

排除体積効果を利用したマイクロ部品の自己組織化

Self-assembly of microcomponents using the depletion volume effect

精密工学専攻 15号 岡部潮

Ushio Okabe

1. 緒言

人工物である多くの機械は産業用ロボットや人間の手によって組み立てられている。機械の組み立てはスケールが小さくなるほど精密な制御が必要となり、精度や効率の低下、コストの増大が避けられない問題となる。一方、雪の結晶や動植物の成長などは外部からの制御なしに独自に複雑な構造を構成している。このような現象は自己組織化 (Self-assembly) と呼ばれており自然界にありふれている。これを工業的に利用することができれば、機械部品を自発的に組み合わせて構成することができ、精密で複雑な工程の簡略化や並列化、コストの削減が見込まれる。

微細加工部品の自己組織化に関する先行研究では、部品の結合力として、液体の界面張力が広く利用されている^{(1), (2)}。この方法では、あらかじめ部品に濡れ性の改質などの表面処理を行う必要があり、スケールが小さくなるほど困難になる。本研究では、表面の性状に依存しない結合力を採用し、マイクロスケールの部品の形状にのみ依存した自己組織化を実現する手法を提案する。

2. 排除体積効果

本研究では、マイクロ部品の結合力として、排除体積効果 (枯渇引力) を利用する。排除体積効果は、多数の小粒子または高分子が溶液中に存在する際に、同一の系に存在するより大きな粒子が凝集する現象⁽³⁾である。排除体積効果の模式図を Fig. 1 に示す。小粒子はそれ自身の大きさを持っているため、その重心は半径を超えて大粒子に近づくことができない。従って、大粒子の極近傍には、小粒子が存在しない領域 (排除体積または枯渇領域) が生じる。系の中の排除体積の合計が小さい方が、相対的に小粒子が運動できるスペースが増えるため、その並進エントロピーが増大する。これは、大粒子同士が隣接すると、壁近傍の排除体積が重なることで実現する。この変化は同時に大粒子の並進エントロピーを減少させるが、系には圧倒的多数の小粒子が存在するため、大粒子が集合した状態が系全体のエントロピーが大きく、熱力学的に有利である。これによって、近くに存在している大きな粒子が集合する。この排除体積効果による減少する体積を ΔV m^3 , 小粒子のモル濃度を c mol/L , アボガドロ定数を N_A mol^{-1} , ボルツマン定数を k_B J/K , 温度を T K とおくと、ギブスの自由エネルギー差 ΔG はボルツマンの原理より

$$\Delta G \approx -10^3 c N_A \Delta V k_B T \quad (1)$$

となる。ギブスの自由エネルギーが負になるため、分散した大粒子が集合する変化は自発的に進む。

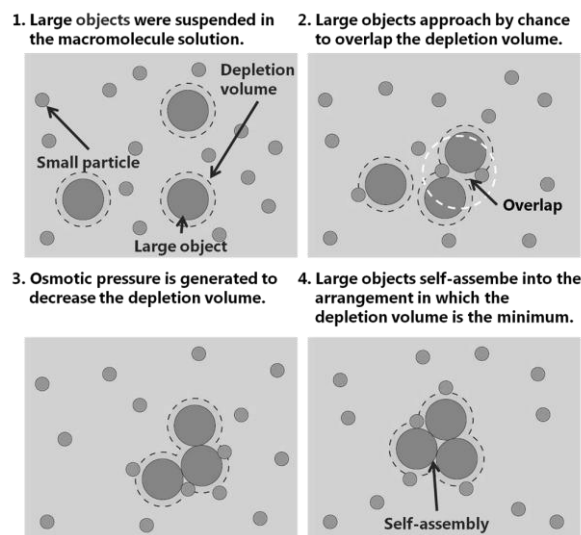


Fig. 1 Self-assembly using the depletion volume effect.

