

令和 3 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書

昆虫の脚の接着機構の基礎研究と移動体 への実装

令和 4 年 5 月

国立研究開発法人物質・材料研究機構

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、国立研究開発法人物質・材料研究機構が実施した令和3年度「昆虫の脚の接着機構の基礎研究と移動体への実装」の成果を取りまとめたものです。

1. 委託業務の目的

1. 1 研究課題の最終目標

本研究では、陸上も水中も歩行できる昆虫の優れた脚の接着の原理を解明し、その原理に基づく接着性移動体の研究開発を実施する。モデル生物は脚裏の形状が異なる昆虫としてテントウムシ、アリ、キリギリスを挙げ、これらに対し以下の項目を実施する。最終的に昆虫の接着原理を取り入れた接着構造を設計・試作・実装し接着移動体への適用有効性を検証する。

(1) 設計

陸上と水中での昆虫の接着原理の解明（撥水原理の解明）、外形及び内部構造の観察、動作解析、接着原理の一般化を行い設計する。

・設計パラメータの決定

昆虫の脚部及び接着部の形状比の決定。接着部の変形能の数値化。内部構造と可動部の仕組みを明確にし、パラメータ（形状比）を決定。

(2) 試作

材料の選定、親水・疎水表面制御技術と微細加工技術を確立し、先端部分の接着性微細立体構造を試作し、接着性の評価を行う。3Dプリンターによる接着部構造体の試作を行う。

・材料：上記の研究成果で決定した設計パラメータ（変形能）範囲にある材料を選定

・親疎水性：接触角制御範囲 $20^{\circ} \sim 110^{\circ}$

・接着力：検証実験用ドローンの重量(500g)と脚型可動部構造体(100g程度)の重量以上

・可動部構造体：平行・垂直方向の動きが可能なこと。

(3) 実装

試験ロボットへの実装を行い、陸上と水中での接着性移動体への適用有効性を検証する。

・乾燥表面（室内湿度20～60%程度）と濡れた環境（水中）での接着が担保されていること。

・接着と剥離の制御が可能であること。

・検証実験用のドローンについてはドローンの動力を利用し、接着部に掛かる力の方向の制御より接着と剥離が可能なこと。

1. 2 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

(1) 設計(下記の項目の研究結果を基に設計を行う)

(ア)陸上と水中での昆虫の接着原理の解明

昆虫の脚の接着現象は、複数の現象が重なった複合的な現象である。本研究では、接着に主体的に働く原理が何であるかを調査する。

(イ)外形及び内部構造の観察

設計するための昆虫の脚の外形及び微細構造を数値化する。

(ウ)動作解析

昆虫の脚の動きを設計に反映するため、脚全体の動作解析を行う。

(エ)接着原理の一般化と設計を行う。

(2) 試作

(ア)材料の選定

加工のし易さと変形能を考慮した材料の選定を行う。

(イ)接着性微細立体構造の試作

昆虫の毛状構造のように微細でアスペクト比が高く傾斜材料により構成された立体構造を実現するための技術開発を行う。

(ウ)微細立体構造に対する表面改質手法ならびに気体・液中両方で安定な親疎水制御技術の開発

昆虫の足裏の微細毛を模した構造は優れた接着非着能力を発揮することが期待される反面、複雑な立体的微細構造を有するため、人工物で形成した場合、通常のビームプロセスでは任意の場所の表面化学結合状態を改質することが難しい。また、表面改質により親疎水性を制御することも本研究の重要な課題の一つであるが、制御された表面結合状態は気体・液中両方で安定でなければならない。基本となる立体的構造を構成する代表的な材料としてPDMSやポリプロピレン、各種エラストマーを挙げると、これらの材料に汎用性があり、かつ加水分解耐性を有する極薄皮膜が形成されるのが望ましい。これらの問題の解決のため、低級アルコール蒸気を含有した大気圧窒素雰囲気中での真空紫外光照射による表面改質技術を適用し改質条件最適化と親疎水制御性の検証を行う。

(エ)接着性の評価

大気中および水中での接着性評価を行う。

(オ)可動部構造体の試作

可動部は、生物の脚部をモデルとしている。接着しながら歩行する移動体には、接着と剥離を繰り返す仕組みが必要である。昆虫が実際にどのように脚を動かして接着と剥離をしているのか上記(1)で調査(動かすための筋や筋肉の配置と動かし方)、設計し、3Dプリンターを用いて可動部の試作をする。本研究期間内においては、昆虫のように複数の付節を持つ構造を設計し、平面のみならず曲面に対しても接触を可能にするものを目指す。

(3) 実装

(ア)試験ロボットへの実装

試験ロボットは3種類準備する。一つは、上記により試作した接着性微細立体構造を取り付けた昆虫の脚型可動部構造体の検証実験用ロボット、二つ目は、多脚型ロボット、三つ目は小型無人航空機(ドローン)である。

1.3 要素課題に対する実施項目及び体制

(1)設計

下記の項目を(ア～ウ)の研究成果を基に設計を行う。

(ア)陸上と水中での昆虫の接着原理の解明

接着に主体的に働く原理が何であるかを明らかにするため、接触状態及び分泌液の観察、接触界面の相互作用、分泌液の特性について調査する。接触界面の相互作用については、異なる表面エネルギーを持った基板を用意し昆虫の牽引力の違いを力センサーを用いて評価し、接着力と表面エネルギーの関係から接着のパラメータを見つける。高速度カメラを用いて脚裏の接着部分の特徴を観察し、接着・離脱の速度から昆虫の分泌液の粘性への影響を考察する。研究結果を基に接着原理を解明する。水中での撥水については、水底での接触面の動きを下側から高速度カメラで観察し、撥水の原理を解明する。これらの原理に基づく接着体のプロトタイプを製作し、原理の検証を行う。

(イ)外形及び内部構造の観察

外形及び微細構造は、本研究で購入申請の走査型電子顕微鏡に所有のマイクロマンピュレーターを取り付けて観察し、設計パラメータを確定する。内部構造はX線マイクロCTを用いて行い、内部構造の設計パラメータを確定する。

(ウ)動作解析

所有の高速度カメラを用いて脚全体の動作解析を行い可動部の設計パラメータを確定する。

(エ)接着原理の一般化と設計

昆虫の接着のしくみを物理化学的に評価し一般化するとともに、設計に利用できる形にまとめる。

(2) 試作

(ア) 材料の選定

上記(1)で求めたパラメータに対応する材料の選定を行う。

(イ)接着性微細立体構造の試作

レーザー加工により細長い穴の鋳型を形成し、連続転写法により立体構造を試作する。現有の精密位置決め装置と開発した表面改質技術により複雑な形状を形成する。

(ウ)微細立体構造に対する表面改質手法ならびに気体・液中両方で安定な親疎水制御技術の開発

親疎水制御を実現するため、低級アルコール蒸気を含む大気圧窒素雰囲気中での真空紫外光照射による表面改質技術を適用し、立体表面の任意の位置に多座配位したカルボン酸を含むアルキル鎖皮膜を形成する。本手法の各材料表面に対する改質条件最適化と親疎水制御性の検証、ならびに立体構造加工性を検討する。親疎水性評価は、購入申請の液滴接触角測定器を用いて行う。

(エ)接着性の評価

購入申請のフォース検出器を用いて垂直および剪断方向の接着評価を行う。

(オ)可動部構造体の試作

(1)で調査した可動の仕組みを取り入れて設計し、3Dプリンターを用いて可動部の試作をする。昆虫のように複数の付節を持つ構造を設計し、平面のみならず曲面に対しても接触を可能にするものを目指す。試作した脚部の付節の先端には(イ)と(ウ)で製作した接着性微細立体構造のパーツを接着剤で固定する。

(3)実装

実装は試験ロボットに対し実施する。

(ア)試験ロボットへの実装

・検証実験用ロボット：

将来的な実用段階では、観察機器、センサーや発信機などを搭載したロボットへの応用が考えられるが、本研究における検証実験では、大気中、雨中、水中など環境の変化に安定に物質表面に貼り付き移動できるかの検証に特化した仕様の試験機を作製し使用する。本試験機は、アーム、被着基板（水槽）、観察系で構成される。本研究で開発した昆虫の脚型可動部構造体を取り付ける3次元可動アームは外部に特注し（複雑な動きが可能なピッキングロボットを応用した設計）、移動体の脚部の動きを再現する。移動体に装着した昆虫の脚型可動部構造体の接着・剥離による様子は所有の高速度カメラを用いる。汎用性を考え、(2)で開発した接着性微細立体構造を車輪表面に直接接着し、水陸両方を張り付いて移動が可能であるかの検証実験も行う。被着基板は濡れた状態と水中実験の場合は水槽に基板を固定したものを用いる。

