

2013年3月11日

報道関係者各位

## 超高感度脳型パッチフィルムセンサーの開発に成功!!

ーワンプッシュの微細加工技術で微量分子検出可能な極薄リンクルフィルムー

東京理科大学 科学技術交流センター(承認 TLO)

東京理科大学・工学部工業化学科 遠藤 洋史(えんどう ひろし)助教と同大学院2年生、田村 眞弘(たむら まさひろ)、同学科 河合 武司(かわい たけし)教授らの研究グループは、ワンプッシュでゴムフィルムに脳しわ様の微細凹凸金属(銀)パターンを作製できる手法を開発しました。

この手法は、生物のしわ発生過程から着想を得て表面座屈現象を利用したもので、さらに極薄の自立ナノ薄膜として取り出せることが分かりました。これにより自立膜化することで、別基材表面へ転写すること、積層することが可能となります。今回、この積層フィルムを表面増強ラマン散乱センサーとして応用したところ、増強度が200万倍近い超高感度センサーとして機能することを見いだしました。今後、微量分子・毒物検出やバイオセンサーへの展開が期待されます。

なお、本研究については、来る平成25年3月11日から開催される「JST推薦シーズ新技術説明会 第4回ナノ・材料分野(会場: JST 東京本部別館ホール/東京・市ヶ谷。主催: 独立行政法人科学技術振興機構)にて発表いたします。本課題は JST 研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)の支援にて行われ、平成23年度優良課題に選出されています。(全採択件数2013件中の63件: 上位3%)

### 【研究成果の概要】

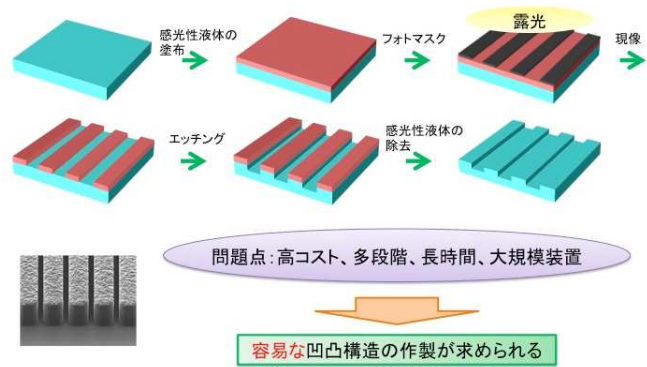
#### 1. 生物のしわ形成過程に基づく微細加工技術

一般に微細加工技術には、トップダウン型のフォトリソグラフィーやナノインプリント技術が用いられています。これらは成熟した技術である反面、多段階・高コストプロセスといった課題も併せもっています。近年では、異種高分子の相分離やブロック高分子の選択的エッチング手法を用いたボトムアップ型のナノリソグラフィーも発展してきていますが、精密合成や形態制御が非常に難しいです。

我々はこれまで、汎用性のシリコンゴム(ポリジメチルシロキサン; PDMS)表面に硬シリカ層や金属などの硬化層を密着・形成させ、表面方向に圧縮応力が加わる場合の、界面の座屈現象を利用した自発的リンクル構造の制御と機能化について研究してきました。このリンクル構造は、柔らかい下地の弾性体と上面の硬化層とのヤング率の差に起因して形成されます。また、上層の厚みや主応力の方向により、空間波長を数百nmから数十 $\mu\text{m}$ (もしくはそれ以上)まで、またストライプパターンやラビリンスパターンなどの構造特性を自在に制御できることを見いだしてきました。

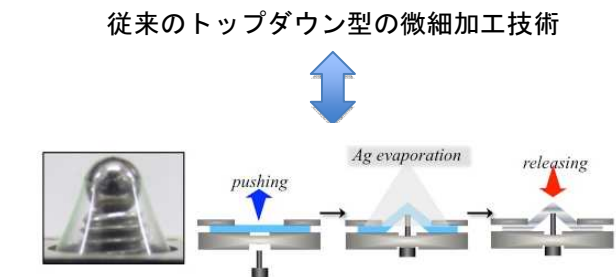
肌や皮膚の構造は、表面から表皮、真皮、皮下組織の3層構造になっており、内側に行くほど弾性率は低くなる傾向にあります。力学的視点に立てば、筋肉の収縮などによりシワが生じるのは座屈するためであり、シワが残留するのは塑性変形といえます。実は、“脳のシワ”や“腸のひだ”といった凹凸構造も、細胞表層と内部の細胞骨格両層の力学的なバランスにより決定されます。からだや組織が形づくられていく発生・形態形成過程では、伸張方向・成長速

度の差異、構造シンメトリーの崩壊など、いわゆる座屈不安定性（buckling instability）が三次元組織の複雑構造化を促進しています。同様に、葉のエッジで観察される波状リップル構造も、植物が成長するにつれ、そのジオメトリーは変化していきます。



## 2. ワンプッシュナノリソグラフィー技術による超高感度センサーフィルムの開発

本研究の微細加工は、これらシワ形成過程から着想を得たものです。具体的にはPDMS フィルム固定し、曲率を有する金属球で立体的に伸張し（下から突き上げ）、硬化層を形成後〔ここでは銀蒸着を施します〕、初期状態にひずみを開放していくアプローチという非常に簡単なものです。



