

平成30年6月8日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14419

研究課題名(和文)帯電ナノ粒子の自己配列を利用した、プラズモン共鳴構造色フルカラー印刷技術の開発

研究課題名(英文) Full color printing of plasmonic structural colors utilizing self-assembled structures of charged nanospheres

研究代表者

青木 画奈 (Aoki, Kanna)

神戸大学・先端融合研究環・助教

研究者番号：90332254

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：プラズモン共鳴構造色の安価な大面積施工を可能にするため、水中で帯電する官能基で修飾された直径100～500 nmの粒子が自己組織的に形成する三角格子配列を金属微細構造の鋳型として用いる方法を開発した。この方法を用いて、ガラスや各種プラスチック基板表面に微細構造を形成し、その上にアルミニウム層を形成すると、粒径や周期に応じて異なる構造色で着色できた。同一基板の区画毎に異なる粒径および周期からなる配列構造を形成し、一度のアルミニウム蒸着で8種類の構造色を発現する多色印刷を行った。更に、構造色構造を透明層で保護し、耐摩耗性、曲げ性を向上することができた。

研究成果の概要(英文)：Self-assembled two-dimensional (2D) arrays of charged nanospheres with diameters of 100 to 500 nm were prepared on various substrates such as a glass and plastics, as a template for plasmonic nanostructures. Formation of an aluminum (Al) layer on the template structure resulted in complicated 2D Al nanostructure, that is a hole array topped with Al centroclinals. When a white light was illuminated on these structures, specific wavelength of light was resonantly absorbed in the metal structure, and its complementary color was expressed. The expressed structural color changed according to the change in diameter and periodicities of nanospheres. Up to eight structural colors were simultaneously printed on a substrate via single aluminum evaporation process. The structural colors gained resistivity against scratch and bending by protecting them with a transparent hard layer.

研究分野：光学材料

キーワード：構造色 プラズモン共鳴 自己組織 ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

可視光域にプラズモン共鳴波長を持つ金属構造体に白色光を照射すると、共鳴吸収波長以外の光が構造を透過あるいは反射するため、吸収された色の補色に着色して見える。顔料や染料を構成する色素分子も、エネルギー準位差に相当する光のエネルギーを吸収することによって、吸収された光の補色を呈しているが、励起状態にある分子は分解・酸化し易いため、色素分子が発する色は短期間で褪色する。これとは異なり、プラズモン共鳴によって吸収されたエネルギーは、金属内の自由電子を熱振動させるだけなので、金属ナノ構造が機械的に破壊されない限り発色する。この特性に着目したプラズモン共鳴印刷技術は、半永久的な着色技術として注目されつつある。更に、顔料・染料は色ごとの材料開発が必要であるが、プラズモン共鳴構造色は微細構造の形状や周期を変えることで共鳴吸収波長を制御できるため、構造設計のみで様々な色を発現できる利点がある。可視光をプラズモン共鳴吸収する金属構造はナノスケールの微細構造が必須であるため、これまでは半導体微細加工技術を用いた構造形成がなされてきた。しかし、大面積加工用の技術ではないため、肉眼で認識できる面積にプラズモン共鳴構造色を経済的に発現できる技術は不在であった。

2. 研究の目的

帯電ナノ粒子の静電反発による自己組織配列をナノ構造の鋳型として用い、安価・堅牢・大面積の長所を備えたプラズモン共鳴構造色のフルカラー印刷技術を確立する。直径100~500 nmの帯電ナノ粒子を、ガラスを始めとする種々の基板上に任意の周期で自己配列させ、この鋳型構造上にアルミニウム薄層を形成してできる微細構造が発現する構造色の色相を調査する。更に、構造パラメータと反射スペクトルの関係を数値計算、光学測定の方から検証し、任意の色を発現する構造設計指針を確立する。続いて、同一基板上に一度のプロセスで多色印刷する技術を確立する。最後にプラスチック基板上へ形成した構造の曲げ耐性を確認し、本技術の汎用性を検討する。

3. 研究の方法

ガラス、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)基板を、直径100~500 nmのアミジン基で修飾されたポリスチレン球 (Amidine-functionalized Polystyrene Latex, Thermo Fisher Scientific) を分散した純水中に、常圧・20°Cの条件下で5~20時間静置した。分散液中にKClを溶解して粒子間に働くクーロン反発力を変化させ、粒子間距離を制御した。粒子と基板の接着を促進するために波長365 nmの紫外線を20~45秒照射した後、粒子分散液

