特集

バイオミメティクス — 自然に学ぶ —

リバーシブル接合*

細田 奈麻絵**

Biomimetic Reversible Interconnection*

by HOSODA Naoe**

キーワード 接着, 剥離, 生物, 落葉, リサイクル

1. はじめに

接合と剥離は, 表裏の関係にあり強い接合強度を持つ接合部は剥がしにくく(剥離強度が高い), 剥がし易い接合部は接合強度が弱い(剥離強度が低い)傾向がある. 実用性とリサイクルを考えると使用中は剥離強度が高く, リサイクル用に解体するときは剥離強度が低い事が望ましいが, 両方を兼ね備える事は表裏関係にあるため難しい. 一方, 自然界では, このような剥離を考慮した接合やリバーシブルな接着を見る事ができる. 例えば, 秋になると落葉する木の枝と葉柄のつなぎ目や表面を歩いて移動する小動物の接着性の脚が挙げられる. 本稿では, 自然の中のリバーシブルな接合・接着からヒントを得た技術開発の取り組みについて紹介する.

2. 小動物の脚の裏の接着とその模倣

ハエ, ハムシ, クモ, ヤモリなどの小動物は脚の裏に微細な接着性の毛が生えており, この毛の働きによりガラスのように非常に平坦な表面上に垂直にも逆さまにも歩行する事ができる. このような毛による表面との接着は大きく分けてドライタイプとウエットタイプの2つのタイプに分けられる. ウエットタイプでは, 毛管現象, 分泌液の粘性, マイクロ吸盤などにより支配され, ドライタイプでは, 摩擦や分子間力(ファンデルワールス力)により支配されていると考えられている. ドライタイプの接着の代表的な例はヤモリと徘徊性のクモである. ここでは, ヤモリ及び我々が行っている徘徊性のクモの研究¹⁾と毛状接着の

開発²⁾について紹介する.

2.1 クモの接着性剛毛と人工毛

研究で使用したクモは, 節足動物門クモ綱クモ目ハエトリグモ科マミジロハエトリグモ(図1a)で茨城県つくば市並木の草原で採取したものである. 採取したのはオス13匹で, 平均体重は0.017gである. 図1b)-d)にマミジロハエトリグモの脚の先端部分を示した. 脚先端部分b)の拡大した影像がc)で房状の形状が見られる. 房の表面をさらに拡大した影像がd)で房の表面には細長い構造の剛毛が見られる.

図1 (a) マミジロハエトリグモ, (b) マミジロハエトリグモの脚の先端部分, (c) (b) の拡大した影像. 房状の形状が見られる. (d) 房の表面をさらに拡大した影像. 表面には細長い構造の剛毛が見られる.

*原稿受付 平成21年2月21日

** 独立行政法人 物質・材料研究機構 National Institute for Materials Science

見られる。剛毛の先端はヘラのような構造をしており、剛毛の大きさは長さが $2.3\mu\text{m}$ 、太さが 117nm 、ヘラ状の部分は底辺が 550nm の形状をしている。このクモの毛と表面の間の力を評価するため、クモと力センサーを人毛で取り付けセンサーを引く力を調査した。センサーを引く力は、クモが乗っている基板表面上の抵抗に依存すると考えられる。実験では基板にメタクリレート低粘性樹脂板を使用した。クモは平坦な形状のメタクリレート低粘性樹脂上では 1.7mN の力で引く事が可能であり、この力は体重よりも大きい。クモのフォースセンサーを引く力は、表面粗さにも依存し、メタクリレート低粘性樹脂の表面形状を $30\text{nm} - 462\text{nm}$ (root mean square) の間で変化させた形状を準備し影響を調査したところ、ナノスケールの粗さのあるすべての表面状での力が平面上に比べて勝っていた¹⁾。微細な表面粗さは、接触面に非着部分を発生させる原因となるため、一般には剥離強度が低下する方向に働くが、クモの毛は、むしろ高くなり、これらの毛が粗さのある表面に適している事が分かる。

我々は、クモの剛毛に近いサイズの構造を作製するため、陽極酸化アルミナのポーラス構造を毛の原型に使用し、メタクリレート低粘性樹脂を含浸させて作製した²⁾。作製した毛状構造は太さが 200nm でクモの毛に近い構造を作製することに成功した(図2)。

