

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14496

研究課題名（和文）Mie共鳴により発色するナノ粒子インク色材の創製と応用開発

研究課題名（英文）Development of Mie resonant nanoparticles color inks

研究代表者

杉本 泰（Sugimoto, Hiroshi）

神戸大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40793998

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：安全・安心且つ退色しない色材の開発は、社会・産業へのインパクトが大きい重要な開発課題である。「構造色」は、光の波長程度の微細構造による光の散乱・干渉・回折を用いた発色技術である。しかしながら、従来のインクのように塗装や印刷により大面積にわたって多様な基材を着色するのは困難である。本研究では、高屈折率誘電体ナノ粒子のMie共鳴に着目し、「塗る」と「乾かす」のみで様々な基材に大面積に着色できる構造色“インク”を開発した。ナノ粒子のサイズにより自在に発色を制御可能であることを示し、様々な印刷方法が適用できることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

構造色は光の干渉を利用するため、大面積に着色可能で汎用性の高い構造色“塗料”としての利用は困難であるが、高屈折率誘電体ナノ粒子のMie共鳴を用いることで、容易に基材に着色可能なインクを開発した。また、ナノ粒子のサイズにより自在に発色を制御可能であることを示した。これは、印刷できる構造色の新しい方向性を示すものであり、環境負荷が小さい、角度依存性が小さい、退色しない、高解像度印刷という特長を有する新しい無機ナノ粒子インクとして、高付加価値インク、セキュリティ、コスメティクスまで広い応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：The development of color inks composed of safety and nonfading materials are highly demanded. The structural colors are based on the scattering, interference and diffraction of the structures with size comparable to the light wavelength. However, it is difficult to be printed on the large area substrate using conventional printing technologies. In this work, the structural color inks of Mie resonant silicon nanoparticles are developed. The colors can be controlled by the size of nanoparticles. In addition, it is demonstrated that the nanoparticle inks can be processed using various printing techniques such as ink-jet printing.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：構造色 ナノ粒子 インク

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

身の回りにおける色彩の多くは染料や顔料に含まれる色素の光吸収によるものである。しかしながら、人工・自然物質を問わず、光励起状態の有機分子はいずれ分解し、退色する。一方、光の波長程度の微細構造による光の散乱・干渉・回折を用いた構造色は、半永久的に発色が可能である。構造色技術の研究および製品化が急速に進展しており、構造色のコンセプトそのものは実用段階へ移行している。しかしながら、一般的な構造色は光の干渉を利用するため、波長程度の構造体が長距離秩序をもって配列する複雑かつ比較的大きな構造（数 μm 以上）を持っている。そのため、大面積に着色可能で汎用性の高い構造色“塗料”としての利用は困難である。さらに、干渉条件は入射角・反射角に非常に敏感であり、観測する角度によって色に変化する遊色効果が顕著になるという根本的な課題がある。

2. 研究の目的

本研究では、高屈折率誘電体ナノ粒子の Mie 共鳴を用いて、「塗る」ことで着色可能なインクの開発を目的とした。様々な誘電体材料の中で、安価で環境親和性が高く、資源として豊富な結晶シリコンに着目した。シリコンは、可視領域で屈折率が非常に高く ($n \sim 4$)、また屈折率の虚数部が小さいため、高 Q 値な Mie 共鳴を実現するための理想的な材料である。代表者が独自に開発したシリコンナノ粒子の分散溶液を基盤材料として、「塗る」ことで鮮やかに発色可能なインク色材開発に向けた材料・設計手法などの基盤技術を確立する。Mie 共鳴とナノ粒子インクという性質を最大限に生かした印刷方法と応用を提案することにより、構造発色の学理追及と色材技術の革新に貢献する。

