

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360313

研究課題名(和文)人工オパール薄膜によるスマート材料(構造色～フォトニック結晶)

研究課題名(英文)Artificial opal films for smart materials from Structural color to Photonic crystals

研究代表者

不動寺 浩(FUDOZI, HIROSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端フォトニクス材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：20354160

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円、(間接経費) 4,260,000円

研究成果の概要(和文)：著者らは高品質オパール結晶薄膜のコーティングを開発しその潜在的な工学的応用について研究した。前者については結晶成長制御により均一で均質な高品質オパール結晶薄膜の成膜プロセスを開発し、300cm²の大面积コーティングに成功した。一方、後者については(1)金属の塑性変形の可視化：金属片の塑性変形を構造色の変化として視認と歪み量計測に応用できること実証、(2)インバースオパール構造によるカルコゲナイトガラス(高屈折物質)によるワイドフォトニックバンドギャップの1次元フォトニック結晶への応用、(3)環境センシングの可能性：水中に微量存在するキシレン(0.18mg/mlオーダー)の検出が確認できた。

研究成果の概要(英文)：We have developed coating high quality opal crystal films, and investigated their potential engineering applications. By controlled growth for colloidal crystallization, it was possible to fabricate 300 square centimeter opal films with uniform thickness, ten micron meter or less, and high crystal quality. In the project, we have demonstrates the opal photonic crystal films are applied for following prospective applications. (1) Strain imaging for plastic deformation metal plate. Structure color change of opal film enables to detect strain of metal by naked eyes. (2) 1D photonic crystal film made of high refractive index material. A chalcogenide glass with inverse opal structure film was coated for cm scale area by a new process. (3) A new chemical sensing material for environmental research field. To detect a small amount of benzene in pure water (0.18mg/ml).

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：オパール薄膜 コロイド結晶 フォトニック結晶 構造色 スマート材料 歪み可視化 成膜プロセス
ブラッグ回折

1. 研究開始当初の背景

人工オパールは可視光のブラッグ回折現象による虹色の構造色を利用した人工宝石あるいは宝飾材料という限られた応用しかなかった。約 15 年前よりオパール結晶を 3 次元フォトニック結晶やチューナブル構造色材料として、表示素子やセンサーへの応用を目的に基礎研究が国内外で盛んとなった。研究代表者も液体の膨潤によって構造色が変わるスマート機能を有する人工オパール材料という”Photonic Paper/ink”を提案した (Fudouzi & Xia *Adv Mater* 2003)。

基盤(C)18560682「ソフトオパール結晶薄膜とその構造色制御に関する基礎研究」として 2006-2007 年に実施した。その成果の 1 つとして弾性材料シートに成膜した人工オパールが変形によって構造色が可逆的に変化する”Photonic Rubber Sheet” (Fudouzi & Sawada *Langmuir* 2006) に成功している。これらの研究ではナノレベルの結晶格子の変化、あるいは屈折率変化によるブラッグ回折ピークの波長制御がチューナブル構造色の原理となっており、工学的には目的に応じた材料設計を最適化することが重要となる。

一方、フォトニック結晶の特性である光のバンドギャップを利用したフォトニックデバイスの研究も国内外で活発に行われていた。例えば、連携研究者との共同研究によってフレキシブルで低閾値のレーザー発振素子 (Furumi *et al. Adv Mater* 2007) が報告されている。このような背景の元、人工オパールを構造色材料や光学デバイスなどの工学的応用に必要な観点で系統的な研究の必要性が高まっていた。

また、応用研究を推進するためには、高品質で大きいオパール結晶の薄膜形成が重要であった。移流集積による引き上げ法や Colvin 法、あるいは様々な成膜方法が提案されていた。研究代表者もオイル被覆膜により濃縮結晶化と結晶成長を制御したシンプルなバッチプロセス (オイル被覆法、Fudouzi *JCSI* 2004) を開発しており、この成膜原理を工学的に利用するために適した高品質オパール結晶薄膜形成の基盤プロセスの研究を進めてきた。国内外の研究者・技術者から工学的に実用化を目指す上で、オパール結晶のスケールアップが可能な成膜プロセスの必要性が指摘されていた。

