

Mie共鳴により発色するナノ粒子 カラーインクの開発

神戸大学 工学研究科 電気電子工学専攻
助教 杉本 泰

令和2年10月15日

技術背景：顔料・染料・塗料

- 顔料や染料は色素が可視光の特定の波長を吸収する性質を利用して発色
→有機物質の励起状態を伴うため、いずれ分解されて退色する
- 半永久的に変色・退色しない顔料が求められている。



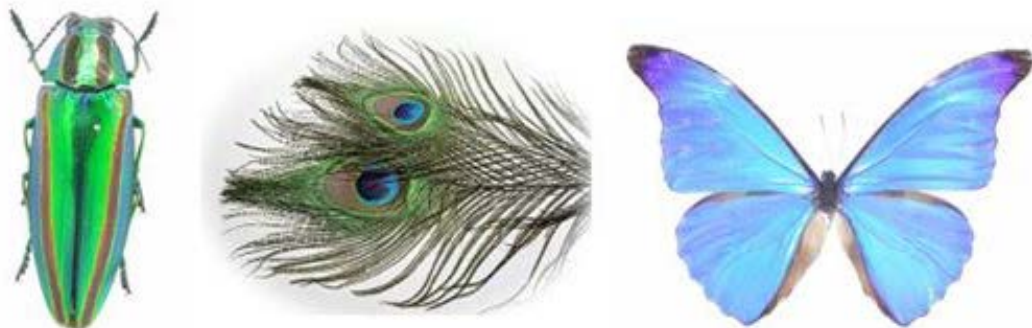
<https://monzen-t.blog.ss-blog.jp>

従来技術とその問題点1ー構造色

構造色・・・波長より小さい構造の微細構造と周期構造による干渉・反射・散乱

- 長周期($10\mu\sim 100\mu\text{m}$)で複雑な構造形成が必要
 - 発色の角度依存性(遊色効果)
- 等の問題がある。

生物の構造色



<http://www.yoshioka-lab.com/research/rsindex.htm>

実用例

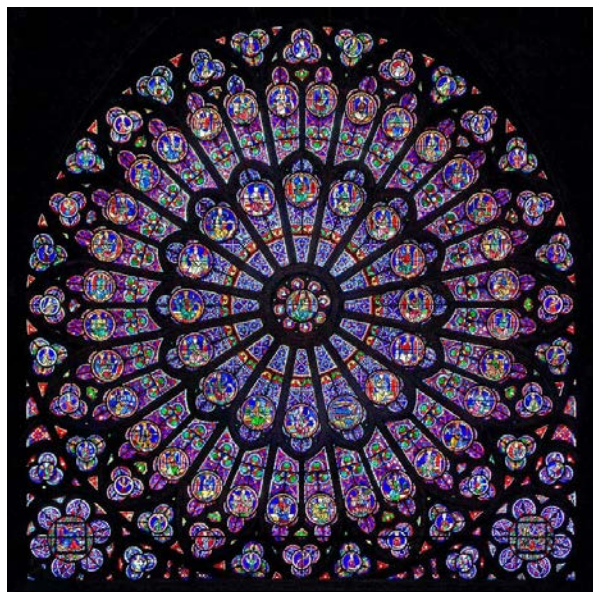


LC500h Structural Blue, トヨタ自動車

従来技術とその問題点2ー構造色

既に実用化されているものには、金属のプラズモンで構造発色するのは金や銀

→コストの問題があり、広く利用されるまでには至っていない。



ノートルダム大聖堂 (Wikipedia)



<https://nanocomposix.com>

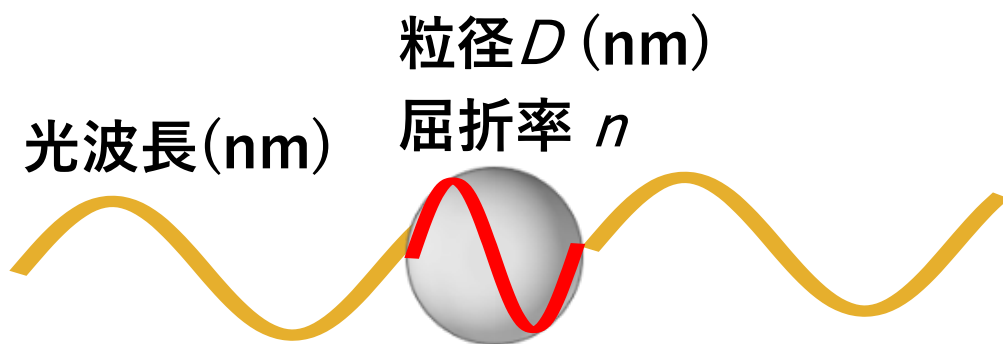
新技術の特徴・従来技術との比較

- 本発明は、半永久的に変色・退色せず、単色性が高い、角度依存性の小さい、などの特長を有するカラーインク材料を提供する
- 高屈折率誘電体ナノ粒子(100 nm程度)はMie共鳴により、可視波長域で非常に大きな光散乱を示すため、従来とは異なる発色原理により、周期配列構造を用いない発色性ナノ構造体として利用できる。

新技術：Mie共鳴による発色

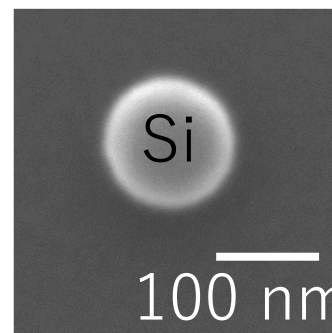
- Mie共鳴により特定の波長(色)の光のみを散乱
- 誘電体は資源が豊富で低コスト(ケイ素など)

Mie共鳴

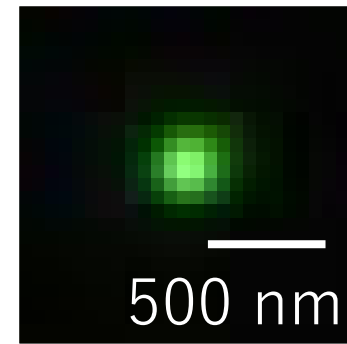


最低次共鳴の条件：光波長/ $n \sim D$

SEM

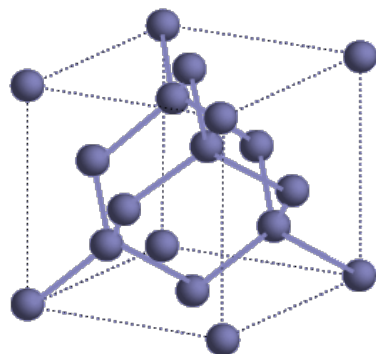


散乱イメージ



Mie共鳴を実現できる材料

シリコン(Si)
ケイ素
原子番号14



- 屈折率 4.2 (600 nm)
- 小さい吸収係数 ($k < 0.1$)