3. 研究の方法

一酸化ケイ素 (SiO) を、シリコン結晶の融点 (1414°C) より高い温度で熱処理することで、 SiO_2 粉末中に結晶シリコンの球状ナノ粒子を形成した。アルコール溶媒にシリコンナノ粒子を取り出し、直径 100-300 nm 程度のフリースタANDINGな真球のシリコン粒子を得た。尚、粒子は結晶シリコンであることを電子線回折、ラマン散乱測定により確認している。密度勾配遠心により粒径分布（標準偏差 \div 平均粒径）30%程度のコロイドシリコンナノ粒子から、10%以下まで低減することでサイズに依存した散乱色を示す溶液を作製した。

4. 研究成果

(1) 超高解像度印刷技術の実証

シリコンナノ粒子インクの特徴の一つは、発色源がサブ波長サイズであることである。そのため、原理的には光の回折限界レベルの超高解像度印刷が可能である。従来のトップダウンプロセスではなく、ボトムアッププロセスで溶液に分散したシリコンナノ粒子をナノパターン上に集積し、多量体を形成する技術を開発した。図1に示すように、(a) ナノインプリントリソグラフィによるパターン形成と (b) 移

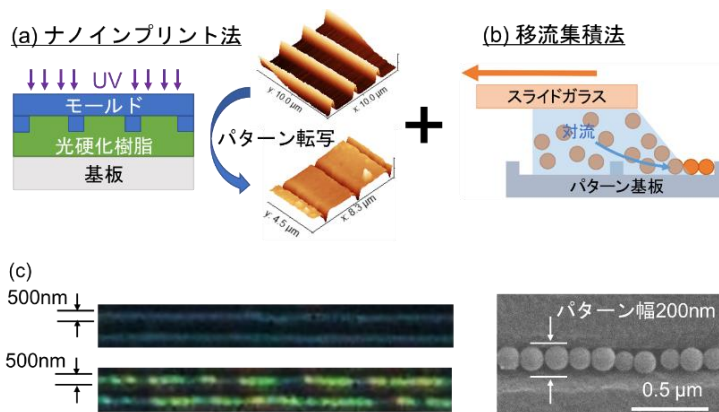


図1 (a) ナノインプリント法と (b) 移流集積法を組み合わせたナノパターン形成。(c) 作製したシリコンナノ粒子1次元配列構造の暗視野顕微鏡像（左）と電子顕微鏡像（右）。

流集積法によるナノ粒子配列構造形成の概要を示す。ナノインプリントリソグラフィにより、簡便かつ安価に大面積にナノ加工を行うことができる。さらにコロイドナノ粒子を移流集積法を用いて、ナノパターンに粒子を配列させた。シリコンナノ粒子の溶媒、環境湿度、基板の掃引速度等の最適化を行い、図 1(c)に示すような一次元配列構造を得た。暗視野顕微鏡像より、平均 110 nm と 130 nm の粒子の配列構造はそれぞれ、青色、緑色に発色している。さらに、その線幅と配列間隔は 500 nm 程度であり、ほぼ回折限界の大きさに匹敵する。このような印刷技術は、光学顕微鏡下で観察した場合のみ情報が提示されるため、新たなセキュリティ機能となると期待できる。

(2) 印刷物の作製

シリコンナノ粒子インクは大きな散乱断面積を持つため、その塗布膜は単層程度の膜厚でも高い隠蔽性が期待できる。これを実証するために、ナノ粒子を六方格子状に配列し、粒子間距離を変化させたときの単層膜の反射スペクトルを計算した。その結果、ナノ粒子同士が接触している場合に比べて、充填率が低い (20%程度) 場合に反射率が 80%以上と非常に高いことを示した。実験的に、Langmuir-Blodgett 法を用いてシリコンナノ粒子単層膜を作製し、拡散反射スペクトル測定を行った。図 2 (a)に平均粒径の異なる粒子の単層膜 (ガラス基板上) を示す。単層膜であるにもかかわらず、構造発色を目視で確認できる。図 2 (b)より、450~700 nm の広い範囲で、反射率 20%以上を達成していることがわかる。本技術について、特許を出願している (特願 2022-130810)。