をイソプロピルアルコールと置換し、最後に自然乾燥した。この2次元粒子配列上にアルミニウムを50~100 nm蒸着した。アルミニウムに着目すると、アルミニウム箔に三角格子状にホールアレイが形成され、各々の孔の上にはアルミニウムドームが覆いかぶさった構成になっている。多色印刷する場合は、一般に細胞培養に用いられているスライドチャンバーを転用し、チャンバー毎に粒径および塩濃度の異なる帯電粒子の分散液を注入した状態で静置した他は、単色印刷の場合と同じ条件で構造を作製した。構造色の色相は、簡易的には、試料に標準光源D₆₅を照射して、市販の光学カメラ(EOS Kiss X7, Canon)で撮影した像からRGB値を抽出した。反射スペクトルの取得には、マルチアングル分光測色計(CM-512m3A, コニカミノルタ)を用いた。

形成した構造色の耐摩耗性、曲げ性を向上させるために、金属微細構造を透明保護層で封止した。表面を指で擦る、あるいは円筒に巻き付けた際の発色を確認した。

実験的に得られる帯電粒子の2次元配列は、熱の影響を受けて、完全な三角格子配列から揺らいでいるが、揺らぎを考慮したスーパーセルを用いる数値計算は計算資源を多く必要とするため、完全周期構造を用いた数値計算でも、光学特性の概算が可能か検討した。

4. 研究成果

(1) 単色および多色印刷技術の確立

水中で同符号・同量の電荷を持つナノ粒子は、クーロン力で互いに反発しあい、最終的に最も安定な三角格子状に自己組織的に配列する。ここに粒子の電荷と反対の符号に帯電した基板を導入すると、粒子配列を基板上に固定することが出来る。この現象を用いて、粒径および配列周期の異なる粒子配列を18 mm角のガラス基板上に形成し、その上にアルミニウム層を50 nm蒸着した。得られた構造に、標準光D₆₅を照射した際の光学像を図1aに示す。粒径が大きくなるにつれ、紫、青、緑、黄、橙と色がシフトし、周期を変えると色相が細かくシフトした。これらの光学像からRGB値を取得し、色度図上にプロットした結果を図1bに示す。本研究の予備実験段階では粒径200 nmの粒子のみを用いたため紫~青の領域でしか発色できていなかったが、用いる粒径を500 nmまで拡大した結果、緑・黄・橙の領域の色まで発現できた。しかし、日本のオフセット印刷で表現可能な色域を示すJapan Color 2001の高彩度境界へは達していない。各種プラスチック基板上に構造色構造を形成した場合も、図1cに示すように発色が確認できた。同じ粒径の粒子を用いた試料の色相が図1aと異なるのは、粒径が光の波長と同程度であるために、発色にはプラズモン共鳴吸収だけでなく、基板表面と粒子表面で反射した光の干渉の効果も寄与しているためである。図1aは同一条件で試料

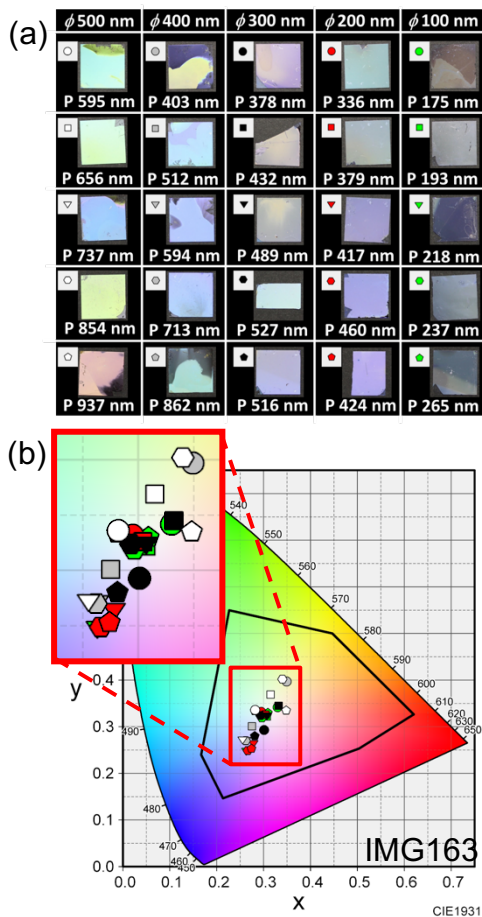


図 1 各種基板の上に形成した微細構造のパラメータと発現した構造色の関係
 (a) ガラス基板の上に形成した構造色。アルミニウム層厚は全て 50 nm。(b) (a) の像から採取した色相をプロットした色度図。黒線の多角形は Japan Color 2001 の領域を示す。(c) 各種プラスチック基板の上に発現した構造色。