□ 一般的な透明材料の屈折率

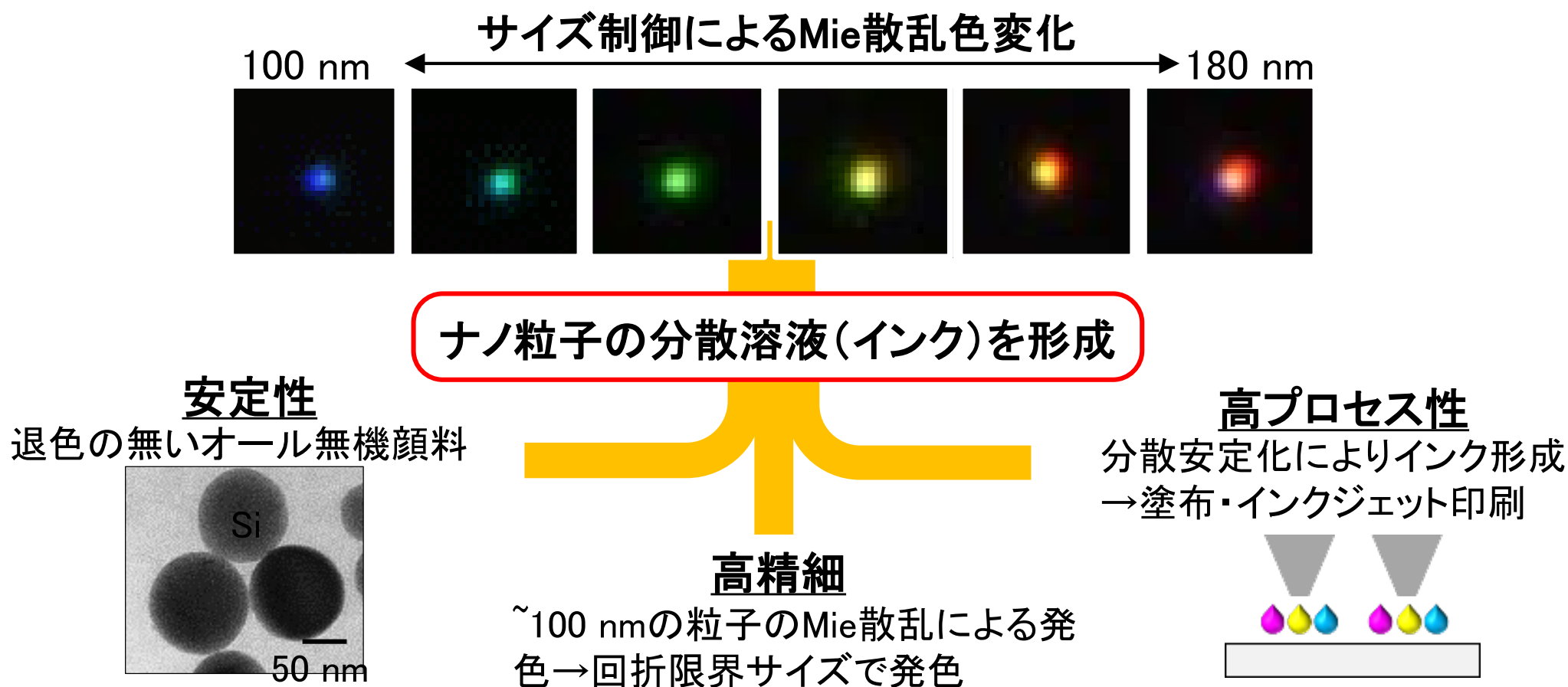
材料	屈折率(600 nm)
TiO ₂	2.5
ZnO	2.0
HfO	2.1
ZrO ₂	2.1
C(Diamond)	2.4

シリコン(ケイ素)のアドバンテージ

- 地殻を形成する元素のうちでは酸素次いで存在量が多い。
- 半導体の基盤材料であり、産業・既存プロセスとの互換性が高い。
- 熱的・化学的に安定。酸化膜(SiO₂)形成でさらに安定する。

