角度依存性のない構造発色性顔料の調製

名古屋大学大学院工学研究科

竹岡 敬和

We are able to observe a colour due to the interference of light from microstructures composed of different refractive index materials that is comparable to the visible wavelength of light; such a colour is called a structural colour. Because structural colour is fadeless and no energy is lost from the colour mechanism, structurally coloured materials are expected to be used for energy-saving reflective displays and sensors. Previously, however, the word "iridescence" rather than "structural colour" was used to describe the property of a surface that appears to change colour as the viewing angle or the angle of light illumination changes. Thus, people who are aware of the concept of the interference colour have a strong impression that all structurally coloured materials change hues when viewed from different angles, as indicated by the term "iridescence." In fact, most artificial structurally coloured materials that we and other groups have studied so far change their hue depending on the viewing and light illumination angles because these structural colours are derived from Bragg reflection. Such angle dependence presents a barrier for developing displays and sensors using structurally coloured materials. Therefore, my group has been working to develop angle-independent structural coloured materials. The latest most notable ones are amorphous array systems. In this report, I describe the fabrication and the optical nature of the low-angle-dependent structurally coloured amorphous arrays.

1. 緒 言

長期間屋外に貼られたポスターが、色あせた状態になっ ているのを目にした人は多いだろう。このようなポスター は、紫外線によって分解しやすいイエローやマゼンダの染 料(有機色素)が使われているため、長い時間を太陽光に晒 されたことで、それらの染料は元の色合いを失ってしまっ たのである。他にも、水分や化学物質の影響を受けて酸 化還元反応を起こして退色する場合もある。それに比べて、 顔料の中には、耐光性、耐水性、耐薬品性、抗酸化還元性 などを有するもの(特に無機顔料)が多く、様々な用途に利 用されている。しかし、無機顔料は毒性の高い重金属を使 用した化合物からできているものも多いため、化粧品など、 人に直接触れるような用途には使用できる種類が限定され ている。染料に関しても、化粧品などへの配合に関して、 規制が厳しくなっている。とりわけ、ヨーロッパを中心に 広がる環境に対する配慮から、その他の用途への染料や顔 料に使用する材質についても、今後ますます規制が強化さ れると考えられる。しかし、我々が豊かな生活を送る上で、 様々な鮮やかな色を示す退色しない染料や顔料(色材)の存 在は欠かせなくなっている。さらに、低毒性、低環境負荷 性を備えた色材が安価に大量に得られるようになれば、今



Preparation of angle-independent structural colored pigments

Yukikazu Takeoka

Department of Molecular Design & Engineering,Nagoya University

後の我々の暮らしが永続的に発展可能で快適になることを 後押しするだろう。そのためには、自然界に豊富に存在し、 環境負荷性が低い自然調和性に優れた化合物を利用した色 材作りが求められる。申請者は、人や環境に優しい材料か ら成る、光の波長ほどの微細構造の存在により色を示す構 造発色性材料が、以上の要求を満たす色材になり得ると考 えて研究に取り組んでいたところ、人や環境への負荷の低 い材料から調製した白い微粒子と黒い微粒子を混ぜること で非常に鮮やかな角度依存性のない構造発色を示すことを 発見した¹⁾。本研究では、マンドリルやある種のトンボ類 の表皮で観測される角度依存性のない構造発色が参考にな ると考え、この構造発色性材料の発色メカニズムの解明に 取り組んだ。申請者の発見した発色メカニズムが環境や人 に優しい新顔料調製のヒントとなり、問題が指摘されてい る従来の色素や顔料に取って代わるものとなればと考えて いる。

2. 実 験

2.1. 材料の選定

粒径の揃ったサブミクロンサイズの微粒子としては、こ れまでに有機高分子からなる系とシリカや酸化チタンなど の無機微粒子からなる系を用いている。本研究では、人や 環境に優しい材質からなり、安価で大量に調製しやすく、 光学的な評価を行いやすいということを条件に微粒子を構 成する材料の選定を行った。シリカ微粒子の主成分である SiO₂は、化学的に非常に安定な化合物で、化学実験のガ ラス器具などに利用されており、また、土壌の主成分とし ても存在している。さらに、シリカ微粒子の集合体が構造 色を示すような粒径 200nm以上のサブミクロンサイズな らば生体への毒性も見られないことから、生体に対しても 非常に安全な材料である。また、屈折率も1.4 前後で、実 験上の評価も行いやすい。よって、粒径の揃ったサブミク ロンサイズの微粒子としては、シリカから成る微粒子を主 に利用した。サブミクロンサイズのシリカ微粒子はパウダ ー状の形態では、可視光を全波長領域に渡って散乱するた め、白い粉である。また、黒色の顔料としては、上の条件 と同様にして選定すると、カーボンブラック (CB)、酸化 鉄 (Fe₃O₄)、銀微粒子などが候補としてあげられる。酸化 鉄 (Fe₃O₄)、銀微粒子を用いた場合には、磁性応答性、光 応答性を示す構造発色性材料を開発できる可能性がある。 紙面の関係上、本稿ではCBを用いた結果のみを示す。

