

テンプレート制御による W/O 界面を用いた自己組織化系の構築

Self-assembly system using the W/O interface controlled by templates

精密工学専攻 38 号 濱野 凌
Hamano Ryo

1. 序論

マイクロおよびナノサイズの微粒子の自己集合は、機能的なメソスケールの物体を構築するために研究されてきた^[1]。これらの用途では、構成要素を 2D 平面内に配列させるために、油と水の相界面 (W/O 界面) が多く利用されてきた。例えば、水と微粒子を含む油を乳化することによって、コロイドソーム (ピッカリングエマルジョン) と呼ばれる微粒子の球状シェル構造を形成することができ、薬剤の徐放担体としての応用などが期待されている^[2]。ただし、この単純な攪拌を用いた方法では、集積構造の形状は球形に限定され、かつサイズは不均一である。

一方、設計された自己組立システムでは、組み立てられた構造のサイズと形状を定義するために、テンプレートの利用が有効である^[3]。

本研究では、テンプレート構造を使用して、デザインされた非球形の W/O 界面をつくり、サイズと形状を定義したマイクロ部品の集積構造を得る方法論の構築を目指した。また、集積構造を光重合により硬化させ、テンプレートから取り外して抽出する手法の検討も行った。

2. W/O 界面における部品吸着

界面は、気相と液相、液相と液相、液相と固相といった二つの異なる相の間で形成される。特に、液相を形成する分子が凝集しようとする分子間力により、界面の面積が小さい状態になろうとする。これが界面張力 (界面エネルギー) の起源である。この界面張力が支配する物質の状態として、エマルジョンがある。これは、気相と液相、もしくは液相同士の 2 相が共存する状態において、一方が他方の相中で分散しているものを言う。一般的に、界面活性剤 (両親媒分子) を用いると、これらの分子が界面に吸着して界面エネルギーを弱め、分散状態を安定化させる。その代わりにナノ・マイクロ粒子などの巨大な物質が溶質として存在する場合にも、その二つの液体に対する濡れ性が完全な濡れ状態ではないときに、溶質は W/O 界面に吸着する。この現象により安定化されたエマルジョンは、ピッカリングエマルジョンと呼ばれ、メソスケール粒子の配列に応用されている^[4]。本研究では、テンプレート構造により界面をデザインし、かつ界面への粒子の吸着現象を利用することで、自由度の高いマイクロ部品の集積構造を得る方法論の構築を試みた。

3. 自己組織化集積構造の作製

3.1. テンプレートの作製

W/O 界面の形状を制御するテンプレートの作製手順を示す。

3D CAD ソフトウェア (Rhinceros 5) でデータを作成し、光造形 3D プリンタ (Form 2, formlabs) で造形を行った。多様な界面形状への吸着状態を調べるため、テンプレートに設ける溝構造の形状を複数作製した (Fig. 1)。

3.2. マイクロ部品の作製

W/O 界面上に配列させる部品には、モデル部品としてよく使われる直径 45 μm 球形ポリスチレン製マイクロビーズ (Polyscience 製) のほか、樹脂製の任意形状のマイクロ部品 (Micro Components, 以下 MCs) を作製して使用した。MCs は、3 次元マイクロ光造形装置 (SI-C1000, ACCULAS, DMEC) で造形した。部品形状が吸着に与える影響を調べるため、様々な形状の MCs を作製した (Fig. 2)。マイクロビーズと作製した MCs はそれぞれミネラルオイル (Mineral oil, M5904 - 500ML, sigma) 1.5mL 中に分散させた。