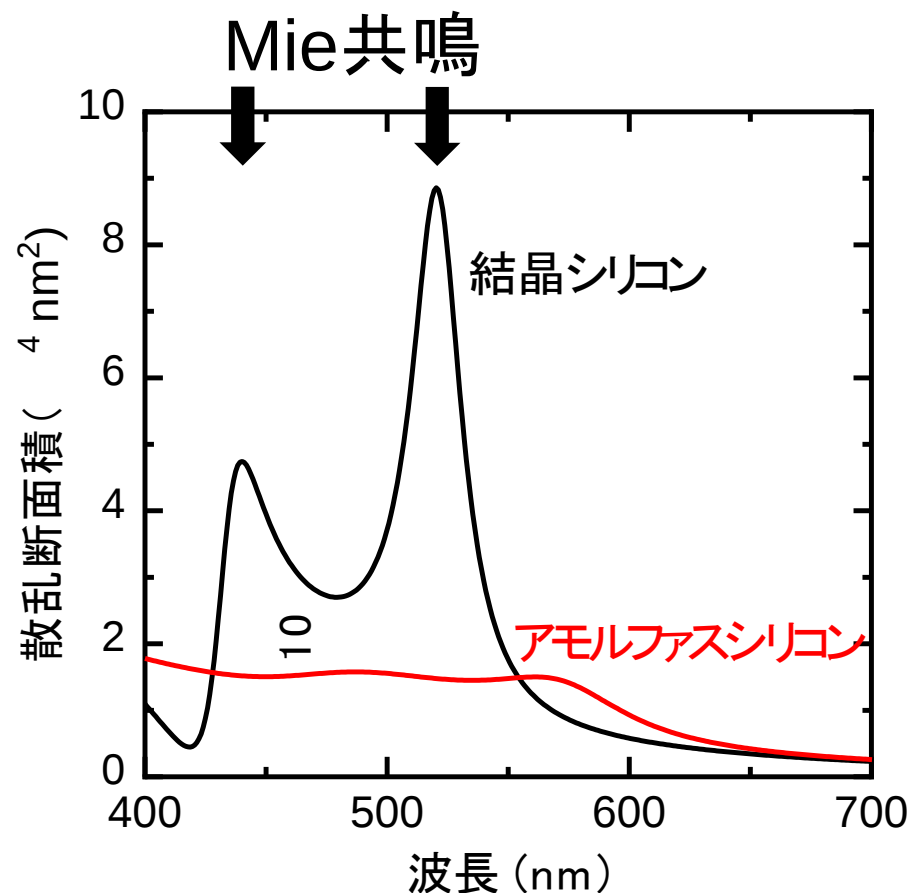
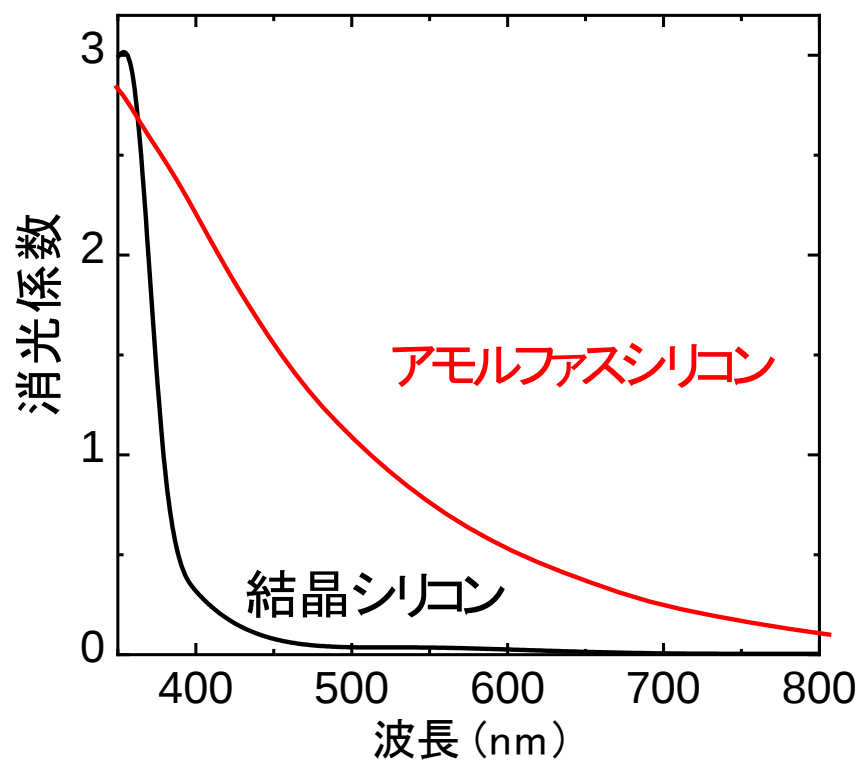
新技術の特徴・従来技術との比較

- 本材料は化学的に安定な無機材料インクで大面積な印刷・塗布プロセスが利用できる



シリコンの結晶性と光学特性

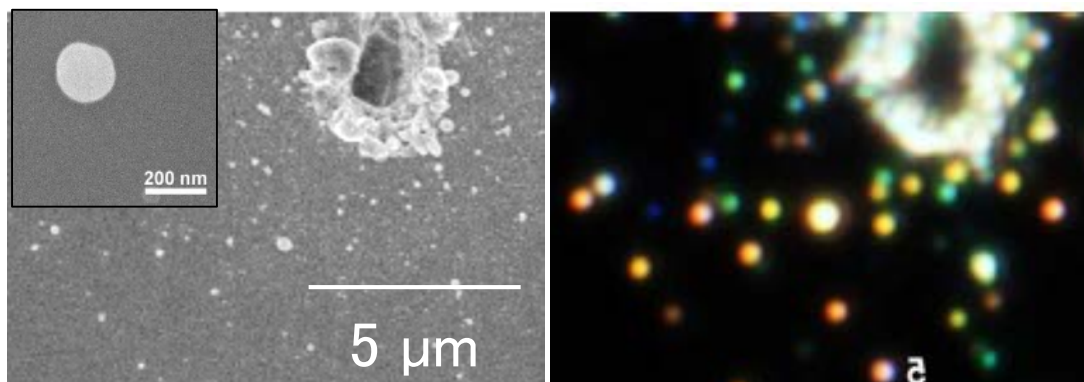
- 結晶性シリコンは消光係数が小さく、高効率な Mie 共鳴を示し、散乱発色が可能になる



従来のシリコンナノ構造作製技術

- 基板上のシリコンナノ粒子、ナノ構造

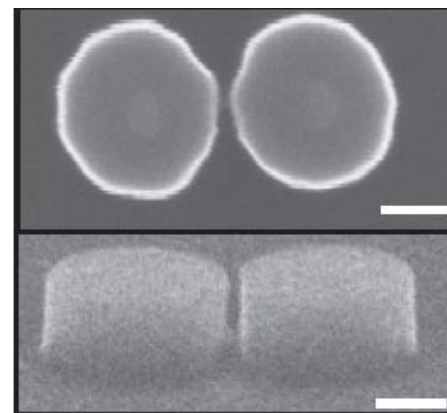
- レーザーアブレーション



Sci. Reports 2, 492 (2012) *Nature Commun.* 4, 1527 (2013)

× サイズ均一性
× 形状均一性

- 電子ビーム描画



Nano. Lett., 16, 5143 (2016)
Nature Commun. 6, 7915 (2015)

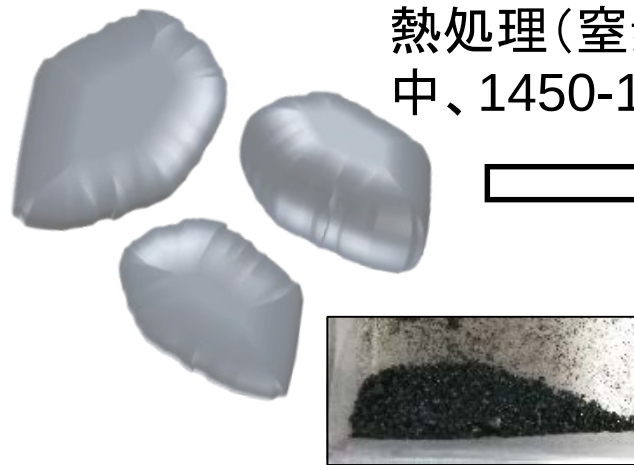
○ 構造制御性
× スケーラビリティ

高い結晶性とスケーラビリティ、サイズ・形状の均一性を同時に達成する技術が必要

作製方法

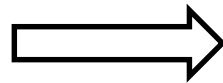
- SiOの熱分解反応 ($2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$)