2. 研究の目的

本研究はナノレベルの構造を高次制御した人工オパールの光学特性の設計指針と工学的にスケールアップ可能な合成プロセスを確立する。図 1 に示す 5 つの課題を設定した。最初の①と②はどのような材料設計指針で目的とする光学特性を設計するのか、また、工学的に利用できる高品質オパール結晶薄膜をどのように製造するのか基礎となるプロセス技術の基礎に関するものである。なお、

実用化を目指すという観点から工学的に量産化が可能なオパール結晶薄膜の結晶成長プロセスの基盤技術を目指とした。

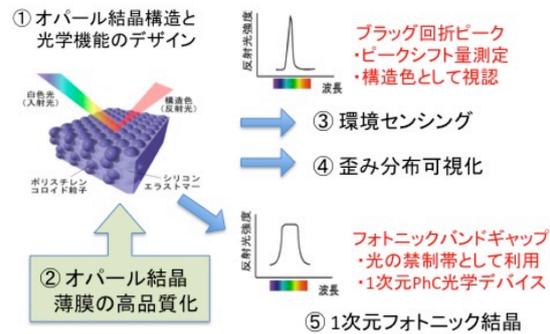


図 1 オパール結晶の材料設計指針と応用構造色、回折ピーク及びバンドギャップの特性を材料設計に反映させたスマート材料

残り 3 項目はオパール結晶の応用として、①環境センシング、②歪み分布可視化、③ 1 次元フォトニック結晶に設定した。それぞれの機能発現に最適な材料設計を行う。

これらは連携研究者の専門家と国外の研究協力者らによって、それぞれの材料機能の実用化に関する検証を目指した。

3. 研究の方法

コロイド粒子はソープフリー乳化重合、あるいは少量の界面活性剤添加によるスチレンモノマーあるいはメタクリル酸メチルモノマーをラジカル重合反応することで調整した。懸濁液を粒子濃度が 8wt% で 1 バッチあたり 500 ml または 3000 ml、粒子径が 150nm ~250nm の範囲に調製した。図 2 は調製したコロイド粒子の一例 (SEM 像) を示す。粒子径がよく揃った高い単分散性を示す。

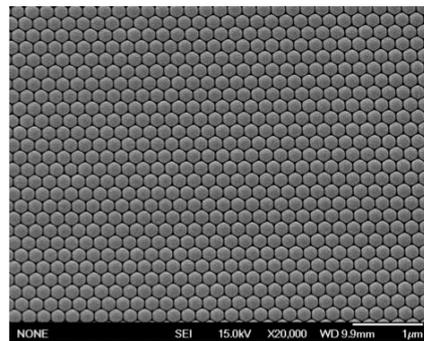


図 2 調製したポリスチレン (PS) 粒子の規則配列した様子 (平均粒子径は 203.6nm)

高品質オパール結晶薄膜はオイル被覆法の原理 (図 3) を利用した。オイル被覆法では、水系懸濁液と混合せず、懸濁液表面を完全被覆できるオイルの選択が重要であった。

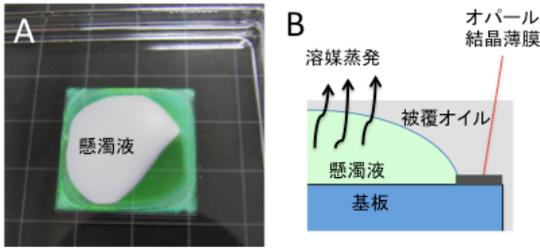


図3 オイル被覆法によるオパール結晶薄膜の成膜 A:結晶化の様子、B:断面の模式図

ガラス基板は真空プラズマ装置(真空デバイス社製 PIB-10)で表面の親水化処理を行った。懸濁液を滴下すると、瞬時にガラス基板表面を被覆した。この懸濁液膜を被覆オイルで覆った。被覆オイルにはジメチルシリコンを使用した。表面張力が小さく、比重が0.935と純水より小さい。蒸発もしにくくポリスチレン粒子を溶解しない。特に、シリコンオイルが液面を広がるのが重要であった。拡張係数(S)について検討すると、ジメチルシリコンオイル(10 cSt)の表面張力は γ_A (20.1 mN/m)、水の表面張力を γ_B (72.8 mN/m)、液-液界面の界面張力 γ_{AB} (大凡20~30 mN/m)なので $S > 0$ であり、サスペンション液膜の表面を完全に被覆する。

$$S = \gamma_B - (\gamma_{AB} + \gamma_A) \quad (1)$$

図3 Aは懸濁液(白色)からオパール結晶薄膜(緑色)が形成する様子をしている。図3 Bのイラストに示すよう被覆オイル層を適切に調整することで懸濁液の水がシリコンオイル層を透過し蒸発する。

