

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. 研究実施体制

(1)「物理・化学プロセス」グループ

- ① 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)
- ② 研究項目
 - ・物理・化学プロセスによるハニカム構造フィルムをベースにした多様な構造体の作製
 - ・生物表面のマイクロ・ナノ構造と機能の相関
 - ・階層性を有する構造化された表面を用いた材料・機能デバイスの開発

(2)「生物表面構造」グループ

- ① 主たる共同研究者: 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・システム設計と試作
 - ・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と開発

(3)「表面構造解析」グループ

- ① 主たる共同研究者: 野村 周平(国立科学博物館動物研究部 研究主幹)
- ② 研究項目
 - ・生物表面の形態観察、構造解析

(4)「転写プロセス」グループ

- ① 主たる共同研究者: 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

§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

(1)「物理・化学プロセス」グループ

自己組織化プロセスを用いて形成されるハニカム状多孔質膜を出発材料として、二次加工プロセスにより形成される金属-高分子複合微細構造が、水滴吸着性と撥水性を併せ持つことを明らかにした。本年度は、これまでに確立した多様な構造作製技術^{9),12)}を駆使し、水滴吸着力が制御された超撥水表面を作製するとともに¹⁰⁾、水滴の転落挙動の詳細な解析を行った¹¹⁾。さらに、吸着力に傾斜を持たせることで、重量によって水滴の分離を可能とする“**Invisible gate**”を実現し、液滴操作要素技術の開発に成功した。また、水滴吸着性を有する超撥水複合微細構造と、水に対するぬれ性を光応答や熱応答で操作可能な刺激応答性物質と組み合わせることで、水滴吸着性の刺激応答を実現し、マイクロ・フルイディスク・デバイスに適用可能な水輸送・サイズ分離・水捕集などの水滴操作技術の刺激応答の基本データを得た^{7),8),18)}。

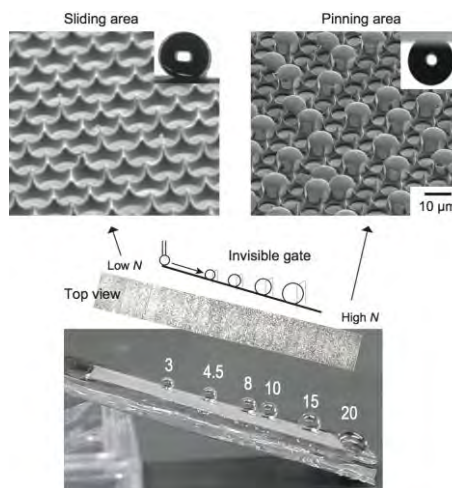


図1 “Invisible gate”

また、本年度より自己組織化ハニカム状多孔質膜を用いた海洋付着生物に対する防汚材料の研究を開始した。モデル付着生物としてフジツボの付着期幼生を用い、自己組織化プロセスを用いて形成された微細ハニカム・ピラー両構造表面における着生挙動について調べた。

(2)「生物表面構造」グループ

「フナムシ」は脚を巧妙に使って鰓に適切な水を補給する。この脚の微細構造の吸水メカニズムの解明において、微細構造がもつフェールセーフ機能を明らかにし、フルイディスク・デバイス開発の指針を得た。さらに、イオン液体を利用することで、脚内の微細構造に沿って液体が輸送される過程をSEMで観察することに成功した。また、生物がもつ表面物質を規範として**biomimetic biofilm** と言うべき高分子性保護フィルムを作製し、高真空中で生物試料の生存状態での微細構造観察に成功した¹⁷⁾。

「表面構造解析」グループのSEM画像検討の成果をもとに、セミの翅の表面に形成されたナノニップル構造が、モスアイ様の無反射性のみならず、昆虫の歩行に対して低摩擦性があることを見出した。今後は、人工のモスアイフィルムを使った、エネルギー低コストの害虫コントロール機器の開発を行い無農薬化に役立てたい。

(3)「表面構造解析」グループ

表面構造解析グループでは、コウチュウ目を主体とする昆虫の体表面構造を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察、写真撮影し、得られたSEM写真をデータとして蓄積する作業を行って

きた。これに分類学的データ、採集データ、生息環境などの必要なテキストデータを付随させ、生物表面構造ライブラリーとして実用的なデータベースとして構築する。昨年度に引き続き今年度は、国立科学博物館と北海道大学総合博物館に所蔵される様々な昆虫標本を対象に、体表面の表面構造を撮影記録し、テキストデータとともに保存する作業を行った。国立科学博物館では、微小甲虫類を含めた90サンプルの昆虫標本について約2,500枚のSEM画像を撮影し、テキストデータとともにデータベースの構築に供した。北海道大学総合博物館ではSEMとデジタルマイクロスコープを用いて、70サンプルの昆虫について体表面構造と関節構造を観察し、写真撮影を行った。表面構造の特徴に関する類似性に基づいたビジュアライゼーションを行うため、各画像から特徴量を抽出するとともに、得られる結果に基づいた低次元特徴空間への写像を行った(図2)。