### 本研究の微細リソ加工技術

作製した金属リソル構造上に、ラマンプローブ分子として 4-MP (4-メルカプトピリジン) を自己組織化単分子膜として構築し、ラマン測定 (励起波長: 785 nm) を行いました。また、金属リソル膜上に PVA (Polyvinyl alcohol) を塗布し、乾燥後、銀蒸着膜ごと PDMS 基板から剥離しました。最後に PVA/銀蒸着膜を温水に浸けて PVA のみを溶かし、リソル構造を有する自立ナノ薄膜を作製しました。さらに、この自立ナノ薄膜を別の伸張した PDMS 基板に貼付け解放することで、より複雑なリソル形状の構築や金属リソル膜上に貼付けるというサンドウィッチ手法で電場増強場となる Hot spot の形成を試みました。

**EXPERIMENT III 自立膜の応用**

Hot spotによるSERS強度の更なる増大

報告例

Metal nanoparticle Hot spot

金属構造体の微小間隙において SERS強度が著しく増大する

Dong-Kwon Lim, Ki-Seok Jeon, Hyang Min Kim, Joo-Min Nam and Yong Dong Suk Nature materials VOL. 9 JANUARY 2010

自立膜の再座屈

自立膜の積層

金属自立膜は様々な場所に転写可能

Tokyo University of Science

**EXPERIMENT III 自立膜の積層**

ラマン散乱測定

測定ポイントを積層上で横にスライドさせ、ラマン散乱強度が最大となる部分を探索

Ring breathing / C-S

excitation wavelength : 785 nm  
laser diameter : 1 μm  
exposure time : 30 sec

sample	A	B	C	D
intensity	442000	637000	23150000	33800
intensity ratio	$3.4 \times 10^4$	$4.9 \times 10^4$	$1.8 \times 10^5$	$2.6 \times 10^3$

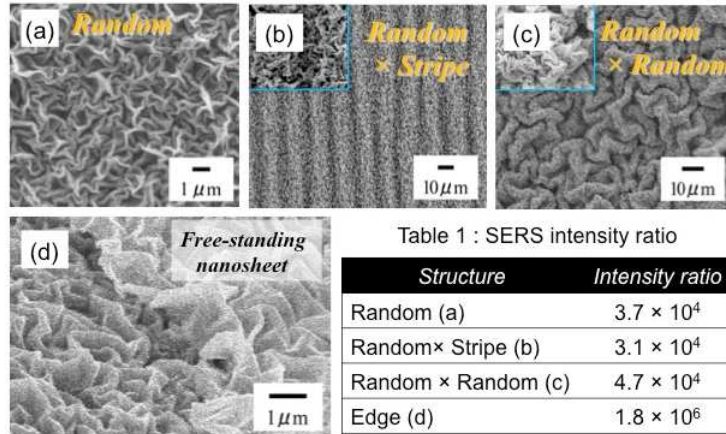
著しく大きな増大を示すポイントが存在

金属リソル自立膜の積層によって Hot spot の形成に成功

Tokyo University of Science

リソルの構造スケール(波長・振幅)は伸張率や金属蒸着量によって自在に制御可能です。本手法は立体伸張しているため(1)主応力が膜全方向から加わりランダム構造となり (Fig.1 (a))、(2)過度な伸張が可能であることから微細化が促進されることが分かりました。自立ナノ薄膜(膜厚：数 10 nm)を一軸伸張の PDMS へ転写した場合には構造可変可能なストライプ状のダブルリソル構造 (Fig.1 (b))、立体伸張した PDMS へ転写した場合にはランダム状のダブルリソル構造(脳しわ様: Fig.1 (c))が作製できました。4-MP からの SERS 強度(主に  $1090 \text{ cm}^{-1}$  付近のピリジン環由来のバンドで評価)はフラット構造と比較して各リソル構造とも大幅に増強しました (Table 1)。特に、サンドウィッチ(積層)手法による自立ナノ薄膜と下地リソルのエッジ間隙部

(Fig.1(d))からは  $1.8 \times 10^6$  倍という最大の増強が確認され、有効な Hot spot 形成の新しい方法論を提示できるものと考えています。同様に、発がん性の色素であるローダミンの高感度検出にも成功しています。



**Fig. 1** 様々なリンクル構造の SEM 画像とラマン強度の比較

#### 【今後の期待と課題】

本技術は既に特許出願をしており、低コスト・大面積化可能な新規リソグラフィー技術として従来のフォトリソグラフィー技術やナノインプリント技術を打破し、さらには自在な転写、積層、モールドの再利用が可能なることから、センサーとしてだけでなく、プラスチック・電子材料など多方面において応用できます。

#### 【ご参考】

JST 推薦シーズ新技術説明会 「第 4 回ナノ・材料分野」開催概要

- ・主催：独立行政法人科学技術振興機構
- ・会期：2013 年 3 月 11 日(月)
- ・会場：JST 東京別館ホール（東京都千代田区五番町 7 K's 五番町）
- ・問い合わせ：独立行政法人科学技術振興機構 産学連携展開部 Tel:03-5214-7519

#### 【本研究内容に関するお問合せ先】

■河合研究室  
 助教 遠藤 洋史 03-3260-4272 (内線 5723)  
 (endo@ci.kagu.tus.ac.jp)

#### 【当プレスリリースの担当事務局】

■東京理科大学 科学技術交流センター（承認 TLO）  
 企画管理部門 担当：宮田、松下 Tel: 03-5876-1530  
 Fax: 03-5876-1676

\*本資料中の図等のデータはご用意しております。上記、TLO 関係者までご連絡頂ければ幸いです。