1. SiO lump



100g ~¥10,000
高純度化学

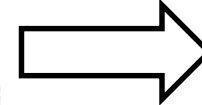
熱処理(窒素雰囲気
中、1450-1550°C)



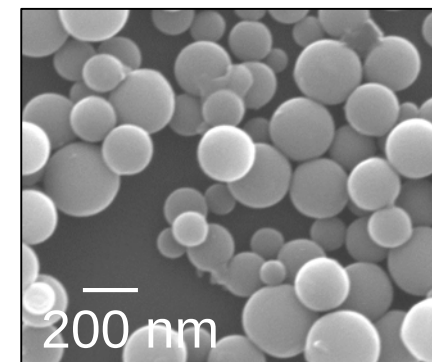
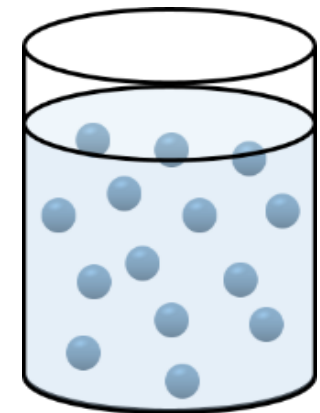
2. Si NPs in SiO₂



フッ化水素酸エッチング
メタノールに溶媒置換

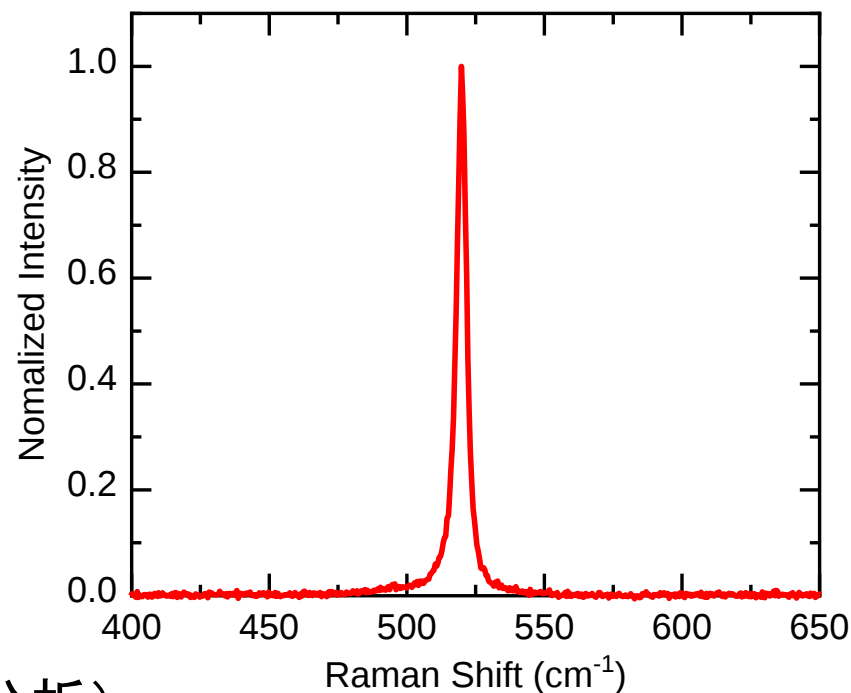
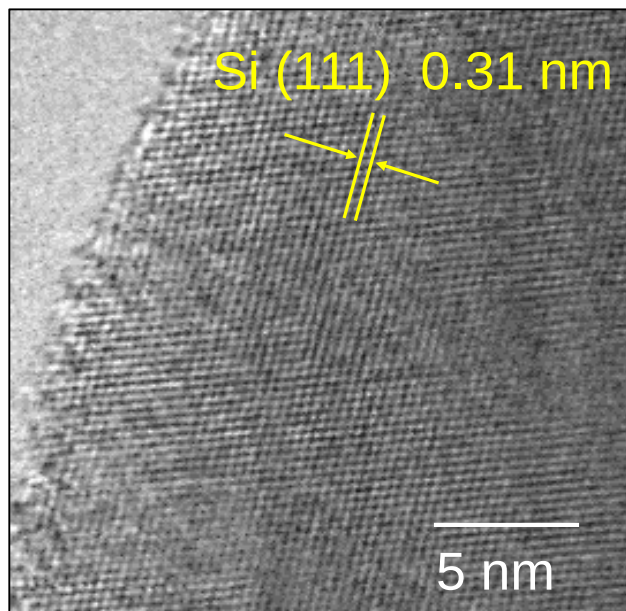


3. Si NPs in solution

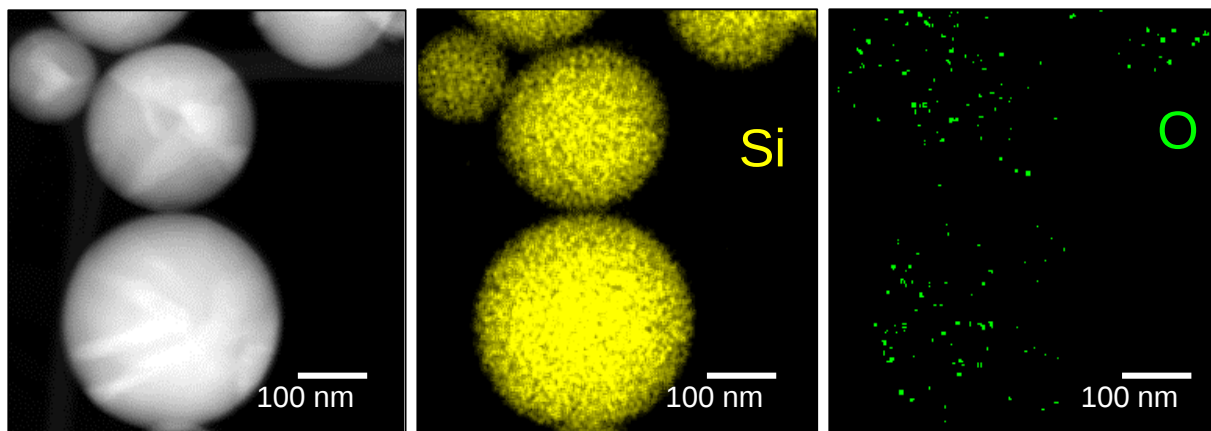


特願2019-20033
Hiroshi Sugimoto, *et al.*, *Advanced Optical Materials*,
8, 2000033 (2020) Open access

シリコンナノ粒子の結晶性



元素マッピング(エネルギー分散型X線分析)

