

Title	フォトニック結晶マイクロゲルによる微小空間領域の物理化学量可視化
Sub Title	Visualization of physical and chemical conditions in micro-scale region by using photonic colloidal crystal gels
Author	尾上, 弘晃(Onoe, Hiroaki) 岩瀬, 英治(Iwase, Eiji)
Publisher	
Publication year	2017
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2016.)
JaLC DOI	
Abstract	<p>温度応答特性をもつNIPAMハイドロゲルにシリカコロイドを分散させてフォトニック結晶ゲルを調整し、それをマイクロ流体デバイスを利用してゲルマイクロアレイを作製することで、微小領域からの物理量および化学量を計測可能なセンサの開発を行った。これらのマイクロスケールにパターンニングされたゲルは、シリカ粒子によるコロイド結晶を内部に有しているため可視光領域の構造色を呈している。これにより、化学物質の濃度を可視光領域の色の変化としてマイクロスケールのアレイとして表示できることを確認した。このセンサデバイスを用いることで、エタノールの濃度と温度を同時に呈示することに成功した。</p> <p>By using NIPAM hydrogel containing silica colloidal particles, we have developed a chemical sensor that have micro-arrayed stimuli-responsive photonic colloidal crystal gels. The sensor displays color shift depending on concentration of target chemicals or its physical conditions because the hydrogel exhibits eye-visible structural colors. We succeeded in measuring ethanol concentration and temperature at the same time by using the proposed hydrogel microarray sensor.</p>
Notes	研究種目：挑戦的萌芽研究 研究期間：2015～2016 課題番号：15K13327 研究分野：マイクロナノ工学
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_15K13327seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13327

研究課題名(和文) フォトニック結晶マイクロゲルによる微小空間領域の物理化学量可視化

研究課題名(英文) Visualization of physical and chemical conditions in micro-scale region by using photonic colloidal crystal gels

研究代表者

尾上 弘晃 (Onoe, Hiroaki)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・准教授

研究者番号：30548681

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：温度応答特性をもつNIPAMハイドロゲルにシリカコロイドを分散させてフォトニック結晶ゲルを調整し、それをマイクロ流体デバイスを利用してゲルマイクロアレイを作製することで、微小領域からの物理量および化学量を計測可能なセンサの開発を行った。これらのマイクロスケールにパターンニングされたゲルは、シリカ粒子によるコロイド結晶を内部に有しているため可視光領域の構造色を呈している。これにより、化学物質の濃度を可視光領域の色の变化としてマイクロスケールのアレイとして表示できることを確認した。このセンサデバイスを用いることで、エタノールの濃度と温度を同時に呈示することに成功した。

研究成果の概要(英文)：By using NIPAM hydrogel containing silica colloidal particles, we have developed a chemical sensor that have micro-arrayed stimuli-responsive photonic colloidal crystal gels. The sensor displays color shift depending on concentration of target chemicals or its physical conditions because the hydrogel exhibits eye-visible structural colors. We succeeded in measuring ethanol concentration and temperature at the same time by using the proposed hydrogel microarray sensor.

研究分野：マイクロナノ工学

キーワード：フォトニック結晶ゲル 刺激応答性ゲル マイクロ流体デバイス ケミカルセンサ MEMS

1. 研究開始当初の背景

安心・安全社会実現のための環境モニタリングや、生活習慣病予防のための装着型ヘルスケアメータ、また基礎生命科学のため生体組織の活性計測などにおける計測技術の課題は、「如何にして目的とする物理量・化学量を簡易且つ安価なシステムで継続的に計測するか」である。現在までにそれぞれの目的に応じて、蛍光分子などの化学物質や、生体タンパク質による機能分子を半導体素子と組み合わせることにより、様々な物理量・化学量計測法が提案されている。しかし、蛍光分子の消光や生体機能分子の失活などのセンサ素子の寿命、ノイズなどに対するロバスト性、計測装置の規模やコストなどの課題が、上記の目的の実現化の際のボトルネックとなっている。