・多脚型ロボットへの実装

多脚型ロボットは車輪やクローラでは走破が困難な状況で、現場の状況を調べ、作業を行うことが可能であるが、濡れた環境では足が滑るなどの問題がある。本研究(2)で試作した構造体を購入予定の多脚型ロボットの脚部に接着し、歩行性について検証を行う。

・小型無人航空機（ドローン）への実装：

ドローンは、状況観察や被災者捜索に有力な手法であるが小型であるがゆえにバッテリーの持続時間が短いなどの問題がある。状況観察や被災者捜索は静止した位置での観測も重要であり、

ドローンを付近の高い壁や電柱など任意の場所へ着脱可能にすることで、エンジンが停止できエネルギーの消費を抑え、長時間の観察も可能となることが期待できる。本研究では、所有のドローンに上記(2)で開発した昆虫の脚型可動部構造体を側部または上部の重心位置に取り付け、乾燥雰囲気と濡れた雰囲気における接着性の検証実験を行う。接着と剥離は、ドローンの動力を利用し、接着部に掛かる力の方向の制御により行う。

(4)プロジェクトの総合的推進

これらの要素課題の取り組みは、物質・材料研究機構において全てを実施する。毎週1回プロジェクト会議を行い推進状況を確認し、情報交換を行う。必要に応じて生物学者を交えた意見交換会を行い、プロジェクトの推進に努める。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

研究開始時に設定した (1)設計、(2)試作、(3)実装の研究目標ごとに、達成度を評価した。

(1) 設計

研究目標「設計」の達成度は、100%である。

- 陸上と水中での昆虫の接着原理を解明した。
- 外形及び内部構造の観察を行なった。
- 動作解析を実施した。
- 接着原理の一般化と設計を行なった
- 設計パラメータを決定した。

(2) 試作

研究目標「試作」の達成度は、100%である。

- 材料を選定し、親水・疎水表面制御技術と微細加工技術を確立した。
- 先端部分の接着性微細立体構造を試作し、接着性の評価を行った。
- 3Dプリンターによる接着部構造体の試作を行った。
- 次の目標値を全て達成した。
 - ・材料：設計パラメータ（変形能）範囲にある材料の選定
 - ・親疎水性：接触角制御範囲 $20^{\circ} \sim 110^{\circ}$
 - ・接着力：検証実験用ドローンの重量(500g) と脚型可動部構造体（100g程度）の重量以上
 - ・可動部構造体：平行・垂直方向の動きが可能なこと。

※親疎水性については、目標値を上回る成果が得られた。

(3) 実装

研究目標「実装」の達成度は、90%である。

乾燥表面（室内湿度20～60%程度）と濡れた環境（水中）での接着が担保された。

- ・接着と剥離の制御が可能であることを実験で実証した。これは、多脚ロボットに開発した接着機構を装着し、乾燥表面および濡れた表面での斜面の歩行を実験で実証した。
- ・検証実験用のドローン用いて接着実験に成功した。ただし、剥離実験は今後の課題となった。

※達成度は、乾燥表面と濡れた環境（水中）での接着と剥離の機構を実装用に制作し、制御にも成功すれば50%、多脚ロボットに装着して濡れた斜面での歩行実験まで成功すれば80%、ドローンに取り付けて接着ができれば90%、剥離までできれば100%として評価した。

3. 委託業務における研究の方法及び成果

(1) 設計

要素課題 1 として、「(1) 設計」について研究の方法及び成果について以下に述べる。

(ア) 接着原理の解明

昆虫の脚の接着現象は、複数の現象が重なった複合的な現象である。本研究では、テントウムシの脚裏の接着に主体的に働く原理が何であるかを調査し、分子間力が主体的に作用していることを証明した。これにより被着表面に対する材料選定が可能となった。



図 3.1.ア-1 ガラス基盤上のテントウムシ
(白い部分が脚裏)

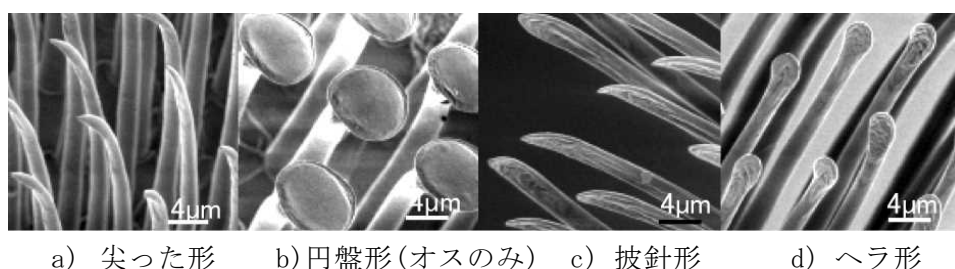


図 3.1.ア-2 ナナホシテントウの脚裏の毛の形状

図 3.1.ア-1は、テントウムシが平滑なガラス基板上を歩行する写真で、白い部分が脚裏（跗節）の接着部分である。脚裏には細長い剛毛があり、先端形状は、a) 尖った形、b) 円盤形（オスのみ）、c) 披針形、d) ヘラ形などがある（図 3.1.ア-2）。

平滑なガラス基板を滑らずに歩行できるのは剛毛の接着力によるが、接着の原因には「分子間力」や、剛毛の表面を覆う分泌液の量によっては「表面張力」や「凝集力」の作用などが考えられる。これまで分泌液の量は測定されておらず、この接着の主要な原因は解明されていなかった。

分泌液層を凍らせて厚さを測定する手法を開発

我々は、テントウムシの分泌液層の厚さ（剛毛と基板の距離）の測定にはじめて成功し、「長距離での分子間力」が作用する範囲であることを確認しました。分子間力は短距離（数ナノメートル）で働くが、高分子の場合には長距離（10 数 nm）でも作用している。測定方法は、ガラス基盤の表面を直径 10~20nm の AuPd 粒子で覆い、テントウムシがガラス基板に脚を置いた状態で分泌液を瞬時に凍結し、脚を除いた表面を冷凍状態のまま Cryo-SEM 顕微鏡で観察して AuPd 粒子が分泌液中に埋もれているかを調べた。

図 3.1.ア-3 (a) に示すように、脚跡（分泌液層）から AuPd 粒子（矢印）が飛び出していることが観察され、分泌液層の厚さは 10~20nm 以下であることを確認した。なお、AuPd 粒子の高さは、脚裏を置く前に原子間力顕微鏡 (AFM) で測定している（図 3.1.ア-3(b)）。図 3.1.ア-3 (c) は、テントウムシがガラス基盤に脚を置いたときの分泌液分布の模式図である。本研究では、剛毛の縁に見られるメニスカス（毛管現象などで曲率を持った面）を含め、脚裏の分泌液層の厚さ分布を確

認している。

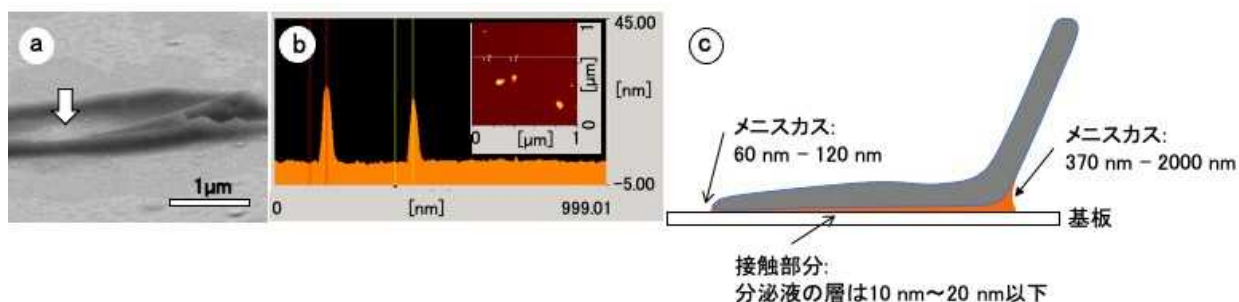
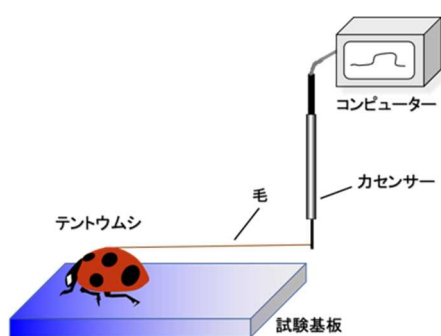


