

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：34310

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26790036

研究課題名(和文) サブミクロン半球レプリカを利用した異方的反射二色性媒体の基礎研究及び高機能化

研究課題名(英文) Anisotropic dichroic media based on submicrometer-scale hemispherical structures

研究代表者

江本 顕雄 (Emoto, Akira)

同志社大学・理工学部・准教授

研究者番号：80509662

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、金属コートされたサブミクロンスケールの異方的半球構造が発現する異方的な二色性について調査し、センサーチップ等への応用を検討するものである。当該研究期間内に、明確な消失スペクトルを発現しかつこのスペクトルの周辺屈折率変化に対する大きなピークシフトを生じる条件について明らかにした。さらにこれらのスペクトルシフトが、金属層の誘電率分散と周辺媒体の誘電率分散の差に係りして線形的に生じていることを明らかにした。また、同様に微粒子の球構造を利用して、機能的なフジツボ状の構造も実現することができた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to investigate the anisotropic dichroism arising from submicrometer-scale hemispherical structures covered with a thin metallic layer from an application perspective for sensor chips. In the study period, the optimized conditions of the hemispherical structures could be found to generate obvious extinction spectrum in the optical reflection and to generate large shift of the extinction spectrum peak according to the ambient refractive index changes. The spectrum peak shift was associated with the dielectric dispersions of both the thin metallic layer and ambient medium. In addition, a functional structure based on the spherical structure, barnacle-like porous structure, was also realized by using the colloidal particles.

研究分野：応用光学

キーワード：コロイド微粒子 レプリカ 二色性 センサーチップ

### 1. 研究開始当初の背景

近年、高分子材料に微細な構造を付与して、機能性デバイスを実現する研究が盛んになっている。例えば有機半導体高分子材料にナノインプリント微細構造を施し、有機太陽電池の性能向上を検討したり、光異性化反応で知られるアゾベンゼンを導入した高分子材料を微粒化して、光照射によるこの微粒子の変形を誘起するなど、多岐に渡っている。即ち、高度で多様な構造形成技術と材料の機能性を組み合わせることで、今後更なる高機能性を発現することが期待できる。

球状のコロイド微粒子を巧みに利用して機能性構造や表面を形成する研究も、早くから検討されている。球状粒子の特徴を生かした配列や表面構造等が知られている。1990年代にサブミクロンスケール球状微粒子を、物質吸着型のセンサーチップに応用する研究が始まり、表面増強ラマン散乱(SERS)チップ等への検討も含めて多くの研究が報告された。しかしながら、上記のように有望な技術であるにもかかわらず、微粒子の自己配列を大面積で繰り返し作製するのは困難であり、センサーチップの量産等への展開は容易ではないと想像された。そこで、このような微粒子配列をシリコンゴムで型取りして、フォトリソに転写することが提案され、安定してレプリカを作ることが可能となった。更に、このシリコンゴムのモールドを延伸した状態でレプリカ作製することで、容易に異方性を与えることができるようになった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は「サブミクロンスケールの半球レプリカを利用した異方的反射二色性媒体の基礎研究および高機能化」である。我々は、前述のように、シリコンゴムモールドの延伸を使用してサブ波長スケールの異方的半球構造の配列を作製した。そしてこの構造に金属をコートすることで、異方的な反射二色性を発現することを見出した。即ち、入射白色光の偏光方向に依存して、異なる波長域の光を選択的に、正反射の位置に反射する。従って、偏光機能性と波長選択性を兼ね備えた反射型光学媒体と言える。更に、この反射特性は周辺の屈折率変化に敏感であることから、センシングチップや動的反射波長可変素子としても期待できる。本研究の目的に基づいて、これらの機能性発現の詳細の解明や作製条件の最適化が進めば、より高い機能性デバイスの実現が期待できることとなる。