これらの課題の解決法の一つとして、本研究プロジェクトの申請者は、ゲルのマイクロ加工技術を従来より報告のある可視光帯のフォトニック結晶 (PC) ゲルに適用することで、物理的・化学的環境に応答して膨潤・収縮を行い、反射波長のピークが大きくシフトする (高い感度で可視光帯の色変化が生じる) センサ素子を作成することが可能であると考えた。これにより、ハイドロゲルの特徴である、(i)材料・製造コストが安価、(ii)生体適合性が高い、(iii)環境に害がない素材、という特徴に加え、マイクロ加工技術によりセンサ素子を微細化することで、(iv)高感度化のため計測用分光器が不要、(v)2 波長計測により絶対値計測が可能、(vi)PC のため退色などが生じず長期に信号が安定、という特徴を有した物理化学量計測用のセンサ素子の実現が期待できる。

2. 研究の目的

本研究プロジェクトでは、マイクロ流体デバイス技術により、直径数 10 μm オーダーのフォトニック結晶 (PC) マイクロゲルの作製し、微小領域空間の pH・温度・イオン濃度・化学物質濃度などの物理的・化学的な情報量を、直接可視光領域の光の波長として高感度で取得することをための計測技術の確立を目指す。これにより、(i)材料・製造コストが安価、(ii)生体適合性が高い、(iii)環境に害がない素材、(iv)可視光領域の波長帯のため、目視もしくは波長フィルタと受光素子のみで計測可能、(v)2 波長計測により微小空間領域での物理化学量の絶対値を取得、(vi)PC のため退色などが生じず長期に信号が安定、という利点を有するセンサ素子の実現を目標とする。このセンサ素子を用い、環境モニタ・ヘルスケアセンサ・細胞組織局所計測への応用可能性を示す。

3. 研究の方法

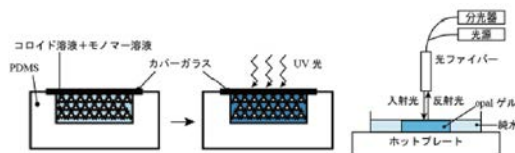


図1 刺激応答性フォトニック結晶ゲルの作製と光学特性評価法

(1) 視認可能な刺激応答性フォトニック結晶ゲルの作製

刺激応答性ゲル的一种である温度応答性ゲル NIPAM を用いて、構造色ハイドロゲルの作製の作製を行った (図 1 (左)). 構造色ハイドロゲルの作製には粒子径 100 nm のシリカコロイド溶液を用いた。シリカコロイド溶液はイオン交換樹脂により構造色を示すまで脱塩処理を行った。シリカコロイド溶液を脱塩処理した後にモノマー溶液と体積比 1:1 で混合し、再度イオン交換樹脂により構造色を示すまで脱塩処理を行った。そこより 150 μL とり、光重合開始剤 (IRGACURE1173) をモノマー溶液に対して体積比 99.5:0.5 になるように混合し、ポリジメチルシロキサン (poly (dimethylpolysiloxane), PDMS) で作製したチャンバ (1 cm \times 1 cm \times 1 mm) に滴下した。その後、カバーガラスでチャンバに蓋をして UV 光をチャンバの表と裏にそれぞれ 120 s 照射することでゲル化させた。作製したゲルは純水中に保管した。

作製した構造色ハイドロゲルの温度応答特性を評価するために温度応答実験を行った (図 1 (右)). 20 $^{\circ}\text{C}$ の純水にゲルを入れ、温度計 (THERMO-HUNTER PT-7LD, OPTEX) により純水の温度を測定しながらホットプレートにより 3 $^{\circ}\text{C}$ ずつ 35 $^{\circ}\text{C}$ まで上昇させた。各温度でのゲルの大きさは顕微鏡 (キーエンス, VH-5500) を用いて測定し、収縮率を算出した。また光学特性は光ファイバー (R200-7-UV-VIS, Ocean optics) と分光器 (USB2000+, Ocean optics) を用いて垂直反射スペクトルを 380 nm から 700 nm の範囲で測定し、反射光強度を測定することで評価した。測定は周囲の光の影響を遮断するために暗室内で行った。これにより温度上昇に伴うゲルの収縮率に架橋剤濃度が与える影響を評価した。

(2) フォトニック結晶ゲルのマイクロ流路内へのパターンニング法

フォトニック結晶ゲルのマイクロアレイを作製するために、PDMS (によるマイクロ流路を作製し、流路内部に複数種類のフォトニック結晶ゲルを配置することで、ゲルセンサアレイとするための作製技術の開発を行った。マイクロ流路の鋳型は SU-8 3050 を使用し、幅 100-300 μm 、高さ約 100 μm のトーナメント様の分岐パターンをもつ単相マイクロ流路を作製した。