図 3.1.A-3 (a)凍結させた分泌液層、(b)AuPd 粒子の高さ測定、(c)分泌液層の厚さ分布 (模式図)

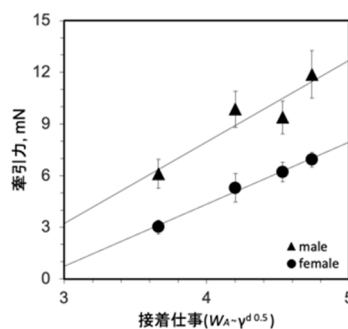
主要な接着の原理の解明

接着の原因の判定には材料科学の「接着仕事 W_A 」の概念を導入した。接着仕事 W_A は、基板の材質で変化する。異なる材質（表面エネルギーの高い順に、シリコンウエハ、ガラス、高分子材料 2 種類）の基板上を、テントウムシが歩く時の「牽引力」を測定した（図 3.1.A-4(a)）。接着力が大きいほど滑りにくく、牽引力が大きくなる。牽引力をもとに接着力を評価した。 W_A と牽引力の関係式で実験結果の相関を調べた（図 3.1.A-4(b)）。この結果より、テントウムシの接着力は接着仕事に相関することが分かり、主要な接着の原因は「分子間力（ファンデルワールス力）」であることが証明された。

分子間力の中でも分散性成分が主であり、極性成分の影響は受けないことも分かった。これは、テントウムシが分散性の高い成分を含む表面により強く付着できることを意味している。植物の葉の多くはワックスで覆われており、分散性成分の高い表面になっている。このためテントウムシは、生息地の植物種に適應できる脚裏を発達させていたと考えられる。



(a) 牽引力実験の概略図



(b) 異なる表面エネルギーの基板上での牽引力。
▲はオス、●はメスのテントウムシ。

図 3.1.A-4 テントウムシの牽引力測定

この成果は、次の論文として発表している。

Naoe Hosoda, Mari Nakamoto, Tadatomo Suga & Stanislav N. Gorb, “Evidence for intermolecular forces involved in ladybird beetle tarsal setae adhesion.”, *Scientific Reports*, 11, 7729 (2021).

<https://doi.org/10.1038/s41598-021-87383-9>

水中歩行実験

脚裏の形状が異なる 3 種類の昆虫（テントウムシ、キリギリス、アリ）の水中歩行の調査を行った。濡れ性の異なる基板を用意し、水中での牽引力を調査した。いずれの昆虫も水中歩行が可能であり、特に疎水性での牽引力は高く、親水性表面では低いことが確認された。テントウムシの脚裏には毛でピンニングされた泡があり、泡の接着と接着性剛毛が直接基板と接しているところ

ろが観察された。水中では泡も接着に寄与していることが確認できた。

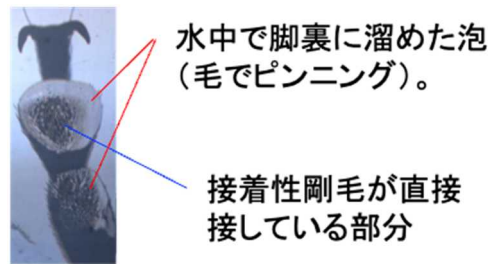


図 3.1.ア-5 水中でのテントウムシの脚の接触部の観察

(イ) 外形及び内部構造の観察

設計するための昆虫の脚の外形及び微細構造の数値化を行った。微細毛の4種類の形状と接触部状態の観察、角度の観察結果から設計に反映することが可能となった。脚裏の接着・剥離を動作する腱の位置がマイクロ X-線 CT による非破壊検査で調査し、動作の設計が可能となった。

跗節を動かす内部構造(腱)を解明

テントウムシの脚を非破壊で内部構造を観察するため、染色後、X線マイクロCTを用いて観察を行った。図3.1.イ-1に跗節の内部を通る腱を矢印で示した。腱は単一タイプであることが分かった。

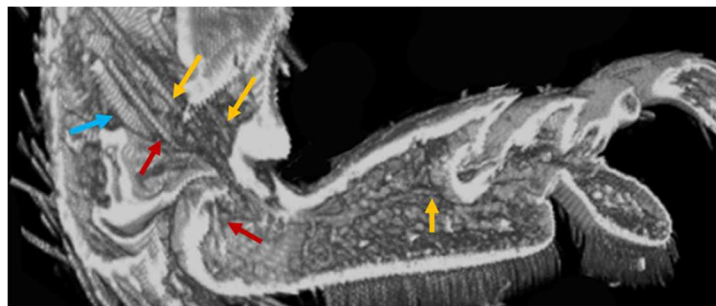


図3.1.イ-1 ナナホシテントウの脚のX線マイクロCT画像。
黄色と赤色の矢印で腱の位置を示した。

(ウ) 高速度カメラによる動作解析

昆虫の脚の動きを設計に反映するため、脚全体の動作解析を行った。跗節・爪の動きを観察し、接着・剥離の動作確認を実施した。これによりロボットへ装着する着脱設計が可能となった。

跗節の動きと接着・剥離の動作解析

ナナホシテントウの跗節や爪が基板上にどのように着脱しているか高速度カメラを用いて動作解析を行った。観察は、跗節の部位(図3.1.ウ-1のT1、T2、CL)の接着・脱離の順番を調査した。この動きは内部構造の筋肉と腱の動きと連動しておりこれらを元に脚部の設計を行った。

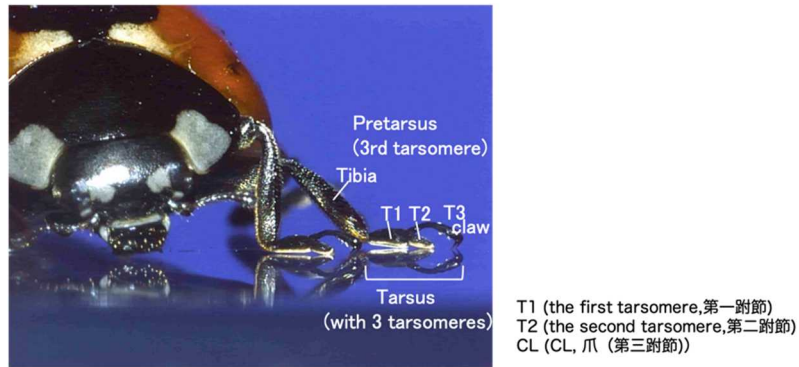


図3.1.ウ-1 着脱の動き。図中T1は第一跗節、T2は第二跗節、T3(CL)は爪を表す。

跗節の動きは、一様ではなく、様々な組み合わせが見られたが最も頻繁な動きは次の通りであった。接着時には、CLとT2がほぼ同時、その後T1の順番、剥離ではCLとT2がほぼ同時、その後T1の順番であった。

(エ) 接着性剛毛の設計

昆虫の接着・剥離の特徴をまとめることで設計に必要なパラメータとしてまとめた。

表3.1.エ-1 接着性剛毛設計に必要なパラメータのまとめ

パラメータ	テントウムシ
長さとの太さの比	19:1
傾斜角度	30~60°
先端形状	a) 尖った形 b) 円盤形 c) 披針形 d) ヘラ形
変形能 (弾性率)	根元: 6.8GPa 先端: 1.2MPa [参考文献: 15]
接着・剥離の特徴	接着強度の異方性を利用 (水平方向では強度は高く、垂直方向では剥離が容易)

(2) 試作

要素課題2として、「(2) 試作」について研究の方法及び成果について以下に述べる。

(ア) 材料の選定

設計の結果をもとに設計パラメータ (変形能) 範囲にある材料を選定した。

根本と先端の材料が同種のタイプでは、PDMS/ポリジメチルシロキサン、PP、アクリル樹脂、L5000、天然ゴム、KE-1600、ACE1000を用いた。

根本と先端の材料が異種のタイプでは、根元にポリプロピレン、先端に天然ゴム、PDMS、アクリル樹脂、L5000を用いた。

(イ) 接着性微細立体構造の試作

毛状構造は、披針型と円盤型の2種類とし、根元部分と先端部分に分けて製作した (図3.2.イ-1)。昆虫の「接着性剛毛設計に必要なパラメータ」をもとに形状比と角度の最適化を行った。根元部分の角度は、40度~90度の範囲で傾斜させた微細穴を加工し、その後先端部分と組み合わせた。これにより、微細でアスペクト比が高く弾性率の異なる材料により構成された立体構造を実現した。