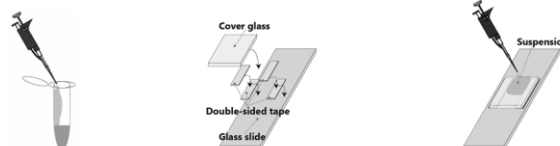
3. 実験方法

始めに、市販のマイクロビーズを使用して排除体積効果が生じる条件検討を行い、その条件をマイクロ部品に適用し、自作したマイクロ部品の自己組織化の特徴を調べた。

3.1. マイクロビーズの自己組織化

ポリスチレン製マイクロビーズ (Polybead®, #17134, 比重 1.05) と高分子 (ポリエチレングリコール, PEG) の懸濁液を作製し、プレパラート上で顕微鏡観察を行った。実験手順を Fig. 2 に示す。

1. Prepare the suspension.
2. Construct the observation cell.
3. Apply the suspension.



4. Observe with the microscope.

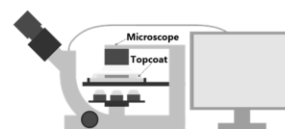


Fig. 2 Schematics of experimental procedure and setup.

直径 3 μm のマイクロビーズ懸濁液の体積分率は 0.2 % v/v に固定し、分子量 4 MDa の PEG とイオン性界面活性剤 (ドデシル硫酸ナトリウム, SDS) の濃度を調整させた混合液を Table. 1 のように調整した。SDS は、ビーズ同士の非特異的な疎水性結合を防ぐために使用した。両面テープを二枚重ね

てスライドガラスに貼り、その上にカバーガラスを重ねた。調整したビーズ溶液をプレパラート内に封入して樹脂で密封し、光学顕微鏡でマイクロビーズの挙動を観察した。

Table 1 Experimental condition.

Condition	SDS c_s %wt	PEG 4 MDa c μ M
(a)	0	0
(b)	0.1	0
(c)	0.1	0.5
(d)	0.5	0
(e)	0.5	0.5
(f)	1	0

3.2. 複数種類のマイクロ部品の自己組織化

人工的な部品の自己組織化を検討するために、相補的の形状を持つ5種類の組のマイクロ部品をCADで設計し、光硬化性樹脂(mr-DWL 40, micro resist technology GmbH)を用いて作製した。排除体積効果は、部品の周囲に生じる排除体積の大きさに比例しているため、接触面積に差をつけることで結合力および部位選択性を付与することができる。例えば、A1A2の結合エネルギー(自由エネルギーの減少分に相当)と比較すると、B1B2のそれは接触面積が等しいため同様、C1C2, D1D2, E1E2の結合は約1.3倍という見積もりになる。

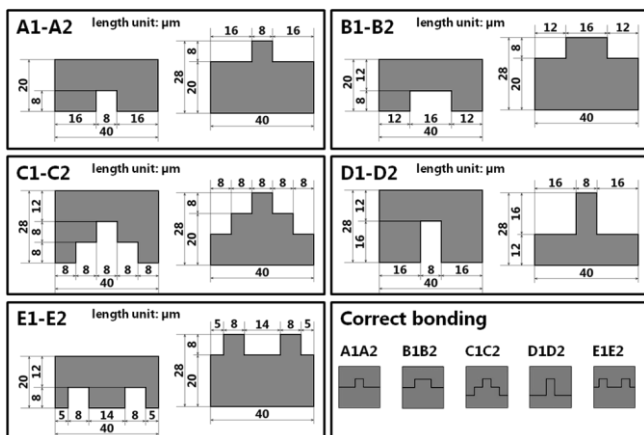


Fig. 3 Design of five sets of the complementary microcomponents.

