

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	Dang Huy Hiep
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・② 項該当		
論文題目			
<p>Fabrication of paper-based microfluidic devices using a laser beam scanning technique</p> <p>(レーザービーム走査法を用いたペーパーマイクロ流体デバイスの作製)</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	石坂 昌司	
審査委員	教 授	井上 克也	
審査委員	教 授	水田 勉	
審査委員	教 授	中島 覚 (自然科学研究支援開発センター)	
〔論文審査の要旨〕			
<p>マイクロ流体デバイスは、分離・精製・検出の一連の化学分析の操作を微細な流路を用いて集積したものである。マイクロ流体デバイスの作製には、ガラスやポリマーを基板材料として用いることが一般的であったが、2007年にハーバード大学の Whitesides らは、フォトリソグラフィーの手法を用いて紙に親水性の流路を作成し、紙をベースとしたマイクロ流体デバイスを提唱した。以来、ペーパーマイクロ流体デバイスは、低コストで可搬性に優れた分析ツールとして注目を集めている。半導体加工技術であるフォトリソグラフィーは、フォトマスクを介して露光する煩雑な工程が必要であるため、より簡便なペーパーマイクロ流体デバイスの作成法が考案され、これまでに様々な方法が提案されてきた。特に、レーザービームを光源として用いる作成方法は、フォトマスクを必要とせず、直接、紙にマイクロチャネルを作成できるという利点を有する。これまでに、レーザービームを用いたペーパーマイクロ流体デバイスの作成には、次の2種類の方法が報告されている。1つは、親水性の紙にレーザー光を照射し、光重合によって疎水性バリアを形成しマイクロ流路を作製する方法である。この方法では、レーザー光照射部分のみが疎水的となるため、流路からの試料溶液の漏れが発生しやすい弱点を有している。そこで、紙全体を疎水性とし、レーザー光が照射された部分のみを親水性に変化させ、マイクロ流路を形成する新たな方法が提案された。Ziaie らは、シリコンコーティングされた疎水性の紙(クッキングシート)に炭酸ガスレーザーからの赤外光を照射し、シリコンと空気中の酸素との化学反応を誘起し、マイクロ流路を作製した。この方法は、表面にシリコンコーティング材を有する特殊な紙にしか適応できない上に、レーザー光の照射部分が完全に親水的にならない欠点を有している。このような背景のもと、本論文の著者は、汎用性の高いペーパークロマトグラフィー用のろ紙を用いて、レーザービーム走査法を駆使した、新規なペーパーマイクロ流体デバイスの作製方法を提案した。</p> <p>ペーパークロマトグラフィー用のろ紙はセルロース繊維で構成されており、セルロースはヒドロキシル基を有しているため、親水性である。先ず紙全体を親水性から疎水性へと変化させるために、セルロースのヒドロキシル基とオクタデシルトリクロロシラン (OTS)</p>			

とのカップリング反応を行った。OTS 処理前の紙に水滴を滴下すると、水滴は完全に濡れ広がるのに対し、OTS 処理後の紙の場合には、水滴の接触角は約 140 度となり、疎水性であることが確認された。シリルエーテル結合は酸加水分解反応によって切断できることが知られている。そこで、本論文の著者は、光を照射するとプロトンが発生する化合物（光酸発生剤）に着目し、レーザー光照射部分を親水性に変化させ、マイクロ流路を作成する方法を着想した。まず、著者は、この実験アイデアが実現可能であることを確かめるために、OTS 処理紙に、カチオン重合の光重合開始剤として使用されるトリアリールスルホニウム塩誘導体を浸漬させ、キセノンランプの光を紙全体に照射する実験を行った。水滴の接触角の光照射時間依存性を計測したところ、光照射時間の増加に伴い、水滴の接触角は 140 度から徐々に減少し、50 分後には 0 度となった。つまり、光酸発生剤存在下で OTS 処理紙に光照射を行うことで、疎水性の紙を親水性へと変化させることに成功した。トリアリールスルホニウム塩誘導体は、波長 410 nm 以下の光を吸収するため、著者は、波長 405 nm のレーザービームをガルバノミラーシステムを用いて空間的に走査し、OTS 処理紙に照射する実験装置を構築した。レーザービームを OTS 処理した疎水性の紙上において走査し、任意の形状の親水性の流路を 50 μm の解像度で形成することに成功した。本研究は、光誘起酸発生プロセスとレーザービーム走査法を組み合わせ、紙ベースのマイクロチャネルを作製することに成功した世界初の例である。本手法は、フォトマスクを必要とせず、簡便で且つパターンニング形状の柔軟性の高いペーパーマイクロ流体デバイスの新規な作製方法であるといえる。

さらに、本論文の著者は、このレーザービーム走査法を用いてペーパーマイクロ流体デバイスを作成し、亜硝酸塩の定量に応用した。流路幅 50 μm 、長さ 20 mm の 6 本の直線状の親水性マイクロ流路を作成し、亜硝酸イオンと反応すると無色から赤色に変化する呈色試薬を各マイクロ流路に浸漬させ乾燥させた。亜硝酸イオン濃度の異なる標準溶液を各マイクロ流路の末端に 0.25 μL ずつ滴下したところ、毛管現象で標準溶液がマイクロ流路に沿って進行するのに伴い、チャンネルが赤色に変化する様子が観測された。また、赤色に呈色したチャンネルの長さは、亜硝酸塩の濃度に依存して増加した。つまり、変色部分の長さから、亜硝酸塩の定量が可能であることを示した。

光酸発生剤は、カチオン重合用の光開始剤として工業的に使用されているため、これまでに様々な光酸発生化合物が開発されている。本論文の著者が提案した、光誘起酸発生剤を用いる実験アイデアは、トリアリールスルホニウム塩誘導体以外の多くの光酸発生剤や、異なる波長の光源を用いても実現可能であり、幅広い応用が期待できる。また、レーザービームスキャン技術を用いると、任意の空間パターン of マイクロ流路を簡便に作成することができるため、本手法は紙ベースのマイクロ流体デバイスを製造するための有用な方法になると期待される。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

1. Fabrication of Paper-Based Microfluidic Devices using a Laser Beam Scanning Technique

D. H. Hiep, Y. Tanaka, H. Matsubara, and S. Ishizaka, *Analytical Sciences*, Published online on June 19, 2020, DOI: 10.2116/analsci.20P196.