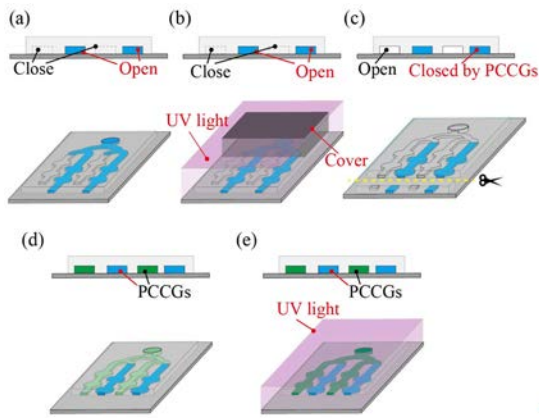


図2 フォトニック結晶ゲルのマイクロ流路内へのパターンニング法

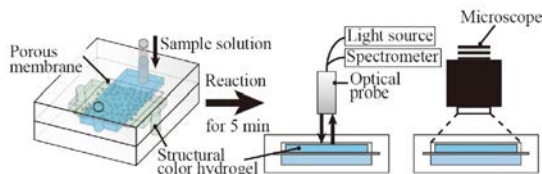


図3 フォトニック結晶マイクロゲルアレイセンサの概念図とその評価法

複数種類のコロイド結晶を単層のマイクロ流路内にパターンする方法(図2)の開発を行った。一番長い流路の下端を切断により、開放した。流入口から平均粒子径 110 nm のシリカコロイド (20 wt%) と NIPAM (1M) の混合液を流入した。トーナメントの分岐部をアルミホイルで覆った後、UV に 1 分間露光して混合液を結晶化した。続いて二番目に長い流路の下端を切断し流路を開放した。残った溶液を吸引により取り除いた後、平均粒子径 180 nm のシリカコロイド溶液 (40 wt%) と NIPAM (1M) の混合液を流入した。その後 UV を 1 分間照射し、ゲル化させた。同様の手順を繰り返すことで、複数種類のフォトニック結晶ゲルをマイクロ流路内へのパターンニングを行った。

(3) 視認可能な物理化学量計測用フォトニック結晶マイクロゲルアレイセンサの作製

マイクロ流路内にパターンされた刺激応答性フォトニック結晶ゲルにより物理量・化学量を計測するため、マイクロゲルアレイセンサの作製を行った(図3)。センサは上部流路と下部流路に分かれており、上部が刺激応答性フォトニック結晶ゲル部、下部がセンシング対象となる化学物質を含む溶液が流れるサンプル流路となっている。上部と下部の流路は互いに交差しており、その交差部はナノポラス膜を挟むことによって隔てられている。この流路の上部に温度応答性の NIPAM ゲルとエタノール応答性の NMAM (N-methylolacrylamide) ゲルを導入することで、エタノール濃度と温度の両方を視認によって計測するシステムを構築した。各ゲルの反射