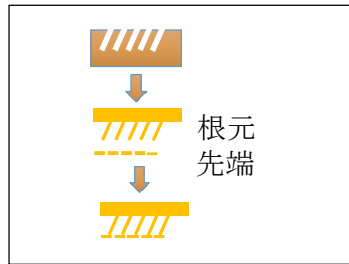


図3.2.イ-1 毛状構造の作成プロセス。根元部分と先端部分に分けて製作した。

(ウ)微細立体構造に対する表面改質手法並びに気体・液中両方で安定な親疎水制御技術開発

メチルグリシン蒸気を含む大気圧窒素雰囲気中での真空紫外光照射による表面改質技術を開発した。これによりポリプロピレン (PP)、天然ゴム (ポリイソプレン、PIP) などの微細立体構造組み立てへの適用が可能となり、加工後の親疎水制御にも成功した。

① 成果要約

昆虫の脚を模倣した接着性移動体への応用を企図し、柔軟性と加工性に優れた有機材料や配線金属の間の異種材料大気圧低温直接接合を達成するための材料表面改質技術を確立した。異種材料表面に親疎水性制御が可能な極薄架橋層を形成し、特に、経時的な加水分解劣化が懸念される有機材料表面においては疎水性を維持したままで接合強度を獲得するための構造を、MG-VUV 手法で創製した。MG-VUV 手法では、霧化した MG 溶液を含む窒素雰囲気中で VUV 光を照射して得られるラジカル種的作用により、末端にのみ接合に資する親水性官能基を有する疑似疎水性架橋層を形成できる。X線光電子分光法 (XPS) の結果は、架橋層の成長が蒸気密度と VUV 照射時間の積 (すなわち吸着等温挙動) で調整可能であることを示した。また、透過型電子顕微鏡観察では異種材料間の良好な密着が確認された。

② 背景(検討内容の必然性):

昆虫の脚を模倣した接着性移動体、特にロボット応用においては、軽量で生体毒性が低く、かつ化学的に安定した有機材料を組み合わせる必要があるほか、配線金属などとも安定に接続することが求められる。しかし、化学的に安定な有機材料は混和性が低いため一般的な成形加工がしにくい傾向があり、“接合”によるハイブリッド化が必須である。さらに、工業分野横断的なプロセス適用性や環境負荷の観点から、このようなハイブリッド接合は厚い接着層や高温、真空雰囲気を使用せずに実施されなければならない。代表的な材料としてポリプロピレン (PP)、天然ゴム (ポリイソプレン、PIP)、Cu は、このような複合体を形成する典型的な材料で、かつ大気圧低温直接接合が困難とされてきた材料である。Si ゴム系材料も汎用的な材料であるが、これらについては過去の研究で接合実績が報告されているため本報告では記述しない。PP、PIP、Cu の接合については、過去の研究で、プライマーやビーム衝撃による表面親水化ならびに接着層の形成に基づく方法が数多く報告されている[1-3]。反面、親水化された表面ならびに接着層は、接合雰囲気や搬送中の親水性吸着物層の形成を回避できず、経時的な加水分解反応により界面信頼性を低下させる懸念がある。したがって、大気圧低温直接接合における架橋層の構造は、末端にのみ接合に寄与する親水性官能基を有し、架橋層全体的には疎水性を示す必要がある。このために、以前の研究で開発した蒸気支援真空紫外線 (V-VUV) 表面改質法を応用する。V-VUV 手法は、架橋形成能を有する溶剤蒸気を含む窒素雰囲気中で VUV 照射を施すことでラジカル種を形成し、無機・有機材料を問わずに極薄架橋層を形成するというものである[4、5]。これらの架橋層は、低温加熱時の脱水縮合により強固な共有結合を生成する。

当初の計画では、疎水性架橋を形成するためにアルコール蒸気を利用する予定であっ

たが、初期的検討の結果、本検討ではより生体毒性が低く、疎水性の CH₂ 鎖の伸長に効果的なメチルグリシン溶液（以下 MG-VUV 手法）を主に採用した。この手法のプロセス条件最適化と有効性実証のために、まず架橋層の形成挙動を X 線光電子分光法（XPS）で明確にした。続いて、特に PP-PIP と PP-Cu の組み合わせで接合実験を行い、界面構造を透過電子顕微鏡（TEM）および電子エネルギー損失分光法（EELS）で分析した。

③実験方法

MG-VUV 表面改質手法

図 3.2.ウ-1 (a) に MG-VUV 手法の概略を示す。MG 蒸気は超音波アトマイザで微細霧化され、高純度窒素ガスと混合し目的とする体積湿度 (kg/m³) を得る。表面改質を施す試料をその雰囲気中に静置し、VUV（波長 172nm）を照射することで以下の表面改質効果を得る。(a) 通常の光表面洗浄、(b) H ラジカルによる自然酸化物の部分的還元、(c) b により露出した陽イオンサイトへの他のラジカル種の吸着反応による架橋層形成。c において、溶液が水であれば母材の水和物が、低級アルコールであればカルボキシレート層が形成される。本検討では MG を用いるので、図 3.2.ウ-1 (b) に示すように、O-H（微量ではあるが N-OH も）を末端に有する C-H 鎖が伸長することが期待される。MG-VUV 手法の特長は、ラジカル種の利用することにより、従来の光洗浄では改質が困難であった立体構造の影部分にも架橋形成が可能と考えられることにある。架橋形成後は、材料表面同士を常温で接触させ、その後 100℃以下の低温加熱を施し、架橋間での脱水縮合による強固な共有結合形成を得る。架橋形成が活性基へのラジカル種の吸着等温挙動により支配されると考えられるため、材料表面への吸着量として代替可能で、かつ工業的に利用しやすいパラメータとして、VUV 照射時間と MG 蒸気体積密度の積を露出量 (Exposure、E、単位 s·kg/m³) と定義して用いた。

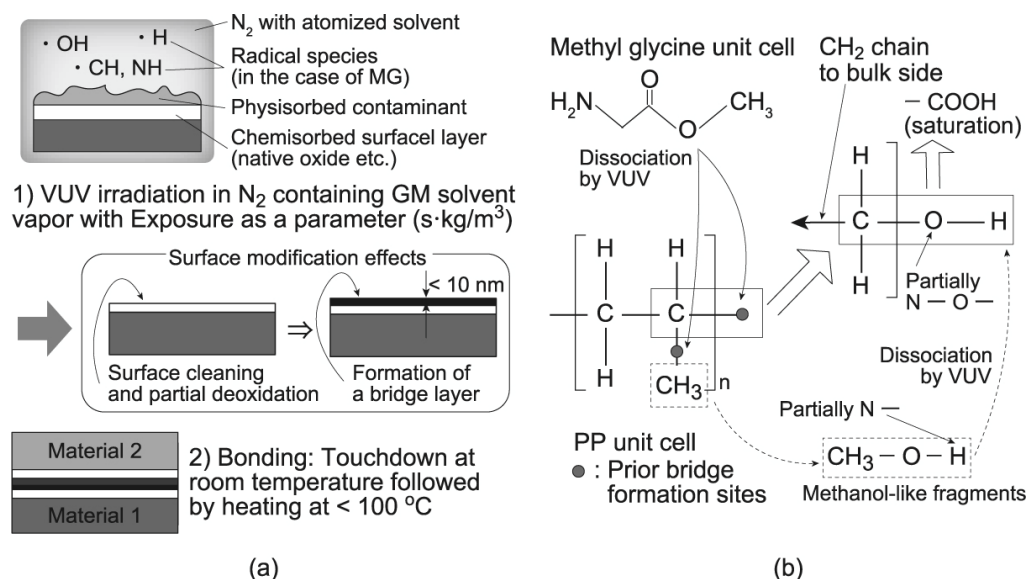


図 3.2.ウ-1 (a) MG-VUV 手法の概略。(b) MG-VUV 手法により形成が期待される架橋層の構造。固相低温大気圧接合が特に難しい PP を例に上げ描画。