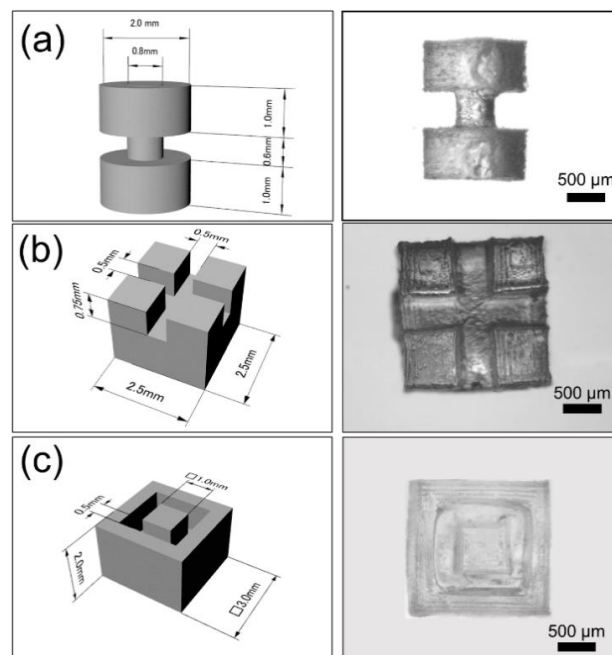


Fig. 1 Template components (left: model diagram created by 3D CAD, right: products created by the 3D printer) (a) Dumbbell type. Cuboids with (b) a cross-shaped and (c) a square-shaped groove.

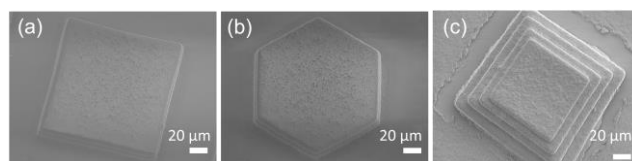


Fig. 2 MCs created with a 3D micro stereolithography. (a) square plate, (b) Hexagon plate, and (c) truncated pyramid.

3.3. 自己組織化実験の方法

Fig. 3 に攪拌による部品配列実験の手順を示す。インクにより染色した水をピペットマンによりテンプレートの溝へ注入した後、MCs を分散させたミネラルオイルに浸した。この操作により、水は溝領域にのみ残るため、溝で規定された形状および大きさに W/O 界面が形成される (Fig. 3a)。界面を形成させたテンプレート 1 個と、油中に分散した約 6000 個の MCs をエッペンドルフチューブ (1.5 mL) 内に入れ、回転半径 4.5 cm、回転周波数 20 rpm による穏やかな回転攪拌を行った。この操作により、油中に分散した MCs がテンプレート上の W/O 界面に吸着し、整列する (Fig. 3b)。20 分の攪拌後、ピンセットを用いてテンプレートをオイル中から取り出し (Fig. 3c)、顕微鏡で観察した。

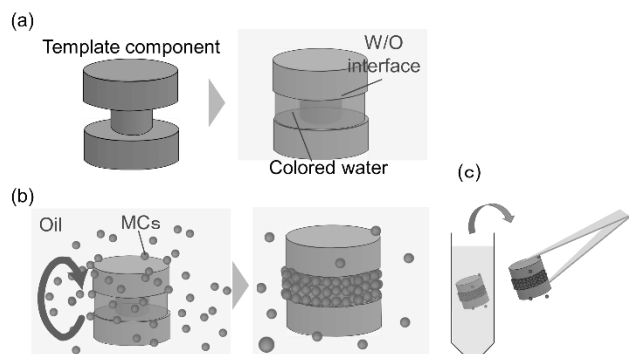


Fig. 3 Procedures of W/O interface formation and MCs self-assembly. (a) W/O interface formation. (b) Rotary stirring in oil in which MCs are dispersed. (c) Retrieval of the assembled structure from the oil.

3.4. 実験結果

まず、Fig. 1a のダンベル型テンプレートを用いた自己組織化にて作製した集積構造を Fig. 4 に示す。攪拌によりオイル中に分散していたマイクロビーズは W/O 界面上へ移動し、界面へ吸着した。これにより、テンプレート中央部にある輪状の界面に沿った MCs の吸着と、それらによる集積構造が構築された。

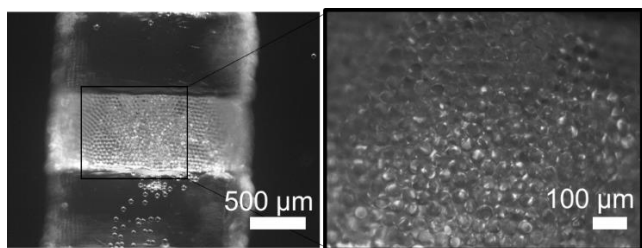


Fig. 4 Self-assembly to W/O interface on the dumbbell template.