マイクロ部品の作製工程をFig. 4に示す。ガラス基板に犠牲層(ゼラチン)をスピコートし、その上に光硬化性樹脂を厚さ10 μ mにスピコートした。樹脂に部品の形状に従って紫外線パターンを直接露光して硬化させ、現像した。

自己組織化の実験手順をFig. 5に示す。基板に蒸留水を載せた状態で100 $^{\circ}$ Cに加熱し、ゼラチンの層を溶かして部品を遊離させ、チューブに回収した。チューブを遠心して部品を沈殿させた後、上澄みを蒸留水と置換した。こうして得たマイクロ部品溶液に、高分子(分子量4 MDaのPEG)と界面活性剤(SDS)を含む溶液の濃度をそれぞれ、0.5 μ Mと0.5 %wtに調整し、攪拌容器に注入した。マグネットスタラ

ーを使用して500 rpmで攪拌し光学顕微鏡で自己組織化の観察を行った。

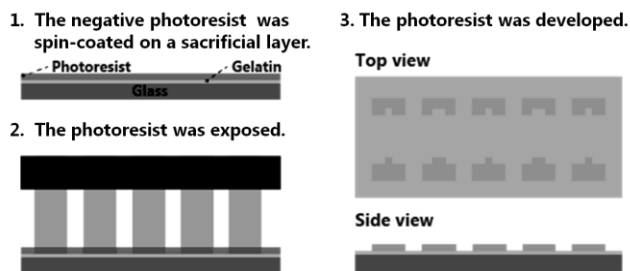


Fig. 4 Fabrication process of microcomponents.

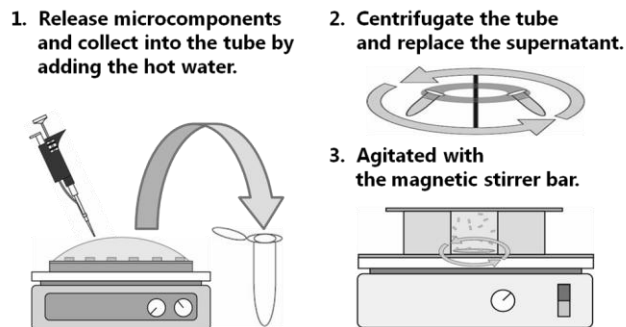


Fig. 5 Self-assembly procedure of microcomponents.

4. 実験結果・考察

4.1. マイクロビーズの自己組織化

Table 1の各条件で得た顕微鏡写真をFig. 6に示す。SDSの濃度が0%の場合は、マイクロビーズが沈降して底面のガラスに接すると、ブラウン運動が停止した(Fig. 6a)。これは、ガラスに付着した結果であると考えられる。SDSの濃度を0.1%にすると、静電的反発によりマイクロビーズは付着せず、ガラス底面上でブラウン運動が継続した。PEGを入れていない条件(b)では、ビーズが分散状態を保ったまま運動し、結合は起こらなかった。一方、PEGを入れた条件(c)では、3時間経過あたりでビーズの結合が見られた。しかし、7時間経過あたりで結合がほどけ、再び分散した。次に、SDSの濃度を0.5%にすると、PEGを入れていない場合(d)ではやはり結合が起こらず、ブラウン運動が継続した。PEGの存在下(e)では、(c)の条件と同様にビーズの結合がみられ、長時間(48時間)が経過しても結合状態が保たれた。最後に、SDSの濃度を1%にすると、PEGの有無にかかわらずビーズの結合が観察された。これは、帯電したコロイド溶液に電解質を加えると粒子の電荷が中和されて凝集する現象(塩析)が起こっているためと考えられる。従って、排除体積効果による凝集ではない。

以上の実験から得られた結果をTable 2にまとめた。表より、実験からPEG(高分子)とSDS(界面活性剤)の濃度およびその組み合わせが、部品の結合およびその持続時間に影響することが分かった。部品が非特異的な吸着や結合をせず、高分子の排除体積効果に依存した結合が得られる最適なSDSの濃度は0.5 %wtであることを確認した。