本研究ではこの原理を応用し、結晶成長をオイル被覆層で制御し、かつ、高品質で均一・均質な大型のオパール結晶薄膜を形成で可能となる縦型成膜装置を開発した。

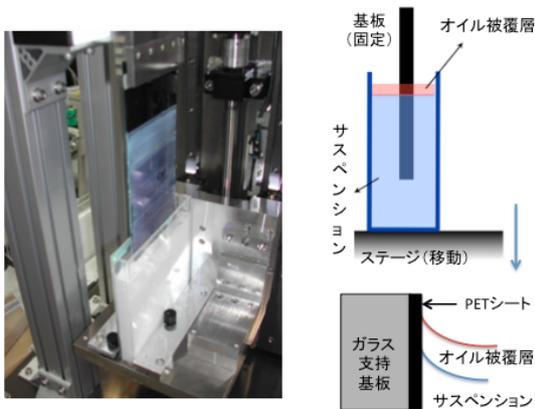


図4 縦型オパール成膜プロセス

図4にその概要を示す。親水化した基板を固定し、懸濁液(アクリル容器)をステージで下方に移動することで結晶成長を行う。懸濁液はシリコンオイルで覆われておりオイル被覆法の原理を応用した。製造プロセス

の基本技術を確認する。

成膜したオパール結晶は適用例に応じ材料設計を行うことで、それぞれの材料機能に応じて、粒子の種類、粒子径、粒子間隔及びインパース構造などを設計した。例えば、歪み可視化シートの場合は、黒PETシート上に配列したPS粒子をシリコンエラストマー(DowCorning社製、Sylgard184)で固定し、さらに粒子間隔を拡大した。Sylgard184のオリゴマーを揮発性シリコンオイル(0.65cSt)に希釈し膨潤とエラストマー充填で結晶格子の間隔制御を行うことができる。

4. 研究成果

(1) オパール結晶薄膜の高品質化

工業材料として利用可能なオパール結晶薄膜の成膜プロセスの基礎となる基盤技術を確立した(特許出願2013)。図4の成膜装置により、黒色のポリエチレンテレフタレート(PET)シート上に、高品質のオパール結晶薄膜を成膜することに成功した。

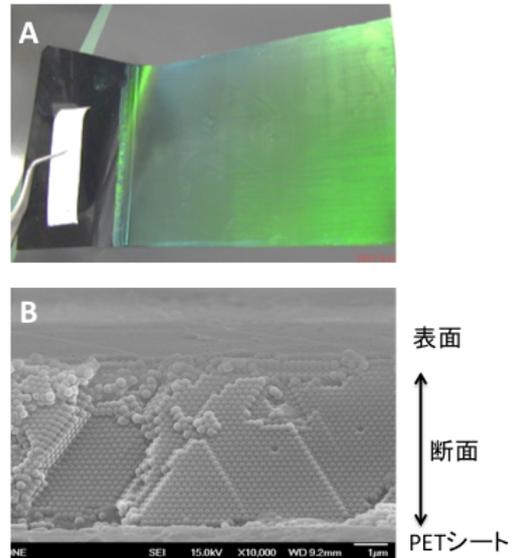


図5 PETシート(東レ社、ルミラーX30、幅100mm、膜厚 $50\mu\text{m}$)上のオパール結晶薄膜

図5の写真Aは膜全体が均質で金属光沢を有する均一な構造色であることが分かる。この薄膜の断面を写真BのSEM像に示す。膜厚は均一で、規則配列したPS粒子30層前後が積層していることが分かる。ここに示していないが薄膜を真上から撮影した表面像から面心立方格子(FCC)の(111)面が積層している。従って、写真Bの最密充填構造はFCCの別の配向面を観察していることを示している。オパール結晶薄膜の3次元規則構造であり、薄膜全体にわたり膜厚も均一であった。