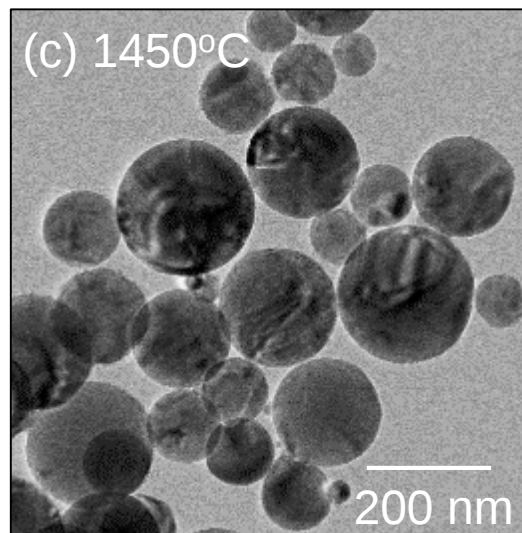


粒子は単結晶シリコンであり、理想的なシリコンの誘電関数をもつ

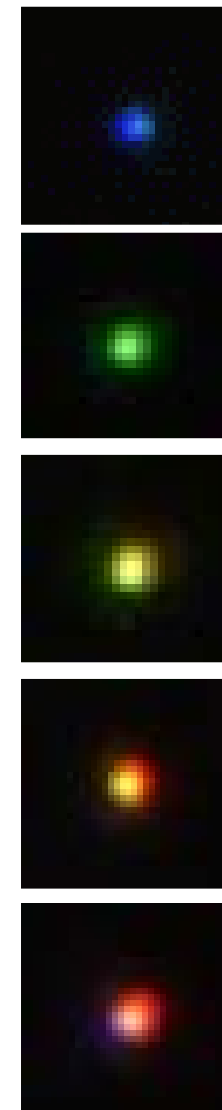
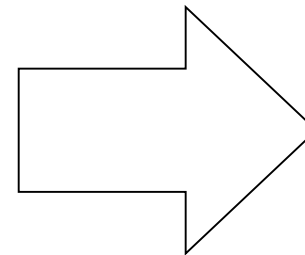
単色発色に向けて

粒径に依存した発色

平均粒径 180 nm
標準偏差 50 nm
粒径分布 28%



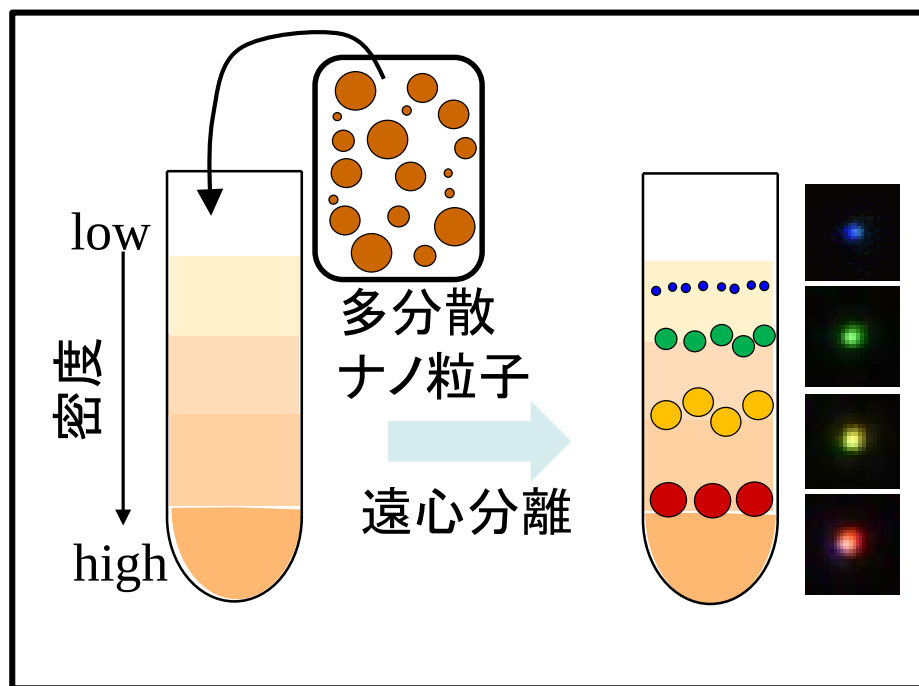
粒径分離



- サイズ分布が大きいので溶液内で個々の粒子が異なる色で発色し、褐色になる

粒径分離方法

密度勾配遠心法



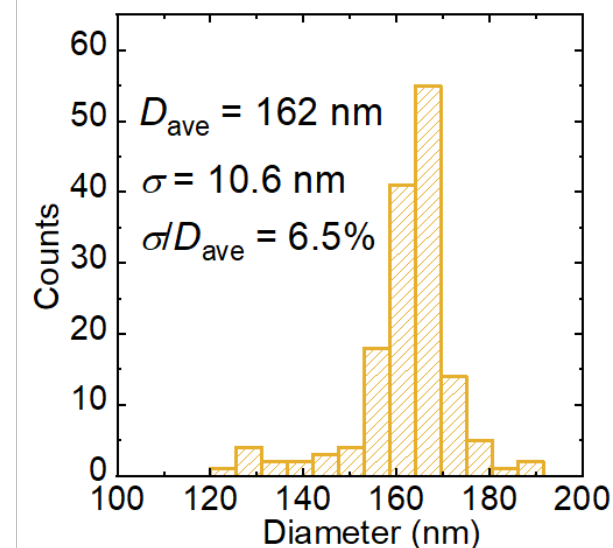
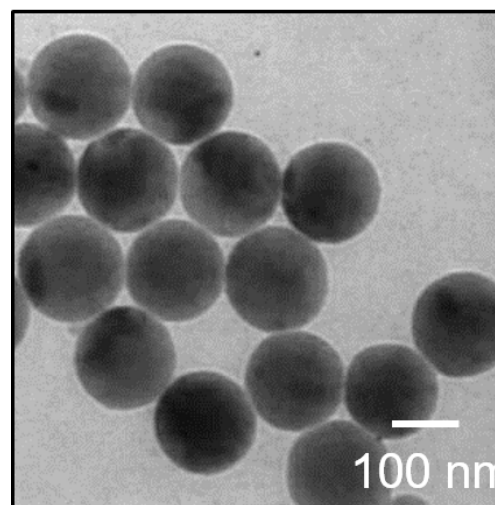
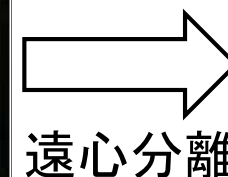
Siナノ粒子 in MeOH