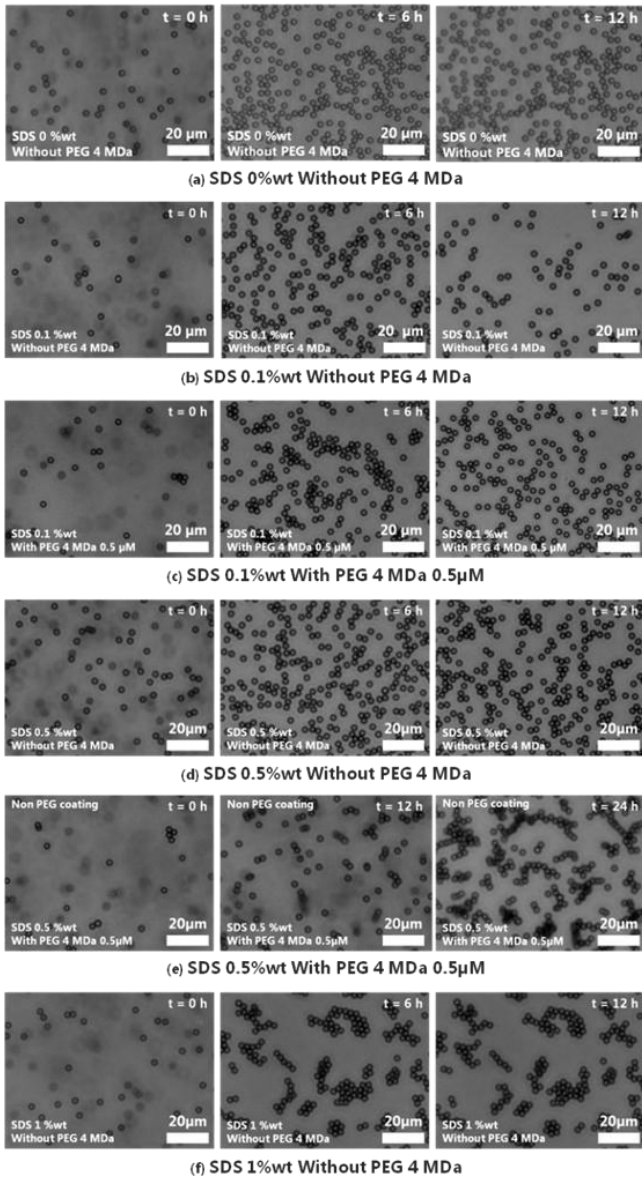


Fig. 6 Self-assembly of microbeads at various PEG and SDS concentrations.

Table 2 Summary of the beads assembly experiments.

Condition	Brownian motion	Cluster formation (< 6 h)	Cluster formation (> 6 h)
(a)	×	×	×
(b)	○	×	×
(c)	○	○	×
(d)	○	×	×
(e)	○	○	○
(f)	×	△	△

4.2. 形状相補性を持つ人工マイクロ部品の自己組織化

mr-DWL 40 で作製したマイクロ部品（基板より遊離させる前）の顕微鏡写真を Fig. 7 に示す。現像後に若干の反りが残る部分もあったが、結合部の寸法は $\pm 0.2 \mu\text{m}$ の誤差範囲内であったので、これらを用いた自己組織化の実験を行った。そ

れぞれの組について、相補的結合が得られた様子を Fig. 8 に示す。どの形状においても、想定した通りの自己組織化が観察できたが、部品の種類によって結合数に差が生じた。

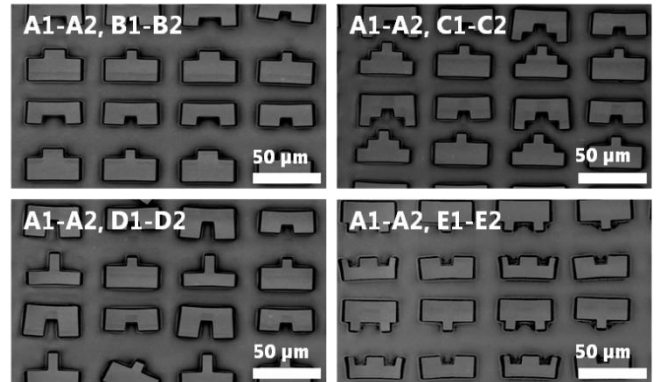


Fig. 7 Four pairs of microcomponents with complementary shapes.