さらに、シリコンナノ粒子溶液 (アルコール溶媒) にポリビニルピロリドン (PVP) を樹脂バインダーとして混合し、より汎用的な着色・印刷手法が適用できるインクを作製した。図 2 (c)のように、平均粒径の異なるシリコンナノ粒子インクを毛筆を用いて黒紙上に描画した。凹凸のある紙面でも、シリコンナノ粒子の Mie 共鳴による散乱発色により、発色している。さらに、インクジェットプリンターで 0.2 mm 程度のドットを形成し、ナノ粒子の粒径と充填率で色相を制御できることを示した。また、100 dpi 程度の解像度で4色のカラー印刷を実証した。今後、シリコン樹脂などより高い耐久性をもつバインダーとの混合インクを開発することで、耐候性を向上した構造色インクを実現可能であると考えている。

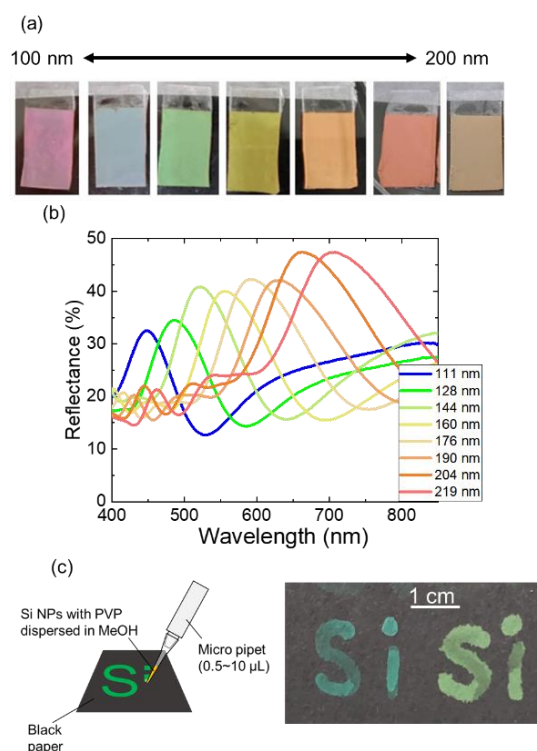


図 2(a)粒径の異なるナノ粒子単層膜 (ガラス基板上) の写真と(b)反射率スペクトル。(c)毛筆での描画。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Negoro Hidemasa, Sugimoto Hiroshi, Hinamoto Tatsuki, Fujii Minoru	4. 巻 10
2. 論文標題 Template Assisted Self Assembly of Colloidal Silicon Nanoparticles for All Dielectric Nanoantenna	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 2102750 ~ 2102750
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adom.202102750	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sugimoto Hiroshi, Fujii Minoru	4. 巻 8
2. 論文標題 Magnetic Purcell Enhancement by Magnetic Quadrupole Resonance of Dielectric Nanosphere Antenna	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Photonics	6. 最初と最後の頁 1794 ~ 1800
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsp Photonics.1c00375	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sugimoto Hiroshi, Fujii Minoru	4. 巻 32
2. 論文標題 Colloidal Mie resonant silicon nanoparticles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 452001 ~ 452001
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6528/ac1a44	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Matsumori Akira, Sugimoto Hiroshi, Fujii Minoru	4. 巻 10
2. 論文標題 Silicon Nanosphere with Accessible Magnetic Hotspot	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 2102574 ~ 2102574
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adom.202102574	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 根来 英利、杉本 泰、藤井 稔
2. 発表標題 シリコンナノ粒子1次元配列構造の光学特性()
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 足立 将人、杉本 泰、藤井 稔
2. 発表標題 Mie共鳴粒子からなる蛍光色素-誘電体複合コアシェルナノ粒子の開発
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii
2. 発表標題 Experimental Demonstration of Magnetic Purcell Enhancement by Magnetic Resonance of Silicon Nanospheres
3. 学会等名 2021 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井上 新司、杉本 泰、藤井 稔
2. 発表標題 Mie共鳴により発色するナノ粒子インクを用いた着色技術
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------