

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05310

研究課題名（和文）無秩序系有機無機光散乱媒質への分光性功能付加に関する研究

研究課題名（英文）Study on Spectroscopic Feature of Hybrid Random Scatter Medium

研究代表者

興 雄司 (Oki, Yuji)

九州大学・システム情報科学研究院・教授

研究者番号：10243908

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：特定波長に対してのみ透明になる新しい分光材料についての研究を行った。この仕組みは有機物が持つ低屈折率と紫外域での高い屈折率分散、および無機透明材料がもつ高い屈折率と紫外域での低い屈折率分散に着目し、両者の混合でハイブリッド散乱材料を構成するものである。特定波長で両者の屈折率が合致し、この散乱体は透明になるという特徴を持つ。この基本的な着想に基づき、この研究を行った結果、透明になる特定波長の変更と、透明になる領域を狭帯域化して波長分解能をあげるため知見を明らかにし、後者において当初目的であった10nm程の透過半値全幅を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の分光の仕組みと全く異なる機序によって分光性が発現することを初めて示した。偏光依存・入射角依存がなく、無秩序系である本媒質は、これまでに無い組み込み型分光媒質のである。この成果により、社会的な応用としては、バイオサイエンスを支える組み込み型光センシングバイオチップへの組み込み型のフィルター、その3Dプリンター等を用いての簡易作製を可能にする。電気信号や温度など屈折率がわずかに変わる材料に適用して、透明/散乱で色を選別するようなフィルムも実現できる。現在は紫外域を対象としているが、可視光への適用拡張についても知見を得ており、光アートのための新たなインクとしても利用可能である。

研究成果の概要（英文）：We have studied new spectroscopic materials that become transparent only at specific wavelengths. This mechanism focuses on the low refractive index and high refractive index dispersion in the ultraviolet region of organic materials and the high refractive index and low refractive index dispersion in the ultraviolet region of inorganic transparent materials, and constructs a hybrid scattering material by mixing them. The refractive indices of the two materials match at specific wavelengths, and the scattering material becomes transparent. Based on this basic idea, we conducted this research to change the specific wavelength of transparency and to narrow the bandwidth of transparency to improve the wavelength resolution, and in the latter case, we achieved our initial goal of a transmission FWHM of about 10 nm.

研究分野：光学機能材料

キーワード：ポリジメチルシロキサン 光散乱 分光フィルター

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

”無機材料の低屈折率分散”と”有機マトリクスのカットオフ付近等の高屈折率分散”を組み合わせることで、白色散乱ペーストでありながら特定波長で透明化する、全く新しい発想に基づく周波数フィルタ構造:”**分光機能付散乱剤**”(SRIM, 図 1)は、研究代表者が独自に発想し、その実証実験とシミュレーションによるモデリングを進めていた。研究申請の段階では、基本発想は極めて単純であるものの、微小屈折率差のマトリクス(ポリジメチルシロキサン・PDMS)と微粒子(SiO_2 , CaF_2)の組みあわせの中でも、限られたものでのみ、発現することが明らかとなっていた。しかし、わずかな屈折率分散特性の変化で透明条件は大きく影響を受け、あるいは消失していた。一方で、同一材では透明波長は安定しており逆に制御性がなかった。課題として、[A] 透明領域の帯域は 40nm と広く、改善の余地があり、その機序を解明して正確な数値計算モデルを確立することが必要である。[B] 大幅な透明波長制御について明らかではない、という二つがあった。

