

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：34316

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510180

研究課題名(和文)分子レベルのナノ構造を用いた自己修復性光デバイスの開発

研究課題名(英文)Selfhealable optical device that uses nanostructure

研究代表者

斉藤 光徳(Saito, Mitsunori)

龍谷大学・理工学部・教授

研究者番号：60205680

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：有機色素は発光・変色など優れた光学機能を示すものの、劣化しやすいことが欠点である。この問題を解決するため、生体の新陳代謝機能をまねて自己修復性を持つ光学材料を作製した。ポリジメチルシロキサン(シリコーン)ゴムにはナノサイズの自由空間が存在し、これを通して分子が固体中を移動する。この現象を利用すると、劣化した分子を新鮮な分子に置換することができる。このことを実証するため、フォトクロミック色素をゴム中に分散した可変色デバイスを作製し、着脱色を3万回繰り返して耐久性が向上することを示した。また、自己形成・修復機能を有する光信号接続の実験を行い、パルスの発生頻度に応じて信号が伝達されることを示した。

研究成果の概要(英文)：Organic dyes tend to suffer photochemical or thermal damages although they exhibit excellent optical functions. This problem can be solved by dispersing dye molecules in a polydimethylsiloxane (silicone) rubber, which allows molecules to circulate through its flexible network structure. Damaged molecules are replaced by fresh molecules owing to this circulation, and hence, the lifetime of the optical device is extended. This selfhealing function was demonstrated by repeating coloration-decoloration processes with a photochromic rubber. This rubber also exhibited a smart interconnection that transmitted signals selectively depending on the frequency of pulse occurrence.

研究分野：光デバイス工学

キーワード：色素 ポリマー 光学材料 耐久性 分子拡散 自己修復 自己形成

1. 研究開始当初の背景

これまでの研究で、申請者はナノサイズの多孔質体やマイクロサイズの液滴を用いた固液複合材料を開発し、フォトクロミック色素による書き換え可能な回折格子や、変形による波長変化が可能な色素液滴レーザを作製してきた。これらのデバイスでは有用な光機能が得られたものの、光照射による有機色素の劣化が著しく、実用化に課題を残していた。例えば、フォトクロミック色素に数百回程度レーザ照射を行うと変色しなくなったり、固体色素レーザの強度が短時間のうちに低下したりする現象が見られたが、これは微小体積に光エネルギーを集中させるマイクロデバイスでは避け難い現象と言える。

2. 研究の目的

このように有機色素は発光・変色など優れた光学機能を示すものの、劣化しやすいことが欠点である。一方、多くの生物を見ると、古い組織が新しい組織に置換される新陳代謝機能で生体機能が維持されている。このような生体の新陳代謝機能をまねて、自己修復性を持つ光学材料を作製することを目的として研究を行った。

3. 研究の方法

ポリジメチルシロキサン(PDMS、シリコン)ゴムには分子レベルのナノサイズ自由空間が存在し、これを通して分子が固体中を移動することが知られている。この現象を利用して、自己修復性を持つ色素分散ポリマーを作製することについて検討した。最初に、PDMS ゴム中での分子拡散を、フォトクロミック色素をトレーサとして可視化し、拡散係数を評価した。また、PDMS ゴムをトルエンで膨潤させることで、拡散係数を向上させることを試みた。

そして、このデータにもとづいて、「自己修復」が意味する2つの内容の実験を行った。1つは劣化した分子の置換による光学材料の長寿命化であり、フォトクロミック色素を分散したPDMSゴムで着色を繰り返して耐久性(透過率・吸収率の経時変化)を調べた。もう1つは、自己修復機能を持つ光インターコネクションの開発であり、開かれた経路を自然に塞ぎ、塞がれた経路を自然に開く光伝送デバイスの設計と実証実験を行った。

4. 研究成果

(1) PDMS ゴム中の分子拡散と自己修復性

自己修復機能を持つ色素分散ポリマーの概念図を図1に示す。PDMS ゴム中に色素が均一に分散されており、光が通る中心部の動作領域で発光や変色の機能が生じる。そして、その周囲が色素分子の貯蔵領域となっている。PDMS ゴム中では分子が流動しやすいので、動作領域の色素分子が強いレーザ光や熱で劣化しても、周囲の新鮮な色素分子と置き換えられるため、自己修復が可能である。