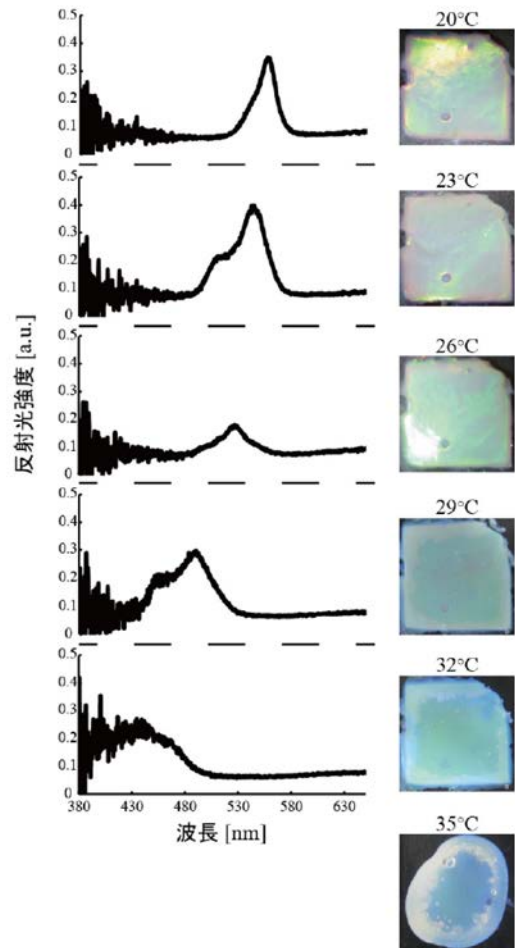


図4 NIPAM によるフォトニック結晶ゲルの温度変化による光学特性の変化

波長を分光分析計で計測することで、物理化学量の計測が可能かの評価を行った。

4. 研究成果

(1) フォトニック結晶ゲルの温度応答性の評価

図4に NIPAM/BIS=100 のゲルでの温度に対する反射波長のピークのスペクトルの様子を示す。20 °C のときに 556.9 nm であった反射波長のピーク値が 23 °C、26 °C のときには 544.4 nm、526.8 nm と変化し、32 °C のときには 434.4 nm にまで変化した。またこの付近でゲルが大きく収縮していることが確認された。これは実験で使用した pNIPAM ゲルの下限臨界共溶温度が約 32 °C であることから、この温度領域での変化が顕著であることが伺える。また 35 °C のときにはピーク値は測定されなかったが、実験値を理論的により算出すると 357.4 nm であった。NIPAM/BIS=100 のゲルでは目視によってもゲルの示す色が緑から青に変化していることが確認することができ、可視光領域内で視認可能なゲルセンサの作製が可能であることが確認された。

(2) マイクロパターンしたフォトニック結

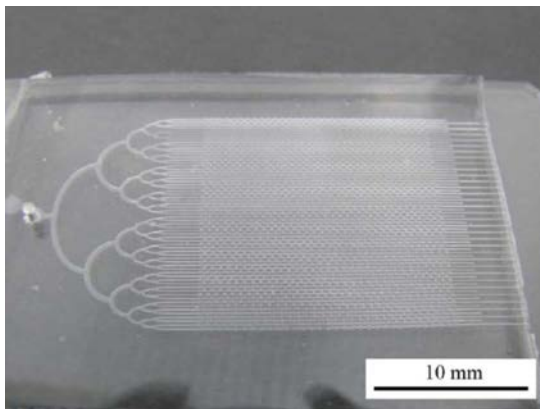


図5 作製したマイクロ流路

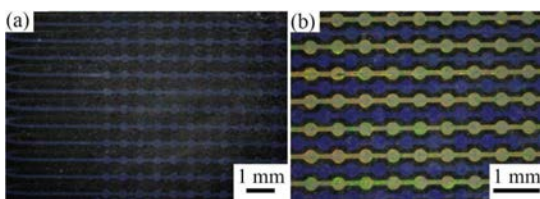


図6 2種類の写真結晶ゲルのマイクロパターニング

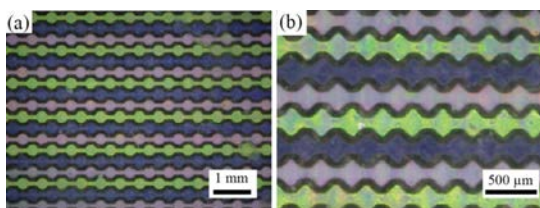


図7 3種類の写真結晶ゲルのマイクロパターニング

晶ゲルアレイ

作製した複数の分岐を持つPDMSマイクロ流路を図5に示す。流路厚さは約110 μmとなった。

2種類のコロイド結晶ゲルをパターンした時の様子を図6に示す。流路の開放と切断により、片方の流路にのみ1種類目の前駆体を流入することに成功した図X。またトーナメント型にしたことにより開放されたすべての流路に液を流入することが出来た。さらに短い流路の解放後、2種類目の前駆体を流入し、ゲル化することに成功した。マイクロパターンされたコロイド結晶ゲルを示す。緑と青の構造色を示していることが確認された。コロイド結晶は流路内に大きな隙間なくパターンされていた。

同様に3つの分岐を持つ流路内に3種類のコロイド結晶NIPAMゲルをパターンした結果を図7に示す。それぞれ赤、緑、青の構造色を呈色していた。マイクロスコブによる表面の観察結果から、流路の形に関わらずコロイド結晶が大きな隙間なく流路内にパターンされていることを確認できた。