### 3. 研究の方法

上記の研究目的を達成するにあたり、図1に示すレプリカ作製プロセスにおいて、まず基本構造となる球状微粒子の直径を変えてレプリカを作製することで、系統的に実験デ

ータを収集することとした。さらに、これらの基本周期毎に、モールドの延伸に伴う光学特性の変化を詳細に調査した。さらに、表面にコートする金属の種類を変えて比較も行った。最終的には、種々の条件で作製し、金属コートされた異方的な半球構造の配列について、表面近傍の屈折率を変化させて、消失スペクトルのピークシフト特性を測定し、物質吸着型のセンサーチップとしての動作の検証を行った。

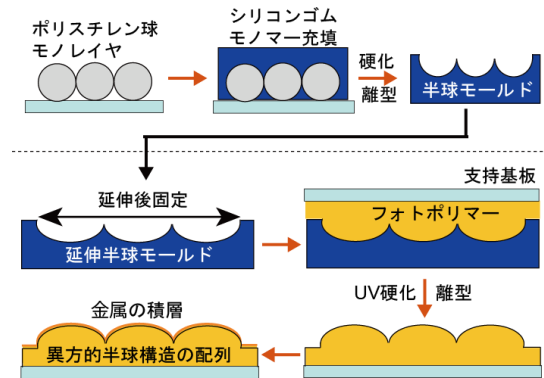


図1 球状微粒子配列からつくられるシリコンゴムモールドを用いたレプリカ法による半球・異方的半球構造の作製

### 4. 研究成果

まず我々は基本構造である球状微粒子の直径を 400nm, 500nm, 600nm と変化させて、レプリカ法による半球構造および異方的半球構造を作製した。図2には例として、直径 600nm の球状微粒子のモノレイヤーから作製されたレプリカの電子顕微鏡像を示す。図中 (a) から (d) は図1におけるモールドの延伸度を 1.0(無延伸), 1.1, 1.2, 1.3 と変化させて、レプリカを作製した結果であり、半球像の構造が矢印の方向に延びて、異方性が生じていることが確認できる。

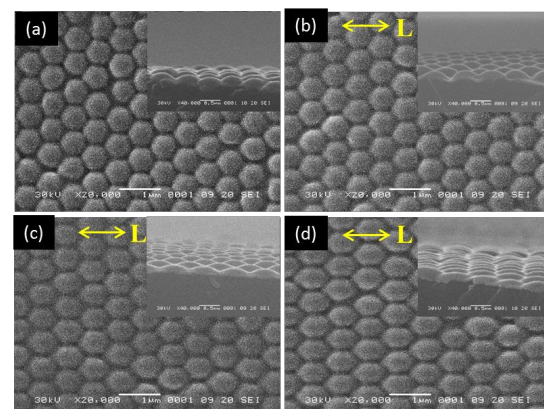


図2 直径 600nm の球状微粒子からレプリカ法により作製した半球・異方的半球構造

このような構造に対して、表面に Au や Ag を 100nm 程度コートすることで反射が生じる。反射配置での吸収と散乱に基づく消失スペクトルを測定すると明確なピークを生じ

る。このピークの延伸度及び入射光の偏光方向に対する依存性を測定した結果を図3に示す。ここでは例として直径が500nmの球状微粒子のモノレイヤーから作製されたレプリカを用いている。図中(a)と(b)は、入射した白色光の偏光方向が延伸方向に平行な場合と直交した場合の消失スペクトルをそれぞれ示している。延伸度1.0(未延伸)の状態では、偏光方向に依存せず530nm付近に急峻なピークが生じていることが確認される。一方で、延伸度を上げて構造に異方性を増やしていくと偏光方向に対する依存性が明確に生じる。具体的には、偏光方向が延伸方向と等しい場合には、ピークは長波長側にシフトし、偏光方向が延伸方向に直交している場合にはピークは短波長側にシフトしている。即ち周期性とピーク波長との間にスケール則が生じていると考えられる。