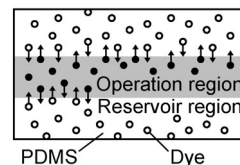


図1 PDMS ゴム中に色素を分散させた自己修復性光学材料。灰色の部分が発光・変色などの動作領域であり、その周囲が色素の貯蔵領域となる。

PDMS ゴム中での拡散係数を調べるため、ジアリルエテンをトレーサとして実験を行った。この色素は、紫レーザ(波長405nm)を照射すると赤色に着色し、緑レーザ(波長532nm)を照射すると無色になるフォトクロミズムを示す。拡散はFickの法則に従うので、その理論計算が容易な2次元の拡散を実現するため、直径50mm、厚さ3mmの円盤状試料を作製した。試料は最初透明であるが、中心に紫レーザ(直径2mm)を照射すると波長530nm付近に吸収帯が生じ、照射部だけ赤色に着色する。この着色分子が周囲に拡散する様子は、試料内の様々な位置で透過スペクトルを測定し、530nmでの光学濃度(吸収係数)の分布を求めることで観測できる。図2(a)は、トルエン含有量1%、ジアリルエテン濃度 10^{-4} mol/lのPDMS ゴムでの測定結果である。照射を1時間続けた後(○)では、着色分子はまだ中心から2mm程度の範囲に留まっているが、15時間後(●)には8mmぐらいまで拡散している。図2(b)は同じ試料を全体的に着色させた後、中心部に緑レーザを照射して、脱色した分子が拡散する様子を測定した結果である。1時間後(○)には中心から2mmの範囲で光学濃度の低下(脱色)が見られ、15時間後(●)には8mmぐらいまで脱色範囲が広

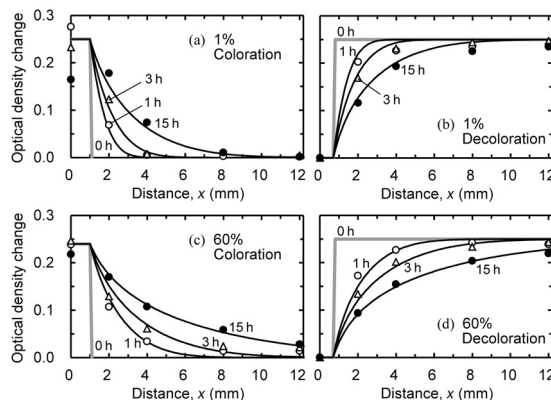


図2 フォトクロミック色素(ジアリルエテン)分子のPDMS ゴム中での拡散。トルエンの含有量は(a)と(b)が1vol%、(c)と(d)が60vol%である。縦軸は、着色分子の濃度に対応する光吸収率(光学濃度)を示す。(a)と(c)は透明な試料の中心に紫レーザを照射したときに着色分子が広がる様子、(b)と(d)は全体を着色した試料の中心に緑レーザを照射したときに脱色分子が広がる様子であり、照射開始からの時間ごとに濃度分布として示している。

がっている。曲線は拡散係数を $0.0001\text{mm}^2/\text{s}$ と仮定したときの理論値であり、実験値とよく一致している。図4の(c)と(d)は、トルエン含有量を60%に増やした試料での実験結果である。理論値とフィッティングした結果、拡散係数が $0.0015\text{mm}^2/\text{s}$ となり、1%のときより15倍も増大することが分かった。

(2) フォトクロミック色素の耐久性向上

トルエン含有量の異なるPDMSゴムにジアリルエテンを分散させて、フォトクロミック色素を繰り返し着脱色したときの耐久性を調べた。色素濃度 10^{-4}mol/l 、体積 6ml の試料をガラス容器(内径 20mm)に入れ、図3のようにランプ光を通して透過スペクトルを測定した。そして、紫レーザーと緑レーザー(どちらも 1mW)を1秒間ずつ交互に照射して着脱色を繰り返し、透過スペクトルの変化を調べた。

図4(a)はトルエン含有量1%の試料での測定結果である。灰色線で示すように、1回目は着色時(紫レーザー照射後)の透過率が50%程度まで下がり、脱色時(緑レーザー照射後)には100%まで回復した。しかし、着脱色を1000回繰り返すと、黒線のように透過率の変化が小さくなった。図4(b)は、トルエン含有量60%の試料で同様の実験を行った結果である。トルエンによって色素の置換が促進されたため、1000回着脱色した後の劣化が軽減されており、脱色時の透過率はほとんど変化していない。図4(c)は、トルエン含有量の異なる試料について、着色時と脱色時の透過率(波長 530nm)が繰り返しの過程で変化していく様子を示している。トルエンの含有量が多いほど、光機能の劣化が軽減されていることが分かる。