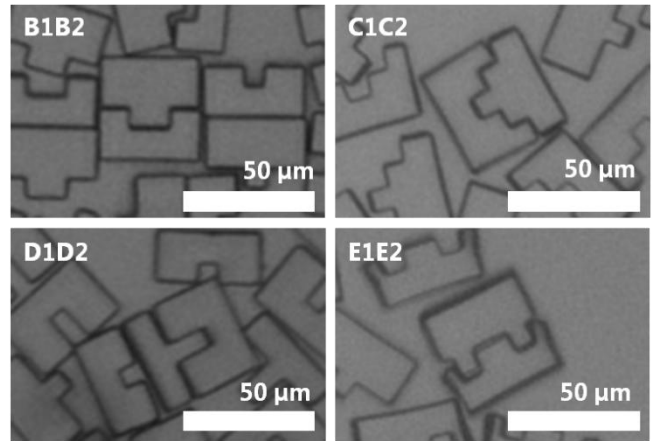


Fig. 8 Self-assembled microcomponents-pairs.

各組の実験において、攪拌の 30 分毎に多数の画像を取得し、そこから意図した結合（正結合）の数、および意図しなかった代表的な間違い結合（エラー結合、様々なパターンがある）の数を数えた。各正結合数およびエラー結合数の時間変化を Fig. 9 に示す。

A と B の組 (Fig. 9a) では、A1A2 および B1B2 の正結合と比較して、B1A2 および B1B1 のエラー結合の数が多かった。この原因は、凸部の入り込みやすさが大きな要因であると考えられる。A1 の凹部に比べて B1 の凹部が広いと、幅の狭い A2 の凸部が B1 に入り込みやすく、部品 A2 と B1 の数が減少したため正結合が少なくなったと考えられる。

A と C の組 (Fig. 9b) では、A1A2 および C1C2 の正結合がエラー結合よりも増加した。これも前述の形状が原因であると考えている。すなわち、C1 の凹部には A2 の凸部が寸法的に入らない構造になっており、エラーができにくいデザインであるためだと考えられる。

A と D の組 (Fig. 9c) では、結合数そのものが他の実験と比較して大幅に少なかった。これも相補形状のデザインが大きく関与している。D2 の凸部は長く、D1 の凹部に対して垂直

にアプローチしなければ結合しないため、結合率が低いと考えられる。

最後に、AとEの組(Fig.9d)では、A1A2およびE1E2の正結合がエラー結合よりも多く存在した。全実験時間を通じて最も結合数の多かったE1E2では、凸部と凹部を二箇所配置したため、一度結合したペアがより外れにくかったと考えられる。