2.2 ヤモリタイプの接着

表1に常温直接接合の人工的な技術と生物(ヤモリ)の接着との比較を示した。

一般に、接合強度を上げるには接触する部分の密着性を高くし、2固体間の結合力を上げ、界面に発生する応力を小さくする必要がある。材料工学的な常温直接接合では、密着性を高くするため、接触させる前に両表面を厳密に平

図2 メタクリル低粘性樹脂で作製した毛状表面²⁾

坦にする必要がある。例えばアルミニウムをサファイアに接触させる場合は 10nm 以下に粗さを制御する必要がある³⁾、高い研磨技術が要求される。これに対し、生命がとった密着性への戦略は全く異なっている。密着性を向上させるため、接触部分を分割化し、変形し易いように細長く薄い毛状の表面を創っている。工業製品のように環境が整っていない自然の表面は、歩行表面は粗さがあり、また塵や花粉その他の微粒子によって汚れている。このような表面上でも接着できる工夫として取った対策が上述の接触面の分割化、細長く薄い毛状の構造である。接触部を微分化する事で、汚れにより生じた非接触部分による剥離が最小限に食い止められ、細長く薄い毛状の構造は固い素材でありながら表面の凹凸に柔軟に変形する事を可能にしている。接着力を向上させる方法では、材料工学的な方法ではイオン照射などにより表面層を除去／活性化している⁴⁾。ヤモリの場合は、セルフクリーニングを行っている⁵⁾。

結合力は、材料工学的に直接接合した場合は材料の組み合わせによって金属間結合、イオン結合、共有結合など強力な強度が得られるが、ヤモリの場合はファンデルワールス力により吸着している⁶⁾。また、このような強度の違いは接合部の可逆性に大きく影響し、ヤモリの毛の接着は 66ms ⁷⁾で剥離できるのに反し、材料工学的に接合したものは剥がすのが困難である。ヤモリの可逆的に優れた接着は、環境調和型の接着として興味深く、これまで毛状の構造が提案されている。ヤモリタイプの接着を最初に発表したのはマンチェスター大学のGeimらで柱状のプラスチックを表面上に形成したものであった⁸⁾。Geimらのヤモリのりは接着強度が弱く長時間の接着力を保持するのが困難、さらに製造工程にかかる時間が長い、コストが高い等の問題があった。その後、微細な毛状構造はカーボンナノチューブ⁹⁾や、高分子ナノロッド¹⁰⁾、ポリジメチルシロキサン(PDMS)¹¹⁾などの材料でも提案されている。これまでに提案されている毛の形は柱状のものが多く、

ヤモリタイプの毛の構造は次のような項目を考慮する必要がある¹²⁾、

1. 毛のアスペクト比
2. 毛の密度
3. 基盤に対する毛の傾斜角
4. 根元から先端方向へ毛の固さの傾斜を作る。(階層構造, 材質変化)
5. 最先端の接触面の形状
6. 動かす方向に対して非対称形状
7. 相互付着防止

表1 人工的な技術による常温直接接合と生物(ヤモリ)に見られる常温直接接合の比較。

	人工的な技術	生物(ヤモリ)
密着性の向上	接触部を原子レベルで平坦化 ³⁾	接触部の分割化、薄片化
接着力向上	イオン照射で表面層を除去／活性化 ⁴⁾	水などによりセルフクリーニング ⁵⁾
結合力	金属結合、イオン結合、共有結合	ファンデルワールス力 ⁶⁾
剥がす	困難	容易

これら、すべての項目についてヤモリは設計し、常温で製造しているが、人工的に作ることはまだ困難である。項目4に対応する薄い層を先端に形成したマッシュルーム型の毛構造は繰り返し性の接着性もあり、汚れた場合でも水洗いにより吸着性が復帰する事が報告されている¹³⁾。ヤモリタイプの接着は、可逆性接着に期待されているが、高い剥離強度を期待する事は接合のメカニズムから考えても限界がある。毛状構造にイガいの接着剤を組み合わせたものでも最高で120nN（1ピラー当り）である¹⁴⁾。しかしながら、ヤモリタイプの接着は垂直な表面を移動するロボットの歩行や繰り返し性の高い接着部などへの導入には魅力的な課題である。