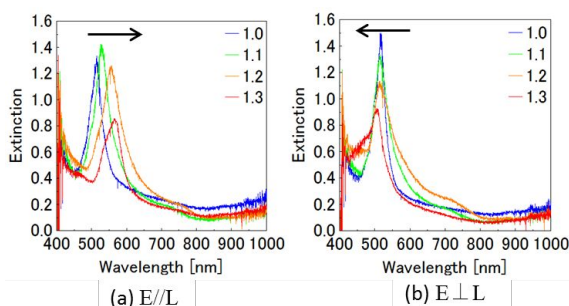


図3 Agコートされた直径500nmの球状微粒子からレプリカ法により作製した半球・異方的半球構造の消失スペクトル

このように急峻な消失スペクトルピークを持つ構造の表面に物質が吸着すると、近傍屈折率の変化からピーク波長がシフトし、物質吸着センサーとして利用できる可能性がある。実際に、直径500nmの球状微粒子を元に1.2倍で延伸した異方的半球構造を作製し、Agをコートしたサンプル表面に屈折率の異なる溶媒を展開して消失スペクトルの変化を測定した結果を図4に示す。

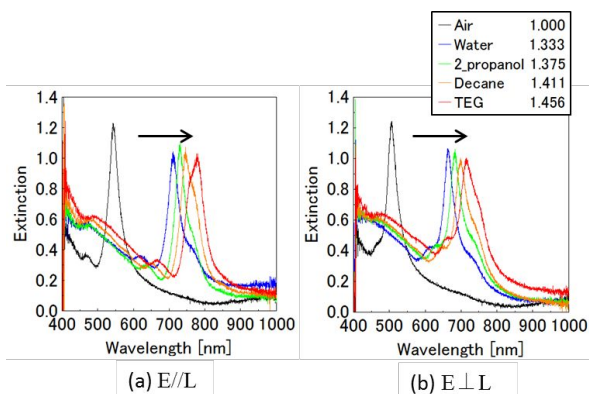


図4 Agコートされた直径500nmの球状微粒子からレプリカ法により1.2倍に延伸して作製した異方的半球構造の消失スペクトルの周辺屈折率依存性

入射光の偏光方向が延伸方向に対して平

行な状態でも直交した状態でも、周辺の屈折率変化に対して、消失ピークは長波長側にシフトすることが分かる。周辺屈折率変化に対する波長シフトを線形近似して、傾きを求めると、偏光方向が平行な場合で507nm/RIU、偏光方向が直交した場合で、460nm/RIUとなった。このことは、表面屈折率の等方的な変化に対して、消失スペクトルのシフトは異方的であることを示しており、センサーチップへの応用を考えた際には、パリティチェック等の有効な機能性となることが期待される。

我々は、このようなセンシングに有効なピークシフト特性について、金属層の誘電率(屈折率)分散と表面近傍の屈折率分散の差がピークシフトの大きさに関係していると仮定し、最終年度の予定を変更して、この点の調査を実施した。結果として、金属層の誘電率(屈折率)と近傍の屈折率の差が大きくなるほど、ピークシフトが大きくなることを見出した。これにより、金や銀などの金属を半球構造のコーティングに用いた場合は、より長波長側に初期ピークを設定できればより大きな傾きを持つピークシフト特性が得られることが示唆された。

本研究期間においては、球構造の直径、延伸度、コートする金属層等の種々の条件と、最終的に生じる光学特性との関係を集中的に調査し、多くの知見を得ることができた。特に、これらの特性をセンシングに応用するといった観点においては、動作波長域の設定や、ピークシフト特性等を、要求仕様に基づいて、設計可能となった。また我々は、より簡便に使い捨てのセンサーチップを作製するために樹脂製のフレキシブル基板上での構造形成とセンシング特性の評価も実施しており、有効な動作特性を確認している。さらに、ターゲットとなる物質のより確実な検出のために、捕集効果を有する構造の作製も実現した。具体的には半球構造が中空で頂上に開口部を持つフジツボのような微細構造であり、半球構造同様に金属膜をコートすることで消失スペクトルの発現と、周辺屈折率の変化に対するピークシフトを確認することができた。以上より、半球・異方的半球の作製プロセスの検討に始まり、金属コート時の光学特性とセンシングチップへの応用の検討、高機能化・実用化に向けた調査・検討を行い、多くの有効な知見を得ることができた。今後は、これらの知見に基づく学術的調査と応用の検討における更なる発展が期待される。

