様式 C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成　２３年　６月　７日現在

機関番号：13901
研究種目：基盤研究(B)
研究期間：2008～2010
課題番号：20350105
研究課題名（和文）　角度依存性のない構造色を示すソフトフォトニック結晶の構築
研究課題名（英文）　Fabrication of Soft Photonic Crystal exhibiting Angle-independent Structural Color

研究代表者：
竹岡　敬和（TAKEOKA　YUKIKAZU）
名古屋大学・工学研究科・准教授
研究者番号：20303084

研究成果の概要（和文）：コロイド粒子からなるアモルファス集合体が角度依存性の低い構造発色性材料となることを見出した。この発見は、従来の屈折率の周期的な構造の存在がフォトニックバンドギャップを生じさせ、それが構造色の起源になっているという常識を覆すことである。このような光学物性を示す材料は構造色に角度依存性があることで応用に適さないような現状（例えば視野角の広いディスプレイへの利用などにおいて）を打破できるようになる。

研究成果の概要（英文）：We have demonstrated for the first time that an amorphous arrays of colloidal particles displays structural color with low-angle-dependence. This finding is in contrast to the common understanding that a periodic dielectric structure is fundamental to Photonic Band Gap production. It is worth noting that the reported material with such an optical phenomenon could serve as a means to overcome the technological barrier where angle-dependent structural color becomes a major issue, for example, in full color displays with wide viewing angles.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
2008年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2009年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2010年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
総　計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：高分子材料
科研費の分科・細目：高分子・繊維材料
キーワード：構造色、フォトニック結晶、高分子ブラシ、角度依存性

１．研究開始当初の背景

我々は、これまでの研究より、様々な環境変化に応じて色変化を示すソフトフォトニック結晶を調製してきた。環境に応じて色が変わるフォトニック結晶の例は、これまでにも液晶を利用した系などが報告されているが、可視光の全波長領域に渡って色を変化できる系は我々の研究が始めてである。また、コロイド粒子表面に生じる電気二重層を利用して構築される非最密充填型コロイド結晶をゲルで固めることで、環境に応じて色を変えるフォトニック結晶も幾つかのグループにより研究されているが、この系はいわゆるバルクゲルとしての性質を持つため、環境に応じた色変化が非常に遅い。それに比べて、我々のポーラスなゲルを利用した系は、バルクゲルよりも 1000 倍以上の速さで色変化を示す。また、非最密充填型コロイド結晶はわずかな振動や、イオン性物質の添加により、コロイド結晶としての性質を失うため取り扱いが難しいが、最密充填型コロイド結晶は非常に安定なので、様々な種類のゲルに構造性発色能を付与することができる。以下に、我々がこれまでに得た結果を説明する。

（1）与えられた環境で望みの構造色を示す系の調製が可能

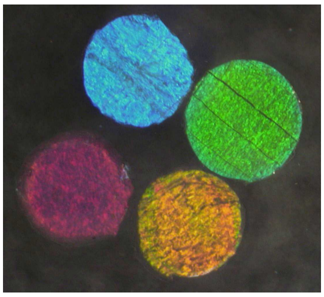

図１　様々な構造色を示すゲル

最密充填型コロイド結晶は鋳型として非常に構造が安定なので、様々なゲルを調製可能である。さらに、ゲルの膨潤度は、ゲル化溶液のレシピ（モノマーや架橋剤の種類及び濃度など）によって制御できるので、与えられた環境で望みの構造色を示すソフトフォトニック結晶が得られる。図１の写真は、ゲル化溶液中の架橋剤の量を調整することで同じ環境でも膨潤度を変化させることができ、それに伴って構造色も調節できる例を示している。