3. 落葉型の可逆的接合

材料工学的な手法で得られる高い剥離強度を持ちつつ、簡単に壊す良いアイデアは、落葉樹の葉を落とすしくみから学ぶ事ができる。落葉樹は葉柄と枝の間に葉を落とすための離層を形成している。図3a), b) はヤマザクラの葉柄と茎の部分で、図3c) は葉柄と茎の接続部分の断面を撮影したものである。c) の中央部分に見える層が離層である。植物は枝から芽を出す時からこのように分離するしくみを設計している。この離層は、水不足やエチレングスの増加などによりオーキシシン濃度が変化し、これが合図となり離層が成長し、最終的に葉が落ちる。離層の働きを持ったしくみを接合部に入れる事で、高い剥離強度と自発的な剥離を実現する事ができる（図4）。

我々が取り組んでいる落葉をモデルにした接合法は、1) 接合部に離層形成、2) 環境の変化により離層が成長、3) 自発的分離の経路を経る特徴を持っている。離層はある条件になると接続部の強度を弱めるような働きをする材料を選ぶ必要がある。材料の選択条件として、a) 接合界面を加熱すると脆性の層を成長させる材料、b) 水素雰囲気や置くと微粉化する材料、c) 液体金属と接すると脆化ないしは溶解する材料の3通りの脆化する材料を選定した。a) の例にはアルミニウムとステンレス^{15, 16)}、b) の例には水素吸蔵合金の一つであるLa-Ni系合金¹⁷⁾、c) の例には錫ベースのはんだやアルミニウムを選定した¹⁸⁾。図5に離層のタイプと剥がれるしくみ及び実施例を示した。アルミニウムとステ

ンレスは高温で接合するとAl-Fe系の脆い反応層が形成される事が知られているが、ここでは、反応層が形成されない常温で直接接合し、その後550℃で加熱する事で離層の働きをする層を形成させている。図5-d) は加熱後に成長した離層の写真である。離層形成後の剥離は、中央部に見えるAl-Fe系合金層とアルミニウムの界面で生じる事が確認されており、剥離現象は真空中あるいは不活性ガス中で加熱した時のみ発生する事が確認されている。2番目の水素と反応すると微粉化するLa-Ni系合金を離層として界面に挿入した場合は、非加熱で分解する事ができる。図5-e) に多層構造の一部に離層を挿入した例を示している。この多層膜は、ガラスエポキシ基板上に銅・離層(LaNi₅)・銅・はんだの構造になっており、基板ごと水素雰囲気や曝すと写真の様に離層部分で剥離しているのが分かる。3番目の離層の例には、液体ガリウムと接すると融けたり脆化したりする材料を用いている。ガリウムは29.8℃で液体になるため特殊な設備を必要としない利点がある。錫は、ガリウムと接すると融ける性質があり、錫がベースのはんだは常温で接するだけで簡単に融かす事

図3 a) ヤマザクラの葉と枝. b) 葉柄と枝の接続部の拡大図. c) 葉柄と茎の接続部の断面写真. 中央に見える層が離層。

図4 落葉の離層の仕組みと落葉型の可逆的接合の模式図。

図5 離層のタイプと剥がれるしくみ. a) は加熱により脆い反応層を成長させるタイプ, b) は水素と反応して微粉化するタイプ, c) は液体金属と接すると融解ないしは脆化するタイプの離層の例. d) アルミニウムとステンレス鋼が離層で剥がれる様子. e) 多層膜 (ガラスエポキシ基板上に銅/離層 (LaNi₅) /銅/はんだ) 構造を作製し, 水素雰囲気中で離層部が剥離した様子. f) はんだ (離層) にガリウムを塗り液化/脆化により使用済みプリント回路からチップを取り出しているところ.

