

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2012

課題番号：21360033

研究課題名（和文）

生物に学ぶ色素不要・高輝度・広視野角な構造発色体の開発

研究課題名（英文）

Development of Biomimetic Structural Color Materials with Pigment-free, High Brilliance and Wide Viewing Angle

研究代表者

齋藤 彰 (SAITO AKIRA)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90294024

研究成果の概要（和文）：モルフォ蝶のもつ巧妙なナノ構造に基づく新規な発色体の開発を行った。モルフォ発色の最大の特徴は「干渉色だが広視野角で単色（虹色でない）」という一見矛盾する物理特性である。この特異な発色の鍵は、ナノの秩序と乱雑さの組み合わせである。その再現・実証（本計画前）の後、応用の障壁だった「基板作製の面積化・高速化」、さらに FDTD 法による「乱雑さの光学的役割の解明」、従来不可能だった「乱雑さの設計」を可能にした。

研究成果の概要（英文）：A new coloring material based on the Morpho butterfly's intelligent nanostructure was developed with its processes. The biggest characteristic of the Morpho-color is the single color in wide viewing angle (not rainbow color) despite its principle of the interference effect, which looks contradict with physics. The key of this peculiar coloration is fine combination of order and disorder in nanoscale. After the proof of this principle by reproducing the Morpho-color (before this project), the large scale and fast fabrication process was developed in this project, which has long been a serious barrier to the application. Furthermore, the optical role the nano-randomness was elucidated by FDTD analysis and the design of the randomness was enabled, which was impossible so far.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2010 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2011 年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2012 年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：表面科学、放射光科学、応用光学

科研費の分科・細目：分科（応用物理学・工学基礎）・細目（応用光学・量子光工学）

キーワード：(1)構造色、(2)応用、(3)バイオミメティクス、(4)モルフォ蝶、(5)干渉色、(6)発色体、(7)乱雑さ、(8)シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

本研究の目的は、自然界の生物、特に南米

のモルフォ蝶がもつ巧妙なナノ構造をベースにした、新規な発色体のプロセス開発であ

る。モルフォ発色の最大の特徴は、構造色ゆえに色素不要（省材料かつ環境対応型）な点と、高反射率ながら広視野角という一見矛盾する物理特性をもつ点、かつ干渉色ながら広角で単色（虹色にならない）というやはり物理的に一見矛盾する点にある。

その鍵は、「秩序」と「乱雑さ」という互いに矛盾する構造の、ナノスケールでの絶妙な組み合わせに合った。この特異な光学特性を再現するナノ材料自体は、申請者は研究開始当初、すでにプロトタイプ作製と量産化技術の開発に成功していた。そして前項で述べた多くの利点から、さまざまな分野で広範な応用が期待できることがわかってきていた。

しかし、実用へは数多くの未踏ステップがあった。例えば、量産はナノインプリントに依っており、確かに効率は 1000 倍も向上を実現したが、そもそもモールド（鋳型）基板が小さく（1 インチ角程度）、真の応用には限界があった。サイズ制限の理由は、乱雑さを含むナノ構造を要するモールド基板へのパターンニングは、半導体プロセス（電子線描画）とドライエッチング（RIE）によっていたためである。また、乱雑さが鍵なのは実験でわかっていたが、XYZ 方向や乱雑さの程度など、具体的に多数ある乱雑さパラメータのうち、どこがどう光学的に効いているのか、が不明だった困難がある。このため、物造りにおいて、設計における必要値（たとえば、色を変えた時の許容できる乱雑さなど）が皆目、不明だった点がある。さらに、応用範囲を広げるための「発色体の粉体化」、また、単一素子での三原色発色のための、動的発色制御、も応用を考えると将来、不可避な通り道である。

2. 研究の目的

そこで、本研究の目的は、モルフォ発色のモールド基板（秩序と乱雑さの両方を含む、固有のナノパターンをもつ）の大面積・高速作製のプロセス開発、次に、各種の異なる乱雑さ（ナノスケールをもつ）の光学的役割に関する定量的な解明（異方性の方向、乱雑さの程度と範囲、など）、さらに、その定量的な乱雑さに基づく乱雑さの設計を行い、実際に基板作製にフィードバックしてその光学特性を評価すること、である。また、それに引き続き、応用範囲を広げるための「発色体の粉体化」を行うこと、そして最後に、単一素子での三原色発色、のための、動的発色制御、の実現である。

3. 研究の方法

従来の量産化では、モールド自体は電子線描画と RIE で作るためここで決定的にコスト・時間が制限された。この際、「所定の乱雑さ」「1 次元異方性」という異色なパラメ