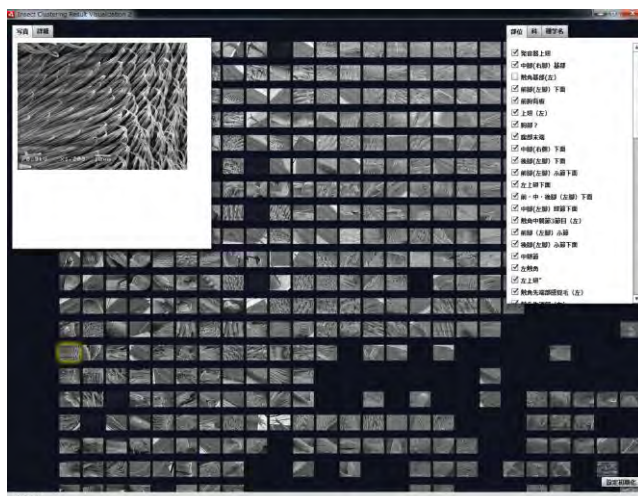


図2 類似画像の二次元マッピング

(4)「転写プロセス」グループ

一部の鳥の羽の内部には、ケラチンでできたほぼ大きさの揃ったナノ粒子が乱雑に詰まりさらにそれらがつながることで短距離秩序を有する特異な構造があり、そこを光が回折・散乱することにより特有の色を提示する。本研究では金属ナノ粒子の自己組織化により短距離秩序を有した構造の作製手法の開発、ならびに発色原理の解明をめざしている。今年度は金属ナノ粒子集合体において、粒子間の距離を変えることで短距離秩序の形成を試みた。種々のフッ素化チオール化合物で表面修飾した直径20 nmの金ナノ粒子のコロイド溶液をガラス基板上にキャストして、自己集合化した金ナノ粒子の二次元ナノコロイド結晶を作製した。ガラス基板上で自己集合した金ナノ粒子は最密充填に近い構造を形成していることがAFMによって観察された。このガラス基板上でポリアクリル酸ゲルの重合を行い、基板上的ナノコロイド結晶をゲル表面に転写した(図3)。このとき、転写の前後で金ナノ粒子のプラズモンカップリングに由来する吸収スペクトルに変化は見られず、金ナノ粒子の集合構造を維持した状態で転写することができたと考えられる。異なる濃度のNaCl水溶液に浸してゲルを膨潤させたところ、ゲルの膨潤に応じた吸収スペクトルの短波長シフトが観測された(図4)。これはゲルが膨潤することで金ナノ粒子間の距離が広がったためである。この条件では金ナノ粒子間を1.5 nmから約50 nmへと広げることが出来た。これはゲルの体積変化で金ナノ粒子間距離を制御できることを示しており、この手法を展開することで種々の短距離秩序を有する構造を作製できる。