ジアリルエテンの光吸収度は色素濃度に依存し、レーザー光の強度は変色速度にのみ影響を与える。そこで、レーザー光の強度を 0.3mW に低下させ、60秒間照射して同程度の透過率変化が現れるようにした。レーザーを60秒ずつ交互に照射した結果、図4(d)に示すように、トルエン60%の試料では、3000回の着脱色でも劣化の度合いは小さかった。これは、色素の置換も長い時間をかけて行えるようになったためと考えられる。

耐久性をさらに向上させるため、PDMSゴムの体積を 50ml に増やし(直径 33mm)、色素濃度も2倍の $2 \times 10^{-4}\text{mol/l}$ として実験を行った。その結果、図5に示すように、60秒毎の着脱色を3万回繰り返しても、ほとんど色素劣化の影響が見られなくなることが分かった。

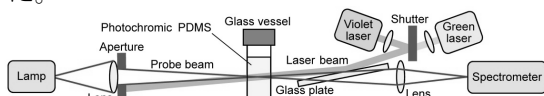


図3 試料の透過スペクトルを測定する光学系。紫と緑のレーザービームを電動シャッターで交互に照射して試料を着脱色し、透過率の変化から耐久性を調べる。

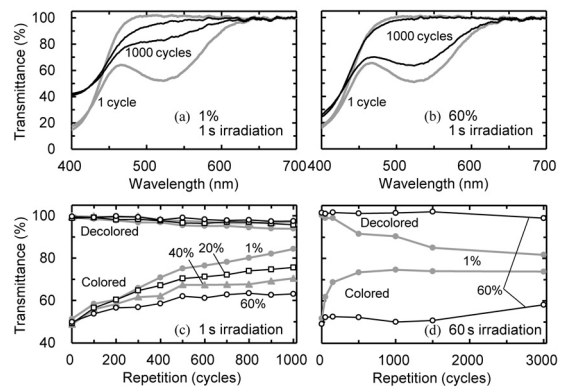


図4 (a) PDMSゴム(トルエン含有量1%)中で着脱色を1秒毎に繰り返したときの、1回目と1000回目の透過スペクトル変化。(b) トルエン含有量を60%にしたPDMS中での透過スペクトル変化。(c) 着色時と脱色時の波長 530nm での透過率が、着脱色の繰り返しの過程で変化していく様子。数値はトルエン含有量を表す。(d) 着脱色の時間を60秒毎へと延長したときの透過率変化(波長 530nm)。

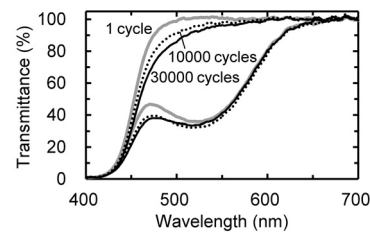


図5 体積 50ml 、トルエン含有量60%のPDMSゴム中で、着脱色を3万回繰り返したときの透過スペクトルの変化。

(3) 自己修復性を持つ光信号接続材料

前節で述べたのは、劣化した色素を新鮮な色素で置き換えて長寿命化を図る自己修復であったが、ここでは、光によって開けられた孔を自然に塞いでしまう自己修復性材料について考える。生体組織においてニューロン(神経細胞)どうしが信号を授受する際に、頻繁に信号伝送が行われる所で強い結合が形成され、学習機能などが生じる要因となる。これをまねた光信号接続の一例を図6に示す。中央のノード(結節点)に周囲のノード

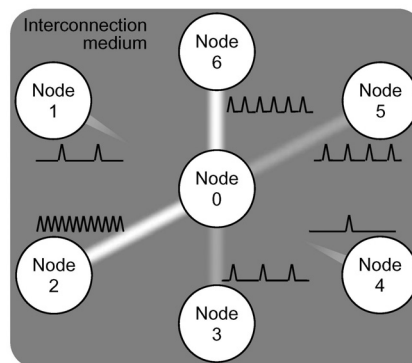


図6 信号源(1~6)から受信器(0)に送られるパルス信号の発生頻度に応じて、伝送路が自己形成されるインターコネクションの概念図。

から光パルス信号が送られるとし、信号が頻繁に送られる場合は強い結合(透過率の高い光伝送路)が形成され、頻度が低くなると結合が消滅する。このような機能を持つ光伝送媒体は、フォトクロミック色素とPDMSゴムとの組み合わせで実現できる。例えばジアリルエテンの場合、着色状態において緑色(波長 530nm)の信号パルスを照射すると透明になるので、最初は通らなかった光信号がしだいに通ってくるようになる。すなわち、光信号が自己形成的に伝送路を拓いていく。一方、周囲の着色色素はPDMSゴム中を流動するので、脱色された色素と置換され、光によってこじ開けられた通路を塞ぐ自己修復機能が生じる。これらの自己形成・自己修復機能を用いると、パルスの発生頻度に応じてノード間の結合強度が変えられる。