#### 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 2件)

- (1) Shouhei Urano, Takashi Fukuda, and Akira Emoto, "Fabrication of high-density array of barnacle-like

porous structures using polystyrene colloidal particle monolayer and poly(vinyl alcohol) coating,” Colloids and Surfaces A, 査読有, 522, 2017, 408-415.

DOI: 10.1016/j.colsurfa.so17.03.032

- (2) Takashi Fukuda and Akira Emoto, “Facile fabrication of various submicron functional structures using colloidal spheres,” Molecular Crystals and Liquid Crystals, 査読有, 597, 2014, 15-19.  
DOI: 10.1080/15421406.2014.931774

〔学会発表〕(計 1 1 件)

砂原聖高、福田隆史、江本顕雄、「種々金属薄膜をコートした異方的半球構造の反射スペクトルの評価」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 17 日、(パシフィコ横浜)

江本顕雄、福田隆史、「フレキシブル基板上に作製したマルチスポットセンシングチップ」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 16 日、(パシフィコ横浜)

浦野勝平、福田隆史、江本顕雄、「シラノール変性ポリビニルアルコールとコロイド微粒子を用いたフジツボ状多孔性フィルムの形成」, 第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月 15 日、(神奈川大学 横浜キャンパス)

砂原聖高、福田隆史、江本顕雄、「異方性半球構造の作製とその光学異方性の検討」, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 9 月 14 日、(朱鷺メッセ、新潟)

Shohei Urano, Takashi Fukuda, and Akira Emoto, “Improved fabrication procedure for the fabrication of sub-micron pores with an outer shell structure,” KJF International conference on organic materials for electronics and photonics 2016, 2016 年 9 月 5 日(アクロス福岡)

Masataka Sunahara, Takashi Fukuda, and Akira Emoto, “Fabrication and optical properties of metal-coated anisotropic hemispherical structure array,” KJF International conference on organic materials for electronics and photonics 2016, 2016 年 9 月 5 日(アクロス福岡)

江本顕雄、福田隆史、「変性ポリビニルアルコールを用いたシリコンゴムモールド形成時の接着力特性」, 第 64 回高分子

討論会、2015 年 9 月 15 日、(東北大学)

砂原聖高、大谷直毅、福田隆史、江本顕雄、「紫外線硬化型シリコンゴムを用いた微細半球構造配列の作製」, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015 年 9 月 13 日、(名古屋国際会議場)

江本顕雄、川井優也、大谷直毅、福田隆史、「メタルコートされた球・半球構造における反射光学特性の比較」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 13 日、(東海大学)

福田隆史、江本顕雄、「メタルコートされた異方的半球配列構造の反射光学特性」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 11 日、(東海大学)

江本顕雄、福田隆史、「シリコンゴムモールド形成時の接着力調整のためのポリビニルアルコール薄膜」, 第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 24 日、(長崎大学)

〔図書〕(計 1 件)

- (1) Akira Emoto and Takashi Fukuda, Nova Science Publishers, Inc., “Polystyrene –Synthesis, Characteristics and Applications–,” 2014, Chap. 5, 306.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：局在型表面プラズモン共鳴センシングチップおよび局在型表面プラズモン共鳴センシングシステム

発明者：福田隆史、江本顕雄

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2014-158793

出願年月日：2014 年 8 月 4 日

国内外の別：国内

取得状況 (計 0 件)

該当なし

〔その他〕

ホームページ等 該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江本 顕雄 (Emoto Akira)

同志社大学・理工学部・准教授

研究者番号：80509662