毎に撮影したので、粒径と配列周期長と色相

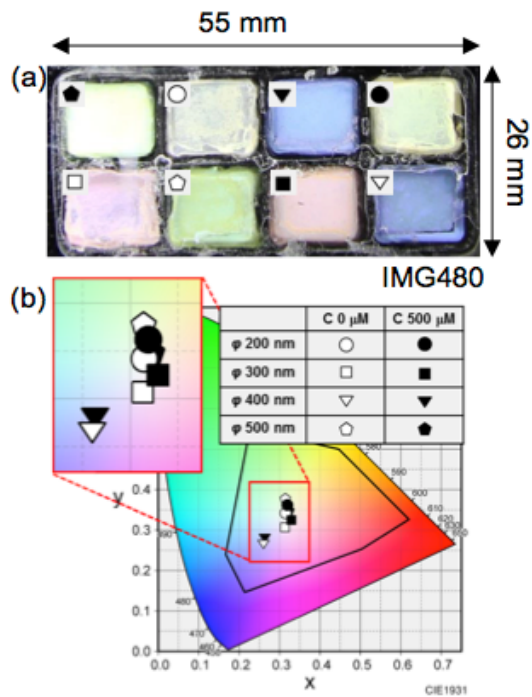


図 2 ガラス基板の上の構造色多色印刷
 (a) 光学象、(b) (a) の像から採取した色相の色度図上の分布

に一連の規則性を認識できたが、図 1c は全試料を一度に撮影したため、照明および撮影条件が試料毎に異なってしまい、色相の規則性が判別し難くなっている。プラスチック基板の上に発現した色も、図 1a と同一条件で撮像した場合は、ガラス基板と同様の色相変化を確認している。

スライドチャンバーを利用して同一ガラス基板の上に 8 種の構造色を印刷した結果を図 2a に示す。領域毎に異なる色相が現れ (図 2b)、一度のアルミニウム蒸着プロセスで多色印刷可能であることを確認した。しかし、電子顕微鏡を用いた観察では、基板を洗浄した際に他区画から飛来した粒子が混在していることを確認した。これは色相の白色化を招き、画素サイズが小さくなるにつれ混入の影響が大きくなるが、粒子混入を防ぐために画素毎に基板を洗浄するのは現実的ではないので、現行法は微細な多色印刷には不向きであると判断した。現在、多色印刷による意匠表現の代わりに、基板の上に粒子配列が形成される領域をマスクで制御して、単色で意匠表現する方法を検討しており、良好な結果を得つつある。

(2) 保護層形成による耐性向上

各種基板の上に形成した粒子配列は静電力和 UV 照射による局所的な融着によって基板表面に弱く結合しているだけなので、手で触れただけで微細構造が剥離する。取扱性を向上させるためには、保護層による被覆は必須である。ガラス基板の上に形成した構造色構造上には、テトラエトキシシラン (TEOS) のプラ

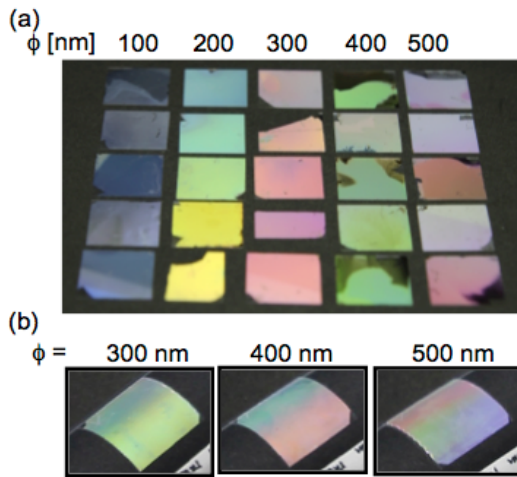


図3 保護層を形成した後の構造色の色相
(a) 図 1a の試料表面にシリカ保護膜を形成。図 1a とは試料を左右逆に配置している点に注意、(b) ラミネートフィルムで保護した PET 基板上に形成した構造色。直径 20 mm の円筒に沿って円曲させると、イリデセンスが顕著に表れた。

