

称号及び氏名 博士（工学） 久野 豪士

学位授与の日付 2022年9月23日

論文名 Studies on Nanostructure Formation via Self-assembly and Applications to Antireflective Coatings and Cell Culture Substrates (自己組織化によるナノ構造の形成と反射防止膜及び細胞培養基材への応用研究)

論文審査委員
主査 松本 章一
副査 原田 敦史
副査 八木 繁幸

論文要旨

動物や植物は凹凸構造を利用して様々な機能を発現していることが知られている。例えば蓮の葉やバラの花弁は、階層構造をもつ微細な突起を表面に形成し、超撥水性を発現している。蛾の目の表面にはナノサイズの規則的な突起が存在し、光の反射を抑制可能にしている。また、トンボの羽に存在する突起構造は抗菌性を示すことが知られている。これらの例に示される凹凸構造を応用可能な産業分野は多岐に渡る。生物の機能を模倣して従来にはない優れた材料を開発する試みはバイオミメティクスと呼ばれ、植物のコセンダングサ（くつつき虫）のフック構造を模倣したマジックテープに代表されるように、身近な製品でも活用されている。微細構造の観察技術や加工技術の発展に伴い、より微細なナノサイズの凹凸構造を模倣する研究が盛んに行われている。

ナノ構造を作製する方法として、トップダウン法であるナノインプリントが一般的に用いられているが、高額な金型を用いるため製造コストに課題がある。また、金型を用いるためにシームレスなパターン形成ができないという課題もある。別のアプローチとして、ナノ粒子やポリマーによる構造形成を活用するボトムアップ法がある。ボトムアップ法では材料の設計によって構造の制御を行うことから、所望のナノ構造を得るためには多くの知見を必要とする。しかしながら、材料の自発的構造形成を利用できるため、トップダウン法と比べて

大幅に加工プロセスを簡略化でき、量産性に優れるというメリットがある。

ナノ構造の形成に粒子を用いる場合、粒子の分散媒が揮発する際に生じる毛管力によって粒子同士が凝集する点が大きな課題となる。この課題を解決し、粒子配列を制御するためのアプローチとして、外力を加える方法と自己組織化を活用する方法がある。外力を用いる方法としては、電場や磁場を利用する研究や、プラズマエッチングを利用する研究が報告されている。しかしながら、これらの手法ではナノ構造を作製できる面積が小さく、また真空プロセス等の高コストの加工が必要になるという欠点がある。一方、自己組織化を活用する方法としては、気液界面に浮かべた粒子を基板上に転写する **Langmuir-Blodgett** 法や、予め基板にパターンニングを施したテンプレート基板を利用する研究が報告されている。これらの手法は、均一な粒子アレイを形成可能な点では興味深い研究であるが、実際の製品製造の観点からは、粒子のコートイングと乾燥工程のみからなる、よりシンプルなプロセスが理想的である。

コートイングと乾燥工程のみでナノ構造を形成する別の方法として、ブロック共重合体の相分離を利用する方法が挙げられる。この方法では、使用するモノマーの種類やポリマー鎖長によって、ブロック共重合体のラメラ構造やシリンダー構造、共連続構造などの形成を制御する。ブロック共重合体の相分離で形成した皺状構造を有機エレクトロルミネッセンス (有機 EL) の光取り出しに応用する試みもなされているが、ブロック共重合体の構造制御の技術的ハードルから、実用例が少ないのが実情である。

そこで本研究では、粒子の表面特性やコートイング液に添加する材料を巧みに設計することで、コートイングと乾燥工程のみでナノ構造制御が可能な手法を新たに開発し、自己組織化によるナノ構造の形成が可能な条件の詳細を明らかにした。さらに、それらナノ構造が反射防止膜や細胞培養基材に応用できることを示した。本論文はその成果をまとめたものであり、全 7 章から構成される。

第 1 章は、本論文の序論であり、研究背景と目的、研究手法並びに結果について概要を述べた。

第 2 章では、昇華法、ポリマー固化法及び熱融着法を用いた三種類の新しい自己組織化による球状ナノ粒子の二次元配列制御について述べた。一つ目のアプローチは、シリカ粒子と昇華性化合物を基板上に塗布し、粒子凝集の原因となる毛管力を生じることなく粒子を分散媒から露出させる方法である。二つ目は、粒子、ポリマー及び高沸点フッ素系溶媒を用い、ポリマーを固化させることで粒子を固定化し、その配列を制御する方法である。三つ目は、コア-シェルナノ粒子を **Layer-by-Layer** 法で配列させ、その後粒子を熱融着で固定化する方法である。これらの新規コートイング手法により、球状ナノ粒子を基板上に非最密の状態、さらに粒子間の距離を均一な状態で配列させることができた。

第 3 章では、異形ナノ粒子の二次元配列制御について述べた。**Layer-by-Layer** 法と熱融着によって異形粒子を基板上に固定化することで、80%以上の粒子を基板上に直立させることが可能であることを見いだした。この方法は様々な形状の粒子に適用可能であり、例えばアスペクト比が 1.2~1.9 の範囲にあるダンベル状粒子や、アスペクト比 2 以上の弾丸状粒子を基板上に整列させることが可能であった。粒子配列のシミュレーション結果から、粒子の形状、比重又は表面電荷に異方性がある場合に配向可能であることを明らかにした。