本装置では最終的に硬質のポリ塩化ビニルシート(厚さ0.2mm)の 300cm^2 を超える領域に高品質オパール結晶薄膜を形成した。

本プロセスは原理的にスケールアップによる大面積化が容易で、将来的にロール・トゥ・ロール(R-to-R)プロセスによる連続成

膜への展開も期待される。

(2) 歪み分布可視化への応用

歪み分布可視化については広島大学及び土木研究所の異分野連携の共同研究として実施した。図6は黒PETシート上にオパール薄膜を成膜し、さらに、このシートをアルミニウム製のダンベル型試験片に貼り付けた。引張試験で変形前後の写真を比較している。一軸方向に金属が塑性変形するとダンベルのくびれ部分に塑性変形が集中し、その変形を赤色から緑色への構造色変化として視認できる。さらに、プローブファイバーを用いた反射スペクトル計測で変形領域と未変形領域を比較した。緑色に構造色に変色した中心部では反射ピークが70nm近く低波長側へシフトしていることが分かる。

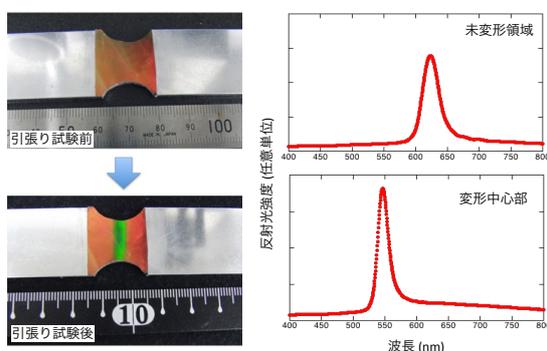


図6 構造色変化を利用した金属試験片の塑性変化による局所的な歪み分布の可視化 (広島大学と土木研究所との共同研究)

この研究は連携研究者らとともに実用化への応用研究を展開している。特に、高齢化する社会インフラなどへの実用化が期待されており、基盤(B)26289139「歪みを可視化するオパール結晶薄膜と社会インフラの検査技術への応用(2014年~)」として応用研究が進められている。

(3) 1次元フォトニック結晶

高い屈折率を有するカルコゲナイトガラスのインバースオパール構造が1次元フォトニック結晶の作製で重要となる。

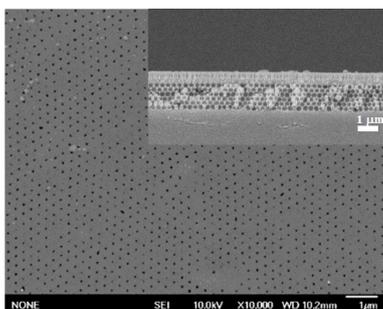


図7 インバースオパール構造のカルコゲナイトガラス薄膜表面の走査電子顕微鏡写真 (右上は断面：規則的な多孔質構造)

研究協力者である Dr. T. Kohoutek との共同研究を進めている。カルコゲナイトガラスの溶液プロセスでインバースオパール構造を形成する。既存プロセス (Tomas *JCIS* 2011) と比較し、新プロセスでは cm スケールの領域の薄膜形成が可能となった (Tomas *Opt Mater* 2013)。この研究は、第7次欧州研究枠組み計画 (FP7) の国際スタッフ交流事業、PHANTASY プロジェクト (代表者: アイルランドチンダル研究所) の研究協力者を加えた国際共同研究として継続されている。

(4) 環境センシングへの応用

米国ではシュールガス革命と呼ばれる新しいエネルギー源の開発が大規模に進められている。一方、開発に伴う地下水汚染が社会問題化し、公衆衛生の観点でも懸念されている。簡便で低コストのセンシング技術の可能性について、米国(イリノイ大学及びワシントン大学)の研究協力者らと共同研究を実施した。汚染物質としてベンゼン(水への溶解度: 1.8g/L@15°C)をモデル物質に想定した。