（2）光の照射、電場の印可などによって色が変わるディスプレイ用デバイスとしての利用

光の照射に応じて構造を変化させるような色素や、電場の印可によって構造を変える官能基を有するモノマーをポーラスゲルに導入すると、光の照射、電場の印可によって構造色を変えられる。また、これらの刺激の加え方を工夫すれば、一枚のソフトフォトニック結晶上に様々な画像を描くことができる（図２）。さらに、フルカラーを表示することも可能である（図３）。

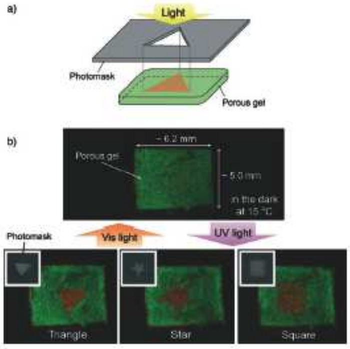

図２　光応答性構造色ゲルへの光の照射によって描かれたパターン

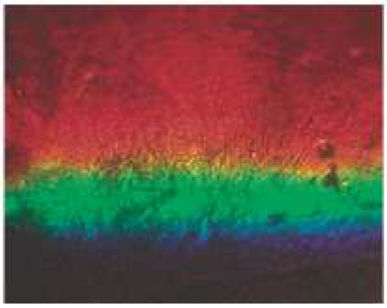

図３　フルカラーを表示するソフトフォトニック結晶

（3）特定の物質の添加に応じて色が変わるセンサーとしての利用

特定の分子を認識して膨潤度を変化するゲルに周期的細孔構造を導入すると、特定の分子の存在や濃度を色変化によって観測できるソフトフォトニック結晶が得られる。特定分子の特定の濃度において、望みの色を示すようにも設計できる。例えば、糖尿病の判断基準として重要な体液中のグルコースの濃度に応じて信号のように色変化する系も構築可能であることを示してきた（図４）。

以上に説明したように、本系を用いれば、センサーやディスプレイへの応用が期待できる。従来の系のような複雑な回路を必要としないので、非常に簡易で安価な系が実現できるだろう。しかし、実用化には上述したように、構造色の角度依存性を改善することが必要となる。

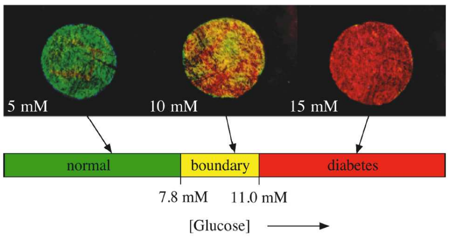

図４　グルコースの濃度に応じて信号のように色を変える構造発色性ゲル

２．研究の目的

材料が構造色を発色するためには、その材料に周期的な屈折率の変化を持たせることが必要条件と考えられている。構造色が干渉色であることを考えれば、このことは正しいのだが、自然界にはモルフォ蝶の翅のように角度依存性のない構造色を示すものが存在し、周期的な屈折率変化だけでは説明できない。モルフォ蝶の発色性を調べると、構造色に角度依存性を示さないようにするには、ある程度の不規則性や色素の導入などを利用することが必要であると思われる。本研究では、モルフォ蝶の翅など、自然界に存在する生物の構造性発色能をヒントにして、角度依存性のないソフトフォトニック結晶を構築する手法を明らかにしたい。

すなわち、本研究における目的は、角度依存性のない構造色を示すソフトフォトニック結晶を作ることである。角度に依存しない構造性発色をするソフトフォトニック結晶を作ることができれば、どの角度から視ても色調変化のない反射型のディスプレイやセンサーなどが構築できる。

