ナノパターンポリマー基板上におけるリン酸 Ca 系薄膜の初期成長過程

Initial growth of calcium phosphate films on nano patterned polymer substrates

東工大物質理工 [1]，神奈川県産技総研 [2]

°(M2)金子 奈帆 [1]，前田 優斗 [1]，大賀 友瑛 [1]，林 智広 [1]，Evan Angelo Quimada Mondarte[1]，

金子 智 [2,1]，松田 晃史 [1]，吉本 護 [1]

Tokyo Tech[1], KISTEC[2]

°Naho Kaneko[1], Y. Maeda[1], T. Oga[1], T. Hayashi[1], E. A. Q. Mondarte[1], S. Kaneko[2,1],

A. Matsuda[1], M. Yoshimoto[1]

E-mail: kaneko.n.ai@m.titech.ac.jp

【はじめに】軽量で加工性や化学耐久性を併せもつポリマー基板と、多様な物性を示す機能性セラミックス薄膜を融合したフレキシブルデバイスは広範な応用が期待されている。その中でバイオ医療分野における応用には、デバイスの機能に加えて生体適合性も欠かせない要素となる。たとえばリン酸 Ca 系材料は、高い生体親和性に加え圧電性を併せ持つセラミックスであり、特異なタンパク質の吸着特性を示しバイオセンサーとしても用いられることから[1]、フレキシブルデバイスへのさらなる応用が期待できる。一方で、リン酸 Ca 系材料のナノ結晶やナノ凝集体のサイズや構造はそれぞれの用途に応じて重要であり[2]、その成長をナノスケールで制御することが必要となる。我々は、表面へ原子ステップ形状を熱ナノインプリント転写した polyimide(PI)やアクリル樹脂などのポリマーを基板とした、酸化物半導体薄膜の核形成や成長方位の制御について研究してきた[3][4]。これをリン酸 Ca 系薄膜に展開し、ナノパターンポリマー基板上の初期成長を観察することで、ナノスケールの成長制御に関する知見を得ることができる。本研究では、ポリマー基板上における生体適合性セラミックスのナノ構造制御を目的として、ナノパターンを有するポリマー基板上へのリン酸 Ca 系薄膜の初期成長について検討した。

【実験と結果】本研究では①ポリマー基板のナノパターニング、②ナノパターンポリマー基板表面のアルカリ処理によるカルボキシ基導入、③溶液浸漬による薄膜成長を行った。①では原子レベルステップパターンをもつ PI 製モールドを用いて[3]、polyethylene terephthalate(PET)上に熱ナノインプリント(大気中、0.2 MPa、85℃、5 分)を行った。続いて②において NaOH aq. (0.1 M)を用いた親水化処理を 60℃で 10 分間行った。その後③において、擬似体液 HBSS(+)(富士フィルム和光純薬、082-08961)中に 37℃で浸漬することによりリン酸 Ca 系薄膜の成長を行った。Fig. 1 に(a)ナノインプリント後および(b)親水化処理後の PET 基板の AFM 像および断面プロファイルを示す。ナノインプリントにより高さ約 1 nm の原子レベルステップパターンが PET 基板表面に良好に転写されており、また NaOH aq.処理によるカルボキシ基修飾後においても[5]、パターンは維持されていた。Fig. 2 に 1 時間の HBSS(+)浸漬後のサンプルの AFM 像および watershed 法による粒子解析の結果を示す。基板表面のカルボキシ基により[6]、原子レベルステップパターン表面に微粒子成長が観察された。粒子解析を行った結果モード高さ約 3 nm、モード径約 25 nm であった。この粒子サイズは擬似体液を用いた水酸化アパタイト成長過程について報告されている $Ca_9(PO_4)_6$ クラスターが凝集した粒子サイズと一致しており[7]、ポリマー上でも非晶質クラスターが凝集してリン酸 Ca 系材料の成長が示唆された。

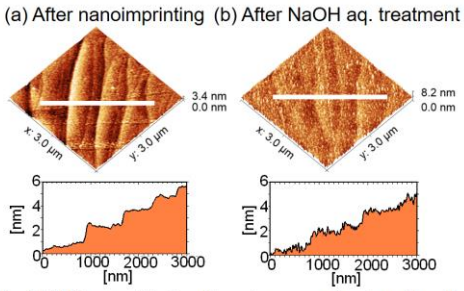

Fig. 1 AFM images (3 × 3 μm²) and cross-sectional profiles of PET sheets (a) as nanoimprinted using an atomically stepped PI mold, (b) treated with 0.1 M NaOH aq. for 10 min at 60℃.

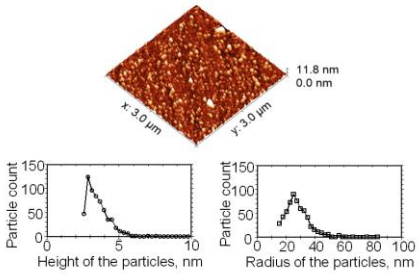

Fig. 2 AFM image (3 × 3 μm²) and histograms displaying size distributions of particles precipitated on stepped and alkali-treated PET substrates immersed in HBSS(+) at 37℃ for 1 h.

[1] H. Zhang et al., *J. Electroanal. Chem.*, **624** (2008) 79.
[2] K. Lin, et al., *Acta Biomaterialia*, **10** (2014) 4071.
[3] G. Tan, et al., *Nanotech.*, **27** (2016) 295603.
[4] T. Oga, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59** (2020) 128001.
[5] N. Prorokova, et al., *Chem. Chem. Technol.*, **8** (2014) 293.
[6] M. Tanahashi, et al., *J. Biomed. Mater. Res.*, **34** (1997) 305.
[7] A. Dey, et al., *Nat. Mater.*, **9** (2010) 1010