次に、ダンベル型以外の溝構造を有するテンプレートで作製した集積構造を Fig. 5 に示す。これらにおいても、正方形型、もしくは十字型の W/O 界面形状に基づいて、PS 製マイクロビーズが吸着、配列の様子を確認した。十字型溝構造においては、特に W/O 界面中央部においてマイクロビーズが稠密的かつ規則的に充填された様子が確認された (Fig. 5a)。

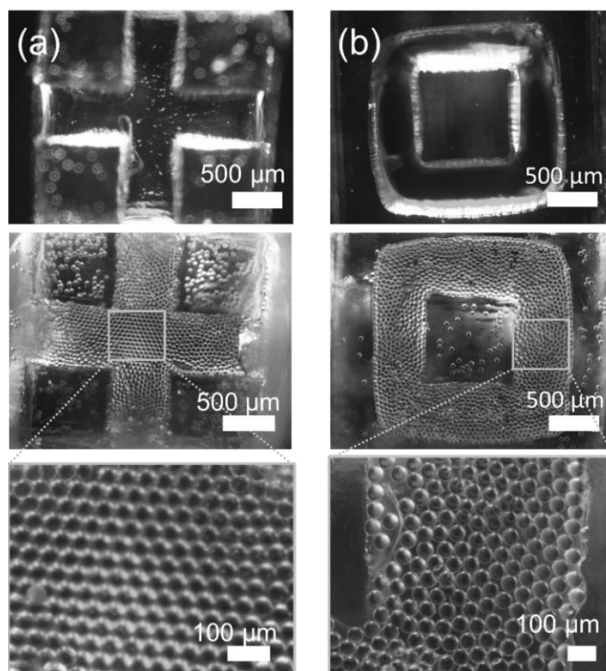


Fig. 5 Integrated structures of polystyrene beads at various W/O interfaces. (a) Square-shaped and (b) cross-shaped W/O interface.

次に、正方形型溝構造を有するテンプレートを用いて作製した各形状の樹脂製 MCs 集積構造を Fig. 6 に示す。PS 製マイクロビーズの集積構造と同様に W/O 界面に MCs が吸着することを確認した。Fig. 6a の正方形プレートでは W/O 界面全体に部品の吸着を確認したが、部品の重なりが多く見られた。Fig. 6b の六角形プレートでは W/O 界面上において部分的ではあるが、ハニカム構造のように密にかつ規則的に配列する状態を確認した。しかし、この部品においても部品の重なり、部品間の間隙が各所で見られた。Fig. 6c の四角錐台においても、密にかつ規則的な配列状態を確認した一方で六角形プレートと同様に部品間の間隙が各所で見られた。

また Fig. 6c の四角錐台部品では、上記2つの部品とは異なり、上面、側面、底面の形状が異なる。その点に着目して観察したところ、部品底面での吸着が最も多く見られた。上記に示したプレート部品においても、側面部よりも多角形面が確認できる面で吸着しているものが多数確認された。この吸着状態から面によって形状が異なる場合、界面張力の影響を最も受けやすくなることが起因し、表面積が最大となる面で W/O 界面に吸着する傾向があることがわかった。

このように、樹脂製 MCs での集積構造について、部分的には部品が密にかつ規則的に配列する状態が見られた。しかしマイクロビーズの場合と比較すると、規則性が続く範囲が限定的であった。ほかの領域では、部品同士の間隙が大きい、部品の重なりがある、部品の側面で界面に吸着するなど、配列が不規則になる要因が見られた。

また、本実験系では、低速の攪拌速度では MCs の吸着がほとんど見られず、20 rpm 程度で最も多くの MCs が配列した状態が得られた。しかし 30 rpm 以上では、溝に注入した染色水がテンプレートから離脱する、吸着したマイクロ部品が界面から剥離するといった現象を確認した。このことから、