自己修復機能を持つフォトクロミックポリマーは、PDMS オイル、トルエン、ジアリルエテンを角型ガラス容器の内部で混合した後、硬化剤を加えて作製した(底面 40mm 角、高さ 10mm)。40mm の光路で光信号がほぼ 0% まで減衰するように、色素濃度は 10^{-3} mol/l とした。トルエンの含有量は、光信号による自己形成の速度とバランスが取れるように、20% とした。

実験を行った光学系を図 7 に示す。光源の緑レーザー光(波長 532nm の連続波)をガラス板で 3 つのビーム A、B、C に分けて、それぞれの出力が 6mW でそろうように減衰器で調整した。回転式チョッパー(変調器)の回転盤には適当な間隔で孔をあけ、A、B、C の信号光が 1 秒間にそれぞれ 84、36、12 個のパルスを含むようにした。そして、これらの信号が 40mm の試料を通過して、単一の光検出器(フォトダイオード)で検知されるように光軸調整した。

図 8 に実験結果の一例を示す。(a) は信号 A だけ、(b) は信号 B だけ、(c) は信号 C だけを試料に入射させたときの出力波形を、信号入力を開始してから 20 秒毎の時間帯で示している。試料にはあらかじめ紫レーザービームを広げて照射し、全体に着色して信号光が通らないようにしておいた。したがって、どの信号光の場合も入力開始直後(0 秒)には出力信号が現れなかった。しかし、パルス発生頻度が高い信号 A は、20 秒後あたりから伝送路を自己形成しはじめ、40 秒後にはほぼ完全に通るようになった。一方、パルス発生頻度の低い信号 C では、光パルスによって開きかけた伝

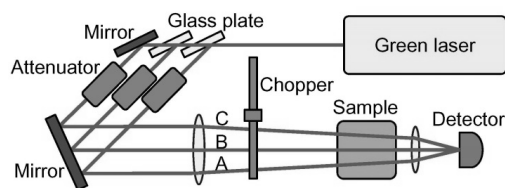


図 7 フォトクロミズムと分子流動による自己形成・修復機能を用いて、パルスの発生頻度に応じた信号伝達の実験を行う光学系。

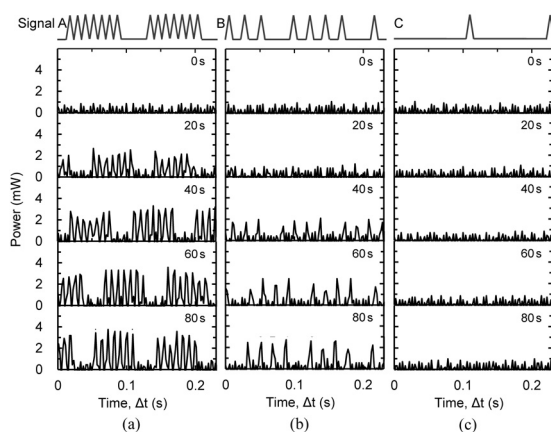


図 8 (a) パルス発生頻度の高い信号の強度が時間経過とともに強くなる一方、(b)、(c) 頻度が低い信号ほど到達しにくくなっている様子。グラフの上には入力信号波形を模式的に示している。

送路が、色素の流動によって自己修復されてしまうので、時間が経過しても全く出力信号は観測されなかった。信号 A と信号 C を同時に入力した時は、A の信号波形だけが選択的に観測された。

(4) 蛍光色素の PDMS ゴム中への後拡散

前述のジアリルエテンや、蛍光色素のジシアノメチレンなどの非極性色素は、そのトルエン溶液と PDMS オイルとを混合した後で硬化させることで、容易にゴム状固体を作製できる。しかし、レーザー色素としてよく用いられるロダミンは、アルコールなどの極性溶媒にしか溶けないので、PDMS オイルと均一に混合することが難しい。また、硬化剤に含まれる還元剤によって色素が脱色されてしまい、吸収・発光機能を失うという問題もある。そこで、PDMS を硬化させた後に、分子の拡散を利用して色素を浸透させる「後拡散法」について検討を行った。