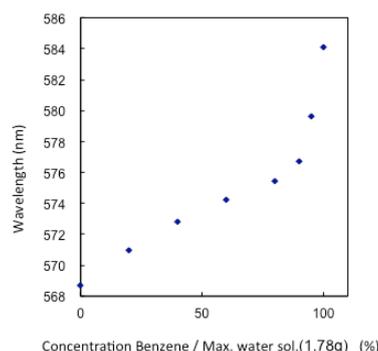


図8 蒸留水に溶解したベンゼンの計測回折波長のピーク位置と含有量の関係

シリコンウェファー上に成膜したオパール結晶薄膜をして構造色の変化を視覚で判別することは難しい。水中のベンゼンの吸着によって反射スペクトルのブラッグ回折ピークが高波長側へ移動する。このシフト量を計測した (図8)。なお、横軸は 15°C でベンゼンが水に溶解できる飽和量を 100% とした。

このセンシング材料はシリコンウェファー上にコーティングした PS オパール薄膜の隙間を PDMS エラストマーが充填した構造である。このグラフから 0.18mg/ml 以下の微量ベンゼンを検出可能であることが分かった。また、測定によって劣化することなく繰り返し使用可能であることも分かった。研究成果については今後公表予定である。

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 10 件)

① T. Kohoutek, J. Orava, L. Strizik, T.

- Wagner, A. L. Greer, M. Bardosova, H. Fudouzi, Large-area inverse opal structures in a bulk chalcogenide glass by spin-coating and thin-film transfer, *Optical Materials* 査読有, Vol. 36, No.2, 2013, pp. 390-395, DOI:10.1016/j.optmat.2013.09.026
- ② 不動寺 浩、澤田 勉、田中 義和、有尾 一郎、百武 荘、西崎 到、金属の歪みを色変化として可視化する技術、検査技術、査読無、Vol. 18, No. 9, 2013, pp. 26-30 <http://www.nikko-pb.co.jp/>
- ③ 不動寺 浩、加藤 一郎、澤田 勉、高品質なオパールフォトリソグラフィック結晶薄膜の製膜プロセス、ケミカルエンジニアリング、査読無、Vol. 58, No. 10, 2013, pp. 46-54 <http://www.kako-sha.co.jp/>
- ④ S. Furumi, H. Fudouzi, T. Sawada, Dynamic photoswitching of micropatterned lasing in colloidal crystals by the photochromic reaction, *J. Mater. Chem.*, 査読有, Vol. 22 No. 40, 2012, pp. 21519-21528 DOI:10.1039/C2JM34747D
- ⑤ H. Fudouzi, T. Sawada, Y. Tanaka, I. Ario, T. Hyakutake, I. Nishizaki, Smart photonic coating as a new visualization technique of strain deformation of metal plates, *Smart Structures/NDE Proc. SPIE*, 査読有, Vol. 8345, 2012, pp. 1-7 doi:10.1117/12.914689
- ⑥ H. Fudouzi, Tunable structural color in organisms and photonic materials for design of bioinspired materials, *Sci. Tech. Adv. Mat.*, 査読有, Vol. 12, No. 6, 2011, 064704-1-7 DOI:10.1088/1468-6996/12/6/064704
- ⑦ 不動寺 浩、コロイド粒子が自己集積によって形成する3次元配列構造とそのフォトリソグラフィック応用、化学工学、査読無、Vol. 75, No. 5, 2011, pp. 312-315 <http://www.scej.org/rn3/publication/kaishi/b/acknumber/bn7505.html>

[学会発表] (計25件)

- ① 不動寺浩、澤田勉、フォトリソグラフィックラバーシート：成膜プロセスとメカノクロミック特性、第64回コロイドおよび界面化学討論会、2013年9月20日、名古屋工業大学御器所キャンパス
- ② H. Fudouzi, T. Sawada, I. Kato, Lucien Brush, A mechanism of crystal growth of opal films under silicone liquid layer, The 13th European Conference on Organised Films (ECOF13), 2013年7月11日、Cork, Ireland
- ③ H. Fudouzi, Coating high quality opal film on PET sheet for smart structure applications, Roll-to-Roll Technique Workshop, 2013年07月8日、Cork, Ireland
- ④ 不動寺 浩、澤田 勉、オパール薄膜の構造色変化を応用した金属の塑性変形の歪