ゾマ CVD によるシリカ保護層を形成した。図 1a に示した試料にシリカ保護層を形成した後の光学像を図 3a を示す。図 3a は 1a と異なる方向から観察したため、色相が異なっているが、いずれの試料も彩色を維持したまま保護層を形成できており、これらの試料は表面を擦っても色落ちしなかった。プラスチック基板の場合は融点の高い PET 基板を選択し、ラミネートフィルム内に加熱圧着して封止した。この場合も、ラミネート後に彩色を維持できており、表面の摩擦や円曲変形によっても彩色が維持された。特に円曲変形の場合は玉虫色の変化（イリデセンス）が顕著になり、意匠性の高いフィルム材としての応用が期待できる結果が得られた（図 3b）。

(3) 数値計算による光学特性の検証

本研究で提案する方法で得られる、円孔と円孔上を覆っているアルミニウムドームが三角格子状にアルミニウム薄膜上に配列した構造からの発色原理を理解するために、時間領域差分法を用いて反射スペクトルおよび共鳴吸収波長における電磁波分布解析を行った。粒径 200 nm、アルミニウム膜厚 50 nm、周期 468 nm の試料にパラメータを合わせ、反射スペクトルを算出した結果を図 4a に示す。数値計算で得られた反射スペクトルは波長 580 nm と 850 nm に吸収ピークを持ち、実験で得られたスペクトル形状と傾向が一致した。波長 460 nm における吸収ピークは 90° 回折に起因したものであるが、実際の構造は完全な三角格子構造から揺らいでいるため、同様のピークは観察されなかった。共鳴波長 580 nm における構造中の電磁場強度分布を計算した結果は図 4b となり、構造表面に到達

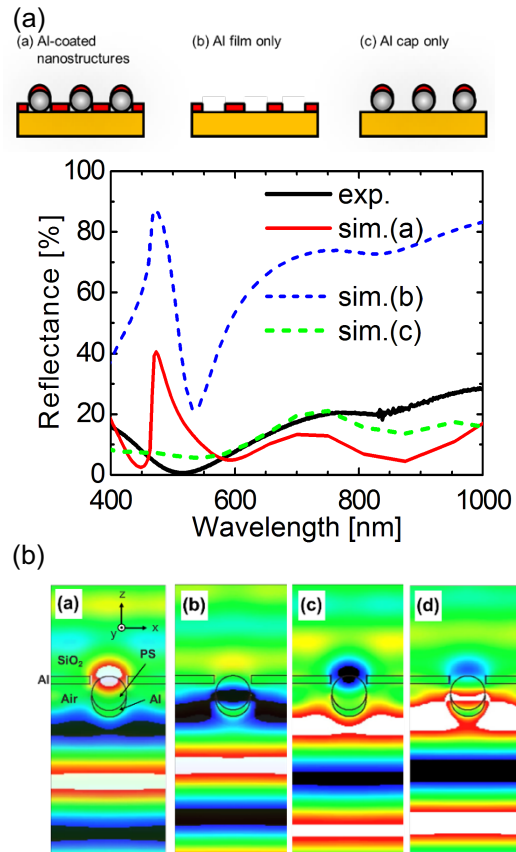


図 4 数値計算による反射スペクトルと共鳴波長における電磁波強度分布解析
(a) 粒径 200 nm、周期 468 nm、アルミニウム厚 50 nm の三角格子構造における反射スペクトルと測定値の比較、(b) 共鳴波長 580 nm における電磁場強度分布。+z 方向へ平面波を入射した。(a) → (d) の順に時間が進行する。

した平面波がアルミニウム層とアルミニウムドームの縁との間のギャップへ集中し、ホールからアルミニウム層の反対側へ透過していることが確認できた。

個々の実験結果を数値計算によって発色原理を解釈することはできたが、本研究で作製した構造が呈する色は干渉の効果が含まれているため、照明および観察角度によって色相が変化する性質があり、特定の色相を発現させる設計指針を立てることは困難であった。現在、3次元測色計を構築しており、今後、3次元空間における照明・測定角度と構造が呈する色相との関係の理解を深める予定である。