第 4 章では、球状粒子の三次元配列制御の検討結果について述べた。粒子を三次元的に積層する方法としてコロイド結晶化が一般に利用されているが、エネルギー的に不安定な体心立方 (bcc) 構造のコロイド結晶は形成が難しく、報告例が少ない。シリカ粒子とアクリルモノマーをコートイングし、その後高温で加熱すると bcc 様配列が得られることを新たに見いだした。この構造の形成には、粒子積層数と粒子密度が重要であることや、長時間の加熱によりアクリルモノマーから粒子が露出し、四方格子状のナノ突起が形成できることを確認した。また、アクリルモノマーの一部を、ジエチレングリコール構造を有する高沸点溶媒に置き換えることで、より短時間で突起を作製することが可能であった。

第5章では、第2章から第4章で述べた粒子配列制御によるナノ構造形成技術の応用として、反射防止膜の作製について検討した結果を述べた。蛾の目の表面には規則的な周期で高さ100~200nmの突起が存在し、この構造を模倣した反射防止材料はモスアイフィルムの名称で知られている。モスアイフィルムは優れた反射防止特性と高透明性を両立しているが、突起同士の距離に乱れが生じると光の散乱を生じる原因となり、フィルムが白化する。一方、本研究で作製した球状ナノ粒子を均一間隔で二次元配列させた基材は、高い透明性と反射防止性能を示すことを確認した。また、反射防止可能な光の波長は突起の高さに依存し、突起が高いほど広帯域の反射防止が可能である。異形ナノ粒子を基板上に直立させることで高アスペクト比の突起を形成し、球状ナノ粒子の場合と比較してより高波長領域まで光の反射防止が可能であることを確認した。

第6章では、粒子配列制御によるナノ構造形成技術の応用として、iPS細胞用の培養基材に適用した結果を述べた。粒子アレイ上でiPS細胞を培養することで、培養した細胞を容易に基材から剥離可能であることを見いだした。また、粒子アレイの表面に親水性ポリマーのパターニングを施すことで、基材に付着したスフェロイドを形成することができた。さらに、この粒子アレイ上で培養したスフェロイドは、容易に基材から剥離することができ、均一サイズのスフェロイドを大量に回収可能であった。また、温度応答性のブロック共重合体で形成したナノ構造表面でのiPS細胞培養についても検討した。iPS細胞はその特性上、培養中に自発的に他の細胞に分化することがあり、高純度のiPS細胞を得るためには分化した細胞を除去することが必要である。温度応答性のポリメタクリル酸ブチルとポリN-イソプロピルアクリルアミドのブロック共重合体をコーティングした基材上でiPS細胞を培養し、培養後に基材を冷却することで、iPS細胞のみを選択的に基材から剥離回収可能であることを見いだした。この培養基材を用いてiPS細胞の長期培養を行い、細胞純化効果によって長期に渡ってiPS細胞の純度を高く維持できることを確認した。

第7章は、得られた結果の総括と今後の展望について概観した。

以上、本論文ではナノ粒子の自己組織化について検討を行い、コーティングと乾燥工程のみで様々なナノ構造形成が可能であることを示した。また、作製したナノ構造の応用として、光学分野および生体関連分野の異なる二分野での有用性をそれぞれ示した。

審査結果の要旨

本論文は、粒子表面特性やコーティング用材料を設計してコーティングと乾燥工程だけで自己組織化によるナノ構造制御が可能となる手法を開発し、さらに反射防止膜ならびに細胞培養基材への応用に関する研究成果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

(1) ナノ構造形成過程で分散媒が揮発する際に生じる毛管力による粒子同士の凝集を抑制するため、昇華法、ポリマー固化法ならびに熱融着法を用いた自己組織化による球状ナノ粒子の二次元配列制御を行い、ナノ粒子を基板上に非最密かつ粒子間距離を均一に保って配列させる手法を新たに確立している。

(2) 異形ナノ粒子の二次元配列制御を行うため、Layer-by-Layer法と熱融着によってアスペクト比が1.2~1.9のダンベル状粒子や、アスペクト比2以上の弾丸状異形粒子を基板上に直立整列させることに成功し、粒子配列のシミュレーション結果から粒子の形状、比重、表面電荷に異方性がある場合に配向可能となることを明らかにしている。

(3) 球状粒子の三次元配列制御についても検討し、シリカ粒子とアクリルモノマーをコーティングした後に高温で加熱処理することにより、体心立方構造をもつ三次元粒子配列が可能なことを見だし、構造形成には粒子積層数と粒子密度が重要であること、長時間加熱により四方格子状のナノ突起が形成できること、モノマーの一部を高沸点溶媒に置き換えることでより短時間で突起を作製できることを明らかにしている。

(4) 粒子配列制御によるナノ構造形成技術の応用として、まず反射防止膜の作製について検討し、球状ナノ粒子を均一間隔で二次元配列した基材が高い透明性と反射防止性能を示すことや、異形ナノ粒子の二次元配列制御により作製した高アスペクト比の突起が球状ナノ粒子の場合と比較してより高波長領域まで光の反射防止が可能であることを見出している。また iPS 細胞用の培養基材への適用を検討し、粒子アレイ上で iPS 細胞を培養することで細胞を基材から容易に剥離可能となること、粒子アレイ表面に親水性ポリマーのパターニングを施すことでスフェロイド形成が可能なこと、均一サイズのスフェロイドを大量に回収可能であること、温度応答性ブロック共重合体のナノ構造表面を利用して iPS 細胞を選択的に基材から剥離回収できることを明らかにしている。

以上の成果は、簡便なコーティングと乾燥工程によってナノ粒子の配列制御が可能であり、作製したナノ構造が光学分野および生体関連分野で有用であることを示すと同時に、高分子化学、界面科学、材料工学分野における学術的・技術的な発展に大きく貢献するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。