MCs が十分にオイル中を移動してW/O 界面と接触する頻度の高い攪拌速度が必要であり、そのうえで液が離脱しない最適な攪拌条件が存在することがわかった。

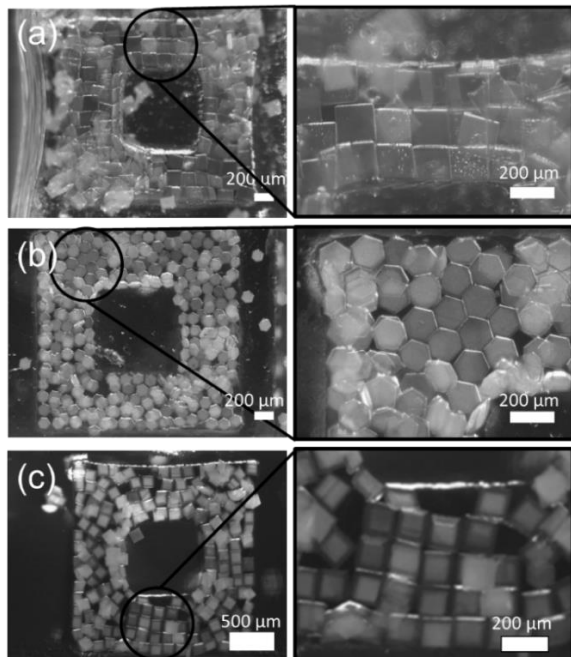


Fig. 6 Integrated structures of MCs formed by micro-stereolithography. (a) Square plates, (b) Hexagon plates, (c) Truncated pyramids.

4. 自己組織化集積構造の抽出

光エネルギーの作用で液状から固体に変化させることを光硬化と呼び、硬化する合成有機材料は光硬化性樹脂と呼ばれる。本研究では、光硬化性樹脂の一つである PEGDA (poly(styrene glycol) diacrylate; 平均分子量 700, Sigma Aldrich) を用い、W/O 界面上の集積構造を固定し、テンプレートから抽出する手法を検討した。

4.1. PDMS 製テンプレートの作製

PEGDA の光重合時に、それが固体面と接している場合、その面から光硬化したゲルを剥がすことは困難である。一方、分子構造上の隙間が多いシリコンゴム (PDMS) は酸素などのガスに対して透過性を有しているため、その表面において光硬化性ゲル (PEGDA ゲルと光重合開始剤の混合物) 中の活性種を脱活性化させる。これにより光重合が阻害される^[4]。その結果、PDMS 表面と光硬化後のゲルは接着せず、光硬化した部分のみを取り出すことができる。この原理を応用するため、以下の手順で PDMS 製のテンプレートを作製した。

最初に、3D CAD ソフトウェア (Rhino 5) を用いて描いたテンプレートのフォトマスクを作製した。それを元に、高速ディープエッチング装置 (RIE-400iPB) を用いて深さ 200 μm の溝構造を作製した。これを鋳型として、PDMS (KE-106, 信越化学) の型取り成形を行い、PDMS 製テンプレートを作製した。Fig. 7 に作製したテンプレートを示す。実験に使用する溝構造の形状には抽出する際の簡便性を考慮して、正方形型溝構造を選定した。

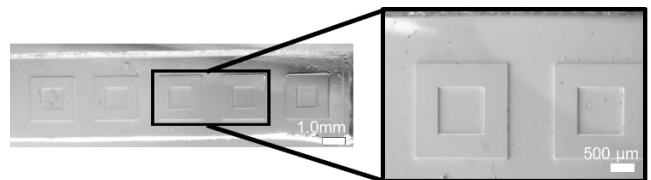


Fig. 7 PDMS template

4.2. 実験方法

マイクロ部品の自己組織化配列の方法については、3.2 節に示した攪拌実験の内容と同様である。ただし、W/O 界面を形成する際に、染色した水の代わりに PEGDA と染色水を 1:1 の体積比で混合した光硬化性ゲル水溶液を用いた。正方形型溝構造を有する PDMS 製のテンプレート (Fig. 7) からの集積構造の抽出方法を Fig. 8 に示す。W/O 界面へマイクロ部品を配列させた (Fig. 8a) 後、UV 光を照射して水溶液中のゲルを光重合させた (Fig. 8b)。その後、光硬化した集積構造をピンセットによりテンプレートから抽出した (Fig. 8c)。