ータ制御が必須なナノパターン作製は、長年ほかの方法がなかったが、レーザ加工を導入した。ただし、それには各種の工夫を要した（次項）。

次に、「ナノ構造の乱雑さの光学的役割」の解明については、シミュレーションが必要である。ただし、従来の解析的な手法では、乱雑な構造の解析は不可能である。そこで、新たな数値計算法（解析解でなく数値解による FDTD 解析）を導入し、「乱雑さの役割」を検討した。次に、この結果を取り入れて、適度な乱雑さを導入しつつ、モールド基板に反映させた。そして「試作⇔光測定⇔計算・設計のフィードバック」の過程により、モールド基板の高速・大面積作製による（従来は不可能だった）「乱雑さの設計」を行った。

最後に、応用範囲を広げるための「発色体の粉体化」については、まず分厚い（1mm 厚）ガラス基板からの発色体のみ（多層膜部分）の剥離を行う必要があり、その後、その発色多層膜部分を粉砕することによる粉体化を行った。また、単一素子での三原色発色、のための、動的発色制御、については、まず動的な変移のための材料探索とデザインから行う必要があった。実際、光の波長が（RGB で）変わるレベルでの発色膜の変化（厚みまたは屈折率）を生じるには、元の 50% もの大きな変位を要する。このため、素子のデザインから物質探索の工夫が多く必要であった。

4. 研究成果

まずモールド基板の大面積・高速作製プロセスでは、レーザアブレーションによる自己組織的な加工の導入により、モルフォ発色の条件を満たす特異なナノパターンが高効率で作製可能であるとわかった。ただし、それには各種の工夫を要した。まずナノパターン幅・深さ・乱雑さの調整が必要であった。次に、レーザアブレーションだけでは光特性が出ないことが判明し、その原因として乱雑さの不足が判った。その結果、適切な乱雑さを導入するため新たな別の加工を導入し、初めて良好な光特性が得られた、という経緯である。その結果、従来のような複製（ナノインプリントによる）だけでなく、根本のモールド基板の作製が大面積・高速で可能になった（従来より 1000 倍の効率増）。

次に、「ナノ構造の乱雑さの光学的役割」では、発色体の特異な物性の鍵である「乱雑さ」の光学効果の定量的解明が焦点である。従来の解析的シミュレーション（多層膜計算＋回折）では非解析的な乱雑構造の光学評価は不可能であった。そこで、数値計算による FDTD 解析を導入し、「乱雑さの役割」を検討した。まず従来の解析計算と新たな FDTD 計算との整合性を精査し、両者の慎重な比較により構造パラメータを最適化した。次に種類

の異なる各種の乱雑さについてパラメータを変え、その影響を調べた。その結果、発色基板を水平とした場合の上下方向と左右方向の乱雑さ、また単位構造1つ1つの幅と間隔、等における乱雑さが「光学特性に与える影響」はそれぞれ異なっており、また光源の考察（特にコヒーレンスの評価）も極めて重要であり、本質的であることが判明した。ほかに構造単位の個数や個々の単位構造（柵構造）の内部パラメータの影響も分かった。最終年度では、各変数の役割を、角度分布だけでなく波長分布の両方の観点から明確に定義できた。

こうして構造と光学特性との相関が乱雑さを含めて定量的に把握できるようになった点は、設計にとって重要な意味をもった。つまりFDTD法を援用し、従来不可能だった「乱雑さの設計」をしつつ、「試作⇔光測定⇔計算・設計のフィードバック」の過程により、モールド基板の超高速・大面積作製による「真の量産化」が可能になった。上記の（本項目の冒頭）乱雑さ不足に関する考察（ひいては追加加工による乱雑さの調整）も、このFDTDシミュレーション援用があつて初めて、可能になった内容である。

応用範囲を広げるための「発色体の粉体化」については、まず分厚い（1mm厚）ガラス基板からの発色体のみ（多層膜部分）の剥離を行う必要があり、その後、その発色多層膜部分を粉砕することによる粉体化を行った。大面積の剥離に難があつたり（後述）、剥離の効率が悪いという問題も残つたが、いずれにせよ、剥離できた一部の断片をさらに破碎することで、あるサイズの粉体（ $\phi 50\sim 100\mu\text{m}$ 程度）作製には至つた。

ただし、現状では、粉体化の前に本来は必要な「大面積の発色膜」の独立分離（これが理想である）には至っていない（理由は、剥離の際に断片化が避けられないためである）。また、剥離の効率が悪いという問題も残つた。その剥離効率の改善には、犠牲膜の導入などの工夫も可能だが、それではプロセスが複雑・高価になり、本目的には合致しない。この剥離におけるいくつかの困難については今後の改善点として努力を続ける。また発色粉体の光学特性評価についても、いくつかの困難は残るものの、その集合体としての光学特性（反射率の角度・波長分布）については、基本的にモルフォ発色特性を保っているであろうことが示唆された。具体的に困難とは、低い剥離効率による粉体の分量不足、各粉体のばらつき（主にサイズ）、また個別の粉体の特性把握が未熟であり（今回はあくまで集団の特性である）、配向などの精査が不足、といった点である。これらについても、上記の剥離技術と同様、今後の改善点として努力を続ける。