2.2. コロイドアモルファス集合体の構築

サブミクロンサイズの微粒子(コロイド微粒子)が短距離 秩序を持って集合した状態をコロイドアモルファス集合体 と呼ぶことにする。このサイズのコロイド微粒子は、比 較的秩序だった配列になりやすく、短距離秩序だけでなく、 長距離秩序も有するコロイド結晶となる場合が多い。集合 体がアモルファス化することを促進するためには、スプレ ーによるコロイド微粒子懸濁液の噴霧やスピンコート法に よって、急激な溶媒の蒸発とコロイド微粒子の集合化が達 成できるような調製条件が必要と考えている。コロイドア モルファス集合体の構造を再現良く調製できる方法を選択 した。本稿では、スプレー法を利用した結果を示す。

2.3. コロイドアモルファス集合体から観測される彩度の 高い発色メカニズムの解明

コロイド微粒子が短距離秩序を持って配列すると、その 秩序の距離や系の平均の屈折率に応じて、各微粒子から散 乱された光が干渉することで特定の波長領域の光が強め合

うことが考えられる。つまり、干渉性散乱を生じることが、 彩度の高い構造色を示す上での必要条件であると思われる。 しかし、干渉による強め合いも相殺も起こらない散乱光も 存在し、そのことが可視光全領域に渡って光を散乱してし まっている可能性がある。つまり、非干渉性の散乱が、コ ロイドアモルファス集合体が白く見えることの原因である と考えている。そこへ、黒色微粒子を添加すると、非干渉 性の散乱を軽減し、干渉性の散乱が強調されるようになる 結果、彩度の高い構造色を示すようになっていると仮定し て、その発色性メカニズムを明らかにすることに取り組ん だ。具体的には、1)アモルファス集合体からなる膜に対 して照射する光の角度(θ)と、サンプルから散乱された光 を捕らえる検出器の角度(φ)を変えて測定した反射スペク トルを測定すること、および、2) 直線偏光をかけた光を コロイドアモルファス集合体に照射し、散乱した光を様々 な角度で配した直線偏光フィルターを付与した検出器で捕 らえることを行った。前者では、照射された光がコロイド アモルファス集合体によって、どの方向に最も強く光が散 乱されるのかがわかり、後者からは、コロイドアモルファ ス集合体からの光の散乱において単一散乱および多重散乱 がどれだけ寄与しているのかを知ることができる。

3. 結果と考察

まずは、シリカ微粒子を分散させた懸濁液を調製した。 分散媒には、シリカ微粒子を分散できて、揮発性の高いメ タノールを選択した。メタノールに分散したシリカ微粒子 溶液を、圧縮空気を利用してエアスプレーガンで噴霧する (図1)と、スプレーのノズルから約30cmのところに置い たガラス板などの上にシリカ微粒子が均一な膜として堆積 した(図2a)。利用するシリカ微粒子の粒径に応じて、得 られた膜の色は異なり、粒径280 nmの微粒子、360 nmの



Figure 1 Schematic illustration of the spray method. Owing to the rapid evaporation, the silica particles are dried before they reach the canvas, and an amorphous aggregation state is achieved.