３．研究の方法

鋳型のコロイド結晶への不規則構造の導

入を中心に本研究を展開した。以下にそのアイデアのきっかけとなった内容について説明する。

モルフォ蝶の翅には、0.1㎜ほどの大きさの鱗粉が敷き詰められており、この鱗粉一枚一枚が青色の構造色を示す。鱗粉を電子顕微鏡で観測すると、1μｍほどの間隔で筋があり、その筋には本棚のような規則正しい棚構造がある。棚の上下の間隔は0.2μｍほどで、規則正しく並んでいるが、隣り合う棚とは必ずしも規則正しく並んではいない（図５）。つまり、一定の周期的構造の中に不規則性を含んだ“切れ切れの多層膜”の状態となっている。一つの筋内の棚によって、光の反射と干渉が生じることで、特定の構造色を示すようになってはいるが、隣り合う筋通しでは、干渉が起こらない。つまり、一般の多層膜構造による構造発色性とは基本的には異なったメカニズムで色を放っていることが推測できる。本研究では、鋳型として用いるコロイド結晶にこのような不規則構造を導入することで、角度依存性のない構造発色性を示すコロイド結晶の構築を検討した。特に、微粒子が集合して形成されるアモルファス集合体を主な対象として研究を展開した。具体的な案の詳細については紙面の都合上省略する。

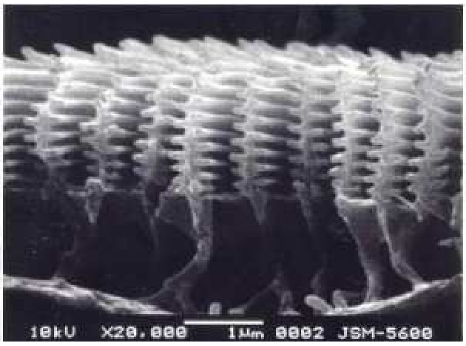

図５　モルフォ蝶の鱗粉の断面の電子顕微鏡写真（大阪大学木下研究室ホームページより抜粋）

４．研究成果

初年度の平成20年度においては、メタクリレート誘導体である2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate(MEO2)をバルク重合することで得られるアモルファス構造を有するポーラスなゲルが、特定の溶媒中において角度依存性のない構造色を示すことを発見した。ゲルはトルエン中で膨潤させると青色を呈した。透過スペクトルおよび反射スペクトル測定では可視光領域にピーク(λ)を持つ透過率変化が観察され、この発色の原因が構造色であることが分かった。また試料面に対して垂直から 40°の角度範囲において透過スペクトル測定を行ったところ、透過スペクトルのλの位置がほとんど変化しないことから角度依存性のない構造色を示すゲルであることが明らかとなった。様々な組成のトルエン-アセトン混合溶媒（屈折率 1.482～1.497）中においてゲルを膨潤させたところ、屈折率の上昇に応じてゲルの色は、黄色、橙色、桃色、赤色、青色と変わり、透過スペクトルのλも可視光領域で大きく変化することがわかった。SEM 観察より 5μm 程度パターンをもつポーラスな構造が観察された。ある波長を境にその前後で光の散乱強度が増大する現象が観測されたことから、本系は、ゲル部分と溶媒部分との屈折率の波長依存性の違いによって生じるフィルター効果より構造発色を呈しているものと考えられる。このゲルは角度依存性がなく、任意の形に形成することが可能で、ランダムな構造を長期間安定に維持できることから色材としての応用が期待できる。

平成21年度では、平成20年度に発見したフィルター効果を発展させた系について研究を続けた。具体的には、屈折率の波長依存性の少ないアミド系ポリマーによるゲル内に、液晶の中でも芳香環を有するネマチック液晶を充填し、液晶の状態を変化させることで、着色と白色を温度によって制御可能なゲルの構築を目的とした。ゲルの消色－着色の制御は、ネマチック液晶の液晶相-等方相転位による屈折率変化を利用し、等方相の液晶の屈折率n_iと多孔質ゲルの屈折率n_pを任意の波長で一致するように混合液晶の組成比を設計することで、任意の温度において消色－着色をスイッチする条件を検討した。