スクロース

40 wt.%

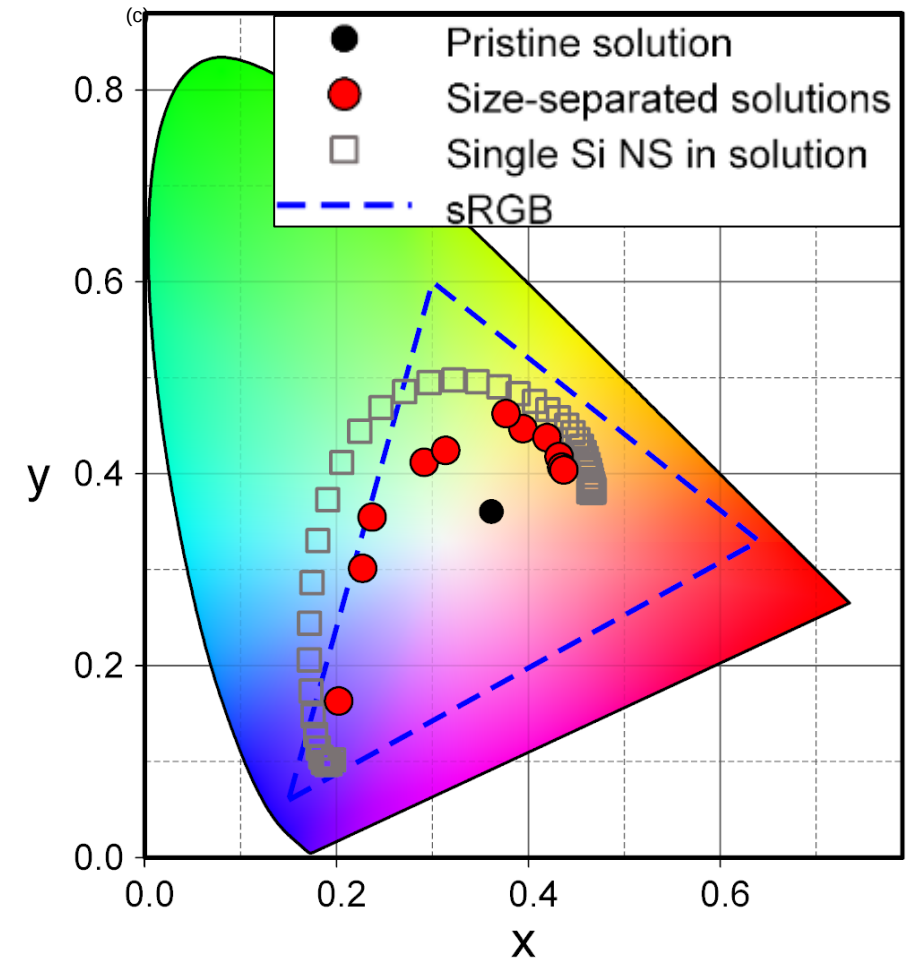
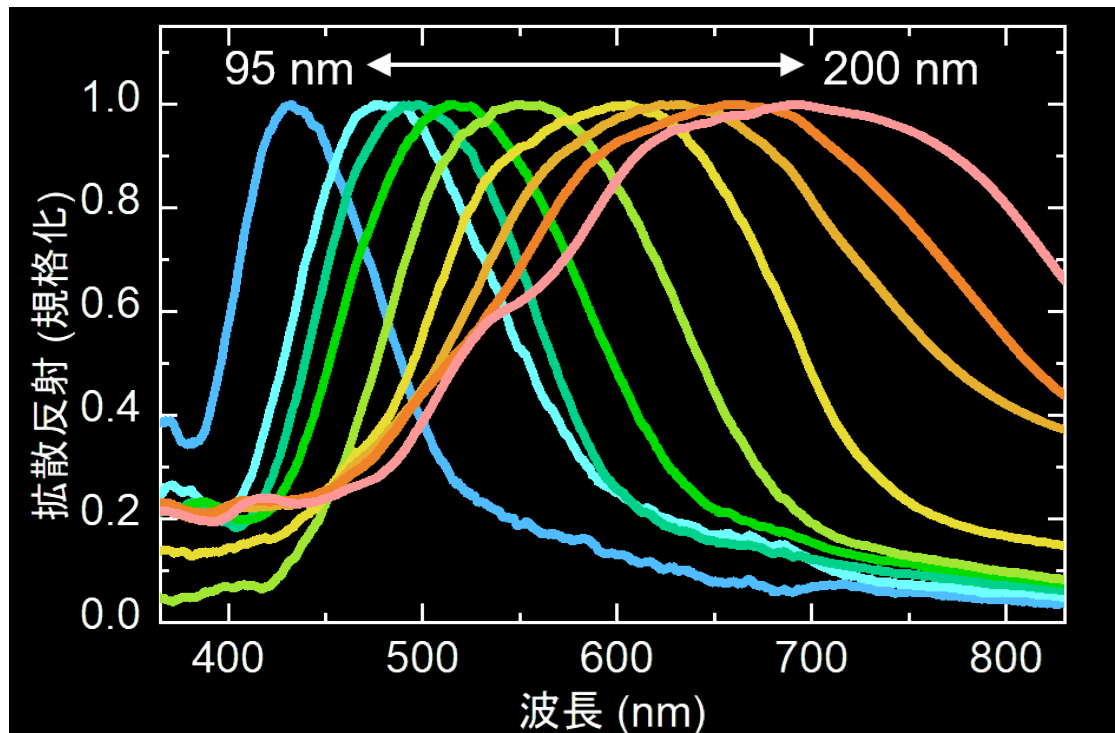
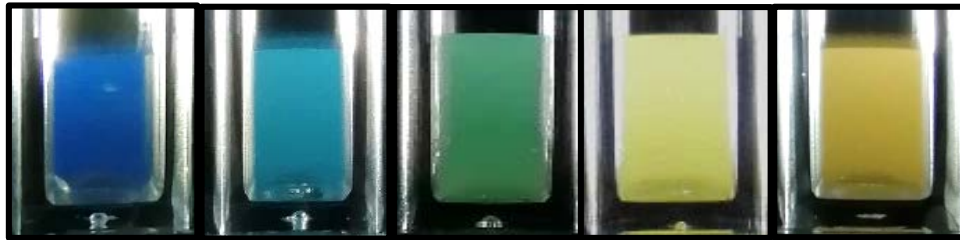
42.5 wt.%