微粒子を用いた場合には、それぞれ、非常に淡い緑色、お よび、淡い赤色となった。それぞれのシリカ微粒子からな る膜を、積分球を用いて反射スペクトルを測定すると、そ れぞれ、460 nm、610 nm辺りにp-PBGと見られるピーク がはっきりと観測できた(図2b)。また、図2cには、粒径 360 nmの微粒子から得られた膜の透過スペクトルの角度 依存性を示す。透過スペクトルでも反射スペクトル同様に p-PBGが610 nm辺りに見られ、かつ、このp-PBGの位置 には角度依存性が生じないことがわかった。この角度依存 性がないp-PBGは、シリカ微粒子集合体の短距離秩序の 存在によるミー共鳴のエバネッセントカップリングが原因 と考えられ、シリカ微粒子がアモルファス集合体を形成し ていることを示している。

このことを確かめるために、粒径360nmの微粒子集合

a

体を走査型電子顕微鏡により観察した。図3aおよび3bに、 粒径360nmの粒子からなる膜の走査型電子顕微鏡写真を 示す。シリカ微粒子が、ラズベリーのような形で様々な大 きさに凝集した二次微粒子となっていることが分かった。 表面の構造を捕らえた電子顕微鏡写真(図3b)のフーリエ 変換像(図3c)からは、ハローパターンが観測され、粒子 がアモルファス状に並んでいることが分かる。メタノール にシリカ微粒子を分散させた溶液をスプレー法によって噴 霧することで生じた液滴は、メタノールの急激な蒸発に伴 って微粒子が球状の集合体(二次微粒子)を形成し、ガラス 板上に堆積したためと考えられる。この二次微粒子の内部 におけるシリカ微粒子の集合状態を調べるために、超高圧 電子顕微鏡による三次元画像を撮影し、シリカ微粒子が占 有する体積分率を見積もった。





Figure 2 a, Optical photographs of whitish structural-coloured membranes composed of 280nm silica particles and 360 nm silica particles. b, The reflection spectra of the membranes shown in Figure 2a obtained using the integrating sphere measurement. c, The transmission spectra of the membranes shown in Figure 2a, which were measured at various incident angles relative to the surface of the membranes. Inset: Plots of the position of the dip wavelength (λ min) versus the incident angle, θ .

以上より、シリカ微粒子がアモルファス集合体を形成 した結果生じた p-PBG が可視光領域内にあることが原因 で、作製した膜はうっすらとした状態だが色を示している と分かった。しかし、図 2b より、p-PBGの領域以外の可 視光も全体的に散乱されていることが分かる。人間の目 の網膜中にある3種類の錐体細胞は、それぞれ、420 nm、 534nm、564nmをピークに可視光を検知することがで き、それぞれが、青色 (B)、緑色 (G)、赤色 (R) に対応す る。我々人間は、これら3種類の錐体細胞が検知できる波 長の光量に応じて、光やものが何色に見えるかを判断し ている。可視光全体に渡って光を反射するようなものに 対しては、全ての錐体細胞が光を検知してしまう結果、色 の彩度(saturation)が低下し、白っぽく見えるようになる。 p-PBGによって反射された光を、色としてより鮮やかに捕 らえられるようにするには、p-PBGの領域以外の光の散乱 を抑えなければならない。

そこで、可視光全領域に渡って光を吸収することができ るカーボンブラック(CB、平均粒径28nm)をシリカ微粒 子の集合体中に混入するため、シリカ微粒子のメタノール 分散溶液中にCBを分散し、それをスプレーによって噴霧 した。図4aに、CBの含有量を変えて調製した膜の写真を 示す。粒径280nmの微粒子(上)、360nm微粒子(下)から なるアモルファス集合体は、CBの量の増加に伴って、よ り明確な色が観測できるようになった。図4bに示した反 射スペクトルからは、CBの量の増加に伴って、p-PBGの ピーク強度はさほど変化しないのに対して、可視光領域全 体に渡って見られた散乱が軽減されていることが分かる。 つまり、p-PBGによる光の散乱がより際だった結果、色と しても明確に捕らえられるようになったのである²⁰。