N-methyl methacrylamide からなる多孔質ゲルを調製し、ネマチック液晶である5CB-5PCH 混合液晶の中に浸すと、温度によって消色－着色を制御可能なサーモクロミックゲルとなることを示した。ゲルの消色－着色の制御は、ネマチック液晶の液晶相-等方相転位による屈折率変化を利用した。等方相の液晶の屈折率 n_i と多孔質ゲルの屈折率 n_p を任意の波長で一致するように混合液晶の組成比を設計することで、ゲルの消色－着色

制御を達成した。また混合液晶の組成比を変えて屈折率 n_i を制御することによって、消色－着色のスイッチをした時に見られる色彩を任意の色に設定できることがわかった。
以上から、液晶とゲルの組み合わせを変えることにより、任意の温度において消色－着色を誘起させせることができるサーモクロミックゲルの構築を達成した。

最終年度に当たる平成 22 年度では､最初に、ソフトフォトニック結晶を作る上で重要となる“力学的に優れたソフトマテリアル”の調製とそれを利用した電場応答性ソフトフォトニック結晶の開発に取り組んだ。“力学的に優れたソフトマテリアル”調製には、架橋点が自由に動くことのできる架橋剤を合成し、多岐に飛んだビニルモノマーと反応可能であり、既存のゲルを力学的に非常にソフトにできることを明らかにした（Imran et al. *Macromolecules* **43**, 1975, 2010, *Transactions of the Materials Research Society Japan* **35**, 291, 2010, *Transactions of the Materials Research Society Japan* **35**, 841, 2010)。また、微粒子状に加工することも可能であり、ソフトな微粒子が形成するアモルファス構造の調製方法も確立した。ソフトな微粒子が形成するアモルファス構造を有する膜から角度依存性のないフォトニックバンドギャップ（PBG）が観測されることも見出した。さらに、ソフトな微粒子にイオン基を導入することで、電場応答性も付与することができ、微粒子の集合体から観測される PBG の位置が印加電圧に応じて可逆に変化しうることも分かった（Ueno et al. *J. Mater. Chem.* **19**, 4778, 2010）。しかし、ゲル微粒子集合体から観測される PBG を起源にした構造色は、シリカ微粒子と空隙からなるコロイド結晶から観測される構造色と比べて淡いことから、より屈折率の高い材料を内部に有する微粒子を開発し、そのアモルファス状集合体を調製できれば、鮮やかな構造発色性材料となると考えた。そこで、最終年度の後半では、シリカ微粒子をコアに有し、刺激応答性高分子からなる高分子ブラシをシェルに有することで、高い屈折率と刺激応答性を併せ持つ“比較的柔らかな微粒子”の開発に着手した。刺激応答性高分子の密度を自由に変えて高分子ブラシを調製する手法は確立できた（Suzuki et al. *Macromolecules* **43**, 9945, 2010）ので、今後は、“比較的柔らかな微粒子”の合成およびそのアモルファス集合体の調製を行えば、刺激応答可能な角度依存性のない構造発色性材料の構築ができる。

以上より、サブミクロンから数ミクロンのドメインからなるアモルファス構造を形成されることで、恐らくメカニズムは異なる物の、角度依存性のない構造性発色を示す材料を開発することに成功した。今後は、詳細な発色メカニズムの解明に取り組む。

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 11 件）

① Imran, A. B., Seki, T., Ito, K., <u>Takeoka, Y.</u> “Poly(*N*-isopropylacrylamide) gel prepared using a hydrophilic polyrotaxane-based movable cross-linker” *Macromolecules*, **43**, 1975-1980 (2010).（査読有）

② Suzuki,H., Huda, M.N., Seki, T., Kawamoto, T., Haga, H., Kawabata, K., <u>Takeoka, Y.</u> “Precise Synthesis and Physicochemical Properties of High-Density Polymer Brushes designed with Poly(*N*-isopropylacrylamide)” *Macromolecules*, , **43**, 9945-9956 (2010).（査読有）