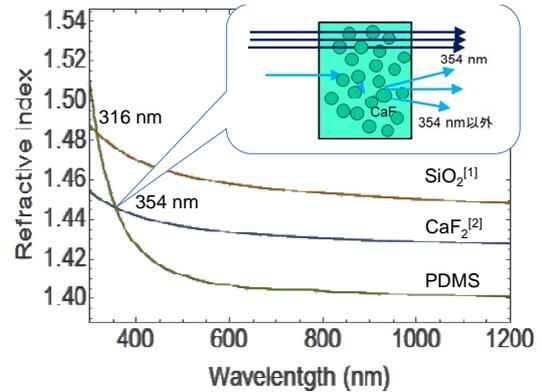


図1 SRIMの原理。PDMSと CaF_2 は文献では354nmで屈折率整合し、両者で構成された散乱体は特定波長で透明になることが予見される。

2. 研究の目的

前節の二つの課題を解決するため、以下の三つの知見を明らかにすることを研究の目的とした。

- SRIMの作用機序として光散乱体設計のための正確な計算モデリング
- 基本的分散特性に基づく、分光波長機能の帯域特性の改善
- 波長分散特性の能動的制御による、中心波長の制御

では、SRIMでは透明波長付近での低い屈折率差によるソフト散乱と、離れた波長での0.02近い屈折率差での明確な散乱を連続的にシームレスに切り替えるモデルを作製する必要がある。シミュレーションにより、混合する CaF_2 粒子径、濃度、媒質の厚さ、などの最適化が可能になるが、予備研究で明らかになっている条件として、粒子径 d は波長よりも相当大きな数ミクロン程度が適していることなど、通常の散乱モデルと異なる点が多い。については、本研究開始前の帯域がまだ分光目的としては広い40nmFWHMであり、これを10nmFWHM近くまで高分解能化する。については、屈折率が整合する波長を制御することが目的であり、この知見を明らかにすることにより、将来的に可視域にも透明波長を移動できるような媒質設計を明らかにする。

3. 研究の方法

[複合散乱モデル確立による特性解析と狭帯域化検証]

SRIM 散乱モデルは、屈折率差 Δn が波長で連続的に変化し、散乱現象としてはミー散乱様のモデルから、実効的レーリー散乱が支配的な状態に連続的に変化する。そこで散乱断面積 σ_E が Δn で変化する Rayleigh Gans Debye (RGD)と、Mie 散乱の Hulst モデルなどを融合して実験結果との整合を目指す。計算手法としては、ランダムウォークに基づくモンテカルロシミュレーションを用いるが、ソフト散乱を擬似的な光線追跡で実現するためには σ に基づく平均自由行程 $(\sigma N)^{-1}$ が試料厚さ t より十分長くなる透明領域での補正が必要となる。モデルによる透過率の波長特性が実験結果をよく説明するようになれば、これを元に、光の散乱プロファイルを計算し、これが実験と一致すれば、複雑な形状での SRIM 媒質部品の評価も計算上で行うことができるよう

になる。

モデルにおける重要パラメータは $\Delta n(\lambda)$ と σ 、粒径 d に対する分布プロファイル $p(d)$ 、粒子濃度 N 、そして試料の厚さ t である。これらに対し、透過率 T を計算するが、実際には、SRIM媒質を通り抜けたとき、ビームが散乱・拡散するだけでそれがどのように起きるかも、本モデルで解析できることが望ましい。できない場合には波面がSRIM媒質により空間的にランダム偏重される、全く新しい計算モデルについても検討する。

【モデル解析と並行したパラメータ最適化による狭帯域化】

現行のフィルタとしての帯域40nmFWHMはまだ大きく、周波数フィルタとして利用する上では10nmFWHM程度の狭帯域化が必要である。で示したように、 $\Delta n(\lambda)$ 、 $p(d)$ 、 N 、 t では帯域を決定するパラメータであり、これらを最適条件に近づけることで狭帯域化を達成する。特に $p(d)$ の制御は、SRIM現象が紫外使用の高純度CaF₂でしか確認されていないこともあり、その他のCaF₂粒子、あるいは現行の粒子の粉碎後の粒径による分離・精製を行い、 $p(d)$ の影響を明らかにする。一方で、製造手法の制限も有り、パラメータ N は60wt%の上限、 t もPDMS自身の吸収があることから3mm程度の上限があるため、このような限界を超える試料を作製するための知見も必要となる。

