

「かたち」で「いろ」を創る —自己集合を利用した3次元規則構造材料の作製—

京都府中小企業特別技術指導員の龍谷大学理工学部 青井芳史教授から上記テーマで寄稿いただきました。

色とは何か？

木々に生い茂る葉の緑色。黄色、赤色、オレンジ色、様々な色で鮮やかに咲き誇る花々。それらの花の間を飛び交う鮮やかな蝶。車や電車は様々な色で塗装され、衣類は美しい色で彩られています。このように、われわれの身の回りは、様々な色に取り囲まれており、物質的にも精神的にも生活を豊かなものとしています。さて、それでは「色」とは一体何なのでしょう？人間の目の網膜上には、視細胞とよばれる光を感じる細胞が分布しています。物が見えるということは、物体により反射された光がこの視細胞を刺激することです。視細胞には、短波長域、中波長域、長波長域のそれぞれの波長域の感度の高い、3種類の錐体とよばれる視細胞が存在しています。物体に照射された光のうち、ある特定の波長域の光がより強く反射されたとき、それぞれの視細胞の受ける刺激の大きさに応じた信号が脳に送られ「色」が認識されます。可視光域の光を全波長域でほぼ均等に反射する物体の場合白色が、短波長域の光が強く反射された場合は青色、中波長域の比率が高い場合は緑色、長波長域の比率が高い場合は赤色が認識されます。つまり、物体が色を持つということは、その物体が、照射された光のうち特定の波長域の光をより強く反射しているということです。

では、物体が特定の波長域の光を反射するのはなぜなのでしょう？木々の葉、花、絵の具には、特定の波長域の光を吸収する物質が含まれています。物体に光が照射されたとき、特定の波長域の光を吸収する物質により、ある波長域の光が吸収され、吸収されなかった光が反射されることになり色がつくということになります。例えば、植物の葉には赤から近赤外の長波長領域の光を吸収する葉緑素が含まれており、葉緑素によって吸収されなかった波長域の光が反射されることにより緑色に見えます。

「かたち」が生み出す「いろ」—構造色—

さて、このように特定の波長域の光を吸収する物質を持たずに発色するものも存在します。代表的な例が宝石のオパールです。オパールは数百nmの大きさの球状のシリカ(酸化ケイ素)の粒子が規則的に配列した構造を持っています。シリカはそれ自身は色を持っていませんが、規則的に配列することにより発色します。球状のシリカ粒子が規則的に配列すると、シリカと空気の周期的構造ができます。シリカと空気では屈折率が異なるため、屈折率の周期的変調構造が実現することになります。このような、光の波長程度のオーダーでの屈折率の周期的変調構造には、特定の波長の光を反射するという性質があります。このような原理での発色は、その構造に由来するため「構造色」とよばれています。どの波長の光が反射されるかは、その構造のサイズ、周期構造を作る物質の屈折率差、光が反射される角度に依存します。オパールは見る角度により色の異なる遊色という現象が見られますが、これは角度により反射される光の波長が異なるためです。オパール以外にも自然界の構造色として、モルフォ蝶とよばれる美しい蝶の翅があ

げられます。モルフォ蝶の翅を電子顕微鏡で観察すると、規則的な周期構造を持っていることがわかります。この周期構造に由来して、特定の波長の光が反射されることにより鮮やかな色が生み出されます。

この記事では、このような構造が作り出す色、「構造色」を人工的に創り出す試みについて紹介します。

色を生み出す構造を人工的に作る

先に述べたような色を生み出す構造を作るためには、光の波長程度、つまり、数百nm程度で屈折率の周期変調を持つ構造を作る必要があります。このような構造の一つには、自然界に見られる宝石のオパールと同様に、直径数百nmの球状コロイド粒子を規則的に配列させた構造(コロイド結晶)が挙げられます。このように、オパールを模して人工的に作られたものを合成オパール、もしくは人工オパールなどとよびます。

図1には、ガラス基板上に作製したコロイド結晶の外観写真、ならびに電子顕微鏡写真を示します。外観写真に示したコロイド結晶はいずれも同じものですが、光を反射する角度を変えることにより色が異なって見えます。また、電子顕微鏡写真からは、直径200nm程度のコロイド粒子が規則的に配列していることがわかります。このコロイド結晶は、ポリスチレン粒子を配列させたものですが、ポリスチレンと空気の屈折率の周期構造に由来した特定の波長の光の反射が起こっており、そのため構造色が生み出されて