45 wt.%



インクの色彩評価

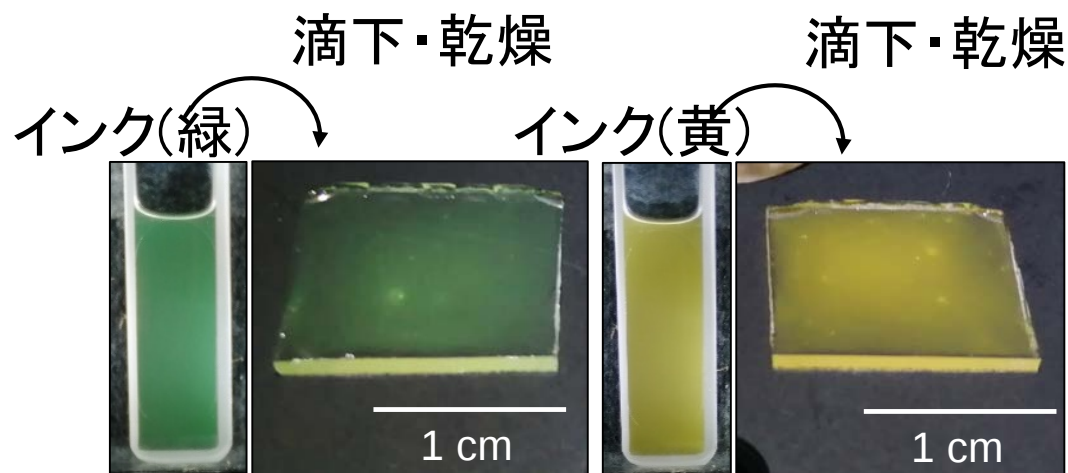
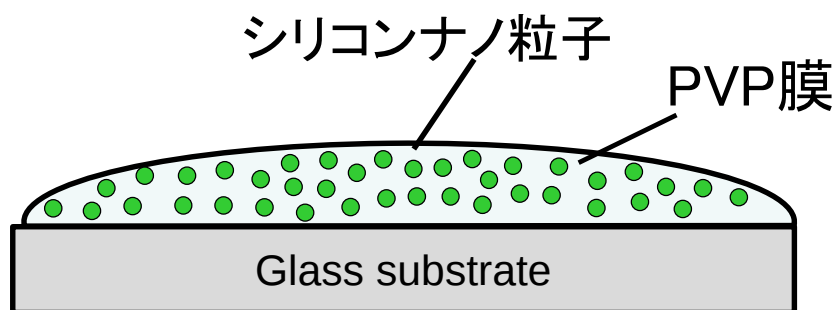
95 nm ← → 180 nm