【ナノ-マイクロ-3重コンパウンドによる透明波長設計】

研究前は、有機媒質(液体から固化する)であるPDMSの品種、具体的には架橋剤や付加重合触媒の種類によって透明波長が変化する、受動的な屈折率整合であったが、研究では、能動設計制御法として、温度・圧力・分子添加そして、ナノ粒子添加を行い、光学的透明性を維持しつつ、屈折率を大きく変えるための研究を行う。特に、ナノ粒子を追加分散したばあい、SRIM媒質はマイクロ-ナノ-3重混合の有機無機コンパウンドとなり、非常に設計自由度が高い。一方で、PDMSへの単純なナノ粒子分散は、とくに高濃度ではナノ粒子の凝縮を誘導して光散乱を生じてしまう恐れがあるため、これを回避する手法についても検討が必要である。

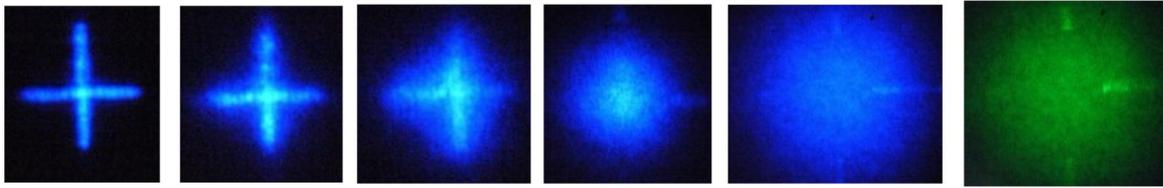
【整合波長の可視域拡張】

透明波長を大きく飛ばして透明領域を設計する手法として帯域吸収分子を設計的にドーブすることで、より長波長の可視・赤外域で屈折率整合を得る為の知見を得る。本手法では、色素分子を導入してその吸収波長に0.001~0.005程度の新たな屈折率変調を設け、透明条件を追加する可能性がある。この課題については添加粒子の高濃度化を、凝集を起こさずに達成する必要があるため、での成果に大きく起因する。

4. 研究成果

【複合散乱モデル確立による特性解析と狭帯域化検証】

まず、RGD/Hulst混合モデルによる Δn が0~0.02で連続的に変化する際の実効的散乱断面 σ_E を採用したが、これのみでは透明波長から遠く離れた波長350nm以上の領域での実験結果の再現ができない上、計算されたビームプロファイルがSRIM試料の実験での結果と合致しない問題も発生した。そこで、平均自由行程に実際の粒子断面 σ_p を用いて、代わりに粒子衝突した際の光線の屈曲角の分布(ローレンツ型と仮定)の尺度母数 $\Delta\theta(\Delta n)$ を可変にして、試料厚さ1mmについての実験との一致を図った。その結果、 $\Delta\theta(\Delta n) = 0.29\Delta n$ という直線近似が得られ、これを用いた計算結果は波長250~500nmで良い一致を示した。



No sample 272 nm 280 nm 300 nm 400 nm 532 nm

図2 十字パターンの拡散の様子。272nm を透明波長に設計した SRIM 媒質 1mm 厚に、fs ビームパルスを透過した際の拡散板上のイメージ。波長 280nm で顕著だが拡散されないビームと、球面波のような拡散ビームが重畳した形になっている。

しかしながら、実験による拡散ビームプロファイルは複雑で、実験では単純なガウスモデルではないことも明らかになった。SRIM サンプルの製造手法の進化により 80wt% もの高濃度や 3mm 厚の様なサンプルにおいて、前述のモデルが機能しなくなったため、厚さ t に関する補正を施した、モデルの改良を行った。この際、 $\Delta\theta(\Delta n, t) = 9.2 \Delta n (t/t_0)^{0.75}$ 、という非線形フィット(図 2)が濃度 30~80wt%、厚さ 1~4mm で実験結果と良い合致を示した。このモデル(2nd model)は SRIM 媒質の重量な透過帯域幅などは良く予言できるため、目的は達成しているが、ビームの拡散プロファイルが実験と完全には一致しないという問題は依然として解消されなかった。