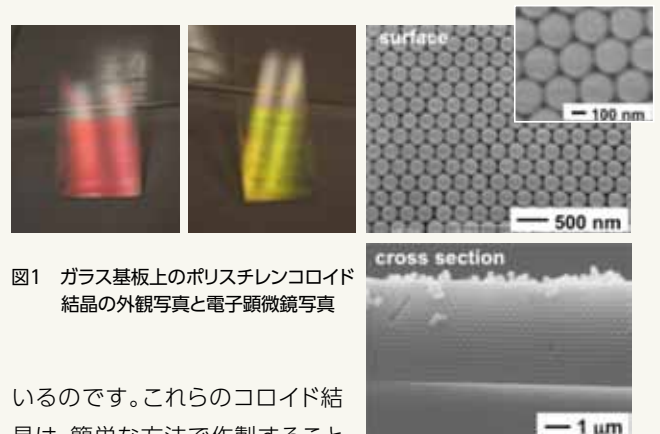


図1 ガラス基板上のポリスチレンコロイド結晶の外観写真と電子顕微鏡写真

いるのです。これらのコロイド結晶は、簡単な方法で作製することができます。直径数百nmのポリスチレン粒子が分散した水溶液(ポリスチレンコロイド溶液)に洗浄したガラス基板を垂直に立てかけます。その後、水を徐々に蒸発させます。このとき、溶液バルクから、コロイド水溶液とガラスと空気の三相界面へ向かう溶液の対流が起こり、この液の流れによってコロイド粒子がガラス上に自己集合的に規則的に配列していきます。このコロイド結晶の反射スペクトルを測定すると波長500nmあたりに明瞭な反射ピークが確認され、構造に由来する特定の波長の光の反射が起こっていることがわかります。このような材料は、フォトニック結晶ともよびます。

球状コロイド結晶の作製

先に紹介したガラス基板上的コロイド結晶を、電子顕微鏡の倍率を下げて観察すると、非常に多くの割れ目(クラック)が観察されます。これらのクラックは、作製時に水分を蒸発させ乾燥する際に、コロイド結晶の収縮が起こることにより発生します。つまり、コロイド結晶は収縮するが、それを支持しているガラス基板は収縮しないためクラックが発生してしまうのです。これらのクラックは、光学的な性質に影響を与えるため、材料としてはクラックのないコロイド結晶が望まれます。そこで、我々は基板をなくした球状のコロイド結晶の作製を試みました。

まず、インクジェットを用いた方法を試みました。インクジェットにより大きさの揃ったポリスチレンコロイド溶液の液滴を高温空气中に吐出させ、液滴が空中を飛翔しているうちに水分を蒸発させ球状のコロイド結晶を作製します。この方法では直径数十 μm の球状コロイド結晶を得ることができました。図2に、得られた球状コロイド結晶の光学顕微鏡および電子顕微鏡写真を示します。光学顕微鏡写真より真珠のような光沢を持った粒子が得られていることがわかります。また、電子顕微鏡写真より、クラックのない球状の粒子であり、高倍率の電子顕微鏡写真より直径200 nm程度のポリスチレン粒子が規則的に配列している様子が観察されます。

インクジェットを用いた方法以外にも、100 $^{\circ}\text{C}$ 程度に加熱したオイル中にコロイド溶液滴を作製し、液滴中の水分を蒸発するといった方法でも球状コロイド粒子を作製することができます。オイル中

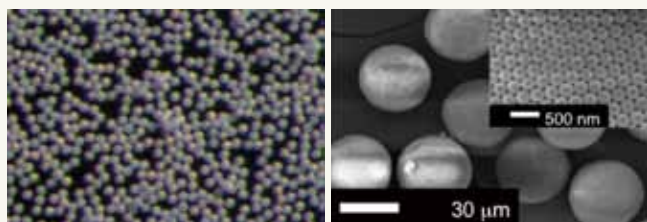


図2 インクジェット法により作製した球状コロイド結晶の光学顕微鏡および電子顕微鏡写真

に液滴を作る方法としては、オイル中にコロイド溶液を懸濁させ、攪拌させることによりエマルジョンを作製する方法や、垂直に立てたオイルの入ったガラス管の上部からコロイド液滴を滴下する方法を試んでいます。コロイド液滴のエマルジョンを作製し、水分を蒸発させる方法では粒径は数十～数百 μm で分布を持ちますが、一度の大量の球状コロイド粒子を作製することが可能です(図3)。また、オイルを入れたガラス管の上部からコロイド液滴を滴下し、重力により液滴がオイル中を沈降する間に水分を蒸発させる方法では、1mm