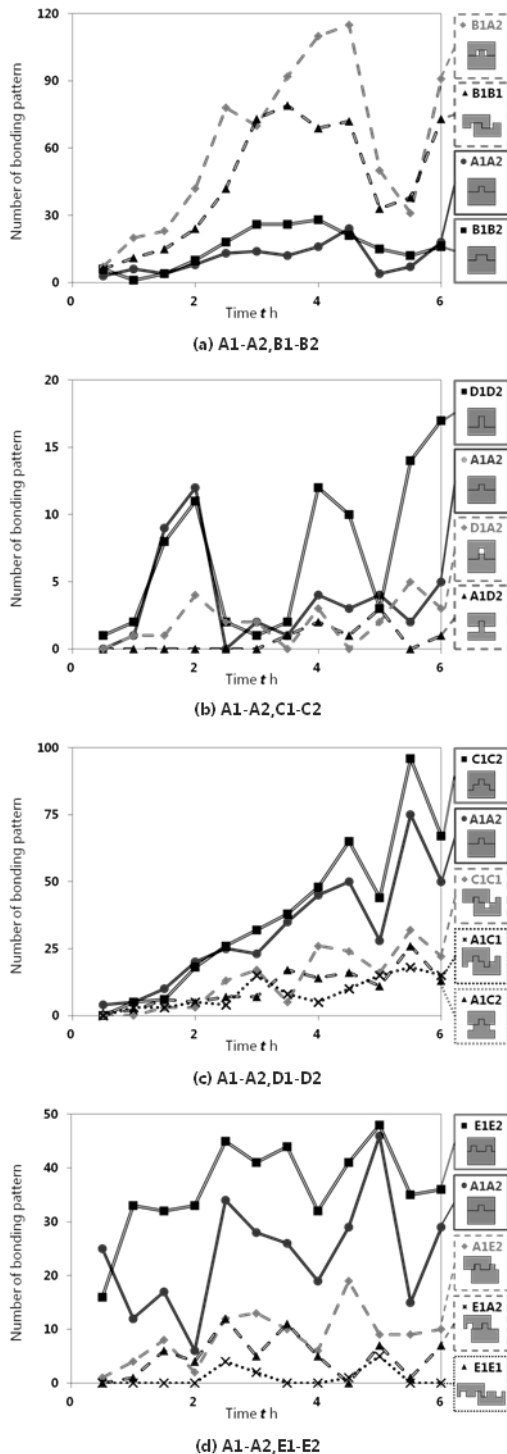


Fig. 9 Time-courses of the number of bonding patterns for various pairs of the complementary parts.

以上の結果をもとに、結合の傾向を分析した。各実験の6時間経過後における正結合とエラー結合の数、正結合数とエラー結合の比、および各組で共通としたA1A2ペアに対するB1B2, C1C2, D1D2およびE1E2の比をTable.3に示す。

Table.3より、相補形状のデザインにより正結合とエラー結合の数、正結合の割合において大きな差が見られる。特に単一の凹凸における深さや幅を変更するだけでなく、段差をつけたり、凹凸部を複数にすることで、エラー結合に対する正結合の特異性が向上する。

基本とした各実験のA1A2ペアに対する結合比を見ると、B1B2の結合率はA1A2に対して0.889倍、C1C2, D1D2, E1E2はA1A2に対してそれぞれ、1.34倍、3.40倍、1.24倍になった。この差はそれぞれの結合部が組み合わさることによって生じる排除体積の差によるものだと考えられる。D1D2の実験では結合の総数が少なくばらつきが出ているが、B1B2とC1C2, E1E2においては、排除体積の減少に伴うエネルギーの比率とほぼ同じ値で結合率に差が出ている。

これらの結果から、自己組織化の効率性は結合力(結合部の面積)の大小や特異的な相補形状の差別化だけでなく、結合部位がアプローチしやすい形状に設計することが重要となる。

Table 3 Summary of each bonding patterns.

	A-B	A-C	A-D	A-E
Correct	34	117	22	65
Error	164	50	4	17
Rate of correct/error	0.207	2.34	5.50	3.82
Ratio of B1B2, C1C2, D1D2, and E1E2 bondings to A1A2 bondings	0.889	1.34	3.40	1.24

5. 結言

溶液中の高分子による排除体積効果により、ミクロスケールの物体に結合力が生じる条件をマイクロビーズで検証し、その条件を用いて形状相補性を持つマイクロ部品が形状特異的に自己組織化させることに成功した。結合部に三次元的な構造を組み込めば、より多種類の部品を特異的に結合させることが可能であると予想される。

参考文献

- (1) J. Tien, T. L. Breen, and G. M. Whitesides, "Crystallization of Millimeter-Scale Objects with Use of Capillary Forces," American Chemical Society, **120**, (1998), pp. 12670-12671.
- (2) U. Srinivasan, D. Liepmann, and R. T. Howe, "Microstructure to Substrate Self-Assembly Using Capillary Forces," J. MEMS, **10**-1, (2001), pp. 17-24.
- (3) S. Asakura and F. Oosawa, "Interaction between Particles Suspended in Solutions of Macromolecules," J. Polym. Sci., **33**, (1958), pp.183-192,