③ Imran, A. B., Seki, T., Ito, K., <u>Takeoka, Y.</u> “Facile synthesis of sliding poly(NIPA) gels using a vinyl modified polyrotaxane as a Cross-linker” *Transactions of the Materials Research Society Japan*, **35**, 841-844 (2010).（査読有）

④ Imran, A. B., Seki, T., Ito, K., <u>Takeoka, Y.</u> “Hydrophobic and hydrophilic polyrotaxane based movable cross-linkers for thermo-sensitive poly(*N*-isopropylacrylamide) gels” *Transactions of the Materials Research Society Japan*, **35**, 291-297 (2010).（査読有）

⑤ Honda, M., Seki, T., <u>Takeoka, Y.</u> “Dual Tuning of Photonic Band Gap Structure in Soft Photonic Crystal ” *Adv. Mater.*, **21**, 1801-1804 (2009).（査読有）

⑥ Harun-Ur-Rashid, M., Seki, T., <u>Takeoka, Y.</u> “ Structural Colored Gels for Tunable Soft Photonic Crystals” *The Chemical Record*, **9**, 87-105 (2009).（査読有）

⑦ <u>Takeoka, Y.</u> “Structural Colored Gel” *J. Photopolymer Sci. & Tech.* **22**, 123 - 132 (2009).（査読有）

⑧ Honda, M., Kataoka, K., Seki, T., <u>Takeoka, Y.</u> “Confined Stimuli-Responsive Polymer Gel in Inverse Opal Polymer Membrane for Colorimetric Glucose sensor ”*Langmuir*, **25**, 8349-8356 (2009).（査読有）

⑨ Shinohara, S., Seki, T., Sakai, T., R. Yoshida, Takeoka, Y.“ Chemical and Optical Control of Peristaltic Actuator Based on Self-Oscillating Porous Gel” *Chemical Communications,* 4735-4737 (2008). (highlighted in *Nature Chemistry*) （査読有）

⑩ Shinohara, S., Seki, T., Sakai, T., R. Yoshida, Takeoka, Y. “ Photoregulated Worm-like Motion of Gel” *Angew. Chem. Int. Ed.,* **47**, 9039-9043 (2008). （査読有）

⑪ Imran, A. B., Seki, T., Kataoka, T., Kidowaki, M., Ito, K., Takeoka, Y. “Fabrication of Mechanically Improved Hydrogels Using Movable Cross-linker Based on Vinyl Modified Polyrotaxane” *Chemical Communications,* 5227-5229 (2008). （査読有）

〔学会発表〕（計 11 件）

① 鈴木　宏昌・竹岡　敬和・関　隆広、表面開始グラフト重合法によって調製したポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)ブラシの特異な感熱応答挙動、日本化学会、2009 年 3 月 28 日、日本大学理工学部船橋キャンパス

② M. Harun-ur-Rashid, Ab Bin Imran, T. Seki, Y. Takeoka, M. Ishii, and H. Nakamura、Template Synthesis of Stimuli-responsive Angle Independent Structural Colored Gel、International Union of Materials Research Society-International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA2008)、2008/12/8-13、Nagoya International Congress Center

③ Y. Takeoka, M. Honda, T. Seki, M. Ishii, and H. Nakamura、Structural Colored Membrane without Angle Dependence、MRS Fall Meeting 2008、2008/12/1-5、Hynes Convention Center Boston USA

④ Abu Bin Imran, Y. Takeoka, T. Seki, T. Kataoka, M. Kidowaki, and K. Ito、Fabrication of Mechanically Improved Hydrogels Using a Movable Cross-linker Based on Vinyl Modified Polyrotaxane、MRS Fall Meeting 2008、2008/12/1-5、Hynes Convention Center Boston USA

⑤ N. Kumano, Y. Takeoka, T. Seki, T. Kawamoto, H. Haga, and K. Kawabata、Synthesis and Properties of Linear and End-Grafted Thermosensitive Random Copolymers with LCST Behavior、MRS Fall Meeting 2008、2008/12/1-5、Hynes Convention Center Boston USA