単一素子での三原色発色、のための、動的発色制御、については、結論としては試作の設計と検討までで終了した。具体的には、まず動的な色変移のために必要な構造デザインと、材料探索、そのプロセスの検討、である。つまり、光の波長が（RGBの範囲で）変わるレベルでの発色膜の変化（厚みまたは屈折率）を生じるには、元の50%という大きな変化を要する。この大幅な変化（かつ、可逆変化が必要）を可能にする材質は複数、候補として検討することができたが、その制御に必要な外部刺激は理想的には電気刺激であることを考えると、その変位量にまだ現状では不足があるとわかつた。また構造についても、膜部分の動的変位に対してモルフォ発色をキープするためのナノパターン部分の挙動も検討の余地が残されている（これについてはほぼ、上述のシミュレーションの援用により、軽微な問題とわかっている）。さらにその変位の繰り返し寿命、光特性（透過性）、電極の材質、構造精度（光学薄膜として必要な精度と変位を含む精度、および安定性）、さらに制御性（色の変位の正確さ等）、といった多数の項目を含む検討までを行った結果、満足な素子の実現には時間と継続した努力が必要であるという結論が得られている。しかし、昨今の小型・高出力アクチュエータの急激な進歩やゾルゲル法に代表される成膜技術の進展もあり、技術的な困難は上記の各点で解消されつつある。本項目については、本課題の期間内で、上に述べた検討が進んだといえる。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計16件）

① A.Saito, J.Murase, M.Yonezawa, H.Watanabe, T.Shibuya, M.Sasaki, T.Ninomiya, S.Noguchi, M.Akai-Kasaya, Y.Kuwahara, High-throughput reproduction of the Morpho butterfly's specific high contrast blue, Proc. SPIE, 査読有、8339-11, (2012)、83390C (article No.) 1-9.

② Akira Saito, Material design and structural color inspired by biomimetic approach, Sci. Technol. Adv. Mater. 査読有、12(6)、(2012)、064709 (article No.) 1-13.

③ A.Saito, M.Yonezawa, J.Murase, S.Juodkazis, V.Mizeikis, M.Kasaya, Y.Kuwahara, Numerical analysis on the optical role of nano-randomness on the Morpho butterfly's scale, J. Nanosc. Nanotechnol. 査読有、11, (2011)、2785-2792.

〔学会発表〕（計 4 8 件）

①Akira SAITO（基調講演）、Reproduction & Applications of the Morpho-Butterfly's Specific Colors、AsiaNANO 2012、2012.9.7、Lijiang Ancient Town, China

②A.SAITO, M.Yonezawa, T.Shibuya, M.Akai-Kasaya, Y.Kuwahara（招待講演）、Large area & high-speed reproduction of the Morpho butterfly's color for true practical applications、SPIE Smart Structures and Materials、2012.3.12、Town and Country Resort and Convention Center, San Diego, California, USA

③Akira SAITO（招待講演）、Material Design and Fabrication of Structural Color using a Biomimetic Approach: Mystery of Morpho-Butterfly's Blue、2011 Japan-America Frontiers of Engineering Symposium（日米工学アカデミー）、2011.6.6、Rihga Royal Hotel, Osaka

〔図書〕（計 2 件）

①Akira SAITO、TAYLOR & FRANCIS Books, Inc. (Biomimetic Photonics, ed., Olaf Karthaus)、(2012)、Chapter 2. Structural colors, § 4; "Fabrication of Morpho-butterfly's specific structural color aiming for industrial applications", 20 pages (pp. 96-115) ;

Chapter 7. Modeling, § 2: "Optical role of the independent disorders revealed by FDTD simulation", 17 pages (pp. 226-242) .

②齋藤 彰、シーエムシー出版、次世代バイオミメティクス研究の最前線 Chap.3-§19 モルフォ蝶の謎に学ぶ単色・高輝度・広視野角な色素フリー構造発色体、(2011)、6 (pp. 260-265)

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

※特許の出願中等の理由により、一定期間公表を見合わせる必要がある箇所がある場合であっても、所定の期日までに公表可能な範囲で作成・提出してください。

名称：モルフォ型構造発色体の製造方法

発明者：齋藤彰・渡辺弘行・佐々木三雄

権利者：齋藤彰・渡辺弘行・佐々木三雄

種類：特許

番号：特願 2009-257938

出願年月日：2009. 11. 11

国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www-ss.prec.eng.osaka-u.ac.jp/html/member/stuff/saito.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 彰 (SAITO AKIRA)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90294024

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

研究協力者：