水やメタノールのように極性が強い溶媒は、表面張力によってシリコン中で液滴を形成するので、極性の弱い 2-プロパノールを溶媒として、ロダミン 6G の溶液を作製した。2-プロパノールはトルエンと比べると PDMS ゴム中への浸透速度がはるかに遅いので、溶液にはトルエンを添加して浸透速度を速めた。図 9(a) に示すように、内径 33mm のガラス容器の底に 15ml の PDMS ゴム(高さ 17mm)を形成した後、170°C で 8 時間加熱し、硬化剤を蒸発させた。冷却後、10ml の色素溶液(ロダミン含有量 2×10^{-5} mol、2-プロパノール 20vol%、トルエン 80vol%) を PDMS ゴム上に

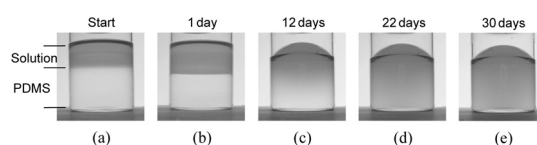


図 9 ガラス容器中の PDMS ゴムの上に流し込んだ色素溶液(灰色部分)が、時間経過とともに浸透していく様子。

注いで、ガラス容器を密閉した。この試料を40°Cの恒温槽中に保管し、随時取り出して写真撮影した結果を図9(b)~(e)に示す。1日後には色素が浸透して、着色部が下に広がっている。12日後には、トルエンによる膨潤でPDMSゴムの上部がドーム状に膨らんでいる。22日後には色素が底に達しており、30日後には全体にほぼ均一に分散している。このように、硬化剤を蒸散させてから色素を拡散させることにより、脱色のない安定な発光性ポリマーを作製することができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計6件)

- ① M. Saito and S. Ochiai, "Stabilization of photochromic isomers by copper nanoparticles in a high-diffusivity solid matrix," *Opt. Lett.*, vol. 39, pp. 5366–5369 (2014). 査読有
<http://dx.doi.org/10.1364/OL.39.005366>
- ② M. Saito, H. Kimura, and S. Nakamura, "Two-way wavelength conversion for visible and infrared signal pulses," *J. Lumin.*, vol. 146, pp. 337–341 (2014). 査読有
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.09.071>
- ③ M. Saito and K. Sakiyama, "Self-healable photochromic elastomer that transmits optical signals depending on the pulse frequency," *J. Opt.*, vol. 15, pp. 105404/1–6 (2013). 査読有
<http://dx.doi.org/10.1088/2040-8978/15/10/105404>
- ④ M. Saito, T. Nishimura, K. Sakiyama, and S. Inagaki, "Self-healing of optical functions by molecular metabolism in a swollen elastomer," *AIP Adv.*, vol. 2, pp. 042118/1–7 (2012). 査読有
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4764292>

[学会発表] (計23件)

- ① M. Saito, "Droplet formation and arrangement in a flexible polymer," Energy Material Nanotechnology Meeting on Droplets (8–11 May, 2015, Phuket), Abstracts, pp. 72–73. 招待講演
- ② 濱崎孝政, 齊藤光徳, 「膨潤したシリコンゴム中での色素分子の拡散係数」, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 2014年9月17–22日, 北海道大学(札幌), 講演予稿集 03-069.
- ③ M. Saito and T. Nishimura, "Metabolic material that extends the lifetime of organic dyes," International Conference on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics (25–30 August, 2014, Copenhagen), Proceedings, pp. 26P28/1–3.
- ④ M. Saito and J. Nogami, "Post-curing dye diffusion for creating a durable photopolymer," OSA Classical Optics/ Optical Fabrication and Testing (22–26 June, 2014, Kohala Coast), Abstracts, pp. OM2C2/1–3.

- ⑤ 野上淳平, 齊藤光徳, 「シリコンゴム中に分散した色素の褪色現象とその防止法」, *Optics & Photonics Japan*, 2013年11月12–14日, 奈良県新公会堂(奈良), 講演予稿集 12pP7.
- ⑥ M. Saito and S. Ochiai, "Absorption enhancement by copper nanoparticles in a photochromic polymer," 8th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (22–25 September, 2013, Granada), Abstract, pp. 191–192.
- ⑦ M. Saito, T. Nishimura, K. Sakiyama, and M. Nakagawa, "Diffusion of dye solution in the intermolecular nanostructure of polydimethylsiloxane," SPIE Optics+Photonics/ International Symposium on Nanophotonic Materials (15–16 August, 2012, San Diego), Proc. SPIE, vol. 8456, pp. 84560M/1–12.

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
齊藤 光徳 (SAITO MITSUNORI)
龍谷大学・理工学部・教授
研究者番号 : 60205680
- (2) 研究分担者
()
研究者番号 :
- (3) 連携研究者
()
研究者番号 :