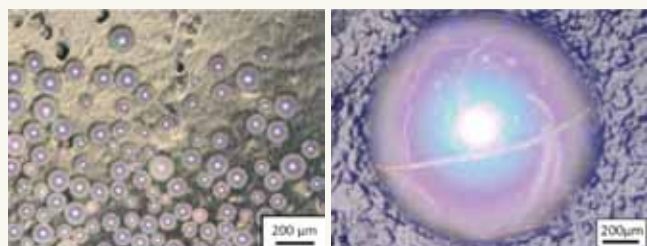


図3 コロイド液滴のエマルジョンから作製したコロイド結晶(左)、および、オイル中へのコロイド液滴の滴下により作製したコロイド結晶(右)。

お問い合わせ先

京都府中小企業技術センター 企画連携課 TEL: 075-315-8635 FAX: 075-315-9497 E-mail: kikaku@mtc.pref.kyoto.lg.jp

以上の大きな球状コロイド結晶も作製することができます(図3)。

3次元規則多孔質構造

これまで述べてきたようなコロイド結晶をテンプレートとして用い、コロイド結晶中の間に金属酸化物等を充填し、その後テンプレートを除去することにより空孔が規則的に配列した構造を得ることができます。これらは、反転オパール構造(インバースオパール構造)とよばれます。図4に、インクジェット法により作製したポリスチレンコロイド結晶をテンプレートとして用い、コロイド結晶中の間に酸化チタンを充填し、その後熱処理することによりポリスチレンテンプレートを除去した球状酸化チタンインバースオパールの電子顕微鏡写真、および外観写真を示します。電子顕微鏡写真より、酸化チタンを母体とし、空孔が規則的に配列した構造が得られていることがわかります。また、外観写真からは、光を当てる角度を変えることにより全く異なった色調を呈することがわかります。

本稿では紙面の都合上紹介できませんが、これらの酸化チタンインバースオパールの酸化チタン母体中に金ナノ粒子を分散させることによっても、興味深い色調を呈する材料が得られています。

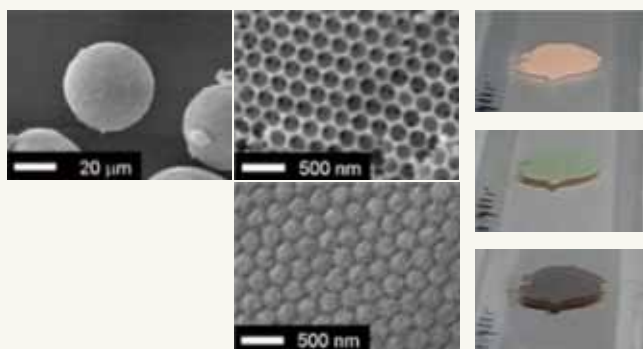


図4 球状酸化チタンインバースオパールの電子顕微鏡写真、および外観写真

おわりに

本稿では構造色について、そして構造色を呈する材料の作製について、われわれの研究室で行っている研究の一部について紹介しました。これらの材料は、従来の光の吸収により発色するものとは異なり、見る角度、光のあてかたにより色が鮮やかに変化し、さらに耐候性にも非常に優れたものです。色材としての応用のみならず、センサー等への応用も期待されています。また、3次元規則多孔質構造については、光学的な性質のみならず、触媒、電極材料等への応用が期待されます。本稿が皆様の研究開発の一助になればうれしく思います。



青井 芳史 氏

1997年神戸大学大学院自然科学研究科物質科学専攻修了 博士(工学)授与。同年龍谷大学理工学部物質化学科 助手。2004年同講師、2008年同准教授、2014年同教授。現在に至る。この間、2009年～2010年メルボルン大学工学部 客員研究員。