ができる. この性質は, はんだが多用されているエレクトロニクス実装にとって利用しやすく, チップのリサイクルやリペアなどへの適用が期待できる. 図5-f) は, 使用済みのエレクトロニクスのプリント回路上のチップのはんだ付け部分にガリウムを塗り, 非加熱で取り外している写真である. ガリウムではんだを融かした後, ガリウムを拭き取ると再びはんだで接合する事ができることも確認している¹⁹⁾. 以上の様に, 冶金的な方法で直接接合した界面であっても離層の役割となる層を挿入する事で容易に取り外す事が可能になることが実証されている.

植物が設計した落葉のしくみのように設計段階から剥がすための離層を組み込む事で分離は可能になる. これまであまり検討されて来なかった従来の接合部の“分離し易さ”はリサイクルを基調とした循環型社会を支える次世代の接合技術開発の今後の重要な項目であることに間違いない.

4. ま と め

小動物や植物のしくみは, 古くから研究されているが近年の観察機器の進歩によりこれまで知られていなかったしくみが知られる様になり, 特に生物が生きるために生み出した高性能を引き出す微細構造のしくみは目を見張るものがある. また, 環境破壊が深刻な現在, 自然界が構築した循環システムを再評価し, そのアイデアを技術に取り入れるバイオミメティクスの取り組みは益々重要な位置づけになるだろう.

参考文献

- 1) 宮嶋彰之, 細田奈麻絵, 今井八郎, 第21回バイオエンジニアリング講演会講演論文集, 261-262, 2009.
- 2) N. Hosoda and A. Miyajima, Electronics Goes Green 2008+, (2008).
- 3) N. Hosoda, T. Akatsu, J. A. Chu, T. Suga, Advances in Science and Technology 15, 9th Cimtec-World Ceramics Congress Ceramics: Getting into the 2000's-Part C, (1999) 1091-1096.
- 4) T. Suga, Bull. Japan Inst. Metals, 29 (11) (1990) 944-947.

- 5) W. R. Hansen and K. Autumn, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 102 (2005), 385-389.
- 6) Kellar Autumn, Metin Sitti, Yiching A. Liang, Anne M. Peattie?, Wendy R. Hansen, Simon Sponberg, Thomas W. Kenny, Ronald Fearing, Jacob N. Israelachvili, and Robert J. Full, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 99 (2002): 12252-12256.
- 7) H. Gao, X. Wang, H. Yao, S. Gorb and E. Arzt, Mechanics of Materials, 37 (2005), 275-285.
- 8) A. K. Geim, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, A. A. Zhukov and S. Y. Shapoval, Nature Materials 2 (2003), 461-463.
- 9) B. Yurdumakan, N. R. Raravikar, P. M. Ajayan and A. Dhinojwala, Chem. Commun. (2005), 3799-3801.
- 10) Michael T. Northen and Kimberly L. Turner, Nanotechnology, 16-8 (2005), 1159-1166.
- 11) N. J. Glassmaker, A. Jagota, C.-Y. Hui and J. Kim, J. R. Soc. Lond. Interface (2004), 1-11.
- 12) S. N. Gorb, M. Sinha, A. Peressadko, K. A. Daltorio and R. D. Quinn, Bioinspiration & Biomimetics, 2 (2007), S117-S125.
- 13) S. Gorb, M. Varenberg, A. Peressadko and J. Tuma, J. R. Soc. Interface 4 (2007), 271-275.
- 14) Haeshin Lee, Bruce P. Lee and Phillip B. Messersmith, Nature, 448 (2007), 338-342.
- 15) N. Hosoda and T. Suga, Eco Design' 99: First International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing, (1999) 1012-1015.
- 16) N. Hosoda, T. Suga, S. Obara and K. Imagawa, Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, 49. 166 (2007), 197-202.
- 17) 細田奈麻絵, 北岡史也, 荒船龍彦, 須賀唯知, エレクトロニクス実装学会誌 4-2 (2001), 142-144.
- 18) N. Hosoda, K. Halada and T. Suga, Proc. of the 2004 IEEE International Symposium on ELECTRONICS & the ENVIRONMENT, (2004), 166-167.
- 19) 細田奈麻絵, 園田悠太, 対馬英治, 木村隆, 須賀唯知, 第22回エレクトロニクス実装学会講演会大会講演論文集, (2008) 215-216.