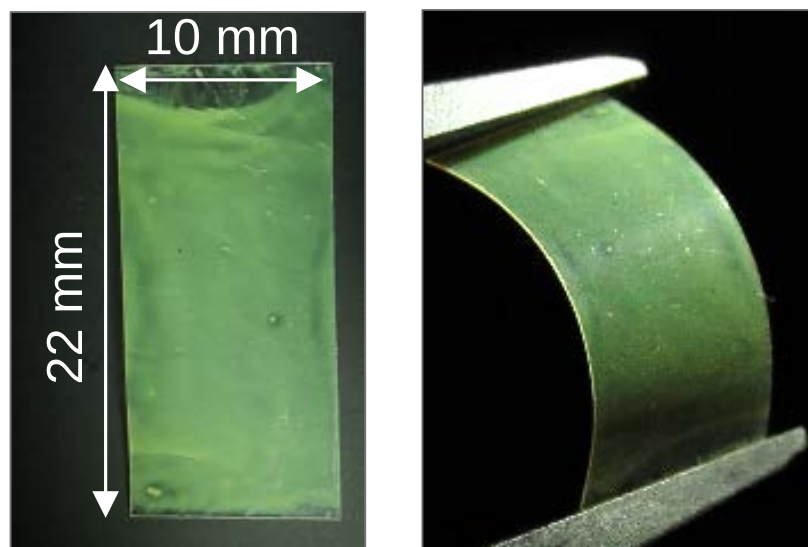
- サイズ分離技術によって可視域で散乱波長を制御
- 紫外～近赤外まで対応可能

基材への着色

□ガラス基板上



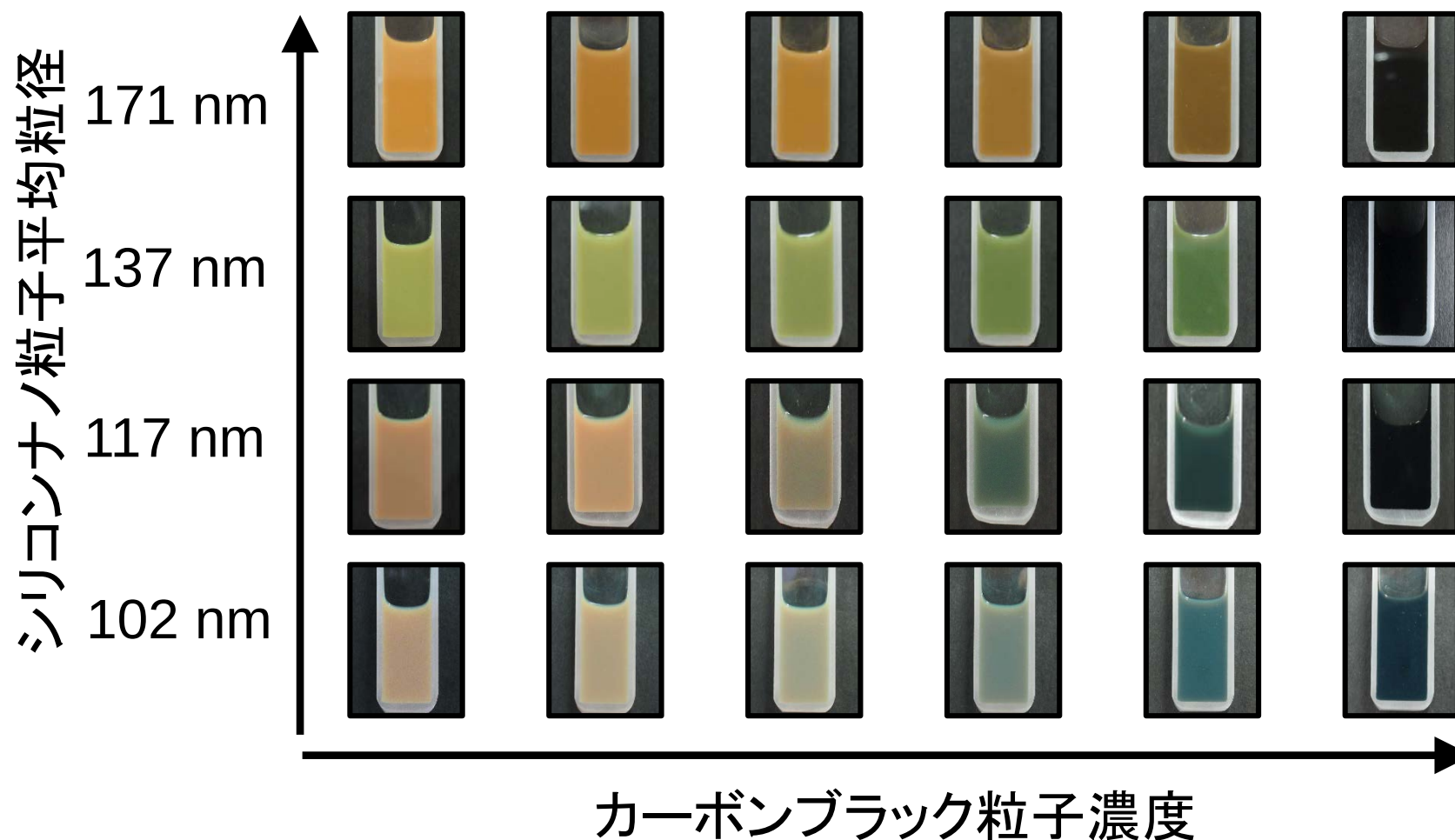
□フレキシブルPET基板上



- ポリマー膜を母材(バインダー)とする着色時術
- 従来のナノ共振器を利用した構造発色面積(半導体微細加工技術: $< 100 \mu\text{m}^2$)より大面積発色が可能

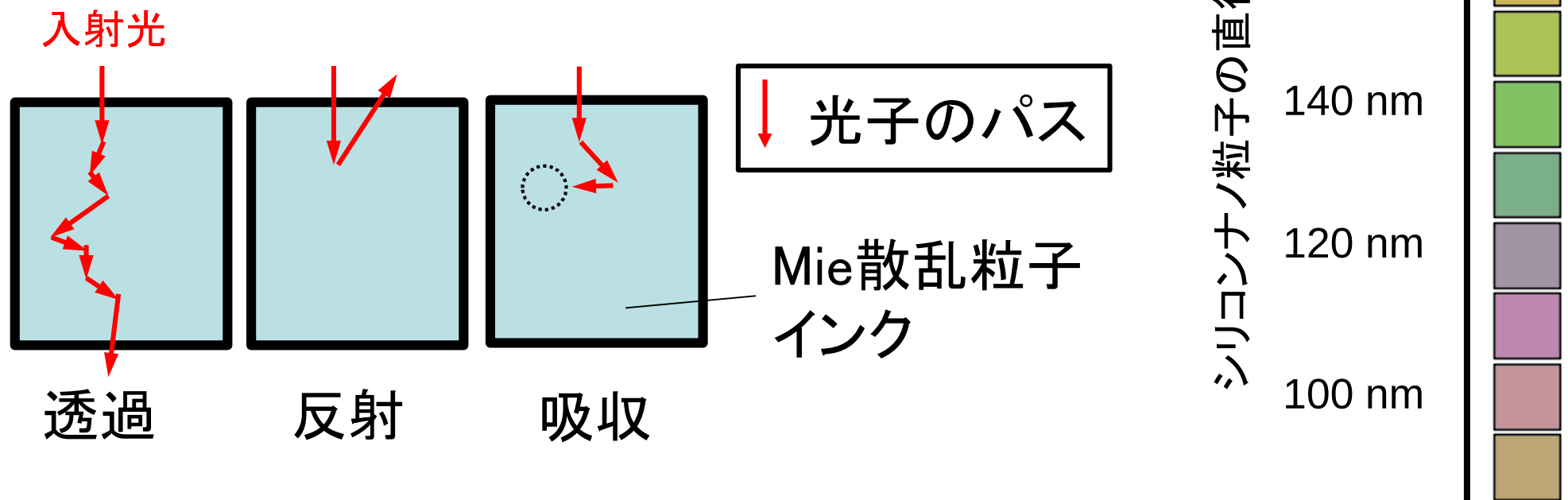
その他の関連技術

- 吸収性材料との混合による色相制御技術



その他の関連技術

- 多重散乱を考慮したナノ粒子インクの反射色シミュレータの開発
- モンテカルロ法による厳密な光子追跡
- 任意の材料、濃度でシミュレーション可能



本材料の特徴・有用性

- 環境にやさしい材料（無機半導体シリコン）
- 耐環境性（高融点・酸化耐性・化学安定性）
- 共鳴波長（色）は粒子の粒径等により可視～近赤外で制御可能
- 単一粒子が色を生成→光の回折限界（ $1\ \mu\text{m}$ ）に近い解像度

想定される用途

- インクジェット・カラーインク
- 装飾用塗料・顔料
- 高い解像度でカラーピクセルを実現できる→マイクロディスプレイへの応用も期待される。
- 波長選択的に散乱(反射)する粒子なので、照明や光の拡散を利用する製品に適応可能

その他活動など

- イノベーションジャパン2019で技術を紹介
- 海外の大学(スタンフォード大、イリノイ州立大)へ研究用途で試料提供・共同研究継続中

実用化に向けた課題

- 現在、密度勾配遠心法によりサイズ分布抑制・単色発色が可能なところまで開発済み。しかし、彩度の向上や反射率の増加に向けて開発が必要である。
- 実用化に向けて、サイズ分離後の収量を大幅に向上する技術、もしくは単分散ナノ粒子を合成する手法を確立する必要あり。

企業への期待

- サイズ分離後のインクの収量の問題に関しては密度勾配遠心法のスケールアップ技術により克服できると考えている。
- ナノ粒子形成技術やナノ粒子分離技術、塗布・印刷技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、本材料の特徴を活かした別の応用分野（バイオマーカー、化粧品、etc）の提案・相談も歓迎。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : フルカラー無機ナノ粒子インクとその作製方法
- 出願番号 : 特願2019-144078
特願2019-200333
- 出願人 : 神戸大学
- 発明者 : 杉本 泰、岡崎 拓真、藤井 稔

お問い合わせ先

神戸大学

産官学連携本部 産学連携・知財部門

TEL 078 - 803 - 5945

FAX 078 - 803 - 5389

e-mail : oacis-sodan@office.kobe-u.ac.jp