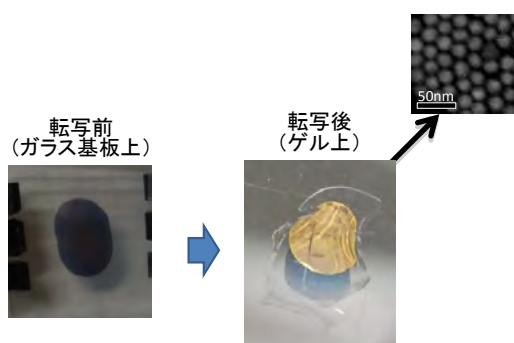


図 3 金ナノ粒子二次元ナノコロイド結晶のガラス基板からゲル表面への転写

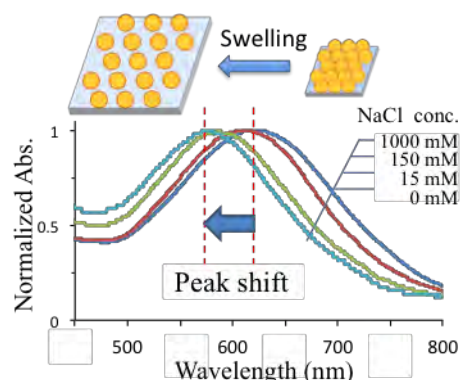


図 4 ゲルの膨潤による金ナノ粒子二次元ナノコロイド結晶の可視吸収スペクトルの変化

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. T. Tominaga, K-I. Sano, J. Kikuchi, H. Mitomo, K. Ijio, and Y. Osada “Hydrophilic Double-Network Polymers that Sustain High Mechanical Modulus under 80% Humidity”, ACS Macro Lett, 1(3), pp.432-436, 2012 (DOI: 10.1021/mz300019m)
2. S. Sekiguchi, K. Niikura, Y. Matsuo, K. Ijio “Hydrophilic Gold Nanoparticles Adaptable for Hydrophobic Solvents”, Langmuir, 28, pp.5503-5507, 2012 (DOI: 10.1021/la300299x)
3. G. Wang, H. Tanaka, L. Hong, Y. Matsuo, K. Niikura, M. Abe, K. Matsumoto, T. Ogawa, K. Ijio “Novel charge transports in DNA-templated nanowires”, J. Mater. Chem, 22(27), pp.13691-13697, 2012 (DOI: 10.1039/C2JM31839C)
4. K. Niikura, N. Iyo, T. Higuchi, T. Nishio, H. Jinnai, N. Fujitani, K. Ijio “Gold Nanoparticles Coated with Semi-Fluorinated Oligoethyleneglycol Produce sub-100 nm Nanoparticle Vesicles without Templates”, J. Am. Chem. Soc, 134, pp.7632-7635, 2012 (DOI: 10.1021/ja302122w)
5. G. Wang, A. Ishikawa, A. Eguchi, Y. Suzuki, S. Tanaka, Y. Matsuo, K. Niikura, K. Ijio “Sequence-Specific Metallization of Single Divalent DNA-Nanoparticle Conjugates: A Potential Route to Single-Electron Devices”, ChemPlusChem, 77(7), pp.592-597, 2012 (DOI: 10.1002/cplu.201200096)
6. K. Niikura, N. Sugimura, Y. Musashi, S. Mikuni, Y. Matsuo, S. Kobayashi, K. Nagakawa, S. Takahara, C. Takeuchi, H. Sawa, M. Kinjo, K. Ijio “Virus-Like Particles with Removable Cyclodextrins Enable Glutathione-Triggered Drug

- Release in Cells”, *Mol. BioSyst.*, 9, pp.501-507, 2013 (DOI: 10.1039/C2MB25420D)
7. D. Ishii, A. Takahashi and M. Shimomura “Biomimetic Hydrophilic–Hydrophobic Hybrid Polymer Structured Surfaces Having Both Superhydrophobicity and Strong Water Microdroplet Adhesion”, *Chem. Lett.*, Vol. 41, No. 10, pp. 1276–1278, 2012 (DOI: 10.1246/cl.2012.1276)
 8. A. Takahashi, D. Ishii, H. Yabu and M. Shimomura “Preparation and Surface Wettability of Hydrophilic Polymer Dome and Hydrophobic Polymer Pillar Hybrid Structures”, *表面科学*, Vol. 33, No. 8, pp. 437–441, 2012 (DOI: 10.1380/jsssj.33.437)
 9. D. Ishii, “Biomimetic Adhesive Superhydrophobic Metal-Polymer Hybrid Surface Prepared by Self-Organization”, *高分子論文集*, Vol. 69, No. 10, pp. 588–597, 2012 (DOI: 10.1295/koron.69.588)
 10. D. Ishii and M. Shimomura, “Wettability of Biomimetic Metal-Dome and Polymer-Pillar Hybrid Structured Surfaces Regulated by the Metal-Dome Density”, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, Vol. 37, No. 4, pp. 537-539, 2012 (DOI: 無し)
 11. D. Ishii and Masatsugu Shimomura, “Invisible Gates for Moving Water Droplets: Adhesive Force Gradients on a Superhydrophobic Surface”, *Chem. Mater.*, vol. 25, No. 3, pp. 509-513, 2013 (DOI: 10.1021/cm303885f)
 12. D. Ishii and M. Shimomura “Facile preparation of ordered convex and concave metallic layers molded from air pocket arrays”, *Mater. Lett.*, Vol. 96, pp. 218–220, 2013 (DOI: 10.1016/j.matlet.2013.01.066)
 13. M. Haseyama, “Super-Resolution Reconstruction for Spatio-Temporal Resolution Enhancement of Video Sequences”, *IEICE Transactions on Information and Systems*, vol. E95-D, no. 9, pp. 2355-2358, 2012 (DOI: 10.1109/ ICASSP. 2010. 5495233)
 14. S. Nomura and T. Komatsu “Two new subspecies of *Diartiger fossulatus* Sharp (Coleoptera, Staphylinidae, Pselaphinae) from Japan”. *Esakia*, Fukuoka, no. 52, pp. 9-15, 2012.
 15. 野村周平「西表島で中瀬式ライトトラップ(NLT)によって採集されたアリヅカムシ」、さやばねニューシリーズ(日本甲虫学会)、No. 8, pp. 30-34, 2012.
 16. 野村周平「南西諸島のアリヅカムシ概観(付ハセガワモモブトアリヅカムシの新分布記録)」、さやばねニューシリーズ(日本甲虫学会)、No. 8, pp. 38-47, 2012.
 17. Y. Takaku, H. Suzuki, I. Ohta, D. Ishii, Y. Muranaka, M. Shimomura and T. Hariyama, “Nano-suit: a thin polymer membrane enhancing survival across the continuum between air and high vacuum”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2013 (DOI: 10.1073/pnas.1221341110)
 18. D. Ishii, A. Takahashi and M. Shimomura, “Biomimetic Approach for Preparation

of pH Responsive Water Droplet Adhesion on Superhydrophobic Surface”, 高分子論文集, 2013 (accepted).

19. T. Hariyama, M. Shimomura, Y. Yamahama, Y. Takaku and T. Shimosawa, “The Origin of Ultra-violet Reflection of the Petal of *Ranunculus japonicus*”, 高分子論文集, 2013 (accepted).

(3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 11 件)