試料ならびに実験装置

PP と PIP 試料については、2mm 厚の polypropylene isotactic 板材ならびに 0.2mm 厚の cis-1, 4-polyisoprene 低硫化シートをそれぞれ 10 × 10 ならびに 20 × 20 mm² のサイズに調整して用いた。当初の研究計画には含まれていなかったが、ロボット等への応用を企図した配線材料として採り上げた Cu については、化学的機械的研磨を施した Cu 薄膜を Si チップ上に形成して用いた。柔軟性のある PIP 以外の試料については、常温での表面間の機械的接触面積を十分に確保し、

表面の化学結合状態が接合性に及ぼす影響のみをピックアップするために、平均表面粗さが 10 nm 以下になるように研磨した[6]。接合実験を行う装置は、XPS(ULVAC ESCA 1600)、VUV 照射室、およびフリップチップボンディング室が接続された構造を有し、表面改質前後の化学結合状態を in-situ で観察できる [4-7]。

XPS 分析

本報告では、特に PP 表面に対する疑疎水性架橋形成の実証に関して述べる。最初に、架橋層の成長挙動を、異なる露出量の値で得られた C1s と O1s の結合スペクトルをカーブフィッティングすることによって評価した。C1s スペクトルは、MG-VUV 手法で想定される生成物に基づき、5 つのピークに deconvolution された：C-N (および/または有機汚染物質)、C-O (アルコール構造)、C-C、C-H、および C-OH。同様に O1s スペクトルは、N-O (および/または有機汚染物質)、C-O (アルコール構造)、O-H、および C-OH の 4 つのピークにデコンボリューションされた。XPS 測定において結合エネルギーの絶対値は試料表面の調整方法や試験環境等によって大幅に異なる傾向があるため、デコンボリューションはピーク間のギャップ (結合状態間でのエネルギー差) を固定して実施した。次に、本来マトリックス内に酸素を含まない PP 表面での酸素原子濃度の上昇は架橋層の形成に起因するため、C1s に対する O1s の原子濃度比から MG-VUV プロセスの最適条件を決定した。原子濃度比の値を各表面 3 点で測定し、データを吸着等温関数にフィッティングして、架橋層の成長が表面の活性サイトに衝突するラジカル種により支配されているかどうかを確認した。フィッティングの際は、次式に示す相関係数が 0.9 よりも高くなることを合格条件として数式内の係数を決定し、一定の反復計算後に 0.9 以上に収束しない場合はフィッティング失敗とみなした。

$$R = \sqrt{1 - \frac{\chi^2}{\sum_i \sigma_i (y_i - y_a)^2}}, \quad \chi^2 = \sum_i \left(\frac{y_i - f(x_i)}{\sigma_i} \right)^2 \quad (1)$$

ここで、 i はデータの番号、 $f(x)$ はフィッティングする関数、 x 、 y 、 y_a 、 s はそれぞれ実測データ (x 、 y)、平均値、ならびに標準偏差である。

④ 接合実験と接合性の検証

MG-VUV 表面改質を施された試料はその後常温で 40kgf の接合荷重で接触され、接触後に 80 - 90°C に加熱され、600s 保持された。理論上は MG-VUV 手法に接触荷重は不要であるが、低温で平坦な固相表面どうしを機械的に接触させるために、ある程度の荷重を印加して表面間の傾きを吸収する必要があった。また、加熱保持温度も、試料を設置したステージ下に設置されたセラミックヒーターによる加熱温度が均一になるために必要なものであり、装置依存性の値である。特に PP - PIP の組み合わせでの接合達成後は、TEM/EELS (Tecnai G2 F30) 分析と引張試験が実施された。PP - PIP 接合体の TEM 観察試料は、イオンビーム加工によるダメージを防ぐために凍結マイクロトームの機械的切削により作成された。

⑤ 結果と議論

MG-VUV 表面改質プロセス条件の最適化

図 3.2.ウ-2(a) に異なる露出量条件下で MG-VUV 表面改質を施した PP の C1s と O1s スペクトルを示す。それぞれのスペクトルは、架橋層の成長に特有の主要なデコンボリューションピーク (C1s に対しては C-C、O1s に対しては O-H) の強度で正規化され、化学結合状態の違いが強調されるようにしている。これらのピークのエネルギーギャップを 図 3.2.ウ-2 (b) に示す。図から、C1s スペクトルでは、C-H および C-OH の強度が、吸着反応が飽和するまでは露出量に付随して増加したことが示されている。同様の挙動が O1s の C-OH 強度でも観察され、当初目的としていた、C-H 鎖の末端に親水性官能基が配置されている構造の架橋形成が示唆されている。図 3.2.ウ-2(c) は、C1s に対する O1s の原子濃度比を示している。各プロットは 3 点のデータ平均値を表し、エラーバーは測定値の範囲を示している。フィッティングには、拡張 Freundlich 等

温曲線式を用いた。これは、拡張 Freundlich 式が、比較的低濃度の気体分子の、一定の反応サイト数を有する固体表面に対する吸着を表現する式として用いられるからである。式は次のように与えられる。

$$y = a \cdot x^{b \cdot x^{-c}} \quad (2)$$

ここで、 x は露出量、 y は原子濃度比、 a 、 b 、 c は任意の係数である。露出量 $E = 0$ のときは架橋形成が無いと過程し、曲線は原点に外挿されている。MG-VUV 処理を施していない表面のデータについては、初期吸着分子層の情報が含まれているため、回帰処理には用いなかった。結果、PP 表面に対しては、 $R=0.912$ でそれぞれ $a = 0.0320$ 、 $b = -0.8921$ 、および $c = -0.1229$ の値でフィッティングができ、原子濃度比と拡張 Freundlich 式の間的良好な相関を示した。これは、表面に衝突するラジカル種の数が増え、架橋層の成長をもたらす、吸着が飽和するとき架橋層の成長が最大になったことを示している。この観点から、PP 表面に最適な値は約 $E=0.4$ と決定された。同様の挙動が PIP と Cu で観察され、飽和 E 値はそれぞれ約 0.1 と 0.6 であった。すべてのサンプルは、これらの最適条件で、純水に対し約 120° の静的接触角を示した。