(4) まとめ

経済的に大面積施工できるプラズモン共鳴構造着色技術を確立した。帯電粒子の自己組織配列を金属微細構造の鋳型として用いることによって、ガラスや各種汎用プラスチック基板表面全体を一括して着色できることを示した。構造色の色相は鋳型となる粒

子の粒径や配列周期を変えることで制御可能であることを示した。また、金属微細構造の保護層を導入すると、摩擦や曲げ耐性が向上し、応用利用性が向上することを示した。

本研究では、構造色の色相を Japan Color 2001 と同様の色域で実現する目標は達成できなかったが、アルミニウム層表面や粒子、基板における乱反射が色相の白色化を招く原因になっていることが分かっており、現在は光吸収層を導入して彩度を向上させる取り組みを行っている。また、3次元測色計を用いて、照明および測定角度と色相の関係を詳細に調べて発色原理への理解を深め、数値計算と併せて色相設計指針を確立する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2件)

- ① 青木画奈、志賀隆之、米山貴之、色あせない着色技術の開発-プラズモン共鳴と干渉を利用した構造色-、塗装工学、査読無(依頼論文)、Vol. 52、2017、pp. 369-374.
- ② 青木画奈、米山貴之、志賀隆之、プラズモン共鳴と干渉を用いたフルカラー構造色印刷技術、コンバーテック、査読無(依頼論文)、2月号、2017、pp. 57-61.

〔学会発表〕(計 3件)

- ① 志賀隆之、青木画奈、藤井稔、フレキシブル基板上への構造色発現、神戸大学研究基盤センター若手フロンティア研究会2017、神戸大学、2017年12月21日
- ② T. Yoneyama, K. Aoki, and M. Fujii, Structural color generation based on surface plasmonic resonance using self-assembled array of charged nanospheres, NFO-14, Hamamatsu, Japan, September 4-8, 2016.
- ③ K. Aoki (invited), T. Yoneyama, and M. Fujii, Plasmonic structural coloring using self-assembled array of charged nano-particles, The EMN meeting on metamaterials, Dubrovnik, Croatia, May 8-12, 2016.

〔産業財産権〕

○出願状況(計 3件)

- ① 名称：構造色を呈する積層体
発明者：青木画奈、米山貴之、志賀隆之
権利者：神戸大学
種類：特許
番号：PCT/JP2018/8936
出願年月日：2018年3月8日
国内外の別：国外(PCT出願)
- ② 名称：構造色を呈する積層体
発明者：青木画奈、米山貴之、志賀隆之
権利者：神戸大学

種類：特許

番号：特願2017-43572

出願年月日：2017年3月8日

国内外の別：国内

- ③ 名称：透明電極の作製方法
発明者：青木画奈、米山貴之、藤井稔
権利者：神戸大学
種類：特許
番号：特願2016-183426
出願年月日：2016年9月20日
国内外の別：国内

〔その他〕

○受賞(計 1件)

- ① T. Yoneyama, K. Aoki, and M. Fujii, The 14th International Conference on Near-field Optics, Nanophotonics, and Related Techniques, Hamamatsu, Japan, September 4-8, 2016, Best Poster Presentation Award.

○展示会出展(計 2件)

- ① 1000年経っても色褪せない！プラズモン共鳴を用いたフルカラー構造印刷技術
イノベーション・ジャパン2016 大学見本市、東京ビックサイト、東京、2016年8月25、26日
- ② タمامシやステンドグラスに学ぶ、色褪せない着色技術の開発
あまがさき産業フェア 産学交流研究シーズ発表会、ベイコム総合体育館、尼崎、2017年8月3日

○供用設備利用(1拠点)

抵抗加熱蒸着によるアルミニウム層形成およびTEOSプラズマCVDによるシリカ層形成に京都大学ナノテクノロジーハブ拠点の設備を用いた。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

青木 画奈 (AOKI, Kanna)

神戸大学・先端融合研究環・助教

研究者番号：90332254

(2) 研究協力者

米山 貴之 (YONEYAMA, Takayuki)

神戸大学・工学研究科電気電子工学専攻・博士前期過程

志賀 隆之 (SHIGA, Takayuki)

神戸大学・工学研究科電気電子工学専攻・博士前期過程