み可視化技術、第13回構造色シンポジウム、2012年11月10日、青山学院大学相模原キャンパス

- ⑤ 不動寺 浩、澤田 勉、田中 義和、有尾 一郎、百武 壯、西崎 到、インフラストラクチャーヘルスマonitoringのための構造色歪みゲージ、第21回ポリマー材料フォーラム、2012年11月1日北九州国際展示場
- ⑥ 不動寺 浩、チューナブル構造色を有するオパールフォトリソグラフィック結晶薄膜、日本化学会第92春季年会アドバンスト・テクノロジー・プログラム、2012年3月25日、慶應義塾大学日吉キャンパス
- ⑦ H. Fudouzi, Microstructure controlled advanced materials using templates of elastic silicone elastomer molds and colloidal crystals, International Symposium on Ceramics Nanotune Technology, 2012年3月9日、名古屋貿易産業センター
- ⑧ 不動寺 浩、澤田 勉、高品質オパール結晶薄膜の連続成膜プロセス、第12回構造色シンポジウム、2011年11月19日、名古屋大学東山キャンパス
- ⑨ 不動寺 浩、澤田 勉、加藤 一郎、Lucien Brush、結晶成長制御したオパール薄膜の連続成膜プロセス、第41回結晶成長国内会議、2011年11月4日、つくば国際会議場

[図書] (計7件)

- ① H. Fudouzi, RSC Publishing, Opal photonic crystal films with tunable structural color (in *Responsive Photonic Nanostructures: Smart Nanoscale Optical Materials* edited by Yadong Yin), 2013, pp. 44-62
- ② 不動寺 浩、日本学術振興会、コロイド粒子の規則配列構造を有するハイブリッド材料とそのスマート機能の工学応用、学振第133委員会50周年記念「材料研究の最前線=材料の微細組織と機能性=」、2013, pp. 77-82
- ③ H. Fudouzi, T. Sawada, CRC press, Tunable structural color in colloidal photonic crystals (in *Biomimetic Photonics* edited by Olaf Karthaus), 2012, pp. 141-155

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

- ①名称：引張応力により構造色に変化する周期構造を有する弾性体材料
発明者：不動寺浩、澤田勉
権利者：独立行政法人物質・材料研究機構
種類：特許
番号：特願2011-165348
出願年月日：2011年7月28日
国内外の別：国内

②名称：コロイド結晶膜を製造する方法およびその装置

発明者：不動寺浩、加藤一郎、澤田勉
権利者：独立行政法人物質・材料研究機構
種類：特許

番号：特願 2013-131617
出願年月日：2013年6月24日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

NIMS の研究者情報データベース

http://samurai.nims.go.jp/FUDOUZI_Hiros/hi-j.html

最新研究映像 NIMS の力 9 (2014.02.12 公開)

<http://www.nims.go.jp/publicity/digital/movie/mov140212.html>

新聞記事

塑性変形による歪み 構造色で可視化
化学工業日報、2012年10月25日 (3面)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

不動寺 浩 (フドウジ ヒロシ)

物質・材料研究機構・先端フォトニクス

材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：20354160

(2) 研究分担者

澤田 勉 (サワダ ツトム)

物質・材料研究機構・先端フォトニクス

材料ユニット・グループリーダー

研究者番号：40354378

(3) 連携研究者

古海誓一 (フルミセイイチ)

物質・材料研究機構・先端フォトニクス

材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：30391220

田中義和 (タナカ ヨシカズ)

広島大学・工学系研究科(研究院)・助教

研究者番号：00335704

百武 壮 (ヒヤクタケ ツヨシ)

土木研究所・材料資源研究グループ(新材料)

材料)・研究員

研究者番号：30468871

(4) 研究協力者

Dr. Tomas Kohoutek,

University of Pardubice・Department of
General and Inorganic Chemistry, University
of Pardubice, Czech Republic・博士研究員

Dr. Maria Bardosova,

Tyndall National Institute, University College
Cork Ireland・研究職員

Dr. Lucien Brush,

Materials Science and Engineering,
University of Washington, USA・准教授

Dr. Serap Erdal,

Environmental & Occupational Health
Sciences, University of Illinois at Chicago,
USA・准教授