そこで、最終年度は全く異なるアプローチでの計算も試みた。SRIM 媒質を透過した光は、位相波面上にノイズに近い凸凹を生じる。これは光の伝搬としては、平面波としての回折を伴うビーム型伝搬と、完全な球面波としての拡散型伝搬が混合した状態となるはずで、これを単純なフラウンホーファー積分で求めるというものである。(3rd model と呼称) 図 4 に示すようにこの 3rd model はプロファイルが良く一致している。但し、透過帯域幅などの実験との絶対値の整合については現在検証中である。

【モデル解析と並行したパラメータ最適化による狭帯域化】

設計パラメータを与える計算モデルに基づき、SRIM に有効な粒径 5~10 μm に限定した CaF_2 材料を探索するため、いくつかの化学合成粒子についてスクリーニングを行ったが、入手した 5 種類の高純度 CaF_2 では SRIM が再現せず、UV 光用窓材である CaF_2 の粉砕・分離手法に切り替えた。遠心分離と沈殿分離により粒径が 1 μm 以下の粒子と 20 μm 以上の粒子の分率を減少させることに成功したが、添加体積 30wt% ではあまり劇的な変化は実験的に見られなかった。

そこで、濃度 N が制限されるこれまで作製過程を見直し、真空条件下で低粘度 PDMS に注入混合することで、80wt% が達成できること作製法を見いだした。この方法でサンプルを作製し、厚膜(1~4mm)下の条件で最も帯域が小さくなる試料を評価した結果を図 6 に示す。12nmFWHM が $t=4\text{mm}$, 80wt% の低分子シロキサンオイル

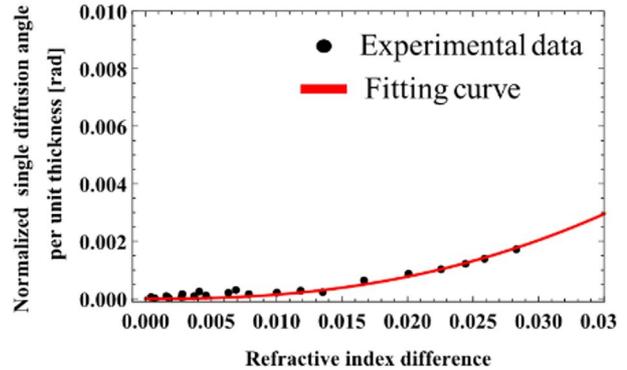


図3 実験と位置させることで得られたランダムウォークで用いる屈曲角の広がり(縦軸)の、SRIM 材料の屈折率差 n 依存性。

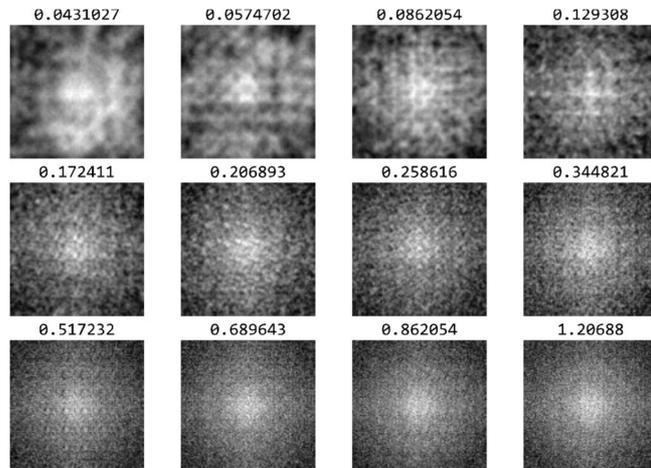


図4 位相波面上へのランダム位相変調を用いた SRIM 媒質投下後のビームプロファイル計算例。図 2 のように、中央部が突出した明るさのプロファイルが再現できている。

とCaF₂粒子混合のSRIM媒質で達成できた。同時に固化可能なKE-103(信越化学)でも17nmFWHMが達成され、この結果はで述べた2nd modelとよく一致していた。但し、狭帯域化におけるN及びtの依存性は、補正項の導入で再現できているもので、物理的な機構を含めた現象面をよく説明するには至っていない。定性的な傾向については3rd modelモデルを用いれば良く説明できた。