⑥ M. Harun-ur-Rashid, Abu B Imran, T. Seki, Y. Takeoka, M. Ishii, and H. Nakamura、Template Synthesis of Stimuli-responsive Angle Independent Structural Colored Gel、MRS Fall Meeting 2008、2008/12/1-5、Hynes Convention Center Boston USA

⑦ H. Suzuki, Y. Takeoka, T. Seki, T. Kawamoto, H. Haga, and K. Kawabata、Unexpected Thermal Responsive Behavior of Well-defined Poly(N-isopropylacrylamide) Brush Synthesized by Surface-initiated Atom Transfer Radical Polymerization、MRS Fall Meeting 2008、2008/12/1-5、Hynes Convention Center Boston USA

⑧ 鈴木　宏昌・竹岡　敬和・関　隆広、表面開始グラフト重合によって作製したポリ（N－イソプロピルアクリルアミド）ブラシの感熱応答挙動、第 57 回高分子討論会、2008/9/24-26、大阪市立大学杉本キャンパス

⑨ 熊野尚美・鈴木宏昌・竹岡敬和・関隆広、任意の LCST を示す直鎖状感温性ランダムコポリマーおよびそのグラフト膜の合成と特性評価、第 57 回高分子討論会、2008/9/24-26、大阪市立大学杉本キャンパス

⑩ 熊野尚美・竹岡敬和・関隆広、任意の LCST を示す直鎖状感温性ランダムコポリマーおよびそのグラフト基板の合成と特性評価、第 57 回高分子学会年次大会、2008/5/28-30、パシフィコ横浜

⑪ 鈴木　宏昌・竹岡　敬和・関　隆広、ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）を用いたコンビナトリアル表面の作製、第 57 回高分子学会年次大会、2008/5/28-30、パシフィコ横浜

〔図書〕（計 10 件）

① 竹岡 敬和, “構造発色性ゲル” 驚異のソフトマター～機能性ゲル、111-116(2010)

② 竹岡 敬和, “論文にみる最重要概念と革新実験データ” 驚異のソフトマター～機能性ゲル、 26-29(2010)

③ 竹岡 敬和, “呈色・変色ゲル” 超分子サイエンス&テクノロジー～基礎からイノベーションまで～NTS、689-693(2009)

④ 竹岡 敬和,“呈色・変色ゲル”超分子サイエンス&テクノロジー～基礎からイノベーションまで～NTS、689-693(2009)
⑤ 竹岡 敬和,“ゲル　コントロール～ゲルの上手な作り方とゲル化の抑制～”情報機構、615-626 (2009)
⑥ 竹岡 敬和,“構造色を示すソフトマテリアル”「光と界面がおりなす新しい化学の世界」講演収録集、クバプロ、115-120 (2008)
⑦ 竹岡 敬和, “構造色ゲルを利用したグルコースセンサーへの展開”医療用ゲルの最新技術と開発ーバイオミメティックゲルの応用, シーエムシー出版, 115-124 (2008)
⑧ 竹岡 敬和, “高分子ゲルの階層的構造制御による機能化”ゲル・イノベーション、ポリマーフロンティア21シリーズ、高分子学会編、NTS、 121-167 (2008)
⑨ 竹岡 敬和,“フォトクロミック色素を導入したポーラスゲル”多孔体の精密制御と機能・物性評価、サイエンス＆テクノロジー、442-447(2008)
⑩ 本多正樹、竹岡敬和、関隆広“ コロイド結晶を利用した構造色センサー”ナノ粒子の創製と応用展開、フロンティア出版, 140-148(2008)

〔その他〕
ホームページ等
http://web.mac.com/ytakeoka1/home/Home.html

６．研究組織
(1)研究代表者
竹岡敬和 (TAKEOKA　YUKIKAZU)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：20303084

(2)研究分担者　なし

(3)連携研究者　なし