CBの添加効果を調べるために、図5aのような方法によって、アモルファス集合体から観測される偏光スペクトルを測定した。 膜面に対して垂直な方向から偏光フィルター

を介して光を照射し、その方向より10°の位置に置いた検 出器の手前にも偏光フィルターをおいた。光源側においた 偏光フィルターと検出器側においた偏光フィルターの偏光 方向が平行な場合と、直交する場合に、粒径280nmの微 粒子のアモルファス集合体から観測される反射スペクトル を図 5b に示す。両偏光フィルターの方向が平行な場合に 観測できた反射スペクトルには、CBの有無にかかわらず、 約510nmの位置にピークが見られた。図2bおよび4bの 反射スペクトルで観測されたピークの位置と少し異なるの は、積分球を用いた場合にはあらゆる方向に散乱された光 を捕らえているのに対して、この偏光スペクトルでは一方 向に反射された光のみを捕らえているからである。一方、 両偏光フィルターの方向が直交した場合には、ピークは見 られないが、CBを含まない膜は、可視光全体に渡ってほ ぼ均一に光が散乱されることを示すスペクトルが観測され た。しかし、CBを加えた膜では、CBを含まない膜で観測 された光の散乱はほぼ抑制されていることが分かった。両 偏光フィルターの方向が平行な場合に観測されるスペクト ルは、偏光された光が膜によって偏光解消されずに反射さ れた成分を観察している。つまり、この膜から観測される p-PBGは、膜の表面の構造による単一散乱によって生じて いると考えられる。一方、両偏光フィルターの方向が直交 した場合に観測されるスペクトルは、偏光された光が膜内 部の構造によって多重散乱を受けて、偏光解消した光を観 測している。よって、可視光の全波長領域において生じ ている散乱には、膜内部で生じた光の多重散乱の寄与が大 きいと言える。両偏光フィルターの方向が平行な場合、お よび、直交した場合に観測された反射強度の比を、波長に 対してプロットした結果を図5cに示す。この結果は、各 波長における多重散乱の寄与を表している。CBを含まな い系においては、p-PBGの位置において、単一散乱が大 きくなるものの、全体的に多重散乱の寄与が大きい。一



Figure 3 a, An SEM image of the membrane composed of 360 nm silica particles. b, A magnified view of the red-framed region of the SEM image shown in Figure 3a. c, The two-dimensional Fourier power spectra obtained from the SEM image in Figure 3b.





Figure 4 a, Optical photographs showing the colour change in the membranes composed of 280 nm particles with varying amounts of CB and 360 nm silica particles with varying amounts of CB. b, The reflection spectra of the membranes shown in Figure 4a obtained using the integrating sphere measurement.

方、CBを添加した系では、多重散乱が抑制され、その結果、 彩度を上昇させている。短波長領域では、偏光解消された 成分が強くなっているが、これは、微細構造に比べて波長 が短くなると、散乱効率が上昇するという、一般的な振る 舞いと一致している。

アモルファス集合体の発色特性をより詳しく調べるため

に、双方向反射率分布関数BRDF (Bidirectional Reflectance Distribution Function)の測定を行った (BRDF は入射方向と 反射方向の二つの角度の関数として反射率を表したもので、 colorant の標準的な評価方法である)。アモルファス集合 体からなる膜に対して照射する光の角度 (θ) と、サンプル から散乱された光を捕らえる検出器の角度 (ϕ) を変えて測



Figure 5 Polarisation spectra of the structural-coloured membranes. a, A schematic of the instrumental setup used for obtaining the co-polarisation (p-polarisation) and cross-polarisation (s-polarisation) spectra. b, The co-polarisation and cross-polarisation reflection spectra of the membranes composed of 280 nm silica particles with/without CB. c, Plots of the ratio of the co-polarisation and cross-polarisation components to the sum of the co-polarisation and cross-polarisation and cross-polarisation components.

定した反射スペクトルを測定した(図 6a)。そして、様々 な θ 、および、 ϕ の組み合わせで測定した反射スペクト ルから、p-PBGのピークの位置における反射強度を各 θ - ϕ に対してプロットした等高線図を図 6bに示す。 θ = ϕ を満たす線上に、強い反射が存在することがわかった。 このことは、アモルファス集合体に照射した光はp-PBG においては、鏡面反射方向ではなく、後方に強く散乱され ることを意味する。後方散乱による発色は、波長依存性が ない、界面での鏡面反射の影響を受けにくいため、発色材 料として好ましい性質であるといえる。自然界の構造色の 代表例であるモルフォチョウが、同様な強い後方散乱を持 っていることは興味深い。



Figure 6 The BRDF of spectra of structural-coloured membranes. a, A schematic of the setup used to obtain the BRDF. b, Contour map of the reflected intensity versus the $\theta - \phi$ coordinate at the peak wavelength of the p-PBG for membranes composed of 280 nm and 360 nm silica particles with 1.7 wt% CB.

謝 辞

本研究にご助成頂きました公益財団法人コスメトロジー 研究振興財団に深謝申し上げます。

(引用文献)

1) M. Harun-Ur-Rashid, A. Bin Imran, T. Seki, M. Ishii,

H. Nakamura, Y. Takeoka, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 579-583.

2) Y. Takeoka, S. Yoshioka, M. Teshima, A. Takano, M. Harun-Ur-Rashid, T. Seki, *Scientific Reports* **2013**, *3*, 2371.