粒のサイズ・規則性と色の相関は明確になっていない。そこで、今年度は三次元の顆粒集積構造のモデルとして、屈折率の高い金からなるナノ微粒子の三次元集積構造を作製し、構造と色の関係を検討した。三次元規則構造を簡便に作製するために、通常の溶媒に溶解する新しいフッ素化表面保護材 (FTEG) を合成した。FTEG で表面を保護した金ナノ微粒子はメタノールに均一に分散でき、湿式製膜により三次元規則構造を作った。表面保護材にフッ素が無い場合は不規則構造になることから、ナノ微粒子表面の自己潤滑性が重要であることを見出した⁶⁾。得られた構造体は観察する角度によって色が変わることがわかった(図8)。来年度は、構造体の光吸収と表面からの光の反射率を計測し、それらのシミュレーションとを比較することで、構造と色との相関関係を明らかにする予定である。

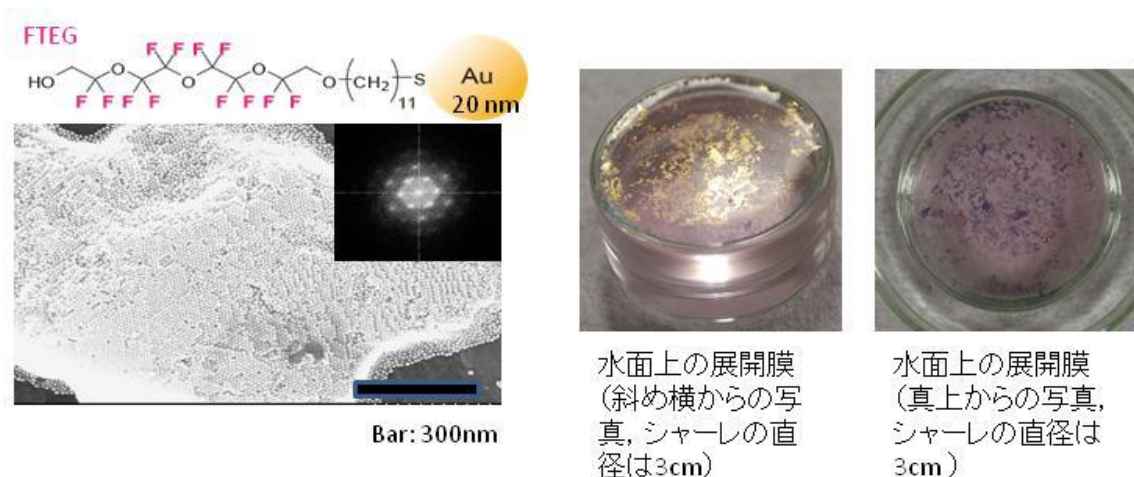


図8 FTEGで被覆した金ナノ微粒子(直径 20nm)をメタノール分散液から固体基板上にキャストして得られた三次元構造体の STEM 像と水面上の展開膜の写真

(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てきた。湿式製膜時の結露現象を利用して作製するハニカム状フィルムは、二層構造をしており上下層の剥離によって多孔体であるピラー構造体を作製される。ピラー構造体を金属と複合化した構造体は、表面増強ラマン散乱の媒体としてすぐれて

いることを見いだした¹⁾。さらに前年度に引きつづき、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するプロセスを確立した⁸⁾。