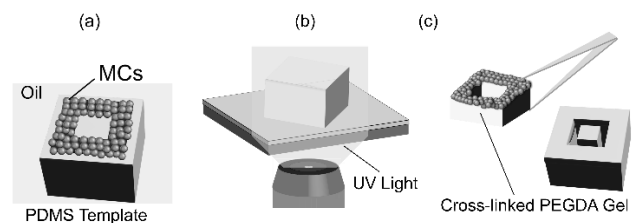


Fig. 8 Curing and extraction of the integrated structure. (a) After assembling MCs, the template is removed from the oil, and (b) the PEGDA solution in the groove is cured by UV light irradiation. (c) The assembled structure on the surface of the gel solution was extracted from the template.

4.3. 実験結果

Fig. 9a に、作製した PDMS 製テンプレートと四角錐台部品を用いた攪拌実験で作製した集積構造を示す。純水に代わった光硬化性ゲル水溶液でも、テンプレート溝構造上の W/O 界面に基づいて集積構造が形成された。配列状態について、間隙も多く見られるが、樹脂製 MCs が規則的に配列した様子も一部確認された。マイクロ部品の重なり等は光造形 3D プリンタ (Form 2) で作製した樹脂製テンプレートに比べて減少しており、溝構造壁面付近においても MCs の規則的な整列を確認した。

配列状態を確認した後、UV 光を照射することで光重合を完了させ、テンプレート溝構造から抽出したものを Fig. 9b に示す。この PDMS 製テンプレート溝構造は溝深さ 200 μm であり、光造形 3D プリンタで作製した際のテンプレートよりも溝を浅く作製していたが、光重合後の界面はピンセットで簡易的に抽出することが可能であった。重合後の界面部分は攪拌後と比較しても大きな変化は見られず、MCs の配列状態を維持していることを確認した。この抽出構造について、厚みはテンプレートの溝深さによって変更可能であり、溝深さ 500 μm の PDMS 製テンプレートを用いた際には、より厚みのある集積構造を同様に抽出可能であることも判明した。

これらの結果から、PDMS 製テンプレートを用いることで、光硬化性ゲル水溶液と油の間に集積構造を自己組織化させ、光重合により規則的な配列を維持したまま抽出することが可能であることを実証した。

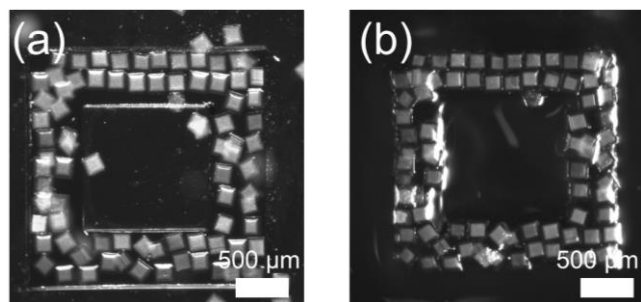


Fig. 9 Integrated structure extracted from a PDMS template using silicon wafer as a mold.

5. 考察

本研究では、既往研究におけるコロイドソーム作製と同等の材料を用い、加えてテンプレートを用いることで、サイズや形状を制御した W/O 界面上にポリスチレン粒子 (PS) 製マイクロビーズを吸着・配列させることが可能であることを示した。この手法では平面上に形成した溝構造だけでなく、ダンベル型テンプレートで作製したような比較的自由的な曲面を持つ W/O 界面を形成し、そこに粒子を配列させることも可能であった。この方法を応用すれば、より複雑な界面形状にも対応可能であると考えられる。また光造形で作製した非球形状の樹脂製マイクロ部品 (MCs) の自己組織化においても、マイクロビーズと同様に、攪拌によりテンプレートに形成した W/O 界面上に選択的に MCs が吸着し、部分的には規則的に配列することを確認した。各 MCs で作製した集積構造において、界面への部品吸着状況を比較すると、球形の PS 製マイクロビーズは非常に均質な配列を得やすいが、多角形プレート部品や四角錐台といった面によって異方性のある部品では、特にテンプレート溝構造の壁面付近で乱れた配列が多く見られた。角を有する部品は、壁面付近の界面への吸着時の姿勢によって部品間に大きな間隙が発生し、それが周辺の部品との配列にも影響したためと考えられる。このことから非球形の MCs では、界面の端で吸着する際の部品の姿勢が全体的な配列の規則性・精度に大きく関わっていることが推察された。シリコンウェハ鋳型を用いて作製した PDMS 製テンプレートでは、溝構造壁面付近にて、MCs が整列した状態で W/O 界面に吸着していた。このことからテンプレートの精度が集積構造の配列状況に影響を及ぼす可能性が高いことが考えられる。