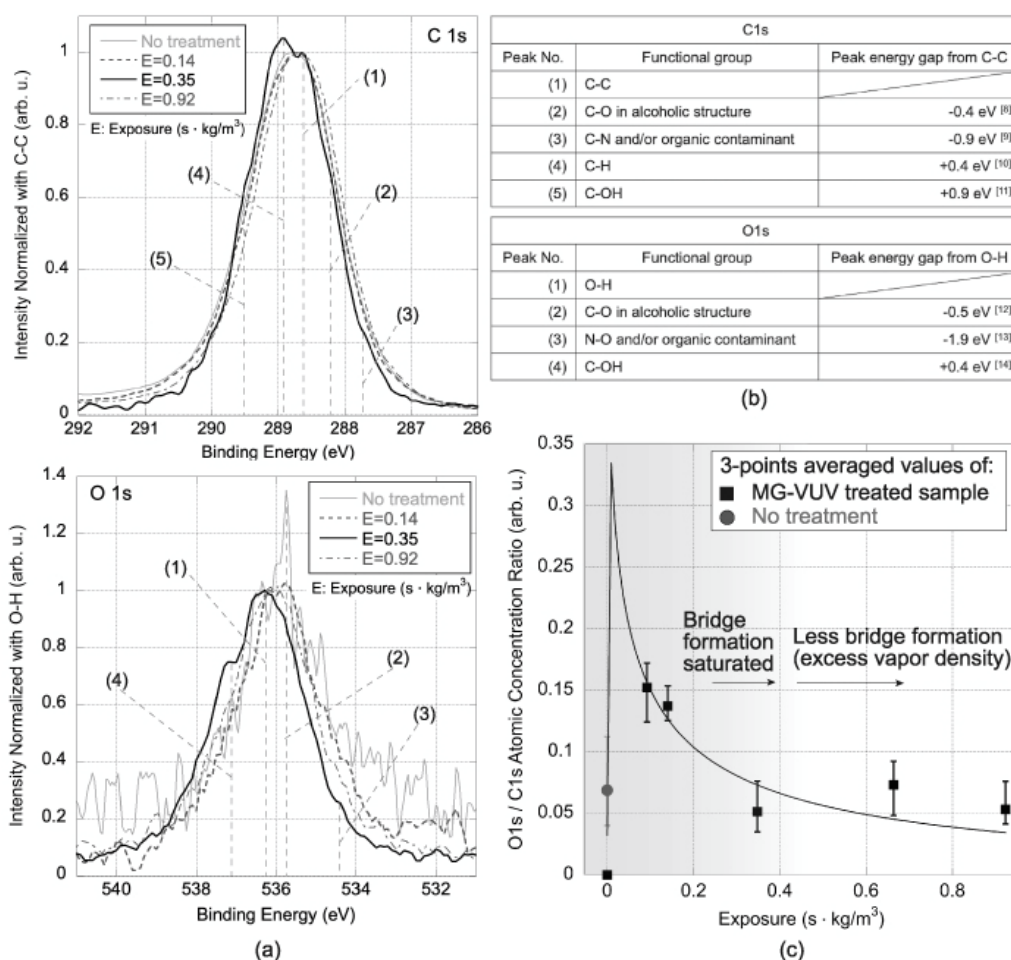


図 3.2.ウ-2 (a) MG-VUV 表面改質を施した PP 表面の異なる露出量条件下での C1s と O1s。 (b) C1s の C-C および O1s の O-H ピークからのピークギャップの値。これらの値は PP および想定される架橋層に類似した構造を有するポリマーやアルコール性物質に関する先行研究から導出された。 (c) C1s に対する O1s の原子濃度比の変化。

接合実験と接合性の検証

図 3.2. ウ-3 (a) に PP - PIP 接合界面の TEM 像を示す。界面には有意に視認できるボイドや厚い中間層は含まれず、直接接合が達成されている様子が観察された。一部 PIP から PP 方向に拡散しているナノサイズの粒子は、エネルギー分散型 X 線分析により、Si 添加剤を含む PIP のナノクラスターであることが確認されている。図 3.2. ウ-3(b) は、PP の EELS O-K エッジスペクトルを示している。EELS スペクトルは、接合界面近傍のポイントと、界面から十分に離れたバルク PP 領域のポイントの 2 点で測定された。接合界面近傍の測定点の走査型 TEM 画像を共に示す。TEM 試料の作成後観察までに一般大気中に暴露されたことで、バルク領域にも少量の酸素が存在しているが、接合界面では明確にバルク領域より酸素強度が上昇している。PP および PIP の本来の構造には酸素が含まれていないことから、形成された架橋を介して接合が達成されたことが傍証されたといえる。また、接合された PP - PIP 試料は、図 3.2. ウ-4 に示すように、引張試験で PIP が凝集破壊を呈した。見かけの破断面積で破断強度を除いた接着強度は $3 - 5 \text{ N} / \text{mm}^2$ で、この値は通常の PIP フィルムの物性値よりやや小さい。しかし、強度試験中に PIP が延展し、一部は破断せず対向試料表面に残留しているため、この接合体の実際の接合強度は測定結果より大きいと考えられる。PP - Cu 接合界面においても、PP の母材内での破断挙動が観察された。これらの結果より、MG-VUV 手法で得た疎水性表面どうしの低温大気圧接合で、十分な強度が獲得可能であることが示唆された。

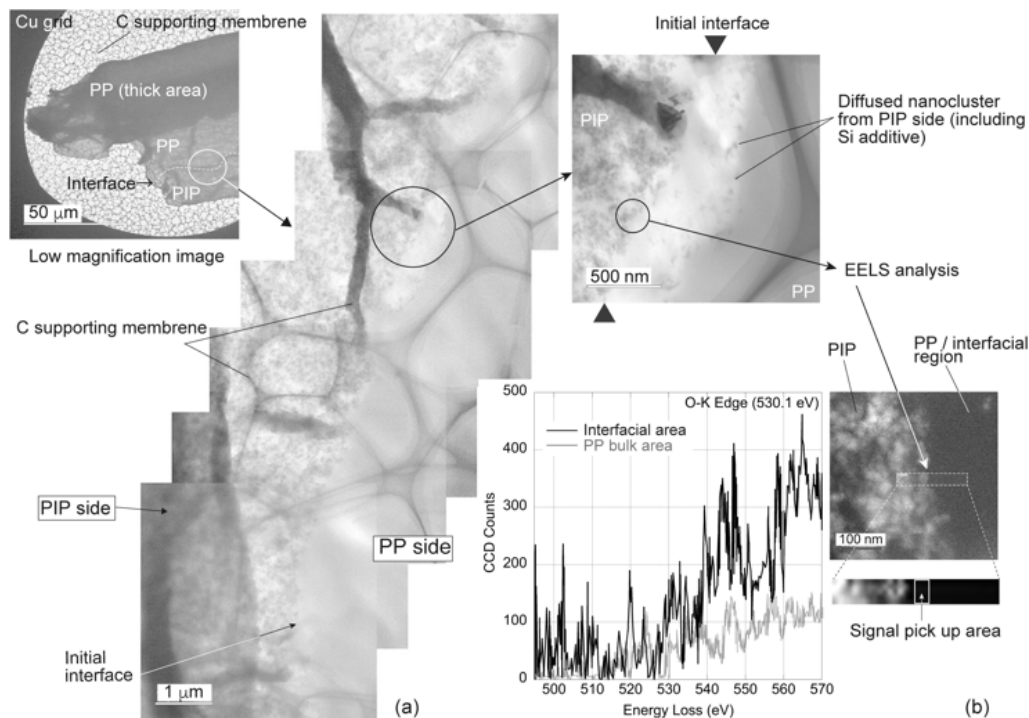


図 3.2.ウ-3 (a) PP - PIP 接合界面の TEM 像。(b) 接合体の PP 上における EELS O-K edge スペクトル：界面近傍ならびに PP バルク領域内の比較。

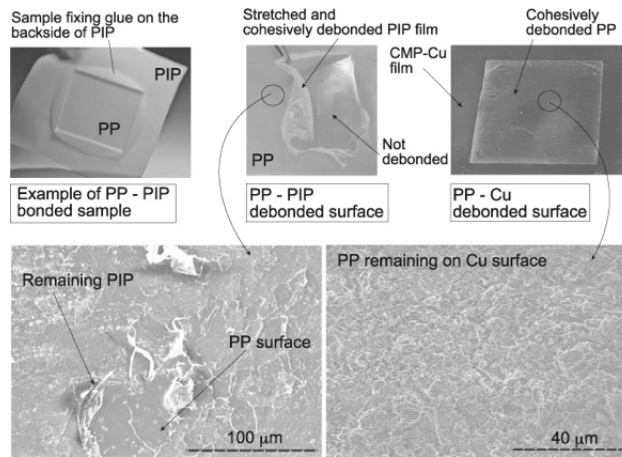


図 3.2.ウ-4 PP - PIP および PP - Cu 接合体の引張試験後の破断面拡大図。

⑥結び

化学的に安定で、表面を疎水性に維持したまま十分な固相接合性を獲得することが困難な PP や PIP、ならびに配線金属である Cu などについて、MG-VUV 手法を用いて大気圧低温接合を実現した。本手法では、MG 溶液を利用した窒素雰囲気での VUV 照射によりラジカル種を生成させ、初期汚染物質の除去・自然酸化物の部分的な還元・ならびに末端にのみ親水性官能基を有する疎水性のアルキル鎖を成長させた。XPS 解析から、架橋層の形成挙動は露出量 ($s \cdot kg / m^3$) をパラメタに拡張 Freundlich 等温吸着式で表現することができることが明らかになり、PP、PIP、および Cu サンプルに対してそれぞれ約 0.4、0.1、および $0.6 s \cdot kg / m^3$ の最適化された条件で、PP サンプルは PIP および Cu に良好に接合されたことが TEM、EELS、および引張強度試験結果から示唆された。

この成果は、次の論文として発表している。

Akitsu Shigetou, Naoe Hosoda, “Low temperature direct hybrid bonding of polypropylene to natural rubber and Cu by methyl glycine vapor-assisted vacuum ultraviolet (MG-VUV) method without vacuum”, *materials letters*, 323, No. 132499, 2022 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132499>

(エ)接着性の評価

試作した毛状構造の接着性評価をフォース検出器を用いて行った。ポリジメチルシロキサンの試作毛状構造 (90度タイプ) では、大気中で808g~2027gの強度が得られた。接着力は、被着基板の表面自由エネルギーに依存し、テントウムシと同様に主要な接着力が分子間力であることも分かった。他の材料については、ロボットに実装し接着性の評価を行った。