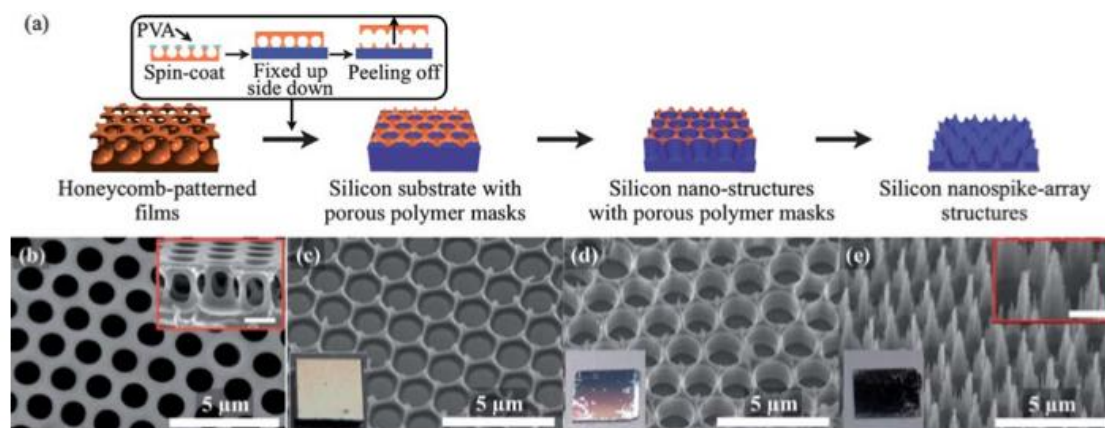


図9 ハニカムフィルムをマスクとするエッチングプロセス

シリコン表面には階層的な剣山様の微細構造が形成されており、これは、モスアイ構造様のバイオミメティクスである⁷⁾。

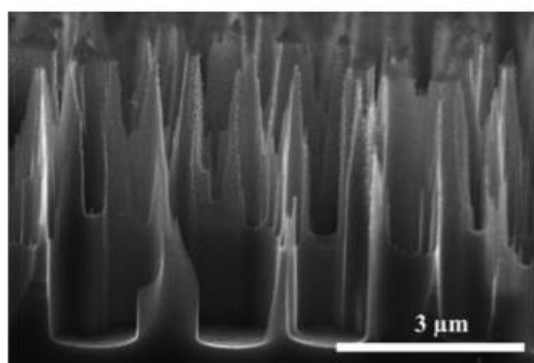


図10 モスアイ構造様光学特性を示すシリコン表面

(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シンポジウムを開催するとともに、研究会形式の講演会を開催した。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Y. Hirai, H. Yabu, Y. Matsuo, K. Ijio, M. Shimomura “Arrays of triangular shaped pincushions for SERS substrates prepared by using self-organization and vapor deposition”, *Chem. Commun.*, **46**(13), 2298-2300 (2010) (DOI:10.1039/b923514k)
2. 森田有香、山本貞明、藪浩、伊藤絵美子、本望修、居城邦治、下村政嗣「自己組織化ハニカムフィルムに対するラット骨髄間葉系幹細胞の応答」、*表面科学*, **31**(8)、392-399 (2010)
3. T. Nakanishi, Y. Hirai, M. Kojima, H. Yabu, M. Shimomura “Patterned metallic honeycomb films prepared by photo-patterning and electroless plating”, *J. Mater. Chem.*, **20**(32), 6741-6745 (2010) (DOI: 10.1039/c0jm00684j)
4. K. Niikura, K. Nambara, T. Okajima, Y. Matsuo, and K. Ijio “Influence of Hydrophobic Structures on the Plasma Membrane Permeability of Lipid-like Molecules”, *Langmuir*, **26**(12),9170-9175 (2010) (DOI: 10.1021/la101039w)
5. K. Ijio, A. Tanaka, Y. Matsuo, Y. Hashimoto, K. Nagakawa, N. Ohtake, T. Suzuki, H. Sawa, and K. Niikura “Self-assembled Hierarchic Structures of Metal-Molecule Hybrids for Sensing and Electronic Devices”, *ICEP 2010 Proceedings*, 179-184 (2010)
6. T. Nishio, K. Niikura, Y. Matsuo, and K. Ijio “Self-lubricating Nanoparticles: Self-Organization into 3D-Superlattices during a Fast Drying Process”, *Chem. Commun.*, **46**, 8977-8979 (2010) (DOI: 10.1039/c0cc03538f)
7. Y. Hirai, H. Yabu, Y. Matsuo, K. Ijio, M. Shimomura “Biomimetic bi-functional silicon nanospoke-array structures prepared by using self-organized honeycomb templates and reactive ion etching”, *Journal of Materials Chemistry*, **20**(48), 10804-10808 (2010) (DOI: 10.1039/c0jm02423f)
8. Y. Hirai, H. Yabu, Y. Matsuo, K. Ijio, M. Shimomura “Preparation of self-organized porous polymer masks for Si dry etching”, *Macromolecular Symposia*, **295**(1), 77-80 (2010) (DOI: 10.1002/masy.200900067)
9. 石井大佑、藪浩、下村政嗣「ハニカム構造の無電界めっきによる金属-高分子複合膜の作製」、*表面科学*, **31**(7)、359-363 (2010)
10. A. Ugolini, G. Borgioli, G. Galanti, L. Mercatelli and T. Hariyama “Photoresponses of the compound eye of the sandhopper *Talitrus saltator* (Crustacea, Amphipoda) in the ultraviolet-blue range”, *Biol. Bull.* **219**, 72-79 (2010)
11. D. G. Stavenga, B. D. Wilts, H. L. Leertouwer and T. Hariyama, “Polarized iridescence of the multilayered elytra of the Japanese jewel beetle, *Chrysochroa fulgidissima*”, *Phil. Trans. R. Soc. B*, **366**, 709-723 (2011) (DOI: 10.1098/rstb.2010.

0197)

12. Z. Li, K Sun, M. Sunayama, Y. Matsuo, V. Mizeikis, R. Araki, K. Ueno, M. Abe, H. Misawa, "On-chip fraction collection for multiple selected ssDNA fragments using isolated extraction channels", *J. Chromatogr. A*, **1218**(7), 997-1003 (2011) (DOI: 10.1016/j.chroma.2010.12.089)

(4-2) 知財出願

- ①平成22年度特許出願件数(国内 0 件)
- ②CREST 研究期間累積件数(国内 5 件)