また、本研究では、自己組織化による MCs の配列だけでなく、配列により作製した集積構造の抽出方法について検証を行った。抽出実験では光硬化性ゲル水溶液を用いたが、光硬化性ゲルのみを用いた際にも同様に抽出が可能であった。しかし後者の場合、吸着した MCs はその姿勢が乱雑であった。これは染色水の場合と異なり、光硬化性ゲルに含まれる PEGDA ゲルの粘性が高い点、攪拌力のみでは部品が界

面から離脱することが困難であったことが要因と考える。そのため、光重合を応用した抽出については光硬化性ゲル水溶液におけるゲルと水分濃度の検討が重要であると考えられる。

集積化構造の抽出について、PEGDA ゲル (分子量 700) を用いて硬化させ、抽出した構造はピンセットで簡易的に取り出せるほど強固な固体であり、W/O 界面に吸着した MCs も強固に固定化されていた。PEGDA ゲルは分子量が増加することで架橋密度が向上するため、さらに強固な集積構造を作製することも可能になると考えられる。逆に、今回の濃度 (50%) では柔軟性に乏しく、抽出後の集積構造は大きな荷重が加わった際に破断した。柔軟性のある構造として機能させる際には、より分子量の低い PEGDA ゲルを用いて光重合による硬化を行うことで、ゲルに近い柔軟性を有した集積構造の作製も可能になると考えられる。

また、抽出後の集積構造について、再度オイル中にて攪拌することで部品が付着する現象が見られた。このことから抽出した集積構造を新たなテンプレートとして用いることで W/O 界面部分以外に新たな MCs を付着させ、マイクロカプセルのような集積構造の作製も可能になると考えられる。

6. 結言

本研究では、デザインした多様な溝構造を有するテンプレートに作製した W/O 界面に、ポリスチレン粒子およびプレート状のマイクロ部品 (MCs) の配列を形成する方法を構築した。また、光硬化性のゲルを用いることで、界面上に吸着した MCs の固定化が可能であり、それらの配列形状を維持したまま抽出することも可能であることを示した。これにより攪拌による簡易的な手法においても非球形カプセル構造の作製が可能になるほか、例えば導電性ポリマーを含有させた状態で硬化させることで電子部品としての応用も可能になることが期待される。

今後は、更なる配列精度の向上による、より複雑な集積構造作製とその抽出方法の確立を目指すほか、抽出後も柔軟性、伸縮性を有する自己組織化系の構築を目指す。

7. 参考文献

- [1] S. Yang et al., "Nanomachining by colloidal lithography," *Small*, vol. 2, no. 4, 2006, pp. 458–475.
- [2] A.D. Dinsmore et al., "Colloidosomes: selectively permeable capsules composed of colloidal particles," *Science*, vol. 298, no. 5595, 2002, pp. 1006–1009.
- [3] T. D. Clark et al., "Template-directed self-Assembly of 10-μm-Sized hexagonal plates," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 19, 2002, pp. 5419–5426.
- [4] F. J. Rossier-Miranda et al., "Colloidosomes: Versatile microcapsules in perspective", *Colloids and Surfaces A*, vol. 343, (2009), pp. 43-49.
- [5] S. E. Chung et al., "Optofluidic maskless lithography system for real-time synthesis of photopolymerized microstructures in microfluidic channels", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, (2007) 041106.