【 ナノ-マイクロ-3重コンパウンドによる透明波長設計

図7に透明波長制御の例を示す。PDMSマトリクスに一部低分子シロキサンオイルを混入した場合は短波長方向に10nmのシフトが確認された。一方で、CdSe/ZnSのQuantum Dot (QD)を最大1.4%導入したときは+17nmの透明波長変調を達成している。後者で採用したQDはトルエン分散型で、PDMSマトリクスでは凝集が避けられない。そこで、QDのトルエン溶液と、界面活性が期待できるallyl-trimethoxysilane(ATMS)を混合して重合させ、トルエンを除去することでPDMSに1.4wt%まで分散させることができている。

【 整合波長の可視域拡張】

最後テーマについては有機色素としてSudan-IIなどを加え、異常分散の計測を行った。しかしながら、凝集を避けうる最大濃度0.5wt%であっても、異常分散による屈折率変調は不十分であり、長波長でSRIMを確認できなかった。他にもQDの1.4wt%についてもこちらは濃度的に不足しており、今回用いたATMSによる界面活性よりも高い10wt%近い分散が必要であることが明らかになった。

以上研究項目については概ね達成でき、SRIM媒質の狭帯域化及びUV領域での透過波長制御、そしてそれらを再現する計算モデルについて、十分な知見を得ることができた。しかしながら、については、QDの分散技術の探求に予定以上に時間を要し、可視光での透明域を実現するには至らなかった。同粒子の混合濃度は界面活性分子の導入でも2%以下に制限されており、PDMSへの高濃度分散が可能なQDの開発をもっと時間をかけて行う必要がある。今後大幅な分散濃度改善の方法の目処が立ってから再度検証していきたい。

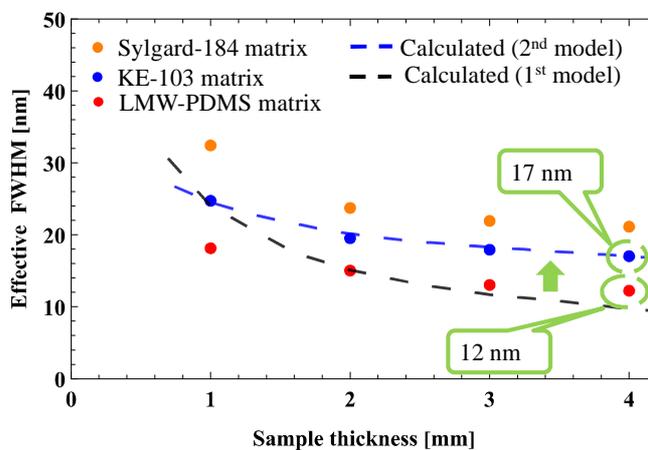


図6 実験で得られたSRIM媒質の厚さに対する透過帯域幅。は実験値で、PDMSの種類毎(オレンジ:Sylgard-184, 青:KE-103, 赤:低分子シロキサン)点線は計算モデルによる。

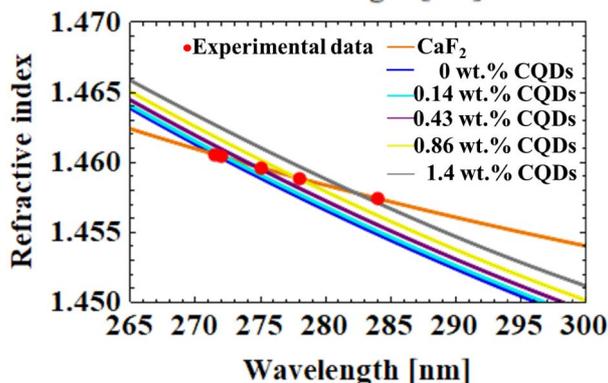
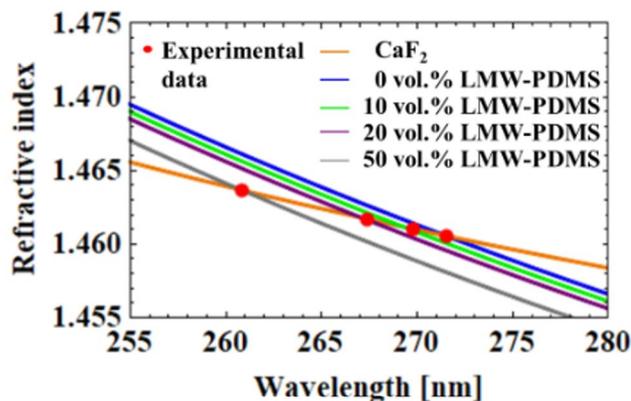