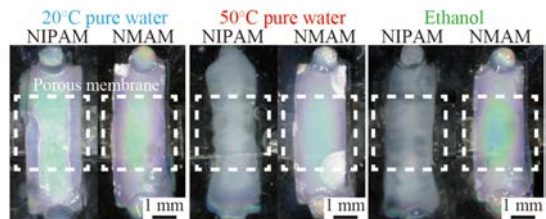


図8 フォトニック結晶マイクロゲルアレイによる物理量・化学量の計測

(3) フォトニック結晶マイクロゲルアレイによる物理量・化学量の計測

構造色を呈するMIPAMとNMAMゲルをマイクロ流路内にそれぞれ固定し、純水およびエタノールの温度を変えて流すことで、それぞれのゲルの反射波長の変化を確認した(図8)。これにより、マイクロゲルアレイにより物理化学量の情報を可視光領域で計測可能であることが実験により示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2件)

1. Noriyuki Suzuki, Eiji Iwase, Hiroaki Onoe, “Micropatterning of multiple photonic colloidal crystal gels for flexible structural color films,” *Langmuir*, accepted, 2017. (査読有り)

2. Noriyuki Suzuki, Eiji Iwase, Hiroaki Onoe, “Microfluidically Patterned Dome-Shaped Photonic Colloidal Crystals Exhibiting Structural Colors with Low Angle Dependency,” *Advanced Optical Materials*, Vol. 5, 1600900, 2017. (査読有り)

[学会発表] (計 9件)

1. Kenta Niibe, Hiroaki Onoe, “Multiple structural color hydrogel array integrated with microfluidic chip for biochemical sensor,” *The 19th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2017)*, Kaohsiung (Taiwan), Jun. 18-22, 2017.

2. Noriyuki Suzuki, Eiji Iwase, Hiroaki Onoe, “Optical characteristics of flat-top and dome-shape patterned photonic colloidal crystals,” *International Symposium on Micro-Nano Science and Technology 2016*, Tokyo (Japan), Dec. 16-18, 2016.

3. 新部健太, 尾上弘晃, “温度応答性ゲルを用いた構造色ハイドロゲルセンサの応答特性制御,” 第33回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 平戸文化センター(長崎県・平戸市), Oct. 24-26, 2016.

4. Noriyuki Suzuki, Kenta Niibe, Eiji Iwase,

Hiroaki Onoe, “Multiple-colored flexible optical filter with patterned photonic colloidal gels,” The 20th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Science (microTAS), Dublin (Ireland), Oct. 9-13, 2016.

5. 鈴木規之, 岩瀬英治, 尾上弘晃, “反射型ディスプレイに向けたコロイド結晶のマイクロパターンニング,” 化学とマイクロ・ナノシステム学会第33回研究会 (CHEMINAS 33), 東京大学 (東京都・目黒区), Apr. 25-26, 2016.

6. Noriyuki Suzuki, Eiji Iwase, Hiroaki Onoe, “Microfluidic patterning of hemispherical dome-shape photonic colloidal crystals for wide-viewing-angle reflective display,” The 29th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), Shanghai (China), Jan. 24-28, 2016.

7. 鈴木規之, 岩瀬英治, 尾上弘晃, “流路切断法によるフォトニックコロイド結晶のマイクロパターンニング,” 日本機械学会第7回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 朱鷺メッセ (新潟県・新潟市), Oct. 28-30, 2015.

8. 新部健太, 尾上弘晃, “可視光領域センシングのための構造色マイクロ素子の作製,” 日本機械学会第7回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 朱鷺メッセ (新潟県・新潟市), Oct. 28-30, 2015.

9. Noriyuki Suzuki, Eiji Iwase, Hiroaki Onoe, “Micropatterning of multiple photonic colloidal crystals in single-layered microchannels for structural-color optical filter,” The 18th International Conference on Solid-State Sensors Actuators and Microsystems (Transducers), Anchorage (USA), Jun. 21-25, 2015.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: カラーフィルタ、これを用いた表示装置、及びカラーフィルタの作製方法
発明者: 尾上弘晃, 鈴木規之, 岩瀬英治
権利者: 学校法人慶應義塾
種類: 特許
番号: 特願 2016-10932
取得年月日: 平成 28 年 1 月 22 日
国内外の別: 国内

[その他]

尾上研究室ホームページ
<http://www.onoe.mech.keio.ac.jp/index-j.html>

岩瀬研究室ホームページ
<http://www.iwaselab.amech.waseda.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

尾上 弘晃 (Onoe, Hiroaki)
慶應義塾大学・理工学部・准教授
研究者番号: 30548681

(2)研究分担者

岩瀬 英治 (Iwase, Eiji)
早稲田大学・理工学術院・准教授
研究者番号: 70436559