(オ)可動部構造体の試作

可動部は、生物の脚部をモデルとしている。接着しながら歩行する移動体には、接着と剥離を繰り返す仕組みが必要である。昆虫が実際にどのように脚を動かして接着と剥離をしているのか上記「(1) (イ) と (ウ) 」で調査 (動かすための筋や筋肉の配置と動かし方)、設計し、3Dプリンターを用いて可動部の試作をした。昆虫のように複数の付節を持つ構造を設計し、平面のみならず曲面に対しても接触を可能にすることに成功した。

テントウムシと同様の着脱動作の実現に成功

「(1) (イ) 外形及び内部構造の観察」の結果をもとに設計を行った。図は設計した脚部の概略図である。脚部は脛節 (Tibia)、跗節 1 (T1)、跗節 2 (T2) から構成されている。

跗節動かすための腱は、図のように配置し、関節部分は単純化しピン関節を適用した。

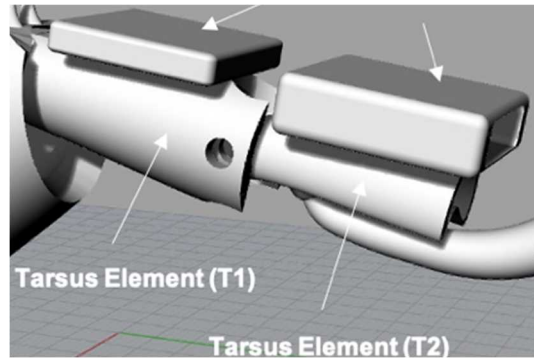


図3.2.エ-1 簡略化したテントウムシ脚部の設計図

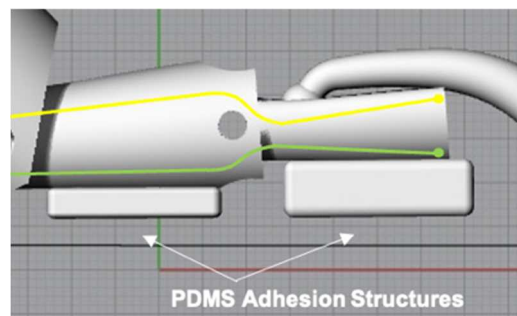


図3.2.エ-2 腱の配置

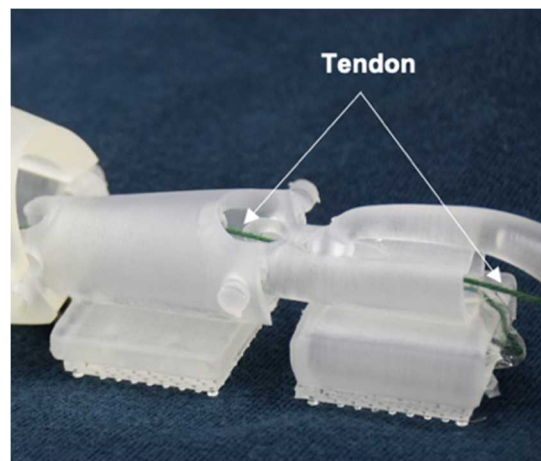


図3.2.エ-3 3Dプリンターにより試作した脚部。
T1とT2の底部に試作した毛状構造を設置した。

(3)実装

要素課題3として、「(3)実装」について研究の方法及び成果について以下に述べる。

まず、乾燥表面と濡れた環境(水中)での接着と剥離の機構を実装用に制作した。製作した機構の着脱性能を調べ、多脚ロボットに装着した。(図 3.3-1)

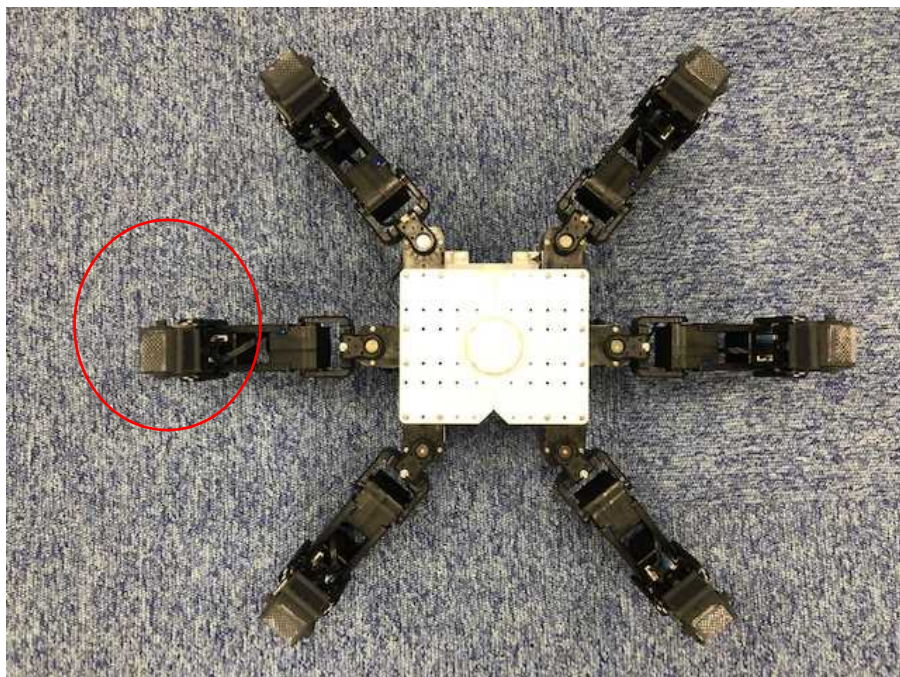


図 3.3-1 多脚ロボットへの接着機構の装着

歩行試験は、乾燥表面と濡れた環境について、平面と斜面で行った。

- ・平面における、乾燥表面（室内湿度 20～60%程度）での歩行
- ・平面における、濡れた環境での歩行（図 3.3-2）
- ・斜面における、乾燥表面（室内湿度 20～60%程度）での登坂（図 3.3-3）
- ・斜面における、濡れた環境での登坂

傾けたアクリル板上の登坂については、斜面での歩行（登坂）が計画時に想定していなかった成果であり、開発した接着機構の有効性と発展性を示すものとなった。

さらに、ドローンに装着した実験では、ドローンの上部に接着機構を設置し天井面へ接触させ接着に成功した。エンジンを停止し落下しないことを確認した。当初、予定していた剥離機構を持つ可動部構造体をドローンへ装着し、ドローンの動力を利用して着脱する実験は、可動部構造体に別途直進導入モーターを用いて腱を操作し剥離動作することはできたものの、ドローンに装着しドローンの動力を利用して剥離するという目的を達することができなかった。これを解決するには一部設計変更（腱を動かす機構の設計変更）が必要であることが分かった。