図7 PDMSマトリクスの低屈折率化と、QDのドーピングによる高屈折率化を用いた透明波長制御。点は透明波長で、実線はそれに合わせてシフトしたセルマイヤー式。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Zhu Junfeng, Wan Lei, Zhao Chenxi, Sakai Ryo, Mikami Yuya, Feng Tianhua, Chen Cong, Liu Weiping, Yoshioka Hiroaki, Li Zhaohui, Oki Yuji	4. 巻 115
2. 論文標題 Tunable and flexible deep-ultraviolet bandpass filters based on micro- and nanoparticle/polydimethylsiloxane hybrid membranes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Optical Materials	6. 最初と最後の頁 111073 ~ 111073
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.optmat.2021.111073	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Zhu Junfeng, Zhao Chenxi, Sakai Ryo, Yoshioka Hiroaki, Oki Yuji	4. 巻 -
2. 論文標題 The particle size distribution influence on the spectroscopic performance of CaF ₂ dispersed PDMS hybrid materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 SPIE proceedings	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1117/12.2581237	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Zhu Junfeng, Sakai Ryo, Zhao Chenxi, Yoshioka Hiroaki, Morita Kinichi, Oki Yuji	4. 巻 -
2. 論文標題 Development of ultraviolet down conversion filters based on scattering filter materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 OSA CLEO Technical Digest.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/CLEO_AT.2020.JTu2F.6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Junfeng Zhu, Chenxi Zhao, Ryo Sakai, Yuya Mikami, Hiroaki Yoshioka, Yuji Oki.
2. 発表標題 Development of light scattering model of micro-nano hybrid spectroscopic compound for SOT module UV application
3. 学会等名 Laser Society Annual Meeting
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Zhu Junfeng、Zhao Chenxi、Sakai Ryo、Yoshioka Hiroaki、Oki Yuji
2. 発表標題 The particle size distribution influence on the spectroscopic performance of CaF ₂ dispersed PDMS hybrid materials
3. 学会等名 SPIE photonics west 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Zhu Junfeng、Sakai Ryo、Zhao Chenxi、Yoshioka Hiroaki、Morita Kinichi、Oki Yuji
2. 発表標題 Development of ultraviolet down conversion filters based on scattering filter materials
3. 学会等名 OSA CLE (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Junfeng Zhu, Ryo Sakai, Chenxi Zhao, Hiroaki Yoshioka, Kinichi Morita, Yuji Oki
2. 発表標題 Development of ultraviolet down conversion filters based on scattering filter materials
3. 学会等名 CLEO 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 酒井亮 朱 峻鋒 吉岡宏晃 森田金市 興雄司
2. 発表標題 特定紫外波長をダウンコンバートする集積型分光フィルターの開発
3. 学会等名 応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Junfeng Zhu1, Chenxi Zhao, Ryo Sakai, Hiroaki Yoshioka, Kinichi Morita, Yuji Oki
2. 発表標題 Optimization of spectral performance of CaF2-PDMS filtering material for DNA/protein measurement
3. 学会等名 Bio4Apps 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 柔軟で調整可能な深紫外線バンドパスフィルターとその製造方法	発明者 Wan, Zhu, Oki	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、202011273724.5	出願年 2021年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	吉岡 宏晃 (Yoshioka Hiroaki) (20706882)	九州大学・システム情報科学研究院・助教 (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------