飛行体への応用については、今後の予定として新たな開発プロジェクトを推進したいと考えている。

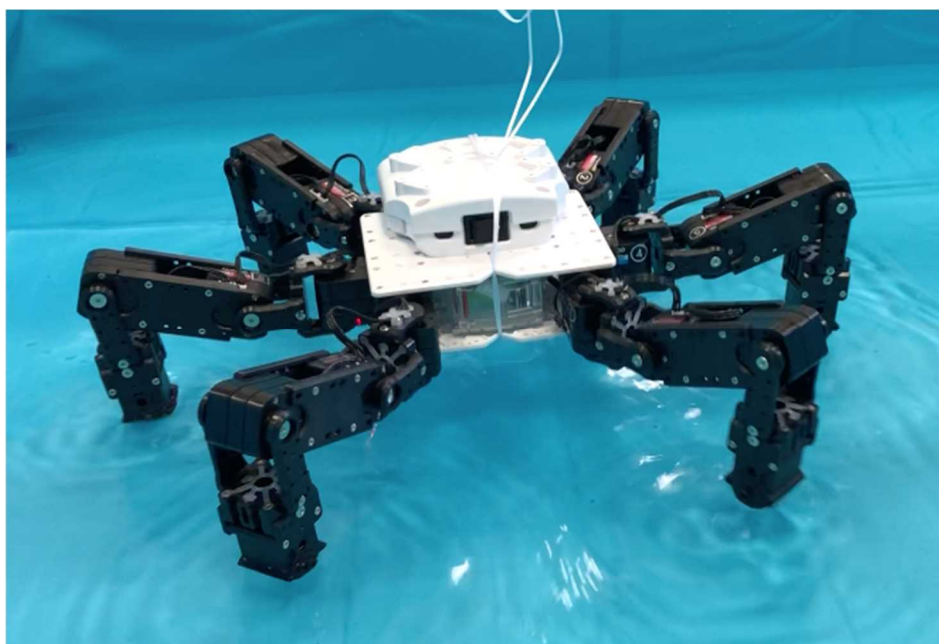


図 3.3-2 多脚ロボットの濡れた環境（水中）での歩行実験



図 3.3-3 多脚ロボットの濡れた環境（水中）での歩行実験

参考文献

- [1] H. Takagi, K. Kikuchi, R. Maeda, T.R. Chung, T. Suga, Surface activated bonding of silicon wafers at room temperature, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 2222-2224. <https://doi.org/10.1063/1.115865>.
- [2] C. Mandolino, Polypropylene surface modification by low pressure plasma to increase adhesive bonding: Effect of process parameters, *Surface and Coating Technology.* 366 (2019) 331-337. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.047>.
- [3] J. H. Ku, I. H. Jung, K. Y. Rhee, S. J. Park, Atmospheric pressure plasma treatment of polypropylene to improve the bonding strength of polypropylene/aluminium composites, *Composites Part B: Eng.* 45 (2013) 1282-1287. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.06.016>.
- [4] H.W. Yang, C.R. Kao, A. Shigetou, Fast Atom Beam- and Vacuum-Ultraviolet-Activated Sites for Low-Temperature Hybrid Integration, *Langmuir.* 33 (2017) 8413-8419. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02010>.
- [5] G. Yamada, A. Shigetou, Direct bonding of polymers by means of vacuum ultraviolet, *J. Adhes. Soc. Jpn.* 52 (2016) 101-106.
- [6] J.A. Greenwood, K.L. Johnson, E. Matsubara, A surface roughness parameter in Hertz contact, *Wear.* 100 (1984) 47-57. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(84\)90005-X](https://doi.org/10.1016/0043-1648(84)90005-X).
- [7] T. H. Yang, C. R. Kao, A. Shigetou, Organic-Inorganic Solid-State Hybridization with High-Strength and Anti-Hydrolysis Interface, *Sci. Rep.* 9, 504 (2019) 1-12. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37052-1>.
- [8] X. D. Peng, M. A. Barteau, Spectroscopic characterization of surface species derived from HCOOH, CH₃COOH, CH₃OH, C₂H₅OH, HCOOCH₃, and C₂H₂ on MgO thin film surfaces, *Surf. Sci.* 224 (1989) 327-347.
- [9] (in Japanese) K. Arikawa, Case of UV cleaning by excimer lamp, *J. The Surf. Finishing Soc. of Japan*, 69 (2018) 29 - 34.
- [10] S. Akhter, X. L. Zhou, J. M. White, XPS study of polymer/organometallic interaction: trimethyl aluminum on polyvinyl alcohol polymer, *Appl. Surf. Sci.* 37 (1989) 201 - 206.
- [11] B. Couturaud, A. M. Bondia, C. Faye, L. Garrelly, A. Mas, J. J. Robin, Grafting of poly-L-lysine dendrigrafts onto polypropylene surface using plasma activation for ATP immobilization - Nanomaterial for potential applications in biotechnology, *J. Colloid and Interface Sci.*, 408 (2013) 242 - 251.
- [12] G. A. Attard, K. Chibane, H. D. Ebert, R. Parsons, The adsorption and decomposition of methanol on Pt (110), *Surf. Sci.* 224 (1989) 311 - 326.
- [13] C. D. Batich, D. S. Donald, X-ray photoelectron spectroscopy of nitroso compounds: Relative ionicity of the closed and open forms, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2758 - 2761.
- [14] Y. Hu, H. Yu, Z. Yang, Q. Ke, The surface chemical composition effect of a polyacrylic acid/polyvinyl alcohol nanofiber/ quartz crystal microbalance sensor on ammonia sensing behavior, *RSC adv.* 8 (2018) 8747 - 8754.
- [15] H. Peisker, et. al, *Nature Communications*, 2013, (DOI: 10.1038/ncomms2576 | www.nature.com/naturecommunications)

4. 委託業務全体の成果

4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

本研究では、開発した接着機構で乾燥表面と共に濡れた環境（水中）で滑らずに歩行することを目標としていた。検証実験において、平面での歩行だけでなく、新たに斜面を登らせる実験を実施したところ濡れた坂道でも滑らずに登ことに成功した。

4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

本研究では、昆虫の歩行が着・非着（接着と剥離）の繰り返しであることに着目して、開発した接着機構を移動体へ実装することに成功した。一方、持続可能社会の実現のためにリサイクルの促進が求められているが、強力な接着がリサイクルの妨げになることが課題となっている。このため、本研究で開発した接着機構をモノづくりに応用することにより、リサイクル時の分別（剥離）を踏まえて接着を設計する新しい接着技術として活用される可能性がある。

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

本研究の成果は、これまでに論文3報を発表している。この中には、インパクトファクターの高い学術雑誌への掲載が含まれている。

また、研究内容を紹介したレビュー・ペーパーでは、スマートプロセス学会において「Best Review paper賞」を受賞した。

さらに、執筆中の論文を加える計画である。

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

本研究の実施にあたり、生物に関する分析ではこれまで長年に渡りバイオミメティクス分野の研究に取り組んできたノウハウが活用された。このため、グループが保有する特殊な測定装置と、グループ独自のノウハウを活用することが出来、効果的効率的な研究の推進が出来た。

これらの環境は、研究機関の長年の取り組みにより実現できたもので本委託業務の推進にあたり大いに活用することができたと考えている。また、研究機関では本委託業務の成果の発信にも協力的で、今後も必要に応じて研究機関の情報発信やメディアとの連携により必要な広報活動への協力が期待できる状況にある。

研究実施体制では、要素課題の研究開発で必要となる特殊技能を持つ多様な研究業務員を参画させることができ、困難と思われる微細構造の試作や検証実験に成功することが出来た。多様な研究業務員を有機的に機能させるため、ミーティングを密に行い、特に要素課題2（試作）と要素課題3（実装）を上手く連携させるマネジメントが出来た。

5. 2 経費の効率的執行

本研究では、設計・試作・実装の3つの要素課題に取り組んだが、研究の推進に必要な分析や加工にあたり研究機関の仕組み（加工サービス、分析サービス、など）を有効に活用することができ、経費の効率的な執行に有用であった。また、モデル生物の入手にあたっては研究グループのメンバーで採集を行っており、昆虫の生態についてフィールドでの知見を深めるとともに無駄のない経費の執行に繋がったと考える。

6. まとめ、今後の予定

本研究の最も重要な成果は、濡れていても滑らない接着機構を開発し、ロボットに実装して濡れた環境での歩行を検証したことである。

(1) 設計

本研究では、陸上も水中も歩行できる昆虫の優れた脚の接着の原理を解明し、その原理に基づく接着性移動体の研究開発を実施した。モデル生物は脚裏の形状が異なる昆虫としてテントウムシ、アリ、キリギリスについて、生物に関する分析を行った。解明した接着のメカニズムをもとに、人工的な接着機構を「設計」した（要素課題1）。

(2) 試作

この設計をもとに接着性微細構造の「試作」を行い、テントウムシの動く仕組みを取り入れることで着脱が可能な接着機構を試作することができた（要素課題2）。

(3) 実装

開発した接着機構をロボットに装着して「実装」実験を行った（要素課題3）。多脚ロボットを用いて、乾燥表面での歩行（着脱の繰り返し）に成功した。さらに、濡れた環境（水中）での歩行に挑戦し、滑らずに歩行させることに成功した。これは当初の目的を達成する画期的な成果といえる。

検証実験では、歩行環境を平面から坂道に発展させ、乾燥表面での登坂試験に成功し、さらに濡れた環境での登坂試験にも成功した。これは当初の研究目標以上の進展といえる。

今後の予定としては、多脚ロボットの歩行に加えて、飛行体（ドローン）への適応性について研究開発を推進したいと考えている。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	3件
学会発表	5件
展示・講演	該当なし
雑誌・図書	1件
プレス	1件
その他	1件

(2) 知的財産権等の状況

該当なし

(3) その他特記事項

該当なし